

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese e Caracterização Estrutural de Complexos de  
Oxorrênio(V) com Ligantes  
*O,O*- e *N,O*-doadores**

**André Gustavo de Araujo Fernandes**

Orientador  
Victor Marcelo Deflon

Brasília – DF  
2007

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 ESTRUTURAL DE COMPLEXOS DE  
OXORRÊNIO(V) COM LIGANTES O,O- E N,O-DOADORES

ANDRÉ GUSTAVO DE ARAUJO FERNANDES  
ORIENTADOR: VICTOR MARCELO DEFLON  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

ABRIL DE 2007

Em especial

Ao meu pai Juraci Fernandes e à minha mãe Maria das Neves de Araujo, pelo apoio incondicional recebido durante mais esta etapa da minha vida.

Às minhas amadas irmãs Cristina, Andréa e Anna Flávia, por sempre acreditarem que seria capaz de superar mais este desafio.

Aos melhores cunhados do mundo Adriano e Roger que durante todo tempo me apoiaram e torceram por mim.

À minha única vizinha Ana Maria de Araujo, por ter me dado a alegria de conviver com ela aos seus 91 aninhos até este momento importante da minha vida.

À uma das pessoas mais importantes que tive durante este tempo todo, minha amada Luana, que tanto me incentivou, desde o início, a lutar por mais esta conquista.

Ao Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon os meus mais sinceros agradecimentos pela paciência, pela dedicação e entusiasmo em ensinar, pela amizade, por nos mostrar o quanto é importante e essencial a luta por nossos ideais e finalmente pela total atenção durante a minha orientação.

Ao meu grande amigo Pedro Ivo da Silva Maia, pessoa e estudante exemplar que tanto contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho com seu apoio e boas idéias.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar ao meu lado sempre.

Ao Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos, pela sua dedicação no ensino e na pesquisa em Química, principalmente em Ressonância Magnética Nuclear e à

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Stela Maris de Moraes Romanowski, pelas contribuições como membros da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Cristina Gatto, pela amizade e celeridade nas medidas de coleta de dados para difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Ulrich Abram e à Dr<sup>a</sup>. Adelheid Hagenbach, pelas primeiras análises elementares, assim como pela concessão de quase a totalidade do rênio metálico utilizado na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pelas análises elementares (C, H e N).

Ao Prof. Dr. Eduardo E. Castellano e ao Prof. Dr. Javier A. Ellena, pelas medidas de coleta de dados para difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Karl Eberhard Bessler, por estar sempre disposto a nos ensinar qual a melhor maneira de trabalhar em um laboratório e a esclarecer as minhas dúvidas sempre que possível.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Inês Sabioni Resck, dona da maior paciência e vontade de ensinar que uma professora pode ter, e como não dizer, pelos mais que importantes ensinamentos sobre espectroscopia.

Aos colegas de dominó e funcionários que contribuíram no decorrer desse trabalho: Inocência, Júnior, Jean, Reginaldo, Teles, Sr. Wilson e João Sales.

Aos amigos de laboratório, com quem tanto pude trocar experiências e conhecimento: Viviane (“lorinha”), Adriana (“driquinha”) e Elizeu (“teimosão”), pela amizade e apoio em situações adversas.

Às alunas de IC, “as garotinhas” Valéria e, principalmente, Ellen, pela contribuição durante as sínteses e pela persistência durante dois PIBICs.

Aos meus amigos e amigas que tanto sentirei falta: Joarks, Fábio, Guilherme, Viviane, Juliana Mee e Juliana Alves, Breno, Wilson, Murilo, Noemi, Renata, Kamila, Alessandra, Cinara e Telma, pelo estímulo.

Aos professores Dr. José Roberto dos Santos Politi e Dr. Roberto Ribeiro da Silva, pelos exemplos de pessoas e profissionais dedicados que são.

A FINEP e ao CNPq, pela concessão da bolsa.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as formas de coordenação de agentes complexantes *O,O*- e *N,O*-doadores, ao centro metálico de Re(V). Os complexos triclorobis(trifenilfosfina)oxorrênio(V),  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , e tribromobis(trifenilfosfina)oxorrênio(V),  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , foram utilizados como materiais de partida para a obtenção de oito complexos de rênio. O precursor tetraclorooxoreinato(V) de tetrabutilamônio,  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$ , foi utilizado na síntese de um complexo de rênio adicional.

Todos os complexos de rênio(V) aqui apresentados foram obtidos com elevado rendimento, hexacoordenados do tipo  $[\text{ReOX}_2\text{L}(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$  e  $\text{L}^-$  = ligante bidentado monoaniônico). Os complexos com kojato e picolinato apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares.

Todos os complexos descritos neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ponto de fusão, análise elementar (CHN), espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e, em alguns casos, também de  $^{13}\text{C}$ ) e tiveram suas estruturas cristalinas e moleculares determinadas por difração de raios X em monocristal.

## ABSTRACT

In this work the coordination modes of *O,O*- and *N,O*-donor complexing agents have been studied. Trichlorobis(triphenylphosphine)oxorhenium(V),  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , and tribromobis(triphenylphosphine)oxorhenium(V),  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , were used as starting materials to obtain eight rhenium(V) complexes. The precursor tetrabutylammonium tetrachlorooxorhenate(V),  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$ , was used to prepare an additional rhenium(V) complex.

All the rhenium complexes presented here were obtained in good yield, being all of the hexacoordinated type  $[\text{ReOX}_2\text{L}(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$  and  $\text{L}^- =$  monocharged bidentated ligand).

The complexes were characterized by infrared absorption spectroscopy, melting point, elemental analyses (CHN), nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  and, in some cases, also  $^{13}\text{C}$ ) and had their crystalline and molecular structures determined by X-ray diffraction on single crystals.



# Índice

<b>1- Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 – Rênio.....	1
1.1.1 - Complexos de Rênio em Estado de Oxidação (V).....	1
1.1.2- Compostos de Rênio e a Medicina Nuclear.....	2
1.2 - Agentes Complexantes.....	4
1.2.1 - Agentes complexantes heterocíclicos contendo oxigênio.....	4
1.2.2 - Agentes complexantes heterocíclicos contendo nitrogênio.....	5
<b>2 – Objetivos.....</b>	<b>7</b>
<b>3 – Parte Experimental.....</b>	<b>8</b>
3.1 – Solventes.....	8
3.2 - Materiais de Partida.....	8
3.2.1 - Agentes Complexantes.....	8
3.2.2 - Complexos precursores de rênio(V).....	8
3.3 - Instrumentação e Técnicas Experimentais.....	10
3.3.1 - Dados de Microanálise (C, H e N).....	10
3.3.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV). .....	10
3.3.3 - Difração de raios X em monocristais.....	11
3.3.4 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	12
3.3.5 - Ponto de Fusão.....	12
3.4 – Sínteses.....	13
3.4.1 - Síntese do Complexo [ReOCl <sub>2</sub> (mal)(PPh <sub>3</sub> )] (1).....	13
3.4.2 - Síntese do Complexo [ReOBr <sub>3</sub> (mal)(PPh <sub>3</sub> )] (2).....	14
3.4.3 - Síntese do Complexo [ReOCl(mal) <sub>2</sub> ] (3).....	15
3.4.4 - Síntese do Complexo [ReOCl <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] (4).....	16
3.4.5 - Síntese do Complexo [ReOBr(ak)(PPh <sub>3</sub> )] (5).....	17
3.4.6 - Síntese do Complexo [ReOCl <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] (6).....	18
3.4.7 - Síntese do complexo [ReOBr <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] (7).....	19
3.4.8 - Síntese do Complexo [ReOCl <sub>2</sub> (6-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] (8).....	20
3.4.9 - Síntese do Complexo [ReOBr <sub>2</sub> (6-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] (9).....	21
<b>4 - Resultados e Discussão.....</b>	<b>22</b>
4.1 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl <sub>2</sub> (mal)(PPh <sub>3</sub> )] (1), [ReOBr <sub>2</sub> (mal)(PPh <sub>3</sub> )] (2) e [ReOCl(mal) <sub>2</sub> ] (3).....	22
4.1.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	23
4.1.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	29
4.1.3 - Dados de Microanálise (C e H).....	35
4.1.4 - Difração de Raios X em Monocristal.....	36
Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular.....	36
Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular.....	37
4.2 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] (4) e [ReOBr <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] (5).....	44
4.2.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	44
4.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)....	48
4.2.3 - Dados de Microanálise (C e H).....	51

4.2.4 - Difração de Raios X em Monocristal.....	52
Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....	52
Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....	53
4.3 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>6</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>7</b> ).....	60
4.3.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	60
4.3.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	65
4.3.3 - Dados de Microanálise (C,H e N).....	70
4.3.4 - Difração de Raios X em Monocristal.....	71
Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....	71
Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....	72
4.4 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl <sub>2</sub> (6- picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>8</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (6-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>9</b> ).....	78
4.4.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	78
4.4.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	82
4.4.3 - Dados de Microanálise (C,H e N).....	84
4.4.4 - Difração de Raios X em Monocristal.....	85
Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular.....	85
Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....	86
<b>5 - Considerações Finais.....</b>	<b>93</b>
<b>6 - Referências Bibliográficas.....</b>	<b>94</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>96</b>
1 - Trabalhos Publicados em Periódicos.....	96
2 - Trabalhos Apresentados em Congressos.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

Hmal	2-metil-3-hidroxi-4-pirona (maltol)
mal <sup>-</sup>	ión maltolato
Hak	5-hidroxi-2-hidroximetil-4-pirona (ácido kójico)
3-HpicOH	3-hidroxipicolínico
6-HpicOH	6-hidroxipicolínico
IV	infravermelho
RMN	ressonância magnética nuclear
S	simpleto
D	dupleto
M	multipleto
Dd	dupleto de dupleto

## Lista de Tabelas

TABELA 1.	As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> .	<b>24</b>
TABELA 2.	Resultados da microanálise para os complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> .	<b>35</b>
TABELA 3.	Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos <b>1</b> e <b>2</b> .	<b>38</b>
TABELA 4.	Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos <b>1</b> e <b>2</b> .	<b>39</b>
TABELA 5.	Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos <b>3</b> e [ReOBr(mal) <sub>2</sub> ].	<b>40</b>
TABELA 6.	Principais distâncias (pm) e ângulos (°) do complexo <b>3</b> e do complexo [ReOBr(mal) <sub>2</sub> ].	<b>41</b>
TABELA 7.	As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos <b>4</b> e <b>5</b> .	<b>44</b>
TABELA 8.	Resultado da microanálise para os complexos <b>4</b> e <b>5</b> .	<b>51</b>
TABELA 9.	Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos [ReOCl <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>4</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>5</b> ).	<b>58</b>
TABELA 10.	As principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos [ReOCl <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>4</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (ak)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>5</b> ).	<b>59</b>
TABELA 11.	As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos <b>6</b> e <b>7</b> .	<b>62</b>
TABELA 12.	Resultados da microanálise para os complexos <b>6</b> e <b>7</b> .	<b>70</b>
TABELA 13.	Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos [ReOCl <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>6</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>7</b> ).	<b>76</b>
TABELA 14.	Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos [ReOCl <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>6</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>7</b> ).	<b>77</b>
TABELA 15.	As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos <b>8</b> e <b>9</b> .	<b>79</b>
TABELA 16.	Resultados da microanálise para os complexos <b>8</b> e <b>9</b> .	<b>84</b>
TABELA 17.	Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos [ReOCl <sub>2</sub> (6-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>8</b> ) e [ReOBr <sub>2</sub> (6-picOH)(PPh <sub>3</sub> )] ( <b>9</b> ).	<b>91</b>

TABELA 18. Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos **92**  
[ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**8**) e [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**9**).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática de pironas e piridinonas derivadas do maltol e do ácido kójico.	04
Figura 2.	Alguns modos de coordenação comumente observados para os agentes complexantes 3-HpicOH (1) e 6-HpicOH (2).	05
Figura 3.	Espectro de absorção na região do infravermelho do Hmal.	25
Figura 4.	Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	26
Figura 5.	Espectros de absorção na região do infravermelho de 1.	26
Figura 6.	Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	27
Figura 7.	Espectros de absorção na região do infravermelho de 2.	27
Figura 8.	Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$ .	28
Figura 9.	Espectros de absorção na região do infravermelho de 3.	28
Figura 10.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	31
Figura 11.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 1, (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	32
Figura 12.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	32
Figura 13.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 2, (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	32
Figura 14.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de 1, (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	33
Figura 15.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de 2, (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	33
Figura 16.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de 3, (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).	34
Figura 17.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de 3, (75,45 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).	34
Figura 18.	Estrutura e molecular do complexo 1.	42
Figura 19.	Estrutura e molecular do complexo 2.	42
Figura 20.	Estrutura e molecular do complexo 3.	43
Figura 21.	Espectro de absorção na região do infravermelho do Hak.	46
Figura 22.	Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	46
Figura 23.	Espectro de absorção na região do infravermelho de 4.	47
Figura 24.	Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	47
Figura 25.	Espectro de absorção na região do infravermelho de 5.	47
Figura 26.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	49

Figura 27.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>4</b> (121,47 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>49</b>
Figura 28.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>49</b>
Figura 29.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>5</b> (121,47 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>50</b>
Figura 30.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>4</b> (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>50</b>
Figura 31.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>5</b> (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>50</b>
Figura 32.	Estrutura cristalina e molecular do complexo <b>4</b>	<b>54</b>
Figura 33.	Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo <b>4</b> .	<b>55</b>
Figura 34.	Estrutura molecular do complexo <b>5</b> .	<b>56</b>
Figura 35.	Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo <b>5</b> .	<b>57</b>
Figura 36.	Espectro na região do infravermelho do ligante 3-HpicOH.	<b>62</b>
Figura 37.	Espectro na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	<b>63</b>
Figura 38.	Espectro na região do infravermelho de <b>6</b> .	<b>63</b>
Figura 39.	Espectro na região do infravermelho do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .	<b>64</b>
Figura 40.	Espectro na região do infravermelho de <b>7</b> .	<b>64</b>
Figura 41.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>65</b>
Figura 42.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>6</b> (121,47 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).	<b>66</b>
Figura 43.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>66</b>
Figura 44.	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de <b>7</b> (121,47 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>66</b>
Figura 45.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>6</b> (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).	<b>67</b>
Figura 46.	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>7</b> (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).	<b>67</b>
Figura 47.	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de <b>6</b> (75,45 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).	<b>68</b>
Figura 48.	Estrutura proposta para os isômeros cis- $[\text{ReOBr}_2(3\text{-picOH})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>A</b> ) e trans- $[\text{ReOBr}_2(3\text{-picOH})(\text{PPh}_3)]$ ( <b>B</b> ) em solução.	<b>69</b>
Figura 49.	Estrutura molecular do complexo <b>6</b> .	<b>73</b>
Figura 50.	Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo <b>6</b> .	<b>74</b>
Figura 51.	Estrutura molecular do complexo <b>7</b> .	<b>75</b>
Figura 52.	Estrutura molecular do complexo <b>10</b> .	<b>75</b>

Figura 53.	Espectro na região do infravermelho do ligante 6-HpicOH.	<b>80</b>
Figura 54.	Espectro na região do infravermelho do precursor [ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	<b>80</b>
Figura 55.	Espectro na região do infravermelho de <b>8</b> .	<b>80</b>
Figura 56.	Espectro na região do infravermelho do precursor [ReOBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].	<b>81</b>
Figura 57.	Espectro na região do infravermelho de <b>9</b> .	<b>81</b>
Figura 58.	Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do precursor [ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (121,47 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	<b>82</b>
Figura 59.	Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} de <b>8</b> (121,47 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).	<b>82</b>
Figura 60.	Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do precursor [ReOBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (121,47 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	<b>83</b>
Figura 61.	Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} de <b>9</b> (121,47 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	<b>83</b>
Figura 62.	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H de <b>9</b> (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).	<b>84</b>
Figura 63.	Estrutura molecular do complexo <b>8</b> .	<b>87</b>
Figura 64.	Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo <b>8</b> .	<b>88</b>
Figura 65.	Estrutura molecular do complexo <b>9</b> .	<b>89</b>
Figura 66.	Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo <b>9</b> .	<b>90</b>



# 1- Introdução

## 1.1 – Rênio

O rênio, número atômico 75, foi descoberto por W. Noddack, I. Tacke e O. Berg, no mineral gadolinita (um silicato básico constituído de berílio, ferro e lantanídeos), em 1925, sendo o último elemento químico de ocorrência natural identificado.<sup>1</sup> O nome deste raro elemento, cuja abundância na crosta terrestre fica em torno de 0,7 ppb, é derivado do rio Reno.<sup>2,3</sup> A principal fonte de rênio são os resíduos de minerais de molibdênio, a molibdenita  $\text{MoS}_2$ .<sup>3</sup>

O rênio encontrado naturalmente é uma mistura de dois isótopos:  $^{185}\text{Re}$  e  $^{187}\text{Re}$ , com abundância natural de 37,07 e 62,93 %, respectivamente.<sup>4</sup> Embora o principal constituinte nas fontes naturais de rênio seja o  $^{187}\text{Re}$ , ele é fracamente radioativo e  $\beta$ -emissor, com meia vida muito longa, de cerca de  $5 \times 10^{10}$  anos.<sup>5</sup> A razão entre os isótopos  $^{187}\text{Re} / ^{187}\text{Os}$  é utilizada na Geologia para determinar a idade dos minerais.<sup>6</sup>

Compostos de coordenação de rênio são conhecidos em estados de oxidação que podem variar de +I a +VII. O estado de oxidação com maior número de complexos é o +V.<sup>3</sup> Por se tratar do estado de oxidação dos complexos descritos neste trabalho, apenas compostos no estado de oxidação +V serão discutidos.

### 1.1.1 - Complexos de Rênio em Estado de Oxidação (V)

De longe, o maior número de estruturas caracterizadas de rênio contém o metal no estado de oxidação +V. Isto pode ser atribuído à alta estabilidade dos núcleos de rênio(V), quando ligado com os grupos oxo, nitrido e imido, em uma grande variedade de sistemas ligantes.

O domínio de ligantes " $\text{O}^{2-}$ ", " $\text{N}^{3-}$ " e " $\text{NR}^{2-}$ " pode ser racionalizado pelo fato de que eles são excelentes doadores- $\pi$  e, portanto, estabilizam altos estados de oxidação.

A forte influência *trans* destes ligantes geralmente fornece complexos pentacoordenados, em geometria de pirâmide de base quadrada, ou compostos hexacoordenados com forte distorção tetragonal.

Uma análise computacional da estrutura eletrônica de complexos de rênio com ligantes oxo e nitrido mostrou que as ligações múltiplas ReO e ReN são fortemente covalentes.<sup>7</sup>

As contribuições  $\sigma$  e  $\pi$  para as ligações ReO são altamente polarizadas em direção ao átomo de oxigênio. As ligações ReN são muito menos polarizadas e podem ser atribuídas como ligações triplas. As ligações com ligantes equatoriais possuem caráter principal de doação ligante  $\rightarrow$  Re. Estas propriedades de ligação dão origem ao emparelhamento de spins no orbital “*d*” de mais baixa energia, nos complexos de rênio(V) com ligantes oxo, nitrido e imido, sendo estes, portanto, diamagnéticos ou dependendo da temperatura, muito fracamente paramagnéticos.<sup>3</sup>

### 1.1.2- Compostos de Rênio e a Medicina Nuclear

O desenvolvimento de radiofármacos, desenhados para captar receptores específicos, incluindo sistemas de transporte em membranas, tem atraído muito interesse devido ao seu potencial para monitorar funções bioquímicas e fisiológicas *in vivo*.<sup>8</sup>

A química de coordenação do tecnécio tem sido significativamente investigada nas últimas duas décadas, com relação a um dos seus isótopos, o <sup>99m</sup>Tc metaestável, que é amplamente utilizado na formulação de radiofármacos para diagnósticos, devido às suas propriedades nucleares ideais (emissor de apenas partículas  $\gamma$ ,  $t_{1/2} = 6$  horas e  $E_{\max} = 140$  keV). Muitos radiofármacos de <sup>99m</sup>Tc têm sido disponibilizados para uso clínico em produção de imagens de partes do corpo humano, como cérebro, coração e rins. Muitos outros estão sob estudos clínicos.<sup>9</sup>

Atualmente, o <sup>99m</sup>Tc é o responsável por mais de 80% dos estudos de rotina feitos na Medicina Nuclear.<sup>10</sup>

Devido às propriedades radioativas do isótopo  $^{99}\text{Tc}$ , que é um  $\beta$ -emissor de meia-vida longa, em trabalhos de síntese e caracterização, visando a obtenção de novos compostos, este é geralmente trocado por um isótopo não radioativo do terceiro elemento do seu grupo, o rênio, que possui uma química de coordenação bastante análoga à do tecnécio, além de ser mais barato, de mais fácil obtenção e manuseio.<sup>9</sup>

A similaridade química entre o rênio e o tecnécio traz também o foco das atenções para os isótopos radioativos de  $^{186}\text{Re}$  e  $^{188}\text{Re}$ , que possuem propriedades físicas que os tornam atraentes para aplicações terapêuticas. Ambos os isótopos são principalmente  $\beta$ -emissores, ( $^{186}\text{Re}$ :  $\beta_{\text{max}} = 2,1 \text{ MeV}$ ,  $t_{1/2} = 17 \text{ h}$ ,  $E_{\text{max}} = 155 \text{ keV}$ ;  $^{188}\text{Re}$ :  $\beta_{\text{max}} = 1,07 \text{ MeV}$ ,  $t_{1/2} = 3,8 \text{ dias}$ ,  $E_{\text{max}} = 137 \text{ keV}$ ), emitindo também radiação  $\gamma$ . A emissão de radiação  $\gamma$  pode ser utilizada em estudos de cintilografia, porém são necessários cuidados especiais durante a irradiação, visando à preservação dos tecidos sadios.<sup>10</sup>

As rotas de síntese dos radiofármacos de rênio são similares às feitas com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  e podem ser classificadas como as seguintes: (i) síntese de complexos com propriedades biológicas desejadas, que são principalmente controladas pela carga, tamanho e lipofilicidade da molécula; (ii) desenvolvimento de complexos de rênio similares, em formato e polaridade, a moléculas orgânicas receptoras; (iii) a rotulação direta de peptídeos ou de proteínas, utilizando suas funções doadoras intrínsecas; (iv) a rotulação de moléculas bioativas, pela conjugação com um complexo de rênio altamente estável.<sup>11</sup>

Em função da eficácia dos compostos de rênio como radiofármacos, na Medicina Nuclear, a pesquisa nesta área é justificada, sendo uma grande motivação para a busca de novos complexos. O aprimoramento destes medicamentos depende dos esforços dos profissionais em diversas áreas do conhecimento como, Química, Física, Biologia e Medicina, com o intuito de desenvolver novos complexos radioterápicos capazes de transportar, com alta especificidade, doses de radiação aos tumores.

## 1.2 - Agentes Complexantes Utilizados

### 1.2.1 - Agentes complexantes heterocíclicos contendo oxigênio

Duas classes de ligantes *O,O*-bidentados têm sido estudadas extensivamente, segundo a literatura: a das 3-hidroxi-4-pironas, na qual o maltol (2-metil-3-hidroxi-4-pirona) está incluído, e a das 3-hidroxi-4-piridinonas (figura 1).

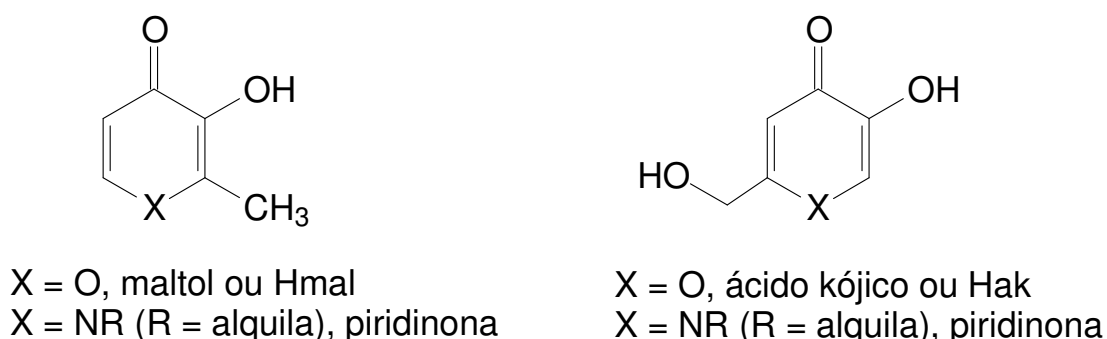


FIGURA 1 – Representação esquemática de pironas e piridinonas derivadas do maltol e do ácido kójico.

Estes complexantes são atóxicos. O maltol ocorre naturalmente no gérmen da soja e o ácido kójico como produto da fermentação do arroz. Ambos podem ser também facilmente sintetizados. As propriedades dos complexos obtidos com esta classe de agentes complexantes podem ser alteradas, apenas trocando-se os substituintes nos ligantes, com o intuito de otimizar a sua biodistribuição.<sup>12</sup>

Combinações com propriedades biologicamente significantes (solubilidade em água, estabilidade hidrolítica e lipofilicidade) foram verificadas no complexo tris(maltolato)alumínio(III), no estudo da neurotoxicidade do alumínio; para o complexo tris(1-(*p*-metoxifenil)-2-metil-3-oxi-4-piridinonato)galio(III), nos estudos de imagens do coração; e no complexo tris(maltolato)galio(III), como agente oralmente ativo para o tratamento de vários tipos de câncer.<sup>12,13</sup>

Foi observado também que complexos de vanádio(IV) com 3,4-hidroxipironas e 3-hidroxi-4-piridinonas possuem atividades insulino miméticas.<sup>14</sup>

## 1.2.2 - Agentes complexantes heterocíclicos contendo nitrogênio

A classe dos ácidos picolínicos e seus derivados mostra uma ampla variedade de propriedades biomiméticas como, por exemplo, a do mimetismo da insulina, observada no complexo bis(3-hidroxipicolinato)oxovanádio(IV). Estas propriedades estão ligadas às habilidades dos ligantes em formar complexos com vários íons metálicos.

Os íons 3-hidroxipicolinato (3-picOH<sup>-</sup>) e 6-hidroxipicolinato (6-picOH<sup>-</sup>) são agentes quelantes em potencial, com possibilidades de coordenação interessantes, atuando como *N,O*-doadores (por meio do nitrogênio piridínico e do grupo carboxilato), como *O,O*-doadores (através do grupo carboxilato e do grupo hidroxila desprotonado, formando um anel quelato de seis membros, no caso do 3-picOH<sup>-</sup>) e até mesmo como *O,N,O*-doadores (através do grupo carboxilato, do nitrogênio piridínico e do grupo hidroxila desprotonado, no caso do 6-picOH<sup>-</sup>), conforme é mostrado na figura 2.

Adicionalmente, o íon hidroxipicolinato também pode atuar tanto como um ligante monodentado quanto como ligante em ponte.<sup>15</sup>

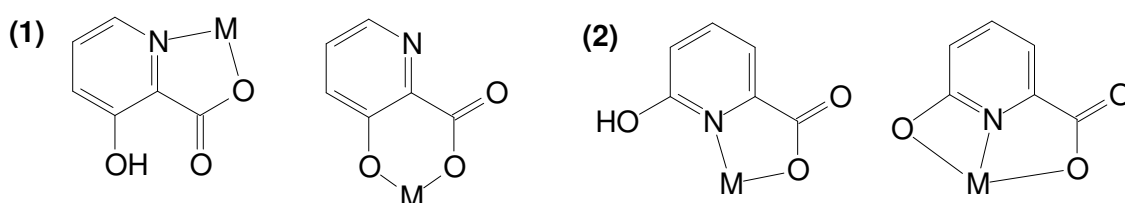


FIGURA 2 – Alguns modos de coordenação comumente observados para os ligantes 3-picolinato (1) e 6-picolinato (2).

As propriedades observadas nos complexos com estas classes de ligantes, como a baixa toxicidade, juntamente com a habilidade de formar quelato-complexos estáveis, fazem com que os agentes complexantes citados acima sejam de elevado interesse, visando à síntese de novos complexos focalizando a Química Medicinal Nuclear.

## 2 - Objetivos

- Sintetizar novos complexos de oxorrênio(V) com agentes complexantes *O,O*- e *N,O*-doadores.
- Caracterizar os novos complexos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microanálise (C, H e N), ponto de fusão e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , conforme o caso.
- Verificar o modo de coordenação dos ligantes com relação ao centro metálico de rênio.
- Obter cristais adequados dos complexos e realizar a determinação de estrutura cristalina e molecular, por difração de raios X em monocristal.

## 3 – Parte Experimental

### 3.1 - Solventes

Os solventes utilizados, diclorometano, metanol, hexano e tolueno foram adquiridos da Synth, Merck, Vetec e Reagen.

O preparo das soluções para RMN envolveu, em alguns casos, o borbulhamento dos solventes utilizados, durante cinco minutos para os deuterados e dez minutos para os não deuterados, com argônio (99,9998% de pureza) para expurgar o oxigênio que porventura pudesse estar dissolvido e causar a oxidação da trifenilfosfina, gerando produtos de oxidação indesejados.

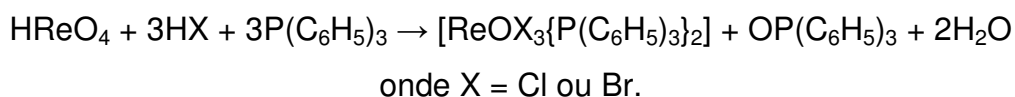
### 3.2 - Materiais de Partida

#### 3.2.1 - Agentes Complexantes

Os ácidos 3-hidroxipicolínico (3-HpicOH), 6-hidroxipicolínico (6-HpicOH) e 5-hidroxi-2-hidroximetil-4-pirona (ácido kójico, Hak), bem como o 2-metil-3-hidroxi-4-pirona (maltol, Hmal) foram adquiridos da firma Aldrich com pureza superior a 97 %.

#### 3.2.2 - Complexos precursores de rênio(V)

Os precursores  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ , com 85 e 86% de rendimento, respectivamente), foram obtidos de acordo a síntese desenvolvida por N. P. Johnson e colaboradores conforme o esquema abaixo:<sup>16</sup>





As bandas  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  características dos complexos  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  são observadas em 969 e 980  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. O primeiro funde entre 211 a 214  $^\circ\text{C}$ , o segundo entre 181 a 183  $^\circ\text{C}$ .

Essa síntese consistiu, inicialmente, na reação do rênio metálico com excesso de peróxido de hidrogênio 30%. A solução formada de ácido perrênico,  $\text{HReO}_4$ , foi neutralizada com  $\text{KOH}$ , com a precipitação do perrenato de potássio,  $\text{K}[\text{ReO}_4]$ . A mistura formada foi submetida à agitação prévia durante vinte minutos e, posteriormente, filtrada sob pressão reduzida para coleta do sólido, que foi seco sob corrente de ar.

O sal  $\text{K}[\text{ReO}_4]$  foi adicionado ao respectivo ácido ( $\text{HCl}$  ou  $\text{HBr}$ ), sob agitação. Em seguida, essa mistura foi adicionada a uma suspensão de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) em ácido acético glacial, previamente preparada. A suspensão final ficou sob agitação por 30 minutos. Após esse período, ela foi filtrada sob pressão reduzida e o sólido coletado foi lavado com ácido acético e éter etílico e, posteriormente, seco sob corrente de ar.

O precursor  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$  foi preparado conforme a síntese desenvolvida por U. Abram e colaboradores.<sup>17</sup>

Sua síntese consistiu em adicionar, sob agitação por 1 hora, uma solução de iodeto de tetrabutilamônio,  $\text{NBu}_4\text{I}$ , em metanol, à uma solução do perrenato de potássio,  $\text{K}[\text{ReO}_4]$ , dissolvido neste mesmo solvente, para formar o perrenato de tetrabutilamônio  $[\text{NBu}_4][\text{ReO}_4]$ , na forma de um precipitado, após a redução de 50% do volume da solução inicial, que foi então filtrado e seco à pressão reduzida. Posteriormente, o  $[\text{NBu}_4][\text{ReO}_4]$  foi dissolvido em metanol, em um balão volumétrico de duas bocas.

Na etapa seguinte, referente à reação de cloração (trabalha-se na capela a fim de se evitar o contato com gás  $\text{HCl}$ !), foram adicionados dois equivalentes de ácido sulfúrico concentrado, gota a gota, através de um funil de adição, sobre um equivalente de ácido clorídrico concentrado, disposto em um balão de duas bocas, a fim de promover a liberação de  $\text{HCl}$  gasoso, que foi então borbulhado sobre a solução metanólica de  $[\text{NBu}_4][\text{ReO}_4]$ . Tomou-se o cuidado de colocar um dispositivo de segurança (frasco de lavagem vazio, por exemplo) entre o balão contendo ácido clorídrico concentrado e o balão contendo a solução de  $[\text{NBu}_4][\text{ReO}_4]$ , com o intuito de prevenir acidentes, no caso de haver inversão de pressão entre ambos, durante a adição.

Após poucos segundos de borbulhamento, já percebeu-se a mudança de coloração, inicialmente de incolor para amarelo e, logo em seguida, para alaranjado intenso, indicando a formação de  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$ . Ao término do borbulhamento e da total saturação do metanol com HCl, a solução alaranjada foi agitada por mais duas horas. Após o término da agitação, teve seu volume reduzido à metade em fluxo de gás inerte (nitrogênio).

Com o seu volume reduzido, a solução foi mantida resfriada à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  para cristalização do produto obtido. Os cristais foram então coletados por filtração e mantidos em atmosfera livre de umidade, uma vez que sofrem hidrólise ao ar.

O complexo  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$  foi obtido com 70% de rendimento e seu espectro de IV apresenta estiramentos em  $2961$  e  $2874\text{ cm}^{-1}$  referentes ao  $\nu(\text{CH})$  do íon  $\text{NBu}_4^+$  e em  $997\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ .

### **3.3 - Instrumentação e Técnicas Experimentais**

#### **3.3.1 - Dados de Microanálise (C, H e N)**

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas em dois locais diferentes, porém com equipamentos iguais: CHNS modelo EA 1108 da FISON, no laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Universidade de São Carlos – UFSCar e no Instituto de Química Inorgânica e Analítica da Universidade Livre de Berlim, Berlim, Alemanha.

#### **3.3.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos, em parte, em um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT BM 102, na região compreendida entre  $4000$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ , no Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos - LERCI, na UFSCar.

Para os espectros na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , foi utilizado um espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM 100, no Instituto de Química da UnB. Para todas as análises, foi utilizada a técnica de pastilhas com amostras em KBr, para os espectros até 400  $\text{cm}^{-1}$ , e CsI, para os espectros até 200  $\text{cm}^{-1}$ , na proporção 1:150 mg (amostra : sal).

### **3.3.3 - Difração de raios X em monocristais**

As medições dos monocristais foram feitas em três difratômetros. O difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD, à temperatura de 20 °C, foi usado para as medidas efetuadas no Instituto de Física de São Carlos – USP, no laboratório do Grupo de Cristalografia de pequenas Moléculas e Novos Compostos.

O difratômetro Enraf-Nonius CAD4 foi utilizado nas medidas efetuadas no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Tubingem, Alemanha.

Um terceiro difratômetro, do tipo Bruker CCD X8 APEX II, à temperatura de 25°C, foi utilizado para coleta dos dados no Departamento de Química da UFSM, em Santa Maria – RS.

Em todos os casos foi utilizada a radiação  $K_{\alpha}$  do molibdênio (0,71073 Å) e monocromador de grafite.

### 3.3.4 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  e  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury plus 300 (campo de 7,05 T e frequências de: 300 MHz para  $^1\text{H}$ , 121,45 MHz para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e 75,45 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB.

A utilização desta técnica foi fundamental para comprovar que as substâncias sintetizadas mantêm no estado líquido a mesma estrutura que foi determinada por difração de raios X em monocristal.

Para quase todos os compostos aqui apresentados foi verificado um fator limitante na utilização desta técnica: a baixa solubilidade dos complexos, que impediu, na maioria dos casos, a obtenção de espectros de  $^{13}\text{C}$ , posto que este isótopo possui baixa abundância isotópica e, por este motivo, requer soluções tanto quanto possível concentradas. Os espectros de  $^{31}\text{P}$  e  $^1\text{H}$  foram obtidos, mesmo com a limitação indicada, por serem tratamentos de isótopos com alta abundância.

Os espectros de  $^1\text{H}$  foram referenciados internamente ao trimetilsilano, TMS, com  $\delta = 0$ . Para a obtenção dos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , foi utilizado ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % e  $\delta = 0$ , como referência externa. Foram utilizados como solventes deuterado: clorofórmio,  $\text{CDCl}_3$  e diclorometano,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , para preparar as amostras a serem analisadas.

