



Ana Raquel Almeida Figueiredo da Rocha Freitas

COMPLEXOS DE CRÓMIO(III), VANÁDIO(IV) E NÍQUEL(II) COM 8-HIDROXIQUINOLINA E SEUS DERIVADOS

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Raquel Almeida Figueiredo da Rocha Freitas

**COMPLEXOS DE CRÓMIO(III),
VANÁDIO(IV) E NÍQUEL(II) COM 8-
HIDROXIQUINOLINA E SEUS DERIVADOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização
em Controlo da Qualidade e Ambiente**

Orientador: Professor Doutor Hugh Burrows

Co-orientadora: Doutora Luísa Ramos

Setembro 2015

Universidade de Coimbra

Este trabalho está escrito de acordo com o novo acordo ortográfico.

“Determinação, coragem e auto confiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação conseguiremos superá-los.”

Dalai Lama

Agradecimentos

Estou a chegar ao fim de mais uma etapa! Não foi fácil! Mas consegui! Muitas alegrias, muitas lágrimas e muito, muito trabalho! Desejo agradecer a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do mesmo.

Em primeiro lugar, agradeço ao Professor Doutor Hugh Burrows, pela forma como orientou o meu trabalho, pela competência científica, pela disponibilidade e generosidade, bem como pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

Agradeço à Doutora Luísa Ramos, por todas as palavras de incentivo e compreensão evidenciadas ao longo da execução deste trabalho.

Agradeço à Doutora Mónica Silva, que mesmo longe esteve sempre presente, com a sua ajuda e pelas palavras de incentivo e à Doutora Telma Costa pela ajuda na parte experimental.

À Doutora Licínia Justino, pela elaboração dos cálculos computacionais.

À Professora Doutora Ermelinda Eusébio, ao Professor Doutor Christopher Brett, ao Professor Doutor Artur Valente e à Professora Doutora Manuela Ramos agradeço-lhes a disponibilidade na utilização dos equipamentos.

Agradeço a todos os meus amigos, pela amizade, dedicação e ajuda nos momentos mais difíceis, especialmente, à Cátia Fernandes, à Ana Cancela, à Catarina Jesus, ao Damien, e ao Bruno Borges que mesmo longe estão sempre por perto. À Sarinha, pela sua preocupação. Não posso de deixar de agradecer, à Carmo Sousa pelo companheirismo, pelas conversas no átrio das Químicas, sem ti tudo seria mais difícil. Juntas desde o início!

Não posso deixar de agradecer à Cláudia e ao Francisco, pela disponibilidade.

Agradeço à minha amiga Ana Pinho, pela paciência, mesmo não percebendo da matéria, ouvia-me sempre. Desculpa não estar mais presente neste último ano. Obrigada por tudo, amiga!

Agradeço á minha família, por todas as palavras de incentivo e força prestadas ao longo de todo o meu percurso. Um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço, e por todos os ensinamentos de vida.

Agradeço de uma forma especial à minha mãe e irmã, pelo encorajamento e carinho recebidos, pelas sábias lições de esperança, pelas palavras certas nos momentos certos, bem como pela compreensão e confiança necessária para realizar os meus sonhos. Se hoje estou aqui a escrever estas linhas de agradecimento então é a vocês que tudo devo!

Finalmente, quero agradecer ao meu Anjo que torce por mim lá de cima, que me observa...ao meu Pai...

Um sincero OBRIGADA a todos!

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de tabelas.....	ix
Resumo.....	xiii
Abstract	xv
<i>Capítulo I</i>	1
Introdução	1
1.1 – Metais Pesados.....	3
1.2 – Crómio.....	3
1.3 – Vanádio.....	5
1.4 – Níquel.....	6
1.5 – Ligandos 8-HQ e 8-HQS.....	7
1.6 – A geometria dos complexos metálicos octaédricos de tris-oxiquinolatos (MQ ₃).....	8
1.7 – Aplicações de quinolatos metálicos em díodos emissores de luz (OLED's)	9
1.8 – Sondas e sensores.....	10
1.9 – Objetivos	11
<i>Capítulo II</i>	13
<i>Parte Experimental</i>	13
2.1 – Reagentes.....	15
2.1.1 – Sais	15
2.1.2 – Preparação das amostras	15
2.2 – Procedimento das sínteses	16
2.2.1 – Síntese do complexo Crq ₃	16
2.2.2 – Purificação/ Recristalização	17
2.2.3– Síntese do complexo VOq ₂	17
2.2.4 – Recristalização	17
2.2.5 – Caracterização.....	17

2.3 – Equipamento e métodos computacionais	18
2.3.1 – Análise Termogravimétrica	18
2.3.2 – Espetroscopia de ressonância magnética de próton (RMN)	18
2.3.3 – Espetroscopia de infravermelho (FTIR)	18
2.3.4 – Cálculos computacionais utilizando métodos da Teoria Funcional da Densidade (DFT) (feito pela Dr ^a Licínia)	18
2.3.5 – Espetroscopia de absorção UV/Vis	19
2.3.6 – Espetroscopia de Luminescência	19
2.3.7 – Condutividade elétrica.....	19
2.3.8 – Difração de raios-X	20
2.4 – Descrição das técnicas utilizadas	20
2.4.1– Análise termogravimétrica (TGA).....	20
2.4.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	20
2.4.3 – Espetroscopia de infravermelho (FTIR)	21
2.4.4 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	22
2.4.5 – Espetroscopia de absorção UV/Visível	23
2.4.6 – Espetroscopia de Luminescência	24
2.4.7 – Condutividade Elétrica	25
2.4.8 – Difração de raio-X.....	26
Capítulo III	29
Resultados Experimentais e Discussão	29
3.1 – Estudos de absorvância e emissão do Cr (III) com 8-HQS em solução.....	31
3.1.1 – Estudos da complexação de Crómio (III) com 8-HQS.....	31
3.1.2 – Estudo da absorvância em função do tempo	33
3.1.3 – Estudo da cinética da reação em função da temperatura.....	35
3.1.4 – Estudos de RMN de ¹ H.....	37
3.2 – Estudos de absorvância e emissão do V(IV) com 8-HQS em solução.....	39
3.2.1 – Estudo da absorvância em função do tempo	39
3.2.2 – Estudo da luminescência a diferentes pH's	43

3.2.3 – Estudo da cinética da reação com a variação da Temperatura.....	43
3.2.4 – Estudos da condutividade elétrica.....	44
3.2.5 – Estudos de RMN.....	45
3.3 – Estudos de Ni (II) com 8-HQS.....	46
3.3.1– Estudos de absorvância de Ni (II) com 8-HQS.....	46
3.3.2 – Estudos de RMN de Ni (II) com 8-HQS.....	48
3.4 – Estudos de síntese e caracterização do complexo entre o crômio (III) com 8-HQ ..	49
3.4.1 – Análise Termogravimétrica.....	49
3.4.2 – Estudos de espectroscopia de ressonância magnética (RMN).....	50
3.4.3 – Estudos de espectroscopia de infravermelho.....	53
3.4.4 – Espetroscopia de absorção no ultravioleta-visível em soluções.....	55
3.4.5 – Espetroscopia de absorção no ultravioleta-visível em sólidos (reflectância difusa)	56
3.4.6 – Difração de raios-X.....	57
3.4.7- Cálculos de DFT.....	58
3.4.8 – Espetroscopia de Luminescência.....	59
3.5 – Estudos de síntese do complexo de vanádio (IV) com 8-HQ.....	60
3.5.1 – Análise Termogravimétrica.....	60
3.5.2 – Estudos de espectroscopia de ressonância magnética (RMN).....	61
3.5.3 – Estudos de espectroscopia de infravermelho.....	62
3.5.4 – Espetroscopia de absorção no ultravioleta-visível em solução.....	63
3.5.5 – Espetroscopia de absorção no ultravioleta-visível em sólidos (reflectância difusa)	64
3.5.6 – Difração de raios-X.....	65
3.5.7 – Espetroscopia de luminescência.....	65
Capítulo IV.....	67
Conclusões e Trabalhos Futuros.....	67
Referências Bibliográficas.....	70

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação da molécula 8-HQ

Figura 2 – Representação da molécula 8-HQS

Figura 3 – Representação esquemática dos isómeros geométricos octaédricos *mer* e *fac*

Figura 4 – Representação esquemática do dispositivo eletroluminescente apresentado por Tang e Van Slyke em 1987.

Figura 5 – Separação energética dos estados de spin nuclear num campo magnético externo.

Figura 6 – Representação de reflexões internas através de um meio de índice de refração elevado, por exemplo, ZnSe, utilizando como o elemento de reflexão interna (IRE).

Figura 7 – Diagrama de Jablonski.

Figura 8 – Espectros de absorção da mistura de 1:1 Cr (III)/8-HQS com 8-HQS livre com pH=6.

Figura 9 – Protonação de 8-HQS em solução aquosa.

Figura 10 – Espectros de absorção: a) concentração 10×10^{-4} M do metal e 1×10^{-4} M do ligando a pH=5,14; e b) concentração 1×10^{-4} M do metal e 2×10^{-4} M do ligando a pH=5,02.

Figura 11 – Espectros de absorção: concentração 10×10^{-4} M de metal e ligando 1×10^{-4} M com intervalos de tempo de 1 minuto para T=55 °C.

Figura 12 – $\ln(k)$ em função de $1/T$ (K) para a solução 5 com $\lambda=306$ nm.

Figura 13 – $\ln(k)$ em função de $1/T$ (K) para a solução 5 com $\lambda=306$ nm.

Figura 14 – Espectros de emissão da solução 5 à temperatura de 50 °C para vários tempos de reação.

Figura 15 – Espectros RMN de ^1H (499,824 MHz) de soluções em D_2O , pH* =5,1, à temperatura 25 °C de: a) 8-HQS =2 mmoldm⁻³ e de Cr (III)/8-HQS 2:2, aquecido a:

b) aquecido a: 40° C durante 30 minutos, c) 40° C durante 70 minutos, d) 40° C durante 115 minutos, e) 40° C durante 185 minutos e f) aquecida a 60° C, durante 120 minutos, 8 dias depois.

Figura 16 – Espetro de RMN de ^1H (400 MHz) obtido com largura espectral de -50 a +50 ppm de uma solução em D_2O , $\text{pH}^* = 5.1$, obtidos à temperatura 25 °C de Cr (III)/8-HQS 2:2, aquecido aquecida a 60 °C, durante 120 minutos.

Figura 17 – Espetros de absorção de 8-HQS livre e do vanádio.

Figura 18 – Espetros de absorção: a) com diferentes concentrações de V (IV) e de 8-HQS constante e b) com diferentes concentrações de 8-HQS e a concentração do metal constante.

Figura 19 – Espetros de emissão com um $\lambda_{\text{exc}} = 377,50 \text{ nm}$: a) com diferentes concentrações de V (IV) e de 8-HQS constante e b) com diferentes concentrações de 8-HQS e do metal constante.

Figura 20 – Espetros de intensidade máxima em função da concentração: a) do V(IV); e b) da 8-HQS.

Figura 21 – Espetros de emissão da solução 5 a $\text{pH} = 4,6$ e 8.

Figura 22 – Espetros de absorção com $10 \times 10^{-4} \text{ M}$ de metal e $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de ligando com intervalos de tempo de 2 minutos para $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 23 – Espetros de luminescência da solução 5 à $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 24 – Espetros de condutância: a) concentração em 8-HQS de 1mM e em vanádio 0,05M; b) concentração de 8-HQS de 2mM e em vanádio de 0,05M. As setas correspondem aos complexos 1:1 e 2:1 (ligando:metal).

Figura 25 – Espetros de condutância em função da razão das concentrações do V(IV) com 8-HQS que a) Concentração de de 8-HQS de 1 mM e de vanádio 0,05 M e b) Concentração de 8-HQS de 2 mM e de vanádio de 0,05 M.

Figura 26 – Espetro de próton: a) V(IV):8-HQS a $\text{pH} = 5,7$; b) 8-HQS a $\text{pH} = 6,5$.

Figura 27 – Espetro de absorção do níquel a três λ_{max} .

Figura 28 – Espetros de Ni(II) livre e de Ni (II) com 8-HQS.

Figura 29 – Espectros de absorvância de misturas Ni(II) com 8-HQS a um pH aproximadamente 6.

Figura 30 – Espectro de RMN de ^1H : a) mistura de Ni(II) com uma concentração de 0,005 M com 8-HQS de concentração 0,01 M, a pH de 5,7; b) 8-HQS livre a um pH de 6,7.

Figura 31 – Termograma de Crq_3 .

Figura 32 – Espectro RMN de ^1H (499,824 MHz) obtido de -30 a 50 ppm de uma solução de 8-HQ 10 mmol dm^{-3} , em $\text{DMSO-}d_6$, a 25 °C.

Figura 33 – Espectros RMN de ^1H (499,824 MHz) obtidos de -30 a 50 ppm de soluções em $\text{DMSO-}d_6$ a) 8-HQ 10 mmol dm^{-3} ; b) complexo $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10 mmol dm^{-3} sintetizado segundo o método descrito.

Figura 34 – Expansões de 6 a 11 ppm dos espectros de RMN de ^1H (499,824 MHz) obtidos em $\text{DMSO-}d_6$, de -30 a 50 ppm, onde são visíveis os sinais de 8-HQ: a) 8-HQ 10 mmol dm^{-3} , b) 8-HQ: $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10:2, c) 8-HQ: $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10:4, d) 8-HQ: $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10:6, e) 8-HQ: $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10:8 e f) 8-HQ: $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10:10.

Figura 35 – Largura a meia altura dos sinais ($\Delta\nu_{1/2}$) de 8-HQ em função da concentração de complexo $\text{Cr}(\text{HQ})_3$ (25 °C).

Figura 36 – Espectro de FTIR do sólido recristalizado a partir de 90 % de metanol – água (inserção mostra região de 2500-4500 cm^{-1}).

Figura 37 – Espectros de absorção no ultravioleta-visível em DMSO.

Figura 38 – Cálculo dos coeficientes molar do Crq_3 em DMSO a dois comprimentos de onda, 420 nm e 325 nm.

Figura 39 – Espectros de reflectância difusa dos complexos Crq_3 e o ligando 8-HQ.

Figura 40 – Difratoograma de raios-X de Crq_3 (em pó). Linha a vermelho experimental, e a linha a verde difração simulada.

Figura 41 – Geometria do complexo *mer* $[\text{Cr}(\text{HQ})_3]$ otimizada por DFT/B3LYP//ROHF.

Figura 42 – Orbitais desocupadas de mais baixa energia, LUMO+1 (a) e LUMO (b).

Figura 43 – Orbitais ocupadas de mais alta energia (mono-ocupadas), HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c).

Figura 44 – Espectros de luminescência de Crq₃ a temperatura de 77K: a) emissão $\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm e b) excitação com $\lambda_{\text{emi}} = 720$ nm.

Figura 45 – Termograma do VOq₂.

Figura 46 – Espectros RMN de ¹H: (a) 8-HQ 10 mmol dm⁻³ em DMSO; (b) do complexo V(IV)/8-HQ sintetizado 10 mmol dm⁻³ em D₂O.

Figura 47 – Espectro de FTIR do sólido VOq₂.

Figura 48 – Espectros de absorção no ultravioleta-visível em DMSO e o respectivo coeficiente molar.

Figura 49 – Espectros de reflectância difusa do complexo VOq₂ e do V(IV) livre em BaSO₄.

Figura 50 – Difratoograma de raios-X em pó de VOq₂.

Figura 51 – Espectros de excitação do sólido obtido com comprimentos de onda de emissão a 400 nm a baixa temperatura 77 K.

Índice de tabelas

Tabela 1- Potenciais de redução do metal crómio (III).

Tabela 2- Potenciais de redução do metal vanádio.

Tabela 3- Estados de oxidação e estereoquímica do vanádio (IV).

Tabela 4- Estados de oxidação e estereoquímica do níquel (II).

Tabela 5- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de Cr^{3+} com os correspondentes volumes e pH.

Tabela 6- Constantes de velocidade para cada solução.

Tabela 7- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de V^{4+} com os correspondentes volumes e pH.

Tabela 8- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de Ni (II) com os correspondentes volumes e pH's.

Tabela 9- Parâmetros RMN de ^1H ^a para 8-HQ e o seu complexo com Cr(III) (25 °C).

Tabela 10- Largura a meia altura dos sinais ($\Delta\nu_{1/2}$) ^a de 8-HQ na presença de concentrações crescentes de $\text{Cr}(\text{HQ})_3$ (298 K).

Tabela 11- Atribuição das bandas do complexo $\text{Cr}(\text{8-HQ})_3$.

Tabela 12- Concentrações de soluções de Crq_3 em DMSO.

Tabela 13- Máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

Tabela 14- Atribuição das bandas do complexo $\text{V}(\text{8-HQ})_2$.

Tabela 15- Máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

Abreviaturas

8-HQS – 8-hidroxiquinolina-5-sulfonato

8-HQ – 8-hidroxiquinolina

UV-vis – ultravioleta / visível

TGA – análise termogravimétrica

FTIR – espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

DFT – teoria do funcional da densidade

ROHF – Restricted Open Hartree-Fock

RSC – relativistic small core

PCM – polarização contínua

HF – Hartree-Fock

DRS/UV-vis – Espectroscopia de UV-vis com reflectância difusa

RMN – espectroscopia de ressonância magnética nuclear

E_{red}^0 – potencial de redução padrão

e^- – elétrons

OLED – organic light emitting diode

LED – light emitting diode

ITO – óxido de índio e estanho

FID – detetor de ionização de chama

DMSO – dimetilsulfóxido

Crq_3 – tris-(8-hidroxiquinolina) de crómio(III)

VO₂ – bis-(8-hidroxiquinolina) de vanádio(IV)

TMS – tetrametilsilano

ATR – reflectância total atenuada

Resumo

Neste projeto deu-se a continuação do estudo de síntese e caracterização de complexos luminescentes formados entre 8-hidroxiquinolina (8-HQ) ou a forma solúvel em água, o sulfonato de 8-hidroxiquinolina (8-HQS) e os metais vanádio e crómio para se proceder à caracterização estrutural do mesmo, por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), cálculos computacionais utilizando métodos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), difração de raios-X, espectroscopia de absorção no UV/Vis, reflectância difusa (DRS/UV-vis) e luminescência e outros métodos analíticos.

Um estudo preliminar da interação do níquel (II) com a 8-HQS com os métodos analíticos espectroscopia de absorção, luminescência e RMN.

Palavras chave: crómio(III), vanádio(IV), níquel(II), 8-HQ, 8-HQS.

Abstract

This project is a continuation of a study of the synthesis and characterization of luminescent complexes formed between 8-hydroxyquinoline (8-HQ) or its soluble form in water, 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate (8-HQS) and the metals ions vanadium(IV) and Chromium(III), to obtain structural characterization by thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), density functional theory (DFT) computational methods, X-ray diffraction, ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy (DRS-UV/Vis) and luminescence, amongst other analytical methods.

A preliminary study of the interaction between Nickel (II) and 8-HQS was undertaken using analytical methods of Absorption, Luminescence and NMR Spectroscopy.

Keywords: Chromium (III), vanadium (IV), nickel(II), 8-HQ, 8-HQS.

Capítulo I

Introdução

1.1 – Metais Pesados

Um dos problemas ambientais mais preocupantes da atualidade é a poluição por metais pesados, e, por isso é relevante desenvolver metodologias para a quantificação e detecção destes metais.

Para classificar um metal como pesado o critério que normalmente é utilizado é a densidade específica que deve ser maior ou igual a 5 g/cm^3 . Com esta classificação os elementos do grupo 2, 3,4,5 e 6 da tabela periódica são considerados por metais de transição, tendo como exemplo neste trabalho, o crómio, vanádio e níquel [1] e [2].

