



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE SÍNTESE INORGÂNICA E BIOINORGÂNICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE OXORÊNIO(V) COM  
BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS

Ernani Viana de Souza Jr

Orientador  
Sebastião de Souza Lemos

Co-Orientador  
Karl E. Bessler

Brasília – DF  
Junho - 2012

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE OXORÊNIO(V) COM  
BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS

ERNANI VIANA DE SOUZA JR.  
ORIENTADOR: SEBASTIÃO DE SOUZA LEMOS  
CO-ORIENTADOR: KARL E. BESSLER  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

Junho – 2012

*À Deus,*

*O melhor amigo,  
o melhor colega,  
o melhor ajudante de bancada,  
o melhor professor,  
o melhor orientador,  
e o melhor porto seguro*

*A minha vó, meu pai e minha irmãzinha, Lara.*

*Esse trabalho concluído também é dedicado a vocês três.  
Os que mais sentiram minha falta nesses dois anos de ausência física*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos, por esses dois anos e pouco de ensinamentos e, principalmente, pela paciência.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Karl Ebehard Bessler, por me ensinar a ver a química de um jeito peculiar. Isso, com certeza, me fez (e faz) ser um pesquisador melhor.

Aos membros da Banca: Prof. Dr. Julio Lemos, Profa. Dra. Laila Espindola e Prof. Dr. José Dias pelas **valiosas** contribuições nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Robert A. Burrow e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Gatto pela determinação das estruturas cristalinas/moleculares apresentadas nesse trabalho.

Aos colegas de Laboratório: Sérgio Soares, Viner Lima e Carla Medeiros, que deixaram manhãs e tardes muito mais humoradas com os ensinamentos, as risadas, as partilhas e o companheirismo.

À Bárbara Viana, pelo auxílio em diversos momentos e principalmente por ter sido, com certeza, a melhor vizinha de laboratório que eu poderia ter.

À Julia Müller pelo auxílio nas análises de TG/DTG/DTA e pela companhia de final de semana no IQ.

Agradeço de um modo geral, aos funcionários e demais professores do IQ que contribuíram, seja direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

À Capes, pela bolsa de mestrado, a FAP-DF pelo financiamento através do projeto 138/2008 e ao CNPq pelo projeto 620159/2006-5.

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS (E LONGOS)

Agradeço a amistosa recepção que sempre tive pelos meus colegas nos laboratórios de pesquisa: LAQMOS (Angélica, Lucília, André, Lenine, Kadu, Alex, Taíssa e Fernando), LaBCat (Júlia, Elon, Luciana e Liana), LabPol (Nizamara) e LQC (Vítor e Érica). Não menos importante, também agradeço às vizinhas de laboratório: Patrícia, Marília, Iarlane e Barbara Sabrine

Ao meu pai, minha irmãzinha, Lara, e minha madrasta, pelo apoio, pelas alegrias, pelas pizzas e eventos que, mesmo que tenham sido pouquíssimos por ano, me fizeram a pessoa mais feliz do mundo com a melhor família do mundo. Também agradeço especialmente à minha irmã Laíssa, por estar sempre ao meu lado, fazer uma ótima comida e compartilhar os “calorosos” momentos de felicidade.

Ao meu pessoal da família Araújo, por sempre estar lá e por ter me perdoado pela minha ausência (Mesmo sem deixar de cobrar insistentemente a minha presença).

Ao meu pessoal da família Viana pelos encontros excitantes em Januária, que sempre me davam força pra voltar para esta floresta de concreto. E a tia Ção, principalmente pelo apoio nessa fase final de mestrado.

À minha namorada Priscila, por ter sido companheira, amiga, ombro, intercessora e ter contribuído, de certa forma, em 75% no meu mestrado. E a família Bueno, pelo carinho, confiança, amizade e apoio.

Às minhas amigas Danuza e Cyrlene, duas representantes dos amigos de Januária, pela amizade, torcida e apoio à distância.

Aos grupos JAM e Serenata de Natal, que nesses dois anos funcionaram como porto seguro, terapia e válvulas de escape, e principalmente pelas coisas adicionais que eu nunca iria aprender num laboratório de química.

À minha mãe, que nunca me deixou sozinho.

Por último, gostaria de deixar bem claro que, aconteça o que acontecer, eu **SEMPRE** serei grato aos que foram citados nessas duas páginas.

Ernani Souza Jr – Junho de 2012

## RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de complexos de oxorênio(V) com bases de Schiff derivadas da condensação de três aminoácidos ( $\beta$ -alanina,  $\beta$ -fenilalanina e ácido  $\beta$ -aminobutírico) e três aldeídos (5-bromo-salicilaldeído, 2-hidroxi-naftaldeído e 3-hidroxi-piperonal), cinco mercapto derivados das bases pirimídicas e púricas, e o fármaco cimetidina. Os produtos da reação com os derivados das purinas e pirimidinas e o fármaco cimetidina resultaram em produtos insolúveis e foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e Ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ). Das seis bases de Schiff sintetizadas, as bases balabrsalH<sub>2</sub>, bphala2hnH<sub>2</sub>, bala2hnH<sub>2</sub> e bphalabrsalH<sub>2</sub> formaram oxocomplexos de rênio(V) estáveis. As reações na proporção 1:1 resultaram em complexos aniônicos de oxorênio(V) com tetrabutilamônio como cátion. As estruturas cristalina/moleculares dos complexos NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>] e NBu<sub>4</sub>[ReO(bphala2hnH)Cl<sub>3</sub>] foram determinadas por difração de raios X em monocristal, revelando que o ligante atua como bidentado, ligando-se pelos átomos de oxigênio (do grupo fenolato) e nitrogênio (do grupo azometina), onde o rênio adota uma geometria octaédrica distorcida com os átomos de cloro ocupando um meridiano (isômero *mer*). Outros dois compostos, NBu<sub>4</sub>[ReO(bala2hnH)Cl<sub>3</sub>] e NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalaBrsalH)Cl<sub>3</sub>] foram obtidos na forma de resinas, porém foram caracterizados por IV, RMN e termogravimetria (TG). Essas análises mostraram que os produtos possuem constituição análoga aos compostos com estrutura determinada. Os complexos de oxorênio(V) com bases de Schiff foram adicionalmente caracterizados por ponto de fusão, análise elementar (CHN) e realizado estudo eletroquímico por voltametria cíclica (VC).

## ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of oxorhenium(V) complexes with six Schiff bases derived from the condensation of three amino acids ( $\beta$ -alanine,  $\beta$ -phenylalanine and  $\beta$ -aminobutyric acid) with three aldehydes (5-bromo-salicylaldehyde, 2-hydroxy-naftaldehyde and 3-hydroxy-piperonal), five mercapto derivatives of pyrimidine and purine bases and the drug cimetidine. The products of the reaction with the pyrimidine and purine derivatives, and cimetidine, resulted in insoluble products and were characterized by infrared spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^1\text{H}$  NMR). From the six Schiff bases synthesized, the bases balabrsalH<sub>2</sub>, bphala2hnH<sub>2</sub>, bala2hnH<sub>2</sub> and bphalabrsalH<sub>2</sub> formed stable oxorhenium(V) complexes. The reactions in the 1:1 proportion gave anionic rhenium complexes with tetrabutylammonium as cation. The molecular and crystalline structures of  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  and  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  were determined by single crystal X-ray diffraction, revealing that the ligand act as bidentate with the oxygen from phenolate and nitrogen from azometine groups. The rhenium atom adopts a distorted octahedral geometry, where the chlorine atoms are in meridian position (*mer* isomer). Other two compounds,  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$  and  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalaBrsalH})\text{Cl}_3]$  were obtained as resins, but were analyzed by IR, NMR and thermogravimetric analysis (TGA). These analyses show that the resinous products have analogous constitution to the complexes with solved structures. The oxorhenium(V) compounds with Schiff bases were further characterized by melting point, elemental analysis (C, H, N) and studied by cyclic voltammetry.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Aminoácidos e bases de Schiff derivadas	1
1.2. Complexos de rênio	3
1.3. Química nuclear de rênio e tecnécio	9
1.4. Possíveis complexos de rênio(V) com ligantes de importância biológica	11
1.4.1 Cimetidina	11
1.4.2. Derivados das bases púricas e pirimídicas	12
2. OBJETIVOS	15
3. EXPERIMENTAL	16
3.1. Solventes e reagentes	16
3.2. Instrumentação	16
3.2.1. Difração de raios X em monocristal	16
3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)	17
3.2.3. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)	17
3.2.4. Análise elementar (CHN)	17
3.2.5. Análise termogravimétrica (TG)	17
3.2.6. Voltametria cíclica (VC)	17
3.2.7. Ponto de fusão (p.f.)	18
3.3. Preparação dos materiais de partida	18
3.3.1. Base de Schiff bala <sub>2</sub> hnH <sub>2</sub>	18
3.3.2. Base de Schiff bphala <sub>2</sub> hnH <sub>2</sub>	19
3.3.3. Base de Schiff balabrsalH <sub>2</sub>	19
3.3.4. Base de Schiff bphalabrsalH <sub>2</sub>	19
3.3.5. Base de Schiff bphalahpipH <sub>2</sub>	20

3.3.6. Base de Schiff bababrsalH <sub>2</sub>	20
3.3.7. 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (dmpymtH)	20
3.3.8. 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt)	21
3.3.9. Extração da cimetidina	21
3.3.10. Perrenato de tetrabutílamônio	21
3.3.11. Tetracloro(oxo)renato(V) de tetrabutílamônio	22
3.4. Preparação dos compostos de oxorênio(V)	22
3.4.1. NBu <sub>4</sub> [ReO(balabrsalH)Cl <sub>3</sub> ]	22
3.4.2. NBu <sub>4</sub> [ReO(bphala2hnH)Cl <sub>3</sub> ]	23
3.4.3. NBu <sub>4</sub> [ReO(bala2hnH)Cl <sub>3</sub> ]	24
3.4.4. NBu <sub>4</sub> [ReO(bphalabrsalH)Cl <sub>3</sub> ]	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Agentes complexantes	26
4.1.1. Bases de Schiff	26
4.1.2. Cimetidina	27
4.1.3. Derivados das bases púricas e pirimídicas	28
4.2. Materiais de partida de rênio	29
4.3. Síntese dos compostos de oxorênio(V)	29
4.3.1. Complexos com as bases de Schiff	29
4.3.2. Produto da reação com Cimetidina	32
4.3.3. Produtos das reações com os Derivados de Pirimidinas e Purinas	33
4.4. Difração de raios X em monocristal	35
4.4.1. Estrutura do complexo NBu <sub>4</sub> [ReO(balabrsalH)Cl <sub>3</sub> ]	35
4.4.2. Estrutura do complexo NBu <sub>4</sub> [ReO(bphala2hnH)Cl <sub>3</sub> ]	39
4.4.3. Estrutura do sal dmpymtH <sub>2</sub> [ReO <sub>4</sub> ]	41

4.5. Espectros de absorção na região do infravermelho (IV)	42
4.5.1. Complexos de oxorênio(V) com as bases de Schiff	42
4.5.2. Complexos de oxorênio(V) com a cimetidina	45
4.5.3. Complexos de oxorênio(V) com os derivados das bases púricas e pirimídicas	47
4.6. Análise por espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)	49
4.6.1. RMN dos complexos com as bases de Schiff	49
4.6.1.1. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$	50
4.6.1.2. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$	51
4.6.1.3. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$	52
4.6.1.4. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$	53
4.6.2. RMN do produto da reação com cimetidina	56
4.6.3. RMN do produto da reação com tmpymt	57
4.7. Análise termogravimétrica (TG)	57
4.7.1. TG do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$	57
4.7.2. TG do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$	60
4.8. Voltametria cíclica	61
4.8.1. Ligantes	62
4.8.2. Complexos	63
4.9. Recuperação de rênio	65
5. CONCLUSÃO	68
6. REFERÊNCIAS	70
Anexos	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

$\delta$	Deslocamento químico em ppm
$\gamma$	Vibração de estiramento
2hnH	2-hidroxinaftaldeído
A	Ampere
APT	Attached Proton Test (Teste de Próton Ligado)
Arom	Aromático
babaH	$\beta$ -aminobutírico
balaH	$\beta$ -alanina
bphalaH	$\beta$ -fenilalanina
brsalH	5-bromosalicilaldeído
bababrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada do $\beta$ -aminobutírico e 5-bromosalicilaldeído
bala2hnH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -alanina e 2-hidroxinaftaldeído
balabrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -alanina e 5-bromosalicilaldeído
bphala2hnH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -fenilalanina e 2-hidroxinaftaldeído
bphalabrsalH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -fenilalanina e 5-bromosalicilaldeído
bphalahpipH <sub>2</sub>	Base de Schiff derivada da $\beta$ -fenilalanina e 3-hidroxipiperonal
Bu	Butila
BS	Base de Schiff
dd	Dupleto de dupleto
dmpuH <sub>2</sub>	Purina-2,6-diona
dmpymtH	4,6-dimetilpirimidina-2-tiona
dmpymtH·HCl	Cloridrato da base 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
DRX	Análise de difrações de raios-X em monocristal
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada

dtpymtH <sub>2</sub>	Pirimidina-2,6-ditiona
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
hpiH	3-hidroxipiperonal
IV	Infravermelho
I	Ressonância Larga
m	Multiplete
mpuH	Purina-6-tiona
$\nu_s$	Vibração Simétrica
$\nu_a$	Vibração Antissimétrica
p.f.	Ponto de fusão
Ph	Grupo fenil
PTBA	Perclorato de Tetrabutílamônio
RMN	Ressonância magnética nuclear
RNA	Ácido Ribonucléico
s	Singleto
sx	Sexteto
t	Tripleto
tmpyMt	1,4,6-timetilpirimidina-2-tiona
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
V	Volt
VC	Voltametria cíclica

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produtos obtidos das reações entre $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ e a $\text{dmpymtH}$ de acordo com as análises de espectroscopia de absorção no IV.....	34
Tabela 2: Principais dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ .....	38
Tabela 3: Ângulos e comprimentos de ligação selecionados do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ . ....	38
Tabela 4: Dados cristalográficos do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ (em refinamento). ....	40
Tabela 5: Ângulos e comprimentos de ligação relevantes do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ (em refinamento). ....	40
Tabela 6: Principais dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o sal $\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$ . ....	42
Tabela 7: Bandas selecionadas das bases de Schiff utilizadas .....	42
Tabela 8: Bandas selecionadas dos complexos de rênio(V) com bases de Schiff .....	43
Tabela 9: Bandas selecionadas dos espectros da cimetidina livre e do composto de rênio, comparados ao encontrado por Barańska e colaboradores. <sup>24</sup> .....	46
Tabela 10: Bandas de absorção no IV da tioamida para as bases e seus respectivos produtos da reação com oxorênio(V) .....	47
Tabela 11: Bandas características da $\text{dmpymtH}$ e seus derivados. ....	48
Tabela 12: Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ e a base $\text{balabrsalH}_2$ . ....	50
Tabela 13: Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ e a base $\text{bphala2hnH}_2$ . ....	51
Tabela 14: Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$ e a base $\text{bala2hnH}_2$ . ....	53

Tabela 15: Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$ e a base $\text{bphalabrsalH}_2$ . .....	54
Tabela 16: Dados de ressonância magnética nuclear para a cimetidina e o produto da reação com o material de partida de rênio(V) .....	56
Tabela 17: Curvas de TG/DTG/DTA para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ obtido das amostras na forma cristalina e resinosa.....	58
Tabela 18: Curvas de TG/DTG/DTA para o complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ .....	60
Tabela 19: Dados dos processos eletroquímicos reversíveis dos complexos em acetonitrila, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , com PTBA ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ).....	63
Tabela 20: Dados dos processos eletroquímicos irreversíveis dos complexos em acetonitrila, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , com PTBA ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ). .....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura sugerida por Ley, em 1909, para o complexo [Cu(gly) <sub>2</sub> ]. <sup>1</sup> ....	1
Figura 2: Estrutura molecular do complexo <i>trans</i> de níquel com a base de Schiff derivada da condensação entre o éster etílico da glicina e o salicilaldeído. <sup>1</sup> .....	2
Figura 3: Estrutura ORTEP (elipsoides térmicas com 30% de probabilidade) acima e imagens da estrutura molecular dos carbonil-complexos de Re e Mn com derivados do aminoácido β-alanina, com ênfase na ligação de hidrogênio entre os grupos ácido carboxílico. <sup>8</sup> .....	5
Figura 4: Representação ORTEP do complexo neutro do tipo [ReO(L)Br <sub>2</sub> ] com o ligante tridentado e monoaniônico de Gerber e colaboradores. <sup>13</sup> .....	7
Figura 5: Imagens, de perspectivas diferentes, da estrutura do complexo de oxotecnécio(V) sintetizado por Refosco e colaboradores. Na segunda imagem, interação do átomo oxigênio do ligante com uma molécula de metanol. <sup>15</sup> .....	8
<b>Figura 6:</b> Representação estrutural do anion do complexo de oxorênio(V) desenvolvido por Gatto e colaboradores. <sup>16</sup> .....	9
Figura 7: Representação estrutural do complexo neutro desenvolvido por Gatto e colaboradores. <sup>16</sup> .....	9
Figura 8: Fórmula estrutural da cimetidina (a) e da histamina (b) respectivamente .....	11
Figura 9: Estrutura ORTEP do complexo de cobre com cimetidina sintetizado por Soto e colaboradores (elipsoides térmicas com 30% de probabilidade, hidrogênios foram omitidos para maior clareza). <sup>23</sup> .....	12
Figura 10: Estruturas da purina (a) e da pirimidina (b). .....	13
Figura 11: Estrutura do complexo dimérico de rênio(V) com o ligante dmpymtH. <sup>27</sup> .....	13
Figura 12: Estrutura do complexo mononuclear de rênio(V) com o ligante dmpymtH. <sup>28</sup> .....	14



Figura 13: Estruturas propostas para os seis complexos aniônicos desenvolvidos a partir da reação de tetracloro(oxo)renato(V) de tetrabutylamônio – $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ com as bases de Schiff (em todos os casos o cátion associado é o tetrabutylamônio). .....	32
Figura 14: Diagrama ORTEP do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30% ....	37
Figura 15: Representação da unidade assimétrica do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ .....	37
Figura 16: Representação estrutural de dois ânions do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , realizando as ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos carboxílicos. ....	37
Figura 17: Diagrama ORTEP do ânion do composto $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ , elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%, átomos de hidrogênio foram retirados para melhor visualização .....	39
Figura 18: Representação estrutural do sal $\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$ .....	41
Figura 19: Espectro de absorção no IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ na forma resinosa. ....	45
Figura 20: Espectro de absorção no IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ na forma cristalina. ....	45
Figura 21: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ com aproximação do intervalo contendo os sinais referentes ao fragmento do aminoácido (O multiplete em 3,1 ppm e o singleto em 5,3 ppm são respectivamente do $\text{CH}_2$ do tetrabutylamônio e do $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ residual). ....	52
Figura 22: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ligante $\text{bphalabrsalH}_2$ (acima) complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$ (abaixo) com aproximação do intervalo contendo os sinais referentes ao fragmento do aminoácido (O multiplete em 3,0 ppm e o singleto em 5,4 ppm são respectivamente do $\text{CH}_2$ do tetrabutylamônio e do $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ residual). ....	55
Figura 23: Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ na forma de resina (sinal exotérmico para cima)...	59

<b>Figura 24:</b> Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ em sua forma cristalina (sinal exotérmico para cima). .....	59
<b>Figura 25:</b> Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ em sua forma cristalina (sinal exotérmico para cima). .....	61
Figura 26: Voltamogramas das bases de Schiff: $\text{balabrsalH}_2$ (azul), $\text{bphala2hnH}_2$ (vermelho), $\text{bala2hnH}_2$ (verde) e $\text{bphalabrsalH}_2$ (laranja), obtidos numa solução de PTBA (0,1 mol/L) em acetonitrila .....	62
Figura 27: Voltamogramas dos complexos: $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ (azul), $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ (vermelho), $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$ (verde) e $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsal})\text{Cl}_3]$ (laranja), obtidos numa solução de PTBA (0,1 mol/L) em acetonitrila. ....	64
Figura 28: Sugestão de rota para tratamento dos resíduos de rênio obtidos das reações realizadas no projeto.....	66

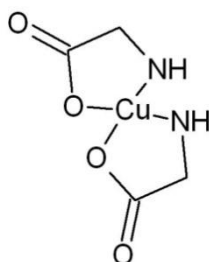
## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Representação da reação de obtenção de uma base de Schiff genérica a partir de um aldeído e uma amina primária. ....	2
Esquema 2: Reações de obtenção das bases de Schiff derivadas de aminoácidos, utilizadas nesse trabalho, com os aldeídos: a) 5-bromossalicilaldeído, b) 2-hidroxinaftaldeído e c) 3-hidroxipiperonal. (R = H (balabrsalH <sub>2</sub> ), Me (bababrsalH <sub>2</sub> ), Ph (bphalabrsalH <sub>2</sub> ); R' = H (bala2hnH <sub>2</sub> ), Ph (bphala2hnH <sub>2</sub> ); R'' = Ph (bphalahpipH <sub>2</sub> )). ....	26
Esquema 3: Obtenção de dmpymtH (R = H) e tmpymt (R = Me) .....	28
Esquema 4: Síntese dos complexos de oxorênio(V) exemplificada com a base balabrsalH <sub>2</sub> . ....	30

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Aminoácidos e bases de Schiff derivadas

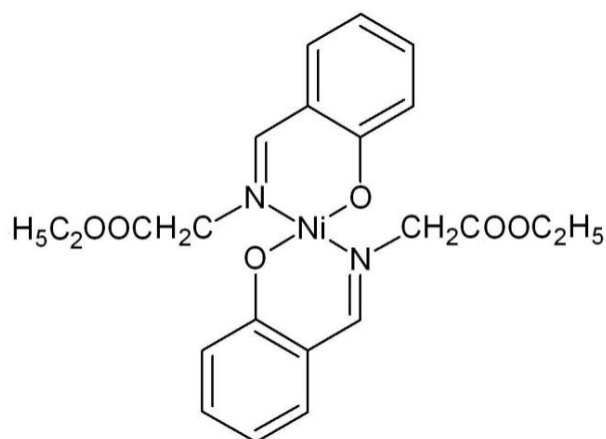
Os primeiros aminoácidos foram descobertos no início do século XIX e desde então têm sido estudados para prever os mecanismos de maioria das reações que acontecem no metabolismo dos organismos vivos. Em química de coordenação eles podem ser usados na síntese de compostos que atuam como fármacos ou para o estudo do mecanismo de reação das metaloproteínas. Os  $\alpha$ -aminoácidos, por exemplo, são compostos onde o grupo amina está ligado ao átomo de carbono alfa ( $\alpha$ ) em relação ao grupo ácido carboxílico. Os  $\alpha$ -aminoácidos estão presentes no organismo, constituindo as proteínas e são conhecidos por formarem anel quelato de cinco membros com átomos metálicos. Tal coordenação acontece no complexo de cobre(II) com o aminoácido glicina (gly), preparado em 1909 por Ley.<sup>1</sup>



**Figura 1:** Estrutura sugerida por Ley, em 1909, para o complexo  $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ .<sup>1</sup>

Após a descoberta, diversos outros complexos foram obtidos da reação de aminoácidos com compostos de metais de transição. Inclusive complexos com  $\beta$ -aminoácidos, compostos onde o grupo amina está ligado ao átomo de carbono beta ( $\beta$ ) em relação ao grupo ácido carboxílico. Estes, que complexam ao átomo metálico formando um anel de seis membros, também começaram a ser estudados.

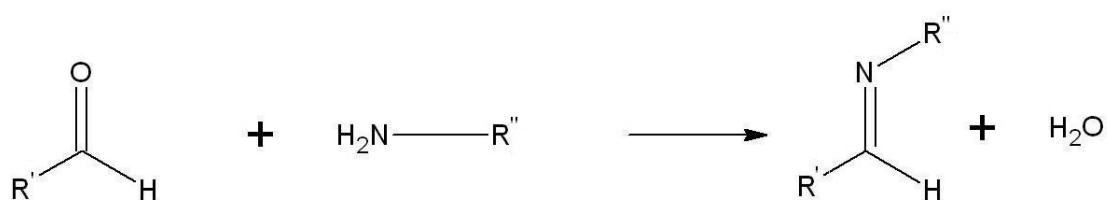
Reações entre o éster etílico do aminoácido glicina e o complexo de níquel(II) com o salicilaldeído levaram a formação do complexo com a base de Schiff derivada do aminoácido e do aldeído, representado a seguir na **Figura 2**.<sup>1</sup>



**Figura 2:** Estrutura molecular do complexo *trans* de níquel com a base de Schiff derivada da condensação entre o éster etílico da glicina e o salicilaldeído.<sup>1</sup>

As reações envolvendo complexos com base de Schiff derivados de ésteres de aminoácidos foram relevantes, por exemplo, para o estudo do mecanismo de ação que a vitamina B6 possui quando atua como catalisador em reações metabólicas.<sup>1</sup>

Bases de Schiff são compostos que contêm ao menos um grupo funcional azometina em sua estrutura, que, segundo a IUPAC, trata-se de um átomo de carbono que faz dupla ligação com um átomo de nitrogênio que está ligado a um grupo arílico ou alquílico. As bases de Schiff podem ser preparadas a partir de um aldeído (ou cetona) e uma amina primária, em meio neutro, conforme o esquema a seguir:



**Esquema 1:** Representação da reação de obtenção de uma base de Schiff genérica a partir de um aldeído e uma amina primária.

Bases de Schiff, de forma geral, são utilizadas na química orgânica como corantes e pigmentos, catalisadores homogêneos ou heterogêneos de, por exemplo, polimerização de olefinas e como estabilizadores poliméricos, além de possuírem diversas atuações biológicas como antifúngico, antiviral, anti-inflamatório, antimalárico, dentre outros.<sup>2,3</sup> As bases também têm

importância na química inorgânica por serem potenciais agentes complexantes. Geralmente as bases ligam-se ao átomo metálico pelo átomo de nitrogênio do grupo azometina e geralmente por outro átomo doador presente na estrutura do ligante, como se observa no complexo de níquel(II) supracitado. Os complexos obtidos podem ser eficientes catalisadores em reações de oxirredução em meios homogêneos ou heterogêneos, com suas atividades podendo ser variadas com o tipo de ligante, sítios de coordenação e átomo metálico.<sup>4</sup> Biologicamente as bases de Schiff podem ter as suas atuações potencializadas no organismo quando estão ligados a um metal, se comparadas à molécula livre.<sup>5</sup>

## 1.2. Complexos de rênio

Os elementos tecnécio e rênio possuem um grande intervalo de estados de oxidação (-I a +VII), com possibilidades de serem coordenados por diversos tipos de ligantes e obter diversos tipos de poliedros de coordenação. Esses fatores possibilitam a obtenção de um grande número de complexos diferentes que podem ser formados. Devido a estabilização por determinados tipos de ligantes, complexos mais estudados têm sido aqueles com número de oxidação +I e +V.<sup>6</sup>

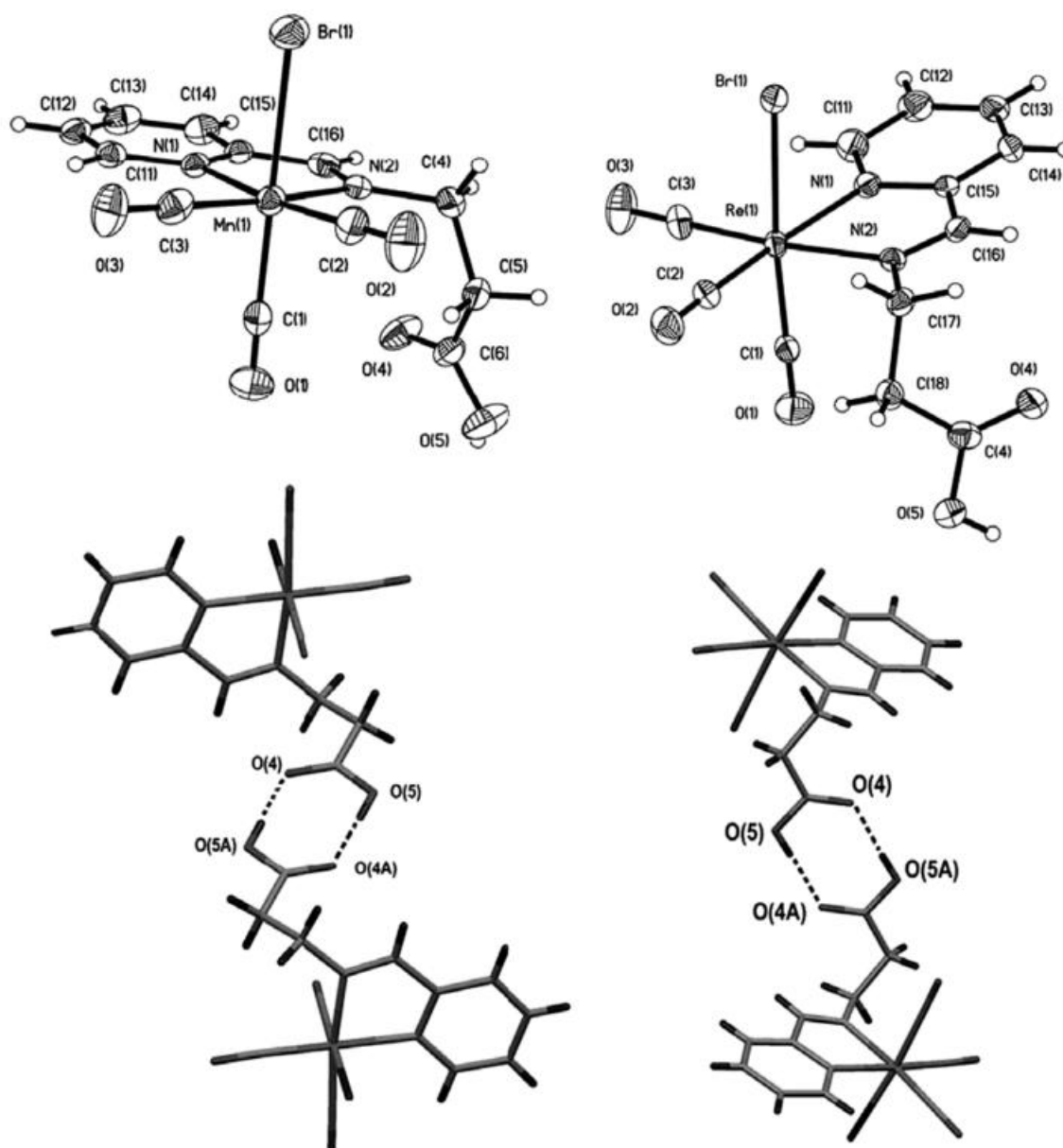
O átomo de rênio possui a tendência de ser coordenado por átomos doadores como oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo. Em relação à teoria de Pearson sobre maciez e dureza de ácidos e bases, é observado que o átomo no estado de oxidação maior (estado de oxidação +V), por ser um ácido duro, possui a tendência em ser coordenado por átomos doadores (bases) também considerados duros como oxigênio e nitrogênio. Enquanto que o átomo no estado de oxidação menor (estado de oxidação +I), por ser macio, possui preferência por átomos doadores considerados relativamente macios como enxofre e o átomo de carbono presente nos ligantes carbonila e isonitrila.

