

H₂SALEN

UM LIGANDO MUITO VERSÁTIL

SILVA, Ana¹; MORAIS, Beatriz¹; BORGES, Bruna¹; NUNES, Érica¹; MARQUES, Margarida¹; NEVES, Ana¹; BRITO, M. José²

¹ 12ºB (2021/2022), Escola básica e Secundária Alfredo da Silva, Praça de Bento Jesus Caraça, 2830-322 Barreiro, Portugal

² DQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

INTRODUÇÃO

Os metais de transição apresentam baixas energias de ionização formando facilmente iões positivos ou catiões. Estes podem ligar-se através de uma ligação covalente a aniões ou a moléculas formando um complexo. O ião metálico central, atuando como ácido de Lewis é rodeado pelos aniões ou moléculas chamadas ligandos, que atuam como bases de Lewis. Os eletrões participantes na ligação pertencem apenas ao ligando, e ao átomo do ligando que possui esses eletrões chama-se dador. Um ligando que se coordena ao ião metálico por mais do que um átomo dador é chamado ligando polidentado ou quelante. E é neste grupo de ligandos que se encontra o H₂Salen.[1].

O H₂Salen (C₁₆H₁₆N₂O₂) (Fig. 1A) é uma imina pertencente às bases de Schiff (Fig. 1B), em que o R''' é um grupo orgânico. O que torna o Salen num ligando muito versátil é ser um quelante em que os átomos dadores, o nitrogénio e o oxigénio, têm diferentes tendências de ligação. Assim, permitem estabilizar uma variedade de metais em diferentes estados de oxidação, originando diversas estruturas, com diferentes solubilidades e propriedades. Tem potencial aplicações como: metalofármacos (Ru-Salen), catalisadores (Cr-Salen) ou modelos para estudo de sistemas biológicos por ação de mimetização das enzimas (Mn-Salen). São ainda importantes para a química verde, por melhorar a economia atómica e a velocidade das reações, maximizar a conversão e a seletividade, minimizar ou anular a produção de subprodutos, diminuir a temperatura das reações químicas e funcionar como catalisadores seletivos. [2,3,4,5].

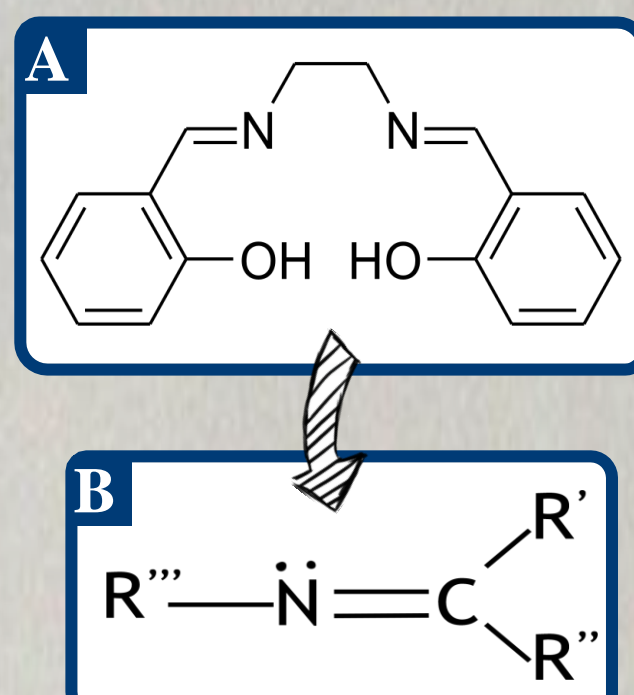


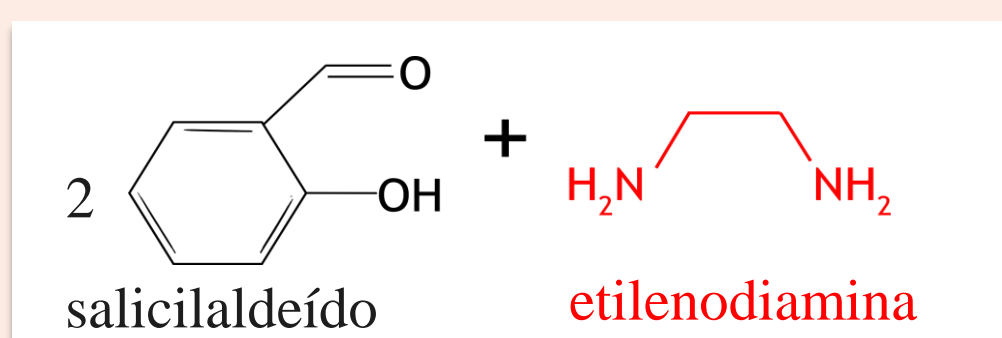
Fig. 1 - A. Fórmula H₂Salen; B. Base Schiff.

