

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Isabella Pires Ferreira

**Estudo da interação do vanádio (V) com os ácidos  
 $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  
 $\alpha$ -alaninoidroxâmico em solução aquosa– Uma  
abordagem a partir da DFT**

Isabella Pires Ferreira

Belo Horizonte  
2009

UFMG/ICEX.DQ458

T.786

Isabella Pires Ferreira

Estudo da interação do vanádio (V) com os ácidos  $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  $\alpha$ -alaninoidroxâmico em solução aquosa – Uma abordagem a partir da DFT.

Dissertação apresentada ao departamento de Química Instituto de Ciências Exatas da Universidade de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química-Físico-Química.

Orientador: Prof. Hélio Anderson Duarte

Co-orientador: Prof. Eucler Bento Paniago

Belo Horizonte  
2009

Ferreira, Isabella Pires

F382e  
2009

Estudo da interação do vanádio (V) com os ácidos  $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  $\alpha$ -alaninoidroxâmico em solução aquosa - Uma abordagem a partir da DFT./ Isabella Pires Ferreira. 2009.

xxiii; 112 f. : il.

Orientador: Hélio Anderson Duarte

Co-Orientador: Eucler Bento Paniago

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Vanádio (V) - Teses  
3.Ácidos hidroxâmicos - Teses I.Duarte, Hélio  
Anderson, Orientador II.Paniago, Eucler Bento, Co-  
orientador Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Estudo da Interação do Vanádio (V) com os Ácidos Beta-alaninoidroxâmico,  
Glicinoidroxâmico e Alfa-alaninoidroxâmico em Solução Aquosa-Uma  
Abordagem a partir da DFT"**

**Isabella Pires Ferreira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Hélio Anderson Duarte - Orientador  
UFMG

Prof. Eucler Bento Paniago - Co-Orientador  
ICEB - UFOP

Prof. Wagner Batista de Almeida  
UFMG



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



*Aos meus pais..*

# AGRADECIMENTOS

Á Deus pela vida e por todas as oportunidades

Aos meus pais pelo apoio e incentivo

Ao prof. Hélio Anderson Duarte pela paciência, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela orientação que permitiram o desenvolvimento desta dissertação.

Ao prof. Eucler Bento Paniago pela amizade

Aos colegas de laboratório em especial a Luciana pela paciência e boa vontade

Ao aluno de doutorado Cristiano Torres Miranda por ter disponibilizado dados experimentais necessários para a elaboração dessa dissertação antes da publicação destes.

Á Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais FAPEMIGH

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

A descoberta da capacidade insulino-mimética dos compostos de vanádio estimulou pesquisas sobre o uso clínico desses compostos. Estudar os efeitos de diferentes grupos orgânicos na geometria, na estrutura eletrônica e nas propriedades químicas de compostos de coordenação é de fundamental importância para a compreensão da reatividade química e da atividade biológica destes compostos.

O vanadato, na forma de  $[\text{VO}_2]^+$ , interage com os ânions hidroxamato ( $\text{L}^-$ ) formando espécies com estequiometria metal ligante: 1:1 e 1:2. A interação entre o vanádio (V) e os ácidos  $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  $\alpha$ -alaninoidroxâmico foi estudada teoricamente através da teoria do funcional de densidade (DFT) usando os potenciais de troca e correlação PBE e BP86. Todos os diferentes isômeros geométricos e formas tautoméricas dos complexos formados nos três sistemas estudados foram investigados. Em todas as espécies estudadas os ânions hidroxamatos coordenam-se ao centro metálico formando um anel de cinco membros. As estruturas otimizadas de maior estabilidade para as espécies de proporção metal ligante 1:1 resultaram numa estrutura bipirâmide trigonal distorcida.

Os complexos de proporção metal ligante 1:2 possuem geometrias octaédricas e as mais estáveis têm um dos grupos oxo protonado. A desprotonação ocorre nos átomos de nitrogênio pertencente à cadeia carbônica. Não foi verificada uma grande distorção da geometria octaédrica nestes complexos. Os isômeros mais estáveis foram os que possuem a ligação V-O em posição trans com uma ligação V-OC.

As energias livres de Gibbs das reações de formação dos complexos e as constantes de formação foram estimadas e comparadas com valores experimentais. A energia de solvatação foi estimada usando o método do contínuo polarizável (PCM). Os erros médios entre os valores calculados e experimentais foram da ordem de  $5,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  foram estimados teoricamente para as espécies mais estáveis otimizadas de cada sistema estudado. Estes cálculos foram realizados utilizando o método GIAO, empregando o funcional B3LYP com diferentes conjuntos de função de base. Uma combinação entre o experimento de RMN de  $^{51}\text{V}$  e os métodos computacionais mostrou-se ser útil para obter informações quanto à geometria e a estrutura eletrônica dos complexos contendo V(V).

Cálculos TD-DFT foram realizados para o sistema V(V)- $\beta$ -ala. Os espectros de absorção eletrônica são dominados por transições do tipo transferência de carga ligante-metal (LMCT). As transições de UV-VIS foram associadas baseando-se no esquema dos orbitais moleculares, OM, das espécies.

## Abstract

The discovery of the potential insulin-mimetic properties of vanadium compounds has stimulated research about the clinical use of these compounds. The effects of different organic groups in the geometry, electronic structure and chemical properties of the vanadium coordination compounds are of fundamental importance to understand the chemical reactivity and biological activities these compounds.

The vanadate  $[\text{VO}_2]^+$  ion interacts with the hydroxamate anion ( $\text{L}^-$ ) forming 1:1 and 1:2 metal/ligand ratio species. The interaction between vanadium (V) and  $\beta$ -alaninehydroxamic, glycinehydroxamic and  $\alpha$ -alaninehydroxamic acids has been theoretically studied by means of density functional theory (DFT) method using the exchange and correlation potentials PBE and BP86. All different geometric isomers as well as the various tautomers of the complexes formed in the three systems have been investigated.

In all species the hydroxamate ligand coordinates to the metallic center forming a five member ring. The most stable optimized structures of species with 1:1 metal:ligand proportion resulted in five-coordinated vanadium(V) oxocomplexes with a distorted trigonal bipyramidal geometry. Complexes containing two ligands per vanadium atom have hexacoordinated structures and the most stable ones have an oxo group protonated. Deprotonation occur in the nitrogen atoms of the carbonic chains. No great distortions from the octahedral geometry of these species were observed. The most stable isomers are those with the V-O and V-OC bonds in a trans position to each other.

Theoretically calculated Gibbs free energy of formation of the complexes were estimated and compared with experimentally measured values. The hydrolysis free energies of the species have also been estimated. Solvation energy was estimated using the polarizable continuum model (PCM). The average differences between calculated and experimental values were in the order of 5,0 Kcal.mol<sup>-1</sup>.

The <sup>51</sup>V NMR isotropic chemical shift  $\delta_{\text{iso}}$ , of the most stable optimized species of each system have been theoretically estimated, with the GIAO method employing the B3LYP functional with different basis sets. Good agreement is observed, with differences between theoretical and experimental shifts in the range of 6-41ppm with B3LYP-631G(d) level of theory. A combination between the <sup>51</sup>V NMR experimental values and computational methods is useful for investigation of the electronic structure and geometric environment in vanadium systems.

The electronic spectra, for the most stable vanadium compounds, have been studied by means of time dependent density functional theory (TD-DFT). The electronic absorption spectra are dominated by ligand-to-vanadium charge transfer (LMCT) transition. Based on the MO scheme of species, the UV-vis transitions were assigned.

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Estruturas das espécies neutras dos ácidos glicinoídrossâmico, $\beta$ -alaninoídrossâmico e $\alpha$ -alaninoídrossâmico. ....	2
<b>Figura 1-2:</b> Formas tautoméricas do grupo hidrossâmico. ....	3
<b>Figura 1-3:</b> Formas dos isômeros geométricos dos ácidos hidrossâmicos. ....	4
<b>Figura 1-4:</b> Representação da ligação de hidrogênio intramolecular formada pelo grupo hidrossâmico. ....	4
<b>Figura 1-5:</b> Estruturas dos equilíbrios de desprotonação. ....	4
<b>Figura 1-6:</b> Esquema da microdissociação do $\alpha$ -ala ou $\beta$ -ala. ....	5
<b>Figura 1-7:</b> Esquema para a desprotonação do ácido $\beta$ -alaninoídrossâmico ....	6
<b>Figura 1-8:</b> Esquema para a desprotonação do ácido $\alpha$ -alaninoídrossâmico. ....	6
<b>Figura 1-9:</b> Esquema de desprotonação do ácido glicinoídrossâmico. ....	6
<b>Figura 1-10:</b> Esquema para a formação do complexo metal ácido monoidrossâmico com a formação de um anel de cinco membros. ....	7
<b>Figura 1-11:</b> Estrutura do ácido L-glutâmico monoidrossâmico. ....	15
<b>Figura 2-1:</b> Pontos estacionários em superfície de energia potencial. ....	32
<b>Figura 2-2:</b> Definição da cavidade de uma molécula do ácido glicinoídrossâmico totalmente protonado, $H_2L^+$ , pelo modelo PCM. ....	35
<b>Figura 2-3:</b> Deslocamentos químicos em relação á constante de proteção paramagnética, $\sigma^d$ , e em relação á desproteção paramagnética, $\sigma^p$ . ....	40
<b>Figura 2-4:</b> Ciclo termodinâmico usado para estimar a energia da reação de formação dos complexos a partir do ligante totalmente protonado. ....	44
<b>Figura 2-5:</b> Ciclo termodinâmico usado para estimar a energia da reação de formação dos complexos a partir do ligante neutro. ....	45
<b>Figura 2-6:</b> Ciclos termodinâmicos usados para estimar a energia da reação de desprotonação dos complexos. ....	45
<b>Figura 3-1:</b> Estruturas $a_1$ e $a_2$ calculadas para o complexo neutro com proporção metal ligante 1:1 formado entre o $[VO_2]^+$ e o ácido acetoidrossâmico, figura $b_1$ calculada para o complexo de carga neutra e proporção metal ligante 1:2. ....	48

<b>Figura 3-2:</b> Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. ....	49
<b>Figura 3-3:</b> Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. Sendo 3-3a: espécie de carga +1; 3-3b carga 0 e 3-3c carga -1. ....	51
<b>Figura 3-4:</b> Estrutura otimizada com o nível de teoria PBE/TZVP para o complexo com proporção metal ligante 1:2 e carga +2, com isomeria tipo A. ....	53
<b>Figura 3-5:</b> Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos com proporção metal ligante 1:2 e carga +1. A estrutura do lado esquerdo corresponde ao isômero de conformação B e a do lado direito ao de conformação D. ....	54
<b>Figura 3-6:</b> Estrutura otimizada com o nível de cálculo PBE/TZVP para o complexo com proporção metal ligante 1:2 e carga 0. A estrutura do lado esquerdo corresponde ao isômero de conformação B e a do lado direito ao de conformação D. ....	55
<b>Figura 3-7:</b> Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico de cargas +1,0 e -1, com proporção metal ligante 1:1. ....	58
<b>Figura 3-8:</b> Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. ....	59
<b>Figura 3-9:</b> Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formado espécies entre o vanádio (V) e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e cargas +2, +1 e 0. ....	60
<b>Figura 3-10:</b> Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. ....	60
<b>Figura 3-11:</b> Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)-gha. ....	61
<b>Figura 3-12:</b> Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido glicinoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. ....	63
<b>Figura 3-13:</b> Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido glicinoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. ....	64

- Figura 3-14:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido glicínidroxâmico com cargas +1,0 e -1 e proporção metal ligante 1: 1. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro. .... 69
- Figura 3-15:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicínidroxâmico com proporção metal ligante 1: 1. .... 69
- Figura 3-16:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação entre o vanádio (V) e o ácido glicínidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2 e cargas +2, +1 e 0. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro. .... 71
- Figura 3-17:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicínidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2. .... 72
- Figura 3-18:** Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -aha. .... 73
- Figura 3-19:** Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. .... 75
- Figura 3-20:** Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. .... 76
- Figura 3-21:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninidroxâmico com cargas +1, 0 e -1 e proporção metal ligante 1: 1. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro. .... 79
- Figura 3-22:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninidroxâmico com proporção metal ligante 1: 1. .... 80
- Figura 3-23:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2 e cargas +2, +1 e 0. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro..... 82
- Figura 3-24:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o

vanádio (V) e o ácido $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. ....	83
<b>Figura 4-1:</b> Deslocamento químico de $^{51}\text{V}$ experimental versus deslocamento químico teórico calculado com o potencial de troca e correlação B3LYP e diferentes conjuntos de funções de base para o sistema V(V)- $\beta$ -ala. (A) Espécies com proporção 1:1. (B) Espécies com proporção metal ligante 1:2 e carga. ....	87
<b>Figura 4-2:</b> Deslocamento químico de $^{51}\text{V}$ experimental versus deslocamento químico teórico calculado com o potencial de troca e correlação B3LYP e diferentes conjuntos de funções de base para o sistema V(V)-gha. (A) Espécies com proporção metal ligante 1:1.(B) Espécies com proporção metal ligante 1:2. ....	91
<b>Figura 5-1:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga +1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	100
<b>Figura 5-2:</b> Diagrama dos OMs para a espécie I correspondentes a figura 5-1. ....	100
<b>Figura 5-3:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga 0. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	100
<b>Figura 5-4:</b> Diagrama dos OMs para a espécie II correspondentes a figura 5-3.....	100
<b>Figura 5-5:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga -1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	101
<b>Figura 5-6:</b> Diagrama dos OMs para a espécie III correspondentes a figura 5-5. ...	101
<b>Figura 5-7:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga +2. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	106
<b>Figura 5-8 :</b> Diagrama dos OMs para a espécie IV correspondentes a figura 5-7. ...	106
<b>Figura 5-9:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga +1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	106
<b>Figura 5-10:</b> Diagrama dos OMs para a espécie V correspondentes a figura 5-9. ...	106
<b>Figura 5-11:</b> Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga 0. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. ....	107

- Figura 5-12:** Diagrama dos OMs para a espécie VI correspondentes á figura 5-11. 107
- Figura A-1:** Absortividades experimentais das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. .... 111
- Figura A-2:** Espectro LMCT simulado utilizando uma largura de banda de  $6500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas foram calculadas através da TD-DFT com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). (a)  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ , (b)  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$  e (c)  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$ . ..... 111
- Figura A-3:** Espectro LMCT simulado utilizando uma largura de banda de  $6500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas foram calculadas através da TD-DFT com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). (a)  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , (b)  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  e (c)  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ . ..... 112

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2-1:</b> Propriedades do núcleo de vanádio ( $^{51}\text{V}$ ). .....	37
<b>Tabela 3-1:</b> Constantes de formação das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala a 25°C e meio NaCl igual á 0,15 mol.dm <sup>-3</sup> . .....	50
<b>Tabela 3-2:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:1, do sistema V(V)- $\beta$ -ala, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-3. ....	50
<b>Tabela 3-3:</b> Diferentes isomerias cis-trans calculadas para os complexos de proporção ligante metal 2:1 e cargas variando de +2 a 0. ....	52
<b>Tabela 3-4:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\beta$ -ala, otimizadas com o nível de cálculo PBE,TZVP. ....	54
<b>Tabela 3-5:</b> Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. ....	56
<b>Tabela 3-6:</b> Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. ....	56
<b>Tabela 3-7:</b> Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	57
<b>Tabela 3-8:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	58
<b>Tabela 3-9:</b> Energia livre para as reações entre o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico e o V(V) formando espécies 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	59
<b>Tabela 3-10:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	60
<b>Tabela 3-11:</b> Constantes de formação das espécies do sistema V(V)-gha a 25°C e meio NaCl igual á 0,15 mol dm <sup>-3</sup> . ....	61
<b>Tabela 3-12:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:1, do	

sistema V(V)-gha, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-12. ....	62
<b>Tabela 3-13:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)-gha, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-13. ....	65
<b>Tabela 3-14:</b> Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)-gha. .	65
<b>Tabela 3-15:</b> Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)-gha. ....	66
<b>Tabela 3-16:</b> Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido glicinoídrossâmico totalmente protonado formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases. ....	67
<b>Tabela 3-17:</b> Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido glicinoídrossâmico neutro formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases. ....	68
<b>Tabela 3-18:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido glicinoídrossâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	69
<b>Tabela 3-19:</b> Energia livre para as reações entre o ácido glicinoídrossâmico protonado e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	70
<b>Tabela 3-20:</b> Energia livre para as reações entre o ácido glicinoídrossâmico neutro e o V(V) formado espécies 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	71
<b>Tabela 3-21:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido glicinoídrossâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	72
<b>Tabela 3-22:</b> Constantes de formação das espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala a 25°C e meio NaCl igual á 0,15 mol dm <sup>-3</sup> . ....	73
<b>Tabela 3-23:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\alpha$ -ala otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-20. ....	75

<b>Tabela 3-24:</b> Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\alpha$ -ala otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-20. ....	76
<b>Tabela 3-25:</b> Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala. ....	77
<b>Tabela 3-26:</b> Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala. ....	77
<b>Tabela 3-27:</b> Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico totalmente protonado formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases. ....	78
<b>Tabela 3-28:</b> Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico neutro formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases. ....	79
<b>Tabela 3-29:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	80
<b>Tabela 3-30:</b> Energia livre para as reações entre o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico protonado e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes ....	81
<b>Tabela 3-31:</b> Energia livre para as reações entre o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico neutro e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	81
<b>Tabela 3-32:</b> Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido $\alpha$ -alaninidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes. ....	82
<b>Tabela 4-1:</b> Comparação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{iso}$ ) de RMN de $^{51}\text{V}$ experimentais e calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o ácido $\beta$ -alaninidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1. ....	86
<b>Tabela 4-2:</b> Comparação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{iso}$ ) de RMN de $^{51}\text{V}$ experimentais e calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o	

ácido glicinoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1. .... 89

**Tabela 4-3:** Deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de RMN de  $^{51}\text{V}$  calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1..... 92

**Tabela 5-1:** Principais transições eletrônicas, comprimento de onda ( $\lambda$ ) e força do oscilador calculados para as espécies de proporção metal ligante 1:1 do sistema V- $\beta$ ala com diferentes níveis de teoria e dados experimentais para o espectro de UV-Visível em solução. .... 99

**Tabela 5-2:** Principais transições eletrônicas, comprimento de onda ( $\lambda$ ) e força do oscilador calculados para as espécies de proporção metal ligante 1:2 do sistema V- $\beta$ ala com diferentes níveis de teoria e dados experimentais para o espectro de UV-Visível em solução. .... 104

# LISTA DE ABREVIACÕES

aha – cido acetoidroxâmico

ATP – Adenosina Trifosfato

ATPase – Adenosina trifosfatase

B3LYP – Combinação do funcional de troca de Becke com o termo de correlação LYP com a inclusão de três parâmetros empíricos. O termo de troca mistura a correção do gradiente não-local de Becke (1988) com o termo de troca exato de Hartree Fock e o funcional local de Slater. E o termo de energia de correlação contm os funcionais: local e não local de Lee-Yang-Parr (LYP) e o funcional local de Vosko-Wilk-Nusair (VWN).

BP86 – Combinação do funcional de troca de Becke (1988) e do funcional de correlação de Perdew (1986)

[CCSD (T)] – Teoria do Coupled-Cluster (usando simples e duplas excitações com tratamento perturbativo ou excitação tripla)

CT – Charge Transference

DFT – Density Functional Theory

DZ – Duple Zeta

DZVP – Double Zeta Valence Polarized

GGA – Generalized Gradient Approximation

gha – cido glicinoidroxâmico

GIAO – *Gauge invariant atomic orbitals*

GLU-HDX – monoidroxamato L-glutâmico

GTO – Gaussian-type orbitals

HF – Hartree-Fock

HK – Hohenberg-Kohn

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

IR Infra Red

IRS – insulin receptor substrate

KS – Kohn-Sham

LCAO – *Linear Combination Atomic Orbital*

LCGTO-KS-DF – *Linear Combination of Gaussian Type Orbitals-Kohn Sham-Density Functional*

LDA – *local-density approximation*

LMCT – Ligand Metal Charge Transference

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MAP-K – Mitogen Activated Protein Kinase

MBPT – *Teoria de Perturbação de Muitos Corpos*

MMP – Metaloproteinase Matriz

NADH – Nicotinamida adenina dinucleotídeo

NADPH – nicotinamida adenina dinucleótido fosfato

NBO – *Natural Bond Orbitals*

NCS – *Natural Chemical shielding*

OA – Orbital Atômico

OM – Orbital Molecular

PBE – O funcional de Perdew-Burke-Ernzerhoff

PBE0 – O funcional de Perdew-Burke-Ernzerhoff com uma fração (25%) do termo de troca exato de Hartree Fock

PCM – Polarizable Continuum Model

PES – superfície de energia potencial

ppm parte por milhão

PTPs – proteína tirosina fosfatase

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SCF – *Self-Consistent Field*

STO – Slater-type orbitals

STZ – streptozotocin

TZ – Triple Zeta

TZVP – Triple Zeta Valence Polarized

UV-VIS – Ultra Violeta-Visível

ZPE – Zero Point Energy

$\alpha$ -ala – ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico

$\beta$ -ala – ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico

$\sigma^d$  – constante de proteção magnética

$\sigma^p$  – constante de desproteção paramagnética

$\delta_{iso}$  – deslocamento químico isotrópico

# Sumário

Resumo .....	vi
Abstract .....	viii
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xv
Lista de Abreviações .....	xix
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Ácidos Hidroxâmicos e Alaninoidroxâmicos .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Importância e Aplicações .....	2
1.1.2. Propriedades Ácido-Base e Estruturais .....	3
1.1.3. Complexos formados entre os ácidos hidroxâmicos e os íons metálicos .....	7
<b>1.2. Vanádio .....</b>	<b>8</b>
1.2.1. Vanádio: Histórico, Ocorrência e Aplicações .....	8
1.2.2. Especificação Química do Vanádio (V) .....	10
1.2.2.1. Vanadatos: especificação em solução aquosa .....	10
1.2.3. Bioquímica do Vanádio .....	12
1.2.3.1. Química de Redox do vanádio em Meio Fisiológico .....	13
1.2.4. Vanádio e Diabetes Mellitus .....	14
<b>1.3. Objetivos .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>17</b>
<b>2. Fundamentos Teóricos .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Introdução .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2. Teoria do Funcional de Densidade .....</b>	<b>21</b>
2.2.1. Teoremas de Hohenberg e Kohn .....	22
2.2.2. Aproximação da Busca Restrita de Levi .....	23
2.2.3. O Método de Kohn e Sham .....	24

2.2.4. O Termo de Troca e Correlação .....	27
2.3. Conjunto de Funções de Base .....	29
2.4. Otimização de Geometrias .....	31
2.5. Análise Vibracional .....	32
2.6. Propriedades Termodinâmicas .....	33
2.7. Modelos de Solvatação Contínuos .....	35
2.8. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos da Espectroscopia de RMN .....	35
2.8.1. O Momento de Dipolo Magnético Nuclear .....	35
2.8.2. Interação do Momento de Dipolo com o Campo Magnético .....	36
2.8.3. Propriedades do Núcleo de <sup>51</sup> V .....	37
2.8.4. A Proteção Química e o Deslocamento Químico.....	37
2.8.5. Fatores que Influenciam o Deslocamento Químico .....	40
2.8.5.1. Complexos de Vanádio em Alto Estado de Oxidação.....	40
2.9. Cálculo da Constante de blindagem: Metodologia .....	41
2.10. Aspectos Computacionais .....	43
2.11. Referências Bibliográficas .....	46
3. Especificação Química do V(V) na Presença de Ácidos Hidroxâmicos em Meio Aquoso .....	48
3.1. Interação do V(V) com o Ácido β-alaninoidroxâmico .....	48
3.1.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)-β-ala .....	50
3.1.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)-β-ala .	56
3.2. Interação do V(V) com o Ácido Glicinoidroxâmico .....	61
3.2.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)-gha .....	62
3.2.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)-gha ...	66
3.3. Interação do V(V) com o Ácido α-alaninoidroxâmico .....	72
3.3.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)-α ala .....	73
3.3.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)-α-ala .	77

3.4. Referências Bibliográficas .....	83
4. RMN de <sup>51</sup> V para as espécies dos sistemas V(V)-β-ala, V(V)-gha e V(V)-α-ala	84
4.1. Espécies do Sistema V(V)-β-ala .....	84
4.2. Espécies do Sistema V(V)-gha .....	87
4.3. Espécies do Sistema V(V)- α-ala .....	91
4.4. Referências Bibliográficas .....	92
5. Análise e Discussão dos Espectros de UV-VIS do Sistema V(V)-β-ala: Um Estudo DFT .....	93
5.1. Metodologia .....	93
5.2. Complexos com Proporção Metal Ligante 1:1 .....	94
5.3. Complexos com Proporção Metal Ligante 1:2 .....	101
5.4. Referências Bibliográficas .....	107
6. Considerações Finais .....	109
6.1. Referências Bibliográficas .....	110
Apêndice .....	111

# CAPÍTULO I

## Introdução

## 1. Introdução

As diferentes formas químicas de um elemento particular ou de seus compostos são chamadas de “espécies”<sup>1</sup>. Contudo, o termo especiação é usado com diferentes significados. Na biologia a palavra especiação é usada para descrever a evolução das espécies. Geoquímicos e químicos ambientais geralmente têm aplicado a palavra especiação para descrever as transformações ocorridas durante o ciclo dos elementos. Como por exemplo, as mudanças que ocorrem quando elementos traços presentes no solo ou numa rocha são lixiviados e subseqüentemente distribuídos no ambiente aquático<sup>1</sup>.

O termo especiação é também utilizado para indicar a distribuição das espécies em uma mostra em particular ou na matriz. Por exemplo, podemos dizer que: “A toxicidade do arsênio depende da sua especiação”. Neste caso, especiação é sinônimo de “distribuição das espécies”<sup>1</sup>. Nesta dissertação o termo especiação química é empregado nesse sentido descrevendo as espécies químicas presentes e a distribuição dessas espécies nos sistemas em estudo.

Em ambientes químicos de grande complexidade, normalmente, íons metálicos e ligantes estão em equilíbrio formando espécies complexas. Essas espécies químicas apresentam propriedades estruturais e eletrônicas distintas e, conseqüentemente, seu comportamento químico. A especiação química tem se mostrado muito importante em sistemas biológicos, processos químicos de interesse para o meio ambiente e a indústria química.

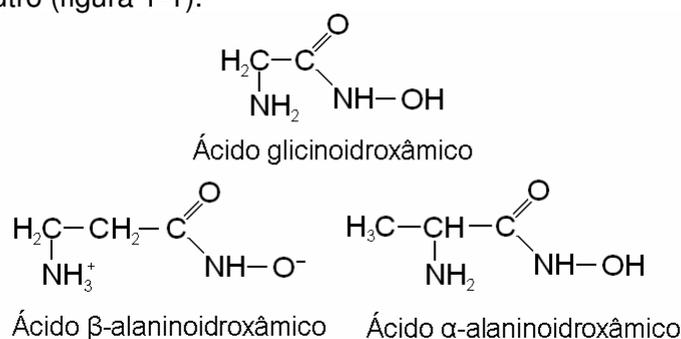
Não obstante a importância da especiação química, somente com o advento de técnicas experimentais sofisticadas tornou-se possível investigar a natureza química destas espécies. No entanto, informações quanto à natureza da ligação química envolvida nestes complexos e suas propriedades geométricas e eletrônicas continuam a ser um desafio para a química de complexos de metais de transição.

Como conseqüência das várias funções biológicas e catalíticas apresentadas, os compostos de vanádio têm recebido muita atenção nas últimas décadas. Devido à capacidade deste elemento de transição existir em vários estados de oxidação, uma variedade de compostos de coordenação pode ocorrer com vários tipos de ligantes, formando compostos com diferentes estados de oxidação e de coordenação.

### 1.1. Ácidos Hidroxâmicos e Aminoidroxâmicos

Os ácidos hidroxâmicos contêm um ou mais grupos –CONHOH, apresentam atividade biológica, a qual está relacionada com a habilidade desses ácidos em formar complexos com íons metálicos<sup>2</sup>.

Compostos que possuem N e O como doadores de pares de elétrons são bases de Lewis e formam complexos com íons de metais de transição. Entre estes compostos encontram os aminoácidos – (RCH(NH<sub>2</sub>)COOH) – e seus derivados, e os ácidos aminohidroxâmicos –(RCH(NH<sub>2</sub>)CONHOH). Nos ácidos glicinhidroxâmico e α-alaninhidroxâmicos o grupo amino está em posição α com respeito ao grupo hidroxâmico e nos ácidos β-alaninhidroxâmico esses grupos estão em posição β em relação um ao outro (figura 1-1).



**Figura 1-1:** Estruturas das espécies neutras dos ácidos glicinhidroxâmico, β-alaninhidroxâmico e α-alaninhidroxâmico.

### 1.1.1. Importância e Aplicações

Ácidos hidroxâmicos desempenham um papel importante em organismos vivos, como constituintes de produtos naturais e sintéticos, como fatores essenciais de crescimento celular, ou vitaminas para alguns micróbios. Eles funcionam como complexantes do íon Fe<sup>3+</sup> (sideróforos) que solubilizam o ferro existente no meio ambiente e o transportam para o interior da célula<sup>3</sup>.

Estes compostos atuam como agentes de quelação, os quais são usados na medicina como agentes terapêuticos (ou seja, na complexação de íons metálicos visando sua eliminação do organismo humano) e como inibidores de tumores<sup>4,5,6</sup> e de várias metaloenzimas<sup>7,8</sup>, antibióticos<sup>9</sup> e antagonista<sup>10</sup>. Os ácidos hidroxâmicos e seus derivados também são citados como bons agentes antifúngicos e antibacterianos<sup>11</sup>, a habilidade de coordenação ao centro metálico é responsável pela ação antibacteriana<sup>12</sup>.

A química de coordenação dos ácidos hidroxâmicos é de grande valor no contexto da química e da biologia, visto que esses bioligantes coordenam-se ao centro metálico das metaloproteínas, que contêm níquel (II) como a uréase, e nas metaloproteínas contendo Zn (II), Metaloproteínase matriz (MMP) tal como a anidrase carbônica e na enzima de conversão do fator de necrose tumoral-alfa sendo estes fatores importantes para a medicina. As enzimas MMPs estão envolvidas na degradação e modelação da matriz extracelular e incluída na cancerinogênese e no

processo de invasão de tumor. A complexação dos ácidos hidroxâmicos ao sítio ativo de Zn (II) transforma esses ácidos em inibidores potenciais para a MMPs<sup>13</sup>. O mecanismo de inibição aparentemente está relacionado com a quelação do metal aos seus sítios ativos. Os compostos que inibem enzimas metaloproteínase são úteis para tratar doenças, tais como esclerose múltipla, artrite, arterosclerose.<sup>14</sup>

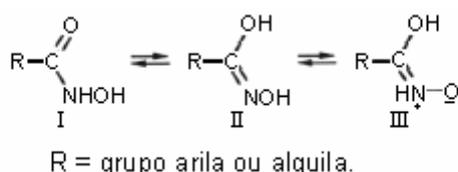
A importância dos ácidos hidroxâmicos e seus complexos metálicos é evidenciada pelas novas descobertas sobre o seu potencial de aplicabilidade no tratamento de malária<sup>15</sup>, câncer<sup>4,5,6,16,17</sup>, e mal de Alzheimer<sup>18</sup>. Alguns compostos derivados dos ácidos hidroxâmicos apresentam atividades antiinflamatórias e analgésicas<sup>19</sup>.

Além disso, encontram um grande número de aplicações na química analítica, os ácidos hidroxâmicos e seus derivados N-substituídos atuam como ligantes mono ou bidentados com muitos íons metálicos como o Fe(III), Cr (III), Ni (II), Cu(II), V (V), Mo(VI), etc<sup>13</sup>; os complexos resultantes são altamente coloridos o que é útil em análises colorimétricas dos íons metálicos ou ácidos hidroxâmicos<sup>20</sup>. Estudos realizados com os ácidos hidroxâmicos revelam o seu potencial de uso para a extração de metais pesados<sup>21</sup>. Bátka e Farkas<sup>22</sup> avaliaram a capacidade de coordenação de alguns ácidos aminohidroxâmicos ao Pb (II) e a estabilidade dos complexos formados, e compararam os resultados obtidos com complexos formados com ácidos monohidroxâmicos para avaliação do efeito do grupo amino no complexo e possibilidade desses ácidos serem possíveis agentes seqüestrantes para o chumbo (II).

Ligantes como os N-hidroalatos (como a l-glutamina) podem ser considerados sequestradores biológicos para uma grande classe de íons metálicos, são particularmente efetivos para estabilizar estados de oxidação mais altos<sup>5</sup>, de elementos como o vanádio e o molibdênio<sup>3,23</sup>.

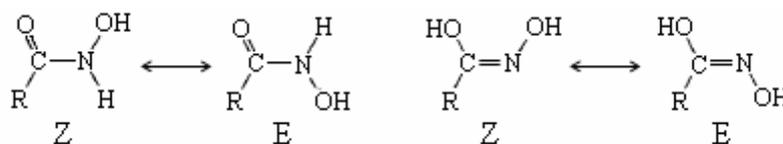
### 1.1.2. Propriedades Ácido-Base e Estruturais

Muitas formas tautoméricas são relacionadas aos ácidos hidroxâmicos, a estrutura I é a forma cetônica ou hidroxiamida, II é um iminadiol ou enólica e a III pode ser considerada como um N-óxido de um ácido imídico<sup>24,25</sup>, que não foi determinada experimentalmente (figura 1-2). Evidências espectrais indicam que forma cetônica é a predominante em soluções ácidas e a forma enólica é a dominante em meio alcalino<sup>26</sup>.



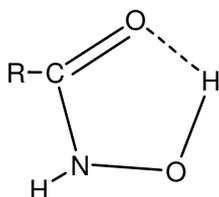
**Figura 1-2:** Formas tautoméricas do grupo hidroxâmico.

As duas formas tautoméricas, ceto (I) e imidol (II) podem encontrar-se na configuração Z ou E, por meio da rotação livre na ligação C-N<sup>26</sup>, figura 1-3.



**Figura 1-3:** Formas dos isômeros geométricos dos ácidos hidroxâmicos.

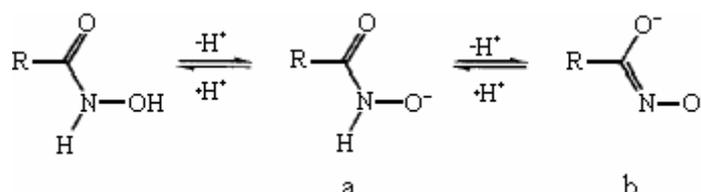
As várias possibilidades de formas tautoméricas, de isômeros geométricos e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intramolecular, resultam numa considerável complexibilidade para os ácidos hidroxâmicos. Essas ligações de hidrogênio ocorrem no isômero Z da forma ceto o que explica a sua maior estabilidade<sup>24</sup>, figura 1-4.



**Figura 1-4:** Representação da ligação de hidrogênio intramolecular formada pelo grupo hidroxâmico.

Cálculos “ab initio” do equilíbrio conformacional e tautomérico para o ácido formidroxâmico em fase gasosa e em fase aquosa foram realizados<sup>25</sup>. Como regra, os tautômeros ceto são mais estáveis seguidos pelos imidol e os N-óxidos têm energias mais altas<sup>25</sup>.

Os ácidos hidroxâmicos simples podem sofrer um ou dois processos de desprotonação e atuarem como ligantes hidroxamato (carga 1-) ou hidroximato (carga 2-), os quais se comportam como ligantes monodentados ou bidentados. Dependendo do íon metálico no complexo, da presença de substituintes no átomo de nitrogênio e da basicidade do meio, o ânion ou o diânion (figura 1-5) dos ligantes podem estar envolvidos na coordenação ao metal, ambos formando um anel de cinco membros com o metal<sup>27</sup>.



**Figura 1-5:** Estruturas dos equilíbrios de desprotonação.

As duas espécies desprotonadas da mesma forma que os ácidos hidroxâmicos podem exibir isomeria cis/trans (Z ou E), resultado da rotação livre em torno da ligação

C-N e tautomeria (ceto/enólica)<sup>13</sup>. As estabilidades relativas dessas estruturas e dos complexos, metal-hidroxamato/imato, foram estudadas usando a teoria do funcional de densidade<sup>28,29,30,31</sup>.

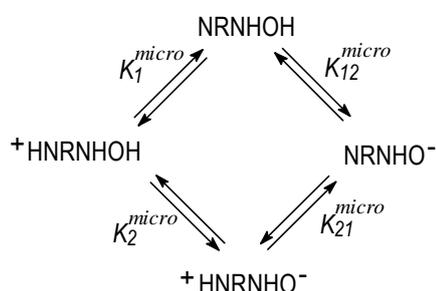
Yamin et al.<sup>32</sup> realizaram cálculos teóricos para examinar a estrutura, energia relativa, protonação e desprotonação de um conjunto de sete de ácidos hidroxâmicos em fase gasosa. Os resultados mostraram que os ácidos hidroxâmicos estão predominantemente na forma E do tautômero ceto e o local mais provável para a protonação é o átomo de oxigênio do grupo carbonil enquanto que o processo de desprotonação ocorre pela perda do átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do grupo hidroxâmico. Entretanto em solução aquosa a forma Z do isômero ceto é a mais estável devido à formação de ligações de hidrogênio<sup>26</sup>.

Para o ácido benzoidroxâmico, resultados de RMN de <sup>13</sup>C e RMN de <sup>17</sup>O, e cálculos “ab initio” mostraram que a desprotonação ocorre tanto no átomo de nitrogênio quanto no átomo de oxigênio<sup>33</sup>.

Os ácidos alaninoidroxâmicos, devido à protonação do grupo amino, têm propriedades ácido-básicas mais complexas do que as dos ácidos monoidroxâmicos, como mostrado por Farkas e Kiss<sup>34</sup>. A sobreposição entre os dois processos de dissociações (perda de um próton do grupo amino e outro do grupo hidroxâmico) é bastante provável para ambos os ácidos α- e β-alaninoidroxâmico, pois os valores dos pKas dos grupos NHOH são similares aos do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>35</sup>.

Kurzak e colaboradores<sup>35</sup> estudaram os processos de dissociação microscópica dos ácidos α-alaninoidroxâmico (α-ala) e β-alaninoidroxâmico (β-ala) através de RMN de <sup>13</sup>C e potenciometria para verificar qual o grupo que possui o hidrogênio mais ácido.

A Figura 1-6 mostra o esquema da microdissociação do α-ala ou β-ala.



**Figura 1-6:** Esquema da microdissociação do α-ala ou β-ala

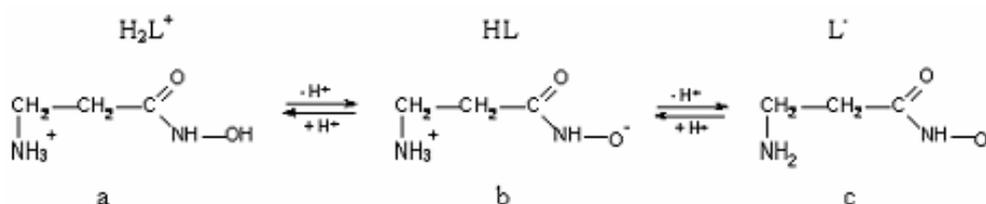
Os valores das microconstantes podem ser determinados a partir dos valores dos deslocamentos químicos em função de pH se a dissociação de um dos grupos ácido ocorre independentemente da dissociação do outro. No caso dos isômeros α-

alaninoidroxâmico e  $\beta$ -alaninoidroxâmico os carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  estão muito próximos um do outro e os deslocamentos químicos desses carbonos são afetados pela desprotonação dos dois grupos. Para poder diferenciar o efeito da desprotonação de um grupo em relação ao outro, foi necessário estudar o comportamento da dissociação do ácido propionoidroxâmico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHOH}$ ).

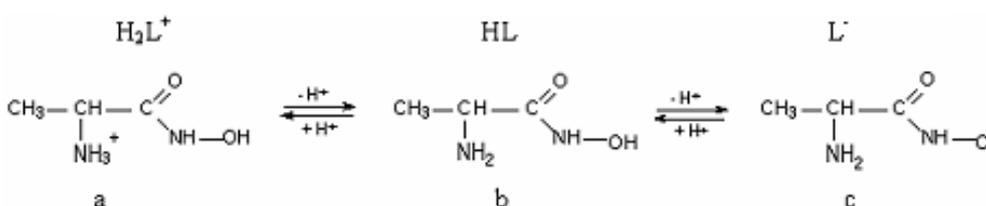
Através de uma expressão que relaciona a concentração das espécies, as microconstantes e os valores dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono, foi possível determinar a relação  $K_1^{\text{micro}}/K_2^{\text{micro}}$  para o  $\alpha$ -ala e o  $\beta$ -ala. Pelo esquema da Figura 1-5,  $K_2^{\text{micro}}$  corresponde à desprotonação da hidroxila do grupo hidroxâmico e  $K_1^{\text{micro}}$  corresponde à desprotonação do grupo amínico.

O grupo amino  $\text{NH}_3^+$  é mais ácido que o grupo hidroxâmico ( $\text{NHOH}$ ) no derivado  $\alpha$ -ala, enquanto que para o derivado  $\beta$ -ala esta ordem de acidez é invertida. O efeito de cada grupo na dissociação um do outro é maior, quanto mais próximos estes grupos estão um do outro<sup>35</sup>. As Figuras 1-7 e 1-8 apresentam o esquema da principal desprotonação do  $\alpha$ -ala e do  $\beta$ -ala, de acordo com os resultados de Kurzac e colaboradores<sup>35</sup>.

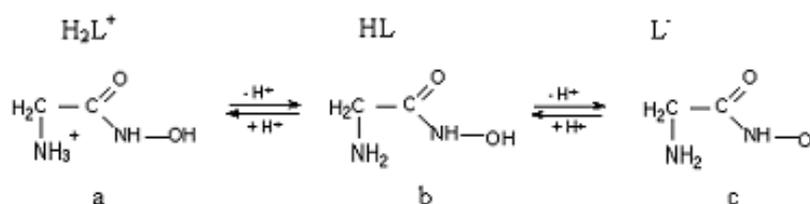
O processo de dissociação do ácido glicinoidroxâmico ocorre de maneira análoga ao do ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico, como representado na figura 1-9.



**Figura 1-7:** Esquema para a desprotonação do ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico.  
b- Espécie Zwitteriônica



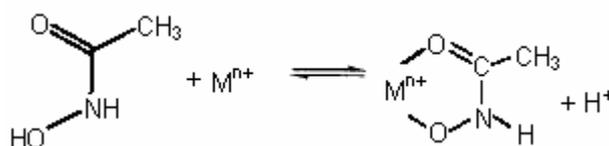
**Figura 1-8:** Esquema para a desprotonação do ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico.



**Figura 1-9:** Esquema de desprotonação do ácido glicinoidroxâmico.

### 1.1.3. Complexos formados entre os ácidos hidroxâmicos e os íons metálicos

Ácidos monoidroxâmicos, após desprotonação, atuam tanto como ligantes monodentados quanto como bidentados, formando complexos com uma série de íons metálicos via coordenação dos dois átomos de oxigênio do grupo  $-\text{CONHO}^-$ , com a formação de um anel quelante de cinco membros como mostrado na figura 1-10. Metais pesados em seus estados de oxidação mais altos, como o vanádio (V), são capazes de formar complexos mais estáveis com os anions hidroxamato com a formação de anel de cinco membros  $[\text{O},\text{O}]^{27}$ . A formação de anéis de quatro membros através da coordenação dos átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo hidroxâmico também é possível, porém é menos favorável.



**Figura 1-10:** Esquema para a formação do complexo metal ácido monoidroxâmico com a formação de um anel de cinco membros.

Ácidos monoidroxâmicos formam complexos octaédricos com muitos íons metálicos, como Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II), via coordenação dos dois átomos de oxigênio do grupo hidroxâmico<sup>26</sup>.

Os complexos formados pelos ácidos aminoidroxâmicos com os íons metálicos podem ser do tipo hidroxamato onde os dois oxigênios do grupo hidroxâmico coordenam-se ao metal formando assim um anel de cinco membros com este, ou do tipo amino onde dois nitrogênios, um do grupo amino e outro do grupo hidroxâmico, coordenam-se ao centro metálico. Quando o grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) está em posição  $\beta$  em relação ao grupo hidroxâmico ( $\text{NHOH}$ ), então o nitrogênio do grupo amino e o do grupo hidroxâmico podem formar um anel de seis membros. Esta formação é geralmente menos favorável que o anel de cinco membros possível de ser formado no caso do derivado  $\alpha$ -hidroxâmico. Então, o anel quelato de cinco membros gerado através dos dois oxigênios hidroxâmicos pode ser mais competitivo para a coordenação (N,N) nos complexos formados com os ligantes  $\beta$ -hidroxâmico<sup>27</sup>.