A toxicidade dos metais pode causar graves danos no sistema nervoso central e afetar os tecidos dos pulmões, fígado e de outros órgãos vitais. Podem ocorrer alergias, e o contacto prolongado com alguns metais pode causar cancro [3].

Por outro lado, nem todos os metais têm características desfavoráveis e alguns são nutricionalmente essenciais aos organismos vivos, em pequenas quantidades. Outros metais não são essenciais, mas são benéficos em quantidades adequadas, como é o caso do níquel e vanádio. Em elevadas concentrações, a maioria deles é tóxico e têm influência direta e adversa em vários processos fisiológicos e bioquímicos [4].

O níquel, zinco e cobalto consideram-se elementos essenciais quando presentes em pequenas quantidades com um papel relevante em várias funções biológicas. Já os elementos cádmio, crómio e chumbo são prejudiciais à saúde e altamente tóxicos [4].

1.2 – Crómio

O crómio é um metal da primeira série dos metais de transição, e pertence ao grupo 6 da Tabela Periódica. Nos finais do século XIX, o metal de transição crómio começou a ser usado como aditivo do aço. Nos dias de hoje é consumido em ligas metálicas com uma percentagem elevada de aproximadamente 85%.

Este metal apresenta uma cor cinza, relativamente semelhante ao aço. É um metal resistente à corrosão, é frágil e duro.

Existem três formas oxidadas, o crómio (0), crómio (III) e crómio (VI). O crómio (III) e o crómio (0) são vulgarmente originados por processos industriais, nomeadamente na produção de ligas metálicas. Também, o crómio(III) é importante em solução. O maior estado de oxidação é o crómio (VI). Também existem os estados de oxidação Cr(II), Cr(IV) e Cr(V). A toxicidade do metal depende da forma de oxidação como é encontrado daí o crómio poder ser tóxico.

A espécie Cr^{2+} tem uma utilização importante, é redutora para oxigénio e componentes orgânicos.

Os iões de Cr(II) reagem imediatamente com o oxigénio, e, também, com os halogenetos de alquilo, aparentemente por um mecanismo radicalar, para originar iões $[\text{RCr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, ou com oxigénio formando Cr(III) [5].

O Cr(III) e o Cr(VI) são os estados de oxidação mais estáveis e geralmente mais importantes [6].

Na tabela seguinte encontram-se os potenciais de redução do metal.

Tabela 1- Potenciais de redução dos estados de oxidação do crómio.

Equação de redução	$E_{\text{red}}^{\circ} / \text{V}$
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Cr}^{3+/2+}$	-0,42
$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	+ 1,38

Neste trabalho, vamos estudar a complexação de crómio(III). O Cr(III) normalmente só tem um número de coordenação 6, e uma geometria octaédrica dos complexos de coordenação.

Outro ponto a ser salientado é a estabilidade cinética dos complexos de coordenação, a labilidade, que é designada pela capacidade de um determinado complexo participar em reações que resultam na substituição de um ou mais ligandos na esfera de coordenação. Os complexos para as quais as reações são mais lentas são chamados de inertes, e para os quais as reações são mais rápidas e então designados de labéis. Os complexos de Cr(III) são

interessantes porque têm uma estabilidade cinética elevada. O facto que os complexos são inertes tem aplicações práticas em estudos de estrutura e isomerismo, e aplicações potenciais na área de materiais como compostos de elevada estabilidade.

1.3 – Vanádio

Em 1801, Andrés Manuel del Rio descobriu o vanádio. Este elemento de transição surge na crosta terrestre com uma abundância de 0,014% [7].

Este metal de transição pertence ao grupo 5 (VA) da Tabela Periódica, e aparece na Natureza como elemento vestigial. O vanádio existe nas plantas, nos animais e nas rochas [8].

O vanádio tem seis estados de oxidação. Os estados de oxidação inferiores a +3 são redutores fortes no meio aquoso a pH neutro. Os estados de oxidação superiores e igual a +3 têm um elevado interesse biológico. O V(IV) está associado à espécie química VO^{2+} e o V(V) está associado ao oxocatião VO_2^+ ou o oxoanião vanadato, VO_4^{3-} .

Neste trabalho, vamos estudar a complexação do vanádio(IV). O catião oxovanádio (VO^{2+}) é relativamente estável, e obtém-se pela redução do ião VO_2^+ , ou pela oxidação atmosférica de soluções de V^{3+} :

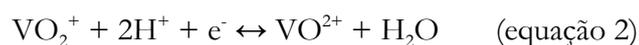


Tabela 2- Potenciais de redução do metal vanádio.

Pares redox	E_{red}°
$\text{VO}^{2+} / \text{V}^{3+}$	0,34 V
$\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}$	1,0 V

Os complexos de VO^{2+} são muito abundantes e geralmente têm estruturas em pirâmide de base quadrada [9].

Tabela 3- Estados de oxidação e estereoquímica do vanádio(IV).

Estado de oxidação	Número de coordenação	Geometria
V^{IV}, d^1	4	Tetraédrica
	5	Piramidal triangular
	6	Octaédrica

1.4 – Níquel

O níquel pertence ao Grupo 10 da Tabela Periódica, e encontra-se na Natureza, principalmente associado com o enxofre, antimônio e o arsênio. Este elemento também está presente em meteoritos (formando ligas metálicas com o ferro) e acredita-se que possa existir no núcleo terrestre.

Na metalurgia, o níquel envolve processos complexos e detalhados, que varia com o tipo de liga em que é usado. Normalmente, a liga é transformada em Ni_2S_3 (sulfeto de níquel III) que pela calcinação produz óxido de níquel (NiO) em que por redução com o carbono e forma o níquel metálico.

Há uma complexa variedade estereoquímica associada ao níquel. Os estados de oxidação mais elevados resultam numa redução da estabilidade, logo a química do níquel é dominada pelo estado Ni(II).

O estado de oxidação 0 e +1 ocorrem largamente sob condições onde tais números têm pouco significado físico. Os estados de oxidação +3 e +4 ocorrem em poucos compostos, e em muitos casos não é certo se é o átomo metálico ou o ligando a ser oxidado [10].

Para a equação 3, o potencial de redução padrão, (E_{red}^0), do níquel é de -0,24 V.



Tabela 4- Estados de oxidação e estereoquímica do níquel (II).

Estado de oxidação	Número de coordenação	Geometrias
Ni^{II}, d⁸	3	Triangular planar
	4	Tetraédrica e quadrangular
	5	Pirâmide quadrangular, bipirâmide trigonal
	6	Octaédrica

1.5 – Ligandos 8-HQ e 8-HQS

A molécula 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (Figura 1) é um composto branco cristalino, de massa molecular 145,15 g mol⁻¹, com um ponto de fusão de 73-74 °C. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos, e um agente quelante de íons metálicos [11]. O 8-HQ tem a tendência de formar quelatos bidentados com íons metálicos, e foi bastante utilizado em análise gravimétrica. Os complexos têm propriedades espectroscópicas interessantes, incluindo a fluorescência, que é a base das aplicações em díodos que emitem luz (LEDs) e química analítica.

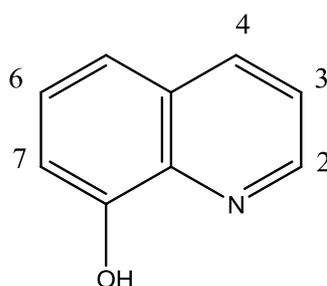


Figura 1 - Representação da molécula 8-HQ.

A molécula 8-hidroxi-quinolina-5-sulfonato (8-hidroxiquinolina-5-ácido sulfônico) é, ao contrário da molécula 8-HQ, um derivado solúvel em água devido à presença do grupo ácido sulfônico (SO₃H).

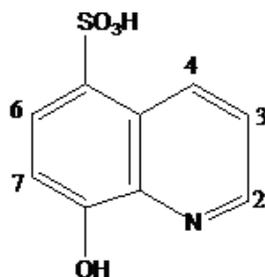


Figura 2 – Representação da molécula 8-HQS

O comportamento de 8-HQS em água é bastante dependente no pH da solução. Na molécula 8-hidroxi-quinolina-5-sulfonato temos três grupos ácidos, o grupo quinolina (NH^+/N), o grupo hidroxilo (OH/O^-) e o grupo sulfônico ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$). O pK do grupo $\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ é muito baixo. A desprotonação dos outros grupos depende do pH do meio. A forma (NH^+/OH) está presente para valores de pH inferiores a 6, para a forma N e OH o pH varia de 6 a 11, e para pH superiores a 11 está presente a forma (N e O^-) [12].

1.6 – A geometria dos complexos metálicos octaédricos de *tris*-oxiquinolatos (MQ_3)

A classe dos complexos metálicos octaédricos de *tris*-oxiquinolatos (MQ_3) tem ligando bidentado a ligar por dois átomos diferentes, o N e o O, e podem ter dois tipos de isômeros geométricos, *fac* e *mer* (Figura 3), sendo o *fac* um composto no qual três grupos dadores idênticos estão na face do octaedro, e o *mer* um composto no qual três grupos idênticos estão no meridiano do octaedro [13].

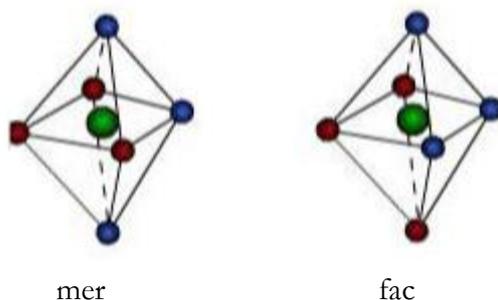


Figura 3 - Representação esquemática dos isômeros geométricos octaédricos *mer* e *fac*.

As propriedades óticas e espectroscópicas dos dois isômeros são diferentes, e é importante determinar qual é o isômero presente no complexo. Isto pode depender do metal e das condições de síntese.

1.7 – Aplicações de quinolatos metálicos em díodos emissores de luz (OLED's)

Os díodos emissores de luz, conhecidos como LED's, são células que utilizam um potencial elétrico para a produção de luz pela formação de estados excitados por recombinação de carga em dispositivos semicondutores [14,15].

O seu princípio básico é a eletroluminescência, que como nome indica, gera luz a partir de excitação elétrica [16].

Desde a descoberta de Tang e Van Slyke em 1987, o Alq_3 , é um dos complexos mais utilizados nos díodos emissores de luz (OLED - organic light emitting diode). Nas últimas décadas, outros complexos metálicos têm sido sintetizados devido à sua estabilidade térmica e propriedades luminescentes e, conseqüentemente, as inúmeras aplicações que estes complexos derivados da quinolina apresentam [17].

Na Figura 4 está representado o esquema do dispositivo eletroluminescente proposto por Tang e Van Slyke, que possui um eletrodo metálico, uma camada eletroluminescente, um eletrodo transparente, ao qual permite a transmissão de luz gerada durante o princípio básico (eletroluminescência), e um suporte transparente, normalmente de vidro ou filme polimérico inerte, por onde a luz será transmitida para o exterior.

O ânodo, onde se dá a oxidação, é a camada injetora de cargas positivas, “lacunas”, que geralmente é uma camada fina de óxido de índio e estanho (ITO) pois apresenta elevado potencial de ionização e elevada transparência.

O cátodo, no qual se dá a redução, é a camada injetora de elétrons que deve ser constituído por um metal com baixo potencial de ionização, como por exemplo o alumínio, o cálcio e o magnésio.

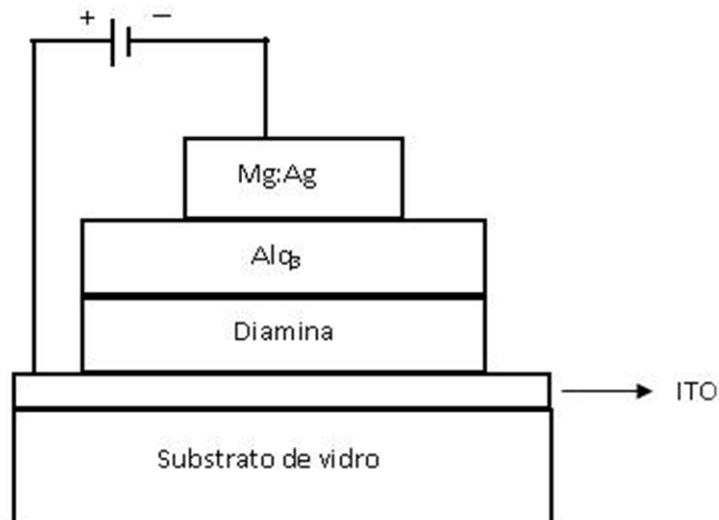


Figura 4- Representação esquemática do dispositivo eletroluminescente apresentado por Tang e Van Slyke em 1987.

Estes dispositivos eletroluminescentes constituídos por materiais orgânicos apresentam algumas vantagens relevantes em comparação aos de materiais inorgânicos tais como: maior eficiência luminosa; nas bandas espectrais mais largas; leves e brilhantes; necessitam de menor voltagem; uma área emissiva muito maior; é de fácil manuseamento e o custo de fabrico menor.

1.8 – Sondas e sensores

Sondas e sensores são dispositivos utilizados na detecção e quantificação de uma propriedade, como a temperatura, a composição química e o campo magnético. Nos últimos anos, a distinção entre uma sonda ótica e um sensor ótico tornou-se um pouco incerta, contudo estes conceitos são usados de forma idêntica [18]. Uma sonda ótica ou indicador ótico por definição tem uma resposta indireta. A resposta é transportada por uma interação de ligação entre o analito-alvo e a sonda, a interação é de alta afinidade e a resposta da sonda é irreversível. Um sensor ótico pode ser definido como um aparelho que reage a uma entrada externa, isto é, o analito, ao qual gera-se um sinal opticamente mensurável e reversível. Basicamente, os sensores e as sondas químicas servem para detetar e estudar espécies químicas.

A resposta de uma sonda ótica ou sensor é determinada a partir da alteração das suas propriedades óticas na ausência ou presença da espécie que se está a analisar. As diferentes interações são possíveis quando a luz atinge uma solução contendo uma sonda molecular (esta é um sensor ótico, quando imobilizada dentro de uma plataforma de sensores integrados). O princípio do sensor ótico, como já referi em cima, é a presença da espécie que se está a analisar afeta a velocidade e/ou eficácia de um ou mais processos.

É possível correlacionar a alteração dos parâmetros tais como, intensidade, comprimento de onda, polarização e tempo de vida de luminescência com a concentração.

1.9 – Objetivos

Neste trabalho pretende-se estudar a complexação de diferentes metais de transição, o crómio(III), o vanádio(IV) e o níquel(II) com os ligandos 8-HQS e 8-HQ, incluindo a determinação da estrutura, isomerismo geométrico, as propriedades espectroscópicas, e o efeito da estrutura eletrónica do ião metálico na velocidade de formação dos complexos.

Capítulo II

Parte Experimental

Neste capítulo abordamos os reagentes e procedimento das sínteses bem como o equipamento usado e os fundamentos teóricos de cada técnica experimental a que recorreremos.

Para a realização deste projeto recorreu-se a várias técnicas experimentais, para a caracterização dos diferentes complexos. As técnicas que se seguem foram aplicadas aos complexos em solução bem como ao sólido.

2.1 – Reagentes

2.1.1 – Sais

Os sais que se utilizaram para a realização deste projeto foram o perclorato de crômio (III) hexahidratado, $(Cr (ClO_4)_3).6H_2O$, com uma massa molecular de 458,44 g/mol; o outro sal foi o sulfato de vanadilo, $(VO_2)_2SO_4.H_2O$ que tem massa molecular de 181,02 g/mol e foi usado o sulfato de níquel heptahidratado, $(NiSO_4).7H_2O$ com a massa molecular de 280,86 g/mol.

Foram utilizados os seguintes reagentes, a 8-HQ (C_9H_7NO) tem de massa molecular 145,13 g/mol, a 8-HQS ($C_9H_7NO_4S$) com massa molecular de 225,23 g/mol e água Mili-Q.

2.1.2 – Preparação das amostras/ técnicas analíticas

2.1.2.1– Espectroscopia Absorção UV-vis e Luminescência

Para estudos da complexação de 8-HQS e V(IV), todas as soluções foram preparadas com água Mili-Q. As soluções de V(IV) foram preparadas a partir de uma solução mãe de concentração 1×10^{-3} M e a solução de 8-HQS com concentração de 1×10^{-3} M. As soluções das misturas de V(IV) /8-HQS foram preparadas consoante indicadas na Tabela 7.

Para os estudos do Ni(II) com 8-HQS as soluções foram preparadas com uma concentração de Ni (II) de 1×10^{-2} M e em 8-HQS de 2×10^{-2} M. As misturas estão apresentadas na Tabela 8.

Soluções de NaOH e HCl foram utilizadas para os ajustes de pH com auxílio de um medidor de pH.

2.1.2.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As soluções de 8- HQS foram preparadas por dissolução a quente da quantidade necessária do composto em D₂O, e as soluções de V(V)/8-HQS e Ni(II)/8-HQS prepararam-se dissolvendo a quantidade apropriada de sal metálico nas soluções de 8-HQS previamente dissolvidas, a quente, em D₂O.

As soluções dos complexos V(IV)/8-HQ e Cr(III)/8-HQ foram preparadas dissolvendo em D₂O e DMSO, respetivamente, a quantidade necessária dos complexos previamente sintetizados.

O valor de pH das soluções preparadas em D₂O foi ajustado com soluções de NaOD e DCl e os valores de pH lidos diretamente num aparelho medidor de pH Crison equipado com um microeléctrodo de vidro, após calibrações com tampões aquosos. Não foi feita qualquer correção aos valores de pH* das soluções em D₂O, devido ao efeito isotópico.

2.1.2.3 – Condutividade Elétrica

Para esta análise, as soluções que se usaram foram de V(IV) de concentração de 5×10^{-2} M e de 8-HQS de 1×10^{-3} M e outra de 2×10^{-3} M.

2.2 – Síntese dos complexos metálicos

2.2.1 – Síntese do complexo Crq₃

Considerando as dificuldades encontradas no estágio de Licenciatura em Química para a síntese do complexo de Cr (III) com o sulfonato de 8-hidroxiquinolina [5], adotou-se uma outra estratégia que passou por encontrar um método de síntese reproduzível com um quelato similar, a 8-hidroquinolina, atendendo aos vários métodos de síntese de metaloquinolatos descritos na literatura [19,20].

Inicialmente preparou-se uma solução com 10 mg de crómio (III) e 8 mL de 2% de oxina (8-HQ) em ácido acético 2 M. Seguidamente, adicionaram-se 500 mg de cloreto de amónio e 4 g de ureia, juntando-se água Mili-Q até perfazer o volume de 50 mL. A solução final foi aquecida num banho de água, a 95 °C. A precipitação começou em cerca de 15 minutos e foi completa após 2 horas. O precipitado foi filtrado a quente com um filtro de membrana

porosa (porosidade 3) e, em seguida, lavado abundantemente com água Mili-Q quente [21]. O sólido apresentou uma cor acastanhada.

2.2.2 – Purificação por Recristalização

Uma pequena quantidade do sólido preparado foi dissolvido em DMSO para medir a pureza por TLC. Usou-se como eluente o diclorometano. Com este verificou-se a presença de alguma oxina por complexar, procedendo-se à sua purificação por recristalização.

A recristalização foi feita através da dissolução completa, a quente, do complexo de crómio (III) em etanol. Deixou-se o solvente evaporar lentamente para se obterem cristais maiores. O ponto de fusão do sólido recristalizado é superior a 300 °C.

2.2.3– Síntese do complexo VO₂

Preparou-se a solução de sulfato de vanádio (0,72g; 2mmol) em 20 mL de água Mili-Q. Em seguida preparou-se a solução de 8-HQ (3,90g; 10mmol) em 50 mL de metanol.