Os complexos tricarbonilrênio(I) começaram a ser mais explorados recentemente depois da descoberta de uma rota de síntese mais simples e de maiores rendimentos do  $M(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$  ( $M = \text{Tc}^{\text{I}}$  ou  $\text{Re}^{\text{I}}$ ) por Alberto e

colaboradores (2001)<sup>7</sup>. O centro metálico de baixo estado de oxidação é muito estável, devido às retroligações realizadas pelas carbonilas.

O trabalho de Alvarez e colaboradores (2007)<sup>8</sup> possui foco nos tricarbonil-complexos de  $\text{Re}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{I}}$  e  $\text{Mo}^{\text{II}}$  com ligantes derivados do 2-piridil-iminoácido (N,N). Os ligantes são bases de Schiff derivadas dos aminoácidos  $\beta$ -alanina, ácido  $\gamma$ -aminobutírico e ácido 3-aminobenzóico. Os complexos foram sintetizados a partir da reação do carbonil-complexo ligado a 2-piridil-aldeído com o aminoácido. O ligante possui um átomo de nitrogênio piridínico e um átomo de nitrogênio imínico que complexam o átomo metálico. O ligante, na forma neutra, atua no complexo do tipo  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{L})\text{Br}]$ , com o fragmento *fac*- $[\text{M}(\text{CO})_3]^+$  onde  $\text{M} = \text{Mn}$  ou  $\text{Re}$ .

A determinação da estrutura cristalina por difração de raios X em monocristal (DRX) revelou que no estado sólido existe uma ligação de hidrogênio entre os grupos ácidos carboxílicos dependentes da natureza do metal, pois nos complexos de  $\text{Mo}^{\text{II}}$  as interações supramoleculares são ligações de hidrogênio entre moléculas de água ou metanol, os átomos de cloro do complexo e os fragmentos ácidos carboxílicos.<sup>8</sup> Tal grupo ácido carboxílico livre pode atuar em meio biológico realizando interações e ligações amida com biomoléculas (peptídeos, fragmentos de aminoácidos, proteínas, etc.)<sup>8,9</sup>



**Figura 3:** Estrutura ORTEP (elipsoides térmicas com 30% de probabilidade) acima e imagens da estrutura molecular dos carbonil-complexos de Re e Mn com derivados do aminoácido  $\beta$ -alanina, com ênfase na ligação de hidrogênio entre os grupos ácido carboxílico.<sup>8</sup>

O estado de oxidação +V é muito explorado para rênio e tecnécio. Os complexos desse estado de oxidação são conhecidos pela diversidade de ligantes que podem estar associados diretamente ao átomo metálico por uma ligação estável. Entre eles estão os nitrido, *cis*-dioxo, *trans*-dioxo e oxocomplexos.<sup>10</sup>

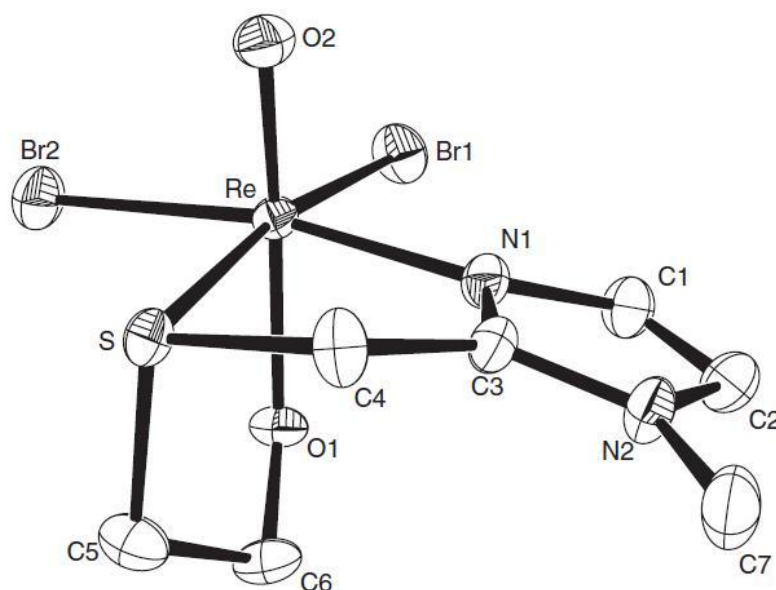
Dioxo e oxocomplexos são interessantes compostos que atuam como catalisadores em reações de oxi-redução como por exemplo oxidação de



substrato (transformação de água para oxigênio, olefina para epóxido, etc.).<sup>10</sup> Os ligantes oxo possuem potenciais habilidades em: estabilizar altos estados de oxidação em átomos metálicos; participar de reações de oxirredução envolvendo mais de um elétron; e abstrair prótons do substrato e/ou solvente com concomitante redução do átomo metálico central. Os complexos de rênio(V) desse tipo são muito utilizados para estudos dos mecanismos de reações pela capacidade de estabilização do rênio em vários estados de oxidação, entre outras características.<sup>10</sup> Além disso, dióxido e oxocomplexos de rênio têm grande importância na química biológica, principalmente quando coordenados por moléculas que possuem comportamento biológico conhecido ou por outras que possam mimetizar tais moléculas. Normalmente, tais complexos possuem aplicações como radiofármacos ou agentes antimicrobianos e antitumorais.<sup>11,12</sup>

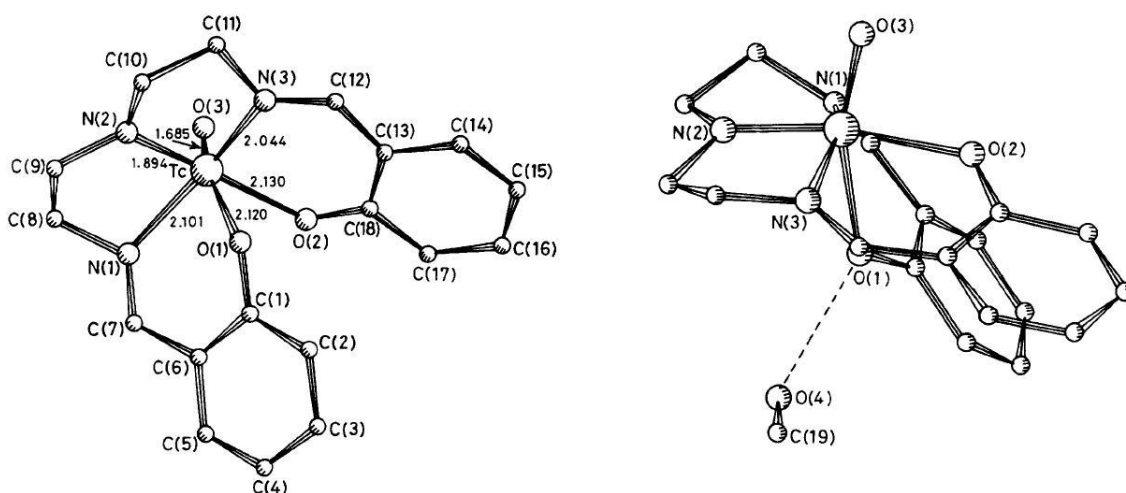
Limitando-se ao fragmento oxorênio(V),  $\text{Re}=\text{O}^{3+}$ , vários tipos de ligantes podem estar associados, levando em consideração o número de sítios coordenantes que eles possuem. Ligantes mono-, bi-, tri-, tetra- e, até, pentadentados, associados ao grupo oxorênio(V) foram relatados.

Gerber e colaboradores sintetizaram um complexo neutro com 2-(1-etanolotimetil)-1-metilimidazol, um ligante tridentado com átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio doadores.<sup>13</sup> O ligante, dotado de uma estrutura flexível, complexa o átomo metálico em posição facial (isômero *fac*). O átomo de oxigênio do ligante coordena o átomo de rênio em posição *trans* em relação ao grupo oxo. A representação da estrutura pode ser observada a seguir na **Figura 3**. Complexos como este, exemplificam a versatilidade do rênio, mesmo existindo a tendência entre maciez e dureza.<sup>13</sup> Também são relatados complexos de oxorênio(V) com ligantes cujo átomo doador é o átomo de fósforo presente em mono-, di- ou trifosfinas e/ou fosfinas homo ou heterolépticas.<sup>11,14</sup>



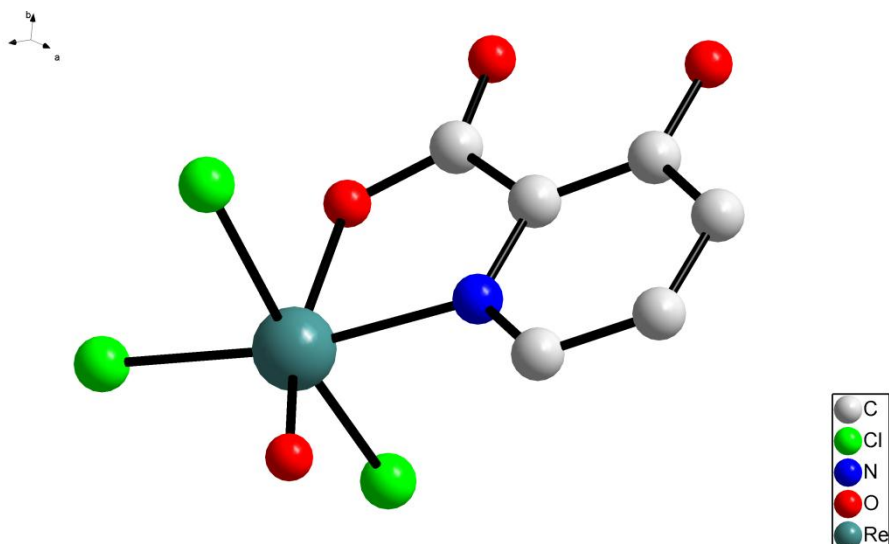
**Figura 4:** Representação ORTEP do complexo neutro do tipo  $[\text{ReO}(\text{L})\text{Br}_2]$  com o ligante tridentado e monoaniônico de Gerber e colaboradores.<sup>13</sup>

Complexos com ligantes pentadentados também foram estudados em núcleos oxorênio(V) e oxotecnécio(V). O trabalho de Refosco e colaboradores (1998)<sup>15</sup> descreve um complexo com uma base de Schiff de cinco sítios de coordenação (dois átomos de oxigênio e três átomos de nitrogênio) derivado de salicilaldeído. O complexo do tipo  $[\text{MO}(\text{L})]$ , onde o ligante está na forma trianiônica, é estável e teve estrutura determinada por análise por difração de raios X em monocristal (DRX), cuja estrutura encontrada do complexo de Tecnécio está representada a seguir na **Figura 5**. Seu poliedro de coordenação é um octaedro distorcido, onde, mais uma vez, o oxigênio proveniente do ligante aparece em posição oposta (isomeria *trans*) em relação ao grupo oxo.

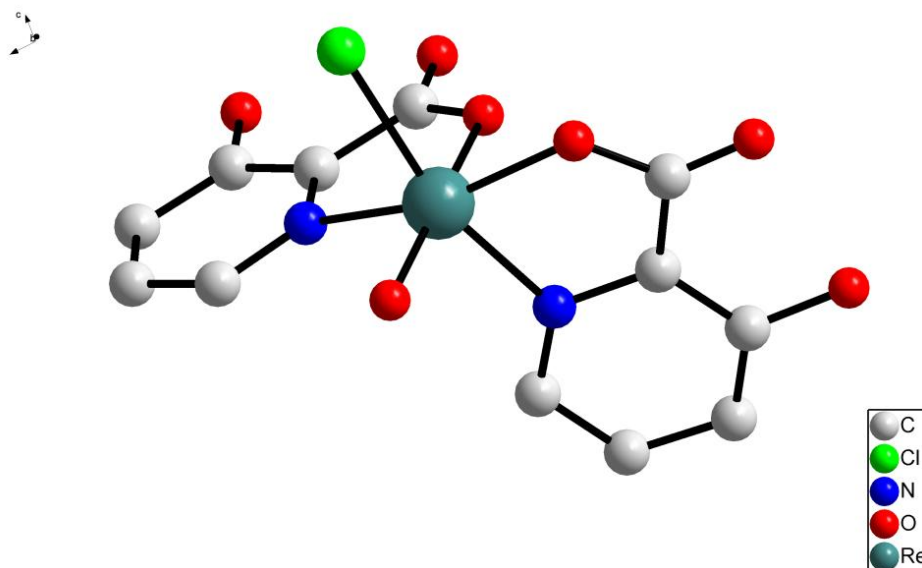


**Figura 5:** Imagens, de perspectivas diferentes, da estrutura do complexo de oxotecnécio(V) sintetizado por Refosco e colaboradores. Na segunda imagem, interação do átomo oxigênio do ligante com uma molécula de metanol.<sup>15</sup>

Stefano Gatto e colaboradores (1998)<sup>16</sup> reportaram duas estruturas diferentes de complexos de oxorênio(V) com o ligante ácido 3-hidroxicicolínico, a partir do tetracloro(oxo)renato de tetrabutilamônio, o  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ . Uma reação foi realizada em benzeno e produziu o complexo aniônico do tipo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{L})\text{Cl}_3]$  e a outra, realizada em etanol seco, produziu o complexo neutro  $[\text{ReO}(\text{L})_2\text{Cl}]$ , representadas respectivamente a seguir pelas **Figuras 6 e 7**. Em ambos os casos o ligante atua como bidentado e monoaniônico, coordenando o átomo metálico pelo átomo de oxigênio do carboxilato e pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico, podendo observar nos dois casos que um átomo de oxigênio está coordenando na posição *trans*- em relação ao grupo oxo, formando um ângulo de quase 180°.



**Figura 6:** Representação estrutural do anion do complexo de oxorênio(V) desenvolvido por Gatto e colaboradores.<sup>16</sup>



**Figura 7:** Representação estrutural do complexo neutro desenvolvido por Gatto e colaboradores.<sup>16</sup>

### 1.3. Química nuclear de rênio e tecnécio

Os complexos de tecnécio e rênio têm sido estudados amplamente devido as características de seus radioisótopos e a importância destes para a bioinorgânica e a química medicinal.<sup>17</sup> A principal vantagem de complexos de rênio e tecnécio tem sido a minimização dos efeitos adversos causados pelo tratamento e/ou diagnóstico, a especificidade de transporte aos tecidos e a mobilidade dos complexos em meios biológicos.<sup>17</sup>

O tecnécio possui cerca de 20 isótopos diferentes, dos quais sete têm importância medicinal. Entre eles, o isótopo  $^{99m}\text{Tc}$  possui características ideais como a meia vida de 6 h e emissão de raios  $\gamma$  com energia de 140 keV em 89% de abundância, que são características perfeitas para diagnóstico por imagens. A dose total de radiação liberada no organismo para a realização do exame aproxima-se de uma radiação vinda de um convencional aparelho de raios X, portanto não causando danos sérios ao paciente.<sup>17,18</sup>

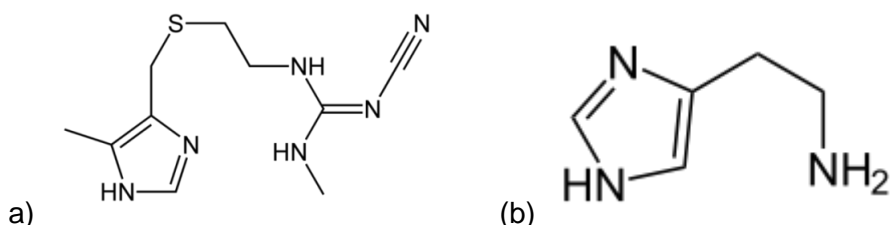
O rênio possui dois isótopos radioemissores  $^{186}\text{Re}$  e  $^{188}\text{Re}$ . Cada um dos isótopos possui propriedades nucleares diferentes, fazendo com que possam ser usados para tratamentos de tumores malignos com características próprias. As partículas  $\beta^-$  do radioisótopo  $^{186}\text{Re}$ , possuem alcance de 5 mm nos tecidos alvo e energia máxima de 1,07 MeV. Isso faz com que sejam próprios para tratamento de tumores pequenos. As partículas  $\beta^-$  do radioisótopo  $^{188}\text{Re}$ , possuem maior alcance, de 11 mm, e energia máxima de 2,1 MeV. Ele é geralmente utilizado para tratamento de tumores maiores. Os períodos de meia-vida para cada um são 17 e 90 horas respectivamente, o que contribui para tratamentos menos danosos. Além disso, ambos radioisótopos de rênio possuem a propriedade de emitirem fótons de energia similares ao isótopo metaestável de tecnécio ( $^{99m}\text{Tc}$ ). Essa propriedade torna possível a verificação da biodistribuição do radiofármaco pelo organismo, através dos mesmos equipamentos utilizados para captação de imagens geradas pelos agentes de  $^{99m}\text{Tc}$ .<sup>17,19,20,21</sup>

Entre os complexos estudados e utilizados para tal finalidade, a maior parte são aqueles que estão ligados a biomoléculas ou mimetizam uma, o que faz com que atuem com maior especificidade dentro do organismo. Além disso, em relação ao átomo metálico, os complexos mais estudados também têm sido os de alto estado de oxidação – por exemplo nitrido e oxocomplexos(V) – e os de baixo estado de oxidação – carbonil-complexos(I) devida a estabilidade conferida pelos ligantes oxo, nitrido e carbonil a tais compostos.<sup>19</sup>

## 1.4. Possíveis complexos de rênio(V) com ligantes de importância biológica

### 1.4.1 Cimetidina

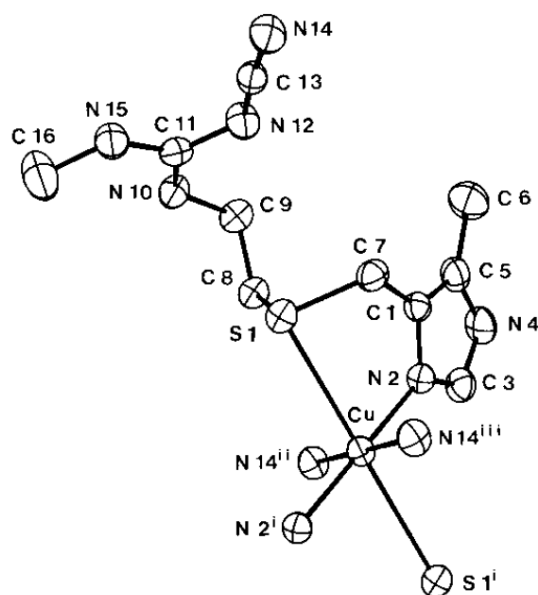
N-ciano-N'-metil-N''-[2-[[[(5-metil-1H-imidazol-4-il)-metil]tio]etil] guanidina é o nome oficial do fármaco conhecido como cimetidina. Este atua como antagonista nos receptores histamínicos ( $H_2$ ) competindo com moléculas como a histamina nas células gástricas (devido a semelhança no anel imidazólico da cadeia de ambos compostos). Com essa função, a cimetidina é administrada no caso de úlceras duodenal e gástrica, aliviando os sintomas causados e reduzindo o tempo de cicatrização da lesão estomacal.<sup>22</sup>



**Figura 8:** Fórmula estrutural da cimetidina (a) e da histamina (b) respectivamente

A cimetidina torna-se uma molécula interessante do ponto de vista inorgânico quando observado o grande número de possíveis átomos doadores de elétrons existentes na cadeia, o que faz dela um possível agente complexante para íons metálicos. No meio acadêmico, seu estudo como ligante atuando em complexos de cobre, platina e paládio, por exemplo, já é conhecido e altamente explorado.

Soto e colaboradores (1988)<sup>23</sup> sintetizaram um complexo de cobre(II) com cimetidina. Na estrutura cristalina deste complexo, dois ligantes atuam como bidentados para um átomo de cobre, e a coordenação do metal ocorre por um átomo de nitrogênio imidazólico e o átomo de enxofre do grupo tioéter. Além disso, o átomo de cobre também é complexado por outros dois átomos de nitrogênio do grupo nitrila oriundos do ligante complexado por outro átomo metálico.



**Figura 9:** Estrutura ORTEP do complexo de cobre com cimetidina sintetizado por Soto e colaboradores (elipsoides térmicas com 30% de probabilidade, hidrogênios foram omitidos para maior clareza).<sup>23</sup>

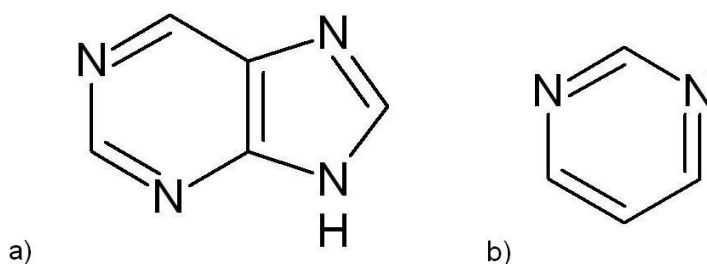
O estudo dos complexos de cimetidina com o cobre teve como motivação as propriedades biológicas da cimetidina, a atuação de compostos de cobre em doenças gástricas e o fato de haver uma concentração milimolar de cobre no sangue, que sugere uma possível estabilidade de um complexo entre o metal e o ligante *in vivo*.<sup>23</sup> Relatos de outros complexos com a cimetidina podem ser encontrados com  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  e  $\text{Cd}^{\text{II}}$ .<sup>24</sup>

Conhecendo a atividade biológica e metabolismo da molécula de cimetidina no organismo, um complexo de rênio com a cimetidina poderia, por exemplo, ser utilizado como radiofármaco para tratamento de câncer no estômago e seu análogo com tecnécio para diagnóstico por imagem de lesões estomacais.

#### 1.4.2. Derivados das bases púricas e pirimídicas

As purinas e pirimidinas têm grande importância no meio biológico, pois as bases nitrogenadas constituintes do DNA e RNA fazem parte desses grupos. As purinas, de forma genérica, são constituídas de dois anéis condensados, um de seis átomos e um de cinco átomos, com quatro átomos de nitrogênio nas posições 1, 3, 7, 9, enquanto as pirimidinas são aminas

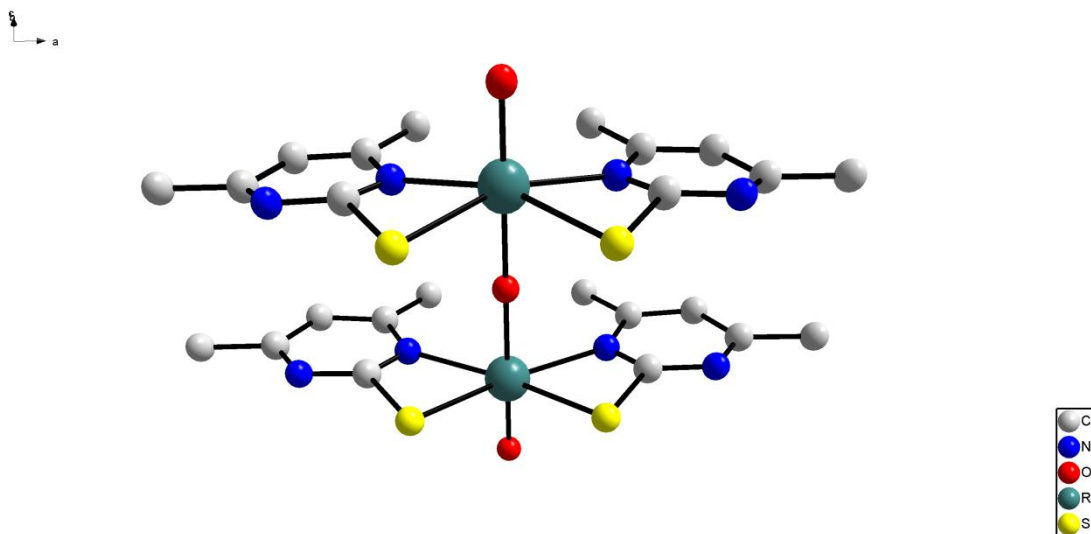
heterocíclicas aromáticas de seis átomos, com nitrogênios na posição 1 e 3 do anel.<sup>25</sup>



**Figura 10:** Estruturas da purina (a) e da pirimidina (b).

Compostos dessas classes possuem importância no estudo de propriedades biológicas, tanto livres quanto complexados a íons metálicos, atuando como antitumoral, antimalárico, anti-inflamatório, fungicida e diurético. Se houver ao menos um grupo tiol ligado ao anel, este derivado pode atuar ainda como antitumoral e antiviral.<sup>25,26</sup>

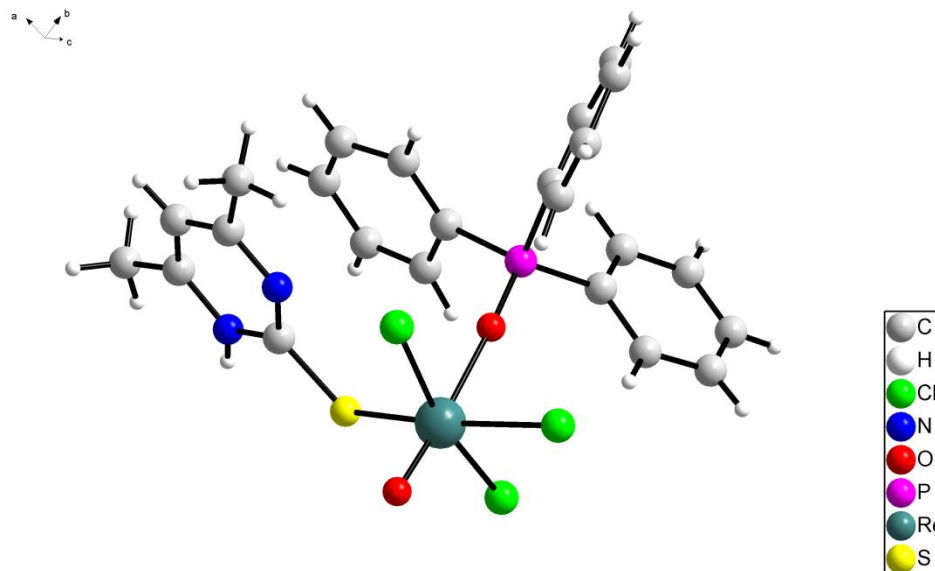
Dois complexos diferentes de rênio(V) com 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona foram obtidos por Battistuzzi e colaboradores. O primeiro é um complexo dimérico, com grupo oxo em ponte, que pode ser obtido a partir de qualquer um dos complexos: *trans*-[ReO<sub>2</sub>(EtO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ou *trans*-[ReO<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O. Os núcleos metálicos estão em ponte com uma cadeia central quase linear O=Re-O-Re=O com ângulos de aproximadamente 180°. Nesse caso os ligantes bidentados (N,S) e desprotonados estão em posições equatoriais em relação à cadeia central (Fig. 10).<sup>27</sup>



**Figura 11:** Estrutura do complexo dimérico de rênio(V) com o ligante dmpymtH.<sup>27</sup>



O outro complexo, neutro e mononuclear, foi obtido a partir do *mer*-[ReOCl<sub>3</sub>(Me<sub>2</sub>S)(OPPh<sub>3</sub>)]. O ligante pirimidínico neutro substitui apenas o grupo neutro tioéter e se liga ao metal apenas pelo átomo de enxofre. A isomeria *mer*- é preservada no complexo de geometria octaédrica distorcida (Fig. 11).<sup>28</sup>



**Figura 12:** Estrutura do complexo mononuclear de rênio(V) com o ligante dmpymtH.<sup>28</sup>

## 2. OBJETIVOS

Devido à importância dos complexos de vanádio(V) para a química e a medicina, bem como seus complexos com bases de Schiff e com outras moléculas de relevância biológica, o trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de novos complexos para tais finalidades. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar complexos de oxovanádio(V) com as bases de Schiff derivadas dos aminoácidos  $\beta$ -alanina,  $\beta$ -fenilalanina e ácido  $\beta$ -aminobutírico; e, com o fármaco cimetidina.
- Sintetizar compostos de oxovanádio(V) com os derivados das bases púricas e pirimídicas: purina-2,6-ditiona, purina-6-tiona, pirimidina-2,6-ditiona, 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona e 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona.
- Caracterizar os compostos obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , análise elementar, análise termogravimétrica (TG) e realizar estudo eletroquímico por voltametria cíclica (VC).
- Caracterizar os complexos por meio de difração de raios X (DRX) em monocristal.

