

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química - Pós-Graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO
DE MANGANÊS E VANÁDIO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA.**

por

SUZANA CIMARA BATISTA

DISSERTAÇÃO

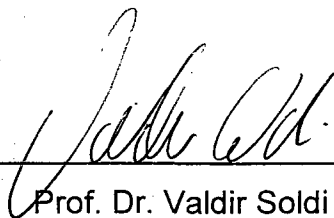
Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de
Mestre em Química

Março de 1998

Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Coordenação de Manganês e Vanádio de Relevância Bioinorgânica.

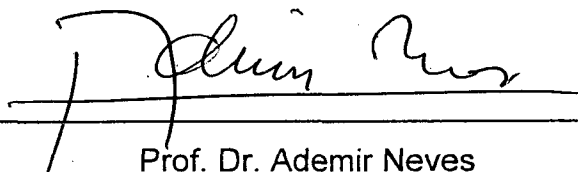
Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química.

Suzana Cimara Batista

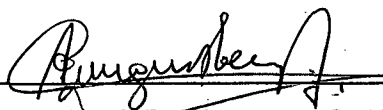


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso

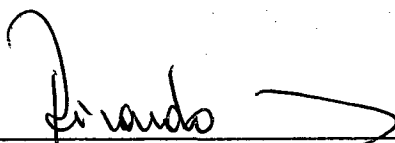
Orientador e Membros da Banca Examinadora:



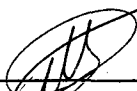
Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador



Prof. Dr. Augusto Suzin Ceccato



Prof. Dr. Ricardo José Nunes



Prof. Dr. Valdir Rosa Correia

“À minha Família”

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ademir Nevès, pela amizade, dedicação e orientação.

Aos colegas de laboratório pela colaboração e incentivo.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo a qual permitiu o desenvolvimento de mais um trabalho.

RESUMO

O ligante polifuncional N,O doador *meso* - N,N', N,N' - bis[(2-hidroxibenzil) (piridin-2-il-metil)-1,2-bis(2-piridil)]etilenodiamina (*meso*-H₂BBPPEN; C₃₈H₃₆N₆O₂) foi sintetizado. As propriedades complexantes deste ligante foram estudadas através de complexos de manganês e vanádio de modo a obter modelos estruturais e funcionais para o fotossistema II e as transferrinas modificadas de vanádio, respectivamente. A síntese e as propriedades dos complexos mononucleares *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ (**1**) and *meso*-[VO^{IV}(BBPPEN)] (**2**) obtidos a partir deste ligante são apresentadas.

O espectro eletrônico do complexo de manganês (III) apresenta duas intensas bandas em 349 nm e 453 nm as quais são atribuídas como transições de transferência de carga do tipo ligante para o metal. Uma banda de fraca intensidade é observada próximo a 910 nm a qual é atribuída a uma transição de campo ligante. O voltamograma cíclico de **1** apresenta duas ondas quasi-reversíveis em -0.43 and +0.49 V vs Fc⁺/Fc correspondente aos processos Mn^{III}Mn^{II} and Mn^{III}Mn^{IV}, respectivamente.

O complexo **2** foi caracterizado por difratometria de raios X e a sua estrutura representa o primeiro exemplo de uma nova coordenação para o grupo etilenodiamina em um complexo de vanádio. O composto de coordenação **2** apresenta um sinal de RPE rômico (valores de g: 1.978, 1.982, e 1.945) o qual está em concordância com a estrutura cristalina e o espectro de absorção eletrônica. O voltamograma cíclico do complexo **2** apresenta uma onda quasi-reversível correspondendo ao processo VO^{IV}/VO^V (E_{1/2} = - 0.18 V vs Fc⁺/Fc).

ABSTRACT

The polyfunctional ligand N,O donor *meso* - N, N', N, N'- bis [(2-hydroxybenzyl)(pyridyn-2-yl-methyl)-1,2-bis(2-pyridyl)ethylenediamine (*meso* - H₂BBPPEN; C₃₈H₃₆N₆O₂) was prepared. Their complexing properties toward manganese and vanadyl were studied in order to obtain structural and functional models for photosystem II and modified vanadium transferrins, respectively. Syntheses and properties of mononuclear *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ (**1**) and *meso*-[VO^{IV}(BBPPEN)] (**2**) complexes derived from these ligand are reported.

The manganese (III) complex **1** exhibits two intense bands at 349 nm and 453 nm assigned to LMCT transitions. A weak band is observed near 910 nm attributed to ligand-field transition. Cyclic voltammetric measurements of **1** exhibit two quasi-reversible one-electron redox waves at -0.43 and +0.49 V vs Fc⁺/Fc corresponding to the Mn^{III}Mn^{II} and Mn^{III}Mn^{IV}, respectively.

Complex **2** was characterized by X-ray diffraction and its structure represents the first example of an unusual coordination for the ethylenediamine group of a vanadyl (IV) complex. Compound **2** exhibits a rhombic EPR signal (g values: 1.978, 1.982, and 1.945), which is in agreement with X-ray crystallography data and the electronic absorption spectrum. Cyclic voltammetric measurements of **2** exhibits one chemically quasi-reversible oxidative response: a VO^{IV}/VO^V couple (E_{1/2} = - 0.18 V vs Fc⁺/Fc).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. A Química Bioinorgânica do Manganês	1
1.1.1. Fotossistema II	1
1.2. A Química Bioinorgânica do Vanádio	6
1.2.1. Vanádio Transferrina	7
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	11
2.1. Técnicas Empregadas.....	11
2.1.1. Espectroscopia de Infravermelho	11
2.1.2. Análise Elementar	11
2.1.3. Espectroscopia Eletrônica	11
2.1.4. Condutivimetria.....	11
2.1.5. Voltametria Cíclica.....	12
2.1.6. Difratomia de Raios X.....	12
2.1.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	12
2.2. Síntese do Ligante.....	13
2.2.1. Síntese do ligante <i>meso</i> - H ₂ BBPPEN	13
2.3. Síntese dos Compostos de Coordenação.....	14
2.3.1. Síntese do Composto <i>meso</i> -[Mn(BBPPEN)]ClO ₄	14
2.3.2. Síntese do Composto <i>meso</i> -[O=V ^{IV} (BBPPEN)].....	15
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1. Caracterização do ligante <i>meso</i> - H ₂ BBPPEN.....	17
3.1.1. Síntese	17
3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho	17
3.2. Caracterização do Composto <i>meso</i> -[Mn(BBPPEN)]ClO ₄	20
3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho	20
3.2.2. Condutivimetria.....	22
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica	22
3.2.4. Voltametria Cíclica.....	27
3.2.5. Proposição para a Estrutura do Composto <i>meso</i> -[Mn(BBPPEN)]ClO ₄	30
3.3. Caracterização do Composto <i>meso</i> -[O=V ^{IV} (BBPPEN)].....	31
3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho	31
3.3.2. Descrição da Estrutura do Composto <i>meso</i> -[O=V ^{IV} (BBPPEN)].....	33
3.3.3. Espectroscopia Eletrônica	42
3.3.4. Voltametria Cíclica.....	44
3.3.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	47

CONCLUSÕES	50
ABREVIÇÕES UTILIZADAS	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. A Química Bioinorgânica do Manganês.

O contínuo interesse na química de coordenação do manganês está no fato deste ser um elemento traço essencial no sistema biológico. A interação de centros de manganês, presentes em proteínas, com oxigênio e suas formas reduzidas, demonstra a importância deste metal como um importante cofator, indispensável em numerosos processos redox associados na geração e metabolismo de oxigênio.^(1,2,3,4,5)

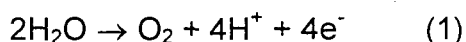
A química bioinorgânica das enzimas contendo manganês é estendida a obter informações estruturais sobre a natureza da primeira esfera de coordenação, o número de centros de manganês envolvidos e os estados de oxidação presentes.⁽⁶⁾

O estudo das propriedades físico-químicas tem sido de interesse, com ênfase sobre o aspecto de obter modelos funcionais, para a química de enzimas tais como superóxido dismutase, catalase, ribonucleotídeo redutase e fotossistema II.^(3,5)

Entretanto, é o fotossistema II que ultimamente tem despertado considerável interesse, com o crescente desenvolvimento de modelos que contribuam para a elucidação da química e bioquímica do sítio ativo desta enzima.^(7,8)

1.1.1. Fotossistema II.

Uma das mais importantes reações fotoquímicas na natureza, a qual mantém a vida aeróbia sob a terra, é a oxidação fotossintética da água para oxigênio, equação 1:^(9,10,11)



Na fotossíntese o manganês é um elemento de absoluta necessidade, sabe-se que este íon metálico está diretamente envolvido na evolução fotossintética de oxigênio, como um componente essencial da cadeia de transferência de elétrons.^(10,12,13)

A reação apresentada na equação 1 acontece no complexo de evolução de oxigênio (CEO).⁽¹¹⁾

O CEO é uma enzima que consiste de vários centros redox precisamente posicionados, a qual encontra-se no cloroplasto de plantas, algas e cianobactérias, sendo o centro catalítico do fotossistema II (PS II). Estes centros redox são constituídos por espécies tetranucleares de manganês, os quais convertem os fótons de luz solar em energia redox. ^(11,14)

A reação fotoquímica primária acontece na clorofila especial P_{680} que recebe os fótons solares e os conduz para o centro reacional (CEO). ⁽⁹⁾

A incidência de luz sob esta clorofila, resulta na excitação de uma molécula desta, e a conduz para um estado iônico (um equivalente oxidado e um equivalente reduzido). O equivalente oxidado é conduzido para o centro reacional. ^(9,14)

No centro tetranuclear de manganês, um elétron é liberado para cada fóton de luz incidente, dando início a sucessivos ciclos redox, através de cinco estados de oxidação, chamados estados "S". No final dos ciclos redox o complexo tetranuclear de manganês está suficientemente oxidado para catalisar a oxidação de dois moles de água para oxigênio, conforme apresentado na figura 1.1. ⁽⁹⁾

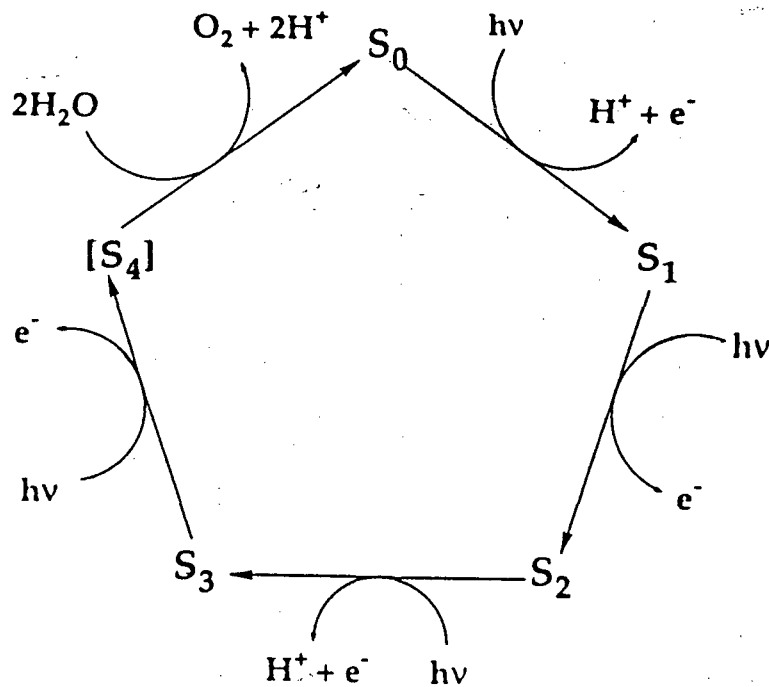


Figura 1.1: Representação esquemática dos ciclos nos estados "S" representando os diferentes estados de oxidação que conduzem para a evolução de oxigênio. ⁽⁹⁾