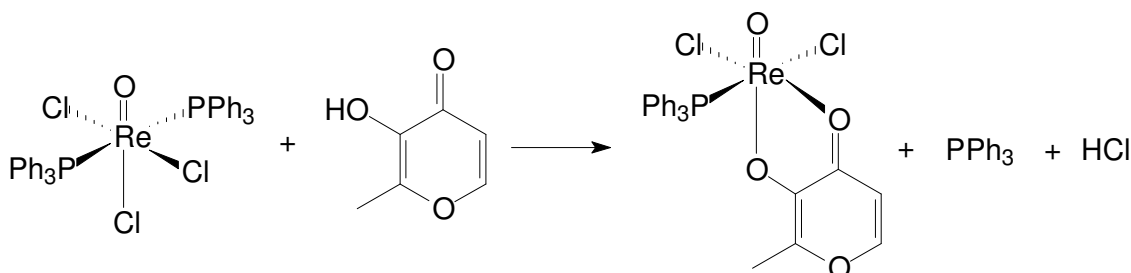
### 3.3.5 - Pontos de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho MELT-TEMP II. Os pontos de fusão das amostras foram medidos até a temperatura máxima de 300 °C.

## 3.4 – Sínteses

### 3.4.1 - Síntese do Complexo [ReOCl<sub>2</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (1)

#### Reação de Preparação do Complexo 1



Foram adicionados 166,6 mg (0,20 mmol) do precursor [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] à 30 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à suspensão 25,2 mg (0,20 mmol) de maltol. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 2 h, a 45 °C.

Após o resfriamento, a solução foi acondicionada a -15 °C, por sete dias, para a cristalização do produto.

O sólido verde claro foi coletado por filtração sob pressão reduzida. Foram obtidos 130,7 mg (0,19 mmol), o que confere um rendimento quantitativo, em relação à massa do precursor de rênio.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H, microanálise (C e H) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PRe (660,51 g mol<sup>-1</sup>).

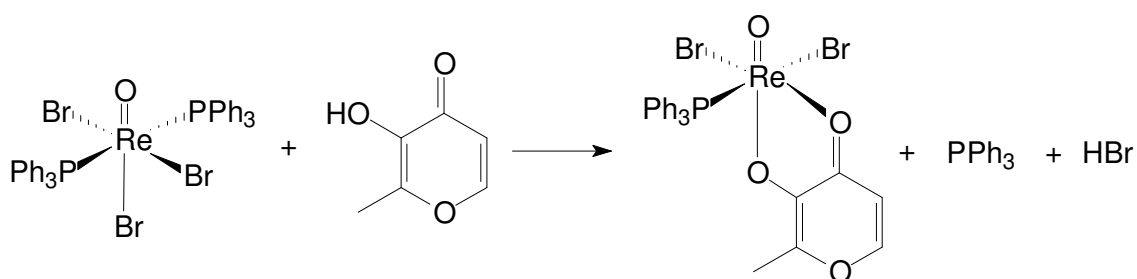
Encontrado (%): C= 43,67; H= 3,27

Calculado (%): C= 43,64; H= 3,05

Ponto de fusão: 203-205 °C

### 3.4.2 - Síntese do Complexo [ReOBr<sub>3</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (2)

#### Reação de Preparação do Complexo 2



Foram adicionados 193,3 mg (0,20 mmol) do precursor [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], à 50 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à suspensão 25,2 mg (0,20 mmol) de maltol. A mistura reacional foi colocada em refluxo por 4 h, numa temperatura de 45 °C.

Após o resfriamento, a solução foi transferida para um béquer, onde foram acrescentados 10 mL de tolueno à solução. Com a evaporação lenta do diclorometano, houve a formação de monocristais, que foram facilmente separados por filtração sob pressão reduzida.

Os cristais foram lavados a frio com n-hexano para retirar resíduos de trifetilfosfina. Foram obtidos 143,8 mg (0,19 mmol), o que confere um rendimento de 96% à reação em relação à massa de rênio do precursor utilizado.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e de <sup>1</sup>H, microanálises (C, H e Br) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PRe (749,41 g mol<sup>-1</sup>).

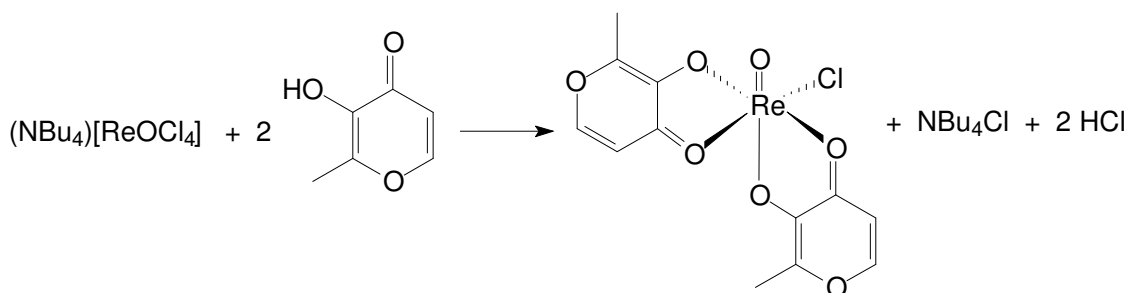
Encontrado (%): C= 38,76; H= 2,51; Br=21,16

Calculado (%): C= 38,47; H= 2,69 ; Br= 21,32

Ponto de fusão: 200-202 °C

### 3.4.3 - Síntese do Complexo [ReOCl(mal)<sub>2</sub>] (3)

#### Reação de Preparação do Complexo 3



Foram adicionados 117,3 mg (0,20 mmol) do precursor  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$ , que possui coloração alaranjada, à um balão volumétrico contendo 25 mL de uma solução metanólica, contendo 50,4 mg (0,40 mmol) de maltol.

Imediatamente, a solução tornou-se verde escura e foi submetida à agitação constante por uma hora. Em seguida, a solução foi acondicionada a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , por sete dias, para a cristalização do produto obtido.

Observou-se a formação de cristais verdes, que foram coletados por filtração sob pressão reduzida. Foram obtidos 84,9 mg (0,17 mmol) do produto, o que confere um rendimento de 87% em relação à massa do precursor de rênio utilizado.

O complexo obtido foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , microanálise (C e H) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{ClRe}$  ( $487.97\text{ g mol}^{-1}$ ).

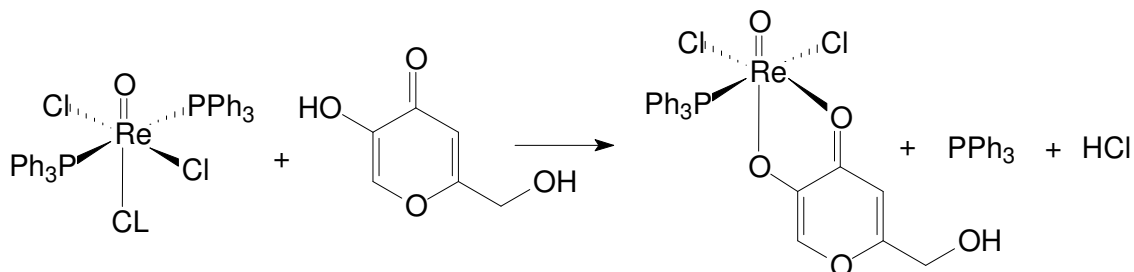
Encontrado (%): C= 29,96; H= 2,44

Calculado (%): C= 29,51; H= 2,07

Ponto de fusão: 223-225  $^\circ\text{C}$

### 3.4.4 - Síntese do Complexo [ReOCl<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (4)

#### Reação de Preparação do Complexo 4



Foram adicionados 166,6 mg (0,20 mmol) do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  à 25 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se à suspensão 28,4 mg (0,20 mmol) de ácido kójico. A mistura foi submetida a refluxo por 4 h, à temperatura de 90 °C.

Após o resfriamento da solução foram acrescentados 10 mL de hexano e a mesma foi mantida a -15 °C para forçar a precipitação do produto. Depois de três dias foi observada a formação de cristais, que puderam ser separados por meio de filtração sob pressão reduzida.

Foram obtidos, por meio da redução de 50% do volume e da adição de hexano para forçar a precipitação do produto, 117,7 mg (0,24 mmol), o que confere um rendimento de 87% à reação em relação à massa inicial do precursor de rênio utilizado.

O complexo obtido foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$ , análise elementar (C e H) e difração de raios X em monocristal.

Durante a tentativa de medir o ponto de fusão deste complexo, observa-se a perda de massa e a mudança na sua coloração, dando indícios de sua decomposição.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PRe}$  (676,51 g mol<sup>-1</sup>).

Encontrado (%): C= 43,41; H= 3,12

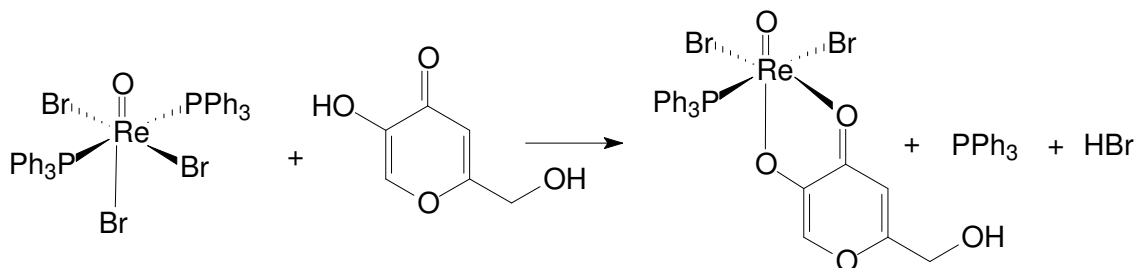
Calculado (%): C= 42,61; H= 2,98

Sofre decomposição gradual a partir de 180 °C.



### 3.4.5 - Síntese do Complexo [ReOBr(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

#### Reação de Preparação do Complexo 5



Foram adicionados 193,3 mg (0,20 mmol) do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  à 25 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se à suspensão 28,4 mg (0,20 mmol) de ácido kójico. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 4 h, à temperatura de 90 °C.

A solução final foi mantida à temperatura ambiente, para a evaporação lenta do solvente. O sólido foi coletado, lavado com n-hexano a frio e seco sob corrente de ar.

Foram obtidos 142,5 mg (0,19 mmol) do complexo **5**, o que confere um rendimento de 93%.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , microanálise (C e H) e difração de raios X em monocristal.

Esses dados podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_5\text{PRe}$  (765,41 g mol<sup>-1</sup>).

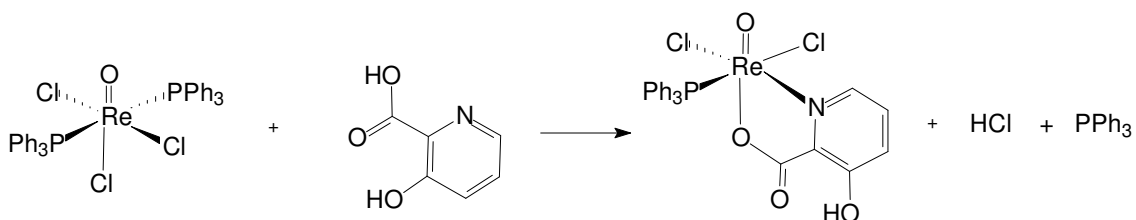
Encontrado (%): C= 37,55; H= 2,53

Calculado (%): C= 37,66; H= 2,63

Ponto de fusão: 210-212 °C

### 3.4.6 - Síntese do Complexo [ReOCl<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (6)

#### Reação de Preparação do Complexo 6



Foram adicionados 166,6 mg (0,20 mmol) do precursor de rênio  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  a 50 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à suspensão 27,8 mg (0,20 mmol) do ácido 3-hidroxipicolínico. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 4 h, numa temperatura de 45 °C. Após esse período, a solução foi resfriada e mantida a -15 °C para a cristalização do produto.

Após uma semana foi verificada a presença de monocristais roxos. Os cristais foram filtrados à pressão reduzida, lavados com éter etílico a frio e secos sob corrente de ar.

Foram obtidos 125,9 mg (0,18 mmol), o que confere um rendimento de 93,5% à reação em relação à massa do precursor de rênio utilizado.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , microanálise (C, H e N) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Cl}_2\text{PRe}$  (673,51 g mol<sup>-1</sup>).

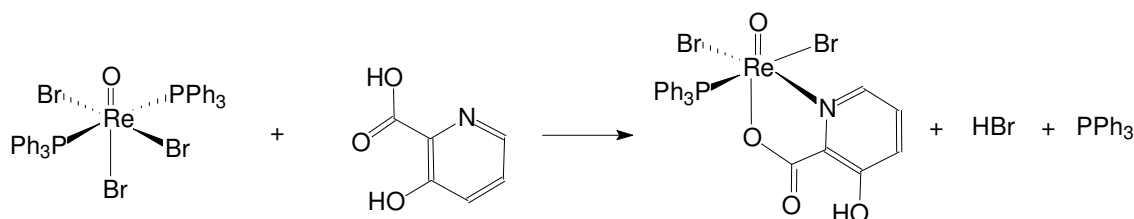
Encontrado (%): C= 40,70; H= 3,11; N= 2,48

Calculado (%): C= 42,80; H= 2,84; N= 2,08

Ponto de fusão: 203-205 °C

### 3.4.7 - Síntese do complexo [ReOBr<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (7)

#### Reação de Preparação do Complexo 7



Foram adicionados 193,3 mg (0,20 mmol) do precursor de rênio [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] à 50 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à suspensão 27,8 mg (0,20 mmol) de ácido 3-hidroxipicolínico. A mistura reacional foi submetida a refluxo por 4 h, numa temperatura de 45 °C.

Após esse período, a solução foi colocada em uma placa de vidro com tampa semi-aberta, para a evaporação lenta do solvente. Após uma semana, foi verificada a presença de monocristais verdes escuros. Os cristais foram catados, lavados com éter etílico a frio e secos sob corrente de ar.

Foram obtidos 138,7 mg (0,18 mmol), o que confere um rendimento de 91% à reação em relação ao valor em massa do precursor de rênio utilizado.

O produto foi caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H, microanálise (C, H e N) e tiveram suas estruturas cristalina e molecular determinadas por difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>PRe (762,41 g mol<sup>-1</sup>):

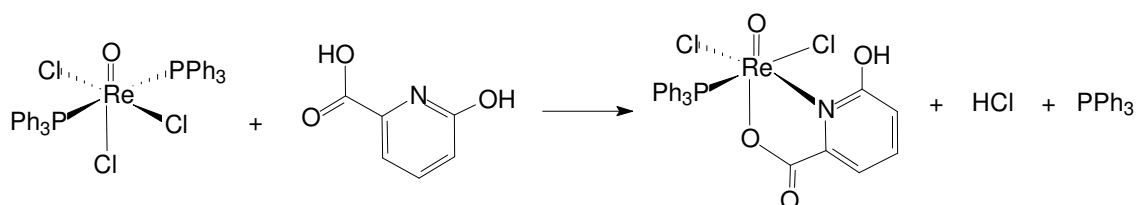
Encontrado (%): C= 38,32; H= 2,62; N= 2,10

Calculado (%): C= 37,81; H= 2,51; N= 1,84

Ponto de fusão: 204-206 °C

### 3.4.8 - Síntese do Complexo [ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (8)

#### Reação de Preparação do Complexo 8



Foram adicionados 166,6 mg (0,20 mmol) de precursor rênio  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  à 50 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à solução 27,8 mg (0,20 mmol) de ácido 6-hidroxipicolínico. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 4 h, a 45 °C.

Após esse período, a solução foi colocada em uma placa de vidro parcialmente tampada, para a evaporação lenta do solvente. Uma semana depois foi verificada a presença de monocristais verdes escuros. Os cristais foram catados, lavados com éter etílico a frio e secos sob corrente de ar.

Foram obtidos 126,6 mg (0,19 mmol), conferindo um rendimento de 94% em relação à massa do precursor de rênio utilizado.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$ , microanálise (C, H e N) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussões.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Cl}_2\text{PRe}$  (673,51 g mol<sup>-1</sup>).

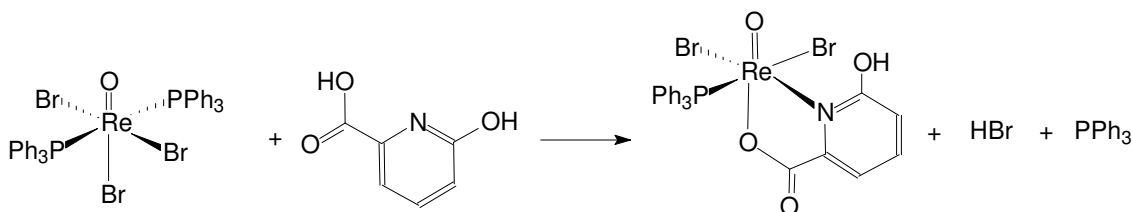
Encontrado (%): C= 40,05; H= 2,70; N= 2,00

Calculado (%): C= 42,80; H= 2,84; N= 2,08

Ponto de fusão: 198-200 °C

### 3.4.9 - Síntese do Complexo [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (9)

#### Reação de Preparação do Complexo 9



Foram adicionados 193,3 mg (0,20 mmol) do precursor de rênio [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] à 50 mL de diclorometano. Em seguida, adicionou-se à solução 27,8 mg (0,20 mmol) de ácido 6-hidroxipicolínico. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 4 h, a 45 °C.

Após esse período, a solução foi colocada em uma placa de vidro com a tampa semi-aberta para a evaporação lenta do solvente. Após uma semana foi verificada a presença de monocristais verdes escuros. Os cristais foram catados, lavados com éter etílico a frio e secos sob corrente de ar.

Foram obtidos 134,2 mg (0,17 mmol), o que confere um rendimento de 88%, no que se refere à massa de precursor de rênio empregada.

O produto foi devidamente caracterizado por ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H, microanálise (C, H e N) e difração de raios X em monocristal.

Os dados de caracterização podem ser vistos no capítulo de Resultados e Discussão.

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>PRe (762,41 g mol<sup>-1</sup>).

Encontrado (%): C= 35,80; H= 2,43; N= 2,03

Calculado (%): C= 37,81; H= 2,51; N= 1,84

Ponto de fusão: não fundiu até 300 °C

## 4 - Resultados e Discussão

### 4.1 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl<sub>2</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (1), [ReOBr<sub>2</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (2) e [ReOCl(mal)<sub>2</sub>] (3)

Foi feito em um primeiro teste de reação entre o complexo de partida [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e o agente complexante Hmal (maltol), em um tubo de ensaio, utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente. Ao verificar-se que a reação efetivamente ocorre, inclusive com a formação de monocristais, esta foi repetida, com estequiometria 1:1, levando-se em consideração a coordenação monoaniônica, quelante, bidentada e *O,O*-doadora do agente complexante Hmal. O complexo dicloro(maltolato)(trifenilfosfino)oxorrenio(V) [ReOCl<sub>2</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (1) foi obtido prontamente por meio de uma reação simples e rápida.

Posteriormente, devido ao sucesso da reação anteriormente citada, foram realizados ensaios a fim de se obter um complexo análogo, com a substituição dos haletos cloreto por brometo, ligados ao centro metálico de rênio. Para isso, foi utilizado [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] como complexo de partida. Os resultados também foram muito satisfatórios: síntese com alto rendimento e com formação de monocristais propícios para difração de raios X do complexo obtido, dibromo(maltolato)(trifenilfosfino)oxorrenio(V), [ReOBr<sub>2</sub>(mal)(PPh<sub>3</sub>)] (2).

Uma vez observada a complexação com estequiometria 1:1 (ligante : complexo de partida) foram feitos testes, com o dobro da proporção estequiométrica utilizada para o ligante com relação ao complexo de partida, 2:1, portanto. No entanto, o resultado verificado foi a complexação 1:1 e a sobra de um equivalente de agente complexante livre. Não sendo observada a complexação com a estequiometria 2:1 para os dois precursores metálicos citados, foi feita uma nova tentativa utilizando o precursor metálico tetraclorooxorrenato(V) de tetrabutilamônio, [NBu<sub>4</sub>][ReOCl<sub>4</sub>], que por ser mais reativo, poderia favorecer a formação do complexo clorobis(maltolato)oxorrenio(V) [ReOCl(mal)<sub>2</sub>] (3), na estequiometria 2:1 desejada (ligante : complexo de partida), o que realmente foi observado.

O complexo **3** apresentou coordenação não equivalente para os dois íons maltolatos coordenados, o que pode ser verificado pela análise dos espectros de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) obtidos.

As estruturas dos três novos complexos **1**, **2** e **3** foram propostas de acordo com os dados obtidos por de IV, RMN e análise elementar e confirmadas por meio das estruturas determinadas a partir dos dados de difração de raios X em monocristal.

#### **4.1.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Esta técnica foi importante para verificar a complexação do ligante ao centro metálico. Uma vez que os espectros dos complexos de partida utilizados não possuíam bandas acima de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , a verificação da presença destas bandas, características de grupos funcionais como carbonilas ou hidroxilas dos agentes complexantes, nos espectros dos produtos, com os desvios correspondentes, quando comparadas às bandas do espectro do ligante livre, evidenciava a sua coordenação ao centro metálico.

Outra região importante a ser verificada era aquela em que aparece o estiramento  $\text{Re}=\text{O}$ , cuja banda varia de acordo com as vizinhanças ligadas ao centro metálico. Assim, uma variação nesta banda permite uma relação direta como o sucesso de uma reação feita.

A tabela 1 mostra as principais bandas apresentadas nos espectros vibracionais dos compostos **1**, **2** e **3**.

TABELA 1 – As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos **1**, **2** e **3**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	Referências
Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1619	1618	1655 e 1617	12,14,18
$\nu(\text{P}-\text{C})$	1097	1096	-----	19,20
$\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$	1582, 1570, 1480 e 1432	1580, 1564, 1481 e 1434	-----	19,20
$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3)$	696	693	-----	21
$\text{N}(\text{Re}=\text{O})$	987	987	976	22,23,24
$\nu(\text{Re}-\text{Cl}/\text{Br})$	300	-----	283	25

Para o complexo de partida  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , a banda referente ao modo vibracional do  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  aparece em  $969 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para o complexo **1** (figura 5), esta banda aparece em  $987 \text{ cm}^{-1}$ . No seu homólogo **2** (figura 7), este estiramento é observado na mesma frequência, e no composto de partida  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , em  $980 \text{ cm}^{-1}$ .

O estiramento  $\text{Re}=\text{O}$  no complexo de partida  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$  é  $997 \text{ cm}^{-1}$ , no complexo **3** (figura 9), há um abaixamento da frequência para  $976 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir das mudanças observadas nos espectros de IV, concluímos que as sínteses realizadas tiveram êxito, dando origem a novos complexos de oxorrênio(V).

A confirmação da presença dos átomos de haletos ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ) ligados ao metal pode ser verificada, em alguns casos, pelas bandas na região de menor comprimento de onda do espectro, entre  $460$  e  $305 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>23,24,25</sup>

No composto **1**, observa-se uma banda fraca referente ao modo vibracional do  $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$ , com uma pequena diminuição, de  $318 \text{ cm}^{-1}$  para  $300 \text{ cm}^{-1}$ , em comparação ao material de partida  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

A desprotonação do hidrogênio ácido do maltol é confirmada nos espectros dos complexos **1**, **2** e **3** pelo desaparecimento da banda  $\nu(\text{O}-\text{H})$  em  $3259 \text{ cm}^{-1}$  presente no ligante livre.



A presença da trifenilfosfina pode ser confirmada em todos os espectros pela permanência, sem alteração significativa, nas seguintes bandas de absorção características:  $\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$ ,  $1483 \text{ cm}^{-1}$  e  $1435 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P-C})$ ,  $1094 \text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3, \text{deformação fora do plano})$ ,  $693 \text{ cm}^{-1}$ ; em relação aos espectros dos precursores  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

Os espectros de absorção na região do infravermelho, além de comprovar o sucesso das sínteses e a permanência de alguns ligantes presentes nos complexos de partida, fornecem informações sobre o modo de coordenação do ligante mal<sup>-</sup> ao centro metálico.

Pouco é conhecido sobre a formação de complexos de maltol com o rênio, no que consiste um dos propósitos deste trabalho.<sup>12</sup> Nos complexos apresentados neste trabalho, ele se coordenou de forma quelante, O,O doadora, bidentada e monoaniônica. Este modo de coordenação é confirmado pelos espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos **1**, **2** e **3** (figuras 5, 7 e 9, respectivamente), que apresentam as bandas referentes ao  $\nu(\text{C=O})$  com valores de  $1619 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1616 \text{ cm}^{-1}$  e  $1617 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Esses valores apresentam um abaixamento da freqüência para uma região de menor número de onda quando comparado a banda  $\nu(\text{C=O})$  em  $1655 \text{ cm}^{-1}$  do ligante livre.

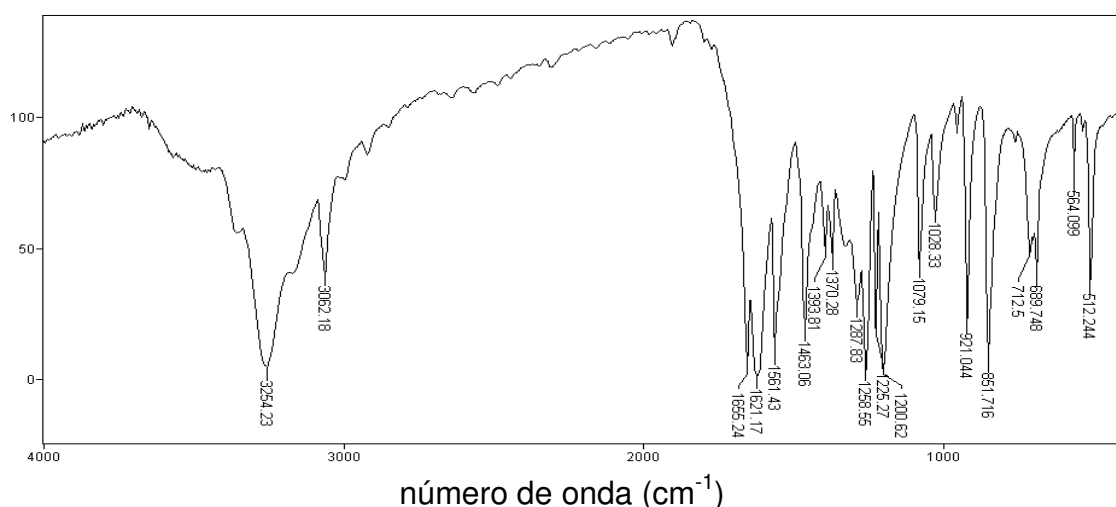


FIGURA 3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do maltol.

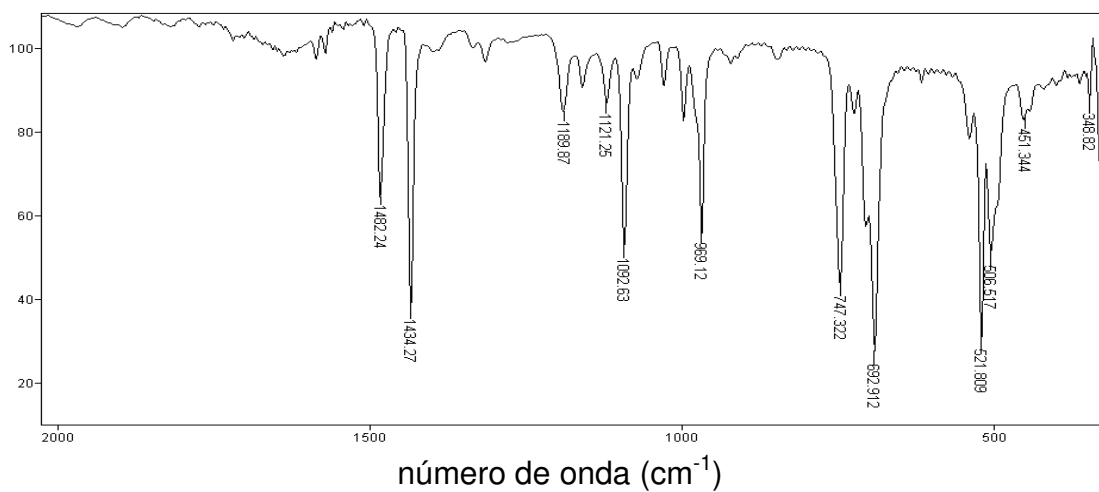


FIGURA 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

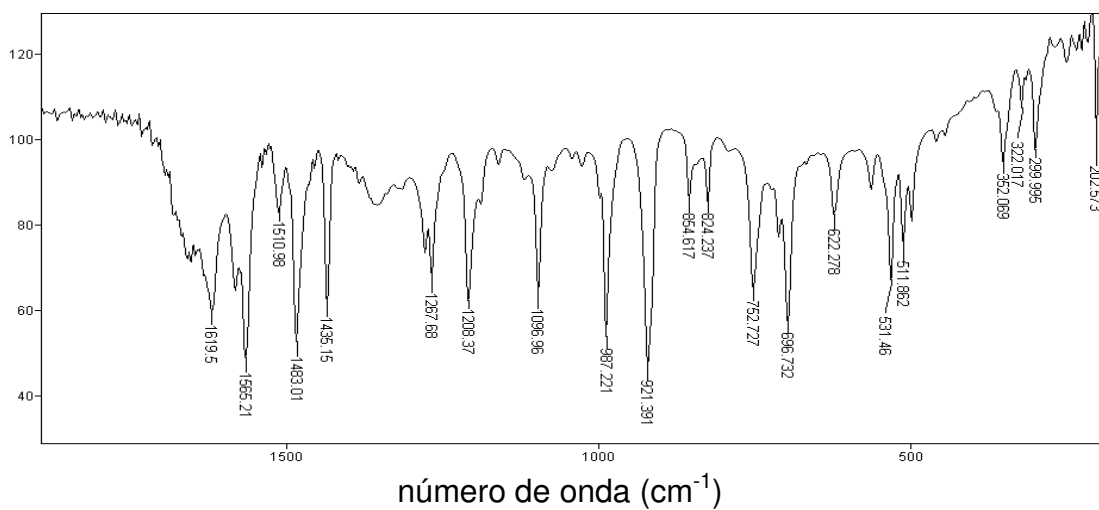


FIGURA 5 - Espectros de absorção na região do infravermelho de 1.

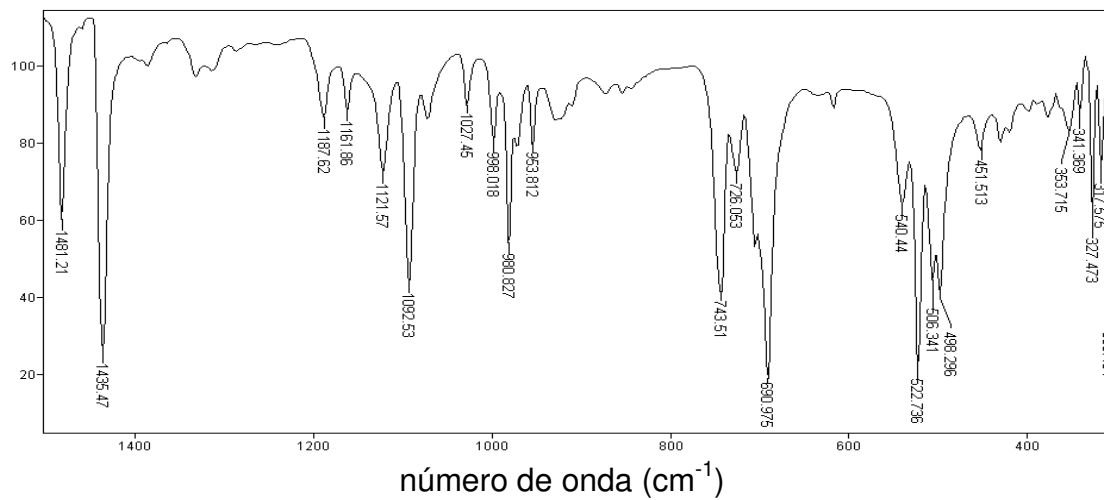


FIGURA 6 - Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

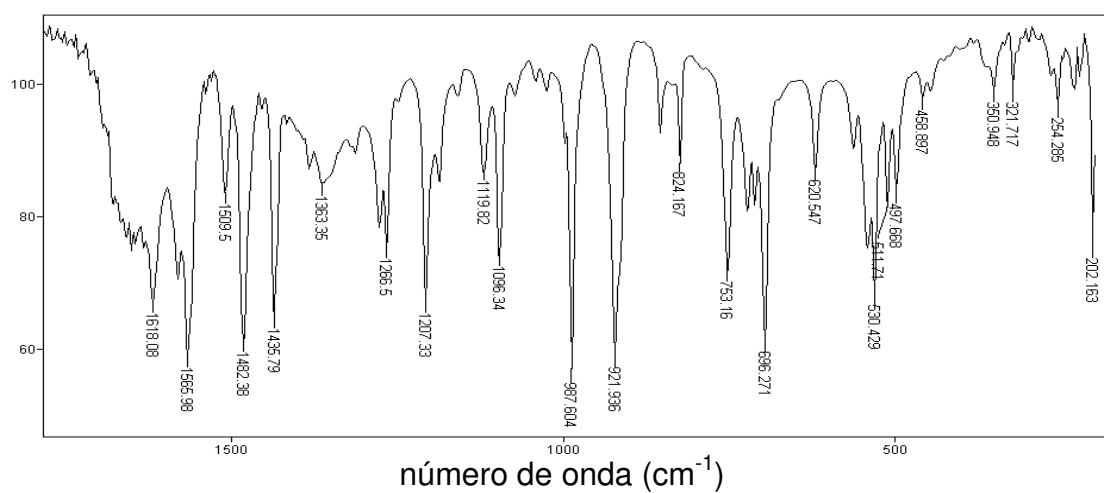


FIGURA 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho de **2**.

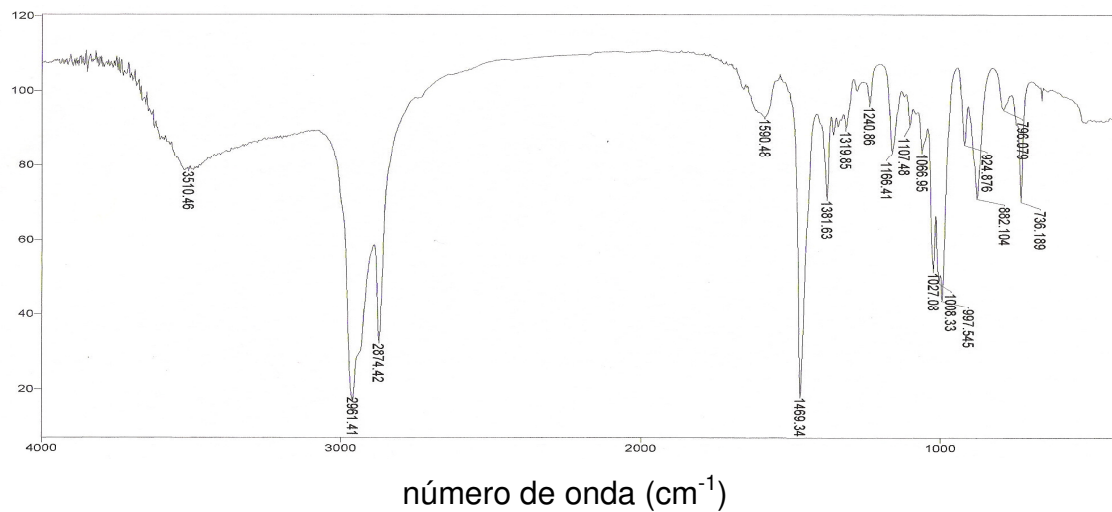


FIGURA 8 - Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor [NBu<sub>4</sub>][ReOCl<sub>4</sub>].

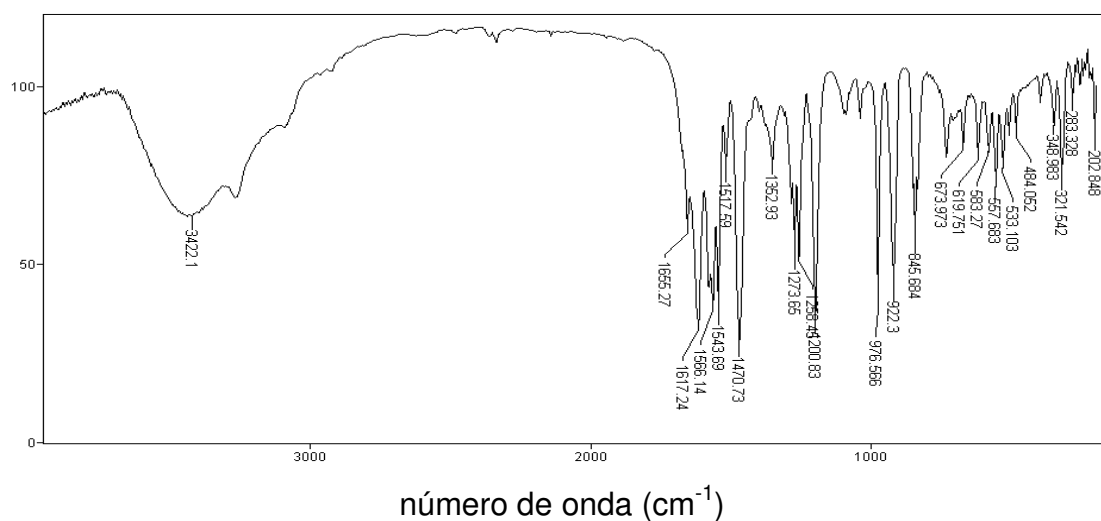


FIGURA 9 - Espectros de absorção na região do infravermelho de **3**.