### **3. EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Solventes e reagentes**

Todos os solventes utilizados neste trabalho, juntamente com os ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico e o peróxido de hidrogênio 30%, foram adquiridos da VETEC, exceto fenilacetoneitrila (Aldrich) e o-diclorobenzeno (Baker). Apenas os solventes: diclorometano, clorofórmio, acetoneitrila e acetona foram submetidos à desidratação em peneira molecular 3A. O brometo de tetrabutilamônio foi adquirido da Merck, a  $\beta$ -alanina e o perclorato de tetrabutilamônio foram adquiridos da Fluka, e os demais reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich e todos estes foram utilizados sem purificação prévia.

#### **3.2. Instrumentação**

##### **3.2.1. Difração de raios X em monocristal**

A coleta dos dados de difração de raios X dos complexos metálicos foram realizadas em um difretômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Buker) com monocromador de grafite que possui fonte de radiação Mo-Ka ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), a temperatura ambiente (20 °C)

Para determinação dos parâmetros de cela dos complexos metálicos analisados foram coletadas três matrizes de doze imagens. Estas são avaliadas e refinadas para a obtenção de dados da cela unitária correspondente para análise.

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) através do programa Bruker APEX II.

### **3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)**

Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr no espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM100, na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e um número de 20 varreduras.

### **3.2.3. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus 7,04 T (300 MHz para  $^1\text{H}$  e 75,46 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), em solventes como DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CD}_3\text{CN}$ , conforme analito. Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  – desacoplado do hidrogênio – foram referenciados com o tetrametilsilano – TMS (referência interna).

### **3.2.4. Análise elementar (CHN)**

A análise elementar (CHN) foi realizada num analisador CHNS da Perkin Elmer Série II, modelo 2400.

### **3.2.5. Análise termogravimétrica (TG)**

As curvas de TG/DTG/DTA foram geradas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram realizadas com fluxo de  $\text{N}_2$  ultra puro (100  $\text{mL min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **3.2.6. Voltametria cíclica (VC)**

As análises de voltametria cíclica foram realizadas num sistema potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT127, conectado a uma célula eletroquímica por um eletrodo de trabalho de platina, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl. O software GPES 4.9 foi usado para o controle da célula eletroquímica. O sistema foi testado realizando uma varredura de potencial entre 0,6V e -0,4V, e reverso, de uma solução aquosa

contendo 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e 0,5 mol/L de KCl como eletrólito. O par redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> possui potenciais de redução e oxidação conhecidos e fornece um voltamograma característico. As soluções de acetonitrila utilizadas continham 0,1 mol L<sup>-1</sup> de eletrólito (perclorato de tetrabutílamônio – NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> ou PTBA) e 5 mmol L<sup>-1</sup> de analito, o usual para soluções com solventes orgânicos.

### 3.2.7. Ponto de fusão (p.f.)

As temperaturas de ponto de fusão encontradas para os produtos foram determinadas em um aparelho MELT-TEMP II, usando capilares de vidro.

## 3.3. Preparação dos materiais de partida

### 3.3.1. Base de Schiff bala2hnH<sub>2</sub>

Essa base foi obtida de forma análoga ao procedimento adotado por Taşcioğlu e colaboradores (1988).<sup>29</sup> A um balão contendo uma solução aquosa (5 mL) de β-alanina (balaH) (89.09 mg, 1 mmol), sob refluxo por 30 min, foi adicionada uma solução metanólica (20 mL) de 2-hidroxi-naftaldeído (2hnH) (172 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido nessas mesmas condições por 1 h. 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 236 mg (97%, H<sub>13</sub>C<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N). P.f.: 208-210 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3443 (ν OH), 1719 (ν C=O), 1644 (C=N), 1545 (ν<sub>a</sub> COO), 1368 (ν<sub>s</sub> COO). RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13,9 (s, 1H, OH), 9,09 (s, 1H, CH=N), 8,04 (d, 1H, CH<sub>arom</sub>, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz), 7,72 (d, 1H, CH<sub>arom</sub>, J = 9,3 Hz), 7,63 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,42 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7,18 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6,7 (d, 1H, CH<sub>arom</sub>, J = 9,3 Hz), 3,83 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,3 Hz), 2,50 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,3 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 177,35, 172,59, 159,23, 137,14, 134,23, 128,78, 127,81, 125,45, 125,05, 122,08, 118,46, 105,46, 46,77, 34,72.

### 3.3.2. Base de Schiff bphala2hnH<sub>2</sub>

A reação realizada foi similar ao procedimento 3.3.1, que é análoga a reação realizada por Gao e colaboradores (2005)<sup>30</sup> para essa mesma base a partir de β-fenilalanina (bphalaH) e 2-hidroxi-naftaldeído (2hnH). O rendimento dessa reação foi de 289 mg (91%, H<sub>17</sub>C<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N). P.f.: 215-218 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3435 (ν OH), 1702 (ν C=O), 1625 (C=N), 1546 (ν<sub>a</sub> COO), 1372 (ν<sub>s</sub> COO). RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10,82 (s, 1H, OH), 9,32 (s, 1H, CH=N), 8,12 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz), 7,83 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 9,3 Hz), 7,72 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz), 7,43 (m, 8H, CH<sub>arom.</sub>), 5,27 (dd, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 5,5 Hz, <sup>3</sup>J = 5,9 Hz), 3,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 175,41; 172,45; 159,66; 140,95; 137,90; 134,13; 129,56; 129,45; 128,81; 128,52; 127,12; 126,17; 124,53; 123,43; 119,21; 106,70; 63,40; 41,69.

### 3.3.3. Base de Schiff balabrsalH<sub>2</sub>

A reação realizada foi similar ao procedimento 3.3.1 a partir de β-alanina (balaH) e 5-bromosalicilaldeído (brsalH). O rendimento dessa reação foi de 258 mg (95%, H<sub>10</sub>C<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N). P.f.: 115-117 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3434 (ν OH), 1718 (ν C=O), 1659 (C=N), 1576 (ν<sub>a</sub> COO), 1410 (ν<sub>s</sub> COO). RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13,47 (s, 1H, OH), 8,55 (s, 1H, CH=N), 7,66 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 2,5 Hz), 7,46 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 6,85 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,8 Hz), 3,79 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz) 2,62 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86.

### 3.3.4. Base de Schiff bphalabrsalH<sub>2</sub>

A reação realizada foi similar ao procedimento 3.3.1 a partir de β-fenilalanina (bphalaH) e 5-bromosalicilaldeído (brsalH). O rendimento dessa reação foi de 313 mg (90%, H<sub>14</sub>C<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr). P.f.: 156-160 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3425 (ν OH), 1705 (ν C=O), 1628 (C=N), 1557 (ν<sub>a</sub> COO), 1393 (ν<sub>s</sub> COO). RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13,25 (s, 1H, OH), 12,36 (s, 1H, OH), 8,66 (s, 1H, CH=N), 7,72 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 2,5 Hz), 7,41 (m, 6H, CH<sub>arom.</sub>), 6,87 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>,

$^3J = 8,8$  Hz), 4,86 (dd, 1H, CH,  $^3J = 8,1$  Hz,  $^3J = 8,2$  Hz), 2,93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  172,23; 164,71; 159,84; 142,00; 135,44; 133,99; 129,16; 128,03; 127,33; 120,86; 119,36; 109,97; 69,294; 42,44.

### 3.3.5. Base de Schiff bphalahpipH<sub>2</sub>

A reação realizada foi similar ao procedimento 3.3.1 a partir de  $\beta$ -fenilalanina (bphalaH) e 3-hidroxi-piperonal (hpiH). O rendimento dessa reação foi de 272 mg (92%, H<sub>14</sub>C<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N). P.f.:145-148 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3054 ( $\nu$  OH), 1700 ( $\nu$  C=O), 1638 (C=N), 1572 ( $\nu_a$  COO), 1390 ( $\nu_s$  COO). RMN de  $^1\text{H}$ :  $\delta$  8,33 (s, 1H, CH=N), 7,40 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 6,74 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 6,41 (s, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 6,41 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,85 (m, 1H, CH), 2,93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

### 3.3.6. Base de Schiff bababrsalH<sub>2</sub>

A reação realizada foi similar ao procedimento 3.3.1 a partir de ácido  $\beta$ -aminobutírico (babaH) e 5-bromosalicilaldeído (brsalH). O rendimento dessa reação foi de 260 mg (91%, H<sub>14</sub>C<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N). P.f.:145-148 °C. IV (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3422 ( $\nu$  OH), 1716 ( $\nu$  C=O), 1635 (C=N), 1560 ( $\nu_a$  COO), 1397 ( $\nu_s$  COO). RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  13,42 (s, 1H, OH), 8,57 (s, 1H, CH=N), 7,69 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>,  $^3J = 2,5$  Hz), 7,47 (dd, 1H, CH<sub>arom.</sub>,  $^3J = 2,5$  Hz,  $^3J = 8,8$  Hz), 6,85 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>,  $^3J = 8,8$  Hz), 3,82 (m, 1H, CH), 2,51 (m, CH<sub>2</sub>), 1,26 (m, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  172,19; 163,34; 159,77; 134,65; 133,43; 120,15; 118,88; 109,06; 60,14; 41,75; 21,69.

### 3.3.7. 4,6-dimetilpirimidina-2-(1H)-tiona (dmpymtH)

O agente complexante foi sintetizado de acordo com o procedimento de Nigam e colaboradores (1983).<sup>31</sup> Em um balão de 50 mL, tiouréia (3,8 g, 0,05 mol) foi dissolvida em 25 mL de uma solução etanólica contendo 2,4-pentanodiona (5,0 g, 0,05 mol). Após a solução ter sido refluxada por duas horas, foi adicionado ácido clorídrico (6,7 mL) gota-a-gota, e foi deixado em refluxo por mais 1 h. Após resfriamento, o produto (dmpymtH·HCl) precipita e é

filtrado, lavado e seco ao ar. O cloridrato foi dissolvido na menor quantidade de água destilada possível e foi neutralizado com uma solução NaOH 20%. Após evaporação a temperatura ambiente, cristais de dmpymtH foram obtidos. P.f.: 193-195 °C. IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3034, 2912, 1625, 1568, 1437, 1384, 1360, 1320, 1235, 1222, 1187, 1032, 980, 951, 852. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  11,8 (l, 1H, NH), 6,51 (s, 1H, CH), 2,28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  183,00; 110,8; 21,97.

### 3.3.8. 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt)

A reação realizada teve procedimento análogo à reação anterior, onde no lugar de tiouréia, foi usado metiltiouréia (4,5 g, 0,05 mol). P.f.:160 °C. IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3025, 1608, 1531, 1430, 1367, 1351, 1259, 1215, 1129, 1041, 956, 873, 744. RMN de  $^1\text{H}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  6,59 (s, 1H, CH), 3,89 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 2,40 (d, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 2,28 (s, 3H, C- $\text{CH}_3$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  184,5; 168,7; 159,7; 112,5; 40,6; 24,6; 22,1.

### 3.3.9. Extração da cimetidina

Uma drágea do comprimido comercial de 200 mg, foi macerado e adicionado em um béquer contendo 100 mL de acetona. A mistura foi filtrada à vácuo em um filtro de placa sinterizada e o sólido filtrado foi lavado com três porções de 25 mL de acetona a temperatura ambiente. A solução foi deixada para evaporação e o produto sólido branco foi obtido depois de dois dias. Análises de IV, RMN e ponto de fusão mostraram certo grau de pureza do produto obtido. O rendimento médio das extrações foi acima de 90%.

### 3.3.10. Perrenato de tetrabutylamônio

De acordo com o procedimento de Crocker,<sup>32</sup> em um balão de 25 mL em banho de gelo, 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% foi adicionado gota-a-gota ao rênio metálico em pó (0,937 g, 5 mmol). A solução de ácido perrênico obtida foi neutralizada com NaOH 20% e posteriormente adicionado brometo



de tetrabutylamônio (1,700 g, 5,27 mmol). O sólido branco precipita imediatamente e é filtrado a vácuo, lavado com água gelada e seco ao ar. O rendimento da reação foi de 2,065 g (92%,  $\text{H}_{36}\text{C}_{16}\text{N}[\text{ReO}_4]$ ).

### 3.3.11. Tetracloro(oxo)renato(V) de tetrabutylamônio

Em um balão de três bocas de 100 mL, sob banho de gelo, contendo 20 mL de uma solução etanólica de perrenato de tetrabutylamônio (1,10 g, 2,23 mmol) em agitação, foi borbulhado HCl gasoso até que a solução incolor adquirisse uma coloração vermelho escuro. Após esse procedimento a solução ficou sob agitação por 1 h e depois teve seu volume reduzido em 50% por evaporação a vácuo. Depois de 10 h de resfriamento cristais alaranjados de  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  são obtidos da solução verde e filtrados a vácuo.

## 3.4. Preparação dos compostos de oxorênio(V)

### 3.4.1. $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$

#### *Metodologia A*

Uma mistura de  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  (58,6 mg, 0,1 mmol) e balabrsalH<sub>2</sub> (27,1 mg, 0,1 mmol) foi colocada sob refluxo com 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 4 h. Ao final, a solução foi filtrada para a retirada de resíduos e deixada para evaporar em temperatura ambiente. A resina obtida foi recristalizada numa mistura MeCN/diclorobenzeno (2:1) e após 2 semanas, a temperatura ambiente, cristais verdes para difração foram obtidos, filtrados e lavados com hexano (50,2 mg, 53%),  $\text{H}_{45}\text{C}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{BrReCl}_3$  pf. 152-154 °C. Anal. Elem. Encontrado (%): C 37,89 H 5,81 N 3,61; Calculado: C 37,99 H 5,52 N 3,41, IV ( $\text{KBr cm}^{-1}$ ) 3431 ( $\nu$  OH), 1709 ( $\nu$  C=O), 1608 (C=N), 1544 ( $\nu_a$  COO), 1410 ( $\nu_s$  COO), 1206 (C-O<sub>fen</sub>), 956 (Re=O), RMN de <sup>1</sup>H ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,25 (s, 1H, HC=N), 7,24 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>4</sup>J = 2,5 Hz), 7,10 (dd, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz, <sup>4</sup>J = 2,5 Hz), 6,89 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz), 4,23 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz), 3,35 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz), 3,23 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,63 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,43 (sx, 8H, CH<sub>2</sub>,

$^3J = 7,3$  Hz), 0,98 (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7,0$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  175,42; 171,85; 162,21; 140,51; 138,82; 119,37; 116,64; 108,38, 66,83; 59,11; 33,42; 24,11; 19,76; 13,76.

### **Metodologia B**

A mesma mistura de reagentes acima citada foi colocada sob aquecimento (100 °C) com 10 mL de uma mistura MeCN/diclorobenzeno (2:1) por 4 h. Ao final, a solução foi filtrada para retirada de resíduos insolúveis e colocada num béquer para lenta evaporação a temperatura ambiente. Cristais verdes foram obtidos após duas semanas. Estes foram filtrados e lavados com hexano. O rendimento foi próximo ao da metodologia A e através dos resultados de análises de IV e RMN, foi constatado que produto obtido é idêntico ao da metodologia A.

### **3.4.2. NBu<sub>4</sub>[ReO(bphala2hnH)Cl<sub>3</sub>]**

#### **Metodologia A**

A síntese do complexo foi similar a metodologia A do complexo relatado anteriormente. A resina obtida foi recristalizada numa mistura MeCN/fenilacetona (2:1) e após 2 semanas, em temperatura ambiente, cristais verdes para difração foram obtidos, filtrados e lavados com hexano (41 mg, 47,1%) H<sub>52</sub>C<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ReCl<sub>3</sub>, pf. 123-125°C, Anal. Elem. (%): C 49,04 H 6,30 N 3,35, Calculado: C 49,74 H 6,03 N 3,22, IV (KBr cm<sup>-1</sup>) 3460 (ν OH), 1724 (ν C=O), 1617 (C=N), 1551 (ν<sub>ass</sub> COO), 1339 (ν<sub>sim</sub> COO), 1100 (C-O<sub>fen</sub>), 963 (Re=O) RMN de  $^1\text{H}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7,80 (d, 2H, CH<sub>arom</sub>,  $^3J = 7,2$  Hz.), 7,73 (s, 1H, HC=N), 7,64 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>.), 7,43 (m, 6H, CH<sub>arom</sub>.), 7,16 (d, 1H, CH<sub>arom</sub>.,  $^3J = 9$  Hz), 6,18 (dd, 1H, CH,  $^3J = 11,2$  Hz,  $^3J = 3,0$  Hz), 4,05 (dd, 1H, CH,  $^2J = 17,1$  Hz,  $^3J = 3,0$  Hz), 3,53 (dd, 1H, CH,  $^2J = 17,1$  Hz,  $^3J = 11,2$  Hz), 3,17 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,63 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,43 (sx, 8H, CH<sub>2</sub>,  $^3J = 7,3$  Hz); 0,99 (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $^3J = 7,0$  Hz)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  175,60; 169,23; 165,23; 139,88; 138,84;

135,48; 130,21; 129,65; 129,58; 129,17; 128,91; 126,62; 123,45; 118,79; 118,73; 107,84; 76,02; 59,44; 36,92; 24,41; 20,16; 13,89.

### **Metodologia B**

A mesma mistura de reagentes acima citada foi colocada sob aquecimento (100 °C) com 10 mL de uma mistura MeCN/fenilacetoneitrila (2:1) por 4 h. Ao final, a solução foi filtrada para retirada de resíduos insolúveis e colocada num béquer para lenta evaporação a temperatura ambiente. Cristais verdes foram obtidos após duas semanas. Estes foram filtrados e lavados com hexano. O produto obtido é igual ao da metodologia A.

#### **3.4.3. NBu<sub>4</sub>[ReO(bala2hnH)Cl<sub>3</sub>]**

Uma mistura de NBu<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] (58,6 mg, 0,1 mmol) e bala2hnH<sub>2</sub> (24,3 mg, 0,1 mmol) foi colocada sob refluxo com 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por 4 h. Ao final, a solução foi filtrada para a retirada de resíduos e deixada para evaporar até a secura em temperatura ambiente para a obtenção do produto verde escuro na forma oleosa. Em seguida, o produto, ainda em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> teve n-hexano adicionado até turvamento da solução e posterior resfriamento da mistura a 0°C por pelo menos 5 h. Em seguida foi retirado o sobrenadante e a resina foi lavada com n-hexano. A resina vítrea de coloração verde escura foi obtida após secura. (45,0 mg, 56,70%), H<sub>48</sub>C<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ReCl<sub>3</sub>, Anal. Elem.(%): C 44,38 H 5,93 N 3,38, Calculado: C 45,42 H 6,10 N 3,53, IV (KBr cm<sup>-1</sup>) 3422 (ν OH), 1718 (ν C=O), 1617 (C=N), 1548 (ν<sub>a</sub> COO), 1361 (ν<sub>s</sub> COO), 1207 (C-O<sub>fen</sub>), 953 (Re=O), RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) δ 8,28 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,4 Hz), 8,10 (s, 1H, HC=N) 7,51 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>), 7,07 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz), 4,33 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz), 3,22 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz), 3,07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,58 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,34 (sx, 8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz); 0,96 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN) δ 172,49; 169,45; 164,73; 139,88; 139,17; 135,37; 129,83; 128,75; 126,16; 123,13; 119,10; 118,15; 106,71; 66,18; 58,43; 32,35; 23,41; 19,44; 12,93.

#### 3.4.4. NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalabrsalH)Cl<sub>3</sub>]

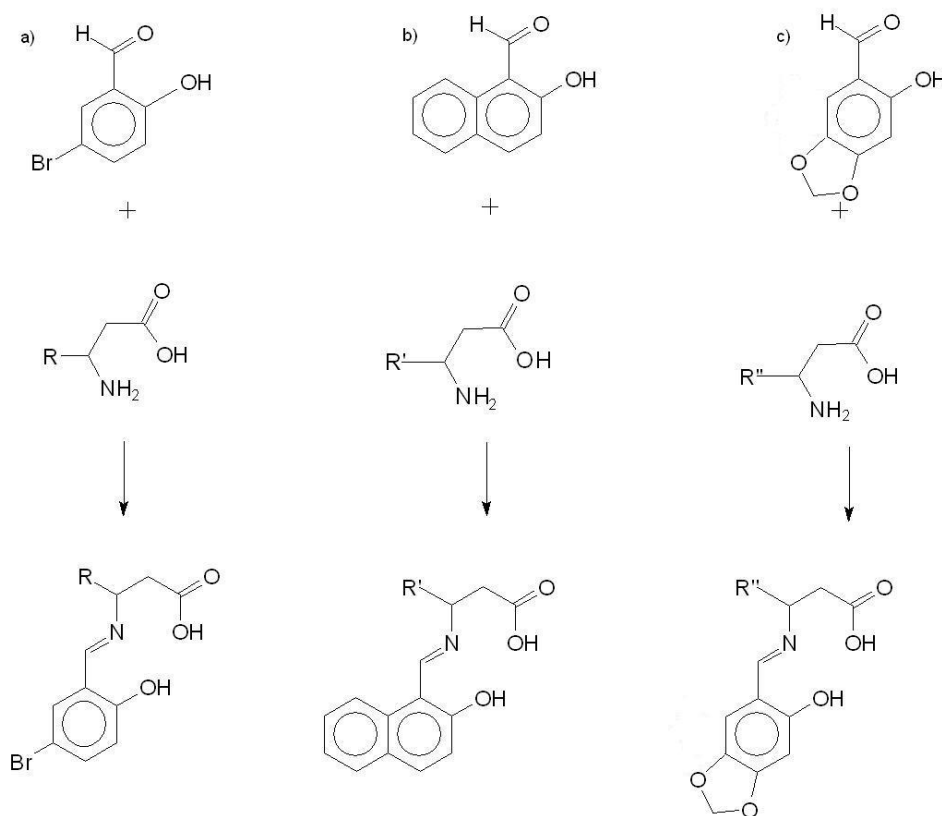
Uma mistura de NBu<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] (58,6 mg, 0,1 mmol) e bphalabrsalH<sub>2</sub> (34,8 mg, 0,1 mmol) foi submetida as mesmas condições que a reação descrita na seção 3.4.3. O produto, nas formas oleosa e resinosa, foi obtido com coloração laranja escuro. Anal. Elem.(%): C 44,20 H 5,83 N 2,96, Calculado: C 42,79 H 5,50 N 3,12 (65,6 mg, 73%), H<sub>49</sub>C<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>BrReCl<sub>3</sub>, IV (KBr cm<sup>-1</sup>) 3431 (ν OH), 1724 (ν C=O), 1605 (C=N), 1542 (ν<sub>ass</sub> COO), 1300 (ν<sub>sim</sub> COO), 1208 (C-O<sub>fen</sub>), 962 (Re=O), RMN de <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) δ 7,70 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7,44 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>), 7,19 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>4</sup>J = 2,7 Hz), 7,12 (dd, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz), 6,88 (s, 1H, HC=N), 6,73 (d, 1H, CH<sub>arom.</sub>, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz), 5,98 (dd, 1H, CH, <sup>3</sup>J = 11,7 Hz, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz), 3,77 (dd, 1H, CH, <sup>2</sup>J = 16,8 Hz, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz), 3,44 (dd, 1H, CH, <sup>2</sup>J = 16,8 Hz, <sup>3</sup>J = 11,7 Hz), 3,07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,38 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,35 (s, 8H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz); 0,96 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,4 Hz) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN) δ 173,89; 171,58; 163,32; 141,50; 139,78; 139,18; 130,16; 130,96; 129,71; 119,55; 118,71; 108,51; 76,62; 59,46; 37,04; 24,42; 20,45; 13,92.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Agentes complexantes

#### 4.1.1. Bases de Schiff

Foram utilizadas, neste trabalho, as bases de Schiff (BS) derivadas da condensação entre os aminoácidos  $\beta$ -alanina (balaH),  $\beta$ -fenilalanina (bphalaH) e ácido  $\beta$ -aminobutírico (babaH) e os aldeídos 5-bromossalicilaldeído (brsalH), 2-hidroxi-naftaldeído (2hnH) e 3-hidroxipiperonal (hpihH). Todas as bases foram obtidas de acordo com o procedimento de Taşcioğlu e colaboradores (1988)<sup>29</sup> para a base derivada da  $\beta$ -alanina e do 2-hidroxi-naftaldeído. O **Esquema 2** mostra, em resumo, a síntese e as bases utilizadas.



**Esquema 2:** Reações de obtenção das bases de Schiff derivadas de aminoácidos, utilizadas nesse trabalho, com os aldeídos: a) 5-bromossalicilaldeído, b) 2-hidroxi-naftaldeído e c) 3-hidroxipiperonal. (R = H (balabrsalH<sub>2</sub>), Me (bababrsalH<sub>2</sub>), Ph (bphalabrsalH<sub>2</sub>); R' = H (bala2hnH<sub>2</sub>), Ph (bphala2hnH<sub>2</sub>); R'' = Ph (bphalahpihH<sub>2</sub>)).

As bases de Schiff foram produzidas de acordo com o procedimento de Taşcioğlu para bala2hnH<sub>2</sub> obtendo espectros de infravermelho (IV) e Ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H característicos condizentes com a formação das bases de Schiff. As bases bphala2hnH<sub>2</sub> e balabrsalH<sub>2</sub> também foram divulgadas e desenvolvidas por outros pesquisadores. Gao e colaboradores (2005)<sup>30</sup> não somente produziram como registraram a estrutura cristalina da bphala2hnH<sub>2</sub>. Abbasov e colaboradores (2007)<sup>33</sup> produziram balabrsalH<sub>2</sub> e a utilizou como ligante em compostos lantanídeos e actinídeos. As outras três BS utilizadas não foram relatadas, a não ser pelo trabalho desenvolvido pelo nosso grupo no isolamento das bases na forma sólida e em complexos de carbonilrênio(I) e mercúrio(II).<sup>34,35</sup>

Os átomos de oxigênio (do fenol e do ácido carboxílico) e nitrogênio são os sítios de coordenação da molécula, aumentando assim a possibilidade de diferentes interações que podem ocorrer entre o ligante e o átomo metálico. As bases sintetizadas podem atuar como ligantes mono-, bi- ou tridentados e atuarem na forma mono- ou dianiônica devido aos átomos de hidrogênio dos grupos fenol e ácido.<sup>34,35</sup>

#### **4.1.2. Cimetidina**

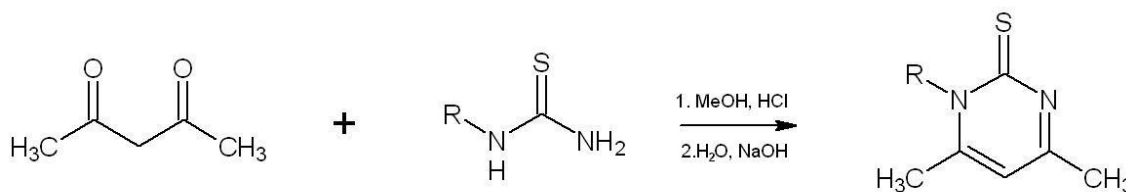
A cimetidina utilizada neste trabalho foi obtida pela extração do comprimido comercial para uso como contraste em exames clínicos e tratamento de úlceras duodenais e gástricas, alcançando rendimento satisfatório e espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H que demonstraram a pureza com que a cimetidina foi obtida.

Além do uso farmacêutico, a cimetidina possui sítios de coordenação em sua estrutura, o que leva a molécula a ser um potencial agente complexante.

Os sítios de coordenação presente na molécula são: dois átomos de nitrogênio no anel imidazólico, um átomo de enxofre do grupo tioéter, dois nitrogênios do grupo amidínico e um átomo de nitrogênio do grupo nitrila. E por esse potencial, a cimetidina pode ser encontrada com complexos de cobre, níquel, cobalto e cádmio.<sup>24</sup>

### 4.1.3. Derivados das bases púricas e pirimídicas

Enquanto purina-2,6-ditiona (dmpuH<sub>2</sub>), purina-6-tiona (mpuH) e pirimidina-2,6-ditiona (dtpymH<sub>2</sub>) utilizadas no trabalho são comerciais, 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona (dmpymtH) e 1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt) foram obtidas no laboratório. O agente complexante dmpymtH foi obtido de acordo com a metodologia empregada por Nigam e colaboradores (1983),<sup>31</sup> que trata-se da reação entre tiouréia e 2,4-pentanodiona em meio ácido com posterior neutralização com NaOH, que está representada a seguir pelo **Esquema 3**. Da mesma forma, a tmpymt foi preparada da mesma forma, substituindo tiouréia por metiltiouréia. A caracterização por IV, RMN e ponto de fusão comprovaram a formação desses ligante.