Num balão de fundo redondo colocou-se a solução de 8-HQ e posteriormente, adicionou-se lentamente a solução de vanádio com agitação. Por fim, deixou-se à temperatura ambiente durante 12 h. Após as 12 h filtrou-se a mistura e os cristais foram lavados com metanol [22].

2.2.4 – Purificação por Recristalização

A recristalização foi feita através da dissolução completa, a quente, do complexo de vanádio em metanol e juntou-se a mesma quantidade de água Mili-Q até os cristais estarem dissolvidos. Deixou-se o solvente evaporar lentamente para se obterem cristais maiores.

2.2.5 – Caracterização

Para a caracterização do composto bis- (8-hidroxiquinolina) de vanádio(IV) foram usados: a análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (¹H RMN), espectroscopia de infravermelho (FTIR), cálculos teóricos da teoria funcional da

densidade (DFT), espectroscopia de absorção no UV-vis, reflectância difusa (DRS/UV-vis) e luminescência, condutividade elétrica.

2.3 – Equipamento e métodos computacionais

2.3.1 – Análise Termogravimétrica

A termogravimetria foi executada com o equipamento Netzsch, modelo TG 209 F3, na gama de temperaturas 30-800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de alumina (Al₂O₃) e purga de N₂ (20 mL min⁻¹).

Para esta análise utiliza-se 5 mg de VOq₂.

2.3.2 – Espectroscopia de ressonância magnética de próton (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos em vários espectrômetros de RMN, Varian Unity-500, Bruker Avance 500 MHz e Bruker 400 MHz. As amostras foram colocadas em tubos de quartzo 5 mm de diâmetro, sendo usados como referências internas o *tert*-butanol (δ 1.3 ppm) e o solvente DMSO (δ 2.5 ppm), para soluções em D₂O e soluções em DMSO, respectivamente.

2.3.3 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Previamente, preparou-se a amostra foi preparada misturando 200 mg de KBr com 2 mg de composto e, posteriormente, fez-se uma pastilha usando uma prensa mecânica com uma pressão de 20 bar. O aparelho utilizado para adquirir os espectros foi um espectrofotômetro Nicolet, modelo FTIR 6700. Também foram feitos espectros com o acessório de ATR Smart Orbit com o espectrômetro Thermo Nicolet 380 FTIR .

2.3.4 – Cálculos computacionais utilizando métodos da Teoria Funcional da Densidade (DFT) (feito pela Dr^a Licínia)

As estruturas moleculares dos isômeros meridional e facial do complexo [Cr(HQ)₃], de multiplicidade 4, foram otimizadas utilizando o formalismo ROHF DFT, usando o programa GAMESS [23], sem restrições de simetria (grupo pontual de simetria C₁), com o funcional de

troca e correlação B3LYP (composto pelo funcional de permuta de três parâmetros proposto por Becke e pelo funcional de correlação proposto por Lee, Yang e Parr) [24]. O pseudopotencial e bases de valência Stuttgart RSC (relativistic small core) 1997 [25] foram utilizados para o metal e as bases 6-311G(d,p) foram utilizadas para a expansão das orbitais de Kohn-Sham dos átomos dos ligandos. A estrutura do isômero meridional foi otimizada sem restrições de simetria (grupo pontual de simetria C_1), e no caso do isômero facial foi imposta restrição ao grupo pontual de simetria C_3 . As estruturas foram otimizadas considerando os efeitos do solvente (DMSO) através do modelo de polarização contínua (PCM) [26,27] integrado no programa GAMESS.

2.3.5 – Espectroscopia de absorção UV-vis

O aparelho utilizado para efetuar estas medições foi um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2450, utilizando células de quartzo, com percurso ótico de 1 cm. Os espectros de UV-Visível-IVP de Ni(II) foram obtidos com um espectrofotômetro Cary 5000-UV-Vis-NIR.

2.3.6 – Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de fluorescência foram realizados no espectrômetro Spex Industries Inc, modelo Fluorolog DM 3000 F, utilizando células de quartzo com o percurso ótico de 1 cm.

2.3.7 – Condutividade elétrica

O equipamento que se utilizou foi Metrohm 20 mL modelo 765 Dosimat.

As resistências elétricas das soluções foram medidas com um analisador LCR automático, Wayne-Kerr, modelo 4265, a 1 kHz. Foi utilizada uma célula de condutância do tipo Shedlovsky. A constante da célula (aproximadamente 0.8465 cm⁻¹) foi determinada com uma solução de KCL (reagente de qualidade analítica, recristalizado e desidratado), com um grau de incerteza de 0.02%. Esta foi determinada através do procedimento e dados de Barthel et al.) As medições foram feitas a 25.00 (± 0.01 °C) e a temperatura foi controlada através de um banho termostático Grant [28,29.]

2.3.8 – Difração de raio-X

Foi utilizado um difratômetro de pó ENRAF -Nonius FR590 equipado com um detetor INEL120 (Debye - Scherrer geometry).

2.4 – Descrição das técnicas utilizadas

2.4.1– Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica baseia-se na análise da perda de massa do material em estudo com a variação da temperatura. Utiliza como instrumentação básica uma termobalança incorporada num forno para medir a variação da massa à medida que a temperatura aumenta.

Os resultados adquiridos pelo software do equipamento mostram como a massa variou com a temperatura, e os pontos de inflexão dos termogramas representam os máximos de temperaturas a que ocorrem as perdas de massa, e correspondem a perda de moléculas pequenas.

Os termogramas permitem tirar conclusões sobre a geometria, estrutura e estabilidade térmica do composto, e propor um possível mecanismo de decomposição térmica [30,31].

2.4.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Espetroscopia de ressonância magnética nuclear envolve transições dos spins nucleares de alguns isótopos (como ^1H , ^{13}C ...) quando submetidos a um campo magnético.

Esta técnica consiste na absorção seletiva de ondas de rádio por compostos colocados num campo magnético externo, que resulta na separação dos níveis de spin nuclear no campo.

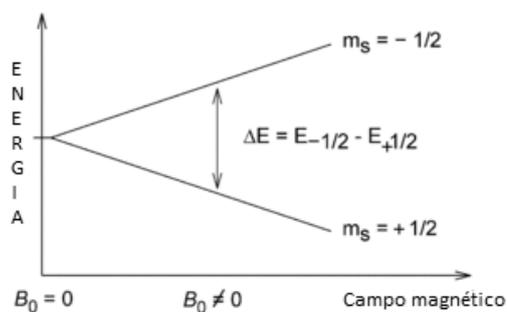


Figura 5- Separação energética dos estados de spin nuclear num campo magnético externo.

Quando a amostra é excitada regressa ao seu estado inicial, é detetado um sinal $I(t)$ (FID) que por transformada de Fourier origina o espectro $I(\nu)$ na região das radiofrequências [32].

As frequências de RMN dependem do campo magnético aplicado e do ambiente químico do núcleo, e, no caso de iões paramagnéticos, como o crómio(III), do campo produzido pela catião paramagnético. Normalmente, os resultados são apresentados em termos do desvio químico, que é a diferença de frequência entre o sinal de RMN do núcleo de interesse e o sinal de um composto como referência espectral dividida pela frequência utilizada. O desvio químico (δ) é uma quantidade adimensional e, normalmente, indicada em termos de partes por milhão (ppm), independente da frequência utilizada e da força do campo magnético.

O uso da espectroscopia de ressonância magnética como método analítico baseia-se no facto de as frequências e intensidades observadas nos espectros de RMN dependerem do ambiente químico dos núcleos que estão relacionados com a estrutura molecular, que está ligado a outros fatores como a configuração ou a conformação da amostra. Também, no caso de complexos com iões paramagnéticos, como o crómio (III), o vanádio (IV) e o níquel (II) existem efeitos ao campo magnético gerado.

Como padrão para núcleos ^1H deste estudo em solventes orgânicos, como DMSO, é utilizado normalmente o tetrametilsilano (TMS), serve como referência pois é barato, só tem um sinal, não é reativo, encontra-se com facilidade e é bastante volátil, o que promove facilmente a sua separação do composto [33], usando o *tert*-butanol (δ 1.3 ppm) e o solvente DMSO (δ 2.5 ppm), para soluções em D_2O e soluções em DMSO/água, respetivamente.

2.4.3 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Esta espectroscopia envolve as transições entre níveis de energia de estados vibracionais. Pode ser usada para identificar um composto através dos grupos funcionais que o caracterizem. Baseia-se no facto das ligações químicas no composto possuírem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula - estados vibracionais. Estas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, do acoplamento vibracional, da geometria molecular e da massa dos átomos. Para que uma vibração apareça no espectro de infravermelho, a amostra tem de sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração [34].

Experimentalmente, a quantidade de energia transmitida em função do número de onda da radiação infravermelho é registrada. Normalmente, a radiação corresponde a um intervalo de números de onda tipicamente entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$. O espectro de infravermelho apresenta-se a transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).

A reflectância total atenuada (ATR) é uma ferramenta versátil para medir espectros de infravermelho em que amostra está no estado sólido ou líquido sem a utilização de uma matriz externa. Utiliza um cristal com índice de refração muito elevado (superior ao da amostra) e baixa absorção na região do infravermelho [35].

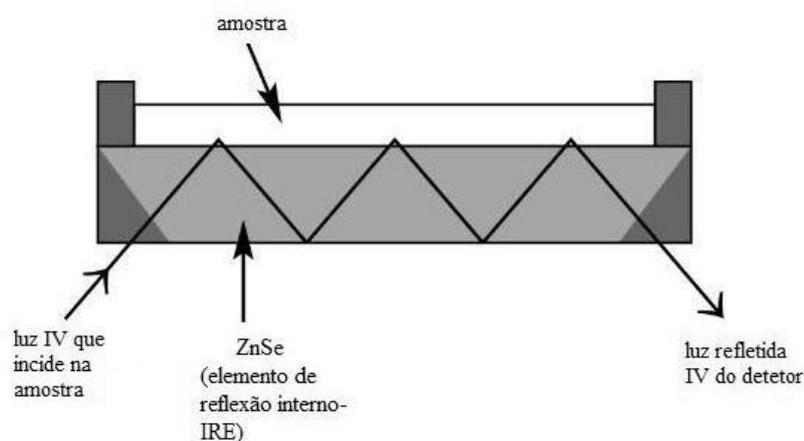


Figura 6- Representação de reflexões internas através de um meio de índice de refração elevado, por exemplo, ZnSe, utilizando como o elemento de reflexão interna (IRE).

2.4.4 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas polieletrônicos devido à elevada dimensionalidade introduzida pelas interações entre elétrons. Consequentemente, para o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas foi necessário criar métodos aproximados. Estes métodos dividem-se em dois grupos: i) os que se baseiam na teoria de Hartree-Fock (HF), na qual se considera que cada elétron interage com um campo médio criado pelos restantes e ii) os que têm como variável a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, designados por métodos da Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, DFT).

Desde o início dos anos 90 foram criadas aproximações pós-Hartree-Fock com inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Estes métodos têm, no entanto, um custo computacional

demasiado elevado no presente para poderem ser aplicados a complexos de metais de transição de tamanho elevado. Os métodos de DFT vieram resolver este problema, uma vez que permitem incluir os efeitos de correlação eletrónica, através do funcional (função de uma função) de correlação, com um custo computacional menor.

Num sistema polieletrónico (N eletrões), como um átomo, uma molécula ou um sólido, o número de eletrões por unidade de volume no estado fundamental é a densidade eletrónica. A densidade é uma função não negativa das três variáveis espaciais, x , y e z , cujo integral sobre todo o volume corresponde ao número total de eletrões. A teoria do funcional da densidade permite substituir a complicada função de onda de N eletrões $\Psi (X_1, X_2, \dots X_N)$, que depende de $3N$ variáveis, pela muito mais simples densidade eletrónica $\rho (r)$, que depende apenas de três variáveis. Os efeitos de troca e correlação eletrónica são introduzidos através de um funcional (funcional de troca e correlação) [36].

2.4.5 – Espectroscopia de absorção UV-vis

Esta técnica envolve absorção de luz UV-vis por transição de eletrões numa molécula. Utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda (λ) variam de 200 a 800 nm. Quando um feixe de radiação atravessa as moléculas, a energia que é absorvida produz transições eletrónicas, ou seja, há transição de eletrões da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) para uma orbital não ocupada de menor energia (LUMO) ou níveis mais elevados. Assim, esta técnica baseia-se na energia de excitação necessária para a transição entre orbitais moleculares [37].

Para determinar a concentração de um composto em solução recorre-se à Lei de Beer-Lambert, que é expressa pela (equação 4), onde A é a absorvância medida, ϵ é o coeficiente de absorção molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l (cm) corresponde ao percurso ótico do feixe através da amostra e C (M) é a concentração do composto [38].

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{equação 4})$$

De acordo com a Lei Beer-Lambert, a absorvância é diretamente proporcional à concentração da substância que se está analisar. No entanto, existem algumas limitações a esta lei, sendo ela utilizada só para soluções relativamente diluídas onde as absorvâncias têm valores compreendidos entre 0,001 e 2 [38].

Na região do UV/Vis observamos transições relacionadas com os metais de transição e com os ligandos, permitindo o conhecimento das geometrias de coordenação e dos estados de oxidação. As transições $n \rightarrow \pi^*$ e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são as mais importantes para a espectroscopia UV/Vis em compostos orgânicos, e tipicamente são transições que se encontram na região do UV e/ou na região do azul do espectro visível e apresentam $\epsilon \approx 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n \rightarrow \pi^*$) e $\epsilon > 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$). As transições que correspondem a rearranjos eletrônicos nas orbitais d e normalmente são observadas no comprimento de onda da luz visível são proibidas pela regra de Laporte para complexos octaédricos e, são tipicamente fracas, apresentando $\epsilon \approx 10\text{-}100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Também no caso de metal podem existir transições d-d proibidas por spin que têm $\epsilon \approx 0,001\text{-}1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.4.6 – Espectroscopia de Luminescência

A luminescência é o nome geral de emissão de luz depois de excitação das moléculas, e por razões históricas relacionadas com as técnicas de deteção é conveniente distinguir dois tipos de luminescência, baseada no tempo de vida e na natureza dos estados eletrônicos envolvidos: a fluorescência que é a transição radiativa rápida (ps – ns) com emissão de radiação entre dois estados da mesma multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow S_0$ no caso de moléculas orgânicas); e a fosforescência é a emissão com tempo de vida mais elevado (μs – s) observada na transição entre dois estados diferentes de multiplicidade de spin ($T_1 \rightarrow S_0$) [38].

O diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica apresentado na Figura 7, onde as setas retas correspondem a processos físicos envolvendo fótons (emissões radiativas) e as setas onduladas correspondem a transições não radiativas (que não emitem radiação).

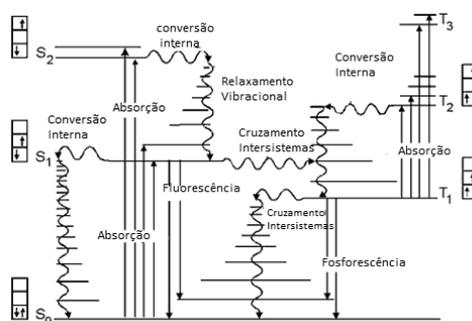


Figura 7- Diagrama de Jablonski.

2.4.7 – Condutividade Elétrica

A condutibilidade elétrica mede a capacidade de uma amostra (que pode ser sólida, líquida ou gás) que conduz a eletricidade. No caso das soluções iônicas, ao aplicar a diferença de potencial entre dois eletrodos que estão mergulhados na solução, os íons dissolvidos migram para os eletrólitos. Esta migração estabelece o fluxo de corrente elétrica através da solução [39].

A condutibilidade depende da concentração e da natureza das várias espécies iônicas que estão presentes em solução. A corrente elétrica depende do número de íons presentes na solução e também da velocidade com que os íons se movem.

A condutividade de uma solução é traduzida pela equação:

$$\frac{1}{R} = k (C_A \lambda_A + C_B \lambda_B + \dots C_Z \lambda_Z) \quad (\text{equação 5})$$

Em que k é a constante de proporcionalidade, C_i é a concentração em equivalentes por litros do íon i e λ_i é a constante numérica que é característica de cada íon.

Introduzem-se dois eletrodos de metal inerte, com igual tamanho e forma, posicionados em frente um ao outro. No meio destes eletrodos ficará uma coluna de líquido e resistência elétrica será em função, somente, das dimensões da coluna, da Temperatura e da natureza química.

A resistência (R) de uma coluna da solução de secção transversal uniforme da área A (cm^2) entre dois eletrodos distanciados de uma distância, d (cm), é dada pela equação:

$$R = l \times \frac{d}{A} \quad (\text{equação 6})$$

Em que l é a resistência específica ou resistividade que é igual à resistência medida numa célula em que d e A são iguais. Em que l é uma função de Temperatura em que se faz a medição.

A constante da célula descrita pela parcela $\left(\frac{d}{A}\right)$.

Para soluções condutores metálicos, a resistência específica aumenta com a diminuição da Temperatura, ao contrário do que acontece com soluções de eletrólitos.

A condutividade (L) de uma solução é o recíproco da sua resistência, pode-se escrever então:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{l} \times \frac{A}{d} = K \times \frac{A}{d} \quad (\text{equação 7})$$

Em que K é a resistência específica.

A condutividade exprime-se em ohm (Ω) e a condutividade específica em ohm por cm ($\Omega \text{ cm}^{-1}$).

A condutividade equivalente Λ é a condutividade específica de uma solução hipotética que contém 1 equivalente grama de soluto por cm^3 . Expressando a concentração, C em equivalentes gramas por litro será [39]:

$$\Lambda = 1000 \times \frac{K}{C} = 1000 \times \frac{d}{A} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{C} \quad (\text{equação 8})$$

2.4.8 – Difração de raios-X

Esta técnica é utilizada para a determinação da estrutura nas fases cristalinas presentes num determinado composto. Os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza de comprimentos de onda dos raios-X (0,1 nm, 1 Å).

A difração de raios-X tem como princípio fundamental, a dispersão do feixe de raio-X, que quando incide na amostra interage com os elétrons da rede cristalina e são dispersos elasticamente sem perda de energia pelos elétrons dos átomos. Depois da colisão com o elétron, o fóton do raio-X muda de trajetória [37].

Para recolher a informação e determinação acerca da estrutura cristalina, mede-se a intensidade e o ângulo do raio emergente que elucida a distância dos átomos no cristal.

A difração de raios-X ocorre segundo a lei de Bragg (equação 9), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram [40,41].

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (\text{equação 9})$$

Em que n está associado a um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d a distância entre os planos e θ o ângulo de difração.

Capítulo III

Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo estão apresentados os resultados e a discussão já com algumas conclusões para cada sistema. No último capítulo, vão ser apresentadas conclusões globais, bem como sugestões para trabalhos futuros.

A primeira parte deste capítulo, será discutida os estudos da complexação em solução e a segunda parte os estudos dos sólidos (Crq_3 e VOq_2).

3.1 – Estudos de absorvância e emissão do Cr (III) com 8-HQS em solução

3.1.1 – Estudos da complexação de Crómio (III) com 8-HQS

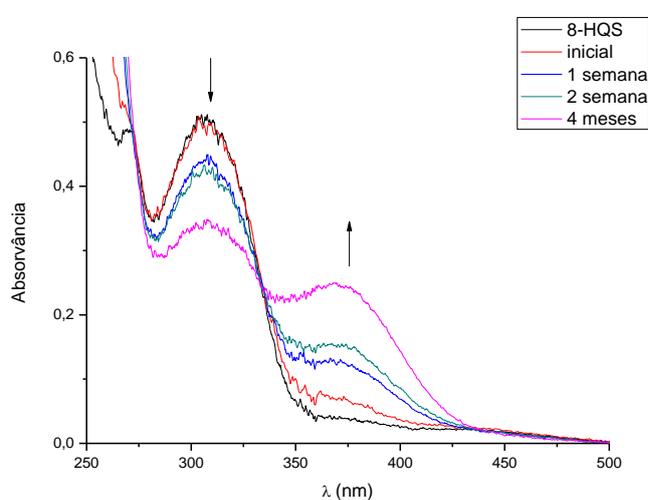


Figura 8- Espectros de absorção da mistura de 1:1 Cr (III) -8-HQS com 8-HQS livre com pH=6.