### 4.1.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear contribuiu para comprovar a permanência, no estado líquido, das estruturas determinadas por difração de raios X em monocristal, para as substâncias **1**, **2**, e **3**. Para caracterização das duas primeiras, devido à limitação da solubilidade destas, apenas 5 mg / 0,7 mL, foram obtidos apenas espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$ .

Por mais que pudéssemos obter muitas informações a partir dos espectros de infravermelho, esta técnica não nos permitiu estipular quantas unidades do ligante trifenilfosfina permaneceram ligadas ao centro metálico e quanto à eficiência da técnica de purificação do produto obtido. Já com a utilização da RMN, por meio dos sinais e das suas multiplicidades, dos seus deslocamentos químicos observados nos espectros, pôde-se ter a certeza de quantos grupos contendo fósforo, seja complexado ou livre, estavam presentes na amostra analisada, elucidando possíveis dúvidas pertinentes à estrutura ou à pureza do produto obtido.

Os isótopos diamagnéticos com spin diferente de zero são suscetíveis ao fenômeno da ressonância magnética nuclear. O isótopo natural do fósforo  $^{31}\text{P}$  possui spin igual a  $\frac{1}{2}$  e 100% de abundância. Por estes motivos, este núcleo mostra-se bastante sensível à técnica, o que permite analisar amostras com baixa solubilidade, como as dos complexos **1** e **2**.

Para o complexo **3**, por ser mais solúvel, houve a possibilidade de se obter, além de espectros de  $^1\text{H}$ , também espectros de  $^{13}\text{C}$ , tornando mais clara sua caracterização estrutural.

Nos produtos **1** e **2**, no estado sólido, os espectros de infravermelho (Fig. 5 e 7, respectivamente) indicavam produtos puros. No entanto, os espectros preliminares de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indicavam a presença de sub-produtos indesejáveis, como óxido de trifenilfosfina  $\text{OPPh}_3$ . Concluiu-se, então, que a oxidação da trifenilfosfina e a formação dessas impurezas ocorriam apenas em solução.

Para sanar este problema, foi feita a opção por desaerar o solvente deuterado, por meio do borbulhamento deste, durante cinco minutos, com argônio 99,9998% de pureza, para expurgar o oxigênio que porventura pudesse estar dissolvido no mesmo.

Esse tratamento prévio evitou, na maioria dos complexos, a formação desses contaminantes indesejados, fornecendo condições adequadas para a verificação do sinal de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  das novas substâncias.

Este procedimento se tornou padrão e foi adotado em todas as sínteses com precursores contendo trifenilfosfina.

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$  dos complexos **1** e **2** foram feitos em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . A escolha deste solvente foi feita em função da melhor solubilidade dos complexos, justificando dessa forma o seu uso, pois possui um custo elevado quando comparado com outros solventes deuterados como, por exemplo,  $\text{CDCl}_3$ .

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos compostos **1** e **2** apresentam apenas um sinal para cada um deles (figuras 11 e 13, respectivamente), com valores de  $-17,81$  e  $-17,95$  ppm, respectivamente.<sup>23,24</sup> O sinal apresentado refere-se ao fósforo da trifenilfosfina na posição *trans* ao seu respectivo haleto, Cl ou Br.

Os precursores de **1** e de **2** apresentaram, cada um deles, apenas um sinal para as duas unidades de trifenilfosfina, magneticamente equivalentes na molécula, com valores em  $-18,4$  e  $-26,9$  ppm, respectivamente. A variação considerável entre os deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  nos complexos de partida está possivelmente relacionada com a capacidade diferenciada haleto que se encontra em posição *trans* ao fósforo, como doador  $\sigma$  e  $\pi$ . Quando encontrado em posição *trans* ao cloro, pior doador (mais eletronegativo) que o bromo, o fósforo mostra-se mais desprotegido.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentam os sinais esperados para os hidrogênios da  $\text{PPh}_3$  e do ligante mal'.

São observados os seguintes deslocamentos químicos para os hidrogênios referentes ao composto **1** (figura 14):  $7,55 - 7,32$  ppm (m; 16H, sendo 15 da  $\text{PPh}_3$  e 1 do maltolato, sendo este o H2, com  $J^3 = 5$ , encontrado em  $7,39$  ppm);  $6,69$  ppm (d, 1H, sendo este o H1,  $J^3 = 5$  Hz);  $2,16$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Para o composto **2**, os deslocamentos químicos são os seguintes (figura 15):  $7,59 -$

7,38 ppm (m, 16H, sendo 15H da  $\text{PPh}_3$  e 1H do maltolato, mais especificamente o H2, com  $J^3 = 5$ , encontrado em 7,39 ppm); 6.71 ppm (d, 1H, sendo este o H1,  $J^3 = 5$  Hz); 2,16 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).<sup>26</sup>

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo **3** apresenta os sinais esperados para os hidrogênios dos dois ligantes maltolato coordenados, de forma não equivalente, ou seja, indica a presença de 10H. Verificou-se a presença dos seguintes sinais (figura 16): em 8,03 ppm (d, 1H, H2',  $J^3 = 5$  Hz); 7,52 ppm (d, 1H, H2,  $J^3 = 5$  Hz); 7,12 ppm (d, 1H, H1',  $J^3 = 5$  Hz); 6,99 ppm (d, 1H, H1,  $J^3 = 5$  Hz); 2,83 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) e 2,45 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).<sup>26</sup>

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para o complexo **3** (figura 17) confirma a forma não equivalente dos ligantes maltolato neste complexo, apresentando 12 sinais de carbonos. São eles: 188,5 ppm (C1'), 179,8 ppm (C1), 160,1 ppm (C2'), 159,2 ppm (C2), 156,8 ppm (C3'), 156,1 ppm (C3), 154,2 ppm (C4'), 153,4 ppm (C4), 111,2 ppm (C5'), 110,3 ppm (C5), 15,4 ppm (C6') e 14,5 ppm (C6).<sup>18</sup>

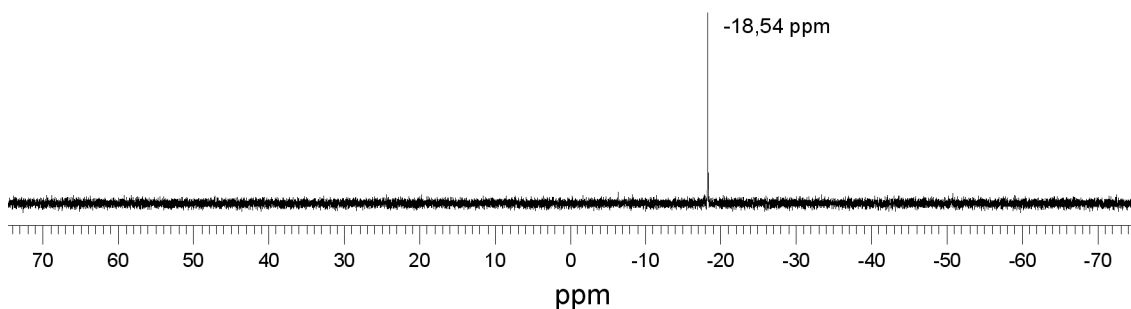


FIGURA 10 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

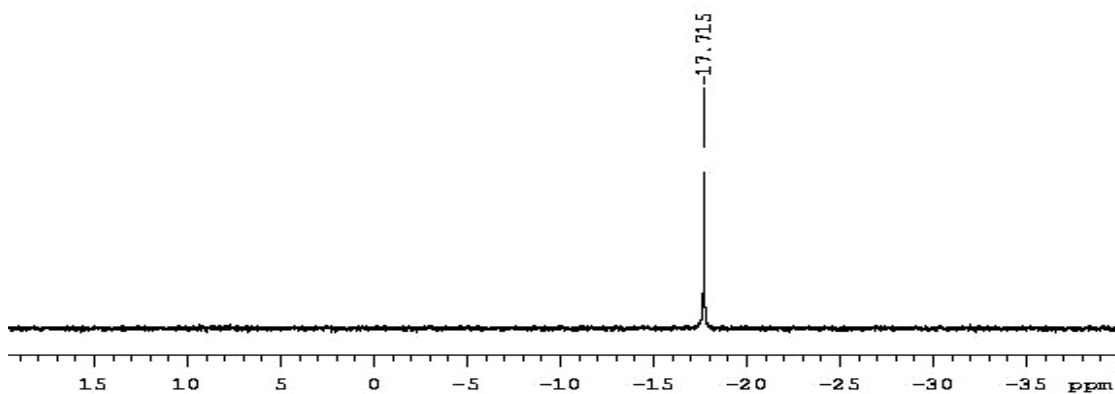


FIGURA 11 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **1**, (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

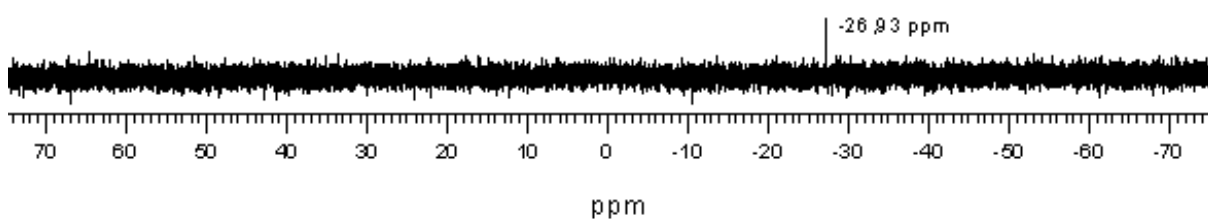


FIGURA 12 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

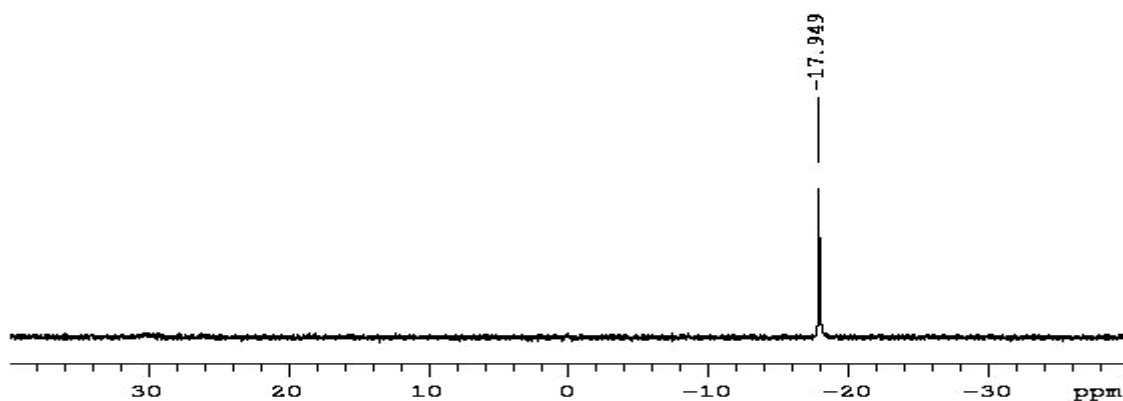


FIGURA 13 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2**, (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



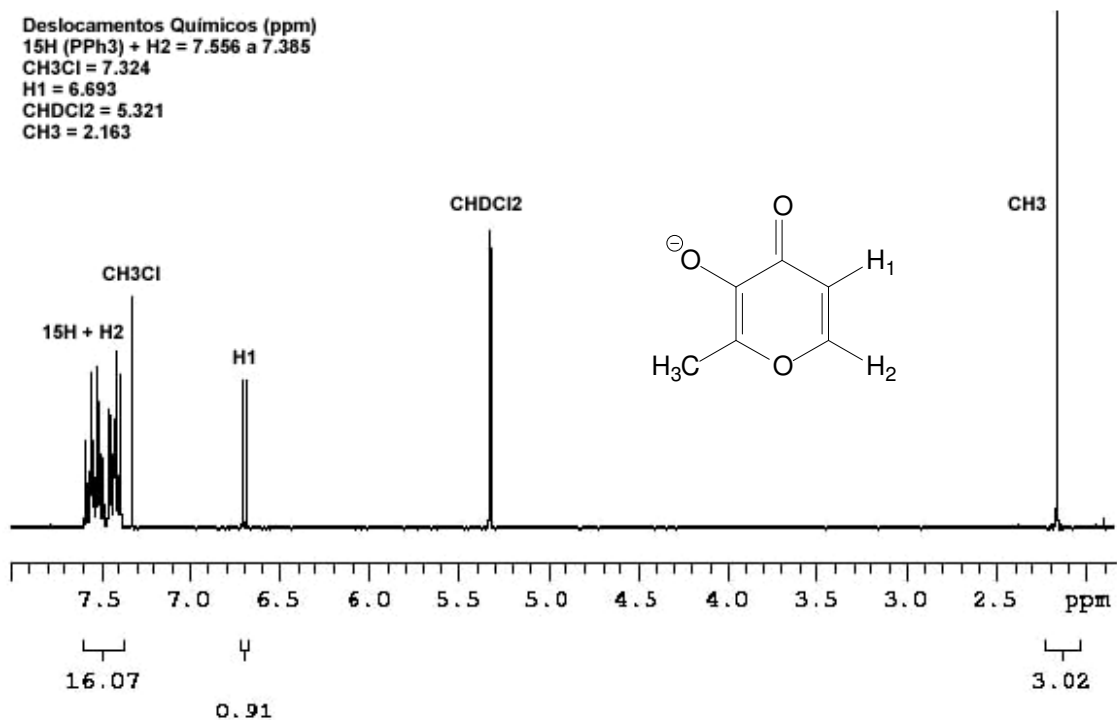


FIGURA 14 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1**, (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

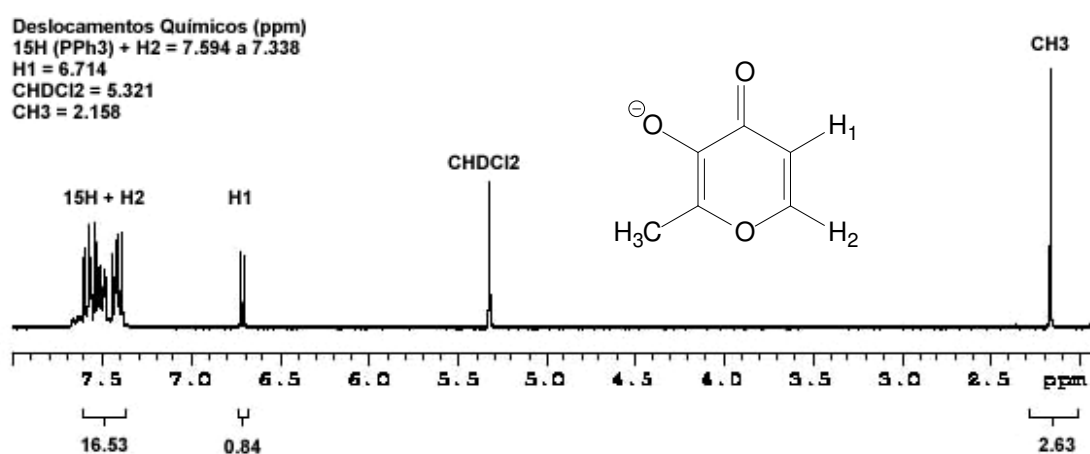
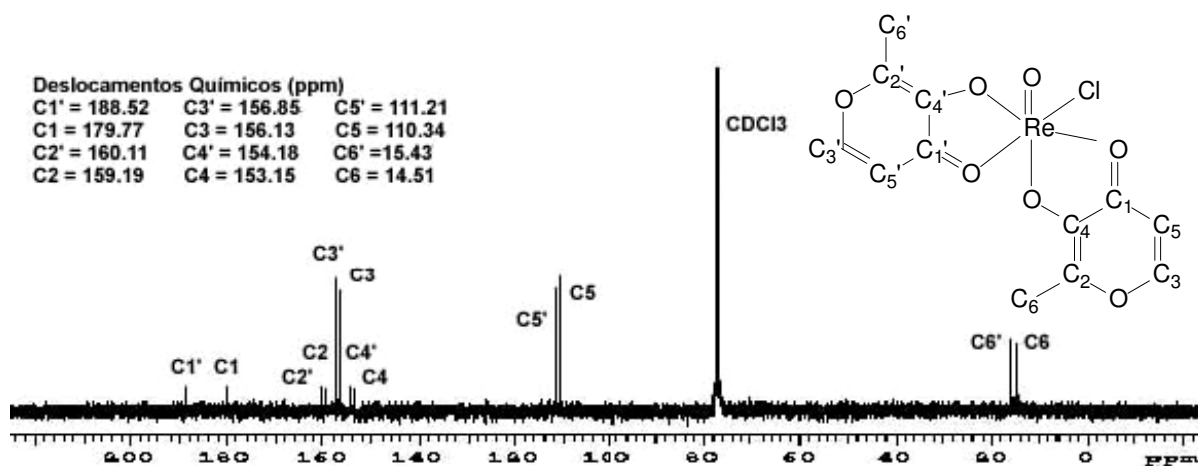
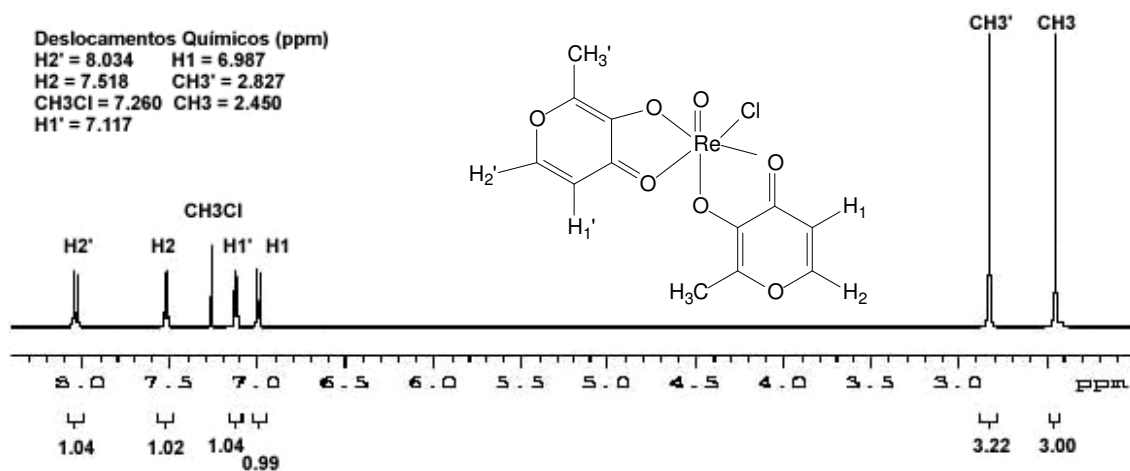


FIGURA 15 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **2**, (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



### 4.1.3 - Dados de Microanálise (C, H e Br)

Com base nas informações obtidas nos espectros de infravermelho e RMN, foi possível fazer uma previsão das estruturas dos compostos **1**, **2** e **3**. De posse desses dados, foram feitas microanálises para determinar o teor de carbono e hidrogênio das três substâncias (tabela 2).

Os dois principais fatores que fazem com que uma microanálise não tenha boa concordância entre os valores teóricos e experimentais são: a impureza na amostra e a formulação errônea da composição do composto.

No entanto, os resultados confirmaram a pureza dos novos compostos, uma vez que os teores de carbono e hidrogênio obtidos experimentalmente estão de acordo com as estruturas resolvidas por difração de raios X. A quantificação complementar do teor de bromo no complexo **2** enfatiza a pureza deste novo complexo obtido.

TABELA 2- Resultados da microanálise para os complexos **1**, **2** e **3**.

	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pre (1)		C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pre (2)		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClO <sub>7</sub> Re (3)	
	Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado
C(%)	43,67	43,64	38,76	38,47	29,96	29,51
H(%)	3,27	3,05	2,51	2,69	2,44	2,07
Br(%)	-----	----	21,16	21,32	----	----

#### 4.1.4 - Difração de Raios X em Monocristal

##### Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular

Foram obtidos monocristais adequados para determinação estrutural por difração de raios X dos complexos **1**, **2** e **3**, conforme consta na descrição das sínteses. Para os complexos **1** e **2**, obtiveram-se cristais na forma de losangos verdes escuros, enquanto que para o complexo **3** foram obtidos blocos retangulares.

As constantes de cela foram calculadas a partir de 25 reflexões, coletadas com uma ampla variação do ângulo  $2\theta$ , em todos os casos.

Os complexos **1** e **2** cristalizaram-se no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial  $Pbca$  enquanto que o composto **3** no sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$ .

A solução das estruturas se deu por métodos diretos.<sup>27</sup>

Com exceção dos átomos de hidrogênio, que foram calculados a partir de posições idealizadas, todos os demais foram refinados com deslocamento térmico anisotrópico.<sup>28</sup>

Foi aplicada, na solução das estruturas dos complexos **1** e **2**, correção de absorção psi-scans.<sup>29</sup>

As demais informações referentes à determinação das estruturas são apresentadas na tabela 3. A tabela 4 contém ângulos e distâncias de ligações selecionadas.

## Discussão da Estrutura Cristalina e Molecular

Os complexos **1** e **2**, contendo o íon maltolato bidentado, *O,O*-coordenado ao centro metálico, possuem geometria octaédrica distorcida para o átomo de Re(V), composta pelo grupo oxo, pelo átomo de fósforo da trifenilfosfina, por dois átomos ligantes haleto (cloro ou bromo) e dois átomos de oxigênio do mal<sup>-</sup>, no sítio de coordenação, um deles *trans* ao do grupo oxo e outro *trans* ao respectivo haleto, conforme observado nas figuras 18 e 19.

São apresentados na tabela 3 os dados cristalográficos das estruturas **1** e **2**.

Nos complexos **1**, **2** e **3** as distâncias interatômicas entre o átomo de rênio e o átomo de oxigênio do ligante maltolato na posição axial, *trans* ao grupo oxo, Re-O(2) são de 203,8(4) pm, 201,8(6) e 204,69(15) respectivamente, ver tabela 4.

Foi verificado que existe na literatura um homólogo do complexo **3**, que possui a mesma geometria de coordenação octaédrica para seus ligantes, o bromobis(maltolato)oxorrenio(V), [ReOBr(mal)<sub>2</sub>]. A tabela 5 mostra os dados cristalográficos e a tabela 6 as principais distâncias e ângulos para este complexo, juntamente com o complexo **3**.<sup>12</sup>

O complexo **3** também possui geometria octaédrica distorcida para o átomo de Re(V) (figura 20). Neste caso, os seus dois ligantes maltolatos encontram-se coordenados ao centro metálico de forma não equivalente. Com isso, o ligante cloro se encontra em posição *cis* com relação ao grupo oxo, única forma dos ligantes cloro estarem arranjados de forma não-equivalente ao redor do centro metálico de Re(V).

O ligante maltolato coordenou-se de forma bidentada e monoaniônica através dos seus oxigênios, o exocíclico e o de sua hidroxila, a qual se encontra desprotonada nos três complexos.

TABELA 3 - Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos **1** e **2**.

Complexo	<b>1</b>	<b>2</b>
Fórmula molecular	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pre	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pre
Massa Molar g·mol <sup>-1</sup>	660,47	749,39
Comprimento(pm) / radiação	71,073 / MoK <sub>α</sub>	71,073 / MoK <sub>α</sub>
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pbca	Pbca
Parâmetros da cela unitária		
<i>a</i> (pm)	1352,36(17)	1361,59(11)
<i>b</i> (pm)	1576,54(11)	1571,6(2)
<i>c</i> (pm)	2194,4(3)	2237,94(19)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (nm <sup>3</sup> )	4,6785(9)	4,7888(9)
Z	8	8
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	5,520	8,508
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,3 x 0,2 x 0,2	0,10 x 0,10 x 0,05
Forma e cor do cristal	Bloco verde	Bloco verde
Método / variação $\theta$ (°)	$\omega$ scan / 3,01 até 26,98	$\omega$ scan / 3,13 até 26,98
Índices (h, k, l)	-1→17, 0→20, 0→28	-1→17, 0→20, -28→28
Reflexões coletadas	5507	11136
Reflexões independentes / R <sub>int</sub>	5080 / 0,0322	5203 / 0,1313
Reflexões observadas [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2579	2236
Correção de Absorção	Psi-scans	Psi-scans
Transmissão min. / max.	0,47448 / 0,98905	0,71785 / 0,98010
Refinamento da estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>
Tratamento dos Hidrogênios	Calculado	Misto
Parâmetros de refinamento	289	354
Fatores R finais [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0,0384, wR2 = 0,0883	R1 = 0,0437, wR2 = 0,0558
<i>Goodness-of-fit</i> , S	1,075	0,937
Programas usados	SHELXS97 <sup>27</sup> e SHELXL <sup>28</sup>	SHELXS97 <sup>27</sup> e SHELXL <sup>28</sup>

Pbca: cela primitiva (P), plano de rotação + translação do tipo bca.

TABELA 4 - Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos **1** e **2**.

<b>Distâncias</b>	<b>1</b>	<b>2</b>		<b>1</b>	<b>2</b>
Re–O(4)	167,2(4)	167,1(5)	O(1)–C(6)	134,1(8)	134,1(12)
Re–O(2)	203,8(4)	201,8(6)	O(1)–C(2)	135,4(8)	134,3(11)
Re–O(3)	210,9(4)	212,0(6)	C(1)–C(2)	146,9(9)	144,8(14)
Re–X(1)*	232,28(18)	246,17(11)	C(2)–C(3)	135,9(8)	135,9(11)
Re–X(2)*	239,41(18)	254,48(10)	C(3)–O(2)	133,1(7)	133,7(10)
Re–P	246,11(17)	246,6(2)			
<b>Ângulos</b>					
O(4)–Re–O(2)	164,21(19)	165,2(3)	X(1)–Re–P	90,11(6)	90,58(6)
O(4)–Re–O(3)	92,06(18)	92,9(2)	X(2)–Re–P	171,98(5)	172,20(6)
O(4)–Re–X(1)*	102,37(16)	100,8(2)	X(1)–Re–X(2)*	89,60(8)	89,27(4)
O(4)–Re–X(2)*	98,28(15)	97,57(18)	O(1)–C(2)–C(3)	119,6(6)	120,0(9)
O(4)–Re–P	89,61(15)	90,12(19)	O(1)–C(2)–C(1)	114,9(6)	116,1(10)
O(2)–Re–P	80,83(12)	80,97(17)	O(2)–C(3)–C(2)	124,3(6)	126,4(8)
O(3)–Re–P	94,45(12)	94,75(16)			

\* X = Cl para **1** e Br para **2**.

TABELA 5 - Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos **3** e **[ReOBr(mal)<sub>2</sub>]**.<sup>12</sup>

Complexo	<b>3</b>	<b>[ReOBr(mal)<sub>2</sub>]</b>
Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClO <sub>7</sub> Re	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>7</sub> Re
Massa Molar g·mol <sup>-1</sup>	487,85	532,32
Comprimento(pm) / radiação	71,073 / MoK <sub>α</sub>	154,178 / CuK <sub>α</sub>
Temperatura (K)	173(2)	294(1)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	C2/c	P $\bar{1}$
Parâmetros da cela unitária		
a (pm)	1234,9(2)	2084,6(2)
b (pm)	1144,75(18)	848,4(2)
c (pm)	2028,7(3)	848,09(8)
α (°)	90	85,89(1) deg
β (°)	90,171(3)	89,831(9) deg
γ (°)	90	89,80(1) deg
Volume (nm <sup>3</sup> )	2,8679(8)	1,4960(4)
Z	8	4
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	8,689	Não informado
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,52 x 0,25 x 0,19	Não informado
Forma e cor do cristal	Bloco verde	Não informado
Método / variação θ (°)	ω scan / 2,01 até 30,54	Não informado
Índices (h, k, l)	-17→17, -13→16, -28→28	Não informado
Reflexões coletadas	17303	Não informado
Reflexões independentes / R <sub>int</sub>	4368 / 0,0182	Não informado
Reflexões observadas [I>2σ(I)]	4178	Não informado
Correção de Absorção	nenhuma	nenhuma
Transmissão min. / max.	-----	-----
Refinamento de estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>	Não informado
Tratamento dos Hidrogênios	Encontrado	Não informado
Parâmetros do refinamento	230	Não informado
Fatores R finais [I>2σ(I)]	R1 = 0,0156, wR2 = 0,0366	R1 = 0,043, wR2 = 0,050
Goodness-of-fit, S	1,143	Não informado
Programas usados	SHELXS97 <sup>27</sup> e SHELXL <sup>28</sup>	Não informado

C2/c: face centrada (C), eixo de rotação de ordem 2, centro de inversão (I), plano de rotação + translação em c.

P  $\bar{1}$  : cela primitiva (P) e centro de inversão ( $\bar{1}$ ).



TABELA 6 - Principais distâncias (pm) e ângulos (°) do complexo **3** e do complexo [ReOBr(mal)<sub>2</sub>].<sup>12</sup>

<b>Distâncias</b>	<b>3</b>	[ReOBr(mal) <sub>2</sub> ]	<b>Distâncias</b>	<b>3</b>	[ReOBr(mal) <sub>2</sub> ]
Re–O(4)	167,81(17)	167,3(8)	Re–X	236,82(6)	251,0(1)
Re–O(21)	204,69(15)	206,0(7)	Re–O(31)	209,68(15)	196,1(7)
Re–O(22)	197,24(15)	211,4(7)	Re–O(32)	207,60(15)	202,8(7)
<b>Ângulos</b>	<b>3</b>	[ReOBr(mal) <sub>2</sub> ]	<b>Ângulos</b>	<b>3</b>	[ReOBr(mal) <sub>2</sub> ]
O(4)–Re–X	98,55(6)	97,4(3)	O(21)–Re–O(22)	90,11(6)	85,2(3)
X–Re–O(32)	168,37(5)	168,8(2)	X–Re–O(22)	171,98(5)	93,7(2)
O(4)–Re–O(21)	165,85(7)	166,8(3)	O(4)–Re–O(31)	90,48(8)	91,5(3)
O(21)–Re–O(31)	76,50(6)	76,1(3)	O(4)–Re–O(22)	107,11(8)	106,9(4)
O(22)–Re–O(32)	81,50(6)	80,7(3)	O(4)–Re–O(32)	92,84(7)	93,5(4)
O(32)–Re–O(21)	82,93(6)	83,2(3)	X–Re–O(31)	87,41(5)	87,3(2)

X = Cl e Br para **3** e [ReOBr(mal)<sub>2</sub>] respectivamente.

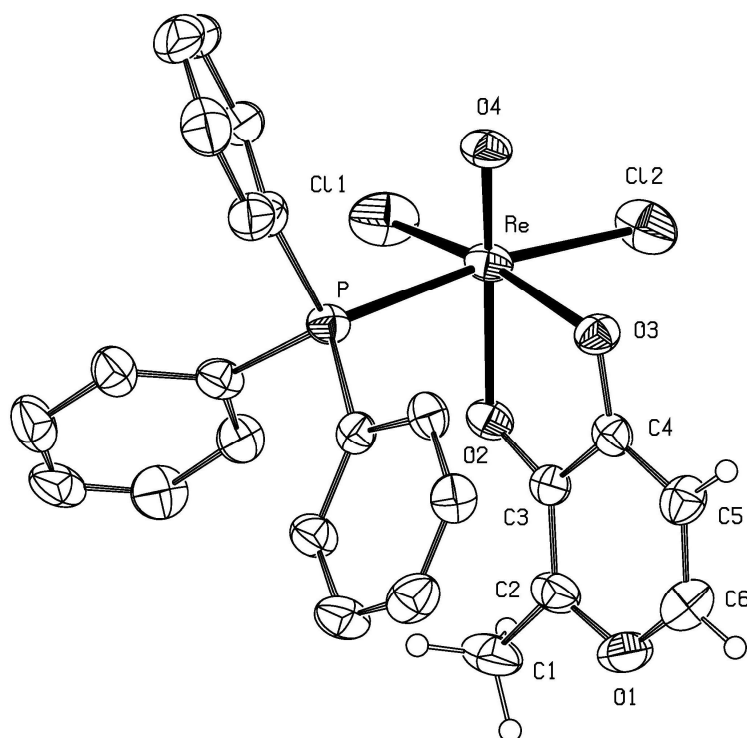


FIGURA 18 - Estrutura molecular do complexo **1**. Por motivo de maior clareza, exceto os hidrogênios do ligante mal<sup>-</sup>, os demais átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides com 40% de probabilidade.

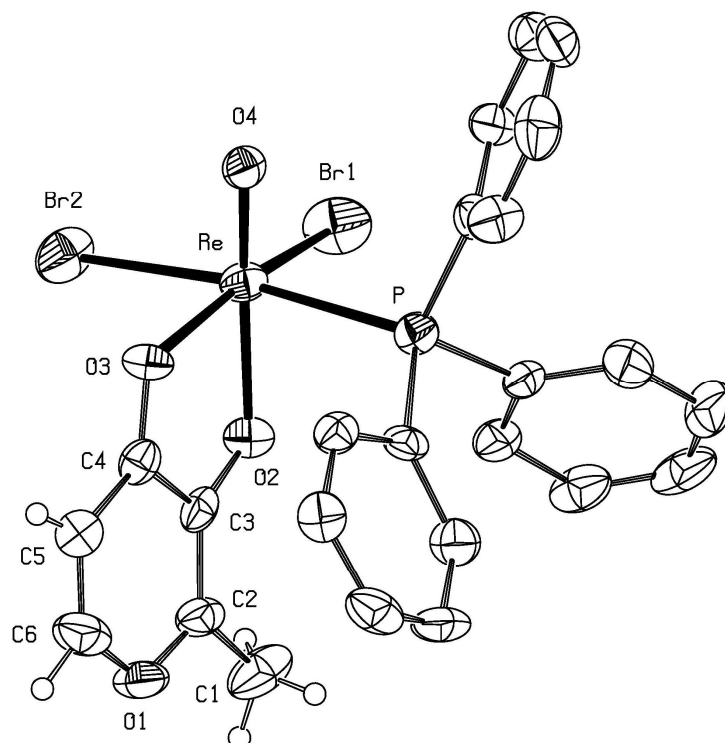


FIGURA 19 - Estrutura molecular do complexo **2**. Por motivo de maior clareza, exceto os átomos de hidrogênio do ligante mal<sup>-</sup>, os demais átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides com 40% de probabilidade.

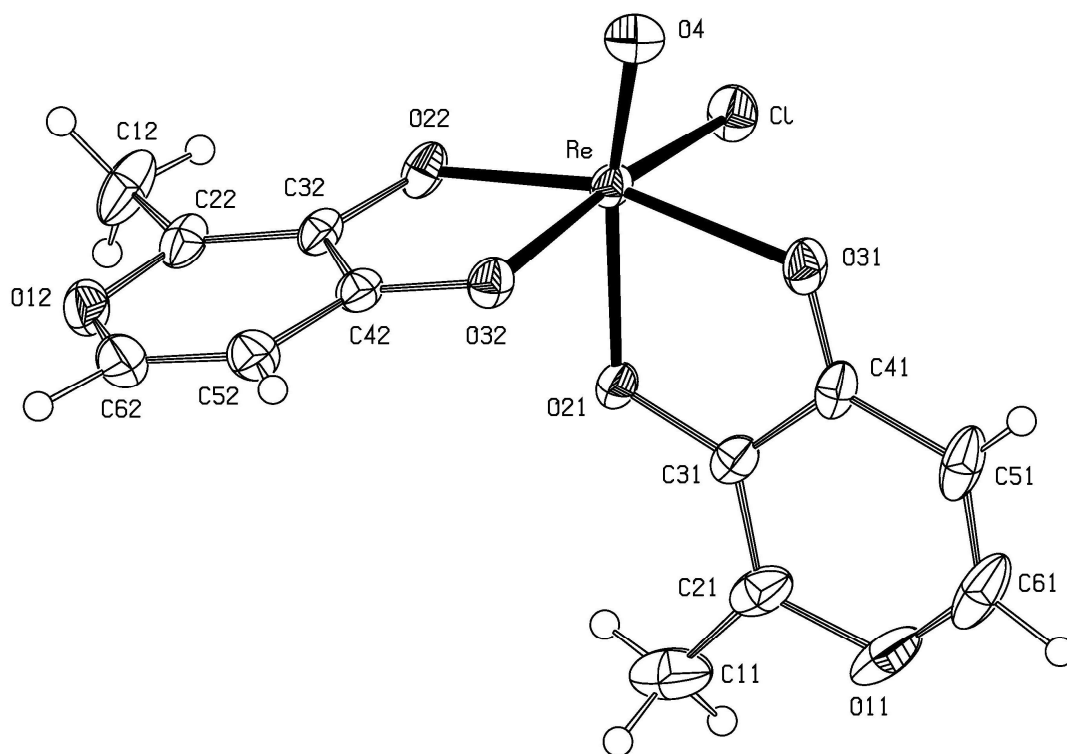


FIGURA 20 - Estrutura molecular do complexo **3**. Elipsóides com 40% de probabilidade.

## 4.2 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (4) e [ReOBr<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (5)

As sínteses dos complexos 4 e 5 partiram de um equivalente do precursor [ReOX<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (X= Cl ou Br), e um equivalente de Hak, a 5-hidroxi-2-hidroximetil-4-pirona.

As estruturas dos complexos foram propostas com base na análise elementar, nos dados espectroscópicos obtidos através das técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear, e confirmadas com as estruturas determinadas a partir dos dados de difração de raios X em monocristal.

