

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
TRICARBONILRÊNIO(I) COM BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE
AMINOÁCIDOS E ESCORPIONATOS DERIVADOS DE TIOBASES**

Sérgio Macêdo Soares

Orientador

Sebastião de Souza Lemos

**Brasília-DF
2013**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS TRICARBONILRÊNIO(I)
COM BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS E
ESCORPIONATOS DERIVADOS DE TIOBASES

SÉRGIO MACÊDO SOARES
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

Brasília-DF
2013

*A ela, que na força da oração e na riqueza da alma,
sempre guiou os meus passos- D. Izabel Macêdo Soares.*

Dedico.

Ao professor Sebastião de S. Lemos, meu orientador, amigo e espelho profissional, que aceitou o árduo desafio de transformar um reles estudante de Química, sem muita bagagem, em um doutor. Foi uma honra inestimável tê-lo como mestre ao longo desses quase sete anos.

AGRADECIMENTOS

Aos professores membros da comissão examinadora: Dr. Sebastião de Souza Lemos, Dr. José Ricardo Sabino, Dr. Karl E. Bessler, Dr. Júlio Lemos de Macedo, Dr. Leonardo Giordano Paterno e Dr^a. Maryene Alves Camargo, por terem aceitado prontamente e de bom grado o convite para participar dessa comissão e pelas valiosas contribuições dadas a este trabalho;

Ao professor Dr. Robert A. Burrow pelas contribuições com as análises de difração de raios X em monocristal, por ter me recebido em seu laboratório na Universidade Federal de Santa Maria-RS e por me ajudar a concluir a etapa mais complicada deste trabalho;

À professora Dr^a. Maria José de A. Sales, pelas análises termogravimétricas e interpretações dos dados dos meus compostos. Sou muito grato pelos conselhos, por se preocupar comigo e por torcer muito pelo meu sucesso;

Escrevi a introdução deste trabalho em uma manhã e passei mais de dois dias pensando nos agradecimentos. E durante as minhas reflexões, veio um filme à memória que desencadeou várias lembranças, das quais tento guardar apenas os momentos bons (que não foram poucos);

Ao meu irmão científico e amigo Viner Lima, agradeço por tudo, mas principalmente pela cumplicidade e pela certeza de que poderemos contar sempre um com o outro;

E quando a gente acha que o nosso rol de amigos está fechado, eis que aparece Carla Medeiros (Binha), para quebrar todas as regras e tornar a minha vida mais emocionante. Fui presenteado com sua amizade e, como se isso não bastasse, compartilhou comigo o seu presente mais precioso, D. Dete, que hoje é como uma mãe para mim;

Ao meu pai, Abdon Evangelista Soares (*in memoriam*), pelo dom da vida e por ter batalhado bastante para que nunca faltasse nada dentro de casa.

Aos meus nove irmãos: Paulo, Júlio, Julival, Fábio, Osman, Jaime, Efraim, Roberto, e Tiago, pelo amor fraternal, preocupação e por terem ao longo da minha graduação me ajudado financeira e emocionalmente. Em especial, agradeço pelo apoio sempre presente e fundamental da minha única irmã, Débora, mesmo não estando perto;

A todos os meus familiares e agregados, em especial à minha sobrinha Luana Paula, que pela proximidade da idade e pelas afinidades da vida, tem um lugar especial no meu coração;

Ao Paulo Ribas, pelo companheirismo, amizade e ter dividido comigo todas as dificuldades da finalização deste trabalho;

À Emilia Braga, que provou que duas pessoas não precisam estar 24h “coladas” para serem chamadas de amigos. Agradeço pelas gargalhadas, conselhos, gargalhadas e mais gargalhadas;

Ao Reinaldo Palmeira, guerreiro nato e um vencedor, que me ensinou a dar valor às coisas e me mostrou que se reerguer frente às situações difíceis da vida não é uma tarefa impossível. Peço desculpas pelas falhas cometidas e manifesto o meu eterno agradecimento;

À Tâmara Reis, pela amizade, carinho e cuidado para comigo mesmo estando distante;

À Morgana Bruno, que durante muito tempo foi meu ombro amigo e compartilhou comigo as alegrias e dificuldades da vida acadêmica;

Aos amigos, que nunca sairão das minhas orações e lembrança: Ilane Gomes, Vagno Viana, Sirlene Barbosa, Tia Só, Tio Vadinho (*in memoriam*), Caline Ferraz, Ernani e Viviane Falcomer;

Aos meus colegas de trabalho: Vanda de Oliveira, Alexandre Castro, Jonatas Gomes, Verenna Barbosa, Luciana Camargo, Beatriz Mangas, Silvia Alcanfor e Marianne Rodrigues. Sou imensamente grato por me ensinarem o significado do termo “trabalho em equipe” e pelo grande apoio nesta jornada;

À Universidade Católica de Brasília, que me deu ao longo do doutorado subsídio para poder realizar várias etapas fundamentais nesse processo;

Aos meus alunos, Ana Paula Alves Claro, Filipe Gabriel, Fernanda, Dhébora Juliana, Andressa Godói e Zairo Nogueira, os quais lapidaram a minha forma de ensinar e orientar;

Ao técnico da central analítica do Instituto de Química da UnB e da central analítica da UCB, Cléber Filomeno e Margarete e ao Prof. Dr. Fernando Sodré, pelo trabalho sério e exemplo de profissionalismo;

Pelo ótimo trabalho realizado durante a minha graduação, agradeço imensamente aos meus professores por tudo que fizeram e me ensinaram. Hoje vejo claramente a importância de tudo àquilo que quiseram e conseguiram me ensinar;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado;

À Fundação de Apoio a Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro através do projeto 138/2008.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

δ	Deslocamento químico
ν_s	Vibração de estiramento simétrico
ν_{as}	Vibração de estiramento antissimétrico
1	$[\{\text{Re}(\text{bala2hnH})(\text{CO})_3\}_2]$
2	$(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{K}[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \frac{1}{3}\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{K}[\text{Re}(\text{bphalabrsal})(\text{CO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{K}[\text{Re}(\text{balabrsal})(\text{CO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6	<i>fac</i> - $[\text{Re}\{\kappa^3\text{-HB}(\text{btz})_3\}(\text{CO})_3]$
7	<i>fac</i> - $[\text{Re}\{\kappa^3\text{-HB}(\text{dtuH})_3\}(\text{CO})_3]$
baba2hnH₂	Base de Schiff derivada do ácido 2-amino buutírico e o 2-hidróxi-1-naftaldeído
bababrsalH₂	Base de Schiff derivada do ácido 2-aminobutírico e o 5-bromo-1-salicilaldeído
bala2hnH₂	Base de Schiff derivada da β -alanina e o 2-hidróxi-1-naftaldeído
balabrsalH₂	Base de Schiff derivada da β -alanina e o 5-bromo-1-salicilaldeído
balapipH₂	Base de Schiff derivada da β -alanina e o 2-hidróxi-1-piperonal
bphala2hnH₂	Base de Schiff derivada da β -fenilalanina e o 2-hidróxi-1-naftaldeído
bphalabrsalH₂	Base de Schiff derivada da β -fenilalanina e o 5-bromo-1-salicilaldeído
bztH	Benzotiazol-2-(1H)-tiona
d	dubleto
dd	Duplo dubleto
ddd	dubleto de dubleto de dubleto
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DRX	Difração de raios X de monocristal
DTG	Termogravimetria derivada
dtuH₂	2,4(1H,3H)-Pirimidinaditiona,
F	Banda de absorção forte
f	Banda de absorção fraca
fac	Facial
GABA	Ácido gama aminobutírico
IV	Infravermelho
K[{\text{HB}(\text{btz})₃}	Hidro-{tris- benzotiazolil-2-(1H)-tiona}borato(III) de potássio

K[$\{\text{HB}(\text{dhpdtH})_3\}$]	Hidro-{tris- 3,7-dihidropurina-il-6-ditiona}borato(III) de potássio
K[$\{\text{HB}(\text{dhptH})_3\}$]	Hidro-{tris- 3,7-dihidropurina-il-6-tiona}borato(III) de potássio
K[$\{\text{HB}(\text{dmpymt})_3\}$]	Hidro-{tris- 4,6-dimetilpirimidil-2-(1H)-tiona}borato(III) de potássio
K[$\{\text{HB}(\text{dtuH})_3\}$]	Hidro-{tris- 2,4(1H,3H)-pirimidilditiona}borato(III) de potássio
m	multiplete
N(Et)₄	Cátion tretaetilamônio
p.f.	Ponto de Fusão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singleto
t	Triplete
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Representação da estrutura da β -alanina.....	3
Figura 02: Equilíbrio zwitterion de um alfa-aminoácido.....	3
Figura 03: Representação das ligações dos complexos contendo ligantes do tipo escorpionato com analogia ao ataque do escorpião.....	5
Figura 04: Representação dos ligantes (a) bis-, (b) tris- e (c) tetraquis(pirazolil)borato.....	5
Figura 05: Estrutura molecular dos complexos de Re^{I} com os ligantes mono, bis e tris(mercaptoimidazolil)borato.....	6
Figura 06: Complexo de Zn^{II} com o ligante bis(mercaptoimidazolil)dihidrobórato.....	7
Figuras 7a. Representação ORTEP do complexo de tálio com o ânion escorpionato (7b) hidrotris(mercaptobenzotiazolil)borato.....	7
Figura 08: Representação da estrutura molecular de alguns radiofármacos a base de $^{99\text{m}}\text{Tc}$: a: cardiolite (detecção de doenças coronárias), b: Myoview (detecção de lesões no coração), c: TRODAT-1 (obtenção de imagem de transportadores dopaminérgicos) d: Tc-MAG3 Technescan (detecção de doenças nos rins), e: Tc-ECD Neurolite (detecção de doenças nos vasos cerebrais).....	9
Figura 09: Modos de coordenação do ligante carbonil.....	10
Figuras 10a. Representação ORTEP do complexo $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]$, onde L (10b) = íon 2-[(4-nitrobenzil)(piridin-2-ilmetil)aminoacetato].....	11
Figuras 11a. Complexo de Re^{I} com o ligante escorpionato (11b) bis(2-mercaptoimidazolil)dihidrobórato.....	12
Figura 12: Representação molecular do complexo <i>fac</i> - $[\text{ReCl}(\text{L})(\text{CO})_3]$, onde L= N-metil-2-piridinacarboxiamida.....	13
Figura 13 (adaptada): Representação das estruturas moleculares de carbonilas de rênio(I) com ligantes hétero (a e b) e homo-escorpionatos (c e d).....	13
Figuras 14a. Estrutura molecular de <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3\}]\text{Br}$, 14b <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{pz})_2\}]\text{Br}$ e o escorpionato hidrotris-pirazolilmetano.....	14
Figura 15: Estrutura molecular do complexo $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})[\textit{fac}\text{-ReBr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_3]$	15
Figura 16: Formas apresentadas do 5-nitrofuraldeído devido a mudança de pH do meio e o solvente utilizados. II=gem-diol, IIIa e IIIb= isômeros obtidos em meio básico, IV= neutralização do meio, V= excesso de ácido.....	24
Figura 17: Representação do equilíbrio Zwitterion em um alfa-aminoácido.....	35
Figura 18: Representação “dobrada” da estrutura molecular do GABA.....	36
Figura 19: Efeito de ressonância devido a um grupo retirador de elétrons.....	39
Figura 20: Representação ORTEP do composto 1 . Elipsoides térmicas com 30% de probabilidade e operadores de simetria ^a : $-x+1, -y, -z+1$	41

Figura 21: Ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> no composto 1 . Operadores de simetria ^a : $-x+1, -y, -z+1$; ^b : $-x, -y, -z+1$	44
Figura 22: Representação ORTEP da unidade aniônica dos complexos 2 e 3 . Elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.....	46
Figura 23: Diagrama de empacotamento para 2 mostrando os canais ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i>	47
Figura 24: Diagrama de empacotamento para 3 mostrando os canais ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i>	48
Figura 25: Espectro de IV da base de Schiff bala2hnH ₂	56
Figura 26: Espectro de IV do complexo (H ₃ O)[Re(bphala2hn)(CO) ₃].CHCl ₃ .H ₂ O.....	58
Figura 27: Propostas das estruturas dos complexos 4 e 5	59
Figura 28: Curvas de TG e DTG para o composto 2	60
Figura 29: Representação das formas tautoméricas tiol e tiona para a mercaptobenzotiazol.....	62
Figura 30: Representação ORTEP da unidade aniônica do composto 6 . Elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.....	63
Figura 31: Propostas da estrutura do complexo 7	71
Figura 32: Representação esquemática da reação síntese dos complexos de rênio(I) seguindo o método “template”.....	71
Figura 33: Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo de rênio com dmpymtH. Elipsóide de deslocamento atômico com 30% de probabilidade.....	72

LISTA DE ESQUEMAS

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação geral da síntese de uma base de Schiff.....	2
Esquema 2: Reação de síntese do complexo tris(pirazolil)tricarbonilborato.....	8
Esquema 3: Mecanismo de síntese de carbonílas de rênio(I) a partir do [Re ₂ (CO) ₁₀].....	15
Esquema 4a: Reações de síntese e representação estrutural das bases de Schiff derivadas do 2-hidroxinaftaldeído e 5-bromo-1-salicilaldeído.....	33
Esquema 4b: Reações de síntese e representação estrutural das bases de Schiff derivadas do 2-hidroxi-1-piperonal.....	34
Esquema 5: Síntese dos materiais de partida de rênio(I).....	37
Esquema 6: Representação da reação de obtenção do sal de potássio das bases de Schiff.....	38
Esquema 7: Reações de síntese e representação estrutural dos escorpionatos.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 1	40
Tabela 2. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para 1	42
Tabela 3. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (Å ²) para 1	43
Tabela 4. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para os complexos 2 e 3	45
Tabela 5. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para 2	49
Tabela 6. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para 3	49
Tabela 7. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (Å ²) para 2	50
Tabela 8. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (Å ²) para 3	51
Tabela 9. RMN de ¹ H e ¹³ C{ ¹ H} das bases de Schiff.....	53
Tabela 10. Comparação das principais ressonâncias observadas nos espectros de RMN de ¹ H e ¹³ C{ ¹ H} das bases de Schiff e dos respectivos complexos.....	54
Tabela 11. Bandas no IV dos complexos de rênio com as bases de Schiff sintetizadas.....	55
Tabela 12. Bandas no IV dos complexos de rênio com as bases de Schiff sintetizadas.....	56
Tabela 13. Formas de coordenação do grupo carboxilato de acordo com a variação do número de onda dos seus modos vibracionais.....	57
Tabela 14. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o composto 6	64
Tabela 15. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para 6 ; refinamento para o composto 6	65
Tabela 16. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (Å ²) para 6	66
Tabela 17. Comparação das ressonâncias de RMN de ¹ H e ¹³ C{ ¹ H} dos agentes complexantes K[HB(btz) ₃] e K[HB(dtuH) ₃].....	67
Tabela 18. Comparação das ressonâncias de RMN de ¹¹ B dos escorpionatos e dos respectivos complexos.....	69

Tabela 19. Bandas de IV dos agentes complexantes escorpionatos sintetizados.....	69
Tabela 20. Bandas de IV dos compostos 6 e 7	70
Tabela 21. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo de rênio com a 2,4-dimetilpirimidina.....	73
Tabela 22. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo . Desvios Padrão entre parênteses.....	73

RESUMO

Neste trabalho está retratado a síntese e a caracterização de complexos de rênio(I) com ligantes escorpionatos derivados de tiobases e bases de Schiff derivadas da condensação de beta-aminoácidos (β -alanina, ácido 2-minobutírico e β -fenilalanina) com três aldeídos (2-hidróxi-1-salicilaldeído, 2-hidróxi-1-naftaldeído e 2-hidróxi-1-piperonal). Foram sintetizadas sete bases de Schiff (três inéditas) e dois ligantes escorpionatos (inéditos), dos quais quatro foram mais eficazes na complexação do fragmento $fac\text{-}\{Re(CO)_3\}^+$. Os complexos foram obtidos na proporção 1:1 (metal: ligante) e as estruturas cristalinas e moleculares dos complexos $[fac\text{-}\{Re(bala2hnH)(CO)_3\}_2]$, $(H_3O)[Re(fac\text{-}bphala2hn)(CO)_3]\cdot CHCl_3\cdot H_2O$, $K[fac\text{-}Re(bphala2hn)(CO)_3]\cdot \frac{1}{3}CHCl_3\cdot 2H_2O$ e $fac\text{-}[Re\{\kappa^3\text{-}HB(btz)_3\}(CO)_3]$ foram determinadas por difração de raios X em monocristal que revelou que o íon Re^I está hexacoordenado conferindo aos complexos geometria octaédrica distorcida. Os complexos obtidos foram caracterizados ainda por análise do ponto de fusão (P.F.), análise elementar (C, H, N), termogravimetria, espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H , ^{13}C e ^{11}B . Devido a baixa solubilidade e da reatividade dos ligantes escorpionatos, as análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{11}B foram fundamentais na determinação da formação dos ligantes escorpionatos bem como dos complexos de rênio(I) com esses ligantes.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of complexes of rhenium (I) with derivatives of escorpionate tiobases ligands. It also shows the synthesis and characterization of Schiff bases derived from the condensation of beta-amino acids (β -alanine, 2- β -phenylalanine and minobutírico acid) with three aldehydes (2-hydroxy-1-salicylaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-hydroxy-1-piperonal). Seven Schiff bases (three new) and two “escorpionatos” binders (unpublished) were synthesized, four of which were more effective in complexing the fragment $fac\text{-}\{Re(CO)_3\}^+$. The complexes were obtained in the ratio 1:1 (metal: ligand). The crystal and molecular structures of the complexes $[fac\text{-}\{Re(bala2hnH)(CO)_3\}_2]$, $(H_3O)[Re(fac\text{-}bphala2hn)(CO)_3]\cdot CHCl_3\cdot H_2O$, $K[fac\text{-}Re(bphala2hn)(CO)_3]\cdot \frac{1}{3}CHCl_3\cdot 2H_2O$ e $fac\text{-}[Re\{\kappa^3\text{-}HB(btz)_3\}(CO)_3]$ were determined by X-ray diffraction crystallography. Analyses revealed that the ion Re^I is hexacoordinate resulting in distorted octahedral complexes. The complexes were further characterized by analysis of melting point (mp); elemental analysis (C, H, N); thermogravimetry; infrared absorption spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance of 1H , ^{13}C and ^{11}B . As “escorpionatos” ligands had low solubility and reactivity, analysis of nuclear magnetic resonance spectroscopy of ^{11}B was essential in determining the escorpionates ligands and complexes of rhenium (I) with these binders.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Bases de Schiff.....	1
1.1.1. Complexos com bases de Schiff.....	4
1.2. Agentes complexantes escorpionatos.....	4
1.2.1. Escorpionatos macios.....	6
1.3. A química do Tecnécio e Rênio.....	8
1.3.1. Complexos tricarbonilrênio(I).....	10
1.3.1.1. Complexos neutros contendo o fragmento $fac\{-Re(CO)_3\}^+$	11
1.3.1.2. Complexos catiônicos contendo o fragmento $fac\{-Re(CO)_3\}^+$	14
1.3.1.3. Complexos aniônicos contendo o fragmento $fac\{-Re(CO)_3\}^+$	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral.....	16
2.1.1. Objetivos específicos.....	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1. Solventes e reagentes.....	18
3.1.1. Solventes.....	18
3.1.2. Reagentes.....	18
3.2. Instrumentação e técnicas experimentais.....	18
3.2.1. Pontos de fusão (P.F.).....	18
3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (I.V.).....	18
3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	19
3.1.4. Difração de raios x em monocristais.....	19
3.1.5. Análise elementar (C, H, N).....	19
3.1.6. Análise termogravimétrica.....	20
3.2. Metodologias de síntese e dados de análises.....	20
3.2.1. Síntese das bases de Schiff.....	20

3.2.1.1. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bala2hnH ₂).....	20
3.2.1.2. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bphala2hnH ₂).....	21
3.2.1.3. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -aminobutírico com o 2-hidroxinaftaldeído (baba2hnH ₂).....	21
3.2.1.4. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromosalicilaldeído (balabrsalH ₂).....	22
3.2.1.5. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 5-bromosalicilaldeído (bphalabrsalH ₂).....	22
3.2.1.6. Síntese da base de Schiff derivada da condensação do ácido β -aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído (bababrsalH ₂).....	23
3.2.1.7. Síntese da base de Schiff derivada da condensação do ácido β -alanina com o 2-hidroxipiperonal (balapipH ₂).....	23
3.2.2. Síntese de complexos de rênio(I) com as bases de Schiff.....	24
3.2.2.1. Síntese do complexo $[\{\text{Re}(\text{bala2hnh})(\text{CO})_3\}_2]$ (1).....	24
3.2.2.2. Síntese do complexo $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{chcl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).....	24
3.2.2.3. Síntese do complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \frac{1}{3}\text{chcl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).....	25
3.2.2.4. Síntese do complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{bphalabrsal})(\text{CO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).....	26
3.2.2.5. Síntese do complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{balabrsal})(\text{CO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).....	26
3.2.3. Agentes complexantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol (escorpionatos macios).....	27
Reação em Solvente Aprótico.....	27
3.2.3.1. Síntese do agente complexante $[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$	27
3.2.3.2. Síntese do agente complexante $\text{K}[\{\text{HB}(\text{dtuh})_3\}]$	27
3.2.3.3. Tentativa de síntese do agente complexante $\text{K}[\{\text{HB}(\text{dmpymt})_3\}]$	28
3.2.3.4. Tentativa de síntese do complexante $\text{K}[\{\text{HB}(\text{dhpt})_3\}]$	28
3.2.3.5. Tentativa de síntese do agente complexante $\text{K}[\{\text{HB}(\text{dhpdt})_3\}]$	29
3.2.3.6. Reação em condições de Fusão: $\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$	29
3.2.4. Síntese do complexo de Rênio com os Escorpionatos.....	30
3.2.4.1. Síntese do <i>fac</i> - $[\text{Re}\{\kappa^3\text{-HB}(\text{btz})_3\}(\text{CO})_3]$ (6)	30
3.2.4.2. Síntese do <i>fac</i> - $[\text{Re}\{\kappa^3\text{-HB}(\text{dtuh})_3\}(\text{CO})_3]$ (7)	30

3.2.5.	Síntese	do	Precursor	[Rebr(CO) ₅]31
3.2.5.1.	Síntese	do	precursor	[N(CH ₃ CH ₂) ₄] ₂ [Rebr ₃ (CO) ₃]31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....				32
4.1.	Síntese das Bases de Schiff.....				32
4.2.	Síntese dos complexos de rênio(I) com as Bases de Schiff				36
4.2.1.	Difração de Raios X em Monocristal dos complexos de rênio com as bases de Schiff.....				39
4.2.1.1.	Estrutura molecular do composto 1				39
4.2.1.2	Estrutura molecular dos Compostos 2 e 3				44
4.2.2	Espectroscopia de RMN das Bases de Schiff e dos complexos de Rênio com os respectivos agentes complexantes.....				52
4.2.3.	Espectroscopia de absorção na região IV das bases de Schiff.....				55
4.2.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região IV dos Complexos de Rênio com as das bases de Schiff.....				56
4.2.4	Análise termogravimétrica dos complexos de Rênio(I) com as bases de Schiff.....				59
4.3.	Síntese dos agentes complexantes escorpionatos.....				61
4.4.	Síntese dos complexos de rênio(I) com os agentes complexantes escorpionatos.....				62
4.4.	Difração de Raios X em Monocristal do complexo de rênio com o ligante escorpionato K[HB(btz) ₃]				63
4.4.1.	Estrutura Molecular do Composto 6				63
4.4.2.	Espectroscopia de RMN dos agentes complexantes Escorpionatos.....				67
4.4.2.1.	Espectroscopia de RMN dos complexos de Rênio com os ligantes Escorpionatos.....				68
4.4.3.	Espectroscopia de Absorção na Região do IV dos Escorpionatos.....				69
4.4.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região IV dos complexos rênio(I) com os Escorpionatos.....				70
4.5.	Reações multicomponentes como metodologia para a síntese dos complexos de rênio com ligantes escorpionatos.....				71
5.	CONCLUSÕES.....				75

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....77

“Você não sabe o quanto eu caminhei, pra chegar até aqui. Percorri milhões de milhas antes de dormir. Eu não cochilei” (A estrada- Cidade Negra)

1. INTRODUÇÃO

O campo de aplicações dos compostos de coordenação é muito vasto. Um deles é área da medicina nuclear vários complexos de metais de transição, por causa de suas propriedades luminescentes¹, são utilizados para a detecção de células malignas.²

O desenvolvimento de complexos de metais de transição, com ligantes de natureza orgânica, como componente de dispositivos emissores de luz fosforescentes orgânicos (OLEDs) é uma importante e atual área de interesse. Tais dispositivos são potencialmente úteis para a produção de monitores de televisores de tela plana dentre outros dispositivos eletrônicos.³

Os complexos de platina(II), rutênio(II) e de irídio(III) têm sido amplamente investigados como materiais eletrofosforescentes para OLEDs.⁴ Entretanto, relatos recentes têm-se centrado em complexos neutros de rênio(I).⁵ Além disso, alguns complexos organometálicos de rênio(I) foram incorporados em tais dispositivos com sucesso. Tais complexos são termicamente estáveis, exibem altos rendimentos quânticos a temperatura ambiente e o tempo de vida dos estados excitados são curtos⁶.

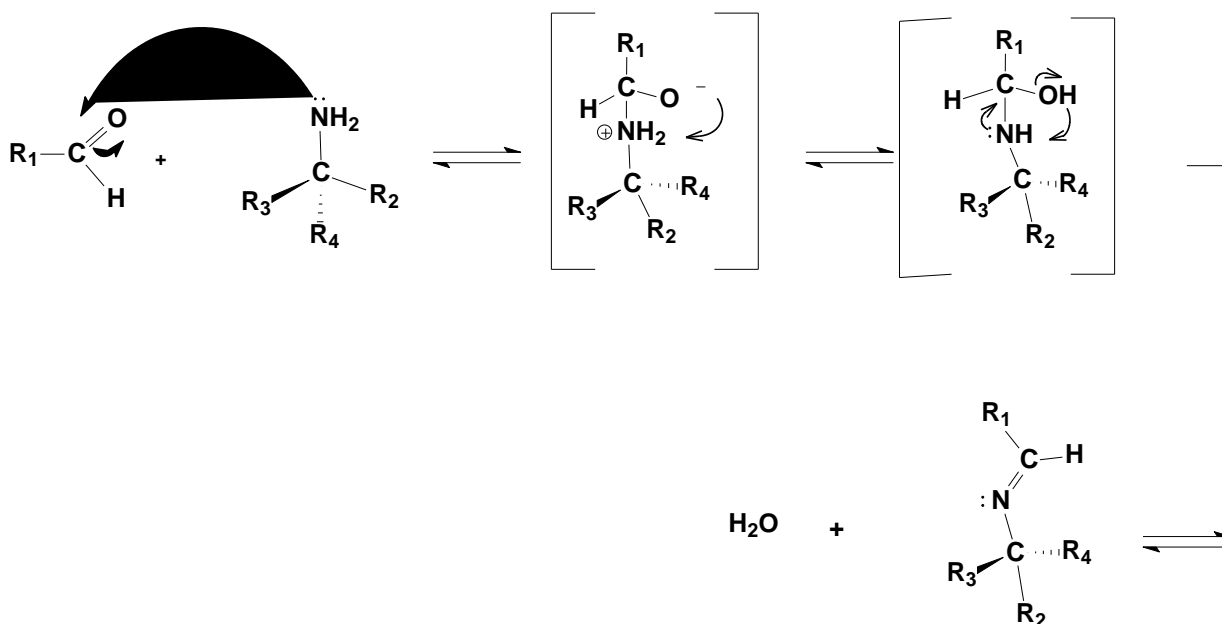
A química de coordenação do rênio é bastante explorada em composto onde este metal está no estado de oxidação V, onde se encontra o maior número de estruturas caracterizadas. Tornam-se desafiadores, portanto, a síntese, caracterização e elucidação das estruturas de complexos com o fragmento *fac*-{Re(CO)₃}⁺ com ligantes de natureza biológica, como por exemplo, aminoácidos, peptídeos, dentre outros.⁷

O pesquisador da área de química de coordenação tem buscado, nas últimas décadas, estudar classes de agentes complexantes que sejam versáteis, fáceis de serem sintetizados e que tenham capacidade de estabilizar metais em diversos estados de oxidação. Dentro desse contexto, as bases de Schiff estão se tornando uma classe de agentes complexantes muito usada dentro dessa área.⁸

1.1. Bases de Schiff

A primeira base de Schiff ou imina sintetizada foi relatada em 1864 por Hugo Schiff. Desde então, vários métodos para a síntese desses compostos vem sendo descritos em artigos científicos.² Em geral, as bases de Schiff podem ser sintetizadas a partir da condensação de um aldeído ou cetona com uma amina primária, onde o grupo carbonila

(C=O) é substituído por um grupo imina ou azometino,
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}, \text{ (Esquema 1).}^9$$



Esquema 1. Representação geral da síntese de uma base de Schiff.

O grande interesse por iminas se dá, principalmente, pelas propriedades biológicas, apresentando potencial para serem usadas como modelos de macromoléculas e por serem compostos que vêm apresentando grande potencial bactericida, antivirais, fungicidas e anticancerígenos.^{1,10}

Essa classe de agente complexante pode coordenar-se a íons metálicos pelo nitrogênio imínico¹¹ e são considerados “privilegiados”, pois são bastante reativos e de fácil síntese.¹² Os pontos de coordenação numa base de Schiff favorecem a formação de anéis de cinco ou seis membros fazendo com que os complexos sejam estáveis e, no geral, intensamente coloridos.¹³

Pesquisadores têm demonstrado que algumas bases de Schiff apresentaram ação antibiótica, sendo ativas contra organismos de cadeia ampla, como *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* e *Escherichia coli*.¹⁴ Estudos apontam a utilização de bases de Schiff derivadas de β-alanina no tratamento de diabetes mellitus tipo I.¹⁵ Além disso, as Bases de Schiff têm apresentado significativa atividade contra o fungo filamentoso *Epidermophyton floccosum*, antimicrobiana¹⁶, citotóxica e antitumoral.⁴

Em termos de estereoquímica, estudos demonstraram, por meio de experimentos, a relação entre a natureza dos substituintes no anel ligado ao carbono imínico das moléculas e os valores de densidade eletrônica, propondo que as bases de Schiff, com substituintes doadores no anel, são mais reativas do que as com átomos retiradores de elétrons.⁴

Acerca da estabilidade das bases de Schiff, estas estão sujeitas a várias reações químicas, como a hidrólise ácida ou básica, reações de transaminação,^{17,18} deaminação,

descarboxilação, ciclização, dentre outras. Os principais fatores relatados que podem culminar na quebra de uma base de Schiff são a variação de pH e o aumento da temperatura.¹⁹

As bases de Schiff podem ser sintetizadas a partir de aminoácidos, como por exemplo, a β -alanina (Figura 1), um aminoácido não essencial que possui um grupo amina ligado ao carbono beta em relação ao grupo carboxila.²⁰

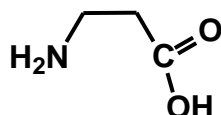


Figura 1. Representação da estrutura da β -alanina.

A síntese de iminas derivadas de aminoácidos requer condições específicas, devido, dentre outros fatores, ao chamado equilíbrio zwitteriônico (Figura 2), que nada mais é do que uma reação ácido-base intramolecular que confere à molécula a forma de um íon dipolar.²¹

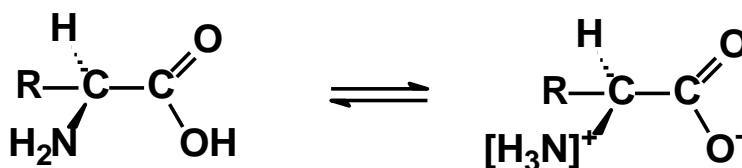


Figura 2. Equilíbrio zwitteriônico de um alfa-aminoácido.

Os aminoácidos geralmente coordenam-se de forma bidentada ao íon metálico por meio do nitrogênio do grupo amina e do átomo de oxigênio da carboxila formando um anel de cinco membros do tipo — C— N— M— O— C—. Tanto a β -alanina quanto seus derivados são peças fundamentais na produção de medicamentos. Eles podem atuar como análogos de adenosina, inibidores das proteínas quinase e diacilglicerol aciltransferase I (DGAT1), dentre outras propriedades biológicas.^{5,22}

As bases de Schiff derivadas de aminoácidos bem como os complexos de metais de transição obtidos pela complexação com essas bases têm recebido muita atenção por parte dos pesquisadores devido às propriedades fungicida, bactericida, antiviral e antitubercular.²³

1.1.1. Complexos com bases de Schiff

Compostos de coordenação contendo bases de Schiff de aminoácidos têm recebido considerável atenção, tendo em vista a sua importância em muitos campos da química bioinorgânica. Bases de Schiff de aminoácidos são intermediários-chave em muitas reações metabólicas de aminoácidos catalisadas por enzimas.²⁴

Compostos de coordenação de Cu^{II} e bases de Schiff vêm sendo estudados desde 1950, quando serviram de modelos análogos não-enzimáticos para a elucidação das atividades da piridoxina (vitamina B6), sendo esse um grupamento metabolicamente ativo, que pode ser modificado nos grupos álcool, aldeído e amina ligados a um anel piridínico.²⁵ Esses estudos foram realizados, principalmente, pelo fato desses compostos apresentarem potencial como modelos análogos aos intermediários-chave em muitas reações metabólicas de aminoácidos como: transaminação, descarboxilação, α e β -eliminação, racemização e etc.²⁶

Complexos de Ni^{II} , Co^{II} , Co^{III} com a base de Schiff derivada do 2-piridinacarboxialdeído apresentaram propriedades fotoluminescentes e, além disso, foram detectados em suas estruturas a formação de arranjos supramoleculares.²⁷

Chohan e colaboradores (2006)⁷ relataram a síntese, caracterização e atividade bactericida e fungicida de complexos de Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} com bases de Schiff derivadas da condensação do salicilaldeído com cinco aminoácidos (cisteína, metionina, glicina, alanina e fenilalanina).

A estabilidade das bases de Schiff depende diretamente do pH do meio, solvente, temperatura e da natureza do aminoácido, e do hidroxialdeído utilizado nas reações.²⁸ Alguns metais, quando complexados com bases de Schiff derivadas de aminoácidos, podem catalisar algumas reações características desses, tais como: deaminação, transaminação ou eliminação.¹⁹

1.2. Agentes complexantes escorpionatos

Em 1966, os poli(pirazolil)boratos foram relatados por Trofimenko. Esta nova classe de compostos, apelidados de escorpionatos, possuem estrutura geral $[\text{RR}'\text{B}(\text{pz}_x)_2]$, onde R e R' podem ser grupos orgânicos ou hidretos, e apresentam grande versatilidade devido à variação do número de grupos pirazolil e outros substituintes em torno do átomo de boro.^{29,30,31,32,33}

O termo escorpionato se deve à analogia entre o modo de coordenação dos ligantes com o íon ou átomo central e o ataque do escorpião à sua presa, conforme ilustrado na Figura 3. Inicialmente este termo era usado para descrever a alternância entre os modos de coordenação dos ligantes bidentados e tridentados.³⁴

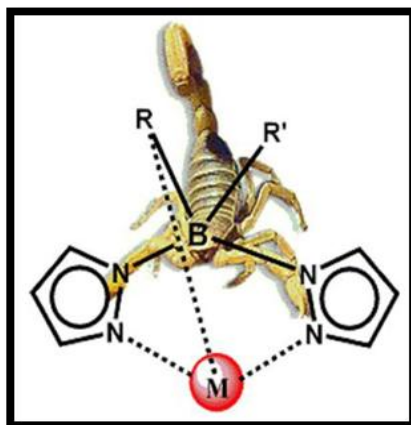


Figura 3. Representação das ligações dos complexos contendo ligantes do tipo escorpionato com analogia ao ataque do escorpião.²⁷

Geralmente, os escorpionatos são utilizados na complexação de metais de transição formando unidades monoméricas que podem ser moldadas de modo que, apenas o número de substituintes em torno do átomo de boro são modificados, conforme ilustrado na Figura 4.^{18,19}

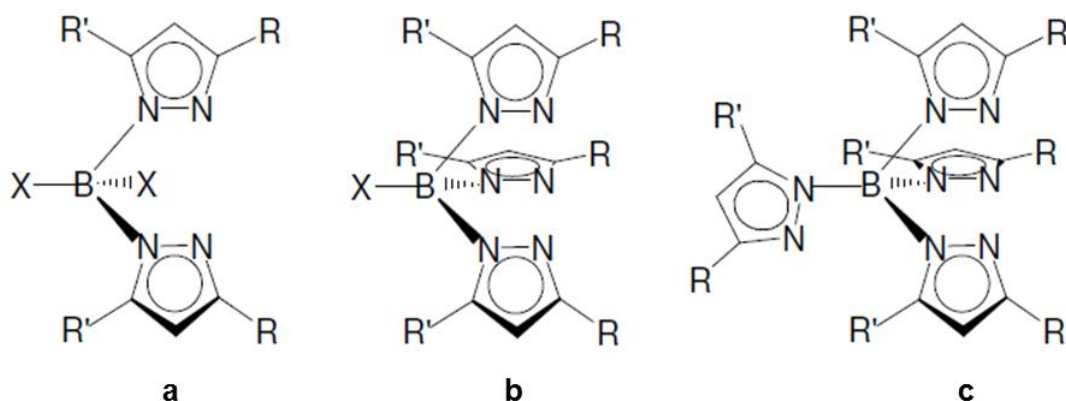


Figura 4. Representação dos escorpionatos (a) bis-, (b) tris- e (c) tetraquis(pirazolil)borato.¹⁸

Estes agentes complexantes também podem ser utilizados em análises quantitativas,^{35,36} pois apresentam grande seletividade ao coordenarem-se com íons metálicos.³⁷ Porém, sua maior aplicação é no ramo da bioinorgânica,^{38,39,40} onde

compostos com potencial para formar quelatos, contendo principalmente átomos de N, costumam apresentar interessantes propriedades biológicas.^{41,42, 43}

Devido à importância de complexos contendo ligantes escorpionatos empregados em catálise, ciências dos materiais e biomiméticos, o estudo dessa classe de compostos foi bastante ampliado e inspirou a síntese de novos escorpionatos, substituindo-se os anéis pirazólicos bem como o átomo de boro. Dentro dessa linha, foram sintetizados os derivados do mercaptoimidazolil, selenoimidazolil e fosfinos. A substituição do átomo de boro por deriva carbono ou silício levou ao aparecimento dos derivados polipirazolilmetanos e polipirazolisilano.⁴⁴

1.2.1. Escorpionatos macios

Além dos polipirazolilboratos introduzidos por Trofimenko,⁴⁵ vários análogos desses compostos foram sintetizados ao longo do tempo, dentre eles os derivados contendo os grupos azolil (tri e tetra substituídos),⁴⁶ indazolil,⁴⁷ e polimercaptotiazolilboratos.⁴⁸ Esses complexos com metais de transição apresentaram propriedades biológicas muito interessantes, como a capacidade de transportar metais com propriedades radiofarmacêuticas no organismo.⁴⁹

Dos escorpionatos contendo átomos macios, os mais conhecidos são os derivados do ânion do mercaptoimidazolil,⁵⁰ que podem ser obtidos por meio da reação de sal borohidretos (Li, Na ou K) com o mercaptoimidazol.

Os escorpionatos mono, bis e tris-substituídos (Figura 5) foram obtidos por meio de reações específicas, controlando-se a estequiometria da reação e temperatura. Segundo dados da literatura, quanto maior a temperatura em que o sistema é submetido maior será a substituição dos hidretos.⁵¹

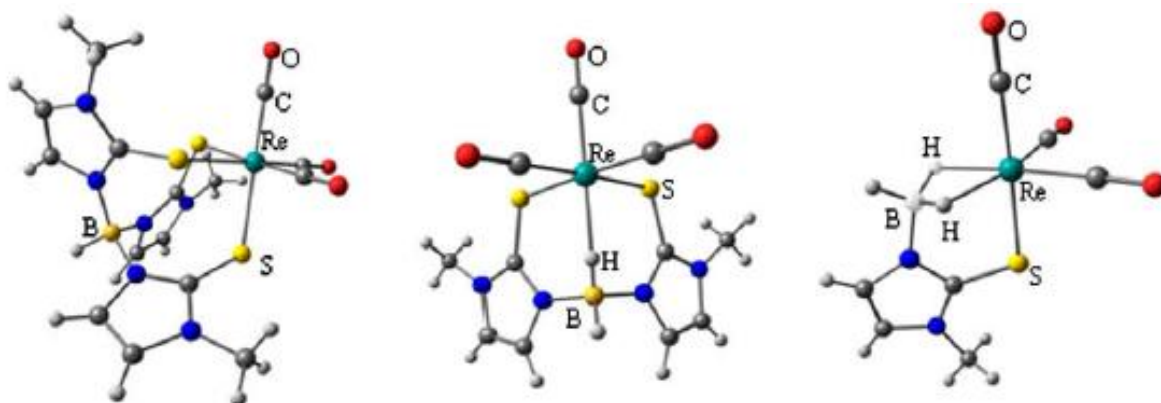


Figura 5. Estruturas moleculares dos complexos de Re^{I} com os ligantes mono, bis e tris(mercaptoimidazolil)borato.⁴⁴

Escorpionatos contendo enxofre como átomo doador passaram a fazer parte da química de coordenação de íons de metais em baixo estado de oxidação. Parkin e colaboradores⁵² sintetizaram um escorpionato S₂-doador reagindo o LiBH₄ com dois equivalentes do 2-mercapto-1-R-imidazol em condições brandas (tolueno como solvente e 50 °C). Posteriormente o bis(mercaptoimidazolil)dihidrobórato de lítio foi utilizado na complexação do átomos de Zn^{II} gerando o complexo tetraédrico mostrado na Figura 6.

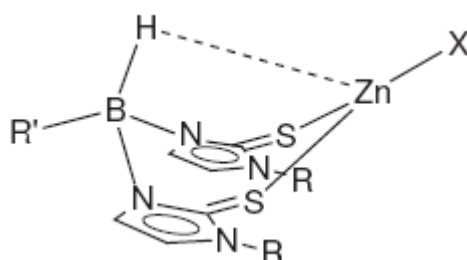
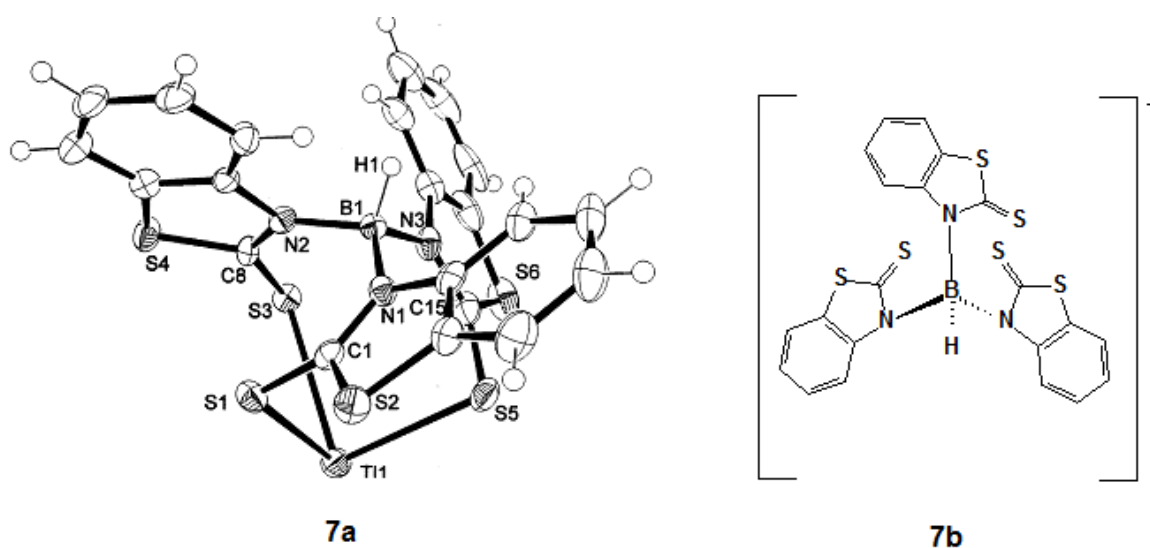


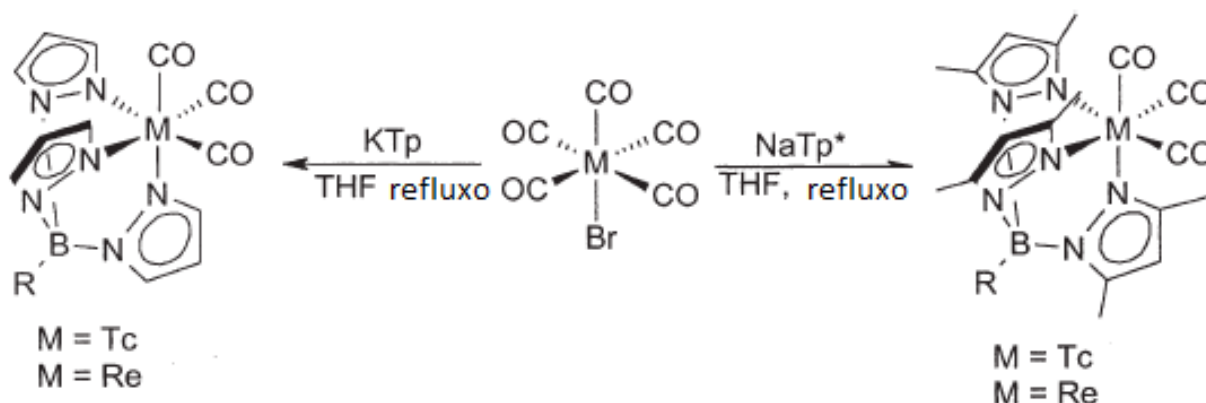
Figura 6. Complexo de Zn^{II} com o ligante bis(mercaptoimidazolil)dihidrobórato.⁴⁵

No trabalho que descreve a síntese de um complexo de tálio(I) (Figura 7a) com o escorpionato hidro-tris(mercaptobenzotiazolil)borato (Figura 7b), realizado por Ojo e colaboradores,⁵³ vários aspectos importantes acerca da metodologia de síntese dos escorpionatos foram destacados. Dentre eles, a interferência da variação da temperatura reacional nas formas tautoméricas tiol-tiona, o uso de solventes isentos de água, reações fundidas como metodologia de síntese (eficaz na síntese de um escorpionato “macio”) e a reatividade dos sais de boro (NaBH₄ menos reativo e mais seletivo que o correspondente sal de potássio).