Os elétrons liberados do CEO reduzem Y_2^+ (um resíduo tirosinato) para Y_2 . ⁽⁹⁾

O equivalente reduzido é empregado na reação de redução da nicotiamida dinucleotídeo redutase fosfato (NADP). Este último, é um redutor biológico requerido para a redução de CO₂ para carboidratos. No final, o equivalente oxidado da clorofila P₆₈₀ é revertido para seu estado fotoativo reduzido pela transferência de um elétron, proveniente do resíduo tirosinato (Y₂).^(9,14)

Em resumo, dois centros de reação operam em série em plantas para oxidar a água e reduzir NADP. O fotossistema I recebe os elétrons do PS II, sendo responsável pela redução do NADP, enquanto que o PS II tem a função de oxidar a água.⁽¹⁴⁾

O outro aspecto importante do PS II, é como as duas moléculas de água podem ligar-se ao centro tetranuclear de manganês e conseguir oxidar-se, pois o CEO é uma parte hidrófoba da proteína. Assim sendo, a água não poderia ligar-se a este com facilidade. No entanto, sabe-se que a evolução de oxigênio pelo PS II depende da presença dos íons cálcio e cloreto. Deste modo, existe a sugestão de que um íon cálcio estaria situado próximo ao centro de manganês, o qual funcionaria como um sítio de ligação. Deste modo, um íon cálcio e um número não determinado de íons cloreto são cofatores inorgânicos essenciais, os quais interagem com o centro tetranuclear de manganês de maneira estruturalmente não caracterizada.^(9,11)

O mecanismo de liberação de oxigênio no PS II é discutido em termos dos chamados estados "S", de acordo com a terminologia de Kok, e é ainda questão de controvérsia, uma vez que não se sabe ao certo onde e quando a água se coordena ao CEO nos ciclos dos estados "S".^(9,11,15)

A liberação de oxigênio ocorre somente na transição de S₄→S₀ após seqüencial retirada de quatro elétrons e quatro prótons.⁽¹¹⁾

Apesar de quatro íons manganês estarem funcionalmente associados com cada centro de reação no PS II, a sua organização na proteína é ainda controvérsia.⁽¹⁴⁾

O sinal de RPE observado para o estado S₂ do CEO tem sido intensivamente estudado para o entendimento dos estados de oxidação e da conformação do CEO.⁽⁹⁾ As medidas de RPE do estado S₂ em baixas temperaturas, mostram um sinal em torno de g = 2,0 com 16 linhas e um sinal largo em g = 4,0. Estes dois sinais de RPE são interconvertíveis, conduzindo a um modelo no qual existem duas diferentes conformações para o centro tetranuclear de manganês. Os dois sinais para o estado S₂

são explicados pelas diferentes interações entre os íons manganês em cada conformação.^(9,16)

De acordo com recentes interpretações para os sinais do espectro de RPE do estado S_2 ($g = 2,0$ e $g = 4,0$), sugere que estes sinais são provenientes do equilíbrio entre um centro bi ou trinuclear com um centro mononuclear (Mn(IV)).⁽¹⁶⁾

Recentemente, Zheng e Dismukes⁽¹¹⁾ utilizaram um modelo teórico para o estudo do espectro de multilinha de RPE e propriedades magnéticas do cluster Mn_4 no PS II. Os resultados sugeriram $3Mn(III) - 1Mn(IV)$ como o correto estado de oxidação para o estado S_2 , no ciclo de Kok, para a evolução de oxigênio.

O sinal de RPE exibido no estado S_2 também revela que os quatro íons manganês podem estar em uma configuração de valências não equivalentes.⁽¹⁵⁾

A análise de EXAFS realizada no estado S_2 , demonstra duas distâncias entre os centros Mn-Mn, uma a 2,7 Å e outra a 3,3 Å. Essa distância de 2,7 Å é encontrada em numerosos complexos de manganês estruturalmente caracterizados, contendo ponte di- μ -oxo em centros binucleares e tetranucleares.^(9,10,14)

A distância de 3,3 Å possivelmente pode corresponder a uma distância Mn-Ca preferencialmente a Mn-Mn, uma vez que o íon cálcio é um elemento essencial para a evolução de oxigênio, sendo um componente estrutural o qual estabiliza o CEO. No entanto, se é suposto que a distância de 3,3 Å é entre dois centros de manganês, então uma ponte oxo ou carboxilato poderia efetivamente ser admitida.⁽⁹⁾

As informações sobre os ligantes presentes no centro de manganês são provenientes de análise de EXAFS. A primeira esfera de coordenação do complexo de manganês contém predominantemente e não exclusivamente átomos de nitrogênio e oxigênio a uma distância média de 1,9 Å. Cada íon manganês é provavelmente hexacoordenado, apesar de que o número de coordenação não é bem determinado por estudos de EXAFS.⁽¹⁴⁾

Apesar destas evidências, a estrutura do complexo de manganês no PS II permanece incerta. Pode-se imaginar um número de diferentes arranjos dos quatro íons manganês que contenham uma estrutura com ponte di- μ -oxo. Além do mais, é impossível que um complexo de manganês possa passar por cinco ou mais estados de oxidação sem uma mudança na sua estrutura.⁽¹⁴⁾

Um grande número de mecanismos⁽¹⁰⁾ tem sido proposto para a evolução fotossintética de oxigênio, os quais tem sido importantes para prover informações que

contribuam para o entendimento de onde e como as plantas oxidam a água para oxigênio. No entanto, poucas propostas estão condizentes com os estudos experimentais avaliados.

Em suma, a incerteza quanto a nuclearidade e estados de oxidação do complexo de oxo manganês no PS II tem conduzido para modelos os quais envolvem centros tais como: tetranuclear, mononuclear/dinuclear, mononuclear/trinuclear e dímeros de dímeros, revelando a considerável controvérsia existente. As possibilidades estruturais podem ser delimitadas ao considerar-se as informações obtidas pelo espectro de RPE previamente discutidas, que sugerem a possibilidade de um centro bi ou trinuclear em equilíbrio com um centro mononuclear para o estado S_2 .

Com isto, torna-se relevante o estudo de novos complexos mononucleares de manganês nos estados de oxidação +3 e +4.

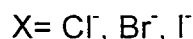
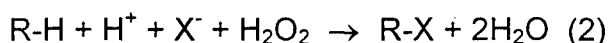
1.2. A Química Bioinorgânica do Vanádio.

O vanádio é normalmente encontrado em quantidades traços em sistemas vivos. Entretanto, a sua relevância é reconhecida pelo fato deste metal desempenhar atividade fisiológica e bioquímica em uma grande variedade de sistemas biológicos. ^(17,18,19)

Enquanto os mamíferos requerem o íon vanádio em concentrações a nível de nano a picomolar, na maioria dos microorganismos esse elemento é encontrado em quantidades consideravelmente mais pronunciadas. ⁽²⁰⁾

O vanádio é encontrado no produto natural amavadina, isolado do fungo *Amanita muscaria*, e em células do corpo dos Ascideáceas (tunicatos). Os tunicatos e *Amanita muscaria* são conhecidos por acumular vanádio em concentrações elevadas. Os Ascidians acumulam vanádio a nível de 10^{-1} a 10^{-2} M. Além disso, o metal está presente em duas enzimas, nas quais sua atividade é identificada e caracterizada. A vanádio nitrogenase, isolada do *Azotobacter chroococcum*, a qual catalisa a redução de nitrogênio para amônia (na ausência de molibdênio).

A outra enzima identificada deste íon metálico, a vanádio haloperoxidase, tem sido isolada de algas (vermelhas e marrons) e de líquens, e cuja função é catalisar a oxidação de um haleto (cloreto, brometo ou iodeto) pelo peróxido de hidrogênio, em um processo do qual resulta na halogenação de um substrato orgânico, como mostra a equação 2: ^(18,20,21,22)



A outra atividade importante desempenhada pelo vanádio tem sido identificada recentemente nas transferrinas modificadas de vanádio, nas quais, o íon metálico liga-se a proteína transferrina em lugar do ferro, sendo desta forma transportado em organismos superiores. ^(23,24)

Devido a importância deste íon metálico no sistema biológico, tem aumentado o interesse para o entendimento da estrutura, funcionalidade, propriedades mecânicas e físico-químicas do íon vanádio nestes meios. Como parte do nosso

contínuo interesse, trataremos especificamente da química que envolve este íon metálico e a proteína transferrina.

1.2.1. Vanádio Transferrina.

As transferrinas são uma classe de glicoproteínas, de peso molecular elevado (aproximadamente 80 KDa), as quais tem a característica de coordenar o íon ferro sendo de importância vital para o transporte deste metal em todos os vertebrados e em alguns invertebrados. ^(26,27,28)

Estas proteínas podem ligar-se especificamente e fortemente a dois equivalentes de um grande número de íons metálicos tripositivos e bipoisitivos além do ferro. Para alguns desses metais, a função fisiológica é mantida. ⁽²⁹⁾

Estas proteínas solubilizam o ferro(III) por ligação (assim evitam a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$), transportam e o distribuem para as células. ⁽²⁷⁾

A esta classe de proteínas, fazem parte: a sorotransferrina (sTf), uma proteína essencial isolada do soro sanguíneo, cuja função é o transporte do íon ferro; a ovotransferrina (OTf) encontrada na clara do ovo e a lactoferrina (ITf) presente no leite e outros fluidos de secreções. Estas duas últimas proteínas atuam como agentes bacteriostáticos. ⁽²⁶⁾

A similaridade das propriedades ópticas e de RPE desta classe de proteínas sugere que seus sítios possuam os mesmos grupos coordenantes. As pequenas diferenças observadas no espectro de RPE da sorotransferrina de ferro(III) são provavelmente provenientes de uma pequena diferença na geometria de coordenação nos dois sítios. ⁽³³⁾

As transferrinas são constituídas por uma simples cadeia de polipeptídeos, contendo 678 resíduos de aminoácidos, distribuídos em dois lobos similares mas não idênticos. Os dois lobos (lobos N-terminal e C-terminal), estão conectados por uma α -hélice gerando uma estrutura bilobal, organizada dentro de dois domínios, sendo que, um íon ferro(III) e um carbonato (denominado ânion sinérgico), coordenam nestes domínios. Esta estrutura permite uma ampla flexibilidade molecular e isto parece ser um fator importante na função das transferrinas. ^(27,30,31)

O sítio de ligação do ferro tem sido identificado como sendo compreendido pelos resíduos de aminoácidos; dois tirosinatos, uma histidina, um aspartato, e com o ânion sinérgico ligado de maneira bidentada. ⁽³⁰⁾

O ânion sinérgico é a mais formidável característica da química das transferrinas, as quais para ligar-se ao metal, requerem a presença deste. A função do ânion sinérgico é modular a afinidade das transferrinas para os metais, ou seja, promover a reatividade dos centros metálicos, em particular, nos processos de transporte e liberação dos metais. ⁽²⁹⁾