### 4.2.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho ofereceu informações que confirmam a coordenação do ligante ao centro metálico, assim como sobre a estrutura dos complexos obtidos (tabela 7).

TABELA 7 – As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos 4 e 5.

	4	5	Referências
Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1613	1614	30,31
$\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$	1522, 1482 e 1437	1525, 1482 e 1436	19,20,30,31
$\nu(\text{P}-\text{C})$	1098	1096	19
$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ PPh}_3)$	693	694	21
$\nu(\text{Re}=\text{O})$	981	980	22,23,24

Nos espectros de IV dos compostos **4** e **5** (figuras 23 e 25, respectivamente), o valores das bandas referentes ao modo vibracional do  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  são de  $981\text{ cm}^{-1}$  e  $980\text{ cm}^{-1}$  para **4** e **5**, respectivamente, enquanto que no complexo de partida  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , esta aparece em  $969\text{ cm}^{-1}$  e no precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , em  $980\text{ cm}^{-1}$ . A partir da variação observada no complexo **4**, pode-se concluir que a síntese foi bem sucedida, com a formação de um novo composto.

No complexo **5** não houve uma variação significativa da banda  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  quando comparada ao seu precursor. Entretanto, pode-se afirmar que houve complexação do ligante ao centro metálico, por meio do aparecimento, no espectro deste complexo, de bandas acima de  $1500\text{ cm}^{-1}$  que não existiam no complexo de partida e que são referentes ao ligante coordenado.

A coordenação do ligante ao centro metálico por meio da carbonila e a desprotonação de sua hidroxila pode ser confirmada, nos espectros dos dois complexos, pelo desaparecimento da banda em  $3177\text{ cm}^{-1}$ , referente ao  $\nu(\text{O-H})$ , e das bandas em  $1660\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  no ligante livre. Uma terceira banda, referente ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , aparece em  $1611\text{ cm}^{-1}$  de forma muito intensa e nos complexos **4** e **5** esta banda reduz sua intensidade passando a ser uma banda fraca.<sup>31</sup>

A presença da trifenilfosfina também é confirmada nos espectros pela permanência, com alterações dentro da resolução do equipamento, de bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$ , com valores de  $1482\text{ cm}^{-1}$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P-C})$ , com valor de  $1096\text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3, \text{deformação fora do plano})$ , com valor de  $692\text{ cm}^{-1}$ , com relação aos espectros dos precursores  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

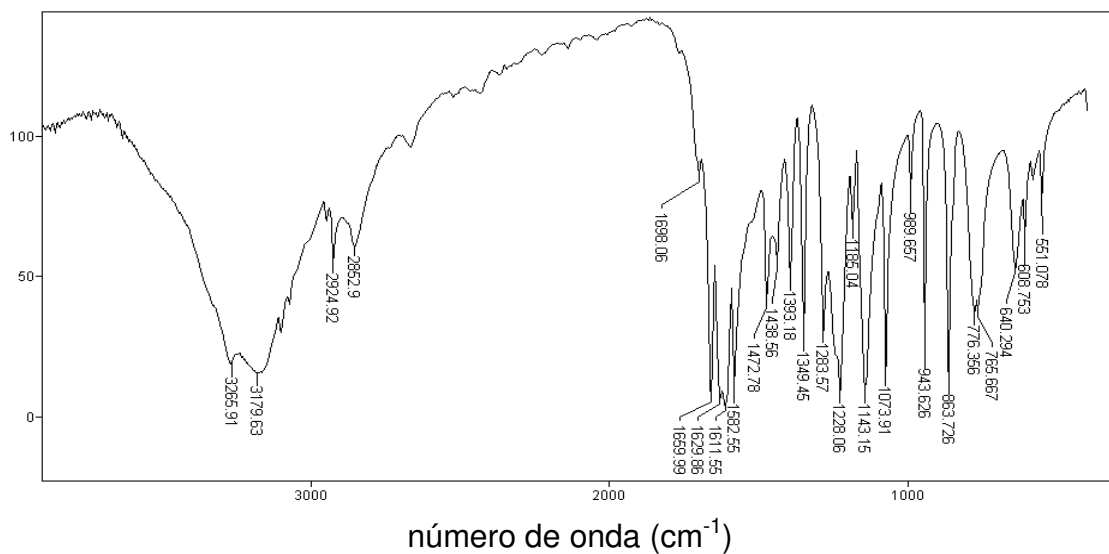


FIGURA 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido kójico.

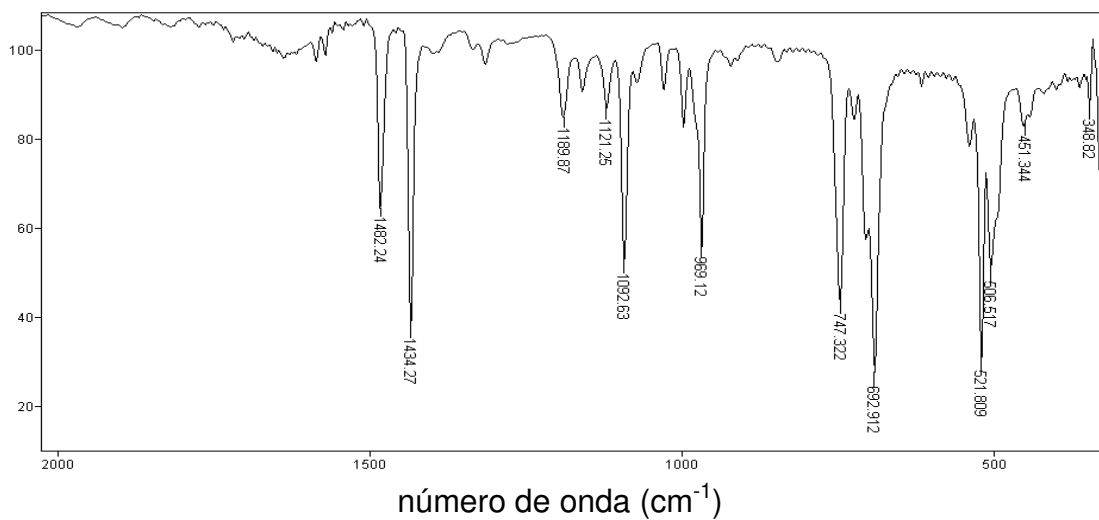


FIGURA 22- Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

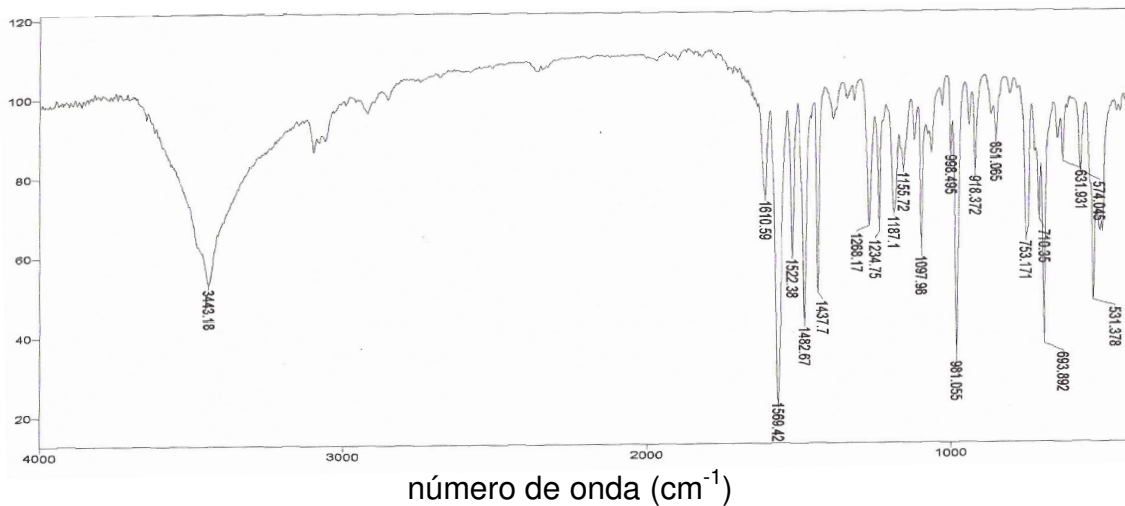


FIGURA 23- Espectro de absorção na região do infravermelho de **4**.

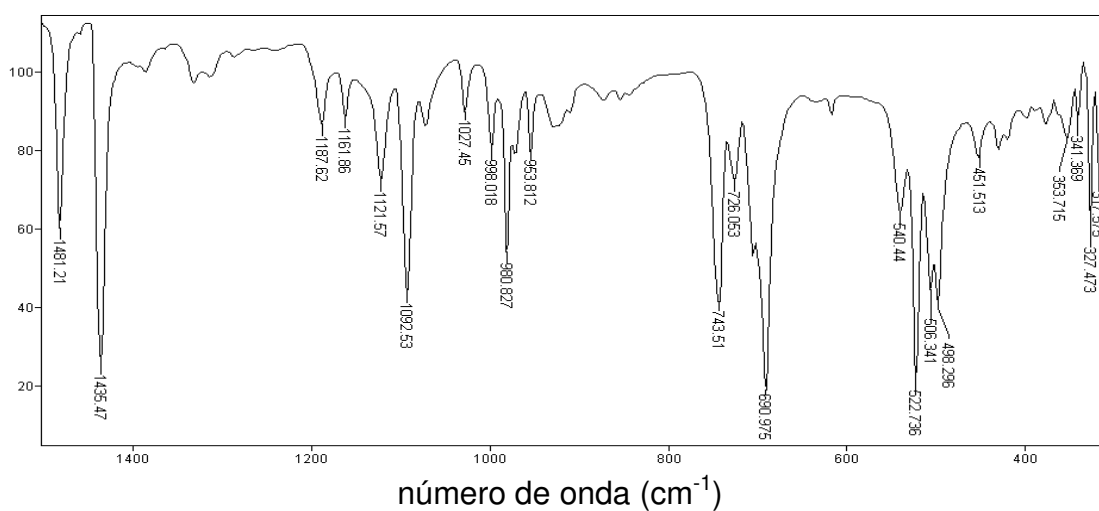


FIGURA 24- Espectro de absorção na região do infravermelho do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

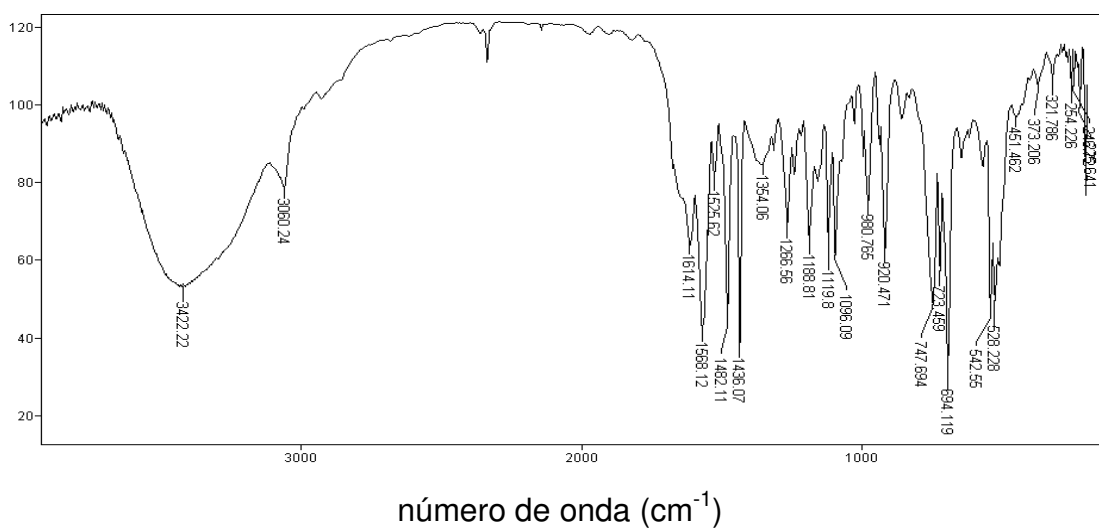


FIGURA 25- Espectro de absorção na região do infravermelho de **5**.

## 4.2.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O complexo **4** apresentou dois sinais no seu espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 27). Os valores são -16,29 ppm, referente ao deslocamento químico observado para a trifenilfosfina na posição *trans* ao ligante cloro presente no complexo, e 28,19 ppm, referente ao deslocamento químico do óxido de trifenilfosfina ( $\text{OPPh}_3$ ) formado em solução, mesmo após o diclorometano ter sido desaerado com argônio (99,9998% de pureza) durante quinze minutos. Estudos de  $^{31}\text{P}$ -RMN mostraram que oxidação da  $\text{PPh}_3$  em  $\text{CDCl}_3$ , cujo sinal foi observado em -4,84 ppm, gera um sinal adicional em 30,16 ppm, referente à  $\text{OPPh}_3$ .<sup>32</sup>

A integração dos sinais de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica que a fração oxidada do complexo constitui 20% da amostra analisada. No entanto, acredita-se que este valor seja menor do que o observado na integral, pois em função da baixa concentração da amostra o sinal referente ao  $\text{OPPh}_3$  pode ser confundido com o ruído dificultando sua integração e, dessa forma, interferir diretamente no resultado obtido. Esta pequena fração de  $\text{OPPh}_3$  interfere também nos valores das integrais do espectro de  $^1\text{H}$  do complexo **4**. Deste modo, os valores não podem ser tomados como base. Comparando-se os deslocamentos químicos observados na literatura para o espectro do ligante Hak livre em  $\text{DMSO}-d_6$  (8,6-8,9 ppm, OH fenólico; 7,8 ppm, H1; 6,4 ppm, H2; 4,4-4,5 ppm,  $\text{CH}_2$ ; 2,6-2,7 ppm, OH alcoólico), no espectro de  $^1\text{H}$  do complexo **4** verifica-se que não ocorre grande variação dos deslocamentos químicos mesmo tendo utilizado  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como solvente.<sup>33</sup> Os deslocamentos químicos observados no espectro do complexo **4** (figura 30) são: 7,70-7,39 (referentes a  $\text{PPh}_3 + \text{OPPh}_3$ ), 7,34 ppm ( $\text{H}_2$ ), 6,88 ppm (H1) e 4,68 ppm ( $\text{CH}_2$ ). O deslocamento químico referente ao OH alcoólico não é observado em função da baixa concentração e por se tratar de um sinal largo.

O complexo **5** apresentou um único sinal no seu espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 29), em -16,51 ppm, referente ao deslocamento químico observado para a trifenilfosfina que compõe a esfera de coordenação do complexo.<sup>23,24</sup>



De forma análoga ao ocorrido para o complexo **4**, o espectro do complexo **5** (figura 31) apresentou os sinais esperados para os hidrogênios da trifenilfosfina e do ligante  $ak^-$  coordenado, exceto o OH alcoólico, indicando a presença de 19H. Os deslocamentos químicos observados são: 7,68-7,39 ppm (16H, referentes a  $PPh_3 + H_2$ ), 6,86 ppm (H1), 4,67 ppm ( $CH_2$ ).

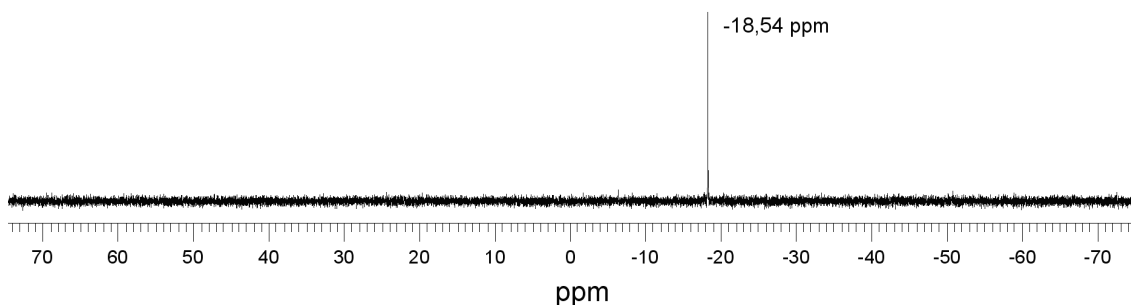


FIGURA 26 – Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  do precursor  $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$  (121,47 MHz,  $CD_2Cl_2$ ).

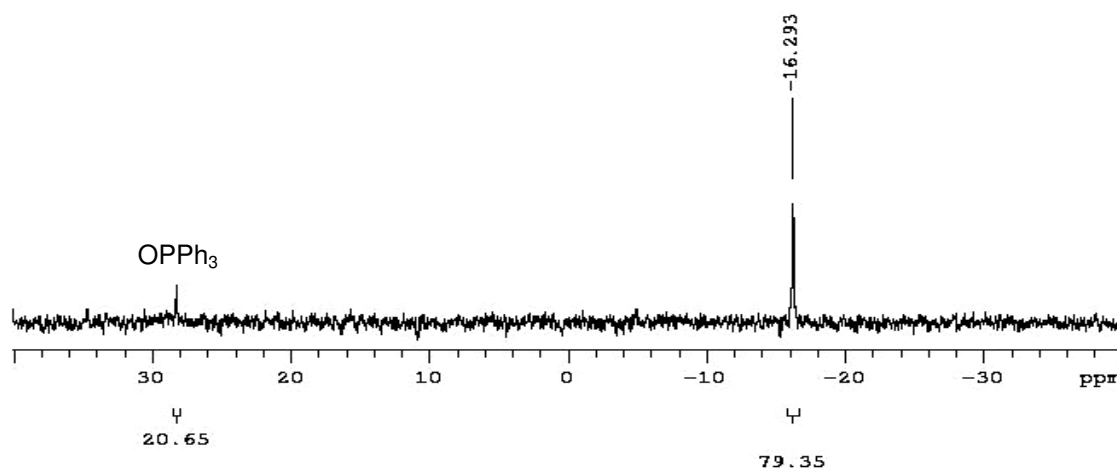


FIGURA 27 – Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de **4** (121,47 MHz,  $CH_2Cl_2$ ). Sinal de  $OPPh_3$  em 28,189 ppm indicando 20% de produto de oxidação em solução.

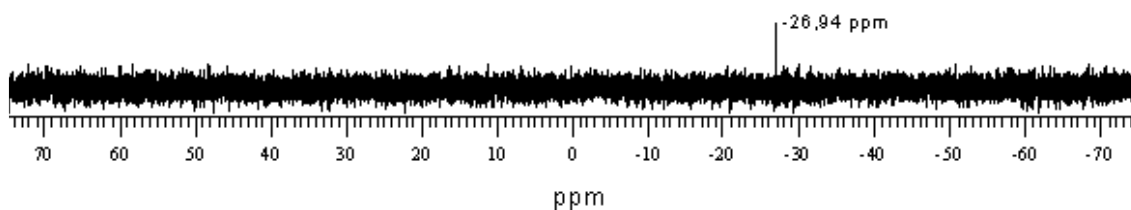


FIGURA 28 – Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  do precursor  $[ReOBr_3(PPh_3)_2]$  (121,47 MHz,  $CD_2Cl_2$ ).

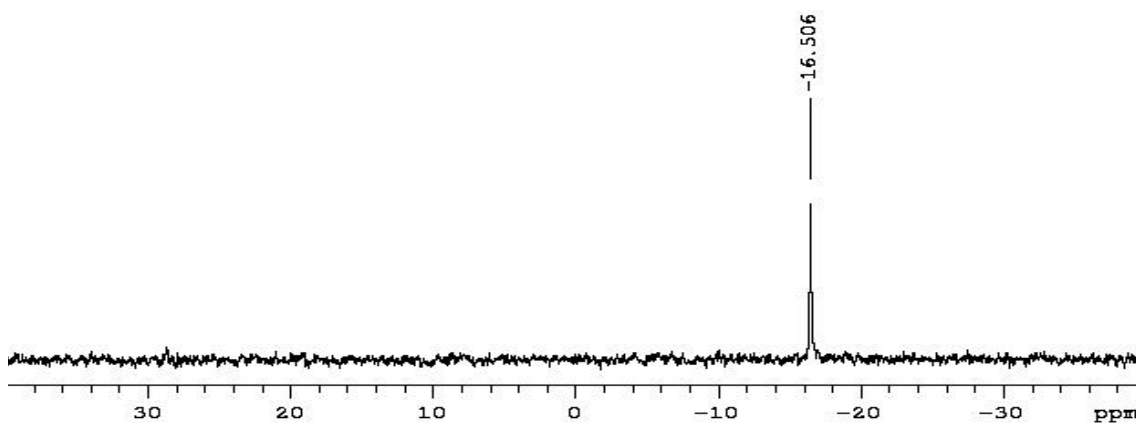


FIGURA 29 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **5** (121,47 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

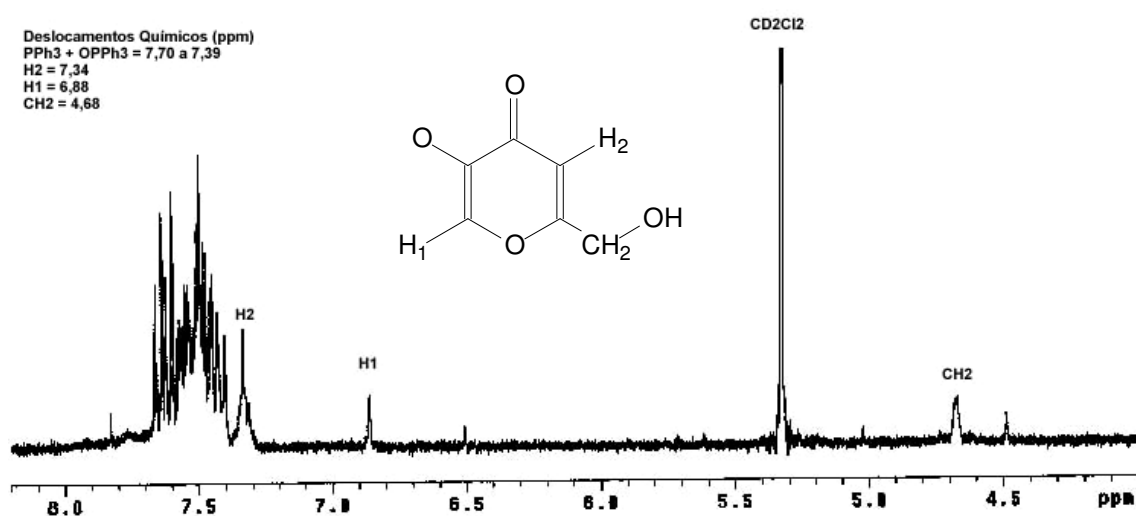


FIGURA 30 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **4** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

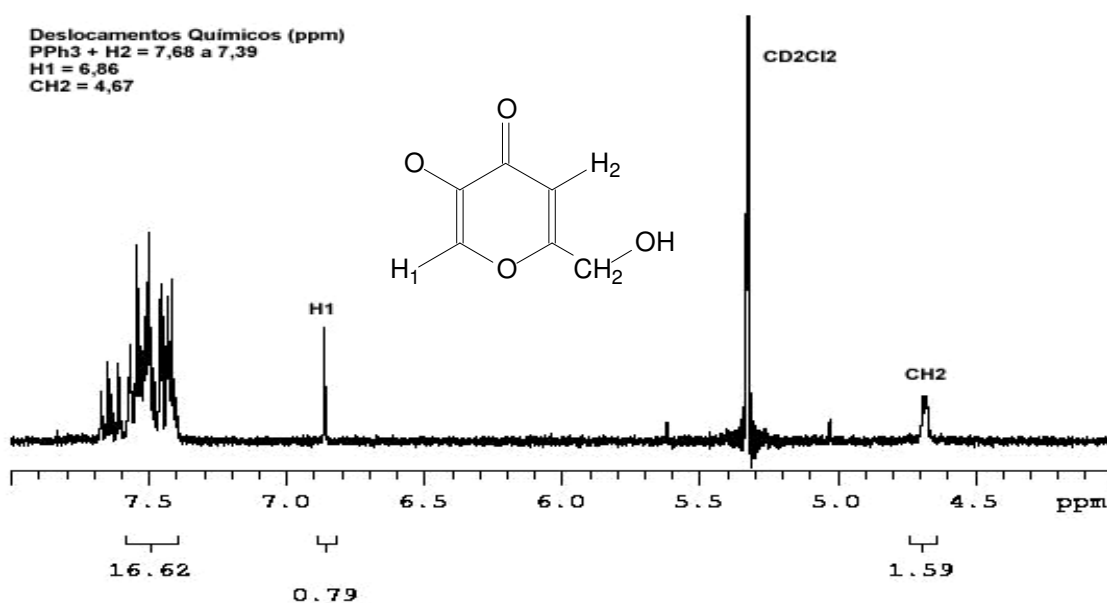


FIGURA 31 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **5** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

### 4.2.3 - Dados de Microanálise (C e H)

Com base nas informações obtidas na espectroscopia na região do infravermelho e nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e de  $^1\text{H}$ , pudemos fazer uma previsão da composição química das substâncias **4** e **5**. A partir dessas informações, foram feitas microanálises para determinar o teor de carbono e hidrogênio dos novos complexos.

De acordo com os resultados (tabela 8), os novos complexos obtidos possuem um alto grau de pureza, uma vez que os valores encontrados experimentalmente estão de acordo com os valores teóricos calculados.

TABELA 8 – Resultado da microanálise para os complexos **4** e **5**.

	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PRe}$ ( <b>4</b> )		$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_5\text{PRe}$ ( <b>5</b> )	
	Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado
C(%)	43,41	42,61	37,55	37,66
H(%)	3,12	2,98	2,53	2,63

## 4.2.4 - Difração de Raios X em Monocristal

### Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares

Os monocristais de **4** e **5** foram obtidos na forma de prismas verdes, por recristalização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

As constantes de cela foram calculadas a partir de 6710 reflexões para **4** e 25 reflexões para **5**.

Métodos diretos foram utilizados para a solução das estruturas.<sup>27</sup>

Com exceção dos átomos de hidrogênio, que foram calculados, todos os demais foram encontrados e refinados com parâmetros anisotrópicos de deslocamento térmico.<sup>28</sup>

Não foram feitas correções de absorção para **4** e a correção do tipo Delabs<sup>21</sup> foi feita para **5**.

Os complexos **4** e **5** são isoestruturais e cristalizam-se no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/n, com quatro moléculas de cada complexo em sua respectiva unidade assimétrica. Nota-se um aumento de volume da cela do composto **5**, com 2,4720(7) nm<sup>3</sup>, em comparação com o valor encontrado em **4**, de 2,4133(3) nm<sup>3</sup>, em consequência da substituição dos ligantes Cl, em **4**, por Br, relativamente mais volumosos, em **5**.

Os demais dados referentes às determinações de estrutura dos complexos podem ser encontrados na tabela 8. Os dados sobre comprimentos e ângulos de ligação dos complexos podem ser encontrados na tabela 9.

## Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares

O átomo de rênio(V) central, em ambos os complexos, encontra-se hexacoordenado, com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida (figuras 32 e 34). Sua esfera de coordenação é ocupada pelo ligante oxo, dois átomos de oxigênio doadores provenientes do ligante  $ak^-$ , um átomo de fósforo da trifenilfosfina e dois ligantes haleto (Cl para **4** e Br para **5**).

Os comprimentos de ligação entre os ligantes oxo e o átomo de rênio(V) central, com valores 166,1(5) pm e 168,3(4) ppm para **4** e **5** respectivamente, apresentam-se compatíveis com ligações duplas  $Re=O$ .<sup>34</sup>

As ligações  $Re-O$  em posição axial, *trans* ao grupo oxo, são notadamente mais curtas que aquelas que ocupam posição equatorial, *trans* a um dos haletos. Este fenômeno, de aumento de densidade eletrônica na ligação  $Re-O$  *trans* ao ligante oxo, tem sido observado em complexos de rênio(V) onde o átomo de oxigênio ocupante da posição *trans* é oriundo de um ligante quelante ou de um fenolato ou alcoolato.<sup>34,35</sup> Os comprimentos das ligações  $Re-X$  ( $X = Cl, Br$ ) e  $Re-P$  encontram-se adequados para as respectivas ligações (tabela 10).<sup>23,24</sup>

O modo de coordenação quelante, bidentado e monoaniônico, do ligante  $ak^-$  contribui para a estabilidade dos complexos neutros formados.

Nos complexos **4** (figura 33) e **5** (figura 35) são observadas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo  $O(5)-H(5)\cdots X(2)^b$ , onde X faz referência aos ligantes Cl para o primeiro e Br para o seguinte. Com isto, as moléculas dos complexos ficam dispostas em um arranjo linear, formando uma cadeia orientada na direção da bissetriz do ângulo  $\beta$ , paralela ao plano cristalográfico *ac*.

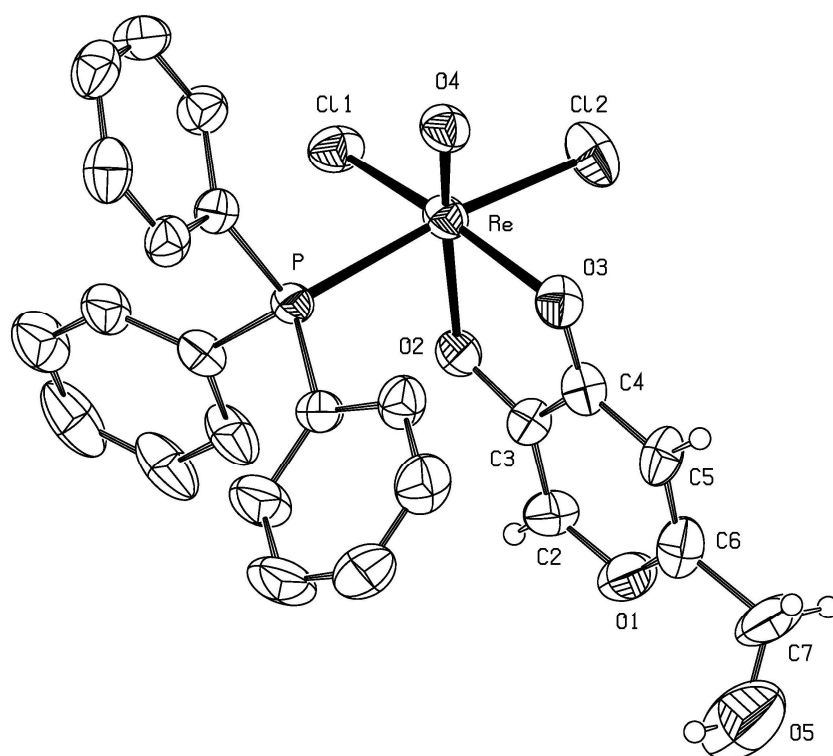


FIGURA 32 - Estrutura molecular do complexo **4**. Por motivo de maior clareza, exceto os hidrogênios do ligante  $ak^-$ , os demais átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides com 40% de probabilidade.

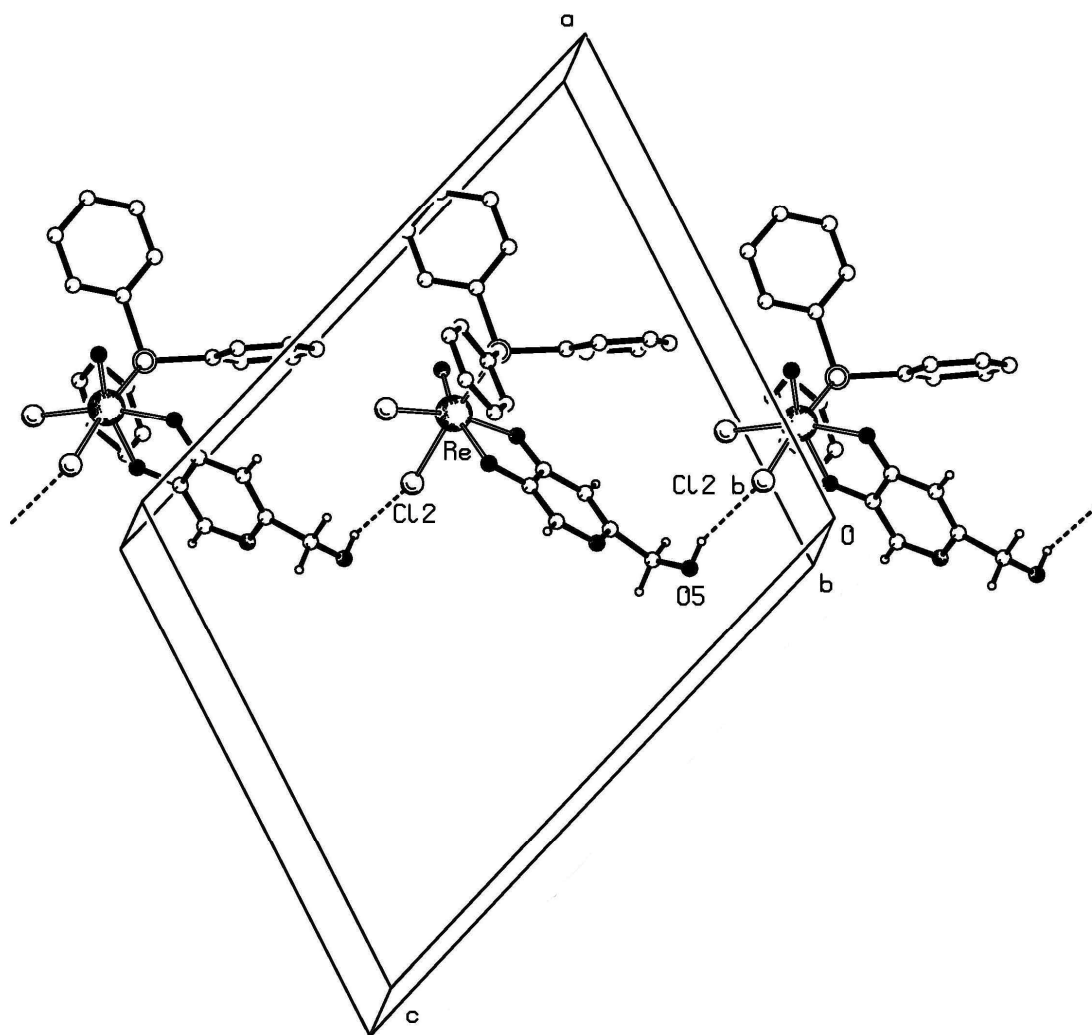


FIGURA 33 – Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo **4**. As ligações de hidrogênio são indicadas por linhas tracejadas.  $O(5)-H(5) = 82,0$  pm;  $H(5)\cdots Cl(2)^b = 239,4$  pm,  $O(5)-H(5)\cdots Cl(2)^b = 159,11^\circ$ ;  $O(5)\cdots Cl(2)^b = 317,3(1)$  pm.  $Cl(2)^b$  é gerado pelo operador de simetria:  $-1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$ .

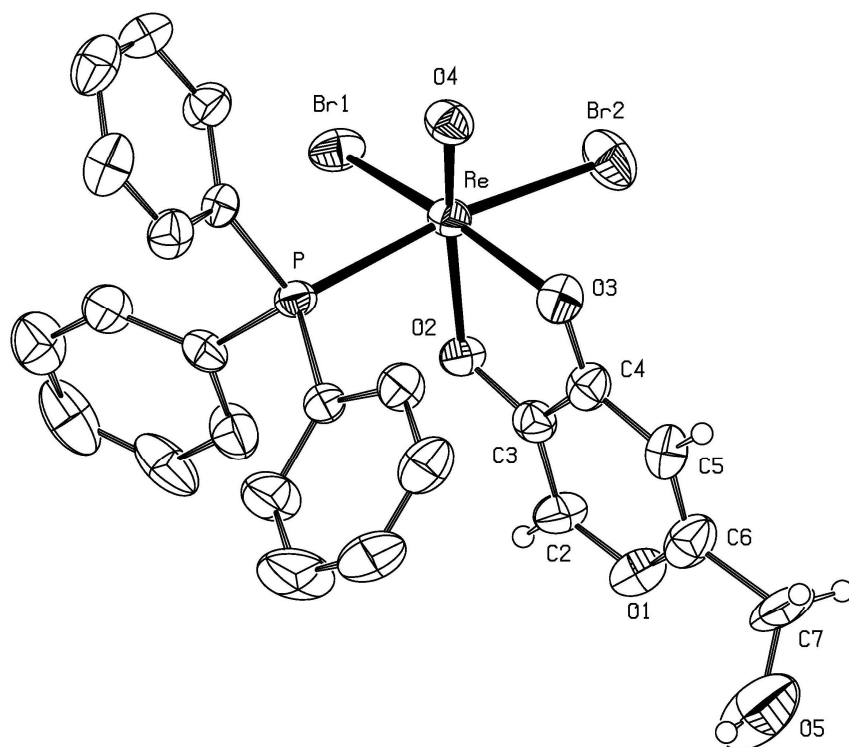


FIGURA 34 - Estrutura molecular do complexo **5**. Por motivo de maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos com exceção daqueles pertencentes ao ligante  $ak^-$ . Elipsóides com 40% de probabilidade.