A interação de íons Cu(II) com o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico ( $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONHOH})$ ) leva a formação de espécies oligoméricas, com formação de anéis de cinco e seis membros<sup>27</sup>.

Ânions de ácidos  $\alpha$ -aminoidroxâmico, tais como o ácido glicinoidroxâmico e o  $\alpha$ -alaninoidroxâmico (Figura 1-9 e 1-8, respectivamente), são capazes de formar três

tipos de complexos quelatos com um anel de cinco membros: 1) utilizando os dois oxigênios do grupo hidroxamato, 2) os átomos de nitrogênio ou 3) o átomo de nitrogênio do grupo amino e o oxigênio do grupo carbonil. Como resultado eles são bons ligantes para um grande número de íons metálicos.

Os complexos formados pelos íons Cu(II) e ácido glicino-hidroxâmico ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHOH}$ ) foram investigados por vários autores<sup>26</sup>. O primeiro resultado foi obtido por Paniago e Carvalho<sup>36</sup>, que através do método potenciométrico determinaram as constantes de formação de quatro complexos diferentes, um dos quais é dimérico. Posteriormente, esses autores, encontraram que íon Cu(II) se liga ao glicino-hidroxamato pelos átomos de nitrogênio, um do grupo amínico e outro do grupo hidroxâmico, com uma geometria octaédrica, onde os átomos de oxigênio do grupo hidroxâmico de moléculas adjacentes completam a coordenação<sup>37</sup>.

Duarte e colaboradores<sup>38</sup> mostraram através de estudos teóricos utilizando a teoria do funcional de densidade, que o ácido acetoidroxâmico coordena-se ao cátion  $\text{VO}_2^+$ , formando duas espécies neutras nas seguintes proporções: um átomo de vanádio para uma molécula de ligante 1:1 e um átomo de vanádio para duas moléculas de ligante 2:1. Para a estequiometria 1:1, essa interação ocorre com a formação de um anel de cinco membros entre o vanádio (V),  $[\text{VO}_2^+]$ , e os dois oxigênios do grupo hidroxâmico do acetoidroxamato ( $\text{CH}_3\text{CONHO}^-$ ), com a formação de uma estrutura piramidal tetragonal com a coordenação de uma molécula de água. De acordo com os autores<sup>38</sup>, ocorre uma migração de um dos prótons da molécula de água para um dos oxigênios do cátion dioxovanádio. Na adição de 2 íons acetoidroxamato e um próton ao íon  $[\text{VO}_2]^+$ , indo este protonar um grupo  $\text{O}^{2-}$ , ligado ao V(V), ocorre a formação de uma espécie hexacoordenada, com dois anéis de cinco membros análogos ao da espécie 1:1.

## 1.2. Vanádio

### 1.2.1. Vanádio: Histórico, Ocorrência e Aplicações

O vanádio, elemento que possui número atômico 23 foi descoberto, primeiramente, pelo mineralogista espanhol Andrés Manuel del Rio, no México, em 1801, num mineral de chumbo. Inicialmente Del Rio teve a intenção de chamar o novo elemento de pancrômio (da palavra grega “panchromium” que significa muitas cores), pelo fato dos óxidos de vanádio apresentarem várias cores devido às mudanças nos estados de oxidação. No entanto, alterou-o para “eritrônio” (do grego “erythronium”) como referência aos sais vermelhos formados quando tratado com ácidos. Entretanto, quatro anos mais tarde o químico francês H. V. Collect-Descotils, declarou incorretamente

que o novo elemento descoberto por Del Rio era não mais do que cromo impuro, causando a retratação de Del Rio<sup>39,40</sup>.

Em 1831, este elemento foi re-descoberto pelo químico sueco Nils Sefstrom, em minérios de ferro. O nome “vanadium” foi uma homenagem à deusa da beleza e da juventude, Vanadis, da mitologia escandinava, devido às cores variadas e brilhantes dos seus compostos. Nesse mesmo ano, Wöhler verificou que o eritrônio de Del Rio era o mesmo elemento descoberto por Sefström<sup>41,42</sup>.

Este elemento de transição de cor cinzenta e brilhante existe em uma variedade de estados de oxidação do -3 ao +5, possuindo dois isótopos naturais, <sup>51</sup>V (99.76%) e o <sup>50</sup>V (0.24%), embora existam outros isótopos menos estáveis<sup>40</sup>. É encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre, 0.015%, sendo considerado o décimo quinto metal de transição mais abundante<sup>39</sup>. Encontra-se distribuído em uma grande variedade de rochas, mas não tende a concentrar-se e formar depósitos como metal principal. Os minérios de urânio, camotita [K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], e de chumbo, vanadita [Pb(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl], são duas fontes importantes de vanádio.

Este elemento pode ser encontrado em diversos alimentos consumidos pelo homem, tais como: Pimenta do reino, salsa, cogumelos, espinafre, ostras, mexilhões, mariscos, peixe, cereais e vinho<sup>39</sup>.

Nas águas do mar, é encontrado como [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e em menor quantidade como íons [HVO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, em concentrações de 20 á 35 nM<sup>42</sup>. O vanádio está presente em células de animais e plantas em concentrações abaixo de 10-20 nM. Alguns animais invertebrados, tais como os tunicatos (ascídia) e os cogumelos *Amanita muscaria*, acumulam altos níveis de vanádio em seus organismos<sup>42</sup>.

Devido à atividade e seletividade catalítica elevadas que os seus compostos apresentam em reações de grande importância industrial, o vanádio é largamente usado na indústria química, especialmente na síntese de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalisando a reação de conversão de SO<sub>2</sub> para SO<sub>3</sub> pelo oxigênio<sup>42</sup>, substituindo a platina por ser mais barato e menos susceptível ao envenenamento. Na síntese de compostos orgânicos e polímeros, o vanádio é um importante catalisador em reações de oxidação, na transformação de naftaleno em ácido ftálico ou de tolueno em benzaldeído. Uma liga de Cu/V é usada como catalisador na oxidação de misturas ciclohexano/ciclohexanona a ácido adípico, o qual é empregado na fabricação do nylon-66. O vanádio também é utilizado como catalisador para reações de hidrogenação de alcenos e hidrocarbonetos aromáticos<sup>43</sup>.

O vanádio também é utilizado na indústria metalúrgica, na produção de ligas

metálicas, especialmente na forma de ferro-liga. O aço contendo vanádio é especialmente forte e duro e possui uma melhor resistência ao choque e alta resistência à corrosão; na indústria eletroquímica como componente de baterias; na elaboração de pesticidas e herbicidas para a agricultura; e na medicina e indústria farmacêutica na elaboração de fármacos para o tratamento da diabetes<sup>43,44</sup>. Os complexos de coordenação formados pelo vanádio os quais tem relevância farmacológica, entretanto incluem os complexos formados pelo vanadato e vanadil e também os peroxovanadatos<sup>45</sup>.

Compostos formados pelo vanádio e os ácidos hidroxâmicos, têm sido muito estudados recentemente, e têm demonstrado inúmeras aplicações entre as quais pode-se citar propriedades catalíticas<sup>46</sup> e o emprego em sistemas biológicos como a inibição de enzimas<sup>47,48</sup>, e a capacidade insulino mimética que lhe confere potencial para um futuro tratamento do diabetes<sup>44</sup>.

### **1.2.2. Especificação Química do Vanádio V**

A coordenação e geometria dos compostos e minerais de vanádio são dependentes do estado de oxidação do vanádio e do tipo de ligante coordenado<sup>39</sup>.

Em estados de oxidação mais elevados o vanádio é muito oxofílico, logo a maior parte dos complexos de coordenação formados pelo vanádio (V) contém oxigênio<sup>49</sup>. A configuração  $d^0$  implica que seus complexos sejam diamagnéticos. A química do vanádio (V) em solução aquosa é particularmente importante porque a maior parte das reações biológicas ocorre em meio aquoso.

#### **1.2.2.1. Vanadatos: especificação em solução aquosa**

O vanádio de valência +5, V(V), é a forma redox deste metal que apresenta maior estabilidade em sistemas aquosos, nos quais o vanadato contém uma série de espécies iônicas, monoméricas e poliméricas, cuja abundância relativa em solução depende da concentração de vanádio, do pH, da força iônica do meio, da temperatura e da presença de outras substâncias<sup>41, 42, 50</sup>. Na hidrólise, espécies aniônicas são sempre produzidas, com exceção somente do íon dioxovanadilo,  $[\text{VO}_2]^+$ , em soluções muito ácidas. Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas para estudar a hidrólise do vanádio(V) em solução aquosa, as quais incluem: potenciometria, crioscopia, espectrofotometria no UV/VIS e no Infravermelho/Raman, ressonância magnética nuclear  $^{51}\text{V}$ , entre outras técnicas<sup>39,42</sup>.

As cinco espécies iônicas diferentes de vanádio (V), cada qual estável em uma determinada faixa de pH, são identificadas como: ortovanadato,  $[\text{VO}_4]^{3-}$  (menos colorido, pH >13), pirovanadato  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  (menos colorido, pH 9.6-12.6), metavanadato

$[\text{VO}_3]^-_n$  (menos colorido, pH 6.5-9.6), polivanadato (laranja, pH 2.0-6.5) e o íon dióxido vanádio (V),  $[\text{VO}_2]^+$ , (amarelo, pH < 0.8).

O íon metavanadato,  $[\text{VO}_3]^{n-}$ , existe somente em estado sólido, e quando o composto é dissolvido em água, ele forma uma mistura de mono e oligovanadatos, dependendo do pH, da concentração total de vanádio e a força iônica do meio <sup>42</sup>.

Íons monoméricos de vanádio, geralmente abreviados como  $V_1$ , são encontrados somente em soluções muito diluídas e o aumento nas concentrações, particularmente se a solução é ácida, leva à polimerização<sup>51</sup>. As espécies poliméricas são aniônicas, contendo mais de um átomo de vanádio ligados por átomos de oxigênio em pontes, formando espécies lineares ou cíclicas. Essas espécies poliméricas são conhecidas como isopolianions. O grau de protonação das espécies mono, di, tetra e decavanadatos depende do pH do meio.

Em solução fortemente alcalina, (pH acima de 13), a única espécie de vanádio (V) existente é o anion tetraédrico, vanadato,  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . Em solução muito diluída as espécies de vanádio são monoméricas e transformam-se progressivamente para a espécie  $[\text{HVO}_4]^{2-}$  no pH em torno de 13, e para a espécie  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  ou  $[\text{VO}_3]^-$  em pH próximo de 8, um precipitado hidratado de pentóxido de vanádio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o qual é geralmente escrito como o ácido hipotético  $\text{HVO}_3$  ou  $[\text{H}_3\text{VO}_4]$ , é formado próximo do pH 4, o qual se redissolve formando o íon vanadilo  $[\text{VO}_2]^+$  em pH menor que 4<sup>52,53</sup>. Em soluções concentradas o íon vanadilo é formado diretamente através do  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ .

A concentração da espécie neutra,  $[\text{H}_3\text{VO}_4]$ , em solução é baixa, menor que 1%, então a protonação do  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  para formar o  $[\text{VO}_2]^+$ , ocorre virtualmente em uma única etapa<sup>53,54,55,56</sup>. A grande estabilidade do íon  $[\text{VO}_2]^+$  relativa á espécie neutra  $[\text{H}_3\text{VO}_4]$  é explicada em termos do aumento no número de coordenação do vanádio quando a espécie catiônica é formada<sup>53</sup>.

Em soluções mais concentradas e pH entre 9 e 13, ocorre a dimerização do íon  $[\text{HVO}_4]^{2-}$  para as seguintes espécies  $[\text{HV}_2\text{O}_7]^{3-}$  e  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ , denotadas como  $V_2$ , essas três espécies coexistem em equilíbrio<sup>54,57,58</sup>, na região de pH 7-8, o anion  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  polimeriza para formar a espécie trímera,  $V_3$ ,  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$  e/ou a espécie tetrâmera,  $V_4$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ <sup>57,58</sup>. A presença do trímero cíclico,  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ , também foi proposta com base em dados do espectro de Raman<sup>50</sup>.

O tetrâmero,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ , possui a fórmula hidratada,  $[\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}]^{4-}$ , e é um ácido fraco que ioniza novamente para formar pequenas quantidades de  $[\text{V}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ <sup>54,55,59</sup>. A formação do  $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$  e do  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  em concentrações mais altas sobrepõem-se com o equilíbrio entre o  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  e o  $[\text{HVO}_4]^{2-}$ . Resultados potenciométricos também sugerem

a presença de pequenas quantidades de hexavanadatos  $[H_5V_6O_{19}]^{3-}$ ;  $V_6$  em forças iônicas mais altas<sup>56</sup>.

Em soluções mais concentradas, acima de  $10^{-3}$  M, e com pH numa faixa entre 2-6, as espécies decanucleares  $[H_nV_{10}O_{28}]^{(n-6)}$ , onde n varia de 0 á 3, geralmente abreviada como  $V_{10}$ , são formadas<sup>54,55,59,60,61</sup>. O decavanadato está presente principalmente como  $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ , em pH abaixo de 3, como  $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$  no pH em torno de 5 e possivelmente como  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  em pH superior a 7<sup>61</sup>. O tridecavanadato,  $[H_{12}V_{13}O_{40}]^{3-}$ , uma espécie com tempo de vida relativamente curto formada somente em soluções muito ácidas e com concentração total de vanádio alta, também foi proposta<sup>62</sup>.

Rossotti e Rossotti<sup>61</sup> verificaram, através dos métodos potenciométrico e espectrofotométrico, que vanádio(V) em soluções fortemente ácidas, pH entre 0,5 e 1,3, o íon  $VO_2^+$  é a única espécie existente. Através de dados de RMN de  $^{51}V$ , a presença do íon  $VO_2^+$  em meio extremamente ácido, foi posteriormente confirmada por outros autores<sup>54,55,63</sup>.

Os equilíbrios entre as espécies de vanadatos são geralmente rápidos. Em soluções contendo monovanadatos ( $V_1$ ), divanadatos ( $V_2$ ), tetravanadatos ( $V_4$ ) e pentavandato ( $V_5$ ), todos esses oxovanadatos interconvertem numa escala de tempo de milissegundos. A única exceção são os decavanadatos; o equilíbrio entre esses oxovanadatos ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_4$  e  $V_5$ ) e os decavanadatos é lento; a formação dos decavanadatos é rápida, mas uma vez formados decaem lentamente na faixa de pH > 6,3; onde são termodinamicamente instáveis, essa decomposição pode levar horas ou dias para ocorrer<sup>64</sup>, sendo lenta o suficiente para permitir o estudo de seus efeitos não somente *in vitro*, mas também *in vivo*<sup>65,66</sup>.

### 1.2.3. Bioquímica do Vanádio

O vanádio desempenha papéis importantes no sistema biológico. O átomo de vanádio é um componente essencial de algumas enzimas, fazendo parte de seu sítio ativo, como por exemplo, a vanádio nitrogenase, usada por alguns microorganismos fixadores de nitrogênio<sup>42</sup>. O vanadato é um bom inibidor da atividade da ATPase e da fosfatase, sendo importante na regulação enzimática da fosforilação<sup>67</sup>, e de vários outros tipos de enzimas, como certas liases<sup>68</sup>, sintases<sup>69</sup>, hidrolases<sup>70</sup>, reductases<sup>71</sup> e peroxidases<sup>72</sup>. A habilidade do vanadato de inibir enzimas é ligada às suas propriedades físicas e químicas. O vanádio também está associado como cofator em certas enzimas haloperoxidases de algumas algas marinhas e líquens terrestres que utilizam esta enzima para a síntese de compostos orgânicos halogenados<sup>73,74</sup>.

Vanadatos ainda podem ativar numerosas enzimas direta ou indiretamente<sup>75</sup>. A especiação química do V(IV) e V(V) tem atraído a atenção dos pesquisadores, nos últimos anos, devido ao seu potencial de aplicação no controle do diabetes<sup>44,76</sup>.

### 1.2.3.1. Química de Redox do Vanádio em Meio Fisiológico

Em vivo, devido às restrições das condições fisiológicas padrão (pH 3-7, solução aquosa aeróbia, temperatura ambiente), os estados de oxidação +4 e +5 prevalecem, em espécies como o vanadato, uma mistura de  $\text{HVO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , que possui estrutura semelhante ao fosfato e o vanadilo  $\text{VO}^{2+}$ , cuja estrutura assemelha-se ao  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>44</sup>. Esses dois estados de oxidação co-existem em equilíbrio e são regulados pela tensão do oxigênio, acidez e presença de agentes redutores como, por exemplo, ascorbato, glutatona e catecolaminas<sup>45, 77</sup>. O potencial de redox no pH = 7 para a reação:  $\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  equivale a -0,341V; o potencial de redox para o par  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  é 1,24V e para o par  $\text{NADH}/\text{NAD}^+$  é -0,32 eV; demonstrando ser fácil a interconversão entre o  $\text{V}^{\text{V}}$  e o  $\text{V}^{\text{IV}}$  em condições fisiológicas<sup>40,42,77</sup>. O estado de oxidação do vanádio in vitro e em vivo é relacionado com a multiplicidade de seus efeitos fisiológicos<sup>78</sup>.

A relevância biológica do vanádio é particularmente atribuída ao fato do vanadato  $[\text{VO}_4]^{3-}$  ser um análogo estrutural e eletrônico do íon fosfato  $[\text{PO}_4]^{3-}$ <sup>40,60,79</sup>. A geometria tetraédrica identificada para o ânion  $[\text{VO}_4]^{3-}$  por RMN de  $^{51}\text{V}$ , é similar ao  $[\text{PO}_4]^{3-}$  em seu estado padrão. A espécie monomérica do vanadato,  $[\text{VO}_4]^{3-}$ , pode formar uma estrutura bipiramidal trigonal, com uma molécula de água coordenada ao átomo de vanádio, idêntica à estrutura proposta como intermediária na hidrólise de grupos fosfato  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e na transferência de grupos fosforilo  $[\text{PO}_3]^-$ <sup>41</sup>. Então a analogia estende-se ao estado padrão e ao estado de transição do fosfato, portanto o vanadato é um potente inibidor para uma variedade de enzimas, incluindo algumas ribonucleases, mutases e fosfatase<sup>60,67</sup>.

Apesar de existir muitas similaridades entre vanadatos e fosfatos em suas ação química e biológica, há também diferenças notáveis. Em pH neutro em baixas concentrações, o monovanadato,  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ , que contém uma carga negativa, o fosfato,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ , contém duas; o vanadato tende a oligomerizar em concentrações acima de 0,1mM e é facilmente reduzido em condições fisiológicas, o fosfato não.

A ação fisiológica do vanadato não é restrita à forma monomérica, as espécies condensadas, com diferentes estados de protonação e conformação, podem também estar presentes na faixa de pH fisiológico em locais com concentrações maiores de vanádio. Estas incluem a forma dímera  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ , tetrâmera  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ , e até mesmo

espécies decaméricas,  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , as quais podem estimular ou inibir a atividade de muitas enzimas<sup>77</sup>.

Foi demonstrado que a forma dímera do vanadato,  $[V_2O_7]^{4-}$ , atua como um inibidor competitivo razoavelmente bom para o NADPH e fraco para o NAD com a enzima glicose-6-fosfato desidrogenase<sup>73,80</sup>. O divanadato também inibe competitivamente a frutose-1,6-bifosfato aldolase<sup>67</sup> e atua como inibidor não competitivo do glicerol-3-fosfato desidrogenase<sup>67</sup>. A espécie tetrâmera do vanadato  $[V_4O_{12}]^{4-}$ , é um inibidor da enzima 6-fosfogluconato desidrogenase<sup>73</sup>.

Estudos indicam que o decavanadato  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , é um bom inibidor não competitivo para a hexocinase e a fosfofrutocinase<sup>67</sup>. Este polivanadato inibe a quinase dependente de AMPc de forma não competitiva em relação ao ATP e de forma competitiva em relação ao substrato<sup>67</sup>. Na maior parte dos casos conhecidos o decavanadato liga-se em locais de ligação específicos de polifosfatos em enzimas ou receptores, quer no domínio do substrato, quer num local alostérico<sup>67</sup>.

#### 1.2.4. Vanádio e Diabetes Mellitus

- *Mecanismo de ação* insulino mimético

O mecanismo de ação dos compostos de vanádio ainda não foi completamente elucidado. Um mecanismo proposto para a ação do vanádio in vitro, é que o vanadato se comporta como um análogo do fosfato, estimulando a fosforilação da tirosina, em virtude da sua ação inibitória nas proteínas tirosina fosfatase PTPs<sup>81</sup>. Esta hipótese é explicada pelo fato do vanádio atuar como competidor do grupo fosfato impedindo assim, a reação enzimática.

Certamente os compostos de vanádio podem atuar em várias fases do mecanismo de sinalização da insulina, o que aumenta a possibilidade deste elemento ser apto a influenciar o metabolismo da glicose.

Entre outros, o vanadato pode estimular: a ativação do receptor de insulina (IRE)<sup>9</sup>, proteínas envolvidas na sinalização pós receptor de insulina e IRS (insulin receptor substrate)<sup>82,83</sup>; a Proteína-quinases ativadas por mitógenos MAP-Kinase (*Mitogen Activated Protein Kinases*), a qual desempenha um papel central na transdução do sinal da insulina<sup>84,85</sup>; as proteínas citosólicas<sup>44</sup> e as ribossomal S6 kinases (p70s6k e p90rsk), relacionadas com a síntese de glicogênio e de proteína, que são ativadas na presença do vanadato por via independente do receptor da insulina, provavelmente, por inibição de PTPs específicas que são necessárias para a ativação da via ras-raf-MAPK<sup>85</sup>.

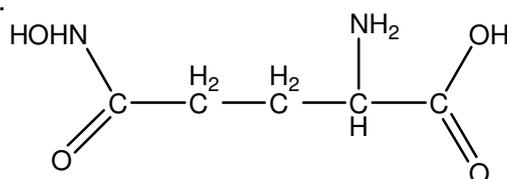
A ação do vanádio ainda pode ser atribuída à inibição de muitas outras enzimas que participam do metabolismo da glicose e de gorduras, tais como as enzimas da glucogenólise: fosfoenol piruvato carboxinase e a glicose-6-fosfato no fígado e nos rins assim como a lipólise da gordura. Nas células, o vanádio ativa vários elementos-chaves na transdução da insulina que mediam a sua ação<sup>44</sup>.

Compostos capazes de elevar a eficácia insulino-mimética do vanádio sem, entretanto, aumentar a sua toxicidade são de grande interesse potencial para o futuro tratamento do diabetes em humanos<sup>86,44</sup>.

Vários compostos de vanádio quelados organicamente são mais potentes do que os sais livres em relação aos efeitos insulino-miméticos *in vitro* e *in vivo*<sup>44,45,76,87</sup>. Estes compostos organicamente quelados possuem a propriedade de aumentar a permeabilidade nos tecidos por difusão passiva, com um correspondente aumento na eficiência insulino-mimética e, entretanto, pouco se sabe acerca das propriedades redox dos complexos de vanádio em função da atividade fisiológica<sup>44</sup>. Os ácidos aminodroxâmicos são apropriados para coordenar-se ao vanádio produzindo esses efeitos.

Schechter e co-autores<sup>44</sup>, em sua revisão sobre a ação insulino-mimética do vanádio, afirma que o complexo de  $VO_2^+$  com o ácido monidroxâmato L-glutâmico (GLU-HDX) (Figura 1-11) é o mais eficiente na ativação do metabolismo da glicose.

Goldwasser et al.<sup>86</sup> estabeleceram três critérios para um quelante/ $VO_2^+$  ser eficiente em relação à ação insulino-mimética: 1) Apresentarem constantes de formação entre  $1,3$  a  $1,9 \times 10^2 M^{-1}$  na faixa de pH 7,2; 2) Apresentarem afinidades semelhantes para V(V) e V(IV). 3) Formarem complexos com V(IV) que absorvem na região do ultravioleta intensamente em pH 3,0. A falta de qualquer um destes critérios impede que o ligante interaja com o vanádio de forma a ativar o metabolismo da glicose. Goldwasser et al.<sup>86</sup> ainda afirmam que estudos estão sendo realizados para se determinar a estrutura geométrica e eletrônica destes complexos. O problema da especiação química, neste caso, torna-se evidente, tendo-se em vista que a espécie química predominante na faixa de pH biológico é a responsável pela ativação do metabolismo da glicose.



**Figura 1-11:** Estrutura do ácido L-glutâmico monidroxâmico

Haratake et al.<sup>88</sup>, sintetizaram complexos de vanádio nos estados de oxidação IV e

V com os ácidos benzoidroxâmico e p-toluilidroxâmico. E em seguida avaliaram a atividade desses compostos em relação à biodistribuição do vanádio em ratos STZ<sup>i</sup>. Os complexos de V(V) foram mais efetivos em abaixar os níveis de glicose quando comparados com os correspondentes complexos formados com o vanadilo. Ambos os complexos de vanadato e vanadilo são mais efetivos que os correspondentes compostos inorgânicos de vanádio. Os complexos de vanadilo e vanadato resultam quase na mesma distribuição orgânica de vanádio, diferente dos compostos inorgânicos. Consequentemente, as diferenças observadas na atividade insulino mimética entre os complexos podem refletir a potência dos dois compostos no estado de oxidação IV e V, na região subcelular.

Os complexos originados pelo vanádio em seus estados de oxidação IV e V têm sido caracterizados por diferentes metodologias como titulação potenciométrica, infravermelho, RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>51</sup>V), cristalografia de Raio X, métodos computacionais e outras<sup>38, 49, 89, 90</sup>. Estes complexos podem ser utilizados como modelos de interação entre o vanádio e as macromoléculas<sup>91</sup>.

### 1.3. Objetivos

Informações a respeito da proporção metal ligante das espécies formadas nos sistemas V(V)-ácido β-alaninoidroxâmico, V(V)-ácido glicinoidroxâmico e V(V)-ácido α-alaninoidroxâmico e sobre o número de coordenação do átomo de V(V) são obtidas através de experimentos de potenciometria, espectrofotometria de UV-VIS e RMN de <sup>51</sup>V. Entretanto maiores informações á respeito da natureza das ligações químicas envolvidas nesses complexos e de suas propriedades geométricas e eletrônicas são difíceis de serem determinadas experimentalmente, devido à complexibilidade dos sistemas em estudo. A química teórica, através da teoria do funcional de densidade (DFT), vem auxiliar-nos nesse trabalho, ajudando-nos a esclarecer diversas questões a respeito da termodinâmica, geometria e estrutura eletrônica das espécies presentes nos três sistemas em estudo.

Este trabalho tem como objetivo investigar a interação entre o íon [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e os ânions β-alaninoidroxamato α-alaninoidroxâmico e glicinoidroxâmico (L<sup>-</sup>) em meio aquoso, através do Método da Teoria do Funcional de Densidade, DFT. As geometrias das diferentes espécies formadas nos três sistemas foram otimizadas e a energia relativa dos diferentes tautômeros estimada. Propriedades geométricas, termodinâmicas e eletrônicas das espécies foram estimadas. As constantes de formação e o pKa das espécies foram estimados e comparados com os dados

---

<sup>i</sup> Ratos tratados com estreptozotocina (STZ), um antibiótico que destrói as células β-pancreáticas tornando os ratos diabéticos do tipo I.

experimentais disponíveis.

Os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  foram estimados e comparados com aqueles obtidos experimentalmente. Para o sistema V(V)- $\beta$ -ala os espectros eletrônicos foram estudados por meio da teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT).

#### 1.4. Referências Bibliográficas

1. D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H. P. Van Leeuwen, R. Łobinski, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1453, (2000). IUPAC.
2. E. C. O'Brien, E. Farkas, M. J. Gil, D. Fitzgerald, A. Castineras, K. B. Nolan, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79, 47, (2000).
3. M. J. Miller, *Chemical Reviews*, 89, 1563, (1989).
4. J. J.-W. Duan, L. Chen, Z. Lu, B. Jiang, N. Asakawa, J. E. Sheppeck II, R.-Q. Liu, M. B. Covington, W. Pitts, S.-H. Kim, C. P. Decicco, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 266, (2007).
5. X.-T. Chen, B. Ghavimi, R. L. Corbett, C.-B. Xue, R.-Q. Liu, M. B. Covington, M. Qian, K. G. Vaddi, D. D. Christ, K. D. Hartman, M. D. Ribadeneira, J. M. Trzaskos, R. C. Newton, C. P. Decicco e J. J.-W. Duan, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 1865, (2007).
6. S.-K. Anandan, J. S. Ward, R. D. Brokx, T. Denny, M. R. Bray, D. V. Patel e Xiao-Yi Xiao, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 5995, (2007).
7. E. M. F. Muri, M. J. Nieto, R. D. Sindelar, and J. S. Williamson, *Current Medicinal Chemistry*, 9, 1631, (2002).
8. D. T. Puerta and S. M. Cohen, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 4, 1551, (2004).
9. J.M. Clements, R.P. Beckett, A. Brown, G. Catlin, M. Label, S. Palan, W. Thomas, M. Whittaker, S. Wood, S. Salama, P.J. Baker, H.F. Rodgers, V. Barynin, D.W. Rice, M.G. Hunter, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 45, p. 563, (2001).
10. G. Soybir, F. Koksoy, F. Ekiz, O. Yalcin, K. Fincan, G. Haklar, M. Yuksel, *Pancreas*, 19, 143, (1999).
11. C.R. Raetz, *Journal of Biological Chemistry*, 275, 11002, (2000).
12. J. E. Jackman, C. A. Fierke, L. N. Tumey, M. Pirrung, T. Uchiyama, S. H. Tahir, O. Hindsgaul e C. R. H. Raetz, *Journal of Biological Chemistry*, 275, 11002, (2000).
13. R. Codd, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1387, (2008).
14. J.S. Skotnicki, M.J. DiGrandi, J.I. Levin, *Current Opinion in Drug Discovery & Development*, 6, 742, (2003).
15. S. R. Vippagunta, A. Dorn, A. Bubendorf, R. G. Ridley e J. L. Vennerstrom, *Biochemistry Pharmacology*, 58, 817, (1999).
16. J. J. -W. Duan, Z. Lu, C.-B. Xue, X. He, J. L. Seng, J. J. Roderick, Z. R. Wasserman, R.-Q. Liu, M. B. Covington, R. L. Magolda, R. C. Newton, J. M. Trzaskos, C. P. Decicco, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13, 2035, (2003).
17. J. L. Gilmore, B. W. King, C. Harris, T. Maduskuie, S. E. Mercer, R.-Q. Liu, M. B. Covington, M. Qian, M. D. Ribadeneria, K. Vaddi, J. M. Trzaskos, R. C. Newton, C. P. Decicco, J. J.-W. Duan, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, 2699, (2006).
18. E. A. Kitas, G. Galley, R. Jakob-Roetne, A. Flohr, W. Wostl, H. Mauser, A. M. Alker, C. Czech, L. Ozmen, P. David-Pierson, D. Reinhardt, H. Jacobsen, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 304, (2008).
19. K. Nagarajan, S. Rajappa, P. Rajagopalan, P. K. Talwalkar, *Indian Journal of Chemistry*, 30B, 222, (1991).
20. D. Fournand, J.-L. Pirat, F. Bigey, A. Arnaud, P. Galzy, *Analytica Chimica Acta*, 353, 359, (1997).
21. J. Szymanowski, M. Wisniewski, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 40, 3, 1996.
22. D. Bátka, E. Farkas, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 27, (2006).
23. A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*. Plenum Press, New York, 1996.
24. E. Lipczynska-kochany, *Chemical Reviews*, 91, 477, (1991).

25. **D. M. Stinchcomb, J. Pranata**, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 370, p. 25, (1996).
26. **B. Kurzak, H. Kozlowski, E. Farkas**, *Coordination Chemistry Reviews*, 114, 169, (1992).
27. **A. Dessì, G. Micera, D. Sanna e L. S. Erre**, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 48, 279, (1992).
28. **R. Kakkar, R. Grover, P. Gahlot**, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 767,175, (2006).
29. **R. Kakkar, R. Grover, P. Gahlot**, *Polyhedron*, 25, 759, (2006).
30. **D.C. Edwards, S.C.B. Myneni**, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 10249, (2005).
31. **R. Kakkar, R. Grover, P. Chadha**, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 1, 2200, (2003).
32. **L. J. Yamin, C. A. Ponce, M. R. Estrada, F. T. Vert**, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 360,109, (1996).
33. **E. Lipczyńska-Kochany e H. Iwamura**. *Journal of Organic Chemistry*, 47, 5277, (1982).
34. **E. Farkas, J. Szoke, T. Kiss, H. Kozlowski, W. Bal**, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2247 (1989).
35. **E. Farkas, T. Kiss, B. Kurzak**, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 1255, (1990).
36. **E. B. Paniago, S. Carvalho**, *Inorganica Chimica Acta*, 92, 253, (1984).
37. **C. O. B. Miranda-Pinto, E. B. Paniago, S. Carvalho, M. Tabak, Y. P. Mascarenhas**, *Inorganica Chimica Acta*, 137,145, (1987).
38. **H. A. Duarte, S. Carvalho, E. B. Paniago e Wagner B. de Almeida**, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 71, (1998).
39. **N. N. Greenwood, A. Earnshaw**, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Cap 22, 1997.
40. **D. Rehder**, *Coordination Chemistry Reviews*, 182, 297, (1999).
41. **D. N. Chasteen**, *Structure and Bonding*. Verlag Berlin Heidelberg, 53, 105, (1983).
42. **D. Rehder**, *Vanadium and Its Role in Life; Metal Ions in Biological Systems*, (H. Sigel, A. Sigel Eds.) M. Dekker Inc., New York, V. 31, cap. 1, 1995.
43. **J. Nriagu**, *History, occurrence and uses of vanadium; Vanadium in the Environment*. Part 1: Chemistry and Biochemistry” (J. Nriagu), John Wiley & Sons, 1998.
44. **Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel**, *Coordination Chemistry Reviews*, 237, 3, (2003).
45. **K. H. Thompson, C. Orvig**, *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 1033, (2001).
46. **T. K. Si, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, M. G.B. Drew, R. Bhattacharyya**, *Polyhedron*, 27, 2233, (2008).
47. **J. H. Bell, K. Curley, R. F. Pratt**, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 274, 732, (2000).
48. **J. H. Bell, R. F. Pratt**, *Biochemistry*, 41, 4329, (2002).
49. **D. C. Crans**, *Pure and Applied Chemistry*, 77,1497, (2005).
50. **A. Amado, M. Aureliano, P. Ribeiro-Claro, J. Teixeira-Dias**, *Journal of Raman spectroscopy*, 24, 669, (1993).
51. **D. L. Kepert**, *Isopolyanions and heteropolyanions; Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, vol 4. cap. 3, 1973.
52. **J. J.Cruywagen, J. B. B. Heyns**, *Talanta*, 37, 741,(1990).
53. **J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, A. N. Westra**, *Inorganic Chemistry* 35,1556, (1996).
54. **L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri**, *Chemica Scripta*, 22, 254, (1983).
55. **L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman**, *Chemica Scripta*, 25, 309, (1985).
56. **L. Pettersson, B. Hedman, A. M. Nenner, I. Andersson**, *Acta Chemica Scandinavica*, A 39, 499, (1985).
57. **N. Ingri, F. Brito**, *Acta Chemica Scandinavica*,13,1971, (1959).
58. **F. Brito, N. Ingri, L. G. Sillén**, *Acta Chemica Scandinavica*,18, 1557, (1964).
59. **K. Elvingson, G. A. Baró, L. Pettersson**, *Inorganic Chemistry*, 35, 3388, (1996).
60. **D. C. Crans**, *Comments on Inorganic Chemistry*, 16, 1, (1994).
61. **F. J. C. Rossotti, H. Rossotti**, *Acta Chemica Scandinavica*,10, 957, (1956).
62. **L. Pettersson, I. Andersson, O. W. Howarth**, *Inorganic Chemistry*, 31, 4032, (1992).
63. **O. W. Howarth, R. E. Richards**, *Journal of the Chemical Society*, 864, (1965).
64. **D. C. Crans, C. D. Rithner, L. A. Theisen**, *Journal of the American Chemical Society*, 112 , 2901, (1990).
65. **M. Aureliano, V. M. C. Madeira**, *Biochemical and Biophysical Research Communication*, 205, 161, (1994).

66. **S. S. Soares, M. Aureliano, N. Joaquim, J. M. Coucelo**, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 94, 285, (2003).
67. **P. J. Stankiewicz, A. S. Tracey, D. C. Crans**, *Vanadium and Its Role in Life; Metal Ions in Biological Systems*, (H. Sigel, A. Sigel Eds.) M. Dekker Inc., New York, V. 31, cap. 9, p. 287-323, 1995.
68. **J. Krivanek, L. Novakova**, *FEBS Letters*, 282, 32, (1991).
69. **J. Krivanek, L. Novakova**, *FEBS Letters*, 254, 121, (1989).
70. **H. P. G. Swarts, M. Moes, F. M. A. H. Schuurmans Stekhoven, J. J. H. H. De Pont**, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1107, 143, (1992).
71. **A. S. Menon, M. Rau, T. Ramasarma, F. L. Crane**, *FEBS Letters*, 114, 139, (1980).
72. **M. A. Serra, A. Pintar, L. Casella, E. Sabbione**, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 46, 161, (1992).
73. **D. C. Crans, E. M. Willging, S. R. Butler**, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 427, (1990).
74. **D. C. Crans**, *Comments on Inorganic Chemistry*, 16, 35, (1994).
75. **P. J. Stankiewicz, A. S. Tracey**, *Vanadium and Its Role in Life; Metal Ions in Biological Systems*, (H. Sigel, A. Sigel Eds.) M. Dekker Inc., New York, V. 31, cap. 8, p. 249-285, 1995.
76. **N. FARRELL**, *Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*; Virginia Commonwealth University, Richmond, VA, USA.
77. **D. Rehder**, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 604, (2003).
78. **T. Jakusch, W. Jin, L. Yang, T. Kiss e D. C. Crans**, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 95, 1, (2003).
79. **W. Plass**, *Angewandte Chemie*, 38, 909, (1999).
80. **D. Crans, S. M. Schelble**, *Biochemistry*, 29, 6698, (1990).
81. **C. Orvig, K. H. Thompson, M. Battell, J. H. McNeill**, *Metal Ions in Biological Systems*, (H. Sigel, A. Sigel Eds.) M. Dekker Inc., New York, V. 31, cap. 17, p. 575-593, 1995.
82. **E. Tsiani, I. G. Fantus**, *Trends in Endocrinology and Metabolism*, 8, 51, (1997).
83. **S. M. Brichard, J. C. Henquin**, *Trends in Pharmacological Sciences*, 16, 265, (1995).
84. **Y. Hei, X. Chen, S. L. Pelech, J. Diamond, J. H. McNeill**, *Diabetes*, 44, 1147, (1995).
85. **S. K. Pandey, J. Chiasson, A. K. Srivastava**, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 153, 69, (1995).
86. **I. Goldwaser, S. Qian, E. Gershonov, M. Fridkin, Y. Shechter**, *Molecular Pharmacology*, 58, 738, (2000).
87. **I. Goldwaser, J. Li, E. Gershonov, M. Armoni, E. Karnieli, M. Fridkin e Y. Shechter**, *Journal of Biological Chemistry*, 274, 26617, (1999).
88. **M. Haratake, M. Fukunaga, M. Ono, M. Nakayama**, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 10, 250, (2005).
89. **R. T. Yamaki, E. B. Paniago, S. Carvalho, O. W. Howarth e W. Kam**, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 97, 4817, (1997).
90. **R. T. Yamaki, E. B. Paniago, S. Carvalho, I. S. Lula**, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 99, 4407, (1999).
91. **D. C. Crans, H. Holst, A. D. Keramidas, D. Rehder**. *Inorganic Chemistry*, 34, 2524, (1995).

# **CAPÍTULO II**

## **Fundamentos Teóricos**

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Introdução<sup>1,2</sup>

A química computacional pode simular estruturas e reações químicas baseando-se totalmente ou, em parte, nos fundamentos da física quântica. Auxiliando os químicos na compreensão e na previsão do comportamento de propriedades moleculares. Cálculos computacionais podem fornecer algumas informações sobre uma molécula tais como:

- A superfície de energia potencial, permitindo caracterizar as estruturas geométricas de reagentes, produtos, intermediários e de estados de transição.
- Obter estimativas de propriedades termodinâmicas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Análise vibracional (na aproximação harmônica) permite caracterizar os pontos estacionários e obter dados sobre espectroscopia IR e RAMAN, além de permitir calcular dados termodinâmicos e energia do ponto-zero.

Nesta dissertação vamos restringir a química quântica à resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 2.1), obtendo-se então a energia e as outras propriedades relacionadas com uma molécula.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

sendo  $H$  o Hamiltoniano não relativístico,  $E$  a energia total e  $\psi$  a função de onda que depende das coordenadas cartesianas e de spin dos elétrons.

Contudo, para sistemas multieletrônicos, esta equação não pode ser resolvida de maneira exata, portanto, aproximações matemáticas distintas são empregadas para viabilizar o cálculo.

As técnicas *ab initio* tradicionais buscam resolver a equação de Schrödinger para obter uma estimativa da função de onda,  $\psi$ , antissimétrica. A partir da função de onda,  $\psi$ , é possível obter todas as informações físicas observáveis de um determinado sistema em estudo. Uma desvantagem destes métodos é que o custo computacional para realizar os cálculos é muito alto, pois geralmente requerem um grande tempo de CPU, de quantidade de memória e de espaço em disco.

Uma das limitações dos cálculos HF é não incluir a correlação eletrônica, fenômeno que considera a correlação entre os elétrons de um sistema de spin contrário, levando em conta somente o efeito médio da repulsão eletrônica e do termo de troca (relacionado a correlação dos elétrons de mesmo spin). Os métodos que incluem a correlação eletrônica levam em consideração as interações instantâneas

entre os pares de elétrons com spins opostos. Conseqüentemente, a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica é uma das vantagens da DFT, tendo em vista que as implementações atuais incluem, de maneira efetiva, esses efeitos, e os resultados são comparáveis ao cálculo através do método MP2 para várias propriedades, particularmente, estrutura molecular e freqüências vibracionais.

## 2.2. Teoria do Funcional de Densidade<sup>3,4,5</sup>

A idéia básica da Teoria do funcional de densidade (DFT) (*Density Functional Theory*) consiste em expressar a energia e as propriedades das moléculas de um sistema de N elétrons em termos da densidade eletrônica  $\rho$ . Ou seja, DFT não é fundamentada na função de onda, mas na função de densidade eletrônica designada por  $\rho(x, y, z)$ , que é a probabilidade por unidade de volume; ou seja, a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em um elemento de volume  $dv$  centrado em ponto de coordenadas  $x, y$  e  $z$ , isto é,  $\rho(x, y, z)dv$ .

As funções de onda,  $\psi$ , possuem formas muito complexas, e dependem das  $4N$  coordenadas, três espaciais e uma variável de spin para cada um dos N elétrons. Enquanto que a densidade eletrônica depende somente de 3 variáveis sendo muito mais simples do que a função de onda. Diferentemente da função de onda  $\psi$ , a densidade eletrônica pode ser observada e medida experimentalmente usando a difração de raios-x, ou seja, a densidade eletrônica é um observável físico. A complexidade da função de onda aumenta com o aumento do número de elétrons, enquanto que a densidade eletrônica permanece como sendo uma função de três variáveis.

A grande vantagem da DFT em relação aos métodos *ab initio* padrões está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. O esforço computacional aumenta por um termo de  $n^3$  na DFT, sendo  $n$  o número de funções de base, e em  $n^4$  para o método Hartree-Fock e  $n^5$  para o método de perturbação de ordem  $2n$ <sup>7</sup>.

O uso da densidade eletrônica como variável básica para a descrição de um sistema eletrônico teve início com Drude e a sua teoria sobre os metais, no começo do século XX<sup>8a,b</sup>. Drude aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerado como um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Da mesma forma que na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon eram desprezadas. Mais tarde, na década de vinte do século XX, o modelo do gás de elétrons de Fermi-Dirac<sup>9a,b</sup> proporcionou uma sensível melhora em relação ao modelo de Drude.

### 2.2.1. Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT está baseada nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn<sup>10</sup> publicados em 1964, onde se demonstra a existência de um funcional da densidade eletrônica que determina, de forma única, exatamente a energia do estado fundamental<sup>11</sup>. O primeiro teorema afirma que o potencial externo,  $V_{\text{ext}}(r)$ , sentido pelos elétrons é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de muitos elétrons,  $\rho(r)$ , equação 2.2:

$$E = E_0[\rho] \quad (2.2)$$

$E_0$  se refere ao funcional de energia total com relação ao potencial externo  $v(r)$ .