Ao contrário do caso de interação de 8-HQS com outros cátions metálicos, como o Al^{3+} [42], complexação com o crómio é muito lenta, que está de acordo com o carácter inerte deste cátion. Analisando o espectro de absorção da mistura verifica-se que a absorvância aumenta ao longo do tempo durante algumas semanas. À medida que se adiciona Cr^{3+} , o máximo de absorvância altera-se, ou seja as estruturas do metal e do ligando são diferentes, porque há complexação do ligando pelo Cr(III). Como foi indicado na Secção 1.5, a espécie dominante do ligando a pH 6 é a forma (II), que tem o grupo hidroxilo protonado e o nitrogénio desprotonado.

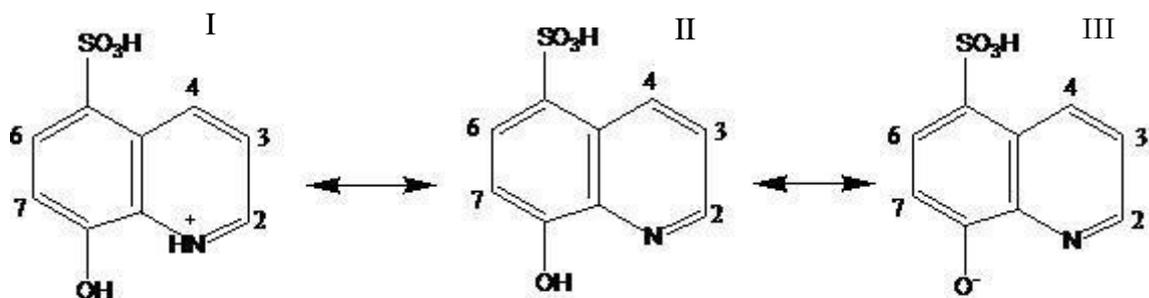


Figura 9- Protonação de 8-HQS em solução aquosa.

Na complexação com o Cr(III), há perda do próton no grupo hidroxilo. A consequência é o desvio da absorção de 307 para 373 nm. Observa-se também que ao longo do tempo, a absorvância aumenta quando o comprimento de onda é 373 nm, enquanto no comprimento de onda de 307 nm diminui. Assim, existe um ponto ao qual a absorvância é igual para as duas espécies, a este ponto chama-se de ponto isobéstico. Desempenha um papel importante para a reação, pois indica que está ocorrendo a formação de uma espécie (metal) à custa do desaparecimento da outra (ligando). Aqui ocorrem os equilíbrios,



Nas condições experimentais utilizados, $[\text{HQS}^-] \gg [\text{Cr}^{3+}]$, e só observamos a reação global

3.1.2 – Estudo da absorvância em função do tempo

Na tabela 5 estão representadas a quantidade de Cr^{3+} em relação a quantidade de 8-HQS.

Tabela 5- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de Cr^{3+} com os correspondentes volumes e pH.

	Solução ($V_t=5\text{mL}$) $[\text{8HQS}]\text{M}/[\text{CrIII}]\text{M}$	V(8HQS)/mL	V (CrIII)/mL	V (H_2O)/mL	pH
1	$1 \times 10^{-4}/2 \times 10^{-4}$	0,25	0,5	4,25	5,35
2	$1 \times 10^{-4}/4 \times 10^{-4}$	0,25	1,0	3,75	5,20
3	$1 \times 10^{-4}/6 \times 10^{-4}$	0,25	1,5	3,25	5,14
4	$1 \times 10^{-4}/8 \times 10^{-4}$	0,25	2,0	2,75	5,18
5	$1 \times 10^{-4}/10 \times 10^{-4}$	0,25	2,5	2,25	5,14
6	$2 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	0,5	0,25	4,25	5,02
7	$4 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	1,0	0,25	3,75	5,31
8	$6 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	1,5	0,25	3,25	5,22
9	$8 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	2	0,25	2,75	5,31
10	$10 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	2,5	0,25	2,25	5,05

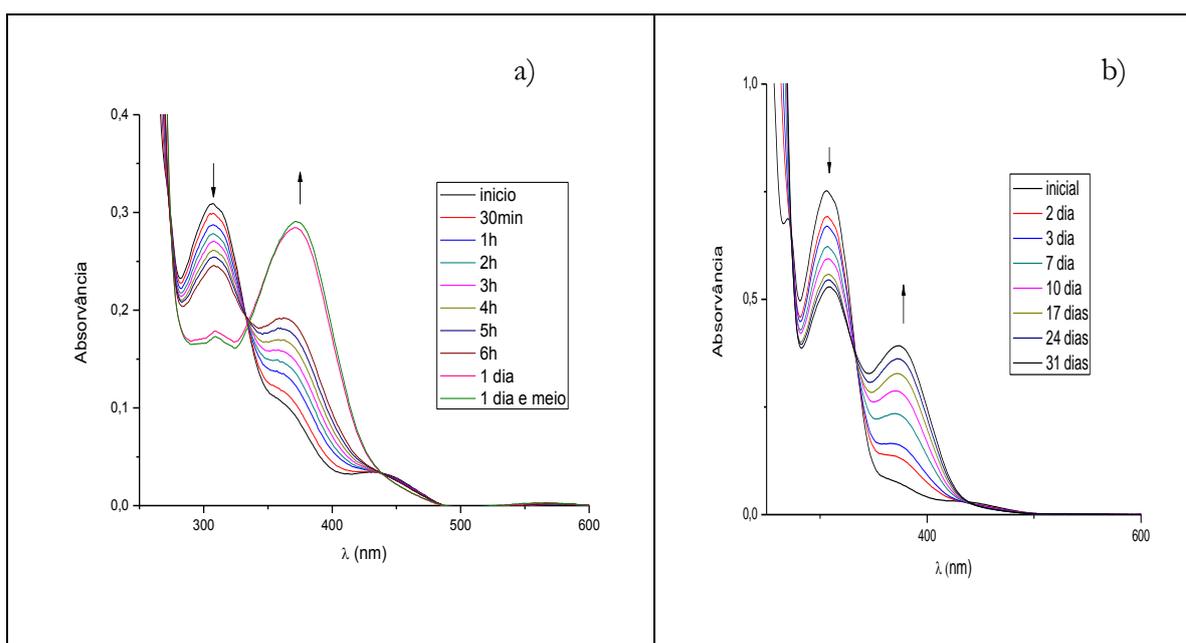


Figura 10- Espectros de absorção: a) concentração 10×10^{-4} M do metal e 1×10^{-4} M do ligando a pH=5,14; e b) concentração 1×10^{-4} M do metal e 2×10^{-4} M do ligando a pH=5,02.

Fez-se o estudo das cinéticas ao longo do tempo, como mostra a tabela 6.

Tabela 6- Constantes de velocidade para cada solução.

Solução	Abs max		k_1 (s ⁻¹)		k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	
	$\lambda=376\text{nm}$	$\lambda=306\text{nm}$	$\lambda=376\text{nm}$	$\lambda=306\text{nm}$	$\lambda=376\text{nm}$	$\lambda=306\text{nm}$
1	0,3316	0,3312	29,4	30,20	$1,47 \times 10^5$	$1,51 \times 10^5$
2	0,3221	0,3577	32,50	36,00	$8,12 \times 10^4$	$9,00 \times 10^4$
3	0,3224	0,3332	68,8	$1,06 \times 10^2$	$1,15 \times 10^5$	$1,76 \times 10^5$
4	0,2742	0,3201	$6,10 \times 10^3$	$7,41 \times 10^3$	$7,63 \times 10^6$	$9,26 \times 10^6$
5	0,2907	0,3070	$5,79 \times 10^3$	$7,24 \times 10^3$	$5,79 \times 10^6$	$7,24 \times 10^6$
6	0,3924	0,7481	7,49	15,30	$7,49 \times 10^4$	$1,53 \times 10^6$
7	0,5170	-	10,60	-	$1,06 \times 10^5$	-
8	0,6167	-	14,40	-	$1,44 \times 10^5$	-
9	0,6495	-	17,60	-	$1,76 \times 10^5$	-
10	0,7346	-	13,90	-	$1,39 \times 10^5$	-

Como a concentração do metal é mais pequena que a concentração do ligando, observa-se na Figura 10 b) que a reação é muito mais lenta, pois a sua complexação ainda não está completa, isso não acontece na a) que como a concentração de metal é maior, a reação dá-se mais rápida, ou seja há complexação.

3.1.3 – Estudo da cinética da reação em função da temperatura

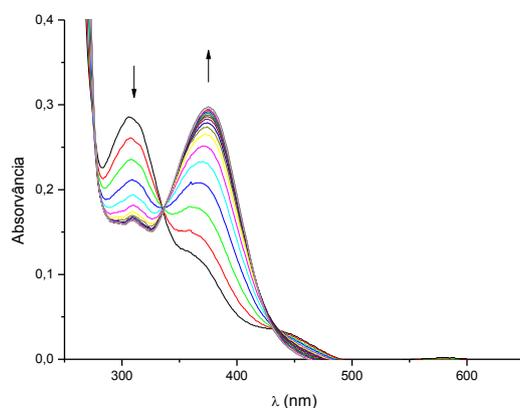


Figura 11 - Espectros de absorção: concentração 10×10^{-4} M de metal e ligando 1×10^{-4} M com intervalos de tempo de 1 minuto para $T=55$ °C.

Observando a Figura 11 podemos concluir que à medida que a temperatura aumenta a reação evolui mais rapidamente, isto é, a complexação é mais rápida.

Para a determinação da energia de ativação recorreu-se à equação de Arrhenius

$$\ln(k) = \ln A e^{-Ea/RT} = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{equação 14})$$

esta equação tem a forma de uma relação linear

$$\ln(k) = \left(-\frac{Ea}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A) \quad (\text{equação 15})$$

A representação gráfica da equação anterior é uma linha reta com declive $-\frac{Ea}{R}$ e a ordenada na origem é $\ln(A)$.

Para $\lambda=306$ nm

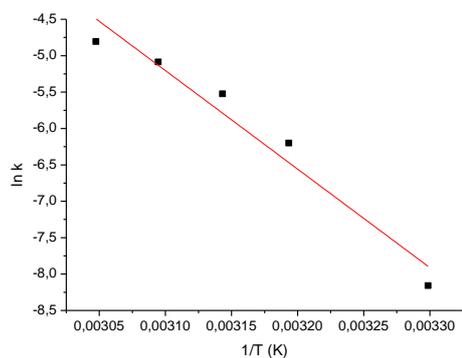


Figura 12- $\ln(k)$ em função de $1/T$ (K^{-1}) para a solução 5 com $\lambda=306$ nm.

O declive da reta é de $-1,35 \times 10^{-4}$ K, ou seja pela equação de Arrhenius é do valor do declive, logo a energia de ativação é 112 kJ/mol.

Para o outro comprimento de onda ($\lambda=376$ nm)

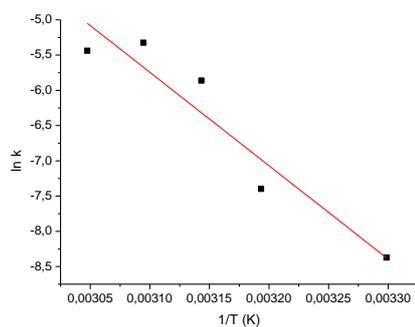


Figura 13- $\ln(k)$ em função de $1/T$ (K^{-1}) para a solução 5 com $\lambda=306$ nm.

A energia de ativação é de 110 kJ/mol. Fazendo a média das duas temos uma energia de ativação de 111 ± 1 kJ/mol.

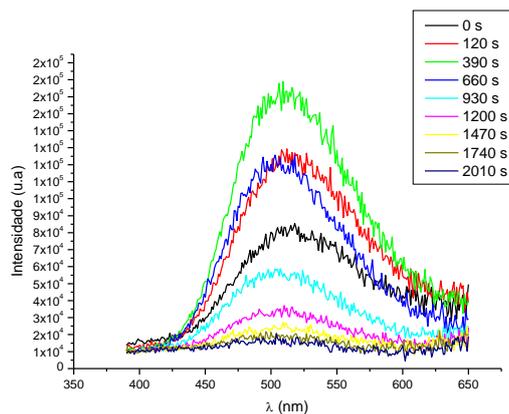


Figura 14- Espectros de emissão da solução 5 à temperatura de 50 °C para vários tempos de reação pH 5,14.

Em relação à Figura 14, analisamos o comportamento de emissão da solução 5 para a temperatura de 50°C e concluímos que o complexo não é fluorescente, pois a intensidade devia estar aumentar com o tempo e não é o que se observa. De facto a intensidade aumenta até os 390 segundos de reação e a partir daí diminui sempre, ficando abaixo da intensidade inicial (0 segundos). Provavelmente isto é consequência da presença dos eletrões d no metal. Este assunto vai ser discutido com os resultados no complexo de Cr(III) com o 8-HQ.

3.1.4 – Estudos de RMN de ^1H

A espectroscopia de RMN de ^1H pode fornecer dados importantes sobre a complexação do ião metálico Cr(III) com 8-HQS, se se proceder à comparação dos espectros do ligando na ausência e na presença do metal. A observação de desvios ou alargamento de sinais do ligando na presença do metal pode indicar-nos o número de complexos formados, a partir do número de conjuntos de sinais observados, os locais de coordenação do ligando ao metal pela análise da grandeza dos desvios observados e ainda alterações conformacionais do ligando ao complexar, se dos sinais do ligando livre e complexado for possível comparar as constantes de acoplamento.

Paralelamente aos estudos de luminescência, obtiveram-se espectros de RMN de ^1H , com o objetivo de esclarecer e apoiar algumas sugestões indicadas por aquela técnica. É sabido que o ião Cr(III) é inerte, sendo a complexação uma reação de cinética lenta. Assim, foi estudar-se o efeito da temperatura, a presença de magnésio, como catalisador e redutor, na solução de Cr (III) /8-HQS e o efeito da fotólise na cinética da complexação do ião metálico com o

ligando. A primeira abordagem ao sistema consistiu na obtenção de espectros RMN de ^1H , do ligando na presença do metal, aquecendo a amostra, em intervalos de tempo comparáveis aos usados na técnica de luminescência, deixando-a arrefecer depois e procedendo à obtenção do espectro RMN de ^1H .

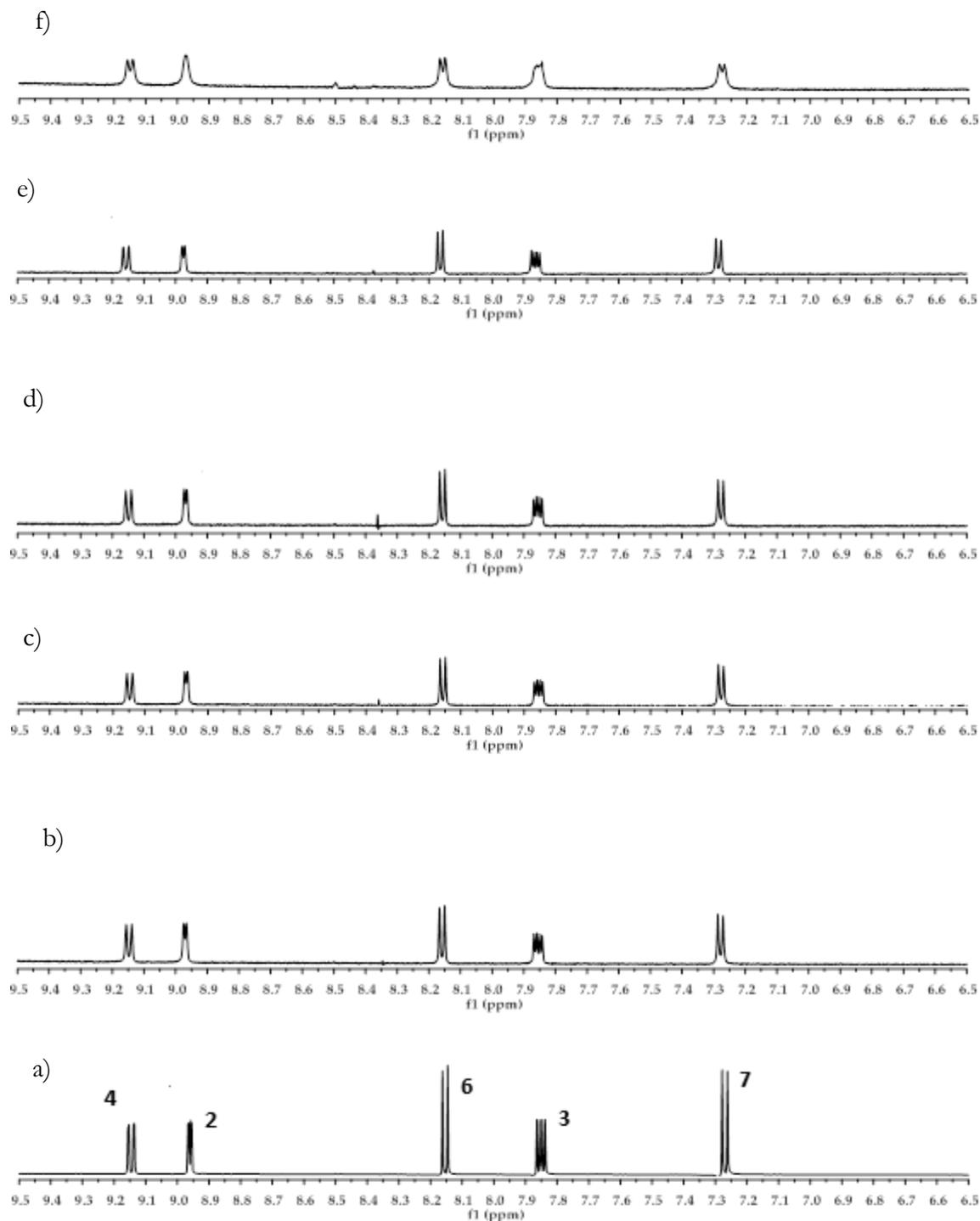


Figura 15- Espectros RMN de ^1H (499,824 MHz) de soluções em D_2O , $\text{pH}^* = 5,1$, à temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ de: a) $8\text{-HQS} = 2\text{ mmol dm}^{-3}$ e de $\text{Cr (III)}/8\text{-HQS}$ 2:2, aquecido a: b) aquecido a 40°C durante 30 minutos, c) 40°C durante 70 minutos, d) 40°C durante 115 minutos, e) 40°C durante 185 minutos e f) aquecida a 60°C , durante 120 minutos, 8 dias depois.

Na Figura 15, mostram-se os espectros RMN de ^1H obtidos em função do tempo de aquecimento de uma solução de $\text{Cr(III)}/8\text{-HQS}$ 2:2 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 5.1$. Comparando os sinais do ligando 8-HQS na ausência do metal (a) com os sinais do ligando na presença do metal, as alterações mais visíveis são observadas no espectro (f), tendo a amostra sido sujeita a um aquecimento à temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$, durante 185 minutos, guardada durante uma semana à temperatura ambiente e aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. O alargamento dos sinais, sem observação de desvios significativos, observados em f) relativamente aos observados em a) sugerem a presença do complexo $\text{Cr(III)}/8\text{-HQS}$ que por ser paramagnético provoca o alargamento dos sinais do ligando livre.