Figuras 7a. Representação ORTEP do complexo de tálio com o ânion escorpionato (7b) hidrotris(mercaptobenzotiazolil)borato.⁴⁶

Vários grupos têm estudado a química de coordenação do fragmento *fac*-[M(CO)₃Tp] onde *M* é o Tc ou Re e Tp é o tris(pirazolil)borato. As reações de síntese desses complexos seguem metodologias relativamente simples, tendo como materiais o sal de potássio do respectivo escorpionato e um complexo de fórmula [MBr(CO)₅], conforme mostrado no Esquema 2.⁵⁴



Esquema 2. Reação de síntese do complexo tris(pirazolil)tricarbonilborato.

1.3. A química do tecnécio e rênio

Dois núclídeos do tecnécio têm feito com que a química desse elemento seja bem explorada: o ⁹⁹Tc e o isômero nuclear metaestável ^{99m}Tc. Desses dois, o que apresenta maior estabilidade é o ⁹⁹Tc, que possui um tempo de meia-vida de 2,12x10² anos, sendo um emissor de partículas β. A baixa emissão dessas partículas pelo ⁹⁹Tc (E_{max} = 0,3 MeV) permite que pequenas quantidades dos seus compostos sejam trabalhados em recipientes de vidro normais. Diferentemente do ^{99m}Tc, que é um emissor de partículas gama, não sendo adequado o seu manuseio em recipientes comuns.⁵⁵

Compostos do radionuclídeo ^{99m}Tc são hoje os mais utilizados na medicina nuclear por serem emissores de partículas gama com energia suficientemente baixa (140 KeV) para evitar a sobrecarga e danos ao paciente. Porém, possuem energia relativamente alta para penetrar nos tecidos e órgãos e emergir dos mesmos, permitindo assim a sua detecção e visualização. Além do quê, o tempo de meia-vida (t_{1/2} = 6 h) desse nuclídeo está dentro de uma faixa considerada ideal para diagnósticos médicos.⁵⁶

Complexos de ^{99m}Tc têm sido utilizados na obtenção de imagens de vários órgãos humanos e, conseqüentemente, na detecção de doenças nos mesmos. A química

radiofarmacêutica do tecnécio é bastante ampla e atualmente já são produzidos vários medicamentos (Figura 8) sem contar os que ainda estão em fase teste.⁵⁷

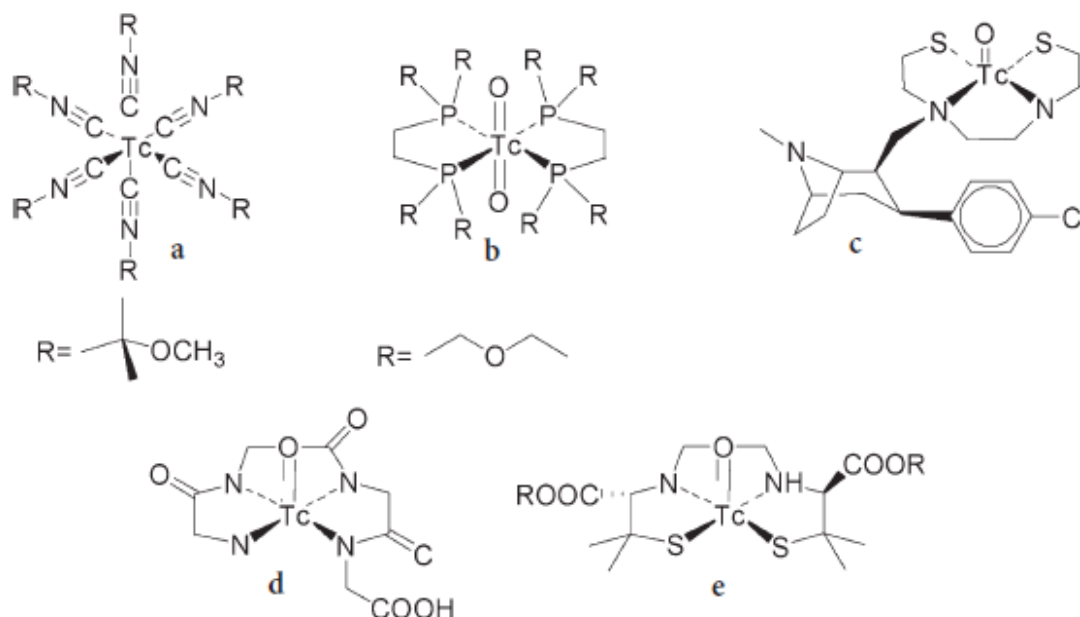


Figura 8. Representações das estruturas moleculares de alguns radiofármacos a base de ^{99m}Tc . a: cardiolite (detecção de doenças coronárias), b: Myoview (detecção de lesões no coração), c: TRODAT-1 (obtenção de imagem de transportadores dopaminérgicos) d: Tc-MAG3 Technescan (detecção de doenças nos rins) e: Tc-ECD Neurolite (detecção de doenças nos vasos cerebrais).

Outras vantagens do uso de compostos contendo o ^{99m}Tc é o custo e a sua disponibilidade. Em comparação com outros radionuclídeos, esses compostos são relativamente mais baratos e podem ser produzidos “facilmente” fazendo uso de um gerador de ^{99}Mo . O inconveniente do uso dos compostos desse elemento surge da natureza artificial do tecnécio e a dificuldade de se combinar com um metal de transição que faça parte de biomoléculas.⁵⁸

O rênio, bem como seus compostos, apresenta características similares às do tecnécio (complexos de Re e Tc, com o mesmo ligante, geralmente apresentam o mesmo número de coordenação e geometria). Além disso, os estudos dos compostos do ^{99m}Tc podem ser favorecidos pela preparação e caracterização de complexos radioativos análogos de rênio com potencial aplicação radioterápica.^{22,59}

Terapias que usam radionuclídeos são técnicas atrativas do ponto de vista médico devido à capacidade que esses têm de destruir as células “enfermas” mantendo intactos os tecidos saudáveis e sensíveis, como o fígado, a medula óssea e os rins. As tendências modernas da química radiofarmacêutica concentram-se na marcação de moléculas

biologicamente ativas tais como peptídeos, esteróides, aminoácidos ou outras espécies com receptor específico capazes de conduzir o radioisótopo a regiões específicas do organismo.²⁵

Os isótopos radioativos do rênio de interesse na medicina nuclear são o ^{186}Re ($t_{1/2} = 90$ h e $E_{\text{max}} = 1,07$ MeV) e ^{188}Re ($t_{1/2} = 17$ h e $E_{\text{max}} = 2,1$ MeV). Ambos apresentam decaimento radioativo com emissão de partículas β , ideal para aplicações radioterápicas. A principal aplicação de radiofármacos β -emissores na medicina nuclear é na esterilização de células tumorais aplicando-se doses de radiação contínua e homogênea.

O poder de penetração da radiação β é proporcional à sua energia máxima. Sendo assim, o ^{186}Re , com poder de penetração de 5 mm, é utilizado para esterilizar células de pequenos tumores. Enquanto que o ^{188}Re , com poder de penetração de 11 mm, é aplicado em grandes tumores.²⁵ Além disso, o tempo de meia-vida relativamente curto desses dois isótopos proporciona uma aplicação terapêutica sem grandes danos ao organismo dos pacientes.^{25,27}

1.3.1. Complexos tricarbonilrênio(I)

Dentre os complexos contendo ligantes receptores π , os que contêm carbonilas são os mais estudados. O sistema $[\text{M}_x(\text{CO})_y]$ pode ser homo (com apenas um centro metálico) ou heteronuclear (mais de um centro metálico) e podem apresentar além das ligações $\text{M} - \text{CO}$, ligações do tipo $\text{M} - \text{M}$ e ligações $\text{M} - \text{CO} - \text{M}$ onde a carbonila está em ponte (dupla ou tripla) como representado na Figura 9.

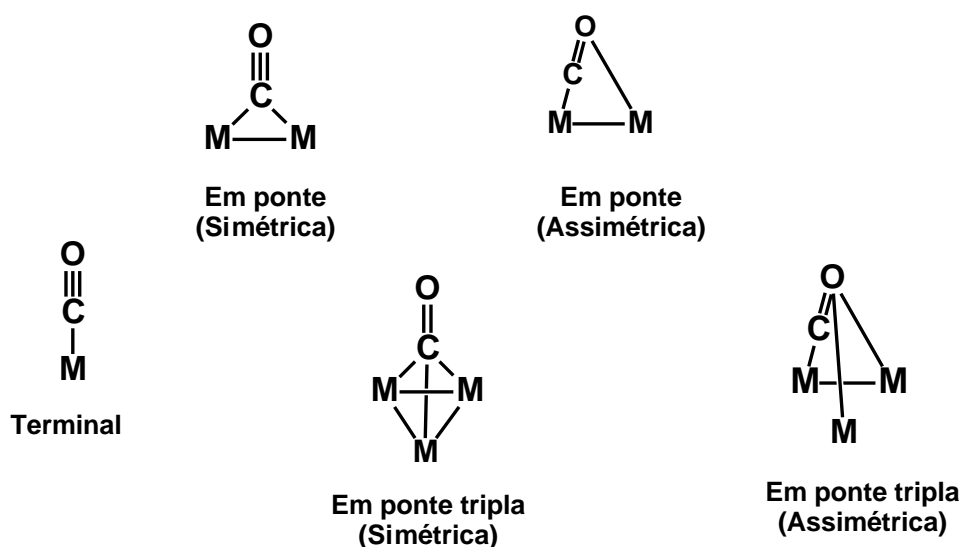
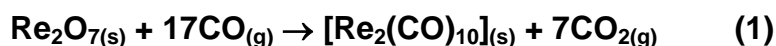


Figura 9. Modos de coordenação do ligante carbonil.

O método mais comum para a preparação de carbonilas metálicas é a redução de sais ou óxidos de metais de transição na presença de CO às temperaturas e pressões altas. Na Equação 1 está representada a reação de formação de uma carbonila de rênio:

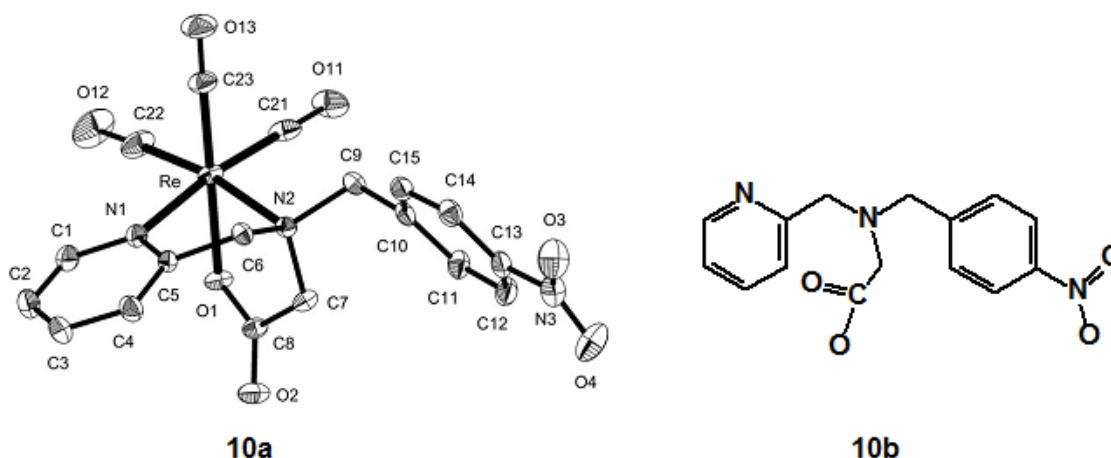


O monóxido de carbono é um agente complexante eficiente na estabilização em metais de baixos estados de oxidação, sendo encontrados compostos de coordenação, nos quais o centro metálico, com esse tipo de ligante, apresenta número de oxidação igual a zero ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) e até negativos, como por exemplo no complexo $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$.⁶⁰

A síntese e a caracterização de complexos neutros, catiônicos e aniônicos (sendo esses últimos mais raros) de Tc^I ou Re^I , contendo o fragmento $\{\text{M}(\text{CO})_3\}^+$, têm sido bastante relatadas em artigos científicos da área e têm ganhado destaque devido à grande estabilidade em meio aquoso e por apresentarem propriedades adequadas para o transporte desses metais no organismo, constituindo, assim, uma nova classe de fármacos.⁶¹

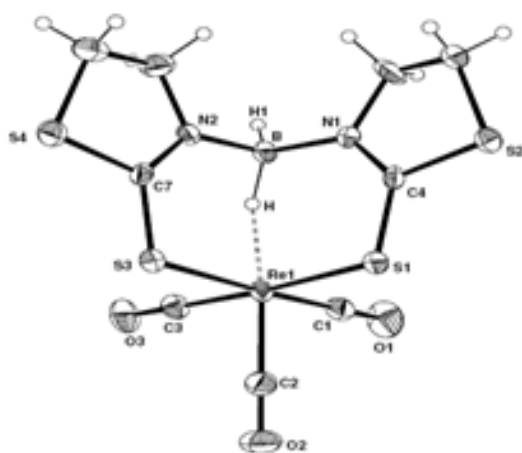
1.3.1.1 Complexos neutros contendo o fragmento $\text{fac}\text{-}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}^+$

O complexo de rênio(I) contendo o ligante 2-[(4-nitrobenzil)(piridin-2-ilmetil)aminoacetato] (Figura 10) foi sintetizado e caracterizado, apresentando um alto potencial no tratamento de tumores em ratos.⁶²

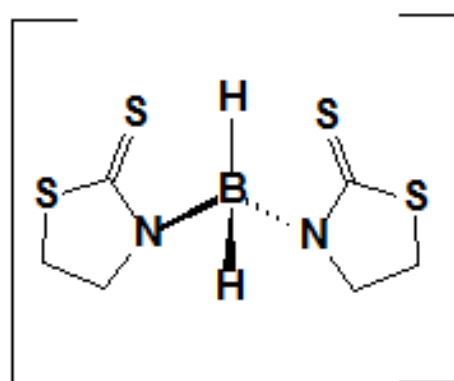


Figuras 10a. Representação ORTEP do complexo $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]$, onde L (**10b**) = íon 2-[(4-nitrobenzil)(piridin-2-ilmetil)aminoacetato].

Complexos de Tc^I e Re^I (Figura 11) contendo o ligante escorpionato bis(2-mercaptoimidazolil)borato, que age como quelato (κ -S, κ -S' e κ -H), foram sintetizados e caracterizados por Maria e colaboradores.⁶³ Os mesmos retrataram em seu trabalho que esses complexos apresentam propriedades bastante interessantes do ponto de vista radiofarmacêutico, afirmando que esses podem ser preparados usando o ^{99m}Tc nas condições exigidas para a síntese de compostos radiofármacos (meio aquoso e na presença de um excesso de ânions coordenantes, como o cloreto).



11a



11b

Figuras 11a. Complexo de Re^I com o ligante escorpionato (**11b**) bis(2-mercaptoimidazolil)dihidrobato.

Fuks e colaboradores,⁶⁴ utilizando a difração de raios X em monocristal, determinaram a forma de coordenação do ligante N-metil-2-piridinacarboxiamida ao fragmento $fac-[ReCl(L)(CO)_3]$, onde este se liga ao centro metálico de forma bidentada por meio dos átomos de oxigênio e nitrogênio (Figura 12).

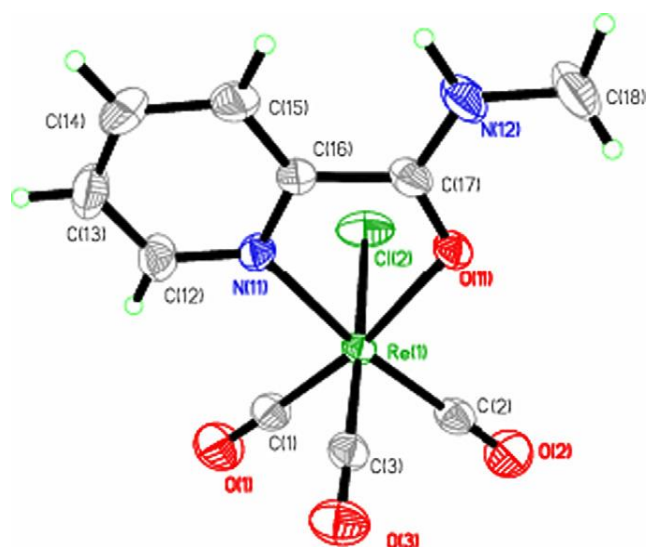


Figura 12. Representação molecular do complexo *fac*-[ReCl(L)(CO)₃], onde L= N-metil-2-piridinacarcboxilamida

Os escorpionatos se dividem em duas categorias, os homoescorpionatos e os heteroescorpionatos. Nos homoescorpionatos, os três grupamentos doadores de elétrons são iguais. Já nos heteroescorpionatos, um desses grupamentos é diferente.⁶⁵

Tendo como reagente de partida o escorpionato hidrotris(mercaptoimidazolil)borato, Garcia e colaboradores,⁶⁶ sintetizaram, caracterizaram e testaram a atividade radiofarmacêutica de quatro complexos (a, b, c e d) de rênio(I) e tecnécio(I), sendo dois desses com ligantes héteroescorpionatos (a e b), representados na Figura adaptada 13.

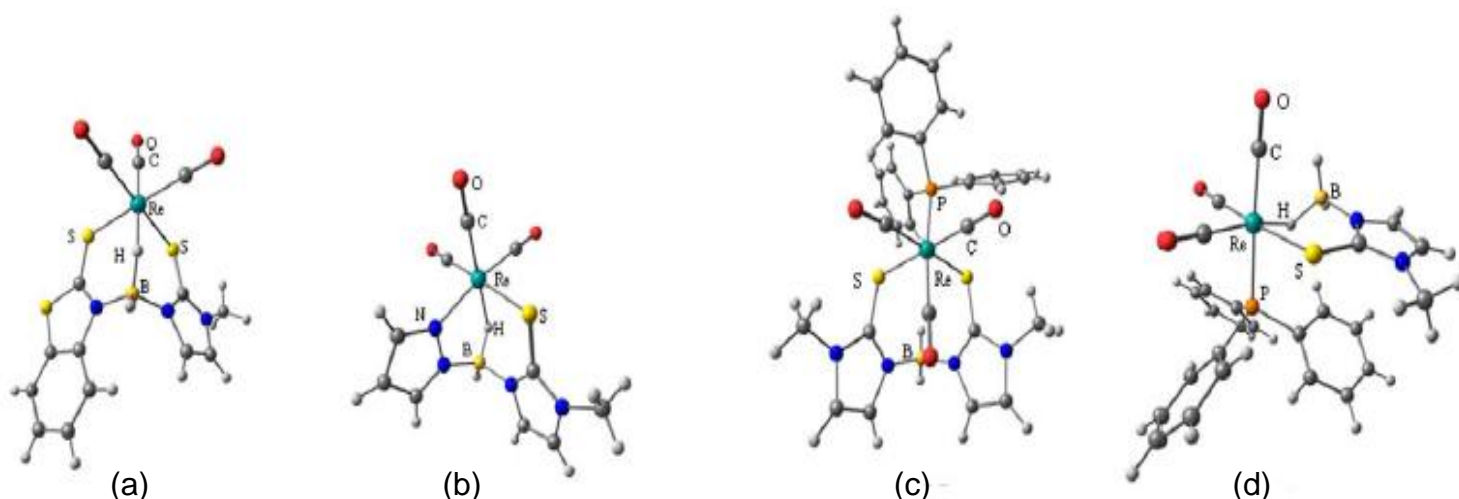
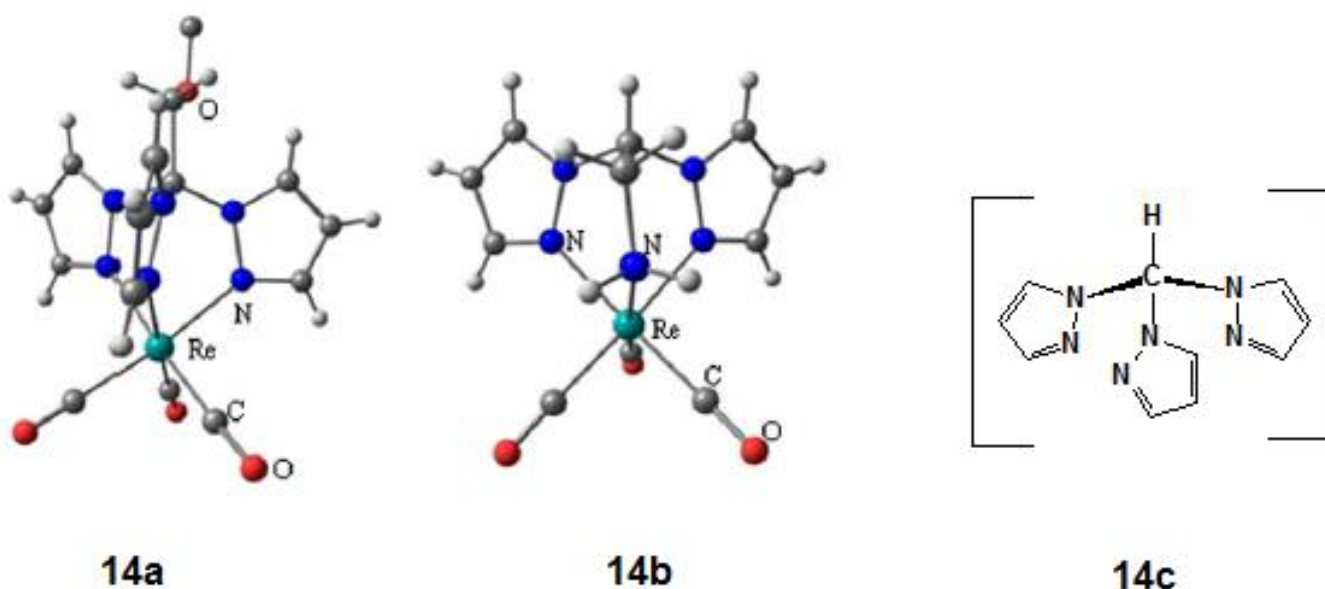


Figura 13. Representação das estruturas moleculares de carbonilas de rênio(I) com ligantes hétero (a e b) e homoescorpionatos (c e d).

1.3.1.2 Complexos catiônicos contendo o fragmento $fac\text{-}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}^+$

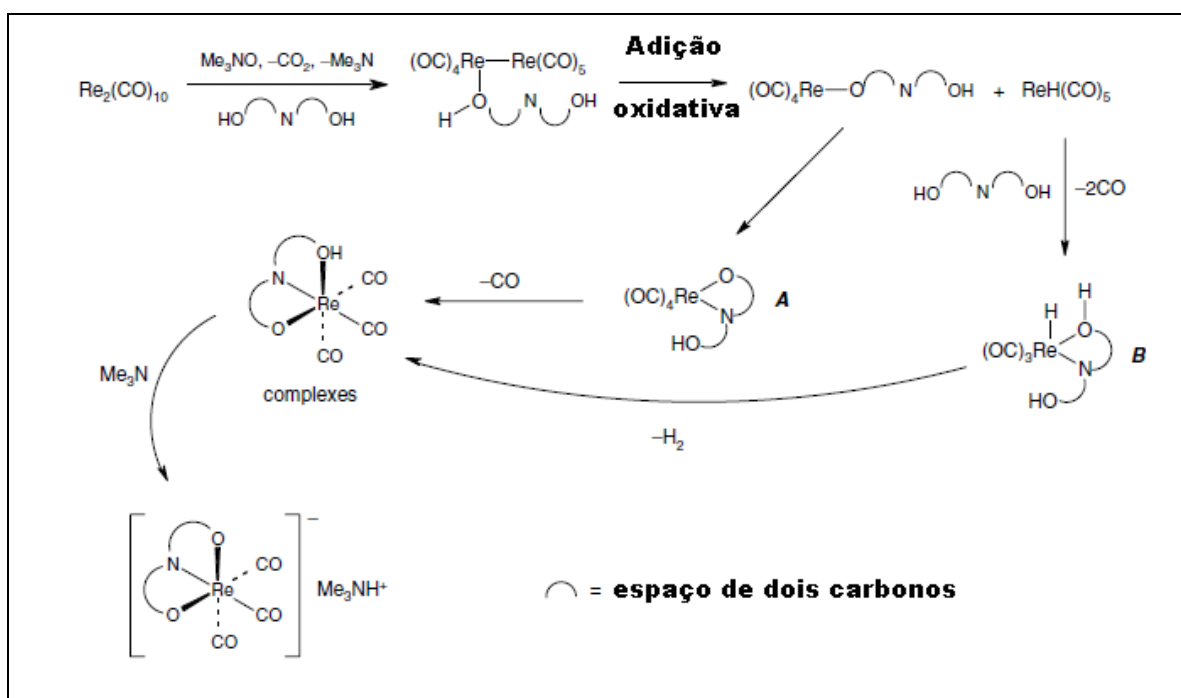
Nesse mesmo trabalho⁵³ foi relatada a síntese e a caracterização de complexos catiônicos de Re^I e Tc^I com escopionatos do tipo polipirazolilmetano (Figura 14) que apresentaram alta solubilidade e estabilidade em água, além de se acumularem principalmente nas células do coração e fígado, comprovado pelo teste de biodistribuição com os correspondentes análogos de Tc^I .



Figuras 14a. Estrutura molecular de $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3]]\text{Br}$, **14b** $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{pz})_2]]\text{Br}$ e o escopionato hidrotripirazolilmetano

1.3.1.3 Complexos aniônicos contendo o fragmento $fac\text{-}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}^+$

Wang e colaboradores,⁶⁷ sintetizaram uma série de complexos contendo o fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}^+$ e ligantes do tipo N e O doadores. Os compostos foram obtidos reagindo decacarbonilrênio(0) com a trimetilamina-N-óxido e os respectivos ligantes. No Esquema 3 pode ser visualizado parte do mecanismo de complexação proposto pelos autores para os ligantes tridentados.



Esquema 3. Mecanismo da síntese complexos tricarbonilrênio(I) a partir do $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$.

Brink e colaboradores,⁶⁸ sintetizaram e caracterizaram por difração de raios X em monocristal o complexo acetilacetona-bromotricarbonilrenato(I) de tetraetilamônio (Figura 15).

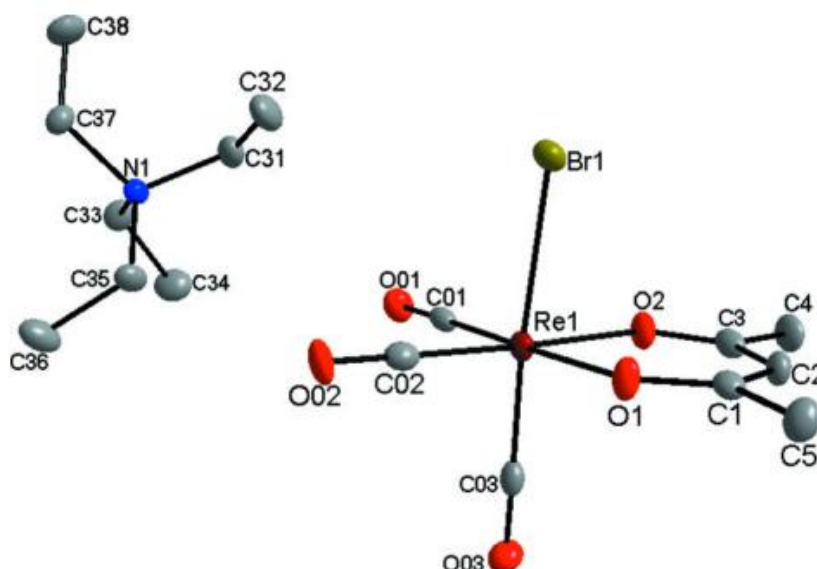


Figura 15. Estrutura molecular do complexo $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})[\text{fac-ReBr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_3]$.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Complexos de Re^{I} e Re^{V} com bases de Schiff têm sido bem relatados e suas metodologias de síntese vêm sendo reportadas há mais de 30 anos. Porém, essas bases são do tipo hidroxí/mercapto-fenilsalicildenoimina, não sendo encontrados complexos desse metal contendo bases de Schiff derivadas de aminoácidos, que são moléculas de grande relevância biológica.⁴⁰

Apesar do grande interesse no estudo da química de coordenação do rênio, ainda se faz necessária a síntese de novos complexos estáveis desse metal (ou fragmentos desses) com ligantes de natureza biológica visando a aplicação seja na área da medicina nuclear ou da alopatia.

Síntese e caracterização, por meio de técnicas espectroscópicas e elementares, de novas carbonílas de rênio(I) com ligantes multidentados contendo átomos duros e macios.

2.1.1. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar, por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidróxi-1-naftaldeído, 5-bromosalicilaldeído, 2-hidróxi-1-piperonal com os aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico;
- Sintetizar e caracterizar, por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e difração de raios X em monocristais (quando possível), complexos de rênio com bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidróxi-1-naftaldeído com os aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico;
- Sintetizar e caracterizar, por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e difração de raios X em monocristais (quando possível), complexos de rênio com bases de Schiff derivadas da condensação do 5-bromosalicilaldeído com os aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico;
- Sintetizar e caracterizar, por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e difração de raios X em monocristais (quando possível), complexos de rênio com bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidróxi-1-naftaldeído com os aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico;

^{13}C e difração de raios X em monocristais (quando possível), complexos de rênio com bases de Schiff derivadas da condensação do 2-hidróxi-1-piperonal com os aminoácidos β -alanina, β -fenilalanina, ácido β -aminobutírico e ácido γ -aminobutírico;

- Sintetizar e caracterizar os agentes complexantes multidentados (escorpionatos) por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{11}B ;
- A Síntese e caracterização dos complexos de rênio(I) com os ligantes escorpionatos por meio de ponto de fusão, microanálises (C, H e N), espectroscopia de absorção no infravermelho(IV), espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{11}B e difração de raios X em monocristais (quando possível).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Solventes e reagentes

3.1.1. Solventes

Os solventes utilizados: metanol, hexano, tolueno, etanol, diclorometano, clorofórmio e dimetilsulfóxido foram adquiridos da Merck, Vetec e Reagen, e usados nas reações de síntese e etapas de purificação e recristalização dos materiais sem purificação prévia.

3.1.2. Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na realização deste trabalho não passaram por processos de purificação prévios. A marca e a pureza dos reagentes e solventes utilizados estão dispostos na tabela a abaixo:

Reagente/Solvente	Marca	Pureza	Reagente/Solvente	Marca	Pureza
β -alanina	Aldrich®	99,0%	Borohidreto de potássio	Aldrich®	99,0%
β -fenilalanina	Aldrich®	98,0%	Benzotiazol-2-(1H)-tiona	Aldrich®	98,0%
Ácido γ -aminobutírico	Aldrich®	97,0%	2,4(1H,3H)- pirimidinaditiona	Synth®	100%
Ácido 2-aminobutírico	Aldrich®	98,0%	3,7-dihidropurina-6-thiona	Merck®	95,0%
2-Hidróxi-naftaldeído	Aldrich®	98,0%	3,7-dihidropurina-6-ditiona	Vetec®	99,5%
5-bromo-1-salicilaldeído	Aldrich®	98,5%	Decacarbonildirênio(0)	Aldrich®	98,0%

3.2. Instrumentação e técnicas experimentais

3.2.1. Pontos de fusão (P.F.)

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho MELT-TEMP II usando capilares de vidro. A temperatura máxima de observação foi de 300 °C.

3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (I.V.)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr no espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100 (na região entre 4000-400 cm^{-1}), por meio de um analisador de infravermelho com transformada de Fourier. O equipamento operou em ambiente com temperatura ao redor de 25 °C e umidade relativa do ar inferior a 50 %. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} , através de 32 varreduras, durante um tempo aproximado de 1 min.

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (300 MHz para ^1H), em solução de DMSO- d_6 , exceto quando especificado em outro solvente. Os deslocamentos químicos (δ) foram determinados tendo como referência a ressonância do tetrametilsilano (referência interna para ^1H e ^{13}C) e ácido bórico (referência externa para ^{11}B)

3.2.4. Difração de raios X em monocristais

Difratômetro Bruker CCD X8 APEX II, dotado de um sistema de detecção por área, monocromador de grafite e fonte de radiação Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). A integração dos dados foi feita no APEX2 (Bruker, 2009); O refinamento: SAINT (Bruker, 2009). Os dados foram corrigidos por efeito de absorção usando o método multi-scans (SADABS). As estruturas foram resolvidas com o SHELXS pelo método direto. Com exceção dos átomos de hidrogênios todos os outros foram refinados utilizando parâmetros de deslocamento anisotrópico com SHELXL. Os átomos de hidrogênio foram refinados usando parâmetros de deslocamento isotrópicos com SHELXL. O programa Diamond 3.2i para Windows foi usado para preparar as estruturas moleculares dos compostos.

3.2.5. Análise elementar (C, H, N)

O percentual de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi determinado por meio analisador elementar Perkin Elmer, series II, modelo Analyzer 2400 do Instituto de Química da UnB. Uma massa de aproximadamente 2,5 mg de amostra foi utilizada para as medidas. Colunas de combustão à 925°C e redução à 640°C. Um padrão de acetanilida Perkin – Elmer foi utilizado como referência. Contem 71,09 % de C; 6,71 % de H; 10,36 % de N; 11,84 %.

3.2.6. Análise termogravimétrica

As medidas de análise termogravimétrica (TG) foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H do Instituto de Química da UnB. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de Hélio com fluxo de 50 mL min⁻¹. Aproximadamente 40 mg de cada amostra foram pesados e analisados na faixa de temperatura entre 20 e 800 °C, usando um cadinho de cerâmica.

3.2.7. Fluorescência de raios X

Os espectros de fluorescência de raios-X de energia dispersiva das foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo EDX 700 do Instituto de Química da UnB. Os parâmetros de operação do espectrômetro foram: tubo de raios-X de Ródio e tungstênio, tensão de 15 kV para os elementos mais leves (sódio – escândio) e 50 kV para os elementos mais pesados (titânio – urânio); corrente de 100 µA; colimador de 10 mm; detector de silício - lítio; O tempo de irradiação utilizado foi 400 segundos. Utilizou-se suporte para amostra sólida com filme de poliestireno.

3.3. Metodologias de síntese e dados de análises

3.3.1. Síntese das bases de Schiff

3.3.1.1. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β-alanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bala2hnH₂)

A base de Schiff derivada da condensação da β-alanina com o 2-hidroxinaftaldeído (bala2hnH₂) foi obtida conforme os procedimentos adotados por Tascioglu e colaboradores.²¹ A um balão contendo uma solução aquosa (5 mL) de β-alanina (89.09 mg, 1 mmol), sob refluxo a 80 °C por 30 minutos, foi adicionada uma solução metanólica (20 mL) de naftaldeído (172 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado dourado formado foi filtrado, lavado, primeiramente com água gelada (5 mL) e logo após com metanol (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 97% (236 mg). P.F.: 208-210 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3443 ν(OH), 1719 ν(C=O), 1644 ν(C=N), 1545 ν_{as}(COO), 1368 ν_s(COO). RMN de ¹H δ

13,9 (s, 1H, OH), 9,09 (s, 1H, CH=N), 8,04 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,1$ Hz), 7,72 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,3$ Hz), 7,63 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,42 (m, 1H, CH_{arom.}, $J = 6,3$ Hz), 7,18 (m, 1H, CH_{arom.}, $J = 6,3$ Hz), 6,7 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,3$ Hz), 3,83 (t, 2H, CH₂, $J = 6,3$ Hz), 2,50 (t, 2H, CH₂, $J = 6,3$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 177,3, 172,5, 159,2, 137,1, 134,2, 128,78, 127,8, 125,4, 125,0, 122,1, 118,5, 105,5, 46,8 e 34,7.

3.3.1.2. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 2-hidroxi-naftaldeído (bphala2hnH₂)

A preparação da Base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 2-hidroxi-naftaldeído (bphala2hnH₂) foi realizada de maneira análoga à descrita para a bala2hnH₂. Em um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 2-hidroxi-naftaldeído (172 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada β -fenilalanina (165 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 91% (289 mg). P.F.: 215-218 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3435 ν (OH), 1702 ν (C=O), 1625 ν (C=N), 1546 ν_{as} (COO), 1372 ν_{s} (COO). RMN de ^1H δ 10,82 (s, 1H, OH), 9,32 (s, 1H, CH=N), 8,12 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 8,4$ Hz), 7,83 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,3$ Hz), 7,72 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 7,8$ Hz), 7,43 (m, 8H, CH_{arom.}), 5,27 (dd, 1H, CH, $J = 5,5$ Hz, $J = 5,9$ Hz), 3,10 (m, 2H, CH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 175,4; 172,4; 159,7; 141,0; 138,0; 134,1; 129,6; 129,4; 128,8; 128,5; 127,0; 126,2; 124,5; 123,4; 119,2; 106,7; 63,4; 41,7.

3.3.1.3. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -aminobutírico com o 2-hidroxi-naftaldeído (baba2hnH₂)

A Base de Schiff derivada da condensação do ácido β -aminobutírico com o 2-hidroxi-naftaldeído (baba2hnH₂) foi preparada de maneira semelhante à descrita anteriormente. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 2-hidroxi-naftaldeído (172 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionado o ácido β -aminobutírico (103 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelado formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 88% (226 mg). P.F.: 210-205 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3454 ν (OH), 1701 ν (C=O), 1636 ν (C=N), 1543

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1384 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. RMN de ^1H δ 14,26 (s, 1H, OH), 9,16 (s, 1H, CH=N), 8,09 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,5$ Hz), 7,74 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,3$ Hz), 7,65 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,43 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,21 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,74 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,3$ Hz), 4,13 (m, 1H, CH), 2,69 (m, 2H, CH_2), 1,38 (m, 3H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 175,5; 172,0; 158,0; 136,7; 134,0; 128,8; 127,8; 125,3; 124,8; 122,2; 118,6; 105,7; 54,5; 21,2.

3.3.1.4. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromosalicilaldeído (balabrsalH₂)

A Base de Schiff derivada da condensação da β -alanina com o 5-bromosalicilaldeído (balabrsalH₂) foi preparada de maneira semelhante à descrita anteriormente na preparação da baba2hnH₂. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada a β -alanina (89.09 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH_2Cl_2 (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 95% (258 mg). P.F.: 115-117 °C. IV (KBr, cm^{-1}) 3434 $\nu(\text{OH})$, 1718 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1659 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1576 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1410 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. RMN de ^1H δ 13,47 (s, 1H, OH), 8,55 (s, 1H, CH=N), 7,66 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 2,5$ Hz), 7,46 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,85 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,8$ Hz), 3,79 (t, 2H, CH_2 , $J = 6,6$ Hz) 2,62 (t, 2H, CH_2 , $J = 6,4$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 172,9; 165,1; 160,4; 134,9; 133,4; 120,0; 109,0; 53,7; 34,9.

3.3.1.5. Síntese da base de Schiff derivada da condensação da β -fenilalanina com o 5-bromosalicilaldeído (bphalabrsalH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita anteriormente. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada a β -fenilalanina (165 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH_2Cl_2 (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 90% (313 mg). P.F.: 156-160 °C. IV (KBr, cm^{-1}) 3425 $\nu(\text{OH})$, 1705 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1628 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1557 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1393 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. RMN de ^1H δ 13,25 (s, 1H, OH), 12,36 (s, 1H, OH), 8,66 (s, 1H, CH=N), 7,72 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 2,5$ Hz), 7,41 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,87 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,8$ Hz), 4,86 (dd, 1H, CH, $J = 8,1$ Hz, $J = 8,2$ Hz),

2,93 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} δ 172,2; 164,8; 159,9; 142,0; 135, 4; 134,0; 129,2; 128,0; 127,3; 120,9; 119,4; 110,0; 69,3; 42,4.

3.3.1.6. Síntese da base de Schiff derivada da condensação do ácido β-aminobutírico com o 5-bromosalicilaldeído (bababrsalH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita anteriormente. A um balão contendo uma solução metanólica (20 mL) de 5-bromosalicilaldeído (201 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionado o ácido β-aminobutírico (103 mg, 1 mmol) O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 91% (260 mg). P.F.:145-148 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3422 ν(OH), 1716 ν(C=O), 1635 ν(C=N), 1560 ν_{as}(COO), 1397 ν_s(COO). RMN de ¹H δ 13,42 (s, 1H, OH), 8,57 (s, 1H, CH=N), 7,69 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 2,5 Hz), 7,47 (dd, 1H, CH_{arom.}, J = 2,5 Hz, J = 8,8 Hz), 6,85 (d, 1H, CH_{arom.}, J = 8,8 Hz), 3,82 (m, 1H, CH), 2,51 (m, CH₂), 1,26 (m, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} δ 172,2; 163,3; 159,8; 134,7; 133,4; 120,2; 118,9; 109,1; 60,1; 41,8; 21,7.

3.3.1.7. Síntese da base de Schiff derivada da condensação do ácido β-alanina com o 2-hidroxipiperonal (balapipH₂)

Essa base foi preparada de maneira semelhante à descrita anteriormente. A um balão contendo uma solução metanólica de 2-hidroxipiperonal (149,16 mg, 1 mmol), sob refluxo, a 60° C, por 10 minutos, foi adicionada a β-alanina (89,09 mg, 1 mmol) O sistema foi mantido nessas mesmas condições por uma hora. Ao final desse tempo, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com CH₂Cl₂ (5 mL), e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 98 % (230 mg). P.F.:120-125 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 3422 ν(OH), 1655 ν(C=O), 1584 ν(C=N), 1231 ν(OH_{fenol.}). RMN de ¹H δ 13,57, 12,46 (s, OH), 8,21 (s, 1H, CH=N), 6,78 (s, 1H, CH_{arom.}), 6,27 (s, 1H, CH_{arom.}); 3,67 (t, 2H, CH₂, J = 6,61 Hz); 2,61 (t, 2H, CH₂, J = 6,43 Hz) ¹³C{¹H} δ 172,6, 166,6, 163,5, 152,9, 138,3, 109,0, 107,8, 101,0, 50,1; 41,8, 34,9.

3.3.2. Síntese de complexos de rênio(I) com as bases de Schiff

3.3.2.1. Síntese do complexo $[\{\text{Re}(\text{bala2hnH})(\text{CO})_3\}_2]$ (1)

A síntese foi realizada em duas etapas:

Etapa 01:

A um balão contendo uma suspensão em acetonitrila (10 mL) do precursor $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (40,6 mg, 0,1 mmol), sob agitação e refluxo, foi adicionada uma solução metanólica de acetato de prata (17 mg, 0,1 mmol). O sistema foi mantido nas mesmas condições por meia hora quando o sólido escuro formado foi filtrado e a solução foi posta novamente num balão e novamente refluxada.

Etapa 02:

Ao balão contendo a solução da primeira etapa foi adicionada uma solução metanólica de bala2hnH_2 (24,2 mg, 0,1 mmol) e o sistema foi mantido sob agitação e refluxo por três horas. A solução verde formada foi evaporada lentamente e os cristais formados foram filtrados, lavados com metanol (5 ml) e secos ao ar. O rendimento dessa reação foi de 70 % (40 mg). P.F.: dec. > 146 °C. Anal. elem. calculada para $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Re}_2$: C, 39,84; H, 2,36; N, 2,73%; encontrada: C, 39,86; H, 2,40; N, 2,76%. IV (KBr, cm^{-1}) 3406 $\nu(\text{OH})$, 2015 e 1904-1859 (larga) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 1619 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1558 $\nu(\text{COO})$. RMN¹H δ 8,63 (s, 1H, CH=N), 7,91 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,1$ Hz), 7,71 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,1$ Hz), 7,45 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 6,9$ Hz), 7,23 (dd, 1H, CH_{arom.}, $J = 6,9$ Hz), 7,18 (dd, 1H, CH_{arom.}, $J = 6,9$ Hz), 6,91 (d, 1H, CH_{arom.}, $J = 9,1$ Hz), 4,27 (m, 2H, CH₂), 2,71 (m, 2H, CH₂); RMN de ¹³C{¹H} δ 200,5 (CO); 198,6 (CO); 172,5; 168,6; 158,8; 134,4; 133,8; 128,3; 127,1; 125,7; 124,6; 121,7; 120,1; 113,5; 61,4; 20,1.