Se a densidade eletrônica determina também o número de elétrons, segue que a densidade define o sistema eletrônico (número de elétrons e o potencial externo), conseqüentemente, determina também a função de onda. Portanto, todas as propriedades do sistema em seu estado fundamental são definidos. Conseqüentemente a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica exata do estado fundamental, podendo ser descrita como a soma das seguintes contribuições:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.3)$$

Onde  $T[\rho]$  corresponde ao funcional da energia cinética,  $V_{\text{Ne}}[\rho]$  ao funcional do potencial de atração núcleo-elétron (potencial externo),  $V_{\text{ee}}[\rho]$  é o funcional do potencial de repulsão elétron-elétron e  $\rho$  denota a densidade real no estado fundamental.

Separando o funcional externo  $V_{\text{Ne}}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr$ , que depende do sistema, um funcional universal a todos os sistemas eletrônicos,  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , chamado de funcional de Hohenberg-Kohn, é obtido. Este funcional contém o operador de energia cinética e o operador da repulsão de Coulomb e os termos de troca e correlação elétron-elétron podendo ser escrito como:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

As formas analíticas para os funcionais da energia cinética e para parte não clássica do potencial de interação eletrônica são desconhecidas. Sendo o termo eletrônico separado em dois termos como descrito abaixo:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] \text{ (termo clássico Coulombiano)} + E_{\text{XC}} \text{ (termo não clássico)}$$

A parte clássica de Coulomb para o potencial de interação eletrônica fornece a única informação que se pode ter a respeito desse potencial eletrônico:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.5)$$

O termo  $V_{XC}$  contém as contribuições não clássicas para a interação elétron-elétron, tais como os termos de troca e correlação.

O funcional de Hohenberg e Kohn pode ser reescrito como:

$$E_{HK}[\rho] = J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.6)$$

Logo, de acordo com os teoremas de Hohenberg-Kohn a energia é descrita de acordo com o seguinte funcional:

$$E_V[\rho] = E_{HK}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn alega que considerando todos as possíveis densidades eletrônicas, a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  atinge o seu valor mínimo para a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  exata, ou seja, para  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental verdadeiro. Portanto, o princípio variacional pode ser descrito como segue:

$$E_0 \leq E_0[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{Ne}[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.8)$$

Em que  $\tilde{\rho}$  é uma densidade eletrônica aproximada.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn só garantem que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, mas não podem determinar a forma explícita de sua dependência com respeito à densidade.

### 2.2.2. Aproximação da Busca Restrita de Levy

Na DFT busca-se um funcional da densidade e as propriedades eletrônicas que podem ser calculadas a partir dela. A energia do estado fundamental pode ser encontrada pela minimização do operador hamiltoniano sobre todas as funções de onda de  $N$  elétrons anti-simétricas normalizadas, assim a função de onda do estado fundamental.

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

A minimização da equação acima é realizada em dois passos: Primeiro procura-se em todo subconjunto de funções de onda  $\psi^X$ , as que produzem uma densidade particular  $\rho_x$ , sob a restrição de que a densidade integrada reproduza corretamente o número de elétrons; o resultado dessa busca é a função de onda  $\psi^X_{min}$ , que produz a menor energia para a densidade eletrônica dada  $\rho_x$ .

O segundo passo é estender a busca por todas as densidades, até se identificar, entre todas as densidades, a densidade para a qual a função de onda caracterizada no primeiro passo produza a menor de todas as energias. Esse procedimento ficou conhecido como aproximação da busca restrita (*constrained search*) proposta por Levy, que pode ser escrita como:

$$E_0 = \underset{\rho \rightarrow N}{\text{mim}} \left( \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{mim}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}} d\vec{r} \right) \quad (2.10)$$

Esta abordagem permite retirar uma das limitações do teorema de HK, ou seja, a de que os teoremas são válidos apenas para sistemas não-degenerados.

Foi explorado o fato de todas as funções de onda que produzem a mesma densidade eletrônica  $\rho$ , estarem sujeitas ao mesmo potencial externo  $V_{\text{Ne}}$ . Então se define o funcional universal:

$$F[\rho] = \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{mim}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

Que resulta em:

$$E_0 = \underset{\rho \rightarrow N}{\text{mim}} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}} d\vec{r} \right) \quad (2.12)$$

Onde  $V_{\text{Ne}}$  é mantido fixo durante toda a minimização e a densidade encontrada é então a densidade do estado fundamental.

Portanto, dada uma densidade qualquer, o funcional HF produzirá a correspondente energia, que sob condições de minimização reproduz a densidade e a energia do estado fundamental.

### 2.2.3. O Método de Kohn e Sham

A grande dificuldade no tratamento de problemas de muitos elétrons é a determinação do funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , uma vez que obter uma expressão para a energia cinética em termos da densidade eletrônica é um problema complexo. Em 1965, uma boa aproximação para este funcional universal foi introduzida por W. Kohn e L. J. Sham<sup>11</sup> que usaram como referência um sistema de partículas independentes, ou seja, que não interagem, com densidade eletrônica,  $\rho_s$ , assumidamente igual ao sistema real de partículas que interagem.

Segundo Kohn e Sham o funcional para a parte cinética  $T[\rho]$  pode ser separado em dois termos um que pode ser calculado exatamente, e outro constituído por um pequeno termo de correção.

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.13)$$

O termo  $T_s[\rho]$  corresponde à energia cinética num modelo de elétrons que não interagem que têm a mesma densidade eletrônica de um sistema de elétrons que interagem.

O termo correspondente a energia cinética,  $T_s[\rho]$ , definido acima na equação não é a verdadeira energia cinética exata do sistema de elétrons que interagem,  $T[\rho]$ , admite-se que a energia cinética residual,  $T[\rho] - T_s[\rho]$ , seja suficientemente pequena para ser absorvida no termo de troca e correlação  $V_{\text{xc}}[\rho]$ .

Então a equação pode ser reescrita na seguinte forma segundo Kohn e Sham:

$$E_V[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{XC} + \int V_{NE}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Onde o primeiro termo corresponde à repulsão colombiana dos elétrons (termo de Hartree). O segundo, corresponde à energia cinética  $T_s[\rho]$  num modelo de elétrons que não interagem que têm a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. O terceiro denominado como potencial de troca e correlação que contém as contribuições não clássicas para a interação elétron-elétron, tais como o termo de troca que deriva da antisimetria imposta à função de onda e o termo originado pela correlação dinâmica nos movimentos individuais dos elétrons e engloba a energia cinética residual. O último termo é referente ao potencial externo.

O funcional da energia de troca e correlação  $E_{XC}$  é representado pela seguinte equação:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.15)$$

Embora não se conheça a forma explícita de  $T_s[\rho]$  como funcional da densidade eletrônica,  $\rho$ , a energia cinética pode ser facilmente calculada por meio de um procedimento auto-consistente empregando o orbital de um elétron:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.16)$$

Onde  $N$  é o número de elétrons,  $\Psi$  é a função de onda de um elétron do sistema e  $\nabla^2$  o laplaciano.

Os orbitais são autofunções do Hamiltoniano de Kohn e Sham efetivo de um elétron, no sistema fictício de elétrons que não interagem entre si:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Para este sistema existe uma função de onda exata:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N] \quad (2.18)$$

O potencial local efetivo,  $v_{eff}(\mathbf{r})$ , é definido pela seguinte forma:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V_{NE}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Onde o potencial de troca e correlação,  $v_{XC}$ , é a derivada da energia de troca e correlação,  $E_{XC}$ , em relação à densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

A densidade eletrônica é definida como abaixo:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.21)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho$ , pode ser obtida achando-se autovalores e autovetores do  $H_{KS}$ , isto é, resolvendo-se formalmente as equações de KS de um elétron:

$$H_{KS} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.22)$$

Em que  $\epsilon_i$  são as energias dos orbitais de Kohn-Sham. A energia total do sistema pode ser determinada pela expressão:

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (2.23)$$

As equações 2.21 e 2.22 são denominadas equações de Kohn e Sham. A técnica usada para resolver o problema de autovalores da equação de KS é expandir  $\psi_i$  em um conjunto apropriado de funções de base:

$$\Psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m C_{si} \phi_s \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2.24)$$

Onde  $\phi_s$  são funções de base e  $C_{si}$  são os coeficientes da expansão. Substituindo 2.24 em 2.22 e multiplicando por  $\langle \phi_r |$  pela esquerda, após manipulação algébrica, obtém-se:

$$\sum_r \sum_s C_{rj}^* C_{si} \left[ \langle \phi_r | H_{KS} | \phi_s \rangle - \epsilon_i \langle \phi_r | \phi_s \rangle \right] = 0 \quad (2.25)$$

Onde:

$$H_{KS}^{sr} = \langle \phi_r | H_{KS} | \phi_s \rangle \quad (2.26)$$

São os elementos de matrizes do operador hamiltoniano de Kohn-Sham, e

$$S_{sr} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (2.27)$$

Denominada matriz de *overlap*. Logo:

$$H_{KS} C = \epsilon S C \quad (2.28)$$

C é a matriz dos coeficientes.

O potencial efetivo,  $V_{eff}$ , depende da densidade eletrônica,  $\rho$ , do potencial de troca e correlação,  $V_{xc}$ , e da densidade eletrônica, por sua vez, depende dos orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i$ . A equação 2.22 pode ser resolvida pelo procedimento auto-consistente (SCF – *Self-Consistent Field*), onde primeiramente, para construir o hamiltoniano,  $H_{KS1}$ , é introduzida uma densidade inicial,  $\rho_0$ . Resolvendo o problema de

autovalores e autovetores, é obtido como resultado um conjunto de autofunções,  $\psi_i$ , através do qual a nova densidade,  $\rho'(r)$ , pode ser determinada. Se  $\rho_0$  for diferente de  $\rho'(r)$ , constrói-se um novo hamiltoniano,  $H_{KS,1}$ , o qual produzirá uma nova densidade,  $\rho''(r)$ , este procedimento é repetido até que,  $\rho^n(r) = \rho^{n-1}(r)$ , ou seja, que até que a densidade não mude de um ciclo para outro.

As equações de Kohn e Sham demonstram que é possível transformar um problema para calcular a função de onda antissimétrica de muitos elétrons em um problema de uma variável, ou seja, da densidade eletrônica do estado fundamental. A DFT é, em princípio, uma teoria exata, uma vez que as equações de Kohn-Sham incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação) e a solução delas equivalem, formalmente, a resolução exata do problema variacional da DFT. Entretanto na prática algumas aproximações surgem quando é preciso expressar o funcional para a energia de troca-correlação,  $E_{XC}$ , e o correspondente potencial,  $V_{XC}$ . Embora o teorema de HK garanta a existência do potencial de troca e correlação como um funcional da densidade eletrônica, a sua forma explícita não é conhecida.

#### 2.2.4. O Termo de Troca e Correlação

A forma analítica dos funcionais de troca e correlação não é conhecida. No entanto, várias aproximações para esses funcionais de troca/correlação estão disponíveis na literatura. A maior dificuldade em realizar cálculos DFT é encontrar melhores aproximações para o termo de troca e correlação. Dentro das aproximações estão: a aproximação da Densidade Local (LDA do inglês *local-density approximation*) ou um aperfeiçoamento desta, denominada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

O modelo LDA para a energia de troca e correlação está baseado no modelo do gás uniforme de elétrons<sup>12, 13</sup>. Neste modelo o funcional de troca e correlação é estimado a partir do funcional de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo de densidade,  $\rho$ . Essa aproximação é bastante simples uma vez que a densidade eletrônica, em moléculas não é homogênea. A aproximação do modelo LDA só é válida no limite de densidades que variam pouco. Para melhorar os resultados obtidos com o modelo LDA, em sistemas heterogêneos, foi proposta a Aproximação do Gradiente Generalizado, que utiliza não apenas a informação sobre a densidade local,  $\rho$ , mas também incluem informações sobre o gradiente de densidade de carga eletrônica,  $\nabla\rho$ . Que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho, \nabla\rho] d^3r \quad (2.29)$$

Os diversos métodos GGAs existentes se diferenciam na escolha da função

$f[\rho, \nabla\rho]d^3r$ .

Muitas contribuições foram acrescentadas ao LDA e ao GGA, de acordo com a crescente necessidade de precisão no cálculo de algumas grandezas. Os funcionais da energia de troca e correlação são modelados usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e frequentemente algum parâmetro empírico é introduzido.

A energia de troca e correlação pode ser dividida separando a parte que corresponde à troca e à correlação:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.30)$$

O modelo BP, também chamado de BP86, utiliza a aproximação de gradiente generalizada, proposta por Becke<sup>14</sup>, em 1988 para o funcional de troca e por Perdew<sup>15</sup>, em 1986 para o funcional de correlação (P86). Esses funcionais incorporam correções não locais, do gradiente da densidade eletrônica, nos termos locais de troca e correlação. Este funcional é resultado de aproximações de cálculos utilizando dados experimentais.

A aproximação para o funcional de correlação conhecida com o termo LYP foi desenvolvida por Lee, Yang e Parr<sup>16</sup>, que fizeram ajustes da energia de correlação com termos local e não-local. A combinação entre o funcional de troca definido por Becke<sup>14</sup> (B) e o de correlação de Lee, Yang e Parr<sup>16</sup>, o termo LYP é denominado BLYP.

Uma outra aproximação utiliza-se do termo de troca exato do método de HF misturado com a aproximação GGA. A forma como esta mistura das duas aproximações é realizada dá origem ao conjunto de funcionais chamados de funcionais híbridos. O funcional híbrido B3LYP<sup>17</sup> inclui três parâmetros empíricos no funcional BLYP: o termo de troca mistura a correção do gradiente não-local de Becke<sup>14</sup> 1988 (72%) com o termo de troca exato de Hartree Fock (20%) e o funcional local de Slater (8%). E o termo de energia de correlação contém os funcionais: local e não local de Lee-Yang-Parr<sup>16</sup>, LYP (82%) e o funcional local de Vosko-Wilk-Nusair<sup>12</sup> (VWN) (18%), equação 2-31, onde  $C_0 = 0,20$ ,  $C_x = 0,72$  e  $C_C = 0,83$ .

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_x \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.31)$$

Em 1996. J. P. Perdew com a colaboração de K. Burke e M. Ernzerhoff, chega a uma nova proposta para o GGA: o funcional Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE)<sup>18a,b</sup>, que assume premissas de aproximações matemáticas para os termos de troca e correlação, ou seja, não contém parâmetros empíricos. O funcional PBE tem sido considerado um dos mais precisos disponíveis atualmente. Vale salientar que o fato de

a DFT ser considerado um método *ab initio* ou não dependerá do funcional de troca e correlação escolhido<sup>7</sup>.

O PBE0<sup>18c</sup> é um funcional híbrido, isto é um funcional que contém uma fração do termo de troca exato de Hartree Fock, que contém os seguintes parâmetros 25% do termo de troca de Hartree Fock, 75% do termo de troca PBE e 100% da energia de correlação PBE.

$$E_{PBE}^{XC} = 0,25E_{HF}^X + 0,75E_{PBE}^X + E_{PBE}^C \quad (2.32)$$

### 2.3. Conjunto de Funções de Base<sup>2,4</sup>

Para executar o procedimento autoconsistente DFT, um ponto importante é a escolha das funções de base que representará apropriadamente os orbitais moleculares. Há dois tipos de orbitais atômicos utilizados na expansão dos Orbitais Moleculares: os orbitais tipo Slater (STO Slater-type orbitals) e os orbitais do tipo Gaussiana (GTO Gaussian-type orbitals).

Os orbitais tipo Slater<sup>19,20</sup> são compostos de funções de base centradas nos núcleos, o orbital molecular é obtido através de uma combinação linear de orbitais atômicos. Os STO possuem uma dependência radial forma de exponenciais  $\exp(-\zeta r)$ , e uma parte angular representada pelos harmônicos esféricos ( $Y(\theta, \varphi)$ ), mas, a forma matemática dessas funções dificulta realizar as integrais de forma analítica. Embora descrevam melhor a forma dos orbitais, o cálculo numérico das integrais exige um esforço computacional maior que utilizando as funções GTO para a resolução das integrais.

Nas funções tipo gaussianas, a dependência radial é com o quadrado da distância ao núcleo,  $\exp(-\zeta r^2)$ . Porém, é necessário combinar várias Gaussianas para aproximar o comportamento de um STO. Apesar do número maior de integrais, o fato delas serem resolvidas analiticamente e com o desenvolvimento de processadores vetoriais, a manipulação matricial desta abordagem acaba por ser mais rápida e tem sido a escolha na implementação da maior parte dos códigos computacionais. A implementação da DFT utilizada nesta dissertação é baseada em conjunto de funções do tipo gaussianas.

As combinações lineares destes dois tipos de orbitais são usadas como funções de base nos cálculos numéricos de sistemas moleculares. Podem ser encontrados vários tipos de padrão de funções de base, tais como Base mínima, Split Valence, Duplo-Zeta, Triplo-Zeta e também muitas modificações delas.

Um conjunto de funções de bases é caracterizado como sendo mínimo quando contém um número mínimo de funções de base requeridas para cada átomo. Cada

orbital até a camada de valência é representado por uma função de base. Por exemplo, no átomo de hidrogênio, seria uma função para o 1s, e no átomo de carbono, duas funções s um para o 1s e outra para o 2s e três funções p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ). Cada orbital atômico contém uma combinação linear de n gaussianas, STO-nG. O conjunto STO-3G, por exemplo, utiliza três gaussianas primitivas para cada função de base (3G).

Uma modificação no conjunto mínimo de funções de base leva ao conjunto de bases de Duplo-Zeta (DZ), que são aquelas cujo número de funções é o dobro das utilizadas na base mínima na camada de valência. Os conjuntos de base Duplo-zeta formam os orbitais moleculares mediante a combinação linear de funções de base de tamanhos diferentes para cada orbital atômico. Uma base DZ comum é a 6-31G.

Como forma de simplificação, na prática, usa-se um conjunto de bases de Duplo-zeta apenas nas funções que representam à camada de valência, cada orbital interno continua a ser representado por apenas uma função de base. Tais funções são denominadas de conjunto de funções *split-valence*. Para a molécula de água o orbital 1s de cada átomo de hidrogênio será representado por duas funções de base s, o orbital 1s do oxigênio será representado por uma função de base (orbital interno), o orbital 2s terá duas funções de base e os orbitais 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ) terão seis funções p no total.

Nos conjuntos de base duplo zeta, cada orbital atômico externo é separado em duas camadas. A interior (“inner”) é menor e mais compacto que a exterior (“outer”) que é maior e mais volumosa. Comparando-se a base DZ com a simples-zeta melhores resultados são obtidos quando comparados aos experimentais.

De forma similar, os Triplo-Zeta (TZ), como a 6-311G, utilizam três tamanhos de funções para cada tipo de orbital. Cada orbital de valência é representado por 3 funções e os orbitais internos são obtidos pela combinação de funções GTO, com exceção do hidrogênio. Com esta base, são obtidas 19 funções de base para a água: três funções s para o cada orbital 1s dos hidrogênios uma função para o orbital interno 1s do oxigênio, três funções s para o orbital de valência 2s e nove funções p ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ).

Para descrever mais adequadamente a distribuição eletrônica, no ambiente molecular, funções extras são adicionadas à função de base original como as funções de polarização simbolizadas pela letra \*, e as *funções difusas*, simbolizadas por um sinal de mais (+) no meio do nome da base.

Os conjuntos de bases polarizadas permitem que os orbitais moleculares obtidos

se polarizem na direção da ligação química permitindo sua melhor descrição. Por exemplo, conjuntos de bases que contêm funções d para os átomos de carbono e funções f para os metais de transição, e alguns contêm funções p para os átomos de hidrogênio. Nas funções de base 6-31G(d) e 6-311G(d,p) o termo d significa a inclusão de orbitais de polarização para átomos pesados e o termo p para o hidrogênio.

As funções de polarização possuem momento angular uma ordem superior ao valor observado para a camada de valência, e contribuem para a descrição das distorções da nuvem eletrônica. A precisão de vários modelos de cálculos aumenta com a adição da função de polarização. As funções difusas levam expoentes que descrevem mais adequadamente a região de valência, permitindo uma melhor expansão dessa região se elétrons são adicionados ao sistema, ou se o átomo possui pares de elétrons livres.

Funções difusas são versões em grande tamanho para as funções tipo s e p. Permitem que os orbitais ocupem uma região do espaço maior. Os conjuntos de base com funções difusas são importantes para descrever sistemas como: moléculas com pares de elétrons livres, ânions e outros sistemas com carga negativa significativa, sistemas em seus estados excitados, sistemas com baixo potencial de ionização, etc. O conjunto de base 6-31+G(d) possui funções difusas para átomos pesados e o 6-31++G(d) contém funções difusas também para os átomos de hidrogênio.

Nas funções de base DZVP E TZVP, DZ E TZ denotam os conjuntos de base Duplo-zeta (DZ) e Tripla-zeta (TZ) respectivamente, V representa um cálculo no qual tais bases são utilizadas somente para os orbitais de valência e um conjunto de base mínimo é utilizado para representar os demais orbitais e a letra P informa a inclusão da função de polarização.

#### 2.4. Otimização de Geometrias<sup>1,5,6,21,22</sup>

A otimização da geometria é uma etapa importante em estudos teóricos, uma vez que só assim serão obtidas estruturas que correspondem a pontos estacionários na superfície de energia potencial (PES) para os reagentes, estados de transição, intermediários e produtos. A otimização das estruturas dos reagentes e produtos envolve a minimização da energia com respeito a cada parâmetro geométrico independente, ou seja, o conhecimento do gradiente da energia molecular com respeito aos parâmetros estruturais:

$$\vec{\nabla}E = \sum \frac{\partial E}{\partial q_i} \quad (2.33)$$

Os extremos de uma função ocorrem nos pontos onde sua derivada é zero. De

forma que o gradiente de energia igual à zero caracteriza um ponto estacionário na superfície de energia potencial, mas não caracteriza os pontos como sendo de mínimo e ou de máximo. Os algoritmos utilizados atualmente trabalham em busca da condição:

$$\vec{\nabla}E = 0 \quad (2.34)$$

Pode-se minimizar a energia, otimizando a geometria e ajustando as distâncias interatômicas, ângulos de ligação e de torção de forma a minimizar a força sobre cada átomo. O processo é repetido até que se obtenha a convergência da estrutura para um ponto de mínimo, ou seja,  $\nabla E = 0$ . Vários algoritmos foram desenvolvidos para localizar pontos estacionários na PES. Neste trabalho utilizou-se o método BFGS<sup>23</sup>.

## 2.5. Análise Vibracional<sup>1,5,22</sup>

Para assegurar que as estruturas otimizadas correspondam a mínimos verdadeiros da superfície de energia potencial a análise vibracional é efetuada. Após obter-se a energia total do sistema incluindo as contribuições eletrônicas e de repulsão nuclear, calculam-se as derivadas segundas da energia potencial em relação às coordenadas da molécula obtendo-se uma matriz Hessiana, H, cuja diagonalização conduz aos valores das constantes vibracionais k que, posteriormente, são utilizados para a obtenção das freqüências vibracionais  $\nu$ .

Essas derivadas são avaliadas para a geometria de equilíbrio assim o cálculo da freqüência vibracional deve ser precedido pela otimização da geometria.

Se um ponto estacionário for um mínimo na superfície de energia potencial, então todos os autovalores da matriz Hessiana, H, serão positivos, correspondendo á uma estrutura de equilíbrio. Ou seja, a matriz Hessiana é positivo definido, significando que trata-se de um ponto de mínimo na superfície de energia potencial (PES). Enquanto que, se o ponto estacionário for um ponto de sela com autovalor negativo na matriz Hessiana, resultando numa freqüência imaginária para este “modo vibracional”, a estrutura corresponde a um estado de transição, que geralmente está conectando duas estruturas que correspondem a pontos de mínimo.

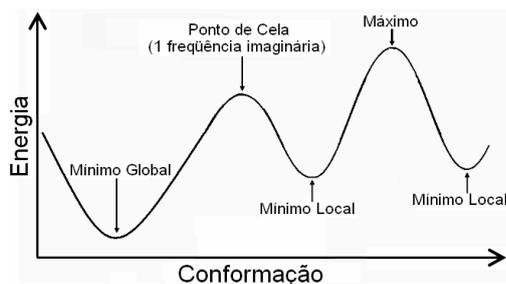


Figura 2-1: Pontos estacionários na superfície de energia potencial.

A natureza dos pontos estacionários na superfície de energia potencial pode ser caracterizada pelo número de freqüências imaginárias: zero para um ponto de mínimo, uma para um estado de transição (ponto de sela de primeira ordem), e dois ou mais (X) para um “máximo” (ponto de sela de X-ordem)<sup>22</sup>, figura 2-1.

Os métodos computacionais, *ab initio* ou DFT, calculam as freqüências vibracionais pela aproximação harmônica. Porém, o cômputo das segundas derivadas introduz complicações adicionais e aumenta consideravelmente o tempo de cálculo. Nesta dissertação, a derivada segunda foi estimada numericamente a partir do gradiente calculado analiticamente.

## 2.6. Propriedades Termodinâmicas<sup>24,25,26</sup>

A descrição completa dos sistemas químicos requer o conhecimento da energia livre de Gibbs, G, e das quantidades relacionadas, entalpia H e entropia S. Para obtê-las, utilizamos a termodinâmica estatística. As propriedades termodinâmicas para qualquer espécie química *i* podem ser calculadas pela manipulação de uma única quantidade, que é chamada função de partição, *Q*, ou soma dos estados cuja forma geral é:

$$Q = \sum \exp\left(\frac{-e_i}{K_B T}\right) \quad (2.35)$$

Sendo  $e_i$  os níveis de energia do sistema,  $k_B$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura absoluta.

A função de partição corresponde ao número de estados microscópicos acessíveis ao sistema em uma dada temperatura. Tendo em vista que os níveis de energia de uma molécula dividem-se em eletrônico, vibracional, rotacional e translacional, a função de partição pode ser escrita como sendo um produto dessas contribuições:

$$Q = Q_{\text{ele}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{trans}} \quad (2.36)$$

Na qual  $Q_{\text{ele}}$  representa a contribuição eletrônica,  $Q_{\text{vib}}$  representa a contribuição das vibrações moleculares,  $Q_{\text{rot}}$  representa a contribuição da rotação molecular e  $Q_{\text{trans}}$  diz respeito à translação da molécula. Essa fatorização significa que as contribuições podem ser analisadas separadamente.

A energia interna do sistema é dada pela equação  $U = E_{\text{ele}} + ZPE + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$ , onde:  $E_{\text{ele}}$  é a energia molecular; ZPE é a energia vibracional do ponto zero;  $E_{\text{trans}}$  é a energia translacional;  $E_{\text{rot}}$  a energia rotacional; e  $E_{\text{vib}}$  energia vibracional.

A contribuição translacional é obtida a partir dos níveis de energia da partícula na caixa, e a contribuição rotacional é calculada pelos níveis de energia de um rotor

rígido. Para o cálculo da contribuição eletrônica, assume-se que a população dos estados excitados é desprezível e trabalha-se apenas com o estado fundamental. Uma vez que a função de partição é o número de estados acessíveis ao sistema, no estado fundamental ela pode ser determinada pela multiplicidade de spin da molécula.

A contribuição vibracional é obtida tratando-se cada modo de vibração como um oscilador harmônico. Essa simplificação é adequada na maioria dos casos, mas pode causar erros para alguns modos que apresentam alto caráter anarmônico.

- **Energia Vibracional do Ponto Zero**

A energia total eletrônica se refere á moléculas isoladas a zero Kelvin com núcleo estacionário. Medidas termodinâmicas práticas são realizadas com moléculas vibrando em temperaturas fixas, geralmente (298 K). A comparação de dados teóricos com experimentais normalmente requer correção para a vibração no ponto zero e para a temperatura da determinação experimental. As correções necessárias são simples, e requerem somente as freqüências vibracionais dos modos normais  $\nu_i$ .

Na aproximação do oscilador harmônico, a energia do nível vibracional mais baixo pode ser determinada por  $E = h\nu/2$ , onde h é a constante de Planck e  $\nu$  é a freqüência vibracional. O somatório dessas energias das vibrações moleculares define o ponto zero de energia (ZPE).

$$\epsilon_{\text{ponto-zero}} = \frac{1}{2} h \sum_i^{3N-5(6)} \nu_i \quad (2.37)$$

A energia molecular obtida no final de um cálculo DFT é a energia de uma molécula situada em um ponto estacionário de uma superfície de energia potencial; ela é a energia puramente eletrônica somada á repulsão internuclear. Esta energia deve ser somada a energia vibracional do ponto zero para se obter a energia definida como energia interna total corrigida:

$$E^{\text{total}} = E_{\text{DFT}}^{\text{total}} + \text{ZPE} \quad (2.38)$$

Outras propriedades termodinâmicas, como a entalpia e a entropia, também podem ser determinadas, a entalpia é dada pela seguinte relação:

$$H = U + PV = U + nRT \quad (2.39)$$

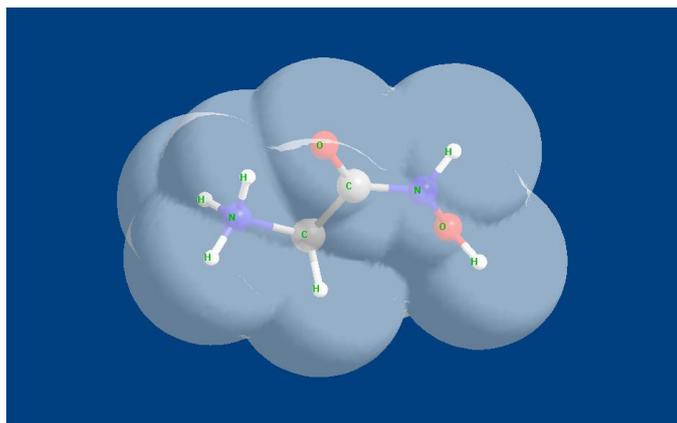
Onde U é a energia interna, P é a pressão, V é o volume, n é o número de moles á temperatura T e R é a constante universal dos gases.

Assim como a energia interna a entropia é calculada através das suas contribuições translacional,  $S_{\text{Trans}}$ , rotacional,  $S_{\text{rot}}$  e vibracional,  $S_{\text{vib}}$ , equação 2.40.

$$S = \left( \ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right) \quad (2.40)$$

## 2.7. Modelos de Solvatação Contínuos<sup>27,28</sup>

As reações estudadas nesta dissertação ocorrem em fase líquida, desta forma faz-se necessário o emprego de um modelo teórico capaz de incluir o efeito do solvente para as espécies estudadas.



**Figura 2-2:** Definição da cavidade de uma molécula do ácido glicinoídrossâmico totalmente protonado,  $H_2L^+$ , pelo modelo PCM.

Dentre os modelos teóricos do solvente, podemos destacar o modelo em que o solvente é considerado um contínuo dielétrico, de constante dielétrica uniforme  $\epsilon$ , que circunda o soluto. Este modelo considera várias propriedades importantes na interação soluto-solvente, como: a constante dielétrica, a distribuição de cargas no soluto e, tamanho e forma da cavidade sendo que o modo como é construída esta cavidade constitui a diferença básica entre os modelos contínuos.

Dentre os modelos contínuos, encontra-se o PCM (polarizable continuum model), onde além da constante dielétrica do solvente e da distribuição de cargas no soluto também é necessário definir o tamanho e a forma da cavidade do soluto. A cavidade do soluto é definida por meio de esferas atômicas de raio proporcional ao raio de van der Waals de cada átomo, figura 2-2, o potencial eletrostático é obtido através do modelo das cargas aparentes da superfície e a densidade de carga é calculada por métodos *ab initio*. A interação do potencial de superfície com o solvente é computada de maneira auto-consistente.

## 2.8. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos da Espectroscopia de RMN<sup>36,37,38</sup>

### 2.8.1. O Momento de Dipolo Magnético Nuclear

Alguns núcleos possuem momento de dipolo magnético associado com um

momento angular de spin diferente de zero que resulta dos spins desemparelhado de um próton ou de um nêutron em um núcleo. A aplicação de um campo magnético estático resulta numa série de níveis de energia correspondente as orientações de spin permitidas associadas ao momento magnético do núcleo. Quando o campo magnético oscilante de uma radiação eletromagnética com frequência correspondente a separação desses níveis interage com o momento magnético de spin transições entre esses níveis são observadas.

Se um núcleo com momento angular de spin diferente de zero é colocado na presença de um campo magnético externo, o momento de dipolo magnético,  $\mu_N$ , desse núcleo será proporcional ao momento angular spin:

$$\mu_N = g_N \frac{e_p}{2m_p c} I \quad (2.41)$$

Onde  $g_N$  é a constante giromagnética do núcleo N,  $e_p$  e  $m_p$  são a carga e massa do próton respectivamente,  $c$  é a velocidade da luz e  $I$  é o momento angular de spin do núcleo.

Para um campo magnético aplicado ao longo do eixo z:

$$\mu_N = \gamma I_z \quad (2.42)$$

A constante de proporcionalidade,  $\gamma = g_N \beta_p$ , é a chamada razão giromagnética. Onde  $\beta_p = e_p/2m_p c = 5,051 \times 10^{-24}$  erg.gauss é o magnéton nuclear. E  $I_z$  é a componente z do momento angular de spin.

### 2.8.2. Interação do Momento de Dipolo com o Campo Magnético

Quando um núcleo é colocado na presença de um campo magnético externo,  $\beta_0$ , ocorre a quebra da degenerescência dos estados  $m_l$  resultando em  $2l + 1$  diferentes níveis de energia, cada um correspondendo a uma das orientações permitidas para o spin nuclear com respeito ao campo aplicado.

A energia para as orientações permitidas do momento de dipolo magnético nuclear depende da força do campo magnético aplicado,  $\beta_0$ , da constante de proporcionalidade,  $\gamma$ , e da orientação do momento magnético nuclear no campo aplicado  $m_l$ .

$$E = -m_l \gamma \beta_0 h \quad (2.43)$$

Sendo  $h$  a constante de Planck e  $m_l$  é o autovalor correspondente ao estado de spin podendo assumir os seguintes valores  $m_l = l, l-1, \dots, -l$ .

As transições não são permitidas entre todos os níveis de energia. A regra de seleção para o RMN é  $\Delta m_l = \pm 1$ . Deste modo a diferença entre os níveis de energia

será:

$$\Delta E = \gamma \hbar \beta_0 \quad (2.44)$$

A condição de ressonância impõe que a radiação eletromagnética será absorvida e/ou emitida quando a energia do fóton coincidir com a separação entre os níveis de energia entre os quais as transições são permitidas. Então sendo  $\Delta E = h\nu$  as freqüências para as linhas de RMN são dadas pela equação:

$$\nu_i = h^{-1} \beta_B g_i (1 - \sigma_i) \beta_0 \quad (2.45)$$

Núcleos idênticos em meios químicos equivalentes possuem o mesmo valor para a constante giromagnética  $g_i$ , e para a constante de proteção magnética  $\sigma_i$  e têm a mesma freqüência de transição. No entanto, em meios químicos não equivalentes, núcleos idênticos possuem o mesmo valor para  $g_i$ , mas, possuem valores diferentes para as constantes de proteção magnética  $\sigma_i$ . Desde que as variações nos valores de  $\sigma_i$  são geralmente pequenos as freqüência de transição de RMN são na maioria das vezes próximas. Núcleos diferentes possuem valores diferentes para  $g_i$ , neste caso as freqüências de transição são bem separadas.

### 2.8.3. Propriedades do Núcleo de $^{51}\text{V}$ <sup>39,40</sup>

O RMN de  $^{51}\text{V}$  é uma técnica muito importante para a caracterização dos complexos de vanádio (V). O pequeno momento de quadrupolo absoluto ( $0,037 \times 10^{-28}$  rad T<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>), a relativa alta razão giromagnética ( $= 7,0453 \times 10^7$  rad T<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup>) e a abundância natural fazem do  $^{51}\text{V}$  um dos núcleos mais favorecidos para o experimento de RMN com uma alta receptividade e uma freqüência de ressonância conveniente, a qual é muito próxima da freqüência de ressonância do  $^{13}\text{C}$ . Pequenas quantidades de vanádio podem ser rapidamente detectadas devido a essas propriedades magnéticas favoráveis apresentadas pelo núcleo de  $^{51}\text{V}$  (tabela 2-1).

O  $\text{VOCl}_3$  é a referência mais comum encontrada na literatura para o experimento de RMN de  $^{51}\text{V}$ , pois possui um valor baixo para a constante de proteção magnética (muito negativo) e a maioria das moléculas não conseguem alcançar tal valor<sup>41</sup>.

Tabela 2-1: Propriedades do núcleo de vanádio ( $^{51}\text{V}$ ).						
Isótopo	Spin	Abundância natural (%)	Freqüência NMR (MHz) á		Faixa de deslocamento químico (ppm)	Amostra de referência
			9,4T	21,1 T		
$^{51}\text{V}$	7/2	99,75%	105,2	236,6	2000	$\text{VOCl}_3$

Tabela adaptada da referência 39.

### 2.8.4. A Proteção Química e o Deslocamento Químico

Para um núcleo em uma molécula a magnitude do campo magnético no núcleo não é devida somente ao campo magnético externo aplicado, mas também aos

campos magnéticos dos elétrons e dos outros núcleos.

Assim como os núcleos os elétrons também possuem um momento angular de spin e exceto elétrons, s, momento angular orbital. Os momentos de dipolo magnético são associados a este momento angular eletrônico. Quando um campo magnético externo  $\beta_0$  é aplicado á uma molécula, a função de onda eletrônica molecular é perturbada dando uma contribuição  $\beta'_i$  para o campo magnético no núcleo. Em geral  $\beta'_i$  possui valores diferentes para núcleos diferentes, sendo proporcional à força do campo magnético externo aplicado  $\beta_0$ :

$$\beta'_i = -\sigma_i \beta_0 \quad (2.46)$$

Onde  $\beta'_i$  é o campo magnético produzido pelos elétrons perturbados proporcional ao campo magnético externo,  $\beta_0$  e  $\sigma_i$  é o tensor de proteção magnética do núcleo i, o valor negativo é devido ao fato de que quando os elétrons em uma molécula se movem em seus orbitais moleculares eles produzem um campo magnético adicional que se opõem ao campo magnético externo aplicado,  $\beta_0$ .

O campo magnético realmente sentido pelo núcleo é:

$$\beta_i = \beta_0 - \sigma_i \beta_0 = (1 - \sigma_i) \beta_0 \quad (2.47)$$

Onde  $\sigma_i$  é chamada de constante de proteção magnética para o núcleo i que pode ser definida em função da soma de dois termos: o  $\sigma^d$ , que é chamado de contribuição diamagnética e o termo  $\sigma^p$  que é a contribuição paramagnética.

$$\sigma = \sigma_{local}^d + \sigma_{local}^p \quad (2.48)$$

Os elétrons dos orbitais no estado fundamental se movem de forma a possuírem um campo magnético que se opõe ao campo magnético externo, dizemos neste caso que o núcleo está protegido do campo externo, este termo é o chamado de diamagnético, e diminui o campo aplicado. Os elétrons que combinam o estado eletrônico fundamental e o excitado, na presença de um campo magnético externo, aumentam os campos internos que reforçam o campo externo aplicado aos núcleos que sentem então um campo maior que o esperado. Este termo paramagnético é descrito através da teoria de perturbação de 2ª ordem. Este termo depende da habilidade do campo aplicado em misturar os estado fundamental e excitado. Em moléculas essa contribuição paramagnética pode ser a principal. Estes campos dependem dos elementos presentes e do tipo de ligação características do meio químico dos núcleos.

A teoria para o deslocamento químico foi desenvolvida por Ramsey<sup>42</sup> que usou a teoria de perturbação de segunda ordem para expressar a constante de proteção magnética nuclear como o somatório através de dois termos: o termo de primeira

ordem o qual é análogo à fórmula de Lamb para um átomo ou íon isolado e o termo de segunda ordem o qual é geralmente chamado de termo paramagnético.

O termo diamagnético é dado pela equação de Lamb:

$$\sigma^d = \frac{e\mu_0}{3m_e} \int_0^\infty \rho_e r dr \quad (2.49)$$

Onde  $e$  é a carga do elétron,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $m_e$  é a massa do elétron e  $r$  é a distância elétron-núcleo.

Quanto mais blindado pelos elétrons for o núcleo  $i$ , menor será o seu deslocamento químico. Quando a densidade eletrônica em torno do núcleo é menor isto significa que o termo diamagnético para constante de proteção será menor o que faz com que o campo magnético sentido no núcleo  $i$  seja maior, ou seja, o núcleo está mais desprotegido, e o seu deslocamento químico será maior.

Para as amostras no estado gasoso ou líquido, as moléculas giram rapidamente com respeito ao eixo do campo magnético externo  $\beta_0$  aplicado fixado no espaço o efeito dessa rotação é que o valor de  $\sigma_i$  é uma média através de seus valores principais  $\frac{1}{3}(\sigma_{xx,i} + \sigma_{yy,i} + \sigma_{zz,i}) = \frac{1}{3}\text{Tr}\sigma_i \equiv \sigma_i$ ,  $\text{Tr}$  é o traço da matriz.

A variação na frequência de RMN é chamada deslocamento químico devido à proteção do núcleo pelos elétrons. A magnitude do deslocamento químico depende da intensidade do campo magnético no espectrômetro uma vez que este deslocamento surge da interação dos núcleos com os elétrons da vizinhança. O deslocamento é medido em relação a um padrão.

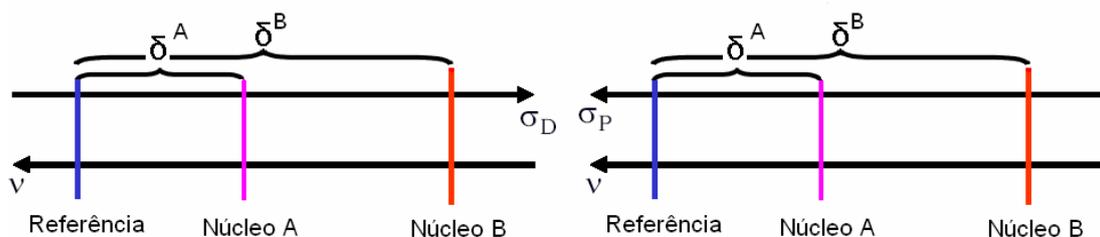
Para expressar o deslocamento químico de forma independente do valor de  $\nu$  do espectrômetro a quantidade  $\delta_i$  é definida da seguinte forma:

$$\delta_i \equiv (\sigma_{ref} - \sigma_i) \times 10^6 \text{ ppm} \quad (2.50)$$

É conveniente que o deslocamento químico seja expresso em parte por milhão (ppm) para que o deslocamento químico seja obtido em uma magnitude conveniente,  $\sigma_{ref}$  e  $\sigma_i$  são as constantes de proteção para o núcleo padrão e para o núcleo  $i$ .

Os valores para constantes de proteção magnética são geralmente pequenos, assim sendo, as frequências de transição de RMN são muito próximas.

O comportamento do deslocamento químico no RMN de  $^{51}\text{V}$  em relação à  $\sigma^d$  e  $\sigma^p$  é representado na figura 2-3.



**Figura 2-3:** Deslocamentos químicos em relação à constante de proteção paramagnética,  $\sigma^d$ , e em relação à desproteção paramagnética,  $\sigma^p$ .

### 2.8.5. Fatores que Influenciam o Deslocamento Químico

É difícil estabelecer regras gerais para os fatores que influenciam o deslocamento químico dos núcleos em compostos inorgânicos uma vez que esses fatores podem ser interdependentes e freqüentemente há uma competição entre eles.

- *Eletronegatividade, Carga e Estado de Oxidação*

Todos os fatores que afetam a densidade eletrônica em torno do núcleo afetam o seu deslocamento químico. Quando a densidade eletrônica no núcleo diminui, a blindagem no núcleo diminui e o deslocamento químico aumenta. Então substituintes eletronegativos, cargas positivas ou um aumento no estado de oxidação geralmente resultam num deslocamento em campo baixo.

#### 2.8.5.1. Complexos de Vanádio em Alto Estado de Oxidação

Para os complexos contendo vanádio em alto estado de valência em sistemas sem tensão, estruturas formadas com ligantes monodentados, anéis quelato de cinco membros, a proteção aumenta com a diminuição da eletronegatividade e polarizabilidade dos ligantes coordenados ao átomo de vanádio. Estruturas tensas (substituintes volumosos ou com anéis de quatro ou três membros) resultam em valores substancialmente mais altos para a proteção que nos menos tensos com o mesmo meio de coordenação. Funcionalidades bidentadas tais como peroxo, hidroxilamino ou o grupo carboxilato, podem ser consideradas como ligantes de efetiva eletronegatividade. A variação no número de coordenação, CN, tem um efeito menor somente se o aumento na eletronegatividade for contrabalanceado pelo aumento do CN<sup>43</sup>.