**Esquema 3:** Obtenção de dmpymtH (R = H) e tmpymt (R = Me)

Tais bases têm a característica de atuar como ligantes mono- ou bidentados, embora nessa última situação existe a formação de um anel quelato de quatro membros. Os dois complexos de oxorênio(V), sintetizados por Batistuzzi, possuem o ligante dmpymtH ligados de forma diferentes ao metal, o que comprova a versatilidade de tais ligantes.<sup>27,28</sup>

Outra situação em que o ligante facilmente se submete é a ligação ponte, que trata da capacidade do átomo de enxofre se ligar, ao mesmo tempo, a dois átomos metálicos. Essa situação pode ser observada, por exemplo, nos complexos de cobre(I) sintetizados por Falcomer e colaboradores.<sup>36</sup>

## 4.2. Materiais de partida de rênio

Perrenato(VII) de amônio e tetracloro(oxo)renato(V) de tetrabutilamônio –  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$  e  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  – foram utilizados nesse trabalho como materiais de partida de rênio. O último foi obtido a partir do procedimento de Alberto e colaboradores,<sup>37</sup> pelo borbulhamento de HCl gasoso numa solução alcoólica de perrenato de tetrabutilamônio ( $\text{NBu}_4[\text{ReO}_4]$ ) fornecendo cristais alaranjados a baixa temperatura. Tais cristais reagem com  $\text{H}_2\text{O}$  residual em solventes como metanol e etanol, que levam a um escurecimento do material da reação, mesmo depois de secos em peneira molecular 3A. Por isso, as reações com  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  foram realizadas, preferencialmente, em solventes não próticos e secos em peneira molecular 3A.

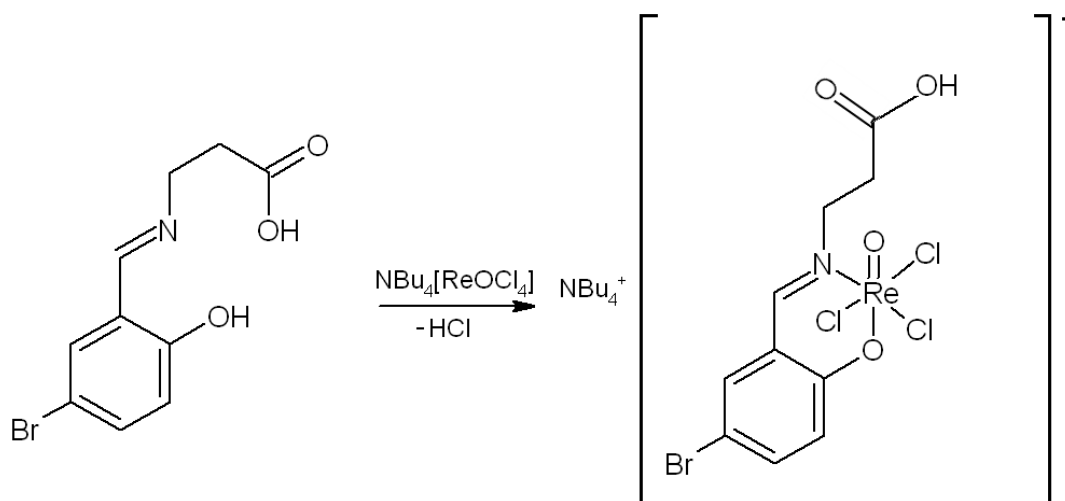
Na falta de  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$  comercial,  $\text{NBu}_4[\text{ReO}_4]$  foi obtido pela reação de oxidação-redução entre peróxido de hidrogênio e rênio metálico, na presença de cloreto de tetrabutilamônio ( $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ).<sup>32,38</sup> Os espectros de IV e RMN indicaram que a reação foi bem sucedida e o produto foi obtido com certo grau de pureza.

## 4.3. Síntese dos compostos de oxorênio(V)

### 4.3.1. Complexos com as bases de Schiff

Nesse trabalho apresentamos a síntese de seis novos complexos de rênio(V) com bases de Schiff derivadas de  $\beta$ -aminoácidos, como ligantes. Por apresentarem os mesmos sítios de coordenação, o esquema a seguir, representado para a base balabrsalH<sub>2</sub>, mostra a complexação dos ligantes, que atuam na forma monoaniônica, coordenando o metal pelo átomo de oxigênio do grupo fenólico e pelo átomo de nitrogênio do grupo azometina.





**Esquema 4:** Síntese dos complexos de oxorênio(V) exemplificada com a base balabrsalH<sub>2</sub>.

A coordenação do átomo de rênio por um ligante bidentado do tipo (N,O), na forma monoaniônica, é observado nos complexos aniônico e neutro sintetizados por Gatto e colaboradores.<sup>16</sup> A coordenação do átomo de oxigênio do ligante em posição *trans*, em relação ao grupo oxo ligado ao rênio, é uma tendência em complexos de oxorênio(V), sendo observado em diversos trabalhos já descritos.<sup>13,15,16,39</sup>

Na síntese dos seis complexos, foram utilizados os solventes diclorometano, clorofórmio, acetonitrila, acetona e acetato de etila, tanto para as reações na estequiometria 1:1 (ligante:metal), quanto para as tentativas de recristalização do produto. Porém, com evaporação à pressão reduzida e a pressão normal, à temperatura ambiente, foram obtidos produtos oleosos. A adição de hexano à reação, com posterior resfriamento a 0°C, levou a obtenção de resinas rígidas (ou vítreas). Análises espectroscópicas de absorção no infravermelho (IV) e de Ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram realizadas das resinas obtidas e, a partir delas, foi comprovada a formação de um complexo aniônico de rênio com a base de Schiff, contendo tetrabutílamônio como cátion.

Os produtos cristalinos dos complexos NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>] e NBu<sub>4</sub>[ReO(bphala2hnH)Cl<sub>3</sub>] foram obtidos somente com a reação, ou recristalização das resinas, numa mistura de solventes (2:1) – acetonitrila com o-diclorobenzeno ou fenilacetona, respectivamente - com lenta evaporação a temperatura ambiente. Os espectros de absorção no IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

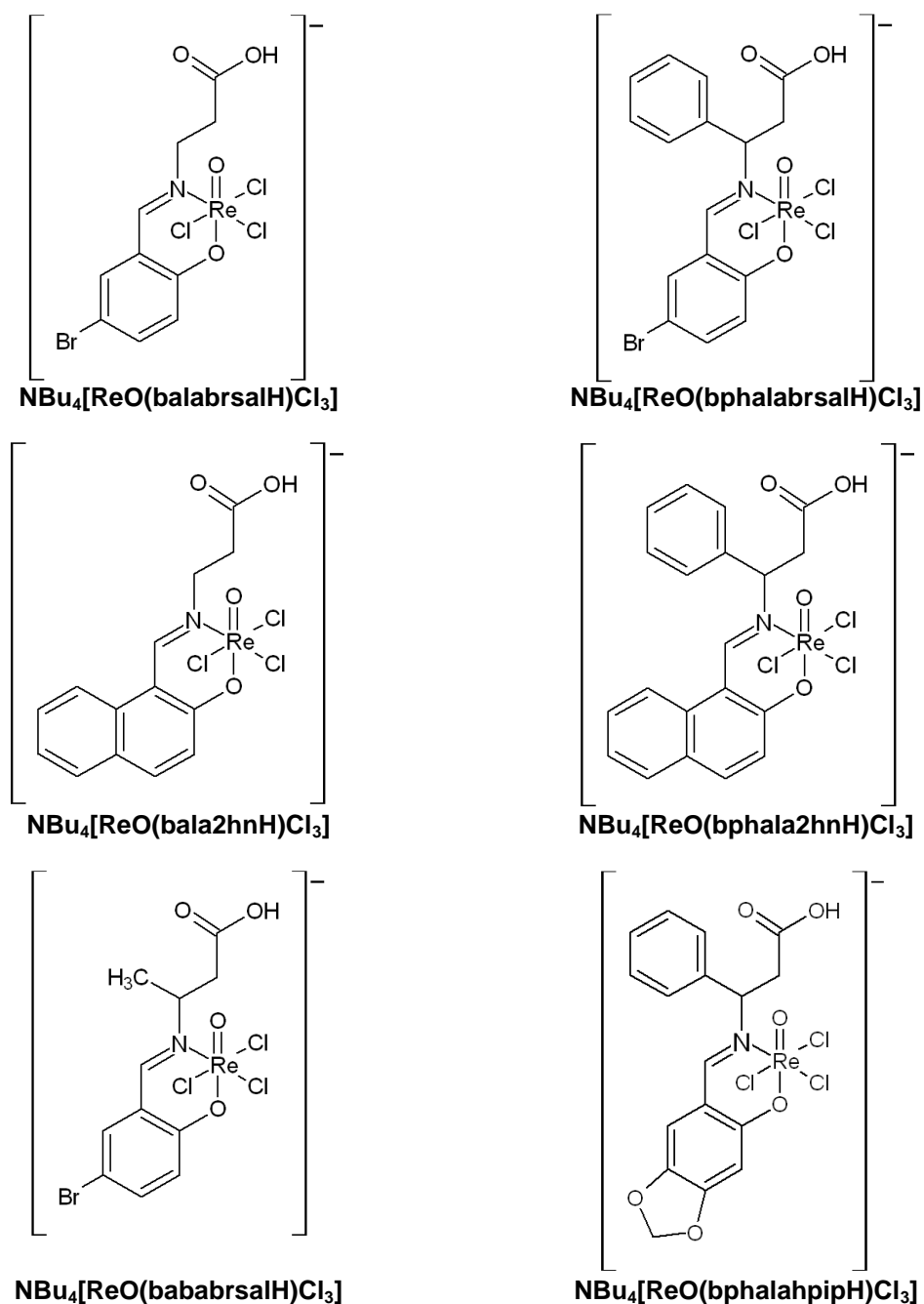
comprovam que os produtos cristalinos e os produtos resinosos correspondentes desses complexos foram os mesmos.

A tentativa de obter o produto pela metodologia multicomponente também foi realizada para a síntese com a base balabrsalH<sub>2</sub>. Essa metodologia compreende-se a mistura de aldeído, aminoácido e material de partida de rênio no mesmo meio reacional. Porém, em diclorometano, metanol ou mistura (1:1) destes, o aminoácido foi recuperado na filtração. Um sólido vermelho-róseo foi obtido após evaporação. As análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C deste produto sugerem uma mistura entre o aldeído, precursor metálico, e outros produtos não identificados.

Todos os complexos obtidos com as BS utilizadas puderam ser analisados por espectroscopia de absorção no IV, RMN (<sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H), e análise elementar, além de terem sido estudados eletroquimicamente por Voltametria cíclica. Apenas os complexos com as bases balabrsalH<sub>2</sub> e bphala2hnH<sub>2</sub> foram obtidos na forma monocristalina e analisados também por difração de raios X em monocristal (DRX) e termogravimetria.

Muitos complexos estáveis produzidos a partir de NBu<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>] em metanol (ou etanol) seco são obtidos na forma de sólidos cristalinos.<sup>16</sup> Porém, uma característica dos complexos obtidos no presente trabalho, tanto na forma resinosa quanto na forma cristalina, é a ocorrência de uma possível decomposição do complexo em metanol, etanol e DMSO. Essa observação levou a preferência pelos solventes usados na síntese, nas análises de RMN e estudo por Voltametria cíclica serem, preferencialmente, escolhidos entre os não próticos, e, alguns, submetidos a tratamento em peneira molecular 3A para remoção de água.

A partir dos resultados das análises de IV e RMN, foi interpretado que os complexos são semelhantes, possuindo, por exemplo: o mesmo tipo de interação ligante-metal, a presença do cátion tetrabutílamônio (complexo aniônico) e grupo ácido carboxílico não participante da complexação do metal. A análise de difração de raios X comprovou as observações retiradas das outras análises para os complexos levando a constatação da estrutura dos complexos NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>] e NBu<sub>4</sub>[ReO(bphala2hnH)Cl<sub>3</sub>]. A **Figura 13** a seguir apresenta os seis complexos sintetizados no trabalho.



**Figura 13:** Estruturas propostas para os seis complexos aniônicos desenvolvidos a partir da reação de tetracloro(oxo)renato(V) de tetrabutilamônio –  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  com as bases de Schiff (em todos os casos o cátion associado é o tetrabutilamônio).

#### 4.3.2. Produto da reação com Cimetidina

A reação de  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  com a cimetidina ocorre instantaneamente, em diclorometano, clorofórmio, acetona e acetonitrila, com precipitação de um sólido azul acinzentado. Após filtração rápida, em uma placa sinterizada, o sólido obtido foi colocado no dessecador para evitar possível hidrólise. O sólido

é solúvel apenas em dimetilsulfóxido (DMSO) e, nesse solvente, foi submetido à espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , além de tentativas de recristalização.

A partir da análise dos espectros de RMN, pode se concluir que há formação de um único produto. Porém, quando a análise foi repetida, na semana seguinte com a mesma solução, o espectro obtido apresentou um aumento do número de picos e o deslocamento de alguns, o que indicou uma possível decomposição do complexo. Um estudo eletroquímico por voltametria cíclica apontou que, durante a varredura de potencial, diversos processos de oxidação e redução são irreversíveis. Fazendo com que as curvas obtidas para cada varredura tivessem formatos diferentes.

#### 4.3.3. Produtos das reações com os Derivados de Pirimidinas e Purinas

O complexo  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  – onde  $X = \text{Br}, \text{Cl}$  – é obtido pela reação entre  $\text{HReO}_4$  e trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) em meio ácido.<sup>40</sup> De uma forma análoga, a primeira tentativa de reação foi realizada entre a  $\text{dmpymtH}$  e o  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Contudo, o produto cristalino obtido de uma das reações, que foi analisado por DRX, foi identificado como o sal contendo perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) como ânion e  $\text{dmpymtH}_2^+$  (protonada) como cátion. Em outras tentativas, com variação do pH do meio para mais ácido, o ligante em sua forma cloridrato também pode ser encontrado. Portanto, não alcançando resultados satisfatórios com  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$ ,  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  passou a ser utilizado em reações com a  $\text{dmpymtH}$ .

A reação com  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ , em estequiometrias 1:1, 1:2 e 1:4 (ligante:metal), resultou na recuperação do agente complexante em sua forma catiônica (cloridrato). Portanto, outras espécies foram usadas no meio reacional para evitar a formação de cloridrato.

A **Tabela 1**, a seguir, mostra as reações realizadas e os produtos obtidos em cada.

**Tabela 1:** Produtos obtidos das reações entre  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  e a  $\text{dmpymtH}$  de acordo com as análises de espectroscopia de absorção no IV.

Tentativa	Reagentes	Material(is) identificado(s)
A	-	$\text{dmymtH}\cdot\text{HCl}$
B	$\text{tBuOK}$	$(\text{dmpymt})_2 + [\text{Re}^{\text{VI}}\text{OCl}_4]$
C	$\text{Et}_3\text{N}$	$(\text{dmpymt})_2$
D	Lactato de Prata	$\text{dmpymtH}$

Os materiais obtidos foram identificados pela espectroscopia de absorção no IV, pelo fato de que os derivados da  $\text{dmpymtH}$  são conhecidos e facilmente identificáveis pelas análises da espectroscopia supracitada. As reações foram realizadas em solventes tais como: acetonitrila, acetona, diclorometano e clorofórmio; a temperatura ambiente ou em refluxo prolongado; e, os mesmos produtos foram obtidos, respectivamente, nas diversas condições realizadas.

Enquanto que as reações com os agentes complexantes  $\text{dmpuH}_2$  e  $\text{dtpymH}_2$  em meio neutro resultaram em produtos insolúveis que só puderam ser analisados por IV, a reação entre  $\text{tmpymt}$  e o  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  resultou em um sólido com solubilidade apenas em DMSO, onde foi realizado o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O produto foi obtido da reação realizada na proporção 4:1 (ligante:metal). Esta reação foi realizada em diferentes solventes: diclorometano, acetona, clorofórmio e acetonitrila. Com todos os solventes, o mesmo produto foi obtido, como comprovam as informações obtidas dos espectros de absorção no IV.

A reação com o agente complexante  $\text{mpuH}$  não resultou em um produto estável. Sinais de decomposição foram identificados no momento da mistura dos materiais de partida. A pequena fração sólida obtida, reage com o ar e com o papel filtro durante a filtração e a solução adquire coloração e propriedades típicas da decomposição do material em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$  e  $\text{MeOH}$ .

Alternativamente, foi realizada a reação do complexo de oxorênio com o agente complexante  $\text{dmpymtH}$  tendo uma base de Schiff como co-ligante. O objetivo desta tentativa foi obter um complexo misto, assim como o complexo de oxorênio, com  $\text{dmpymtH}$  e trifenilfosfina como ligantes, produzido por Battistuzzi e colaboradores.<sup>28</sup>

Para a síntese do novo complexo, a BS balabrsalH<sub>2</sub> foi utilizada para que pudesse atuar como co-ligante e a reação foi realizada utilizando a metodologia multicomponente. Tal metodologia consiste na mistura do material de partida de rênio (NBu<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>]), da base de Schiff supracitada e do derivado dmpymtH em diclorometano como solvente. Após a agitação por 3 h, à temperatura ambiente, um sólido amarelo foi obtido da solução esverdeada e identificado como a dmpymtH na forma de cloridrato. Após a recuperação completa do derivado da base pirimídica, a solução resultante foi deixada em evaporação, resultando em um produto oleoso. Os dados da análise de absorção no IV do óleo obtido apontou que este poderia ser um possível complexo de oxorênio(V) com a base de Schiff balabrsalH<sub>2</sub>. Esse foi um dos motivos para a adoção das bases de Schiff derivadas de aminoácidos, preferencialmente β-aminoácidos, para a síntese dos complexos de oxorênio descritos no presente trabalho.

#### 4.4. Difração de raios X em monocristal

##### 4.4.1. Estrutura do complexo NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>]

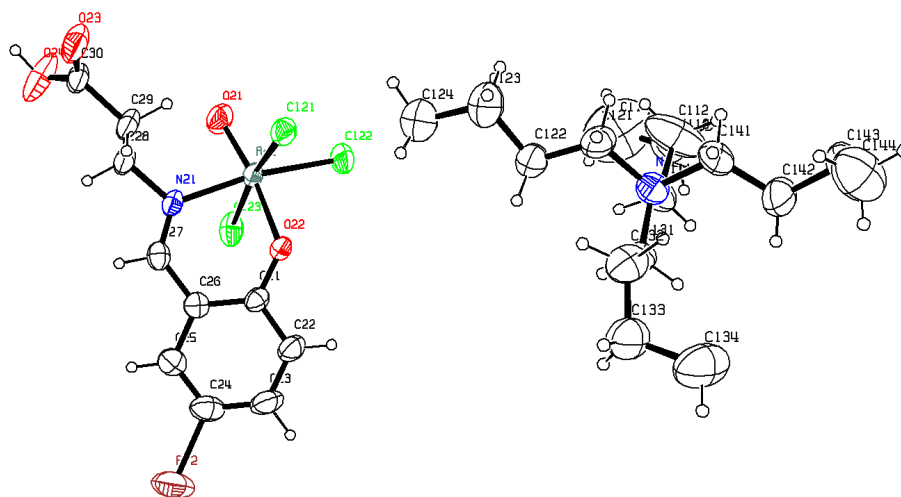
Monocristais de coloração verde foram obtidos da solução esverdeada resultante da reação entre balabrsalH<sub>2</sub> e NBu<sub>4</sub>[ReOCl<sub>4</sub>], conforme descrito na seção 3.4.1.

A análise de DRX revelou que o átomo de rênio está hexacoordenado pelo grupo oxo, por três átomos de cloro, pelo átomo de nitrogênio do grupo azometina e pelo átomo de oxigênio do grupo fenolato – estes dois últimos presentes na cadeia da BS. O poliedro de coordenação é um octaedro distorcido, com ângulos de aproximadamente 180° entre os dois átomos em posição *trans* em relação ao rênio e aproximadamente 90° entre os átomos em posição *cis*. Neste octaedro, os átomos de cloro e o átomo de rênio podem ser colocados em um mesmo plano, e, portanto, trata-se do isômero *mer*. É importante ressaltar que a complexação do átomo de oxigênio do grupo fenolato se dá em posição *trans* ao grupo oxo, o que é uma tendência para

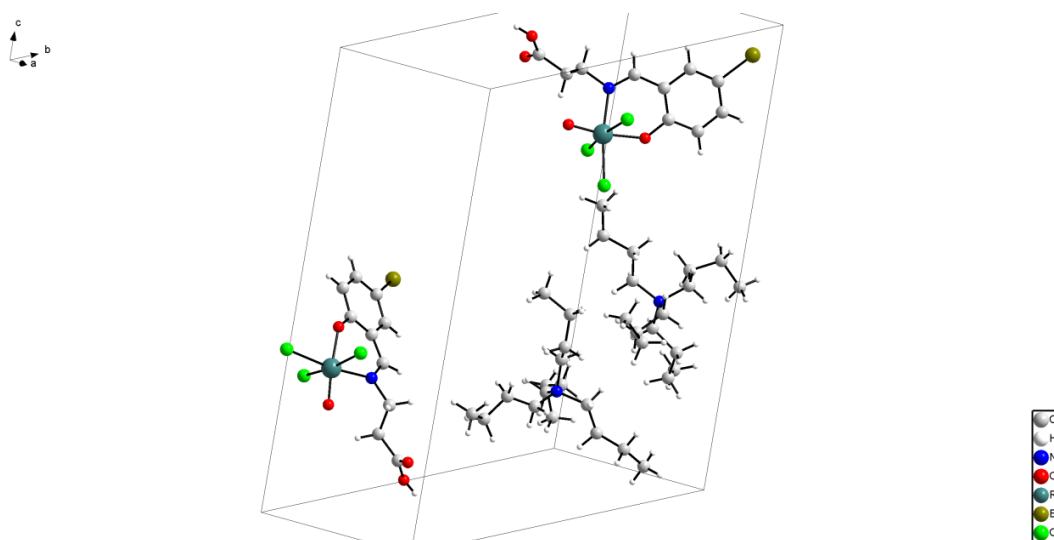
complexos de oxorênio(V) com ligantes bidentados do tipo (X,O; onde X = N, S ou P).<sup>39,13,15,16</sup>

Em relação aos comprimentos de ligação, é interessante observar as distâncias entre o átomo de rênio e os átomos de oxigênio. Isto, para comparar a diferença entre uma ligação dupla e uma ligação simples entre esses átomos. Para esse complexo a ligação Re=O possui valor 1,678 Å e a ligação Re-O, 1,977 Å. Os complexos descritos na introdução deste trabalho apresentam uma média de 1,661 Å para a ligação Re=O e 2,016 Å para a ligação Re-O.<sup>13,16,27,28</sup>

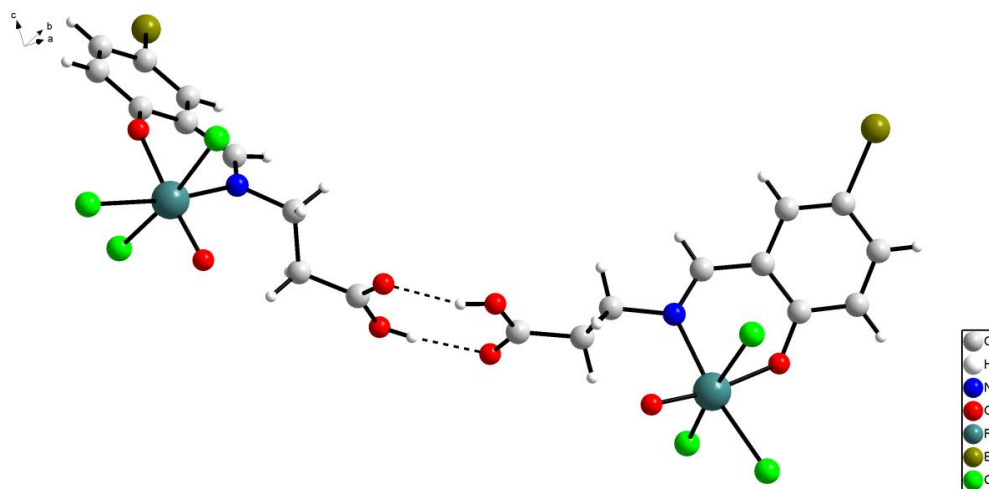
Ao fazer as operações de simetria na unidade assimétrica, foi observado que há uma interação existente entre os grupos carboxílicos de duas moléculas, formando uma ligação de hidrogênio (interação supramolecular). Outra característica é a existência de dois ânions e dois cátions independentes entre si por unidade assimétrica. A **Figura 14** representa a estrutura molecular do complexo aniônico, a **Figura 15**, a unidade assimétrica do composto em evidência e a **Figura 16**, as interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) entre os grupos carboxílicos dos ânions.



**Figura 14:** Diagrama ORTEP do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%



**Figura 15:** Representação da unidade assimétrica do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$



**Figura 16:** Representação estrutural de dois ânions do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , realizando as ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos carboxílicos.



Na **Tabela 2**, encontram-se os principais dados cristalográficos, e na **Tabela 3**, comprimentos e ângulos de ligação relevantes do complexo.

**Tabela 2:** Principais dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ .

Dados	$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$
Formula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{BrCl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$
Peso molecular	822,12
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Parâmetros de cela	
a =	11,8540(2) Å
b =	13,7926(3) Å
c =	22,0114(5) Å
$\alpha$ =	76,2530(9)°
$\beta$ =	77,1000(9)°
$\gamma$ =	75,5330(10)°
Z	4
Volume	3333,10(15) Å <sup>3</sup>
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]/wR <sub>2</sub>	0,0482/0,1074

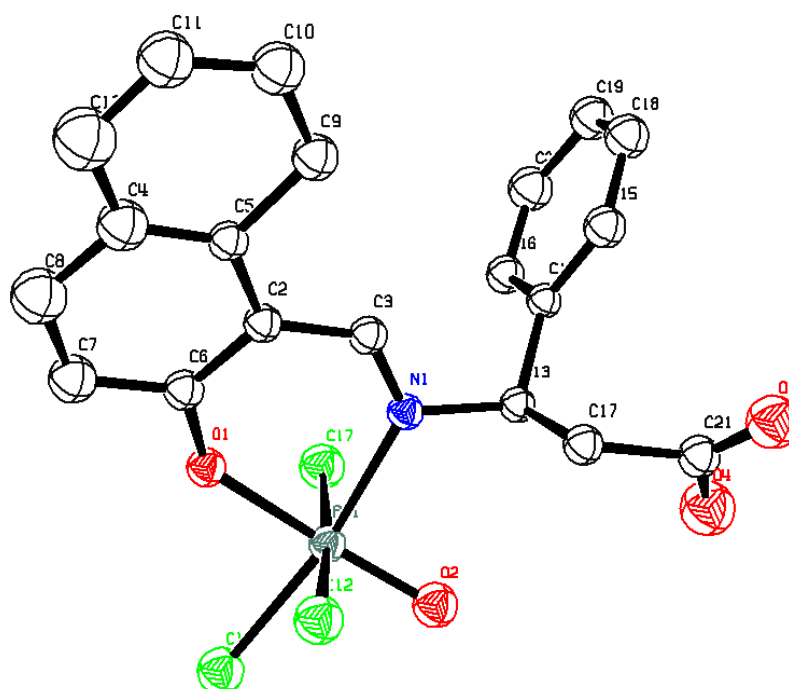
**Tabela 3:** Ângulos e comprimentos de ligação selecionados do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ .

Comprimento/ângulo	(Å)/(°)	Comprimento/ângulo	(Å)/(°)
Re-O21	1,678(4)	Re-Cl22	2,3616(14)
Re-O22	1,977(3)	Re-Cl23	2,3803(17)
Re-N21	2,107(4)	Re-Cl21	2,3806(16)
O21-Re-O22	172,74(16)	O22-Re-Cl22	88,40(11)
Cl23-Re-Cl21	171,30(7)	O21-Re-Cl23	94,76(17)
N11-Re-Cl22	170,84(12)	O22-Re-Cl23	87,11(11)
N11-Re-O22	82,51(15)	N11-Re-Cl23	90,11(13)
O21-Re-Cl22	98,58(14)	Cl22-Re-Cl23	90,58(7)
O21-Re-Cl21	93,79(17)	N11-Re-Cl21	88,21(13)
O22-Re-Cl21	84,21(11)	Cl22-Re-Cl21	89,74(7)
O21-Re-N11	90,46(17)	O22-Re-N11	82,51(15)

#### 4.4.2. Estrutura do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$

Monocristais verdes foram obtidos após evaporação à temperatura ambiente da solução avermelhada proveniente da reação de  $\text{bphala2hnH}_2$  com  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  conforme descrito na seção 3.4.2.

A análise mostra um resultado um pouco parecido com o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ . O átomo de rênio está hexacoordenado por três átomos de cloro (em posição meridional), pelo átomo de oxigênio do grupo oxo, pelo átomo de nitrogênio do grupo azometina e pelo átomo de oxigênio do grupo fenolato, esses dois últimos presentes na estrutura da BS. O poliedro de coordenação, mais uma vez, é um octaedro distorcido e o átomo de oxigênio do grupo fenolato se encontra em posição *trans* ao grupo oxo. Nessa estrutura, as ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos de dois ânions não são observadas, como foi observado para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ . Por fim, para esse complexo pode-se observar ainda os comprimentos das ligações  $\text{Re}=\text{O}$  e  $\text{Re}-\text{O}$ , em 1,651 Å e 1,939 Å, respectivamente. Esses valores são comparáveis a média calculada das ligações presentes nos complexos descritos na introdução (1,661 Å,  $\text{Re}=\text{O}$  e 2,016 Å,  $\text{Re}-\text{O}$ ).<sup>13,16,27,28</sup>



**Figura 17:** Diagrama ORTEP do ânion do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ , elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 30%, átomos de hidrogênio foram retirados para melhor visualização

Na **Tabela 4** encontram-se os principais dados cristalográficos do complexo, e na **Tabela 5**, ângulos e comprimentos de ligação selecionados.