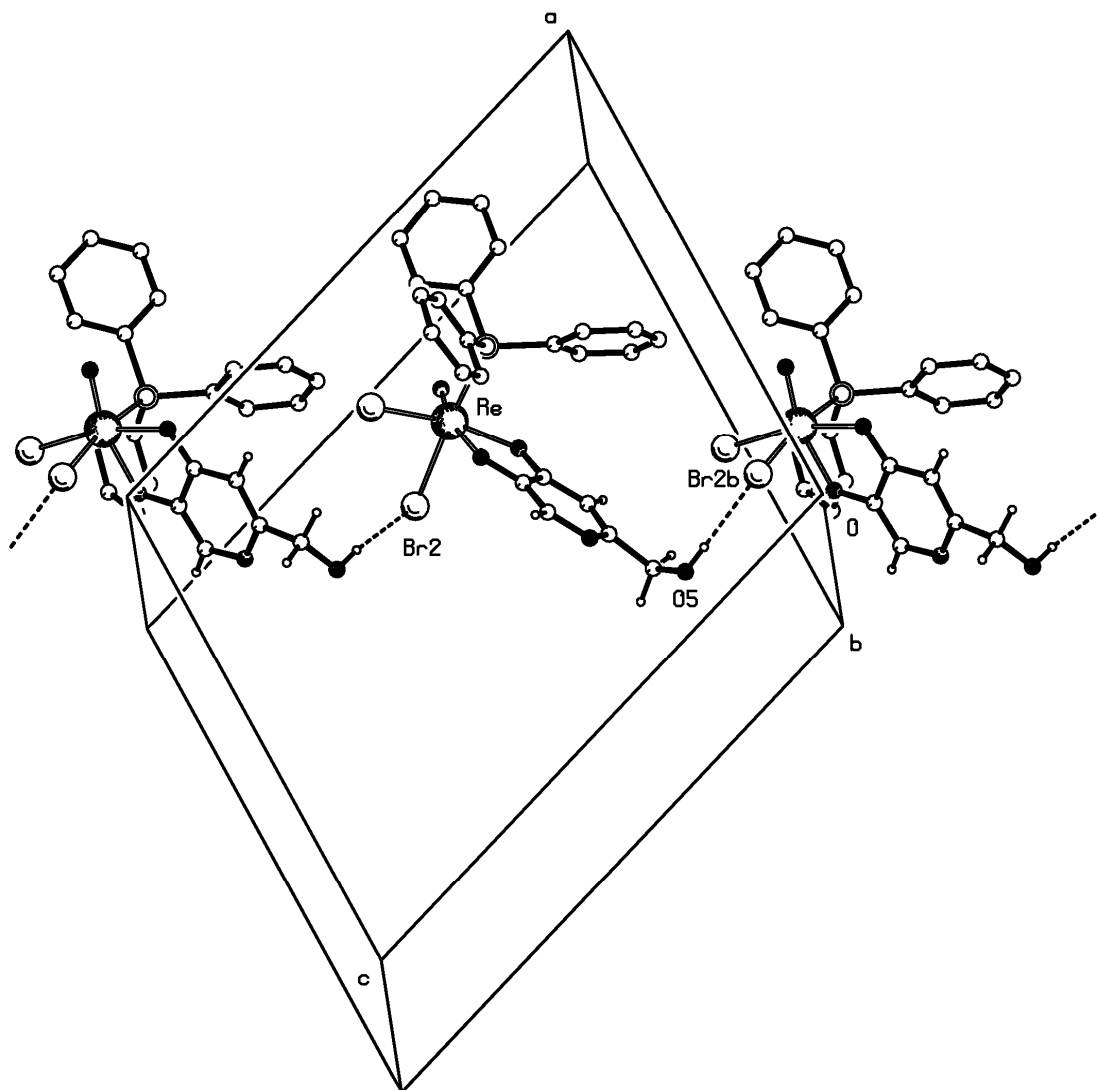


FIGURA 35 – Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo **5**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto aqueles que participam das ligações de hidrogênio, indicadas por linhas tracejadas. O(5)-H(5) = 82,0 pm; H(5)⋯Br(2)<sup>b</sup> = 247,0 pm, O(5)-H(5)⋯Br(2)<sup>b</sup> = 166,77°; O(5)⋯Br(2)<sup>b</sup> = 327,4(8) pm. Operador de simetria utilizado para gerar o átomo equivalente de Br(2)<sup>b</sup>:  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ .

TABELA 9 - Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (4) e [ReOBr<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (5).

Complexo	4	5
Fórmula molecular	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PRe	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PRe
Massa Molar g·mol <sup>-1</sup>	676,47	765,39
Comprimento(pm)	71,073	71,073
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Parâmetros da cela unitária		
a (pm)	1455,54(9)	1482,17(18)
b (pm)	1018,70(8)	1022,6(2)
c (pm)	1730,54(10)	1743,8(2)
α (°)	90	90
β (°)	109,861(3)	110,732(11)
γ (°)	90	90
Volume (nm <sup>3</sup> )	2,4133(3)	2,4720(7)
Z	4	4
Coeficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	5,356	8,246
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0.06 x 0.06 x 0.04	0.2 x 0.2 x 0.2
Forma e cor do cristal	Placa verde	Prisma verde
Método / variação θ (°)	2,95 até 24,99	3,11 até 26,99
Índices (h, k, l)	-17→h→17, -12→k→11, -21→l→21	-1→h→18, 0→k→13, -22→l→21
Reflexões coletadas	12096	5991
Reflexões independentes / R <sub>int</sub>	4759 / 0.0829	5365 / 0.0273
Correção de Absorção	Nenhuma	Delabs
Transmissão min. / max.	-----	0,406 e 0,824
Refinamento da estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados	Matriz completa dos mínimos quadrados
Tratamento dos Hidrogênios	Calculados	Calculados
Fatores R finais [I>2σ(I)]	R1 = 0,0444; wR2 = 0,0981	R1 = 0,0361; wR2 = 0,0676
"Goodness-of-fit" sobre F <sup>2</sup>	1,020	1,018
Programas usados	SHELXS97 <sup>27</sup> e SHELXL <sup>28</sup>	SHELXS97 <sup>27</sup> e SHELXL <sup>28</sup>

P2<sub>1</sub>/n : cela primitiva (P), eixo de rotação de ordem 2, eixo de rotação + translação em b (2<sub>1</sub>), centro de inversão (I), plano de reflexão + translação diagonal (n).

TABELA 10 - As principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (**4**) e [ReOBr<sub>2</sub>(ak)(PPh<sub>3</sub>)] (**5**).

<b>Distâncias</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Re–O(2)	202,9(5)	201,7(4)
Re–O(3)	211,8(6)	211,5(4)
Re–O(4)	166,1(5)	168,3(4)
Re–X(1)*	233,7(2)	246,68(8)
Re–X(2)*	241,1(2)	255,84(8)
Re–P	246,7(2)	245,82(16)
<b>Ângulos</b>		
O(4)–Re–O(2)	163,3(3)	163,60(19)
O(4)–Re–O(3)	89,0(3)	89,12(19)
O(2)–Re–O(3)	76,2(2)	76,09(16)
O(2)–Re–X(1)*	90,73(17)	91,46(12)
O(3)–Re–X(1)*	165,30(15)	165,97(11)
O(4)–Re–X(1)*	104,7(2)	103,98(15)
O(2)–Re–X(2)*	87,40(17)	87,18(12)
O(3)–Re–X(2)*	84,46(17)	83,92(12)
O(4)–Re–X(2)*	99,1(2)	98,42(15)
O(2)–Re–P	83,53(16)	83,19(12)
O(3)–Re–P	96,38(17)	95,51(12)
O(4)–Re–P	90,5(2)	91,35(15)
*X(1)–Re–P	88,70(8)	89,28(4)
*X(2)–Re–P	170,39(8)	170,20(4)

\* X = Cl para **4** e Br para **5**.

### 4.3 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (6) e [ReOBr<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (7)

As sínteses dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (6) e [ReOBr<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (7) partiram de um equivalente do precursor [ReOX<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (X=Cl ou Br), e um equivalente do ligante 3-HpicOH, o ácido 3-hidroxipicolínico.

As estruturas dos complexos 6 (figura 48) e 7 (figura 50) apresentaram 3-picOH<sup>-</sup> como ligante monoaniônico, bidentado e *N,O*-doador.

As estruturas propostas para os compostos 6 e 7 estão em acordo com os dados espectroscópicos obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, assim como com os resultados de microanálise (C, H e N). Os dois complexos tiveram sua estrutura confirmada com as estruturas determinadas a partir dos dados obtidos por difração de raios X em monocristal.

#### 4.3.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho ofereceu informações que confirmaram a coordenação do ligante ao centro metálico de Re(V) e também sobre a estrutura das duas novas substâncias.

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto 6 (figura 38) apresenta uma banda forte referente ao modo vibracional do  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  em 993 cm<sup>-1</sup>. Esta banda deslocou-se para uma região de maior número de onda, quando comparada ao valor desse estiramento no precursor [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (figura 37), indicando a formação de um novo complexo.

O espectro do complexo 7 (figura 40) apresenta duas bandas referentes ao modo vibracional  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , sendo uma muito intensa em 998 cm<sup>-1</sup> e outra de intensidade média em 980 cm<sup>-1</sup>, indicando a possível presença de isômeros.

Posteriormente, esta suposição foi confirmada pelos espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$ . Para este complexo, a banda referente ao modo vibracional  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  também foi deslocada para uma região de maior número de onda, quando comparada ao valor desse estiramento no precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (figura 39), confirmando o sucesso da síntese e a obtenção de outro novo complexo.

A presença da trifenilfosfina foi confirmada nos espectros das substâncias **6** (figura 38) e **7** (figura 40) pela permanência, sem maiores alterações, das bandas correspondentes ao  $\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$ ,  $1482\text{ cm}^{-1}$  e  $1436\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P-C})$ ,  $1096\text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3, \text{deformação fora do plano})$ ,  $693\text{ cm}^{-1}$ , em relação aos espectros dos seus respectivos precursores.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos novos complexos **6** e **7** confirmam que o ácido 3-hidroxicicolínico coordenou-se de forma bidentada. São duas as razões que nos permitem fazer esta afirmação. A primeira seria pela presença das bandas referente aos modos vibracionais  $\nu(\text{Re-N})$ , com valores de  $458$  e  $454\text{ cm}^{-1}$  para os complexos **6** e **7**, respectivamente. A segunda se deve à alteração dos espectros na região referente ao grupo carboxílico do ligante livre que possui uma banda muito intensa em  $1654\text{ cm}^{-1}$  enquanto nos espectros dos complexos **6** (figura 38) e **7** (figura 40) esta aparece, também muito intensa, em  $1675$  e  $1659\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

A tabela 11 fornece os principais dados obtidos dos espectros de infravermelho dos complexos **6** e **7** e de seus precursores.

TABELA 11 – As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos **6** e **7**.

	3-HpicOH	<b>6</b>	<b>7</b>	[ReO <sub>2</sub> (3-picOH)(PPh <sub>3</sub> )]	Referências
Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				
v(CC, PPh <sub>3</sub> )	-----	1482 e 1436	1482 e 1436	Não informado	19,20,30,31
v(C-O)	1285	1253	1254	1252	15
v(COO)	1654 <sub>(as)</sub> 1323 <sub>(s)</sub>	1675 e 1371	1659 e 1374	1651 e 1374	15
v(P-C)	-----	1095	1095	Não informado	19
v(C=N)	1609	1608	1607	1611	15
v(Re=O)	-----	993	980 e 998	993 e 990(10)	15,22,23,24
v(Re-N)	-----	458	454	457 e 452	15
γ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , PPh <sub>3</sub> )	-----	693	694	Não informado	21

\*(as = estiramento assimétrico; s = estiramento simétrico)

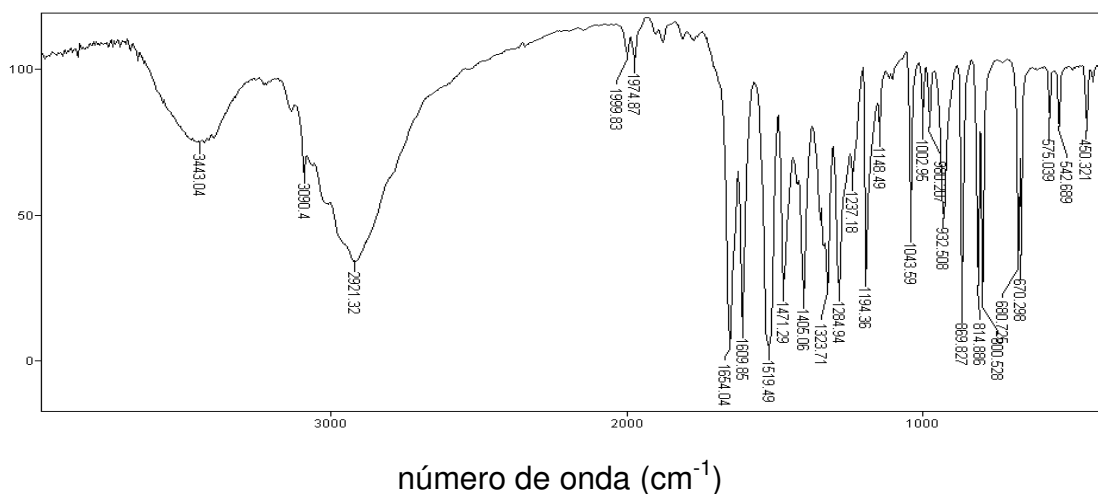


FIGURA 36 - Espectro na região do infravermelho de ácido 3-picolínico.

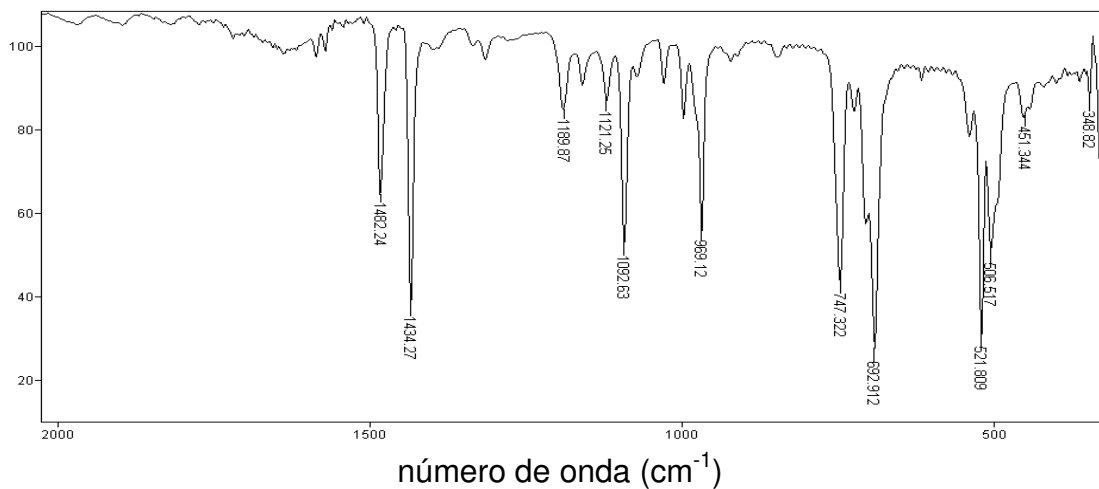


FIGURA 37 - Espectro na região do infravermelho do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

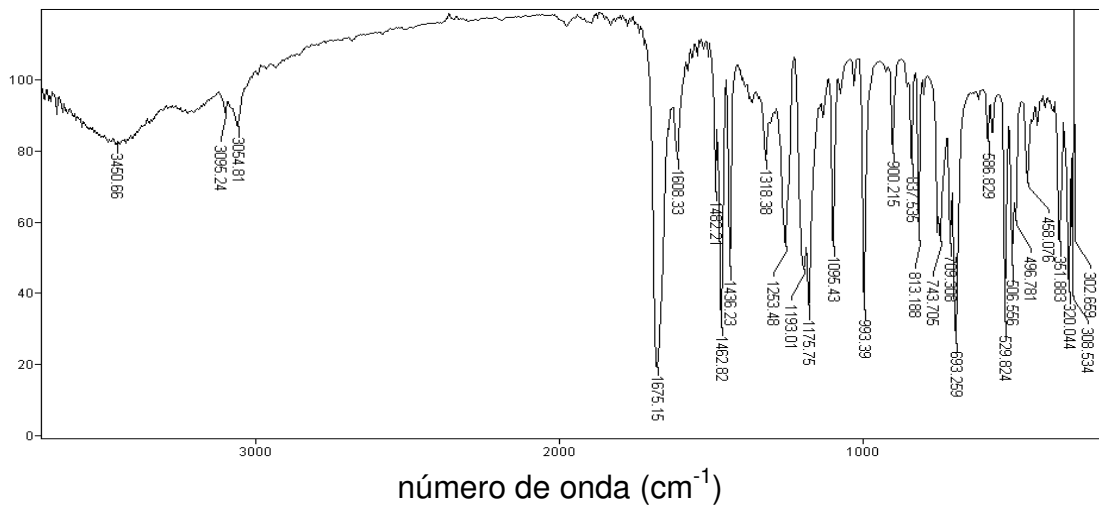


FIGURA 38 - Espectro na região do infravermelho de **6**.

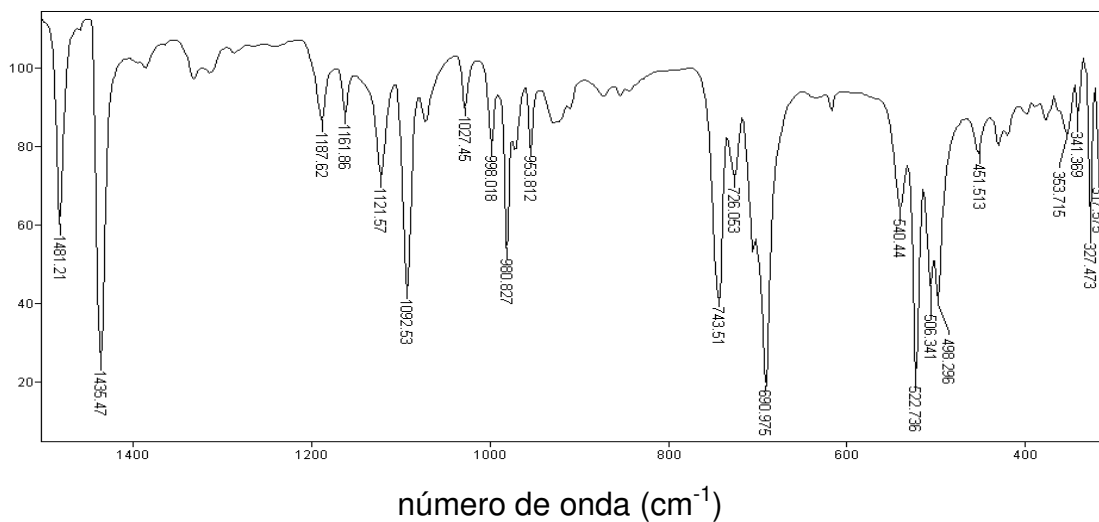


FIGURA 39 - Espectro na região do infravermelho do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

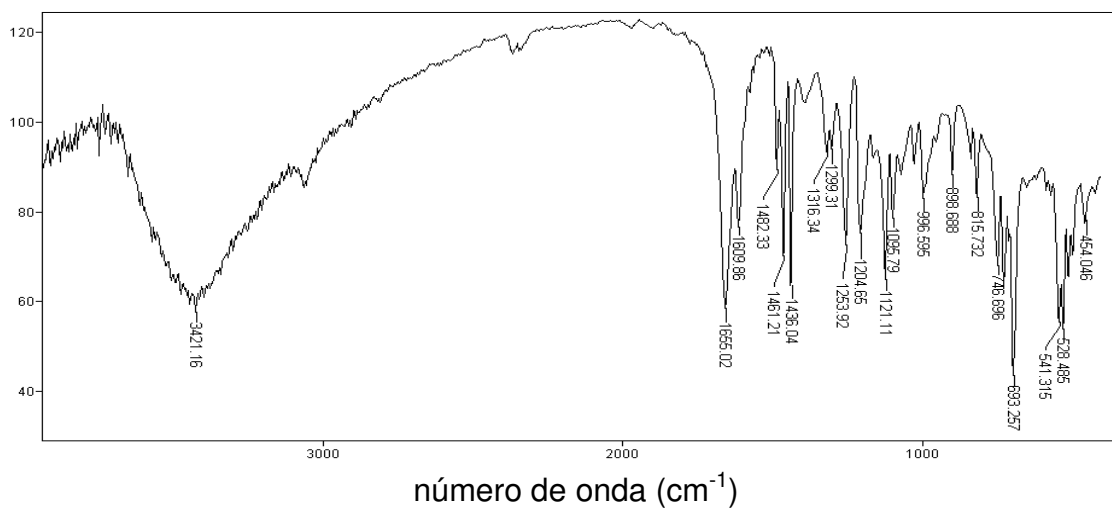


FIGURA 40 - Espectro na região do infravermelho de 7.



### 4.3.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para o composto **6** foram feitos em  $\text{CDCl}_3$ .

O complexo **7** foi analisado por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$ . Para este composto, no entanto, foi utilizado  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , em razão de sua maior solubilidade neste solvente.

O complexo **6**, diferentemente da maioria complexos de rênio(V) caracterizados neste trabalho, apresentou razoável solubilidade em  $\text{CDCl}_3$ , com cerca de 10 mg de amostra para 0,70 mL de solvente deuterado. Essa maior solubilidade proporcionou, como esperado, uma melhor relação sinal/ruído nos espectros apresentados e possibilitou, adicionalmente, a obtenção de um espectro de  $^{13}\text{C}$ .

O resultado obtido no RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  está de acordo com as outras técnicas de caracterização utilizadas. Na figura 42, o sinal em -7,567 ppm obtido para o complexo **6** refere-se ao fósforo presente na trifenilfosfina coordenada ao centro metálico de Re(V). A figura 44 apresenta o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo **7**. Os sinais em -8,873 ppm e -9,476 ppm indicam a presença de isômeros e, por meio da integração dos sinais obtidos, é verificado que estão presentes na proporção de 2:3.

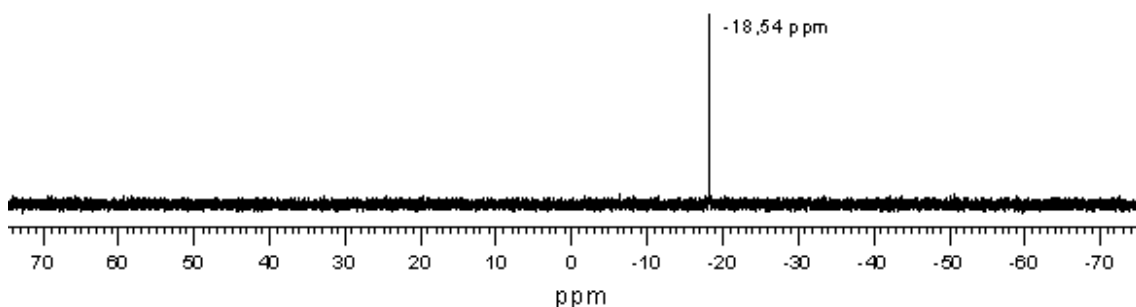


FIGURA 41 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

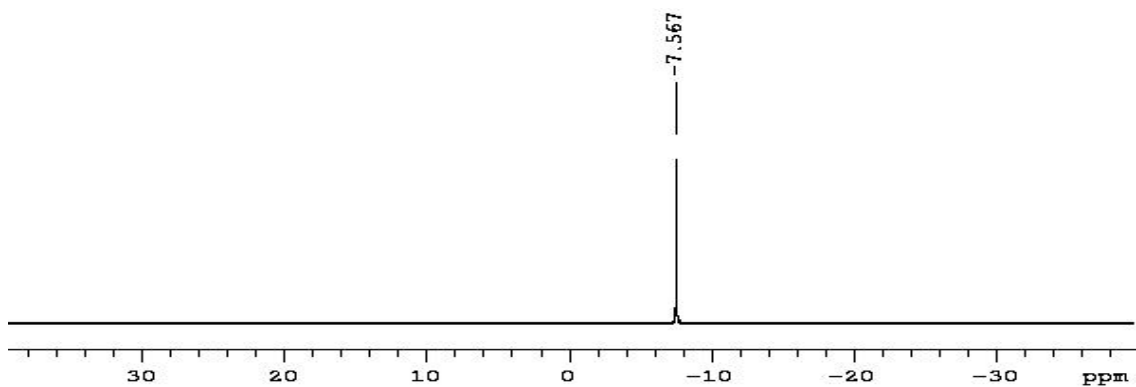


FIGURA 42 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **6** (121,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

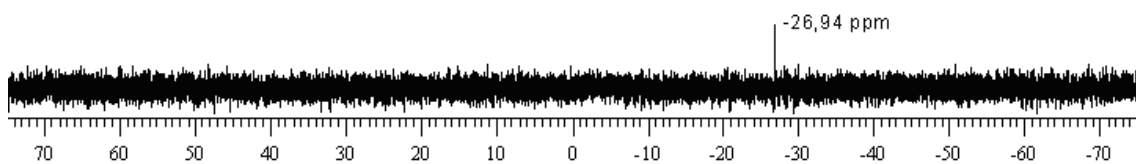


FIGURA 43 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

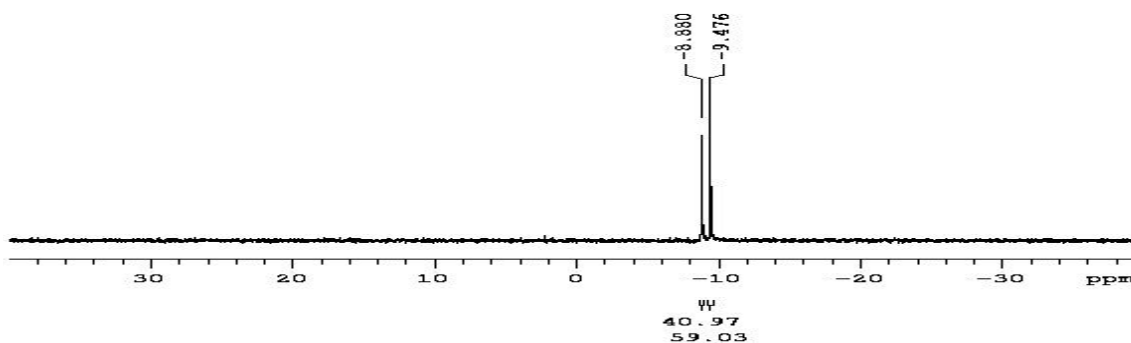


FIGURA 44 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **7** (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Sinais indicando a presença de isômeros em solução na percentagem de 40% e 60%.

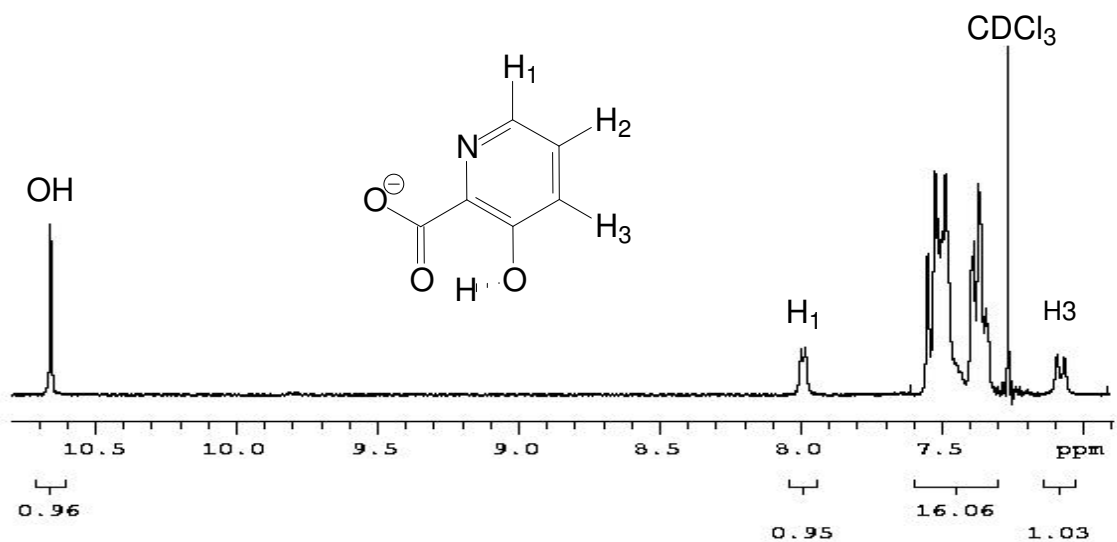


FIGURA 45 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **6** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

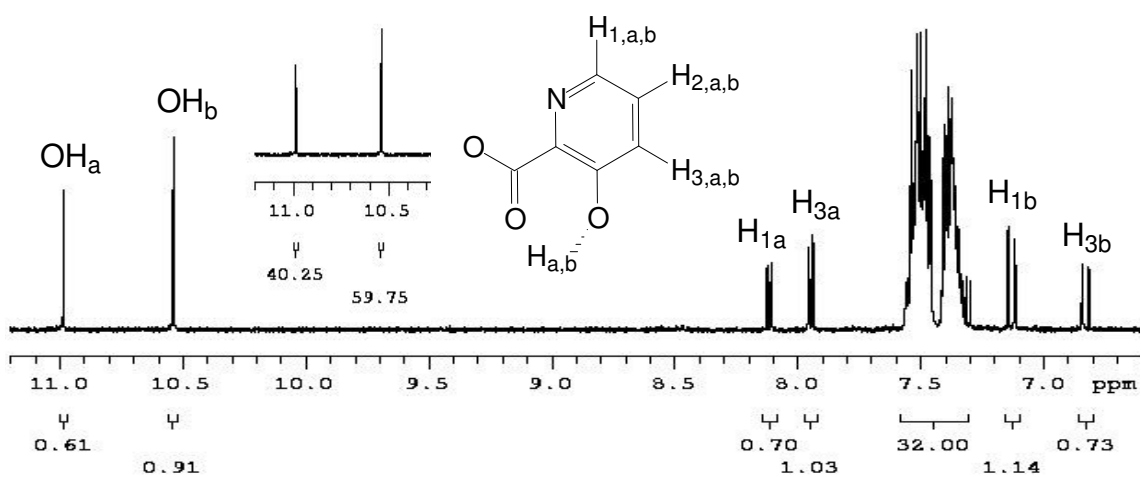


FIGURA 46 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). As integrais dos grupos OH's dos dois isômeros confirmam os percentuais obtido no espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de 40% e 60% entre eles.

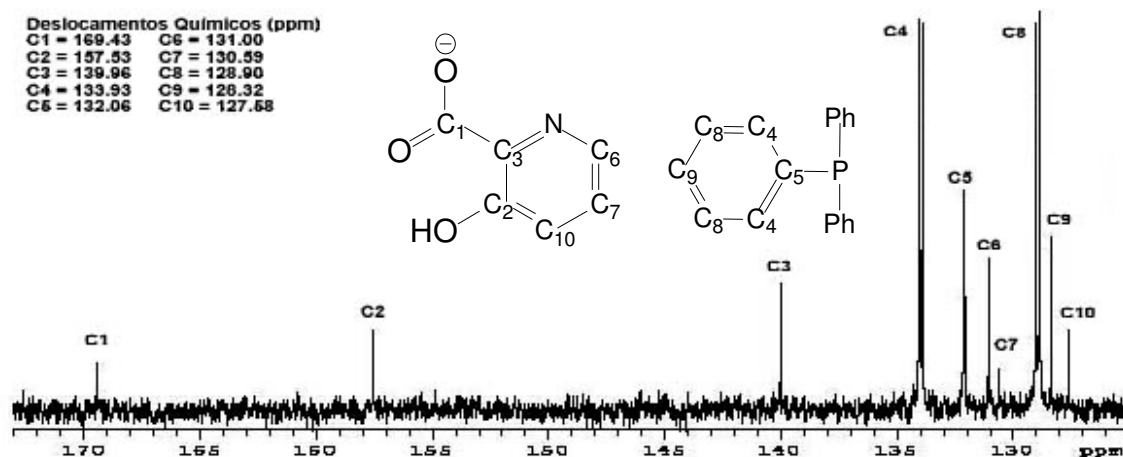


FIGURA 47 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **6** (75,45 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **6** (figura 45) apresentou os sinais esperados para os hidrogênios da trifenilfosfina e do ligante 3-picOH $^-$  coordenado, indicando a presença de 18H. Quatro conjuntos de sinais foram observados: 1H em 10,655 ppm (s, OH), 1H em 7,988 ppm (d,  $\text{H}_1$ ,  $J^3 = 4$  Hz), 16H (15H referentes a  $\text{PPh}_3$  mais 1H referente ao hidrogênio  $\text{H}_2$ ) em multipletto entre 7,548 – 7,333 ppm e 1H em 7,075 ppm (d,  $\text{H}_3$ ,  $J^3 = 8$  Hz).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **7** (figura 46) também apresentou os sinais esperados para os hidrogênios da trifenilfosfina e do ligante 3-picOH $^-$  complexado. No entanto, devido a formação de dois isômeros deste complexo, seu espectro mostra a presença de 38H distribuídos em dois grupos de quatro conjuntos de sinais. Um primeiro grupo referente a um isômero com: 1H em 10,983 ppm (s,  $\text{OH}_a$ ), 1H em 8,113 ppm (dd,  $\text{H}_{1a}$ ,  $J^3 = 5$  Hz e  $J^4 = 1$  Hz) e 1H em 7,943 ppm (dd,  $\text{H}_{3a}$ ,  $J^3 = 5$  Hz e  $J^4 = 1$  Hz). Um segundo grupo, pertencente ao outro isômero, aparece com: 1H em 10,536 ppm (s,  $\text{OH}_b$ ), 1H em 7,128 ppm (dd,  $\text{H}_{1b}$ ,  $J^3 = 9$  Hz e  $J^4 = 1$  Hz), 1H em 6,825 ppm (dd,  $\text{H}_{3b}$ ,  $J^3 = 9$  Hz e  $J^4 = 1$  Hz) e 32H (30H referentes as  $\text{PPh}_3$  mais 2H referentes aos hidrogênios  $\text{H}_{2a}$  e  $\text{H}_{2b}$ ) em um multipletto entre 7,559 – 7,294 ppm, pertencente aos dois isômeros. Em função dos deslocamentos químicos das trifenilfosfinas dos isômeros estarem situados na mesma região espectral não foi possível sua distinção. Assim sendo, sua integração foi feita com o dobro do número de hidrogênios.

Os espectros de RMN ( $^{31}\text{P}$  e  $^1\text{H}$ ) do complexo **7** deixam claro que os ambientes químicos tanto da trifenilfosfina quanto do 3-picOH $^-$  são diferentes nos dois isômeros, e portanto, justificando o surgimento de dois conjuntos de sinais para os núcleos analisados. Por esta razão, foi proposto (figura 48) que o tipo de isomeria existente neste complexo seja do tipo geométrica, dando origem aos isômeros *cis* e *trans* (**A**) e (**B**), referentes às posições relativas dos ligantes Br, respectivamente.

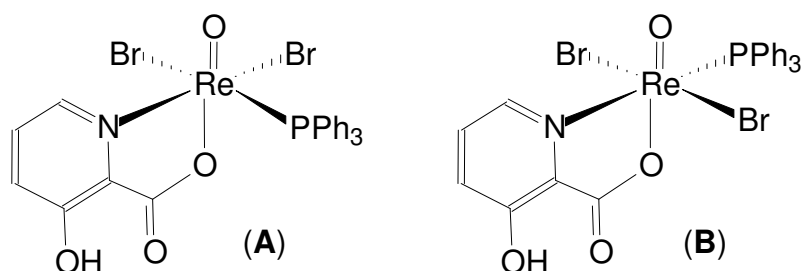


FIGURA 48 – Estrutura proposta para os isômeros *cis*-[ReOBr $_2$ (3-picOH)(PPh $_3$ )] (**A**) e *trans*-[ReOBr $_2$ (3-picOH)(PPh $_3$ )] (**B**) em solução. O isômero **A** teve sua estrutura, no estado sólido, determinada por difração de raios X em monocristal.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para o complexo **6** (figura 47) apresenta 10 sinais de carbonos, sendo 4 para as trifenilfosfinas (C $_4$ , C $_5$ , C $_8$  e C $_9$ ) e 6 para o ligante complexado (C $_1$ , C $_2$ , C $_3$ , C $_6$ , C $_7$  e C $_{10}$ ). São eles: 169,4 ppm (C $_1$ ), 157,5 ppm (C $_2$ ), 139,9 ppm (C $_3$ ), 133,9 ppm (d,  $J^2(\text{C}_4\text{-P}) = 9$  Hz, C $_4$ ), 132,1 ppm (d,  $J^1(\text{C}_5\text{-P}) = 2$  Hz, C $_5$ ), 131,0 ppm (C $_6$ ), 130,6 ppm (C $_7$ ), 128,9 ppm (d,  $J^3(\text{C}_8\text{-P}) = 11$  Hz, C $_8$ ), 128,3 ppm (s, C $_9$ ), 127,6 ppm (C $_{10}$ ).<sup>32,37</sup>

### 4.3.3 - Dados de Microanálise (C,H e N)

Com base nas informações obtidas nos espectros de infravermelho e de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foi possível fazer uma previsão da composição química dos compostos **6** e **7**. De posse desses dados, foram feitas microanálises para determinar o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio de ambos os complexos.