Com este projeto propomo-nos sintetizar o H₂Salen e a partir dele o complexo [Ni(Salen)], e ainda analisar as amostras obtidas através de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de UV – visível e de Infravermelho. A RMN é uma técnica que permite estudar uma grande variedade de núcleos com diferentes estados de spin através da aplicação de um forte campo magnético. Com a espectroscopia UV – visível obtém-se informação referente à energia e às intensidades das transições eletrónicas dos compostos. A espectroscopia de Infravermelho dá-nos informações sobre a vibração das diferentes ligações químicas nos compostos e a maior parte do espetro é a impressão digital da molécula, portanto, o que identificamos, são apenas alguns grupos mais relevantes. [5].



Fig. 2 - Amostras para análise

MÉTODOS



Obtenção do H₂Salen

Para sintetizar o H₂Salen (Fig. 3), adicionámos etanol, salicilaldeído e etilenodiamina sob agitação magnética (Fig. 5.A). O produto foi colocado em banho de gelo e após arrefecer, filtrámos à tampa (Fig. 5.B), lavámos com etanol e deixámos secar à tampa.

Obtenção do complexo de Níquel

Numa nova montagem, também com agitação magnética, procedemos à adição de etanol, H₂Salen e por fim o acetato de Níquel (o ião acetato funciona como base para desprotonar o H₂Salen). Filtrámos à tampa obtendo o complexo (Fig 4).

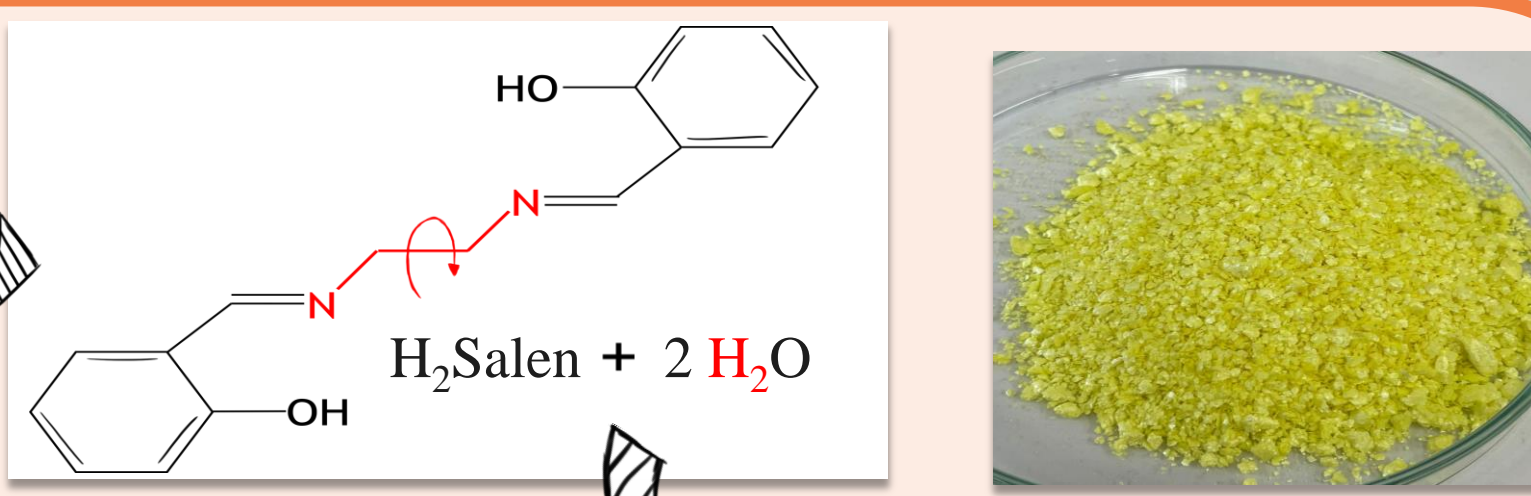
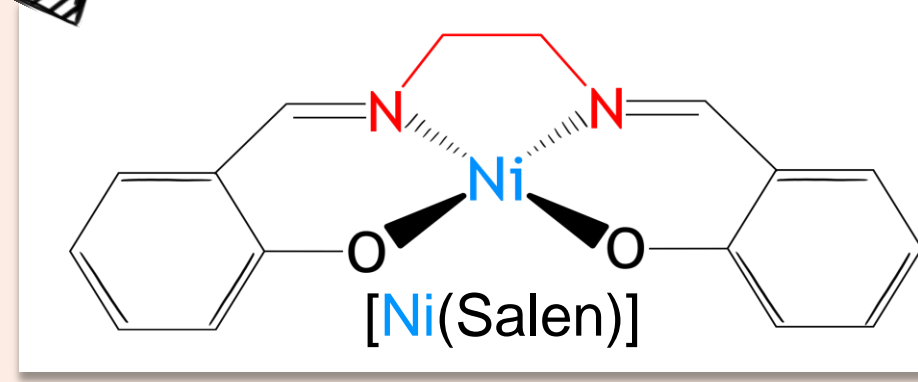