**Tabela 4:** Dados cristalográficos do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  (em refinamento).

Dados	$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$
Formula empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$
Peso molecular	869,39
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C1c1$
Parâmetros de cela	
a =	20,3376(4) Å
b =	9,5454(2) Å
c =	21,9870(5) Å
$\alpha$ =	90,00°
$\beta$ =	114,971(1) °
$\gamma$ =	90,00°
Z	4
Volume	3869,35(14) Å <sup>3</sup>
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]/ $wR_2$	0,091/0,251

**Tabela 5:** Ângulos e comprimentos de ligação relevantes do composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  (em refinamento).

Comprimento/ângulo	(Å)/(°)	Comprimento/ângulo	(Å)/(°)
<b>Re1-O2</b>	1,651(19)	Re1-Cl4	2,376(5)
<b>Re1-O1</b>	1,939(14)	Re1-Cl2	2,419(5)
<b>Re1-N11</b>	2,112(10)	Re1 Cl7	2,355(5)
<b>O2-Re-O1</b>	170,4(6)	O1-Re1-Cl4	89,5(4)
<b>Cl2-Re-Cl7</b>	173,57(18)	O2-Re1-Cl2	98,0(6)
<b>N11-Re-Cl4</b>	171,0(3)	O1-Re1-Cl2	89,5(4)
<b>N11-Re-O1</b>	82,8(5)	N11-Re1-Cl2	87,6(3)
<b>O2-Re1-Cl4</b>	98,0(6)	Cl4-Re1-Cl2	89,15(16)
<b>O2-Re1-Cl7</b>	88,2(6)	N11-Re1-Cl7	90,5(3)
<b>O1-Re1-Cl7</b>	84,2(4)	Cl4-Re1-Cl7	91,80(16)
<b>O2-Re1-N11</b>	91,5(5)	O1-Re1-N11	82,8(5)

A estrutura do complexo não foi completamente resolvida por apresentar certo grau de desordem entre as densidades eletrônicas durante o refinamento. Foi realizada uma tentativa, sem êxito, de atribuição de densidades residuais a

possíveis solventes desordenados pelo aplicativo Squeeze. Novas tentativas de recristalização serão realizadas para conseguir um monocristal mais adequado para realização da difração de raios X.

#### 4.4.3. Estrutura do sal $\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$

Os cristais amarelos esverdeados foram obtidos da solução aquosa resultante da reação descrita na seção 3.4.8.

A análise mostra que o produto formado é o sal cujo ânion é o perrenato(VII) e o cátion é a  $\text{dmpymtH}$  protonada. A ocorrência desse sal não se trata de uma novidade, pois, devido à estabilidade do ânion, uma série de sais de perrenato é conhecida e sintetizada há algum tempo,<sup>32,38</sup> além disso diversos sais com a base protonada podem ser obtidos. A **Figura 18**, apresentada a seguir, mostra a estrutura cristalina/molecular do sal e a **Tabela 6** contem os principais dados cristalográficos do produto.

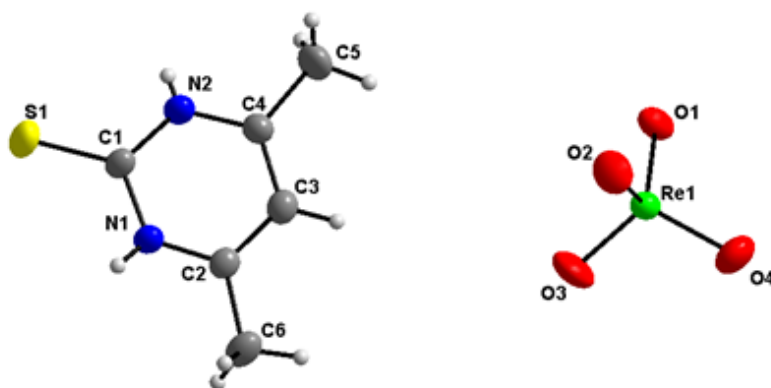


Figura 18: Representação estrutural do sal  $\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$

**Tabela 6:** Principais dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento para o sal  $\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$ .

Dados	$\text{dmpymtH}_2[\text{ReO}_4]$
Formula empírica	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{ReS}$
Peso molecular	391,41
Sistema Cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Parâmetros de cela	
a =	8,2425(7) Å
b =	8,9079(7) Å
c =	14,3324(11) Å
$\alpha = \beta = \gamma =$	90°
Z	4
Volume	1052,33(15) Å <sup>3</sup>
Índice R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]/ $wR_2$	0,0256/0,0779

#### 4.5. Espectros de absorção na região do infravermelho (IV)

##### 4.5.1. Complexos de oxorênio(V) com as bases de Schiff

As bases de Schiff utilizadas nesse trabalho possuem bandas de absorção no IV muito características. Essas bandas são provenientes dos grupos: ácido carboxílico, grupo azometina e fenólico. A **Tabela 7** mostra essas bandas para as bases de Schiff livres:

**Tabela 7:** Bandas selecionadas das bases de Schiff utilizadas

BS	C=O	C=N	$\nu_a$ COO	$\nu_s$ COO	C-O
<b>balabrsalH<sub>2</sub></b>	1718	1659	1576	1410	1267
<b>bala2hnH<sub>2</sub></b>	1719	1644	1545	1368	1268
<b>bphalabrsalH<sub>2</sub></b>	1705	1638	1557	1393	1210
<b>bphala2hnH<sub>2</sub></b>	1702	1625	1546	1372	1212
<b>bphalahpipH<sub>2</sub></b>	1700	1638	1572	1390	1233
<b>bababrsalH<sub>2</sub></b>	1716	1676	1560	1398	1281

Geralmente tais bandas aparecem deslocadas, quando as BS estão atuando como ligantes em complexos, além da diminuição da banda de OH

caso a complexação ocorra a partir da desprotonação do grupo fenólico e/ou ácido carboxílico. O comportamento dos deslocamentos, ou desaparecimento de tais bandas, indica como a complexação está ocorrendo.

Uma característica interessante dos espectros de absorção no IV dos complexos de oxorênio(V) são as bandas correspondentes a ligação dupla entre os átomos de rênio e oxigênio. No material de partida,  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ , as bandas aparecem em 1012 e 1001  $\text{cm}^{-1}$ , mas nos complexos com bases de Schiff são atribuídos sinais entre 1000-900  $\text{cm}^{-1}$ , por haver um alongamento da ligação  $\text{Re}=\text{O}$  complexação do átomo na posição oposta ao grupo oxo.

A **Tabela 8** contém os valores das bandas de absorção encontradas para os complexos de oxorênio(V) das BS utilizadas nesse trabalho, os espectros obtidos estão presentes no **Anexo 1**.

**Tabela 8:** Bandas selecionadas dos complexos de rênio(V) com bases de Schiff

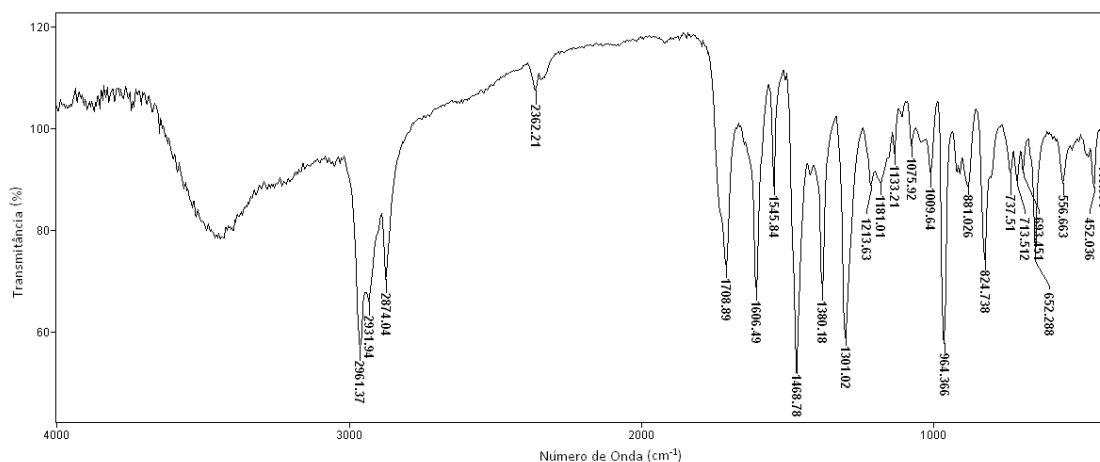
Complexo	C=O	C=N	$\nu_a$ COO	$\nu_s$ COO	C-O	Re-O
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$	1709	1608	1544	1410	1206	956
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$	1718	1617	1548	1361	1207	953
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$	1724	1605	1542	1300	1208	966
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$	1724	1617	1551	1339	1100	962
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalahpipH})\text{Cl}_3]$	1723	1616	1570	1403	1171	962
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bababrsalH})\text{Cl}_3]$	1730	1652	1542	1325	1205	967

Bandas entre 900-970  $\text{cm}^{-1}$ , no complexo, podem ser atribuídas à ligação  $\text{Re}=\text{O}$  e, são fortes indícios da formação do complexo.<sup>41</sup> Nos espectros dos complexos, a banda de absorção para a ligação C=N do grupo azometina e a banda para a ligação C-O do grupo fenolato, aparecem deslocadas para menor número de onda, em relação ao espectro do ligante livre. Esse comportamento indica um aumento na distancia de ligação entre esses átomos, causada pela possível interação metal-nitrogênio e metal-oxigênio fenólico.<sup>42</sup> A banda relativa ao grupo C=O do ácido carboxílico, por volta de 1700  $\text{cm}^{-1}$  ganha maior intensidade, possivelmente pela não-desprotonação do grupo ácido e não-interação com o átomo metálico.<sup>42</sup> As bandas relativas às vibrações simétricas e antissimétricas do grupo carboxílico também são encontradas deslocadas para os complexos.

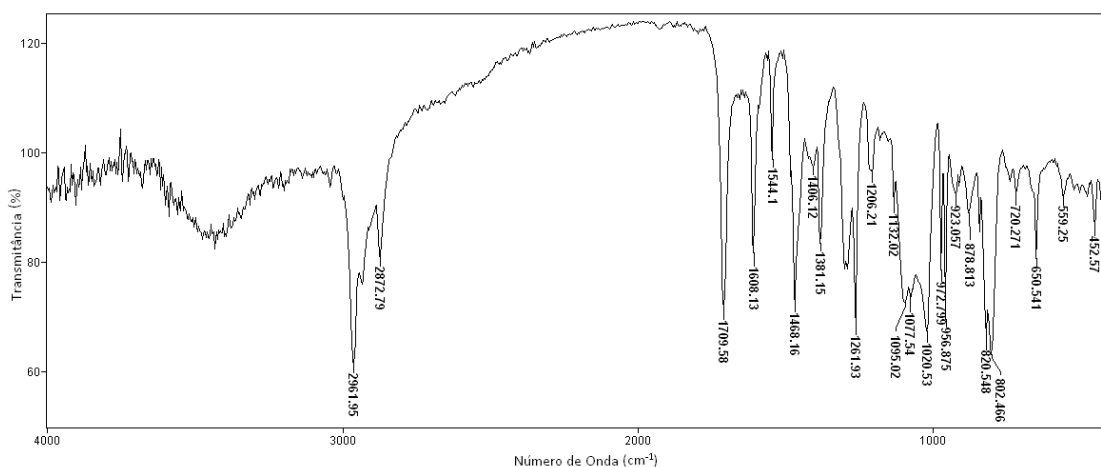
Bandas na região de maiores números de onda (acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), referentes a grupos hidroxilas aparecem nos complexos em menor intensidade em relação às bases livres. Esse fato está relacionado à desprotonação da molécula para a complexação. Pelas observações acima, a desprotonação ocorre no grupo fenólico presente na molécula.

As análises de IV também comprovaram que as formas de obtenção do produto na forma sólida, seja resinosa, ou cristalina, são quimicamente parecidas. Isto porque os valores das bandas de absorção para os complexos são idênticos nas duas formas de material. Porém, os espectros obtidos a partir dos produtos na forma de cristais diferem dos espectros dos respectivos produtos resinosos em relação à resolução e à intensidade de alguns picos. Como exemplo, as bandas próximas em  $1700$ , referentes à carbonila do grupo ácido.

A seguir as **Figuras 19 e 20** representam dois espectros do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , o primeiro do produto resinoso e o segundo do produto cristalino, confirmando as observações supracitadas.



**Figura 19:** Espectro de absorção no IV do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  na forma resinosa.



**Figura 20:** Espectro de absorção no IV do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  na forma cristalina.

#### 4.5.2. Complexos de oxorênio(V) com a cimetidina

Barańska e colaboradores reportam um estudo sobre a comparação de bandas de absorção no IV da cimetidina livre, em espectros experimentais e teóricos da base livre, calculados pelos métodos semi-empíricos AM1, PM3 e MNDO e seus complexos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}$ .<sup>24</sup> O estudo foi realizado levando em conta o fato de que a cimetidina assume formas cristalinas em diferentes sistemas cristalinos, dependentes do solvente e do método de



cristalização, o que fez com que não se identificasse facilmente a origem das bandas de absorção.

Apesar disso, bandas de absorção foram, teoricamente e experimentalmente, designadas a grupos funcionais da molécula, como é o caso do grupo nitrila ( $C\equiv N$ ), os acoplamentos derivados da ressonância do grupo amidínico e do anel imidazólico. A tabela a seguir mostra os valores encontrados para cada grupo no espectro experimental de uma das conformações estudadas por Barańska e colaboradores,<sup>24</sup> no espectro da cimetidina extraída no laboratório e no espectro do produto da reação com  $NBu_4[ReOCl_4]$ . Este último está presente na seção de anexos (**Anexo 1G**).

**Tabela 9:** Bandas selecionadas dos espectros da cimetidina livre e do composto de rênio, comparados ao encontrado por Barańska e colaboradores.<sup>24</sup>

	$\nu C-N^*$ (anel imidazólico)	$\nu (N)_2C=N^*$ (aminidínico)	$\nu C\equiv N^*$ (nitrila)
<b>Bandas de uma das conformações</b>	1605 e 1278	1592, 1498 e 1360	2153
<b>Cimetidina</b>	1618 e 1282	1586, 1488 e 1374	2173
<b>Complexo de rênio</b>	1613 e 1306	1574, 1483, 1379	2216

\*valores dados em  $cm^{-1}$

Os complexos de  $Cu^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Ni^{II}$  e  $Co^{II}$  com cimetidina são isoestruturais. Todos os complexos são coordenados por um átomo de nitrogênio do anel imidazólico, um átomo de enxofre tioéter de uma molécula de cimetidina e por dois átomos de nitrogênio do grupo nitrila de outras duas moléculas de cimetidina vizinhas. As únicas mudanças observadas no espectro dos complexos foram o deslocamento da banda da nitrila ( $\nu C\equiv N$ ) para maior número de onda ( $2216\text{ cm}^{-1}$ ), e o deslocamento da primeira banda do grupo amidínico ( $\nu (N)_2C=N$ ) para menor número de onda ( $1574, 1483, 1379\text{ cm}^{-1}$ ). O mesmo comportamento pode ser observado para o composto de rênio e cimetidina.

Além disso, no espectro do complexo de rênio, é observado o surgimento de picos na região de  $900-950\text{ cm}^{-1}$ , o que caracteriza a presença de uma ligação  $Re=O$  e, de uma banda larga e forte intensidade em  $706\text{ cm}^{-1}$ , intervalo característico para bandas correspondentes ao grupo

[O=Re-O-Re=O], como foi encontrado para o complexo dinuclear de Battistuzzi e colaboradores citado na introdução do presente trabalho.<sup>27</sup> Tais bandas não estão presentes no espectro da cimetidina livre.

#### 4.5.3. Complexos de oxorênio(V) com os derivados das bases púricas e pirimídicas

Os sólidos obtidos das reações entre o  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  com as bases  $\text{dmpH}_2$ ,  $\text{dtpyH}_2$ ,  $\text{dmpymtH}$  e  $\text{tmpymt}$  foram obtidos com aspecto homogêneo e foram analisados por espectroscopia de absorção no IV. As bases possuem bandas de absorção características no espectro que podem ser designados para os grupos tiocarbonila (C=S) e azometina (C=N).

O grupo tiocarbonila (C=S), em diversos compostos, apresenta uma banda de absorção na região  $1225\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ . Porém quando o átomo de carbono deste grupo está ligado a um ou dois átomos de nitrogênio, quatro bandas de absorção surgem pelos acoplamentos vibracionais. As bandas são chamadas de bandas I, II, III, e IV da tioamida, e podem ser identificadas tanto nas bases pirimídicas e púricas, quanto em seus derivados. Sejam estes, complexos, sais ou produtos de oxirreduções.<sup>43</sup>

A tabela abaixo relaciona as bandas da tioamida diferenciando os valores em que aparecem nas bases livres e nos produtos obtidos.

**Tabela 10:** Bandas de absorção no IV da tioamida para as bases e seus respectivos produtos da reação com oxorênio(V)

Bandas	I	II	III	IV
<b>Tioamida</b>	1570-1395	1420-1260	1140-940	750-730
<b>tmpymt</b>	1603 e 1534	1256	959	748 e 734
<b>Produto com tmpymt</b>	1621 e 1561	1267	921 e 909	757** e 745**
<b>dmpH<sub>2</sub></b>	1698 e 1599*	1416	1142 e 1124	789 e 743
<b>Produto com dmpH<sub>2</sub></b>	1611* e 1586*	1383	1144**	707*
<b>dtpyH<sub>2</sub></b>	1612* e 1570*	1251*	1099 e 1074	793
<b>Produto com dtpyH<sub>2</sub></b>	1594** e 1552	1194 e 1177	1019**	722 e 703**

\* Banda larga

\*\* Banda de pouca intensidade

Em relação aos produtos obtidos com a base púrica ( $\text{dmpH}_2$ ) e as bases pirimídicas ( $\text{dtpyH}_2$  e  $\text{tmpymt}$ ), o espectro de absorção no IV não fornece muitas informações em relação à estrutura. Apenas demonstra que houve uma reação e a formação de um produto diferente dos materiais de partida. Mas foi observado que todos os produtos possuem uma alteração na região de  $1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , o que pode significar a presença do grupo  $[\text{Re}=\text{O}]$ . Bandas na região de  $700\text{ cm}^{-1}$  também podem evidenciar a presença do grupo  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$ .<sup>27</sup> Neste caso, podem ser confundidas com as bandas IV da tioamida.

A base  $\text{dmpymtH}$  possui derivados que podem ser encontrados facilmente como produtos em muitas ocasiões. Esses derivados são: sal sódico (forma aniônica), halidrato (forma catiônica) e dissulfeto (produto de oxidação). A **Tabela 11** a seguir, mostra os valores dessas bandas para a  $\text{dmpymtH}$  e para seus derivados principais:

**Tabela 11:** Bandas características da  $\text{dmpymtH}$  e seus derivados.

	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b>dmpymtH</b>	1625	1570
<b>dmpymtH·HCl</b>	1634	1600
<b>(dmpymt)<sub>2</sub></b>	1585	1526

As duas primeiras bandas na região entre  $1650$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  são grandes pistas para a identificação dos produtos obtidos das diversas tentativas de reação entre a  $\text{dmpymtH}$  e o  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  relatados na seção 4.3.3.

O sal da  $\text{dmpymtH}$  com o perrenato possui um espectro de absorção no IV idêntico ao do cloridrato da  $\text{dmpymtH}$ . Esse fato já era esperado, pois a base está igualmente protonada nos dois casos. Porém o sal de perrenato possui em seu espectro uma forte banda em  $909\text{ cm}^{-1}$ , proveniente da vibração correspondente às ligações  $\text{Re}=\text{O}$  no ânion.

## 4.6. Análise por espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN)

### 4.6.1. RMN dos complexos com as bases de Schiff

Os complexos obtidos apresentaram solubilidade em solventes testados como clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila. As análises foram realizadas preferencialmente em  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CD}_3\text{CN}$  embora as bases sejam parcialmente solúveis nos solventes em questão. Não foi possível realizar análises nos solventes DMSO,  $\text{D}_2\text{O}$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ , pela tendência dos complexos sofrerem decomposição em tais solventes. Nos solventes utilizados para a análise, as BS apresentaram pouca (ou nenhuma) solubilidade, comprometendo a obtenção do espectro de  $^{13}\text{C}$ .

Devido à baixa solubilidade das bases nos solventes em que a espectroscopia foi realizada, o RMN de  $^{13}\text{C}$  delas não pode ser realizado. De forma compensatória, as análises de  $^{13}\text{C}$  dos respectivos complexos foram realizadas utilizando sequencia de pulsos – APT (*Attached Proton Test*), técnica que diferencia os carbonos pelo número de prótons que estão ligado ao carbono especificado. Para os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , os fatores que comprovam a formação do complexo são a inexistência de sinal da região superior a 180 ppm (o que poderia significar a presença do aldeído), sinais entre 180 e 170 relativos aos carbonos da carbonila e o do grupo azometina, e a presença dos sinais do tetrabutylamônio.

Como já esperado, todos os complexos apresentaram um grupo de quatro picos referentes ao grupo butila do tetrabutylamônio que sempre aparecem aproximadamente com os mesmos deslocamentos químicos em cada espectro e acoplamentos similares entre si. Sempre aparecem em aproximadamente 59, 24, 20 e 13 ppm.

A ausência de ressonâncias relativas ao grupo OH (fenólico e ácido) é observada, tanto nos espectros da BS quanto nos dos complexos de oxorênio(V). Isso deve-se à troca dinâmica a que esses prótons estão submetidos nos solventes citados.

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo, foi possível observar o deslocamento do pico do hidrogênio do grupo azometina para alto campo, em relação ao deslocamento verificado no espectro do agente complexante. Além

disso, os picos de CH<sub>2</sub> relativos ao fragmento do aminoácido no complexo tiveram deslocamento para baixo campo em relação à base livre.

Geralmente os três picos em baixo campo são designados aos carbonos dos grupos: ácido carboxílico, azometina e fenolato. A quantidade de sinais é condizentes ao número de carbonos da molécula. Nenhum sinal foi percebido na região acima de 180 ppm, o que significaria a presença de aldeído e nem sinais adicionais que significariam impurezas de produtos secundários formados.

Os espectros de RMN dos complexos NBu<sub>4</sub>[ReO(bababrsalH)Cl<sub>3</sub>] e NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalahpipH)Cl<sub>3</sub>] não foram considerados para essa discussão por apresentarem ressonâncias adicionais derivadas de impurezas (excesso de material de partida e solvente residual).

#### 4.6.1.1. RMN do complexo NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>]

O complexo NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>], obtido na forma de cristais esverdeados e homogêneos, apresenta grande solubilidade em CHCl<sub>3</sub>, portanto, os espectros foram obtidos em CDCl<sub>3</sub>. Os dados estão apresentados na **Tabela 12**. Os espectros estão representados na seção de anexos (**Anexo 2A e 2B**)

**Tabela 12:** Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>] e a base balabrsalH<sub>2</sub>.

RMN de <sup>1</sup> H			
	δ CH=N	δ CH <sub>arom</sub>	δ CH <sub>2</sub>
<b>balabrsalH<sub>2</sub></b>	8,34 (s)	7,39-6,83	3,89 (t) e 2,80 (t)
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>]</b>	7,24 (s)	7,24-6,87	4,23 (t) e 3,35 (t)
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}			
<b>balabrsalH<sub>2</sub>*</b>	172,84; 165,15; 160,39; 134,81; 133,38; 119,95; 119,18; 108,80; 53,64; 34,86		
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(balabrsalH)Cl<sub>3</sub>]</b>	175,43; 171,85; 162,22; 140,50; 138,82; 119,36; 116,64; 108,37; 66,83; 59,11; 33,42; 24,10; 19,76; 13,76		

\* Os valores da BS balabrsalH<sub>2</sub> de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} são da análise realizada em DMSO-d<sub>6</sub>, pelo fato da base não ser solúvel em CHCl<sub>3</sub>.

No espectro de  $^{13}\text{C}$ , os sinais presentes no campo baixo (175,43; 171,85; 162,22 ppm) referem-se respectivamente ao carbono dos grupos: ácido carboxílico, azometina e fenolato.

#### 4.6.1.2. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$

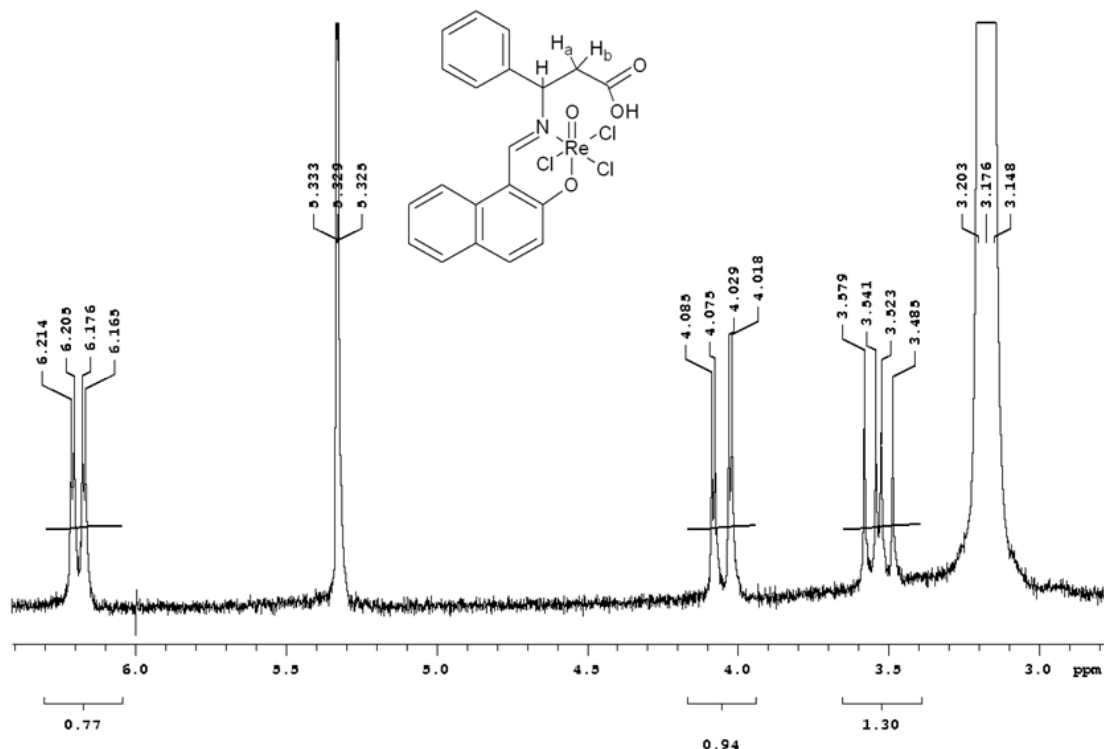
O complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ , obtido na forma de cristais esverdeados e homogêneos, apresentou grande solubilidade em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e é parcialmente solúvel em  $\text{CHCl}_3$ . Portanto, os espectros foram obtidos em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e os dados estão apresentados na **Tabela 13**. Os espectros estão representados na seção de anexos (**Anexo 2C e 2D**)

**Tabela 13:** Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  e a base  $\text{bphala2hnH}_2$ .

RMN de $^1\text{H}$			
	$\delta \text{CH}=\text{N}$	$\delta \text{CH}_{\text{arom}}$	$\delta \text{CH}$ e $\delta \text{CH}_2$
<b>bphala2hnH<sub>2</sub></b>	8,87 (s)	7,83-6,95	5,23 (m) e 3,48 (m)
<b><math>\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]</math></b>	7,73 (s)	7,81-7,15	6,18 (dd); 4,05 (dd); e, 3,53 (dd)
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
<b><math>\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]</math></b>	175,60; 169,23; 165,23; 139,88; 138,84; 135,48; 130,21; 129,65; 129,58; 129,17; 128,91; 126,62; 123,45; 118,79; 118,73; 107,84; 76,02; 59,44; 36,92; 24,41; 20,16; 13,89		

Os sinais relativos ao fragmento do aminoácido no complexo tiveram deslocamento para baixo campo em relação à base livre. Conforme esperado, os átomos de hidrogênio do grupo metileno são diastereotópicos e acoplam diferentemente com o átomo de hidrogênio do grupo metino (centro estereogênico). Na base livre o grupo  $\text{CH}_2$  apresenta-se como um multipletto, devido à quase coincidência dos deslocamentos químicos desses átomos de hidrogênio, que são diferentes, enquanto que na complexação, os átomos de hidrogênio se diferenciam ainda mais e levando ao surgimento de dois conjuntos distintos de duplos dubletos, separados por aproximadamente 0,5 ppm. Esse comportamento tem sido observado em complexos similares, em alguns casos tais átomos de hidrogênio podem se diferenciar por mais de 0,7 ppm.<sup>44</sup> A seguir, a **Figura 21** mostra a região selecionada contendo os sinais

do fragmento do aminoácido evidenciando a separação dos sinais dos hidrogênios diastereostópicos.