Todavia, o vanádio em alto estado de oxidação (IV, V), complexa com ligantes fortes que são bons doadores  $\sigma/\pi$ , isto é que são altamente eletronegativos (ligantes duros) e que se coordenam através de uma função O ou N induzindo a uma constante de blindagem magnética com uma dependência inversa da eletronegatividade<sup>40</sup>, relacionada à constante de desproteção paramagnética,  $\sigma^p$ . Uma explicação apropriada para essa dependência inversa não é bem estabelecida ainda. Entretanto

explicações baseadas no envolvimento do acoplamento spin-orbita ou na população dos orbitais d do metal através da interação do ligante com o metal podem ser avaliadas<sup>42</sup>.

Para os complexos de V(V) as alterações na constante de proteção magnética,  $\sigma_{\text{total}} = \sigma^d + \sigma^p$ , são na maior parte quase que exclusivamente proveniente do termo de desproteção paramagnética,  $\sigma^p$ . Este termo,  $\sigma^p$ , é correlacionado principalmente com o gap de energia HOMO-LUMO, e os coeficientes LCAO dos orbitais moleculares C(3d) e C(4p) do átomo de vanádio, tomando a parte as transições eletrônicas e a deslocalização, r, dos elétrons 3d e 4p. O termo paramagnético, em uma versão do tratamento de Ramsey<sup>42</sup>, pode ser escrito da seguinte maneira<sup>43</sup>:

$$\sigma'_{\text{para}} = \text{const} \times \Delta E^{-1} [(r^{-3}c^2)_{4p} + (r^{-3}c^2)_{3d}] \quad (2.51)$$

Com o aumento na eletronegatividade do ligante  $\Delta E$  aumenta induzindo a um aumento na constante total de proteção  $\sigma$ , diminuindo  $\sigma^p$ . Novamente o aumento no caráter iônico da ligação V-L, com a diminuição da polarizabilidade do ligante e concomitante diminuição em C(3d) ou vice-versa, leva ao efeito conhecido como “*dependência inversa da eletronegatividade*”, que determina a magnitude de  $\sigma^p$ <sup>43</sup>.

O termo  $(r^{-3})$  contido em  $\sigma^p$  implica que somente os orbitais perto do vanádio é que estão envolvidos no cálculo na constante de desproteção magnética. Uma menor importância é atribuída ao termo  $(r^{-3}C^2)_{4p}$ , uma vez que os orbitais 4p do vanádio não possuem uma contribuição apreciável na sobreposição com os orbitais dos oxigênios<sup>43,44</sup>.

## 2.9. Cálculo da Constante de blindagem: Metodologia

Para o cálculo da constante de blindagem magnética é necessário identificar um potencial que descreva o campo magnético a ser adicionado á equação de Schrödinger o campo magnético externo é introduzido através do vetor potencial  $\vec{A}$  (adição de um gradiente a uma função arbitrária)<sup>38, 45</sup>:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.52)$$

Muitos vetores potenciais resultam num mesmo campo magnético externo. O deslocamento químico só depende do observável  $\beta_0$  sendo independente do vetor potencial e independente da origem do sistema de coordenadas cartesianas o que leva ao problema da invariância em relação à origem do sistema molecular (*Gauge Invariance*)<sup>45-49</sup>.

Há varias aproximações para resolver o problema da invariância do Gauge. Os orbitais atômicos incluindo o gauge proposto por London<sup>50</sup> foram utilizados por Ditchfield<sup>51</sup> que junto com a teoria da proteção magnética desenvolvida por Ramsey<sup>42</sup>

criou o método chamado de *Gauge invariant atomic orbitals* (GIAO), onde há a dependência explícita das funções de base com o campo magnético:

$$\chi_p(\vec{H}) = \exp\left[\left(\frac{-i}{2c}\right)(\vec{\beta}_0 \times \vec{R}_p) \cdot \vec{r}\right] \chi_p(0) \quad (2.53)$$

Onde  $\chi_p$  denota o orbital atômico independente do campo magnético,  $\beta_0$ , e  $R_p$  denota a posição do núcleo p em relação à origem do sistema de coordenadas.

A constante de proteção magnética,  $\sigma$ , é a derivada segunda da energia molecular com respeito ao campo magnético externo,  $\beta_0$ , e o momento magnético nuclear de um dado núcleo  $n$ <sup>46,49</sup>.

$$B_n^{ab} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_i \partial \beta_0} \quad (2.54)$$

O tratamento dado pelo método GIAO para o momento magnético nuclear,  $\mu$ , na presença de uma campo magnético externo  $\beta_0$ , leva a seguinte expressão para o cálculo dos componentes do tensor da constante de proteção magnética,  $\sigma_{\alpha\beta}$ , no cálculo de RMN<sup>47,48,52</sup>:

$$\sigma_{\alpha\beta} = Tr(D^{00} h^{\alpha\beta}) + Tr(D^{\alpha 0} h^{0\beta}) = \sigma_{\alpha\beta}^u + \sigma_{\alpha\beta}^i \quad (2.55)$$

Onde  $D^{00}$ ,  $D^{\alpha 0}$ ,  $h^{0\beta}$  e  $h^{\alpha\beta 0}$  são: a matriz densidade Fock-Dirac, a derivada da densidade com respeito ao componente campo,  $\beta_\alpha$ , a derivada do Hamiltoniano de um elétron ( $h$ ) com respeito ao componente do campo do momento magnético,  $\mu_\beta$ , e a derivada segunda de  $h$  com respeito à  $\beta_\alpha$  e  $\mu_\beta$  respectivamente, tudo com base nos orbitais atômicos  $\{\chi_p\}$ . O primeiro termo na equação 2.55 é a componente diamagnética da constante de proteção e o segundo termo é a componente paramagnética.

A aproximação GIAO foi generalizada para vários tratamentos da correlação eletrônica<sup>53</sup>, incluindo a teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT)<sup>54,55</sup>, a teoria do funcional de densidade (DFT)<sup>56,57</sup>, e a teoria do coupled-cluster (usando simples e duplas excitações com tratamento perturbativo ou excitação tripla [CCSD (T)])<sup>58</sup>.

Para compreendermos melhor o deslocamento químico de RMN de <sup>51</sup>V, devemos examinar as contribuições individuais dos orbitais moleculares, OMs, para a proteção magnética essas contribuições podem ser obtidas através da análise de NCS (*Natural Chemical shielding*). O algoritmo NCS computa a contribuição para a constante de proteção dos orbitais do tipo Lewis (ligantes e ocupados com pares de elétrons não ligantes) e dos orbitais do tipo não Lewis (orbitais anti-ligantes ou Rydberg). A análise NCS análise é diretamente incorporada no método NBO<sup>48</sup> (*Natural Bond Orbitals*).

## 2.10. Aspectos Computacionais

Neste trabalho foi utilizado o método da Combinação Linear de Gaussianas de Tipo Orbitais-Kohn Sham Funcional de Densidade, LCGTO-KS-DF (*Linear Combination of Gaussian Type Orbitals-Kohn Sham-Density Functional*) implementado no programa deMon-KS<sup>29</sup> para os cálculos de otimização de geometria e de frequência, que foram efetuados utilizando-se duas diferentes aproximações do gradiente generalizado (GGA). O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) para o termo de troca e correlação<sup>18</sup>, e outra, o funcional de troca de Becke (B) junto com o funcional de correlação sugerido por Perdew (P86), denotado aqui por BP86<sup>14,15</sup>.

Os seguintes conjuntos de funções de base foram utilizados: primeiro o conjunto TZVP para os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e o DZVP2 para o átomo de vanádio. Segundo o conjunto DZVP2 para os átomos de vanádio, carbono, oxigênio e nitrogênio e o DZVP para o átomo de hidrogênio. Os conjuntos de funções de base TZVP e DZVP foram otimizados explicitamente para a DFT por Godbout et al<sup>30</sup>. Fez-se uso de um conjunto de função de base auxiliar (A2) para ajustar a densidade eletrônica de carga e o potencial de troca e correlação. O potencial de troca e correlação foi numericamente calculado a partir de uma malha<sup>31,32</sup> com tolerância de  $10^{-6}$ .

As geometrias otimizadas foram submetidas a cálculos de frequências para caracterizá-las como pontos estacionários ou não, e para a obtenção das propriedades termodinâmicas e para estimar a correção para o ponto zero de energia (ZPE).

A análise vibracional foi realizada para as espécies mais estáveis de cada complexo usando a aproximação de frequência harmônica. A matriz hessiana foi avaliada numericamente através do gradiente estimado analiticamente da superfície de energia potencial. As propriedades termodinâmicas em fase gasosa foram avaliadas utilizando o formalismo canônico á 298K.

As estruturas otimizadas em fase gasosa nos cálculos DFT foram submetidas á cálculos de ponto único para a obtenção das energias livres de solvatação em água pelo método PCM (polarizable continuum model), com nível de cálculo HF/6-31G(d,p). Utilizou-se para gerar a cavidade a aproximação “United Atoms” – UAHF-PCM. A energia livre de solvatação foi estimada fazendo-se uso do pacote Gaussian2003<sup>33</sup>.

Neste trabalho, a energia livre de reação é separada em três partes: a energia puramente eletrônica somada á energia de repulsão nuclear, energia DFT, ( $\Delta E$ ), a contribuição térmica ( $\Delta G^T$ ), incluindo a energia do ponto zero, ZPE, e a energia livre de solvatação ( $\Delta G^{sol}$ ), como representado na equação:

$$\Delta G_{aq}^{tot} = \Delta E + \Delta G^T + \Delta(\Delta G)^{solv} \quad (2.56)$$

A atividade da água é considerada constante, durante os experimentos, enquanto que na aproximação teórica ela é considerada explicitamente, logo a energia livre de reação deve ser corrigida de acordo com a equação<sup>34</sup>:

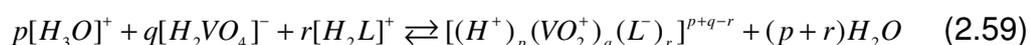
$$\Delta G^{corr} = \Delta G_{aq}^{tot} - nRT \ln([H_2O]) \quad (2.57)$$

A concentração da água é igual á 55,5 mol L<sup>-1</sup> o que leva a uma correção de - 2,38n Kcal mol<sup>-1</sup>, onde n é o número de moléculas de água envolvidas na reação.

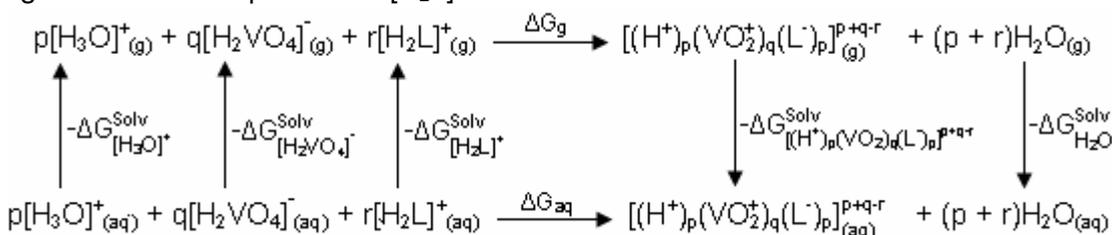
Para estimar os valores de log $\beta$ , foi utilizada a equação termodinâmica:

$$\Delta G^{corr} = -RT \ln K \quad (2.58)$$

A seguinte equação genérica foi utilizada para representar a formação dos complexos a partir do íon [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e do ligante totalmente protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup>.



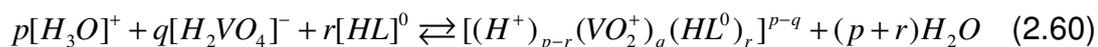
O ciclo termodinâmico representado na figura 2-4 foi empregado para estimar a energia livre de reação, para a formação dos complexos a partir do íon [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e do ligante totalmente protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup>.



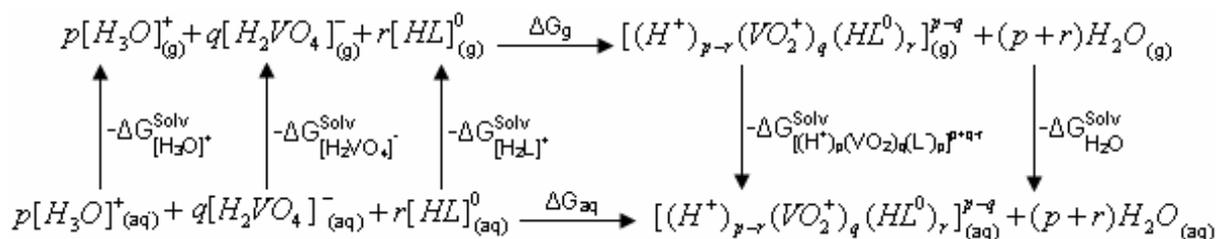
**Figura 2-4:** Ciclo termodinâmico usado para estimar a energia da reação de formação dos complexos a partir do ligante totalmente protonado.

De Abreu et al.<sup>35</sup> demonstraram que a contribuição térmica calculada pela DFT é insensível ao potencial de troca e correlação e ao conjunto de funções de base escolhidos. Portanto, os cálculos para a contribuição térmica foram realizados para apenas um nível de cálculo, o PBE/TZVP.

Para a reação entre o íon, [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, e o ligante neutro, [HL]<sup>0</sup>, a seguinte equação genérica foi utilizada para representar a formação das espécies:

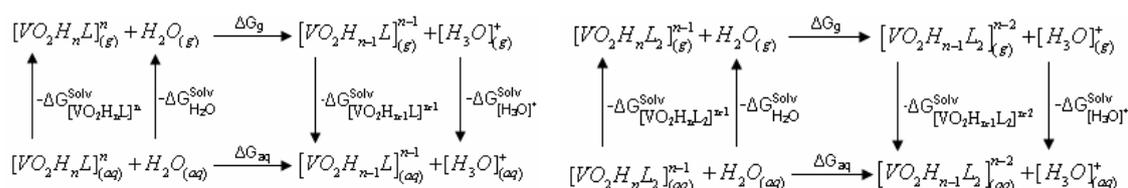
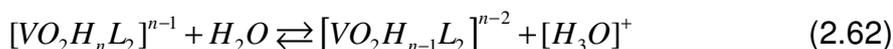
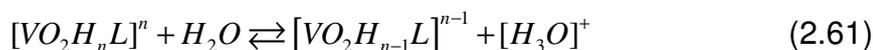


A figura 2-5 representa o ciclo termodinâmico empregado para estimar a energia livre de reação, para a formação dos complexos através do ligante neutro:



**Figura 2-5:** Ciclo termodinâmico usado para estimar a energia da reação de formação dos complexos a partir do ligante neutro.

As equações 2.61 e 2.62 representam as reações de desprotonação das espécies de proporção metal ligante 1:1 e 1:2, respectivamente. E os ciclos termodinâmicos apresentados na figura 2-6 foram usados para estimar as energias livres de desprotonação das espécies nos sistemas formados pelo vanádio (V) e os ácidos hidroxâmicos.



**Figura 2-6:** Ciclos termodinâmicos usados para estimar a energia da reação de desprotonação dos complexos, o ciclo à esquerda foi usado para as reações de desprotonação envolvendo as espécies com proporção metal ligante 1:1 e o direita para as com proporção 1:2.

Os cálculos DFT para a obtenção da constante de proteção magnética nuclear isotrópica do núcleo de  $^{51}\text{V}$ , para complexos formados entre o vanadato e os ácidos  $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com as estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, foram realizados com o programa Gaussian03<sup>33</sup>. O funcional híbrido de troca e correlação B3LYP<sup>59, 60, 16</sup> e os seguintes conjuntos de função de base: TZVP<sup>61</sup>, 6-31G(d), 6-311G(d), 6-311+G, 6-31++G(d,p) e 6-311+G(2d,p)<sup>62,63,64</sup> foram empregados. O cálculo da constante de proteção magnética nuclear foi realizado com o método *gauge-including atomic orbitals* (GIAO)<sup>47,51</sup> implementados no programa gaussian03<sup>33</sup>. A análise da ordem natural de ligação, NBO, e do deslocamento químico natural, NCS<sup>48</sup>, também foram realizadas com o programa Gaussian03<sup>33</sup>.

Os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  para os complexos foram obtidos tendo como referência a constante de proteção magnética isotrópica do núcleo de  $^{51}\text{V}$  do padrão  $\text{VOCl}_3$ , cuja estrutura foi otimizada com o nível de cálculo PBE/TZVP.

A análise vibracional foi realizada para certificar que a estrutura otimizada trata-se de um mínimo na superfície de energia potencial, ambos cálculos realizados com o programa de Mon-KS<sup>29</sup>.

Os deslocamentos químicos isotrópicos,  $\delta^{\text{iso}}$ , de RMN de  $^{51}\text{V}$  foram calculados por meio da seguinte relação:

$$\delta_{\text{iso}} = (\sigma_{\text{iso(ref)}} - \sigma_{\text{iso(complexo)}}) \quad (2.63)$$

Onde,  $\sigma_{\text{iso(ref)}}$  é a constante de proteção magnética isotrópica calculada para o padrão  $\text{VOCl}_3$ .

### 2.11. Referências Bibliográficas

1. **I. N. Levine**, *Quantum Chemistry*. PRENTICE HALL, Upper Saddle River, New Jersey, 1991.
2. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry; Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, DOVER PUBLICATION, INC. Mineola, New York, 1996.
3. **R.G. Parr, W. Yang**, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
4. **W. Koch, and M. C. Holthausen**, *A chemistry 's Guide To Density Functional Theory*, Wiley-VCH, cap. 4, 2001.
5. **M. Mueller**, *Fundamentals of Quantum Chemistry Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Springer US, 2002.
6. **P. W. Atkins, R. S. Friedman**, *Molecular Quantum Mechanics*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, cap. 9, 1997.
7. **H. A. Duarte**, *Química Nova*, 24, 501, (2001).
8. (a) **P. Drude**, *Annalen der Physik*, 1, 566, 1900.; (b) **P. Drude**, *Annalen der Physik*, 3, 368, (1900).
9. (a) **L. H. Thomas**, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542, (1927). (b) **E. Fermi**, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602, (1927).
10. **P. Hohenberg, W. Kohn**, *Physical Review*, 136, B864, (1964).
11. **W. Kohn, L. J. Sham**, *Physical Review*, 140 A, 1133, (1965).
12. **S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair**, *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200-1211 (1980).
13. **J. C. Slater**, *Physical Review*, 81, 385 (1951).
14. **A. D. Becke**, *Physical Review A*, 38, 3098, (1988).
15. **J. P. Perdew, Y. Wang**, *Physical Review B*, 34, 7406E, (1986); **J. P. Perdew**, *Physical Review B*, 33, 8822, (1986)
16. **C. Lee, W. Yang, R. G. Parr**, *Physical Review B*, 37, 785 (1988).
17. **P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch**, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623, (1994).
18. (a) **J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**, *Physical Review Letters*, 77, 3865, (1996). (b) **J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**, *Physical Review Letters*, 78, 1393, (1997). (c) **J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse**, *Journal of Chemical Physics*, 122, 234102 (2005).
19. **J. C. Slater**, *Physical Review*, 81, 385, (1951).
20. **J. C. Slater**, *Physical Review*, 98, 1039, (1955).
21. **R. Custódio, J. R. S. Politi, M. Segala, R. L. A. Haiduke, M. Cyrillo**, *Química Nova*, 25, 159, (2002).
22. **S. Niu, M. B. Hall**, *Chemical Review*, 100, 353, (2000).
23. **H. B. Schlegel**, *In Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Part I; K. P. Lawley, Ed.; Wiley: New York, 1987.
24. **P. Atkins, J. de Paula**, *Atkins' Physical Chemistry*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, cap. 16, 2006.
25. **R. G. Mortimer**, *Physical Chemistry*, Elsevier Inc, 2000.
26. **D. A. McQuarrie, J. D. Simom**, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
27. **J. Tomasi, M. Persico**, *Chemical Reviews*, 94, 2027, (1994).
28. **J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi**, *Chemical Reviews*, 105, 2999, (2005).
29. **A. M. Koester, P. Calaminici, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot**,

- T.Theine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. delCampo, S. Patchkovskii, J. U. Reveles, D. R. Salahub, A. Vela, deMon developers, 2006.
30. N. Goudbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Canadian journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 70, 560 (1992).
  31. A. M. Koester, R. Flores-Moreno, J. U. Reveles, *Journal of Chemical Physics*, 121, 681 (2004).
  32. M. Krack, A. M. Koester, *Journal of Chemical Physics*, 108, 3226 (1998).
  33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
  34. J. R. Pliego, *Chemical Physics Letters*, 367, 145, 2003.
  35. H. A. De Abreu, W. B. De Almeida, H. A. Duarte, *Chemical Physics Letters*, 383, 47, 2004.
  36. I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, INC., New York, cap. 8, 1975.
  37. J. A. Iggo, *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
  38. P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, cap. 13, 1997.
  39. O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Shubin, V.V. Terskikh, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 53, 128, (2008).
  40. D. Rehder, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 2209, (2008).
  41. D. Rehder, *Bulletin of Magnetic Resonance*, 4, 33, (1982).
  42. N. F. Ramsey, *Physical Reviews*, 77, 567, (1950); 78, 699, (1950); 83, 540, (1951); 86, 243, (1952).
  43. D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch, W. Priebisch, *Inorganic Chemistry*, 27, 584, (1988).
  44. K. J. Ooms, S. E. Bolte, J. Smees, B. Baruah, D. C. Crans, Polenova, *Inorganic Chemistry*, 46, 9285, (2007).
  45. W. Koch, and M. C. Holthausen, *A chemistry 's Guide To Density Functional Theory*, Wiley-VCH, cap. 11, 2001.
  46. J. Autschbach, *Structure and Bonding*, 112, 1, (2004).
  47. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251, (1990).
  48. J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, *Journal of Chemical Physics*, 107, 1173, (1997).
  49. T. Helgaker, M. Jaszuski, K. Ruud, *Chemical Reviews*, 99, 293, (1999).
  50. F. London, *Journal de Physique et Le Radium*, 8, 397, (1937).
  51. R. Ditchfield, *Molecular Physics An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 27, 789, (1974).
  52. G. Rauhut, S. Puryear, K. Wolinski, P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 6310, (1996).
  53. B. B. Gauss, *Physical Chemistry*, 99, 1001, (1995).
  54. H. Funkui, T. Baba, H. Mastsuda, K. Mirura, *Journal of Chemical Physics*, 100, 6608, (1994).
  55. J. Gauss, *Journal of Chemical Physics*, 99, 3629, (1993).
  56. Y. Ruiz-Moralez, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 3359, (1996).
  57. G. Rauhut, S. Puryear, K. Wolinski, P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 6310, (1996).
  58. J. Gauss, J. F. Stanton, *Journal of Chemical Physics*, 104, 2574, (1996).
  59. A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 98, 1372, (1993).
  60. A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648, (1993).
  61. (a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics*, 97, 2571, (1992); (b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics*, 100, 5829, (1994).
  62. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. Schleyer, *Journal of Computational Chemistry*, 4, 294, (1983).
  63. C. Harihara, J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213, (1973).
  64. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, 56, 2257, (1972).

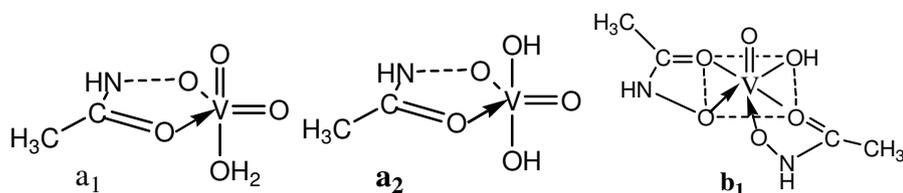
# **CAPÍTULO III**

**Especificação Química do V(V) na Presença de  
Ácidos Hidroxâmicos em Meio Aquoso.**

### 3. Especificação Química do V(V) na Presença de Ácidos Hidroxâmicos em Meio Aquoso

#### 3.1. Interação do V(V) com o Ácido $\beta$ -alaninoidroxâmico

Foi demonstrado que o vanádio(V) interage com o ácido acetoidroxâmico (HL), em meio aquoso, para formar um complexo neutro de proporção 1:1<sup>1</sup>. Duarte e colaboradores<sup>2</sup> verificaram que a estrutura correspondente a essa espécie está relacionada à adição de um íon acetoidroxamato ( $\text{CH}_3\text{CONHO}^-$ ), com a formação de um anel quelato de cinco membros, e de uma molécula de água ao íon  $\text{VO}_2^+$ , resultando numa geometria bipirâmide trigonal. Entretanto, de acordo com os autores, a estrutura otimizada desse complexo mostra uma transferência intramolecular de um próton da molécula de água para um dos oxigênios do cátion dioxovanádio, estruturas  $a_1$  e  $a_2$ .



**Figura 3-1:** Estruturas  $a_1$  e  $a_2$  calculadas para o complexo neutro com proporção metal ligante 1:1 formado entre o  $[\text{VO}_2]^+$  e o ácido acetoidroxâmico, figura  $b_1$  calculada para o complexo de carga neutra e proporção metal ligante 1:2. Figuras adaptadas da referência 2.

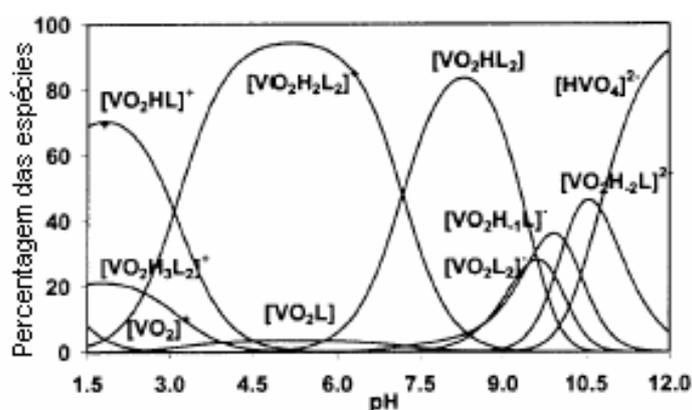
Para este mesmo sistema, vanádio(V) coordenado ao ácido acetoidroxâmico, o complexo neutro de proporção 2:1 também foi caracterizado experimentalmente<sup>1</sup>. A formação dessa espécie pode ser associada à adição de uma molécula desprotonada do ligante acetoidroxâmato ao  $\text{VO}_2\text{L}$ , resultado da protonação seguida pela substituição de um dos grupos OH da estrutura  $a_2$  pelo ânion bidentado resultando na estrutura  $b_1$ . De acordo com os cálculos teóricos o isômero mais estável desta estrutura tem uma das ligações VON em posição trans com a ligação VO, estrutura  $b_1$ .

Yamaki e colaboradores<sup>3</sup> estudaram através da combinação de métodos potenciométricos, espectrofotométricos e RMN de  $^{51}\text{V}$ , o equilíbrio entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico, em solução aquosa á 25°C com 0,10 mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $\text{NaClO}_4$ . Foram determinados os complexos formados entre o  $\text{VO}_2^+$  e o ânion  $\beta$ -alaninoidroxamato ( $\text{L}^-$ ), com estequiometria ligante metal 1:1 e 2:1, na faixa de pH de 2,5 a 10,5 e as suas respectivas constantes de formação.

Nessas condições, os complexos, dependendo do pH do meio, são protonados ou desprotonados, formando espécies com carga positiva, neutra ou negativa. As espécies  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  coexistem em pH abaixo de 3,5; com  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$

predominando sobre  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ . Na faixa de pH de 3,5 á 7,0 as espécies principais são  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  e em menor extensão a espécie neutra  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ . Acima do pH 7, a espécie catiônica  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  desprotona para formar os complexos  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]$  e  $[\text{VO}_2\text{L}_2]^-$ . Em  $\text{pH} > 9,5$  os complexos que prevalecem são  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$ , sendo finalmente substituídos pela espécie  $[\text{HVO}_4]^{2-}$  em pH acima de 10,5. Conforme sugestão dos autores<sup>3</sup> as espécies  $[\text{VO}_2\text{L}_2]^-$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$  não foram consideradas nessa dissertação.

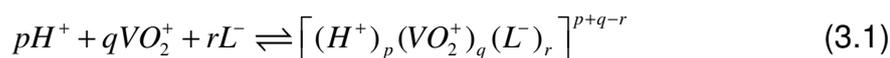
O Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala é apresentado na figura 3-2, para concentrações de vanádio igual a  $0,0083 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\beta$ -ala igual a  $0,0653 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 3-2:** Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. Figura adaptada da referência 3.

Em soluções com menor concentração do ligante ocorre à formação preferencial de compostos com estequiometria metal ligante 1:1, já em soluções com concentrações mais altas do ligante ocorre à formação de espécies com estequiometria metal ligante 1:2.

A tabela 3-1 mostra os valores de  $\log\beta$  para as diferentes espécies de complexos formados pelo vanádio e o ânion  $\beta$ -alaninidroxamato calculadas por Yamaki et al.<sup>3</sup> fazendo uso da equação (3.1) para representar a reação de complexação entre o  $\text{VO}_2^+$  e o ligante  $\text{L}^-$ . Também são apresentados os valores para os pKas das referidas espécies.



Os valores dos deslocamentos químicos do espectro de RMN de  $^{51}\text{V}$  dos complexos formados entre o vanádio e o ácido  $\beta$ -alaninidroxâmico em diferentes valores de pH indicam que a geometria, em torno do vanádio, nesses compostos pode ser tanto bipiramide trigonal quanto octaédrica, pois deslocamentos na região entre  $\delta_v = -400$  e  $-540 \text{ ppm}$ , são típicos de vanádio coordenado por cinco ou seis oxigênios em distâncias normais.

Os dados experimentais de potenciometria, espectrofotometria de UV-VIS e RMN nos fornecem informações sobre a proporção metal ligante das espécies formadas e sobre o número de coordenação do centro metálico. Contudo existem muitas espécies tautoméricas que podem ser formadas e são difíceis de serem determinadas experimentalmente.

**Tabela 3-1:** Constantes de formação das espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala a 25 °C e meio NaCl igual a 0,15 mol.dm<sup>-3</sup><sup>a</sup>.

Espécies	p, q, r	Fórmula	Log $\beta^b$	Log $\beta^c$	pK <sub>a</sub> <sup>d</sup>
1	2,0,1	H <sub>2</sub> L+		18,035(3)	8,346
2	1,0,1	HL		9,690(3)	9,690
3	1,1,1	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	18,5(2)	18,72(4)	4,3/4,5
4	0,1,1	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	14,2(2)	14,2	7,3/7,2
5	-1,1,1	[VO <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> L] <sup>-</sup>	6,98(5)	6,95(2)	10,1
6	-2,1,1	[VO <sub>2</sub> H <sub>-2</sub> L] <sup>2-</sup>		-3,17(6)	
7	3,1,2	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	37,5(2)	37,5	2,6/2,5
8	2,1,2	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	34,9(2)	34,96(4)	7,5/7,2
9	1,1,2	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	27,4(2)	27,78(3)	9,2/9,6
10	0,1,2	[VO <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	18,15(5)	18,15	

<sup>a</sup>Dados da referência 3. <sup>b</sup>Resultados de RMN (o número entre parênteses é o desvio padrão estimado no último dígito). <sup>c</sup>Resultados potenciométricos. <sup>d</sup>Resultados de RMN e potenciométricos.

O valor negativo de p na eq. (3.1) para as espécies de proporção 1:1 e cargas -1 e -2, indica que o íon H<sup>+</sup> aparece como produto e não reagente.

### 3.1.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)- $\beta$ -ala

Partindo das estruturas propostas, a<sub>2</sub> e b<sub>1</sub>, (Figura 3-1) e do fato que as características espectroscópicas das espécies formadas são similares em ambos os sistemas vanádio(V)-aha e - $\beta$ ala, foi pressuposto que esses complexos têm estruturas semelhantes em ambos os sistemas. Ressalta-se, ainda, que o vanádio em estados de oxidação elevados tende a formar complexos com geometria bipirâmide trigonal ou octaédrica. As estruturas representadas na figura 3-3 foram propostas para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico. Os diferentes tautômeros que podem existir para cada espécie foram calculados.

**Tabela 3-2:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:1, do sistema V(V)- $\beta$ -ala, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-3.

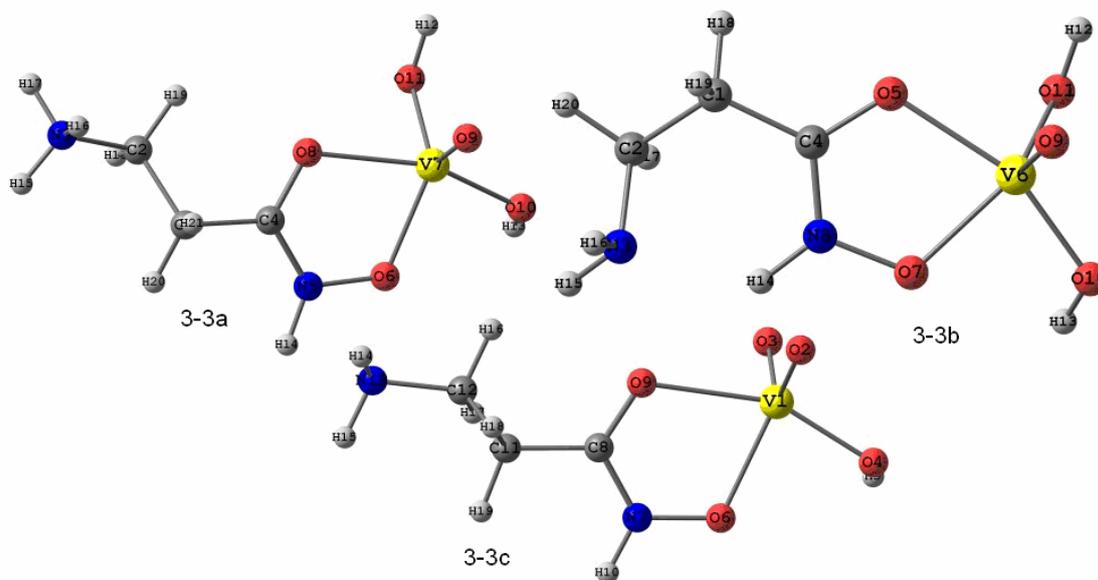
Ligação	Estrutura		
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> L] <sup>-</sup>
CO-V-ON	75,2	76,4	73,8
O=V=O			112,2
CO-V-OH	160,3 (O10)	157,3 (O10)	156,2
NO-V-OH	126,9 (O11)	128,7 (O11)	

Para o nível de teoria PBE/TZVP, os resultados teóricos mostraram que a estrutura otimizada de maior estabilidade para o complexo de carga +1, de proporção 1:1, corresponde a complexação do ligante neutro ao cátion VO<sub>2</sub><sup>+</sup> com a adição de uma molécula de água ao complexo resultando numa estrutura bipirâmide trigonal

distorcida. Analogamente ao complexo neutro formado entre o vanadato e o acetidroxamato, ocorre uma transferência de próton intramolecular de um hidrogênio da molécula de água para um dos oxigênios do cátion  $\text{VO}_2^+$ . Todos os diferentes tautômeros calculados convergem para a geometria bipirâmide trigonal. A figura 3-3 mostra as espécies mais estáveis. Todas as outras espécies são pelo menos  $0,3\text{Kcal.mol}^{-1}$  mais altas em energia. As distâncias de ligação constam na tabela 3-5. O ângulo da ligação NO-V-OC é de  $76,4$  graus.

Para o complexo neutro de proporção metal ligante 1:1, a estrutura otimizada mais estável, apresentada na figura 3-3b, corresponde à desprotonação do grupo amino da espécie 3-3a, mantendo a mesma geometria bipirâmide trigonal distorcida e com o ângulo entre as ligações NO-V-OC igual a  $75,2$  graus.

Ambos os complexos descritos acima como bipirâmide trigonal distorcida possuem uma geometria com uma ligação curta V-O em posição axial e quatro oxigênios em posição equatorial (duas hidroxilas e um grupo OC e outro ON) (figura 3-3a e 3-3b).



**Figura 3-3:** Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. Sendo 3-3a: espécie de carga +1; 3-3b carga 0 e 3-3c carga -1.

Para a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$ , também foram calculados vários tautômeros e a estrutura mais estável é mostrada na figura 3-3c, que corresponde a uma geometria bipirâmide trigonal distorcida, sendo o ângulo entre as ligações NO-V-OC igual a  $73,8^\circ$ , tabela 3-2.

A espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$  (figura 3-3c) possui duas ligações V-O com um ângulo de  $112,2^\circ$  entre elas, semelhante ao íon  $[\text{VO}_2]^+$ . Duarte et al<sup>2</sup> relacionaram o ângulo da ligação  $\text{O}=\text{V}=\text{O}$  no íon  $[\text{VO}_2]^+$  com a hibridização  $d_{xz}$  do átomo de vanádio em direção

aos átomos de oxigênios que leva a formação de uma ligação  $\sigma$  com a sobreposição dos orbitais p do oxigênio. Hibridização semelhante foi encontrada para a estrutura otimizada para essa espécie com carga negativa.

A geometria dos complexos contendo dois ligantes  $\beta$ -alaninoidroxâmato também foi avaliada, essas espécies foram inicialmente consideradas como sendo octaédricas semelhante à estrutura  $b_1$  da figura 3-1 proposta por Duarte e colaboradores<sup>2</sup> para o complexo neutro de proporção metal ligante 1:2 formado entre o vanadato e o ácido acetoidroxâmico. Nas geometrias propostas para as espécies de proporção metal ligante 2:1 os dois ligantes hidroxamato atuam como bidentados, formando dois anéis de cinco membros, a estequiometria é completada pela ligação com o oxigênio, oxo, e uma ligação com uma hidroxila.

Um composto de vanádio octaédrico em torno do qual exista uma ligação OH, uma ligação oxo, duas ligações ON e duas OC, permite a formação de quatro isômeros que aqui estão descritos da seguinte forma: isômero A: ligação 1, grupo oxo em trans com uma ligação ON, ligação 2, grupo OH em posição trans com outra ligação ON, ligação 3: uma ligação OC em posição trans com outra ligação OC. E assim por diante como descrito na tabela 3-3.

**Tabela 3-3:** Diferentes isomerias cis-trans calculadas para os complexos de proporção ligante metal 2:1 e cargas variando de +2 a 0.

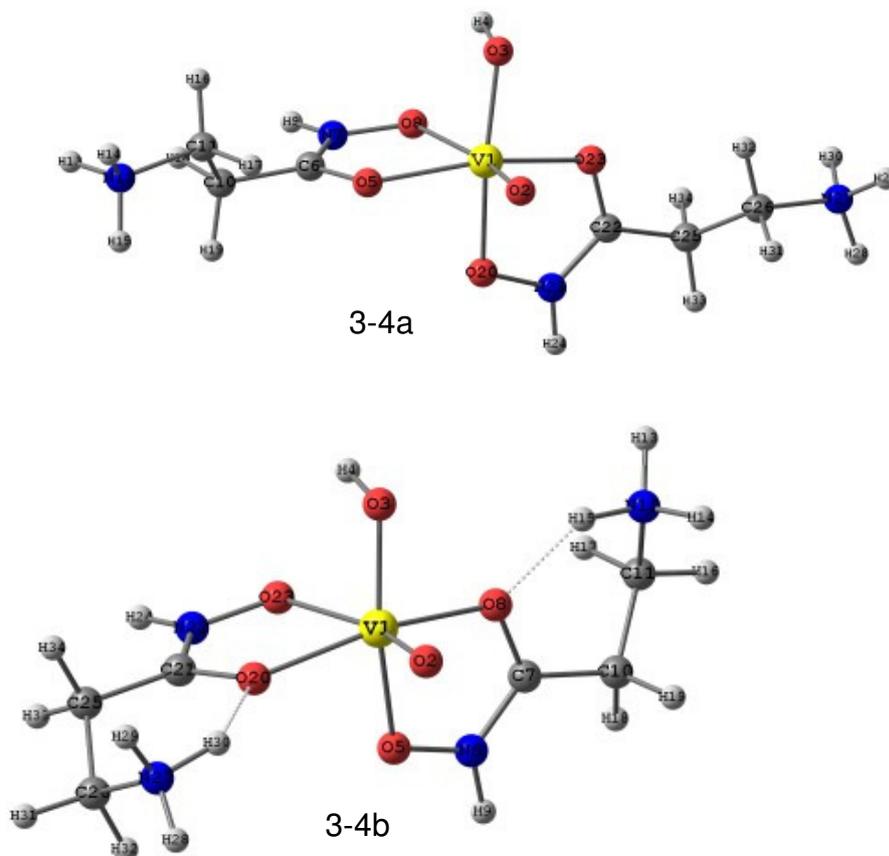
Isômero	Grupo em posição Trans		
A	Oxo-V-ON	HO-V-ON	CO-V-OC
B	Oxo-V-OC	HO-V-ON	CO-V-ON
C	Oxo-V-ON	HO-V-OC	CO-V-ON
D	Oxo-V-OC	HO-V-OC	NO-V-ON

Para a espécie com carga mais dois a estrutura mais estável obtida é mostrada na figura 3-4a correspondendo ao isômero A. Os outros isômeros também foram calculados. O isômero C é 2,5 Kcal mol<sup>-1</sup>, mais alto em energia do que o isômero A.

Para os outros dois isômeros, B e D, com a ligação V-oxo em posição trans com uma das ligações V-OC a otimização da geometria leva à quebra da ligação V-OC trans a ligação oxo com a formação de uma estrutura pentacoordenada. Onde um dos ligantes atua como bidentado, coordenado pelos dois oxigênios do grupo hidroxâmico, e o outro como monodentado, coordenando-se pelo oxigênio ligado ao nitrogênio do grupo hidroxamato, o vanádio permanece coordenado ao oxigênio do grupo oxo e a um grupo hidroxila.

Na estrutura (Figura 3-4a) o ângulo de ligação entre o grupo hidroxila, o vanádio e o ON em posição trans (HO-V-ON) é 158,7 graus. O ângulo de ligação entre os dois grupos OC em posição trans (OC-V-OC) é de 158,6 graus e o ângulo entre o grupo

oxo o vanádio e o grupo ON em posição trans (O-V-ON) é de 168,7 graus. Logo, essas ligações são quase lineares.



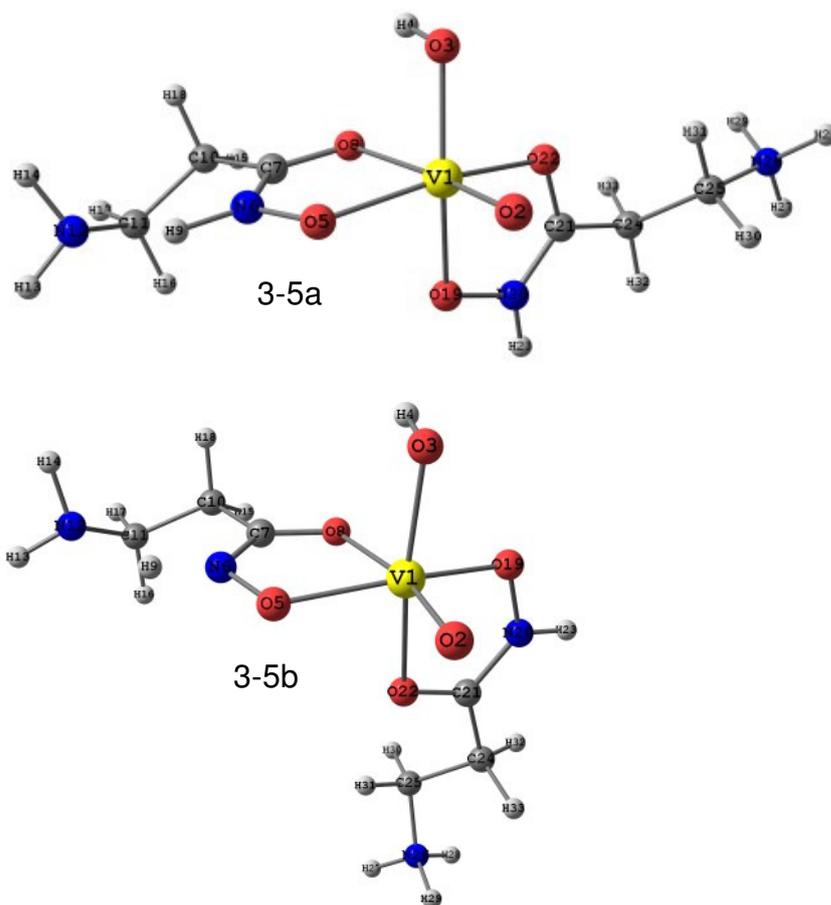
**Figura 3-4:** Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para o complexo com proporção metal ligante 1:2 e carga +2, com isomeria tipo A.

Para esta espécie,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , ainda foi testada uma estrutura semelhante à da figura 3-4a com a mesma geometria em torno do átomo de vanádio, mas com um dos hidrogênios do grupo amino ( $\text{NH}_3$ ) formando uma ligação de hidrogênio com o oxigênio da ligação OC do anel hidroxâmico com a formação de um anel de seis membros. Essa estrutura 3-4b, apesar de ser 16Kcal mais estável do que a estrutura proposta na figura 3-4a ela é termodinamicamente desfavorável devido a uma entropia menor.