Fig. 3 - H₂Salen



Fig. 4 - Complexo



MATERIAIS



Fig. 5 - A. Reagentes utilizados (etanol; salicilaldeído; etilenodiamina). B. Montagem da filtração à tampa

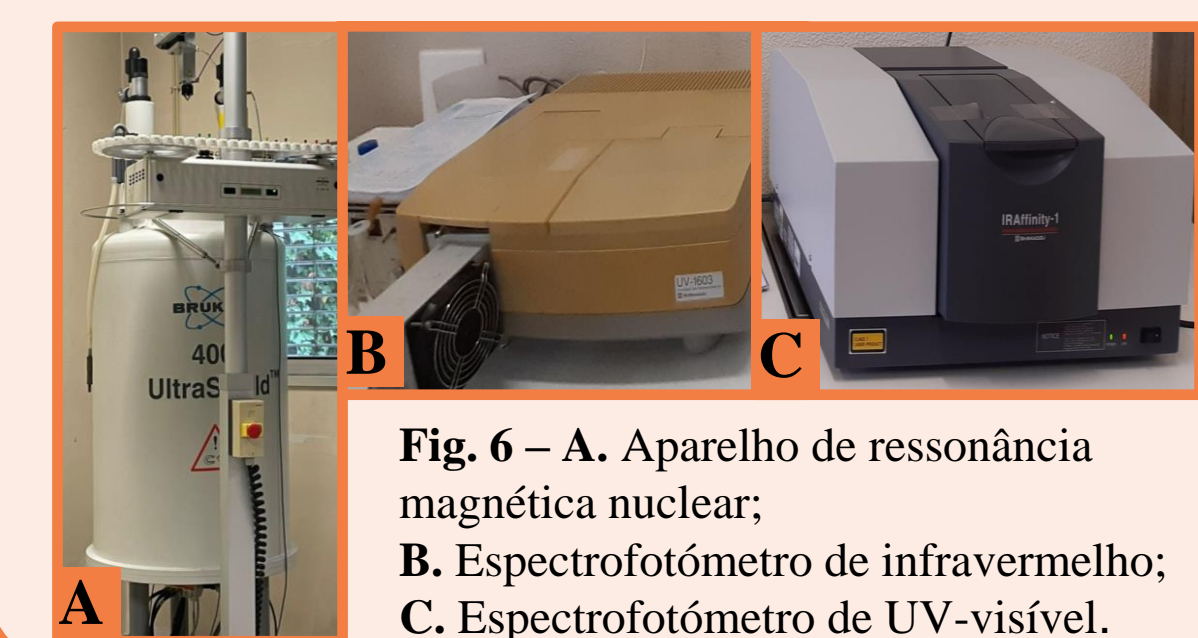


Fig. 6 - A. Aparelho de ressonância magnética nuclear; B. Espectrofotómetro de infravermelho; C. Espectrofotómetro de UV-visível.