Na lactoferrina humana, cuja estrutura foi recentemente resolvida, os dois sítios de ligação de ferro(III) estão separadas por uma distância de 4,2 Å e são praticamente idênticos. Esta transferrina dispõe de uma coordenação octaédrica distorcida, cujo modelo de ligação está ilustrado na figura 1.2. ⁽²⁷⁾

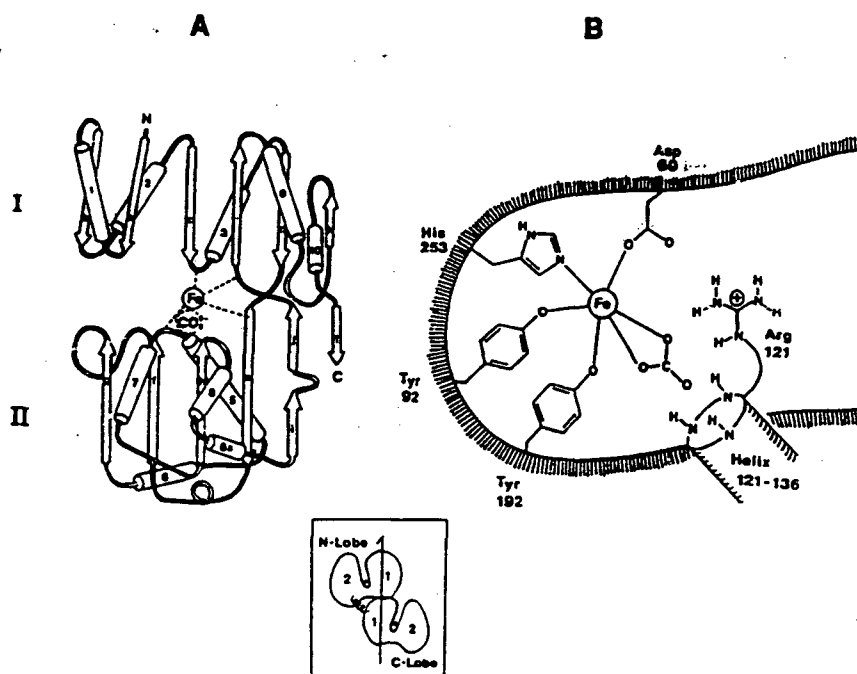


Figura 1.2: (A)Cadeia polipeptídica do lobo N.

(B)Diagrama esquemático do sítio de ligação do Fe³⁺ no lobo N da lactoferrina humana. ⁽²⁶⁾

A capacidade da transferrina ligar-se a outros 28 íons metálicos, demonstra a considerável flexibilidade deste sítio de coordenação. Além disso, tem sido demonstrado, de forma inequívoca, que quando o íon vanádilo (VO²⁺) estiver no domínio de coordenação desta proteína, há a formação de um complexo vanádio (IV)

transferrina. A vanádio transferrina tem sido utilizada em estudos do metabolismo de vanádio a níveis baixos e elevados de toxicidade.⁽²¹⁾

A natureza deste complexo é relativamente bem entendida por estudos de RPE.⁽³³⁾

O espectro de RPE característico da vanádio soro transferrina humana, obtido da análise da solução congelada da proteína, é apresentado na figura 1.3.

A partir do Hamiltoniano de spin para o sistema ($S = \frac{1}{2}$) obteve-se os parâmetros de

RPE: $g_{zz} = g_{//} = 1,937$; $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = 1,968$ e

$$A_{zz} = A_{//} = 167,7; A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 57,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ (34)}$$

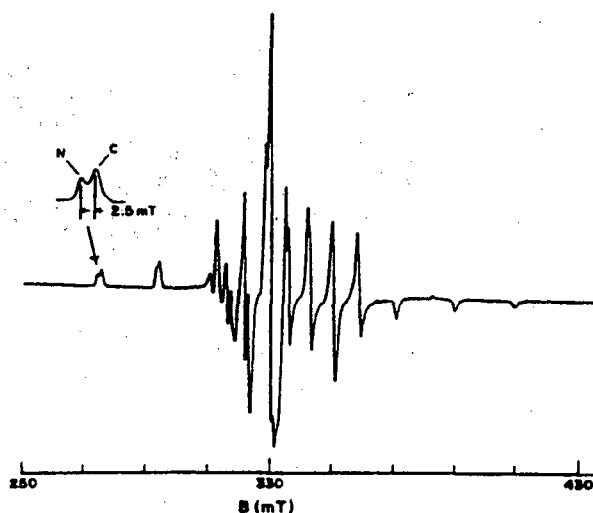


Figura 1.3: Espectro de RPE em banda-X da vanádio soro transferrina humana.⁽³⁴⁾

O espectro eletrônico da transferrina de vanádio (IV) (figura 1.4) revela dois máximos de absorção em $\lambda = 926 \text{ nm}$ e $\lambda = 591 \text{ nm}$ e um ombro em $\lambda = 800 \text{ nm}$. As transições em $\lambda = 926 \text{ nm}$ e $\lambda = 800 \text{ nm}$ são aquelas provenientes do orbital d_{xy} para os orbitais d_{xz} e d_{yz} , e a transição em 591 nm envolve o orbital $d_{x^2-y^2}$.⁽³⁵⁾

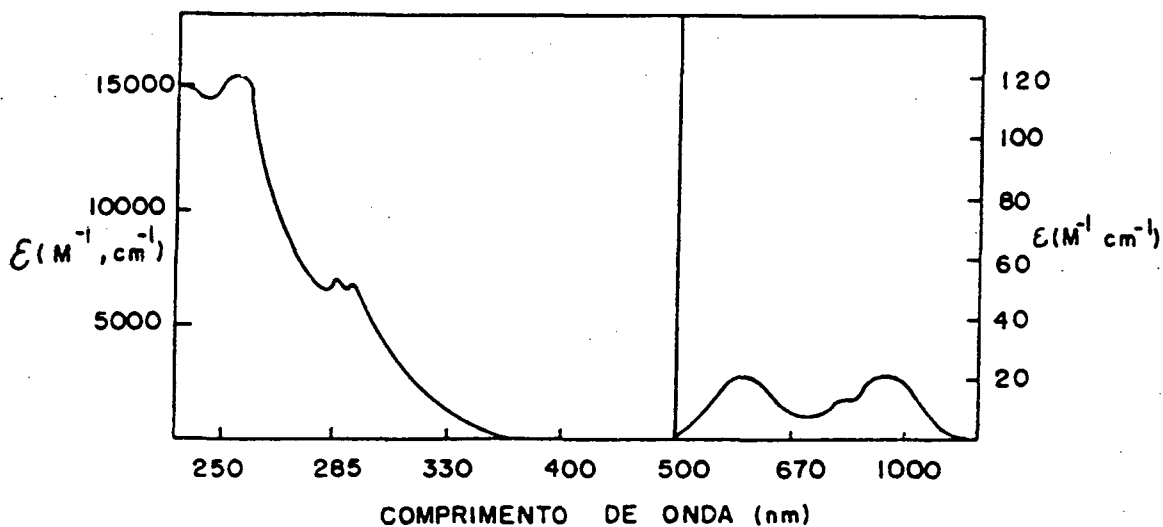


Figura 1.4: Espectro eletrônico da vanádio soro transferrina humana.⁽³⁵⁾

As transferrinas modificadas de vanádio tem sido atualmente o principal enfoque de inúmeros estudos realizados do íon vanádio com ligantes de relevância bioinorgânica. Para tanto, trataremos especificamente do estudo de um composto de coordenação mononuclear de vanádio, de modo que este possa vir a contribuir para a elucidação de alguma das propriedades da proteína transferrina de vanádio.⁽²⁵⁾

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas Empregadas

2.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos com amostras preparadas como pastilhas de brometo de potássio e realizadas em um espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 781.

2.1.2. Análise Elementar

A análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar Perkin-Elmer modelo 2400.

2.1.3. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer L 19 na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

2.1.4. Condutivimetria

As medidas de condutividade molar foram realizadas em um condutivímetro Digimed CD-21. A calibração do aparelho à temperatura de 25° C foi realizada com o emprego de uma solução padrão de KCl 0,1 M. As espécies a serem analisadas apresentavam concentração na ordem 10^{-3} M.

2.1.5. Voltametria Cíclica

As medidas de eletroquímica foram realizadas em um analisador eletroquímico potenciostato-galvanostato modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR), acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e registradora. A cela eletroquímica é composta por um sistema de três eletrodos:

- eletrodo de trabalho: platina
- eletrodo auxiliar: fio de platina
- eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano (ESC).

Para as medidas, utilizou-se solvente de grau espectroscópico, sob atmosfera de argônio. O componente eletroativo estava em concentração 10^{-3} M e hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (NBu_4PF_6) (0,1 M) foi utilizado como eletrólito suporte.

2.1.6. Difractometria de Raios X

A análise cristalográfica foi realizada em um difratômetro Nonius CAD-4. Os dados coletados foram tratados pelo Professor Dr. Ivo Vencato do Departamento de Química - UFSC, com os programas SHEXLS 86 e 93.

2.1.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As medidas dos espectros de RPE em banda-X a 298 K e 77 K foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em um espectrofotômetro Bruker ESP 300E.

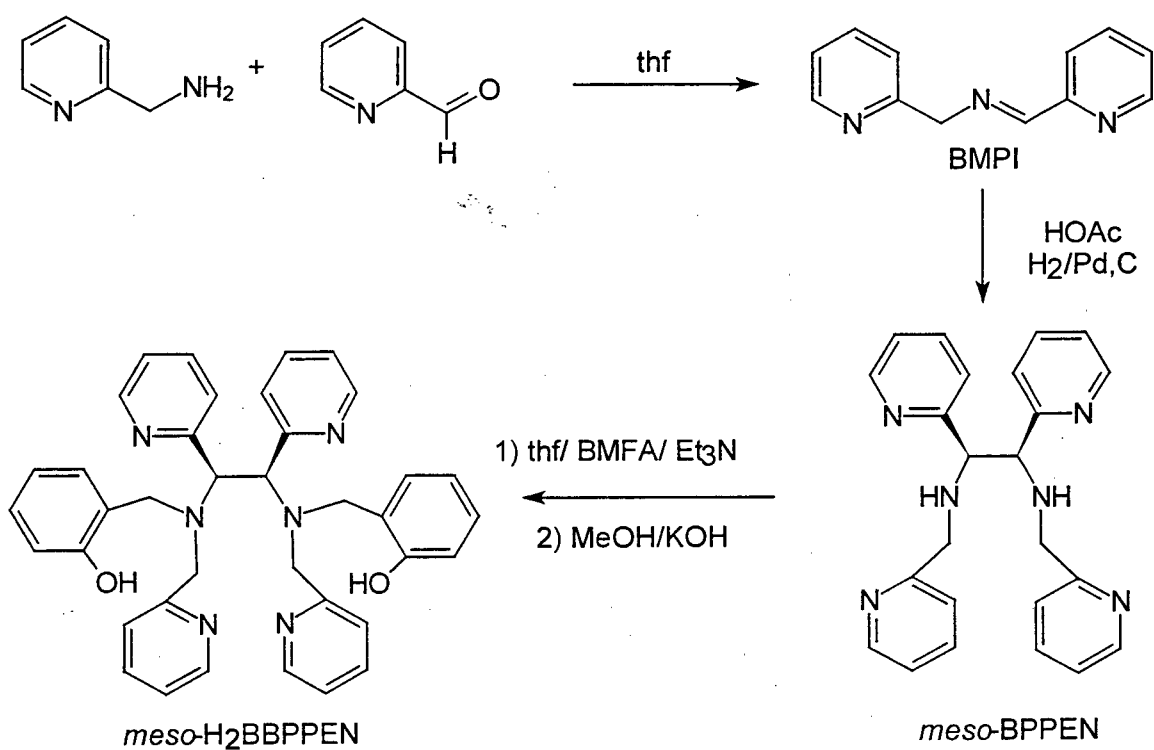
Os espectros foram obtidos a partir de soluções congeladas de diclorometano do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPPEN})]$. Os dados coletados foram tratados pelo Professor Dr. Antônio S. Mangrich.