3.3.2.2. Síntese do complexo $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

A um balão contendo uma suspensão metanólica (15 mL) de bphala2hnH_2 (32,2 mg, 0,1 mmol) foi adicionado terc-butóxido de potássio (22,4 mg, 0,1 mmol). O sistema foi mantido sob refluxo por meia hora. Ao final deste tempo foi adicionado ao balão o tribromotricarbonilrenato(I) de tetraetilamônio (65,4 mg, 0,1 mmol) e o sistema foi novamente refluxado por mais 3 horas. A solução verde resultante foi evaporada lentamente ao ar resultando num produto resinoso alaranjado. A resina foi redissolvida em clorofórmio que ao evaporar lentamente resultou em um sólido cristalino alaranjado. O rendimento dessa reação foi de 90 % (80 mg). P.F.: 175 °C (dec.). Anal. elem. calculada para $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{NO}_8\text{Re}$: C, 38,75; H, 2,84; N, 1,88 %; encontrada: C, 45,30; H, 2,80; N,

2,23%. IV (KBr, cm^{-1}) 3415 $\nu(\text{OH})$, 2013 e 1904-1870 (larga) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 1619 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1575 e 1547 $\nu(\text{COO})$. ^1H RMN (DMSO-d_6) δ 8,72 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,73 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,3$ Hz), 7,70 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,4$ Hz) 7,64 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,4$ Hz), 7,44-7,32 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,18 (dd, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 6,9$ Hz), 6,89 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,0$ Hz), 5,35 (dd, 1H, CH, $J = 8,1$ Hz), 3,11-2,98 (m, 2H, CH_2). ^1H RMN (C_6D_6) δ 8,40 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,40 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,7$ Hz), 7,32 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) 7,24-7,00 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4,71-4,67 (dd, 1H, CH, $J = 8,2$ Hz, $J = 3,9$ Hz), 3,14-3,06 (dd, 1H, CH_2 , $J = 16,8$ Hz, $J = 8,4$ Hz), 2,75-2,68 (dd, 1H, CH_2 , $J = 16,8$ Hz, $J = 3,9$ Hz) ^1H RMN (CD_3CN) δ 9,19 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,03 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,4$ Hz), 7,78 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,0$ Hz) 7,70 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 7,20$ Hz), 7,49-7,27 (m, 7H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,94 (dd, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,0$ Hz), 5,10 (m, 1H, CH), 3,07-3,01 (m, 2H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN δ 200,1(CO); 199,1(CO); 196,7 (CO); 174,3; 168,2; 161,1; 143,0; 134,5; 134,3; 128,5; 128,4; 127,3; 126,9; 125,8; 125,7; 124,5; 121,8; 119,8; 112,6; 69,2; 47,2.

3.3.2.3. Síntese do complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \frac{1}{3}\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)

A um balão contendo uma suspensão metanólica (15 mL) de bphala2hnH_2 (32,2 mg, 0,1 mmol) foi adicionado terc-butóxido de potássio (22,4 mg, 0,2 mmol). O sistema foi mantido sob refluxo por meia hora. Ao final deste tempo foi adicionado ao balão o $[\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ (65,4 mg, 0,1 mmol) e o sistema foi novamente refluxado por mais 3 horas. A solução amarela resultante foi evaporada a pressão reduzida resultando num produto resinoso alaranjado. A resina foi redissolvida em clorofórmio que ao evaporar lentamente resultou em um sólido cristalino alaranjado. O rendimento dessa reação foi de 65 % (50 mg). P.F.: 180 °C. Anal. elem. calculada para $\text{C}_{70}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{K}_3\text{N}_3\text{O}_{24}\text{Re}_3$: C, 40,12; H, 2,21; N, 2,01 %; encontrada: C, 45,30; H, 2,08; N, 2,23%. IV (KBr, cm^{-1}) 3428 $\nu(\text{OH})$, 2013 e 1902-1865 (larga) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 1615 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1565 e 1552 $\nu(\text{COO})$. RMN ^1H (DMSO-d_6) δ 9,18 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,02 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 8,4$ Hz), 7,71 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,6$ Hz) 7,61 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 7,2$ Hz), 7,46-7,35 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7,26 (dd, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 6,9$ Hz), 7,17 (dd, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 7,2$ Hz), 6,70 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 9,0$ Hz) 5,20 (dd, 1H, CH, $J = 4,8$ Hz), 2,64-2,50 (m, 2H, CH_2); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 197,6(CO); 189,5(CO); 189,2(CO); 174,7; 172,1; 158,7; 141,5; 136,6; 133,8; 128,8; 128,6; 127,8; 127,4; 126,6; 125,4; 124,3; 122,3; 118,6; 106,0; 63,3; 43,0.

3.3.2.4. Síntese do complexo $K[Re(bphalabrsal)(CO)_3] \cdot 2H_2O$ (4)

Esse complexo foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do complexo citado anteriormente. A um balão contendo uma suspensão metanólica (15 mL) de $bphalabrsalH_2$ (34,8 mg, 0,1 mmol) foi adicionado ter-butóxido de potássio (22,4 mg, 0,2 mmol). O sistema foi mantido sob refluxo por meia hora. Ao final deste tempo foi adicionado ao balão o $[N(CH_3CH_2)_4]_2[ReBr_3(CO)_3]$ (65,4 mg, 0,1 mmol) e o sistema foi novamente refluxado por mais 3 horas. A solução verde resultante foi evaporada lentamente ao ar resultando num produto resinoso alaranjado. A resina foi redissolvida em clorofórmio que ao evaporar lentamente resultou em num produto cristalino. O rendimento dessa reação foi de 42 % (25,5 mg). P.F.: 163 °C (dec.). Anal. elem. calculada para $C_{19}H_{16}BrKNO_8Re$: C, 33,0; H, 2,33; N, 2,03 %; encontrada: C, 35,93; H, 2,38; N, 2,21%. IV (KBr, cm^{-1}) 3440 $\nu(OH)$, 2036 e 1898 $\nu(C\equiv O)$, 1624 $\nu(C=N)$, 1556 $\nu(COO)$. RMN de 1H δ 8,61 (s, 1H, CH=N), 7,65 (d, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 2,7$ Hz), 7,42 (dd, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 8,7, 2,7$ Hz), 7,40-7,19 (m, 5H, $CH_{arom.}$), 6,81 (d, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 8,7$ Hz), 4,87 (dd, 1H, CH, $J = 5,1$ Hz), 2,61-2,45 (m, 2H, CH_2 , sobreposto com o quinteto do solvente). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO- d_6) δ 200,7 (CO); 199,8 (CO); 197,3(CO); 174,5; 168,8; 161,6; 143,6; 134,9; 129,0; 128,9; 127,8; 127,3; 126,3; 126,2; 125,0; 122,2; 120,3; 113,0; 69,8; 47,8.

3.3.2.5. Síntese do complexo $K[Re(balabrsal)(CO)_3] \cdot 2H_2O$ (5)

Esse complexo foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do complexo citado anteriormente. A um balão contendo uma suspensão metanólica (15 mL) de $balabrsalH_2$ (27,4 mg, 0,1 mmol) foi adicionado ter-butóxido de potássio (22,4 mg, 0,2 mmol). O sistema foi mantido sob refluxo por meia hora. Ao final deste tempo foi adicionado ao balão o $[N(CH_3CH_2)_4]_2[ReBr_3(CO)_3]$ (65,4 mg, 0,1 mmol) e o sistema foi novamente refluxado por mais 3 horas. A solução verde resultante foi evaporada lentamente ao ar resultando num produto resinoso alaranjado. A resina foi redissolvida em clorofórmio que ao evaporar lentamente resultou em num produto cristalino. O rendimento dessa reação foi de 36 % (21 mg). P.F.: 172 °C (dec.). Anal. elem. calculada para $C_{13}H_8NO_6BrKRe$: C, 26,95; H, 1,39; N, 2,42%; encontrada: C, 25,93; H, 1,38; N, 2,36%. IV (KBr, cm^{-1}) 3427 $\nu(OH)$, 2020 e 1888 $\nu(C\equiv O)$, 1619 $\nu(C=N)$, 1567 $\nu(COO)$. RMN de 1H δ 8,50 (s, 1H, CH=N), 7,57 (s, 1H, $CH_{arom.}$), 7,41 (d, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 8,7$, Hz), 6,77 (d, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 8,7$, Hz), 3,75 (dd, 1H, $CH_{arom.}$, $J = 6$ Hz), 2,91-2,98 (m, 2H, CH_2 , sobreposto

com o quinteto do solvente). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 179,2; 173,3; 164,8; 160,8; 134,7; 133,3; 119,9; 11,3; 108,5; 54,0; 35,7.

3.3.3. Agentes complexantes escorpionatos derivados de compostos heterocíclicos contendo o grupo tiona/tiol (escorpionatos macios)

Os escorpionatos de fórmula geral $\text{K}\{\{\text{HBL}_3\}\}$ foram preparados a partir dos compostos heterocíclicos L: benzotiazol-2-(1H)-tiona (**btzH**), 2,4(1H,3H)-Pirimidinaditiona (**dtuH₂**), 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (**dmpymtH**), 3,7-dihidropurina-6-thiona (**dhptH₂**), 3,7-dihidropurina-6-ditiona (**dhpdtH₃**).

Reação em solvente aprótico

3.3.3.1. Síntese do agente complexante $\text{K}\{\{\text{HB}(\text{btz})_3\}\}$

Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1 mmol (167,25 mg) de benzotiazol-2-(1H)-tiona em quantidade suficiente de acetonitrila para que todo composto fosse dissolvido à temperatura de 81 °C de refluxo. Assim que todo composto passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,3 mmol (16,2 mg) de borohidreto de potássio, no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 horas. Obteve-se aproximadamente 65 mg de produto, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 30%. P.F.: dec. >180 °C. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3445(f); $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1177(F); $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1214(F); $\nu(\text{NH})$; $\nu(\text{BH})$ 2417. RMN ^{11}B (D_2O) δ : 1,52.

3.3.3.2. Síntese do agente complexante $\text{K}\{\{\text{HB}(\text{dtuH})_3\}\}$

Esse agente complexante foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do composto citado anteriormente. Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1,0 mmol (144,00 mg) de 2,4(1H,3H)-Pirimidinaditiona em quantidade suficiente de tolueno seco para que todo composto fosse dissolvido à temperatura de 90 °C de refluxo. Assim que todo material passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,3 mmol (16,2 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 horas. Obteve-se aproximadamente 30 mg de produto, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 25%. P.F.: 200 °C (dec.). IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3445(f); $\nu(\text{C}=\text{S})$

1134(F); $\nu(\text{C—N})$ 1272(F); $\nu(\text{NH})$ 1561 (F); $\nu(\text{BH})$ não observadas. RMN de ^1H δ 7,33 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 6,3$ Hz), 6,39 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $J = 6,3$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 183,9, 176,8, 145,9, 116,2. RMN ^{11}B δ : 1,70.

3.3.3.3. Tentativa de síntese do agente complexante $\text{K}\{\text{HB}(\text{dmpymt})_3\}$

Esse agente complexante foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do composto citado anteriormente. Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1,0 mmol (140,0 mg) de 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tione em quantidade suficiente de tolueno seco para que todo composto fosse dissolvido à temperatura de 90 °C de refluxo. Assim que todo material passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,3 mmol (16,2 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 horas. Obteve-se aproximadamente 50 mg de produto, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 40%. P.F.: até 270°C não foi observada fusão do material, nem decomposição. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O—H})$ 3390(f); $\nu(\text{C=S})$ 1085(F); $\nu(\text{C—N})$ 1250(F); $\nu(\text{BH})$ 2196 e 2155. RMN de ^1H δ 7,16 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6,53 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3,38 (s, 1H, BH), 2,28 (s, 3H, CH_3), 2,20 (s, 3H, CH_3) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 183,6, 163,8, 145,9, 109,7, 23,3, 21,8. RMN ^{11}B δ : 1,45.

3.3.3.4. Tentativa de síntese do agente complexante $\text{K}\{\text{HB}(\text{dhpt})_3\}$

Esse agente complexante foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do composto citado anteriormente. Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1,0 mmol (152,18 mg) de 3,7-dihidropurina-6-tione em quantidade suficiente de tolueno seco para que todo composto fosse dissolvido à temperatura de 90 °C de refluxo. Assim que todo material passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,3 mmol (16,2 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 horas. Obteve-se aproximadamente 20 mg de produto, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 20%. P.F.: até 270°C não foi observada fusão do material, nem decomposição. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O—H})$ 3422(f); $\nu(\text{C=S})$ 1039(F); $\nu(\text{C—N})$ 1192(F); $\nu(\text{BH})$ não-observadas. RMN de ^1H δ 8,23 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8,21 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$). ^{11}B δ : 1,72.

3.3.3.5. Tentativa de síntese do agente complexante $K[\{HB(dhpdt)_3\}]$

Esse agente complexante foi preparado seguindo a metodologia descrita de síntese do agente complexante citado anteriormente. Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, suspendeu-se aproximadamente 1,0 mmol (184,25 mg) de 3,7-dihidro-1H-purina-2,6-ditiona em quantidade suficiente de tolueno seco para que todo composto fosse dissolvido à temperatura de 90 °C de refluxo. Assim que todo material passou para a solução, adicionou-se, lentamente, 0,3 mmol (16,2 mg) de KBH_4 , no que, instantaneamente, observou-se evolução gasosa. O refluxo foi mantido por 4 horas. Obteve-se aproximadamente 30 mg de produto, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 28%. P.F.: até 270°C não foi observada fusão do material, nem decomposição. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(O-H)$ 3146(f); $\nu(C=S)$ 1040(F); $\nu(C-N)$ 1192(F); $\nu(BH)$ não observadas. RMN de ^{11}B δ : 1,66.

3.3.3.6. Reação em condições de fusão: $K[\{HB(btz)_3\}]$

Este composto foi preparado seguindo os procedimentos adotados por Joshi, e colaboradores (2008).⁶⁹ Em um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, imerso em banho de areia, adicionou-se benzotiazol-2-(1H)-tiona (18,0 g, 105 mmol), a fim de que, além do composto atuar como solvente da reação, os baixos rendimentos já observados para essa reação. Elevou-se a temperatura do banho de areia até cerca de 190 °C – temperatura minimamente majorada a do ponto de fusão do composto (177 – 181 °C). Com o material totalmente fundido, adicionou-se, lentamente, 1,0 g (26 mmol) de KBH_4 , homogeneizando o sistema com o auxílio de um bastão de vidro, no que foi observada evolução gasosa intensa. Após cessar a evolução de gás, deixou-se o sistema resfriar até temperatura ambiente e o material sólido compactado foi triturado em um almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana. O material pulverizado foi tratado com tolueno quente, a fim de que o agente complexante livre, benzotiazol-2-(1H)-tiona, fosse extraído. O sólido amarelo pálido resultante foi filtrado a vácuo e lavado com poucos mililitros de clorofórmio. Obteve-se aproximadamente 2,5 g do composto, o que corresponde a um rendimento de 28%. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(O-H)$ 3448(f); $\nu(C=S)$ 1088(F); $\nu(C-N)$ 1162(F); $\nu(BH)$ 2445. RMN de 1H δ 7,38 (d, 1H, CH_{arom} , $J = 7,8$ Hz), 7,24 (d, 1H, CH_{arom} , $J = 7,8$ Hz), 7,06 (t, 1H, CH_{arom} , $J = 7,2$ Hz), 6,89 (t, 1H, CH_{arom} , $J = 7,2$ Hz), 6,64 (s, 1H), 6,34 (s, 1H). ^{11}B δ : 1,66.

3.3.4. Síntese do complexo de rênio com os escorpionatos

3.3.4.1. Síntese do *fac*-[Re{ κ^3 -HB(btz)₃}(CO)₃] (6)

A um balão de fundo redondo de 50 mL contendo uma solução de [ReBr(CO)₅] (40 mg, 0,1 mmol) em tolueno (30 mL), sob refluxo e agitação constante, foi adicionado o escorpionato K[BH(btz)₃] (53,8 mg, 0,1 mmol). Após 30 minutos de reação, foram adicionadas 10 mL de água destilada quente ao meio reacional. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo por mais duas horas. Ao final, a fase orgânica (alaranjada) foi separada da fase aquosa (leitosa) com o auxílio de uma pipeta de Pasteur de vidro. As duas soluções foram resfriadas até temperatura ambiente e os solventes evaporados lentamente ao ar. Da solução de tolueno precipitou um sólido cristalino alaranjado que foi adequado para a difração de raios X de monocristal enquanto da fase aquosa extraiu-se uma resina amarela pálida. O rendimento dessa reação foi de 88 % (68 mg). P.F.: 166-168 °C. Anal. Elem. Calculada para C₂₄H₁₃N₃S₆O₃Re: C, 37,44; H, 1,70; N, 5,46%; encontrada: C, 37,22; H, 1,65; N, 5,43%. IV (KBr, cm⁻¹): ν (O—H) 3436(f); ν (C≡O) 2015 e 1898(F) ν (C=S) 1036(F); ν (C—N) 1250(F); ν (BH) não-observadas. RMN de ¹H δ 8,10-8,06 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,71-7,69 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,59-7,42 (m, 1H, CH_{arom.}), 7,34-7,27 (m, 1H, CH_{arom.}); ¹¹B δ : 36,35.

3.3.4.2. Síntese do *fac*-[Re{ κ^3 -HB(dtuH)₃}(CO)₃] (7)

A um balão de fundo redondo de 50 mL contendo uma solução de [ReBr(CO)₅] (40 mg, 0,1 mmol) em tolueno (30 mL), sob refluxo e agitação constante, foi adicionado o escorpionato K[BH(dtu)₃] (47,7 mg, 0,1 mmol). O sistema foi mantido nestas condições por 3 horas. Após esse tempo o sólido laranja formado foi filtrado, lavado com tolueno (5 mL) e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 90 % (64 mg). P.F.: até 270°C não foi observada fusão do material, nem decomposição. Anal. Elem. Calculada para C₁₅H₇S₆N₆O₃BRe: C, 25,42; H, 1,00; N, 11,86 %; encontrada: C, 24,96; H, 1,00; N, 11,65%. IV (KBr, cm⁻¹): ν (O—H) 3419(f); ν (C≡O) 2021 e 1899 (F), ν (C=S) 1115 (F); ν (C—N) 1544(F); ν (BH) 2151. RMN de ¹¹B δ : não observada.

3.3.5. Síntese do precursor [ReBr(CO)₅]

Esse complexo foi obtido de acordo com os procedimentos adotados por Giglio e colaboradores⁴⁶ A um balão contendo uma solução (20 mL) do complexo [Re₂(CO)₁₀] (652,5 mg, 1 mmol) foi adicionado lentamente, sob agitação e em atmosfera inerte (N₂) uma solução 0,1 mol L⁻¹ de bromo em diclorometano. O bromo foi adicionado até que a solução tomasse uma coloração laranja pálido (indício de que o bromo estaria em excesso e que a reação estava completa). A suspensão formada foi evaporada a vácuo (aproximadamente 5 mL) quando pode-se perceber o aparecimento de um precipitado branco. Essa reação foi acompanhada por espectroscopia de absorção no Infravermelho, onde alíquotas da solução (diclorometano) foram retiradas em intervalos de 5 minutos e analisadas para verificar mudanças nas bandas de absorção do estiramento C=O do material de partida (2071, 2013 e 1968 cm⁻¹). O rendimento dessa reação foi de 95% (1,14 g). P.F.: 92-95 °C. IV (KBr, cm⁻¹) 2046 e 1988 ν(CO). ¹³C{¹H} δ 177,7; 176,3.

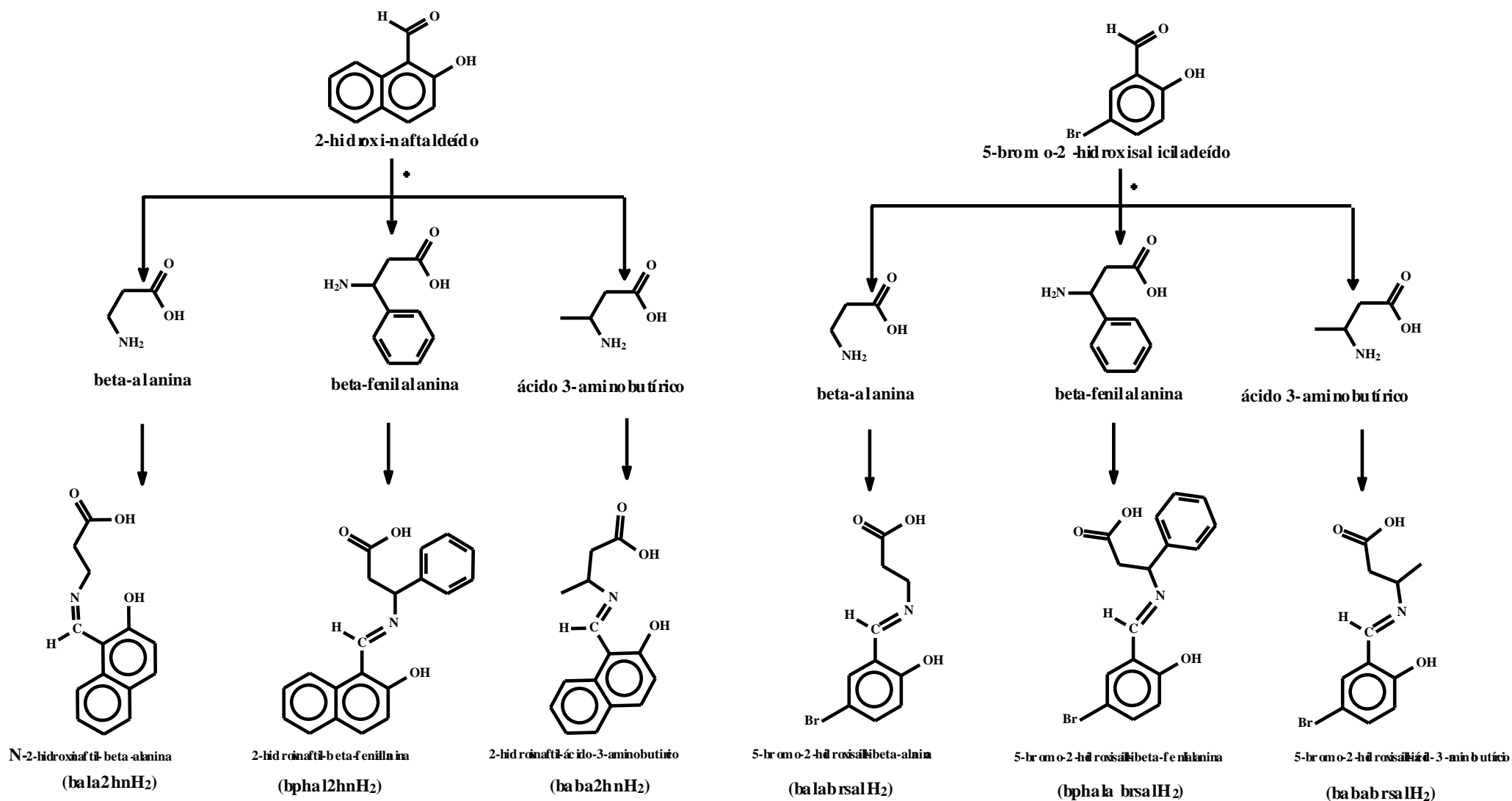
3.3.5.1. Síntese do precursor [N(CH₃CH₂)₄]₂[ReBr₃(CO)₃]

Esse complexo foi obtido de acordo com os procedimentos adotados por Giglio e colaboradores.⁴⁶ A um balão contendo uma solução em acetonitrila (20 mL) do complexo [ReBr(CO)₅] (40,6 mg, 0,1 mmol) foi adicionado lentamente, sob agitação e refluxo uma solução metanólica (10 mL) de brometo de tetraetilamônio (42,2 mg, 0,2 mmol). O precipitado formado foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco ao ar. O rendimento dessa reação foi de 95 % (76 mg). IV (KBr, cm⁻¹) 2035 e 1980 ν(CO).

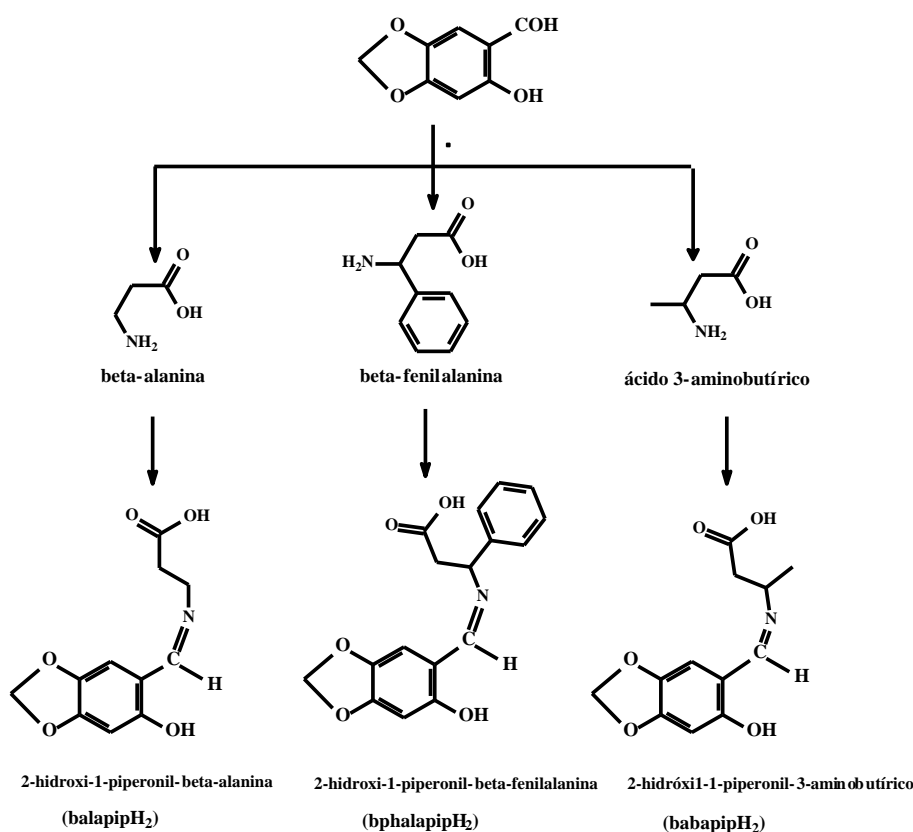
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese das bases de Schiff

As bases de Schiff foram sintetizadas a partir da reação dos beta-aminoácidos com os aldeídos na proporção 1:1 conforme mostrado nos esquemas abaixo:



Esquema 4a. Reações de síntese e representação estrutural das bases de Schiff derivadas do 2-hidroxinaftaldeído e 5-bromo-1-salicilaldeído.



Esquema 4b. Reações de síntese e representação estrutural das bases de Schiff derivadas do 2-hidroxi-1-piperonal.

Todas as bases de Schiff derivadas de beta-aminoácidos foram sintetizadas de forma satisfatória. Foram alcançados altos rendimentos (60-92%), e no geral, os produtos apresentaram-se como sólidos amarelos cristalinos, com alto grau de pureza e solúveis em solventes polares.

Tentou-se ainda sintetizar bases de Schiff derivadas do ácido gama-aminobutírico (GABA) com todos os aldeídos especificados no esquema acima, porém, não foi possível obter o produto, recuperando-se, em todas as reações, os materiais de partida.

Devido à presença de água nos solventes utilizados nas sínteses das bases de Schiff (metanol e etanol) e à mudança de pH do meio (desprotonação de moléculas dos aminoácidos) não foi possível isolar bases de Schiff tendo como aldeído de partida o 5-nitro-1-furaldeído, pois o mesmo sensível a essas variações, (Figura 16)²⁴ o que explica a mistura de materiais como produto das tentativas de síntese das bases de Schiff.

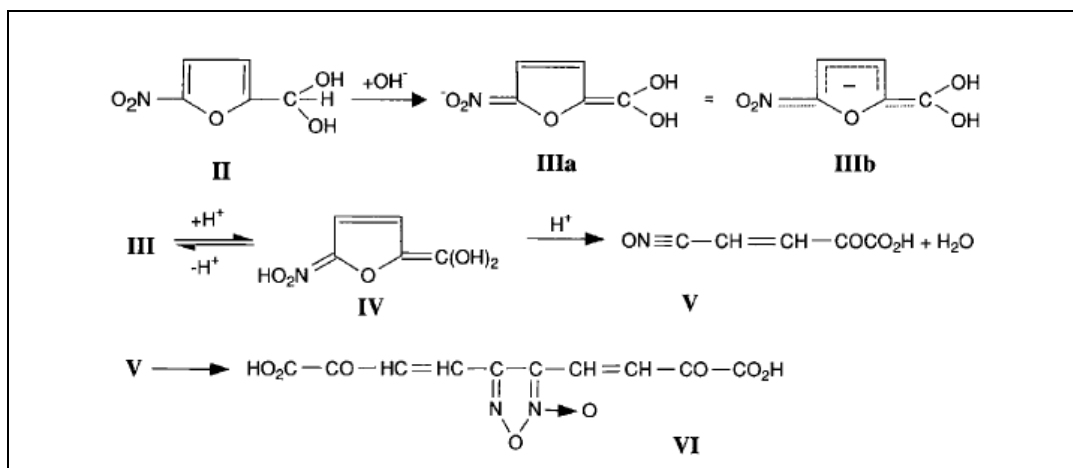


Figura 16. Formas apresentadas do 5-nitrofuraldeído devido a mudança de pH do meio e do solvente utilizados. **II** = gem-diol, **IIIa** e **IIIb**= isômeros obtidos em meio básico, **IV** = neutralização do meio, **V**= excesso de ácido.²⁴

Encontram-se nos periódicos científicos uma gama de artigos que relatam a síntese e caracterização de bases de Schiff derivadas da condensação de alfa-aminoácidos com aldeídos e cetonas.^{70,71} Porém, não se obteve sucesso em nenhuma das tentativas de síntese desses compostos a partir de alfa-aminoácidos.

Este fato pode ser justificado devido ao equilíbrio Zwitterion, que ocorre devido à proximidade do grupo amina (básico) com a carboxila (ácido) permitindo a migração próton H^+ gerando o íon híbrido Zwitterion (Figura 17) o que dificulta a formação da base Schiff.²²

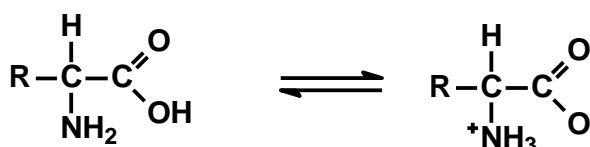


Figura 17. Representação do equilíbrio Zwitteriônico em um alfa-aminoácido

Este equilíbrio é praticamente inexistente quando o grupo amina está na posição beta em relação ao grupo carboxila o que possibilitou a obtenção das bases de Schiff apresentadas nesse trabalho.

No caso de um gama-aminoácido, como o GABA (ácido gama-aminobutírico), o grupo amina teoricamente estaria menos suscetível à formação do equilíbrio Zwitteriônico, porém o que se comprovou por meio de cálculos quânticos²² é que a conformação do GABA é “dobrada”,²³ o que permite a interação dos grupos amina e

carboxila, fazendo com que esta molécula, assim como os α -aminoácidos, se apresente na forma iônica (Figura 18) dificultando a reação de formação da base de Schiff.

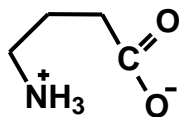


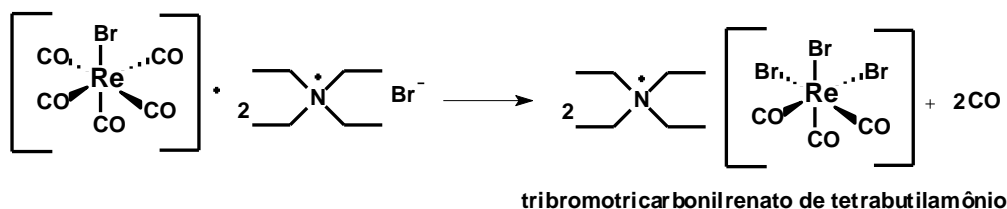
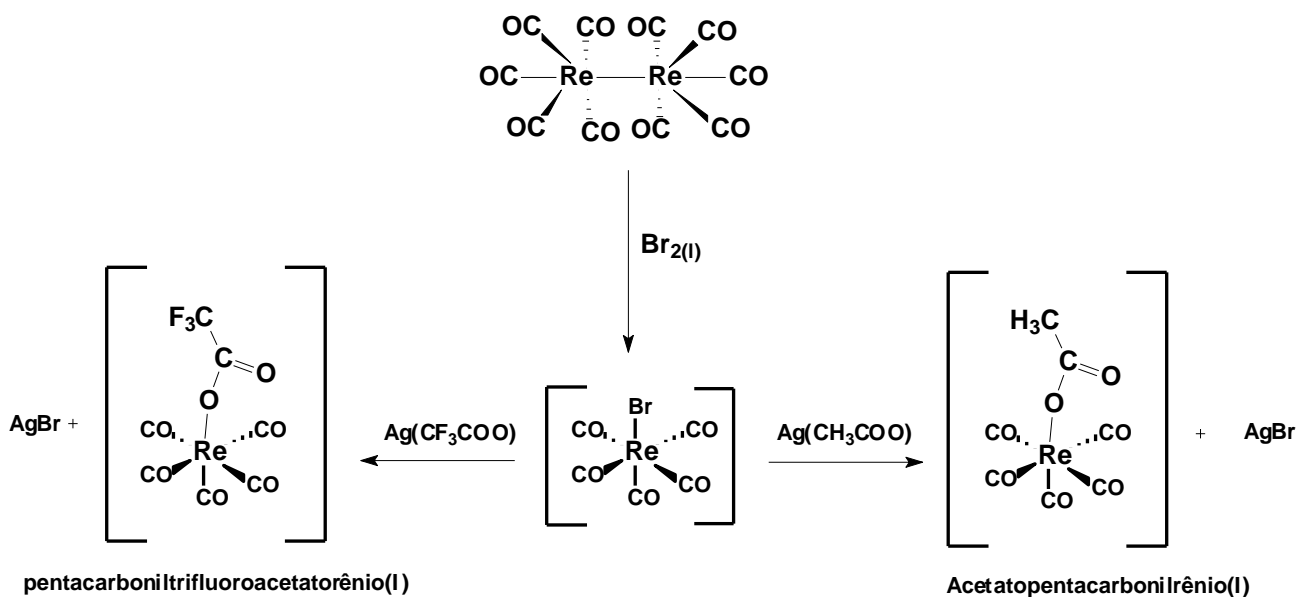
Figura 18. Representação “dobrada” da estrutura molecular do GABA.

4.2. Síntese dos complexos de rênio(I) com as bases de Schiff

As primeiras tentativas de síntese dos complexos de rênio com as Bases de Schiff foram feitas reagindo as bases neutras com o complexo bromopentacarbonilrênio(I), $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, porém em todas elas sempre se recuperava os materiais de partida.

As condições de reação foram modificadas na tentativa de se chegar ao produto desejado (reações feitas a altas temperaturas usando solventes como benzonitrila, reações em reator de micro-ondas e reações que duravam de 3 a 48 h de refluxo), todas sem sucesso.

Após essa constatação, três novos materiais de partida (Esquema 5) de rênio foram sintetizados a partir do bromopentacarbonilrênio(I): o $[\text{Re}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_5]$, o $[\text{Re}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})_5]$ e o $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$.



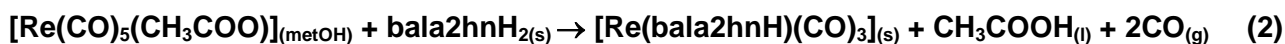
Esquema 5. Síntese dos materiais de partida de rênio(I).

A vantagem do uso desses três materiais de partida na síntese de carbonilas de rênio(I) advém do fato de, no caso dos derivados do acetato e trifluoroacetato, o produto da reação, com agentes complexantes neutros e que contenham prótons ácidos, serão dois ácidos orgânicos fracos (ácido acético e ácido trifluoroacético) que do ponto de vista analítico, favorecem a reação no sentido dos produtos.

No complexo $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$, observa-se a presença de três ligantes volumosos (Br^-) que são bons grupos de saída que conseguem estabilizar melhor a carga negativa e como consequência facilitam a entrada dos agentes complexantes desejados.

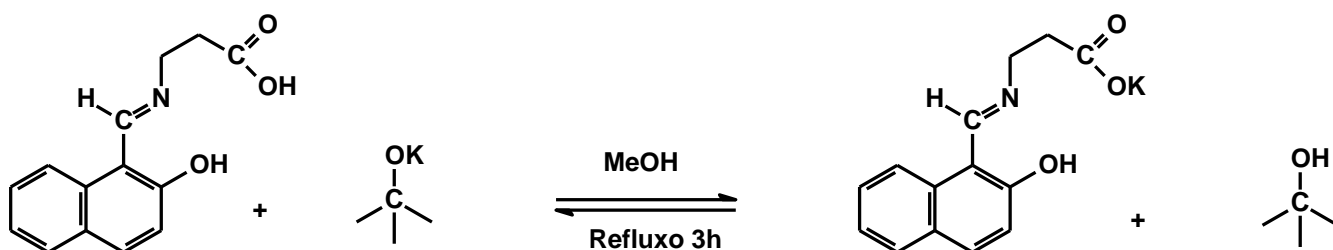
As bases de Schiff reagiram de forma diferente com os materiais de partida de rênio(I) possibilitando, por meio das análises espectroscópicas e sucessivas reações, determinar qual a melhor combinação reacional (base de Schiff x precursor de rênio).

A Bala2hnH_2 reagiu com o $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{COO})]$ (Equação 5) gerando um sólido cristalino que possibilitou a realização das análises espectroscópicas, análise elementar e a difração de raios X em monocristal.



As Bases de Schiff derivadas de aminoácidos são altamente sensíveis à variação do pH do meio e tendem a sofrer reações similares às dos aminoácidos que as geraram, como deaminação, descarboxilação e reações de decomposição.²⁶ A formação dos ácidos acético e trifluoroacético no meio reacional dificultou a obtenção dos produtos desejados, principalmente, nos casos em que as bases de Schiff envolvidas eram aquelas derivadas do 5-bromo-1-salicilaldeído.

As dificuldades encontradas para a obtenção dos complexos de rênio derivados do acetato e trifluoroacetato de prata com as bases de Schiff foram sanadas utilizando o precursor $[\text{N}(\text{Et})_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$, que se mostrou mais reativo que os outros complexos e além disso utilizou-se o sal de potássio das bases de Schiff que foram sintetizadas, reagindo essas, com o terbutóxido de potássio, como representado no Esquema 6, abaixo para a bala2hnH₂:



Esquema 6. Representação da reação de obtenção do sal de potássio das bases de Schiff.

Alguns sais de potássio das bases de Schiff sintetizadas nesse trabalho foram isolados e apresentaram uma maior reatividade quando comparadas com a correspondente base neutra. Por conta disso, quase todas as reações de síntese dos complexos de rênio foram feitas utilizando os sais de potássio das mesmas.

Os complexos de rênio(I) com as bases de Schiff derivadas do 2-hidróxi-1-naftaldeído foram sintetizados com mais facilidade (necessitando de poucas etapas de purificação) e com rendimentos maiores (70-90%) que os correspondentes complexos derivados do 5-bromo-1-salicilaldeído (36-40%) e o 2-hidróxi-1-piperonal (complexos não isolados).

Este fato pode ser justificado pela diminuição da basicidade dos átomos doadores da base de Schiff (O e N) envolvidos na complexação do átomo de rênio(I). Substituintes

retiradores de elétrons, presentes no anel, diminuem a densidade eletrônica do carbono adjacente ao carbono imínico, impedindo o deslocamento de carga da ligação C=N na direção do átomo de nitrogênio.⁷²

No caso dos aldeídos usados nesse trabalho, tanto a hidroxila quanto o bromo favorecem o ataque nucleofílico do nitrogênio da amina ao grupo carbonila do aldeído e conseqüentemente ajudam na formação da base de Schiff, como mostrado na Figura 19. Por outro lado, esses mesmos grupos diminuem a basicidade dos doadores de elétrons (O e N) das bases de Schiff, dificultando a complexação de ácidos macios, como o Re^I , e favorecendo reações paralelas indesejáveis, como a quebra do agente complexante.

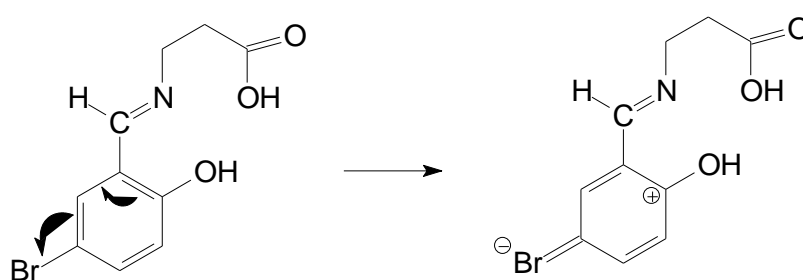


Figura 19. Efeito de ressonância devido a um grupo retirador de elétrons.

4.2.1. Difração de raios x em monocristal dos complexos de rênio com as bases de Schiff

4.2.1.1. Estrutura cristalina molecular do composto 1

Os cristais desse composto foram obtidos mediante a evaporação lenta de uma solução de acetonitrila. Os dados cristalográficos do composto **1** podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo 1.

	1
Fórmula empírica	$C_{34}H_{24}N_2O_{12}Re_2$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	1024,95
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	13,7516(9)
b (Å)	11,0178(7)
c (Å)	11,8176(8)
α (°)	90
β (°)	115,425(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1617,10(18)
Z	2
D_{calc} ($Mg\ m^{-3}$)	2,105
Coef. de absorção (mm^{-1})	7,549
Reflex. coletadas	26581
$2\theta_{max}$	58,00 °
R_{int}/R_{sig}	0,0547/0,0499
Dados/Parâmetros	4267/227
Qualidade do ajuste de F^2	1,079
Índices finais de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,039$ $wR_2 = 0,084$

O complexo formado é dinuclear e duas moléculas de base de Schiff (monoaniônicas e bidentadas) coordenam-se às duas unidades de $fac\text{-}\{Re(CO)_3\}^+$ pelo oxigênio do grupo fenolato (ponte) e pelos nitrogênios imínicos (Figura 20).

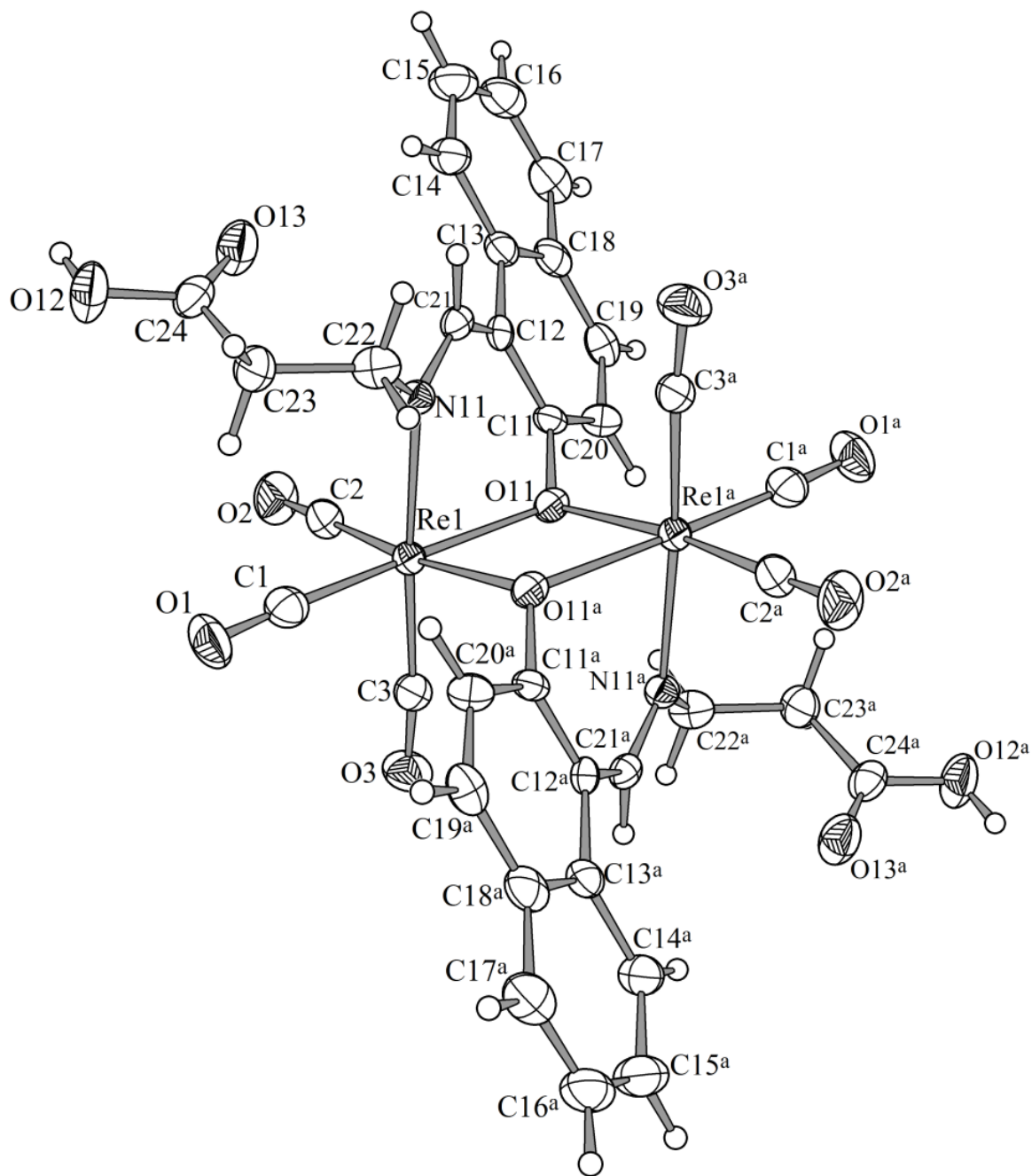


Figura 20. Representação ORTEP do complexo **1**. Elipsóides de deslocamento atômico com 30% de probabilidade e operadores de simetria ^a: $-x+1, -y, -z+1$.

O átomo de Re^{I} apresenta número de coordenação igual a seis e os ligantes carbonil ocupam a face de um octaedro distorcido, evidenciado pelo ângulo de ligação $\text{N}(11)\text{--Re}(1)\text{--O}(11)$ igual a $82,7(2)^\circ$. Na Tabela 2 estão destacados alguns ângulos e comprimentos de ligações do composto.