RESULTADOS

Espectroscopia de IV

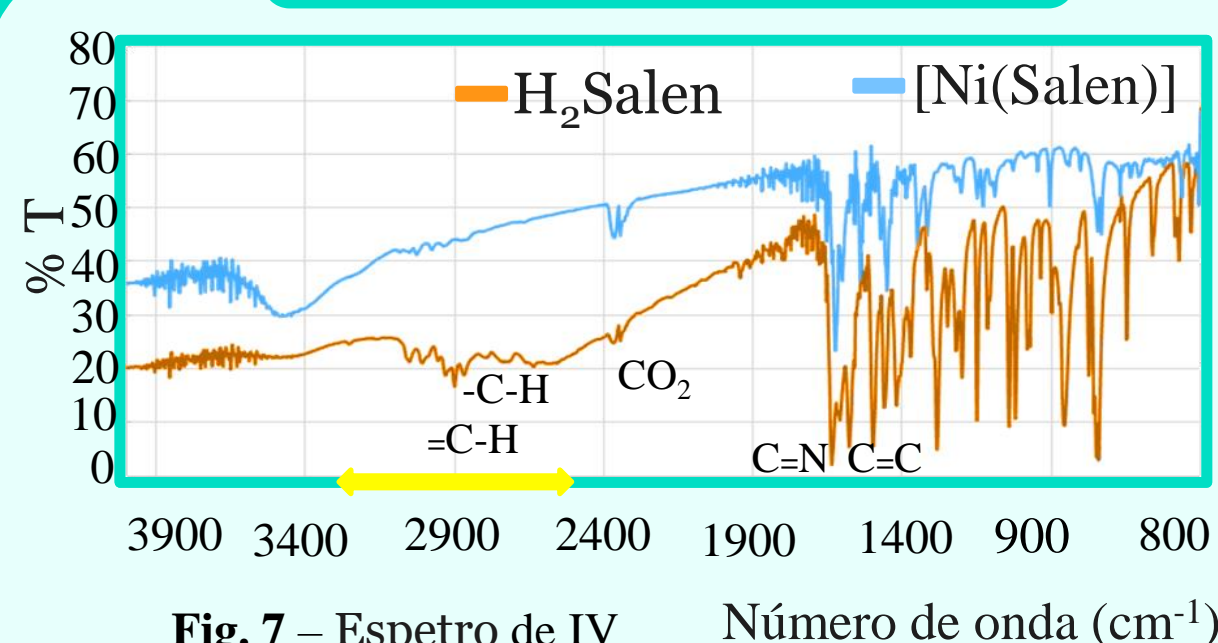


Fig. 7 - Espectro de IV

Espectroscopia de UV-visível

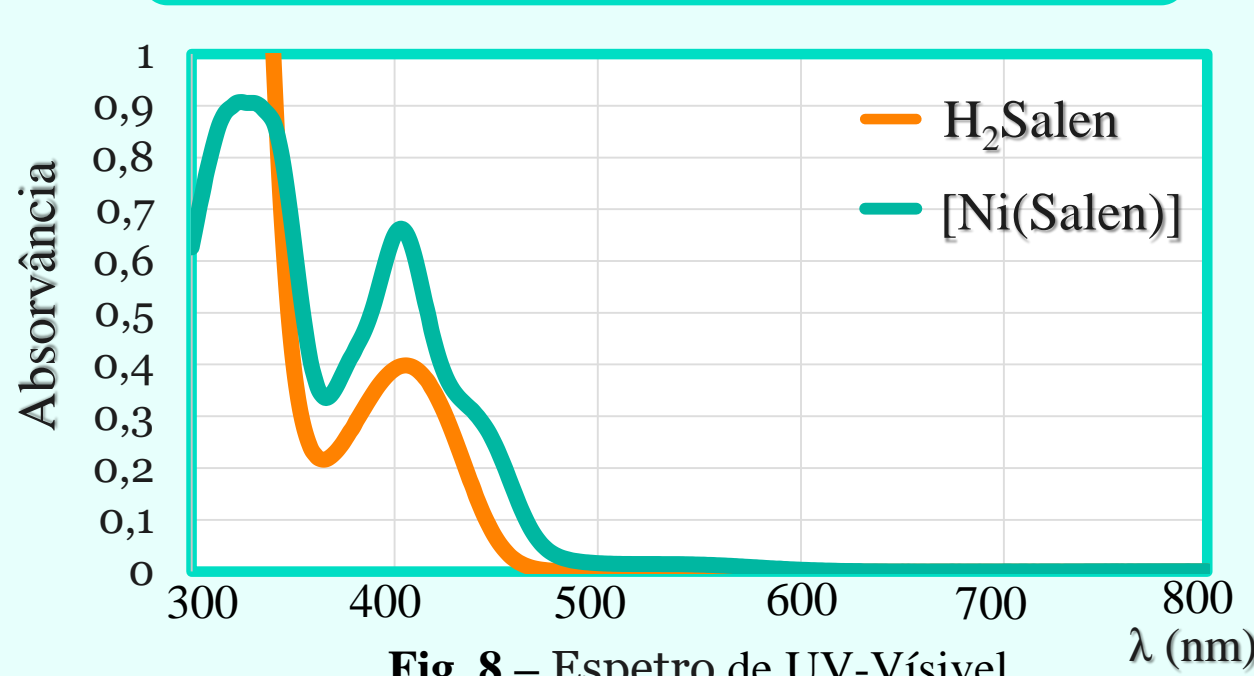


Fig. 8 - Espectro de UV-Vísível

Ressonância magnética nuclear

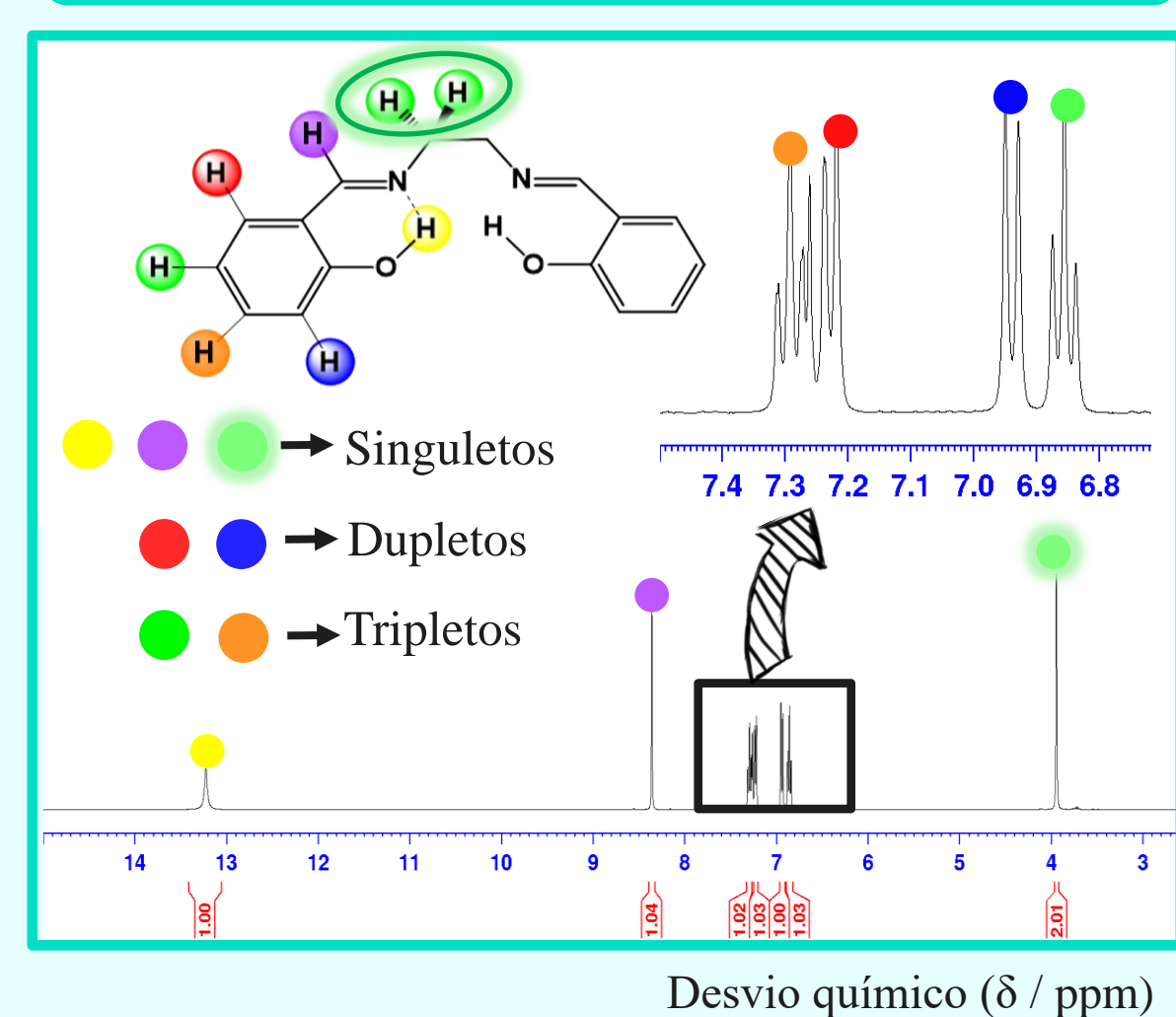


Fig. 9 - Espectro de RMN de ¹H do H₂Salen

DISCUSSÃO

Após a síntese dos compostos H₂Salen e [NiSalen] as amostras (Fig. 2), foram analisadas por RMN (Fig. 6A), Espectroscopia de IV (Fig. 6B) e Espectroscopia de UV-visível (Fig. 6C).

No espetro de IV (Fig. 7), estão atribuídas algumas frequências de vibração mais relevantes. Na zona da seta amarela, observa-se também uma banda alargada de intensidade fraca no espetro do H₂Salen, que deve estar associada à vibração dos grupos O-H envolvidos em ligações de hidrogénio intramoleculares com o N.

O H₂Salen possui uma cor amarela, logo absorve a sua cor complementar, o violeta, na zona de comprimentos de onda (λ) entre 380-430 nm. Como se pode ver pelos resultados relativos à espectroscopia de UV-visível (Fig. 8) o complexo apresenta as bandas na zona do ligando uma vez que não há um desvio significativo destas. As diferenças entre os gráficos do H₂Salen e do complexo são consequência da coordenação do metal com o ligando.

No espetro de RMN de ¹H (fig. 9) o número de sinais é igual ao número de grupos de protões não equivalentes (com vizinhanças diferentes), permitindo assim a caracterização do H₂Salen. Podemos distinguir: Singuletos, que não têm hidrogénios vizinhos; Dupletos, que apenas apresentam um H vizinho; Tripletos, que apresentam dois hidrogénios vizinhos. Reunindo os resultados das análises das amostras de H₂Salen e [Ni(Salen)] podemos afirmar que as sínteses foram efetuadas com sucesso tendo-se obtido os dois produtos desejados.

CONCLUSÃO

O H₂Salen é um ligando muito versátil uma vez que o oxigénio e o nitrogénio presentes na sua estrutura têm tendências de ligação diferentes. Deste modo, consegue estabilizar e ligar-se a muitos metais diferentes podendo por isso ser usado em várias áreas. Também a simplicidade na sua síntese é um aspeto a ter em consideração para a sua ampla aplicação.

Bibliografia

- [1] Ferreira, A.; Gil, V.; Morais, C.; Paiva, J.; Vale, J. (2021). *Novo 12Q*, pag. 72 - 75 (1ª edição/4ª tir.). Lisboa: Texto Editores.
- [2] Maia, L.; Moura, J.; Pauleta, S. (2014, janeiro-março). *Química de Coordenação e Biologia: Controlo da Actividade Enzimática por Alteração da Coordenação de Centros Metálicos Catalíticos*. *Química* 132, 9-20.
- [3] Nworie, F. (2016, Dezembro 15). Bis(Salicylidene)Ethylenediamine(Salen) and Bis(Salicylidene)Ethylenediamine-Metal Complexes: from Structure to Biological Activity. *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, Volume 3, 1-8.
- [4] Realista, Sara (2013). Síntese, eletropolimerização e atividade electrocatalítica de derivados de Salen, UL, Dissertação Mestrado.
- [5] Santos, Patrícia (28-Fev-2019). Síntese e estudos da atividade antitumoral de complexos de ruténio-salen; UC - Dissertações de Mestrado.



EQUIPA



Com o apoio de: Ciências ULisboa e Câmara Municipal de Barreiro