2.2 Síntese do Ligante

2.2.1. Síntese do ligante *meso* - N,N',N,N'- bis[(2-hidroxibenzil)(piridin-2-il-metil)-1,2-bis(2-piridil)]etilenodiamina.

O ligante foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita na literatura.⁽³⁶⁾

O esquema reacional de síntese é apresentado a seguir:



Rendimento: 8,0 g ; 81% (valor da literatura: 7,8 g ; 78 %)⁽³⁶⁾

Ponto de Fusão: 225° - 230° C (valor da literatura: 225 - 230° C)⁽³⁶⁾

Análise Elementar: C₃₈H₃₆N₆O₂

PM = 608,7439 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado (%)	74,91	5,91	13,80
Encontrado (%)	73,21	5,51	13,46

2.3. Síntese dos Compostos de Coordenação.

2.3.1. Síntese do Composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ - Perclorato de *meso* - N, N', N, N' - bis [(2-hidroxibenzil)(piridin-2-il-metil) - 1,2 - bis (2-piridil)] etienodiaminamanganês (III). (1)

Ao ligante *meso*-H₂BBPPEN (0,61 g , 1 mmol) dissolvido em 100 mL de diclorometano adicionou-se [Mn(ClO₄)₂].6H₂O (0,36 g, 1 mmol) sob agitação e aquecimento (60°C); seguido da adição de 0,3 mL de trietilamina. Da solução resultante, de cor marrom-avermelhada, obteve-se um precipitado microcristalino o qual foi filtrado e lavado com 2-propanol e éter etílico anidro. Este precipitado foi recristalizado em solução de 2-propanol/diclorometano (2:1). A adição de outros contra-íons ao meio, tais como, NH₄PF₆, NaI, NaBF₄, também provocou a formação de precipitados microcristalinos. Todos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos (CH₃CN, MeOH, EtOH) e em água. Os compostos permanecem estáveis em solução mesmo após grandes períodos, isto pode ser verificado pelo seus espectros eletrônicos que não apresentaram variação.

Rendimento: 0,46 g ; 57%

Análise Elementar: $C_{38}H_{38}N_6O_8ClMn$

PM: 796,89 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado (%)	57,27	4,80	10,54
Encontrado(%)	56,79	4,65	10,02

2.3.2. Síntese do Composto *meso*-[OV^{IV}(BBPPEN)] - *meso*-oxo N,N', N,N' - bis [(2-hidroxibenzil)(piridin-2-il-metil)-1,2bis(piridil)]etilenodiaminavanádio (IV). (2)

A uma solução metanólica contendo O=V(SO₄).5H₂O (0,16 g, 1 mmol) adicionou-se o ligante *meso*-H₂BBPPEN (0,61 g; 1 mmol) dissolvido em 100 mL de diclorometano sob agitação e aquecimento. Logo em seguida adicionou-se 0,20 mL de trietilamina. A solução resultante, apresentava a cor vermelha, permaneceu em refluxo durante uma hora. Após resfriamento da solução, obteve-se cristais adequados para a resolução de estrutura cristalina por difratometria de raios X. Este complexo é solúvel em uma variedade de solventes orgânicos (CH₂Cl₂, MeCN, CHCl₃, MeOH).

Rendimento: 0,18 g ; 25%

Análise Elementar: $C_{39}H_{38}N_6O_4V$

PM: 705,56 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado (%)	66,38	5,42	11,90
Encontrado(%)	66,28	5,32	11,64

Este complexo pode ser obtido também pela reação de quantidades equimolares de *meso*-H₂BBPPEN com VCl₃.H₂O por modificação do método apresentado por Neves et al.⁽³⁷⁾

Uma solução de 50 mL de acetonitrila contendo VCl₃.H₂O (0,16 g, 1 mmol) sob argônio foi refluxada durante quinze minutos, resultando em uma solução verde de *meso*-[V(Cl)₃(CH₃CN)₃]. Em seguida adicionou-se através de uma seringa, o ligante *meso*-H₂BBPPEN (0,61 g, 1 mmol) solubilizado em diclorometano sob argônio. À solução resultante, adicionou-se 0,35 mL de trietilamina e deixou-se refluxar por vinte minutos, mantendo-se sob atmosfera de argônio.

A solução resultante deixada aproximadamente um mês em repouso, em temperatura inferior a 5°C, também obteve-se cristais adequados para a resolução de estrutura cristalina.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do ligante *meso*-N,N', N,N' - bis[(2-hidroxibenzil) (piridin-2-il-metil)-1,2-bis(2-piridil)]etilenodiamina: *meso*-H₂BBPPEN.

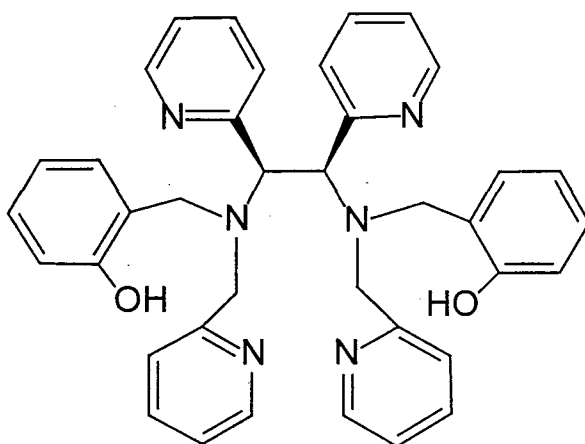


Figura 3.1: Estrutura do ligante *meso*-H₂BBPPEN

3.1.1. Síntese

A metodologia seguida para a síntese do ligante permitiu obtê-lo em apreciável rendimento. A sua caracterização foi realizada utilizando as técnicas de ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C,H,N).

3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do ligante é apresentado na figura 3.2. As principais bandas que caracterizam o ligante estão na tabela 3.1 e estão em concordância com os dados da literatura.⁽³⁶⁾

Tabela 3.1: Principais bandas do espectro de infravermelho e sua atribuições para o ligante *meso*-H₂BBPPEN.

Atribuições	ν (cm ⁻¹)
ν (C-H _{fenol}) e (C-H _{piridina})	3072
	3044
	3002
ν (CH ₂) e (CH)	2958
	2838
	2802
ν (C=C) e ν (C=N)	1586
	1488
	1432
δ (OH) no plano	1362
ν (C-O _{fenol})	1234
δ (C-H _{fenol}) e (C-H _{piridina}) fora do plano	762
	746
	710

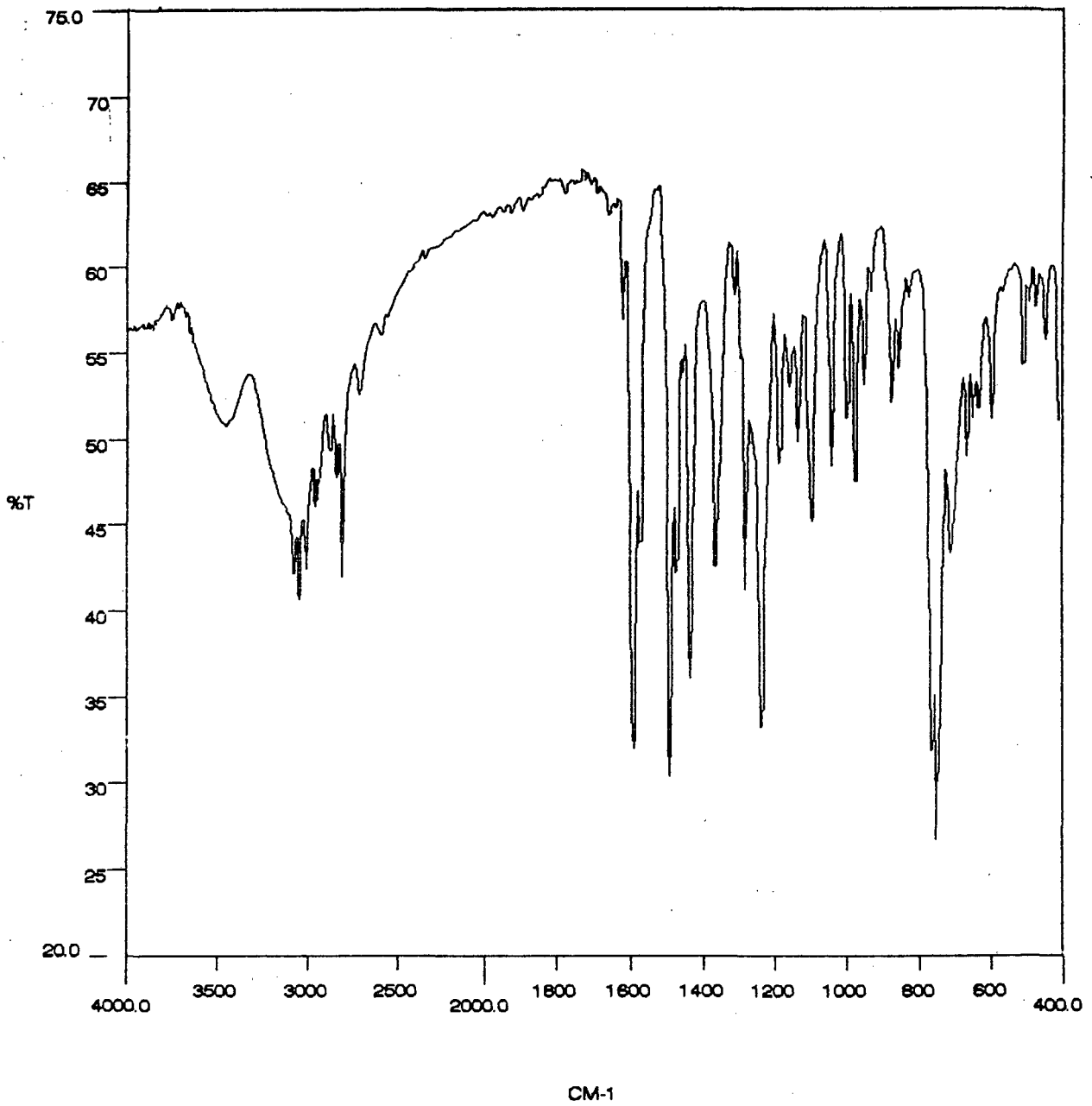


Figura 3.2: Espectro de infravermelho do ligante *meso*-H₂BBPPEN em pastilha de KBr.

3.2. Caracterização do Complexo de Manganês (III) com o ligante *meso*-H₂BBPPEN, *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O. (1)

3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo é similar ao do ligante e está apresentado na figura 3.3.