Tabela 2. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para **1**.

Re(1)–C(1)	1,886(10)	C(1)–Re(1)–C(2)	88,9(4)
Re(1)–C(2)	1,916(9)	C(2)–Re(1)–C(3)	88,1(4)
Re(1)–C(3)	1,896(9)	C(1)–Re(1)–C(3)	84,8(4)
Re(1)–N(11)	2,176(6)	C(2)–Re(1)–O(11)	96,4(3)
Re(1)–O(11)	2,172(6)	N(11)–Re(1)–O(11)	82,7(2)
Re(1)–O(11) ^a	2,188(5)	Re(1)–O(11)–Re(1) ^a	104,5(2)
C(24)–O(12)	1,360(9)	O(11)–Re(1)–O(11) ^a	75,5(2)
C(21)–N(11)	1,295(11)	O(12)–H(12)···O(13) ^b	177,78(2)

^a: -x+1, -y, -z+1; ^b: -x, -y, -z+1

Tabela 3. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (\AA^2) para 1

Átomos	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Re1	0,42178(3)	0,893744(19)	0,52958(5)	0,03348(10)
C1	0,4139(8)	0,8267(7)	0,6722(10)	0,051(2)
C2	0,5066(7)	0,7554(8)	0,5379(8)	0,042(2)
O1	0,4117(7)	0,7838(6)	0,7596(7)	0,0694(19)
O2	0,5525(6)	0,6657(6)	0,5442(7)	0,066(2)
N11	0,3294(5)	0,0589(6)	0,5112(6)	0,0351(16)
O8	0,4414(4)	0,9839(5)	0,3773(5)	0,0374(13)
C12	0,3528(6)	0,0191(6)	0,2739(8)	0,0326(17)
C13	0,2754(7)	0,1112(6)	0,4041(9)	0,0324(17)
C8	0,1742(7)	0,1073(7)	0,1696(9)	0,041(2)
C10	0,2670(7)	0,0319(7)	0,0504(9)	0,046(2)
C11	0,3514(7)	0,0013(7)	0,1567(9)	0,042(2)
C9	0,1735(8)	0,0844(7)	0,0501(11)	0,048(2)
C7	0,2659(7)	0,0729(8)	0,2815(9)	0,038(3)
O10	0,1000(6)	0,9877(7)	0,6620(7)	0,070(2)
C14	0,3277(8)	0,1176(7)	0,6214(9)	0,047(2)
O9	0,1058(5)	0,0531(8)	0,4871(7)	0,067(2)
C16	0,1498(7)	0,0306(8)	0,5991(10)	0,047(2)
C15	0,2670(7)	0,0540(9)	0,6813(9)	0,051(2)
C19	0,0806(9)	0,1151(8)	0,9390(11)	0,062(3)
C20	0,9937(9)	0,1661(9)	0,9448(12)	0,069(3)
C21	0,9945(8)	0,1924(9)	0,0612(12)	0,066(3)
C22	0,0801(7)	0,1620(8)	0,1694(10)	0,050(2)
C3	0,2971(7)	0,8012(8)	0,4265(9)	0,046(2)
O3	0,2232(5)	0,7438(7)	0,3658(7)	0,072(2)

A distância rênio(I) – rênio(I) no centro do complexo, Re_2O_2 , é de 3,448(1) Å o que comprova que não há ligação direta entre eles. Outro ponto a ser observado é que as distancias Re-O, no centro, não são idênticas [Re(1)–O(11) 2,172(6) Å; Re(1)–O(11^a) 2,188(5) Å] porém são mais curtas que as observadas em complexos análogos como o

[Re₂(CO)₆(salpr)₂] (salpr = 2-[(E)-(n-propilimina)metil]-fenolato) cujas distâncias são de 2,146 e 1,176 Å.⁷³

Metade da molécula encontra-se na unidade assimétrica e a molécula completa apresenta um centro de inversão (C.I) localizado entre os dois átomos de rênio que coincide com o centro de inversão cristalográfico.

As moléculas do complexo estão unidas em pares centrossimétricos por ligações de hidrogênio, como mostrado na Figura 21.

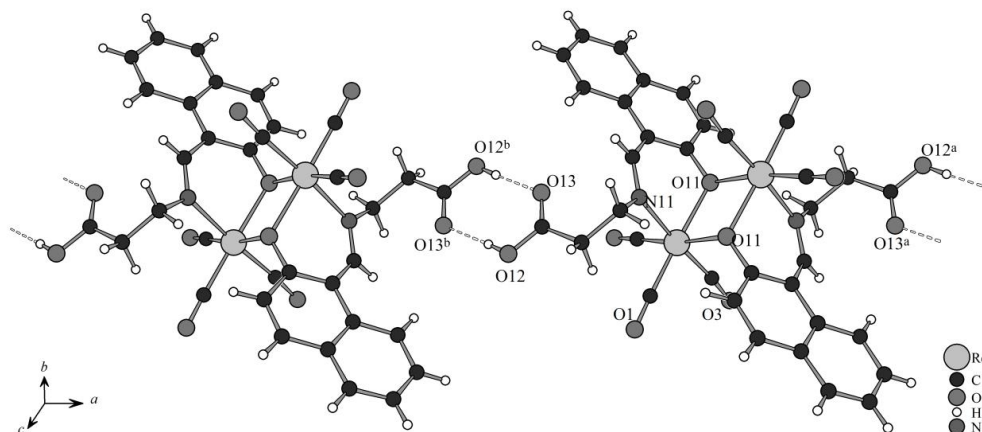


Figura 21. Ligação de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico *a* no complexo **1**. Operadores de simetria ^a: $-x+1, -y, -z+1$; ^b: $-x, -y, -z+1$.

A distância O—H... O=C é igual a 2,653 (10) Å e é consistente com aquelas que são encontrados em complexos com arranjos semelhantes (2,674 (10) Å).⁷⁴

4.2.1.2 Estrutura cristalina e molecular dos compostos **2** e **3**.

Esses dois complexos são isoestruturais, o que justifica as discussões a respeito deles serem abordadas em um único tópico.

O composto **3** foi sintetizado na tentativa de justificar a natureza aniônica de **2**. Os cristais dos dois compostos foram obtidos mediante a redissolução de um produto resinoso em clorofórmio e lenta evaporação deste solvente a temperatura ambiente. Os dados cristalográficos dos dois compostos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 4. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para os complexos **2** e **3**.

	2	3
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₉ Cl ₃ NO ₇ Re	C ₇₀ H ₄₆ Cl ₃ K ₃ N ₃ O ₂₄ Re ₃
Massa molecular (g mol ⁻¹)	725,95	2095,35
Sistema cristalino	Trigonal	Trigonal
Grupo espacial	P $\bar{3}$ c	P $\bar{3}$ c
Comprimento de onda	0.71073 Å	0.71068 Å
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	22,9278(6)	22,8668(2)
b (Å)	22,9278(6)	22,8668(2)
c (Å)	16,1518(5)	16,1059(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
Volume (Å ³)	7353,2(4)	7293,34(16)
Z	12	4
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,967	1,908
Coef. de absorção (mm ⁻¹)	5,331	5,329
Reflex. coletadas.	81732	107108
2θ _{max}	61,06 °	61,05 °
R _{int} /R _{sig}	0,1113/0,0979	0,0787/ 0,0388
Dados/Parâmetros	7107/280	7461/ 337
Otimização do ajuste de F ²	0,983	1,016
Índ. finais de R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0532 wR ₂ = 0,1175	R ₁ = 0,0421 wR ₂ = 0,0924

Os complexos **2** e **3** são mononucleares e monoaniônicos e a molécula da base de Schiff (dianiônica e tridentada) coordena-se à unidade de *fac*-{Re(CO)₃}⁺ pelo oxigênio do grupo fenolato, pelo nitrogênio imínico e pelo oxigênio do carboxilato (Figura 22).

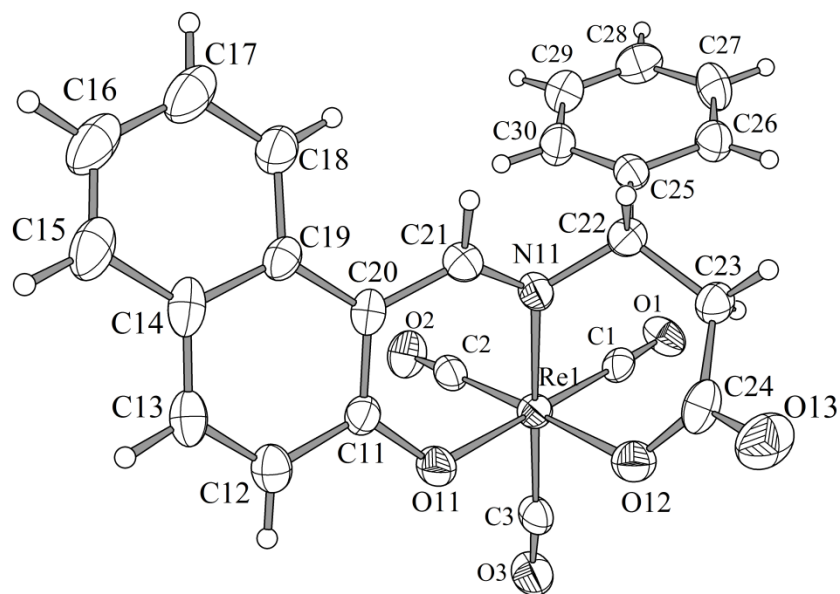


Figura 22. Representação ORTEP da unidade aniônica dos complexos **2** e **3**. Elipsoides de deslocamento atômico com 30% de probabilidade.

Em princípio, os dados de refinamento do composto **2** levaram a crer que se tratava do complexo neutro $[\text{Re}(\text{LH})(\text{CO}_3)]$, com a base de Schiff monoaniônica, coordenada ao átomo rênio(I) de forma tridentada pelo átomo de oxigênio do grupo fenolato, pelo nitrogênio imínico e pelo oxigênio do grupo ácido carboxílico ($\text{C}=\text{O}$). Porém, o átomo de hidrogênio que deveria fazer parte desse grupo não foi encontrado, mesmo aumentando o número de picos intersticiais na densidade eletrônica em torno complexo em cem vezes.

Observando os materiais de partida, cogitou-se a hipótese de um complexo aniônico cujos contra-íons possíveis seriam: K^+ , NEt_4^+ ou mesmo o íon H_3O^+ . Os dados espectroscópicos, elementares e os cálculos de densidade eletrônica feito por programas de refinamento das estruturas de difração de raios X foram decisivos nessa etapa.

Os espectros de RMN de ^1H confirmaram a inexistência de ressonâncias relativas ao íon tetraetilamônio, a análise de fluorescência de raios X permitiu descartar a presença do íon K^+ no composto e as densidades eletrônicas remanescentes observadas na difração de raios X também não puderam ser atribuídas ao cátion H_3O^+ .

Mediante o uso de uma ferramenta cristalográfica chamada PLATON, foi possível identificar e calcular o volume dos espaços vazios presentes na estrutura do complexo (Figura 23). Neste composto, o canal central apresenta um volume aproximado de 877 \AA^3 que se estende ao longo do eixo c e outros quatro canais menores, cada um com volume

de 149 \AA^3 . A densidade eletrônica residual estimada para esses interstícios foi de aproximadamente $671 e^-$. Considerando o volume e a densidade eletrônica dos canais, o equilíbrio de carga e os solventes utilizados na reação, foram estimados doze íons hidrônio e doze moléculas de clorofórmio por cela unitária, ou um cátion e uma molécula de solvato por molécula de complexo.

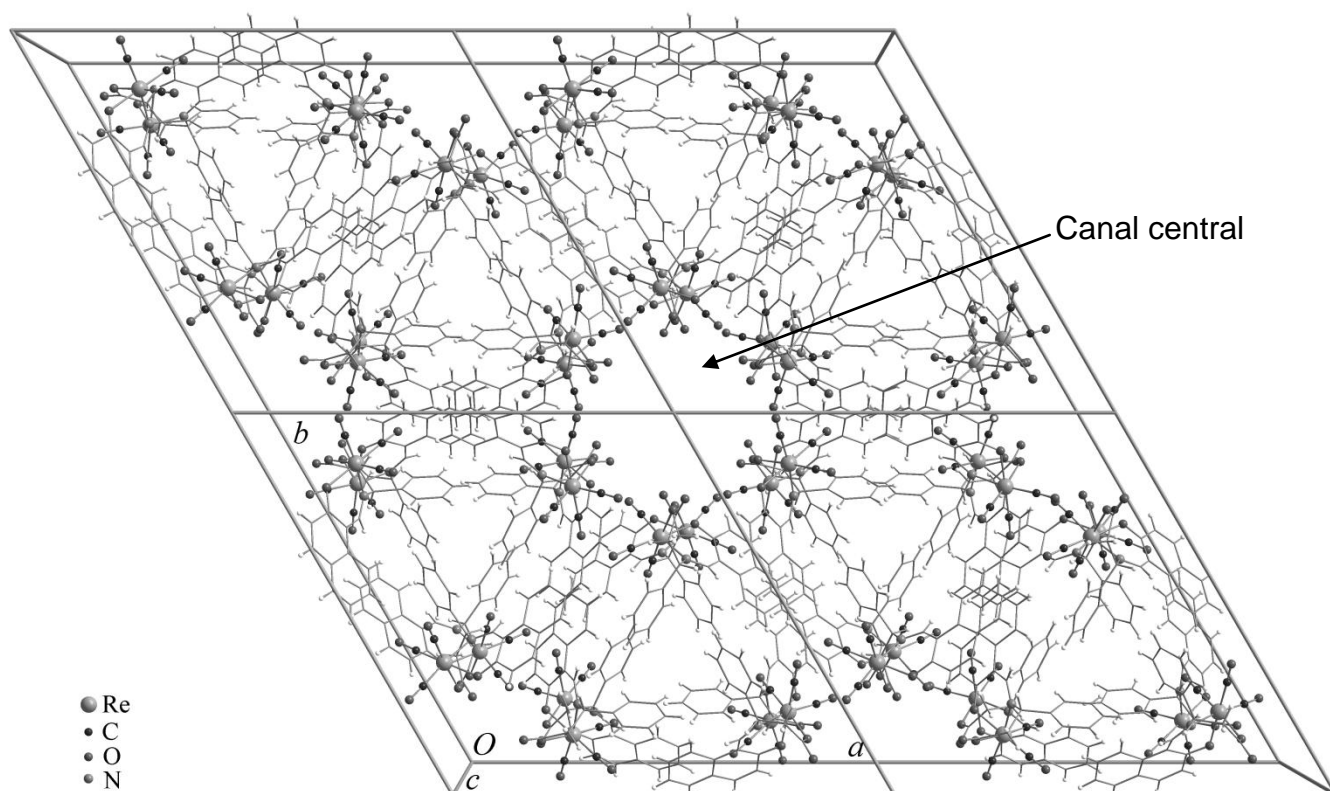


Figura 23. Diagrama de empacotamento para **2** mostrando os canais ao longo do eixo cristalográfico *c*.

Outra ferramenta denominada SQUEEZE (Platon v160312) foi usada para remover a densidade eletrônica residual de moléculas de solventes altamente desordenadas. Por fim, a fórmula do composto foi corrigida para $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nos grandes canais presentes do complexo **3**, foram facilmente encontradas grandes picos de densidade eletrônica atribuídos e refinados ao íons K^+ totalizando doze cátions por cela unitária que contrabalançam as cargas de doze ânions complexos. Também foram observadas moléculas de clorofórmio que foram facilmente encontradas sobre os eixos de ordem três $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ e $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$. Além disso, foram observados picos

adicionais de baixa densidade eletrônica que foram refinados como sendo átomos de oxigênio correspondentes às moléculas de água desordenadas. A soma dessas ocupações corresponde a exatamente duas moléculas de água por unidade assimétrica (Figura 24). Portanto, foi possível determinar que em cada unidade assimétrica há um cátion potássio, um ânion complexo $[\text{Re}(\text{bphala2nh})(\text{CO})_3]$, um terço de uma molécula de clorofórmio e duas moléculas de água, o que corresponde a fórmula molecular $\text{K}[\text{Re}(\text{bphala2nh})(\text{CO})_3] \cdot \frac{1}{3}\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

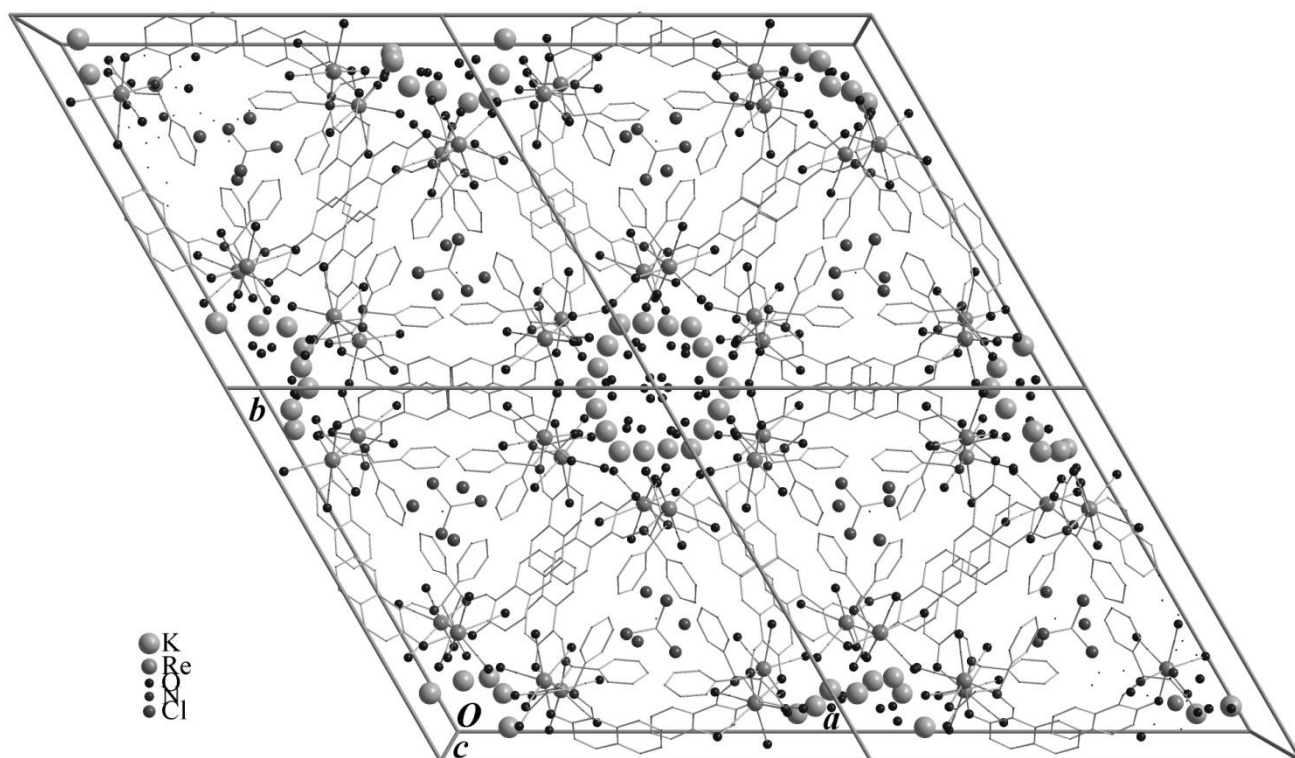


Figura 24. Diagrama de empacotamento para **3** mostrando os canais ao longo do eixo cristalográfico *c*.

Na figura acima, é possível verificar que os átomos de oxigênios dos grupos carbonil estão direcionados para canal central (interstício polar) o que faz com que tanto as moléculas de águas quanto os átomos de K^+ estejam dispersos neste local. Já as moléculas de clorofórmio estão dispersos nos interstícios apolares (anéis naftalênicos).

Nas Tabelas 5 e 6 estão destacados alguns ângulos e comprimentos de ligações dos compostos **2** e **3**.

Tabela 5. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para **2**.

Re(1)–C(1)	1,914(8)
Re(1)–C(2)	1,947(10)
Re(1)–C(3)	1,878(8)
Re(1)–N(11)	2,148(6)
Re(1)–O(11)	2,127(5)
Re(1)–O(12)	2,164(5)
C(11)–O(11)	1,318(8)
N(11)–C(21)	1,290(8)
N(11)–C(22)	1,491(8)
C(24)–O(12)	1,270(9)
C(24)–O(13)	1,258(9)

^a: -x+1, -y, -z+1

Tabela 6. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para **3**.

Re(1)–C(1)	1,914(6)	C(1)–Re(1)–C(2)	86,7(2)
Re(1)–C(2)	1,900(6)	C(1)–Re(1)–C(3)	89,3(2)
Re(1)–C(3)	1,910(6)	C(2)–Re(1)–C(3)	85,0(2)
Re(1)–N(11)	2,143(4)	C(1)–Re(1)–N(11)	95,10(19)
Re(1)–O(11)	2,130(4)	C(1)–Re(1)–O(12)	97,14(19)
Re(1)–O(12)	2,162(4)	C(1)–Re(1)–O(11)	176,39(19)
C(11)–O(11)	1,315(6)	C(2)–Re(1)–O(12)	175,38(19)
N(11)–C(21)	1,287(6)	C(3)–Re(1)–N(11)	173,9(2)
N(11)–C(22)	1,497(6)		
C(24)–O(12)	1,289(7)		
C(24)–O(13)	1,234(7)		

^a: -x+1, -y, -z+1

Nas Tabelas 7 e 8 estão as Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (Å²) para os complexos **2** e **3**

Tabela 7. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (\AA^2) para **2**

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Re1	0,802627(15)	0,666708(16)	0,721556(18)	0,04621(12)
C1	0,7196(4)	0,6380(4)	0,7789(4)	0,0503(19)
O1	0,6690(3)	0,6183(3)	0,8143(3)	0,0685(16)
C2	0,7499(4)	0,5999(5)	0,6377(5)	0,057(2)
O2	0,7198(3)	0,5628(3)	0,5897(4)	0,0812(19)
C3	0,7863(4)	0,7258(4)	0,6582(5)	0,057(2)
O3	0,7739(3)	0,7590(3)	0,6149(4)	0,086(2)
O11	0,8984(3)	0,6998(3)	0,6664(3)	0,0577(14)
O12	0,8683(3)	0,7413(3)	0,8106(3)	0,0615(14)
O13	0,9117(3)	0,7732(3)	0,9340(4)	0,091(2)
N11	0,8332(3)	0,6095(3)	0,7969(3)	0,0472(15)
C11	0,9229(4)	0,6602(4)	0,6481(4)	0,0475(18)
C12	0,9722(4)	0,6810(4)	0,5840(5)	0,056(2)
C13	0,0007(4)	0,6443(5)	0,5660(5)	0,062(2)
C14	0,9836(4)	0,5820(5)	0,6058(5)	0,060(2)
C15	0,0129(6)	0,5430(6)	0,5847(6)	0,088(3)
C16	0,9946(7)	0,4856(7)	0,6213(7)	0,109(5)
C17	0,9409(7)	0,4594(6)	0,6799(6)	0,104(4)
C18	0,9126(5)	0,4960(5)	0,7025(5)	0,077(3)
C19	0,9354(4)	0,5625(4)	0,6694(4)	0,0502(19)
C20	0,9071(3)	0,6017(4)	0,6932(4)	0,0459(18)
C21	0,8732(4)	0,5886(4)	0,7728(4)	0,0485(18)
C22	0,8122(4)	0,5983(4)	0,8856(4)	0,0491(18)
C23	0,8187(4)	0,6613(3)	0,9253(5)	0,055(2)
C24	0,8686(4)	0,7287(4)	0,8871(5)	0,062(2)
C25	0,7431(4)	0,5358(4)	0,8950(4)	0,0473(18)
C26	0,7050(4)	0,5282(4)	0,9649(5)	0,062(2)
C27	0,6448(5)	0,4710(5)	0,9761(5)	0,074(3)

Tabela 8. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (\AA^2) para **3**

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
K1A	0,8262(3)	0,00000	0,25000	0,142(4)
Re1	0,86482(2)	0,19666(2)	0,22211(2)	0,03074(11)
C1	0,9188(3)	0,2800(3)	0,2797(3)	0,039(3)
O1	0,9497(2)	0,3299(2)	0,3142(3)	0,052(2)
C2	0,8500(3)	0,2481(3)	0,1410(4)	0,041(3)
O2	0,8437(3)	0,2803(3)	0,0908(3)	0,091(4)
C3	0,9416(3)	0,2148(3)	0,1563(4)	0,034(3)
O3	0,9867(2)	0,2260(2)	0,1139(3)	0,043(2)
O11	0,80210(18)	0,10096(19)	0,1655(2)	0,0367(19)
O12	0,8736(2)	0,13155(19)	0,3124(2)	0,050(2)
O13	0,8640(3)	0,0883(2)	0,4361(3)	0,089(3)
N11	0,7767(2)	0,1655(2)	0,2972(2)	0,035(2)
C11	0,7375(3)	0,0755(3)	0,1493(3)	0,037(3)
C12	0,7094(3)	0,0266(3)	0,0850(3)	0,050(3)
C13	0,6428(3)	-0,0027(3)	0,0655(3)	0,060(4)
C14	0,5991(3)	0,0149(3)	0,1065(3)	0,042(3)
C15	0,5304(3)	-0,0146(4)	0,0848(4)	0,049(4)
C16	0,4904(4)	0,0058(5)	0,1207(4)	0,044(4)
C17	0,5168(3)	0,0573(5)	0,1785(4)	0,055(4)
C18	0,5836(3)	0,0857(4)	0,2027(4)	0,045(3)
C19	0,6255(3)	0,0645(3)	0,1692(3)	0,039(3)
C20	0,6958(2)	0,0926(3)	0,1935(3)	0,037(3)
C21	0,7160(2)	0,1258(3)	0,2723(3)	0,033(2)
C22	0,7859(3)	0,1868(3)	0,3864(3)	0,036(3)
C23	0,8441(3)	0,1806(3)	0,4250(4)	0,051(3)
C24	0,8606(3)	0,1299(3)	0,3905(4)	0,043(3)
C25	0,7936(2)	0,2565(3)	0,3959(3)	0,035(3)
C26	0,8240(3)	0,2951(3)	0,4654(4)	0,058(4)
C27	0,8283(4)	0,3572(3)	0,4776(4)	0,077(5)
C28	0,8022(3)	0,3809(3)	0,4198(4)	0,072(4)

4.2.2 Espectroscopia de RMN das bases de Schiff e dos complexos de rênio com os respectivos agentes complexantes

Tanto nos espectros de RMN de ^1H quanto de ^{13}C (**anexo B1**) foram observadas ressonâncias condizentes com a estrutura das bases de Schiff pretendidas. Na Tabela 9 estão sumarizados principais ressonâncias observadas nos espectros bem como as respectivas atribuições.

Tabela 9. RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ das bases de Schiff.

δ	bala2nhH ₂	Bphala2hnH ₂	balabrsalH ₂	bphalabrsalH ₂	Baba2hnH ₂	bababrsalH ₂	balapipH ₂
^1H (ppm)							
-HC=N	9,09	9,31	9,16	8,55	8,66	8,55	8,22
Arom.	8,05- 6,69	8,13-6,85	8,11-6,73	7,66-6,83	7,72 - 6,85	7,69-6,80	6,78 – 6,00
OH/COOH	13,98	-	14,15	-	13,25; 12,93	13,20	13,59; 12,19
^{13}C (ppm)							
-C=O	177,6	175,3	175,5	172,8	172,2	172,2	172,6
-HC=N	172,7	172,3	172,0	165,1	164,7	163,3	166,6
-C-O_{fenol.}	159,2	159,5	158,0	160,4	159,8	159,8	163,5

Em todos os espectros de RMN de ^1H foi detectada uma ressonância relativa ao próton imínico que aparece, dependendo da molécula, entre 8 e 9 ppm.

Os espectros de RMN de ^{13}C confirmaram a formação das bases, uma vez que as ressonâncias relativas à carbonila dos aldeídos usados nas sínteses das bases desapareceram (193,04 ppm para o 2-hidroxinaftaldeído e 192,77 ppm para o 5-bromosalicilaldeído) e apareceram as ressonâncias relativas aos grupos azometino (163,4-172,7 ppm).

Na Tabela 10 estão sumarizadas as ressonâncias de ^1H e ^{13}C (**anexo B2**) para os complexos obtidos bem como as correspondentes bases Schiff usadas na complexação.

Tabela 10. Comparação das principais ressonâncias observadas nos espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ das bases de Schiff e dos respectivos complexos.

δ	bala2hnH ₂	1	bphal2hnH ₂	2	3	bphalbrsalH ₂	4
^1H (ppm)							
-HC=N	9,09	8,63	9,31	8,71	9,17	8,71	8,61
COH/COOH	13,98	-	14,80; 12,49	-	-	13,23; 12,18.	-
^{13}C (ppm)							
COO	177,6	172,5	175,3	174,3	174,7	172,6	172,4
HC=N	172,7	168,6	172,3	168,2	172,1	166,6	171,5
C-O _{phenol.}	159,2	158,8	159,5	161,1	158,7	163,5	159,6
		200,5		200,1	197,6		200,7
Re-CO		198,1		199,1	189,5		199,8
		195,4		196,7	189,2		197,3

Os espectros de ^1H e ^{13}C para os compostos **1**, **2** e **3** estão condizentes com as estruturas determinadas pela difração de raios X, o que significa que elas são mantidas tanto no estado sólido quanto em solução. Além do que as soluções destes complexos, em DMSO, foram guardadas por um longo período e analisadas por essa técnica várias vezes e os resultados observados sempre foram os mesmos, mostrando que mesmo na presença de solvente coordenante, o composto é estável.

De um modo geral, nos espectros de RMN de ^1H das bases, os hidrogênios ácidos (fenólico e ácido carboxílico) apresentaram-se como ressonâncias muito largas, o que por vez impediu a sua detecção como por exemplo, no espectro da

bphala2hnH₂.

A coordenação pelos grupos iminas (singletos muito estreitos) foi confirmada pelos seus deslocamentos (aprox. 4 ppm para os complexos **1**, **2** e **4**). Nos espectros de RMN de ¹³C dos três complexos, pode-se observar o aparecimento de ressonâncias estreitas em baixo campo atribuídos às três carbonilas do fragmento *fac*-{Re(CO)₃}⁺, que foram observados em complexos análogos.^{75,76}

4.2.3. Espectroscopia de absorção na região IV das bases de Schiff

Na Tabela 11 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV das bases de Schiff (**anexo A1**) bem como os estiramentos a elas relacionados.

Tabela 11. Bandas no IV das bases de Schiff sintetizadas.

Base	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{COO}_{\text{as}})$	$\nu(\text{COO}_{\text{s}})$	$\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$
bala2hnH₂	3443	1643	1546	1368	1268
bphala2hnH₂	3439	1625	1546	1372	1212
baba2hnH₂	3443	1636	1543	1384	1214
balabrsalH₂	3414	1659	1576	1313	1267
bphalbrsalH₂	3426	1628	1553	1338	1210
bababrsalH₂	3320	1676	1560	1398	1281
balapipH₂	3451	1655	1584	1378	1231

Valores em cm⁻¹

O aparecimento da banda relativa ao estiramento do grupo azometino (HC=N) confirmou em todos os casos a formação da base de Schiff.

Nos espectros de IV de algumas bases também foram observadas bandas de absorção largas (2686-2078 cm⁻¹) relativas à interação de ligação de hidrogênio dos grupos ácidos carboxílicos (COOH), como pode ser visto na Figura 25.

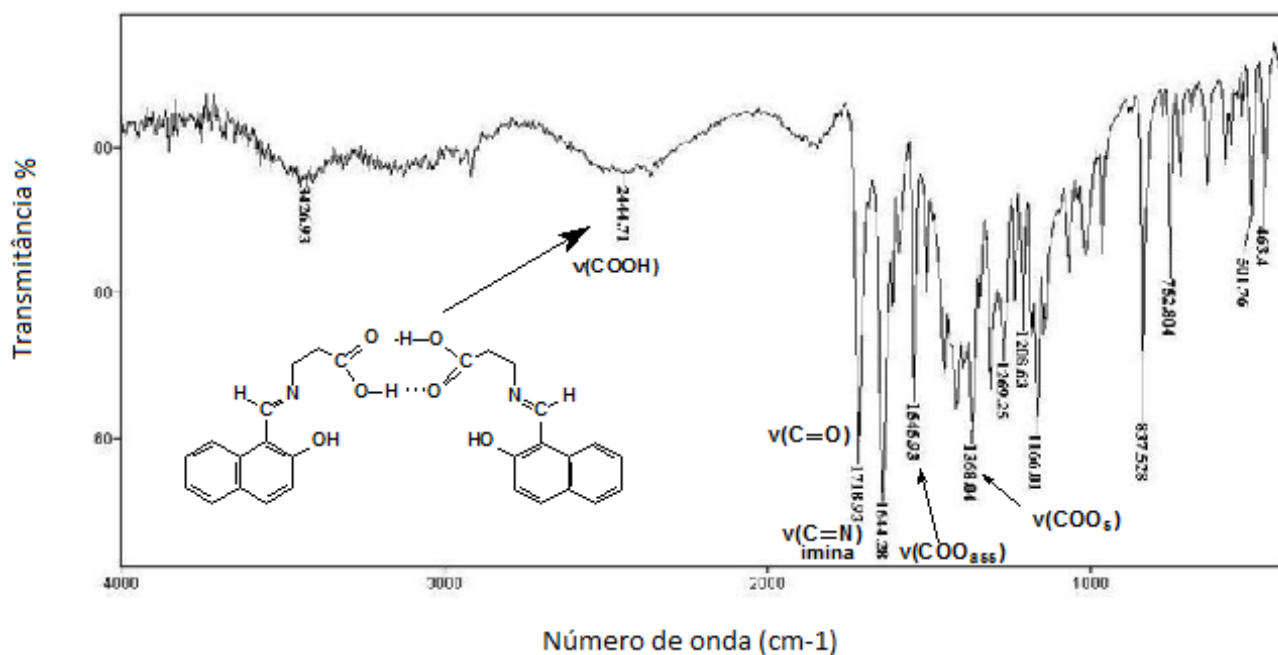


Figura 25. Espectro de IV da base de Schiff bala2hnH₂

4.2.3.1 Espectroscopia de absorção na região IV dos complexos de rênio com as das bases de Schiff

Na Tabela 12 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV dos complexos com as bases de Schiff (**anexo A2**) bem como os estiramentos a eles relacionados.

Tabela 12. Bandas no IV dos complexos de rênio com as bases de Schiff sintetizadas.

Complexos	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO}_{\text{as}})$	$\nu(\text{COO}_{\text{s}})$	$\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$
1	2015 e 1859-1904	1619	1558	1406	1144
2	2013 e 1870-1904	1619	1575 e 1547	1341	1189
3	2013 e 1865-1902	1615	1565 e 1552	1346	1193
4	2013 e 1864-1906	1624	1556	1390	1253

Valores em cm^{-1}

Comparando os valores das bandas de absorção dos complexos com as mesmas bandas dos agentes complexantes livres podem-se perceber várias mudanças significativas que comprovam a complexação do fragmento $\text{fac-}\{\text{Re}(\text{CO}_3)\}^+$ e estão de acordo com as estruturas encontradas por difração de raios X.

Nos quatro complexos sintetizados fica evidente a participação do nitrogênio imínico e do oxigênio fenólico na coordenação do átomo de rênio(III), pois as bandas relativas a esses dois grupos deslocam-se (em comparação com a base livre) para menor número de onda ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ para os grupos imínicos e de $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ para o grupo fenólico).

Nos complexos, a diferença do número de onda entre os modos vibracionais simétricos e antissimétricos do grupo carboxilato também revelaram informações importantes com relação à participação deste grupo na coordenação do íon metálico. Na Tabela 13 (adaptada)⁷⁷ encontram-se os diferentes modos de coordenação do grupo carboxilato a átomos metálicos levando em consideração a diferença dos números de onda das bandas relativas aos modos vibracionais simétricos e antissimétricos.

Tabela 13. Formas de coordenação do grupo carboxilato de acordo com a variação do número de onda dos seus modos vibracionais.

$\nu(\text{COO}_{as}) - \nu(\text{COO}_s)^*$	Estrutura
164	Iônico
228	Monodentado
298	Monodentado
42	Bidentado
77	Bidentado
315	Monodentado
169	Em ponte
140	Em ponte

*diferença entre as duas frequências em cm^{-1}

No caso do complexo **1** a diferença entre esses dois estiramentos é de 152 cm^{-1} o que confirma a participação do grupo ácido carboxílico na dimerização das unidades dinucleares do complexo formado.

Já nos compostos **2**, **3** e **4** a diferença foi superior a 190 cm^{-1} indicando que esse grupo encontra-se coordenado de forma monodentada ao íon metálico. O que já era previsto, uma vez que as bases foram tratadas, previamente, com terc-butoxido de potássio para que desprotonassem, facilitando, assim a coordenação ao metal.

A teoria de grupo possibilitou prever o número de bandas observadas relativas aos estiramentos dos grupos CO ativos nos espectros de infravermelho dos complexos. O número de bandas observadas para esses estiramentos (Figura 26) permitiu inferir que se tratava do isômero *fac* (grupo pontual C_{3v}). No caso dos compostos **1**, **2**, **3** e **4** pode-se identificar aparecimento de duas bandas intensas: uma na região próximo a 2113 (estreita) e outra larga $1859\text{-}1906\text{ cm}^{-1}$. O espectro de infravermelho dos complexos estão coerente com o difração de raios X.

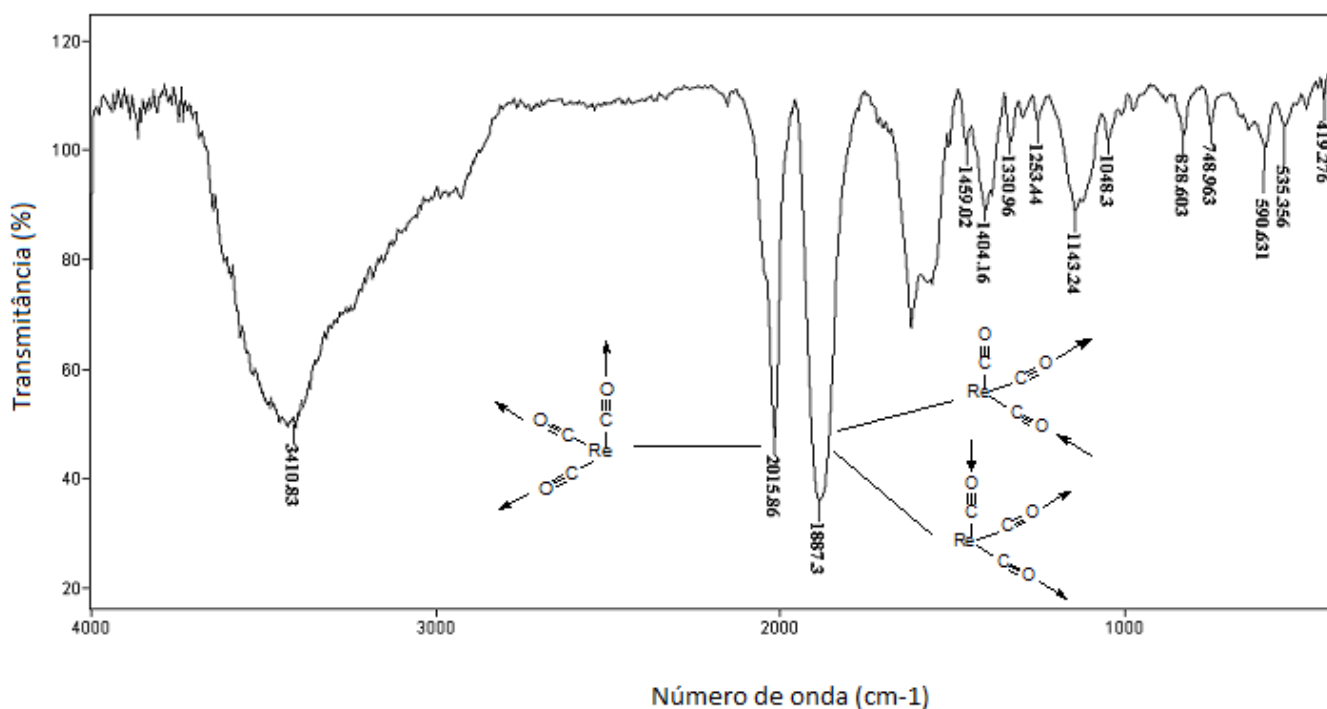


Figura 26. Espectro de IV do complexo $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala}2\text{hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Na Figura 27 estão representadas as possíveis estruturas dos $\text{K}[\text{Re}(\text{bphalabrsal})(\text{CO})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}[\text{Re}(\text{balabrsal})(\text{CO})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que foram propostas com base nas informações obtidas nos espectros de IV e por analogia às estruturas determinadas por difração de raios X em monocristal.

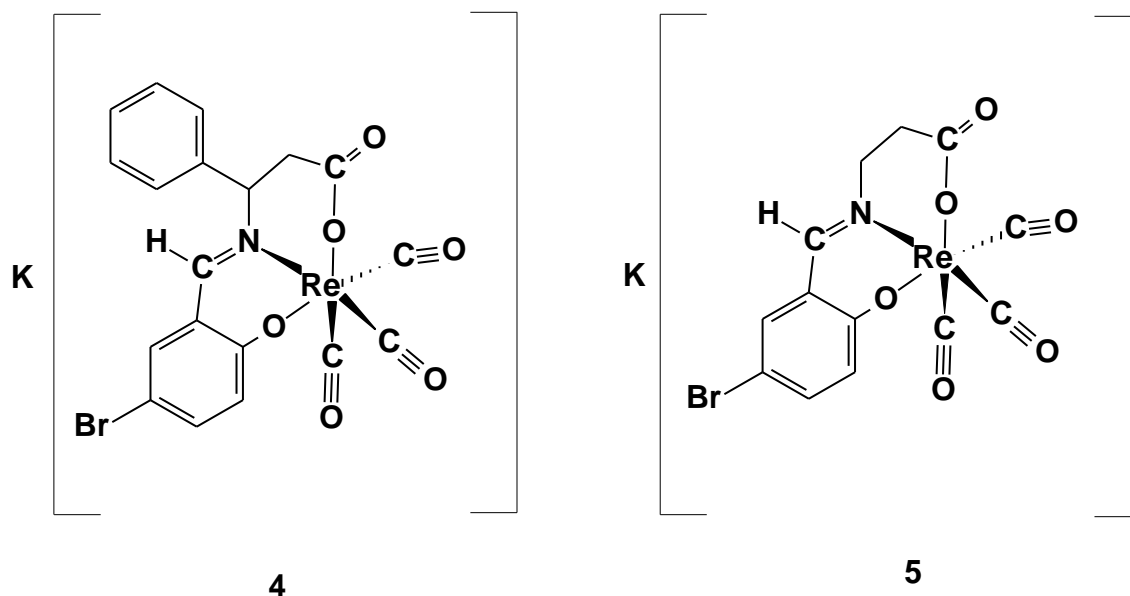


Figura 27. Propostas das estruturas dos complexos **4** e **5**.

4.2.4. Análise termogravimétrica dos complexos de rênio(i) com as bases de Schiff

Na curva TG do composto **1** (**anexo D**) foram observados apenas dois estágios de decomposição. O primeiro ($T_{\max} = 149 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser atribuído à saída das três carbonilas (15,83% em massa) e cuja massa percentual calculada para o complexo é de 16,39%. Pela DTG pode-se perceber que a segunda etapa de decomposição ($T = 250\text{-}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) é bastante larga, o que indica que está ocorrendo, nessa faixa de temperatura, a pirólise da base de Schiff. Neste estágio, houve uma perda de massa de 45,28% o que está bastante coerente com o esperado para a massa calculada da base de Schiff no complexo (47,22%).

A curva TG e DTG do composto **2** pode ser vista na Figura 28. Nela é possível identificar no mínimo cinco estágios de decomposição, sendo os três primeiros os mais bem definidos. O primeiro ($T = 31,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e perda de massa de 14,14%) pode ser atribuído à saída da molécula de clorofórmio de cristalização (calc. 16,04%). A segunda etapa, em $119,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 2,36%, pode ser relacionada à saída de uma das moléculas de água (calc. 2,30%), No terceiro estágio ($182,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com perda de massa de 15,67 % pode ser atribuída com a saída do monóxido de carbono (14,89%). No quarto estágio ($290,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e perda de massa de 16,69 % pode-se atribuir à saída da segunda molécula de água e a um fragmento da base de Schiff (calc. 15,1%).