Os resultados (tabela 12) confirmaram a pureza das novas substâncias, uma vez que os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores teóricos calculados.

TABELA 12 - Resultados da microanálise para os complexos **6** e **7**.

	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{PNRe}$ ( <b>6</b> )		$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{O}_4\text{PNRe}$ ( <b>7</b> )	
	Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado
C(%)	40,70	42,80	38,32	37,81
H(%)	3,11	2,84	2,62	2,51
N(%)	2,48	2,08	2,09	1,84

#### 4.3.4 - Difração de Raios X em Monocristal

##### Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares

Cristais adequados para determinação estrutural por difração de raios X foram obtidos por recristalização dos complexos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , na forma de blocos verdes, para os compostos **6** e **7**.

Para o cálculo das constantes de cela foram utilizados 120 reflexões para **6** e 140 reflexões para **7**, medidos com ampla variação de  $2\theta$ .

Ambos cristalizam-se no sistema cristalino monoclinico.

O complexo **6** pertence ao grupo espacial  $P2/n$  e **7** ao grupo espacial  $P2_1/n$ .

Métodos diretos foram utilizados na solução das estruturas.<sup>26</sup>

Todos os átomos, com exceção dos átomos hidrogênio, foram refinados com parâmetros anisotrópicos de temperatura.<sup>27</sup>

Os átomos de hidrogênio tiveram suas posições calculadas de maneira idealizada.

A correção de absorção multi-scan foi empregada para os dois complexos.<sup>38</sup> A tabela 14 apresenta mais detalhes sobre as determinações das estruturas.

## Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares

Foi encontrado na literatura, um complexo de rênio homólogo aos complexos **6** e **7**, envolvendo o 3-hidropicolínico como ligante, com estrutura cristalina caracterizada: o  $[\text{ReO}_2(\text{3-picOH})(\text{PPh}_3)]$  (**10**) (figura 52).<sup>15</sup>

Este complexo é um dímero no estado sólido, formado por ligações de hidrogênios intermoleculares entre o oxigênio do grupo hidroxila do ligante de uma molécula e um hidrogênio aromático de uma trifenilfosfina pertencente a outra molécula, formando uma estrutura centrossimétrica. Apesar de possuir estrutura dimérica, apenas os ângulos e distâncias de uma das estruturas são mostrados no artigo. Os seus ângulos, bem como suas principais distâncias, foram comparados com os dos complexos apresentados neste trabalho, conforme descrito na tabela 14.

Neste complexo, ainda pode-se observar ligações de hidrogênio intramoleculares entre o hidrogênio do grupo hidroxila e o oxigênio carbonílico no 3-picOH<sup>-</sup> complexado.

As estruturas cristalinas e moleculares de **6** e **7** são mostradas nas figuras 49 e 51, respectivamente.

Os compostos **6** e **7** são isoestruturais, apresentam duas moléculas em sua unidade assimétrica e possuem geometria de coordenação octaédrica formada por: um átomo de fósforo das trifenilfosfinas, localizados em posição *trans* em relação ao seu respectivo haleto, dois haletos *cis* entre si, um ligante oxo e o íon 3-hidroxipicolinato quelando de forma bidentada, monoaniônica e *N,O*-doador, com seu oxigênio O(11) em posição *trans* ao ligante oxo.

As distâncias Re(1)–O(14), de 167,3(4) pm em **6** e 166,3(7) pm em **7**, correspondem a ligações duplas, com valores dentro do esperado para compostos de monoxorênio(V).<sup>14,15</sup> Os comprimentos encontrados para a ligação Re(1)–O(11), 204,3(3) pm em **6** e 206,5(6) pm em **7**, estão de acordo com aqueles comumente encontrados para átomos de oxigênio oriundos de grupos carboxilatos coordenados ao átomo de rênio, na posição *trans* ao ligante oxo, mostrando uma deslocalização de densidade elétrons  $\pi$  da ligação Re=O para a ligação com o oxigênio carboxílico na posição *trans*, como no caso do complexo já conhecido  $[\text{ReO}_2(\text{3-picOH})(\text{PPh}_3)]$  (**10**), que apresenta



valor de 207,4(6) ppm para esta mesma ligação.<sup>15</sup> As ligações Re(1)–X(11) (X = Cl em **6** e Br em **7**) e Re–P se encontram dentro do esperado para ligações simples conforme pode ser observado na tabela 14.<sup>15</sup>

Na rede cristalina do complexo **6** são observadas ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo O(13)-H(13)⋯O(12) e O(23)-H(23)⋯O(22), e ligações intermoleculares do tipo O(13)-H(13)⋯O(23)<sup>d</sup> e O(23)-H(23)⋯Cl(12), que interligam as moléculas em grupos de quatro, como pode ser visto na figura 50. Estes grupos estão empilhados ao longo da direção [010], paralela ao eixo cristalográfico *b*,

No complexo **7** (figura 51), existem apenas ligações intramoleculares de hidrogênio, nas duas moléculas existentes na unidade assimétrica, entre os átomos de oxigênio do ligante 3-hidroxipicolinato O(12) e O(13).

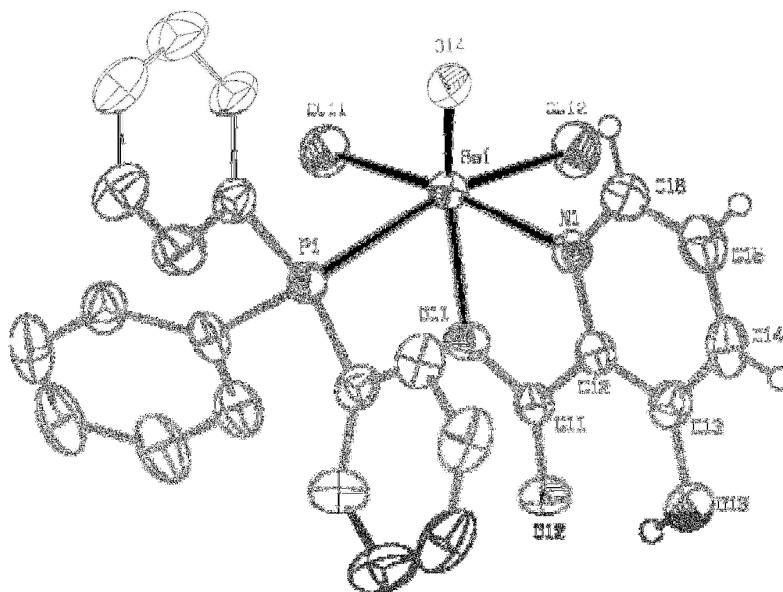


FIGURA 49 - Estrutura molecular do complexo **6**. Por motivo de maior clareza, exceto os átomos de hidrogênio do ligante 3-picOH<sup>-</sup>, estes foram omitidos. Elipsóides térmicas com 40% de probabilidade.

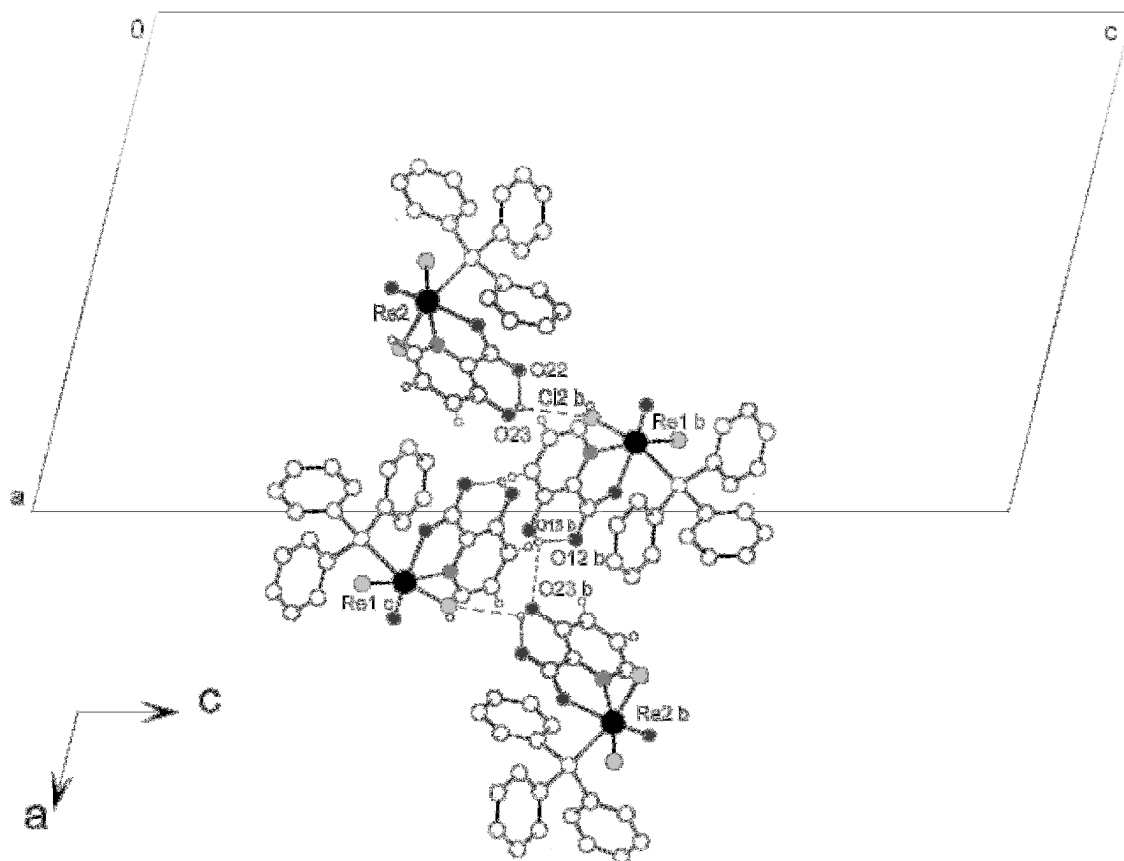


FIGURA 50 – Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo **6**. As linhas tracejadas indicam ligações de hidrogênio. O(13)-H(13) = 82,0 pm; H(13)⋯O(12) = 199,0 pm, H(13)⋯O(23) = 248,0 pm, O(23)-H(23) = 82,0 pm; H(23)⋯O(22) = 202,0 pm, H(23)⋯Cl(12) = 268,0 pm., O(22)-H(23)⋯Cl(12) = 86,60°, O(23)-H(23)⋯Cl(12) = 127,39°, O(13)-O(23)⋯H(23) = 101,42°, O(12)-H(13)⋯O(13) = 144,48°. Cl(12) é gerado pelo operador de simetria: 1 - x, 1 - y, - z.

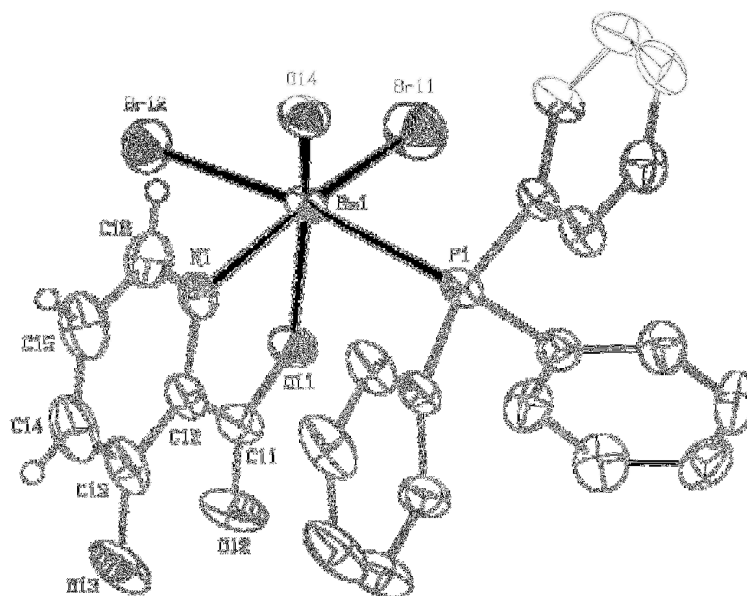


FIGURA 51 - Estrutura molecular do complexo **7**. Para maior clareza, exceto os átomos de hidrogênio do ligante 3-picOH<sup>-</sup>, estes foram omitidos. Elipsóides térmicas com 40% de probabilidade.

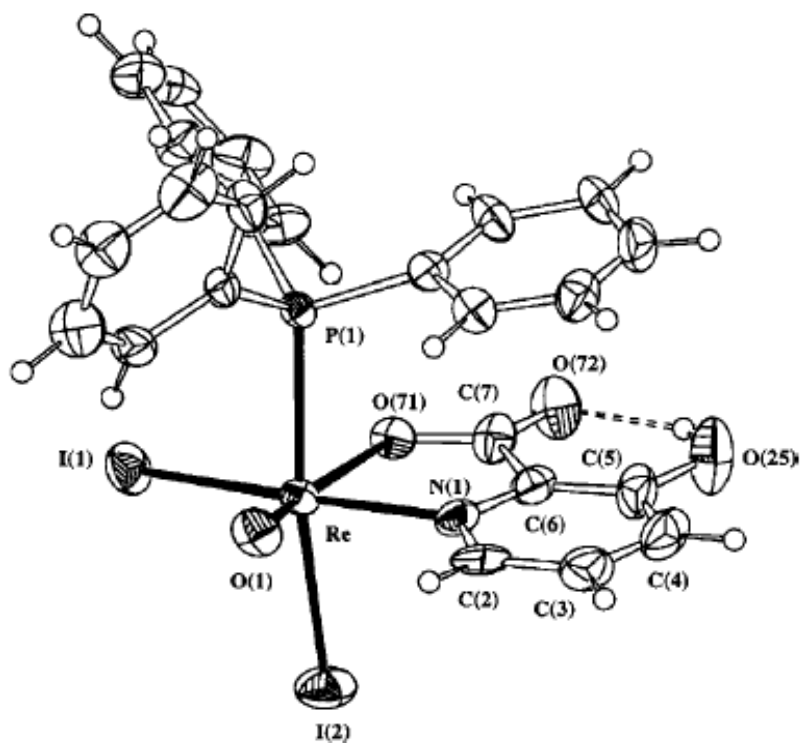


FIGURA 52 - Estrutura molecular do complexo **10**.

TABELA 13 - Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos  $[\text{ReOCl}_2(3\text{-picOH})(\text{PPh}_3)]$  (6) e  $[\text{ReOBr}_2(3\text{-picOH})(\text{PPh}_3)]$  (7).

Complexo	6	7
Fórmula molecular	$[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{PRe}]_0,25(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{NO}_4\text{PRe}$
Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	694,70	1524,78
Comprimento(pm) / radiação	71,073	71,073
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	22(2)	20(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclinico
Grupo Espacial	P2/n	P2 <sub>1</sub> /n
Parâmetros da cela unitária		
a (pm)	1851,85(5)	1633,28(6)
b (pm)	780,27(2)	1469,29(5)
c (pm)	3501,57(10)	2173,27(7)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90	90
$\beta$ ( $^\circ$ )	103,924(1)	108,757(1)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90	90
Z	8	8
Coefficiente de absorção ( $\text{mm}^{-1}$ )	5,318	8,253
Tamanho do cristal ( $\text{mm}^3$ )	0,15 x 0,05 x 0,03	0,5 x 0,1 x 0,04
Forma e cor do cristal	Agulhas azuis	Blocos azuis
Método / variação $\theta$ ( $^\circ$ )	1,15 até 30,55	1,37 até 30,09
Índices (h, k, l)	-26 $\leftarrow$ h $\leftarrow$ 26, -10 $\leftarrow$ k $\leftarrow$ 11, -50 $\leftarrow$ l $\leftarrow$ 50	-21 $\leftarrow$ h $\leftarrow$ 23, -20 $\leftarrow$ k $\leftarrow$ 20, -22 $\leftarrow$ l $\leftarrow$ 30
Reflexões coletadas	153635	58028
Reflexões independentes / R <sub>int</sub>	15047 / 0,0541	14413 / 0,0513
Absorções corrigidas	Semi empírica para os equivalentes	Semi empírica para os equivalentes
Transmissão min. / max.	0,633802 e 1,00	0,73353 e 1,00
Refinamento da estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>
Tratamento dos Hidrogênios	Calculados	Calculados
Parâmetros do refinamento	15047 / 0 / 615	14413 / 0 / 595
Fatores R finais [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0356, wR2 = 0,0986	R1 = 0,0632, wR2 = 0,1638
"Goodness-of-fit" sobre F <sup>2</sup> , S	1,097	1,027
Programas usados	SHELXL97 <sup>27</sup> e SHELXS97 <sup>28</sup>	SHELXL97 <sup>27</sup> e SHELXS97 <sup>28</sup>

P2/n : cela primitiva (P), eixo de rotação de ordem 2, centro de inversão (/), plano de reflexão + translação diagonal (n).

P2<sub>1</sub>/n : cela primitiva (P), eixo de rotação de ordem 2, eixo de rotação + translação em b (2<sub>1</sub>), centro de inversão (/), plano de reflexão + translação diagonal (n).

TABELA 14- Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**6**) e [ReOBr<sub>2</sub>(3-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**7**).

Distâncias	10	6		7	
		X = 1	X = 2	X = 1	X = 2
Re(X)–O(X4)	166,9(6)	167,3(4)	167,6(4)	166,3(7)	168,3(8)
Re(X)–O(X1)	207,4(6)	204,3(3)	204,5(3)	206,5(6)	206,3(7)
Re(X)–Y(X1)	266,8(8)	231,98(15)	231,80(15)	245,14(14)	248,4(3)
Re(X)–Y(X2)	273,6(1)	235,52(15)	236,78(17)	253,72(11)	250,58(13)
Re(X)–N(X)	215,9(7)	215,1(4)	214,1(5)	217,2(7)	216,6(8)
Re(X)–P(X)	250,2(2)	247,69(14)	247,03(14)	247,3(2)	245,8(3)
<b>Ângulos</b>					
O(X4)–Re(X)–O(X1)	161,6(3)	159,25(19)	160,65(18)	160,0(3)	159,1(4)
O(X4)–Re(X)–Y(X1)	104,8(2)	104,72(16)	104,16(16)	105,6(3)	103,1(3)
O(X4)–Re(X)–Y(X2)	99,5(2)	103,32(16)	101,93(15)	99,6(3)	104,5(3)
O(X4)–Re(X)–N(X)	89,0(3)	86,97(19)	88,10(19)	87,4(3)	86,5(4)
O(X4)–Re(X)–P(X)	91,9(2)	95,07(16)	94,21(15)	90,9(3)	92,2(3)
O(X1)–Re(X)–Y(X1)	91,9(2)	94,32(11)	93,82(11)	93,26(17)	96,5(2)
O(X1)–Re(X)–Y(X2)	88,8(2)	85,60(11)	85,36(12)	87,49(19)	83,9(2)
O(X1)–Re(X)–N(X)	74,8(3)	74,56(15)	74,48(15)	74,2(3)	74,7(3)
O(X1)–Re(X)–P(X)	80,3(2)	77,40(11)	78,99(11)	82,38(19)	79,8(2)
N(X)–Re(X)–Y(X2)	85,0(2)	87,70(12)	85,65(13)	86,5(2)	86,6(2)
N(X)–Re(X)–Y(X1)	165,9(2)	167,98(12)	167,33(12)	166,5(2)	168,9(2)
N(X)–Re(X)–P(X)	92,4(2)	87,70(12)	93,99(13)	93,4(2)	92,6(2)
Y(X2)–Re(X)–Y(X1)	90,04(3)	86,87(6)	88,63(7)	87,98(5)	85,73(7)
Y(X2)–Re(X)–P(X)	168,3(1)	161,57(6)	163,83(6)	169,48(6)	163,22(7)
Y(X1)–Re(X)–P(X)	89,8(1)	87,37(5)	88,37(5)	89,78(6)	92,43(9)

Obs.: Os complexos **6** e **7** possuem duas moléculas em sua unidade assimétrica, X = 1 para a primeira molécula e X = 2 para a segunda. Na tabela, Y = Cl para o complexo **6** e Y = Br para **7**.

#### 4.4 - Resultados e Discussão sobre os Complexos [ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (8) e [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (9)

As sínteses dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (8) e [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (9) partiram de um equivalente do precursor [ReOX<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (X=Cl ou Br), e um equivalente do ligante 6-HpicOH, o ácido 6-hidroxicicolínico.

As estruturas dos complexos 8 (figura 62) e 9 (figura 64) apresentaram 6-HpicOH como ligante monoaniônico, bidentado e *N,O*-doador.

As estruturas propostas para os compostos 8 e 9 estão em acordo com os dados espectroscópicos obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, assim como com os resultados de microanálise (C, H e N). Os dois complexos tiveram suas estruturas determinadas a partir dos dados obtidos por difração de raios X em monocristal.

##### 4.4.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho novamente ofereceu informações que confirmaram a coordenação do ligante ao centro metálico de Re(V), assim como também sobre a estrutura das duas novas substâncias.

Os espectros dos compostos 8 (figura 55) e 9 (figura 57) apresentam número de onda, 993 cm<sup>-1</sup> e 998 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, para a banda referente ao modo vibracional do  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ . No entanto, nos seus precursores, [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (figura 53) e [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (figura 56), estas aparecem em 969 cm<sup>-1</sup> e 980 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Nos dois novos complexos, estas bandas tiveram um deslocamento para uma região de maior número de onda, comprovando que as sínteses foram bem sucedidas.

A presença da trifenilfosfina foi confirmada nos espectros das substâncias **8** e **9** pela permanência, sem grandes alterações das bandas correspondentes ao  $\nu(\text{CC})_{\text{PPh}_3}$ ,  $1482 \text{ cm}^{-1}$  e  $1436 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P-C})$ ,  $1099 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3, \text{deformação fora do plano})$   $692 \text{ cm}^{-1}$  (tabela 15), com relação aos espectros dos seus respectivos precursores,  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

No espectro vibracional na região do infravermelho do ácido 6-hidroxipicolínico não complexado (figura 53), existem duas bandas muito intensas referentes aos modos vibracionais  $\nu(-\text{COOH})$  em  $1715 \text{ cm}^{-1}$  e  $1636 \text{ cm}^{-1}$ .

Nos espectros de IV dos complexos, é percebido um abaixamento do número de onda nesta região de  $1715 \text{ cm}^{-1}$  para  $1675 \text{ cm}^{-1}$ , bem intensa em **8** (figura 55), e o desaparecimento desta banda em **9** (figura 57). O complexo **9** apresenta uma pequena variação,  $2 \text{ cm}^{-1}$ , que está dentro da resolução do equipamento ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ), para a banda em  $1636 \text{ cm}^{-1}$ . No complexo **8**, esta banda desaparece. Portanto, acredita-se que complexação tenha ocorrido formando um quelato por meio do oxigênio do grupo carboxilato e do nitrogênio piridínico.

TABELA 15 – As principais bandas atribuídas aos modos vibracionais dos compostos **8** e **9**.

	6-HpicOH	<b>8</b>	<b>9</b>	Referências
Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
$\nu(\text{CC}, \text{PPh}_3)$	-----	1482 e 1436	1482 e 1436	19,20,30,31
$\nu(\text{COO})$	1715 e 1636	1675	1638	39,40
$\nu(\text{P-C})$	-----	1095	1099	19
$\nu(\text{C=N})$	1596	1608	1600	15,39,40
$\nu(\text{Re=O})$	-----	993	998	15,22,23,24
$\nu(\text{Re-N})$	-----	458	-----	15
$\gamma(\text{C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3)$	-----	692	691	21

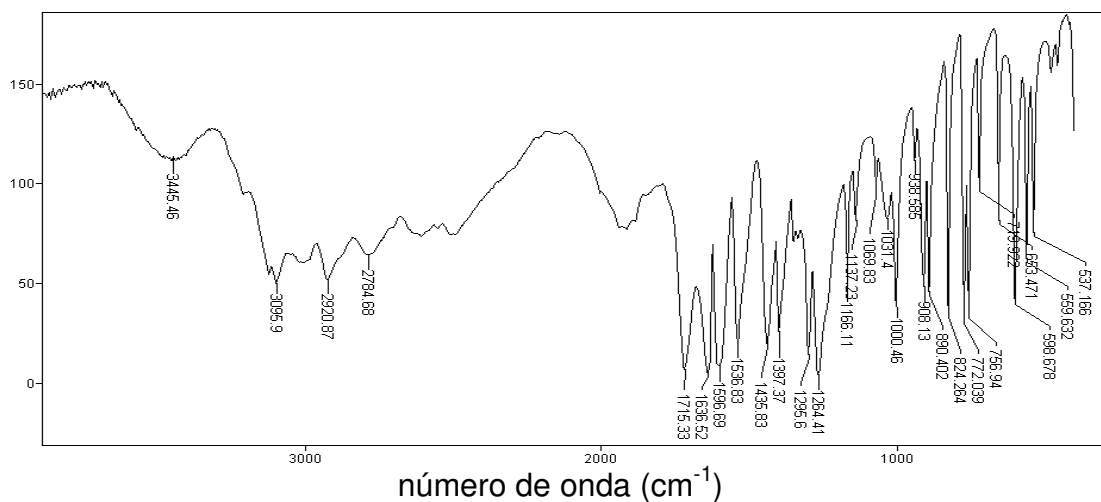


FIGURA 53 - Espectro na região do infravermelho do ácido 6-hidroxipicolínico.

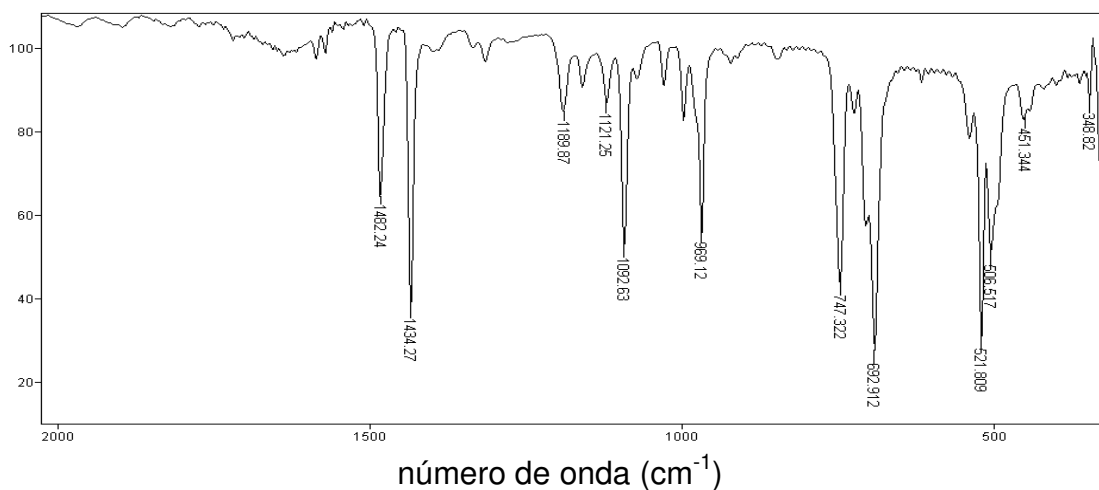


FIGURA 54 - Espectro na região do infravermelho do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

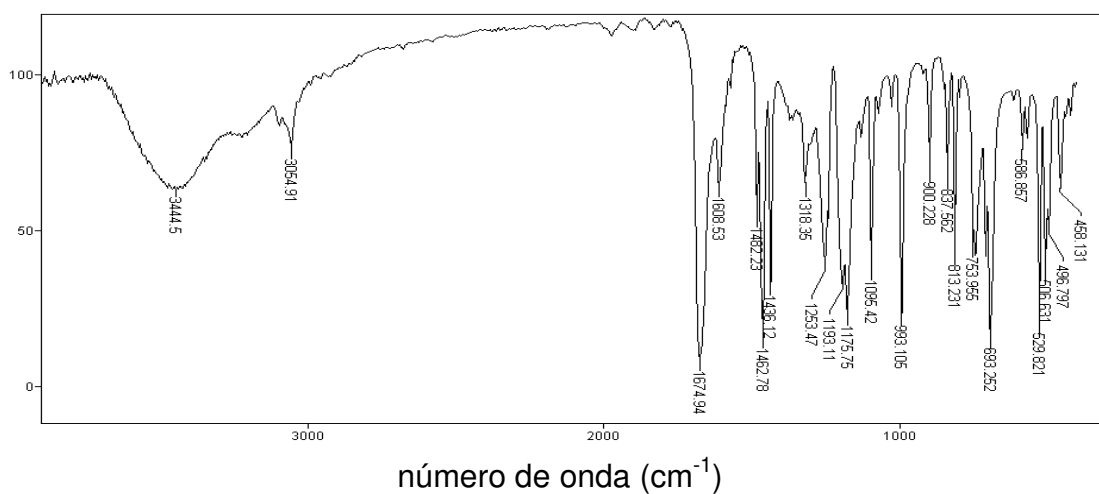


FIGURA 55 - Espectro na região do infravermelho de **8**.



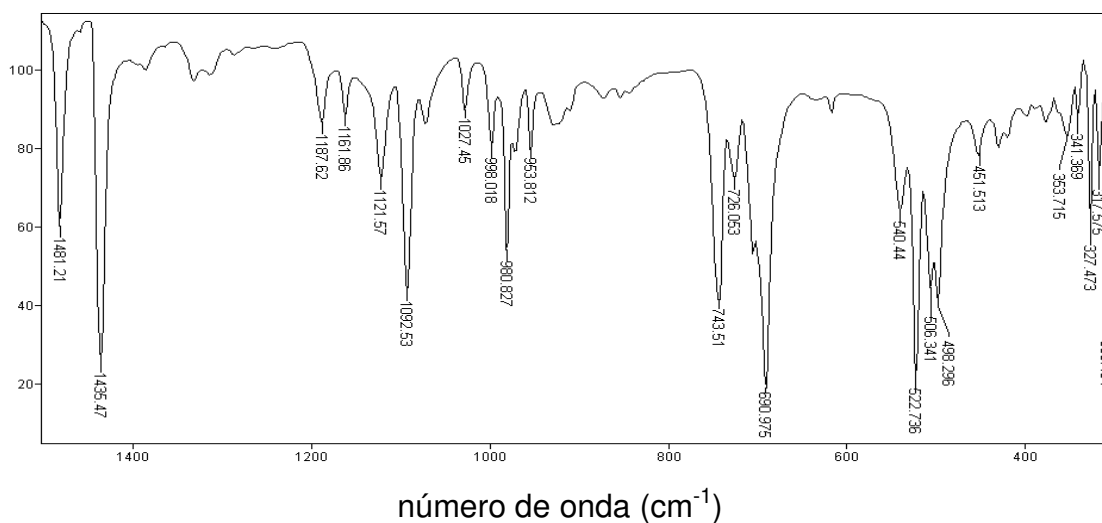


FIGURA 56 - Espectro na região do infravermelho do precursor [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

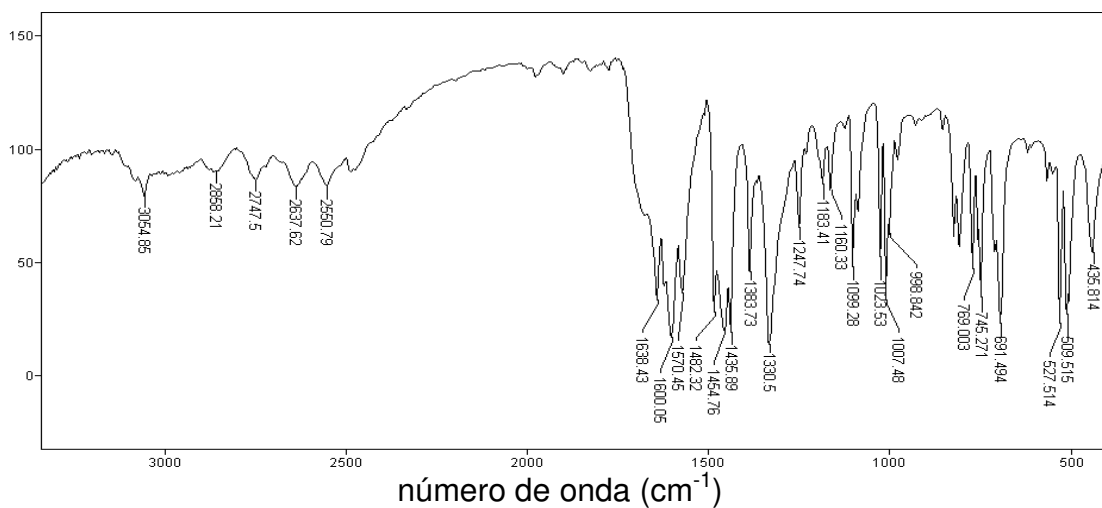


FIGURA 57 - Espectro na região do infravermelho de **9**.

#### 4.4.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram feitos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em  $\text{CDCl}_3$  para o composto **8** e de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  para o complexo **9**.

No espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo **8** (figura 59), foi verificada a presença de dois sinais, um em 35,5 ppm e outro em -14,2 ppm. O primeiro é devido à formação do óxido de trifenilfosfina,  $\text{OPPh}_3$ , em solução. O segundo sinal representa o deslocamento químico de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da trifenilfosfina coordenada ao centro metálico de  $\text{Re(V)}$ . Mesmo desaerando o solvente deuterado por cinco minutos com argônio 99,9998% de pureza em outra tentativa, ainda assim houve a oxidação da trifenilfosfina em  $\text{CDCl}_3$ .

O resultado obtido no RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo **9** (figura 61), um sinal único em -15,1 ppm, está de acordo com as outras técnicas utilizadas na caracterização deste complexo e indica a presença de uma única trifenilfosfina coordenada.

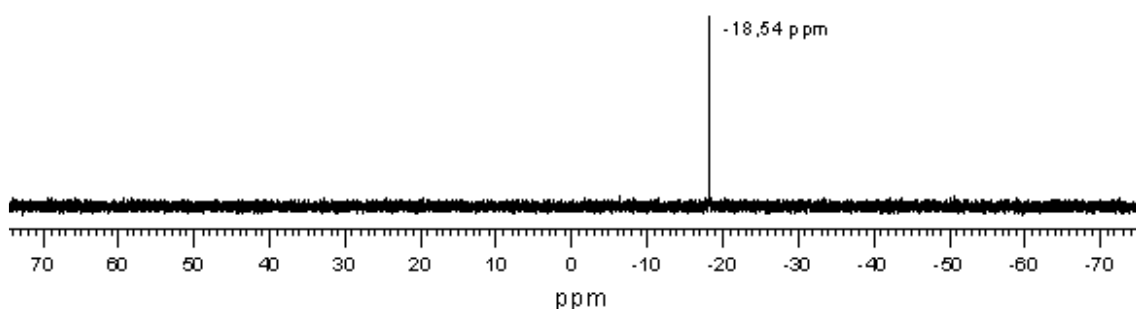


FIGURA 58 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

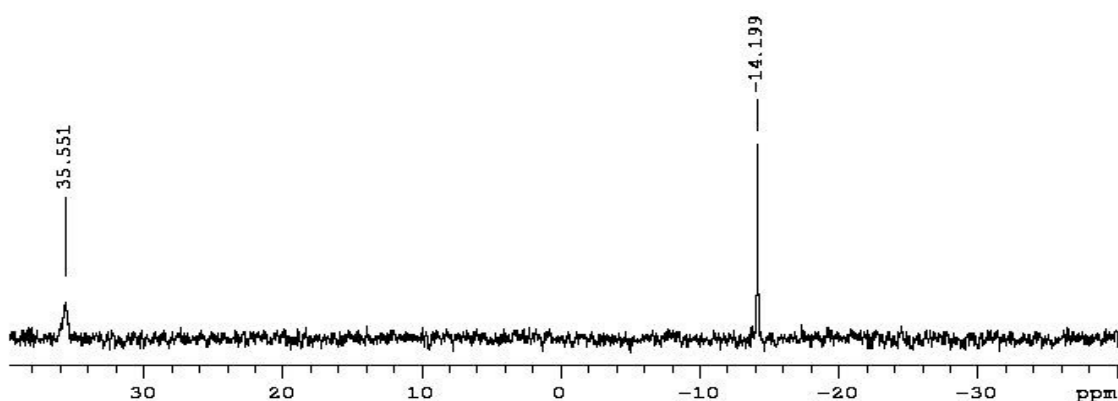


FIGURA 59 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **8** (121,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

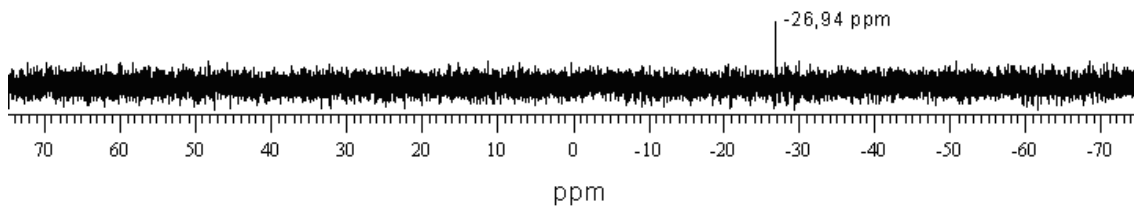


FIGURA 60 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

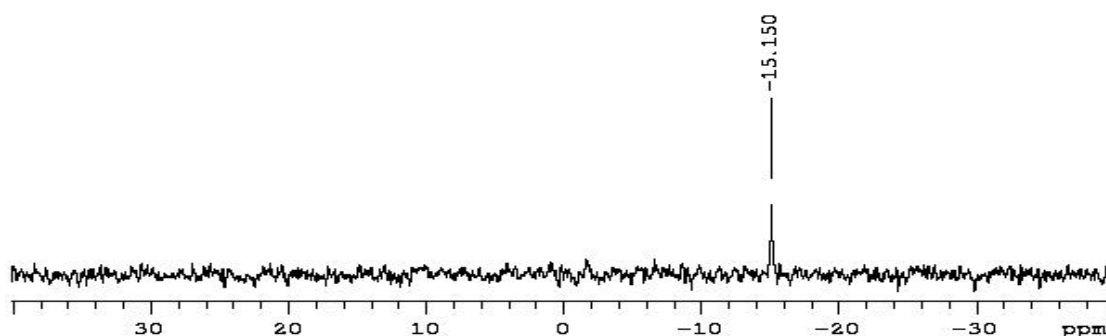


FIGURA 61 – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **9** (121,47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo **9** (figura 61) apresentou três sinais para os hidrogênios aromáticos da trifenilfosfina e para os hidrogênios do ligante 6-picOH $^-$  coordenado, indicando a presença de 18H. São eles: 17H (15H referentes a  $\text{PPh}_3$  mais 2H do ligante coordenado) em multipletos entre 7,537 – 7,337 ppm e 1H em 7,256 ppm (dd,  $H_1$ ,  $J^3 = 8$  Hz e  $J^4 = 1$  Hz). O sinal referente ao grupo OH do ligante 6-picOH $^-$  não é visualizado no espectro devido à baixa concentração da amostra podendo este estar bastante largo e, deste modo, não ser visível.