As diferenças encontra-se na região de 2700 a 3300 cm⁻¹ e a banda em 1362 cm⁻¹ as quais, encontram-se presentes no espectro do ligante e ausentes no do complexo. Estas bandas correspondem ao estiramento e a deformação angular no plano do O-H dos grupos fenólicos respectivamente, e que quando ausentes representam a coordenação dos grupos OH dos fenóis na forma desprotonada.

No espectro do complexo, adicionalmente verifica-se a ocorrência de uma banda na região de 1090 cm⁻¹ confirmando a presença do contra-íon ClO₄⁻ e uma banda larga em 3436 cm⁻¹ a qual é atribuída ao estiramento O-H da água.

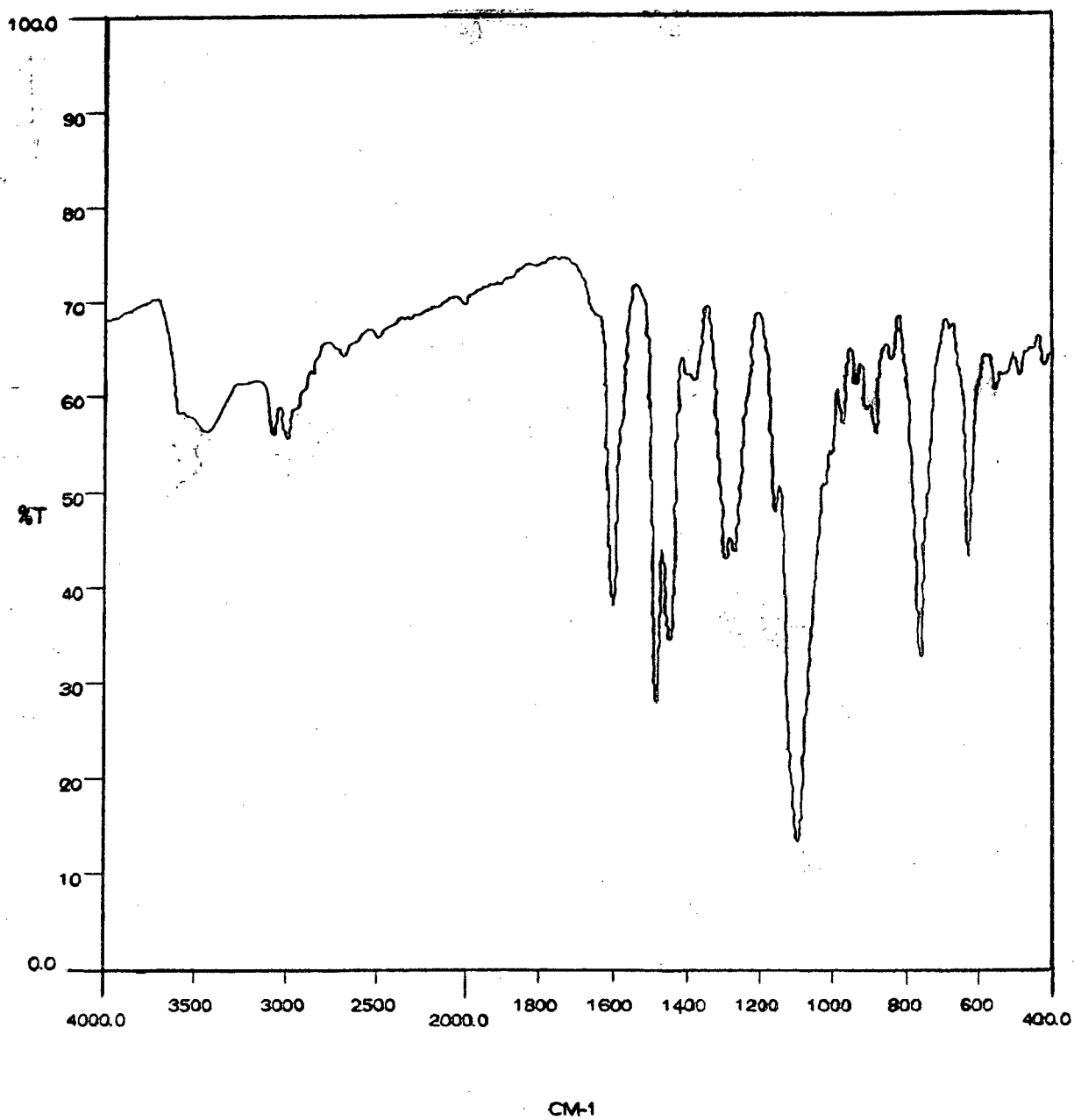


Figura 3.3: Espectro de infravermelho do composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O em pastilha de KBr.

3.2.2. Condutivimetria

A medida de condutividade molar (Λ_m) foi realizada em solução de acetonitrila a 25°C e concentração 10^{-3} M do composto, fornecendo o valor $152 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Este valor de Λ_m está no intervalo de 120 - 160 $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ que corresponde, de acordo com a literatura⁽³⁸⁾, a uma solução de eletrólitos na proporção de 1:1.

Como o ligante apresenta carga -2, o íon manganês está coordenado no estado de oxidação +3.

3.2.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico do composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O (figura 3.4), apresenta bandas intensas e largas na região de 300-930 nm, as quais estão relacionadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dados de espectro eletrônico dos compostos *meso*-[Mn(BBPEN)]ClO₄, [Mn(BBPEN)]PF₆⁽³⁹⁾, [Mn(BBPPN)]PF₆⁽⁴⁰⁾

Composto	λ max., nm (ϵ , M ⁻¹ . cm ⁻¹)	10 Dq (cm ⁻¹)
<i>meso</i> -[Mn(BBPEN)]ClO ₄	349 (8586)	6577
	453 (5788, ombro)	
	910 (520)	
[Mn(BBPEN)]PF ₆	368 (4200)	7411
	490 (2175, ombro)	
	506 (2100)	
	979 (200)	
[Mn(BBPPN)]PF ₆	354 (4850)	9838
	402 (4300, ombro)	
	665 (1770)	
	980 (89)	

Os coeficientes de absorvidade molar elevados apresentados pelas bandas em 349 nm e 453 nm do composto *meso*-[Mn(BBPEN)]ClO₄.2H₂O são característicos de processos de transferência de carga do tipo ligante (fenolato) → metal (Mn(III)), tal como observado para outros complexos de manganês (III), [Mn(BBPEN)]PF₆⁽³⁹⁾, [Mn(BBPPN)]PF₆⁽⁴⁰⁾ e [Mn(EHPG)]⁽⁴⁾, que apresentam grupos fenolatos coordenados.

Esses processos são atribuídos as transições entre os orbitais $p\pi$ do fenolato para o $d\pi^*$ (t_{2g}) e $d\sigma^*$ (e_g) do Mn(III). A diferença de energia entre estas duas transições fornece-nos o valor de $10 Dq$ de 6.577 cm^{-1} , para um complexo octaédrico. Entretanto, o valor calculado é inferior quando comparado ao encontrado para o íon complexo $[\text{Mn}(\text{F}_6)]^{3-}$, 17.900 cm^{-1} . No entanto, assim como todos os sistemas manganês (III) - d^4 , o composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deve apresentar simetria menor do que a octaédrica, devido ao efeito Jahn-Teller. Considerando-o com simetria tetragonal, os orbitais t_{2g} e e_g desdobram-se em $e_g - b_{2g}$ e $a_{1g} - b_{1g}$ respectivamente, figura 3.5(a).⁽⁴²⁾ Assim sendo, pode-se atribuir que esta diferença do valor de $10 Dq$ do composto (1) em relação ao $[\text{Mn}(\text{F}_6)]^{3-}$ é decorrente da medida do valor de $10 Dq$ para um campo tetragonal, proveniente do desdobramento do orbital t_{2g} (${}^5E_g \rightarrow {}^5A_{1g} + {}^5B_{1g}$), pelo qual o valor calculado de $10 Dq$ para o íon complexo $[\text{Mn}(\text{F}_6)]^{3-}$ passa a ser 9.000 cm^{-1} .

Apesar dos íons complexos *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]^+(1)$, $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]^+(3)$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]^+(4)$ coordenarem o mesmo número de grupos fenolatos, entretanto, estes apresentam sensíveis diferenças em seus valores de $10 Dq$, como pode ser verificado na tabela 3.2. A energia dos processos de transferência de carga é influenciada pela carga do metal e pela facilidade com que este se reduz. A formação de um íon complexo de carga positiva (+1) deveria facilitar os processos de TCLM. No entanto, o deslocamento catódico do potencial redox para o acoplamento Mn(III)/Mn(II) apresentado pelo composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (-0,43 V vs Fc^+/Fc) comparado àquele obtido para o composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ (-0,37 V vs Fc^+/Fc) justifica o deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga quando comparado ao composto (3).

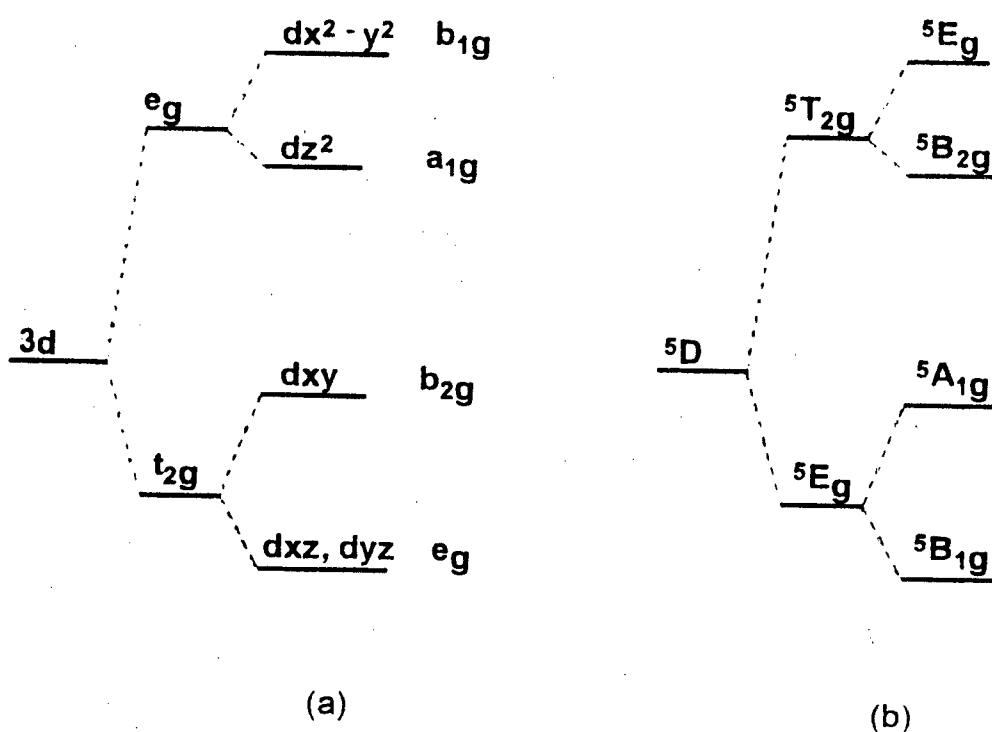


Figura 3.5: Desdobramento de um sistema d^4 em distorção tetragonal. (a) orbitais. (b) termos espectroscópicos. ⁽³⁸⁾

O composto (1) também apresenta uma banda larga e de baixa energia em $\lambda = 910 \text{ nm}$, cujo coeficiente de absorvidade molar baixo ($\epsilon = 520 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) caracteriza-a como uma transição do campo ligante atribuída⁽⁴²⁾ a transição ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$, tal como é esperado para um íon d^4 spin alto em campo octaédrico com distorção tetragonal.