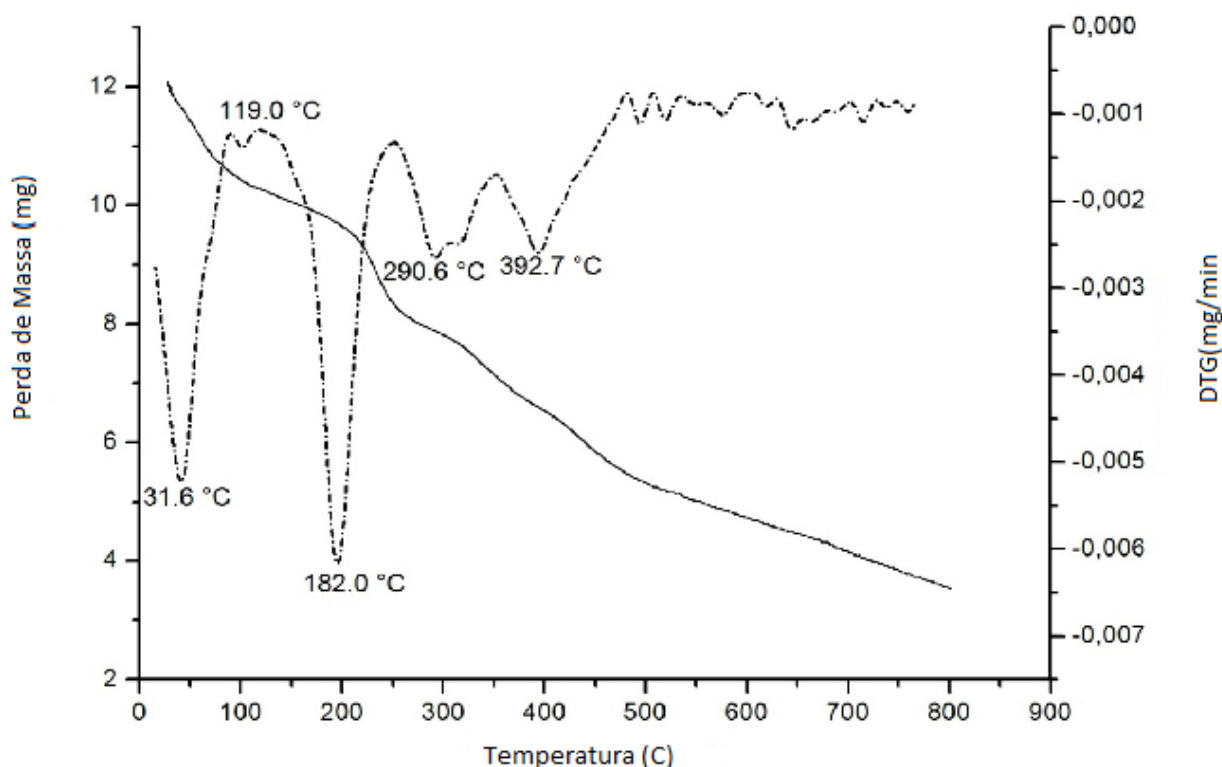


Figura 28. Curvas TG e DTG para o composto **2**.

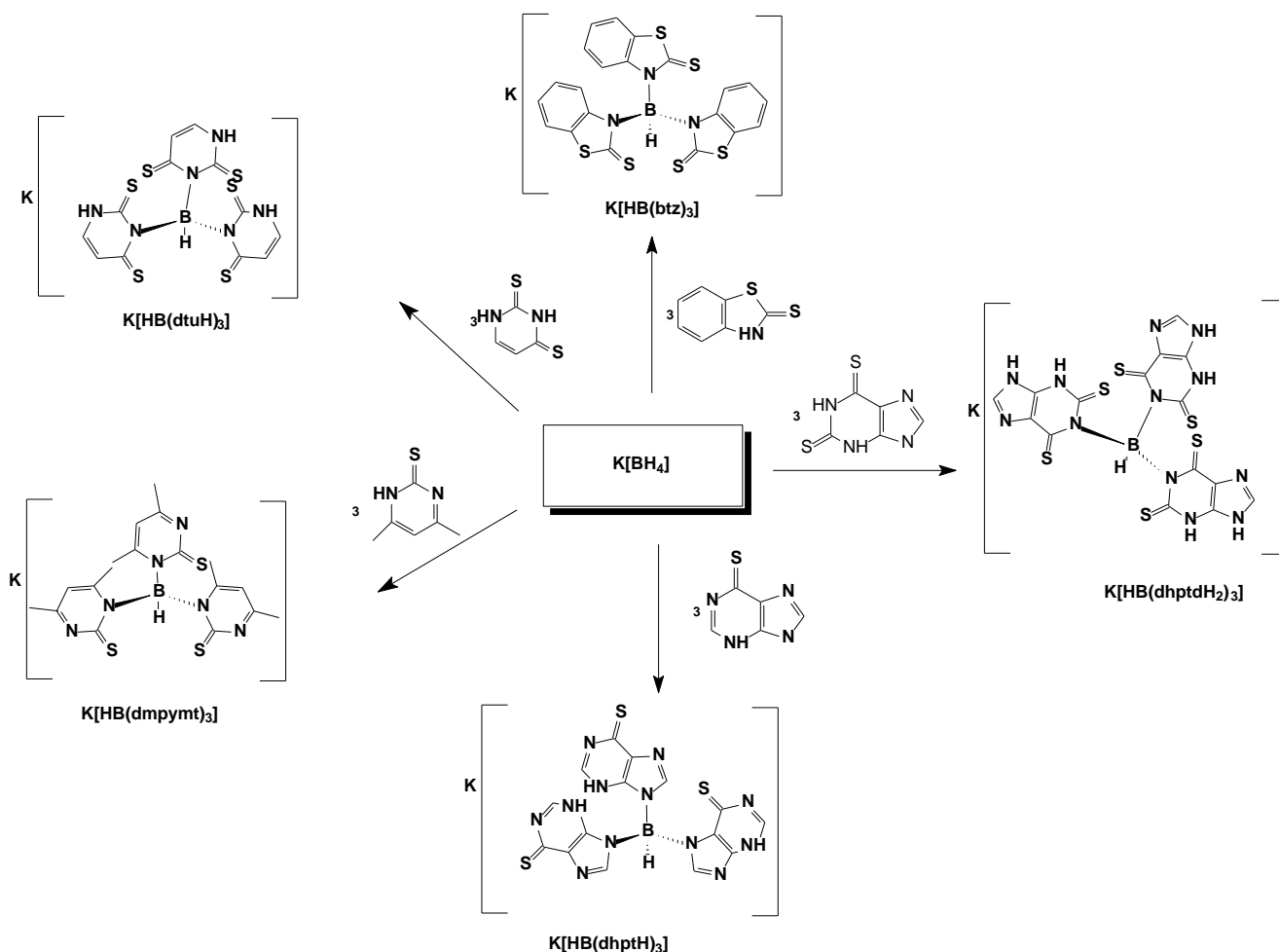
Assim como para o composto **2**, na curva de TG do composto **3** foram observados vários estágios de decomposição sendo, também, os três primeiros os mais bem definidos. O primeiro ($T_{\max} = 152 \text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde à saída das três carbonilas (12,47 % em massa) cuja massa percentual calculada para o complexo é de 12,68%. O segundo estágio ($238,55 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com perda de massa de 19,86% pode ser atribuído à saída das duas moléculas de água de cristalização juntamente com o início da pirólise da base de Schiff.

Na curva de TG do composto **4** foram observados apenas dois estágios. O primeiro ($T_{\max} = 147 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser atribuído à saída das três moléculas de monóxido de carbono (12,51% em massa) cuja massa percentual calculada para o complexo é de 12,14%. No segundo estágio ($251 \text{ }^{\circ}\text{C}$), observou-se uma perda de massa de 58,4% o que está bastante coerente com o esperado para a massa percentual calculada da base de Schiff no complexo (60,88%).

Os dados de TG, associados com a análise elementar e os dados espectroscópicos do composto **4** permitiram afirmar que a fórmula correta deste composto é $\text{K}[\text{Re}(\text{bplahabsal})(\text{CO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3. Síntese dos agentes complexantes escorpionatos

A síntese de dois agentes complexantes escorpionatos propostas neste trabalho foi realizada com sucesso (Esquema 7), porém, em se tratando das reações feitas em solventes apróticos, como o THF e tolueno, os rendimentos foram muito baixos (20-35%).



Esquema 7. Reações de síntese e representação estrutural dos escorpionatos.

Várias tentativas de otimização das condições reacionais foram realizadas: o uso de solventes isentos de água, reações a altas temperaturas e atmosfera inerte.

Na maioria dos artigos científicos que relatam a síntese de escorpionatos, pode-se perceber a grande preocupação no que se refere à presença de água no meio reacional. Em todos eles, reações indesejáveis como a redução da água e consequente quebra do ligante são usadas como justificativa para os baixos rendimentos encontrados ou mesmo a não formação do produto desejado.^{43, 56,78}

A reação em condição de fusão para a formação do escorpionato $K[BH(btz)_3]$ também apresentou um baixo rendimento (aprox. 25 %) porém, o sólido

incolor formado não sofreu reação de decomposição quando dissolvido em solventes polares, o que facilitou a reação de complexação desse composto com o rênio(I), utilizando o precursor $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, que se dissolve facilmente em solventes polares, como a acetonitrila.

Apesar das várias tentativas de recristalização do produto da reação de formação do escorpionato, não foi possível a obtenção de cristais adequados para a difração de raios X em monocristal. Por analogia aos escorpionatos obtidos por meio de reações em condições de fusão⁴³ e por meio de dados espectroscópicos, concluiu-se que a fórmula desse composto é $\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$.

A rota sintética para a formação de um escorpionato que tenha átomos mais macios, como o enxofre, pode ser facilmente entendida, partindo do pressuposto que o hidrogênio lábil do grupo NH possibilita a formação de isômeros tautoméricos (tiol e tiona), facilitando a formação da ligação N–B, como representado na Figura 29.

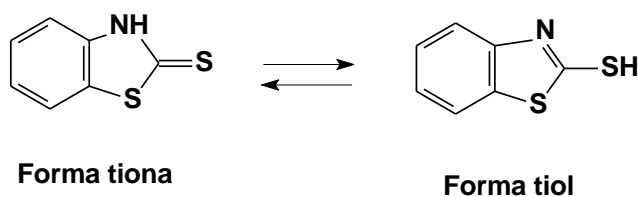


Figura 29. Representação das formas tautoméricas tiol e tiona para a mercaptobenzotiazol.

4.4. Síntese dos complexos de rênio(I) com os agentes complexantes escorpionatos

A reação de síntese do composto **6**, ao contrário da síntese do agente complexante, foi feita na presença de água o que comprova a grande estabilidade do complexo com o ligante escorpionato. Seyden-Penne⁷⁹ afirma que a reatividade dos hidretos pode ser atenuada pela presença de grupos volumosos ou grupos que removam densidade eletrônica do boro. Os grupos acetil (triacetoxiboroidreto de sódio, $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCOCH}_3)_3]$) ou ciano (cianoboroidreto de sódio $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})\text{H}_3]$) têm sido usados com este propósito.

Os cristais do composto **6**, foram mantidos ao ar e mesmo depois de um longo período de tempo (seis meses), ao ser analisado novamente por

espectroscopia de absorção no infravermelho pode-se perceber que não houve mudança nas bandas detectadas, o que reforça a ideia da grande estabilidade das carbonilas de rênio com esses ligantes.

4.4. Difração de Raios X em monocristal do complexo de rênio com o ligante escorpionato $K[HB(btz)_3]$

4.4.1. Estrutura molecular do composto **6**

Complexos metálicos com número de coordenação igual a seis e que contenham ligante do tipo escorpionato são, no geral, mononucleares e, quando possível, apresentam isomeria *fac*.^{24,25} Com o composto **6** não foi diferente, o agente complexante escorpionato (monoaniônico e tridentado) coordenou-se à unidade $fac\{-Re(CO)_3\}^+$ pelos três átomos de enxofre do grupo mercaptobenzotiazolato ($\kappa^3\text{-S,S',S''}$) formando três anéis de oito membros (Figura 30).

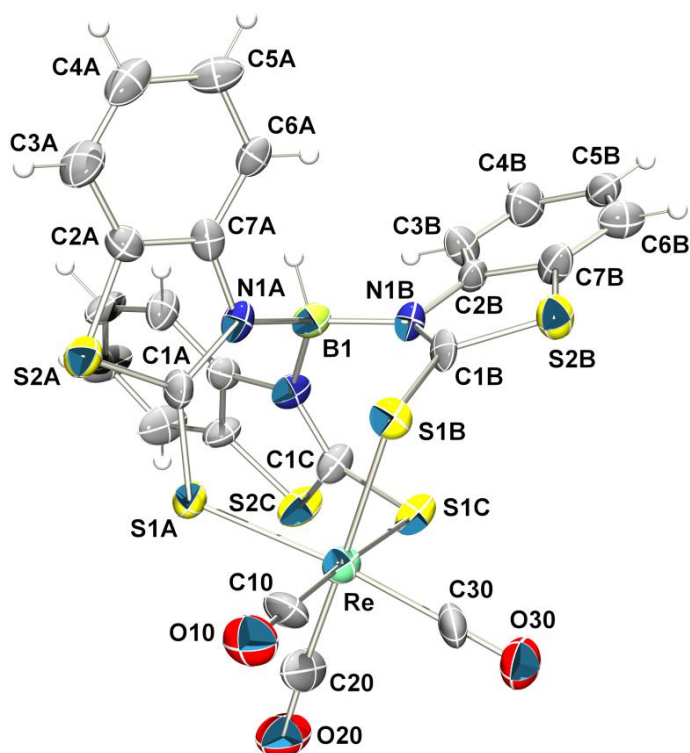


Figura 30. Representação ORTEP do composto **6**. Elipsoides de deslocamento atômico com 30% de probabilidade.

O átomo de rênio(I) exibe uma coordenação octaédrica distorcida, com um arranjo facial para as três carbonilas e os três átomos de enxofre do escorpionato

ocupando três vértices adjacentes do octaedro. Os dados cristalográficos dos compostos estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o composto **6**.

6	
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₃ BN ₃ O ₃ S ₆ Re
Massa molecular (g mol ⁻¹)	780,76
Sistema cristalino	Monoclínico
Comprimento de onda	0.71073 Å
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	11,4970(7)
b (Å)	14,9365(9)
c (Å)	17,2092(11)
α (°)	90,0000(0)
β (°)	109,878(4)
γ (°)	90,0000(0)
Volume (Å ³)	2779,2(3)
Z	2
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,866
Coef. de absorção (mm ⁻¹)	4,856
Reflex. coletadas.	42354
2θ _{max}	25,59°
R _{int} /R _{sig}	0,5934 / 0,3649
Dados/Parâmetros	5169 / 348
Qualidade do ajuste de F ²	0,585
Índ. finais de R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0426 wR ₂ = 0,0662

Os ângulos de ligações em torno do átomo de rênio(I) são muito próximos de 90° [S(1C)–Re–S(1A) = 93,25(10); S(1C)–Re–S(1B) = 93,68(10); C(20)–Re–C(30) = 89,2(6); C(10) –Re–C(30) = 89,6(5)] o que comprova a formação de octaedro pouco distorcido.

A distância B⋯Re é de 3,993 Å e se comparado com outros complexos contendo ligantes escorpionatos similares⁴⁶ como o [Ti(Tbz)]⁻, onde Tbz é o ligante hidrotris(mercaptobenzotiazolil)borato, cuja distância B⋯Ti é de 4,430 Å é muito similar deixando evidente que não há interação entre eles. Os principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 4 estão representados na Tabela 15.

Tabela 15. Principais ângulos (°) e comprimentos de ligação (Å) para **6**.

B1–N1A	1,537(14)	C(10)-Re-C(30)	89,6(5)
B1–N1B	1,592(14)	C(30)-Re-S(1C)	85,8(4)
Re(1)–S1A	2,529(3)	C(20)-Re-S(1A)	89,8(4)
Re(1)–S1B	2,540(3)	C(10)-Re-S(1A)	91,3(4)
Re(1)–S1C	2,515(3)	C(30)-Re-S(1A)	178,6(4)
Re(1)–C10	1,876(12)	S(1A)-Re-S(1B)	92,47(10)
Re(1)–C20	1,821(12)	S(1C)-Re-S(1B)	93,68(10)
Re(1)–C30	1,886(13)	S(1C)-Re-S(1A)	93,25(10)

^a: -x+1, -y, -z+1

Tabela 16. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes (\AA^2) para **6**

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C(1A)	6,641(10)	1,471(7)	2,977(6)	4,7(3)
C(1B)	9,177(9)	3,049(8)	4,346(6)	5,6(3)
C(1C)	7,032(10)	1,873(7)	5,301(6)	5,2(3)
C(2A)	8,538(12)	9,95(7)	3,014(7)	4,5(3)
C(2B)	10,143(10)	2,219(8)	5,528(7)	4,8(3)
C(2C)	7,156(9)	4,03(9)	5,067(7)	4,6(3)
C(3A)	9,826(11)	8,54(7)	3,307(7)	5,6(4)
C(3B)	1,0338(10)	1,555(8)	6,115(7)	5,8(3)
C(3C)	7,406(9)	-3,82(8)	4,719(6)	5,0(3)
C(4A)	10,375(12)	4,91(8)	2,812(8)	8,0(4)
C(4B)	11,293(11)	1,660(8)	6,844(7)	7,0(4)
C(4C)	7,091(10)	-1,217(8)	4,971(8)	6,8(4)
C(5A)	9,673(13)	2,67(7)	2,008(8)	6,4(4)
C(5B)	12,053(12)	2,387(9)	7,017(8)	9,6(5)
C(5C)	6,553(11)	-1,209(9)	5,590(8)	7,1(4)
C(6A)	8,428(12)	4,22(7)	1,691(8)	6,7(4)
C(6B)	11,868(11)	3,054(8)	6,448(8)	8,1(4)
C(6C)	6,292(11)	-4,59(10)	5,918(8)	7,6(4)
C(7A)	7,872(11)	7,96(8)	2,196(8)	5,8(4)
C(7B)	10,906(11)	2,983(7)	5,698(7)	5,8(3)
C(7C)	6,643(10)	3,63(8)	5,657(7)	5,2(3)
C(10)	5,353(12)	3,990(8)	2,689(7)	7,0(4)
C(20)	4,668(12)	3,651(8)	3,955(7)	7,2(4)
C(30)	6,576(13)	4,681(9)	4,160(8)	8,8(5)
N(1A)	7,851(8)	1,358(6)	3,457(5)	4,7(2)
N(1B)	9,199(7)	2,271(6)	4,737(6)	5,0(3)
N(1C)	7,457(8)	1,271(7)	4,873(5)	5,2(3)
O(10)	4,820(8)	4,268(6)	2,042(5)	8,4(3)

Em artigos científicos que tratam de complexos com ligantes escorpionatos, é comum encontrar o hidreto, se presente, coordenado ao átomo central e a ligação B—H \cdots M no geral é bem mais curta que as outras ($\sim 1,87 \text{\AA}$).⁵¹

No caso de um escorpionato com o átomo de boro tri-substituído, como o relatado neste trabalho, pode-se justificar a não coordenação do hidreto por causa da diminuição do caráter básico mediante a formação de três ligações N — B que o

torna menos redutor e menos nucleofílico.

4.4.2. Espectroscopia de RMN dos agentes complexantes escorpionatos

A baixa solubilidade dos produtos formados nas reações com os compostos heterocíclicos, 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona- **dmpymtH**, 3,7-dihidropurina-6-thiona- **dhptH₂**- e 3,7-dihidropurina-6-ditiona- **dhpdtH₃**, em solventes apolares e a reatividade desses em solventes polares (meia hora depois de preparada a solução de DMSO era observada evolução de gás) dificultaram bastante as análises de RMN de ¹H e ¹³C.

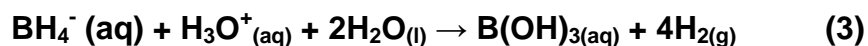
Na Tabela 17 estão sumarizadas as ressonâncias de ¹H e ¹³C (**anexo B2**) para os compostos **K[HB(btz)₃]** e **K[HB(dtuH)₃]** bem como os compostos heterocíclicos usados nas reações de sínteses.

Tabela 17. Comparação das ressonâncias de RMN de ¹H e ¹³C{¹H} dos agentes complexantes K[HB(btz)₃] e K[HB(dtuH)₃].

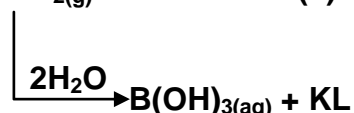
δ ¹ H (ppm)	btzH	K[HB(btz) ₃]	dtuH ₂	K[HB(dtuH) ₃]
H—N	9,09	Não observado	13,61 e 12,92	Não observado
H _{arom.}	7,27-7,01	7,93-7,26	7,27 e 6,51	7,32 e 6,39
B—H	-	5,34	-	-
δ ¹³ C (ppm)				
C=S	177,6	Não observado	187,6	183,9
_{arom} C=NH	143,1	Não observado	136,5	145,9

Os espectros de RMN de ¹¹B (**anexo B2**) em solução foram fundamentais na determinação da formação dos escorpionatos, uma vez que foi possível analisar a composição do material dissolvido na água-mãe (solução de tolueno seco), pois sendo o núcleo de ¹¹B quadrupolar, não se fizeram necessários o ajuste da homogeneidade do campo magnético (shimming) das amostras e a utilização de solventes deuterados.

Em todos os espectros de RMN de ^{11}B foi observado o aparecimento de uma única ressonância entre 1,45-1,72 ppm que pode ser atribuída aos ligantes escorpionatos pretendidos neste trabalho. Observou-se, ainda, uma ressonância larga de baixa intensidade próximo em 20 ppm atribuído ao ácido bórico, indicando que uma pequena parte do produto ou do borohidreto de partida sofrem decomposição. Conforme proposto nas Equações 03 e 04:



Ou



Comparando os dados obtidos com os de escorpionatos relatados em artigos científicos^{46,51} pode-se afirmar que a fórmula geral dos compostos é $\text{K[BH(L)}_3]$, onde L é o composto heterocíclico. Vale salientar que o borohidreto de potássio foi analisado por RMN de ^{11}B e apresentou uma ressonância relativamente estreita (15 Hz) e intensa em -33 ppm. Essa por sua vez, não foi detectada em nenhum espectro de RMN de ^{11}B dos escorpionatos.

4.4.2.1. Espectroscopia de RMN dos complexos de rênio com os ligantes escorpionatos

Assim como os agentes complexantes escorpionatos, os respectivos complexos destes, também apresentaram baixa solubilidade em solventes apolares. Em solventes polares, como o DMSO e metanol, apenas os complexos **6** e **7** puderam ser analisados sem apresentarem indícios de reações paralelas, evidenciadas pela mudança de coloração da solução e liberação de gás.

Na Tabela 18 estão assinaladas as ressonâncias de RMN de ^{11}B (**anexo B2**) observadas nos espectros dos complexos **6** e **7** bem como os correspondentes escorpionatos.

Tabela 18. Comparação das ressonâncias de RMN de ^{11}B dos escorpionatos e dos respectivos complexos.

δ	$\text{K}[\{\text{HB}(\text{btz})_3\}]$	6	$\text{K}[\{\text{HB}(\text{dtuH})_3\}]$	7
^{11}B (ppm)	1,66	36,35	1,70	Não observado

Apesar de não ser observada a ressonância do ^{11}B no espectro do complexo **7**, pode-se observar um grande deslocamento entre a ressonância do ^{11}B do agente complexante e do complexo **6**. O que deixou evidente a coordenação do escorpionato ao centro $\text{fac}\{-\text{Re}(\text{CO}_3)\}^+$. Maria e colaboradores,⁵¹ sintetizaram dois complexos com ligantes escorpionatos coordenado ao fragmento $\text{fac}\{-\text{Re}(\text{CO}_3)\}^+$ e observaram no espectro de RMN de ^{11}B do complexo $\text{fac}\{-\text{Re}[\kappa^3\text{-H}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{tiaz})_2](\text{CO})_3\}$, onde tiaz = mercaptoazolil, uma ressonância em 36,1 ppm e para o complexo $\text{fac}\{-\text{ReBr}\{\kappa^2\text{-H}_2\text{C}(\text{timMe})_2\}(\text{CO})_3\}$, onde timMe= mercaptoimidazolilmetano, não foi observado nenhuma ressonância.

4.4.3. Espectroscopia de absorção na região do IV dos escorpionatos

Na Tabela 19 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV dos escorpionatos (**anexo A3**) bem como os estiramentos a elas relacionados.

Tabela 19. Bandas de IV dos agentes complexantes escorpionatos sintetizados.

Escorpionato	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{B-H})$
$\text{K}[\text{HB}(\text{btz})_3]$	Não observado	1246	2417
$\text{K}[\text{HB}(\text{dtuH})_3]$	3076	1230	Não observado
$\text{K}[\text{HB}(\text{dmpymt})_3]$	Não observado	1247	Não observado
$\text{K}[\text{HB}(\text{dhpt})_3]$	3092	1192	Não observado
$\text{K}[\text{HB}(\text{dhpdt})_3]$	3080	1180	Não observado

Valores em cm^{-1}

Analisando os espectros de IV dos produtos das reações de síntese dos escorpionatos foi possível inferir que apenas os compostos $\text{K}[\text{HB}(\text{btz})_3]$ e $\text{K}[\text{HB}(\text{dtuH})_3]$ foram obtidos com sucesso. Todos os outros, ou não reagiram

(K[HB(dhpt)₃] e K[HB(dhpdt)₃]), ou formaram produtos indesejados, como por exemplo, na tentativa de síntese do composto K[HB(dmpymt)₃] cujo espectro de IV mostrou que se tratava do dissulfeto da dimetilpirimidina-2-tiona.

Vale salientar que o composto K[HB(btz)₃] apresentou melhor rendimento e maior grau de pureza na reação conduzida em condição de fusão e o composto K[HB(dtuH)₃] na reação em solvente aprótico.

4.4.3.1 Espectroscopia de absorção na região IV dos complexos rênio(I) com os escorpionatos

Na Tabela 20 encontram-se sumarizadas as principais bandas de absorção no IV dos complexos de rênio(I) com os ligantes escorpionatos (**anexo A4**).

Tabela 20. Bandas de IV dos compostos **6** e **7**.

Complexos	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
6	Não observado	1253	2014 e 1898
7	Não observado	1180	2021 e 1899

Valores em cm^{-1}

As principais variações observadas nos espectros dos complexos em comparação com o espectro do respectivo agente complexante são: o aparecimento das bandas relativas ao estiramento do grupo CO, o desaparecimento da banda relativa ao estiramento do grupo B-H e o deslocamento da banda relativa ao estiramento C=S. Esse mesmo tipo de comportamento foi observado em complexos análogos.⁶⁰

Na Figura 31 está representada a possível estrutura do complexo de rênio(I) com o ligante escorpionato K[BH(dtu)₃], baseado nas informações obtidas nos espectros de IV e por analogia a estrutura determinada por difração de raios X em monocristal do composto **6**.

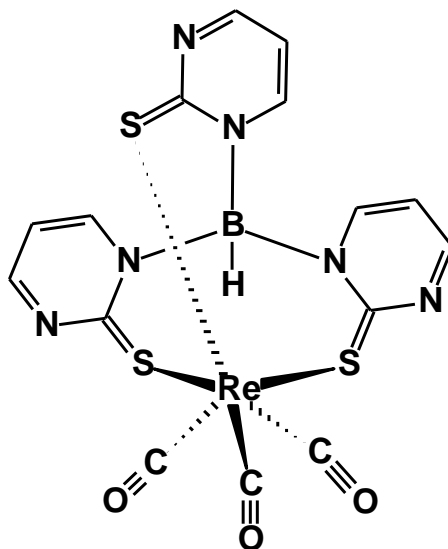


Figura 31. Proposta da estrutura do complexo 7.

4.5. Reações multicomponentes como metodologia para a síntese dos complexos de rênio com ligantes escorpionatos.

Outra metodologia utilizada para obtenção de complexos de metais de transição com os ligantes escorpionatos foi a reação denominada de multicomponente.⁸⁰ Essa metodologia é aplicada em sínteses de complexos cuja tentativa da reação base previamente formada com o cátion metálico de interesse é fracassada¹⁹, ou quando tentativas de sintetizar ligantes são infrutíferas.⁸¹

No esquema abaixo estão representadas as tentativas de síntese dos complexos de rênio(I) com os ligantes escorpionatos derivados da ditiuracila e da mercaptobenzotiazol.

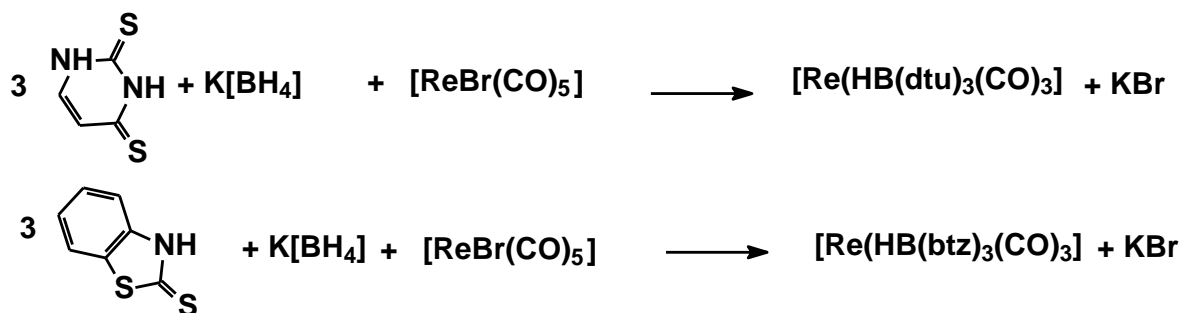


Figura 32. Representação esquemática da reação síntese dos complexos de rênio(I) seguindo o método “template”.

Em na maioria das tentativas de síntese dos complexos com os ligantes escorpionatos seguindo essa metodologia, nenhum indício de reação foi observado (liberação de gás, mudança de coloração ou formação de precipitado). Além disso, pode-se recuperar, ao final destas, os materiais de partida, confirmado pelas análises espectroscópicas.

Na tentativa de síntese do complexo de rênio com o ligante escorpionato derivado da 2,4-dimetilpirimidina, pode-se observar a formação de um sólido amarelo cristalino e adequado para a difração de raios-X. No espectro de IV foi possível identificar as bandas relativas às carbonilas (2014 e 1856 cm^{-1}) típicas do fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO}_3)\}^+$ e bandas relativas ao ligante heterocíclico em questão.

A análise de raios X revelou que se tratava do complexo *fac*-4,6-dimetilpirimidina-2-tiolato- $\kappa N, \kappa S$ -4,6-dimetilpirimidina-2-tiona- κS -tricarbonilrênio(I), onde a ligante coordena-se ao íon rênio de duas formas: monodentado, forma *dmpymtH*, (pelo átomo de enxofre) e na forma de ânion (*dmpymt*) bidentada (pelos átomos de nitrogênio e enxofre). Como mostrado na Figura 33.

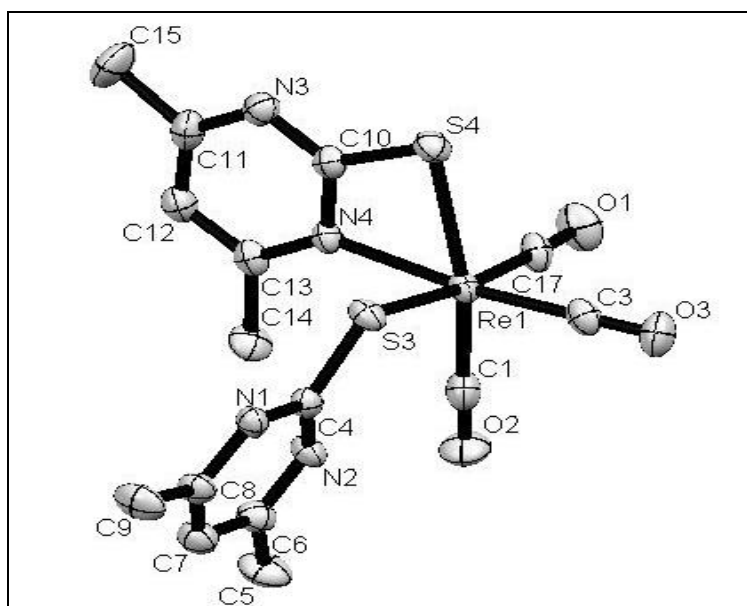


Figura 33. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo de rênio com *dmpymtH*. Elipsóide de deslocamento atômico com 30% de probabilidade.

Na Tabela 21 encontram-se sumarizados os principais dados cristalográficos relativos ao complexo acima.

Tabela 21. Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo de rênio com a 2,4-dimetilpirimidina

Fórmula empírica	$C_9HN_2O_3ReS_2$
Peso Molecular	403,38 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
Parâmetros de Cella	a= 7,97490(10) Å b= 10,34550(10) Å c= 12,4022(2) Å α= 74,8220(10)°; β= 88.0470(10)°; γ= 71.5110(10)°
Z	4
Volume	935.23(2) Å ³
Índice R final [$I > 2\sigma(I)/wR_2$]	0.0379/0.0899

Com o objetivo de fazer uma análise das características estruturais do complexo, na Tabela 22 estão listados os comprimentos das ligações e ângulos mais relevantes.

Tabela 22. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo . Desvios Padrão entre parênteses.

O1-C17	1,179(10)	C17-Re1-C3	88,4(3)
Re1-C17	1,885(8)	C17-Re1-C1	87,8(4)
Re1-C3	1,906(8)	C3-Re1-C1	86,7(3)
Re1-N4	2,182(5)	N4-Re1-S4	65,15(16)
Re1-S3	2,5097(18)	C3-Re1-N4	170,6(3)
Re1-S4	2,5411(19)	C1-Re1-N4	102,5(3)

Operação de simetria aplicada: -x+1, -y, -z+1.

A difração de raios X revelou que o complexo é mononuclear, com uma esfera de coordenação octaédrica bem distorcida para o átomo de Re^I, principalmente por causa de formação do anel de cinco membros que confere um ângulo de 65° entre os átomos N4–Re1–S4.

Em um complexo análogo, do tipo $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]$ onde L= tris(amino)metiletano, todos os ângulos de ligação C—Re—C são próximos a 90° o que confere ao complexo a geometria octaédrica pouco distorcida. No complexo aqui destacado, os ângulos da ligação N—Re—N dentro do anel de cinco membros são menores que 80° o que confere ao complexo uma geometria octaédrica distorcida.⁸²

Foi feita uma reação-controle a fim de verificar se o complexo acima poderia também ser formado pela reação da 2,4-dimetilpirimidina com o precursor de rênio ($[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$) sem a presença do sal de boro. Os dados espectroscópicos mostraram que não houve reação de complexação e os materiais de partida foram recuperados ao final da mesma.

Com isso, pode-se inferir que a formação do complexo de rênio com a 2,4-dimetilpirimidina passa pela formação do ligante escorpionato o que reforça a idéia de que a reação de síntese desse agente complexante (o escorpionato) pode ser otimizada permitindo sua obtenção.

5- CONCLUSÕES

Sete bases de Schiff derivadas da beta-alanina e beta-fenilalanina foram sintetizadas com altos rendimentos e grau de pureza, provando que a posição do grupo amina na cadeia do aminoácido é um fator determinante na formação deste tipo de agente complexante.

As bases de Schiff derivadas do 2-hidróxi-1-naftaldeído (bala2hnH₂ e bphala2hnH₂) foram as únicas que ao reagirem com os precursores de rênio possibilitaram a formação de um produto com alto rendimento, de fácil purificação e permitiram que todas as análises pretendidas nesse trabalho fossem realizadas (RMN de ¹H, ¹³C, TG, IV, análise elementar (CHN) e difração de raios X em monocristal podendo assim determinar as suas fórmulas.

As bases de Schiff balabrsalH₂, bphalabrsalH₂ e balapipH₂ devido a presença de substituintes retiradores de densidade eletrônica no anel aromático, têm sua basicidade diminuída. Fato que justifica a dificuldade de obtenção dos produtos e o baixo rendimento das reações de complexação com o grupo *fac*-{Re(CO)₃}⁺ (ácido macio).

O complexo **1**, [*fac*-{Re(bala2hnH)(CO)₃}]₂ é dinuclear, com o átomo de rênio(I) hexacoordenado e formando um octaedro distorcido;

Os complexos **2** e **3**, (H₃O)[Re(*fac*-bphala2hn)(CO)₃].CHCl₃.H₂O e K[*fac*-Re(bphala2hn)(CO)₃].¹/₃CHCl₃.2H₂O, respectivamente, são muito similares: ambos são monoaniônicos, mononucleares e o átomo de rênio(I) está hexacoordenado formando octaedros distorcidos. Para o primeiro, o contra-íon é H₃O⁺ e para o segundo, é o íon K⁺.

O complexo formado pela reação da base de Schiff bphalabrsalH₂ com o precursor de rênio apesar de não ter a sua estrutura resolvida por difração de raios X, apresentaram os resultados das análises espectroscópicas (IV e RMN de ¹H e ¹³C) e elementares (TG e CHN) bem similares aos do composto **3**, permitindo inferir que se trata de um complexo análogo de fórmula K[*fac*-Re(bphalabrsal)(CO)₃].2H₂O.

Dos cinco escorpionatos pretendidos, apenas dois foram sintetizados de forma satisfatória: o hidro-tris(benzotiazolil-2-(1H)-tiona)borato(III) de potássio (K[HB(btz)₃]) e o hidro-tris(2,4(1H,3H)-pirimidilditiona)borato(III) de potássio (K[HB(dtuH)₃]).

As reações de síntese dos escorpionatos que envolveram a 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona sempre gerou como produto o respectivo dissulfeto.

As reações de síntese dos ligantes escorpionatos que envolveram as 3,7-dihidropurina-6-thiona e 3,7-dihidropurina-6-ditiona, foram os que apresentaram os mais baixos rendimentos (20-30%) e a pouca estabilidade dos produtos quando dissolvidos em solventes polares dificultou as reações de síntese dos respectivos complexos.

O composto **6**, *fac*-[Re{ κ^3 -HB(btz)₃}(CO)₃], foi sintetizado em meio aquoso, e mostrou-se bastante estável. Podendo inferir que o mesmo apresenta potencial para ser utilizado como um radiofármaco.

A estrutura do composto **6** foi determinada por difração de raios X em monocristal que revelou que o complexo é mononuclear, com o ligante escorpionato atuando de forma tridentada, coordenando-se ao fragmento *fac*-[Re(CO)₃]⁺ pelos três átomos de enxofre dos grupos tiona. O átomo de rênio(I) está hexacoordenado formando um octaedro distorcido.

Cabe destacar também que o composto **7** foi sintetizado de forma análoga ao composto **6** e os dados espectroscópicos revelaram um comportamento semelhante entre eles, o que permite propor que a fórmula molecular deste é *fac*-[Re{ κ^3 -HB(dtuH)₃}(CO)₃].

A difração de raios X é uma técnica muito poderosa e foi primordial na determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos de rênio(I) com as bases de Schiff e o escorpionato descritos neste trabalho. Porém, a análise elementar e a termogravimétrica foram fundamentais na confirmação da presença de moléculas de solvato (água e clorofórmio) no composto **2**.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

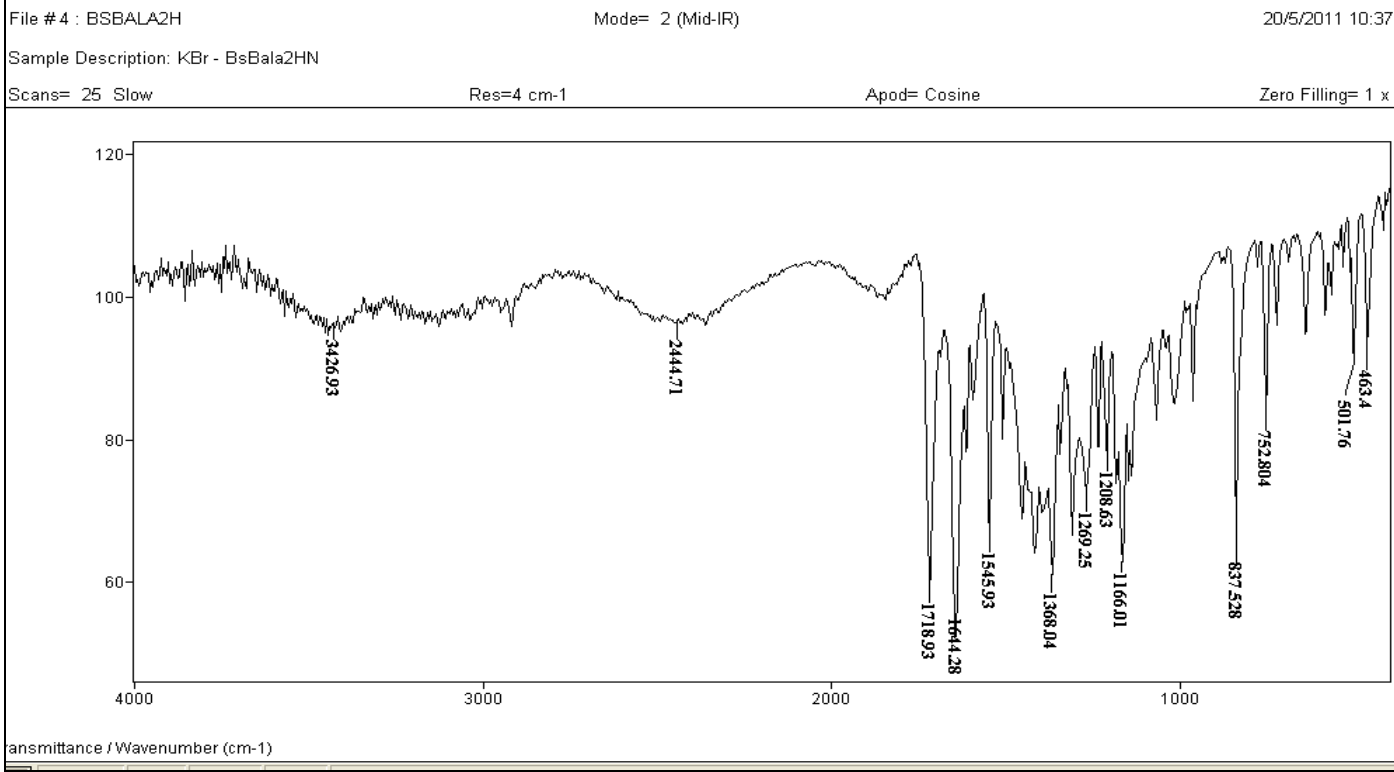
- ¹ Abu-Surrah, A.S.; Kettunen, M.; *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 1337.
- ² Puckett, C.A.; Barton, J.K.; *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 3564.
- ³ Vleek, A.; *Organomet. Chem.* **2010**, 29, 73.
- ⁴ Turner, J.J.; George, M.W.; Johnson, F.P.A.; Westwell, J.R.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 101.
- ⁵ Stufkens, D.J.; Vleek, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 127.
- ⁶ Waterland, M.R.; Gordon, K.C.; McGarvey, J.J.; and Jayaweera, P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 10, 609.
- ⁷ Luo, H; Rettig, S.J.; Orvig, C.; *J. Med. Chem.*, **1993**, 32, 4491.
- ⁸ Blagus, A. ; *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **2010**, 117.
- ⁹ da Silva, C.M.; da Silva, D.L.; Modolo, L.V.; Alves, R.B.; de Resende, M.A.; Martins, A.; de Fatima, C.V.B.; *J. Advanced Research*, **2011**.
- ¹⁰ Trzesowska-Kruszyska, A.; *J. Mol. Struct.* **2012**, 72.
- ¹¹ Cozzi, P.G.; *Chem. Soc. Ver.* **2004**, 33, 410.
- ¹² Esteves-Souza, A.; Echevarri, A.; Sant'anna, C.M.R.; *Quim Nova*, **2004**, 27, 72.
- ¹³ Kocyigit, O.; Kursunlu, A.N.; Guler, E.; *J. Hazard. Mat.* **2010**, 334.
- ¹⁴ Mann, J.; Truswell, Stewart, A.; *Essentials of Human Nutrition*, **2003**, 167.
- ¹⁵ Júnior, F.; Wilmo, E.; Francisco, W.; *Quím. Nova Esc.* **2006**, 6, 12.
- ¹⁶ Vanco, J.; Marek. J.; Travnicek, Z., Racanska, E.; Muselik, J.; Svajlenova, O.; *J. Inorg. Biochem*, **2008**, 102, 595.
- ¹⁷ Ma, V.; Muñoz, F.; Donoso, J.; García, B.F.; *J Mol Catal*, **1991**, 68, 105.
- ¹⁸ Cerqueira, N.M.F.S.A.; Fernandes, P.A.; Ramos, M.J.; *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 1356.
- ¹⁹ Sunamoto, J.; Kondo, H.; Kikuchi, J.; Yoshinaga, H.; Jakei, S.; *J. Org. Chem.*, **1983**, 48: 2423.
- ²⁰ Soares, S.M.; *Dissertação de mestrado*- Universidade de Brasilia, Brasilia, **2009**.
- ²¹ Kocyigit, O.; Kursunlu, A.N.; Guler, E.; *J. Hazard. Mat.* **2011**, 250.
- ²² Lin, D.; Deng, G.; Wang, J.; Ding, X.; Jiang, H.; Liu, H.; *J. Org. Chem.*, **2009**, 75, 1717.
- ²³ Sakiyan, I.; Logoglu, E.; Arslan, S.; Sari, N.; Sakiyan, N.; *BioMetals*. **2004**, 17, 115.
- ²⁴ Garcia-Raso, A.; Fiol, J.J.; Bádenas, F.; Quirós, M.; *Polyhedron*, **1996**, 15, 4407.
- ²⁵ Vanco, J.; Marek, J.; Trávníček, Z.; Racanská, E.; Muselik, J.; Svajlenova, O.; *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, 102, 595.
- ²⁶ Gillard, R.D.; Wootton, R.; *J. Am. Chem. Soc. (B)* **1970**, 61, 364.
- ²⁷ Lin, D.; Deng, G.; Wang, J.; Ding, X.; Jiang, H.; Liu, H.; *J. Org. Chem.* **2009**, 75, 1717.
- ²⁸ Tascioglu, S.; Yalcin, B.; Nasrullayeva, T.M.; Andac, Ö.; Buyukgungor, O.; Aydin, A.; Medjidov, A.A.; *Polyhedron* **2006**, 25, 1279.
- ²⁹ Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1824.
- ³⁰ Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3904.
- ³¹ Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- ³² Reger, D.L.; *Inorg. Chem. Acta.* **2004**, 43, 6609.
- ³³ Reger, D.L.; *Inorg. Chem. Acta.* **2009**, 362, 4377.
- ³⁴ Pettinari, C.; *Scorpionates II: Chelating borate ligands*. 1ª Ed. London: Imperial College Press, **2008**. 572.
- ³⁵ Benite, A.; Machado, S.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 2063.