**Figura 21:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  com aproximação do intervalo contendo os sinais referentes ao fragmento do aminoácido (O multipeto em 3,1 ppm e o singlete em 5,3 ppm são respectivamente do  $\text{CH}_2$  do tetrabutílamônio e do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  residual).

No espectro de  $^{13}\text{C}$ , os sinais presentes no baixo campo (175,60; 169,23; 165,23 ppm) referem-se respectivamente ao carbono dos grupos: ácido carboxílico, azometina e fenolato.

#### 4.6.1.3. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$

O complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$ , foi obtido na forma de uma resina esverdeada, a baixa temperatura, e apresenta grande solubilidade em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Portanto, os espectros foram obtidos em  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Os dados estão apresentados na **Tabela 14**. Os espectros estão representados na seção de anexos (**Anexo 2E e 2F**)

**Tabela 14:** Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$  e a base  $\text{bala2hnH}_2$ .

RMN de $^1\text{H}$			
	$\delta$ CH=N	$\delta$ CH <sub>arom</sub>	$\delta$ CH <sub>2</sub>
<b>Bala2hnH<sub>2</sub></b>	8,96 (s)	8,00-6,83	3,85 (t) e 2,74 (t)
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(bala2hnH)Cl<sub>3</sub>]</b>	8,20 (s)	8,29-7,06	4,33 (t) e 3,22 (t)
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(bala2hnH)Cl<sub>3</sub>]</b>	172,49; 169,45; 164,73; 139,88; 139,17; 135,37; 129,83; 128,75; 126,16; 123,13; 119,10; 118,15; 106,71; 66,18; 58,43; 32,35; 23,41; 19,44; 12,93		

No espectro de  $^{13}\text{C}$ , os sinais presentes no campo baixo (173,47; 170,48; 165,75 ppm) referem-se respectivamente ao carbono dos grupos: ácido carboxílico, azometina e fenolato.

Sinais adicionais, que significam impurezas de produtos secundários formados, foram identificados na região dos sinais de carbonos aromáticos. Esse fato não é algo inesperado, pois é sabido que o produto na forma de resina pode não apresentar certo grau de pureza.

#### 4.6.1.4. RMN do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$

O complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$ , foi obtido na forma de uma resina de coloração marrom esverdeada e também apresentou grande solubilidade em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Portanto, os espectros também foram obtidos em  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Os dados estão apresentados na **Tabela 15**. Os espectros estão representados na seção de anexos (**Anexo 2G e 2H**)



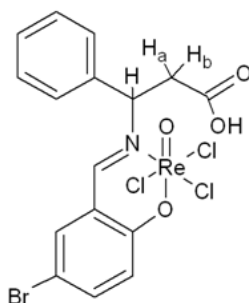
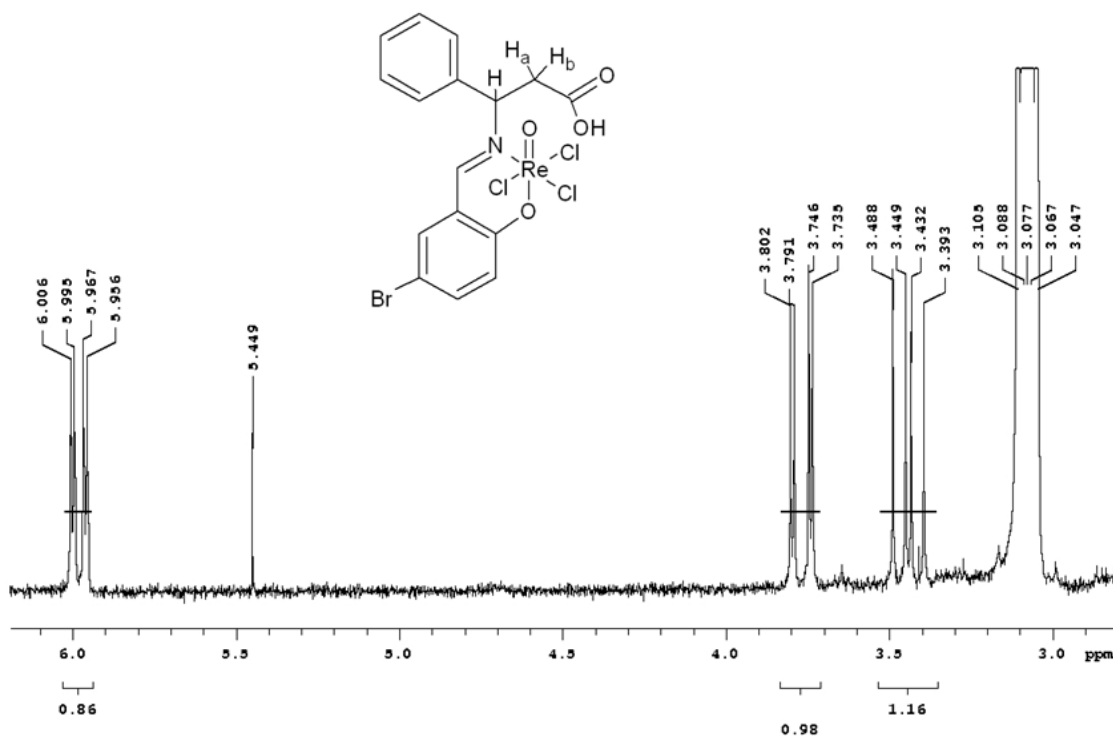
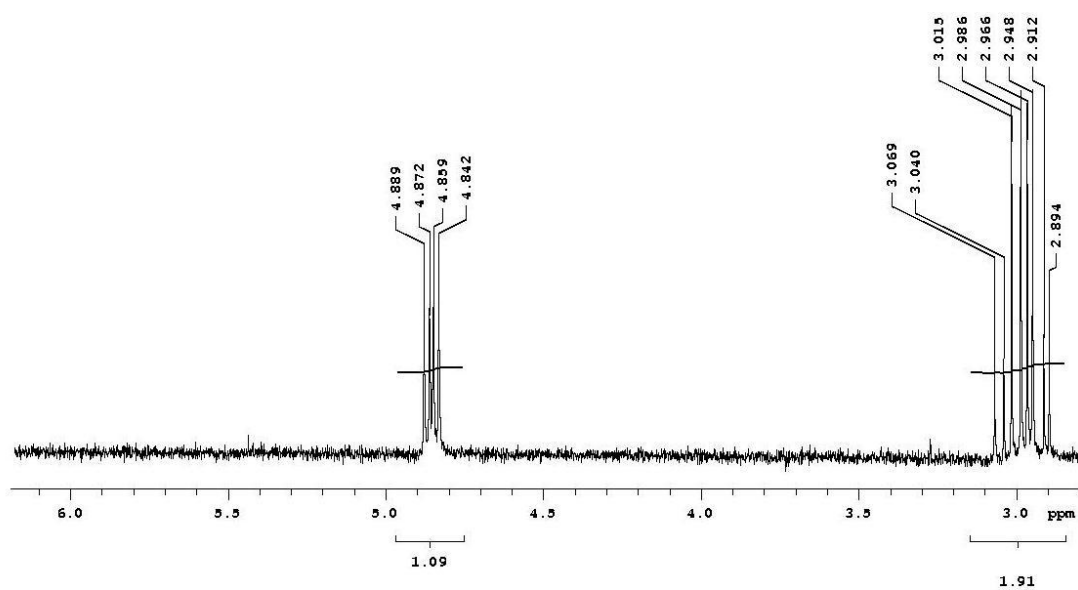
**Tabela 15:** Dados de ressonância magnética nuclear para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$  e a base  $\text{bphalabrsalH}_2$ .

RMN de $^1\text{H}$			
	$\delta \text{CH}=\text{N}$	$\delta \text{CH}_{\text{arom}}$	$\delta \text{CH}$ e $\delta \text{CH}_2$
<b>bphalabrsalH<sub>2</sub></b>	8,49 (s)	7,52-6,83	4,87 (dd) e 2,98 (m)
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalabrsalH)Cl<sub>3</sub>]</b>	6,88 (s)	7,70-6,63	5,98 (dd); 3,77 (dd); e, 3,44 (dd)
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
<b>NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalabrsalH)Cl<sub>3</sub>]</b>	173,89; 171,58; 163,32; 141,50; 139,78; 139,18; 130,16; 130,96; 129,71; 119,55; 118,71; 108,51; 76,62; 59,46; 37,04; 24,42; 20,45; 13,92.		

Esse complexo, pela presença do aminoácido  $\text{bphalaH}$ , teve mesmo comportamento em relação ao complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ . Pela presença dos átomos de hidrogênio diastereotópicos, dois conjuntos distintos de duplos dubletos, separados por 0,3 ppm podem ser observados no espectro do complexo, enquanto que para a base livre, o grupo  $\text{CH}_2$  apresenta-se como um multiplete, pela sobreposição das ressonâncias referentes aos hidrogênios, que são distintos. A seguir, a **Figura 22** mostra a região selecionada contendo os sinais do fragmento do aminoácido evidenciando a separação dos sinais dos hidrogênios diastereotópicos.

No espectro de  $^{13}\text{C}$ , os sinais presentes no campo baixo (173,89; 171,58; 163,32) referem-se respectivamente ao carbono dos grupos: azometina, ácido carboxílico e fenolato. No espectro desse complexo, o sinal do carbono azometina surge mais desblindado que o do ácido carboxílico, situação diferente do que acontece nos espectros dos outros complexos.

Nenhum sinal foi percebido na região acima de 180 ppm, o que significaria a presença de aldeído. Porém um sinal em 27,64 no espectro de  $^{13}\text{C}$  e um singleto em 1,43 no espectro de  $^1\text{H}$  podem significar a presença de algum solvente não identificado.



**Figura 22:** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ligante bphalabrsalH<sub>2</sub> (acima) complexo NBu<sub>4</sub>[ReO(bphalabrsalH)Cl<sub>3</sub>] (abaixo) com aproximação do intervalo contendo os sinais referentes ao fragmento do aminoácido (O multipletto em 3,0 ppm e o singletto em 5,4 ppm são respectivamente do CH<sub>2</sub> do tetrabutilamônio e do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> residual).

#### 4.6.2. RMN do produto da reação com cimetidina

O sólido cinza-azulado obtido é somente solúvel em DMSO, portanto, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foi realizado em DMSO- $d_6$ . A tabela abaixo relaciona os valores dos sinais para o agente complexante livre e o complexo.

**Tabela 16:** Dados de ressonância magnética nuclear para a cimetidina e o produto da reação com o material de partida de rênio(V)

RMN de $^1\text{H}$	
<b>Cimetidina</b>	7,47 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )*; 7,29 (NH); 7,17 (NH); 3,64 ( $\text{CH}_2$ ); 3,31 ( $\text{CH}_2$ ); 2,69 ( $\text{CH}_3$ ); 2,54 ( $\text{CH}_2$ ); 2,13 ( $\text{CH}_3$ )
<b>Produto da reação</b>	14,35 (3NH); 8,91 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 7,11 ( $\text{CH}_2$ ); 3,28 ( $\text{CH}_3$ ); 2,68 ( $\text{CH}_2$ ); 2,58( $\text{CH}_2$ ); 2,29 ( $\text{CH}_3$ )
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
<b>cimetidina</b>	159,83; 133,33; 130,12; 124,57; 118,15; 40,68; 29,78; 28,15; 25,76; 9,65
<b>Produto da reação</b>	159,80; 132,60; 125,20; 125,57; 118,11; 40,31; 30,15; 28,25; 22,76; 8,44

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  realizados em DMSO- $d_6$  apresentaram sinais de pouca intensidade, quando comparados ao sinal de tetrametilsilano (TMS) e o da água (contaminação do solvente). Em especial, o espectro de  $^1\text{H}$  mostrou ressonâncias diferentes dos existentes no espectro do ligante livre, porém a presença de impurezas comprometem uma eficiente interpretação. No espectro de  $^{13}\text{C}$ , os sinais mais fortes, identificados como carbono do grupo amidínico (159,81 ppm), e a nitrila (118,11ppm) – possíveis sítios de coordenação – não estão deslocados em relação à cimetidina livre. Esse comportamento sugere a instabilidade do complexo em solução de DMSO. As tentativas de recristalização do produto nesse solvente ocorreram com um comportamento peculiar: a solução cinza-esverdeada mudava para incolor em pouco tempo. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  realizado na semana posterior confirmou a decomposição pelo surgimento de muitos outros sinais adjacentes aos sinais esperados para o produto.

### 4.6.3. RMN do produto da reação com tmpymt

Das reações realizadas entre o  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$  com os derivados das bases púricas e pirimídicas, o produto da reação com a tmpymt foi o único que apresentou solubilidade apenas em DMSO. Os outros produtos apresentaram baixa ou nenhuma solubilidade nos solventes testados. Portanto, as análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  foram realizadas em  $\text{DMSO-}d_6$  do sólido de cor marrom-avermelhada. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  apresenta a formação de um produto, diferente do ligante livre, porém o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  apresenta um número maior de picos do que o esperado e cinco picos na região de alto campo que não correspondem nem ao ligante livre e nem ao cátion  $\text{NBu}_4^+$ . As tentativas de purificação e recristalização do produto para repetir a análise não obtiveram sucesso.

### 4.7. Análise termogravimétrica (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  com as amostras sem tratamento prévio, porém apesar do gás utilizado ser ultra puro, é sabido que a ínfima contaminação por gases oxidantes, como  $\text{O}_2$ , é suficiente para que em altas temperaturas (acima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) possa ocorrer transformações químicas de oxidação desconhecidas. Para tanto, os resultados dispostos na tabela tratam-se de tentativas de interpretação da termodegradação a partir das porcentagens dos principais fragmentos presentes na molécula.

#### 4.7.1. TG do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$

Duas análises termogravimétricas foram realizadas para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ . Uma análise com a amostra sólida na forma resinosa e outra análise com a amostra na forma cristalina.

As duas curvas obtidas possuem características semelhantes. Houve três degradações com proporções relativamente iguais nas duas amostras e ambas foram consumidas por completo a menos que  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . A tabela abaixo

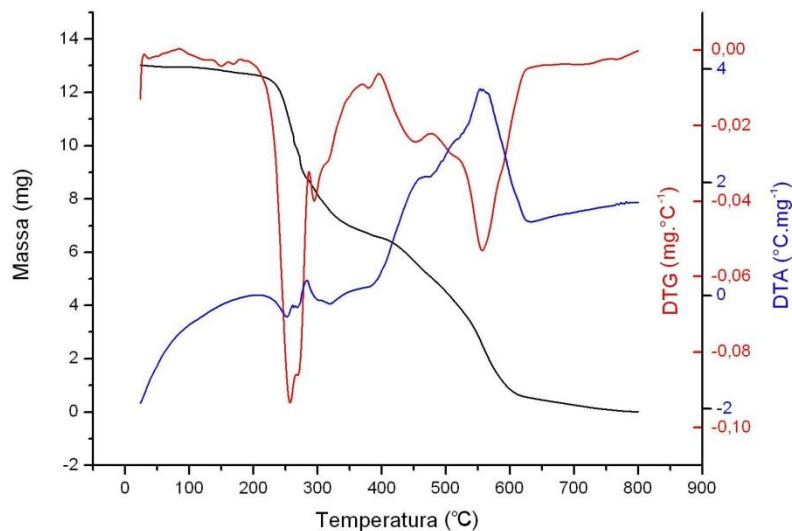
relaciona os dados obtidos pelas curvas de TG/DTG/DTA para as duas amostras.

**Tabela 17:** Curvas de TG/DTG/DTA para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  obtido das amostras na forma cristalina e resinosa.

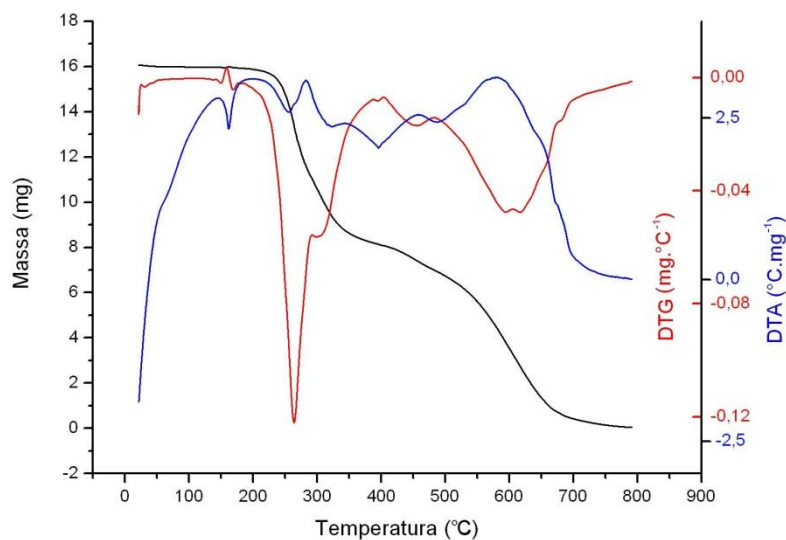
Faixa de Temperatura (°C)		Perda de massa observada (%)		Atribuição	Perda de massa calculada (%)
Resina	Cristais	Resina	Cristais		
205 – 284	192 – 289	29,92	30,44	$\text{NBu}_4\text{Cl}$	33,80
284 – 370	289 – 345	13,98	14,23	HCl + $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ (Bala)	13,20
370 - 800	345 - 800	53,99	54,03	ReOCl + $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}$ (Brsal)	52,99

O primeiro processo de degradação trata-se da saída de cloreto de tetrabutílamônio (29,92% e 29,44%, respectivamente para o produto nas formas de resina e cristais). Para complexos metálicos com tais cátions, estes grupos são os primeiros a serem termodegradados em atmosfera inerte.<sup>45</sup> O segundo processo trata-se da degradação de uma molécula de HCl e o fragmento da base correspondente a  $\beta$ -alanina (14,98% e 15,23%), provavelmente conservando a ligação dupla do grupo azometina no resíduo. A liberação isolada de uma molécula de HCl é observada em compostos de oxorênio(V) quando há átomos de cloro ligados ao metal e pelo menos um hidrogênio ácido na cadeia do ligante.<sup>46</sup> O fragmento aminoácido da base de Schiff foi liberado provavelmente pela tendência da liberação de moléculas de  $\text{CO}_2$  a partir de compostos com um grupo ácido carboxílico em sua estrutura.<sup>47</sup> O terceiro e último processo é condizente com a degradação do aldeído como fragmento restante da base de Schiff e um provável composto “oxoclororênio”. Porém, a impureza do gás  $\text{N}_2$  utilizado é suficiente para que seja formado por oxidação o óxido de rênio(VII) –  $\text{Re}_2\text{O}_7$  – um composto molecular que sublima em temperaturas acima de 300 °C. De acordo com os valores da curva de DTA, os dois primeiros processos de termodegradação são endotérmicos, e o último processo é exotérmico.

A seguir estão as **Figuras 23 e 24**, que se tratam dos gráficos de TG/DTG/DTA do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  obtido nas formas resinosa e cristalina.



**Figura 23:** Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  na forma de resina (sinal exotérmico para cima).



**Figura 24:** Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  em sua forma cristalina (sinal exotérmico para cima).

Apesar de que a saída do fragmento aminoácido se dê junto com uma molécula de HCl, pode ser proposto a possível existência de um complexo de

oxorênio(V) formado pelo ligante na forma dianiônica. Assim o complexo neutro seria o  $[\text{ReO}(\text{balabrsal})\text{Cl}]$ .

#### 4.7.2. TG do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$

A curva de degradação térmica obtida para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$ , em atmosfera inerte, possui processos de degradação muito similares a do complexo anterior. A **Tabela 18**, mostrada a seguir, relaciona os dados obtidos pelas curvas de TG/DTG/DTA para a amostra.

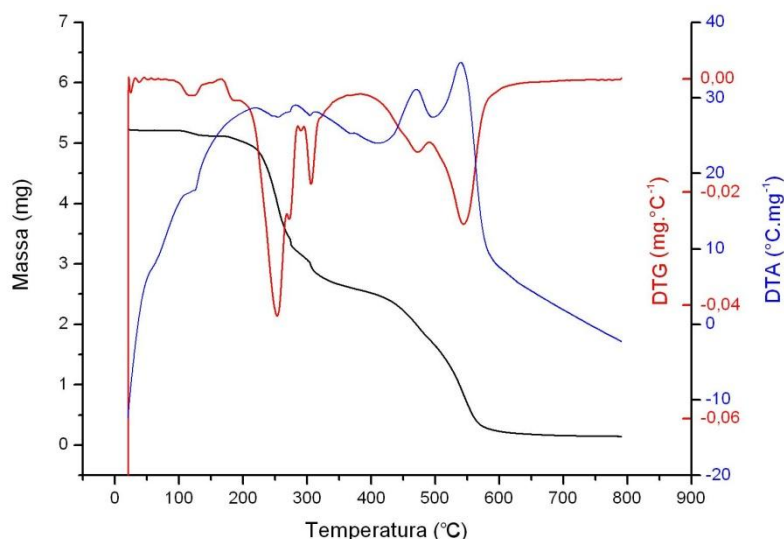
**Tabela 18:** Curvas de TG/DTG/DTA para o complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa observada (%)	Atribuição	Perda de massa calculada (%)
160 – 292	39,93	$\text{NBu}_4\text{Cl} + \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5$	45,00
292 – 357	8,52	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ (Bphala)	8,16
345 - 800	47,56	$\text{ReOCl} + \text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO}$ (2hn)	46,68

A degradação observada teve muitos pontos em comum com a análise realizada para o composto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , principalmente em relação a ordem com que os fragmentos foram degradados. O primeiro processo de degradação trata-se da saída de cloreto de tetrabutilamônio juntamente com uma molécula de benzeno e uma molécula de HCl (37,93%). O segundo processo trata-se da liberação de uma molécula de  $\text{CO}_2$  e do fragmento de  $\beta$ -fenilalanina (8,52%). O terceiro e ultimo processo foi calculado e atribuído tentativamente também à degradação do naftaldeído como fragmento restante da base de Schiff e  $\text{ReOCl}$ .

De acordo com os valores da curva de DTA, os dois primeiros processos de termodegradação são endotérmicos, e o ultimo processo é exotérmico, da mesma forma que foi observado para o complexo anterior, o  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$ , porém a presença de dois picos separados indicam que dois processos exotérmicos diferentes estão ocorrendo nessa faixa.

Da mesma maneira, ocorre a degradação da molécula de HCl antes da eliminação do aminoácido, podendo ser proposto a existência do complexo com o ligante na forma dianiônica, o  $[\text{ReO}(\text{bphala2hn})\text{Cl}]$ . A **Figura 25** a seguir, mostra a curva TG/DTG/DTA obtida para o complexo em questão.



**Figura 25:** Curvas de TG (preto), DTG (vermelho) e DTA (azul) do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  em sua forma cristalina (sinal exotérmico para cima).

No caso deste complexo, uma degradação inicial por volta de 110-130°C de aproximadamente 3% refere-se a saída de solvente, provavelmente fenilacetoneitrila, o solvente usado para cristalização. Mesmo lavado em hexano, existe a possibilidade do solvente ainda estar sobre o cristal devido sua baixa volatilidade. Não se trata de solvente presente na estrutura cristalina, pois após refinamento dos dados do cristal afim de localizar densidade eletrônica residual, foi indicado pelo aplicativo Squeeze, como explicado na seção 4.4.2, ausência de solvente na rede cristalina.

#### 4.8. Voltametria cíclica

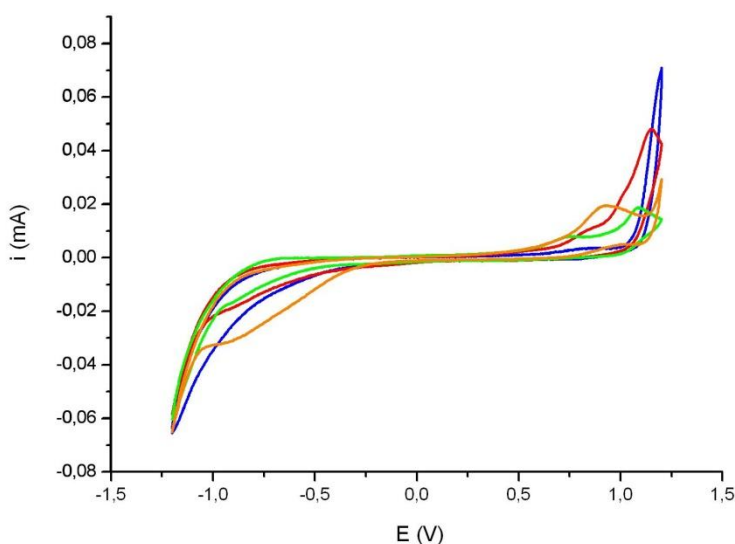
O estudo eletroquímico por voltametria cíclica (VC) foi realizado com soluções preparadas com o solvente acetoneitrila. A escolha do solvente foi influenciada, principalmente, pela solubilidade dos complexos em acetoneitrila e



pela amplitude da janela no mesmo solvente. Esses limites conferem um intervalo de 2,4 V (entre os valores -1,2 a 1,2 V) em que se pode observar o comportamento do analito em questão durante a varredura de potenciais. As BS, diferentemente dos complexos, são parcialmente solúveis em acetonitrila. Para a realização da análise, as suspensões foram decantadas e foi identificado que entre 20-40% da base foram recuperados.

#### 4.8.1. Ligantes

O estudo eletroquímico das bases de Schiff não apresentou diferenças significativas entre elas. Apesar de serem parcialmente solúveis, o voltamograma apresentou um processo de oxidação irreversível na região catódica, exceto pela base  $\text{bala2hnH}_2$ . Esse processo pode ser explicado por oxidação do grupo carbonílico, fenômeno observado por Cerdá e colaboradores para aminoácidos livres.<sup>48</sup> Tal oxidação é irreversível por ocorrer na região de eletroadsorção de oxigênio, somente em algumas ocasiões pode ser observado a eletrodessorção de oxigênio a partir de -0,20 V. O gráfico comparativo dos voltamogramas das bases de Schiff pode ser observado a seguir, na **Figura 26**.



**Figura 26:** Voltamogramas das bases de Schiff:  $\text{balabrsalH}_2$  (azul),  $\text{bphala2hnH}_2$  (vermelho),  $\text{bala2hnH}_2$  (verde) e  $\text{bphalabrsalH}_2$  (laranja), obtidos numa solução de PTBA (0,1 mol/L) em acetonitrila

#### 4.8.2. Complexos

O perfil dos voltamogramas obtidos para os complexos possuem características semelhantes entre si, porém bem diferentes do perfil das bases de Schiff. Todos apresentam um pico redox próximo ao limite positivo de potencial de redução, que provavelmente se deve ao par redox  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VI}}$ . Nos potenciais mais baixos existem processos irreversíveis com a corrente anódica. Geralmente esses comportamentos estão relacionados a eletroadsorção ou eletrodessorção de espécies na superfície do eletrodo que podem levar a decomposições irreversíveis.

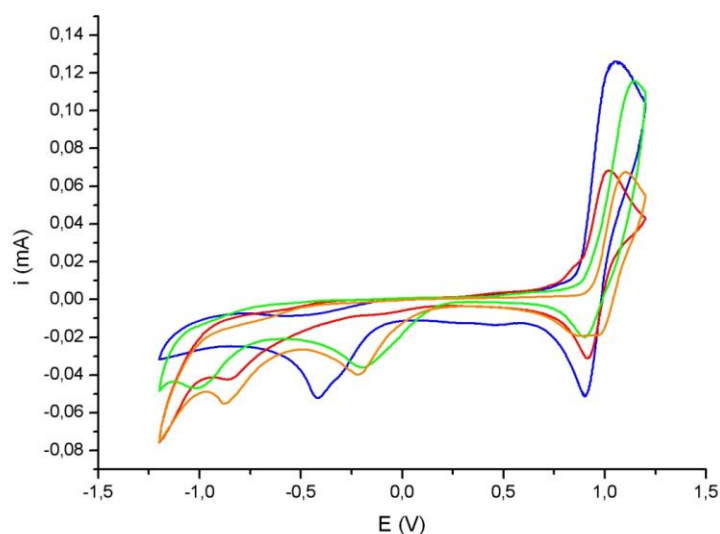
Os voltamogramas podem ser observados a seguir, de forma sobreposta, na **Figura 27** e os dados sobre os processos redox reversíveis estão relacionados na **Tabela 19**, e os dados sobre os processos irreversíveis na **Tabela 20**.

**Tabela 19:** Dados dos processos eletroquímicos reversíveis dos complexos em acetonitrila,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com PTBA ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ).

Complexo	$E_{pc}$ (V)	$i_{pc}$ (mA)	$E_{pa}$ (V)	$i_{pa}$ (mA)
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$	1,042	0,126	0,9033	-0,103
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$	1,021	0,068	0,9131	0,062
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$	1,145	0,116	0,9033	0,106
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsal})\text{Cl}_3]$	1,101	0,068	0,8936	0,058

**Tabela 20:** Dados dos processos eletroquímicos irreversíveis dos complexos em acetonitrila,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com PTBA ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ).

Complexo	$E_{pa}$ (V)	$i_{pa}$ (mA)
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$	-0,4199	-0,052
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$	-0,8594	-0,031
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$	-0,1953 e -1,016	-0,036 e -0,046
$\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsal})\text{Cl}_3]$	-0,2173 e -0,8765	-0,039 e -0,055



**Figura 27:** Voltamogramas dos complexos:  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  (azul),  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  (vermelho),  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$  (verde) e  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsal})\text{Cl}_3]$  (laranja), obtidos numa solução de PTBA (0,1 mol/L) em acetonitrila.