Para os complexos com carga +1, também, foram testados os quatro isômeros citados na tabela 3-3. O isômero B (estrutura 3-5a) foi encontrado como sendo o mais estável seguido pelo isômero D (estrutura 3-5b), à diferença de energia entre essas estruturas é de  $1,87\text{Kcal mol}^{-1}$ . A diferença de energia entre o isômero B e os isômeros A e C, é de  $4,6$  e  $3,3\text{Kcal mol}^{-1}$ , respectivamente.

Para o complexo neutro o isômero D é  $0,6\text{ kcal mol}^{-1}$ , mais baixo em energia do que o isômero B,  $6,3$  do que o isômero C e  $6,9$  do que o isômero A. As estruturas obtidas para esses complexos estão indicadas na figura 3-6. O Isômero D nessa

espécie corresponde à desprotonação de um dos grupos amino do isômero D da espécie de carga +1.



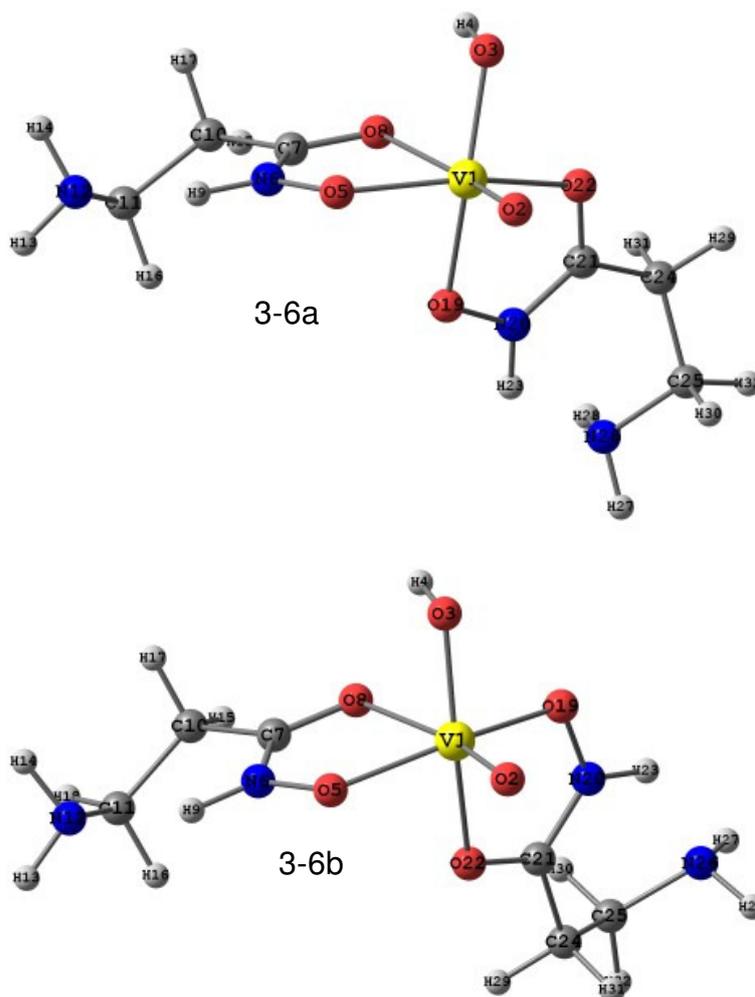
**Figura 3-5:** Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos com proporção metal ligante 1:2 e carga +1. A estrutura do lado esquerdo corresponde ao isômero de conformação B e a do lado direito ao de conformação D.

A estrutura 3-5b, correspondente à espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , possui um ângulo de 160,2 graus para a ligação HO-V-OC e 169,1 graus para a ligação CO-V=O e a estrutura 3-6b que corresponde à espécie  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  possui um ângulo de 157,1 graus para a ligação HO-V-OC e 170,5 graus para a ligação CO-V=O. Não havendo, portanto, grande distorção da estrutura octaédrica para essas espécies.

**Tabela 3-4:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\beta$ -ala, otimizadas com o nível de cálculo PBE,TZVP.

Ligação	Estrutura	
	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$
HO-V-ON (3,1,5)	158,7	160,2
CO-V-OC (19,1,8)	158,6	156,8
NO-V-O (22,1,2)	168,7	169,1
HO-V-O (3,1,2)	99,3	102,3
CO-V-ON (22,1,19)	76,8	76,3
CO-V-ON (5,1,8)	75,4	76,5
HO-V-OC (3,1,22)		157,1
NO-V-ON (5,1,19)		155,6
CO-V-O (8,1,3)		170,5
HO-V-O (3,1,2)		101,8
CO-V-ON (8,1,5)		75,5
CO-V-ON (22,1,19)		77,7

Os números entre parêntese referem-se aos números dos átomos de oxigênio nas estruturas: 3-4a para a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , 3-5b para a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  e 3-6b para a espécie  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ .



**Figura 3-6:** Estrutura otimizada com o nível de cálculo PBE/TZVP para o complexo com proporção metal ligante 1:2 e carga 0. A estrutura do lado esquerdo corresponde ao isômero de conformação B e a do lado direito ao de conformação D.

As distâncias de ligação para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico estão relacionadas na tabela 3-5. A tabela 3-6 mostra a distribuição de carga para o vanádio e os átomos de oxigênio vizinhos a este.

A ligação V-OC em posição trans á ligação V-OH é 0,1 e 0,3 Å mais curta que a ligação V-OC em posição trans á ligação V-O, nos complexos de carga +1 e 0, respectivamente. Fato que pode ser atribuído à ligação V-O ser mais forte que a ligação V-OH e enfraquecer a ligação que se encontra em posição trans, pois o  $O^{2-}$  é um melhor doador  $\pi$  que o  $OH^-$ .

No complexo de carga +2, as duas ligações V-OC estão em posição trans uma com a outra, CO-V-OC, e possuem um comprimento menor do que as dos complexos com carga +1 e 0. As duas ligações V-ON estão uma em posição trans com o grupo oxo e outra com o grupo hidroxila e possuem agora um comprimento maior do que as dos complexos de carga +1 e 0. As ligações V=O e V-OH possuem praticamente o

mesmo comprimento em todos os complexos.

**Tabela 3-5 :** Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala.

Ligação	Distância de ligação <sup>a</sup>					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V=O	1,595	1,603	1,645	1,600	1,604	1,606
V=O			1,650			
CO-V-OH	1,801	1,815		1,806	1,805	1,824
NO-V-OH	1,794	1,814	1,877			
V-OC	2,177	2,078	2,225	1,995	2,266	2,365
V-ON	2,078	1,995	2,096	2,226	1,909	1,919
V-OC				2,047	2,162	2,084
V-ON				2,042	2,019	1,986

<sup>a</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:1 as geometrias correspondentes aos comprimentos e ligação expostos nesta tabela foram apresentadas na figura 3-3. <sup>b</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:2 as geometrias correspondentes aos dados apresentados nesta tabela são: carga +2 figura 3-4a; carga +1 figura 3-5b; carga 0 figura 3-6b.

**Tabela 3-6:** Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala.

Átomo	Estruturas					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V	0,6942	0,6730	0,4573	0,5722	0,5552	0,5400
O (axial)	-0,2244	-0,2562	-0,2562	-0,2055	-0,2277	-0,2471
O (equatorial)			-0,1071			
OH trans á ON	-0,0974	-0,1071		-0,0529		
OH trans á OC	-0,0653	-0,0914	-0,0914		-0,0605	-0,0865
OC	-0,1224	-0,1397	-0,1397	-0,1323 (O19)	-0,1541 (O8)	-0,1442 (O8)
ON	-0,1865	-0,2022	-0,2579	-0,1870 (O22)	-0,1542 (O5)	-0,1660 (O5)
OC D				-0,1272 (O8)	-0,1302 (O22)	-0,1493 (O22)
ON				-0,1818 (O5)	-0,1754 (O19)	-0,1890 (O19)

<sup>a</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:1 as geometrias correspondentes aos comprimentos e ligação expostos nesta tabela foram apresentadas na figura 3-3. <sup>b</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:2 as geometrias correspondentes aos dados apresentados nesta tabela são: carga +2 figura 3-4a; carga +1 figura 3-5b; carga 0 figura 3-6b.

### 3.1.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)- $\beta$ -ala

O equilíbrio de complexação envolvendo o vanadato [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup>, em solução aquosa, foi estudado e as constantes de formação foram estimadas fazendo uso de diferentes níveis de cálculo. Os valores de log  $\beta$  estimados foram comparados com aqueles encontrados na literatura.

A energia livre de reação foi obtida de acordo com a equação 2.57 e as constantes de equilíbrio são obtidas de acordo com a equação 2.58. A equação 2.59 foi utilizada para representar a formação das espécies. A figura 2-4 representa o ciclo termodinâmico empregado para estimar a energia livre de reação de formação dos complexos.

Todas as energias estimadas e os valores das constantes de equilíbrio dos complexos formados entre o íon [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> são mostrados na tabela 3-7 para os complexos de proporção metal ligante 1:1

e na tabela 3-9 para os de proporção 2:1. Também foram estimadas as constantes de desprotonação, pKa, para todos os complexos descritos acima, esses valores constam nas tabelas 3-8 e 3-10.

Os resultados apresentados a seguir para os complexos de proporção metal ligante 1:1 são referentes às espécies mostradas na figura 3-3 e para os complexos de proporção metal ligante 1:2 são referentes à figura 3-4a para complexo de carga +2, 3-5b e 3-6b para os complexos com carga +1 e 0, respectivamente.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:1*

De acordo com a tabela 3-7, para os complexos com carga +1 e 0, a função de base TZVP apresentou o melhor resultado independente do potencial de troca e correlação utilizado. Entretanto, para ambos os conjuntos de função de base o potencial de troca e correlação PBE apresenta um resultado mais próximo do valor experimental. Para o complexo,  $[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]$ , foi encontrado o mesmo valor de  $\Delta G^{\text{tot}}$ , tabela 3-7, em ambos os níveis de cálculo PBE/TZVP e PBE/DZVP, os cálculos realizados a função de base TZVP aproximou-se mais do valor experimental do que os realizados com a função de base DZVP independente do potencial de troca e correlação empregado.

**Tabela 3-7:** Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta \Delta G^{\text{solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log $\beta$
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-160,35	143,7	0,737	-11,2	8,2
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-162,58			-13,4	9,8
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-158,86			-9,7	7,1
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-156,36			-7,2	5,3
<b>Experimental</b>					-10,5	7,7
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-119,32	114,2	0,193	-2,6	1,9
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-117,79			-1,0	0,75
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-118,21			-1,4	1,1
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-116,85			-0,07	0,05
<b>Experimental</b>					-4,3	3,16
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	54,55	-45,2	-0,477	8,9	-6,5
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	54,54			8,9	-6,5
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	55,19			9,5	-7,0
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	55,24			9,6	-7,0
<b>Experimental</b>					5,6	-4,1

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .

Contudo, para os três complexos de proporção metal ligante 1:1, em todos os níveis de cálculos foram encontradas boas aproximações para a energia livre de reação de formação dos complexos com a diferença entre o valor teórico e o experimental variando entre 0,67 e 4,2 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Em relação aos valores de log $\beta$ , a

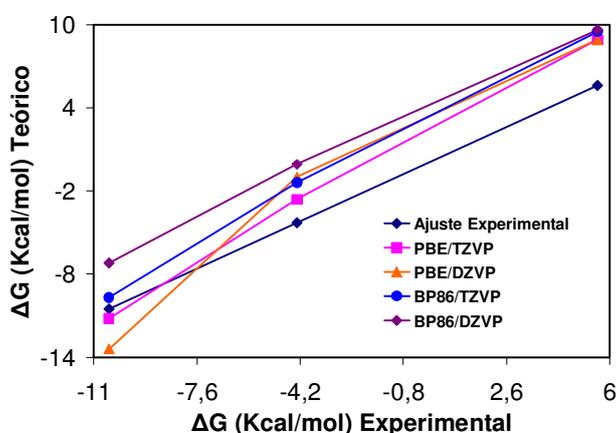
diferença não foi superior a 2 unidades logarítmicas.

Na figura 3-7 é apresentada a comparação entre o  $\Delta G^{\text{Experimental}}$  versus o  $\Delta G^{\text{teórico}}$ . Pode-se observar que para o complexo com carga positiva o resultado teórico aproxima-se mais do valor experimental do que para os demais complexos, sendo o complexo com carga negativa o com o pior resultado. Todos os métodos seguem a mesma tendência com relação ao valor experimental.

**Tabela 3-8:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

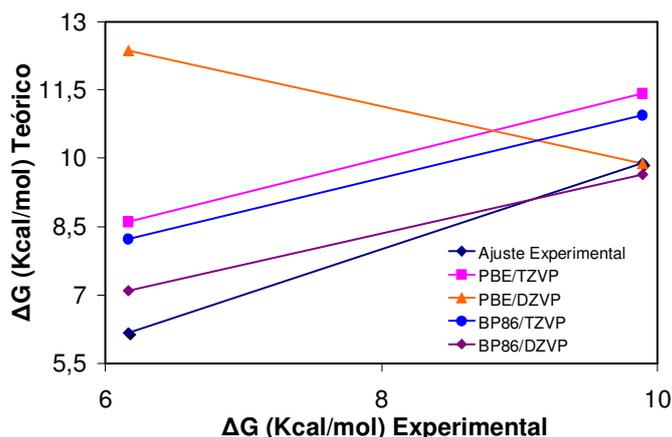
Reação	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta \Delta G^{\text{Solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	$-\text{Log Ka}^{\text{e}}$	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	41,03	-29,5	-0,544	8,6	6,3	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	44,79			12,4	9,1	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	40,65			8,2	6,0	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	39,52			7,1	5,2	
<b>Experimental</b>						6,2	4,5
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	173,87	-159,4	-0,668	11,4	8,4	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	172,33			9,9	7,2	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	173,39			10,9	8,0	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	172,09			9,6	7,1	
<b>Experimental</b>						9,9	7,3

<sup>a</sup>Todas as energias estão em  $\text{Kcal mol}^{-1}$ . <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{sol}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .



**Figura 3-7:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico de cargas +1,0 e -1, com proporção metal ligante 1: 1.

A tabela 3-8 apresenta as constantes de desprotonação teóricas obtidas com diferentes níveis de cálculo e experimentais para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção 1:1. A comparação entre as energias livre de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para a desprotonação dos complexos é apresentada na figura 3-8. Todos os níveis de cálculo, com exceção do PBE/DZVP, apresentam uma reta com o mesmo comportamento do valor experimental. Para o nível de cálculo PBE/DZVP, a diferença entre a energia livre de Gibbs experimental e a teórica para a reação de desprotonação da espécie,  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ , é de  $6,2 \text{Kcal mol}^{-1}$ , uma diferença muito maior do que as obtidas com as outras funções de base.



**Figura 3-8:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido β-alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1: 1.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:2*

Para os complexos, com proporção ligante metal 2:1, a função de base TZVP apresentou o melhor resultado independente do potencial de troca e correlação utilizado para o complexo com carga +2. O potencial de troca e correlação PBE apresenta resultados mais próximos dos experimentais para ambos os conjuntos de função de base nos complexos com carga +1 e neutra. Para os complexos com carga +2, +1 e 0, a diferença entre a energia livre de reação calculada teoricamente, para a formação dos complexos a partir do íon  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  e do ácido β-alaninoidroxâmico totalmente protonado, e a experimental é de 2,5, 2,4 e 2,8  $\text{Kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Demonstrado assim a boa aproximação com relação aos valores experimentais deste nível de cálculo.

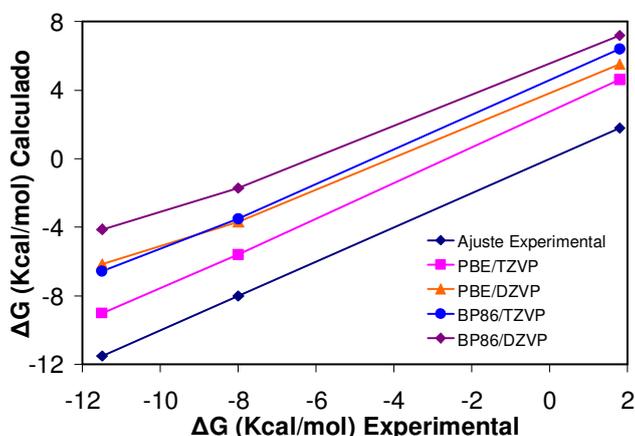
**Tabela 3-9:** Energia livre para as reações entre o ácido β-alaninoidroxâmico e o V(V) formando espécies 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes.

Reações	Funções de base	$\Delta E$	$\Delta G^{\text{solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log $\beta$
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-133,26	112,4	4,695	-9,0	6,6
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-130,41			-6,1	4,5
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-130,82			-6,5	4,8
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-128,39			-4,1	3,0
<b>Experimental</b>					-11,5	8,4
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-128,05	113,7	3,943	-5,6	4,1
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-126,13			-3,7	2,7
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-125,93			-3,5	2,6
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-124,27			-1,7	1,2
<b>Experimental</b>					-8,0	5,9
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	-80,84	80,1	2,960	4,6	-3,4
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	-79,98			5,5	-4,0
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	-79,02			6,4	-4,7
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	-78,27			7,2	-5,3
<b>Experimental</b>					1,8	-1,3

<sup>a</sup>Todas as energias estão em  $\text{Kcal mol}^{-1}$ . <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .

A energia livre de Gibbs experimental para a reação de formação das espécies

versus a estimada teoricamente é representada na figura 3-9. Para todos os níveis de cálculo os resultados teóricos seguem a mesma tendência do experimental, o nível de cálculo PBE/TZVP é o que mais se aproxima do valor experimental e o BP86/DZVP é o que mais se afasta.

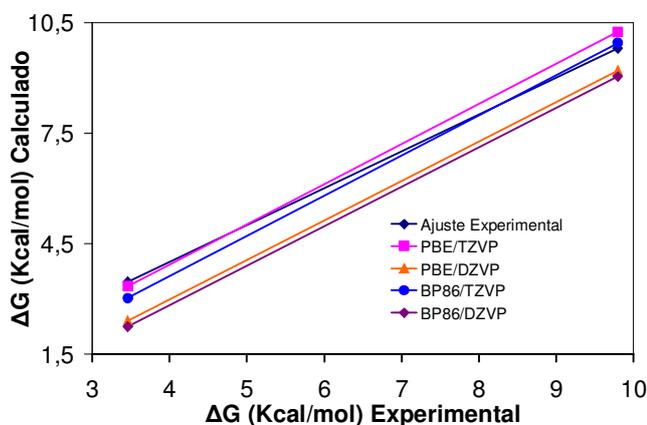


**Figura 3-9:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formado espécies entre o vanádio (V) e o ácido β-alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2 e cargas +2, +1 e 0.

**Tabela 3-10:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido β-alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reação	Funções de base	$\Delta E^{ele}$	$\Delta G^{solv}$ b	$\Delta G^{Tc}$	$\Delta G^{tot}$ d	-Log Ka
$[VO_2H_3L_2]^{2+} + H_2O \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + H_3O^+$	PBE/TZVP	5,22	1,26	-0,751	3,4	2,5
$[VO_2H_3L_2]^{2+} + H_2O \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + H_3O^+$	PBE/DZVP	4,28			2,4	1,8
$[VO_2H_3L_2]^{2+} + H_2O \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + H_3O^+$	BP86/TZVP	4,889			3,0	2,2
$[VO_2H_3L_2]^{2+} + H_2O \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + H_3O^+$	BP86/DZVP	4,121			2,3	1,7
<b>Experimental</b>					3,5	2,5
$[VO_2H_2L_2]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_3O^+$	PBE/TZVP	47,20	-33,6	-0,982	10,2	7,5
$[VO_2H_2L_2]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_3O^+$	PBE/DZVP	46,15			9,2	6,7
$[VO_2H_2L_2]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_3O^+$	BP86/TZVP	46,91			9,95	7,3
$[VO_2H_2L_2]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_3O^+$	BP86/DZVP	46,00			9,0	6,6
<b>Experimental</b>					9,8	7,2

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^1 + \Delta \Delta G^{solv} - nRT \ln[H_2O]$ .



**Figura 3-10:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido β-alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2.

Para as reações de desprotonação o conjunto de função de base TZVP apresentou os melhores resultados para ambos os processos de desprotonação e

potenciais de troca e correlação utilizados, figura 3-10. Para o primeiro processo de desprotonação o potencial de troca e correlação PBE aproximou-se mais do valor experimental. O nível de cálculo BP86/DZVP apresentou o resultado mais distante do experimental para os dois processos de desprotonação, sendo que para o primeiro processo de desprotonação foi encontrada uma diferença de 0,8 unidades logarítmicas com respeito ao valor experimental, estando os outros resultados abaixo desse valor.

### 3.2. Interação do V(V) com o Ácido Glicinoidroxâmico

A figura 3-11 mostra o diagrama de distribuição das espécies do sistema vanádio(V)-ácido glicinoidroxâmico (gha), para concentrações de vanádio igual a  $0,0083 \text{ mol L}^{-1}$  e gha igual a  $0,0653 \text{ mol L}^{-1}$ , na faixa de pH entre 1,5-12,0.

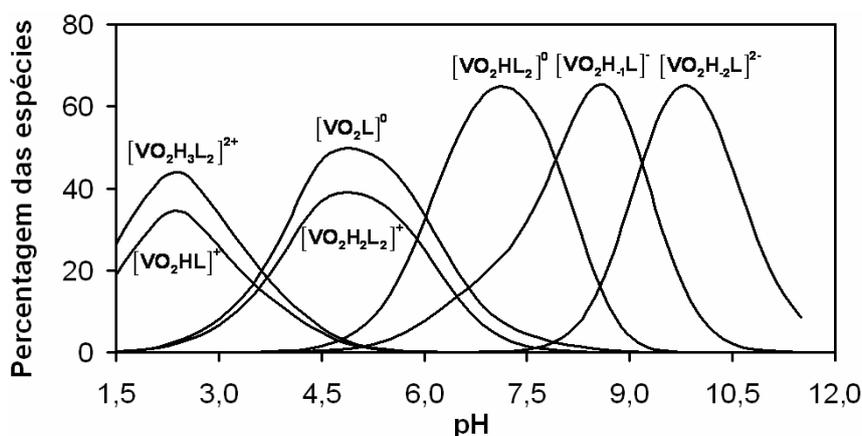


Figura 3-11: Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)-gha. Referência 4.

As espécies  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  coexistem em pH abaixo de 3,5; com a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  predominando. Na faixa de pH de 3,5 á 6,0 as espécies principais são a espécie neutra  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$  e em menor extensão a espécie catiônica  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ . Em pH acima de 7,0 a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  desprotona para formar o complexo  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ . Em  $\text{pH} > 9,0$  os complexos que prevalecem são  $[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$ .

Tabela 3-11: Constantes de formação das espécies do sistema V(V)-gha a  $25^\circ\text{C}$  e meio NaCl igual á  $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Espécies	p, q, r	Fórmula	Log $\beta^b$	$\text{pK}_a^c$
1	2,0,1	$\text{H}_2\text{L}^+$	16,562	
2	1,0,1	HL	9,142	
3	1,1,1	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	15,83(3)	3,51
4	0,1,1	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	12,32(2)	6,64
5	-1,1,1	$[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$	5,68(2)	9,18
6	-2,1,1	$[\text{VO}_2\text{H}_{-2}\text{L}]^{2-}$	-3,50(3)	
7	3,1,2	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	33,76(7)	3,71
8	2,1,2	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$	30,05(9)	5,89
9	1,1,2	$[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$	24,16(3)	

<sup>a</sup>Dados da referência 5. <sup>b</sup>Resultados potenciométricos (o número entre parênteses é o desvio padrão estimado no último dígito). <sup>c</sup>Resultados potenciométricos e de RMN.

Os valores de log  $\beta$  para as diferentes espécies formadas pelo íon  $[\text{VO}_2]^+$  e o

ligante  $L^-$  (gha) calculados por Miranda et al.<sup>5</sup> é apresentado na tabela 3-11. Com a equação 3.1,  $pH^+ + qVO_2^+ + rL^- \rightleftharpoons [(H^+)_p (VO_2^+)_q (L^-)_r]^{p+q-r}$ , representando a reação de complexação entre o  $[VO_2]^+$  e o ligante (ânion gha). Também são apresentados os valores dos pKas das referidas espécies. . Conforme sugestão dos autores<sup>5</sup> as espécies  $[VO_2L_2]^-$  não foram consideradas nessa dissertação.

### 3.2.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)-gha

Partindo de estruturas propostas para o sistema vanádio(V)-aha representadas pelas estruturas  $a_2$ ,  $b_1$  (figura 3-1) e para o sistema V-β-ala estruturas (Figuras 3-3, 3-4, 3-5 e 3-6), geometrias semelhantes foram sugeridas para os complexos formados entre o vanadato e o gha, devido à semelhança das características espectroscópicas das espécies formadas nesses sistemas.

As geometrias apresentadas na figura 3-12 foram obtidas como sendo as mais estáveis, para os complexos de proporção metal ligante 1:1 e cargas entre +1 e -1. Os resultados teóricos apontam que, para o nível de teoria PBE/TZVP, a estrutura otimizada de maior estabilidade para a espécie  $[VO_2HL]^+$  corresponde a uma estrutura bipirâmide trigonal distorcida, com uma ligação curta V=O em posição axial e duas ligações V-OH em posição equatorial. O íon hidroxamato coordena-se ao átomo de vanádio (V) através dos oxigênios (ON e OC) do grupo hidroxâmico com a formação de um anel de cinco membros.

Nessa espécie,  $[VO_2HL]^+$ , o átomo de nitrogênio pertencente à cadeia carbônica encontra-se totalmente protonado ( $NH_3$ ) e um desses átomos de hidrogênio está a uma distância 1,725Å do átomo de oxigênio (OC) do anel hidroxâmico, caracterizando uma ligação de hidrogênio. O ângulo entre as ligações CO-V-ON é de 73,7 graus, tabela 3-12.

**Tabela 3-12:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:1, do sistema V(V)-gha, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-12.

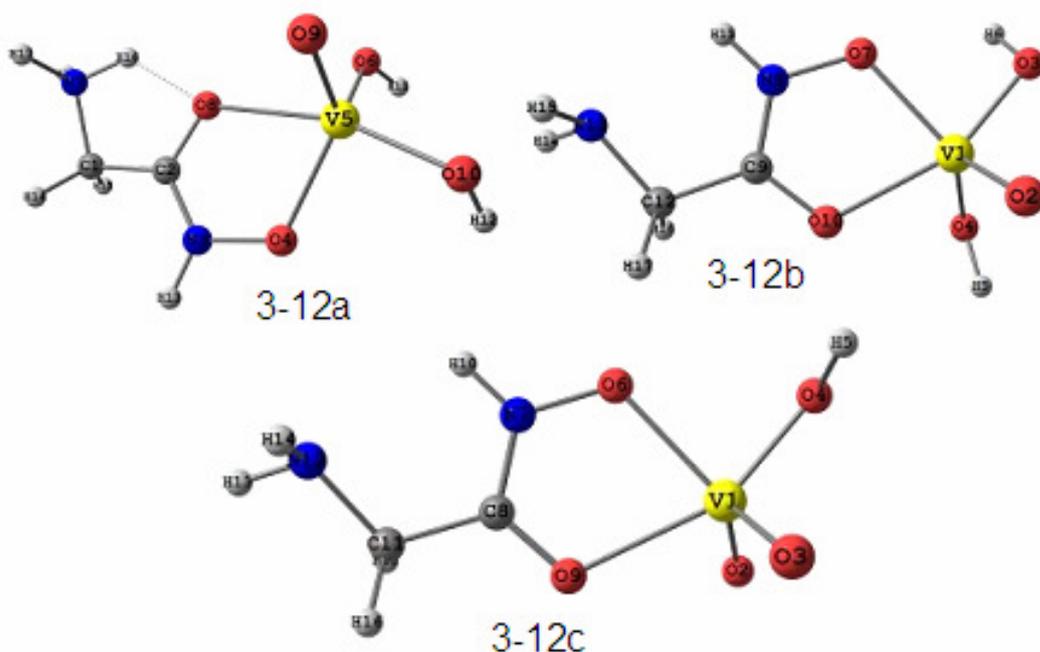
Ligação	Estrutura		
	$[VO_2HL]^+$	$[VO_2L]^0$	$[VO_2H_{-1}L]^-$
CO-V-ON	73,7	76,4	74,0
O=V=O			112,3
CO-V-OH	162,9	157,8	156,3
ON-V-OH	162,9	128,2	

Para o complexo neutro de proporção metal ligante 1:1, a estrutura otimizada, com nível de cálculo PBE/TZVP, mais estável, apresentada na figura 3-12b, corresponde à desprotonação do grupo amino da espécie 3-12a. O átomo de nitrogênio da cadeia carbônica se aproxima do átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do anel

hidroxâmico ficando a uma distância de 2,345 Å. Sendo o ângulo entre as ligações CO-V-ON de 76,4 graus. As distâncias de ligação para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicino-hidroxâmico constam na tabela 3-14.

Um segundo processo de desprotonação da espécie de carga +1 leva a formação da espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^-$ , para a qual a estrutura calculada como sendo a mais estável, apresentada na figura 3-12c, corresponde a uma geometria bipirâmide trigonal distorcida, com o ângulo da ligação NO-V-OC igual a 74,0 graus (tabela 3-12). A estrutura,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^-$ , possui duas ligações oxo com um ângulo de 112,3°, semelhante ao íon  $[\text{VO}_2]^+$  e ao complexo análogo formado com o ácido  $\beta$ -alanino-hidroxâmico. O átomo de nitrogênio do grupo amino, pertencente à cadeia carbônica mantém a mesma conformação da estrutura 3-12b.

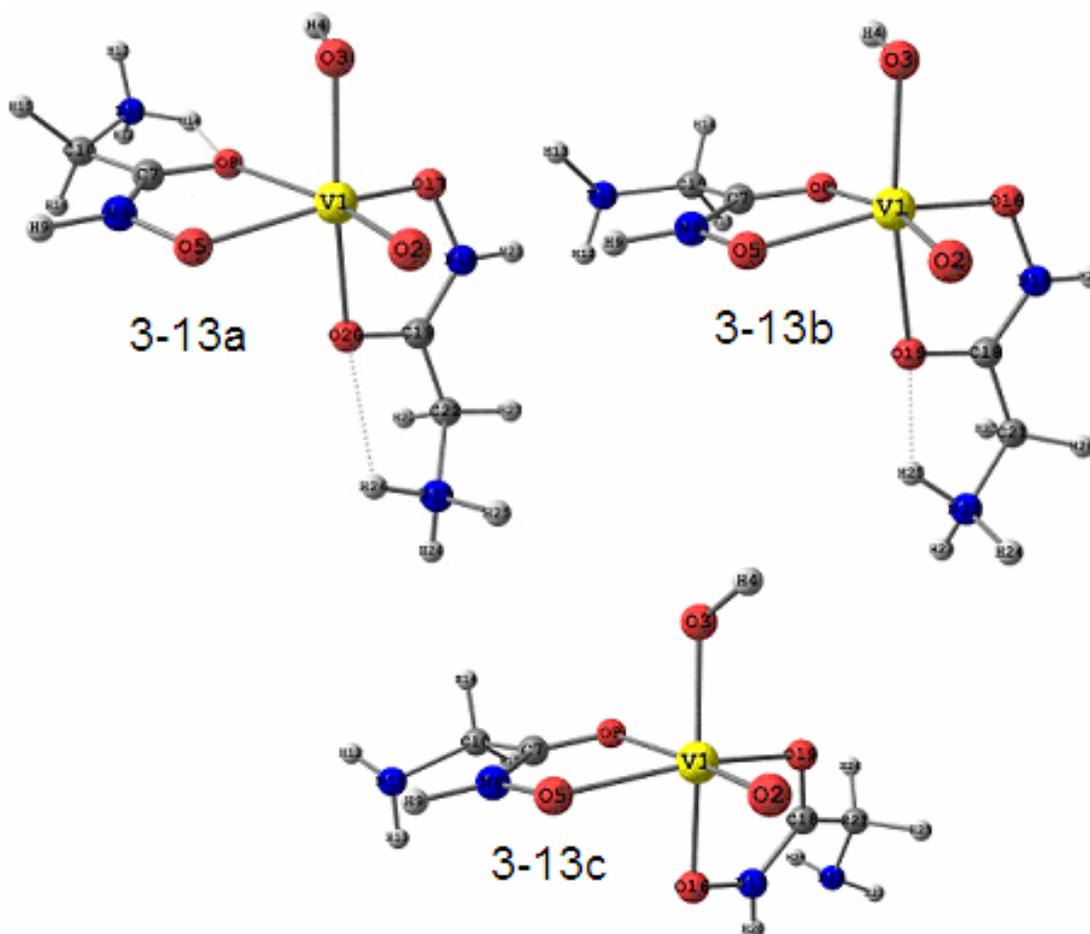
De forma análoga ao que foi feito para os complexos formados entre o íon  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  e o ácido  $\beta$ -alanino-hidroxâmico, a geometria dos complexos contendo dois ligantes glicino-hidroxamato foi inicialmente considerada como sendo octaédrica. Nesta estrutura os dois ligantes atuam como bidentados, formando dois anéis de cinco membros. A estequiometria é completada por uma ligação dupla com um oxigênio e uma ligação com uma hidroxila. Os mesmos isômeros otimizados para os complexos de proporção metal-ligante 1:2, formados pelo ácido  $\beta$ -alanino-hidroxâmico que estão indicados na tabela 3-3, foram calculados para as espécies formadas entre o vanadato e o ácido glicino-hidroxâmico.



**Figura 3-12:** Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido glicino-hidroxâmico com proporção metal-ligante 1:1. Sendo 3-12a: espécie de carga +1; 3-12b carga 0 e 3-12c carga -1.

Os ângulos e distâncias de ligação para os complexos de proporção metal ligante 1:2 formados pelo vanadato e o ácido glicino-hidroxâmico constam na tabela 3-13 e na tabela 3-14, respectivamente.

A figura 3-13a mostra a estrutura mais estável obtida para a espécie com carga +2 que corresponde ao isômero D. Nesta estrutura,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , a ligação V-OC em posição trans com a ligação V-O tem um comprimento de 2,570 Å aproximadamente 0,4 Å maior do que a mesma ligação no complexo com carga +1. O átomo de hidrogênio 14 pertencente ao grupo amino de uma das cadeias carbônicas forma uma ligação de hidrogênio de 1,779 Å com o oxigênio 8 (OC do anel hidroxâmico). O átomo de hidrogênio 26 está a uma distância de 2,167 Å do oxigênio 20 (OC do outro anel hidroxâmico).



**Figura 3-13:** Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido glicino-hidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. Sendo 3-13a: espécie de carga +2, isômero D; 3-13b: carga +1, isômero D e 3-13c carga 0, isômero B.

O isômero do tipo D, figura 3-13b, foi encontrado com sendo o mais estável para o complexo com carga mais,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ . Nessa espécie o átomo de hidrogênio pertencente à cadeia carbônica que se encontra totalmente protonada ( $\text{NH}_3$ ) está a

uma distância de 1,737 Å do átomo de oxigênio 15 (OC) do anel hidroxâmico, caracterizando uma ligação de hidrogênio com a formação de um anel de cinco membros. O átomo de nitrogênio da outra cadeia carbônica (NH<sub>2</sub>) se aproxima a uma distância de 2,612 Å do átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do segundo anel hidroxâmico.

A estrutura otimizada mais estável, que corresponde à espécie [VO<sub>2</sub>HL<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, possui uma conformação do tipo B. Os átomos de nitrogênio (N11 e N22) pertencente às duas cadeias carbônicas aproximam-se dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio do anel hidroxâmico com as seguintes distâncias: N11-H19 igual a 2,282 Å e N22-H20 igual a 2,342 Å.

A estrutura correspondente à espécie, [VO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, figura 3-13b, possui um ângulo de 163,6 graus para a ligação HO-V-OC e 166,0 graus para a ligação CO-V=O. A espécie [VO<sub>2</sub>HL<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, figura 3-13c, possui um ângulo de 154,6 graus entre as ligações HO-V-ON e 172,8 graus entre as ligações CO-V=O. Não havendo, portanto, grande distorção da estrutura octaédrica para essas espécies.

**Tabela 3-13:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)-gha, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-13.

Ligação	Estrutura		
	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
HO-V-OC	161,6	163,6	
HO-V-ON			154,6
NO-V-ON	151,8	155,3	
CO-V=O	169,5	166,0	172,8
HO-V=O	103,0	103,0	101,5
CO-V-ON			158,0

<sup>a</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:1 as geometrias correspondentes aos ângulos de ligação expostos nesta tabela foram apresentadas na figura 3-12. <sup>b</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:2 as geometrias correspondentes aos dados apresentados nesta tabela constam na figura 3-13.

**Tabela 3-14:** Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)-gha.

Ligação	Distância de ligação <sup>a,b</sup>					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V=O	1,595	1,602	1,645	1,590	1,605	1,608
V=O			1,650			
CO-V-OH	1,778	1,811	1,879	1,782	1,790	
NO-V-OH	1,796	1,812				1,836
V-OC	2,295	2,091	2,260	2,570(O8)	2,196(O8)	2,336(O8)
V-ON	1,977	1,998	2,092	1,917(O5)	1,917(O5)	1,905(O5)
V-OC				2,154(O20)	2,267(O19)	2,053(O19)
V-ON				1,982(O17)	2,009(O16)	2,029(O16)

<sup>a</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:1 as geometrias correspondentes aos comprimentos e ligação expostos nesta tabela foram apresentadas na figura 3-12. <sup>b</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:2 as geometrias correspondentes aos dados apresentados nesta tabela constam na figura 3-13.

**Tabela 3-15:** Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)-gha.

Átomo	Estruturas <sup>a</sup>					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V	0,7133	0,6748	0,4535	0,5956	0,5674	0,5410
O (axial)	-0,2128	-0,2520	-0,3976	-0,1770	-0,2253	-0,2478
O (equatorial)			-0,4127			
OH trans á ON	-0,0834	-0,1045		-0,0351		-0,0963
OH trans á OC	-0,0504	-0,0881	-0,1638		-0,0455	
OC	-0,0832	-0,1394	-0,1460	-0,0919(O8)	-0,1482	-0,1348(O8)
ON	-0,1877	-0,2030	-0,2609	-0,1462(O5)	-0,1497	-0,1565 (O5)
OC				-0,1345(O20)	-0,1034	-0,1493(O19)
ON				-0,1562(O17)	-0,1644	-0,1390 (O16)

<sup>a</sup>As geometrias correspondentes aos valores de distribuição de cargas expostos nessa tabela foram apresentadas nas figura 3-12 e 3-13 para os complexos com proporção metal ligante 1:1 e 1:2, respectivamente.

### 3.2.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)-gha

Os equilíbrios de complexação entre o vanadato, [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, e o ácido glicinoidroxâmico protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> e neutro [HL]<sup>0</sup>, em solução aquosa, foram estudados. Os valores para os logaritmos das constantes de formação, log β, das espécies presentes no sistema vanadato-gha foram estimados teoricamente fazendo uso de diferentes níveis de cálculo e comparados com os valores experimentais.

A energia livre de reação é obtida de acordo com a equação 2.57 e as constantes de equilíbrio são obtidas de acordo com a equação 2.58. A equação genérica 2.59 foi utilizada para representar a formação das espécies a partir do íon, [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, e o ácido glicinoidroxâmico totalmente protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup>. O ciclo termodinâmico mostrado na figura 2-4 foi usado para estimar a energia da reação de formação dessas espécies.

Para a reação entre o íon, [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, e o ácido glicinoidroxâmico neutro, [HL]<sup>0</sup>, a equação 2.60 foi utilizada para representar a formação das espécies e a figura 2-5 para representar o ciclo termodinâmico empregado para estimar a energia livre de reação, para a formação dos complexos.

Todas as energias estimadas e os valores das constantes de equilíbrio para os complexos formados entre o íon [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o ácido glicinoidroxâmico totalmente protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> e neutro [HL]<sup>0</sup> são mostrados nas tabelas 3-16 e 3-17 para os complexos de proporção metal ligante 1:1 e na tabela 3-19 e 3-20 para os de proporção 2:1. Também foram estimadas as constantes de desprotonação, pKa, para todos os complexos descritos acima. Os valores estimados constam nas tabelas 3-18 e 3-21 para os complexos com proporção metal ligante 1:1 e 1:2, respectivamente.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:1*

Sendo os valores teóricos de  $\log \beta$  estimados através da reação realizada com o ligante totalmente protonado, tabela 3-16, a maior discrepância em relação aos valores experimentais de  $\log \beta$  dos complexos do sistema V(V)-gha foi de 1,8 unidades logarítmicas para o nível de cálculo PBE/TZVP.

De acordo com a tabela 3-17, a função de base TZVP apresentou o melhor resultado independente do potencial de troca e correlação utilizado para todos os complexos presentes no sistema vanádio(V)-gha, com proporção metal ligante 1:1. Entretanto para ambos os conjuntos de função de base o potencial de troca e correlação PBE apresenta um resultado mais próximo do valor experimental.

Considerando todos os níveis de cálculo, a diferença entre o valor teórico e o experimental para a energia livre de formação dos complexos variou entre 2,7 e 8,5 Kcal mol<sup>-1</sup>, para as três espécies de proporção metal ligante 1:1 considerando a reação envolvendo o ligante neutro. E variou entre 2,3 e 6,5 Kcal mol<sup>-1</sup> considerando a reação com o ligante totalmente protonado.

**Tabela 3-16:** Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido glicinoídroxâmico totalmente protonado formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta \Delta G^{\text{sol v b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log k
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-153,3	143,6	-1,28	-6,2	4,5
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-150,2			-3,1	2,3
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-151,8			-4,7	3,5
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-149,1			-2,0	1,5
<b>Experimental</b>					-8,5	6,3
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-113,0	108,9	0,211	-1,5	1,1
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-111,3			0,2	-0,2
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-111,9			-0,4	0,3
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-110,4			1,1	-0,8
<b>Experimental</b>					-3,8	2,8
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	58,6	-50,3	-0,542	7,8	-5,7
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	58,3			7,5	-5,5
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	59,2			8,4	-6,1
$[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	58,0			8,1	-6,0
<b>Experimental</b>					5,3	-3,9

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta G^{\text{sol v}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .

Logo, em todos os níveis de cálculos foram obtidas boas aproximações para a energia livre de reação de formação dos complexos tanto para a reação com o ligante neutro sendo um dos reagentes quanto para a reação em que o ligante totalmente protonado é um dos reagentes. Sendo que para a reação envolvendo o ligante totalmente protonado os erros são menores do que os das reações correspondentes envolvendo o ligante neutro.

Os dados apresentados nas tabelas 3-16 e 3-17 encontram-se representados nas figuras 3-14a e 3-14b, respectivamente. Através dessas figuras pode-se observar que houve um bom acordo entre os valores experimentais e os calculados com diferentes níveis de teoria para a energia livre de Gibbs de formação dos complexos com proporção metal ligante 1:1, tanto a partir do ligante totalmente protonado,  $[HL_2]^+$ , quanto a partir do ligante neutro,  $[HL]$ .

O logaritmo das constantes de desprotonação teóricas,  $pK_a$ , obtidas com diferentes níveis de cálculo e experimentais para os complexos formados entre o vanádio(V) e o ácido glicinoidroxâmico com proporção 1:1 constam na tabela 3-18. Estes resultados estão apresentados na figura 3-15, na qual está exposta à comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e as experimentais. Todos os níveis de cálculo apresentam uma reta com o mesmo comportamento da reta experimental. Houve uma excelente concordância entre os resultados teóricos e experimentais para as reações de desprotonação em todos os níveis de cálculo empregados.

**Tabela 3-17:** Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido glicinoidroxâmico neutro formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases<sup>a</sup>.