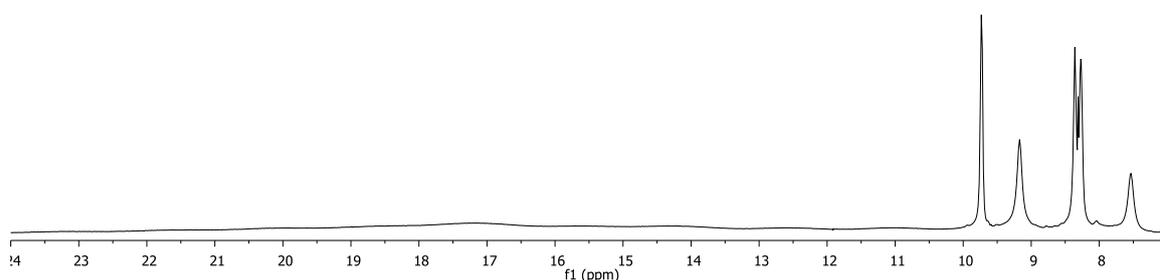


Figura 16- – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) obtido com largura espectral de -50 a +50 ppm de uma solução em D_2O , $\text{pH}^*= 5.1$, obtidos à temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{Cr(III)}/8\text{-HQS}$ 2:2, aquecido aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$, durante 120 minutos.

Na Figura 16, o espectro RMN de ^1H obtido com uma janela espectral superior (de -50 a +50 ppm) os sinais do complexo, muito alargados, foram detetados para valores de 20.1, 17.2, 18.5 e 14.9 ppm.

Resultados dos espectros de RMN do Crq_3 , sintetizado pela reação entre 8-HQ e Cr(III) , que vai ser discutida mais tarde, permite a clarificação dessas observações. As bandas de RMN em ^1H sofrem um grande desvio, e não são observadas nesta zona espectral.

3.2 – Estudos de absorvância e emissão do V(IV) com 8-HQS em solução

3.2.1 – Estudo da absorvância em função do tempo

Na Tabela 7, estão representadas as quantidades de V(IV) e de 8-HQS utilizadas na preparação das soluções.

Tabela 7- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de V^{4+} com os correspondentes volumes e pH.

	Solução ($V_i=5\text{mL}$) [8-HQS] M/ [V (IV)] M	V(8-HQS)/mL	V(V(IV))/mL	V(H_2O)/mL	pH
1	$1,0 \times 10^{-4} / 2 \times 10^{-4}$	0,25	0,50	4,25	5,20
2	$1,0 \times 10^{-4} / 4 \times 10^{-4}$	0,25	1,00	3,75	4,68
3	$1,0 \times 10^{-4} / 6 \times 10^{-4}$	0,25	1,50	3,25	4,65
4	$1,0 \times 10^{-4} / 8 \times 10^{-4}$	0,25	2,00	2,75	4,65
5	$1,0 \times 10^{-4} / 10 \times 10^{-4}$	0,25	2,50	2,25	4,55
6	$2,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,50	0,25	4,25	4,67
7	$4,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	1,00	0,25	3,75	4,35
8	$6,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	1,50	0,25	3,25	4,18
9	$8,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	2,00	0,25	2,75	4,15
10	$10,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	2,50	0,25	2,25	4,29

Em primeiro lugar, fiz um estudo do ligando e do metal para se verificar o comprimento de onda máximo, ou seja onde absorvem como se vê na Figura 17.

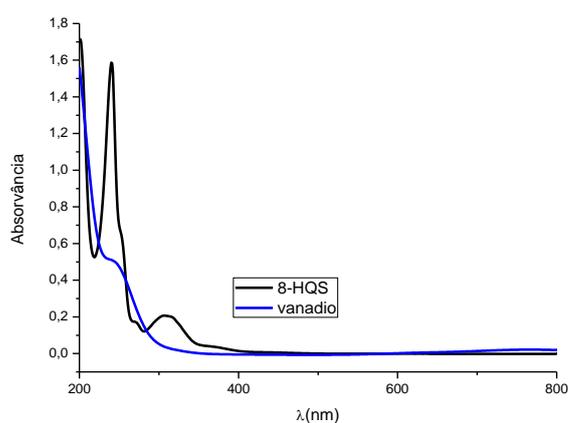


Figura 17- Espectros de absorção de 8-HQS livre e do vanádio de pH aproximadamente 6.

Como se pode verificar na Figura 17 a 8-HQS tem dois máximos, o primeiro corresponde ao comprimento de onda de 240 nm e o segundo a 310 nm. Já o vanádio tem um comprimento de onda a 241 nm.

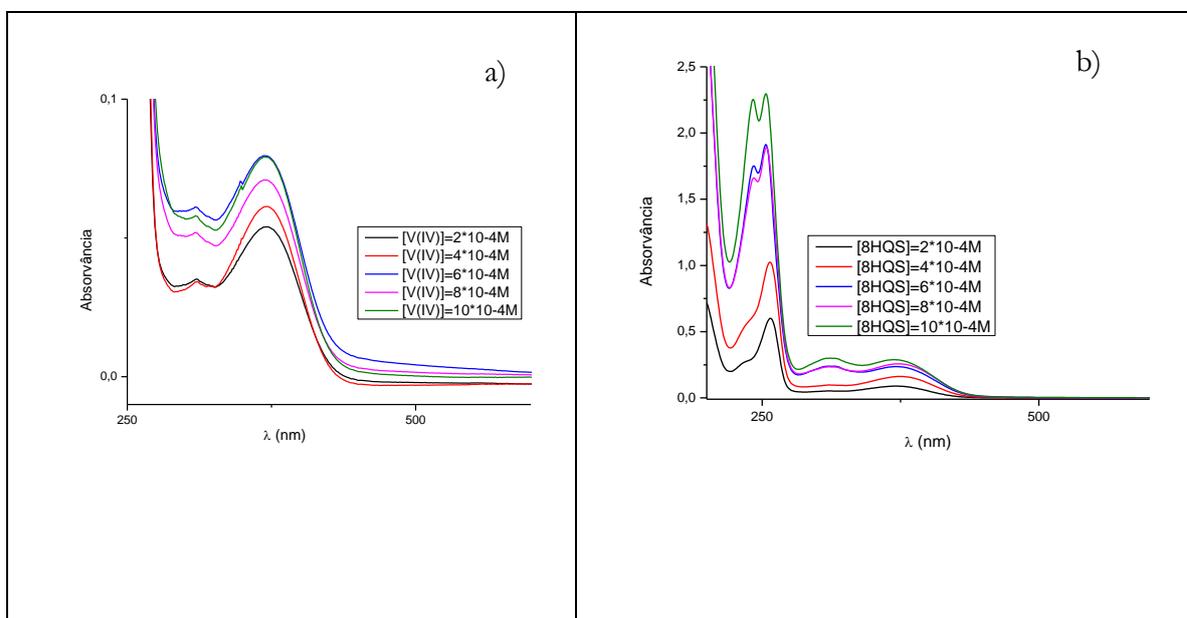


Figura 18- Espectros de absorção: a) com diferentes concentrações de V (IV) e de 8-HQS constante e b) com diferentes concentrações de 8-HQS e a concentração do metal constante.

Analisando a Figura 18a) vimos que o comprimento máximo é de 370 nm e que há medido que aumenta a concentração do metal a absorvância também aumenta, mas a partir da concentração de 8×10^{-4} M a absorvância diminui. A concentração do ligando é constante, e nessas condições todo o ligando está complexado.

Na Figura 18b) já se verifica o aumento da absorvância com o aumento da concentração da 8-HQS sendo a do metal constante.

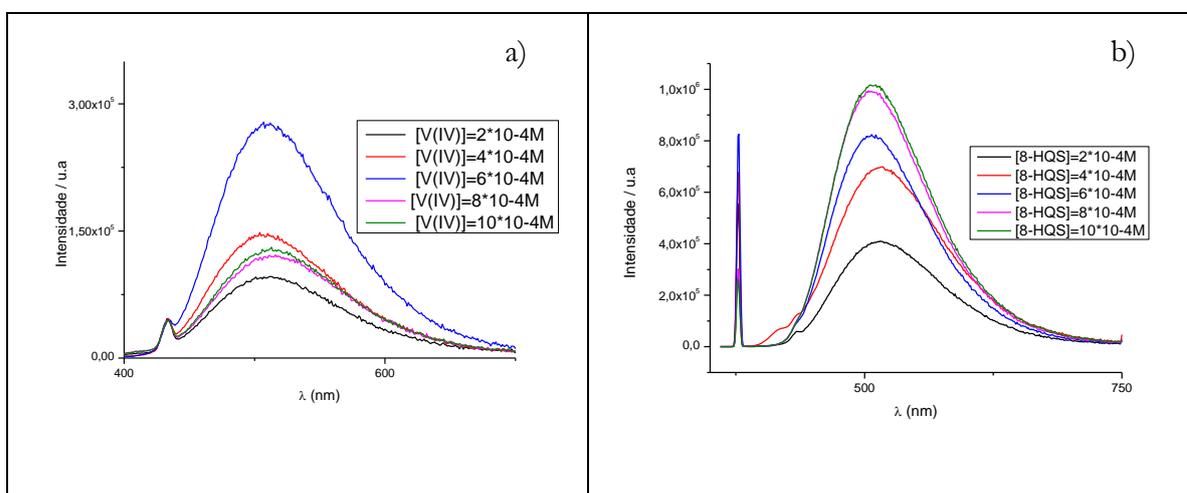


Figura 19- Espectros de emissão com um $\lambda_{exc} = 377,50$ nm: a) com diferentes concentrações de V (IV) e de 8-HQS constante e b) com diferentes concentrações de 8-HQS e do metal constante.

Como os estudos de fluorescência vão ao encontro dos estudos de absorvância, verifica-se que no início na Figura 19a) a intensidade aumenta com o aumento da concentração, mas para as duas soluções com concentração do metal mais elevada isso não se verifica. Já na Figura 19b) a intensidade aumenta com o aumento da concentração. Por isso, o vanádio (IV) é considerado um metal não fluorescente, e funciona como um supressor da fluorescência.

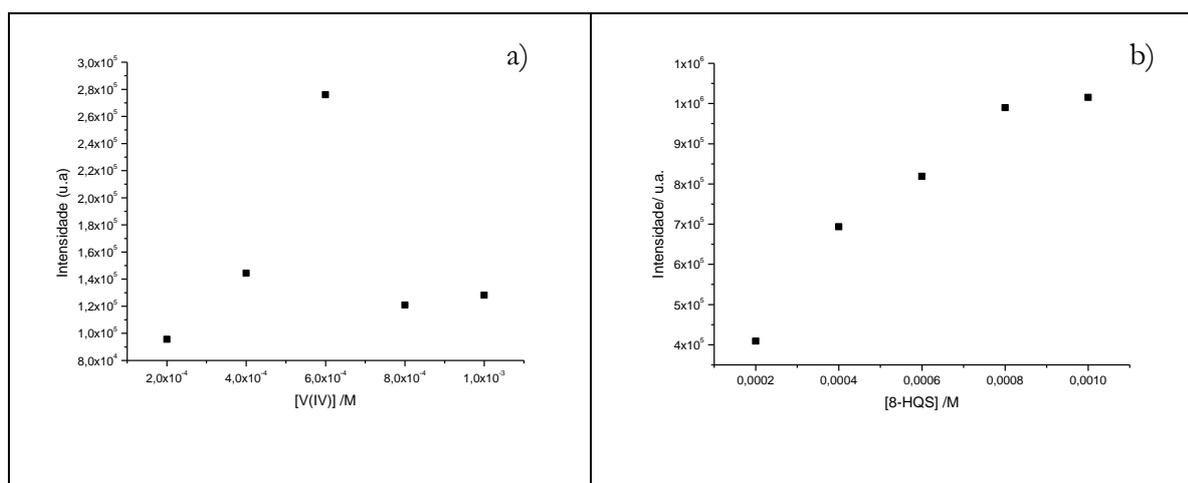


Figura 20- Espectros de intensidade máxima em função da concentração: a) do V(IV); e b) da 8-HQS.

Pela observação da Figura 19 a) e com a 20 a) estão de acordo pois a medida que aumenta a intensidade a concentração aumenta, o que não acontece para a concentração do V(IV) de 6×10^{-4} M pois tem uma intensidade muito elevada em relação às outras concentrações.

Já na Figura 20 b) o comportamento é mais linear pois na Figura 19 b) à medida que aumenta a concentração de 8-HQS a intensidade aumenta.

3.2.2 – Estudo da luminescência a diferentes pH's

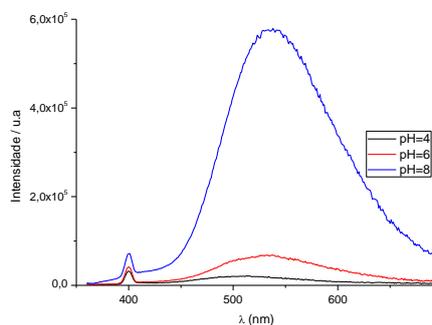


Figura 21- Espectros de emissão da solução 5 a pH = 4,6 e 8.

À medida que aumenta o pH da solução a intensidade também aumenta, e há um desvio na máxima de emissão, isto verifica-se na Figura 21 em que temos a solução da mistura V(IV):8-HQS com as devidas concentrações 10×10^{-4} M: 1×10^{-4} M.

3.2.3 – Estudo da cinética da reação com a variação da Temperatura

Estudou-se a cinética da reação pela variação das absorvâncias para as temperaturas de 30°C (303,15 K) para solução 5.

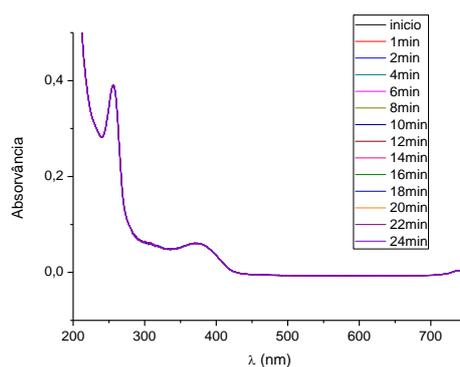


Figura 22- Espectros de absorção com 10×10^{-4} M de metal e 1×10^{-4} M de ligando com intervalos de tempo de 2 minutos para T=30 °C.

Na Figura 22, estão representados os espectros de absorvância da solução 5 à temperatura de 30°C com um intervalo de 2 minutos e observa-se que a absorvância não se altera, isto deve-

se ao facto de a reação ocorrer rápido. Isto está perfeitamente de acordo com o facto que complexos de V(IV) (configuração $3d^1$) são lábeis à substituição.

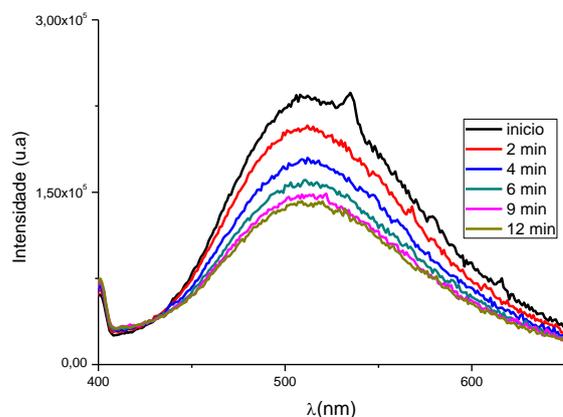


Figura 23- Espectros de luminescência da solução 5 à $T=50^{\circ}\text{C}$ com pH 4,57.

Ao observar a Figura 23, que é o estudo da solução 5 (10×10^{-4} M de metal e 1×10^{-4} M de ligando) à temperatura de 50°C vimos que a intensidade vai diminuindo com o tempo. Com isto, concluímos que complexo de 8-HQS com o vanádio (IV) é pouco fluorescente.

3.2.4 – Estudos da condutividade elétrica

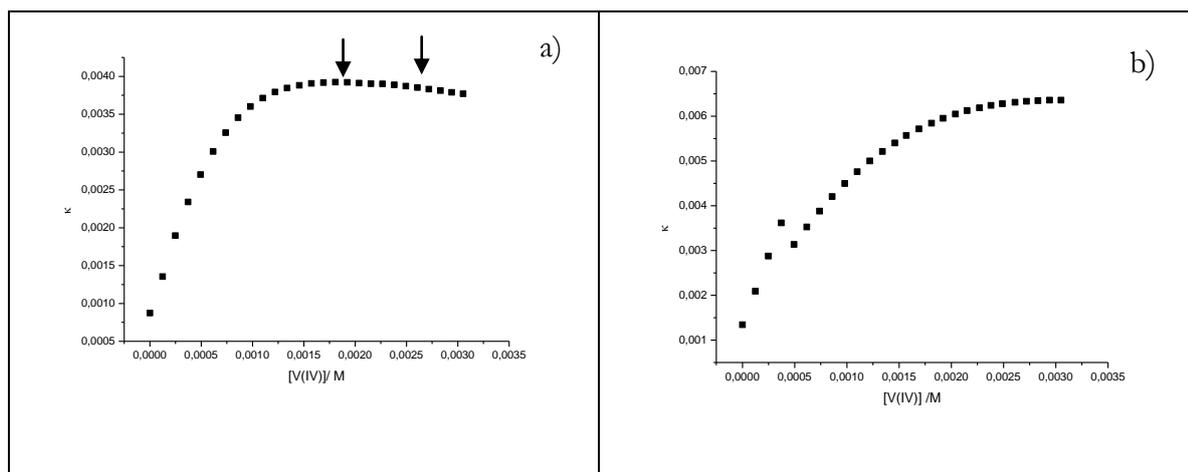


Figura 24- Espectros de condutância: a) concentração em 8-HQS de 1mM e em vanádio 0,05M; b) concentração de 8-HQS de 2mM e em vanádio de 0,05M. As setas correspondem aos complexos 1:1 e 2:1 (ligando:metal).

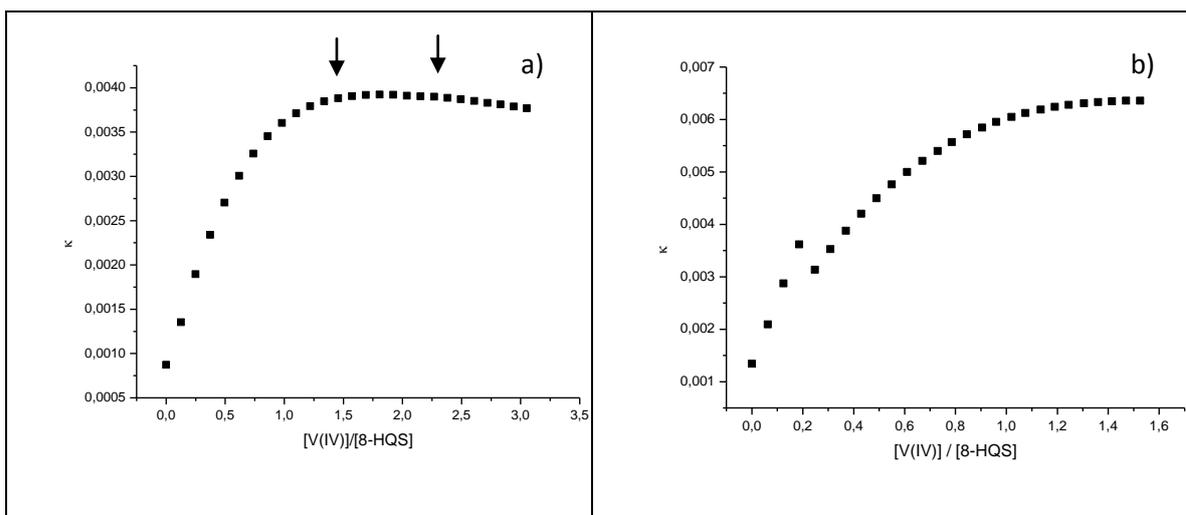


Figura 25- Espectros de condutância em função da razão das concentrações do V(IV) com 8-HQS que a) Concentração de 8-HQS de 1 mM e de vanádio 0,05 M e b) Concentração de 8-HQS de 2 mM e de vanádio de 0,05 M.