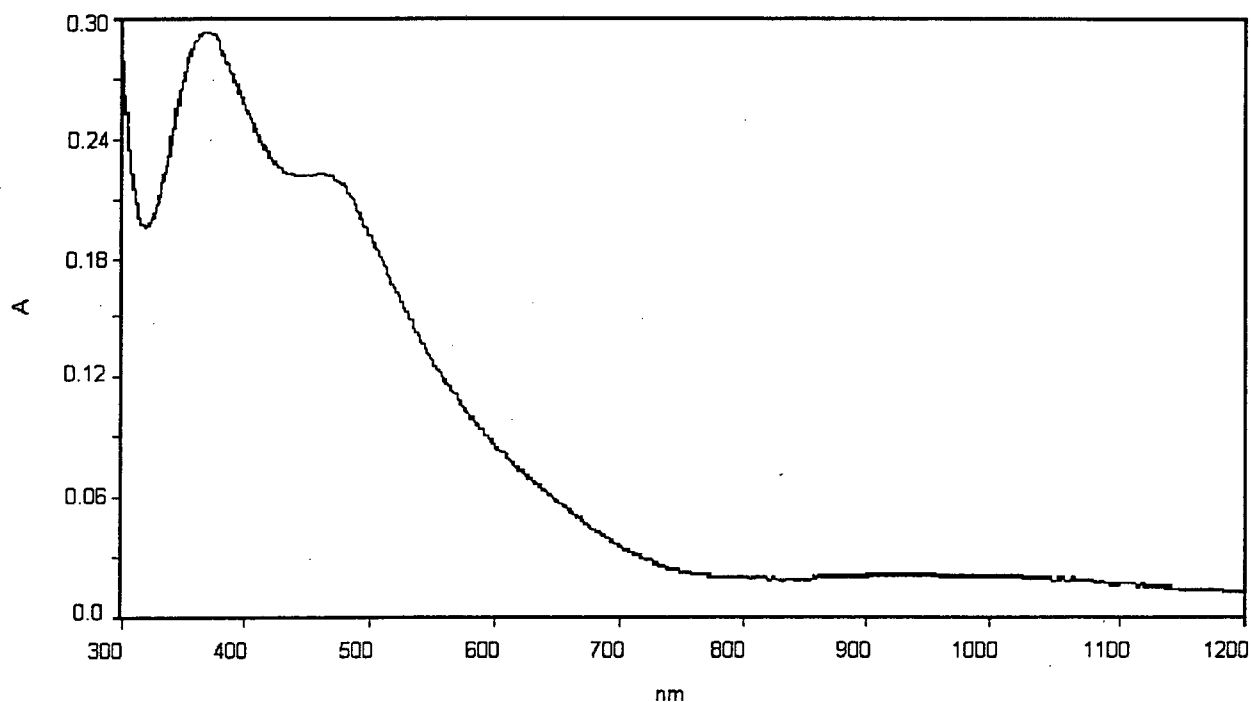


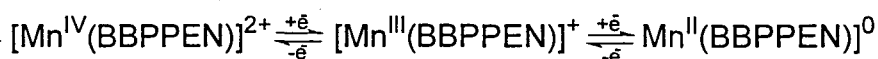
Figura 3.4: Espectro eletrônico em CH_3CN do composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A presença destas três bandas (sendo que uma apresenta-se como um ombro) no espectro eletrônico do composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indica que há uma significativa distorção da geometria octaédrica em torno do centro metálico de $\text{Mn}(\text{III})$.⁽⁴²⁾

O espectro de reflectância do composto (1), realizado em pastilha de brometo de potássio, revela que não há mudança da esfera de coordenação do metal em solução. Isto é justificado pelo fato de que neste espectro os comprimentos de onda para as bandas de transferência de carga, os quais poderiam sofrer efeito do solvente, são os mesmos daqueles obtidos através da análise por espectroscopia eletrônica em solução.

3.3.4. Voltametria Cíclica

O voltamograma cíclico do composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O (figura 3.6) foi obtido em solução de acetonitrila, com Bu₄NPF₆ (0,1M) como eletrólito suporte, o par redox ferrocínio/ferroceno como padrão interno de referência e velocidades de varredura 10, 20, 30, 50 e 100 mVs⁻¹, e apresenta duas ondas quasi-reversíveis correspondendo ao processo de transferência de um elétron para os acoplamentos Mn(III/II) e Mn(IV/III), conforme representado a seguir:



Os potenciais de oxiredução correspondentes aos acoplamentos representados anteriormente estão na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Potenciais de oxiredução do composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄·H₂O obtido por voltametria cíclica (v = 100 mVs⁻¹):

	Mn(III)/Mn(II)	Mn(IV)/Mn(III)
E _{1/2} (V vs Fc ⁺ /Fc)	-0,43	0,49
E _{1/2} (V vs ENH)	-0,03	0,9
E _p (mV)	90	96

As diferenças dos valores ΔE_p e função de corrente em relação a velocidade de varredura, demonstram a quasi-reversibilidade do processo e estão apresentadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Dependência dos valores de ΔE_p (mV) e função de corrente ($\mu \cdot A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{-1/2} \cdot mmol \cdot L^{-1}$) e os potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) com a velocidade de varredura (Vs^{-1}) para o composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O.

V (mV.s ⁻¹)	Mn (III/II) E _{1/2} = -0,43 vs Fc ⁺ /Fc		Mn (IV/III) E _{1/2} = 0,49 vs Fc ⁺ /Fc	
	ΔE_p (mV)	f.c.	ΔE_p (mV)	f.c.
10	117	6	123	21
20	123	13	150	38
30	117	21	159	55
50	144	36	132	90
100	96	76	90	163

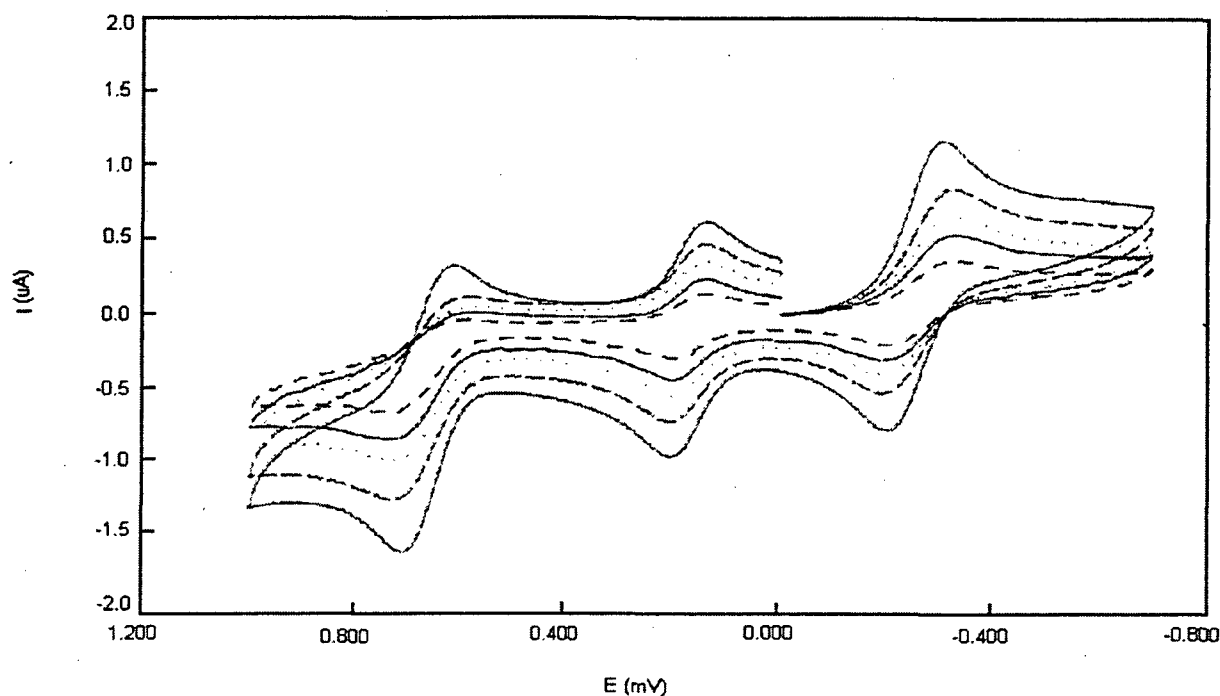


Figura 3.6: Voltamograma cíclico em CH_3CN , com Bu_4NPF_6 (0,1M) como eletrólito suporte do composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O composto *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta o potencial $\text{Mn}(\text{IV}/\text{III})$ bastante elevado quando comparado ao do íon complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BHBB})(\text{py})_2]^+$ ⁽⁴³⁾ ($E_{1/2} = +0,17$ vs Fc^+/Fc). Este elevado potencial para $\text{Mn}(\text{IV}/\text{III})$, apresentado pelo complexo, está diretamente relacionado aos valores de pK_a das funções coordenantes. ⁽⁴⁰⁾

A coordenação de grupos aminas em lugar da amida, aumentam os potenciais de oxidação e tendem a estabilizar o centro metálico no estado de oxidação +3. ⁽⁴⁸⁾

Ao comparar o potencial $\text{Mn}(\text{IV}/\text{III})$ do íon complexo *meso*- $[\text{Mn}(\text{BBPPEN})]^+$ (1) (+0,49 V vs Fc^+/Fc) àquele obtido para os íons complexos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]^+$ (3) (+0,49 V vs Fc^+/Fc) e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]^+$ (4) (+0,61 V vs Fc^+/Fc), os quais apresentam o mesmo número de grupos fenolatos coordenados, observa-se que o potencial de (1) está 120 mV deslocado catodicamente em relação ao composto (4) no qual, os grupos fenolatos coordenam em posição axial ao centro metálico; entretanto, é similar ao obtido para (3). Isto pode ser justificado ao considerar que o primeiro complexo estaria formando um anel de cinco membros com o grupo etilenodiamina, enquanto que o composto (4) forma um anel de seis membros com o grupo propilenodiamina. Nesta conformação, o composto (1) estaria com menor

flexibilidade do anel quelato formado com o grupo etilenodiamina (com este grupo assumindo a coordenação no plano equatorial ou axial) e portanto, dificultando o deslocamento dos nitrogênios amínicos no plano. Esta pouca flexibilidade torna os comprimentos das ligações menores. O centro metálico do composto (1) teria portanto uma menor acidez o que implica em um deslocamento catódico do potencial.

2.3.5. Proposição para a Estrutura do Composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O.

Ao considerar as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas do composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O e as similaridades encontradas em relação ao composto [Mn(BBPEN)]PF₆, permite-nos fazer uma analogia quanto a estrutura molecular para o primeiro composto. Assim sendo, a esfera de coordenação compreenderia no plano equatorial por dois nitrogênios amínicos, *cis* entre si e *trans* aos oxigênios fenólicos, e axialmente sendo formado por dois nitrogênios piridínicos pertencentes aos grupos piridin-2-il-metil e ao 2-piridil, como ocorre no [Mn(BBPEN)]⁺.

A figura 3.7 apresenta a estrutura molecular proposta para o composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O.