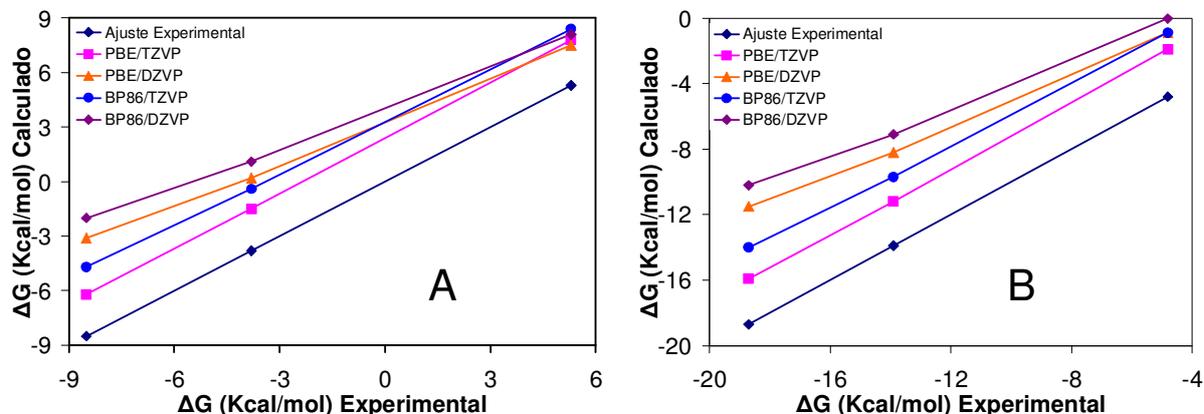
Reações	Funções de base	$\Delta E^{ele}$	$\Delta \Delta G^{solv\ b}$	$\Delta G^{T\ c}$	$\Delta G^{tot\ d}$	Log k
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 3H_2O$	PBE/TZVP	-208,91	186,0	-0,059	-15,9	11,6
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 3H_2O$	PBE/DZVP	-204,56			-11,5	8,4
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 3H_2O$	BP86/TZVP	-207,04			-14,0	10,3
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 3H_2O$	BP86/DZVP	-203,23			-10,2	7,5
<b>Experimental</b>					-18,7	13,7
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2L]^0 + 2H_2O$	PBE/TZVP	-168,58	151,2	1,43	-11,2	8,2
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2L]^0 + 2H_2O$	PBE/DZVP	-165,57			-8,2	6,0
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2L]^0 + 2H_2O$	BP86/TZVP	-167,12			-9,7	7,1
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2L]^0 + 2H_2O$	BP86/DZVP	-164,48			-7,1	5,2
<b>Experimental</b>					-13,9	10,2
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{1-} + H_2O$	PBE/TZVP	2,99	-7,9	0,678	-1,9	1,4
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{1-} + H_2O$	PBE/DZVP	4,01			-0,9	0,7
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{1-} + H_2O$	BP86/TZVP	3,95			-0,9	0,7
$[HL]^0 + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{1-} + H_2O$	BP86/DZVP	4,86			-0,03	0,02
<b>Experimental</b>					-4,8	3,5

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^T + \Delta G^{solv} - nRT \ln[H_2O]$ .

A diferença entre a energia livre de Gibbs experimental e a estimada com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as reações de desprotonação das espécies do sistema vanadato-gua, com proporção metal ligante 1:1, é muito pequena 0,1 e 0,2 Kcal mol<sup>-1</sup> para o primeiro e segundo processo de desprotonação, respectivamente.

O nível de cálculo BP86/TZVP é o segundo que mais se aproximou do valor experimental. Os dois resultados mais distantes do experimental foram obtidos com a

função de base DZVP, sendo a maior discrepância em relação aos valores experimentais referente ao conjunto BP86/DZVP.

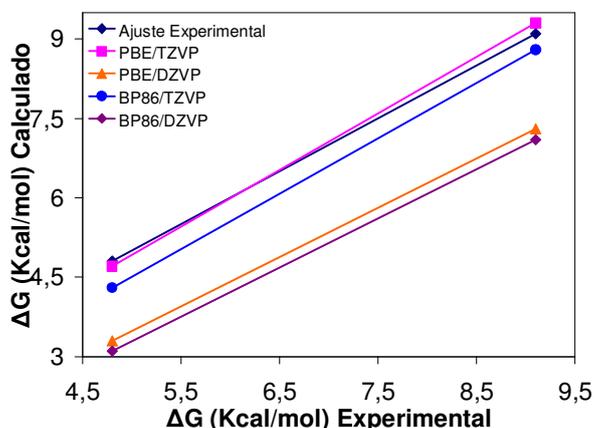


**Figura 3-14:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido glicinoídrossâmico com cargas +1,0 e -1 e proporção metal ligante 1: 1. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro.

**Tabela 3-18:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido glicinoídrossâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reação	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta \Delta G^{\text{Solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	$-\text{Log } k^{\text{e}}$	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	40,3	-34,8	1,49	4,7	3,4	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	39,0			3,3	2,5	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	39,9			4,3	3,1	
$[\text{VO}_2\text{HL}]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	38,8			3,1	2,3	
<b>Experimental</b>						4,8	3,5
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	171,6	-159,2	-0,754	9,3	6,8	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	169,6			7,3	5,4	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	171,1			8,8	6,5	
$[\text{VO}_2\text{L}]^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{-1} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	169,3			7,1	5,2	
<b>Experimental</b>						9,1	6,6

<sup>a</sup>Todas as energias estão em  $\text{Kcal mol}^{-1}$ . <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .



**Figura 3-15:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicinoídrossâmico com proporção metal ligante 1: 1.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:2*

Para todas as espécies de proporção metal ligante 1:2, presentes no sistema vanádio(V)-gha, a função de base TZVP apresentou o melhor resultado com ambos os potenciais de troca e correlação empregados. O potencial de troca e correlação PBE apresenta resultados mais próximos dos experimentais que o BP86. A maior diferença entre os  $\Delta G$ s experimental e teórico ocorre para o nível de cálculo BP86/DZVP, considerando todas as espécies e reações estudadas (tabelas 3-19 e 3-20).

As diferenças entre os  $\Delta G$ s experimentais, das reações de formação dos complexos a partir do íon  $[H_2VO_4]^-$  e do ligante gha protonado  $[H_2L]^+$ , e os calculados teoricamente, com o nível de cálculo PBE/TZVP, são de 3,8, 1,9 e 1,4 Kcal mol<sup>-1</sup> para os complexos com carga +2, +1 e 0, respectivamente. Para as reações a partir do ácido glicinoidroxâmico neutro  $[HL]^0$  essas mesmas diferenças são de 4,6, 2,8 e 2,1 Kcal mol<sup>-1</sup> para os complexos com carga +2, +1 e 0, respectivamente.

Estes resultados indicam uma maior aproximação com resultados experimentais para as reações em que o ligante totalmente protonado é um dos reagentes. Uma razoável concordância entre os diferentes níveis de cálculo empregados foi verificada em todas as reações estudadas.

**Tabela 3-19:** Energia livre para as reações entre o ácido glicinoidroxâmico protonado e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E$	$\Delta G^{solv\ b}$	$\Delta G^T\ c$	$\Delta G^{tot\ d}$	Log k
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 3H_2O$	PBE/TZVP	-115,1	98,1	3,219	-6,6	4,9
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 3H_2O$	PBE/DZVP	-111,6			-3,1	2,3
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 3H_2O$	BP86/TZVP	-112,9			-4,4	3,2
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 3H_2O$	BP86/DZVP	-109,8			-1,3	1,0
<b>Experimental</b>					-10,4	7,6
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 2H_2O$	PBE/TZVP	-116,3	106,8	1,293	-3,4	2,5
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 2H_2O$	PBE/DZVP	-113,5			-0,6	0,5
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 2H_2O$	BP86/TZVP	-114,3			-1,4	1,0
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 2H_2O$	BP86/DZVP	-111,8			1,1	-0,8
<b>Experimental</b>					-5,3	3,9
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_2O + H_3O^+$	PBE/TZVP	-67,5	67,0	2,170	4,1	-3,0
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_2O + H_3O^+$	PBE/DZVP	-66,4			5,2	-3,8
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_2O + H_3O^+$	BP86/TZVP	-65,9			5,7	-4,2
$2[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + H_2O + H_3O^+$	BP86/DZVP	-64,9			6,7	-4,9
<b>Experimental</b>					2,7	-2,0

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E + \Delta G^T + \Delta G^{solv} - nRT \ln[H_2O]$ .

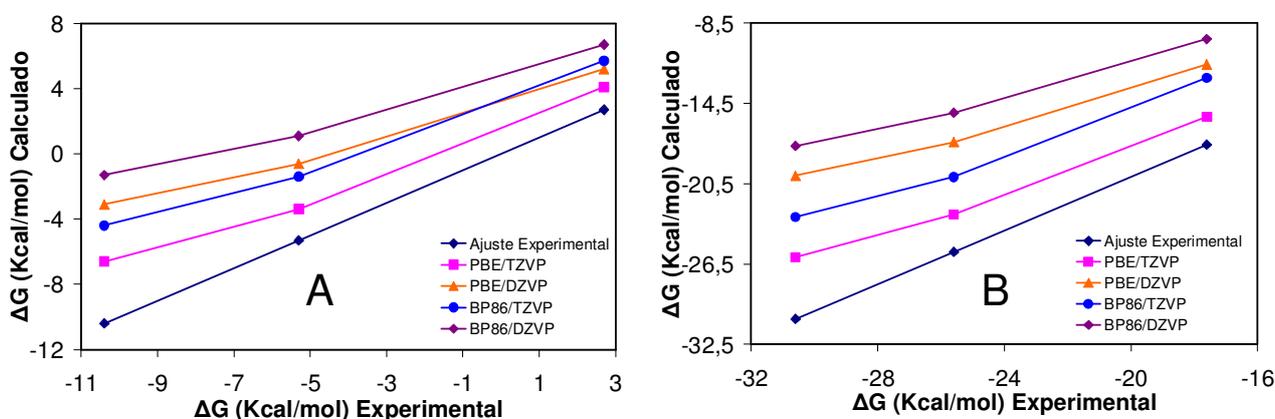
Pode ser visto através da figura 3-16 que representa a energia livre de Gibbs experimental para a reação de formação das espécies versus a estimada teoricamente que para todos os níveis de cálculo os resultados teóricos obtidos para as espécies de carga +2, +1 e 0 seguem a mesma tendência do experimental. O nível de cálculo

PBE/TZVP foi o que mais se aproximou do valor experimental e o BP86/DZVP foi o que mais se afastou, para todas as espécies nas duas reações simuladas (com o reagente sendo o  $[H_2L]^+$  ou o  $[HL]^0$ ).

**Tabela 3-20:** Energia livre para as reações entre o ácido glicino-hidroxâmico neutro e o V(V) formando espécies 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E$	$\Delta G^{solvb}$	$\Delta G^T$ c	$\Delta G^{tot}$ d	Log k	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 3H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 5H_2O$	PBE/TZVP	-226,3	182,7	5,658	-26,0	19,1	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 3H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 5H_2O$	PBE/DZVP	-220,2			-19,9	14,6	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 3H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 5H_2O$	BP86/TZVP	-223,3			-23,0	16,8	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 3H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_3L_2]^{2+} + 5H_2O$	BP86/DZVP	-218,0			-17,7	12,9	
<b>Experimental</b>						-30,6	22,5
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 4H_2O$	PBE/TZVP	-227,5	191,5	3,730	-22,8	16,7	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 4H_2O$	PBE/DZVP	-222,2			-17,4	12,8	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 4H_2O$	BP86/TZVP	-224,7			-20,0	14,6	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + 2H_3O^+ \rightarrow [VO_2H_2L_2]^+ + 4H_2O$	BP86/DZVP	-219,9			-15,2	11,2	
<b>Experimental</b>						-25,6	18,8
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + 3H_2O$	PBE/TZVP	-178,8	151,7	4,437	-15,5	11,4	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + 3H_2O$	PBE/DZVP	-175,1			-11,6	8,5	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + 3H_2O$	BP86/TZVP	-176,3			-12,9	3,7	
$2[HL]^0 + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL_2]^0 + 3H_2O$	BP86/DZVP	-173,1			-9,7	6,9	
<b>Experimental</b>						-17,6	12,9

<sup>a</sup>Todas as energias estão em  $Kcal\ mol^{-1}$ . <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon =$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E + \Delta G^T + \Delta G^{solv} - nRT \ln[H_2O]$ .



**Figura 3-16:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação entre o vanádio (V) e o ácido glicino-hidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2 e cargas +2, +1 e 0. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro.

Para os dois processos de desprotonação da espécie  $[VO_2H_3L_2]^{2+}$  o nível de cálculo PBE/TZVP apresentou resultados mais próximos dos valores experimentais de pka, (tabela 3-21). As diferenças entre os valores de pka experimentais e teóricos não excederam a 2,7 unidades logarítmicas.

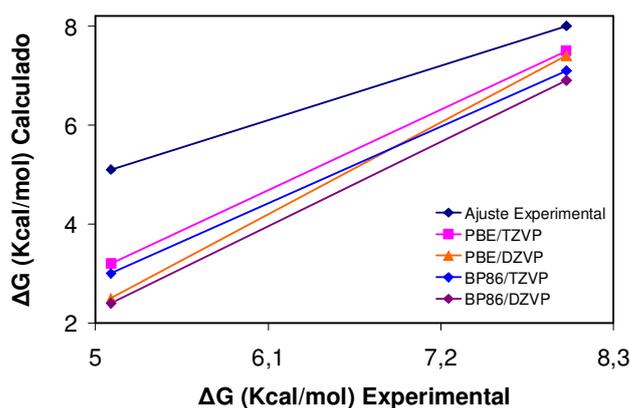
Na figura 3-17 é exibida a comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para os processos de desprotonação. Todos os níveis

de cálculo apresentam uma reta com o mesmo comportamento da reta experimental e uma boa concordância entre os valores obtidos com diferentes níveis de cálculo para a energia livre de desprotonação das espécies.

**Tabela 3-21:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido glicino-hidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reação	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta G^{\text{solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	-Log k	
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	-1,2	8,7	-1,929	3,2	2,4	
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	-2,0			2,5	1,8	
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	-1,4			3,0	2,2	
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	-2,0			2,4	1,8	
<b>Experimental</b>						5,1	3,7
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	48,8	-39,8	0,879	7,5	5,5	
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	48,7			7,4	5,4	
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	48,4			7,1	5,2	
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	48,2			6,9	5,1	
<b>Experimental</b>						8,0	5,9

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon =$  ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .



**Figura 3-17:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicino-hidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2.

### 3.3. Interação do V(V) com o Ácido $\alpha$ -alanino-hidroxâmico

A figura 3-18 mostra as curvas de distribuição das espécies do sistema vanádio(V)-ácido  $\alpha$ -alanino-hidroxâmico ( $\alpha$ -ala), para concentrações de vanádio igual a 0,0083 mol L<sup>-1</sup> e  $\alpha$ -ala igual a 0,0653 mol L<sup>-1</sup>, na faixa de pH de 1,5 a 12,0.

Em pH abaixo de 3,5 as espécies  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  coexistem em equilíbrio com a predominância da espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ . Na faixa de pH de 3,5 a 6,0 a espécie  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ , em menor extensão, e a espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  são formadas. Em pH acima de 6,0 o complexo  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ , proveniente da desprotonação da espécie  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , é formado. Em pH acima de 8,0 os complexos que prevalecem são  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$ .

A equação 3.1,  $\text{pH}^+ + q\text{VO}_2^+ + r\text{L}^- \rightleftharpoons [(\text{H}^+)_p (\text{VO}_2^+)_q (\text{L}^-)_r]^{p+q-r}$ , representa a reação de

complexação entre o  $\text{VO}_2^+$  e o ânion,  $\text{L}^-$ , do ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico. A tabela 3-22 mostra os valores de  $\log\beta$  para as diferentes espécies formadas pelo vanádio ( $\text{VO}_2^+$ ) e o ligante  $\text{L}^-$  (ala) através da equação 3.1 e os valores para os  $\text{pK}_a$  das referidas espécies.

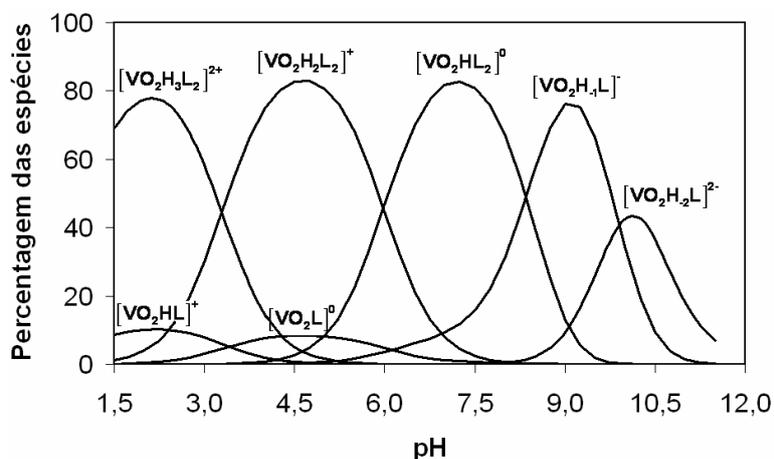


Figura 3-18: Diagrama de distribuição das espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala. Referência 4.

Tabela 3-22: Constantes de formação das espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala a 25°C e meio NaCl igual a 0,15 mol  $\text{dm}^{-3}$ <sup>a</sup>.

Espécies	p, q, r	Fórmula	Log $\beta$	$\text{pK}_a$
1	2,0,1	$\text{H}_2\text{L}^+$	16,442	
2	1,0,1	$\text{HL}$	9,145	
3	1,1,1	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	15,83(6)	3,41
4	0,1,1	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	12,42(5)	6,11
5	-1,1,1	$[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$	6,31(1)	9,9
6	-2,1,1	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	-3,60(3)	
7	3,1,2	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	34,45(3)	3,29
8	2,1,2	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$	31,16(2)	5,98
9	1,1,2	$[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$	25,18(2)	

<sup>a</sup>Resultados de RMN (o número entre parênteses é o desvio padrão estimado no último dígito). <sup>b</sup>Resultados potenciométricos. <sup>c</sup>Dados da referência 5.

### 3.3.1. Estrutura Geométrica dos Complexos do Sistema V(V)- $\alpha$ -ala

Devido a grande semelhança entre as propriedades espectroscópicas dos sistemas formados entre o V(V) e os ligantes gha e  $\alpha$ -ala, as estruturas iniciais propostas para as espécies do sistema V(V)-ala foram análogas as do sistema V(V)-gha (figuras 3-12 e 3-13).

A figura 3-19 mostra as estruturas mais estáveis, dentre os isômeros calculados, para os complexos de proporção metal ligante 1:1 e cargas entre +1 e -1, formadas pela complexação do íon  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  com o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico, otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP. As distâncias e os ângulos de ligação para essas espécies constam nas tabelas 3-23 e 3-25, respectivamente.

A geometria otimizada para espécie de proporção metal ligante 1:1 e carga +1 de maior estabilidade é muito semelhante à espécie análoga formada no sistema V(V)-gha. A estrutura mais estável otimizada para essa espécie,  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ , é apresentada na figura 3-19a. Essa estrutura, 3-19a, possui uma geometria bipirâmide trigonal distorcida com uma ligação V-O mais curta, em posição axial. O íon hidroxamato coordena-se ao vanadato através dos dois oxigênios do grupo hidroxâmico com a formação de um anel de cinco membros resultando nas ligações V-OC e V-ON no plano equatorial.

Uma das ligações V-OH que se encontra no plano equatorial forma um ângulo de 163,3 graus com a ligação V-OC e a outra ligação V-OH forma um ângulo de 123,6 graus com a ligação V-ON. De forma semelhante ao complexo análogo formado entre o vanádio(V) e o ácido glicinoidroxâmico, um dos átomos de hidrogênio ligado ao nitrogênio pertencente à cadeia carbônica que se encontra totalmente protonada ( $\text{NH}_3$ ) está a uma distância de 1,739 Å do átomo de oxigênio (OC) do anel hidroxâmico, caracterizando uma ligação de hidrogênio, com a formação de um anel de cinco membros no complexo.

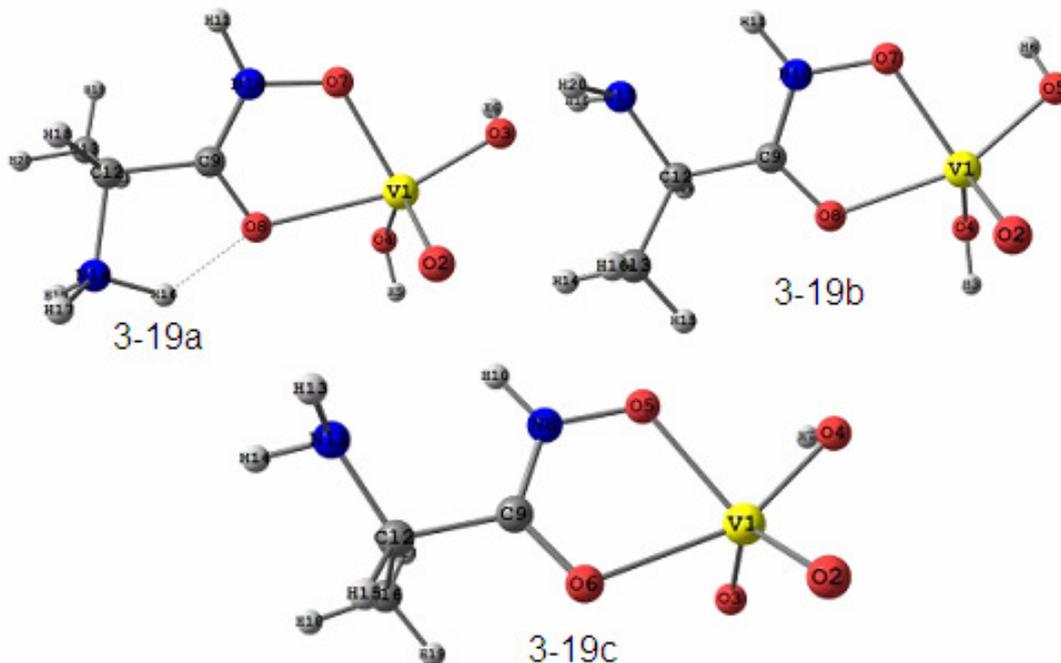
A desprotonação do grupo amino da espécie 3-19a leva a formação da espécie neutra,  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ , cuja estrutura otimizada mais estável, com nível de cálculo PBE/TZVP, é apresentada na figura 3-19b. O átomo de nitrogênio pertencente à cadeia que sofreu desprotonação, com a formação de um grupo  $\text{NH}_2$ , se aproxima do átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio do anel hidroxâmico ficando a uma distância de 2,296 Å. O ângulo entre as ligações CO-V-ON é de 76,4 graus.

A desprotonação de um dos grupos hidroxilas da espécie,  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ , leva a formação da espécie carregada negativamente,  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$ , figura 3-19c, com duas ligações mais curtas V-O (grupo oxo), em torno do átomo de vanádio com um ângulo de 112,4 graus entre elas. A ligação V-OH forma um ângulo de 157,0 graus com a ligação V-OC, e a ligação CO-V forma um ângulo de 74,0 graus com a ligação V-ON.

Foram calculados para as espécies formadas pela complexação do íon  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:2 e cargas +2, +1 e 0, os mesmos isômeros que estão indicados na tabela 3-3, que correspondem a uma geometria octaédrica. As geometrias encontradas como sendo as mais estáveis, são apresentadas na figura 3-20.

A figura 3-20a mostra a estrutura mais estável otimizada para a espécie,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ . Essa estrutura, 3-20a, corresponde a uma isomeria do tipo D, com a ligação V-OC em posição trans a ligação V-O tendo um comprimento de 2,516 Å. O

átomo de hidrogênio 15 pertencente ao grupo amino de uma das cadeias carbônicas forma uma ligação de hidrogênio de 1,783 Å com o oxigênio 8 (OC do anel hidroxâmico). O átomo de hidrogênio 34 está a uma distância de 2,078 Å do átomo de oxigênio 23 (OC de um dos anéis hidroxâmicos).



**Figura 3-19:** Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1. Sendo 3-19a: espécie de carga +1; 3-19b carga 0 e 3-19c carga -1.

**Tabela 3-23:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:1, do sistema V(V)- $\alpha$ -ala otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-19.

Ligação	Estrutura		
	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	$[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$
CO-V-ON	73,7	76,4	74,0
O=V=O			112,4
CO-V-OH	163,3	157,8	157,0
ON-V-OH	123,3	128,1	

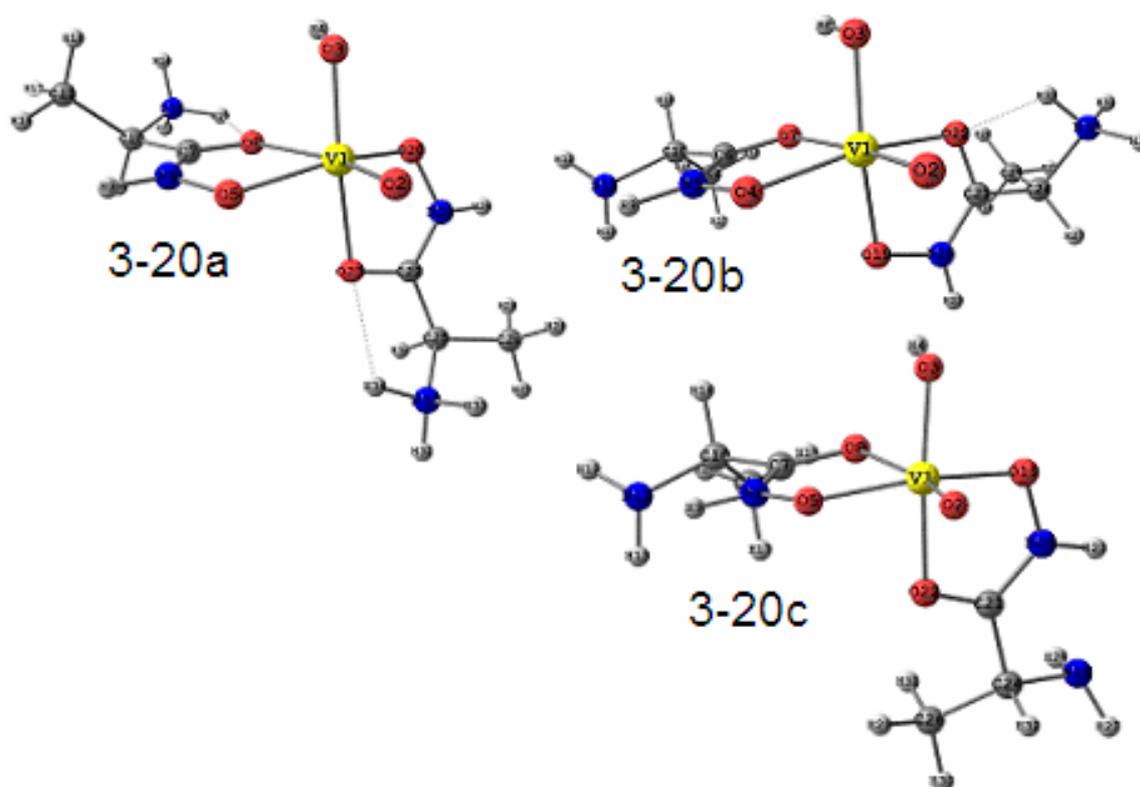
O isômero geométrico mais estável calculado para o complexo,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , formado pela desprotonação da espécie,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , é do tipo B, figura 3-20b, com as ligações V-O e V-OH em posição trans com as ligações V-OC e V-ON respectivamente. O ângulo entre as ligações em posição trans O-V-OC é de 174,4 graus (tabela 3-24) indicando que essas ligações são quase lineares. O ângulo entre as ligações HO-V-ON e NO-V-OC são de 154,3 e 160,4 graus, respectivamente.

Nessa mesma espécie,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , o átomo de hidrogênio 33 pertencente à cadeia carbônica que se encontra totalmente protonada ( $\text{NH}_3$ ) está a uma distância de

1,791 Å do átomo de oxigênio 22 (O22), anel hidroxâmico, caracterizando uma ligação de hidrogênio. E o átomo de nitrogênio (N11) pertencente à outra cadeia carbônica (NH<sub>2</sub>) se aproxima a uma distância de 2,191 Å do átomo de hidrogênio (H9) ligado ao nitrogênio do segundo anel hidroxâmico (figura 3-20b).

**Tabela 3-24:** Ângulos de ligação para as espécies de proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\alpha$ -ala otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP, apresentadas na figura 3-20.

Ligação	Estrutura		
	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
HO-V-OC	161,8		157,2
HO-V-ON		154,3	
NO-V-ON	152,5		155,5
CO-V=O	169,2	174,4	170,4
HO-V=O	102,8	100,8	101,7
CO-V-ON		160,4	



**Figura 3-20:** Estruturas otimizadas com o nível de teoria PBE/TZVP para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2. Sendo 3-20a: a espécie de carga +2 (isômero D); 3-20b a de carga +1 (isômero B) e 3-20c a com carga 0 (isômero D).

A estrutura que corresponde à espécie [VO<sub>2</sub>HL<sub>2</sub>]<sup>0</sup> calculada como sendo a mais estável possui uma conformação do tipo D, os átomos de nitrogênio (N11 e N25) pertencente às duas cadeias carbônicas aproximam-se dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio do anel hidroxâmico com as seguintes distâncias: N11-H9 igual a 2,229 Å e N25-H23 igual a 2,294 Å, formando dois anéis de cinco membros. O ângulo

entre as ligações O-V-OC em posição trans é de 170,4 e entre as ligações HO-V-OC é de 157,2 e entre as ligações NO-VON é de 155,5 (tabela 3-24) não havendo muita distorção da geometria octaédrica. A ligação entre o vanádio e o átomo de oxigênio oxo é quase linear.

**Tabela 3-25:** Distâncias de ligação em Angstrom para as ligações vanádio-oxigênio obtidas com o nível de cálculo PBE/TZVP, para as espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala.

Ligação	Distância de ligação <sup>a,b</sup>					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V=O	1,595	1,602	1,645	1,592	1,602	1,604
V=O			1,651			
V-OH	1,782 (O3)	1,811 (O5)	1,879		1,817	
V-OH	1,789 (O4)	1,812 (O4)		1,785		1,820
V-OC	2,310	2,090	2,266	2,516 (O8)	2,278(O7)	2,368(O8)
V-ON	1,973	1,995	2,088	1,921 (O5)	1,876(O4)	1,922(O5)
V-OC				2,153 (O23)	2,147(O22)	2,087(O22)
V-ON				1,980 (O20)	2,065(O19)	1,988(O19)

<sup>a</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:1 as geometrias correspondentes aos comprimentos e ligação expostos nesta tabela foram apresentadas na figura 3-19. <sup>b</sup>Para os complexos de proporção metal ligante 1:2 as geometrias correspondentes aos dados apresentados nesta tabela foram apresentadas nas figura 3-20.

**Tabela 3-26:** Distribuição de cargas no átomo de vanádio e nos átomos de oxigênio vizinhos através da análise de cargas de Loewdin, para as espécies do sistema V(V)- $\alpha$ -ala.

Átomo	Estruturas <sup>a</sup>					
	[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>1</sub> L] <sup>-</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
V	0,7119	0,6754	0,4536	0,5929	0,5624	0,5477
O (axial)	-0,2215	-0,2534	-0,3978	-0,1818	-0,2204	-0,2405
O (equatorial)			-0,4120			
OH trans á ON	-0,0866	-0,1049			-0,0719	
OH trans á OC	-0,0532	-0,0883	-0,1626	-0,0371		-0,0820
OC	-0,0901	-0,1312	-0,1392	-0,1455(O8)	-0,1361 (O7)	-0,1333(O8)
ON	-0,1811	-0,2013	-0,2591	-0,0948(O5)	-0,1237(O4)	-0,1642 (O5)
OC				-0,1315(O23)	-0,1106(O22)	-0,1398(O22)
ON				-0,1569(O20)	-0,1761(O19)	-0,1871(O19)

<sup>a</sup>As geometrias correspondentes aos valores de distribuição de cargas expostos nessa tabela foram apresentadas nas figura 3-19 e 3-20 para os complexos com proporção metal ligante 1:1 e 1:2, respectivamente.

### 3.3.2. Constantes de Formação dos Complexos do Sistema V(V)- $\alpha$ -ala

Os logaritmos das constantes de formação, log  $\beta$ , para os equilíbrios de complexação entre o íon [H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico (ala) totalmente protonado [H<sub>2</sub>L]<sup>+</sup> e neutro [HL]<sup>0</sup>, em solução aquosa, foram determinadas em diferentes níveis de teoria. As equações genéricas 2.59 e 2.60 foram utilizadas para representar a formação das espécies presentes no sistema V(V)- $\alpha$ -ala e os ciclos termodinâmicos representados nas figuras 2-4 e 2-5 foram utilizados para estimar a energia da reação de formação dos complexos, através da reação com o ligante totalmente protonado e do ligante neutro, respectivamente.

Todas as energias estimadas e os valores para os logaritmos das constantes de formação e desprotonação para as espécies do sistema V(V)-  $\alpha$ -ala totalmente protonado  $[H_2L]^+$  e neutro  $[HL]^0$  são mostrados nas tabelas 3-27, 3-28, 3-29 (espécies com proporção metal ligante 1:1), 3-30, 3-31 e 3-32 (espécies com proporção metal ligante 1:2).

- *Complexos com proporção metal ligante 1:1*

Para as espécies de proporção metal ligante 1:1, presentes no sistema V(V)- $\alpha$ -ala, de acordo com as tabelas 3-27 e 3-28, o nível de cálculo PBE/TZVP apresentou uma menor discrepância em relação aos valores experimentais para a energia livre de Gibbs de formação dos complexos,  $\Delta G^{tot}$ .

Considerando as três espécies de proporção metal ligante 1:1, e as reações, nas quais, o ligante totalmente protonado é um dos reagentes, a diferença entre o valor teórico e o experimental para a energia livre de formação dos complexos variou entre 1,0 e 8,0 Kcal mol<sup>-1</sup>, considerando todos os níveis de cálculo. E para as reações, nas quais um dos reagentes é o ligante neutro, essa mesma diferença variou entre 3,0 e 11,0 Kcal mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 3-27:** Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico totalmente protonado formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E^{ele}$	$\Delta \Delta G^{solv\ b}$	$\Delta G^{T\ c}$	$\Delta G^{tot\ d}$	Log k
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 2H_2O$	PBE/TZVP	-159,6	148,8	1,31	-4,8	3,5
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 2H_2O$	PBE/DZVP	-156,5			-1,7	1,2
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 2H_2O$	BP86/TZVP	-158,2			-3,4	2,5
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- + H_3O^+ \rightarrow [VO_2HL]^+ + 2H_2O$	BP86/DZVP	-155,5			-0,7	0,5
<b>Experimental</b>					-8,7	6,3
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2L]^0 + H_2O$	PBE/TZVP	-112,9	107,0	0,53	-3,0	2,2
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2L]^0 + H_2O$	PBE/DZVP	-111,0			-1,1	0,8
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2L]^0 + H_2O$	BP86/TZVP	-111,9			-2,0	1,5
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2L]^0 + H_2O$	BP86/DZVP	-110,3			-0,3	0,3
<b>Experimental</b>					-4,0	3,0
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	PBE/TZVP	58,5	-51,4	1,08	8,2	-6,0
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	PBE/DZVP	58,6			8,3	-6,1
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	BP86/TZVP	59,1			8,8	-6,4
$[H_2L]^+ + [H_2VO_4]^- \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	BP86/DZVP	59,1			8,8	-6,5
<b>Experimental</b>					4,3	-3,1

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^T + \Delta G^{solv} - nRT \ln[H_2O]$ .

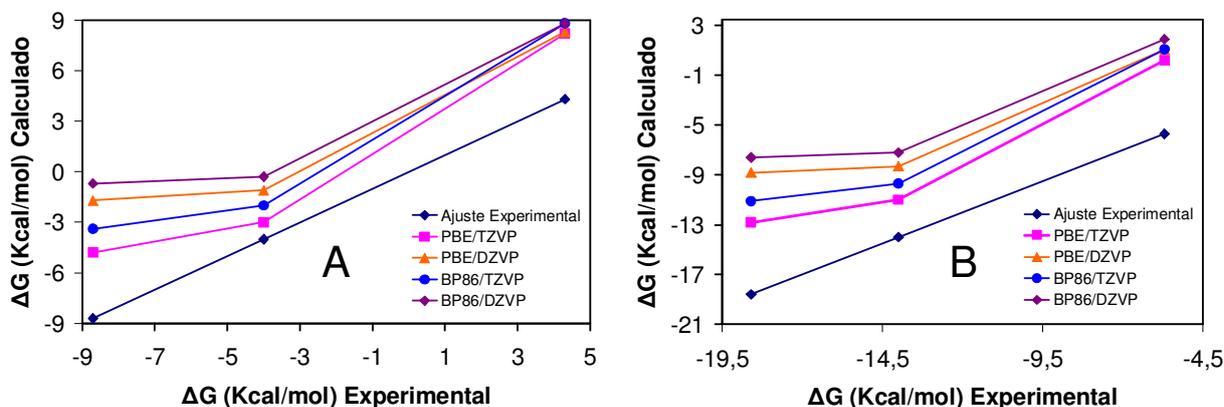
Esses resultados indicam uma boa concordância entre os resultados obtidos teoricamente com os diferentes níveis de cálculo. A reação envolvendo o ligante totalmente protonado os erros são menores do que os das reações correspondentes envolvendo o ligante neutro, contudo, há uma concordância entre os resultados que seguem uma mesma tendência, figuras 3-21A e 3-21B.

A figura 3-22 apresenta a comparação entre as energias de Gibbs das reações de desprotonação dos complexos de proporção metal ligante 1:1 estimadas teoricamente e experimentais, contidas na tabela 3-29, de forma a facilitar a interpretação dos resultados obtidos. Todos os níveis de cálculo apresentam uma reta com o mesmo comportamento da reta experimental.

**Tabela 3-28:** Energia livre para as reações entre o V(V) e o ácido  $\alpha$ -alaninodroxâmico neutro formando espécies 1:1 em diferentes estados de protonação, utilizando diferentes conjuntos de função de bases<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta \Delta G^{\text{solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log k	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-214,87	193,8	1,13	-12,8	9,4	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-210,88			-8,8	6,5	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-213,17			-11,1	8,2	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}]^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-209,60			-7,6	5,5	
<b>Experimental</b>						-18,6	13,7
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-168,15	152,0	0,345	-11,0	8,1	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-165,42			-8,3	6,1	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-166,83			-9,7	7,1	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{L}]^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-164,38			-7,2	5,3	
<b>Experimental</b>						-14,0	10,3
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	3,26	-6,3	0,90	0,2	-0,15	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	4,17			1,1	-0,81	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	4,14			1,1	-0,8	
$[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^{1-} + \text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	4,99			1,9	-1,4	
<b>Experimental</b>						-5,7	4,2

<sup>a</sup>Todas as energias estão em  $\text{Kcal mol}^{-1}$ . <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .



**Figura 3-21:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação formando espécies entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninodroxâmico com cargas +1, 0 e -1 e proporção metal ligante 1: 1. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro.

Considerando o primeiro processo de desprotonação da espécie de carga +1, a diferença entre a energia livre de Gibbs experimental e a calculada com o nível de cálculo PBE/TZVP foi de  $2,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$  e de  $4,0$ ;  $3,2$  e  $4,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$  para os níveis de cálculo PBE/DZVP, BP86TZVP e BP86/DZVP, respectivamente, demonstrando haver uma concordância aceitável entre os resultados obtidos com os diferentes níveis de

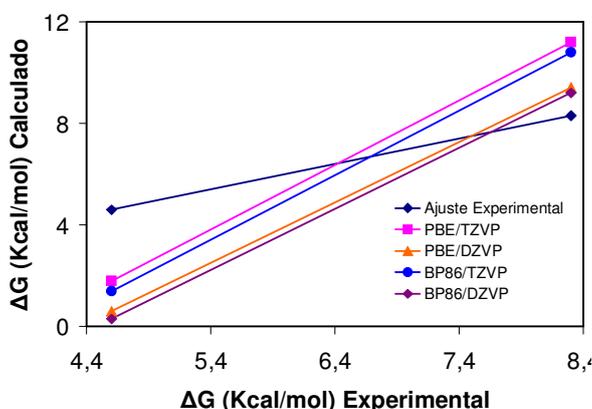
teoria empregados. A função de base TZVP apresentou os resultados mais próximos do experimental independente do potencial de troca e correlação empregado. Os valores obtidos com os diferentes níveis de teoria para o  $\Delta G$  foram menos positivos do que os experimentais.

No segundo processo de desprotonação, os valores de  $\Delta G$  calculados foram mais positivos do que o experimental. A diferença entre o valor experimental de  $\Delta G_s^{tot}$  e os calculados com os diferentes níveis de teoria ficou entre 0,9 e 2,9 Kcal mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 3-29:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:1, formadas entre o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reação	Funções de base	$\Delta E^{ele}$	$\Delta\Delta G^{Solv}$ b	$\Delta G^T$ c	$\Delta G^{tot}$ d	-Log k e	
$[VO_2HL]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2L]^0 + H_3O^+$	PBE/TZVP	46,7	-41,7	-0,783	1,8	1,3	
$[VO_2HL]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2L]^0 + H_3O^+$	PBE/DZVP	45,5			0,6	0,4	
$[VO_2HL]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2L]^0 + H_3O^+$	BP86/TZVP	46,3			1,4	1,1	
$[VO_2HL]^+ + H_2O \rightarrow [VO_2L]^0 + H_3O^+$	BP86/DZVP	45,2			0,3	0,2	
<b>Experimental</b>						4,6	3,4
$[VO_2L]^0 + H_2O \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	PBE/TZVP	171,4	-158,4	0,551	11,2	8,2	
$[VO_2L]^0 + H_2O \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	PBE/DZVP	169,6			9,4	6,9	
$[VO_2L]^0 + H_2O \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	BP86/TZVP	171,0			10,8	7,9	
$[VO_2L]^0 + H_2O \rightarrow [VO_2H_{-1}L]^{-1} + H_3O^+$	BP86/DZVP	169,4			9,2	6,7	
<b>Experimental</b>						8,3	6,1

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon =$  ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{tot} = \Delta E^{ele} + \Delta G^T + \Delta\Delta G^{Solv} - nRT \ln[H_2O]$ .



**Figura 3-22:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1: 1.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:2*

As diferenças entre a energia livre de reação experimental e a calculada teoricamente, com o nível de cálculo PBE/TZVP, para a formação dos complexos a partir do íon  $[H_2VO_4]^-$  e do ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico totalmente protonado, foram 2,5, 4,8 e 2,0 Kcal mol<sup>-1</sup> para os complexos com carga +2, +1 e 0, respectivamente.

A diferença entre os  $\Delta G_s^{tot}$  experimentais e teóricos, obtidos com o nível de cálculo PBE/TZVP, para a reação de formação dos complexos com carga +2, +1 e 0 a partir

do ligante  $\alpha$ -ala neutro foi de 6,4, 8,7 e 3,8 Kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para as reações estudadas, considerando o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico neutro como sendo um dos reagentes, a função de base TZVP apresentou o melhor resultado independente do potencial de troca e correlação, para todas as espécies de proporção metal ligante 1:2. O potencial de troca e correlação PBE apresenta resultados com melhor concordância com os valores experimentais de log  $\beta$  que o BP86.

**Tabela 3-30:** Energia livre para as reações entre o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico protonado e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E$	$\Delta G^{\text{solvb}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log k
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-122,3	106,5	-0,51	-9,2	6,7
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-118,4			-5,3	3,9
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-120,1			-7,0	5,1
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-116,7			-3,6	2,7
<b>Experimental</b>					-11,7	8,6
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-123,2	112,4	3,67	-2,4	1,7
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-120,7			0,1	-0,1
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-121,3			-0,5	0,37
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-119,2			1,6	-1,2
<b>Experimental</b>					-7,2	5,3
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	-68,9	63,4	4,04	0,9	-0,7
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	-67,4			2,4	-1,8
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	-67,1			2,7	-2,0
$2[\text{H}_2\text{L}]^+ + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	-65,9			3,9	-2,9
<b>Experimental</b>					1,0	-0,7

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E + \Delta G^{\text{T}} + \Delta G^{\text{solvb}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .

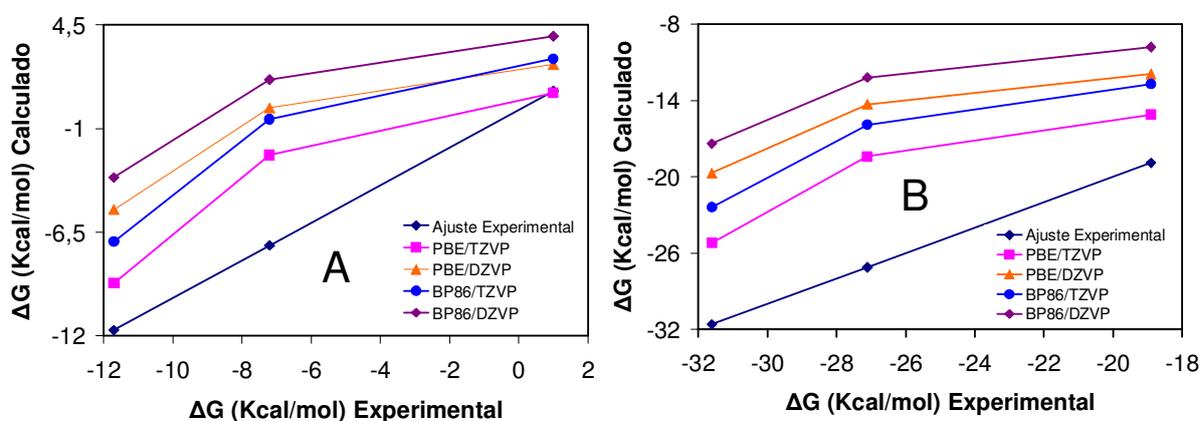
**Tabela 3-31:** Energia livre para as reações entre o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico neutro e o V(V) formando espécies de proporção ligante metal 2:1 em diferentes estados de protonação, usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reações	Funções de base	$\Delta E$	$\Delta G^{\text{solvb}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	Log k
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-232,8	196,6	-0,88	-25,2	18,5
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-227,2			-19,7	14,4
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-230,0			-22,4	16,4
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-225,0			-17,4	12,8
<b>Experimental</b>					-31,6	23,2
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-233,7	202,5	3,30	-18,4	13,5
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-229,6			-14,3	10,5
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-231,2			-15,9	11,7
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-227,5			-12,2	8,9
<b>Experimental</b>					-27,1	19,9
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/TZVP	-179,4	153,5	3,67	-15,1	11,1
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	PBE/DZVP	-176,2			-11,9	8,7
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/TZVP	-177,0			-12,7	9,3
$2[\text{HL}]^0 + [\text{H}_2\text{VO}_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	BP86/DZVP	-174,1			-9,8	7,2
<b>Experimental</b>					-18,9	13,9

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon = 78,4$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E + \Delta G^{\text{T}} + \Delta G^{\text{solvb}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .

A comparação entre as energias livre de Gibbs estimadas teoricamente e as experimentais para as reações de desprotonação das espécies, com proporção metal ligante 1:2, do sistema V(V)- $\alpha$ -ala, é apresentada na figura 3-24. Todos os níveis de cálculo apresentam uma reta cuja inclinação é inversa á da experimental.

A diferença entre os valores experimentais e teóricos de  $\Delta G^{\text{tot}}$  para o primeiro processo de desprotonação com os níveis de teoria PBE/DZVP, BP86/TZVP e BP86/DZVP, foi de 2,3; 0,9; 2,0 e 0,7 Kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. E para o segundo processo de desprotonação foi de 4,9; 5,9; 5,0 e 5,8 Kcal mol<sup>-1</sup> para os níveis de cálculo PBE/TZVP, PBE/DZVP, BP86/TZVP e BP86/DZVP, respectivamente.

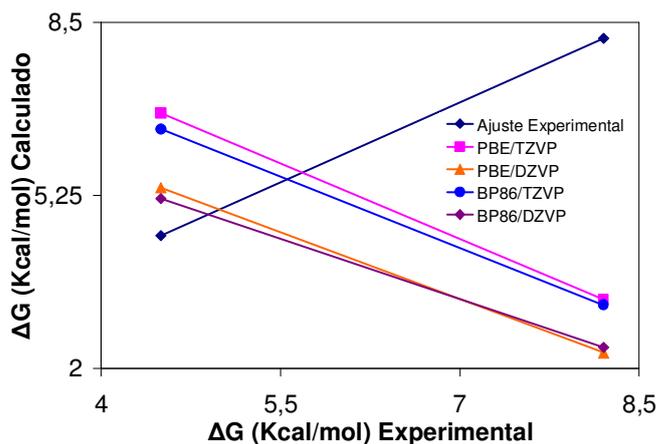


**Figura 3-23:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de complexação entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1: 2 e cargas +2, +1 e 0. A) reação com o ligante totalmente protonado. B) reação com o ligante neutro.

**Tabela 3-32:** Energia livre para as reações de desprotonação para as espécies com proporção metal ligante 1:2, formadas entre o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico e o V(V), usando conjuntos de função de bases diferentes<sup>a</sup>.

Reação	Funções de base	$\Delta E^{\text{ele}}$	$\Delta G^{\text{solv b}}$	$\Delta G^{\text{T c}}$	$\Delta G^{\text{tot d}}$	-Log k
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	-0,9045	5,92	4,18	6,8	5,0
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	-2,31			5,4	3,97
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	-1,24			6,5	4,75
$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	-2,51			5,2	3,8
<b>Experimental</b>					4,5	3,3
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/TZVP	54,34	-49,03	0,3776	3,3	2,4
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	PBE/DZVP	53,37			2,3	1,72
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/TZVP	54,20			3,2	2,32
$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	BP86/DZVP	53,39			2,4	1,73
<b>Experimental</b>					8,2	6,0

<sup>a</sup>Todas as energias estão em Kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>O meio usado no modelo PCM é a água ( $\epsilon =$ ). <sup>c</sup>Contribuição térmica a 298,1 K. O ponto zero de energia é incluído. <sup>d</sup> $\Delta G^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{T}} + \Delta \Delta G^{\text{solv}} - nRT \ln[\text{H}_2\text{O}]$ .



**Figura 3-24:** Comparação entre as energias de Gibbs estimadas teoricamente e experimentais para as reações de desprotonação dos complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2.

### 3.4. Referências Bibliográficas

1. R. T. Yamaki, E. B. Paniago, S. Carvalho, O. W. Horwarth, W. Kam, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 4817, (1997).
2. H. A. Duarte, E. B. Paniago, S. Carvalho, W. B. de Almeida, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 71, (1998).
3. R. T. Yamaki, E. B. Paniago, S. Carvalho, I. S. Lula, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 4407, (1999).
4. E. B. Paniago, *Arquivo Pessoal*.
5. C. T. Miranda, S. Carvalho, R. T. Yamaki, E. B. Paniago, R. H. U. Borges, V. M. De Bellis, *Polyedron*, artigo submetido (2009).

# CAPÍTULO IV

**RMN de  $^{51}\text{V}$  para as espécies dos sistemas V(V)- $\beta$ -  
ala, V(V)-gha e V(V)- $\alpha$ -ala**

#### 4. RMN de $^{51}\text{V}$ para as espécies dos sistemas V(V)- $\beta$ -ala, V(V)-gha e V(V)- $\alpha$ -ala

RMN de  $^{51}\text{V}$  é uma ferramenta muito importante no estudo dos complexos de V(V) e juntamente com os cálculos teóricos contribui para compreender a natureza da ligação química envolvendo este elemento. Cálculos de deslocamento químico foram realizados para todos os complexos e comparados com os dados experimentais disponíveis.

##### 4.1. Espécies do Sistema V(V)- $\beta$ -ala

- *Complexos com proporção metal ligante 1:1*

Os deslocamentos químicos isotrópicos,  $\delta_{\text{iso}}$ (ppm), experimentais de  $^{51}\text{V}$  para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico de proporção metal ligante 1:1 são mostrados na tabela 4-1. A espécie com o  $\delta_{\text{iso}}$ (ppm) mais negativo é a com carga +1,  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ , seguida pelas espécies,  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ ,  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$  comparando esses dados com as cargas nucleares calculadas para átomo de vanádio através da análise de Loewdin nesses complexos, tabela 3-6, verificamos que as cargas nucleares para o átomo de vanádio tornam-se menos positivas no seguinte sentido  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ ,  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ ,  $[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$ . Logo os núcleos tornam-se mais protegidos nessa seqüência e os deslocamentos,  $\delta_{\text{iso}}$  (ppm), deveriam ser maiores em módulo nesse sentido se o termo diamagnético fosse a contribuição principal para a constante de proteção,  $\sigma$ , desses complexos.

Os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ , calculados teoricamente com diferentes níveis de teoria, para as espécies de proporção 1:1 do sistema V(V)- $\beta$ -ala, tiveram o mesmo comportamento em relação à carga sobre o átomo de vanádio que o  $\delta_{\text{iso}}$  experimental. Com exceção, apenas, das funções de base 6-311+G e 6-31++G(d,p), para as quais o deslocamento químico isotrópico do complexo com carga negativa é maior que do complexo neutro (tabela 4-1).

Para todos os complexos de proporção metal ligante 1:1 as duas funções de base que mais se aproximam do valor experimental são a 6-31G(d) e a 6-31++G(d,p), que são as duas bases do tipo Duplo-Zeta (DZ) empregadas nos cálculos da constante de proteção isotrópica do  $^{51}\text{V}$  nos complexos. Os resultados com maior discrepância do valor experimental em todos os conjuntos de função de base foram obtidos para o complexo carregado negativamente. A diferença entre os valores dos deslocamentos químicos

isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  experimentais e os calculados teoricamente são positivos uma vez que os valores em módulo dos deslocamentos químicos calculados são maiores que os experimentais. Resultados esses que podem ser mais bem visualizados na figura 4-1.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:2*

Para os complexos de proporção ligante metal 2:1, o complexo com carga +2, que é o que possui uma maior carga positiva no átomo de vanádio, têm o menor valor em módulo de  $\delta_{\text{iso}}$ . Entretanto o complexo com carga +1 tem uma carga mais positiva no átomo de vanádio do que o complexo neutro e possui um  $\delta_{\text{iso}}$  maior em módulo do que o complexo neutro (comparação feita com os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  experimentais).

A natureza da primeira esfera de coordenação e a geometria nos complexos com proporção metal ligante 1:2 otimizados são similares, previamente discutido, logo, seria esperado apenas uma pequena variação nos deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  nesses complexos. As espécies com carga +2 e 0 possuem valores experimentais para os  $\delta_{\text{iso}}$  de  $^{51}\text{V}$  iguais à -420 e -421, respectivamente. Entretanto, o complexo de carga +1 possui um deslocamento químico isotrópico de  $^{51}\text{V}$  experimental de -503ppm cerca de 80 ppm maior que os  $\delta_{\text{iso}}$  de  $^{51}\text{V}$  das espécies com carga +2 e 0.

Os deslocamentos químicos,  $\delta_{\text{iso}}$ , calculados para essas três geometrias otimizadas para os complexos de carga 0, +1 e +2 com proporção metal ligante 1:2 possuem uma diferença bem menor entre a espécie de carga +1 e as de carga 0 e +2 do que a diferença entre os  $\delta_{\text{iso}}$  experimentais entre essas mesmas espécies.

Nos complexos, de proporção metal ligante 1:2, todas as funções de base têm o seguinte comportamento para os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ :  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0 > [\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+} > [\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ .

Os cálculos do deslocamento químico isotrópico DFT/B3LYP tiveram uma razoável concordância com os valores experimentais para todas as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala com proporção metal ligante 1:2 (tabela 4-1). Para os complexos  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  as funções de base que mais se aproximaram do valor experimental do  $\delta_{\text{iso}}$  de RMN de  $^{51}\text{V}$  foram as duas funções de base DZ, 6-31G(d) e 6-31++G(d,p), de forma análoga ao ocorrido com as espécies de proporção metal ligante 1:1.

O complexo  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  possui um comportamento semelhante ao dos complexos 1:1, com todos os valores calculados de  $\delta_{\text{iso}}$ , com os diferentes conjuntos de função de base,

com módulos maiores do que o experimental. Para o complexo com carga +2,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , o módulo do deslocamento químico calculado com as funções de base 6-31G(d) e 6-31++G(d,p) é menor do que o valor experimental de  $\delta_{\text{iso}}$ . Para esses dois conjuntos de função de base a diferença entre os valores dos deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  experimentais e os calculados teoricamente são negativos. Para os demais conjuntos de função de base utilizados no cálculo do  $\delta_{\text{iso}}$  essa diferença é positiva (figura 4-1).

**Tabela 4-1:** Comparação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de RMN de  $^{51}\text{V}$  experimentais e calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1.

Conjunto de Base	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\delta_{\text{iso}}$ (ppm)
TZVP		-609	84		-455	35
6-31G(d)		-547	22		-401	19
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	-617	92	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	-477	57
6-311+G		-648	123		-485	65
6-31++G(d,p)		-568	43		-411	9
6-311+G(2d,p)		-603	78		-456	36
Experimental <sup>b</sup>		-525			-420	
TZVP		-586	73		-442	61
6-31G(d)		-524	11		-390	113
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	-592	79	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$	-469	34
6-311+G		-612	99		-473	30
6-31++G(d,p)		-529	16		-402	101
6-311+G(2d,p)		-576	63		-443	60
Experimental <sup>b</sup>		-513			-503	
TZVP		-584	102		-484	63
6-31G(d)		-523	41		-427	6
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$	-588	106	$[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$	-506	85
6-311+G		-620	138		-512	91
6-31++G(d,p)		-541	59		-444	23
6-311+G(2d,p)		-575	93		-479	58
Experimental <sup>b</sup>		-482			-421	

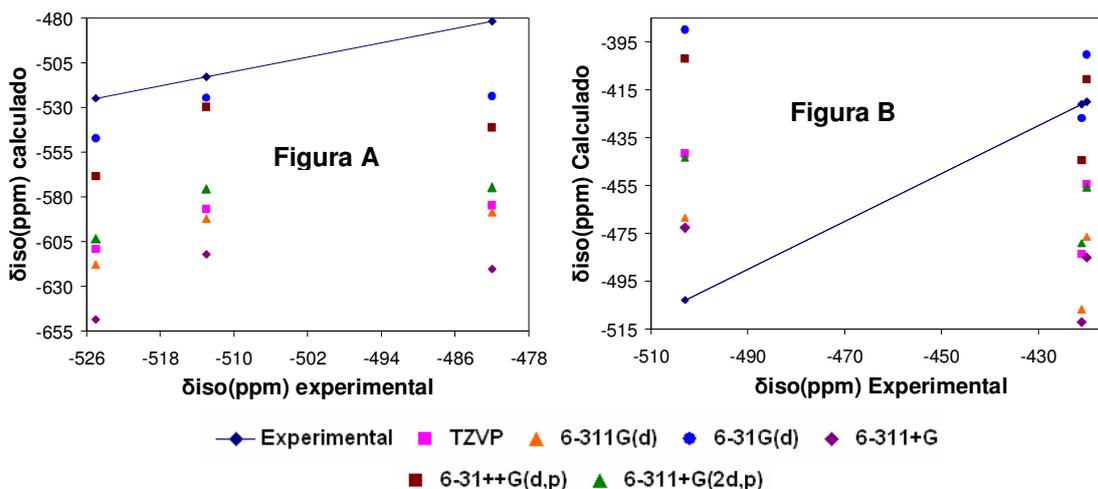
<sup>a</sup>Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP.

<sup>b</sup>valores experimentais para o deslocamento químico isotrópico de  $^{51}\text{V}$  em solução com referência ao  $\text{VOCL}_3$ .<sup>1</sup>

<sup>c</sup>Valores de  $\Delta$  referentes a diferença entre o deslocamento químico teórico e o experimental.

Para o complexo de carga +1,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , os deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  calculados que mais se aproximam do valor experimental foram os realizados com as funções de base do tipo Triplo-Zeta (TZ), 6-311+G e 6-311G(d). Estes conjuntos de função de base resultam numa maior diferença entre os valores experimentais e teóricos do  $\delta_{\text{iso}}$  em todos os demais complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico. Para o complexo  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , todos os valores calculados para o  $\delta_{\text{iso}}$

de  $^{51}\text{V}$  são menores em módulo do que o valor experimental resultando numa diferença negativa entre os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  de vanádio experimentais e os calculados teoricamente. Quando comparada com os demais complexos há uma inversão para a espécie,  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , em relação às funções de base que mais se aproximam e mais se afastam do valor de experimental de  $\delta_{\text{iso}}$  e em relação ao comportamento do módulo do  $\delta_{\text{iso}}$  calculado, fatos estes que estão expostos na figura 4-1.



**Figura 4-1:** Deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental versus deslocamento químico teórico calculado com o potencial de troca e correlação B3LYP e diferentes conjuntos de funções de base para o sistema V(V)- $\beta$ -ala. A) Espécies com proporção metal ligante 1:1. B) Espécies com proporção metal ligante 1:2.

Conclui-se então que para os complexos de proporção metal ligante 1:1, o valor em módulo do deslocamento químico calculado é maior que o experimental fazendo com que a diferença entre o deslocamento químico experimental e o calculado seja positiva. Os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  experimentais são -525 e -513ppm para os complexos de carga +1 e 0 respectivamente, e os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  calculados ficaram entre -524 e -648 ppm para essas duas espécies.

Os complexos  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  e  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  são os que mais se aproximam do valor do deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental, com diferenças de 9 e 6 ppm respectivamente. Para o complexo  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  os deslocamentos químicos de  $^{51}\text{V}$  calculados ficaram entre 390 e 469ppm, ou seja, nenhum ficou em torno de 503ppm (valor experimental), ou superou esse valor.

#### 4.2. Espécies do Sistema V(V)-gha

- Complexos com proporção metal ligante 1:1

Os deslocamentos químicos isotrópicos,  $\delta_{\text{iso}}$ (ppm), experimentais de  $^{51}\text{V}$  para os complexos formados entre o vanádio (V) e o ácido glicinoidroxâmico de proporção metal ligante 1:1, de forma análoga aos complexos de mesma proporção formados com o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico, a magnitude dos  $\delta_{\text{iso}}$ (ppm) varia da seguinte forma: a espécie com o  $\delta_{\text{iso}}$ (ppm) mais negativo é a com carga +1,  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$ , seguida pelas espécies,  $[\text{VO}_2\text{L}]^0$ ,  $[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$ , (valores expostos na tabela 4-2).

Os resultados com maior discrepância do valor experimental em todos os conjuntos de função de base foram obtidos para o complexo carregado negativamente. As duas funções de base que mais se aproximam do valor experimental são as duas bases, tipo dupla zeta, 6-31G(d) e a 6-31++G(d,p). Uma vez que os deslocamentos químicos calculados são maiores em módulo do que os experimentais, a diferença entre os valores dos deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  experimentais e os calculados teoricamente são todos positivos.

De maneira geral pode-se dizer que houve uma razoável concordância entre os valores experimentais e teóricos do deslocamento químico de RMN de vanádio  $^{51}\text{V}$ , calculados com os dois conjuntos de base dupla zeta, uma vez que a maior discrepância entre os resultados experimentais e teóricos foi de 45 ppm obtido com a função de base 6-31++G(d,p) para o complexo,  $[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$ . E para os outros dois complexos de carga +1 e zero a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais para os dois conjuntos de base dupla zeta ficou abaixo de 30ppm. Esses resultados constam na tabela 4-2.

Na figura 4-2A é apresentado o deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental versus deslocamento químico teórico calculado com o potencial de troca e correlação B3LYP e diferentes conjuntos de funções de base, para os complexos formados entre o vanádio e o ácido glicinoidroxâmico com proporção 1:1 e carga +1, 0 e -1.

- *Complexos com proporção metal ligante 1:2*

Os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ , experimentais encontrados para os complexos de proporção metal ligante 1:2, possuem a mesma característica dos  $\delta_{\text{iso}}$ , obtidos para as espécies de mesma proporção metal ligante presentes no sistema vanádio (V)- $\beta$ -ala, com a espécie de carga +1 tendo o valor de  $\delta_{\text{iso}}$  mais negativo e a espécie e a espécie de carga +2 possuindo o valor menos negativo de  $\delta_{\text{iso}}$ . Entretanto, no sistema vanádio (V)- $\beta$ -ala os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  para as espécies de carga +2 e 0 são praticamente os mesmos -420 e -421ppm e para os complexos formados entre

o vanádio (V)-gha são -420 e -440ppm, respectivamente. Para a espécie de carga +2 os deslocamentos químicos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  são os mesmos para ambos os ligantes (ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico e glicinoidroxâmico), indicando que o meio eletrônico do vanádio nesses complexos deve ser muito semelhante.

Foram calculados deslocamentos químicos,  $\delta_{\text{iso}}$ , para as três geometrias otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP de maior estabilidade para os complexos de carga 0, +1 e +2 com proporção metal ligante 1:2 e os resultados obtidos estão na tabela 4-2.

**Tabela 4-2:** Comparação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de RMN de  $^{51}\text{V}$  experimentais e calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o ácido glicinoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1.

Conjunto de Base	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\delta_{\text{iso}}$ (ppm)
TZVP		-585	70		-426	6
6-31G(d)		-521	6		-371	49
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	-599	84	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	-444	24
6-311+G		-631	116		-458	38
6-31++G(d,p)		-544	29		-390	30
6-311+G(2d,p)		-583	68		-433	13
Experimental <sup>b</sup>		-515			-420	
TZVP		-576	76		-418	62
6-31G(d)		-515	15		-370	110
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	-582	82	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$	-446	34
6-311+G		-608	108		-453	27
6-31++G(d,p)		-526	26		-387	93
6-311+G(2d,p)		-565	65		-423	57
Experimental <sup>b</sup>		-500			-480	
TZVP		-580	102		-443	3
6-31G(d)		-519	41		-386	54
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{H}_{-1}\text{L}]^-$	-586	108	$[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$	-457	17
6-311+G		-607	129		-465	25
6-31++G(d,p)		-523	45		-402	38
6-311+G(2d,p)		-571	93		-439	1
Experimental <sup>b</sup>		-478			-440	

<sup>a</sup>Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP.

<sup>b</sup>valores experimentais para o deslocamento químico isotrópico de  $^{51}\text{V}$  em solução com referência ao  $\text{VOCL}_3^2$ .

<sup>c</sup>Valores de  $\Delta$  referentes a diferença entre o deslocamento químico teórico e o experimental.

Os deslocamentos químicos,  $\delta_{\text{iso}}$ , calculados para as espécies,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  e  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  foram as que mais se aproximaram do valor experimental de  $\delta_{\text{iso}}$ , com diferenças em relação ao valor experimental de 6 e 13 ppm, para a espécie com carga +2, e 3 e 1 ppm, para a espécie de carga neutra, com as funções de base tripla zeta, TZVP e 6-311+G(d,p), respectivamente. Foi obtida uma aproximação em relação ao valor experimental do  $\delta_{\text{iso}}$  de 27 ppm com o conjunto de base 6-311+G e 34 ppm com o

conjunto de base 6-311G(d), para a espécie de carga +1.

Os deslocamentos químicos,  $\delta_{\text{iso}}$ , calculados para a espécie com carga neutra possuem valores mais negativos do que os calculados para as demais espécies de proporção metal ligante 1:2 em todos os níveis de cálculo empregados, sendo que experimentalmente a espécie de carga +1 é que possui o valor mais negativo de  $\delta_{\text{iso}}$ .

Todos os valores do deslocamento químico isotrópico de RMN de  $^{51}\text{V}$ , calculados com os diferentes conjuntos de base, possuem valores menos negativos de  $\delta_{\text{iso}}$  para o complexo de carga +2 do que o complexo neutro em concordância com os resultados experimentais obtidos.

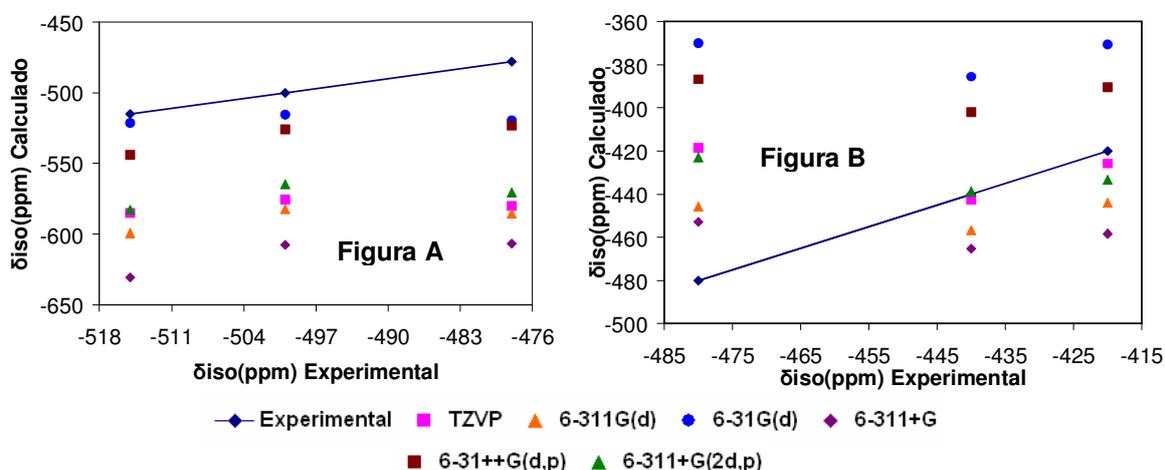
Para todos os complexos de proporção ligante metal 2:1 presentes no sistema V(V)-gha as funções de base dupla zeta, 6-31G(d) e 6-31++G(d,p), não foram as que mais se aproximaram do valor experimental do deslocamentos químicos isotrópico de  $^{51}\text{V}$ . Diferindo assim dos complexos de proporção metal ligante 1:1 formados no sistema V(V)- $\beta$ -ala e V(V)-gha, e dos complexos de proporção metal ligante 1:2,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  e  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ , do sistema V(V)- $\beta$ -ala, para os quais as funções de base o tipo dupla zeta foram as que mais se aproximaram do valor experimental de  $\delta_{\text{iso}}$ .

Para os complexos  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$  e  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  o módulo do deslocamento químico calculado com as funções de base 6-31G(d) e 6-31++G(d,p) é menor do que o valor experimental de  $\delta_{\text{iso}}$ , logo para esses dois conjuntos de função de base a diferença entre os valores dos deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{51}\text{V}$  experimentais e os calculados teoricamente são negativos para os demais conjuntos de função de base utilizados no cálculo do  $\delta_{\text{iso}}$  essa diferença é positiva (figura 4-2).

Para o complexo  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$ , todos os valores calculados para o deslocamento químico isotrópico de  $^{51}\text{V}$  com os diferentes conjuntos de função de base são menores em módulo do que o valor experimental resultando numa diferença negativa entre os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  de vanádio experimentais e os calculados teoricamente com diferentes conjuntos de função de base de forma semelhante ao que ocorre com a mesma espécie de geometria análoga calculada com ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico sendo o ligante.

Os complexos,  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ ,  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$  e  $[\text{VO}_2\text{HL}]^+$  foram os que mais se aproximam do valor do deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental. A figura 4-2B mostra o deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental versus deslocamento químico calculado com diferentes conjuntos de funções de base para os complexos formados entre o vanádio e o ácido

glicinoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2.



**Figura 4-2:** Deslocamento químico de  $^{51}\text{V}$  experimental versus deslocamento químico teórico calculado com o potencial de troca e correlação B3LYP e diferentes conjuntos de funções de base para o sistema V(V)-gha. (A) Espécies com proporção metal ligante 1:1. (B) Espécies com proporção metal ligante 1:2.

Para a obtenção da percentagem de contribuição dos orbitais moleculares OM para o cálculo da constante de desproteção paramagnética  $\sigma^p$  foi realizada a análise de NBO/NCS<sup>3</sup>.

A análise de NBO sugere que a proteção magnética é ditada principalmente pela ligação oxo (V=O), pois a maior parte dos orbitais moleculares que contém significativo caráter dos orbitais 3d do metal estão envolvidos na ligação V=O. A percentagem de participação na constante de desproteção paramagnética é maior conforme aumenta a percentagem da contribuição dos orbitais do vanádio para o orbital híbrido atômico (equação 2.51).

### 4.3. Espécies do Sistema V(V)- $\alpha$ -ala

Para os complexos presentes no sistema vanadato- $\alpha$ -ala não foi realizado o experimento de RMN. Contudo, foram calculados teoricamente os deslocamentos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$  para todas as espécies presentes neste sistema cujas geometrias otimizadas encontram-se nas figuras 3-19 e 3-20. Esses cálculos foram realizados com o intuito de uma futura comparação com valores experimentais. A tabela 4-3 apresenta os valores obtidos para o deslocamento químico isotrópico de RMN de  $^{51}\text{V}$  para as diferentes espécies presentes no sistema V(V)- $\alpha$ -ala.

Os valores encontrados para os deslocamentos isotrópicos de RMN de  $^{51}\text{V}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ , para as espécies do sistema vanádio(V)- $\alpha$ -ala são próximos aos encontrados para as espécies

do sistema vanádio(V)-gha. A grande semelhança entre as estruturas otimizadas para as espécies presentes nesses dois sistemas, V(V)-gha e V(V)- $\alpha$ -ala, pode ser responsável por essa proximidade nos valores de  $\delta_{\text{iso}}$  calculados.

É importante salientar que o efeito do solvente provoca uma diferença de até 30ppm entre o estado sólido e a solução para os complexos de vanádio<sup>4,5</sup> variação esta que pode ser atribuída a alta sensibilidade do deslocamento químico isotrópico do núcleo de  $^{51}\text{V}$  á mudanças no meio ambiente local. As moléculas de água podem interagir com a primeira esfera de coordenação do vanádio provocando pequenas alterações no deslocamento químico isotrópico desse metal de transição.

**Tabela 4-3:** Deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de RMN de  $^{51}\text{V}$  calculados com o potencial de troca e correlação B3LYP com diferentes tipos de funções de base, para os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\alpha$ -alaninoidroxâmico, com proporção metal ligante 1:1 e 1:2 e com cargas entre +2 e -1.

Conjunto de Base	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Complexo	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)
TZVP		-616		-517
6-31G(d)		-551		-459
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{HL}]^+$	-625	$[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$	-541
6-311+G		-659		-594
6-31++G(d,p)		-571		-480
6-311+G(2d,p)		-611		-519
TZVP		-573		-414
6-31G(d)		-513		-364
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{L}]^0$	-580	$[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$	-440
6-311+G		-606		-445
6-31++G(d,p)		-531		-383
6-311+G(2d,p)		-563		-418
TZVP		-580		-466
6-31G(d)		-519		-412
6-311G(d)	$[\text{VO}_2\text{H}_1\text{L}]^-$	-584	$[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$	-491
6-311+G		-607		-492
6-31++G(d,p)		-524		-424
6-311+G(2d,p)		-570		-462

<sup>a</sup>Estruturas otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP. <sup>b</sup>Valores calculados para as estruturas apresentadas nas figuras 3-20 e 3-21.

#### 4.4. Referências Bibliográficas

1. R. T. Yamaki, E. B. Paniago, S. Carvalho, I. S. Lula, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 4407, (1999).
2. C. T. Miranda, S. Carvalho, R. T. Yamaki, E. B. Paniago, R. H. U. Borges, V. M. De Bellis, *Polyedron*, artigo submetido, (2009).
3. J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, *Journal of Chemical Physics*, 107, 1173, (1997).
4. M. Bühl, M. Parrinello, *Chemistry-A European Journal*, 7, 4487, (2001).
5. N. Pooransingh, E. Pomerantseva, M. Ebel, S. Jantzen, D. Rehder, T. Polenova, *Inorganic Chemistry*, 42, 1256, (2003).

# **CAPÍTULO V**

**Análise e Discussão dos Espectros de UV-VIS do sistema V(V)- $\beta$ -ala: Um Estudo TD-DFT**

## 5. Análise e Discussão dos Espectros de UV-VIS do sistema V(V)- $\beta$ -ala: Um Estudo DFT

A investigação da especiação química em meio aquoso de complexos metálicos é, geralmente, baseada em estudos espectrofotométricos e potenciométricos. A utilização da espectroscopia UV-Vis é largamente utilizada permitindo determinar pontos isobésticos e, conseqüentemente, a evidência de formação de equilíbrio entre duas espécies. Quando as espécies presentes se diferenciam apenas pela desprotonação, mantendo o ambiente químico do íon metálico quase intacto, esperam-se espectros do UV-Vis muito semelhantes. Exceções ocorrem quando o ligante também é ativo no UV-Vis e o grau de desprotonação da sua estrutura leva a uma modificação da sua estrutura eletrônica mais importante. A deconvolução das curvas é uma tarefa difícil quando se trata de sistemas complexos. As várias espécies em equilíbrio absorvem no UV-Vis de forma muito semelhante e, conseqüentemente, os recursos matemáticos para esta deconvolução não conseguem efetuar esta tarefa de forma precisa. Desta forma, a intuição química torna-se imprescindível para se fazer uma análise mais realista dos dados espectrofotométricos na faixa do UV-Vis.

Cálculos de Funcional de Densidade Dependente do Tempo – TD-DFT – tem sido utilizado como uma ferramenta auxiliar na interpretação de tais espectros<sup>1-9</sup>. Neste capítulo investigamos a estrutura eletrônica dos complexos formados no sistema V(V)- $\beta$ -ala com o objetivo de fornecer *insights* a respeito do espectro eletrônico UV-Vis destas espécies.

### 5.1. Metodologia

A TD-DFT, em principio, é um método para o cálculo da energia de excitação dentro do contexto da teoria do funcional de densidade. O cálculo TD-DFT das transições eletrônicas são baseados na resposta da densidade eletrônica do estado padrão ao campo óptico oscilante. Para obter as energias e as forças do oscilador das transições eletrônicas, a TD-DFT trata uma molécula como sendo submetida a uma perturbação dependente do tempo provocada pelo campo elétrico dependente oscilante da radiação incidente<sup>9</sup>.

Os cálculos TD-DFT foram realizados com o programa Gaussian 2003<sup>10</sup>. O funcional de troca e correlação B3LYP<sup>11-13</sup> com o conjunto de base 6-31G(d) e o funcional PBE<sup>14</sup> com o conjunto de base TZVP foram utilizados. O efeito do solvente foi avaliado através do modelo PCM (polarizable continuum model). As geometrias foram otimizadas com o nível de cálculo PBE/TZVP. As figuras e os esquemas dos orbitais moleculares foram

realizados com o programa chemcraft<sup>15</sup>. Os gráficos de UV-VIS foram gerados com o programa ORIGIN e constam no anexo.

As superfícies limites dos orbitais moleculares para as espécies formadas através da complexação do íon  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$  com o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico são apresentados com o propósito de correlacionar as propriedades espectroscópicas desses complexos com sua estrutura eletrônica. Somente os orbitais moleculares mais relevantes para as transições eletrônicas estão apresentados.

## 5.2. Complexos com Proporção Metal Ligante 1:1

Estão apresentadas na tabela 5-1, as principais transições eletrônicas e a força do oscilador calculadas com base na teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT) fazendo uso dos níveis de teoria B3LYP/6-31G(d) e PBE0/TZVP para os complexos de proporção metal ligante 1:1.

- *Complexo com carga positiva*

O orbital HOMO é formado principalmente pelas funções  $p_z$  dos átomos de oxigênio e nitrogênio (ON grupo hidroxâmico) e pelos orbitais atômicos  $p_z$  do oxigênio 8 (OC) – para a definição do sistema de coordenadas veja figura 5-1. O orbital HOMO-1 contém principalmente o caráter dos orbitais atômicos  $p_y$  e  $p_x$  dos oxigênios O11 e O10 respectivamente que correspondem aos dois oxigênios das hidroxilas. Seguido pela função  $p_x$  do átomo de oxigênio 8 (OC). O HOMO-4 é formado principalmente pelos orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_z$  do oxigênio 8 pertencente à ligação OC do grupo hidroxâmico e pela função  $p_x$  do átomo de oxigênio 11 ( $\text{OH}^-$ ). O orbital atômico HOMO-7 é formado principalmente pelos orbitais atômicos  $p_y$  do oxigênio 9 (grupo oxo),  $p_x$  oxigênios 10 e 11 ( $\text{OH}^-$ ) e principalmente pelas funções  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  do átomo de vanádio.

Os orbitais desocupados acima do HOMO têm uma forte participação dos orbitais d do vanádio. O LUMO é formado em grande parte, 63%, pela função  $d_{xy}$  do metal. O orbital LUMO+1, também, é formado quase que puramente pelos orbitais d do vanádio ( $d_{xz}$ ).

Para a estrutura de carga positiva a transição HOMO-LUMO, calculada com o nível de cálculo B3LYP, é igual a 483nm tendo uma baixa intensidade (força do oscilador pequena= 0,0012). A transição estimada em 411nm pode ser associada à transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 a qual foi calculada com uma força de oscilador de 0,0088. Desde que o orbital molecular HOMO é caracterizado principalmente pelos pares de elétrons não ligantes do grupo hidroxâmico e o LUMO+1 (chamado aqui de L+1) tem uma grande

contribuição dos orbitais d do vanádio, característica que corresponde a uma transição do tipo transferência de carga ligante-metal (LMCT). As duas transições de energias mais baixas investigadas aqui são HOMO→LUMO e HOMO→LUMO+1. Entretanto a transição de energia mais baixa em 483nm correspondente á uma transição do tipo LMCT (HOMO→LUMO) e corresponde ao pico de menor intensidade no espectro.

A banda encontrada em 293nm pelos resultados TD-DFT é associada às transições H-1→L e H-1→L+1. Os cálculos teóricos com o nível B3LYP encontraram, ainda, uma banda forte ( $f = 0,0373$ ) de absorção no comprimento de onda de 230nm associada as seguintes transições H-7→L e H-4→L+1.

Todos os picos de absorção tratam de transições que ocorrem de orbitais cheios com grande caráter dos orbitais dos ligantes para orbitais vazios com maior caráter dos orbitais d do vanádio caracterizando assim bandas de transferências de cargas ligante metal (LMCT).

Os espectros experimentais foram obtidos a partir de 240nm e foram encontrados: a) um ponto de máximo á 496nm de intensidade bem mais baixa do que os outros pontos de máximo b) um máximo de absorção em 432nm de baixa intensidade caracterizado como sendo uma banda larga; c) máximo de absorção á 280nm de intensidade mais elevada que a do pico em 408nm e caracterizado por uma banda fina; d) o espectro termina em 240nm onde há uma crescente absorção que demonstra a possibilidade de existir mais um máximo de absorção na região próxima á 240nm com alta intensidade.

Os resultados teóricos com o nível de cálculo B3LYP indicaram a existência de quatro picos de absorção máxima nos seguintes comprimentos de onda 483, 411, 293 e 230nm. As forças dos osciladores para esses comprimentos de onda relacionados acima são 0,0012, 0,0088, 0,0177 e 0,0373, respectivamente.

Esses resultados se correlacionam bem com os espectros UV-Vis experimentais. No entanto, vale salientar que uma correlação direta teórico-experimental não é possível, pois interações específicas do solvente, por exemplo, não são levadas em conta no modelo químico utilizado.

A CT de mais baixa energia pode ser associada á transição p(ON)→d(vanádio). A coordenação pelo grupo hidroxâmico, ainda, possibilita uma transição de carga ligante metal (LMCT) p(oxigênio e nitrogênio grupo hidroxâmico)→d(vanádio) que corresponde a transição do tipo LMCT de energia mais baixa.

A transição de carga calculada a 293nm (B3LYP) pode ser associada à excitação de cargas dos oxigênios O10 e O11 (dois grupos hidroxila), ou seja, pode ser associada à transição  $p(O) \rightarrow d(\text{vanádio})$ .

Para este complexo, ainda é observado teoricamente uma banda de absorção a 230nm (B3LYP) correspondente às transições  $p\ O9(OXO) \rightarrow d(\text{vanádio})$  e  $p\ O8(OC) \rightarrow d(\text{vanádio})$ . Essa banda corresponde à transição do tipo LMCT de maior intensidade no espectro.

O espectro teórico, com o nível de cálculo B3LYP, apresenta um desvio médio de aproximadamente 14nm em relação aos comprimentos de onda teóricos e experimentais, o que é coerente com as previsões utilizando o método DFT dependente do tempo e as forças dos osciladores são compatíveis com as probabilidades esperadas para as transições reais para ambos os níveis de teoria utilizados.

Os resultados obtidos ao nível de cálculo PBE0 estão de acordo com os obtidos com o B3LYP. Utilizando o potencial de troca e correlação PBE0 também foram encontrados três máximos de absorção em 394 ( $f=0,0092$ ), 285 ( $f=0,0266$ ) e 225nm ( $f=0,0295$ ) e intensidades crescentes conforme o comprimento de onda diminui a transição de energia mais baixa, HOMO  $\rightarrow$  LUMO, foi calculada a 458nm com força do oscilador igual a 0,0015 não correspondendo a um máximo de absorção. As atribuições para as transições relacionadas a esses comprimentos de onda estão apresentadas na tabela 5-1.

- *Complexo com carga neutra*

O orbital HOMO tem um maior caráter, 52% , dos orbitais atômicos  $p_z$  do oxigênio 7 e do nitrogênio 8 (ON do grupo hidroxâmico). O orbital LUMO é formado principalmente pela função  $d_{x^2-y^2}$  do vanádio.

O orbital molecular H-8 é constituído principalmente pelas funções  $p_z$  centradas nos átomos de oxigênio O11 e no O9 (24%). O OM, H-3, é formado principalmente (21%) pelas funções  $p_y$  sobre o átomo de oxigenio 9,  $p_x$  sobre os átomos O9, O11 e O10.

O orbital LUMO+1 é formado principalmente pelos orbitais atômicos  $dxz$  do vanádio e contém uma contribuição menor dos OA  $p_x$  do oxigênio 9 (grupo oxo). O OM, L+2, é constituído em grande parte pela função  $dxz$  e  $dxy$  (56%) do átomo de vanádio e pela função  $p_x$  e  $p_y$  centrada no átomo O9 (12%).

A transição de carga, CT, de mais baixa energia prevista é a 503nm correspondente a uma transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO do tipo LMCT, com força do oscilador de 0,0025,

correspondendo a transição de menor intensidade do espectro.

A transição prevista á 403nm, com força do oscilador calculada de 0,0082, correspondente á transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Já a transição prevista á 247nm, com força do oscilador de 0,0170, corresponde á outra banda de transferência de carga associada á transição H $\rightarrow$ L+4, resultando no pico de maior intensidade do espectro teórico.

As duas transições relacionadas acima caracterizam bandas de transferência de carga metal-ligante uma vez que as transições ocorrem entre um orbital cheio pertencente ao ligante para um orbital vazio com caráter dominante dos OAs d do vanádio.

Os cálculos ainda indicam um máximo de absorção em 235nm correspondente à banda do tipo LMTC associada às transições H-3 $\rightarrow$ L+2 e H-8 $\rightarrow$ L ( $f=0,0246$ ).

Todas as transições relacionadas á cima como máximos de absorção no espectro de transição eletrônica calculado teoricamente com o nível B3LYP podem ser associados a uma transição de carga p(nitrogênio e/ou oxigênio grupo hidroxâmico) $\rightarrow$ d(vanádio).

O espectro de absorção eletrônica experimental da espécie II medido em solução aquosa é caracterizado por uma transição muito intensa que apresenta o ponto máximo em 285nm. Essa espécie ainda apresenta dois picos de absorção á 392 e 416nm.

Os cálculos realizados com o potencial de troca e correlação PBE0 tiveram uma concordância razoável com resultados obtidos com o nível de cálculo B3LYP. Para o nível PBE0 o pico máximo de absorção de maior intensidade foi encontrado á 241nm ( $f=0,0218$ ) relacionado á transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+4. A transferência de carga de energia mais baixa relacionada à transição HOMO $\rightarrow$ LUMO foi encontrada á 474 nm ( $f=0,0029$ ). Em 386nm ( $f=0,0087$ ) foi encontrado um máximo de absorção de baixa intensidade associado à transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (ver tabela 5-1).

- *Complexo com carga negativa*

O orbital molecular HOMO é formado principalmente (34%) pela função  $p_z$  do átomo de oxigênio 6 e pelos orbitais atômicos  $p_z$  do nitrogênio 7 (20%) (ON grupo hidroxâmico). O orbital molecular LUMO é formado principalmente (51%) pela função  $d_{x^2-y^2}$  do metal.

O orbital LUMO+4 é formado principalmente pela função s no vanádio (27%) e no átomo de carbono 12 (14%) e pela função  $p_z$  no átomo de carbono 8 (25%). O orbital molecular LUMO+6 é formado quase que totalmente pelas funções s,  $p_z$  e  $d_{yz}$  centradas

no átomo de vanádio, pela função pz no átomo de carbono 8 e no átomo de oxigênio 2.

A transição de mais baixa energia referente à transição HOMO→LUMO foi calculada em  $\lambda=395\text{nm}$  e com força do oscilador igual a 0,0002 não sendo observada no espectro teórico devido à sua baixa intensidade.

A transição de carga calculada á 226 nm possui força do oscilador igual á 0,0261 e compreende as transições HOMO→LUMO+4 e HOMO→LUMO+6 correspondendo a bandas de transferência de carga ligante metal associadas às transições p(oxigênio 6)→s(vanádio) e p(oxigênio 6)→ spd(vanádio), respectivamente. O espectro experimental de UV-Vis para esta espécie indica a existência de um pico máximo de absorção próximo á 240nm.

As transições eletrônicas obtidas com nível de cálculo PBE0 indicam a existência de um máximo de absorção em 231nm ( $f=0,0367$ ) associado á transição HOMO→LUMO+3.

Ambos os espectros de UV-Vis calculados teoricamente (com o nível de cálculo B3LYP e PBE0) têm uma boa concordância com o espectro eletrônico obtido experimentalmente em relação à existência de um pico máximo de absorção na região próxima a 250nm e na ausência de picos de absorção na região em torno de 400nm.