- ³⁶ Chandra, S.; Sangeetika, J.; *J. Indian Chem. Soc.* **2004**, 81, 203.
- ³⁷ Chen, S.; *Organomet.* **1995**, 1, 1221.
- ³⁸ More, P.G.; Bhavankar, R.B.; *J. Indian Chem. Soc.* **2004**, 81, 13.
- ³⁹ Yildiz, M.; *J. Indian Chem. Soc.* **2004**, 81, 7.
- ⁴⁰ Islam, M.S.; *J. Biol. Sci.* **2002**, 12, 797.
- ⁴¹ Ferrari, M.B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 286, 134.
- ⁴² Chohan, Z.H.; *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2002**, 17, 1.
- ⁴³ Canpolat, E.; Kaya, M.; *J. Coord. Chem.* **2004**, 57, 1217.
- ⁴⁴ Smith, J.M.; *Comment Inorg. Chem.* **2008**, 29, 189.
- ⁴⁵ Janiak, C.; Scharmann, T.G.; Brzezinka, K.W.P.; *Reich. Chem. Ber.* **1995**, 128, 323; Janiak, C.; Esser, Z.L.; *Naturforsch.* **1993**, 48B, 394.
- ⁴⁶ Pettinari, C.; *Scorpionates II: Chelating borate ligands*. 1^a Edição. London: Imperial College Press, **2008**. 572.
- ⁴⁷ Rheingold, A.L.; Yap, S.G. Trofimenko.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 759.
- ⁴⁸ Soares, L.F.; Menezes, D.C.; Silva, R.M.; Doriguetto, Ellena, A.C.; Mascarenhas, Y.P.; Castellano, E.E.; *Polyhedron*, **2004**, 23, 205.
- ⁴⁹ Evans, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10859.
- ⁵⁰ Garner, M.; J. Reglinski, I.; Cassidy, M.D.; Spicer, Kennedy, A.R.; *Chem. Commun.* **1975**, 28, 132.
- ⁵¹ Kimblin, C.; Hascall, T.; Parkin, G.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5680.
- ⁵² Parkin, G.; *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 291, 393.
- ⁵³ Ojo, J.F.; Slavin, P.A.; Reglinski, J.; Garner, M.; Spicer, M.D.; Kennedy, A.R.; Teat, S. J.; *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 313, 15.
- ⁵⁴ McCleverty, J.Á; Wolochowicz, I.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, 289.
- ⁵⁵ Abram, U.; Alberto, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**. 17, 1486.
- ⁵⁶ Giglio, J.; Patsis, G.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M.; Raptopoulou, C.; Pelecanou, M.; Leon, E.; Gonzáles, M.; Cerecetto, H.; Rey, A.; *Europ. J. Med. Chem.* **2008**. 43, 741.
- ⁵⁷ Majumdar, S.; Guha, S.; *Theo. Chem.* 1988, 125-140.
- ⁵⁸ Tucker W. D, Greene M.W, Weiss A.J, Murenhoff A.P.; *Trans. Am. Nucl. Soc.* **1958**, 1, 160.
- ⁵⁹ Lipowska, M.; Hayes, B. L.; Hansen, L.; Taylor, A.; Marzilli, L. G.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4227.
- ⁶⁰ Greenwood, N. N.; A.; Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. New York, Pergamon Press, **1984**.
- ⁶¹ van der Krogt, P.; *Elentymolgy and Elements Multidict*, "Technetium". Retrieved **2009**, 05, 05.
- ⁶² Videira, M.; Silva, F.; Paulo, A.; Santos, I. C.; Santos, I.; *Inorg, Chim. Acta* **2009**.
- ⁶³ Maria, L.; Moura, C.; Paulo, A.; Santos, I. C.; Santos, I.; *J. Organomet. Chem.* **2006**. 691, 4773.
- ⁶⁴ Fuks, L.; Gniazdowska, E.; Mieczkowski, J.; Sadlej-Sosnowska, N.; *Polyhedron*, **2008**. 27, 1353.
- ⁶⁵ Bari, H.; Zimmer M.; *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3344.
- ⁶⁶ Garcia, R.; Paulo, A.; Santos, I.; *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4315
- ⁶⁷ Wang, W.; Andy Hor, T.S.; Yan, Y. K.; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3755.
- ⁶⁸ Brink, A.; Visser, H. G.; Roodt, A.; *Acta Cryst.* **2011**, 67, 34.
- ⁶⁹ Joshi, R.; Kumar, P.; Kumar, S.; Hashmi, A. A.; *J Coord. Chem.* **2008**, 61, 2437.
- ⁷⁰ Sakiyan, I.; Logoglu, E.; Arslan, S.; Sari, N.; Sakiyan, N.; *BioMetals.* **2004**. 17, 115.
- ⁷¹ MacDonald, L. G.; Brown, D. H.; Morris, J. H.; Smitch, W. E.; *Inorg. Chim, Acta.* **1982**. 67. 7.

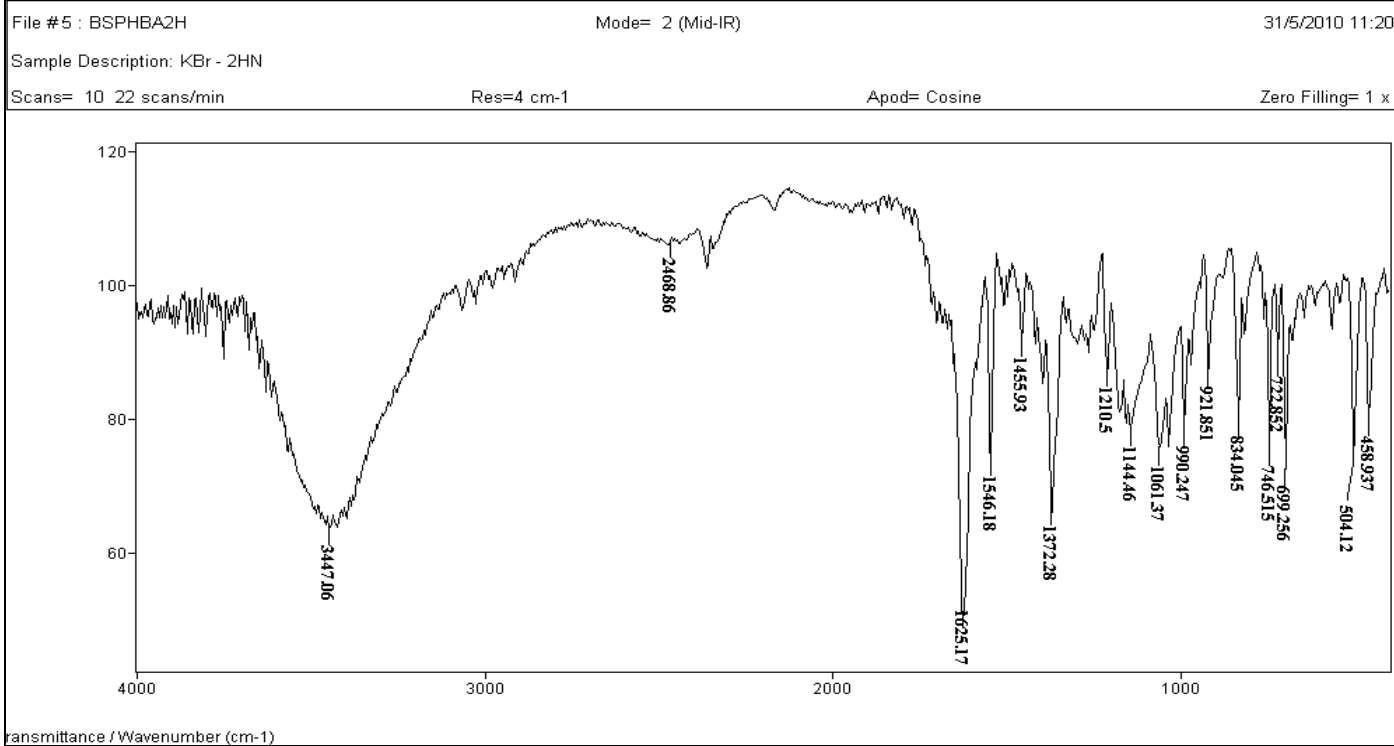
-
- ⁷² Esteves-Souza, A.; Echevarri A.; Sant'anna, C. M. R.; *Quim. Nova*, **2004**, 27, 72.
- ⁷³ M. Grzegorzczak, A. Kapturkiewicz, J. Nowacki, A. Trojanowska, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 1773.
- ⁷⁴ Alvarez, C.M.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D.; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 5717.
- ⁷⁵ Qayyum, H.; Herrick, R.S.; Ziegler, C.J.; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7442.
- ⁷⁶ Herrick, R.S.; Wrona, I.; McMicken, N.; Jones, G.; Ziegler, C.J.; Shaw, J. J.; *Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4848.
- ⁷⁷ Casanova, D.; Alemany, P.; Boffil, J. M.; Alvarez, S.; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6.
- ⁷⁸ Burzlaff, N.; Hegelmann, I.; Weibert, B.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626, 16.
- ⁷⁹ Seyden-Penne, J.; "Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis"; VCH-Lavoisier: Paris, **1991**.
- ⁸⁰ Sharma, P.K.; Dubey, S.N.; *Proc. Indian Acad. Sci.* **1994**, 23, 106.
- ⁸¹ Saad, A.; Tabl, E.; Imam S. M.; *Transition Met. Chem.* **1997**, 22, 259.
- ⁸² Brinkley, S. L.; Barone, N. V.; Underwood, A. C.; Milsted, A.; Franklin, B. R.; Herrick, R. S.; Ziegler, C. J.; *J. Inorg. Biochem.*, **2010**, 104, 632.

Anexo A1. Espectros de absorção no IV das bases de Schiff

bala2hnH₂

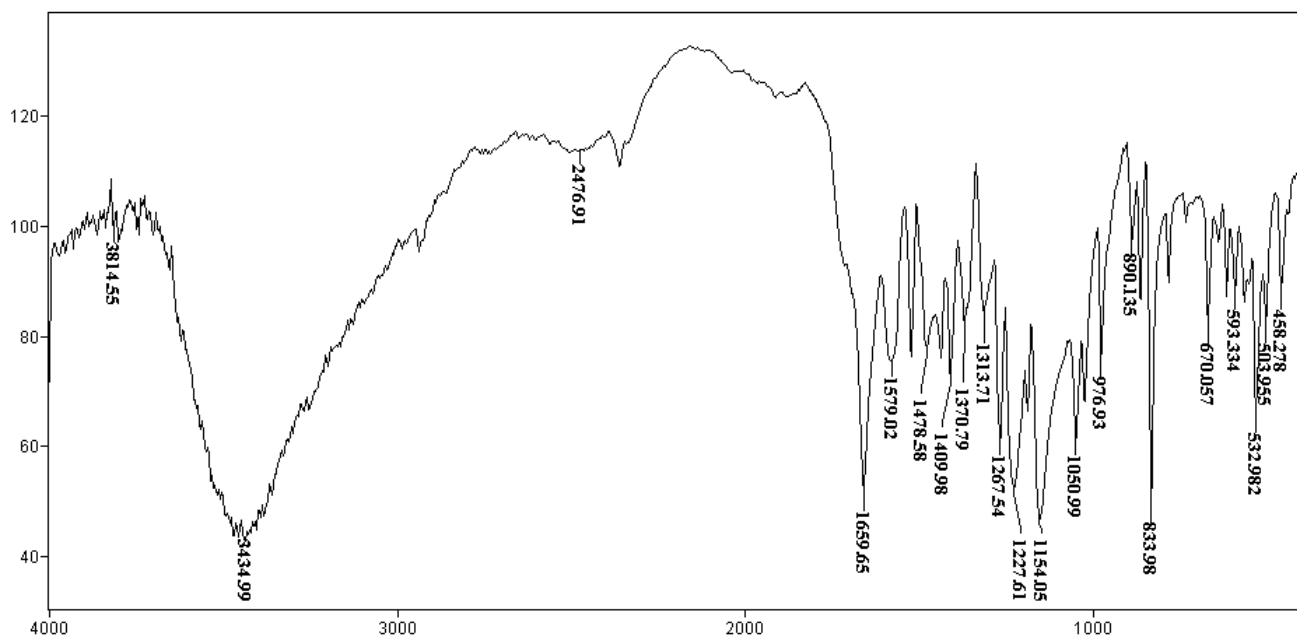


bpha2hnH₂



balabrsalH₂

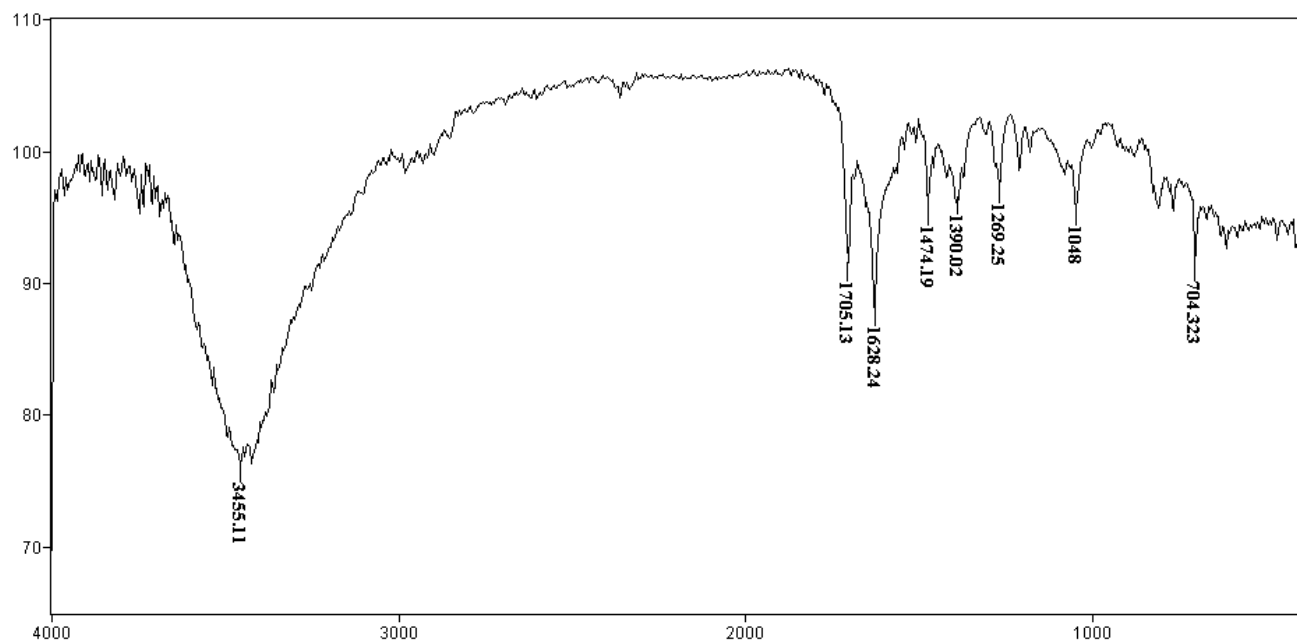
File #6 : SMOOTH Mode= 2 (Mid-IR) 11/11/2010 17:11
 Sample Description: KBr - BSBALABrSal
 Scans= 16 Slow Res=4 cm-1 Apod= Cosine Zero Filling= 1 x



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

BphalabrsalH₂

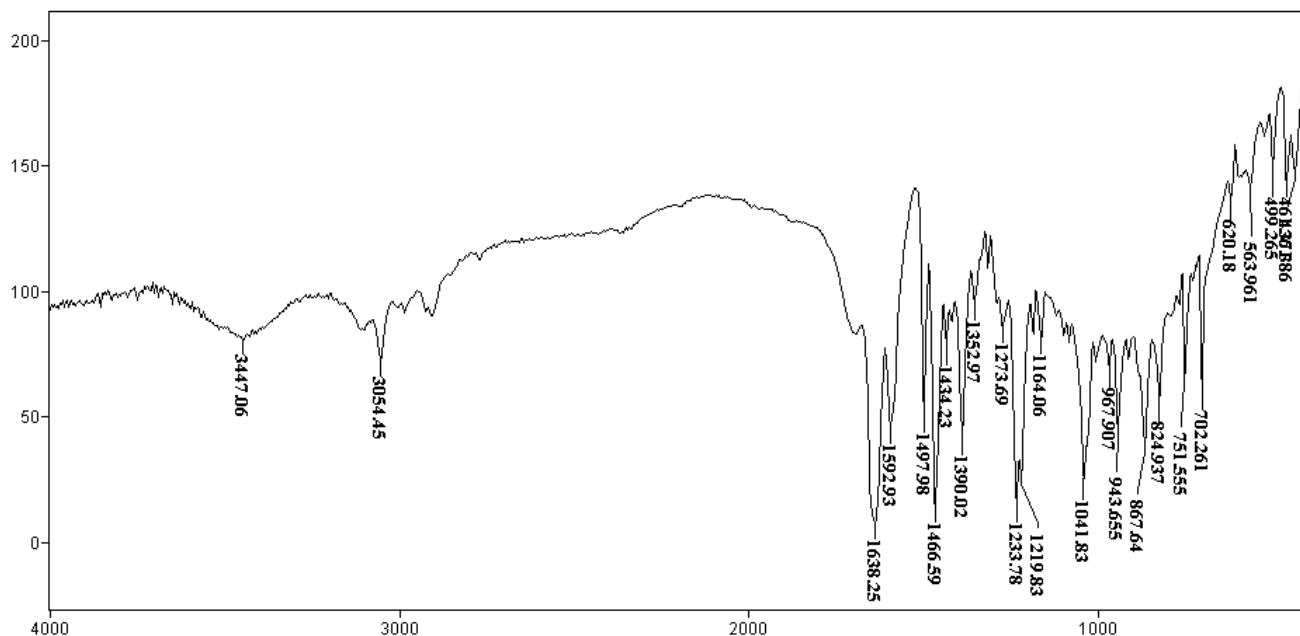
File #7 : BSBPHBRS Mode= 2 (Mid-IR) 22/6/2011 14:49
 Sample Description: KBr p.09
 Scans= 10 Slow Res=4 cm-1 Apod= Cosine Zero Filling= 1 x



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

bphapipH₂

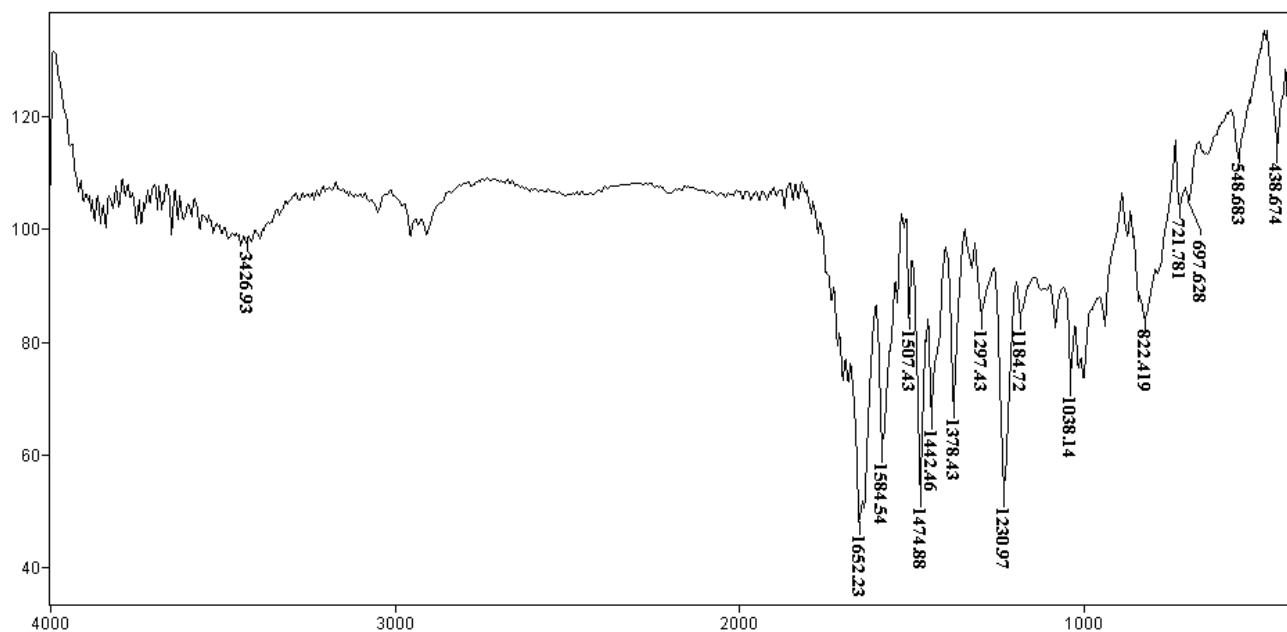
File #8 : BPHALAPI Mode= 2 (Mid-IR) 5/11/2011 15:20
 Sample Description: KBr - BSBphalaPip
 Scans= 10 Slow Res=4 cm-1 Apod= Cosine Zero Filling= 1 x



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

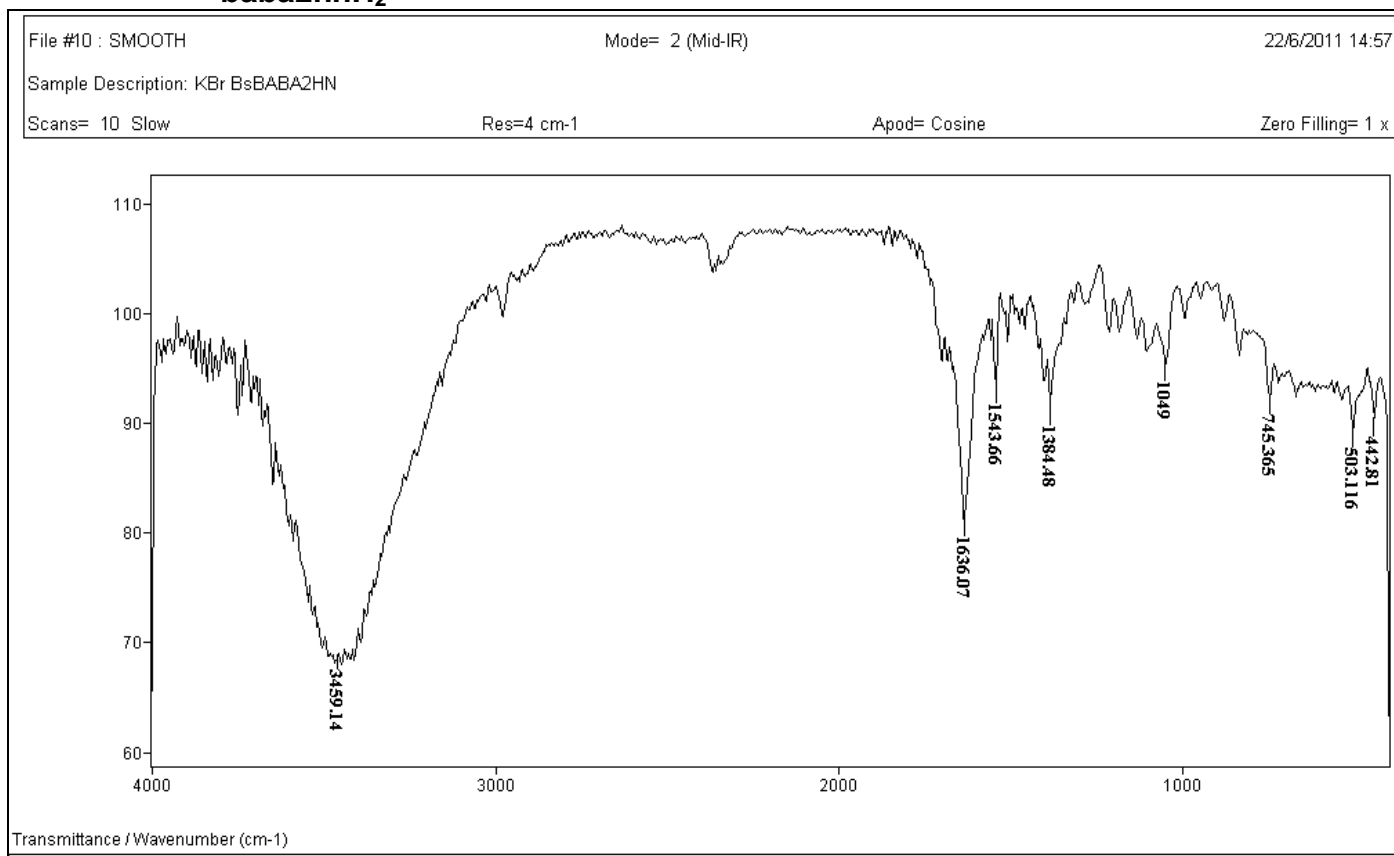
balapipH₂

File #9 : BSPIP Mode= 2 (Mid-IR) 20/6/2011 13:56
 Sample Description: KBr-bsbalapipi
 Scans= 20 Slow Res=4 cm-1 Apod= Cosine Zero Filling= 1 x

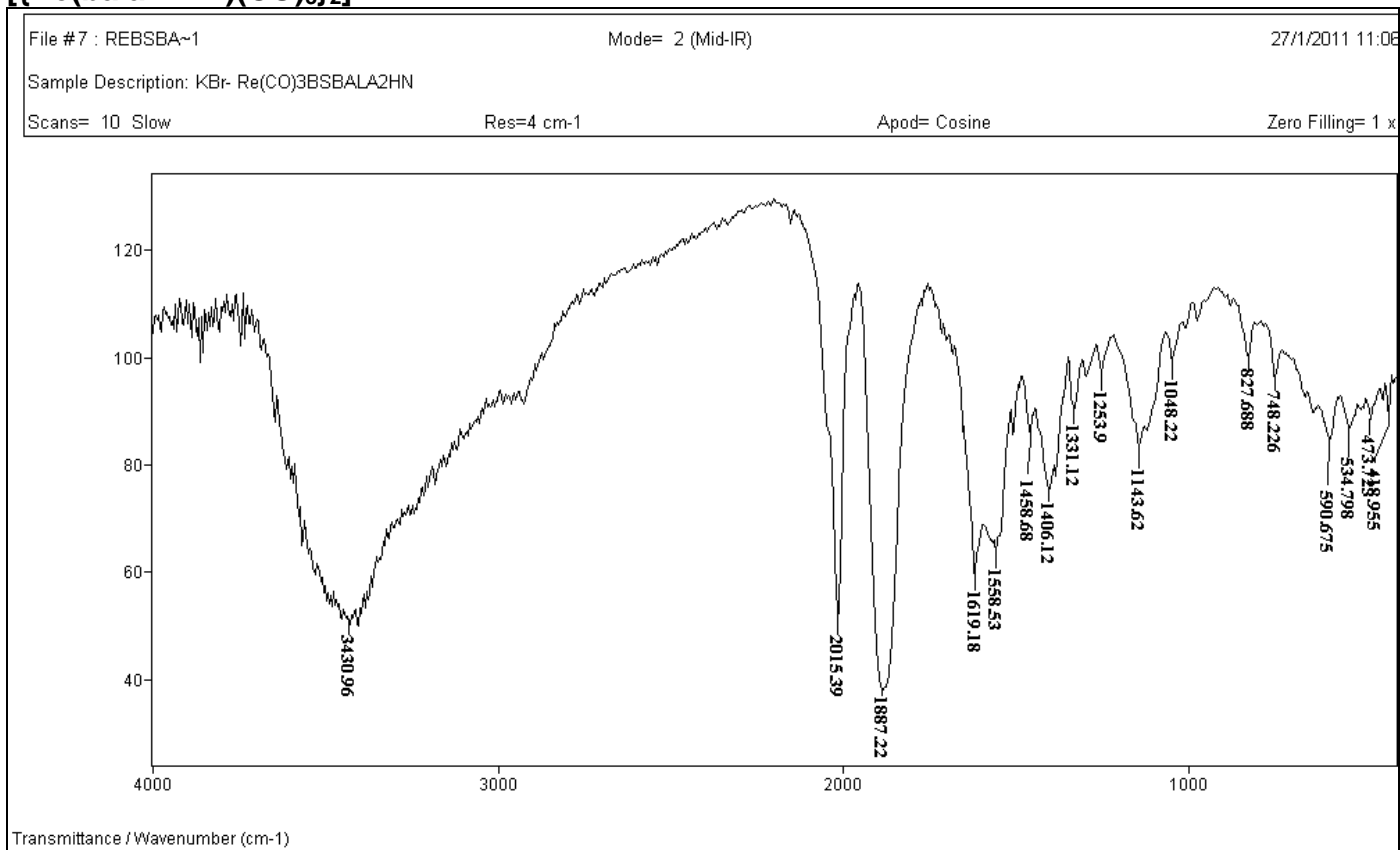


Transmittance / Wavenumber (cm-1)

baba2hnH₂



Anexo A2. Espectros de absorção no IV dos complexos de rênio(I) com bases de Schiff [$\{Re(bala2hnH)(CO)_3\}_2$]



$(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

File #8 : REBPHA~1

Mode=

9/7/2012 11:26

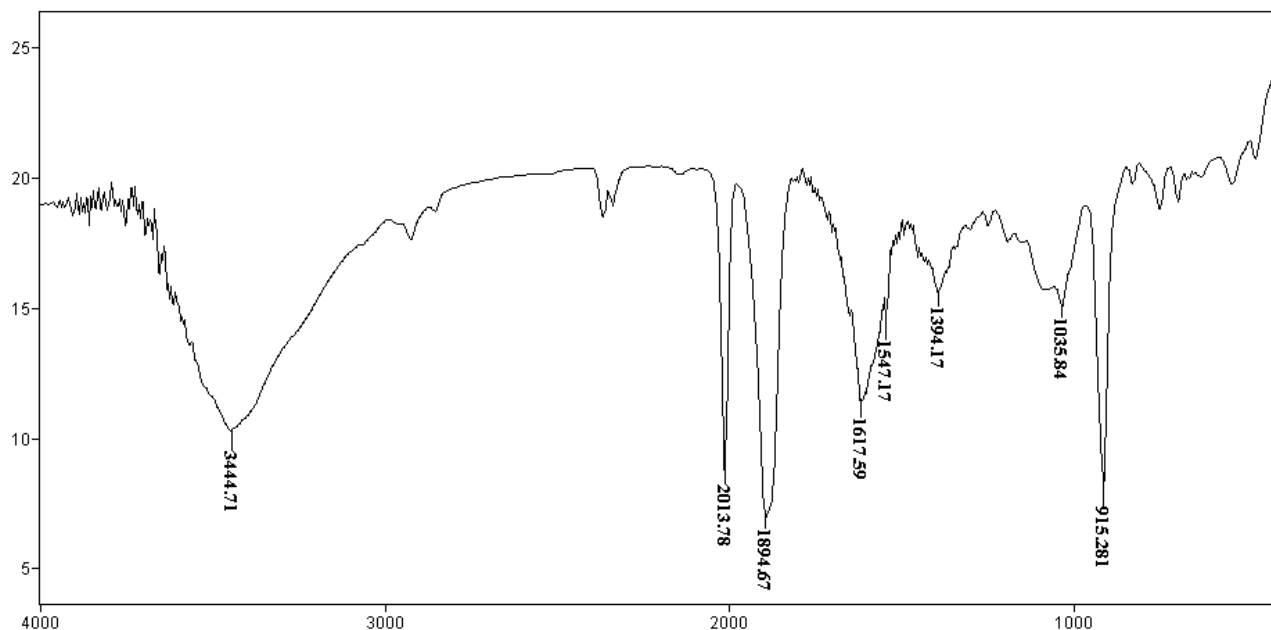
Sample Description:

Scans= 9 "5KHZ"

Res=2

Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

$\text{K}[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

File #4 = KREBPH~1

Mode=

30/9/2013 13:49

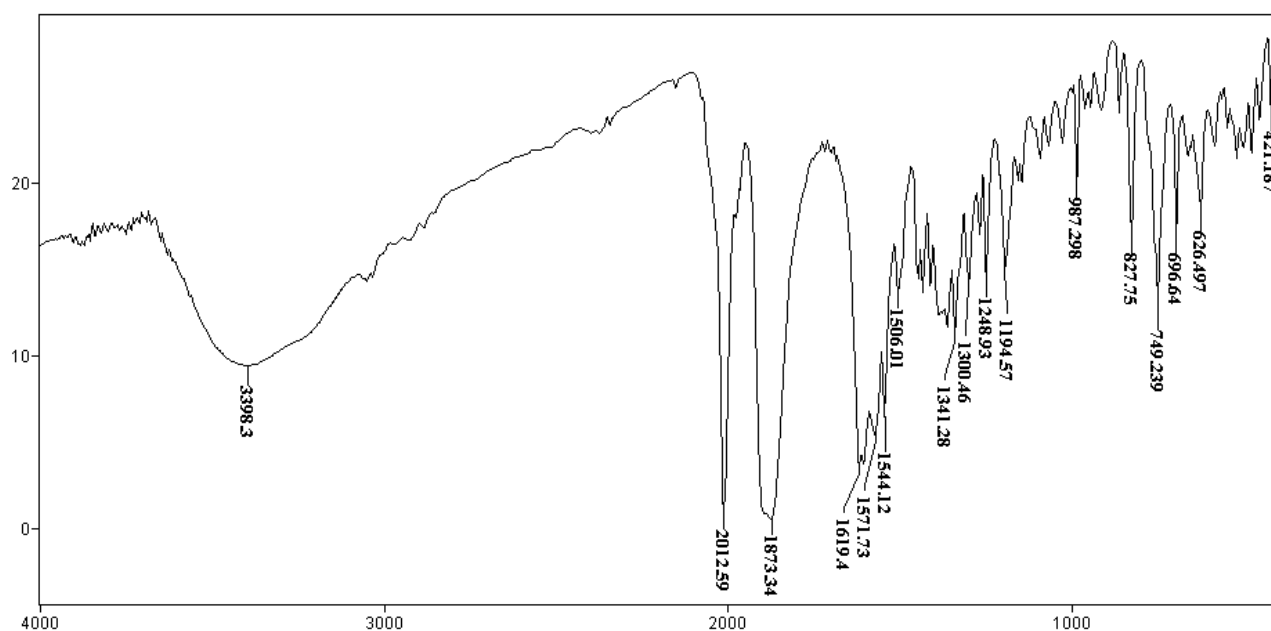
Sample Description:

Scans= 16 "5KHZ"

Res=4

Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

K[Re(balabrsal)(CO)₃] \cdot 2H₂O

File #13 : REBALABR

Mode=

29/1/2013 16:27

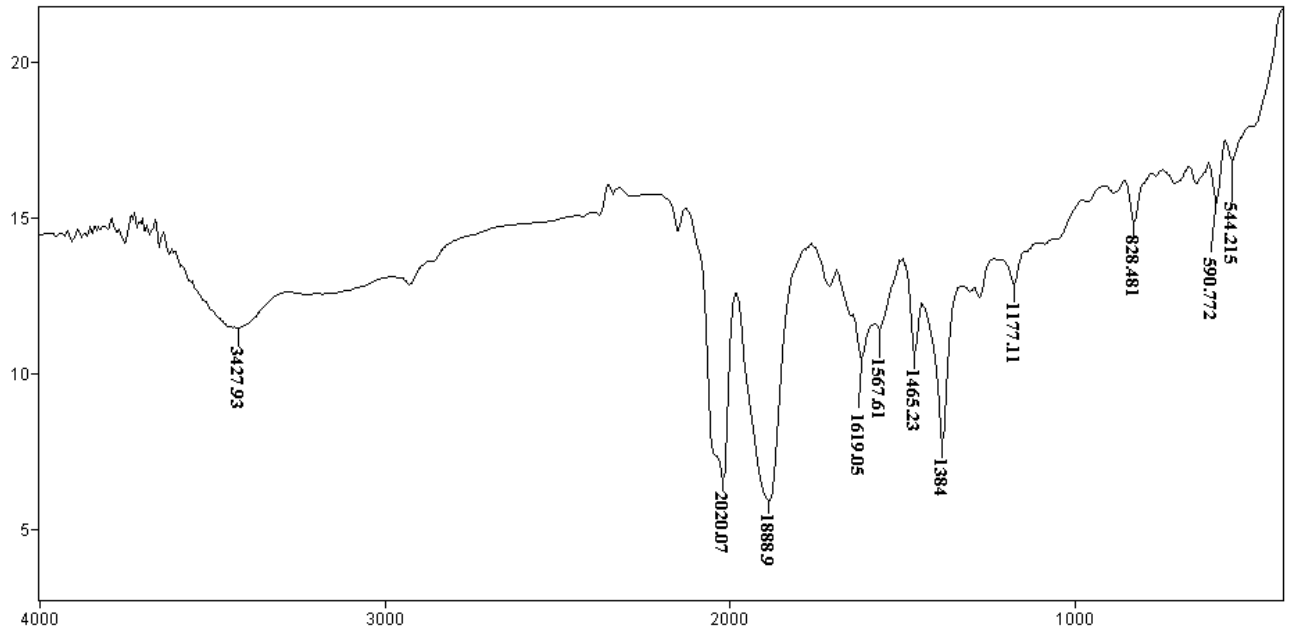
Sample Description:

Scans= 32 "5KHZ"

Res=4

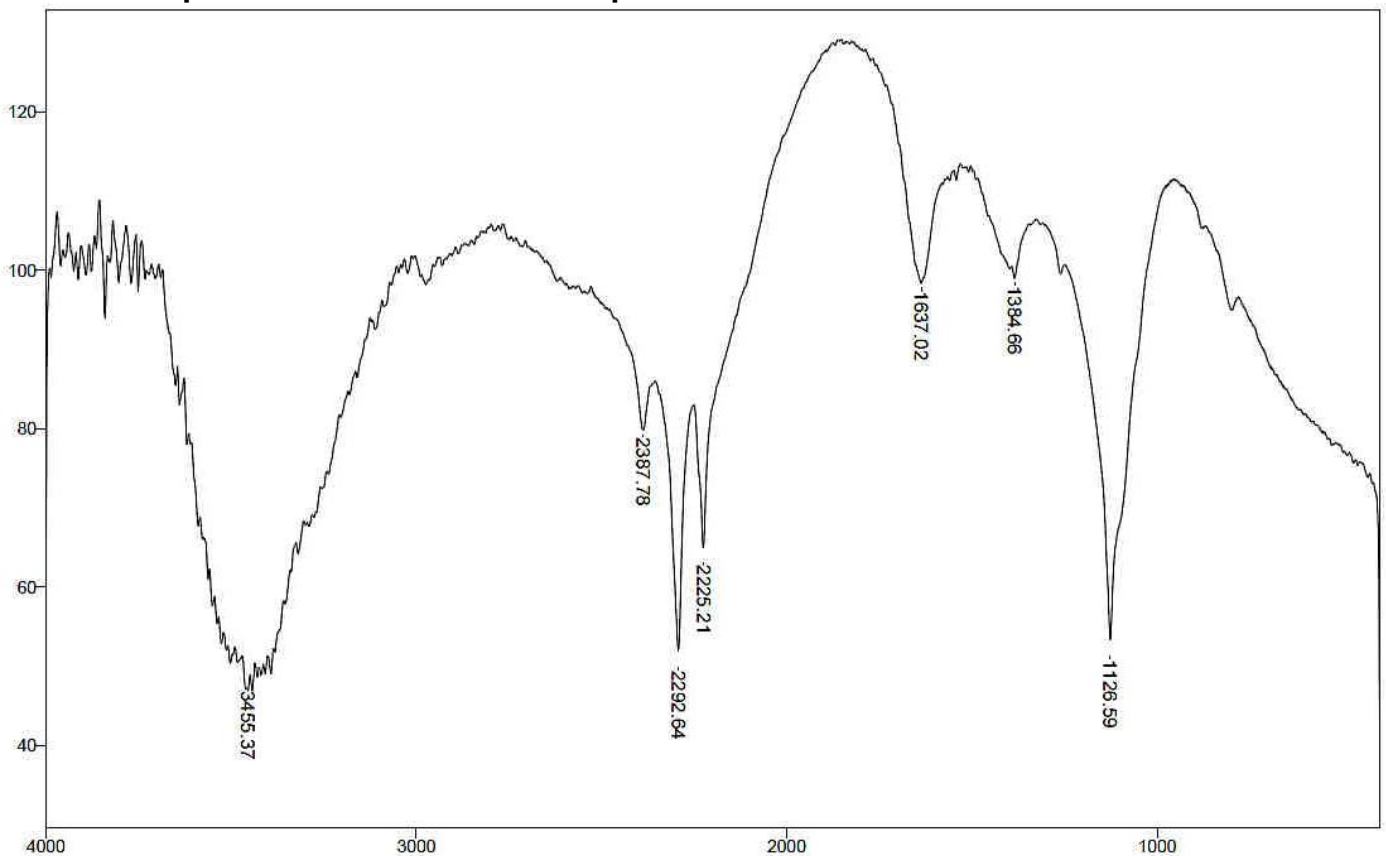
Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2



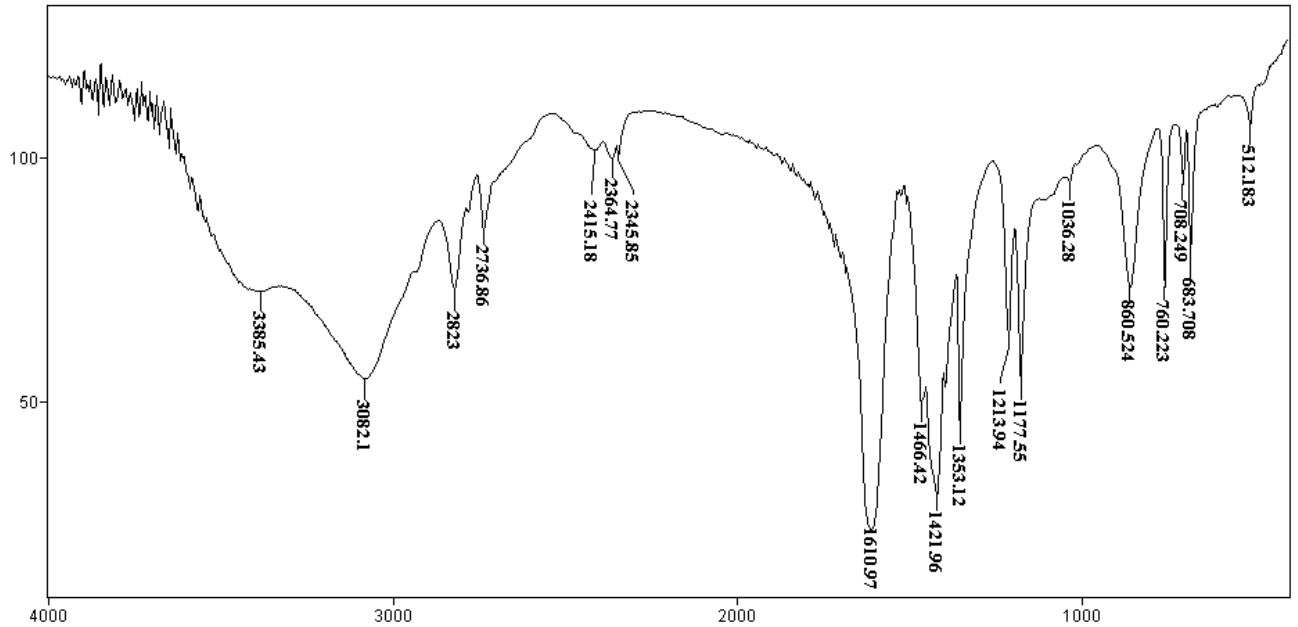
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Espectro IV do borohidreto de potássio



**Anexo A3. Espectros de absorção no IV dos Agentes complexantes Escorpionatos Derivados de Compostos Heterocíclicos Contendo o Grupo tiona/tiol (escorpionatos macios)
Reação em solvente aprótico [K[HB(btz)₃]]**

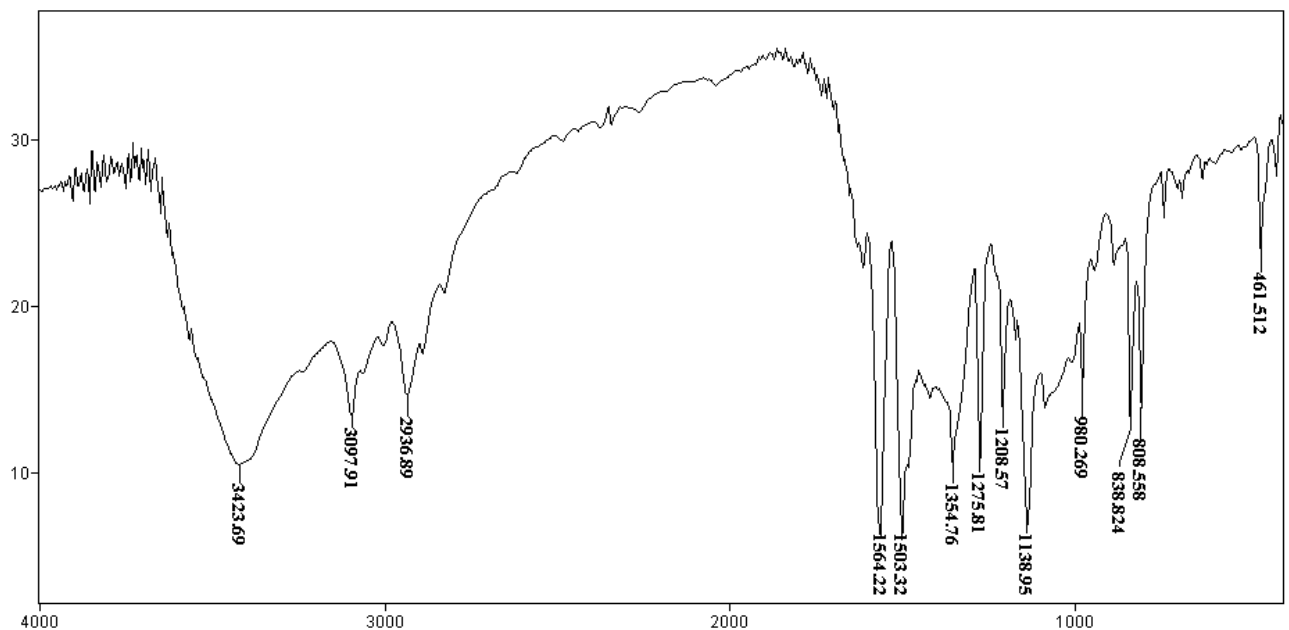
File #6 : KMBTZ Mode= 18/1/2013 15:55
 Sample Description:
 Scans= 32 "5KHZ" Res=4 Apod= "Blackman Harris 4 Term" Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)