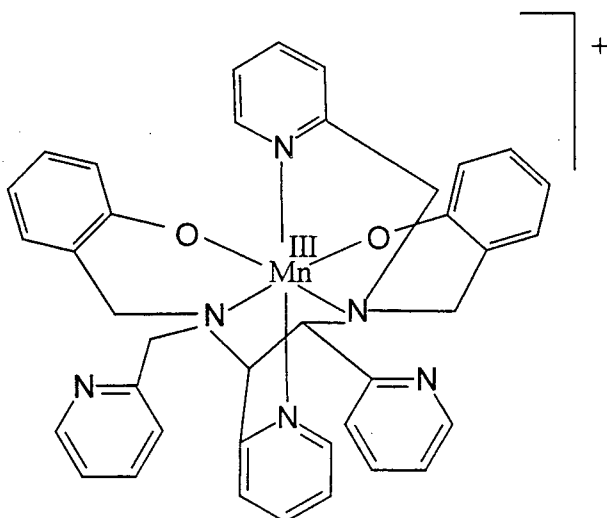


Figura 3.7: Estrutura molecular proposta para o composto *meso*-[Mn(BBPPEN)]ClO₄ · 2H₂O.

3.3. Caracterização do Complexo de O=V (IV) com o ligante *meso*-H₂BBPPEN, *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] (2)

3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho.

O espectro de infravermelho do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)], apresentado na figura 3.8, é similar ao do ligante. Entretanto, cabe ressaltar que as diferenças encontram-se na região de 2600 - 3300 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento O-H presente no espectro do ligante e ausente no do complexo, e a banda em 1360 cm⁻¹ proveniente da deformação angular no plano dos grupos OH do ligante a qual, está ausente no espectro do complexo. A partir disso, pode-se dizer que o grupamento OH dos fenóis está coordenado na forma desprotonada. O espectro de infravermelho revela ainda o aparecimento de uma banda intensa em 976 cm⁻¹, a qual caracteriza o estiramento $\nu(\text{V}=\text{O})$ do composto e uma banda em 3450 cm⁻¹ que caracteriza o estiramento O-H proveniente de uma molécula de metanol de cristalização.

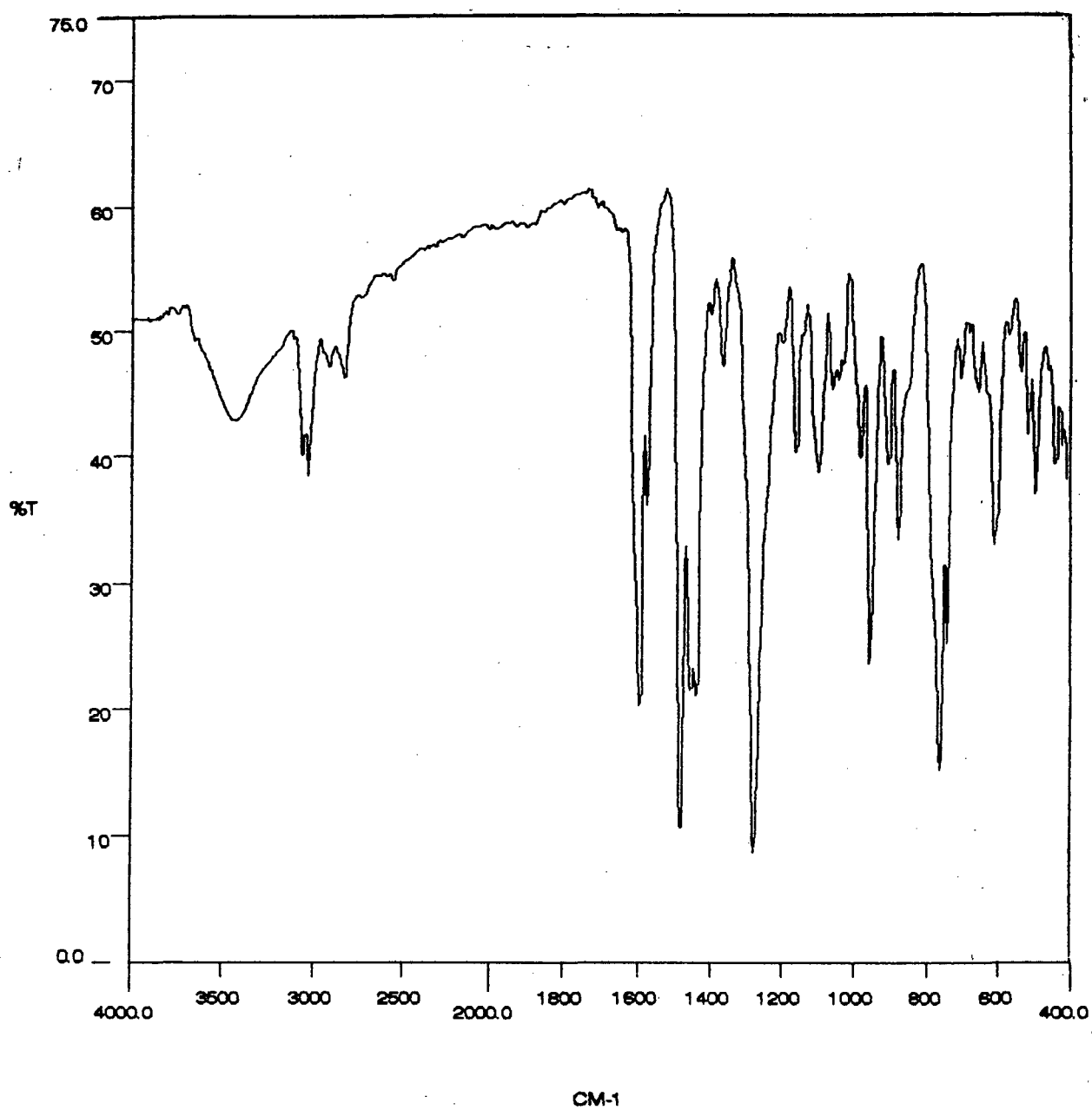


Figura 3.8: Espectro de infravermelho do composto *meso*-[0=V^{IV}(BBPPEN)] em pastilha de KBr.

3.3.2. Descrição da Estrutura Cristalina do Composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

A resolução da estrutura cristalina do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] revela um centro mononuclear, pertencente ao sistema cristalino monoclinico, de grupo espacial P2₁/c, envolvendo quatro moléculas V₁C₃₈H₃₄N₆O₃ na cela elementar. Um desenho do ORTEP do complexo é apresentado na figura 3.9. Os principais parâmetros cristalográficos estão na tabela 3.5. As coordenadas atômicas, comprimentos e ângulos de ligação estão relacionados nas tabelas 3.6, 3.7 e 3.8 respectivamente.

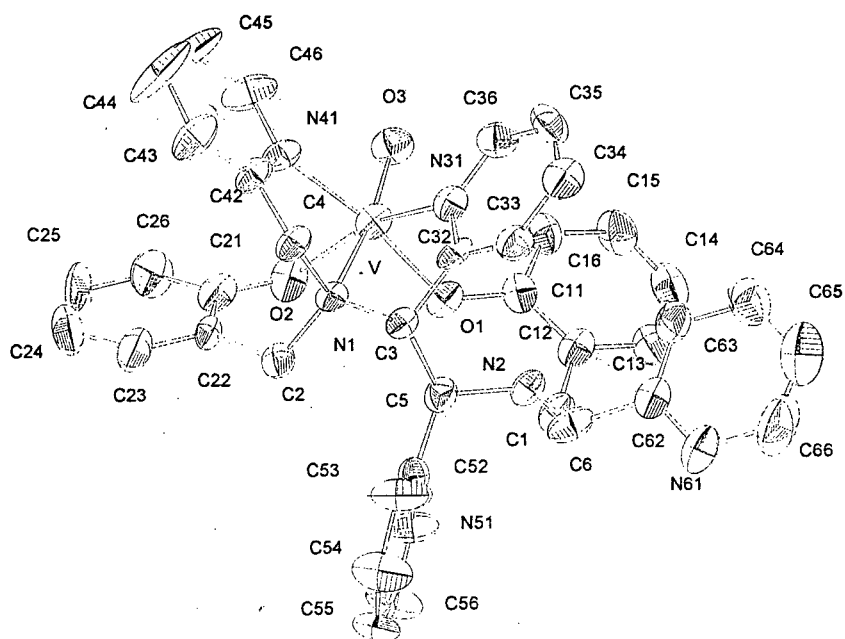


Figura 3.9: Estrutura do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

Neste composto, o íon vanádio encontra-se em um ambiente octaédrico distorcido, formado por dois anéis de cinco membros (VNCCN), um anel de seis membros (VOCCCN) e um anel de dez membros (VOCCCCNCCN). O plano equatorial é composto por dois nitrogênios piridínicos, sendo que um deles pertence ao grupo piridin-2-il-metil e o outro ao grupo 2-piridil, coordenados *cis* entre si e *trans* aos dois oxigênios fenólicos. A hexacoordenação em torno do metal é completada com o oxigênio do grupo vanadilo e axialmente *trans* a este, um dos átomos de nitrogênio do grupo etilenodiamina. Esta forma de coordenação do grupo etilenodiamina não é comum, e os exemplos até então descritos na literatura^(27,35) mostram que este grupo apresenta-se com modos de coordenação *cis* preferencialmente ao *trans* em relação ao grupo oxo terminal, ou seja os dois nitrogênios amínicos ocupando o plano equatorial ou com um dos nitrogênios ocupando o plano equatorial e o outro em posição axial em relação ao grupo oxo^(45,46).

A geometria octaédrica distorcida apresentada pelo complexo *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] pode ser verificada pelos ângulos de ligação entre o átomo de vanádio e os átomos de nitrogênio e oxigênio coordenados. Os maiores desvios de 90° observados, são para os ângulos formados pelas ligações N(41)-V-N(1), N(31)-V-N(1) e O(2)-V-N(1) cujos valores correspondem a 16° ; 19,1° ; 5,9° ; respectivamente.

O átomo de vanádio encontra-se desviado 0,3271 Å do plano equatorial formado pelos átomos N(41), N(31), O(2) e O(1), através do átomo de oxigênio do grupo vanadilo. O anel quelato de seis membros formado com o grupo 2-hidroxibenzil adota conformação cadeira distorcida com ângulos de torção N(1), C(2), C(22), C(21) = 59,2(10)° e os dois anéis quelatos de cinco membros apresentam-se com uma conformação distorcida, com ângulos de torção N(1),C(3),C(32), N(31) = -32,2(9)° e N(1), C(4), C(42),C(41) = -26(11)°.

O comprimento da ligação V=O(3) [1,612 Å] é maior quando comparada a complexos tais como [O=V^{IV}(BBPEN)]⁽⁴⁵⁾ [1,606 Å], [O=V^{IV}(BBPPN)]⁽⁴⁷⁾ [1,607 Å], [O=V^{IV}(EHGS)]⁽⁴⁶⁾ [1,606 Å], [O=V^{IV}(EHPG)]⁽⁴⁶⁾ [1,607 Å], mas está em concordância com o intervalo de comprimento de ligação V=O de 1,56 até 1,63 Å para compostos hexacoordenados.⁽⁴⁸⁾

A distância da ligação V-N(1) é bem maior do que o esperado para uma simples ligação V-N.⁽³⁰⁾ O efeito *trans* do grupo oxo terminal associado a grande

flexibilidade do anel formado com o grupo etilenodiamina (VOCCCCNCCN), são responsáveis pelo aumento da ligação V-N(1) [2,378 (7) Å] quando comparada com V-N(31), V-N(41), os quais são [2,120 (7) Å] e [2,164 (7) Å] respectivamente, e estão em posição *cis* em relação ao grupo oxo terminal.