Os resultados das Figuras 24 e 25 estão concordantes com a complexação de 8-HQS pelo VO^{2+} , provavelmente nas reações



em que há formação de complexos com estequiometrias (ligando:metal) 1:1 e 2:1.

3.2.5 – Estudos de RMN

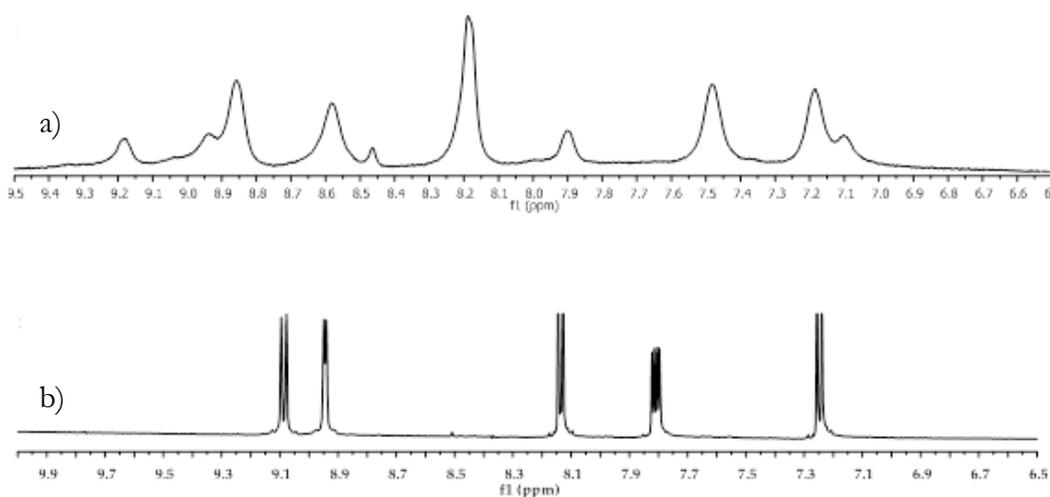


Figura 26- Espectro de próton: a) V(IV):8-HQS a pH= 5,7; b) 8-HQS a pH= 6,5.

Analisando a Figura 26, que com a adição do vanádio (IV) surgem novos sinais com desvios e alargamentos significativos, o que sugere a formação de complexos. O alargamento dos sinais é consequência do V(IV) ser uma espécie paramagnética.

3.3 – Estudos de Ni (II) com 8-HQS

3.3.1– Estudos de absorvância de Ni (II) com 8-HQS

Fez-se um estudo preliminar da interação do níquel (II) com 8-HQS.

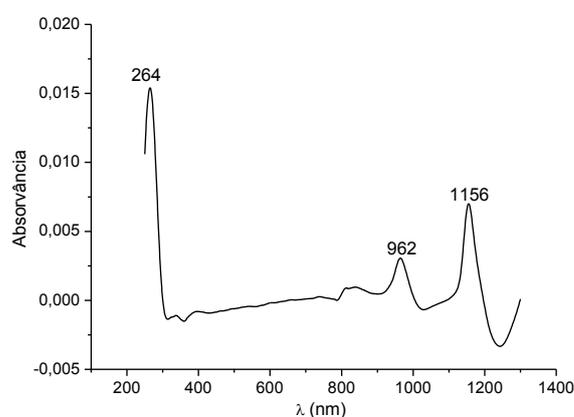


Figura 27- Espectro de absorção do níquel em água a três λ_{\max} .

Pela análise da Figura 27 vimos que o níquel (II) em água absorve pelo menos em três bandas de absorção com λ_{\max} , 264 nm, 962 nm e 1156 nm a uma concentração de 1×10^{-3} M e com pH de 5,6. As bandas no infravermelho próximo corresponde a transições d-d do Ni(II).

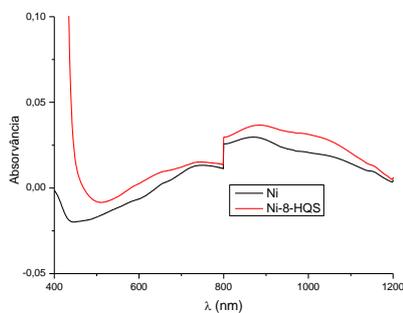


Figura 28- Espectros de Ni (II) livre de concentração de 1×10^{-2} M com 8-HQS de concentração 2×10^{-2} M.

Através da Figura 28 vimos que com a adição de 8-HQS há um aumento ligeiro da absorvância a sem grandes mudanças dos comprimentos de onda, que indica há complexação, provavelmente sem mudança da geometria de Ni(II). A concentração de Ni(II) é de 1×10^{-2} M e de 8-HQS 2×10^{-2} M com pH de 5,24. A geometria de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, é octaédrica, e é muito provável que o complexo com o 8-HQS também tem geometria octaédrica. Como vamos ver em baixo, os resultados de espectroscopia de RMN são concordantes com esta geometria.

Tabela 8- Tabela representativa da quantidade de sulfoxina em relação à quantidade de Ni (II) com os correspondentes volumes e pH's.

Solução	[Ni]/M / [8-HQS]/M	V(Ni)/ mL	V(8-HQS)/ mL	V(H ₂ O)/ mL	pH
1	$0,5 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,125	0,250	4,625	6,26
2	$1,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,250	0,250	4,500	6,13
3	$1,5 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,375	0,250	4,375	6,07
4	$2,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,500	0,250	4,250	6,28
5	$3,0 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-4}$	0,750	0,250	0,250	6,21

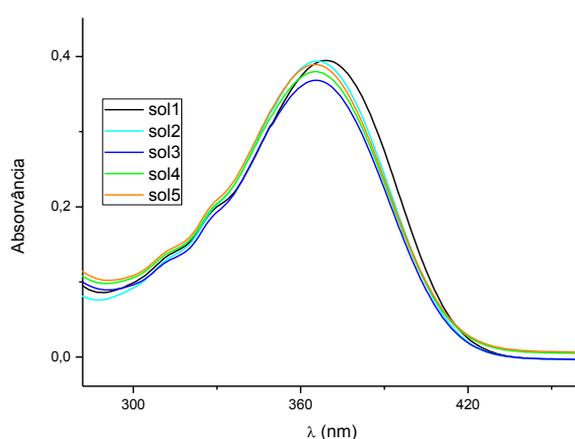


Figura 29- Espectros de absorvância das misturas Ni(II) com 8-HQS com um pH aproximadamente 6.

Ao analisar a Figura 29 vimos que na banda de 8-HQS, há um ligeiro desvio de um maior comprimento de onda para um menor da solução 1 em relação as restantes. Também se observa que com o aumento da concentração do níquel a absorvância diminui.

3.3.2 – Estudos de RMN de Ni (II) com 8-HQS

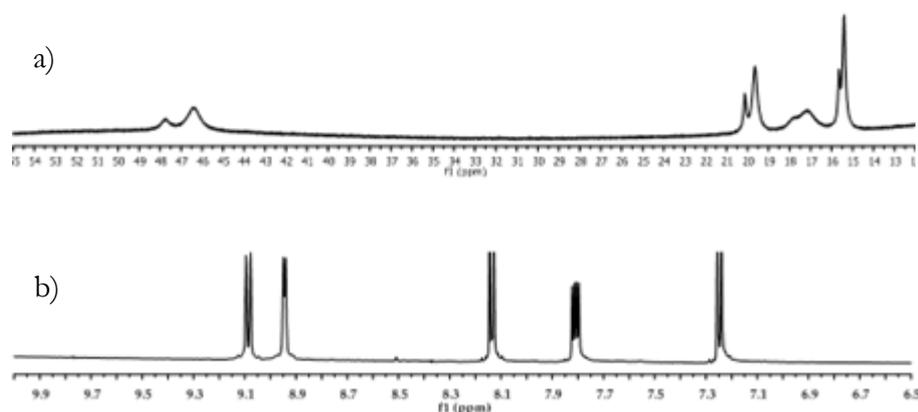


Figura 30- Espectro de RMN de ^1H : a) mistura de Ni(II) com uma concentração de 0,005 M com 8-HQS de concentração 0,01 M, a pH de 5,7; b) 8-HQS livre a um pH de 6,7.

A Figura 30 a) mostra o espectro RMN de ^1H de uma solução de Ni(II)/8-HQS. Não obtivemos espectros de 8-HQS com a mesma largura espectral do espectro de Ni(II)/8-HQS mostrado na Figura 30 a), mas com uma largura espectral inferior que se mostra na Figura 30 b). Os sinais de 8-HQS mostram desvios muito significativos na presença de iões Ni(II), quando comparamos com o espectro de uma solução de 8-HQS livre, nas mesmas condições de pH e temperatura. Os sinais de 8-HQS livre (Figura 30 b)) aparecem na região 7,3-9,2 ppm e por complexação com Ni(II), os sinais do ligando sofrem desvios (de 15 a 49 ppm) e alargamentos significativos pela presença do ião paramagnético Ni(II).

Os resultados confirmam a complexação de Ni(II) e 8-HQS, e parecem indicar que o Ni(II) está numa configuração paramagnética (octaédrica).

3.4 – Estudos de síntese e caracterização do complexo entre o crómio (III) com 8-HQ

Como já foi referido no capítulo II (parte experimental), o composto Crq_3 foi sintetizado por uma adaptação de um método da literatura [19,20] que envolve uma reação entre o crómio(III) e 8-HQ. O produto foi recristalizado a partir de uma mistura água/metanol (10:90%) por evaporação lenta à temperatura ambiente. Cristais castanhos apareceram depois de vários dias (p.f. > 300°C).

A análise elementar de C, H, N (%): C 65,08 (previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$: 66,94; previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: 65,11); H, 4,35 (previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$: 3,75; previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: 4,29); N, 8,02 (previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3$: 8,67; previsto para $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: 8,14) é consistente com a formação de metanol do Crq_3 . Com o estudo da espetrometria de massa confirmou-se a formação do complexo Crq_3 . O pico do ião molecular é de $m/z = 484,0408$ (valor teórico a massa isotópica do ião $\text{CrC}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3^+$ é de $m/z = 484,0753$) [42].

3.4.1 – Análise Termogravimétrica

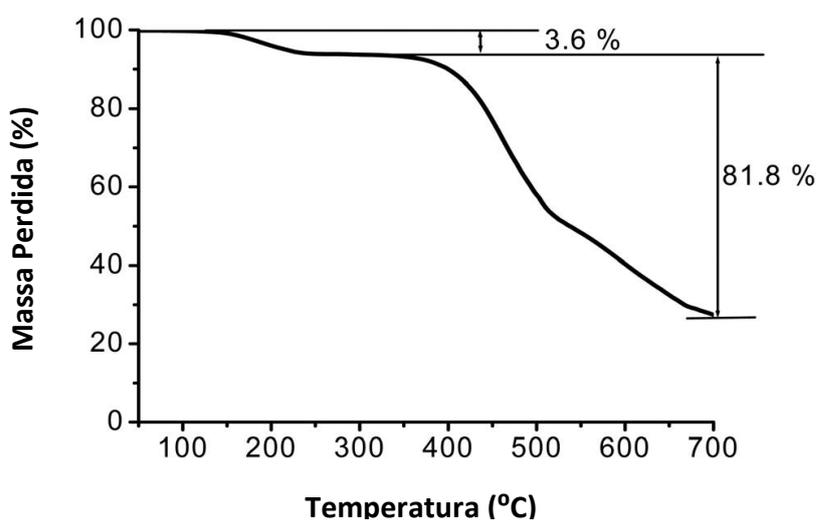


Figura 31- Termograma de Crq_3 .

Os resultados de termogravimetria estão concordante com a fórmula $\text{Crq}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$. Pela análise do termograma (Figura 31) apresenta uma pequena perda de peso inicial em torno

dos 200 °C que correspondem a perda de moléculas de água, uma segunda perda cerca de 470 °C e a perda final entre 500 e 700 °C e estas perdas estão relacionadas com a decomposição da 8-HQ. Estudos de Crq_3 , anteriormente, realizados mostram que o Crq_3 tende a cristalizar como aductos de metanol, com o solvente preso numa cavidade “tipo gaiola” e o álcool pode ser eliminado mediante o aquecimento a cerca de 200°C [43].

3.4.2 – Estudos de espectroscopia de ressonância magnética (RMN)

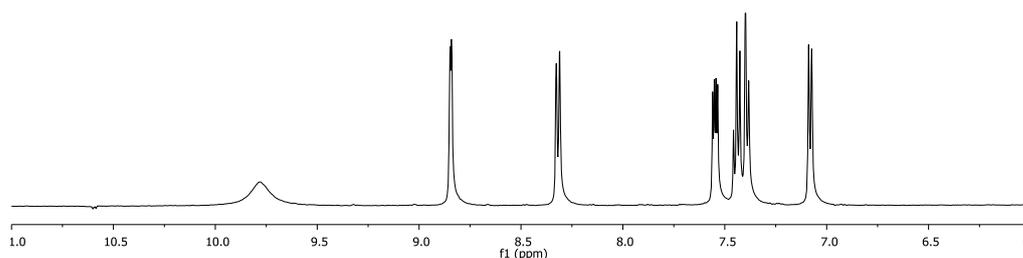


Figura 32- Espectro RMN de ^1H (499,824 MHz) obtido de -30 a 50 ppm de uma solução de 8-HQ 10 mmol dm^{-3} , em $\text{DMSO-}d_6$, a 25 °C.

Na Figura 32 está representado o espectro de ^1H RMN do ligando 8-HQ em DMSO.

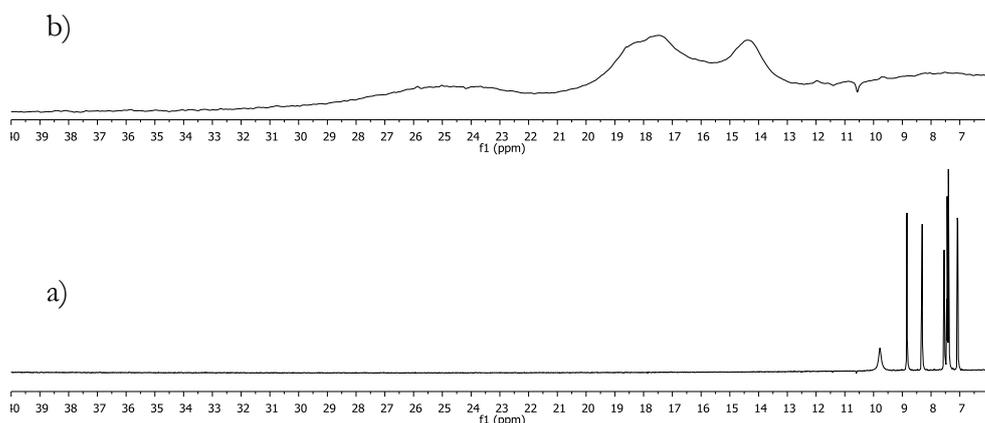


Figura 33- RMN de ^1H (499,824 MHz) obtidos de -30 a 50 ppm de soluções em $\text{DMSO-}d_6$ a) 8-HQ 10 mmol dm^{-3} ; b) complexo $\text{Cr}(8\text{-HQ})_3$ 10 mmol dm^{-3} sintetizado segundo o método descrito.

Tabela 9- Parâmetros RMN de ^1H ^a para 8-HQ e o seu complexo com Cr(III) (25 °C)

	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	OH	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{5,7}$
8-HQ ^b													
δ	8.85	7.55	8.32	7.39	7.44	7.08	9.78	4.2	8.3	1.7	7.5	7.5	1.4
Cr(III) /8-HQ													
\square	25.0	/	18.6	/	17.6	/	14.4	- ^c					

^a valores δ , em ppm, relativamente ao Me_4Si , usando o solvente $\text{DMSO-}d_6$ ($\delta_{\text{H}}=2.50$) como referência interna;

J valores em Hz.

^b complexo sintetizado de acordo com procedimento experimental.

^c não detectado.

Na Figura 33, estão representados os espectros de 8-HQ (a)) e do complexo Cr (8-HQ)₃ (b)). Observa-se que há um desvio químico elevado quando está presente o complexo paramagnético devido ao campo magnético de Cr (III) que é paramagnético.

Observa-se que os sinais do complexo sofrem um grande desvio para frequências mais elevadas além de um alargamento severo. Na Tabela 9 estão representados os parâmetros RMN de ^1H para 8-HQ e o seu complexo com crómio (III).

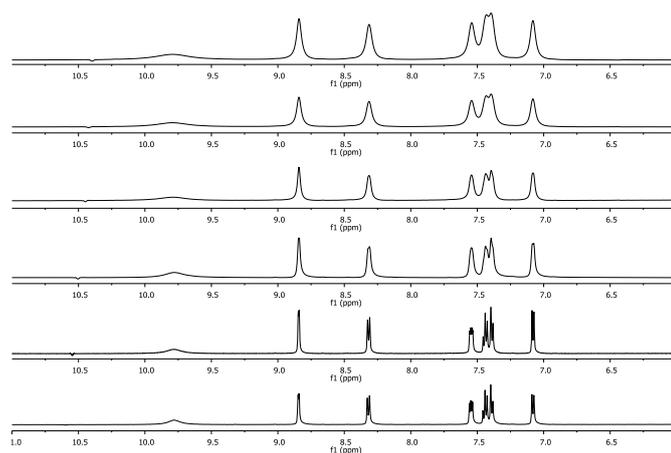


Figura 34- Expansões de 6 a 11 ppm dos espectros de RMN de ^1H (499.824 MHz) obtidos em $\text{DMSO-}d_6$, de -30 a 50 ppm, onde são visíveis os sinais de 8-HQ: a) 8-HQ 10 mmol dm^{-3} , b) 8-HQ:Cr(8-HQ)₃ 10:2, c) 8-HQ:Cr(8-HQ)₃ 10:4, d) 8-HQ:Cr(8-HQ)₃ 10:6, e) 8-HQ:Cr(8-HQ)₃ 10:8 e f) 8-HQ:Cr(8-HQ)₃ 10:10.

A Figura 34, mostra os espectros de RMN de ^1H do ligando 8-HQ em função da adição de crómio (III) à solução. Comparando os sinais de 8-HQ na ausência do metal (a) com os sinais do ligando na presença do metal, as alterações mais visíveis são observadas no espectro (f). O alargamento dos sinais, sem observação de desvios significativos, observados em (f) relativamente ao espectro (a) mostra o efeito paramagnético do metal. A largura a meia altura dos sinais ($\Delta\nu_{1/2}$) de 8-HQ vai aumentando na presença de concentrações crescentes de $\text{Cr}(\text{HQ})_3$ como se mostra na Tabela 10 e Figura 35.

Tabela 10- Largura a meia altura dos sinais ($\Delta\nu_{1/2}$)^a de 8-HQ na presença de concentrações crescentes de $\text{Cr}(\text{HQ})_3$ (25 °C).

	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	OH	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	$J_{5,7}$
8-HQ													
δ	8.85	7.55	8.32	7.39	7.44	7.08	9.78	4.2	8.3	1.7	7.5	7.5	1.4
$\Delta\nu_{1/2}$	0.89	0.95	0.91	0.96	0.97	0.98	33.32						
8-HQ/ $\text{Cr}(\text{HQ})_3$													
10:2													
$\Delta\nu_{1/2}$	2.36	2.93	3.74	3.50	2.38	3.80	45.10						
10:4													
$\Delta\nu_{1/2}$	9.44	14.73	8.53	6.14	4.30	7.81	54.34						
10:6													
$\Delta\nu_{1/2}$	9.93	14.92	9.01	7.04	5.74	8.54	66.0						
10:8													
$\Delta\nu_{1/2}$	10.86	15.95	15.01	10.12	17.71	14.92	71.48						
10:10													
$\Delta\nu_{1/2}$	11.63	18.49	17.47	13.81	18.33	19.01	83.84						

^a valores de $\Delta\nu_{1/2}$ em Hz.