O processo reversível que ocorreu em todos os complexos por volta de 1,0 V trata-se do par redox  $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{V}}$  que em todos os complexos possui o valor do módulo da razão entre  $i_{\text{pc}}$  e  $i_{\text{pa}}$  em aproximadamente 1, comprovando a reversibilidade da reação, fato que é relatado para alguns complexos de rênio<sup>49,50</sup>.

Os processos irreversíveis podem ser atribuídos a diversos fatores. Processos identificados a partir de -0,2 V podem ser atribuídos a eletrodessorção de oxigênio, cujo processo reverso (eletroadSORÇÃO) pode ocorrer facilmente em valor de potenciais mais altos,<sup>50</sup> por exemplo sobrepondo-se ao sinal do par redox e aumentando sua intensidade.

Os processos relatados por volta de -0,85 V são atribuídos por Seeber e colaboradores (1978)<sup>50</sup> como uma redução do complexo, provavelmente levando a formação de  $\text{Re}^{\text{III}}$ , já que o  $\text{Re}^{\text{IV}}$  é considerado invisível em procedimentos eletroquímicos.<sup>10</sup> Porém, dependendo do ligante, esse processo pode ser reversível ou irreversível, pois tal redução pode ser acompanhada de uma segunda reação química de primeira ordem. Seeber e colaboradores ainda citam que os processos de redução abaixo de -1,0 V dizem respeito a uma adsorção de um elétron adicional que é seguida de uma reação de

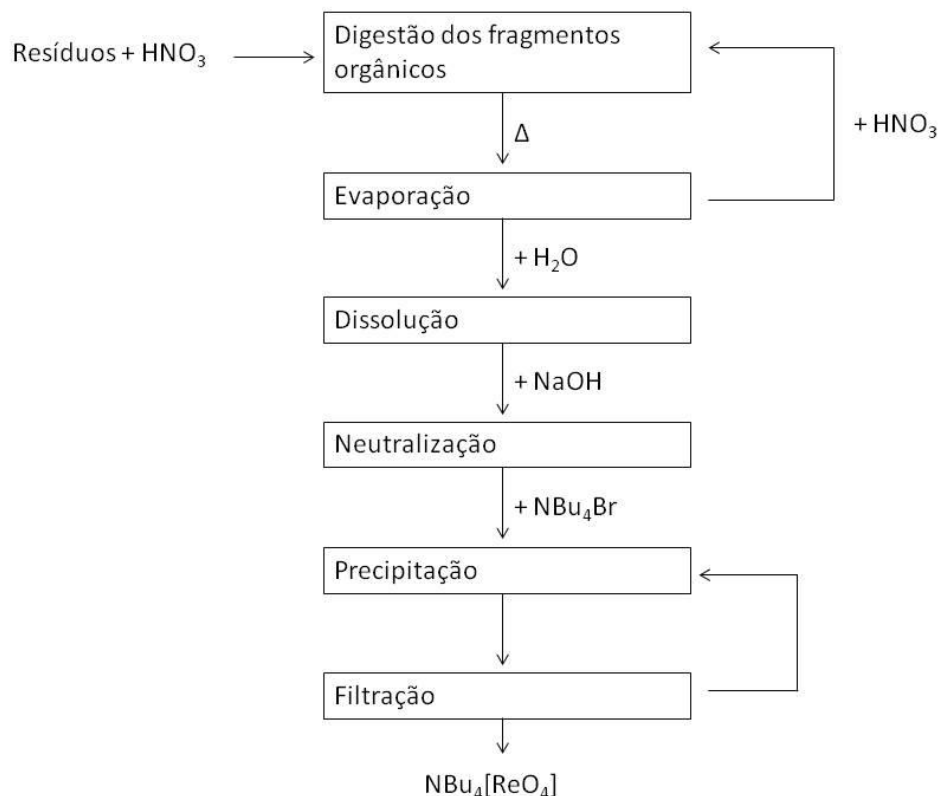
decomposição irreversível que conduz a formação de produtos não identificados.

#### 4.9. Recuperação de rênio

O tratamento de resíduos de rênio não é um procedimento tão realizado em laboratórios de pesquisa. Não existem relatos de recuperação de rênio a partir de compostos de coordenação derivados de ligantes orgânicos. As recuperações de rênio conhecidas tratam-se de métodos realizados em larga escala para reações com catalisadores heterogêneos e para a extração de metais em minérios.<sup>51,52,53</sup>

Como realizado com a síntese de perrenato a partir de rênio metálico, poderia ser sugerido o tratamento dos resíduos das reações com peróxido de hidrogênio. Porém em uma tentativa, o material não solubiliza completamente na solução aquosa formada e, portanto, uma ínfima proporção de rênio pode ser recuperado.

O tratamento com ácido nítrico é um tratamento mais interessante, pois tal ácido com aquecimento pode fazer a digestão dos fragmentos orgânicos da molécula e ao mesmo tempo, de acordo com a proposta de Jafarifar e colaboradores, produzir ácido perrênico.<sup>52</sup> A partir de ácido perrênico, o produto pode ser depositado na forma de um sal estável de perrenato. Optamos por separar na forma de perrenato de tetrabutílamônio ( $\text{NBu}_4[\text{ReO}_4]$ ) por este ser insolúvel em água e por ser o material de partida do  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ , utilizado na síntese dos complexos deste trabalho. A rota pode ser descrita da seguinte forma:



**Figura 28:** Sugestão de rota para tratamento dos resíduos de rênio obtidos das reações realizadas no projeto.

O resíduo em pó foi submetido à rota de recuperação proposta acima. A quantidade de 113,2 mg do resíduo em pó foi tratado com 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e colocado sob aquecimento em banho maria (100 °C) por 1 h e em seguida foi colocado numa placa de aquecimento para evaporação completa do solvente. Para a mesma amostra esse procedimento foi repetido três vezes. A fração resultante da evaporação foi dissolvida em água e a solução foi neutralizada com uma solução de NaOH 20%. A adição de uma solução contendo 150 mg de brometo de tetrabutilamônio (NBu<sub>4</sub>Br) causa a imediata precipitação de um sólido branco amorfo. O sólido foi filtrado, lavado com água, seco e analisado por espectroscopia de IV, que indicou ser NBu<sub>4</sub>[ReO<sub>4</sub>]. Foram recuperados 45,3 mg de perrenato a partir dessa técnica. Adicionalmente, uma solução contendo 50 mg de NBu<sub>4</sub>Br foi adicionada a solução filtrada, não indicando uma nova precipitação de perrenato nesse caso.

A tentativa de recuperação foi realizada com os resíduos sólidos embebidos solventes pouco voláteis como DMSO, fenilacetitrila e

diclorometano. Porém não houve precipitação após adição de  $\text{NBu}_4\text{Br}$ , possivelmente pela presença de algum dos solventes citados.

A metodologia descrita apresenta-se como uma alternativa barata e simples de recuperação do rênio, cujos compostos comerciais possuem valores relativamente elevados. Portanto, mostramos a viabilidade de conversão de possíveis produtos indesejáveis de rênio no material de partida  $\text{NBu}_4[\text{ReO}_4]$ .

## 5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram sintetizados complexos de oxorênio com três tipos de ligantes: bases de Schiff derivadas de aminoácidos, o fármaco cimetidina e derivados de pirimidinas e purinas.

Das seis bases de Schiff derivadas dos aminoácidos  $\beta$ -alanina (balaH),  $\beta$ -fenilalanina (bphalaH) e ácido  $\beta$ -aminobutírico (babaH) apenas quatro resultaram em complexos de oxorênio(V) estáveis e que puderam ser caracterizados. Os complexos  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$  e  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$  resultaram em produtos monocristalinos enquanto  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$  e  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$  foram obtidos na forma resinosa. Estes, mesmo sendo resinosos, provaram por RMN que foram obtidos com certo grau de pureza, o que deu credibilidade da proposta de estrutura ser similar aos dos complexos que foram obtidos na forma cristalina e analisados por difração de raio X em monocristal (DRX). Tal análise apontou que o átomo de rênio(V) encontra-se hexacoordenado por três átomos de cloro, dois átomos de oxigênio (grupo oxo e grupo fenolato) e um átomo de nitrogênio do grupo azometina. A análise também mostrou que os ligantes atuam como monoaniônicos e bidentados, coordenando pelos átomos de nitrogênio e de oxigênio do grupo fenolato. Os produtos também foram analisados por termogravimetria (TG), análise elementar (CHN), absorção no infravermelho (IV) e foram submetidos a estudo eletroquímico por voltametria cíclica (VC).

A reação entre o complexo de rênio e a cimetidina resultou num complexo solúvel apenas em DMSO, com lenta decomposição em solução, facilmente observada e comprovada por espectroscopia de RMN. Mesmo assim, pelo resultado de IV e RMN e comparando com outros complexos metálicos do referido ligante, pode-se propor que a estrutura do complexo baseie-se na ligação dos grupos tioéter e imidazólico além de uma interação com um grupo nitrila de um ligante que atua como ponte.

Em relação aos derivados de purinas e pirimidinas, nenhum complexo foi obtido e caracterizado com sucesso. Em reação com  $\text{NBu}_4[\text{ReOCl}_4]$ , o derivado purina-6-tiona (mpuH) não resultou num produto estável; os derivados purina-2,6-ditiona (dmpuH<sub>2</sub>) e pirimidina-2,6-ditiona (dtpymH<sub>2</sub>) foram obtidos como sólidos insolúveis, e foram caracterizados apenas por IV; o derivado

1,4,6-trimetilpirimidina-2-tiona (tmpymt) resultou num produto solúvel apenas em DMSO, onde foi realizado RMN, porém foi indicado que o produto se tratava de uma mistura de produtos não identificados; e, com o derivado 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona (dmpymtH) todas as reações realizadas com outros aditivos resultaram em produtos secundários do ligante como dissulfeto e cloridrato. Além disso, uma reação entre perrenato de amônio e dmpymtH em meio ácido resultou no sal: perrenato de dmpymtH. Os cristais desse produto foram analisados por IV e DRX.

Os resíduos de rênio das reações foram recuperados pelo tratamento com  $\text{HNO}_3$  concentrado e representa uma alternativa para reciclagem do material, que possui custo elevado.



## 6. REFERÊNCIAS

- (1) Greenstein, J. P.; Winitz, M. *Chemistry of the Amino Acids*; 1st ed.; Ed. John Wiley and Sons: New York, 1961.
- (2) Dhar, D. N.; Taploo, C. L. *J. Sci, Ind. Res.* **1982**, *41*, 501.
- (3) Przybylski, P.; Huczynski, A.; Pyta, K.; Brezezinski, B.; Bartl, F. *Curr. Org. Chem* **2009**, *13*, 501.
- (4) Gupta, K. C.; Sutar, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420-1450.
- (5) Arish, D.; Nair, M. S. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1619.
- (6) Brugnati, M.; Marchesi, E.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Bertolasi, V.; Ferretti, V. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 363.
- (7) Alberto, R.; Ortner, K.; Wheatley, N.; Shibili, R.; Schubiger, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135.
- (8) Alvarez, C. M.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 5717-5726.
- (9) Papagiannopoulou, D.; Makris, G.; Tsoukalas, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Pelecanou, M.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M. S. *Polyhedron* **2010**, *29*, 876-880.
- (10) Ram, M. S.; Jones, L. M.; Ward, H. J.; Wong, Y. H.; Johnson, C. S.; Subramanian, P.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2928-2938.
- (11) Nguyen, H. H.; Jegathesh, J. J.; Maia, P. I. D. S.; Deflon, V. M.; Gust, R.; Bergemann, S.; Abram, U. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9356-64.
- (12) Giglio, J.; Rey, A.; Cerecetto, H.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M.; León, E.; Monge, A.; López de Ceráin, A.; Azqueta, A.; González, M.; Fernández, M.; Paolino, A.; León, A. *Eur. J. of Med. Chem.* **2006**, *41*, 1144-52.
- (13) Gerber, T. I. A.; Mayer, P.; Tshentu, Z. R. *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 1589-1595.

- (14) Correia, J. D. G.; Domingos, Â.; Santos, I.; Spies, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2245-2250.
- (15) Refosco, F.; Tisato, F.; Mazzi, U.; Bandoli, G.; Nicolini, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 611-615.
- (16) Gatto, S.; Gerber, T. I. A.; Perils, J.; Bandoli, G.; du Preez, J. G. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 235-240.
- (17) Dilworth, J. R.; Parrott, S. *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 43.
- (18) Banerjee, S.; Pillai, M. R.; Ramamoorthy, N. *Sem. in Nucl. Med.* **2001**, 31, 260-77.
- (19) Donnelly, P. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2011**, 40, 999-1010.
- (20) Volkert, W. A.; Hoffman, T. J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2269.
- (21) Maresca, K. P.; Femia, F. J.; Bonavia, G. H.; Babich, J. W.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 98-105.
- (22) Beati, A. A. G. F. Estudo da Degradação de Ranitidina Via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Eletrogerado/Fenton em um Reator Eletroquímico com Eletrodos de Difusão Gasosa, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2007.
- (23) Soto, L.; Legros, J. P.; Sancho, A. *Polyhedron* **1988**, 7, 307.
- (24) Barańska, M.; Proniewicz, L. *J. of Mol. Struc.* **1999**, 511-512, 153-162.
- (25) Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger: Principles of Biochemistry*, W. H. Feeman, Ed.; 4th ed.; New York, 2005.
- (26) Sadananam, Y. S.; Shetty, M. M.; Diwan, P. V. *Eur. J. Med. Chem.* **1992**, 27, 87.
- (27) Battistuzzi, G.; Bonamartini, A.; Daniela, C.; Monica, D. *Polyhedron* **1999**, 18, 57-63.
- (28) Battistuzzi, G.; Cannio, M.; Saladini, M.; Battistuzzi, R. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 320, 178-183.
- (29) Taşcıoğlu, S.; Yalçın, B.; Nasrullayeva, T. M.; Andaç, Ö.; Büyükgüngör, O.; Aydın, A.; Medjidov, A. A. *Polyhedron* **2006**, 25, 1279-1286.
- (30) Gao, S.; Huo, L. H.; Zhao, H.; Ng, S. W. *Acta Cryst.* **2005**, 61, 192.

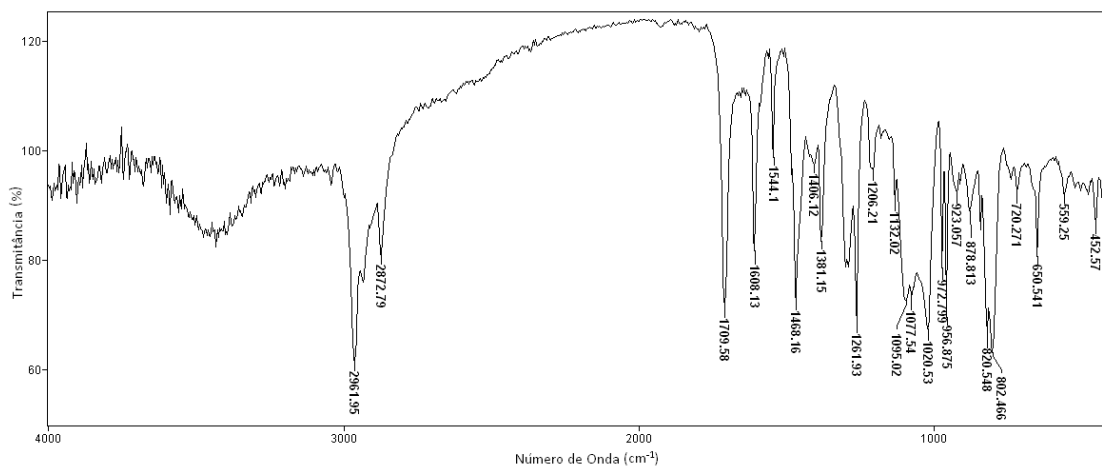
- (31) Nigam, S. C.; Saharia, G. S.; Sharma, H. R. *J. Indian. Chem. Soc.* **1983**, *60*, 583.
- (32) Crocker, L. S.; Gould, G. L.; Heinekey, D. M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 243-244.
- (33) Abbasov, M. G.; Suleymanov, G. Z.; Mejidov, A. A. *Arzerbaidzhanski Kimicheskii Zhurnal* **2007**, *2*, 18.
- (34) Lima, V. S. Síntese e caracterização de complexos de cádmio(II) e mercúrio(II) com bases de Schiff derivadas de aminoácidos. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2011.
- (35) Soares, S. M.; Lemos, S. S.; Burrow, R. A. In *Síntese e caracterização do complexo bis(tricarbonil)bis[N-(2-hidroxinaftil)-B-alanina]dirênio(I)*, in: *34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*; Florianópolis - SC, 2011.
- (36) Falcomer, V. a. S.; Lemos, S. S.; Batista, A. a.; Ellena, J.; Castellano, E. E. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1064-1070.
- (37) Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Herrmann, W. H.; Artus, G.; Abram, U.; Kaden, T. K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119.
- (38) Thompson, R. J. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 171.
- (39) Bandoli, G.; Dolmella, A.; Gerber, T. I. A.; Mpinda, D.; Perils, J.; du Preez, J. G. H. *J. of Coord. Chem.* **2002**, *55*, 823-833.
- (40) Johnson, N. P.; Lock, C. J. L.; Wilkinson, G. *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 145.
- (41) Bandoli, G.; Abrahams, A.; Gatto, S.; Gerber, T. I. A.; du Preez, J. G. H. *J. Coord. Chem.* **1997**, *42*, 303.
- (42) Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2009.
- (43) Rao, C. N. R.; Venkataraghavan, R. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 541.
- (44) Enamullah, M.; Sharmin, A.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Chamayou, A.-C.; Janiak, C. *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2146-2154.
- (45) Cai, N. N.; Wang, X. Q.; Xu, D.; Li, G. C.; Chen, J. W.; Ren, Q. *Mat. Res. Innov.* **2011**, *15*, 212.

- (46) Mashaly, M. M.; El-Shafiy, H. F.; El-Maraghy, S. B.; Habib, H. a *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2005**, *61*, 1853-69.
- (47) Han, J.; Xing, Y.; Wang, C.; Hou, P.; Bai, F.; Zeng, X.; Zhang, X.; Ge, M. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 745-756.
- (48) Cerdá, M. F.; Méndez, E.; Malacrida, L.; Zinola, C. F.; Melián, C.; Martins, M. E.; Castro Luna, A. M.; Kremer, C. *J of Colloid and Interface Sci.* **2002**, *249*, 366-71.
- (49) Das, B.; Sarkar, S.; Zangrando, E.; Chattopadhyay, P. *J. of Coord. Chem.* **2010**, *63*, 819-827.
- (50) Seeber, R.; Mazzocchin, G. A. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1975-1982.
- (51) Abisheva, Z. S.; Zagorodnyaya, A. N.; Bekturganov, N. S. *Hydrometallurgy* **2011**, *109*, 1-8.
- (52) Jafarifar, D.; Daryanavard, M. R.; Sheibani, S. *Hydrometallurgy* **2005**, *78*, 166-171.
- (53) Abisheva, Z. S.; Zagorodnyaya, A. N. *Hydrometallurgy* **2002**, *63*, 55-63.

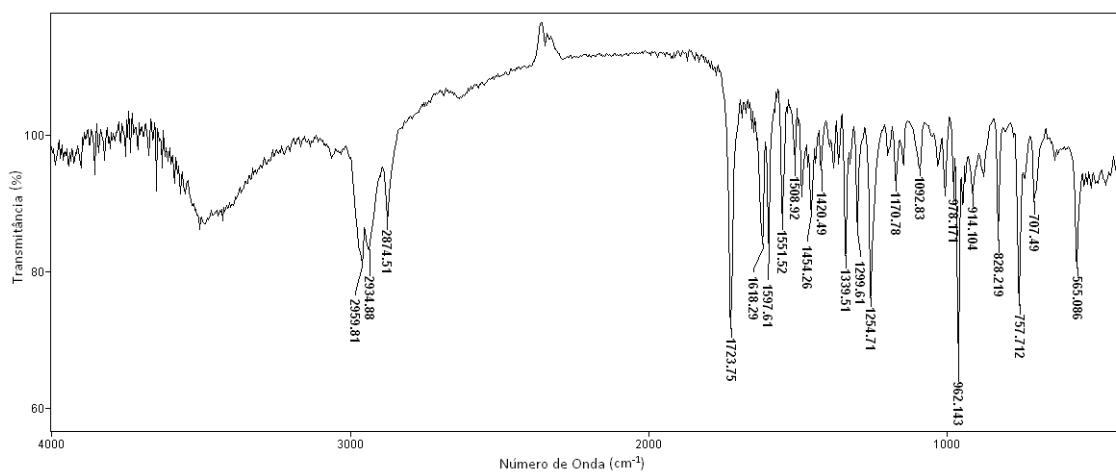
## ***Anexos***

## Anexo 1: Espectros de absorção na região de infravermelho (IV)

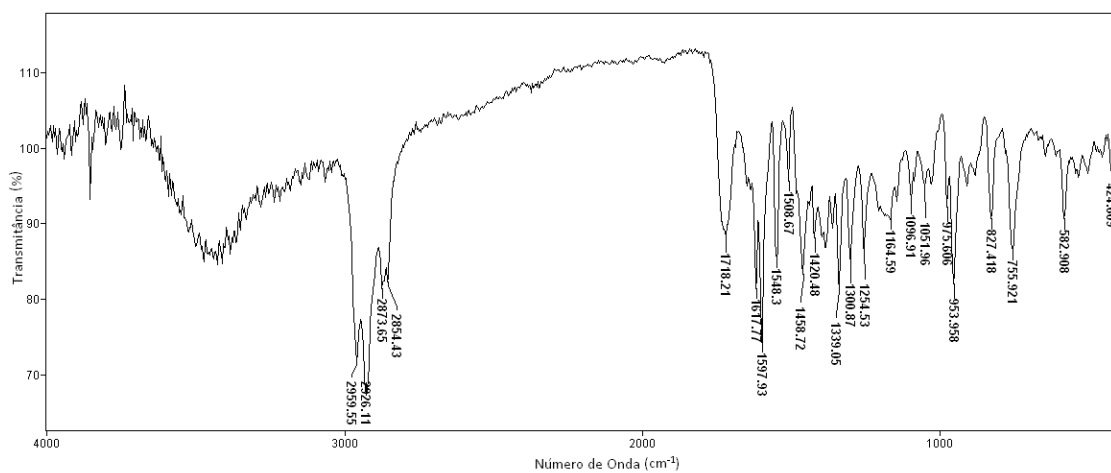
### Anexo 1A: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$



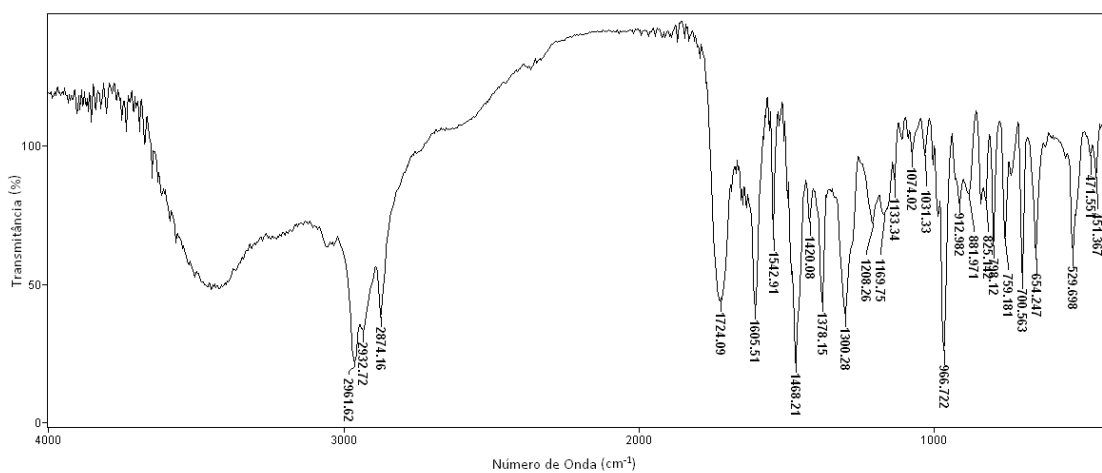
### Anexo 1B: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$



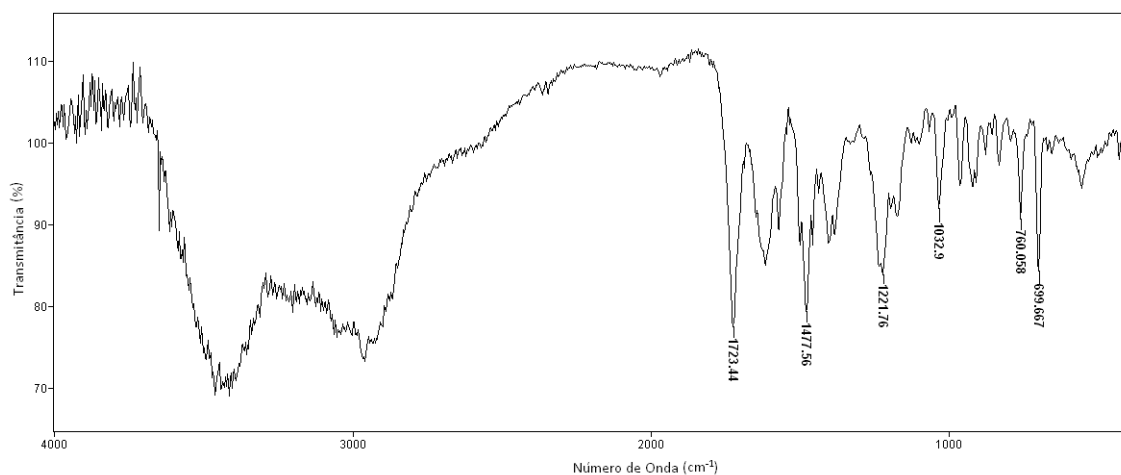
### Anexo 1C: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$



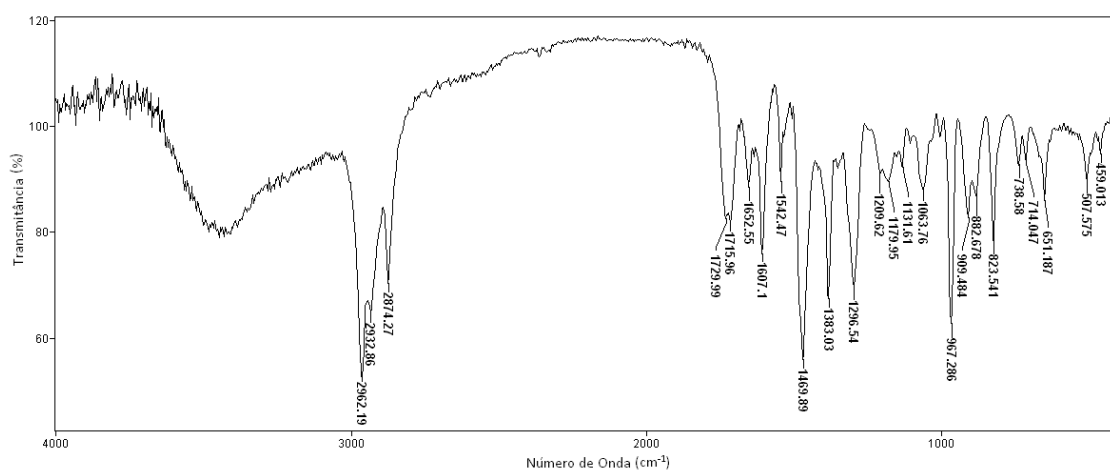
### Anexo 1D: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$



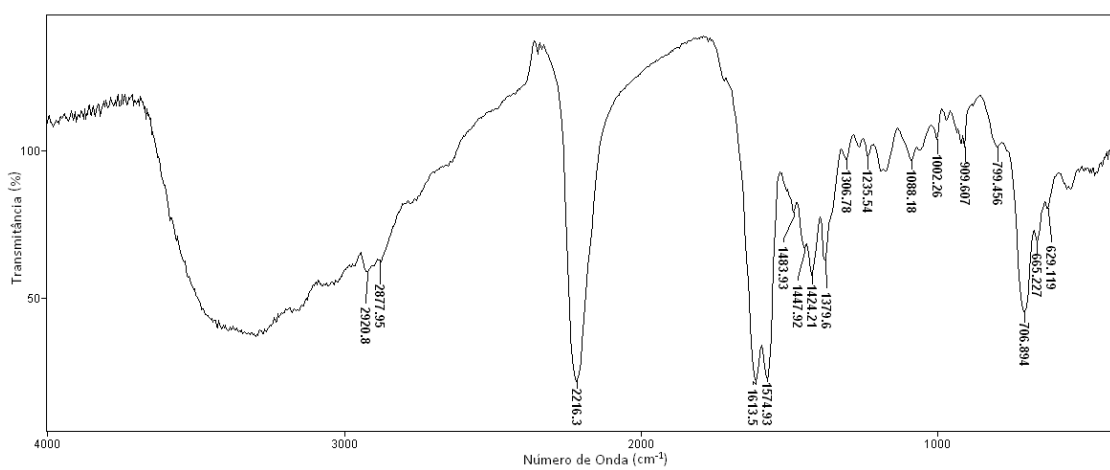
### Anexo 1E: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalahpipH})\text{Cl}_3]$