De acordo com a simulação do ligante no programa ACDLABS, versão 4.54, propomos que seja  $H_1$  o hidrogênio observado como dupletos de dupletos conforme descrito na figura 58.<sup>41</sup>

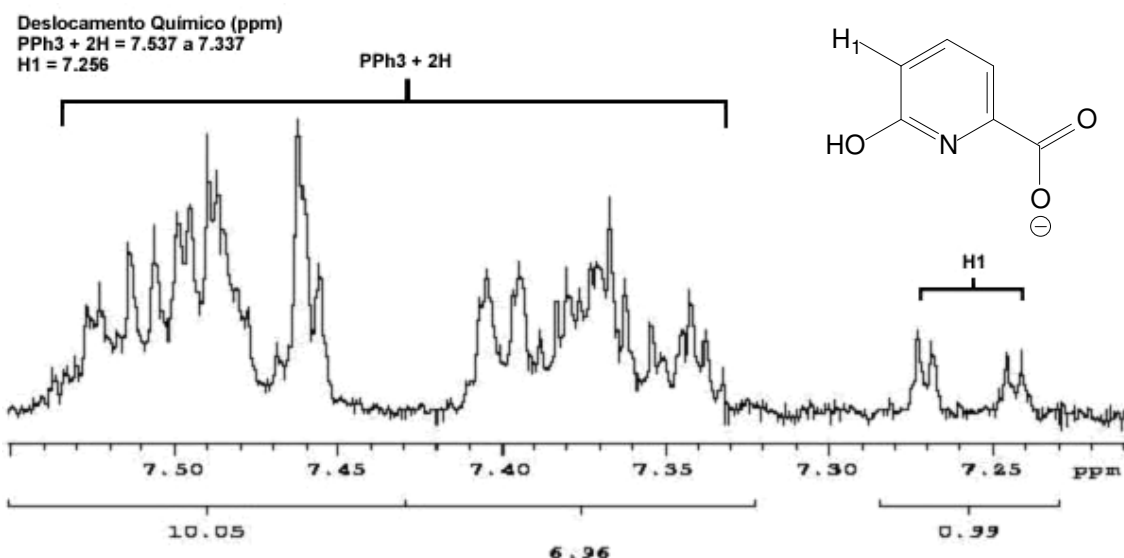


FIGURA 62 – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **9** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### 4.4.3 - Dados de Microanálise (C,H e N)

Com base nas informações obtidas nos espectros de infravermelho e de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e <sup>1</sup>H, foi possível fazer uma previsão da composição química dos compostos **8** e **9**. Assim sendo, foram feitas microanálises para determinar o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio de ambos os complexos.

Os resultados (tabela 16) confirmaram a pureza das novas substâncias, uma vez que os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores teóricos calculados.

TABELA 16 - Resultados da microanálise para os complexos **8** e **9**.

	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PNRe ( <b>8</b> )		C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PNRe ( <b>9</b> )	
	Encontrado	Calculado	Encontrado	Calculado
C(%)	40,05	42,80	35,80	37,81
H(%)	2,69	2,84	2,43	2,51
N(%)	2,00	2,08	2,03	1,84

#### 4.4.4 - Difração de Raios X em Monocristal

##### Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular

Monocristais na forma de prismas verdes foram obtidos por recristalização dos complexos **8** e **9** em diclorometano.

Para os cálculos das constantes de cela foram coletadas 127 reflexões para **8** e 123 reflexões para **9**, coletados com ampla variação de  $2\theta$ .

Os complexos **8** e **9** cristalizam-se nos sistemas cristalinos monoclinico e ortorrômbico, respectivamente.

O complexo **8** pertence ao grupo espacial Pbc<sub>a</sub>, enquanto que o **9** ao grupo espacial P2<sub>1</sub>/c.

Métodos diretos<sup>27</sup> foram utilizados na solução das estruturas. Todos os átomos, exceto os de hidrogênio, foram refinados com parâmetros anisotrópicos de temperatura<sup>28</sup>.

Os átomos de hidrogênio tiveram suas posições calculadas de maneira idealizada. A correção de absorção multi-scan foi empregada para os dois complexos.<sup>38</sup> A tabela 17 apresenta mais detalhes sobre os dados das estruturas determinadas. As distâncias e os ângulos selecionados para os complexos **8** e **9** podem ser vistos na tabela 18.

## Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares

Na literatura não foram encontrados complexos de rênio envolvendo o ligante 6-hidropicolínico como ligante, com estrutura cristalina determinada. As estruturas cristalinas e moleculares de **8** e **9** são mostradas nas figuras 63 e 65, respectivamente. O composto **8** apresenta duas moléculas em sua unidade assimétrica, enquanto que o **9** mostra apenas uma molécula. Ambos apresentam geometria de coordenação octaédrica formada por: um átomo de fósforo da trifenilfosfina, localizado em posição *trans* em relação ao seu respectivo haleto, dois haletos *cis* entre si, um ligante oxo e o ligante 6-picOH<sup>-</sup> quelando de forma bidentada, monoaniônica, como *N,O*-doador, com seu oxigênio O(1) em posição *trans* ao ligante oxo.

As distâncias Re(1)–O(14) = 165,2(4) pm em **8** e Re–O(4) = 166,2(3) pm em **9**, correspondem a ligações duplas, estando dentro do esperado para compostos de monoxorênio(V).<sup>15,22,23,24</sup> Os valores encontrados para as distâncias Re(1)–O(11), 207,9(4) pm em **8** e Re–O(1), 209,5(3) pm em **9**, estão de acordo com o observado para átomos de oxigênio oriundos de grupos carboxilatos coordenados ao átomo de rênio na posição *trans* ao ligante oxo em complexos semelhantes.<sup>15</sup>

As ligações Re(1)–Cl(11) para **8** e Re–Br(1) para **9** são, respectivamente, 233,00(16) e 247,36(5) e são condizentes com o tamanho do raio covalente de cada um dos haletos. As ligações Re(1)–P(1), 247,85(18) pm em **8**, e Re–P, 247,10(11) em **9**, se encontram dentro do esperado para ligações simples conforme observado em complexos semelhantes.<sup>15,22,23,24</sup>

No cristal do complexo **8**, uma das moléculas da unidade assimétrica apresenta uma cadeia de ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O(13)-H<sup>+</sup>...O(12)<sup>b</sup>, formando uma cadeia praticamente linear de moléculas do complexo, dispostas alternadamente ao longo da direção [010], paralela ao eixo cristalográfico *b*. A outra molécula da unidade assimétrica, por outro lado, apresenta somente ligação de hidrogênio intramolecular do tipo O(23)-H<sup>+</sup>...O(24), conforme pode ser visto na figura 64.

O complexo **9**, que apresenta apenas uma única molécula em sua unidade assimétrica, possui somente ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo  $O(3)-H\cdots O(2)^b$ , formado uma cadeia de moléculas arranjadas numa disposição levemente em zigue-zague, orientadas ao longo da direção  $[001]$ , paralela ao eixo cristalográfico  $c$ , conforme a figura 66.

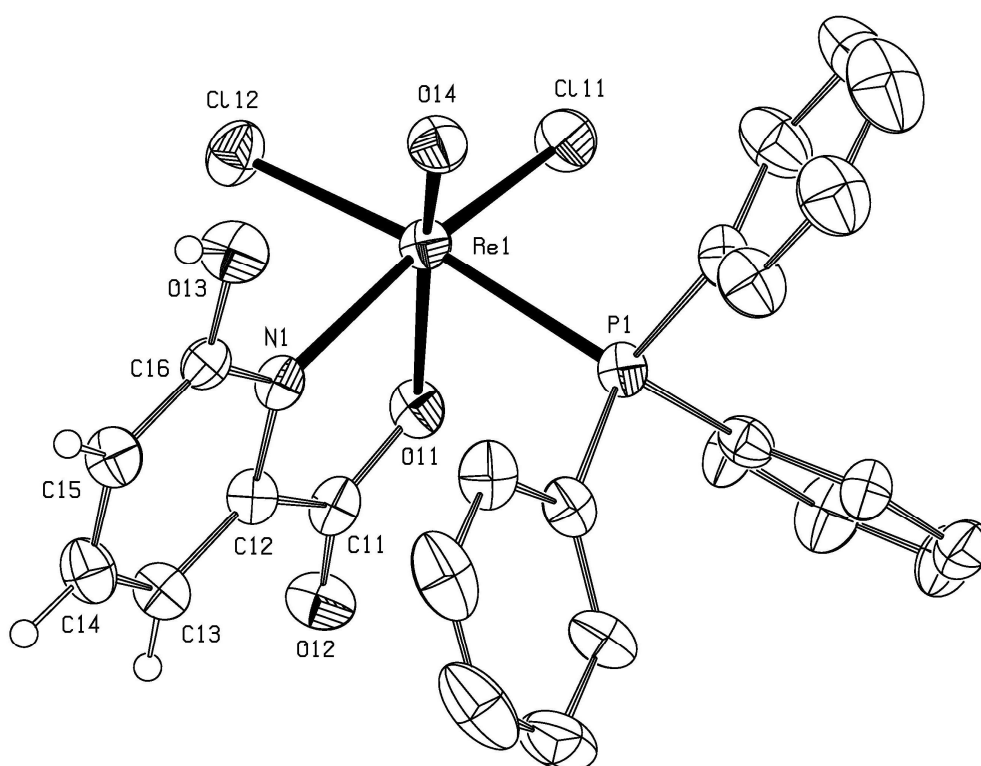


FIGURA 63 - Estrutura molecular do complexo **8**. Por motivo de maior clareza, exceto os átomos de hidrogênio do ligante  $6\text{picOH}^-$ , estes foram omitidos. Elipsóides térmicas com 40% de probabilidade.

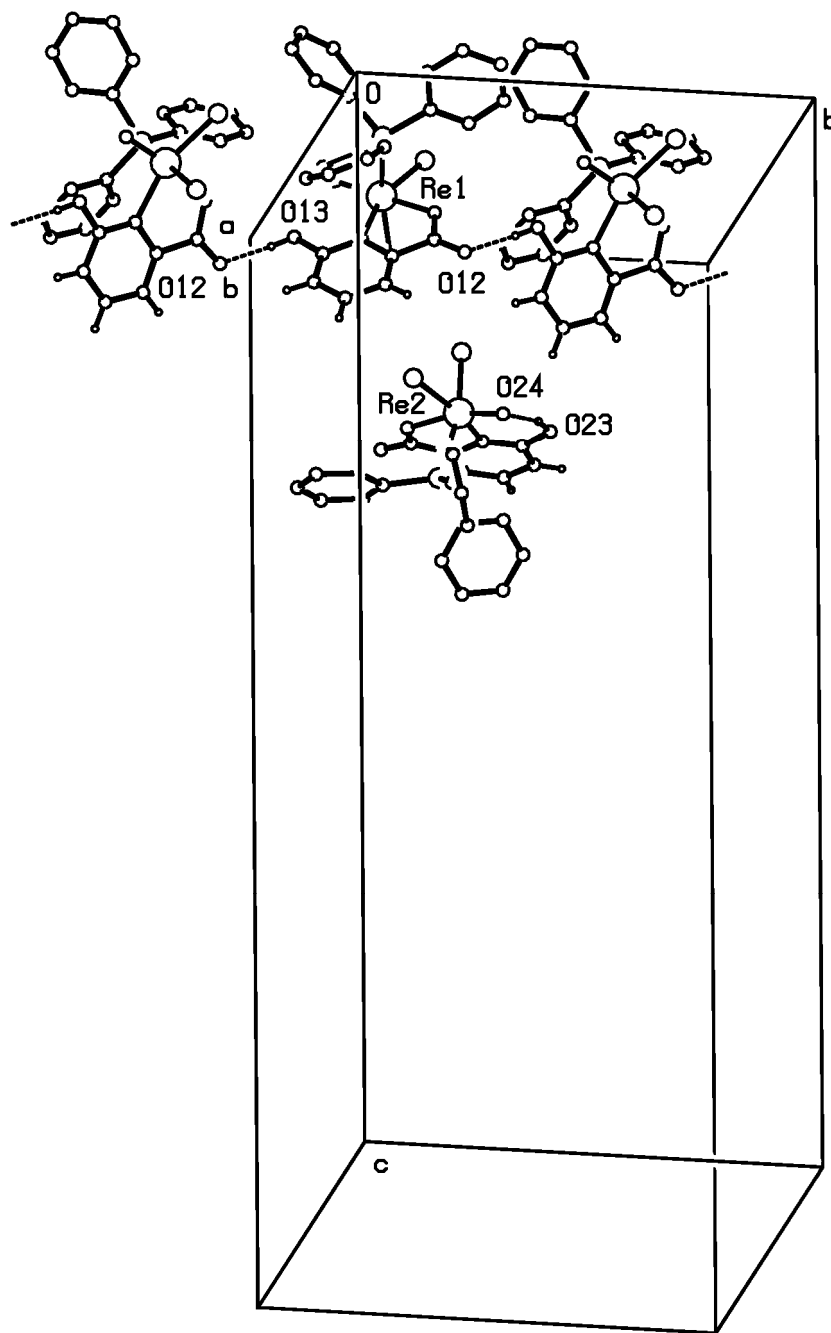


FIGURA 64 – Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo **8**. As linhas tracejadas apontam as ligações de hidrogênio. O(13)-H(13) = 82,0 pm; H(13)⋯O(12)<sup>b</sup> = 181,8 pm; O(23)-H(23) = 82,0 pm; H(23)⋯O(24) = 193,6 pm; O(13)⋯O(12)<sup>b</sup> = 263,70(56) pm; O(23)⋯O(24) = 272,83(67) pm. O(13)-H(13)⋯O(12)<sup>b</sup> = 176,43°; O(23)-H(23)⋯O(24) = 162,35°. O(12)<sup>b</sup> é gerado pelo operador de simetria:  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ .



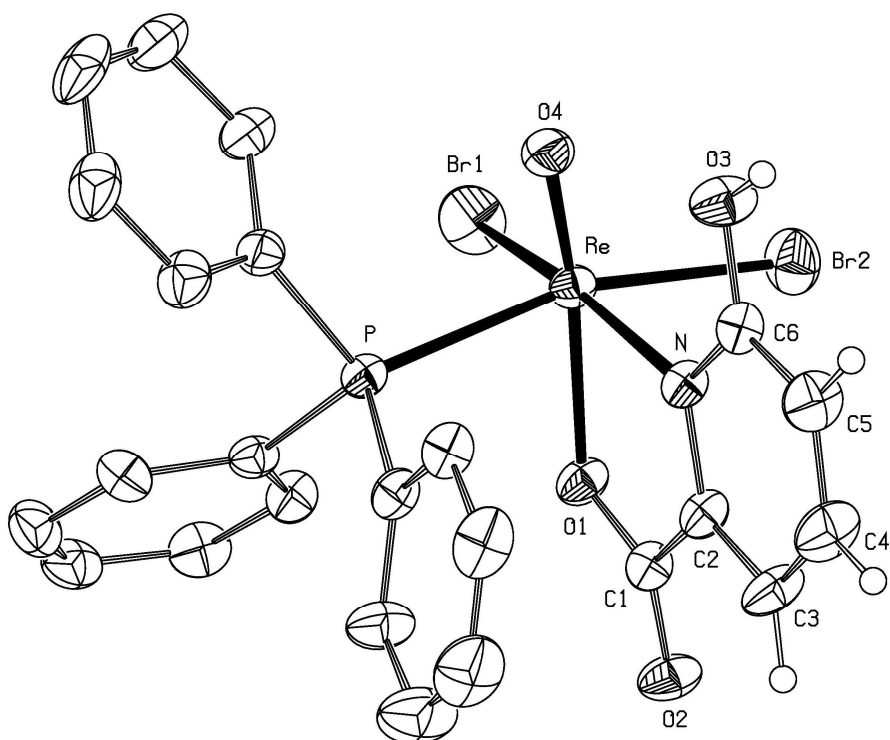


FIGURA 65 - Estrutura molecular do complexo **9**. Por motivo de maior clareza, exceto os átomos de hidrogênio do ligante 6-picOH<sup>-</sup>, estes foram omitidos. Elipsóides térmicas com 40% de probabilidade.

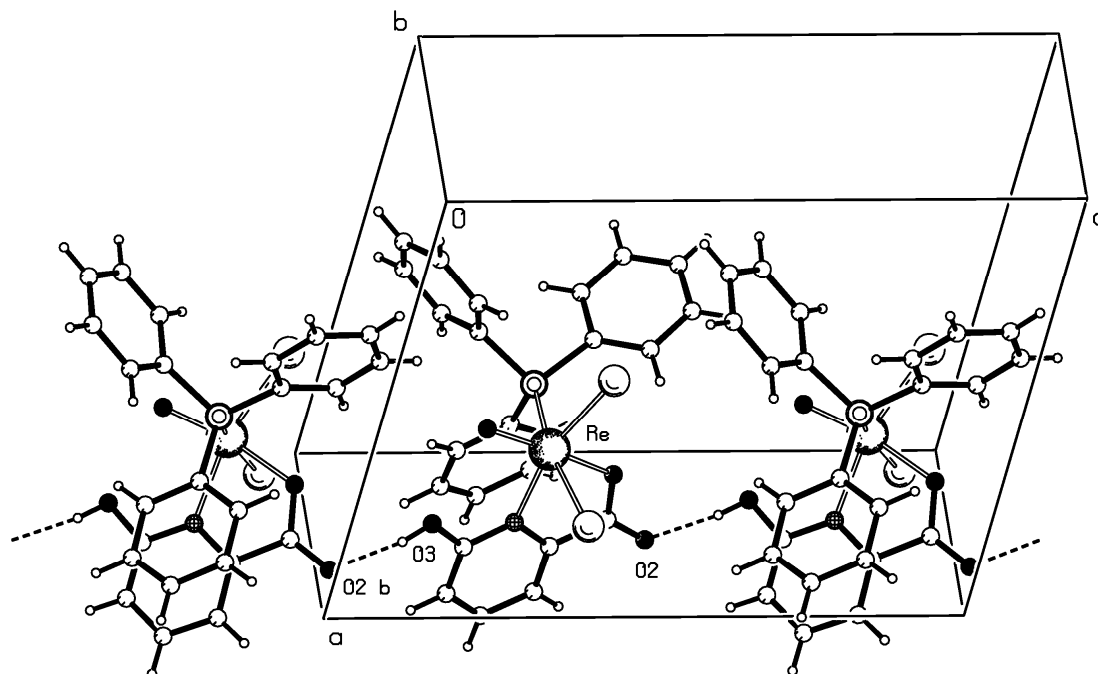


FIGURA 66 – Ligações de hidrogênio intermoleculares observadas na rede cristalina do complexo **9**. As ligações de hidrogênio são representadas por linhas tracejadas. O(3)-H(3) = 82,0 pm; H(3)⋯O(2)<sup>b</sup> = 183,5 pm; O(3)-O(2)<sup>b</sup> = 264,60(41) pm. O(3)-H(3)⋯O(2)<sup>b</sup> = 169,96°. O(2)<sup>b</sup> é gerado pelo operador de simetria:  $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ .

TABELA 17 - Dados cristalográficos de raios X e resultados do refinamento da estrutura dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (8) e [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (9).

Complexo	8	9
Fórmula molecular	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PNRe
Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )	1346,94	762,39
Comprimento(pm) / radiação	71,073	71,073
Temperatura (°C)	18(2)	22(2)
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo Espacial	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c
Parâmetros da cela unitária		
a (pm)	1748,71(9)	1038,64(3)
b (pm)	1510,46(6)	1637,46(6)
c (pm)	3647,89(17)	1498,15(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	105,807(2)
γ (°)	90	90
Z	8	4
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	5,364	8,313
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,12 x 0,03 x 0,02	0,31 x 0,18 x 0,12
Forma e cor do cristal	Agulhas azuis	Blocos azuis
Método / variação θ (°)	2,45 até 26,07	1,88 até 30,53
Índices (h, k, l)	-16 ← h ← 21, -14 ← k ← 18, -45 ← l ← 45	-13 ← h ← 14, -23 ← k ← 19, -20 ← l ← 21
Reflexões coletadas	51471	21073
Reflexões independentes / R <sub>int</sub>	9527 / 0,0870	7489 / 0,0351
Correção de Absorção	Semi-empírica para os equivalentes	Semi-empírica para os equivalentes
Transmissão min. / max.	0,466361 e 1,00	0,464292 e 1,00
Refinamento da estrutura	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>	Matriz completa dos mínimos quadrados em F <sup>2</sup>
Tratamento dos Hidrogênios	Calculados	Calculados
Parâmetros do refinamento	9527 / 0 / 596	7489 / 0 / 298
Fatores R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0389, wR2 = 0,0772	R1 = 0,0291, wR2 = 0,0686
"Goodness-of-fit" sobre F <sup>2</sup> , S	1,040	0,967
Programas usados	SHELXL97 <sup>27</sup> e SHELXS97 <sup>28</sup>	SHELXL97 <sup>27</sup> e SHELXS97 <sup>28</sup>

Pbca: cela primitiva (P), plano de rotação + rotação do tipo bca.

P2<sub>1</sub>/c: cela primitiva (P), eixo de rotação de ordem 2, eixo de rotação + translação em b(2<sub>1</sub>), centro de inversão (/), plano de reflexão + translação horizontal em c.

TABELA 18 - Principais distâncias (pm) e ângulos (°) dos complexos [ReOCl<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**8**) e [ReOBr<sub>2</sub>(6-picOH)(PPh<sub>3</sub>)] (**9**).

Distâncias	<b>8</b>		<b>9</b>
	X = 1	X = 2	
Re(X)–O(X4)	165,2(4)	168,2(4)	166,2(3)
Re(X)–O(X1)	207,9(4)	207,9(4)	209,5(3)
Re(X)–Y(X1)	233,00(16)	232,26(17)	247,36(5)
Re(X)–Y(X2)	236,69(18)	235,23(17)	253,72(11)
Re(X)–N(X)	215,7(5)	217,1(5)	216,3(3)
Re(X)–P(X)	247,85(18)	248,82(16)	247,10(11)
<b>Ângulos</b>			
O(X4)–Re(X)–O(X1)	165,6(2)	165,33(19)	162,62(15)
O(X4)–Re(X)–Y(X1)	103,17(16)	103,16(17)	99,83(10)
O(X4)–Re(X)–Y(X2)	101,80(18)	105,67(16)	106,54(12)
O(X4)–Re(X)–N(X)	96,4(2)	97,9(2)	94,94(13)
O(X4)–Re(X)–P(X)	87,14(18)	88,61(15)	89,72(12)
O(X1)–Re(X)–Y(X1)	87,00(12)	86,41(13)	92,22(8)
O(X1)–Re(X)–Y(X2)	88,34(13)	85,79(12)	86,19(9)
O(X1)–Re(X)–N(X)	74,22(16)	73,85(18)	74,45(11)
O(X1)–Re(X)–P(X)	82,63(13)	80,33(12)	77,29(9)
N(X)–Re(X)–Y(X2)	83,96(14)	83,94(13)	83,26(9)
N(X)–Re(X)–Y(X1)	160,21(13)	158,57(15)	164,53(9)
N(X)–Re(X)–P(X)	93,88(14)	95,48(13)	92,6(1)
Y(X2)–Re(X)–Y(X1)	89,43(6)	83,43(7)	88,139(19)
Y(X2)–Re(X)–P(X)	170,96(6)	165,68(6)	163,47(3)
Y(X1)–Re(X)–P(X)	89,74(6)	89,19(6)	92,04(3)

Obs.: O complexo **8** possui duas moléculas em sua unidade assimétrica, X = 1 para a primeira molécula e X = 2 para a segunda. Na tabela, Y = Cl para o complexo **8** e Y = Br para **9**.

## 5 - Considerações Finais

Este trabalho apresentou nove complexos, todos inéditos e caracterizados por diversas técnicas, confirmando-se as estruturas e as purezas destes.

Foram usados nas sínteses agentes complexantes *O,O*- e *N,O*-doadores, que se coordenaram de forma semelhante, quelando de forma monoaniônica e bidentada para formar anéis de seis membros em todos os complexos obtidos.

Todos os nove complexos de oxorrênio(V) caracterizados tiveram suas estruturas, no estado sólido, determinadas por difração de raios X em monocristal e apresentaram uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Além disso, para verificar as estruturas em solução, foram realizadas as análises por ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  de todos, observando-se que a estrutura no estado líquido é a mesma do estado sólido em todos os complexos.

Certamente, os objetivos propostos para esse trabalho foram atingidos e acredita-se que os resultados obtidos contribuirão para o melhor entendimento da química de coordenação dos complexos de oxorrênio(V) com ligantes *N,O*- e *O,O*-doadores.

## 6 - Referências Bibliográficas

1. Noddack, W.; Tacke, I.; *Sitzber. Preuss. Akad. Wiss.* **1925**, *19*, 400–405.
2. Wedepohl, K. H.; *Met. Their Compd. Environ.* **1991**, *3*.
3. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed, Oxford: London, 2002.
4. Coplen, T. B.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2339–2359.
5. Pfennig, G.; Klewe-Nebenius, H.; Seelmann-Eggebert, W.; *Chart of the Nuclides*, 6<sup>th</sup> ed. **1995**, revised reprint 1998, Research Centre Karlsruhe, Germany.
6. Johnson, C. L.; Shirey, S. B.; Barovich, K. M.; *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.* **1996**, *87*, 339–352. 6. Zhi, X *Chin. Sci. Bull.* 2000, *45*, 193–200.
7. Neuhaus, A.; Veldkamp, A.; Frenking, G.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5278–5286.
8. Fernandes, C.; Patrício, L.; Moreira, R.; Cantinho, G.; Pena, H.; Campello, P. C.; Santos, I.; *Nuclear Medicine and Biology*, **2004**, *31*, 139.
9. Papachristou, M.; Pirmettis, I. C.; Tsoukalas, C.; Papagiannopoulou, D.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Stassinopoulou, C. I.; Chiotellis, E.; Pelecanou, M.; Papadopoulos, M.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5778.
10. Volkert, W. A.; Hoffman, T. J.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2269.
11. Heeg, M. J.; Jurisson, S. S.; *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 1053.
12. Luo, H.; Rettig, S. J.; Orvig, C.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4491.
13. Monga, V.; Patrick, B. O.; Orvig, C.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2666.
14. Hsieh, W. Zalesk, C. M.; Pecoraro, V. L.; Fanwick, P. E.; Liu, S.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 228.
15. Quintal, S. M. O.; Nogueira, H. I. S.; Félix, V.; Michael, G. B. D.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 511.
16. Johnson, N.P., Lock, C.J.L., Wilkinson, G.; *Inorganic Syntheses* **1967**, *9*, 145.
17. Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubiger, P. A.; Hermann, W. A.; Artus, G.; Abram, U.; Kaden, T. A.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 119.
18. Barret, M. C.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Steed, J. W.; Wright P.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4384.
19. Battistuzzi, G.; Cannio, M.; Battistuzzi, R.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 2163.
20. Lobana, T. S.; Bawa, G.; Butcher, R. J.; Liaw, B. J.; Liu, C. W.; *Polyhedron* **2006**, *25*, 2897.
21. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Aufl.; Ed. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1995.

22. O'Neil, J.; Wilson, S.; Katzenellenbogen, *J. Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 319.
23. Souza, E. J.; Deflon, V. M.; Fernandes, A. G. A.; Lemos, S. S.; Hagenbach, A.; Abram U.; *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 1513.
24. Souza, E. J.; Fernandes, A. G. A.; Deflon, V. M.; Bessler, K. E.; Lemos, S. S.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Abram U.; Hagenbach, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 8, 1578.
25. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectro of Inorganic and Coordination Compounds*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-intercience: New York, 1986.
26. Cecconi, F.; Ghilardi, C. A.; Lenço, A.; Mariani, P.; Mealli, C.; Midollini, S.; Orlandini, A.; Vacca, A.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4006.
27. Sheldrik, G. M.; *SHELXS-97*; University Gottingen, Germany, 1997.
28. Sheldrik, G. M.; *SHELXL-97; Programa de Refinamento de Estrutura Cristalina*, University Gottingen, Germany, 1997. (4.2.4).
29. Spek, A. L. *PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool*, University of Utrecht, The Netherlands, 2004.
30. Vajragupta, O.; Boonchoong, P.; Sumanont, Y.; Watanabe, H.; Wongkrajanga, Y.; Kammasuda, N.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2003**, *11*, 2329.
31. Yuen, V. G.; Caravan, P.; Gelmini, L.; Glover, N.; McNeill, J. H.; Setyawati, I. A.; Zbou, Y.; Orvig, C.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **1997**, *68*, 109.
32. Lemos, S. S.; Estudo do deslocamento químico da trifenilfosfina livre em solução por RMN (<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), *Trabalho não publicado* **2004**.
33. Jain, R.; Kaushik, N. K.; *Journal of Thermal Analysis* **1997**, *49*, 713
34. Abram, U. *In Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2004**, vol. V.
35. a) Graziani, R.; Casellato, U.; Marchi, A.; *J. Crystallogr. Spectroc. Res.* **1985**, *15*, 573. b) Sergienko, V. S. *Zh. Neorg Khim.* **1994**, *39*, 1985. c) Galdecki, Z.; Galdecki, E.; Kowalski, A. *Pol. J. Chem.* **1999**, *73*, 1391. d) Abram, S.; Shulz, E. L.; Strahle, *J. Acta Crystallogr.* **1995**, *38*, 897.
36. Lebus, A. M.; Beauchamp, A. L.; *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 441.
37. Albright, T. A.; Freeman, W. J.; Schweizer, E. E.; *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 23, 3437.
38. Blessing, R. H.; *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33.
39. Szorcisk, A.; Nagy, L.; Scopelliti, M.; Deák, A.; Pellerito, L.; Hegetschweiler, K.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2243.
40. Sun, C. Y.; Jin, L. P.; *Journal of Molecular Structure* **2005**, *741*, 241.
41. Advanced Chemistry; *ACDLABS-2000, programa de simulação de 1H-RMN*; 90 Adelaide Street West, Toronto, 2000.

# Apêndice

## 1- Trabalhos Publicados em Periódicos

- Trabalho publicado no periódico *Inorganica Chimica Acta*



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



*Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 1513–1518

**Inorganica  
Chimica Acta**

[www.elsevier.com/locate/ica](http://www.elsevier.com/locate/ica)

### Synthesis and structural characterization of zwitterionic oxorhenium(V) complexes with 2-hydroxypyridine

Elizeu J. de Souza <sup>a</sup>, Victor M. Deflon <sup>a,\*</sup>, André G. de A. Fernandes <sup>a</sup>, Sebastião S. Lemos <sup>a</sup>, Adelheid Hagenbach <sup>b</sup>, Ulrich Abram <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília DF, Brazil

<sup>b</sup> Institut für Chemie, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany

Received 22 September 2005; received in revised form 10 November 2005; accepted 23 November 2005

Available online 5 January 2006

#### Abstract

[ReOX<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] complexes (X = Cl and Br) react with equivalent amounts of 2-hydroxypyridine (Hhp) under formation of the mono-substituted, zwitterionic complexes *mer*-[ReOCl<sub>3</sub>(Hhp)(PPh<sub>3</sub>)] (1) and *mer*-[ReOBr<sub>3</sub>(Hhp)(PPh<sub>3</sub>)] (2). Crystal structure determinations of 1 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 2 revealed the Cl and Br ligands adopt a *mer* arrangement. The Hhp ligands coordinate neutral and monodentate via their exocyclic oxygen atoms in axial positions, *trans* to the oxo groups. The distorted octahedral coordination sphere of the rhenium(V) complexes is completed by the phosphorus atom of the remaining PPh<sub>3</sub> ligand.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

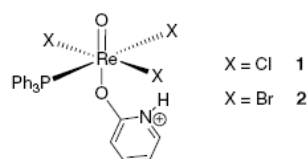
**Keywords:** Rhenium zwitterionic complexes; 2-Hydroxypyridine; X-ray crystal structures

#### 1. Introduction

2-Hydroxypyridine (Hhp) has interesting ligand properties, being able to act as a mono-, bi- or tri-nucleating agent, with different possible coordination modes [1]. The known examples of rhenium coordination compounds with Hhp involve mainly a series of Re<sub>2</sub><sup>6+</sup> compounds and mononuclear complexes prepared from the polyhydride complex [ReH<sub>7</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. In these compounds, 2-hydroxypyridine is singly deprotonated and coordinates *N,O*-bidentate as 2-pyridonate, hp<sup>-</sup>, bridging two transition element centers, or forms a four-membered chelate ring bonded to only one metal ion [1]. More recently, the complex [Re<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-hp)Cl<sub>3</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>] was prepared from [Re<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>] (dppm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>). Its X-ray crystal structure was determined and confirmed the 2-pyridonate ligand to act as a chelating agent, being coordinated to only one Re<sup>II</sup> center in a Re<sub>2</sub><sup>4+</sup> core [2]. The same *N,O*-chelating coordination mode of 2-hydroxypyridine

and related ligands has been found in some other rhenium complexes involving the oxidation states of the metal from “+2” to “+4” [1–9]. Complexes with the composition Re<sub>2</sub>(hp)<sub>2</sub>X<sub>4</sub> · Hhp · solvent (X = Cl, Br) are supposed to be intermediates in some reactions during the preparation of [Re<sub>2</sub>(hp)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]. The isolation of a complex with the stoichiometry Re<sub>2</sub>(hp)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> · Hhp · THF is described [10].

This work describes the preparation and structural characterization of new oxorhenium(V) complexes containing Hhp ligands in a zwitterionic form. The complexes *mer*-[ReOCl<sub>3</sub>(Hhp)(PPh<sub>3</sub>)] (1) and *mer*-[ReOBr<sub>3</sub>(Hhp)(PPh<sub>3</sub>)] (2) contain monodentate Hhp ligands in their protonated neutral form, which is novel for rhenium coordination compounds with this type of ligand.



\* Corresponding author. Tel.: +5561 3307 2181; fax: +5561 3273 4149.  
E-mail address: [deflon@unb.br](mailto:deflon@unb.br) (V.M. Deflon).



## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

The starting complexes  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) were prepared as previously described [11]. All other reagents were of analytical grade and were used as purchased, without further purification. NMR spectra were recorded on a Varian Mercury Plus spectrometer, 7.05 T, operating at 300.07 MHz for  $^1\text{H}$  and 121.47 MHz for  $^{31}\text{P}$ . They were run at room temperature in solutions of degassed  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  by purging it with argon for about 15 min. The  $^1\text{H}$  spectra were internally referenced to TMS and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectra were externally referenced to  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%,  $\delta$  0) with positive chemical shifts downfield the standard. The IR spectra (KBr pellets, 4000–200  $\text{cm}^{-1}$ ) were obtained on a Bomem Michelson FT model MB 102 spectrometer. A Carlo Erba 1104 elemental analyzer was used for the microanalyses.

### 2.2. Preparation of $[\text{ReOCl}_3(\text{Hhp})(\text{PPh}_3)]$ (1)

About 0.024 g (0.25 mmol) 2-hydroxypyridine (Hhp) was added to a suspension of 0.208 g (0.25 mmol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  in 15 mL of degassed dichloromethane. The mixture was refluxed for 3 h and after cooling to room temperature, 10 mL of hexane was added to the resulting green solution. A green precipitate was formed after storing at  $-15^\circ\text{C}$  for 24 h. The product was filtered off, washed with cold dichloromethane and hexane and dried in vacuum. Yield: 80% (0.134 g). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{PRe}$ : C, 41.50; H, 3.03; N, 2.11. Found: C, 41.22; H, 3.06; N, 1.96%.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr pellet): 3253(m), 3052(m-w), 1634(s), 1588(vs), 1538(s), 1481(m), 1433(m), 1388(s), 1262(m-w), 1213(w), 1160(w), 1093(m), 995(s,  $\text{Re}=\text{O}$ ), 886(m), 772(m-s), 759(w), 751(m), 707(w-m), 693(m), 626(w), 611(w-m), 591(w-m), 527(m), 508(w-m), 495(w), 474(w), 452(w), 333(vw), 307(w), 280(vw).