File #8 = DTU_THF Mode= 18/1/2013 15:45
 Sample Description:
 Scans= 32 "5KHZ" Res=4 Apod= "Blackman Harris 4 Term" Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Reação em Condições de Fusão: K[HB(btz)₃]

File #14 : MBT_DI~3

Mode=

18/1/2013 15:55

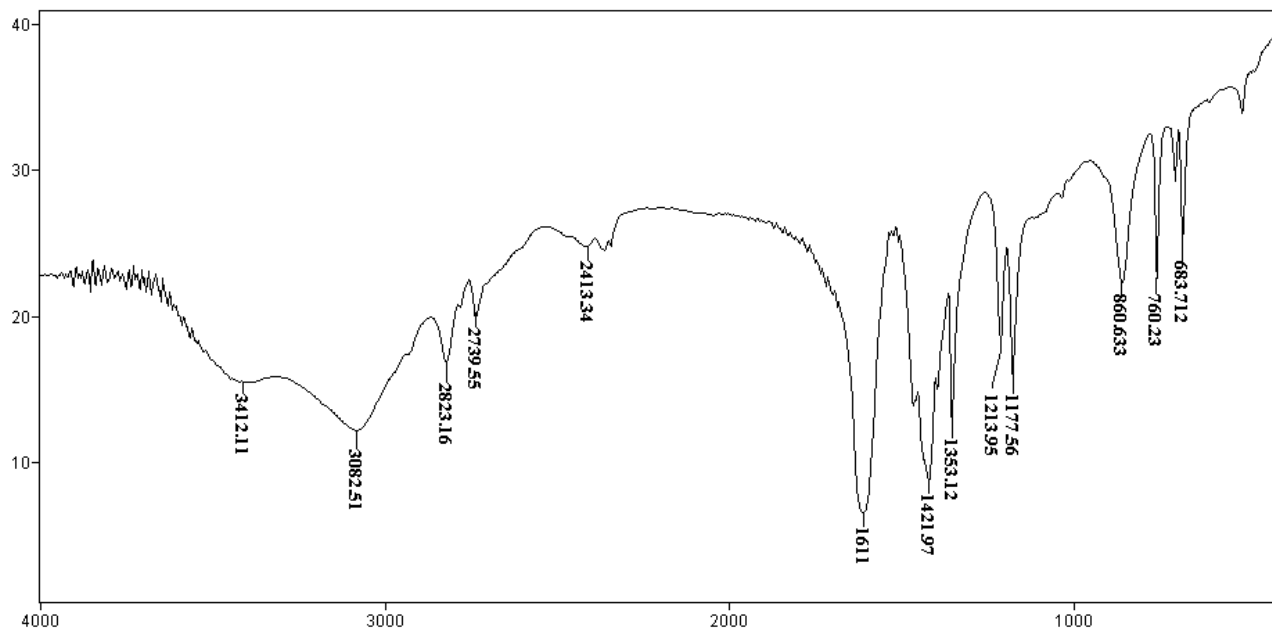
Sample Description:

Scans= 32 "5KHZ"

Res=4

Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Anexo A4. Espectros de absorção no IV dos *fac*-[Re(κ^3 -HB(btz)₃)](CO)₃

File # 1 : REMBTZ_2

Mode=

17/7/2013 17:19

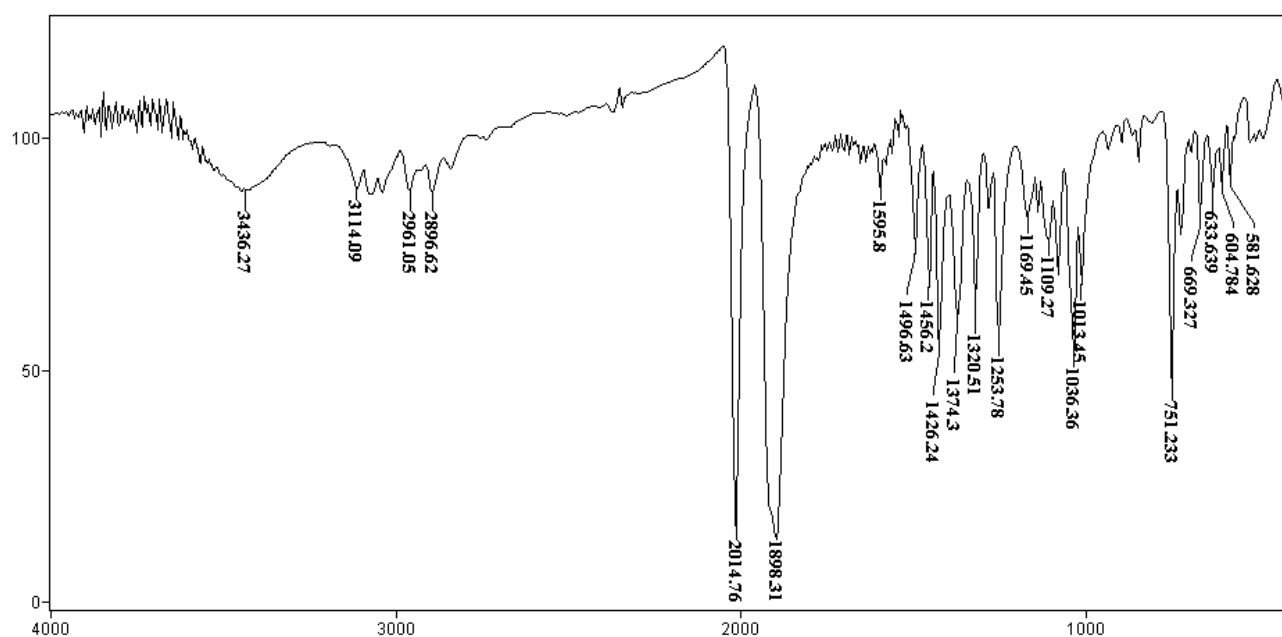
Sample Description:

Scans= 32 "5KHZ"

Res=4

Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

fac-[Re(κ^3 -HB(dtuH)₃)](CO)₃

File #2 : REDTU

Mode=

19/4/2012 17:33

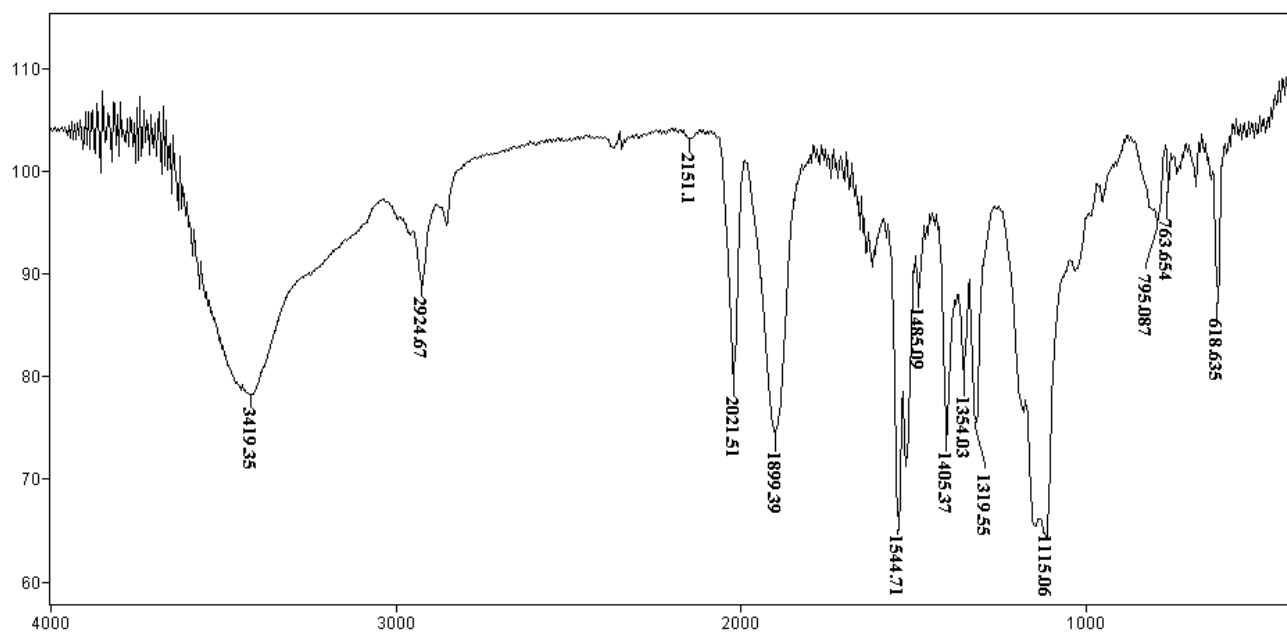
Sample Description:

Scans= 32 "5KHZ"

Res=2

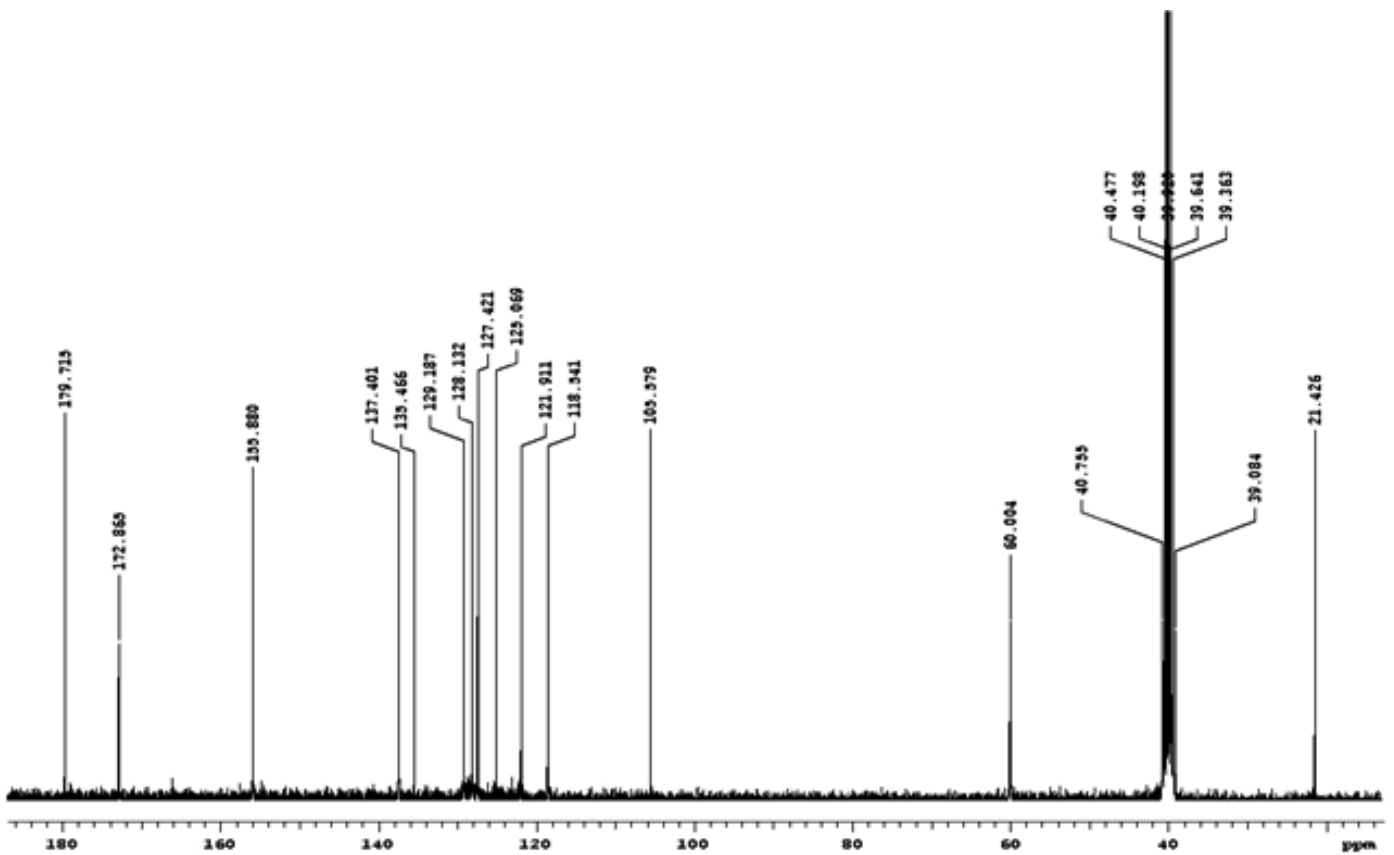
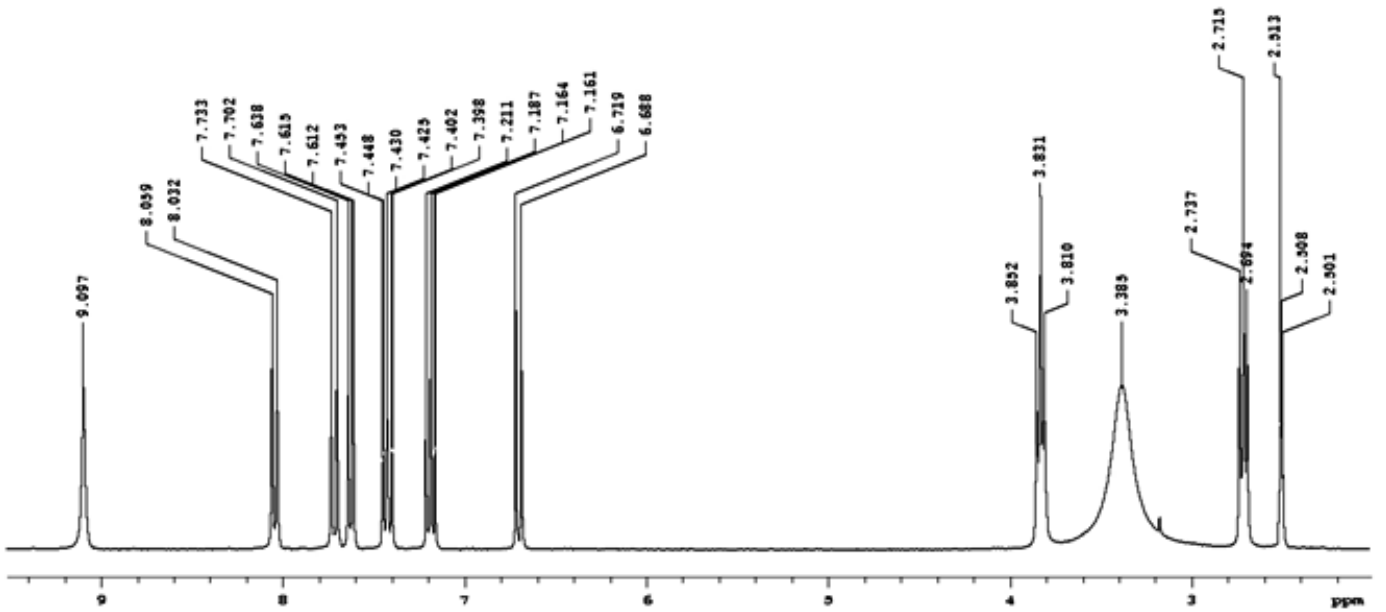
Apod= "Blackman Harris 4 Term"

Zero Filling= 2

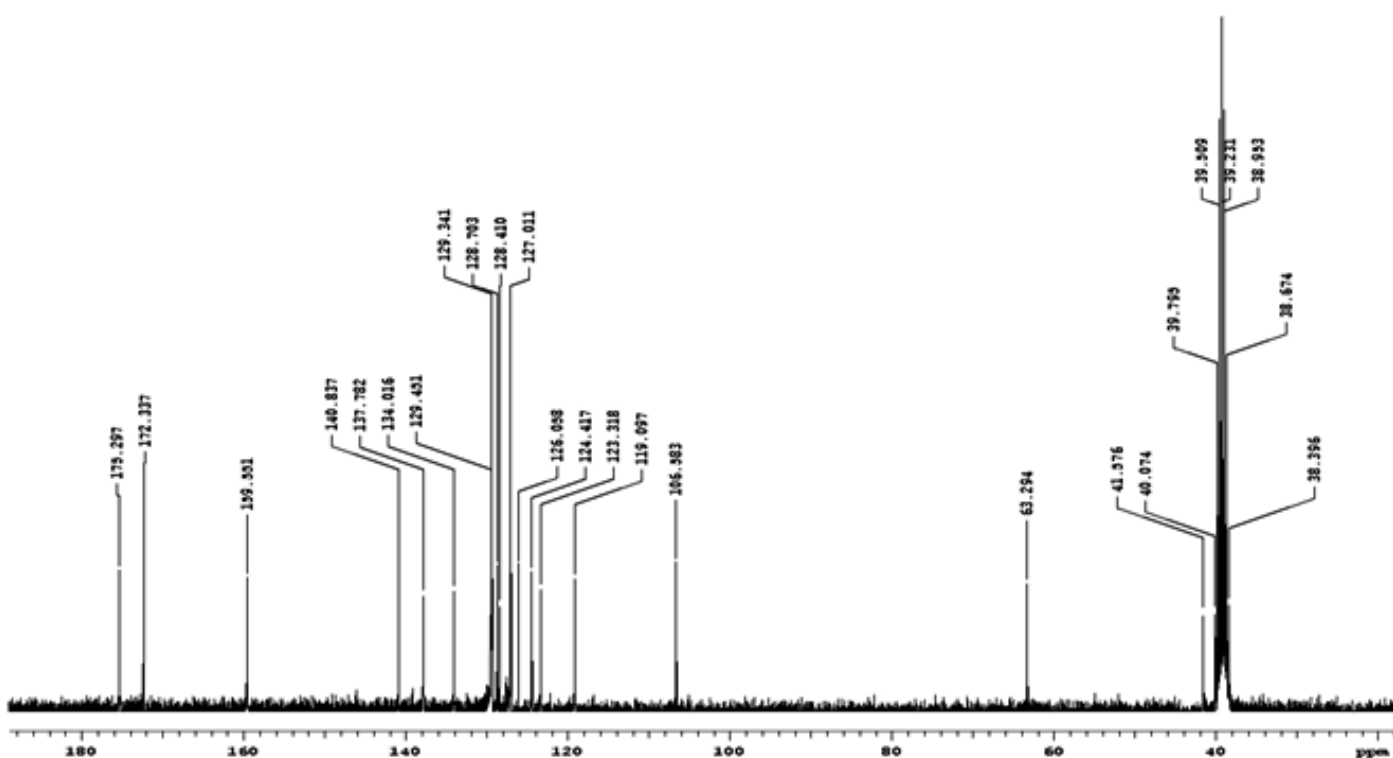
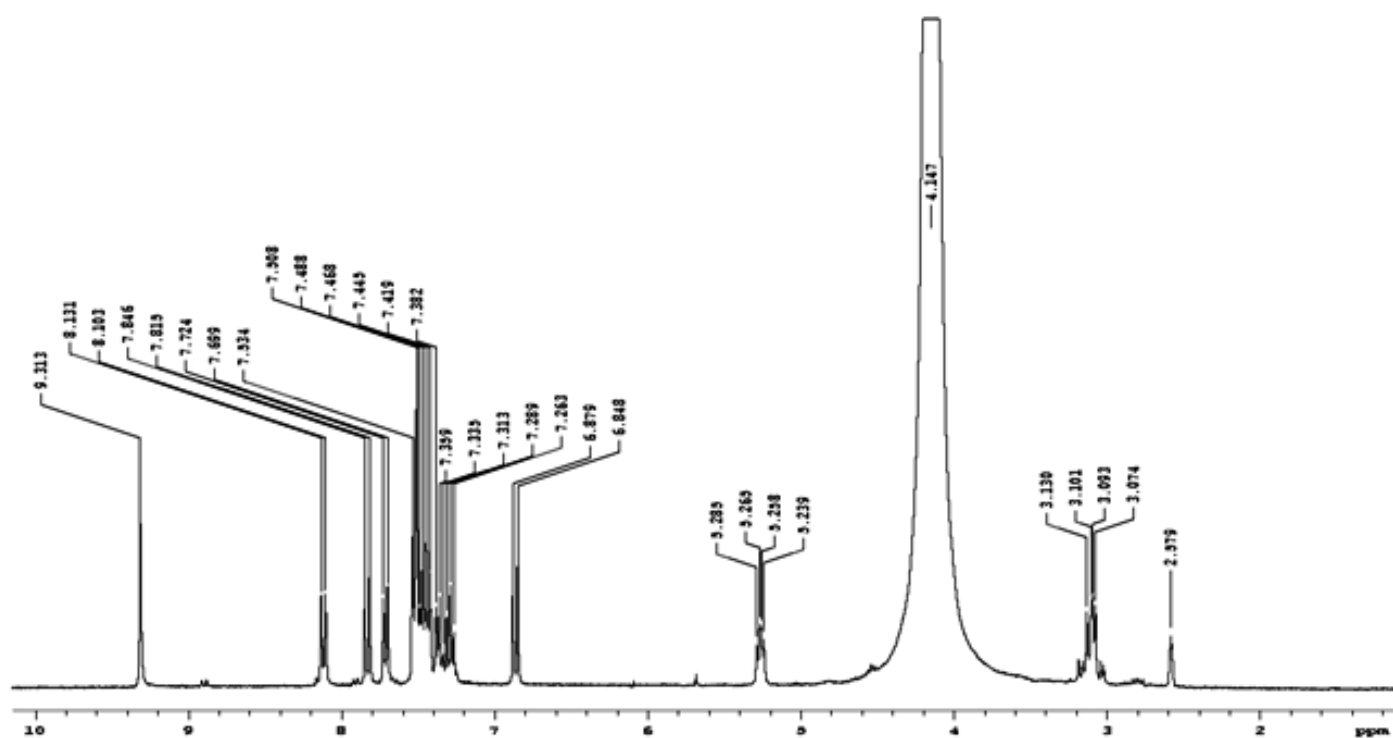


Transmittance / Wavenumber (cm-1)

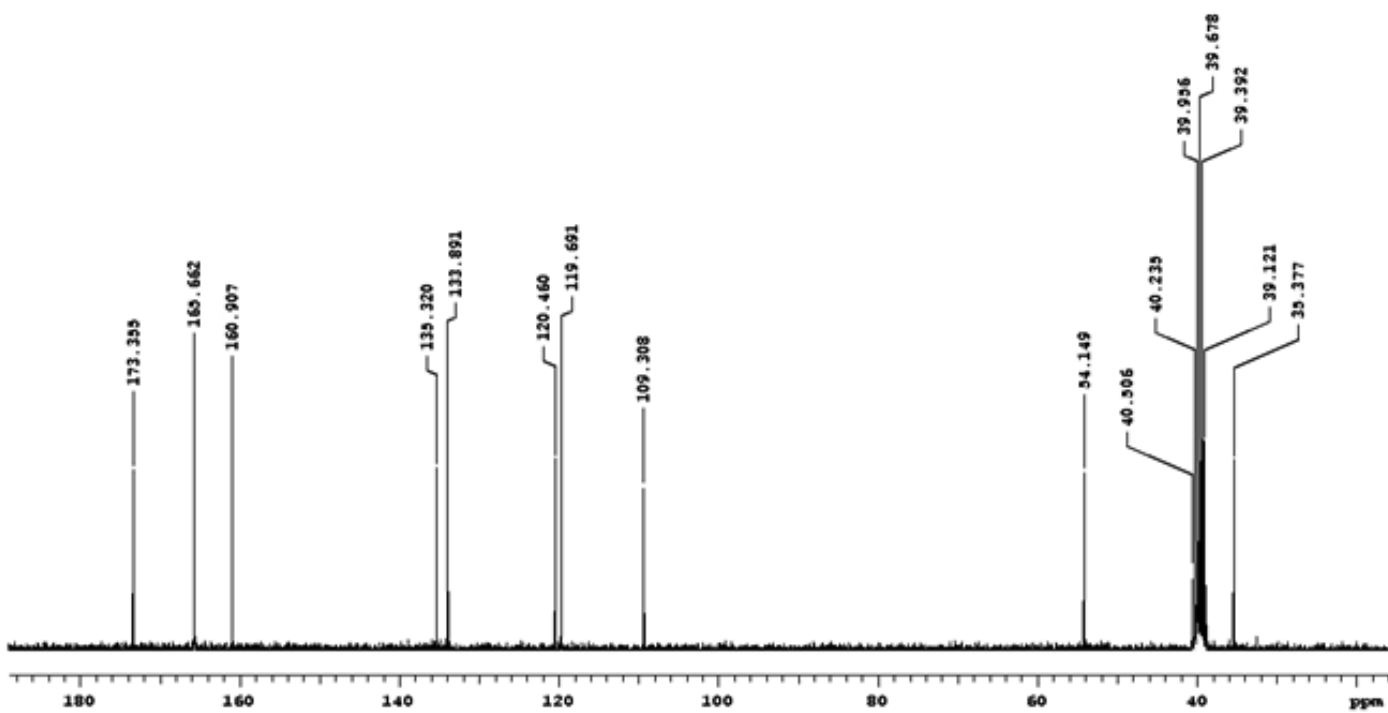
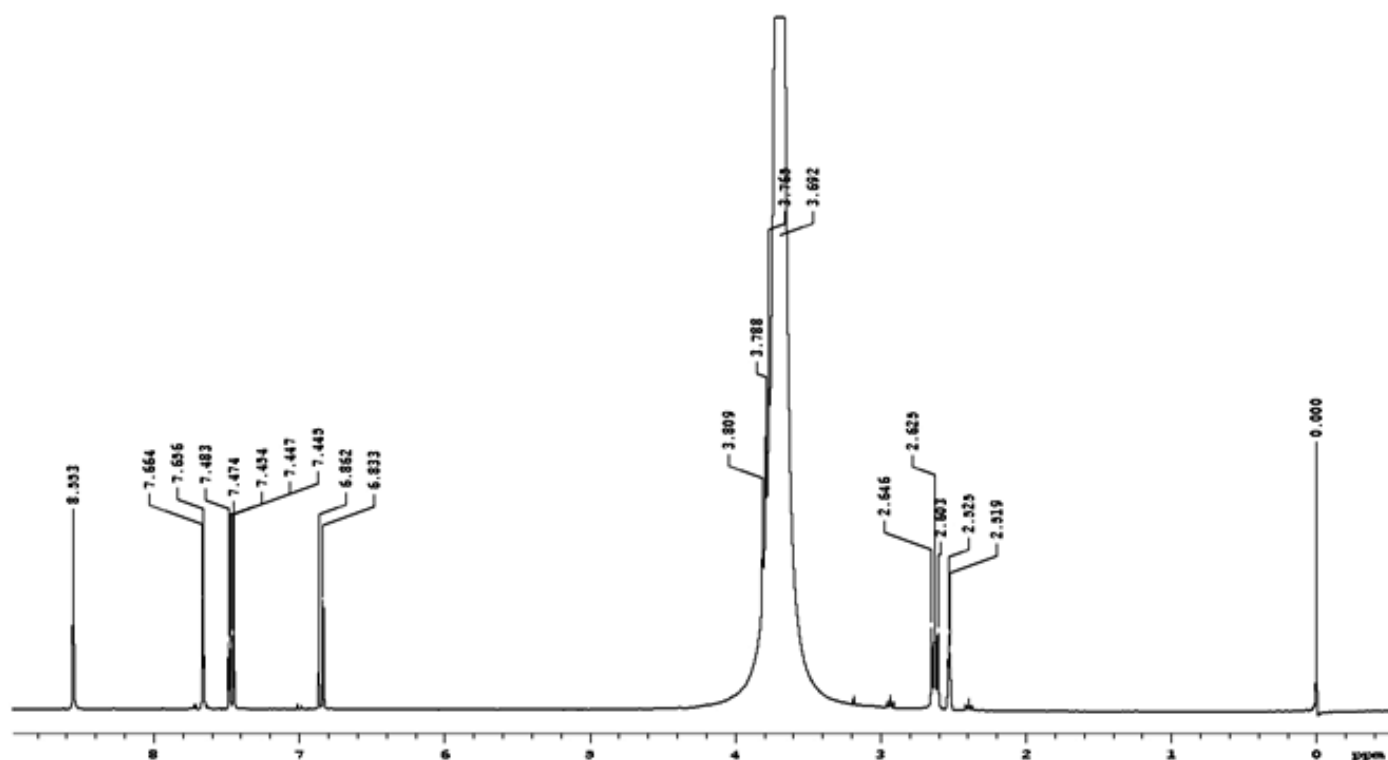
Anexo B1: RMN das Bases de Schiff e dos Complexos de Rênio
RMN de ^1H e ^{13}C da bala2hnH₂



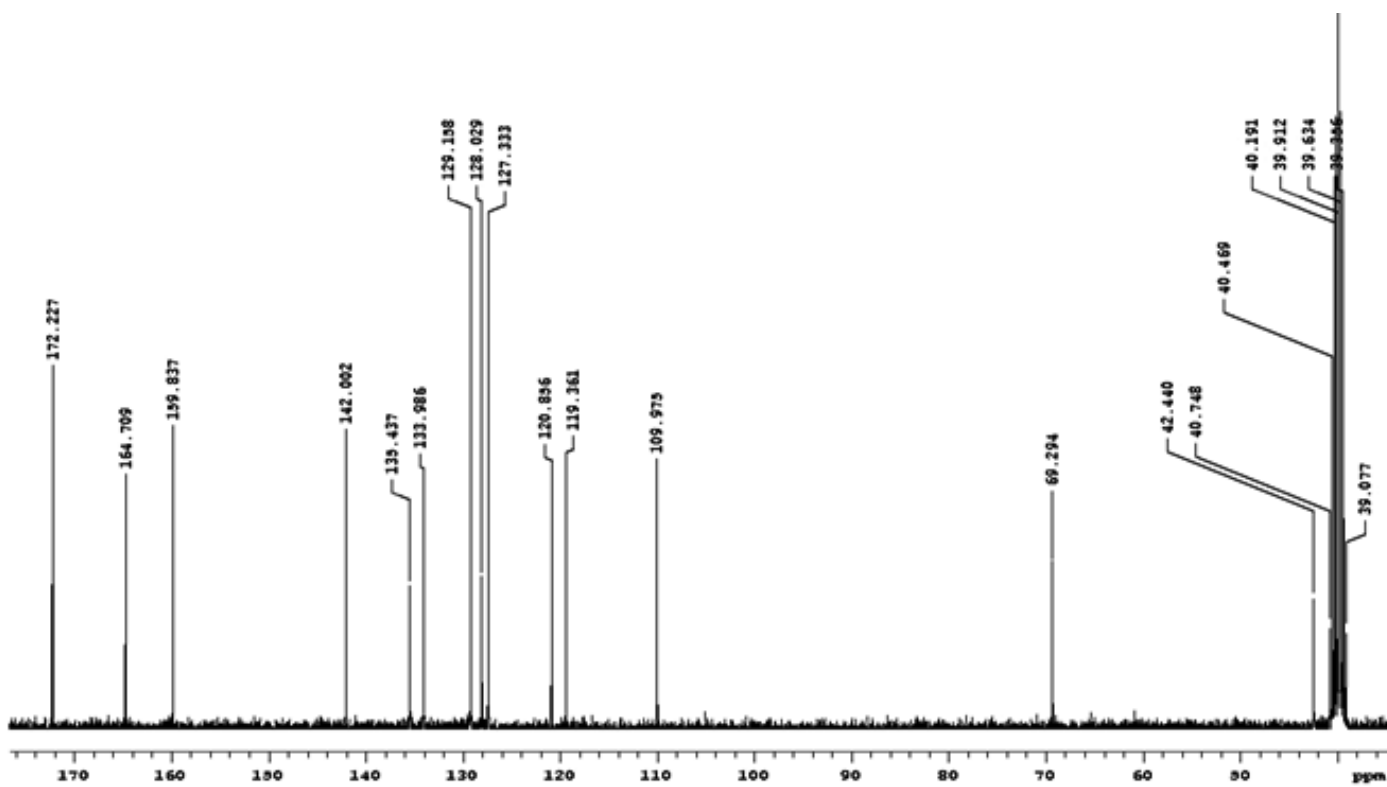
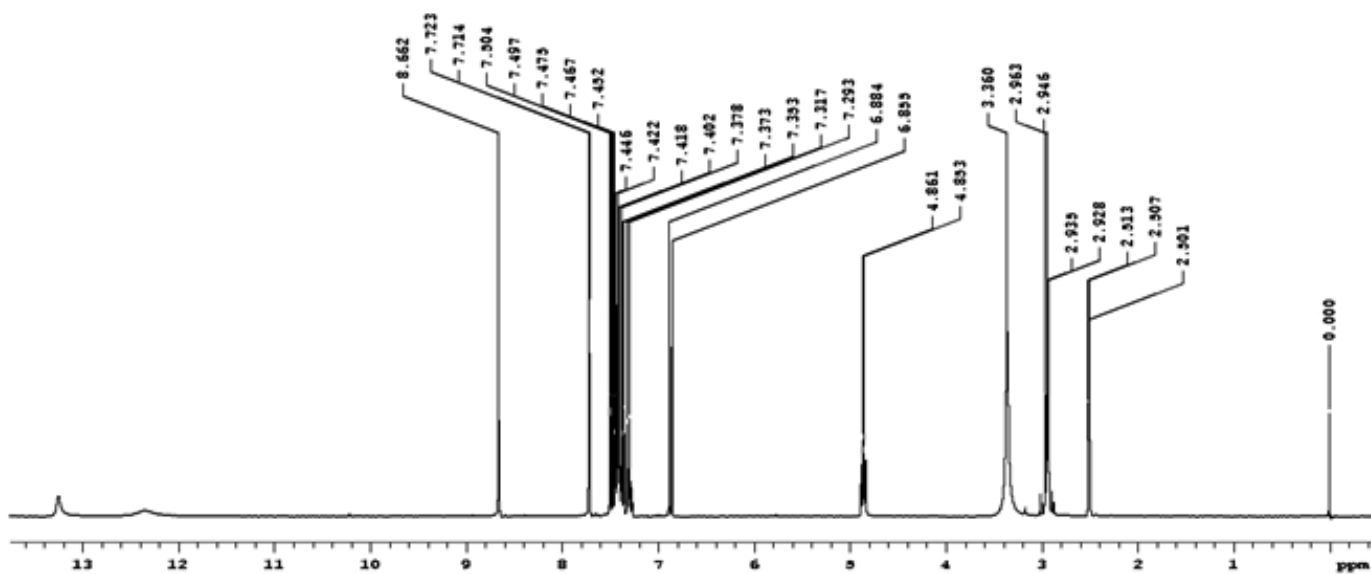
• RMN de ^1H e ^{13}C da bphala2hnH₂



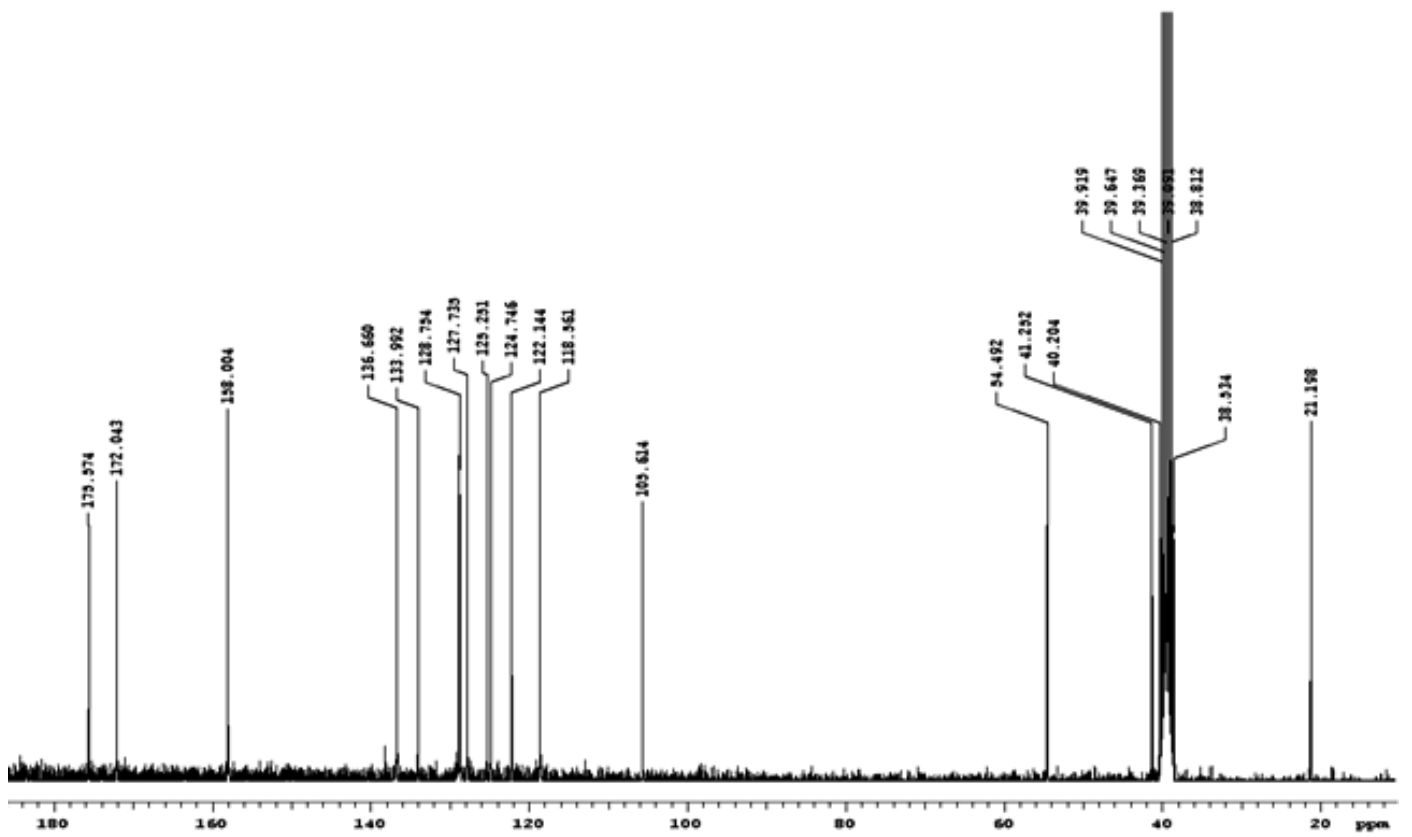
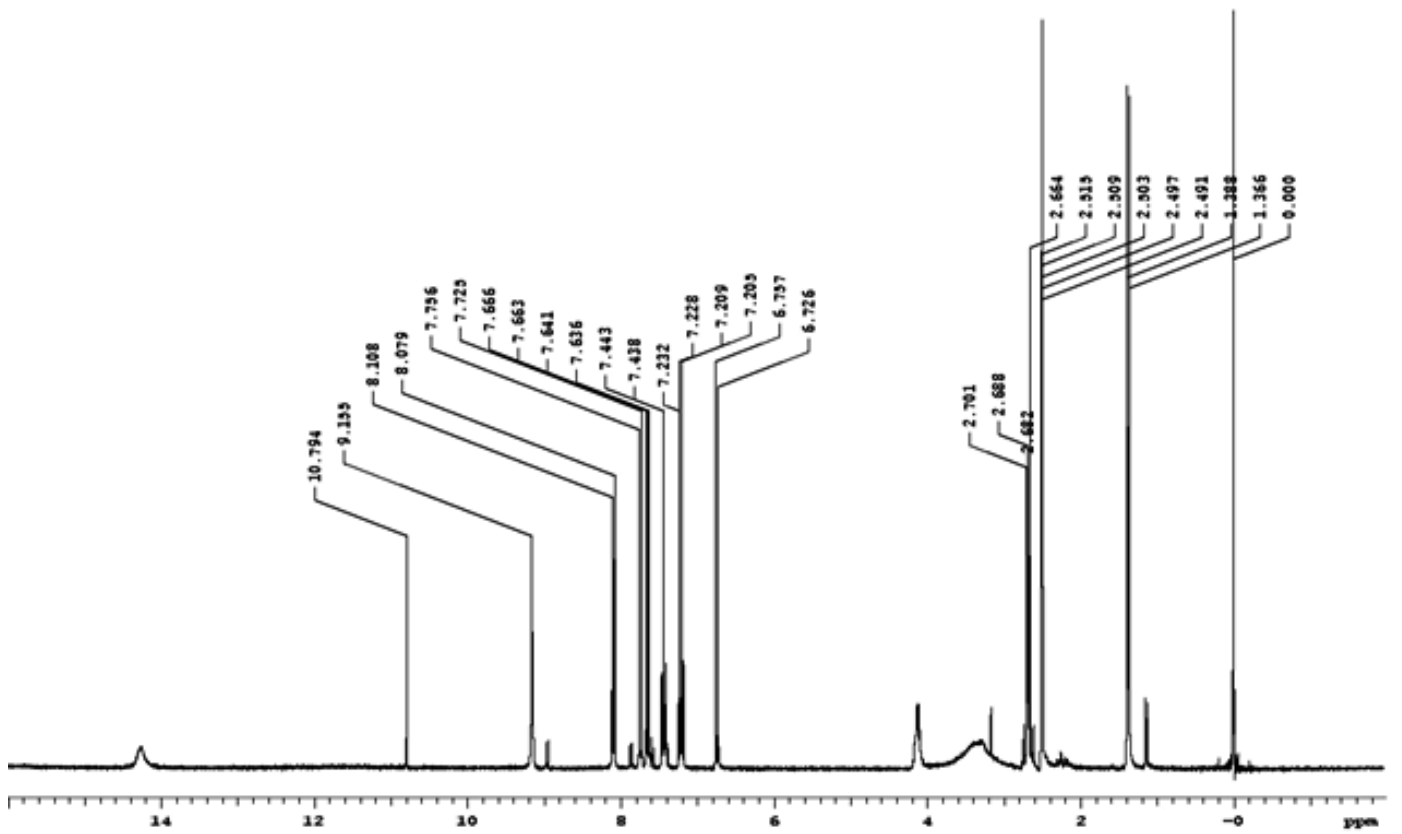
• RMN de ^1H e ^{13}C da balabrsalH₂