Nas tabelas estão indexado os  $\lambda_{\text{máx}}$  calculados com as metodologias TD-DFT B3LYP e PBE0 envolvendo o efeito de solvatação através do modelo PCM e os obtidos experimentalmente, considerando os complexos formados entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico de proporção metal ligante 1:1 e cargas +1 e 0 a maior discrepância entre os resultados teóricos e o experimental é referente a transição HOMO-LUMO para o complexo de carga neutra com o B3LYP ( $\Delta = 87\text{nm}$ ) e o PBE0 ( $\Delta = 58\text{nm}$ ), os demais desvios entre os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  teóricos e experimentais ficaram abaixo de 22nm para ambos os potenciais de troca e correlação utilizados. Pode-se dizer que ambas as metodologias adotadas, com os dois potenciais de troca e correlação empregados, foram capazes de descrever bem os sistemas em estudo havendo pouca discrepância entre os espectros de UV-Visível experimental e os calculados.

Para nenhum dos complexos acima estudados foi encontrado uma banda de transferência de carga de baixa energia correspondendo a uma transição do tipo LMCT oxigênio(oxo)→vanádio(OM vazio com maior caráter dos OA do vanádio). Uma CT envolvendo os orbitais p do oxigênio oxo foi encontrada somente para o complexo com carga positiva e ocorre como um máximo de absorção em um comprimento de onda

menor que 240 nm. Essa também é única espécie de proporção metal ligante 1:1 para a qual existe uma transição de carga em que os átomos de oxigênios das hidroxilas estão envolvidos p(Oxigênios das hidroxilas)→d(vanádio).

Todas as outras transições eletrônicas observadas para os demais complexos são referentes à coordenação do átomo de vanádio pelo grupo hidroxâmico e estão relacionadas às LMCT envolvendo os orbitais moleculares ocupados com maior caráter dos orbitais atômicos dos átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo hidroxâmico.

**Tabela 5-1:** Principais transições eletrônicas, comprimento de onda ( $\lambda$ ) e força do oscilador calculados para as espécies de proporção metal ligante 1:1 do sistema V-β-ala com diferentes níveis de teoria e dados experimentais para o espectro de UV-Visível em solução.

Estrutura <sup>E</sup>	Propriedades <sup>A</sup>						
	Experimental <sup>B</sup>	Calculado B3LYP <sup>C</sup>			Calculado PBE <sup>D</sup>		
	$\lambda_{\max}$ <sup>F</sup>	$\lambda_{\max}$ (f) <sup>G</sup>	Transição <sup>H</sup>	$ \Delta$	$\lambda_{\max}$ (f) <sup>G</sup>	Transição <sup>H</sup>	$ \Delta$
[VO <sub>2</sub> HL] <sup>+</sup>	496	483 (0,0012)	H→L	13	458 (0,0015)	H→L	
	432	411 (0,0088)	H→L+1	21	394 (0,0092)	H→L+1	22
	280	293 (0,0177)	H-1→L	13	285 (0,0266)	H-1→L	5
			H-1→L+1			H-1→L+1	
	~240	230 (0,0373)	H-7→L	10	225 (0,0295)	H-4→L+1	15
		H-4→L+1			H-5→L		
					H-7→L		
[VO <sub>2</sub> L] <sup>0</sup>	416	503 (0,0025)	H→L	87	474 (0,0029)	H→L	58
	392	403 (0,0082)	H→L+1	11	386 (0,0087)	H→L+1	6
	280	235 (0,0246)	H-3→L+2	45	241 (0,0218)	H→L+4	39
		H-8→L					
[VO <sub>2</sub> H <sub>1</sub> L] <sup>-</sup>		395 (0,0002)	H→L				
	~240	226 (0,0261)	H→L+4	14	231 (0,0367)	H→L+3	
			H→L+6				

<sup>A</sup> Propriedades calculadas considerando a água como solvente PCM. <sup>B</sup> Espectro experimental obtido em solução aquosa. <sup>C</sup> Nível de cálculo B3LYP/6-31G(d). <sup>D</sup> Nível de cálculo PBE/TZVP. <sup>E</sup> Estrutura otimizada com o nível de cálculo PBE/TZVP. <sup>F</sup> Valores para os comprimentos de onda em nm. <sup>G</sup> Força do oscilador e  $\lambda_{\max}$  em nm calculados. <sup>H</sup> Contribuição dominante para a transição e H= HOMO L=LUMO.  $|\Delta$  denota a diferença entre o máximo de absorção experimental e o calculado em nm.

Em energias mais baixas os espectros experimental e teórico para as espécies de proporção metal ligante 1:1 e cargas +1 e 0 são dominados por absorções de fraca intensidade. As transições de transferência de carga com maiores intensidades ocorrem em comprimentos de ondas menores (<300nm). Para a espécie de carga negativa tanto no espectro teórico quanto no experimental só é observado um pico de maior intensidade em comprimento de onda abaixo de 300nm.

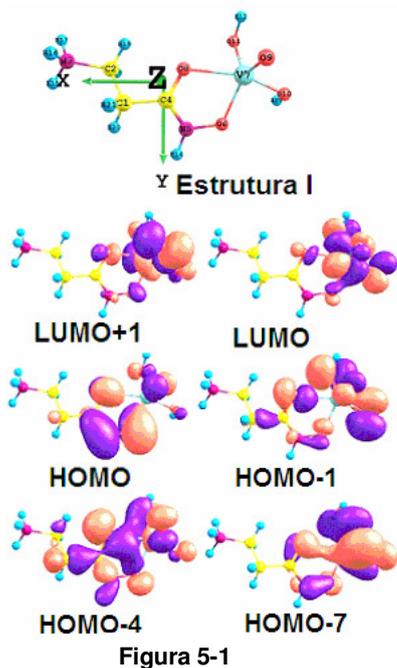


Figura 5-2

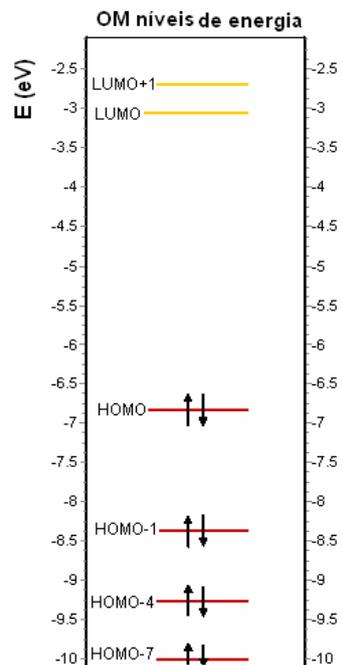


Figura 5-1: Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga +1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. Figura 5-2: Diagrama dos OM's para a espécie I correspondentes a figura 5-1.

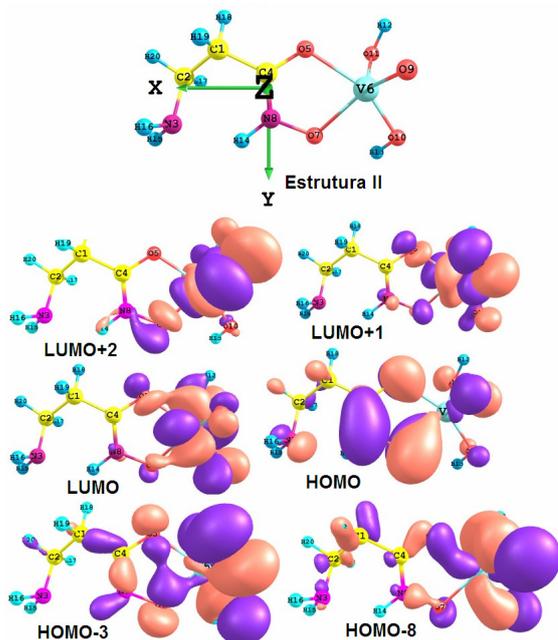


Figura 5-4

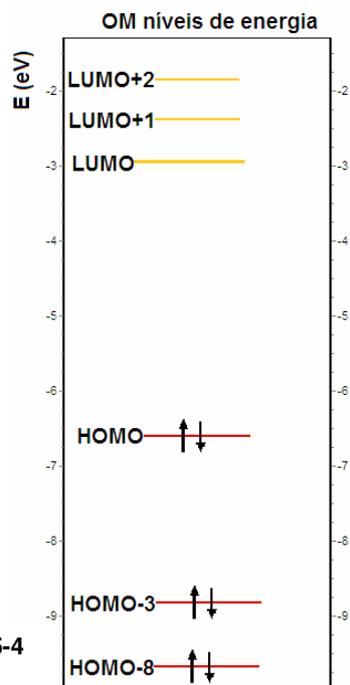


Figura 5-3: Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga 0. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. Figura 5-4: Diagrama dos OM's para a espécie II correspondentes a figura 5-3.

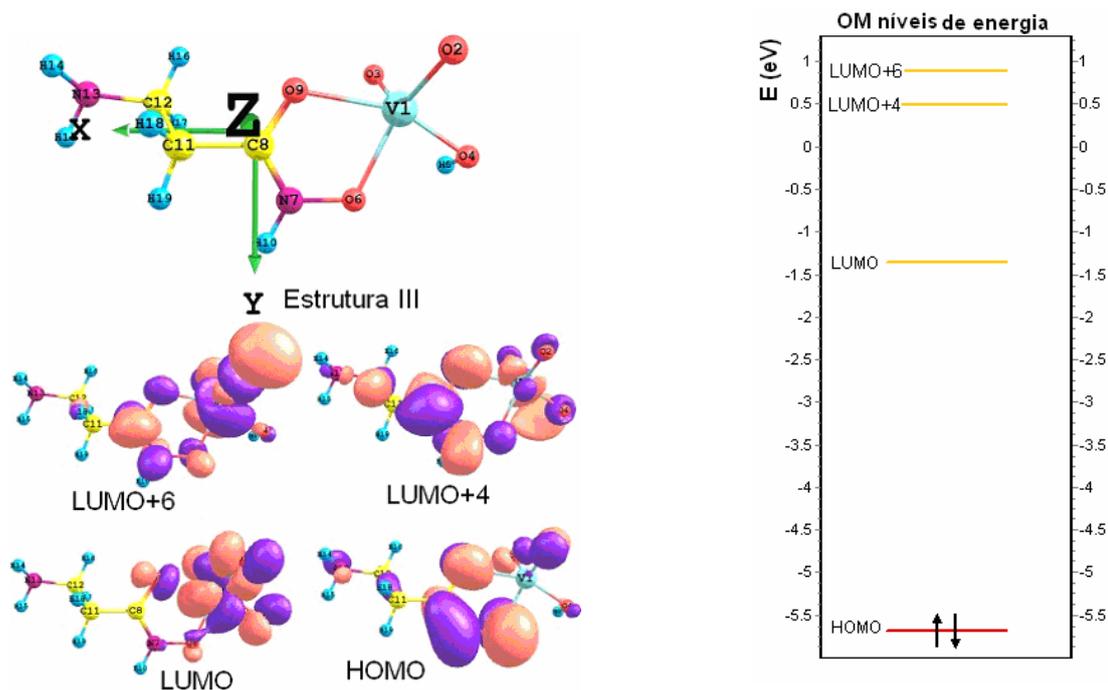


Figura 5-5

Figura 5-6

**Figura 5-5:** Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninidroxâmico com proporção metal ligante 1:1 e carga -1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. **Figura 5-6:** Diagrama dos OMs para a espécie III correspondentes a figura 5-5.

### 5.3. Complexos com Proporção Metal Ligante 1:2

As principais transições eletrônicas e a força do oscilador calculada através da TD-DFT, para os complexos com proporção metal ligante 1:2, estão apresentadas na tabela 5-2.

- *Complexo com carga dois mais*

O orbital molecular HOMO é formado principalmente (37%) pelas funções py e pz do átomo de oxigênio 8 (ON grupo hidroxâmico trans com grupo oxo) e pelos dos orbitais pz do oxigênio 20 (ON em posição trans ao grupo OH<sup>-</sup>). O orbital HOMO-4 contém um maior caráter (27%) da função px do oxigênio 3 (grupo hidroxila).

O orbital LUMO tem como contribuição principal (55%) as funções dxy e dxz do vanádio. O OM LUMO +2 é formado em maior parte (81%) pelas funções dyy e dzz do metal e py (9%) do átomo de oxigênio 2 (grupo oxo) e o LUMO+3 é quase que puramente (66%) pelas funções dxz e dzz do vanádio.

A transição de mais baixa energia no espectro de UV-Visível possui um máximo de absorção calculado com o funcional de troca e correlação B3LYP á 453nm, que

corresponde á transição HOMO→LUMO+2, a qual tem um caráter predominante da transição de carga do tipo LMCT. A força do oscilador calculada para essa transição com o nível de teoria B3LYP é de 0,0211 caracterizando uma banda de absorção intensa.

O cálculo TD-DFT também indica transição eletrônica a 263 nm com força do oscilador de 0,0126. Essa absorção é associada à transição HOMO-4→LUMO+3.

Através do cálculo TD-DFT as bandas de transição calculadas em 453 e 263nm, com o nível de cálculo B3LYP, podem ser associadas às transições p(oxigênio8)→dxz(vanádio) e p(oxigênio3)→dxy + dxz(vanádio), respectivamente. O O8 corresponde á um dos átomos de oxigênio ligados á um nitrogênio do grupo hidroxamato e o O3 corresponde ao oxigênio da hidroxila.

A transição que ocorre num maior comprimento de onda 453nm está associada ao orbital molecular ocupado com maior caráter dos orbitais atômicos de um dos oxigênios (ON) do grupo hidroxamato. E a transição que ocorre em um comprimento de onda menor está associada ao orbital molecular HOMO-4 que possui um maior caráter dos orbitais atômicos do oxigênio do grupo hidroxila.

Experimentalmente, observam-se dois picos máximos de absorção para essa espécie num espectro que vai de 240 à 640nm, a transição de energia mais baixa ocorre no comprimento de onda de 448nm e tem uma intensidade menor que a transição de energia mais alta com  $\lambda=272$ nm.

Para o nível de cálculo PBE0 o máximo de absorção correspondente à transição de mais baixa energia foi previsto á 434nm, com força do oscilador calculada de 0,0189, correspondente á transição HOMO→LUMO+2. E a transição de energia mais alta foi prevista á 256nm ( $f= 0,0151$ ) e corresponde à transição HOMO-4→LUMO+3. Os máximos de absorção do espectro de UV-Vis calculados em ambos os níveis de teoria tem um bom ajuste com o espectro obtido experimentalmente.

O espectro de UV-Visível experimental para a espécie de proporção metal ligante 1:2 e carga +1 mostra um máximo de absorção á 496nm, um á 312nm e a existência de mais um máximo de absorção na região próxima á 240nm.

- *Complexo com carga mais*

Para essa espécie o orbital molecular HOMO é constituído principalmente (16%) pelos orbitais atômicos pz do átomo de oxigênio 19 (ON em posição trans com ON). O OM HOMO-1 tem uma maior contribuição dos orbitais atômicos py do nitrogênio 6 e do

oxigênio 5 (ON em posição trans com ON). O OM HOMO-4 é constituído principalmente (29%) pelo OA py centrado no átomo de oxigênio 3 (OH<sup>-</sup>) e oxigênio 22 (OC em posição trans com o grupo OH<sup>-</sup>). O orbital HOMO-8 é formado em maior parte (34%) pelas funções py no átomo de oxigênio 2 (oxo), pz no átomo de oxigênio 5 (ON) e py do átomo de oxigênio 22 (OC em posição trans com o grupo OH<sup>-</sup>).

O orbital molecular LUMO é formado principalmente (60%) pela função  $d_{x^2y^2}$  do metal e pela função px centrada no átomo de oxigênio 3 (OH<sup>-</sup>). Para o OM LUMO+1 a principal (57%) contribuição é da função dyz do vanádio.

Para essa espécie, chamada de espécie V-a, os cálculos TD-DFT indicara a presença de dois máximos de absorção á 263 e 454nm. A banda de transferência de carga calculada á 263nm compreende as transições HOMO-4→LUMO e HOMO-8→LUMO, que correspondem a bandas de transferência de carga ligante metal (LMCT) associadas às transições p(O3; O22)→d(vanádio) e p(O2; O5)→d(vanádio), respectivamente. Essa transição envolve os oxigênios do grupo hidroxila (O3), do grupo oxo (O2) e do grupo hidroxamato (O22 e O5).

A transição calculada em comprimento de onda maior 454nm envolve á transição HOMO-1→LUMO, que por sua vez pode ser associada a uma transição do tipo LMCT p(N6; O5)→d(vanádio). Os átomos N6 e O5 correspondem á um grupo ON de um dos anéis hidroxâmicos. Logo essa transição envolve um orbital molecular que tem uma maior contribuição dos orbitais atômicos dos átomos oxigênio e nitrogênio de um dos grupos hidroxamatos.

A transição de energia mais baixa dessa espécie ocorre á 551nm ( $f = 0,0006$ ) correspondente á transição HOMO→LUMO não é observada no espectro calculado como um máximo de absorção devido á sua baixa intensidade.

Esse espectro se mostra uma discrepância do obtido experimentalmente tanto em relação aos comprimentos de onda em que ocorrem os máximos de absorção quanto à intensidade desses máximos (ver tabela 5-2).

O nível de cálculo PBE0 tem uma boa concordância com o B3LYP tanto em relação aos comprimentos de onda em que ocorrem os máximos de absorção quanto á intensidade das bandas de absorção, existindo assim para o nível de cálculo PBE0 a mesma discordância em relação aos resultados experimentais do que o nível B3LYP.

- *Complexo com carga neutra*

O orbital molecular HOMO é formado principalmente (13%) pelas funções pz centradas no átomo de oxigênio 19 e do nitrogênio 20 (ON grupo hidroxâmico). O OM HOMO-1 é constituído em grande parte pelos OA py do átomo de nitrogênio 6 e oxigênio 5 (ON grupo hidroxâmico) e do oxigênio 8 (OC grupo hidroxâmico) e pelos OA px do átomo de oxigênio 3 (grupo OH<sup>-</sup>). O OM HOMO-5 tem uma grande contribuição (colocar %) das funções pz e py do átomo de oxigênio 22 (OC grupo hidroxâmico) e px do átomo de oxigênio 3 (grupo OH<sup>-</sup>). O OM HOMO-8 tem um maior caráter das funções py centradas no átomo de oxigênio 22 e px centradas no átomo de oxigênio 3. O OM LUMO é constituído principalmente pelos OAs dxy e dxz do vanádio.

**Tabela 5-2:** Principais transições eletrônicas, comprimento de onda ( $\lambda$ ) e força do oscilador calculados para as espécies de proporção metal ligante 1:2 do sistema V- $\beta$ ala, com diferentes níveis de teoria e dados experimentais para o espectro de UV-Visível em solução.

Estrutura <sup>E</sup>	Propriedades <sup>A</sup>						
	Experimental <sup>B</sup>	Calculado B3LYP <sup>C</sup>			Calculado PBE0 <sup>D</sup>		
	$\lambda_{\max}$ <sup>F</sup>	$\lambda_{\max}$ (f) <sup>G</sup>	Transição <sup>H</sup>	$\Delta$	$\lambda_{\max}$ (f) <sup>G</sup>	Transição <sup>H</sup>	$\Delta$
[VO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>		660 (0,0102)	H→L		622 (0,0125)	H→L	
	448	453 (0,0211)	H→L+2	-5	434 (0,0189)	H→L+2	-5
	272	263 (0,0126)	H-4→L+3	9	256 (0,0151)	H-4→L+3	16
[VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		551 (0,0006)	H→L		520 (0,0009)	H→L	
	496	454 (0,0258)	H-1→L	42	437 (0,0361)	H-1→L	59
	312	264 (0,0231)	H-8→L	57	258 (0,0226)	H-4→L	54
			H-4→L			H-8→L	
[VO <sub>2</sub> HL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	~240	-	-	24	-	-	-
		542 (0,0030)	H→L		511 (0,0038)	H→L	
	464	444 (0,0511)	H-1→L	20	430 (0,0634)	H-1→L	34
	~240	263 (0,0195)	H-8→L	32	257 (0,0214)	H-8→L	17
		H-5→L			H-5→L		

<sup>A</sup> Propriedades calculadas considerando a água como solvente PCM. <sup>B</sup> Espectro experimental obtido em solução aquosa. <sup>C</sup> Nível de cálculo B3LYP/6-31G(d). <sup>D</sup> Nível de cálculo PBE/TZVP. <sup>E</sup> Estrutura otimizada com o nível de cálculo PBE/TZVP. <sup>F</sup> Valores para os comprimentos de onda em nm. <sup>G</sup> Força do oscilador e  $\lambda_{\max}$  em nm calculados. <sup>H</sup> Contribuição dominante para a transição e H= HOMO L=LUMO.  $\Delta$  denota a diferença entre o máximo de absorção experimental e o calculado em nm.

Conforme consta na tabela 5-2, os cálculos TD-DFT indicam a presença de dois máximos de absorção em 263nm (f = 0,0195) compreendendo á transição HOMO-8→LUMO e HOMO-5→LUMO e em 444nm (f = 0,0511) compreendendo ás transições HOMO-1→LUMO. A transição HOMO→LUMO, de energia mais baixa, ocorre em 542nm e tem uma baixa intensidade, força do oscilador igual á 0,0030.

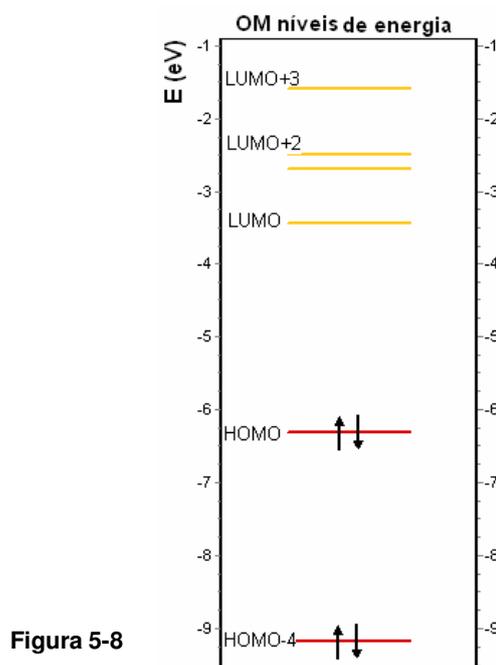
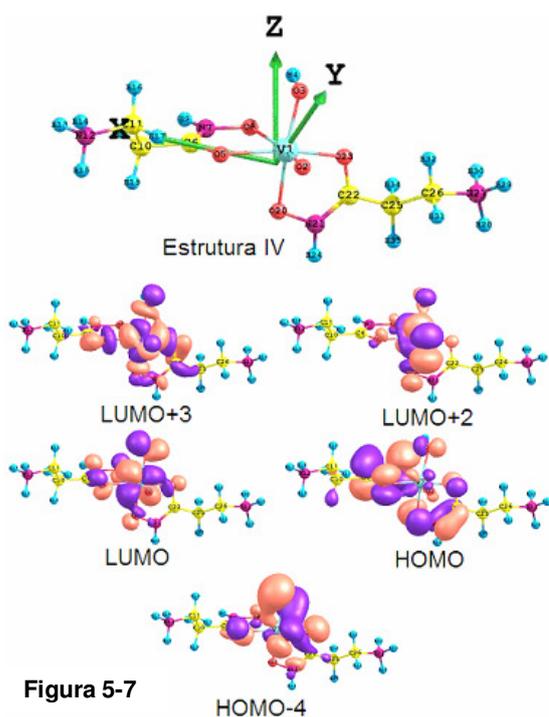
A banda de absorção á 444nm (B3LYP) correspondente ás transições p (O22; O3)→d(vanádio) e o máximo de absorção á 263nm corresponde á transição

p(ON) $\rightarrow$ d(vanádio). Essas bandas correspondem á transições do tipo LMCT sendo a banda encontrada em 444nm a de maior intensidade no espectro.

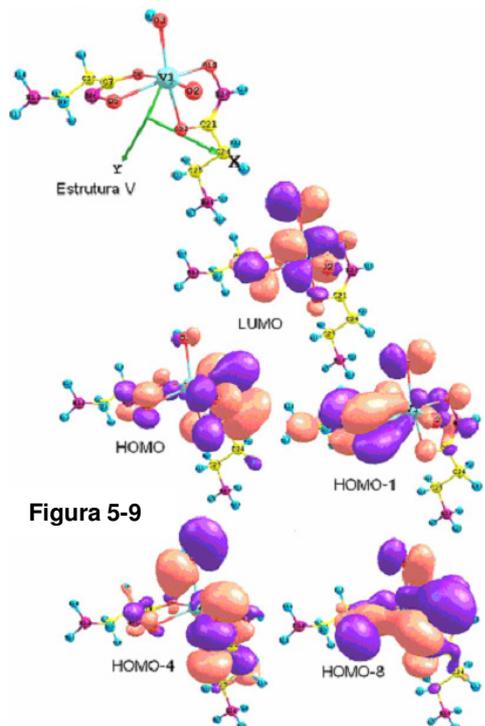
O espectro de UV-Visível, experimental, para a espécie VI, proporção metal ligante 1:2 e carga 0, indica que deve existir um máximo de absorção próximo á região de 240nm. Em 464nm encontra-se um máximo de absorção de baixa intensidade.

Foi obtido um razoável acordo entre o nível de cálculo B3LYP e o PBE0 tanto em relação aos comprimentos de onda em que ocorrem os máximos de absorção quanto á intensidade das bandas de absorção.

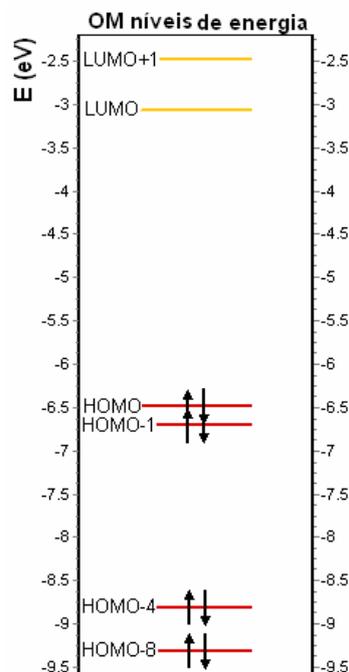
Para os dois níveis de cálculo empregados, as transições eletrônicas calculadas correlacionam razoavelmente bem com o espectro experimental em relação aos comprimentos de onda nos quais ocorrem os máximos de absorção. A discordância está entre as intensidades desses picos onde para o espectro experimental no comprimento de onda próximo á 240nm ocorre o pico com intensidade muito maior que o máximo de absorção encontrado em 464nm. Teoricamente, o ponto máximo de absorção calculado em 444nm possui uma intensidade maior do que o encontrado em 263nm caracterizando o espectro de UV-Vis calculado como tendo dois máximos de absorção de alta intensidade.



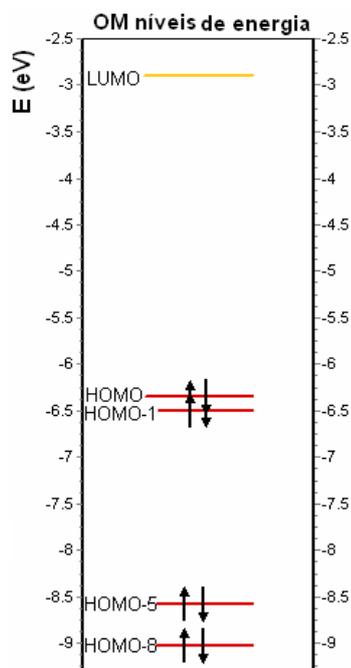
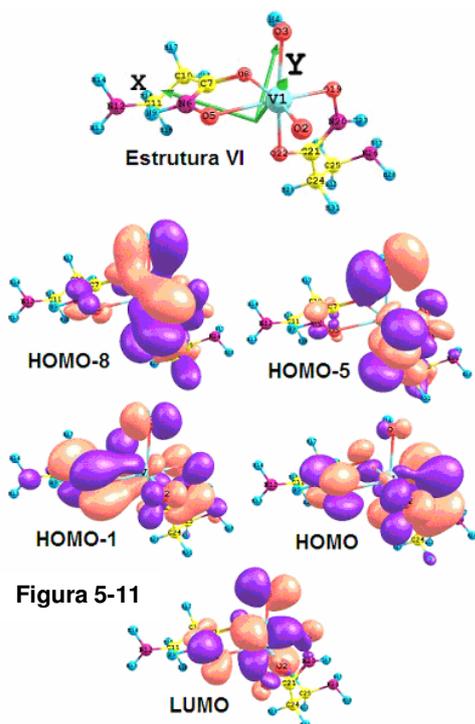
**Figura 5-7:** Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga +2. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. **Figura 5-8 :** Diagrama dos OM's para a espécie IV correspondentes a figura 5-7.



**Figura 5-10:** Diagrama dos OM's para a espécie V correspondentes a figura 5-9.



**Figura 5-9:** Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga +1. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. **Figura 5-10:** Diagrama dos OM's para a espécie V correspondentes a figura 5-9.



**Figura 5-11:** Topo estrutura otimizada para o complexo formado entre o vanadato e o ácido  $\beta$ -alaninoidroxâmico com proporção metal ligante 1:2 e carga 0. Orbitais moleculares envolvidos nas excitações do tipo LMCT. **Figura 5-12:** Diagrama dos OMs para a espécie VI correspondentes á figura 5-11.

#### 5.4. Referências Bibliográficas

1. E. van Lenthe, J. A. Groeneveld e J. G. Snijders, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 10356, (1999).
2. S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, A. Rosa, J. G. Snijders e E. J. Baerends, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103, 6835, (1999).
3. K. R. Geethalakshmi, M. P. Waller, W. Thiel e M. Bühl, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 4456, (2009).
4. M. J. Calhorda, P. J. Costa, F. Hartl, F.W. Vergeer, *C. R. Chimie*, 8, 1477, (2005).
5. H. Theil, C.-G. F. von Richthofen, A. Stammler, H. Böggge, T. Glaser, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 916, (2008).
6. M. Bangesch, W. Plass, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 725, 163, (2005).
7. F. Studt, V. M. E. Lamarche, G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke e F. Tuczek, *Dalton Transactions*, 1052, (2005).
8. V. A. Nikolakis, J. T. Tsalavoutis, M. Stylianou, E. Evgeniou, T. Jakusch, A. Melman, M. P. Sigalas, T. Kiss, A. D. Keramidis e T. A. Kabanos, *Inorganic Chemistry*, 47, 11698, (2008).
9. A. Viček Jr., S. Zális, *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 258, (2007).
10. G. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.

**Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople**, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

11. **A. D. Becke**, *Journal of Chemical Physics*, 98, 1372, (1993).
12. **A. D. Becke**, *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648, (1993).
13. **C. Lee, W. Yang, R. G. Parr**, *Physical Review B*, 37, 785 (1988).
14. **J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse**, *Journal of Chemical Physics*, 122, 234102 (2005).
15. **G. A. Zhurko, D. A. Zhurko**, chemcraft: TOOL FOR TREATMENT OF THE CHEMICAL DATA.

# **CAPÍTULO VI**

## **Considerações Finais**

## 6. Considerações Finais

A interação entre o vanádio (V) e os ácidos  $\beta$ -alaninoidroxâmico, glicinoidroxâmico e  $\alpha$ -alaninoidroxâmico foi investigada através da teoria do funcional de densidade (DFT). Todas as possíveis formas isoméricas das diferentes espécies presentes nos três sistemas estudados foram calculadas. Análise vibracional foi realizada para certificar que as estruturas calculadas correspondem a pontos de mínimo na superfície de energia potencial.

Foi mostrado que as espécies, de proporção metal ligante 1:1 mais estáveis, correspondem a estruturas pentacoordenadas, o íon hidroxamato coordena-se ao cátion  $[\text{VO}_2]^+$  formando um anel de cinco membros. A estequiometria é completada pela coordenação de uma molécula de água ao íon metálico, uma transferência intramolecular de próton ocorre da água para um dos oxigênios do  $[\text{VO}_2]^+$  formando duas ligações V-OH e uma ligação V-O. As espécies, de proporção metal ligante 1:2 mais estáveis, possuem uma estrutura hexacoordenada em torno do átomo de vanádio com os dois ligantes atuando como bidentados formando anéis de cinco membros e a coordenação é completada por um grupo oxo e um grupo hidroxila. Resultado este que está de acordo com o encontrado por Duarte et al.<sup>1</sup> para o complexo neutro de proporção metal ligante 1:1 formado entre o vanádio (V) e o anion acetoidroxâmato. A espécie aniônica possui duas ligações oxo em posição cis.

Para os complexos formados entre o V(V) e os três ácidos hidroxâmicos estudados nessa dissertação, com proporção metal ligante 1:2, as geometrias com isomerias do tipo B e D (veja figuras 3-4, 3-5, 3-6, 3-13 e 3-20, capítulo III) que possuem a ligação V-O em posição trans com uma ligação V-OC são mais baixas em energia do que os isômeros do tipo A e C, nos quais a ligação V-O está em posição trans com uma ligação V-ON.

A metodologia adotada, DFT/PCM, teve sucesso na estimativa das energias livres de formação e desprotonação. O nível de teoria PBE/TZVP apresentou os melhores resultados para as reações estudadas. O erro médio em relação aos valores experimentais foi de 5,0 Kcal.mol<sup>-1</sup>.

A ligação em complexos de metais de transição é geralmente descrita em termos da interação iônica e covalente entre o metal e os ligantes, a contribuição iônica para a ligação metal ligante é geralmente dominante para os complexos dos metais de transição da primeira série. Entretanto, a ligação entre o V(V) e os oxigênios do grupo oxo e hidroxila contém uma significativa contribuição covalente. E a ligação entre o V(V) e os átomos de oxigênio hidroxâmicos contém um maior caráter iônico. Isto se

reflete no deslocamento químico isotrópico de  $^{51}\text{V}$ , pois a constante de desproteção paramagnética é influenciada pelo caráter covalente da ligação entre o vanádio V e os agentes complexantes, sendo a ligação V-O a principal responsável pelo deslocamento químico isotrópico de RMN de  $^{51}\text{V}$  por possuir um maior caráter dos orbitais 3d do vanádio. Os grupos hidroxamatos têm uma contribuição menor para o cálculo de  $\delta_{\text{iso}}$  de RMN de  $^{51}\text{V}$  pois essas ligações possuem um caráter mais iônico com maior contribuição dos pares de elétrons não ligantes e menor caráter dos orbitais 3d e 4s do metal, sendo que a ligação V-OC geralmente é formada quase que totalmente pelos pares de elétrons não ligantes do oxigênio.

Foi demonstrado que o deslocamento químico isotrópico de RMN de  $^{51}\text{V}$ ,  $\delta_{\text{iso}}$ , é sensível ao meio eletrônico e à geometria em torno do átomo de vanádio. A combinação da espectroscopia de RMN de  $^{51}\text{V}$  experimental com cálculos teóricos é uma estratégia para descrever a estrutura molecular e eletrônica dos sistemas formados pelo vanádio como mostrado nessa dissertação para as espécies presentes nos sistemas V(V)- $\beta$ -ala, V(V)-gha e V(V)- $\alpha$ -ala. Esta combinação de metodologias pode ser particularmente útil para o entendimento das propriedades geométricas e eletrônicas da química de complexos de metais de transição contribuindo para a compreensão da reatividade química e da atividade biológica destes compostos visto que essas propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura eletrônica das moléculas.

A teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT) foi utilizada para calcular as principais transições eletrônicas singleto-singleto para as espécies do sistema V(V)- $\beta$ -ala. Essas transições calculadas foram usadas para associar as bandas do espectro eletrônico experimental dos complexos. Dois diferentes níveis de cálculo foram empregados para descrever o potencial de troca e correlação: B3LYP com o conjunto de base 6-31G(d) e o potencial de troca e correlação PBE0 com o conjunto de base TZVP. Todas as transições eletrônicas associadas no espectro de UV-VIS são referentes às transições de carga com caráter ligante→metal (LMCT). Os comprimentos de onda calculados que correspondem aos pontos máximos de absorção tiveram uma boa concordância com os experimentais.

### **6.1. Referências Bibliográficas**

1. H. A. Duarte, E. B. Paniago, S. Carvalho, W. B. de Almeida, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 71, (1998).

# Apêndice

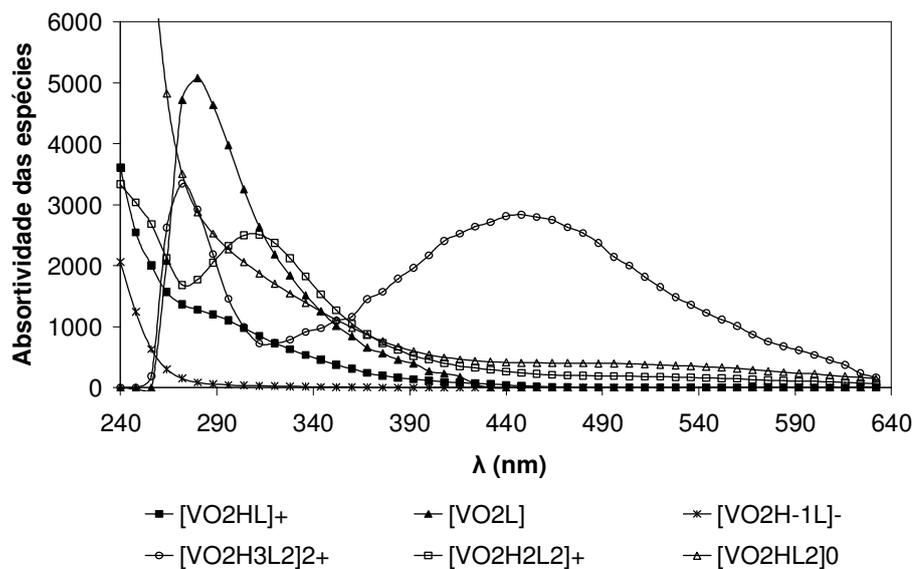


Figura A-1: Absortividades experimentais das espécies do sistema V(V)-β-ala.

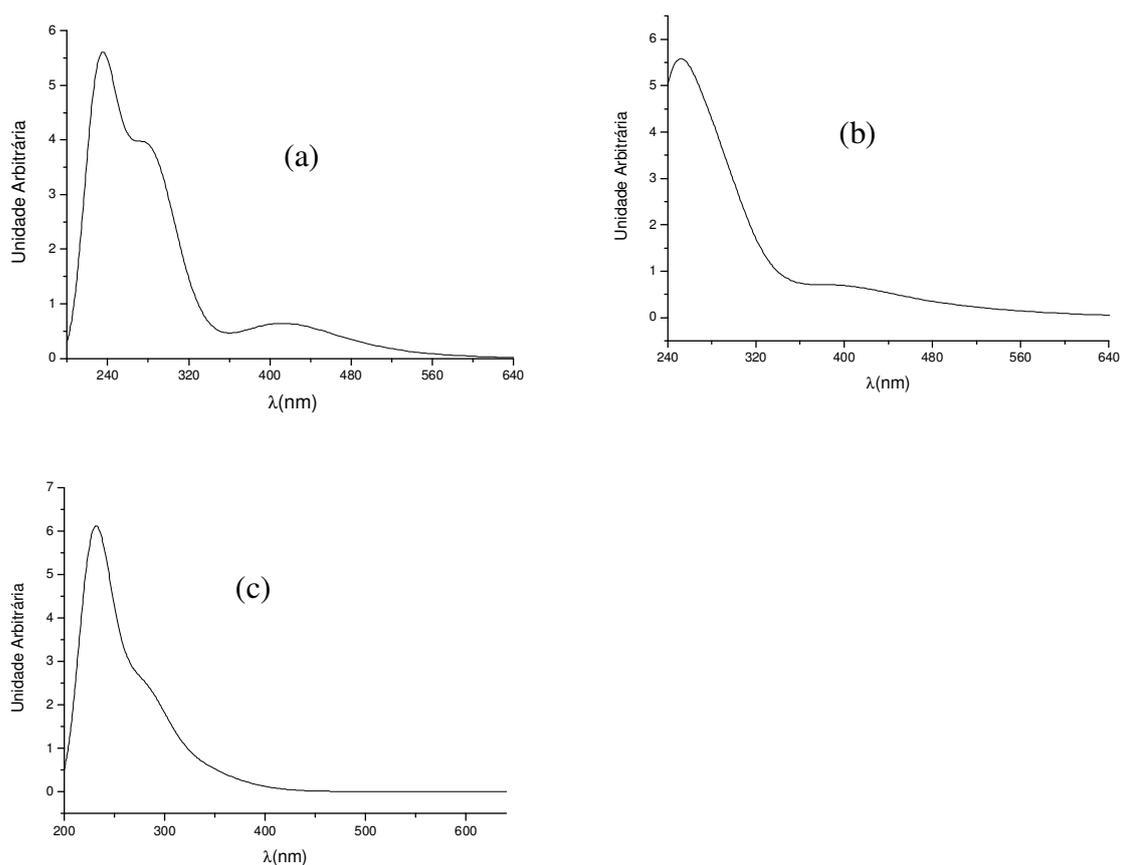
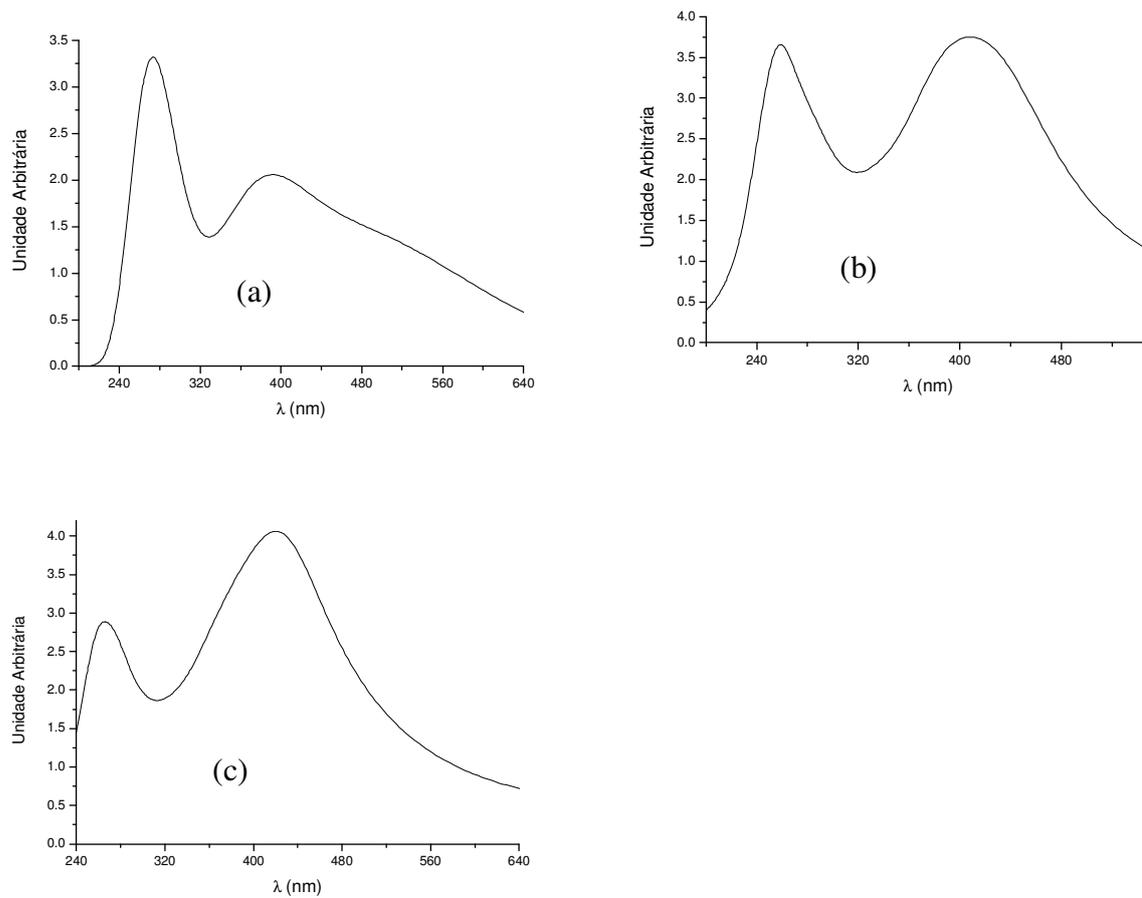


Figura A-2: Espectro LMCT simulado utilizando uma largura de banda de  $6500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas foram calculadas através da TD-DFT com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). (a) [VO<sub>2</sub>HL]<sup>+</sup>, (b) [VO<sub>2</sub>L]<sup>0</sup> e (c) [VO<sub>2</sub>H-1L]<sup>-</sup>.



**Figura A-3:** Espectro LMCT simulado utilizando uma largura de banda de  $6500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas foram calculadas através da TD-DFT com o nível de teoria B3LYP/6-31G(d). (a)  $[\text{VO}_2\text{H}_3\text{L}_2]^{2+}$ , (b)  $[\text{VO}_2\text{H}_2\text{L}_2]^+$  e (c)  $[\text{VO}_2\text{HL}_2]^0$ .