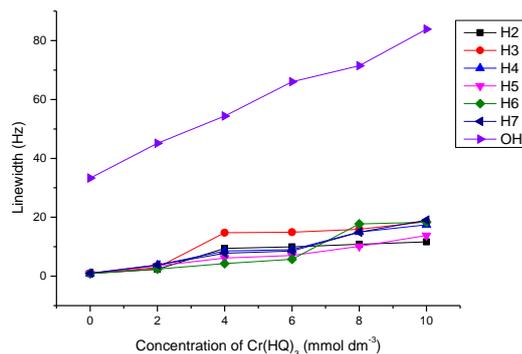


Figura 35- Largura a meia altura dos sinais ($\Delta\nu_{1/2}$) de 8-HQ em função da concentração de complexo $\text{Cr}(\text{HQ})_3$ (25 °C).

3.4.3 – Estudos de espectroscopia de infravermelho

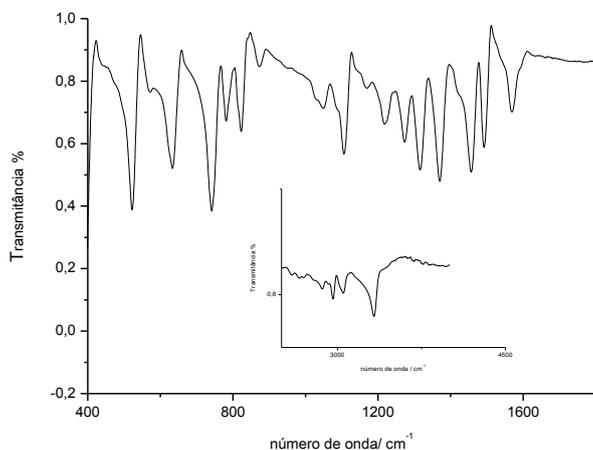


Figura 36- Espectro de FTIR do sólido recristalizado a partir de 90 % de metanol – água (inserção mostra região de 2500-4500 cm^{-1}).

Analisando os espectros de infravermelho (Figura 36) e Tabela 11, verifica-se que há formação do complexo tris- (8-hidroxiquinolato) de crómio(III). A banda que pode ser característica da vibração Cr-ligando no Crq_3 é observada a $468,6 \text{ cm}^{-1}$ e de 8-HQ é $530,3$. Também o espectro de FTIR dá-nos a informação dos grupos funcionais.

A banda de absorção entre $3434\text{-}3423 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à distensão na ligação OH de moléculas de água ou metanol (da recristalização). As bandas a $2923, 2856, 1459\text{-}1457 \text{ cm}^{-1}$ são devidas à distensão na ligação CH_2 . As bandas a $1634, 1603, 1568, 1383 \text{ cm}^{-1}$ estão associadas com as distensões simétricas e assimétricas da ligação $\text{C}=\text{C}$ e da ligação $\text{C}=\text{N}$ do anel de piridina, respetivamente. As bandas a 1319 e 1080 cm^{-1} são devidas à distensão $\text{C}-\text{O}$. As bandas a 1275 são atribuídas à distensão $\text{C}-\text{C}$ e são características do complexo. As

bandas 2866, 2959 e 3325 cm^{-1} são atribuídas ao metanol, como já referi em cima, a perda do metanol por aquecimento a 200 $^{\circ}\text{C}$.

Tabela 11- Atribuição das bandas do complexo $\text{Cr}(\text{8-HQ})_3$

Crq_3	Atribuições
525,52	Deformação do anel no plano
572,04	Deformação do anel no plano
634,94	Deformação do anel fora do plano
743,49	Flexão fora do plano C-H
780,65	Flexão fora do plano C-H
822,49	Flexão fora do plano C-H
873,10	Flexão no plano C-H
1053,04	Flexão no plano C-H / Distensão do C-O
1107,17	Flexão no plano C-H
1166,27	Flexão no plano C-H
1216,00	Distensão do anel / no plano C-H / flexão O-H
1274,52	Distensão do anel / no plano C-H / flexão O-H
1316,36	Distensão do anel / no plano C-H / distensão do O-H
1370,78	Distensão do anel no plano C-H / distensão do C-O
1425,10	Distensão do anel / Flexão no plano O-H
1458,56	Distensão do anel / Distensão do C-O
1491,91	Distensão do anel / Flexão no plano O-H
1571,20	Distensão do anel
1594,8	Distensão do anel
2866,07	Distensão C-H
2959,56	
2964,10	
3053,07	
3325,22	Distensão O-H

3.4.4 – Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível em soluções

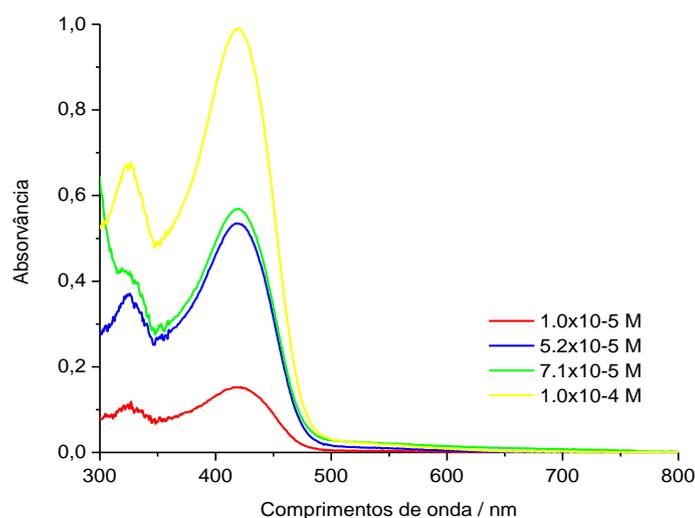


Figura 37- Espectros de absorção no ultravioleta-visível em DMSO.

Tabela 12- Concentrações de soluções de Crq₃ em DMSO.

Concentração (M)	Absorvância	
	420	325
	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
$1,0 \times 10^{-6}$	0,088	0,057
$2,0 \times 10^{-5}$	0,129	0,100
$5,5 \times 10^{-5}$	0,536	0,371
$7,5 \times 10^{-5}$	0,570	0,394
$1,0 \times 10^{-4}$	0,991	0,678

Observando a Figura 37, verifica-se que à medida que se aumenta a concentração do complexo (Crq₃) a absorvância também aumenta. Observa-se um máximo de absorção a 420 nm e o outro a 325 nm e uma banda fraca a 558nm. Na tabela 12 estão representados os valores de absorvância em DMSO a 420 e 325 nm. Através dos máximos de absorvância a 420 nm para diferentes concentrações de complexo em DMSO, calculou-se o coeficiente de absorção molar do complexo de Cr(III). As bandas a 420 e 325 nm correspondem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas no ligando. A banda a 558 nm é a transição d-d do Cr(III).

Os coeficientes de absorção molar das bandas a 325 e 420 nm foram determinados a partir de soluções de Crq_3 em DMSO com concentrações bem definidas, apresentadas na Figura 38. Considerando a equação de Beer-Lambert é possível determinar o valor do coeficiente de absorção molar. Pela equação da reta os coeficientes de absorção molar para os diferentes comprimentos de onda são: 420 nm tem o valor de $9980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e para 325 nm de $6720 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

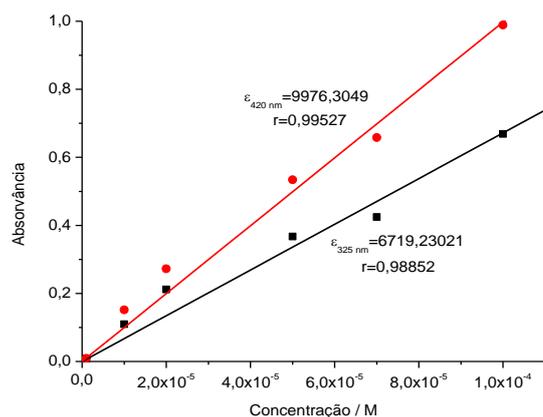


Figura 38- Cálculo dos coeficientes molar do Crq_3 em DMSO a dois comprimentos de onda, 420 nm e 325 nm.

3.4.5 – Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível em sólidos (reflectância difusa)

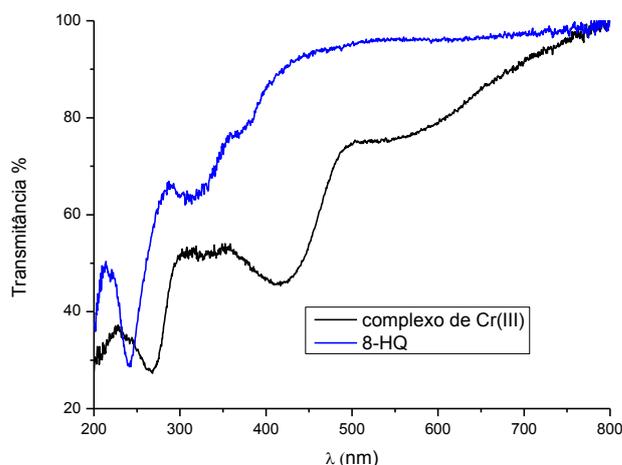


Figura 39- Espectros de reflectância difusa dos complexos Crq_3 e o ligando 8-HQ.

Tabela 13- Máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

Amostra	λ_1 /nm	λ_2 /nm	λ_3 /nm	λ_3 /nm
8-HQ	242	309	377	-
Crq ₃	266	335	420	577

No espectro de reflectância difusa (Figura 39) verifica-se que com a presença do metal ocorre um desvio para menores comprimentos de onda, quando comparado com o espectro de absorção. Isto deve-se ao facto de serem diferentes ambientes (sólido ou líquido), dado a rigidez das moléculas quando no estado sólido faz com que as ligações sejam mais rígidas e que as orbitais moleculares do ligando não sejam afetadas pela interação com as moléculas de solvente. A Tabela 13 refere-se aos máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

3.4.6 – Difração de raio-X

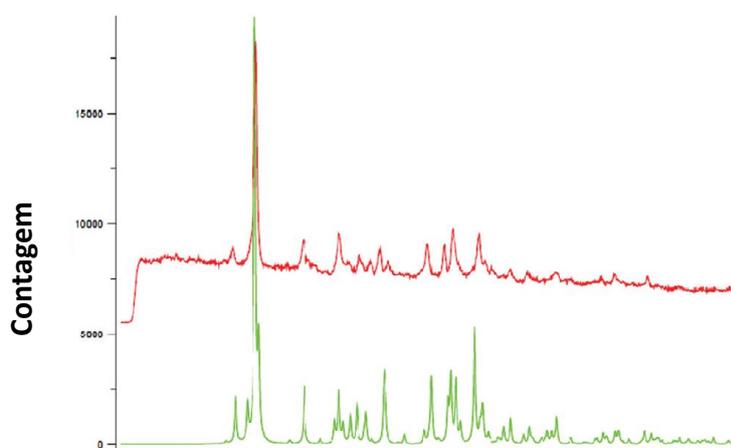


Figura 40- Difratograma de raios-X de Crq₃ (em pó). Linha a vermelho experimental, e a linha a verde difração simulada [43].

Como se pode ver há uma semelhança entre o difratograma de pó experimental e o difratograma simulado por *Li et al* [44] contudo é possível afirmar que as principais características da organização supramolecular são comuns a ambos os compostos. O composto identificado por difração de raio-X é provavelmente tris-(8-quinolato) de crómio (III) quase isoestrutural quando solvatado em metanol [43].

3.4.7- Cálculos de DFT

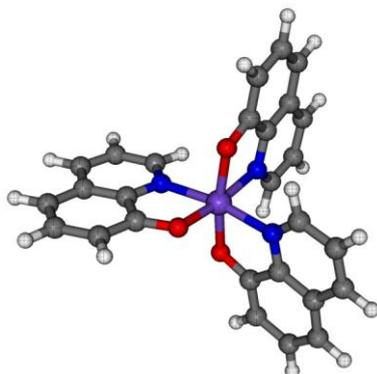


Figura 41- Geometria do complexo *mer* [Cr(HQ)₃] otimizada por DFT/B3LYP//ROHF.

Na Figura 41 está representada a geometria *mer* [Cr(HQ)₃]. Os resultados do cálculo RO-B3LYP indicam que o isômero meridional (*mer*) é mais estável que o isômero facial (*fac*).

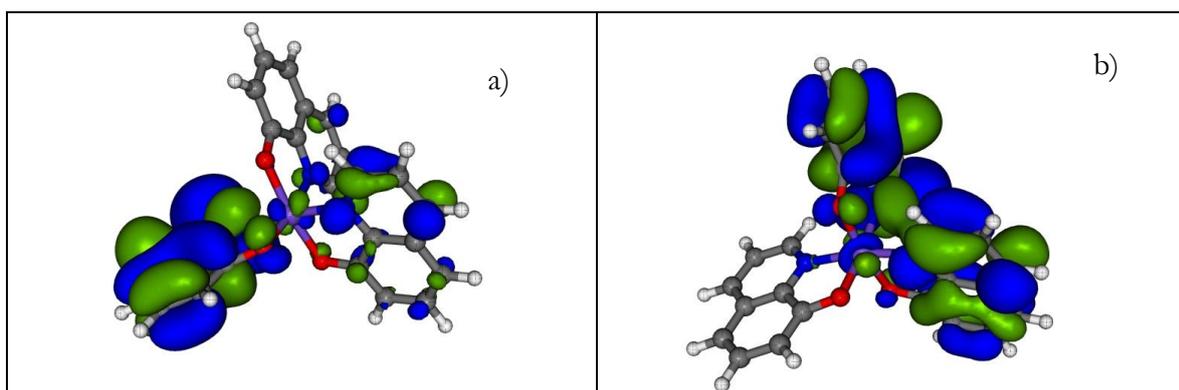


Figura 42- Orbitais desocupadas de mais baixa energia, LUMO+1 (a) e LUMO (b).

As orbitais LUMO+1 e LUMO (Figura 42) estão essencialmente localizadas nos ligandos, mas também têm alguma densidade eletrônica nas orbitais e_g do metal (a orbital LUMO+1 com alguma contribuição da orbital $d_{x^2-y^2}$ do metal e a orbital LUMO com alguma contribuição da orbital d_z^2 do metal).

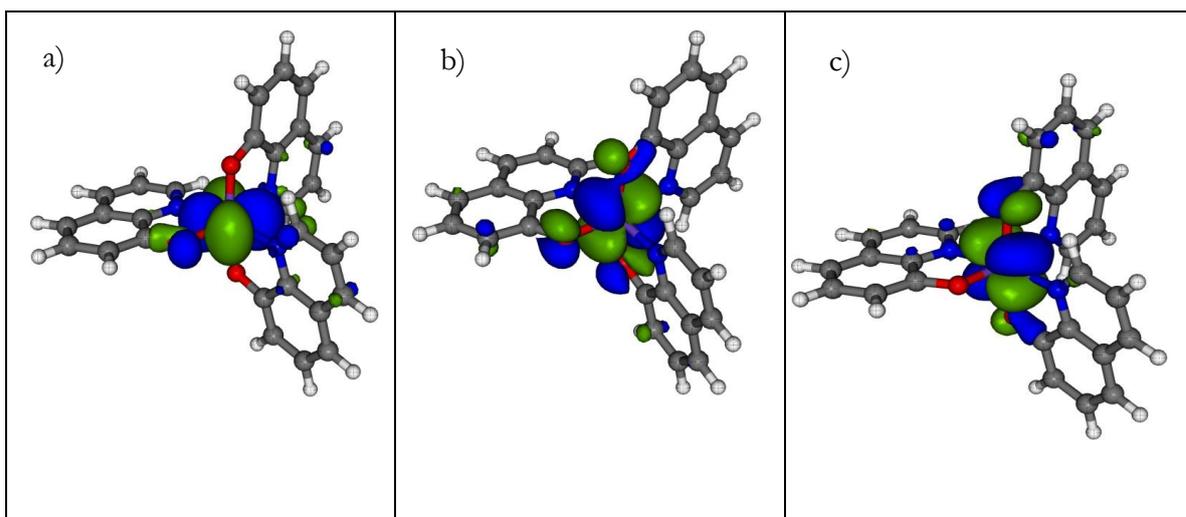


Figura 43- Orbitais ocupadas de mais alta energia (mono-ocupadas), HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c).

As orbitais HOMO-2, HOMO-1 e HOMO (Figura 43) correspondem essencialmente às orbitais t_{2g} do metal (com carácter d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), mas também têm alguma densidade eletrônica localizada nos ligandos. A transição HOMO-LUMO é essencialmente do tipo transferência de carga metal-ligando (M-LCT).

O composto Crq_3 sintetizado foi utilizado para estudos eletroquímicos feitos pelo Prof. C. M. A Brett e a Doutora Madalina Barsan [43]. Os resultados são concordantes com os resultados dos estudos DFT.

3.4.8 – Espectroscopia de Luminescência

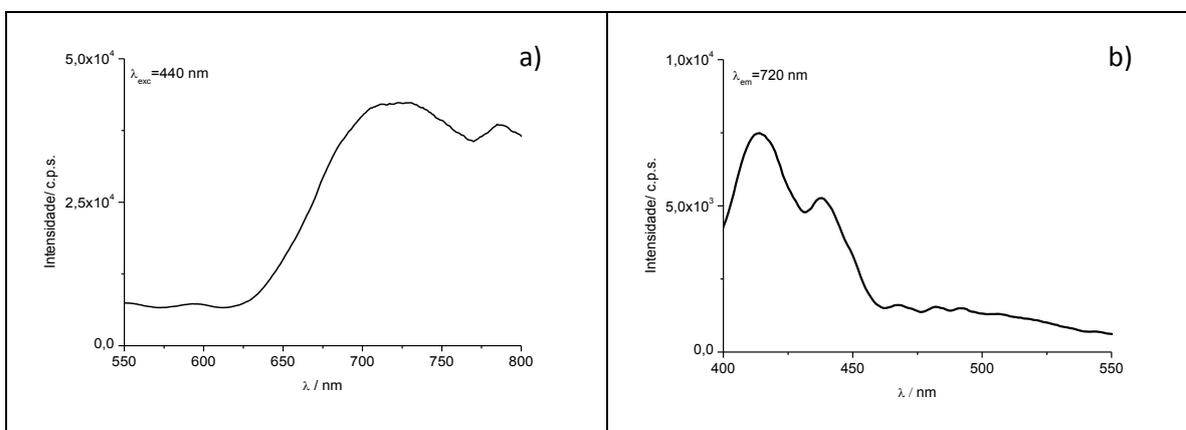


Figura 44- Espectros de luminescência de cristais de Crq_3 a temperatura de 77K: a) emissão $\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm e b) excitação com $\lambda_{\text{emi}} = 720$ nm.

Na Figura 44, o espectro de emissão a 77 K (a) apresenta um máximo a 720 nm correspondente a fosforescência do complexo que provavelmente envolve uma transição do Cr(III). Quando comparamos o espectro de excitação (b) a baixa temperatura verificamos a existência da banda a 420 nm, também presente no espectro de absorção molecular a temperatura ambiente o que indica a presença da mesma espécie molecular.

3.5 – Estudos de síntese do complexo de vanádio (IV) com 8-HQ

Preparou-se a solução de sulfato de vanádio em de água Mili-Q. Em seguida preparou-se a solução de 8-HQ em de metanol.

Adicionou-se a solução de 8-HQ e posteriormente a adição lenta de vanádio com agitação. Por fim, deixou-se à temperatura ambiente durante 12 horas. Após as 12h filtrou-se a mistura e lavou-se os cristais com metanol [22].