### Anexo 1F: Espectro de IV do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bababrsalH})\text{Cl}_3]$



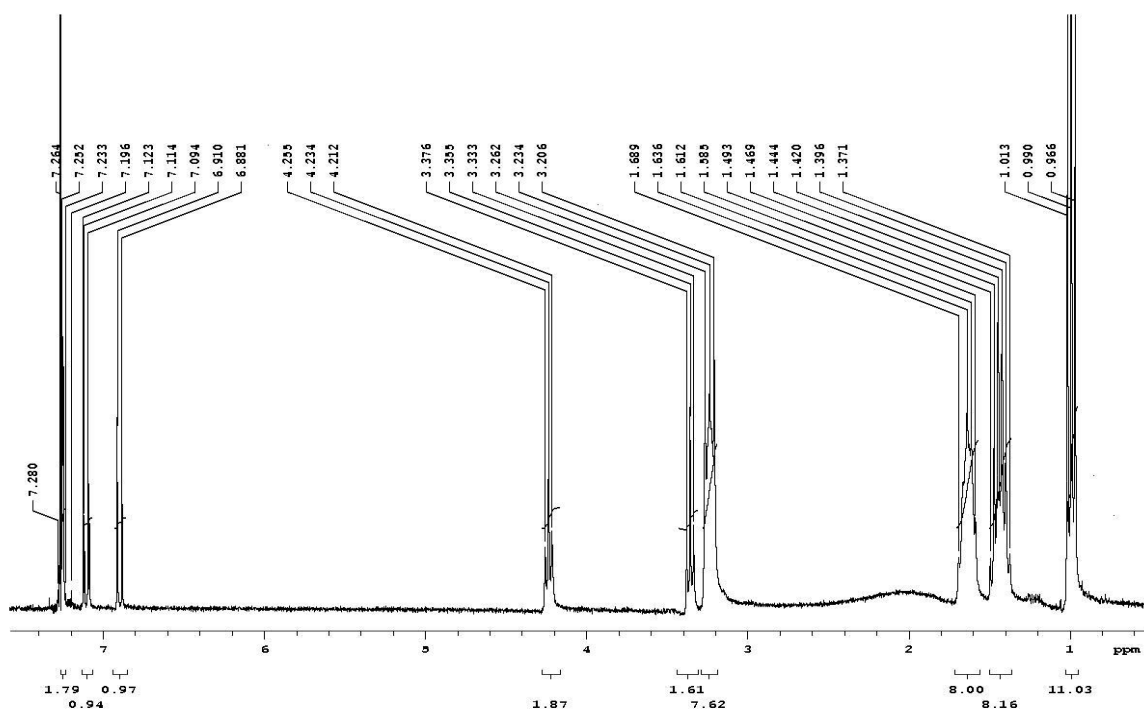
### Anexo 1G: Espectro de IV do produto da reação com cimetidina



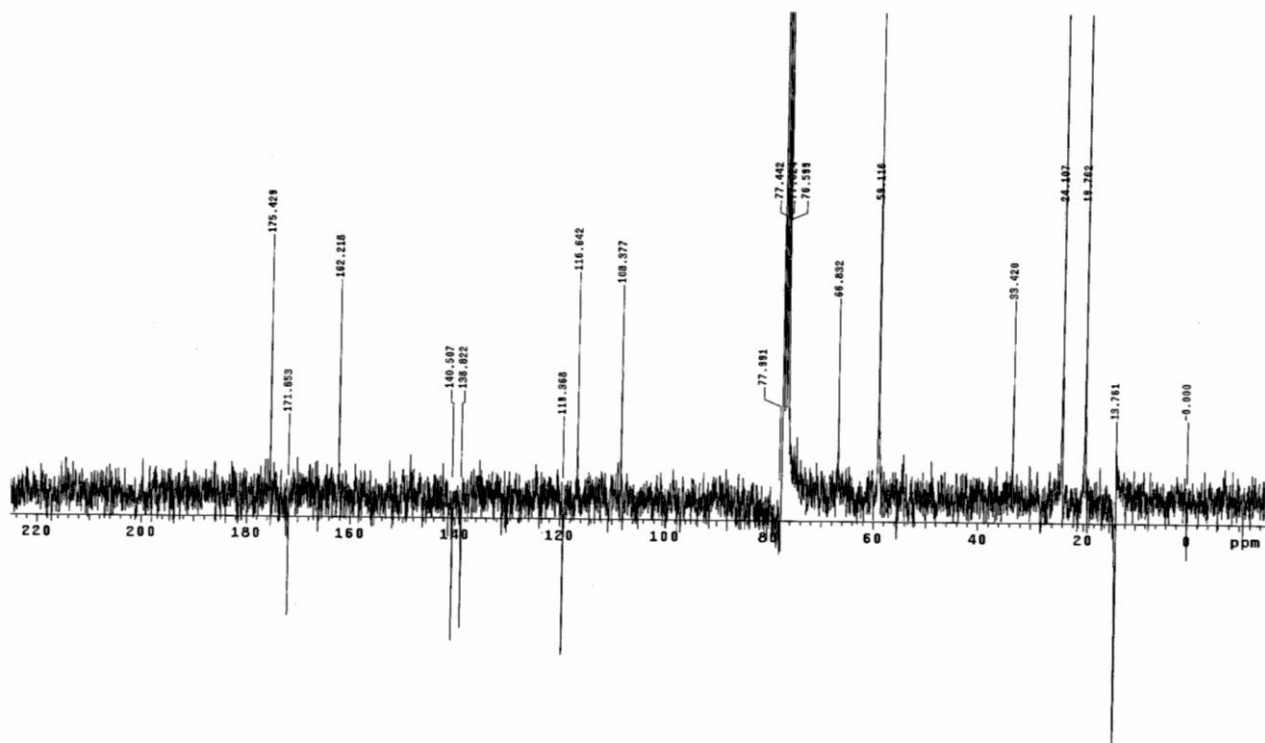


## Anexo 2: Espectros de Ressonância magnética nuclear

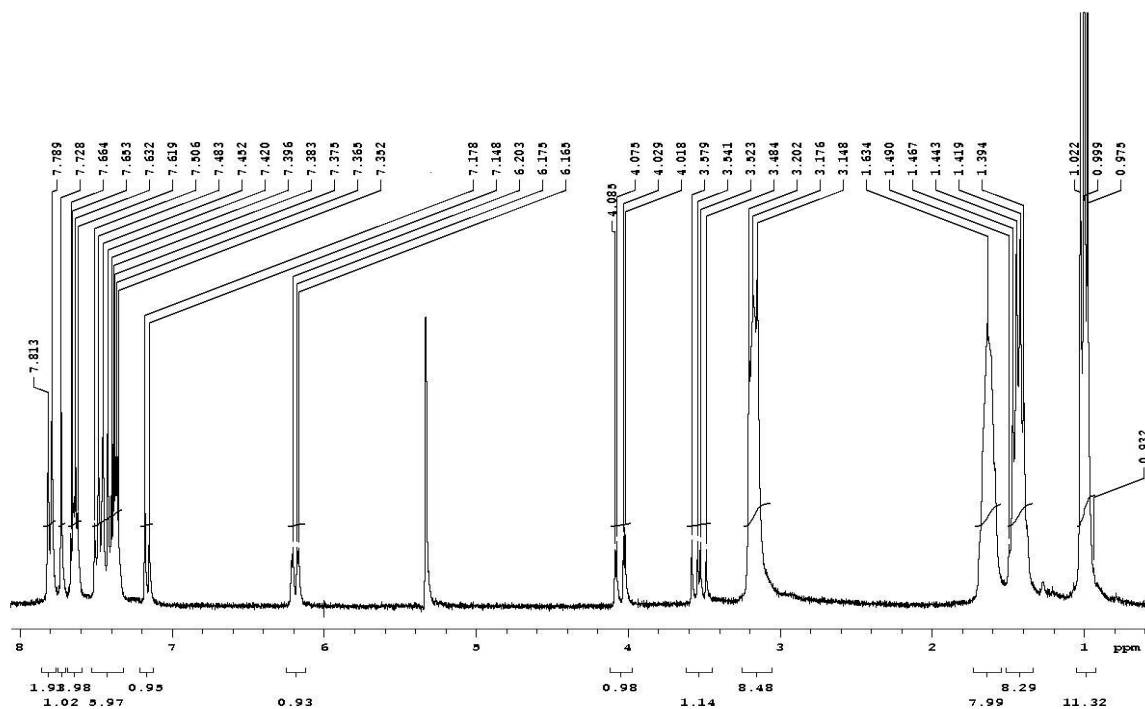
### Anexo 2A: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$



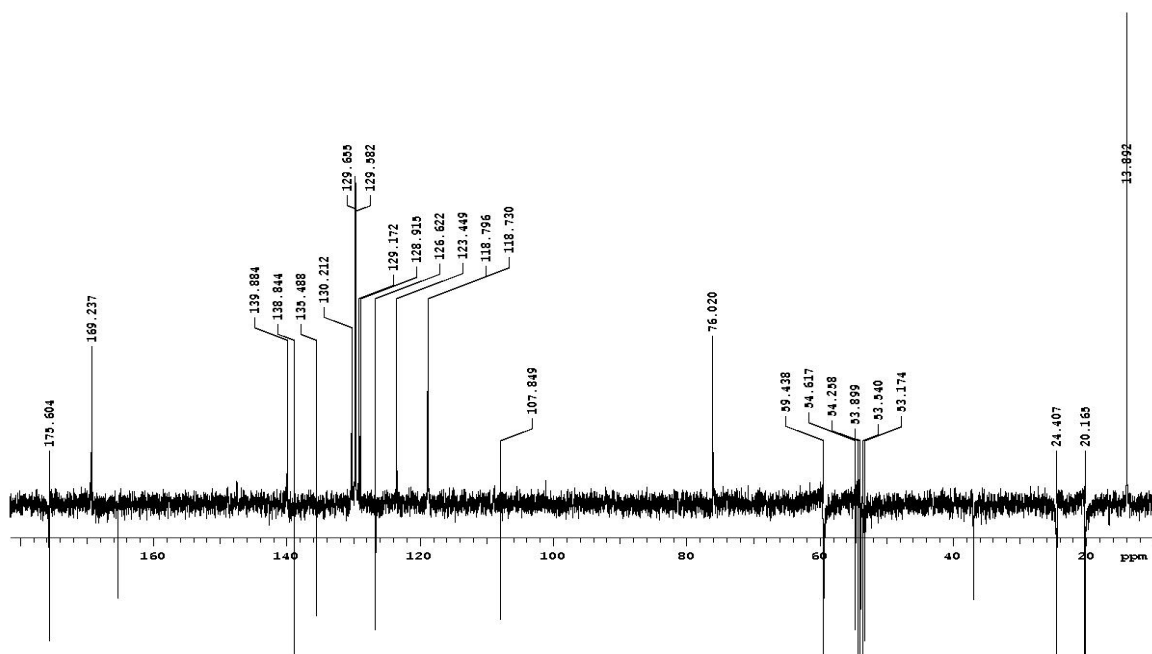
### Anexo 2B: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$



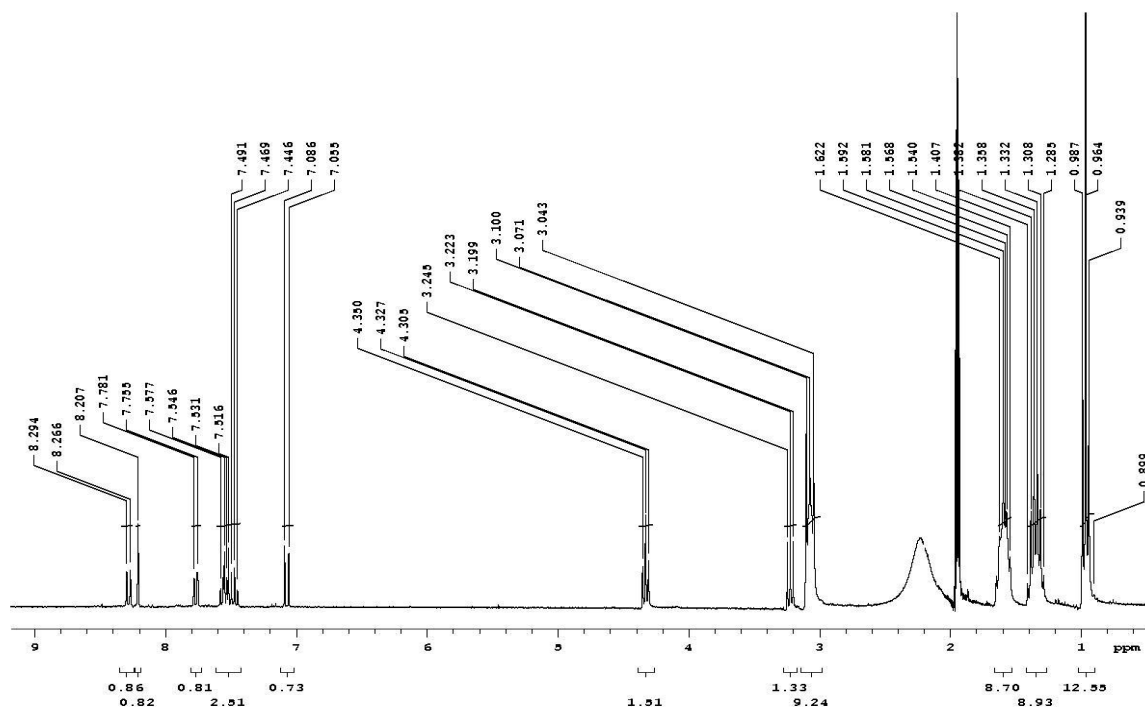
**Anexo 2C: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$**



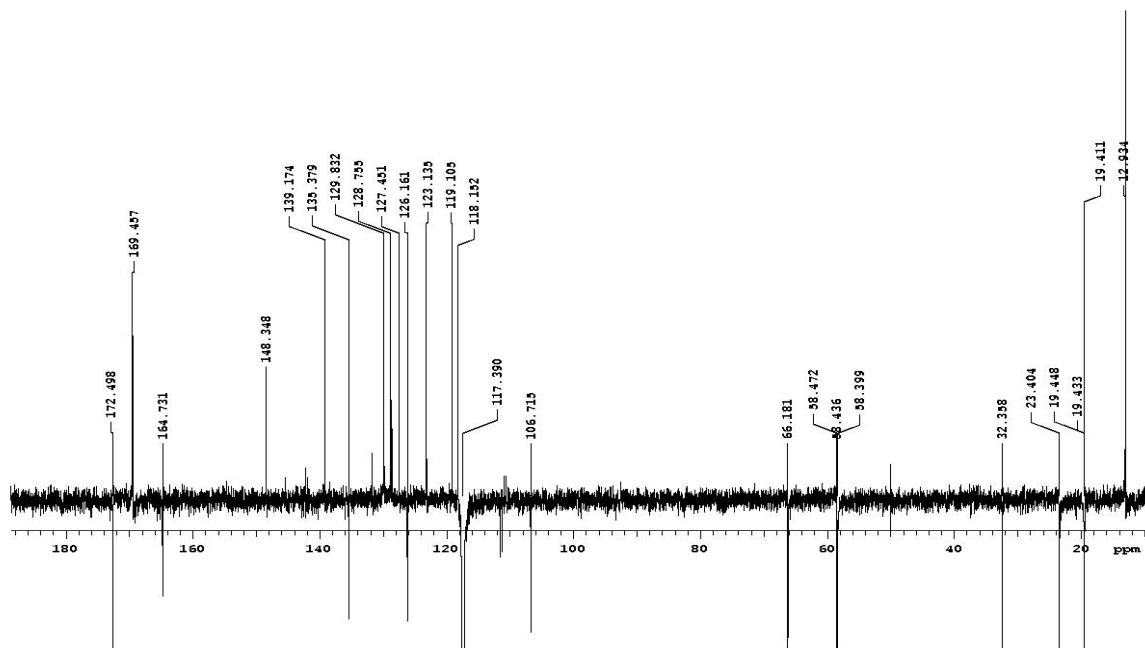
**Anexo 2D: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphala2hnH})\text{Cl}_3]$**



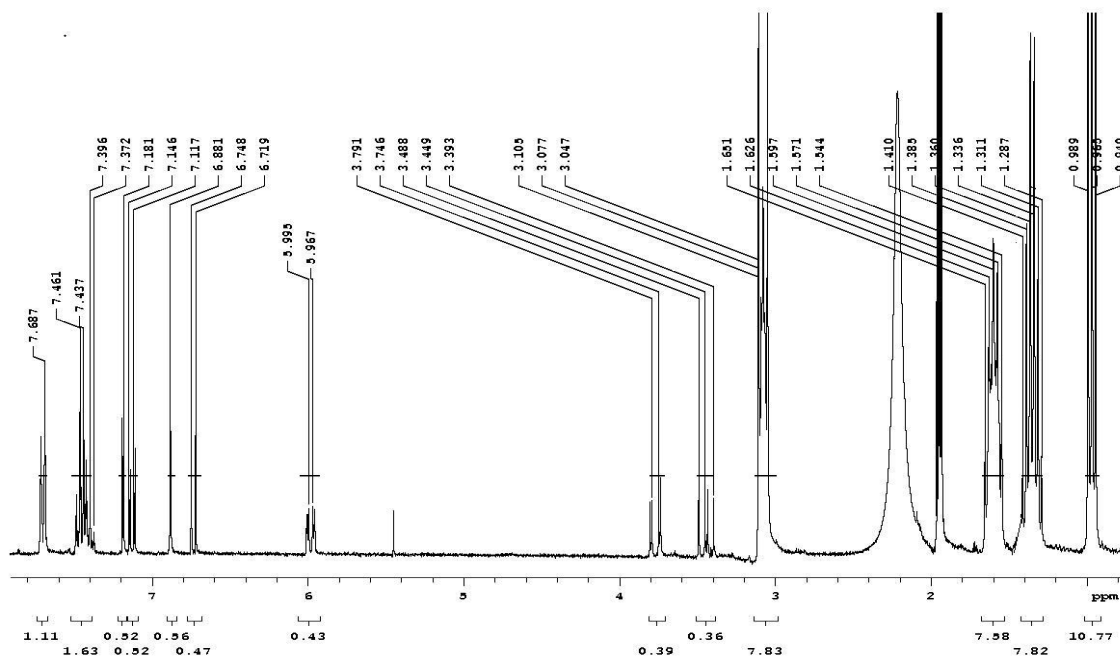
## Anexo 2E: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$



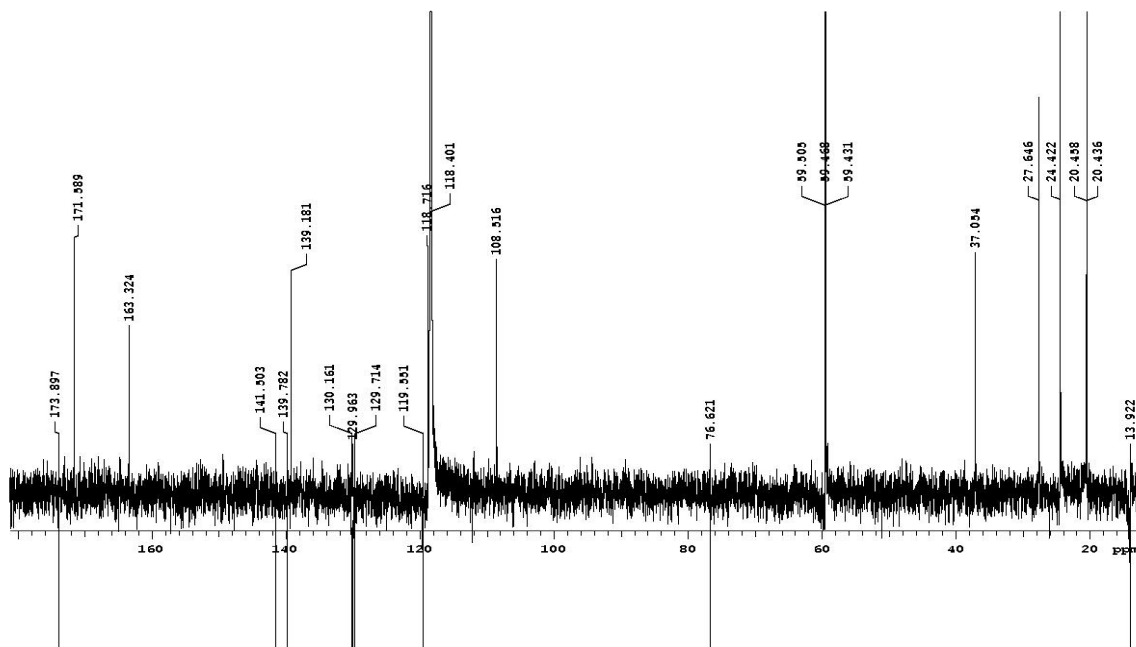
## Anexo 2F: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ (APT) do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bala2hnH})\text{Cl}_3]$



**Anexo 2G: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$**



**Anexo 2H: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (APT) do complexo  $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{bphalabrsalH})\text{Cl}_3]$**



### Anexo 3: Dados cristalográficos do complexo $\text{NBu}_4[\text{ReO}(\text{balabrsalH})\text{Cl}_3]$

#### Anexo 3A: Dados gerais do cristal

---

Fórmula Química	$\text{C}_{52}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_8\text{Re}_2$
Peso Molecular	1644.20
Temperatura	296(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Tamanho do cristal	0.158 x 0.564 x 0.731 mm
Hábito do Cristal	green-brown plate
Sistema Cristalino	triclinic
Grupo Espacial	P -1
Dimensões da Cella Unitária	$a = 11.8540(2)$ Å $\alpha = 76.2530(10)^\circ$ $b = 13.7926(3)$ Å $\beta = 77.1000(10)^\circ$ $c = 22.0114(5)$ Å $\gamma = 75.5330(10)^\circ$
Volume	$3333.10(12)$ Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidade (calculado)	$1.638$ Mg/cm <sup>3</sup>
Coeficiente de absorção	$5.116$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1632

---

### Anexo 3B: Coleta de Dados e refinamento da estrutura

---

Theta range for data collection	1.55 to 30.53°	
Index ranges	-16<=h<=16, -19<=k<=19, -31<=l<=31	
Reflections collected	70313	
Independent reflections	19916 [R(int) = 0.0331]	
Coverage of independent reflections	97.7%	
Absorption correction	numerical	
Max. and min. transmission	0.7730 and 0.4542	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)	
Function minimized	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Data / restraints / parameters	19916 / 54 / 652	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.003	
Final R indices	13107 data; I>2 $\sigma$ (I)	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1095
	all data	R1 = 0.0870, wR2 = 0.1283
Weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0525P)^2+6.9400P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
Extinction coefficient	0.0023(1)	
Largest diff. peak and hole	1.536 and -1.004 eÅ <sup>-3</sup>	
R.M.S. deviation from mean	0.111 eÅ <sup>-3</sup>	

---

**Anexo 3C: Comprimentos de ligação (Å)**

Re1-O11	1.678(4)	Re1-O12	1.977(3)
Re1-N11	2.109(4)	Re1-Cl12	2.3623(15)
Re1-Cl13	2.3805(17)	Re1-Cl11	2.3807(16)
Br1-C14	1.900(6)	O12-C11	1.325(6)
O13-C20	1.237(7)	O13-H13	0.82
O14-C20	1.229(8)	O14-H14	0.82
N11-C17	1.285(7)	N11-C18	1.486(6)
C11-C12	1.398(7)	C11-C16	1.402(7)
C12-C13	1.367(8)	C12-H12	0.93
C13-C14	1.371(8)	C13-H13	0.93
C14-C15	1.379(8)	C15-C16	1.398(7)
C15-H15	0.93	C16-C17	1.443(7)
C17-H17	0.93	C18-C19	1.517(9)
C18-H18A	0.97	C18-H18B	0.97
N21-C28	1.476(7)	C21-C22	1.388(8)
C21-C26	1.397(8)	C22-C23	1.366(10)
C25-C26	1.417(9)	C23-C24	1.370(11)
C26-C27	1.435(8)	C24-C25	1.342(10)
C28-C29	1.494(8)	C29-C30	1.499(8)
C19-C20	1.491(7)	C19-H19A	0.97
C19-H19B	0.97	Re2-O21	1.673(5)
Re2-O22	1.982(4)	Re2-N21	2.125(5)
Re2-Cl22	2.3639(17)	Re2-Cl21	2.3920(17)
Re2-Cl23	2.3961(17)	Br2-C24	1.913(7)
O22-C21	1.319(7)	O23-C30	1.237(8)
O23-H23	0.82	O24-C30	1.219(8)
O24-H24	0.82	N21-C27	1.281(8)

**Anexo 3D: Ângulos e comprimentos de ligação relacionados à ligação de hidrogênio supramolecular(°)/(Å)**

	Doador-H	Receptor-H	Doador-Receptor	Ângulo
O13-H13...O23#1	0.82	1.86	2.655(6)	162.0
O14-H14...O24#1	0.82	1.87	2.645(7)	156.7
O23-H23...O13#2	0.82	1.87	2.655(6)	160.0
O24-H24...O14#2	0.82	1.85	2.645(7)	163.9

### Anexo 3E: Ângulos de Ligação (°)

O11-Re1-O12	172.76(17)	O11-Re1-N11	90.46(18)	O12-Re1-N11	82.54(15)
O12-Re1-Cl12	88.38(11)	N11-Re1-Cl12	170.85(12)	O11-Re1-Cl13	94.75(18)
N11-Re1-Cl13	90.05(13)	Cl12-Re1-Cl13	90.61(8)	O11-Re1-Cl11	93.80(18)
N11-Re1-Cl11	88.28(13)	Cl12-Re1-Cl11	89.70(7)	Cl13-Re1-Cl11	171.30(7)
C20-O13-H13	109.5	C20-O14-H14	109.5	C17-N11-C18	114.6(4)
C18-N11-Re1	118.1(3)	O12-C11-C12	119.7(4)	O12-C11-C16	120.8(4)
C13-C12-C11	120.1(5)	C13-C12-H12	120.0	C11-C12-H12	120.0
C12-C13-H13	119.8	C14-C13-H13	119.8	C13-C14-C15	121.1(5)
C15-C14-Br1	119.6(4)	C14-C15-C16	119.4(5)	C14-C15-H15	120.3
C15-C16-C11	119.4(5)	C15-C16-C17	118.3(5)	C11-C16-C17	122.0(5)
N11-C17-H17	117.1	C16-C17-H17	117.1	N11-C18-C19	112.0(5)
C19-C18-H18A	109.2	N11-C18-H18B	109.2	C19-C18-H18B	109.2
C20-C19-C18	111.1(5)	C20-C19-H19A	109.4	C18-C19-H19A	109.4
C18-C19-H19B	109.4	H19A-C19-H19B	108.0	O14-C20-O13	121.8(5)
O13-C20-C19	119.7(6)	O21-Re2-O22	170.9(2)	O21-Re2-N21	88.7(2)
O21-Re2-Cl22	99.04(18)	O22-Re2-Cl22	89.53(12)	N21-Re2-Cl22	171.64(14)
O22-Re2-Cl21	85.61(12)	N21-Re2-Cl21	92.49(13)	Cl22-Re2-Cl21	89.76(7)
O22-Re2-Cl23	84.15(13)	N21-Re2-Cl23	86.66(13)	Cl22-Re2-Cl23	89.69(7)
C21-O22-Re2	133.1(3)	C30-O23-H23	109.5	C30-O24-H24	109.5
C27-N21-Re2	125.5(4)	C28-N21-Re2	119.1(4)	O22-C21-C22	119.7(6)
C22-C21-C26	120.0(6)	C23-C22-C21	119.8(7)	C23-C22-H22	120.1
C22-C23-C24	120.5(7)	C22-C23-H23	119.7	C24-C23-H23	119.7
C25-C24-Br2	119.3(6)	C23-C24-Br2	119.6(6)	C24-C25-C26	120.2(7)
C26-C25-H25	119.9	C21-C26-C25	118.1(6)	C21-C26-C27	122.2(6)
N21-C27-C26	127.0(5)	N21-C27-H27	116.5	C26-C27-H27	116.5
N21-C28-H28A	109.2	C29-C28-H28A	109.2	N21-C28-H28B	109.2
H18A-C18-H18B	107.9	C28-C29-C30	113.7(5)	C28-C29-H29A	108.8
C28-C29-H29B	108.8	C30-C29-H29B	108.8	H29A-C29-H29B	107.7
O24-C30-C29	118.5(6)	O23-C30-C29	118.5(6)	C29-C28-H28B	109.2
O11-Re1-Cl12	98.59(14)	O14-C20-C19	118.5(6)	C30-C29-H29A	108.8
O12-Re1-Cl13	87.12(12)	O22-Re2-N21	82.62(17)	O24-C30-O23	122.8(6)
O12-Re1-Cl11	84.19(12)	O21-Re2-Cl21	97.32(18)	H18A-C18-H18B	107.9
C11-O12-Re1	132.9(3)	O21-Re2-Cl23	92.87(19)	C20-C19-H19B	109.4
C17-N11-Re1	127.3(3)	Cl21-Re2-Cl23	169.75(7)	N21-C28-C29	112.1(5)
C12-C11-C16	119.5(5)	C27-N21-C28	115.2(5)	C24-C25-H25	119.9
C12-C13-C14	120.5(5)	O22-C21-C26	120.3(5)	C25-C26-C27	119.4(6)
C13-C14-Br1	119.3(4)	C21-C22-H22	120.1	N11-C17-C16	125.7(5)
C16-C15-H15	120.3	C25-C24-C23	121.2(7)	N11-C18-H18A	109.2