$^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 5.350 (Hhp, overlapped with the triplet of residual  $\text{CDHCl}_2$ ), 6.755 (dd,  $J = 6.7$  Hz, 1H, Hhp), 7.030–8.025 (m, 17H, Hhp and Ph of  $\text{PPh}_3$ ), 11.712 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $-18.35$  (s,  $\text{Re}-\text{PPh}_3$ ).

### 2.3. Preparation of $[\text{ReOBr}_3(\text{Hhp})(\text{PPh}_3)]$ (2)

A mixture of 0.242 g (0.25 mmol)  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  and 0.024 g (0.25 mmol) Hhp in 15 mL of degassed dichloromethane was heated under reflux for 10 h. After cooling to room temperature, 10 mL hexane was added and the mixture was left at  $-15^\circ\text{C}$  for 24 h to complete the precipitation. The green solid was isolated by filtration, washed with dichloromethane and hexane and dried in vacuum. Yield: 60% (0.127 g). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{NO}_2\text{PRe}$ : C, 34.64; H, 2.53; N, 1.76. Found: C, 34.36; H, 2.36; N, 1.73%.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr pellet): 3231(m-s), 3158(m), 3091(m-w), 3051(w), 1637(m-s), 1629(m-s), 1587(vs), 1538(vs), 1471(m), 1456(m), 1431(m), 1387(vs), 1274(m), 1213(m), 1160(m-w), 1093(ms), 995(vs,  $\text{Re}=\text{O}$ ), 888(s), 867(m-w), 771(s), 760(m-s), 747(m-s), 707(m-s), 693(m-s), 612(s), 526(m), 508(w-m), 494(w-m), 450(m), 279(w).

$^1\text{H}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 5.216 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, Hhp), 6.763 (dd,  $J = 6.8$  Hz, 1H, Hhp), 7.350–7.910 (m, 17H, Hhp and Ph of  $\text{PPh}_3$ ), 11.470 (br, 1H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $-15.65$  (s,  $\text{Re}-\text{PPh}_3$ ).

### 2.4. X-ray structure determinations

Single crystals of the complexes suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions.

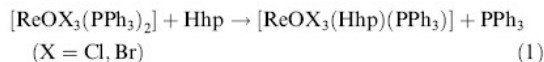
The data collections were performed with Mo  $\text{K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 71.073$  pm) on a BRUKER SMART CCD for **1** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer for **2** applying standard procedures.

The structures were solved by the heavy atom method with SHELXS-97 [12] and refined with SHELXL-97 [12]. Hydrogen atom positions were calculated at idealized positions using the riding model option of SHELXL-97 [12]. Additional crystal data and more information about the X-ray structural analyses are shown in Table 1.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis of the complexes

The complexes **1** and **2** were prepared in satisfactory yields by ligand exchange reactions starting from  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  complexes ( $X = \text{Cl}$  in **1** and  $\text{Br}$  in **2**) and 2-hydroxypyridine in dichloromethane (Eq. (1)). The chloro derivative is rapidly formed, while the synthesis of **2** requires prolonged heating on reflux.



Both complexes precipitate as green solids upon addition of *n*-hexane to the reaction solutions and by keeping them at a low temperature. The solids are nearly insoluble in MeOH, toluene and hydrocarbons. They are sparingly soluble in  $\text{CHCl}_3$  and moderately soluble in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CH}_3\text{CN}$ . The compounds are air-stable as solids. In solution, however, oxidation of the  $\text{PPh}_3$  ligand to  $\text{OPPh}_3$  takes place which can be seen in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra as small signals at 30.9 ppm (free  $\text{OPPh}_3$ ) and 49.8 ppm (coordinated  $\text{OPPh}_3$ ) [13]. This process could be efficiently eliminated if degassed solvents were employed in  $^{31}\text{P}$  NMR measurements. After becoming conscious of that, all preparations were conducted on previously degassed solvents in order to avoid the formation of side products. The new complexes were characterized by IR and NMR spectroscopy, elemental analysis and X-ray structure deter-

Novel Zwitterionic Oxorhenium(V) Complexes: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of  $[\text{ReOX}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{H}_2\text{dhp} = 2,3\text{-Dihydroxypyridine}$ )

Elizeu J. de Souza,<sup>a</sup> André G. de A. Fernandes,<sup>a</sup> Victor M. Deflon,<sup>\*,a</sup> Karl E. Bessler,<sup>a</sup>  
Sebastião S. Lemos,<sup>a</sup> Alzir A. Batista,<sup>b</sup> Javier Ellena,<sup>c</sup> Eduardo E. Castellano,<sup>c</sup>  
Ulrich Abram<sup>d</sup> and Adelheid Hagenbach<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília – DF, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brazil

<sup>c</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos – SP, Brazil

<sup>d</sup>Institut für Chemie, Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany

Dois novos complexos zwitteriônicos de oxorrênio(V),  $[\text{ReOCl}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  (**1**) e  $[\text{ReOBr}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  (**2**) ( $\text{H}_2\text{dhp} = 2,3\text{-dihidroxipiridina}$ ), foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$ , análise elementar e determinação da estrutura cristalina e molecular por difração de raios X em monocristais. Os complexos apresentam geometria de coordenação octaédrica bastante distorcida, com os dois ligantes haletos arranjados em posições *cis* equatoriais, o ligante trifenilfosfina em posição *trans* a um dos haletos e o ligante Hdhp<sup>-</sup> coordenado de forma bidentada através de seus átomos de oxigênio, sendo um em posição *trans* ao ligante oxo e o outro em posição *trans* com relação ao outro haleto. Este ligante tem seu átomo de nitrogênio protonado. Os compostos **1** e **2** apresentam empacotamento cristalino bastante diferente, influenciado em ambos os casos por ligações de hidrogênio intermoleculares dos tipos  $\text{N-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) e  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ .

Two novel zwitterionic oxorhenium(V) complexes,  $[\text{ReOCl}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  (**1**) and  $[\text{ReOBr}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  (**2**) ( $\text{H}_2\text{dhp} = 2,3\text{-dihydroxypyridine}$ ), were synthesized and characterized by infrared spectroscopy,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, elemental analysis and crystal and molecular structure determination by X-ray diffraction on single crystals. Both complexes show distorted octahedral coordination geometry, with the halide ligands arranged in equatorial *cis* positions, the triphenylphosphine ligand in a *trans* position to one of the halides and the Hdhp<sup>-</sup> ligand coordinated in a bidentate form through its oxygen atoms, one in *trans* position to the oxo-ligand and the other in *trans* position to the second halide. The nitrogen atom of this ligand is protonated. Compounds **1** and **2** show quite different crystal packing, both influenced by hydrogen bonds of the types  $\text{N-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ .

**Keywords:** oxorhenium(V), zwitterionic complexes, 2,3-dihydroxypyridine

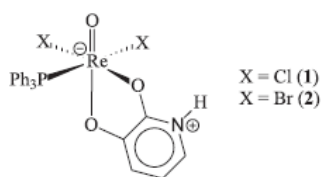
## Introduction

The ability of 2,3-dihydroxypyridine ( $\text{H}_2\text{dhp}$ ) to act as a chelating ligand is well known. Previous X-ray diffraction studies showed a bidentate coordination via the oxygen atoms, as Hdhp<sup>-</sup>, in complexes with the trivalent ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . The pyridine nitrogen atoms in these examples remain protonated, resulting in zwitterionic structures.<sup>1,2</sup> To the best of our knowledge no rhenium complex was

reported so far involving the Hdhp<sup>-</sup> anion as a ligand. In a recent work we described new zwitterionic rhenium complexes containing 2-hydroxypyridine as ligand.<sup>3</sup>

This work describes the synthesis, characterization and the X-ray crystal structure of novel rhenium complexes with Hdhp<sup>-</sup> ligands. The zwitterionic  $[\text{ReOX}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) complexes contain monoanionic, chelating Hdhp<sup>-</sup> ligands, which are coordinated *via* their oxygen atoms. They formally possess a positive charge at the protonated nitrogen atom and a negative charge at the rhenium(V) center.

\*e-mail: deflon@unb.br



## Experimental

### Reagents and apparatus

The rhenium starting complexes  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) were prepared as previously described.<sup>4</sup> 2,3-Dihydroxypyridine was used as purchased (Aldrich) without further purification. Solvents of analytical grade were degassed by purging with argon for about 15 minutes prior to use. Melting points were measured on a Melt-Temp II apparatus. Microanalytical data for C, H and N were obtained on a CHNS analyzer, FISON model EA 1108. IR spectra were recorded on a BOMEM MICHELSON FT BM 102 spectrophotometer, using CsI pellets, within the 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  range. NMR spectra were recorded at room temperature, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  solutions, on a Varian Mercury Plus spectrometer, 7.05 T, operating at 300.07 MHz for  $^1\text{H}$  and 121.47 MHz for  $^{31}\text{P}$ . The  $^1\text{H}$  spectra were internally referenced to TMS and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectra were externally referenced to  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%,  $\delta$  0). The data collections for crystal structure determinations were performed on a NONIUS KAPPA CCD diffractometer, equipped with Mo- $\text{K}_\alpha$  radiation (71.073 pm) and graphite monochromator, applying standard procedures.

### Preparation of $[\text{ReOCl}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$ (1)

$\text{H}_2\text{dhp}$  (33.3 mg, 0.30 mmol) was added to a suspension of  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (249.9 mg, 0.30 mmol) in degassed dichloromethane (25 mL). The mixture was stirred and heated to reflux for 3 h. After cooling, the green precipitate was filtered off and washed with dichloromethane followed by hexane. Yield: 92% (176 mg, 0.27 mmol). Melting point 178–181  $^\circ\text{C}$  (dec.). Anal. Calc. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Cl}_2\text{PRe}$  (645.50  $\text{g mol}^{-1}$ ): C, 42.80; H, 2.97; N, 2.17%. Found: C, 43.09; H, 3.16; N, 2.59%.

IR (CsI)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3266  $\nu(\text{N-H})$ , 1627  $\nu(\text{C=O})$ , 1599 and 1542  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1186  $\nu(\text{C-O})$ , 1482 and 1435  $\nu(\text{C=C}, \text{PPh}_3)$ , 1096  $\nu(\text{P-C})$ , 692  $\nu(\text{ring C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3)$ , 978  $\nu(\text{Re=O})$ , 335  $\nu(\text{Re-Cl})$ .  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  6.166 (t,  $J$  7.5 Hz, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 6.599 (d,  $J$  7.5 Hz, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 6.765 (m, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 7.35 – 7.73 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), and 10.7 (br, 1H, NH).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -21.06 (s, Re- $\text{PPh}_3$ ).

### Preparation of $[\text{ReOBr}_2(\text{Hdhp})(\text{PPh}_3)]$ (2)

The reaction was conducted as described for 1, but using  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (298.8 mg, 0.30 mmol). After the reflux time, the partially precipitated product was separated by filtration and washed with dichloromethane and hexane. Addition of more hexane (10 mL) and storing overnight at -15  $^\circ\text{C}$  resulted in more product. Overall yield: 80% (176.6 mg, 0.24 mmol). Melting point 169–172  $^\circ\text{C}$  (dec.). Anal. Calc. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Br}_2\text{PRe}$  (734.40  $\text{g mol}^{-1}$ ): C, 37.62; H, 2.61; N, 1.91%. Found: C, 38.67; H, 2.74; N, 1.90%.

IR (CsI)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3224  $\nu(\text{N-H})$ , 1627  $\nu(\text{C=O})$ , 1605 and 1546  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1197  $\nu(\text{C-O})$ , 1482 and 1435  $\nu(\text{C=C}, \text{PPh}_3)$ , 1097  $\nu(\text{P-C})$ , 693  $\nu(\text{ring C}_6\text{H}_5, \text{PPh}_3)$ , 978  $\nu(\text{Re=O})$ , 273  $\nu(\text{Re-Br})$ .  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$ , 6.219 (t,  $J$  7.5 Hz, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 6.651 (d,  $J$  7.5 Hz, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 6.900 (m, 1H, Hdhp<sup>-</sup>), 7.36 – 7.90 (m, 15H,  $\text{PPh}_3$ ), and 11.1 (br, 1H, NH).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR: d -20.60 (s, Re- $\text{PPh}_3$ ).

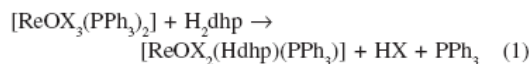
### Crystal structure determinations

Suitable single crystals of 1 and 2 were obtained in the form of green needles by crystallization from dichloromethane. The cell constants were calculated from 33906 reflections for 1 and 77905 reflections for 2. Direct methods<sup>5</sup> were used for the solution of the structures. Except for the hydrogen atoms, which were calculated at idealized positions, all other atoms were refined with anisotropic displacement parameters.<sup>6</sup> Complex 1 crystallizes in the trigonal crystal system, space group  $R\bar{3}$ , with one complex molecule in the asymmetric unit. Complex 2 crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ , with two complexes in the asymmetric unit. This compound presented radiation damage which prevented the acquisition of an ideally complete data set. Additional information on the crystal structure analyses is given in Table 1.

## Results and Discussion

### Synthesis of the complexes

Complexes 1 and 2 are formed in good yields by reactions starting from  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{H}_2\text{dhp}$ , with elimination of  $\text{HX}$  and  $\text{PPh}_3$ , after 3 h of stirring under reflux.



The complexes were isolated as green precipitates of good purity and could be obtained also in the crystalline

## 2 - Trabalhos Apresentados em Congressos

### 2.1 - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 27ª RA-SBQ 2004

#### Novos Complexos Mistos de Oxorênio(V) com o Ligante Maltolato: [ReOCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(mal)] e [ReOCl(mal)<sub>2</sub>]

André Gustavo de Araujo Fernandes (IC)<sup>1</sup>, Victor Marcelo Deflon (PQ)<sup>1\*</sup>, Ulrich Abram (PQ)<sup>2</sup>, Adelheid Hagenbach (PQ)<sup>2</sup>

1-Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília (DF)

2-Instituto de Química Inorgânica e Analítica, Universidade Livre de Berlim, Berlim (Alemanha)

Palavras Chave: oxorênio(V), maltolato, quelato-complexos

#### Introdução

A Química Medicinal Nuclear do tecnécio, um homólogo do rênio, tem sido estudada há algumas décadas. O isômero nuclear metaestável <sup>99m</sup>Tc, γ-emissor, tem sido amplamente utilizado no diagnóstico em medicina nuclear. Assim, o estudo a respeito da formação de complexos com tecnécio em soluções aquosas têm se intensificado.<sup>1</sup>

Em geral, os complexos existentes de tecnécio podem ser sintetizados de maneira similar com o rênio. A grande aplicabilidade do <sup>99m</sup>Tc e as semelhanças químicas entre os dois elementos enfocam atenção aos isótopos do rênio radioativos, <sup>186</sup>Re e <sup>188</sup>Re, que possuem propriedades físicas que os tornam elementos atrativos em aplicações terapêuticas.<sup>2</sup>

O maltol (Hmal), 2-metil-3-hidroxi-4-pirona, usado como aditivo alimentar, atua como ligante quelante doador O,O, formando complexos estáveis como, por exemplo, [VO(mal)<sub>2</sub>], cuja aplicação farmacológica é comprovada.<sup>3</sup> Pouco é conhecido sobre a formação de complexos de maltol com o Rênio,<sup>1</sup> no que consiste o objetivo deste trabalho.

#### Resultados e Discussão

[ReOCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(mal)] foi obtido quantitativamente na forma de cristais verdes, a partir de uma reação estequiométrica de [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e Hmal em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O complexo foi caracterizado por análise elementar (enc./calc.: C 43,67/43,64 e H 3,27/3,05 %), IR, NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P) e teve sua estrutura cristalina e molecular determinada por raios X de monocristal.

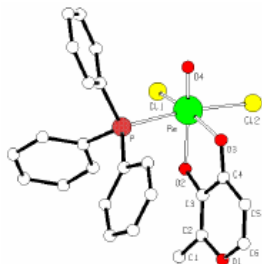


Figura 1. Estrutura molecular do [ReOCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(mal)]

O complexo apresenta coordenação octaédrica esperada para o átomo de Re, com os ligantes Cl em posição *cis*. Sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial Pbc<sub>a</sub>, *a* = 1352.36(17), *b* = 1576.54(11), *c* = 2194.4(3) pm, *Z* = 8, *S* = 1,075, *R*<sub>1</sub> = 0,0384, *wR*<sub>2</sub> = 0,0883 [*I* > 2σ(*I*)].

[ReOCl(mal)<sub>2</sub>] foi isolado com alto rendimento, como cristais verdes, em reação estequiométrica em MeOH, partindo-se de [(NBu<sub>4</sub>)(ReOCl<sub>4</sub>)] e Hmal. A caracterização foi feita por análise elementar (enc./calc.: C 29,96/29,51 e H 2,44/2,07 %), IR, NMR (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e difração de raios X de monocristal. O complexo apresenta estrutura octaédrica com os ligantes O e Cl em posição *cis*. Sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/c, *a* = 1234.9(2), *b* = 1144(18), *c* = 2028.7(3)pm, β = 90,171(3)°, *Z* = 8, *S* = 1,143, *R*<sub>1</sub> = 0,0156, *wR*<sub>2</sub> = 0,0366 [*I* > 2σ(*I*)].

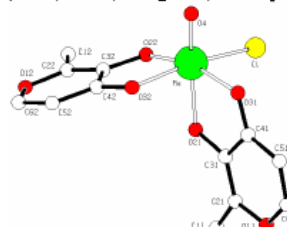


Figura 2. Estrutura molecular do [ReOCl(mal)<sub>2</sub>].

#### Conclusões

Os complexos de oxorênio(V) contendo o ligante maltolato, [ReOCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(mal)] e [ReOCl(mal)<sub>2</sub>], se formam prontamente em reações quantitativas e rápidas em solventes orgânicos. Diante das propriedades do maltol e da estabilidade dos complexos formados, estes se apresentam como novos candidatos em potencial para estudos visando aplicação medicinal.

#### Agradecimentos

FINATEC, FINEP e CNPq

<sup>1</sup> Luo, H.; Rettig, S. J.; Orvig C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4491.

<sup>2</sup> Sawusch, S.; Schilde, U.; Starke, I.; Lehmann, A.; Uhlemann, E. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 109.

<sup>3</sup> Thompson, K. H.; McNeill, J. H.; Orvig, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2561.

## Complexos Mistos de Rênio(V): [ReOBr<sub>2</sub>L(PPh<sub>3</sub>)] (HL = Ácido Kójico e Maltol)

André Gustavo de Araujo Fernandes (IC)<sup>1</sup>, Victor Marcelo Deflon (PQ)<sup>1\*</sup>, Sebastião de Souza Lemos (PQ)<sup>1</sup>, Ulrich Abram (PQ)<sup>2</sup>, Adelheid Hagenbach (PQ)<sup>2</sup>. \*deflon@unb.br

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília (DF)

<sup>2</sup>Instituto de Química Inorgânica e Analítica, Universidade Livre de Berlim, Berlim (Alemanha)

Palavras Chave: oxorênio(V), maltol, ácido kójico, quelato-complexos.

### Introdução

A química medicinal nuclear do tecnécio, um homólogo do rênio, tem sido estudada há algumas décadas.<sup>1</sup> Em geral, os complexos existentes de tecnécio podem ser sintetizados de maneira similar com o rênio. A grande aplicabilidade do <sup>99m</sup>Tc e as semelhanças químicas entre os dois elementos enfocam atenção aos isótopos do rênio radioativos, <sup>186</sup>Re e <sup>188</sup>Re, que possuem propriedades físicas que os tornam elementos atrativos em aplicações terapêuticas.<sup>2</sup>

Os ligantes ácido kójico e maltol, utilizados como aditivos alimentares,<sup>3,4</sup> atuam como quelantes O,O-doadores. O estudo de seus complexos com Rênio é o tema deste trabalho.

### Resultados e Discussão

Os complexos [ReOBr<sub>2</sub>(L)(PPh<sub>3</sub>)], HL = ácido kójico (1) ou maltol (2) foram obtidos quantitativamente na forma de cristais verdes, a partir de reações estequiométricas de [ReOBr<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e HL, em MeOH. A caracterização foi feita por IV, <sup>1</sup>H- e <sup>31</sup>P-RMN, análise elementar e determinação estrutural por difração de raios X em monocristal.

Os complexos apresentam coordenação octaédrica para o átomo de Re, com os ligantes Br em posição *cis*.

Tabela: Dados cristalográficos para 1 e 2

	1	2
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrômbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	Pbca
a (pm)	1482,17(18)	1361.59(11)
b (pm)	1022,6(2)	1571.6(2)
c (pm)	1743,8(2)	2237.94(19)
β (°)	110.732(11)	90
Z / S	8/1.018	8/0.937
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0361/0.0676	0.0437/0.0558

Resultados da análise elementar para os complexos:

1 (enc./calc.): C 37,55/37,66 e H 2,53/2,63 %

2 (enc./calc.): C 41,67/38,47 e H 3,24/2,69 %

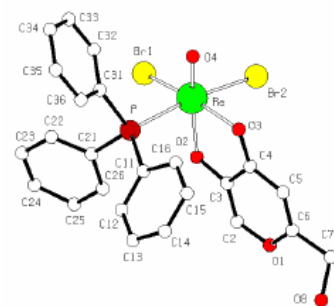


Figura 1. Estrutura cristalina e molecular de 1.

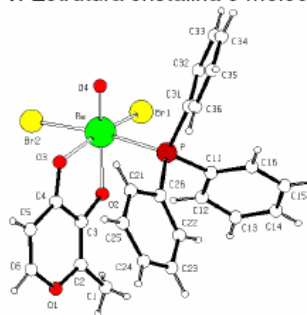


Figura 2. Estrutura cristalina e molecular de 2.

### Conclusões

Os complexos de oxorênio(V) contendo os ligantes ácido kójico e maltol [ReOBr<sub>2</sub>(L)(PPh<sub>3</sub>)], se formam prontamente em reações quantitativas e rápidas em metanol. Diante das propriedades bioquímicas dos ligantes e da estabilidade dos complexos formados, estes se apresentam como novos candidatos em potencial para estudos visando aplicação medicinal.

### Agradecimentos

FINATEC, FINEP e CNPq

<sup>1</sup> Luo, H.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4491.

<sup>2</sup> Sawusch, S.; Schilde, U.; Starke, I.; Lehmann, A.; Uhlemann, E. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 109.

<sup>3</sup> Burdock, G.A.; Soni, M.G.; I.G. Carabin, R.; *Toxicol. Pharm* **2001**, *33*, 80.

<sup>4</sup> Thompson, K. H.; McNeill, J. H.; Orvig, C.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2561.

## 2.3 - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 29ª RA-SBQ 2006

### Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Oxorrênio(V) Utilizando como Ligante 1,2-dimetil-3-hidroxi-4-piridinona (Hdmhp).

Erick Lins (IC)<sup>1</sup>, André G. de A. Fernandes (PG)<sup>1</sup>, Victor M. Deflon (PQ)<sup>1\*</sup> e Sebastião S. Lemos (PQ)<sup>1</sup>, Alzir A. Batista(PQ)<sup>2</sup>, Javier Ellena(PQ)<sup>3</sup>, Eduardo E. Castellano(PQ)<sup>3</sup>. \*deflon@unb.br

1 - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília (DF)

2 - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP)

3 - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP)

Palavras Chave: complexos de oxorrênio(V), piridinonas,  $\beta$ -talassemia.

#### Introdução

A Química dos complexos de tecnécio tem sido estudada há vários anos devido a sua ampla aplicação na Medicina Nuclear. Em geral, esses complexos podem ser sintetizados de maneira similar com rênio. A aplicabilidade do <sup>99m</sup>Tc e as semelhanças químicas entre os dois elementos enfocam atenção aos isótopos do rênio radioativos, <sup>186</sup>Re e <sup>188</sup>Re, que possuem propriedades físicas que os tornam elementos atrativos em aplicações terapêuticas<sup>1,2,3</sup>.

A classe das piridinonas são ligantes reconhecidamente mais efetivos no tratamento da  $\beta$ -talassemia do que as pironas, atuam como quelantes O,O-doadores, além de exibirem um caminho mais conveniente para o controle da balanço hidrofílico/lipofílico<sup>4</sup>. A complexação desse tipo de ligante com rênio é o objeto de estudo deste trabalho.

#### Resultados e Discussão

O complexo [ReOCl<sub>2</sub>(dmhp)(PPh<sub>3</sub>)] foi obtido sob a forma de um sólido microcristalino verde, a partir de reação estequiométrica 1:1 de [ReOCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e Hdmhp = 1,2-dimetil-3-hidroxi-4-piridinona, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O complexo foi caracterizado utilizando-se as seguintes técnicas: IV, RMN (<sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P) e difração de raios X em monocristal, após recristalização de uma solução 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>, formando o solvato [ReOCl<sub>2</sub>(dmhp)(PPh<sub>3</sub>)]·0,5CHCl<sub>3</sub>·0,25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

O complexo apresenta geometria octaédrica esperada para o átomo de rênio(V) com os ligantes Cl em posição cis.

Tabela 1: Dados cristalográficos para o complexo

Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>
a (pm)	984,20(2)
b (pm)	3036,80(7)
c (pm)	1033,50(2)
$\beta$ (°)	115,954(1)
Z/S	4/1,027
$R_1/wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0458/0.0931

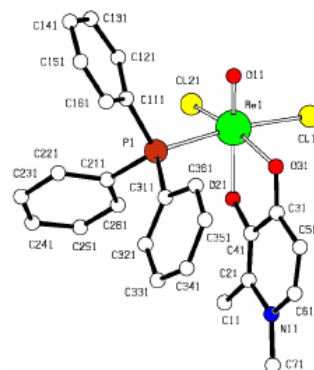


Figura. Estrutura cristalina e molecular de uma das duas moléculas complexo [ReOCl<sub>2</sub>(dmhp)(PPh<sub>3</sub>)], presentes na unidade assimétrica do cristal.

Tabela 2. Dados de RMN do complexo.

<sup>1</sup> H (300 MHz)	<sup>31</sup> P
H11: 3,7 (s, 3H)	-22,1 (s)
H71: 2,0 (s, 3H)	
H51: 6,6 (d, 1H)	
H61: 7,0 (d, 1H)	
H <sub>1,PPH<sub>3</sub></sub> : 7,3 a 7,6 (m, 15H)	

d: duplete, m: multiplete e s: simpleto.

#### Conclusões

O complexo de oxorrênio(V) [ReOCl<sub>2</sub>(dmhp)(PPh<sub>3</sub>)] é formado através de uma rápida reação sob refluxo de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Levando em consideração as propriedades biológicas do ligante e da estabilidade do complexo formado, este se apresenta como candidato em potencial para estudos visando aplicação medicinal.

#### Agradecimentos

FINEP e CNPq

<sup>1</sup> Luo, H.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4491.

<sup>2</sup> Visentin, R.; Rossin, R.; Giron, M. C.; Dolmella, A.; Bandoli, G. e Mazzi, U. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 42.

<sup>3</sup> Jaworska, M. M. e Kruszynski, R. *Polyhedron* 2004, 23, 2523.

<sup>4</sup> Hider, R. C.; Hall, A. D.; in: *Perspectives on Bioinorganic Chemistry*, JAI Press, Stanford, 1991 vol. 1, 209–253.

## Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Rênio(V) Utilizando o Ácido 3-hidroxicopolínico (3paH) como Ligante

Joanna de Paoli Silva (IC)<sup>1</sup>, André Gustavo de Araujo Fernandes (PG)<sup>1</sup>, Victor Marcelo Deflon (PQ)<sup>1\*</sup> e Sebastião de Souza Lemos (PQ)<sup>1</sup>. \*deflon@unb.br

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília (DF)

<sup>2</sup>Instituto de Química Inorgânica e Analítica, Universidade Livre de Berlim, Berlim (Alemanha)

Palavras Chave: oxorênio(V), maltol, ácido kójico, quelato-complexos.

### Introdução

A Química dos complexos de tecnécio tem sido estudada há vários anos devido a sua ampla aplicação na Química Medicinal Nuclear. Em geral, esses complexos podem ser sintetizados de maneira similar com rênio. A aplicabilidade do <sup>99m</sup>Tc e as semelhanças químicas entre os dois elementos enfocam atenção aos isótopos do rênio radioativos, <sup>186</sup>Re e <sup>188</sup>Re, que possuem propriedades físicas que os tornam elementos atrativos em aplicações terapêuticas<sup>1,2,3</sup>.

Ácidos piridino carboxílicos e seus derivados estão presentes em muitos produtos naturais, formam quelatos de diferentes modos, como N,O- ou O,O-doadores<sup>3</sup>. São de interesse especial na química medicinal devido à variedade de propriedades fisiológicas observadas<sup>4</sup>. O estudo de seus complexos com Rênio é o tema deste trabalho.

### Resultados e Discussão

O complexo [ReOCl<sub>2</sub>(3pa)(PPh<sub>3</sub>)], 3paH = ácido 3-hidroxicopolínico, foi obtido sob a forma de cristais roxos, a partir de reação estequiométrica 1:1 de [ReOCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e 3paH, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A caracterização foi feita por IV, RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P), análise elementar e determinação estrutural por difração de raios X em monocristal.

Tabela 1. Dados cristalográficos para o complexo

Sistema cristalino	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a (pm)	<i>1482,17(18)</i>
b (pm)	<i>1022,6(2)</i>
c (pm)	<i>1743,8(2)</i>
β (°)	<i>110.732(11)</i>
Z / S	<i>8/1.018</i>
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [ >2σ(I)]	<i>0.0361/0.0676</i>

Tabela 2. Dados de IV do complexo em cm<sup>-1</sup>:

	Re=O	Re-N	COO
ReOCl <sub>2</sub> (3pa)(PPh <sub>3</sub> )	992	458	1677
ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	969	-----	-----
3paH	-----	-----	1653

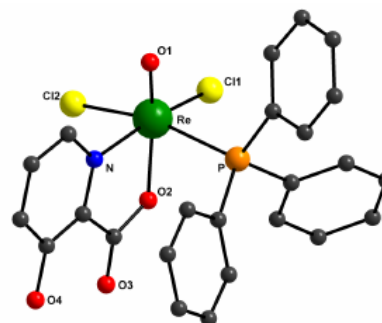


Figura. Estrutura do complexo [ReOCl<sub>2</sub>(3pa)(PPh<sub>3</sub>)].

Tabela 3. Deslocamentos Químico obtidos para o complexo – RMN 300 MHz.

<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
C2 – 130,6	H2: 8,0 (d, 1H)	-7,567 (s)
C3 – 128,3	H3 + H <sub>(PPh<sub>3</sub>)</sub> : 7,3 a 7,6 (m, 16H)	
C4 – 127,6	H4: 7,1 (d, 1H)	
C5 – 157,5	H <sub>(OH)</sub> : 10,6 (s, 1H)	
C6 – 139,9		
C7 – 169,4		

Legenda: (d) duplete, (m) multiplete e (s) simpleto.

Tabela 4. Resultados da Análise Elementar.

C (enc/calc)	H (enc/calc)	N (enc/calc)
40,70/41,69	3,11/3,06	2,48/2,03

### Conclusões

O complexo de oxorênio(V) contendo o ligante ácido 3-hidroxicopolínico [ReOCl<sub>2</sub>(3pa)(PPh<sub>3</sub>)], se forma prontamente de maneira rápida em diclorometano. Diante das propriedades fisiológicas do ligante e da estabilidade do complexo formado, este se apresenta como novo candidato em potencial para estudos visando aplicação medicinal.

### Agradecimentos

FINEP e CNPq

<sup>1</sup> Luo, H.; Rettig, S. J.; Orvig C. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4491.

<sup>2</sup> Visentin, R.; Rossin, R.; Giron, M. C.; Dolmella, A.; Bandoli, G. e Mazzi, U. *Inorg. Chem.* 2003, 04,42.

<sup>3</sup> Jaworska, M. M.e Kruszynski, R. *Polyhedron* 2004, 23, 2523.

<sup>4</sup> Idriss, K.A.; Saleh, M.S.; Sedaira, H.; Seleim, M.M. e Hashem, E.Y.; *Monatsch. Chem* 1991 122, 507.

## 2.5 – Brazilian Meeting On Inorganic Chemistry – XIII BMIC 2006

Oxorhenium(V) Complexes: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of  $[\text{ReOX}_2(6\text{pa})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $6\text{paH} = 6\text{-hydroxypicolinic acid}$ )

Ellen Roseane Pozzebom (IC)<sup>1</sup>, André Gustavo de Araujo Fernandes (PG)<sup>1</sup>, Victor Marcelo Deflon (PQ)<sup>1</sup>, Sebastião de Souza Lemos (PQ)<sup>1</sup>, Claudia Cristina Gatto (PG)<sup>2</sup>, Ernesto de Schulz Lang (PQ)<sup>2</sup>, Alzir Azevedo Batista (PQ)<sup>3</sup>. \*deflon@unb.br

1- Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF

2- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS

3- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

Keywords: oxorhenium(V), 6-hydroxypicolinic acid

### Introduction

Pyridinecarboxylic acids and their derivatives are present in many natural products. They are also of special interest to medicinal chemists because of the wide variety of physiological properties displayed by the natural and also many synthetic derivatives<sup>[1]</sup>. Metal complexes of pyridinecarboxylic acids are particularly interesting model systems because of their physiological properties<sup>[1]</sup>.

This work describes the synthesis, characterization and the X-ray crystal structure of rhenium complexes involving the  $6\text{paH}$  ligand,  $[\text{ReOCl}_2(6\text{pa})(\text{PPh}_3)]$  (1) and  $[\text{ReOBr}_2(6\text{pa})(\text{PPh}_3)]$  (2). The complexes contain the monoanion  $6\text{pa}^-$  coordinated N,O-bidentate at the rhenium(V) center.

### Results and Discussion

Two oxorhenium(V) complexes, (1) and (2), were synthesized and characterized by infrared spectroscopy,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, elemental analysis and crystal and molecular structure determination on single crystal.

The complexes present quite distorted octahedral coordination geometry, with the halide ligands arranged in cis position, the triphenylphosphano ligand in position trans to one of the halides and the  $6\text{paH}$  ligand, coordinated in a bidentate form through its oxygen nitrogen, one in position trans to the oxo ligand and the other in position trans to the second halide.

Synthesis of  $[\text{ReOX}_2(6\text{pa})(\text{PPh}_3)]$ :

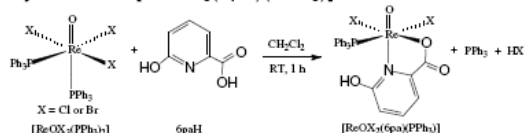


Table 1. Elemental analysis for:

	C (1/2)	H (1/2)	N (1/2)
Found	40,1/35,7	2,7/2,4	2,0/2,03
Calculated	42,8/37,8	2,8/2,5	2,1/1,84

Table 2. IR data from KBr disks ( $\text{cm}^{-1}$ ):

	$\nu(\text{Re}=\text{O})$	$\nu(\text{Re}-\text{N})$	$\nu(\text{COO})$
1 / 2	1006 / 1007	441 / 437	1648 / 1638

Table 3. Crystal Data and Structure Refinement for:

	1	2
Crystal System	Orthorhombic	Monoclinic
Space Group	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c
a (pm)	1748.71(9)	1038.64(3)
b (pm)	1510.46(6)	1637.46(6)
c (pm)	3647.89(17)	1498.15(5)
$\beta$ (°)	90	105.807(2)
Z / S	8 / 1.040	4 / 0.967
$R_1 / wR_2$ [ $>2\sigma(I)$ ]	0.0389 / 0.0772	0.0291 / 0.0686

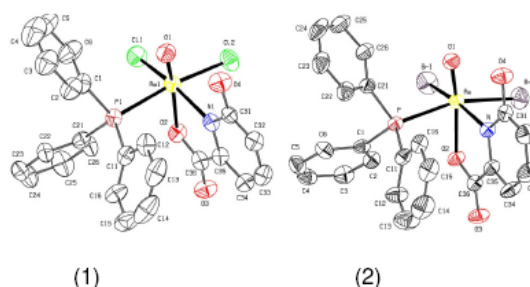


Figure 1. Crystal and Molecular Structure for complexes 1 and 2.

### Conclusion

The complexes 1 and 2 could be prepared with good yield and purity in a relative simple approach. A quite distorted octahedral  $\text{ReO}_2\text{X}_2\text{NP}$  coordination ( $\text{X} = \text{Cl}$  in 1 and  $\text{Br}$  in 2) is observed for them.

### Acknowledgements

This work was supported by CNPq, FAPESP and FINEP.

<sup>1</sup>Idriss K. A., Saleh M.S., Sedaira H., Seleim M.M., Hashem E.Y., *Monatsh. Chem.* 1991, 122, 507.