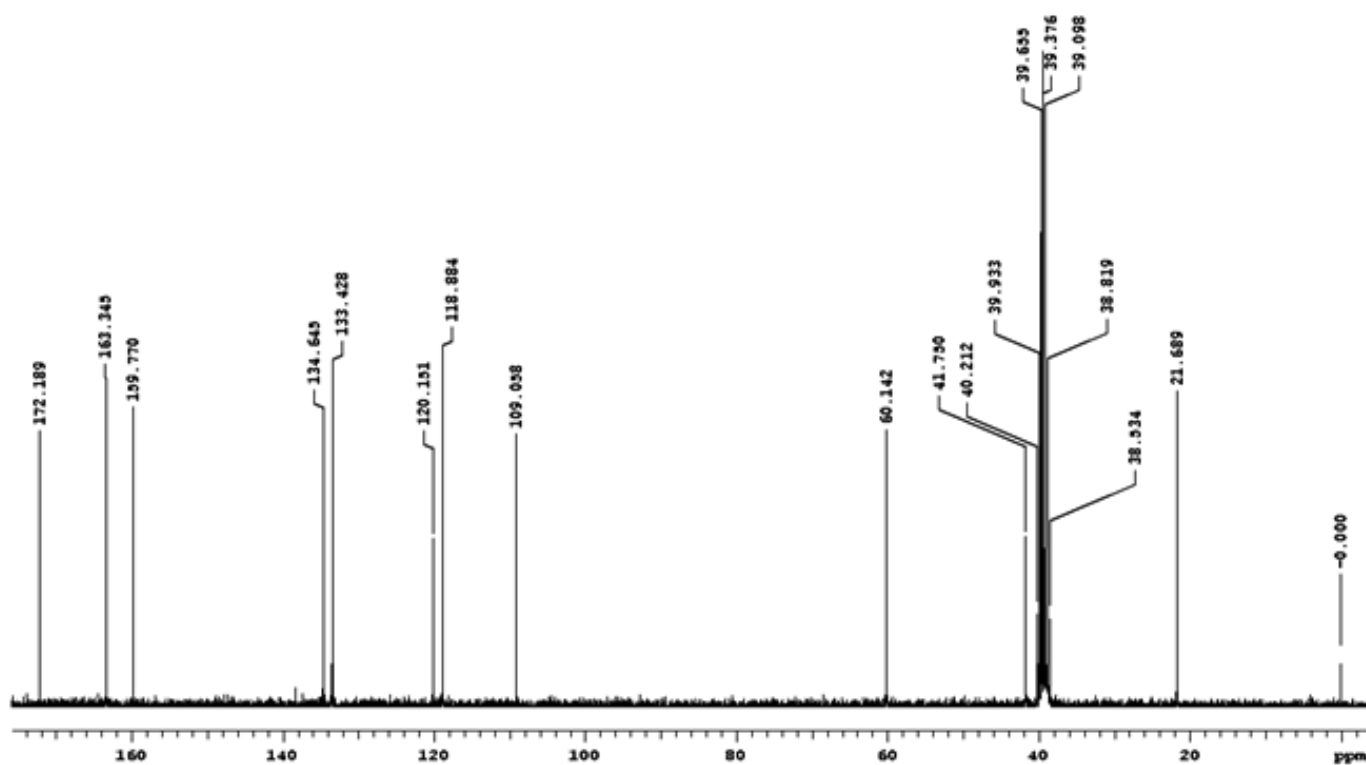
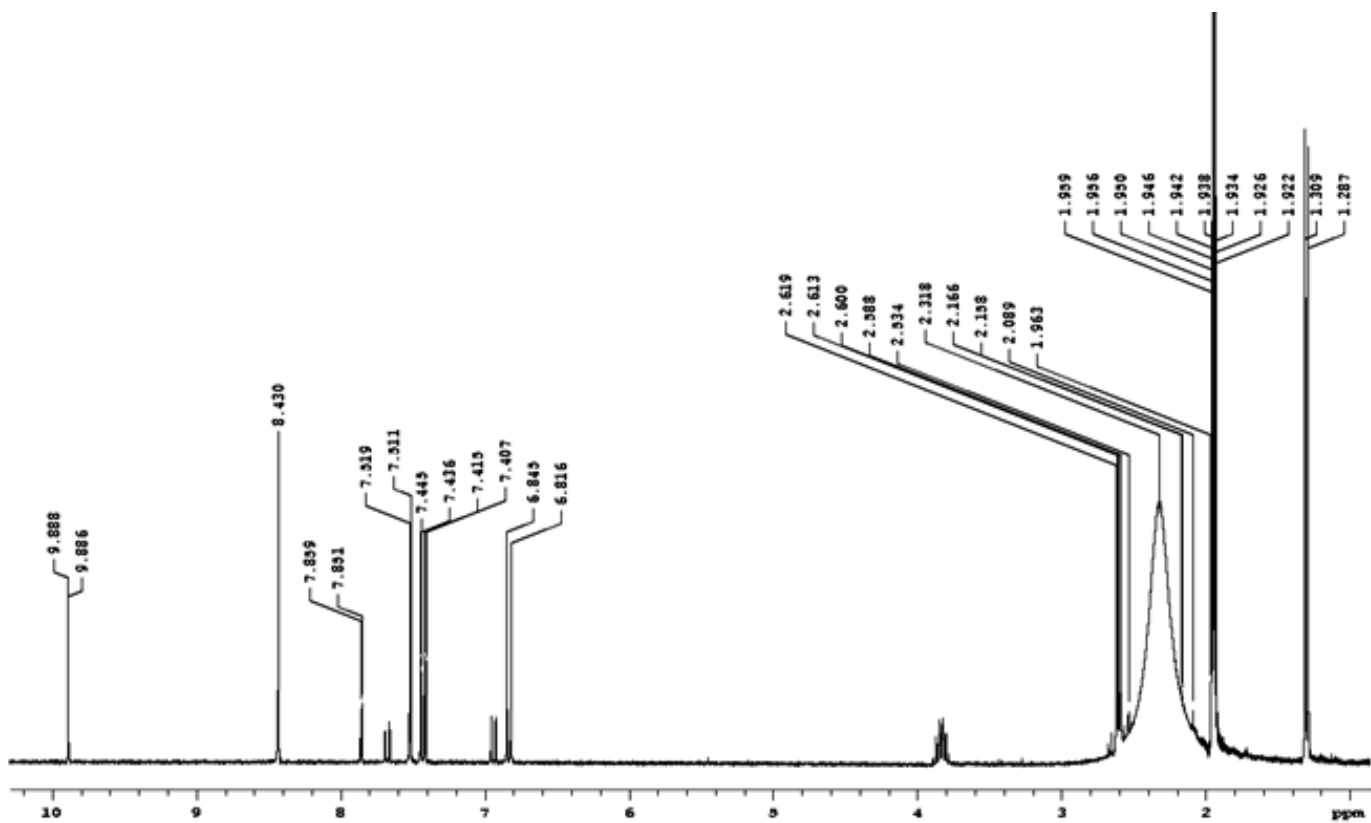
• RMN de ^1H e ^{13}C da bphalabrsalH₂



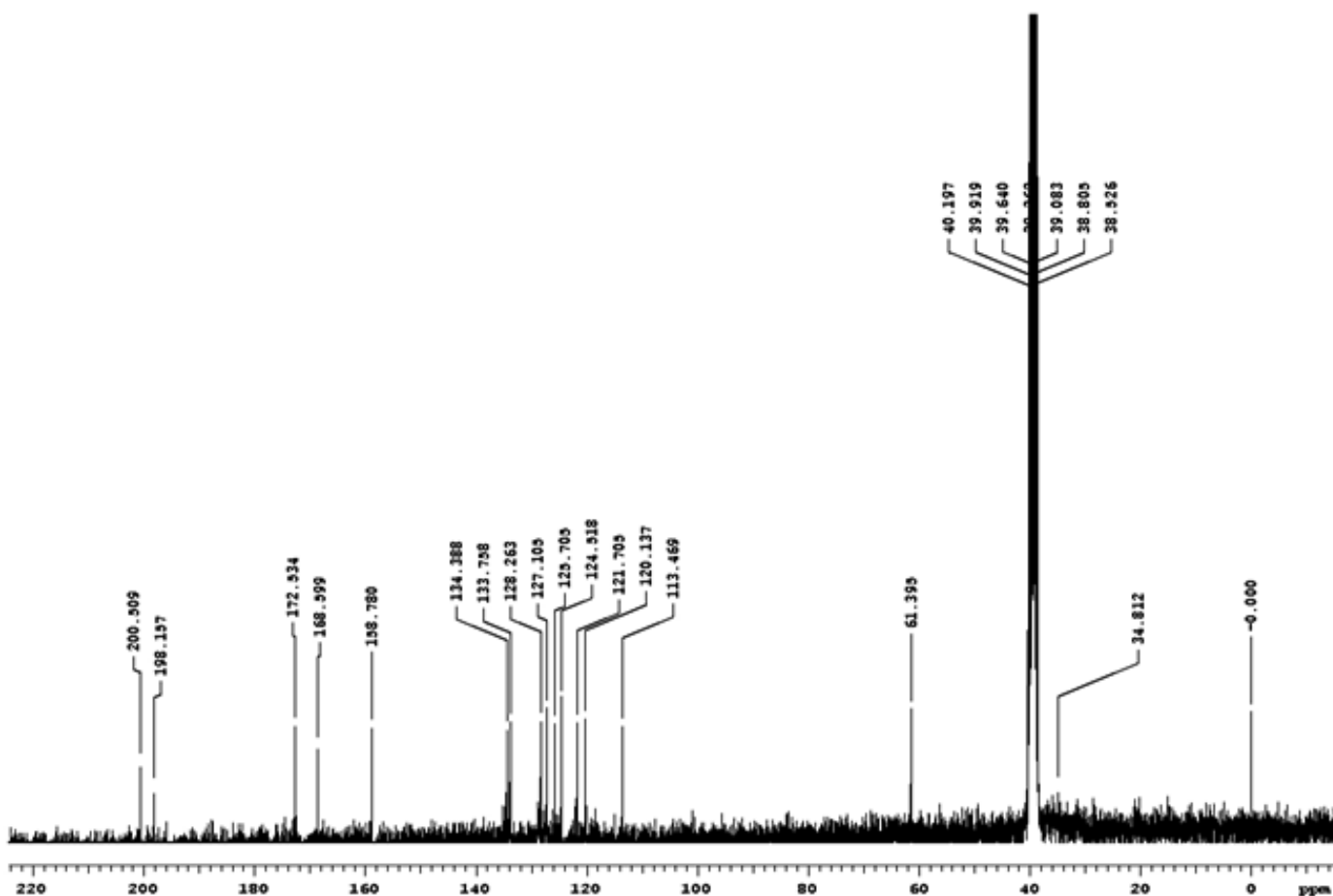
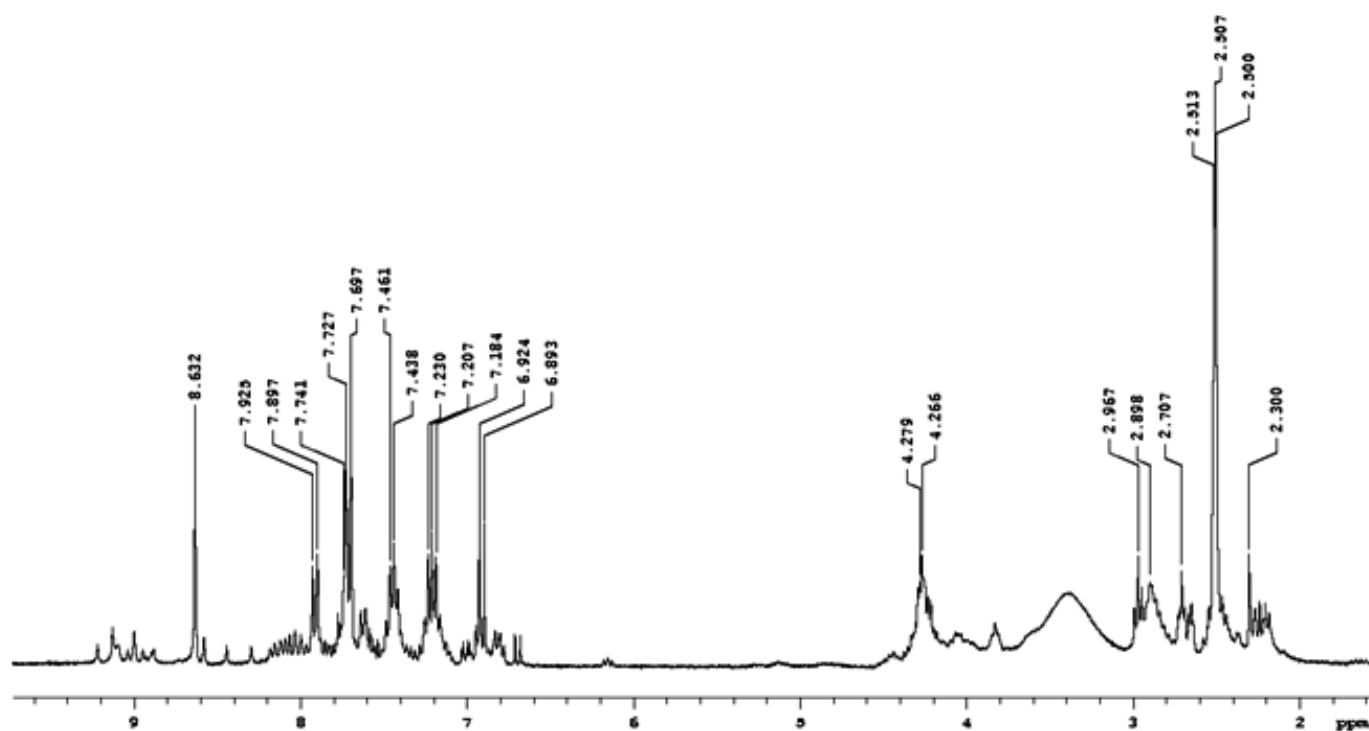
• RMN de ^1H e ^{13}C da baba2hnH₂



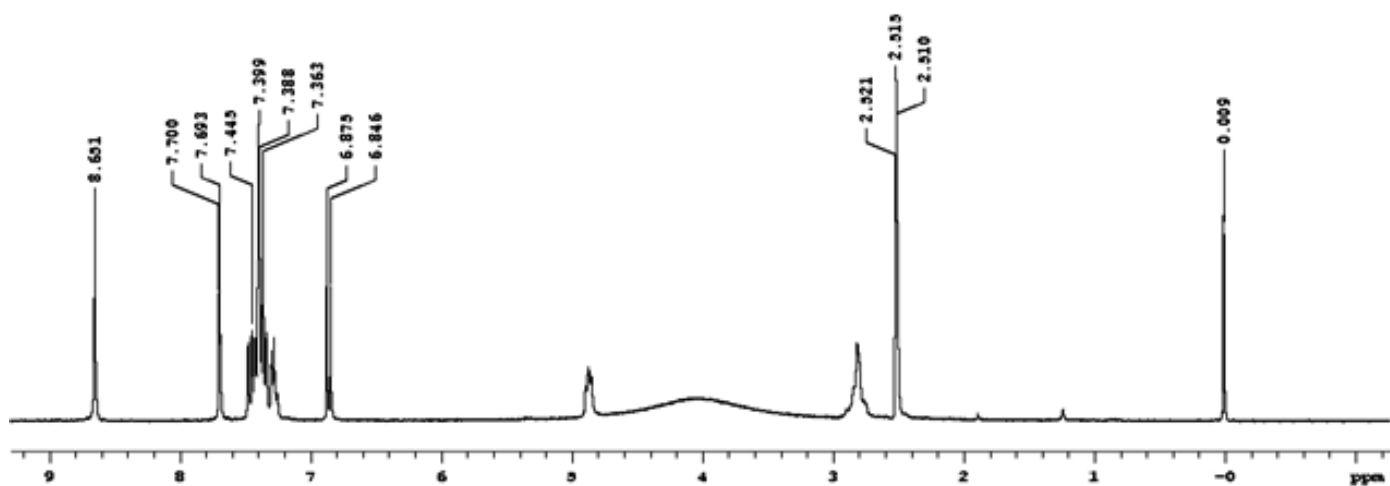
RMN de ^1H e ^{13}C da baba2brsaIH₂



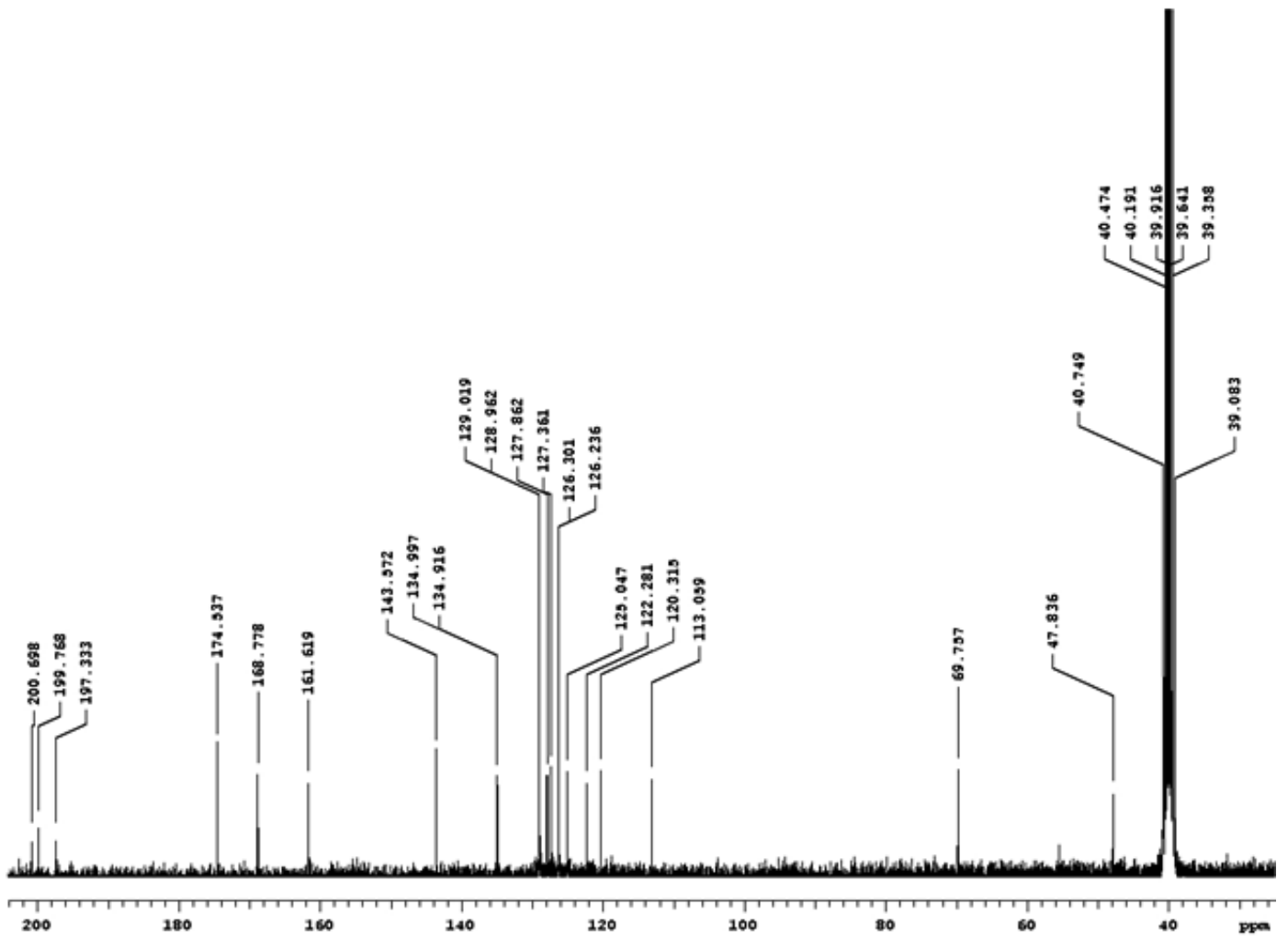
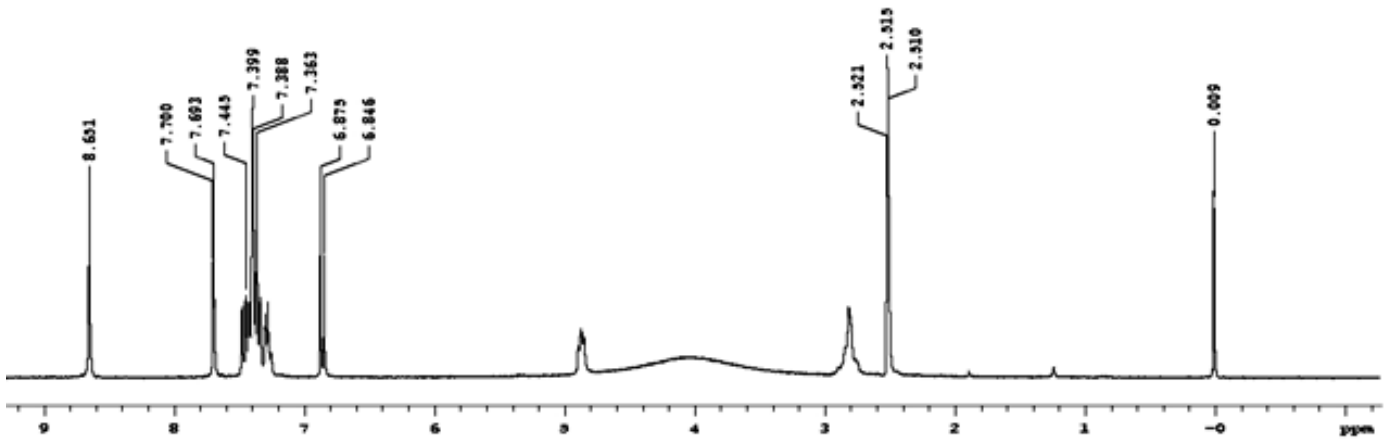
Anexo B2: RMN dos Complexos de Rênio
RMN de ^1H e ^{13}C do Complexo $[\{\text{Re}(\text{bala2hnH})(\text{CO})_3\}_2]$



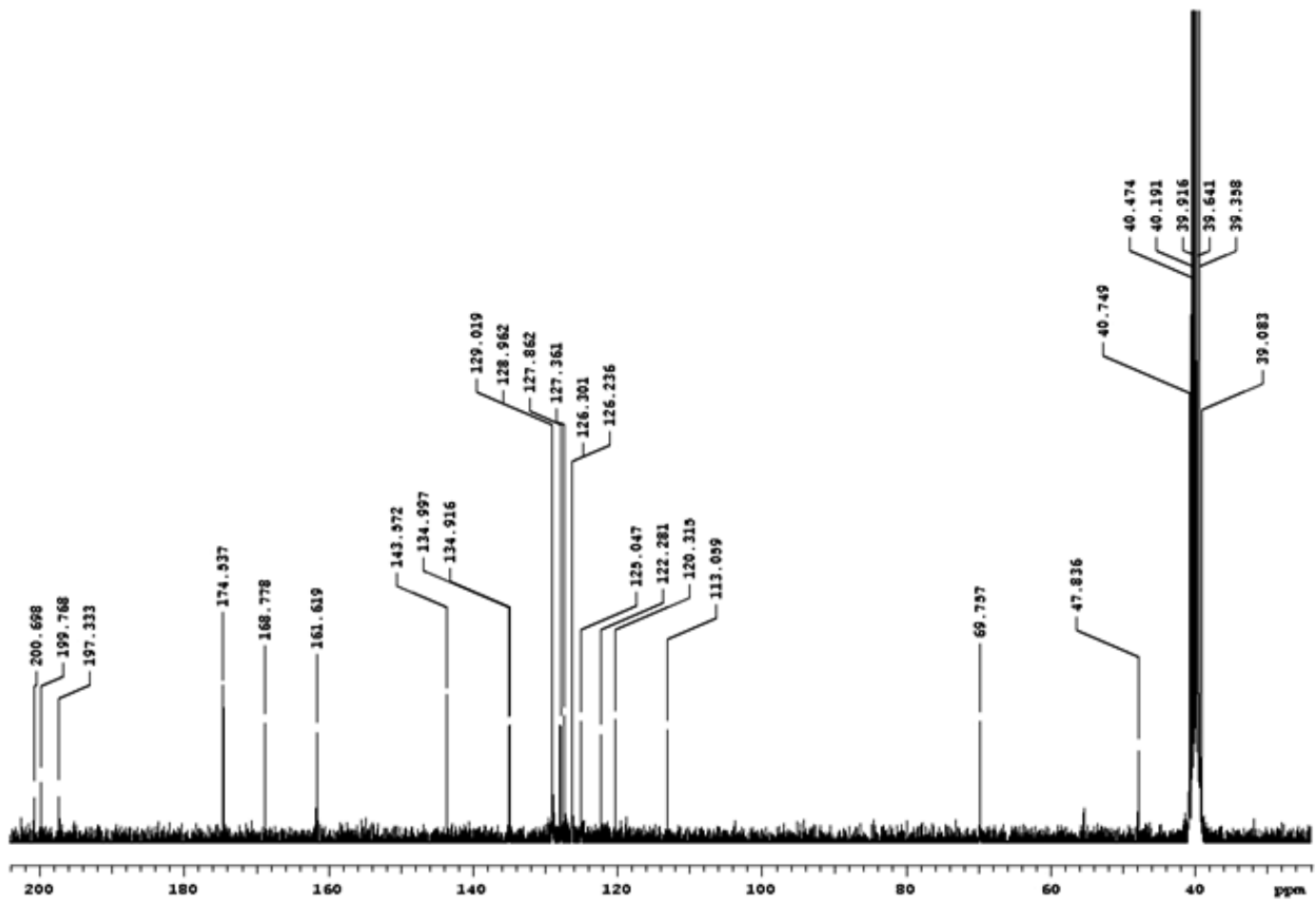
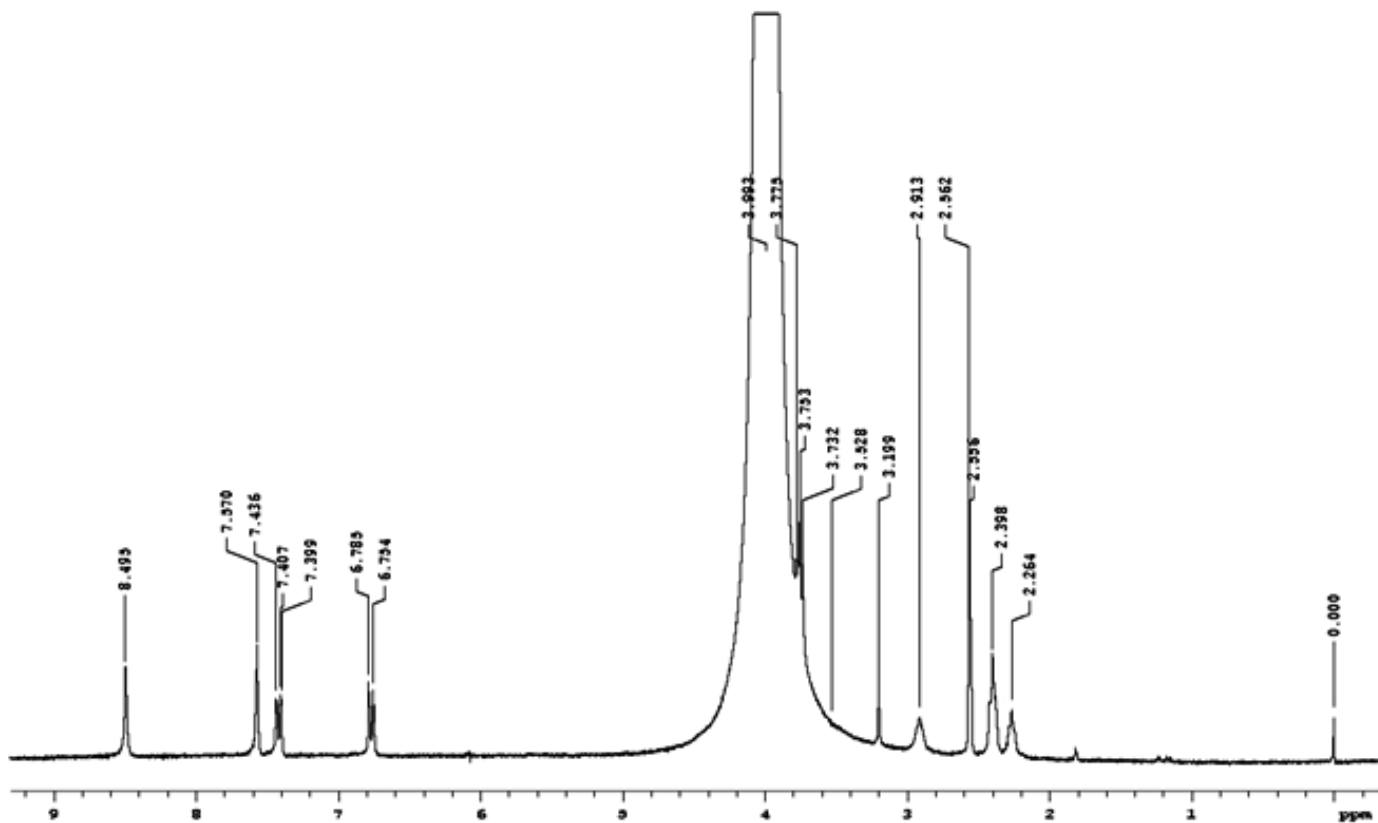
RMN de ^1H e ^{13}C do Complexo $(\text{H}_3\text{O})[\text{Re}(\text{bphala2hn})(\text{CO})_3]\cdot\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$



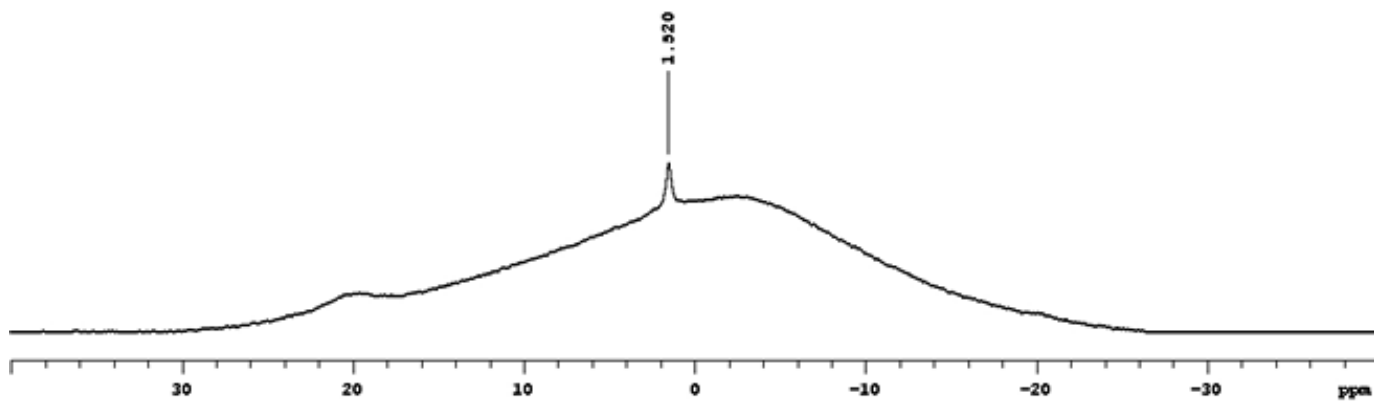
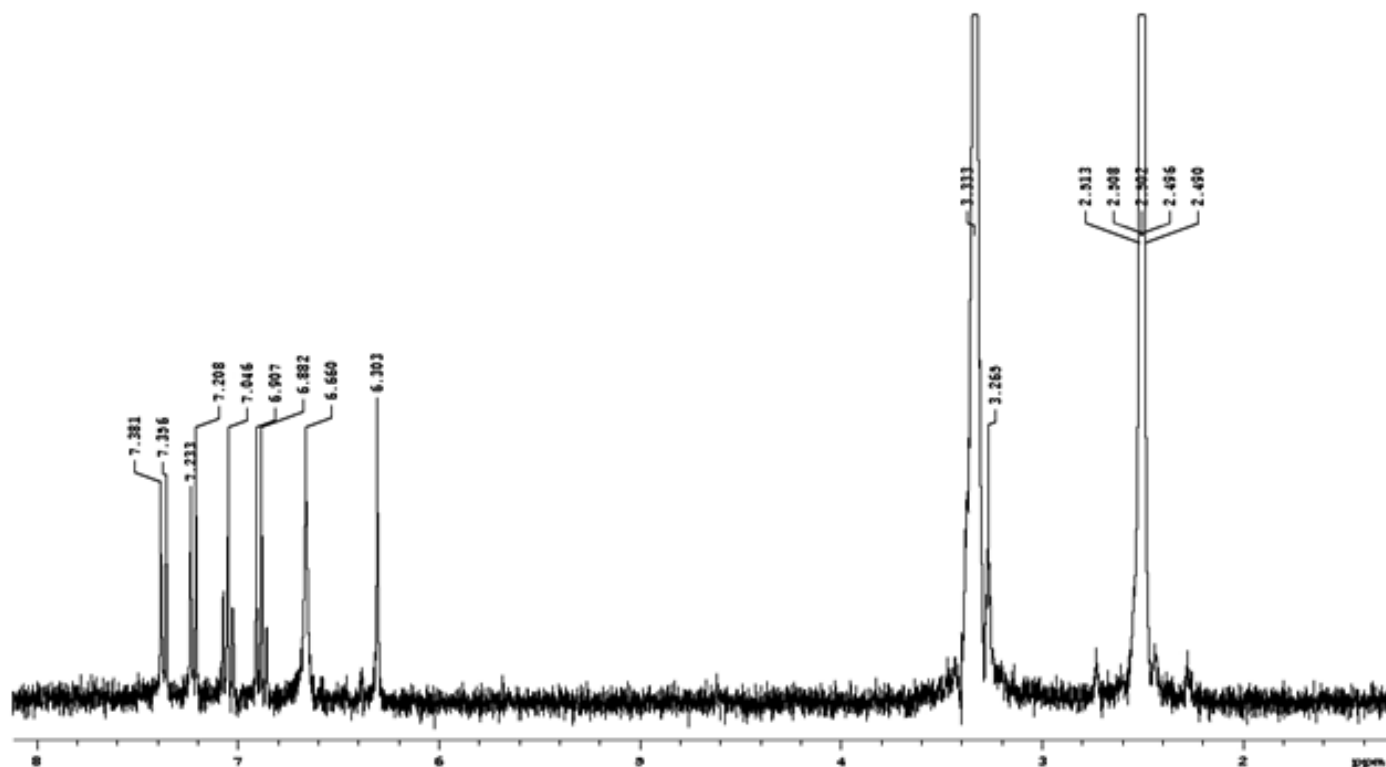
RMN de ^1H e ^{13}C do Complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{bphalabrsal})(\text{CO})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



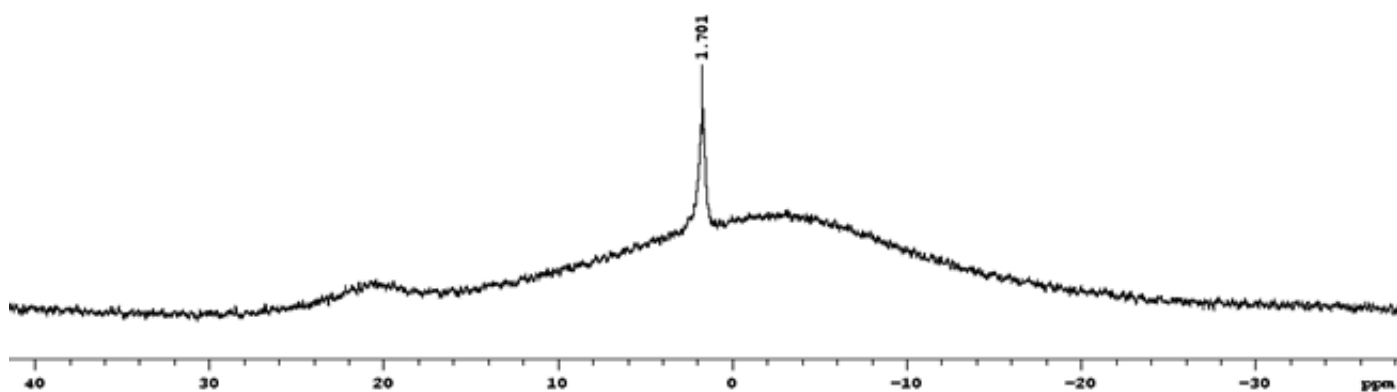
RMN de ^1H e ^{13}C do Complexo $\text{K}[\text{Re}(\text{balabrsal})(\text{CO})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



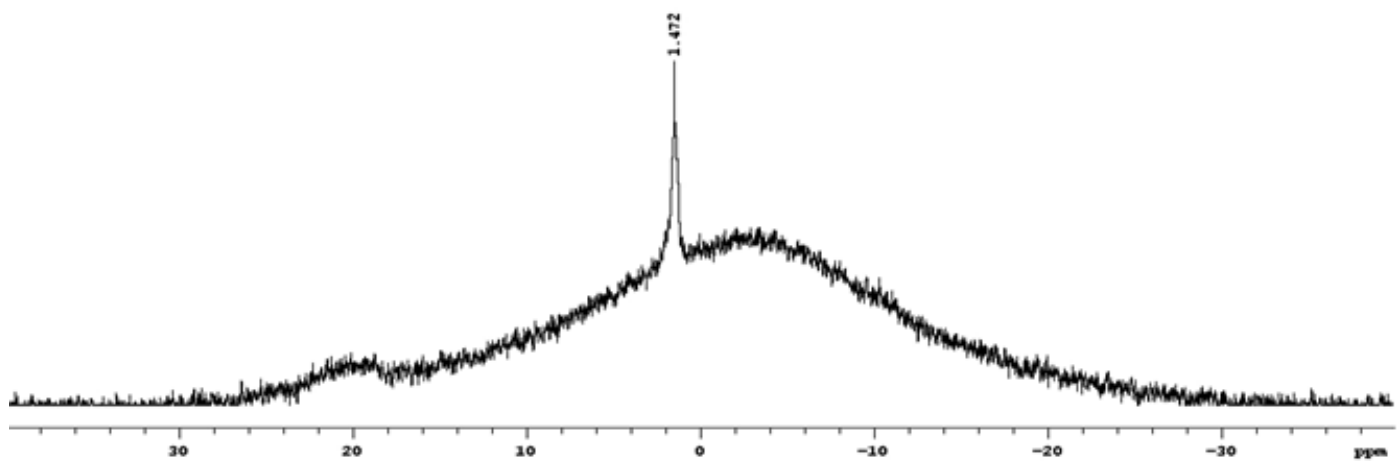
RMN de ^1H e ^{11}B do escorpionato $\text{K}[\text{HB}(\text{btz})_3]$



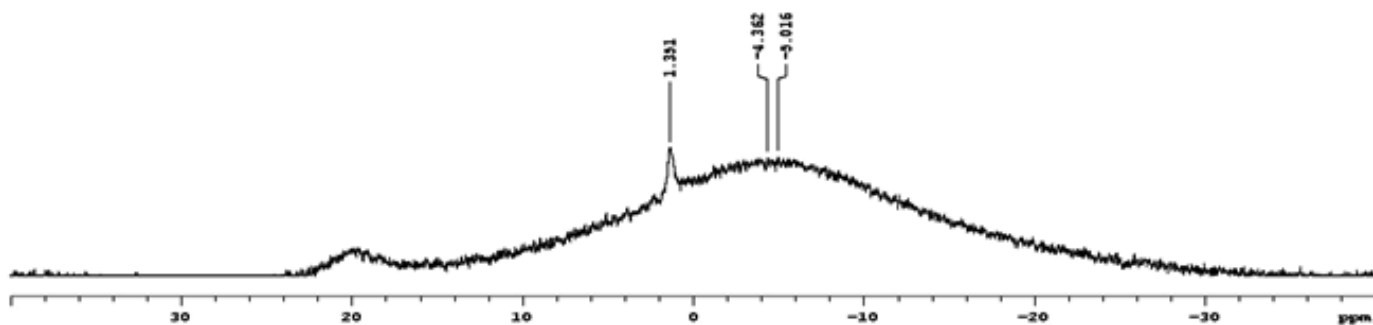
RMN de ^{11}B do escorpionato $\text{K}[\text{HB}(\text{dtuH})_3]$



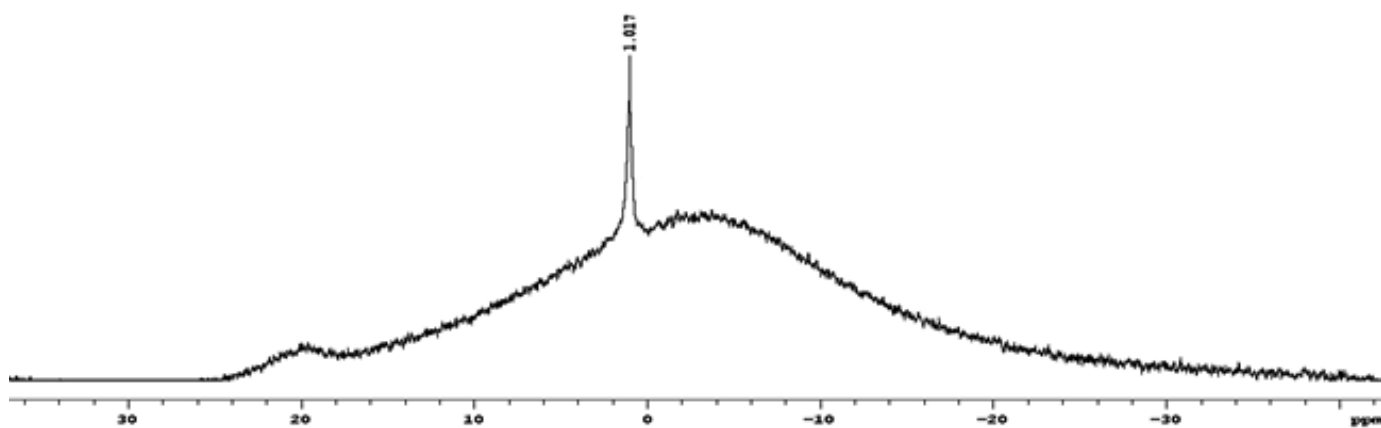
RMN de ^{11}B do escorpionato $\text{K}[\text{HB}(\text{dhptH}_2)_3]$



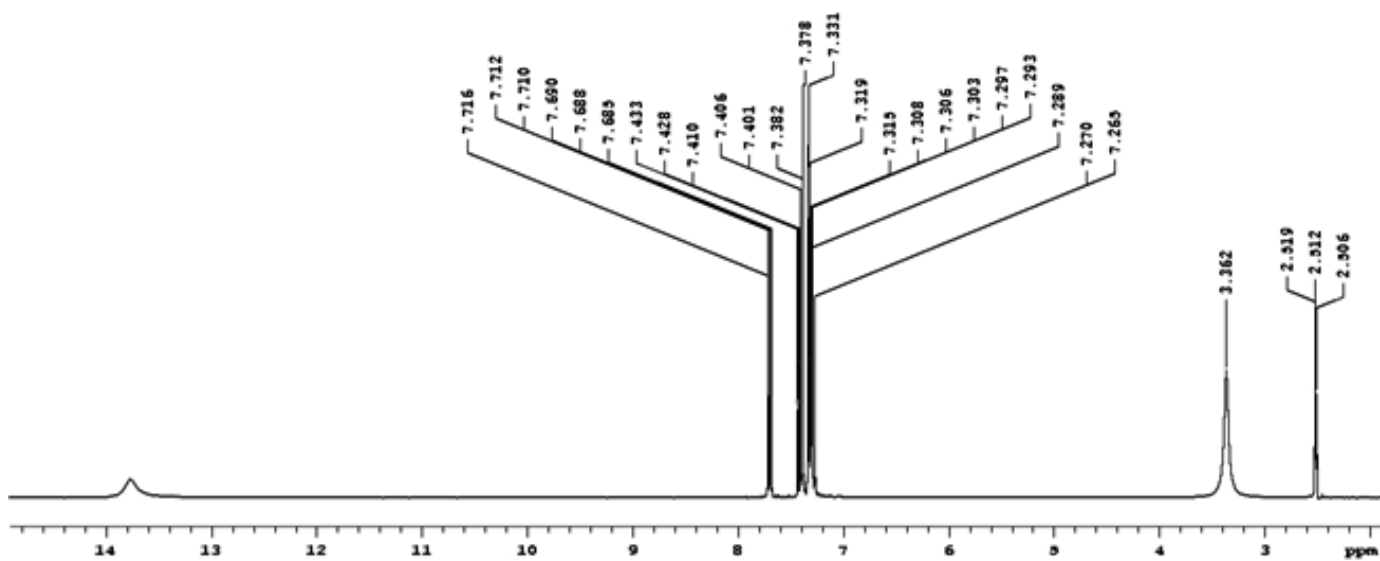
RMN de ^{11}B do escorpionato $\text{K}[\text{HB}(\text{dhpdtH}_2)_3]$



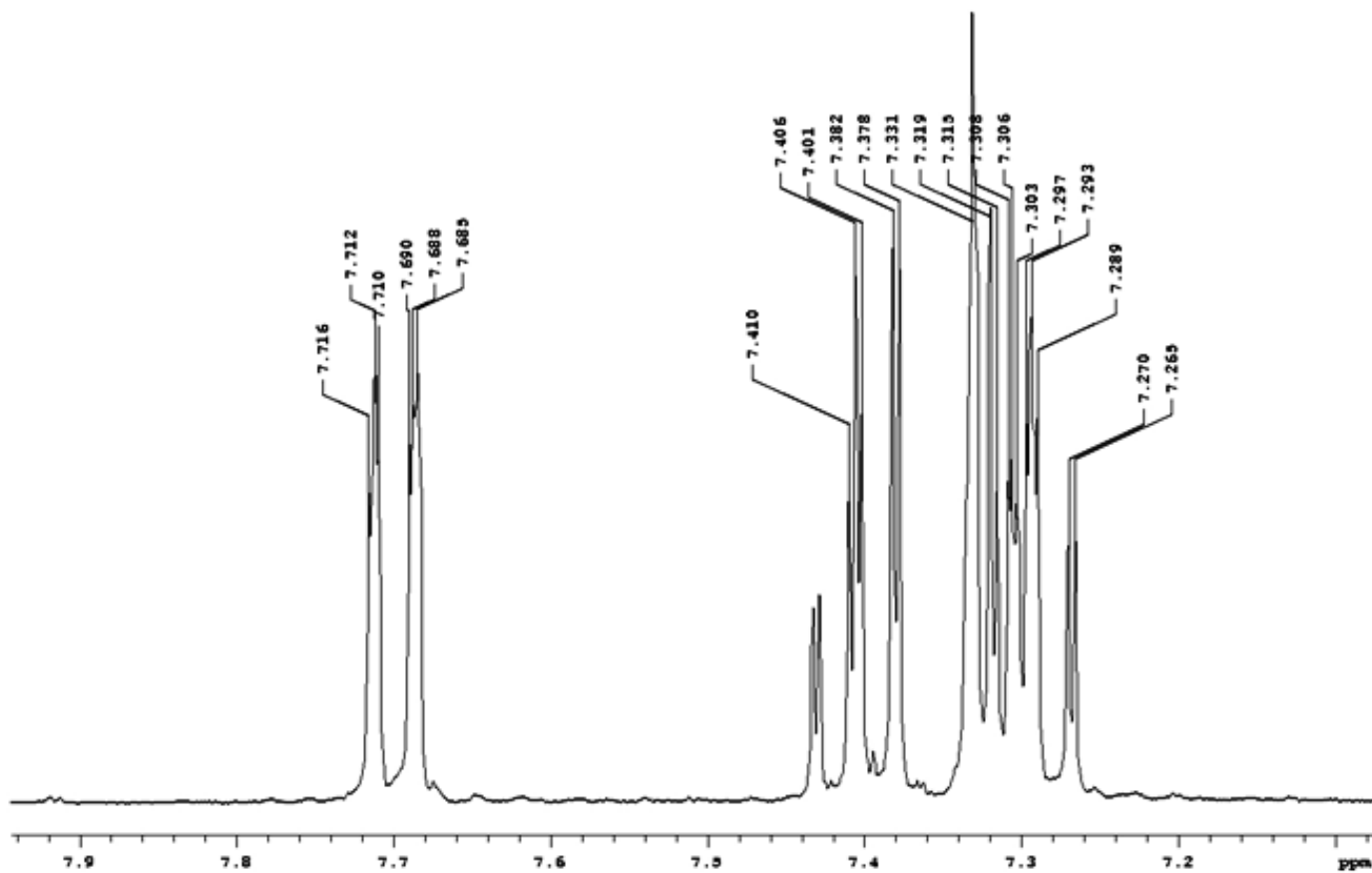
RMN de ^{11}B do escorpionato $\text{K}[\text{HB}(\text{dmpymt})_3]$



RMN de ^{13}C da benzotiazol-2-(1H)-iona



Espectro acima expandido na região dos prótons aromáticos



Anexo D: Curvas TG e DTG para o composto 1.