3.5.1 – Análise Termogravimétrica

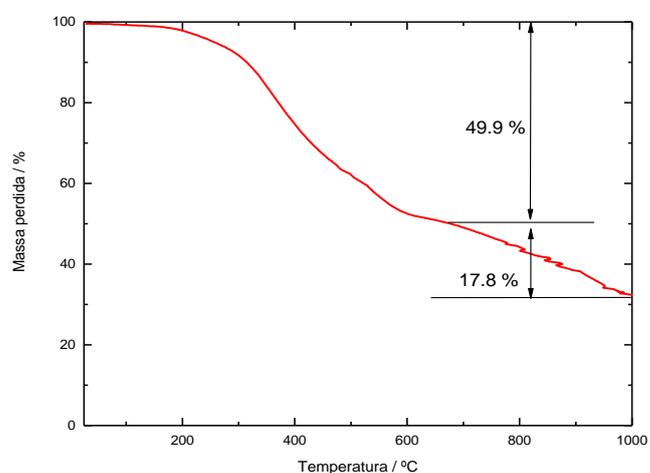


Figura 45- Termograma do Vq₂.

Pelo termograma (Figura 45) o vanádio coordena com duas moléculas de oxina algum álcool (metanol), solvente usado na recristalização. O resíduo pode ser o óxido de vanádio (V), V₂O₅ ou de vanádio (IV), VO₂.

As expressões que traduzem a decomposição do complexo de vanádio (IV) são as seguintes:



ou



A perda da massa experimental foi 67,7 % (49,9 + 17,8). Provavelmente a formação de VO_2 é o processo preferido. O excesso de massa perdida pode ser consequência de presença de água ou de metanol na amostra.

3.5.2 – Estudos de espectroscopia de ressonância magnética (RMN)

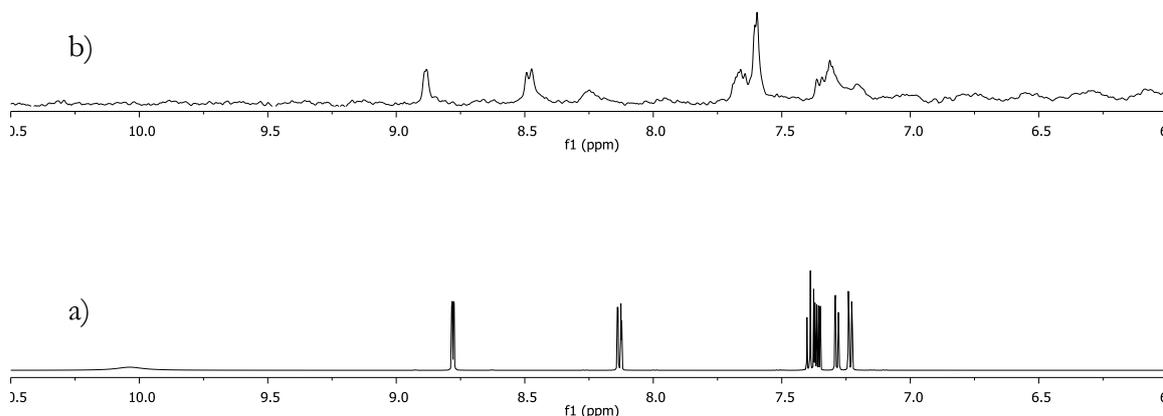


Figura 46- Espetros RMN de ¹H: (a) 8-HQ 10 mmol dm⁻³ em DMSO; (b) do complexo V(IV)/8-HQ sintetizado 10 mmol dm⁻³ em D₂O.

Na Figura 46 representam-se os espectros de RMN de ¹H de 8-HQ 10 mmol dm⁻³ em DMSO e do complexo V(IV)/8-HQ sintetizado 10 mmol dm⁻³, dissolvido em D₂O.

Por comparação entre os dois espectros (a) e (b), verificamos que os sinais de 8-HQ mostram desvios e alargamento na presença de iões V(IV), o que sugere que, o ligando se encontra complexado com o metal.

3.5.3 – Estudos de espectroscopia de infravermelho

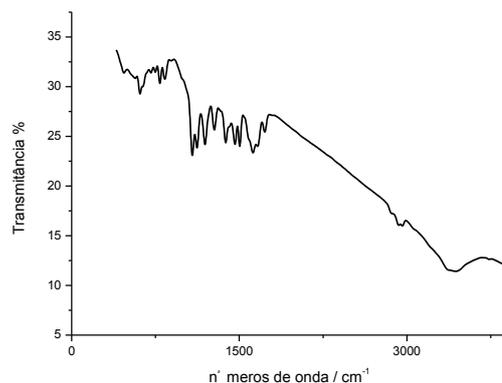


Figura 47- Espectro de FTIR do sólido Vq₂.

O espectro de FTIR do VO_q₂ mostra que há complexação com o V(IV) e a 8-HQ. A banda característica da vibração V-ligando é observada a 464,7 cm⁻¹ e a banda característica da 8-HQ (como já referi na caracterização do Crq₃) é de 530,3 cm⁻¹. Com a Tabela 14 pode-se ver as outras bandas características dos grupos funcionais.

Tabela 14- Atribuição das bandas do complexo V(8-HQ)₂.

VO _q ₂	
Números de onda/cm ⁻¹	Atribuições
611	Deformação do anel fora do plano
785	Flexão fora do plano C-H
840	Flexão fora do plano C-H
984	Flexão fora do plano C-H
1080	Flexão no plano C-H/Distensão do C-O
1133; 1198	Flexão no plano C-H
1275	Distensão do anel /no plano C-H Flexão O-H
1373	Distensão do anel no plano C-H /Distensão do C-O

1460	Distensão do anel/Distensão do C-O
1515	Distensão do anel/Flexão no plano O-H
1623	Distensão do anel
1678	Distensão de C-H
1732	Distensão C-H
3420	Distensão O-H

3.5.4 – Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível em solução

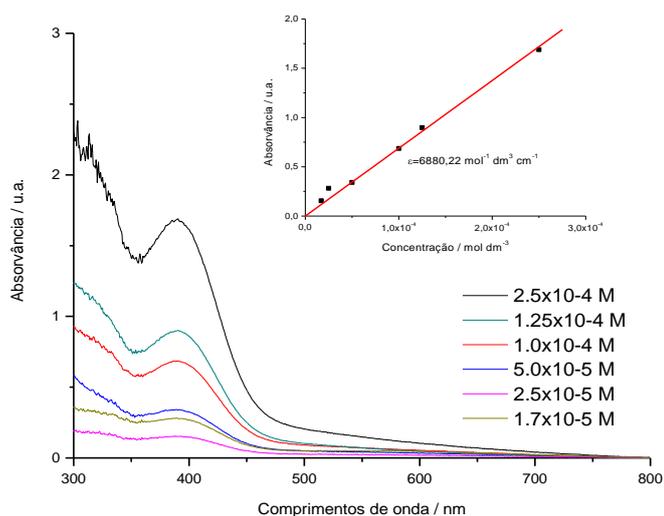


Figura 48- Espectros de absorção no ultravioleta-visível em DMSO e o respetivo coeficiente molar.

Observando a Figura 48, verifica-se que à medida que se aumenta a concentração do complexo a absorvância também aumenta. Observa-se um máximo de absorção em torno dos 400 nm. Ocorre complexação pois o espectro apresenta um desvio no máximo da banda do complexo. Através dos máximos de absorvância a volta dos 400 nm para diferentes concentrações de complexo em DMSO, calculou-se o coeficiente de absorção molar do complexo de V(IV). Também há uma banda por volta de 600 nm, que corresponde a transição d-d de V(IV).

O coeficiente de absorção molar a 400 nm foi determinado a partir de soluções de VO_q₂ em DMSO com concentrações bem definidas, apresentadas na Figura 48. Pela equação da reta o coeficiente de absorção molar para o comprimento de onda máximo é de 6880 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹.

3.5.5 – Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível em sólidos (reflectância difusa)

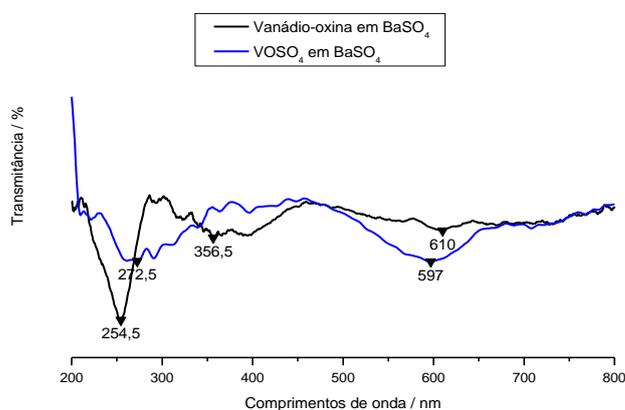


Figura 49- Espectros de reflectância difusa do complexo VO_q₂ e do V (IV) livre em BaSO₄.

Tabela 15- Máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

Amostra	λ_1 / nm	λ_2 / nm	λ_3 / nm
8-HQ	243,3	315,5	-
VO _q ₂	254,5	356,5	610,0

Na Figura 49, verifica-se que com a presença do metal há também um desvio para maiores comprimentos de onda das bandas do ligando quando comparado com o espectro da 8-HQ (Figura 39). Também, existe uma banda a 610 nm, que corresponde à transição d-d do vanádio (IV). A Tabela 15, refere-se aos máximos de absorção dos espectros de reflectância difusa.

3.5.6 – Difração de raio-X

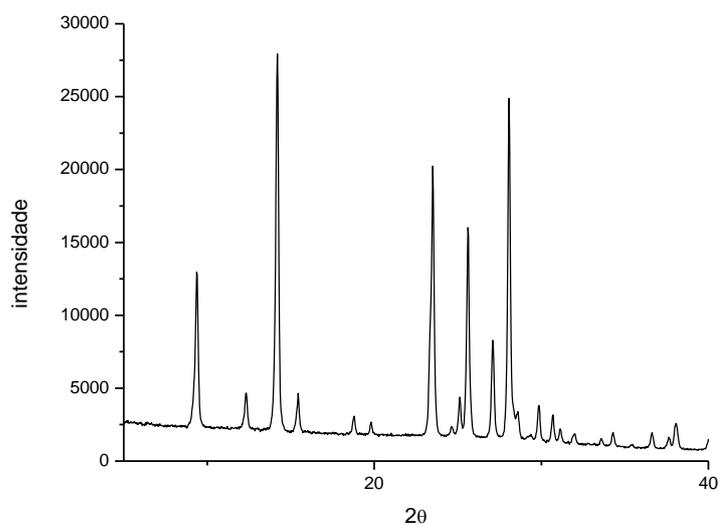


Figura 50- Difratograma de raio-X em pó de VO₂.

A análise completa do difratograma não foi feita, mas os resultados indicam uma boa cristalinidade de amostra. Também, a estrutura é bastante diferente do que no caso de Crq₃.

Estudos futuros vão contemplar a preparação de cristais únicos para ter a estrutura completa.

3.5.7 – Espectroscopia de luminescência

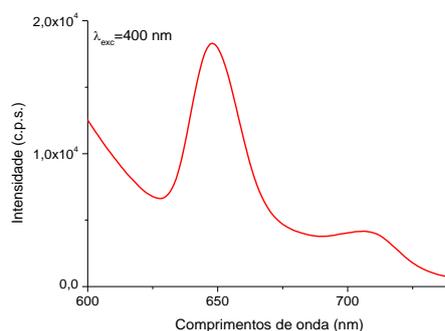


Figura 51- Espectros de excitação do sólido obtido com comprimentos de onda de emissão a 400 nm a baixa temperatura 77 K.

No espectro de emissão a baixa temperatura (77 K) verifica-se a existência da banda a 650 nm, o que se observa também na reflectância difusa uma banda a 610 nm, o que significa que estamos perante a mesma espécie molecular.

Capítulo IV
Conclusões e Trabalhos Futuros

Foram estudados, a complexação entre 8-HQS ou 8-HQ e os metais Cr(III) e V(IV). Podemos concluir que o ião Cr^{3+} complexa lentamente com a 8-HQS, mas podemos aumentar a velocidade da reação com o aumento da temperatura, com luz e ou a catalisador de magnésio metálico.

Os estudos de espectroscopia de absorção UV/Vis e de fluorescência indicam a formação de um complexo numa reação simples e muito mais rápida do que com o Cr(III), mas não fornecem indicações da estequiometria. Em relação à análise dos espectros RMN forma-se um complexo 1:1 e a troca entre o ligando complexado e o ligando livre é rápida, na escala de tempos RMN.

Pela condutividade elétrica pode-se concluir a formação de um complexo V(IV):8-HQS com a razão 1:2 (metal: ligando).

No caso de Ni(II) e 8-HQS, os resultados preliminares indicam a formação rápida de um complexo, que provavelmente tem a geometria octaédrica.

Neste trabalho, também se conclui que foi possível sintetizar os dois complexos de crómio e vanádio com a 8-hidroxiquinolina e também caracterizá-lo através das técnicas TGA, RMN, FTIR, espectroscopia de absorção UV/Vis, espectroscopia de luminescência e difração de raio-X.

Com os estudos de TG pode-se concluir que o metal crómio coordena com 3 moléculas de 8-HQ enquanto o ião metálico vanádio(IV) coordena com 2 moléculas de ligando (8-HQ).

Vai ser importante nos trabalhos futuros fazer um estudo mais profundo da fotofísica e das propriedades eletrónicas desses sistemas. Também, no composto VOQ_2 , seria importante obter uma caracterização estrutural mais completa, utilizando difração de raio-X de cristal único e cálculos DFT.

Estudos preliminares foram feitos da coordenação de 8-HQS opor Ni(II). Há indicações pelos espectros de absorção e de RMN de complexação, e reação ainda seja mais rápido do que com V(IV) ou Cr(III). Estudos futuros devem-se concentrar na caracterização deste complexo e as propriedades espectroscópicas e fotofísicas.

Referências Bibliográficas

- [1] Weng, Y.; Chen, Z.; Wang, F.; Xue, L., Jiang, H. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *647*, 215-218.
- [2] Su-Hsia, Ruey-Shin Juang, *Journal of Hazardous Materials*, **2002**, 315-326.
- [3] Dunick, J.K.; Elwell, M.R.; Radowsky, A.E.; Benson, J.M.; Hahn, F.F.; Barr, E.B.; Hobbss, C.H., *Cancer Research*, **1995**, *55*, 5251-5256.
- [4] Abo-Farha, S.A.; Abdel-Aal, A. Y.; Ashour I.A.; Garamon S. E., *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *169*, 190-194.
- [5] Freitas, A., Relatório de Estágio de Licenciatura, Universidade de Coimbra, 2012
- [6] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Wiley Interscience, 1988, 741-747.
- [7] Rehder, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 148.
- [8] Chasteen, N. D. *Struct. Bonding*, **1983**, *53*, 105.
- [9] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Wiley Interscience, 1988, 671-677
- [10] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: Wiley Interscience, 1988, 741-748.
- [11] Sousa, A. R. E., Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2011.
- [12] Ramos, M. L.; Justino, L. L. G.; Branco, A.; Duarte, C. M. G.; Abreu, P. E.; Fonseca, S. M.; Burrows, H. D. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11732-11741.
- [13] Bo Li, J. Z., *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 241-246.
- [14] Martelo, L.; Fonseca, S. M.; Marques, A. T.; Burrows, H. D.; Justino, L. L. G.; Valente, A. J. M.; Scherf, U.; Pradhan, S.; Song, Q.: “ *RICI3, III. Reunión Ibérica de Coloides e Interfases.*” Ed. Martínez-López, F.; De Vicente, J.; Martín-Rodríguez, A.; Rodríguez- Valverde, M. A., Editorial Universidad de Granada; 2009, 149-154.

- [15] Martelo, L.; Fonseca, M. S; Marques, T. A.; Burrows, H.D.; Scherf, U.; Pradhan, S.; Song, Q.; "On the kinetics of aggregation of conjugated polyelectrolytes in water: the case of anionic fluorene-arylene systems.",manuscrito em preparação.
- [16]] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., dos Santos, D. A., Brédas, J.-L., Lögdlund, M., Salaneck, W. R. *Nature*, **1999**, *397*, 121-128.
- [17] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys.Lett* **1987**, *51*, 913.
- [18] Evans, R. C., Douglas, P. *Applied Photochemistry*, ed.Evans, R.C.; Douglas, P.; Burrows, H.D., Springer, Dordrecht, 2013, 149-216.
- [19] Rao J. R., Sastri, M. N. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1972**, *259*, 286–288.
- [20] Kitano, M., Yamagata K., Yamazaki, Y. *J. Chem. Soc.Jpn., Pure Chem. Sect.*, **1969**, *90*, 190.
- [21] Zeitschrift, F., *Anal. Chim. Acta.*, **1979**, *299*, 337-361.
- [22] Mart-Mari Duvenhage, H. C., *Optical Materials*, **2013**, 2366–2371.
- [23] Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347.
- [24] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- [25] Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H., Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5852.
- [26] Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J. *Chem. Phys.*, **1981**, *55*, 117.
- [27] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. *Chem. Rev.*, 2005, *105*, 2999.
- [28] A. C. F. Ribeiro, A. J. M. Valente, V. M. M. Lobo, E. F. G. Azevedo, A. M. Amado, A. M. Amorim da Costa, M. L. Ramos and H. D. Burrows, *J. Mol. Struct.*, 2004, **703**, 93-101.
- [29] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neuder and R. Wachter, *J. Solution Chem.*, 1980, **9**, 209-219.
- [30] Marques, A. P. dos Santos., *Relatório de Licenciatura*, Universidade de Coimbra, 2001.

- [31] Morrison, R. and Boyd, R.(1996)."Química Orgânica", 13ª ed.,Ed. Fundação Calouste Gulbenkian.
- [32] Günther, H, *NMR spectroscopy*, John wiley & sons, 1980, 4-12.
- [33] Mohrig, J. R.; Hammond, C. N.; Schatz, P.l F., Clancy M. *Techniques in organic Chemistry*, cap.5, 3rd Ed., England.
- [34] Ionashiro, M. G. . *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. s.l. : Giz Editorial, 2004. 6-7, 75, 77.
- [35] Schuttlefield, J.r D.; Grassian, V. H., J. Chem. Educ., **2008**, *85*, 279-281.
- [36] Parr, R. G., Yang, W., *Density-functional theory of atoms and molecules* Oxford University Press, New York, 1989.
- [37] Burrows, H. D.,Pereira, M. *Síntese e Estrutura*, Lisboa, Escolar Editora, 2006.
- [38] Owen, T., *Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy*, Hewlett Packard, **1996**.
- [39] Gonçalves, S. S. M. D. L.; "Métodos Instrumentais para Análises de Soluções, Análise Quantitativa." 4ª Ed.; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; **2001**.
- [40] Brady, J. E.; Humiston, G. E. "Química Geral", Livros técnicos e científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1981-
- [41] Skoog,D.A, Holler, F.J, Nieman,Timothy. "Princípios de análise instrumental." 5ª Ed Editora Oficial da Sociedade Brasileira, São Paulo, 2002.
- [42] Ramos.M. L., Justino. L. L. G., Salvador, A., Sousa, A., Abreu, P. E., Fonseca, S. M., Burrows., H. D. Dalton Trans, **2012**, *41*, 12478-12489.
- [43] Freitas, A.R., Silva, M., Ramos, M. L., L. L. G., Fonseca, S. M., M. Barsan, M. M., Brett, C. M. A., Silva, M. R., Burrows, H. D. *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 11491-11503.
- [44] Li, D.-X ., Xu, D.-J., Xu, Y.-Z. Acta Crystallogr., Sect. E:Struct. Rep. Online, 2003, *59*, 271–272.