A coordenação de um nitrogênio do grupo etilenodiamina em posição *trans*, com comprimento de ligação maior do que 2,30 Å, mais satisfatoriamente completa a esfera de coordenação do metal, e permite ao átomo de nitrogênio N(1) estar coordenado *trans* preferencialmente a *cis* em relação ao átomo de oxigênio do grupo vanadilo. O maior ângulo de "mordida" do anel formado por N(1)-V-O(1) (95,1°) proporciona maior flexibilidade do ligante [BBPPEN]²⁻, deste modo, permite que a ligação V-N_(amina) seja maior que 2,30 Å e que o nitrogênio do grupo etilenodiamina permaneça ligado axialmente.

Os pequenos ângulos de mordida dos anéis quelatos de cinco membros do grupo 2-piridil V-N(1)-C(3)-C(32)-N(31) e do grupo piridin-2-il-metil V-N(1)-C(14)-C(42)-N(41), formado com um dos nitrogênios do grupo etilenodiamina, são de 70,9° e 74° respectivamente, sendo bem menores ao observado para o composto [O=V^{IV}(BBPEN)] (78,7°), o que demonstra que estes anéis estão submetidos a uma grande tensão. A rigidez destes anéis é responsável pelo encurtamento da ligação V-N_(piridina) do grupo 2-piridil que é de 2,120 Å.

Os comprimentos das ligações V-N_(piridina) [2,164(7) Å] e V-O_(fenoato) [1,931(6) Å], os quais encontram-se no plano equatorial são similares àquelas encontradas para o composto [O=V^{IV}(BBPEN)] [2,164(2) Å] e [1,923(2) Å] respectivamente, o qual tem sido proposto como um modelo para as transferrinas modificadas de vanádio.

Tabela 3.5: Parâmetros cristalográficos do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

Fórmula	C ₃₈ H ₃₄ N ₆ O ₃ V
Peso Molecular	673.65 g.mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 _{1/c}
Z	4
α = (°)	90
β = (°)	103.88(3)
γ = (°)	90
V (Å ³)	3459.9(12)
Densidade (mg/m ³)	1.293
Reflexões Medidas	6018
Reflexões Únicas	5748
n° de Parâmetros	434
R	0.0747
Rw	0.1487

 Tabela 3.6: Coordenadas atômicas do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

átomo	x	y	z	Beq (Å ²)
V	7400(1)	2112(1)	9314(1)	37(1)
O(1)	6040(4)	1909(3)	8245(4)	39(2)
O(2)	7636(5)	2768(3)	8415(4)	46(2)
O(3)	8210(5)	1564(3)	9193(5)	46(2)
N(1)	6554(5)	2859(3)	10171(4)	28(2)
N(2)	3949(5)	2013(3)	9128(5)	35(2)
N(31)	6636(5)	1694(3)	10429(5)	34(2)
N(41)	8717(5)	2484(3)	10562(5)	37(2)
N(51)	3464(6)	3258(4)	8012(6)	51(2)
N(61)	1475(7)	1376(4)	9725(7)	57(2)
C(1)	3676(7)	1806(4)	8002(7)	43(2)
C(2)	6378(7)	3426(4)	9553(6)	37(2)
C(3)	5494(6)	2582(4)	10331(6)	31(2)
C(4)	7295(6)	2970(4)	11242(6)	36(2)
C(5)	4579(7)	2580(4)	9258(7)	37(2)
C(6)	2979(7)	2015(5)	9577(7)	47(3)
C(11)	5558(7)	1390(4)	7916(6)	37(2)
C(12)	4396(7)	1316(4)	7765(6)	40(2)
C(13)	3896(8)	778(4)	7309(7)	46(3)
C(14)	4543(10)	322(5)	7043(7)	56(3)

Continuação da Tabela 3.6:

C(15)	5664(9)	384(4)	7222(8)	55(3)
C(16)	6160(8)	897(4)	7691(7)	45(2)
C(22)	7419(7)	3670(4)	9318(6)	32(2)
C(23)	7777(8)	4245(5)	9617(8)	56(3)
C(24)	8689(9)	4496(5)	9339(11)	76(4)
C(25)	9247(9)	4147(6)	8771(11)	83(4)
C(26)	8913(8)	3577(5)	8452(9)	62(3)
C(32)	5815(6)	1967(4)	10761(6)	33(2)
C(33)	5311(7)	1703(4)	11495(7)	40(2)
C(34)	5621(8)	1133(5)	11863(7)	49(3)
C(35)	6448(8)	848(4)	11520(8)	52(3)
C(36)	6946(7)	1146(4)	10820(7)	44(2)
C(42)	8499(6)	2866(4)	11274(6)	35(2)
C(43)	9321(8)	3134(5)	12049(7)	59(3)
C(44)	10403(8)	2995(7)	12082(10)	98(5)
C(45)	10648(8)	2613(7)	11343(9)	91(5)
C(46)	9792(7)	2363(5)	10602(8)	60(3)
C(52)	3838(7)	3129(4)	9048(7)	33(2)
C(53)	3516(8)	3443(5)	9832(8)	66(3)
C(54)	2772(10)	3919(5)	9542(9)	77(4)
C(55)	2379(8)	4060(5)	8479(9)	61(3)
C(56)	2746(9)	3715(5)	7770(9)	68(3)
C(62)	2552(8)	1397(4)	9729(6)	40(2)
C(63)	3236(8)	892(5)	9914(7)	51(3)
C(64)	2787(11)	361(5)	10145(9)	67(3)
C(65)	1702(12)	338(7)	10153(11)	89(4)
C(66)	1070(11)	847(7)	9949(12)	96(5)

 Tabela 3.7: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

V-O(3)	1.612(6)	C(11)-C(16)	1.397(12)
V-O(2)	1.931(6)	C(11)-C(12)	1.416(11)
V-O(1)	1.958(6)	C(12)-C(13)	1.412(12)
V-N(31)	2.120(7)	C(13)-C(14)	1.387(13)
V-N(41)	2.164(7)	C(14)-C(15)	1.360(13)
V-N(1)	2.378(7)	C(15)-C(16)	1.367(12)
O(1)-C(11)	1.323(9)	C(21)-C(26)	1.386(12)
O(2)-C(21)	1.349(10)	C(21)-C(22)	1.394(12)

Continuação da Tabela 3.7:

N(1)-C(2)	1.482(10)	C(22)-C(23)	1.380(12)
N(1)-C(4)	1.485(9)	C(23)-C(24)	1.383(13)
N(1)-C(3)	1.510(9)	C(24)-C(25)	1.367(15)
N(2)-C(6)	1.454(10)	C(25)-C(26)	1.369(14)
N(2)-C(5)	1.473(10)	C(32)-C(33)	1.384(11)
N(31)-C(36)	1.342(11)	C(33)-C(34)	1.378(12)
N(31)-C(32)	1.342(10)	C(34)-C(35)	1.367(12)
N(41)-C(42)	1.328(10)	C(35)-C(36)	1.380(12)
N(41)-C(46)	1.348(10)	C(42)-C(43)	1.380(11)
N(51)-C(56)	1.338(12)	C(43)-C(44)	1.368(13)
N(51)-C(52)	1.337(10)	C(44)-C(45)	1.366(15)
N(61)-C(62)	1.334(11)	C(45)-C(46)	1.365(13)
N(61)-C(66)	1.339(14)	C(52)-C(53)	1.368(12)
C(1)-C(12)	1.489(12)	C(53)-C(54)	1.395(13)
C(2)-C(22)	1.497(11)	C(54)-C(55)	1.377(14)
C(3)-C(32)	1.496(11)	C(55)-C(56)	1.355(14)
C(3)-C(5)	1.565(10)	C(62)-C(63)	1.395(13)
C(4)-C(42)	1.501(10)	C(63)-C(64)	1.371(13)
C(5)-C(52)	1.514(11)	C(64)-C(65)	1.349(15)
C(6)-C(62)	1.507(12)	C(65)-C(66)	1.369(17)
O(3)-V-O(2)	109.1(3)	C(16)-C(11)-C(12)	117.1(8)
O(3)-V-O(1)	102.0(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(9)
O(2)-V-O(1)	88.9(3)	C(11)-C(12)-C(1)	121.7(8)
O(3)-V-N(31)	97.0(3)	C(13)-C(12)-C(1)	119.0(8)
O(2)-V-N(31)	153.8(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(9)
O(1)-V-N(31)	85.8(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(10)
O(3)-V-N(41)	89.2(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(10)
O(2)-V-N(41)	87.8(3)	C(15)-C(16)-C(11)	122.9(9)
O(1)-V-N(41)	168.8(3)	O(2)-C(21)-C(26)	121.8(9)
N(31)-V-N(41)	92.5(3)	O(2)-C(21)-C(22)	119.6(8)
O(3)-V-N(1)	158.4(3)	C(26)-C(21)-C(22)	118.5(9)
O(2)-V-N(1)	84.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.4(8)
O(1)-V-N(1)	95.1(2)	C(23)-C(22)-C(2)	121.1(9)
N(31)-V-N(1)	70.9(3)	C(21)-C(22)-C(2)	119.4(8)
N(41)-V-N(1)	74.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	122.0(10)
C(11)-O(1)-V	132.4(5)	C(25)-C(24)-C(23)	117.3(10)
C(21)-O(2)-V	126.5(5)	C(26)-C(25)-C(24)	122.3(10)
C(2)-N(1)-C(4)	109.7(6)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(10)
C(2)-N(1)-C(3)	113.7(6)	N(31)-C(32)-C(33)	121.8(8)
C(4)-N(1)-C(3)	107.8(6)	N(31)-C(32)-C(3)	116.9(7)
C(2)-N(1)-V	111.7(5)	C(33)-C(32)-C(3)	121.3(8)
C(4)-N(1)-V	107.8(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.5(9)

Continuação da Tabela 3.7:

C(3)-N(1)-V	105.8(5)	C(35)-C(34)-C(33)	119.1(9)
C(6)-N(2)-C(5)	114.7(7)	C(34)-C(35)-C(36)	118.4(9)
C(6)-N(2)-C(1)	112.0(6)	N(31)-C(36)-C(35)	123.4(9)
C(5)-N(2)-C(1)	111.6(7)	N(41)-C(42)-C(43)	122.8(8)
C(36)-N(31)-C(32)	117.6(8)	N(41)-C(42)-C(4)	116.5(7)
C(36)-N(31)-V	121.4(6)	C(43)-C(42)-C(4)	120.6(8)
C(32)-N(31)-V	120.9(6)	C(44)-C(43)-C(42)	118.2(10)
C(42)-N(41)-C(46)	117.7(8)	C(45)-C(44)-C(43)	120.0(10)
C(42)-N(41)-V	121.2(5)	C(44)-C(45)-C(46)	118.6(10)
C(46)-N(41)-V	120.9(6)	N(41)-C(46)-C(45)	122.7(10)
C(56)-N(51)-C(52)	116.7(8)	N(51)-C(52)-C(53)	122.4(9)
C(62)-N(61)-C(66)	117.1(10)	N(51)-C(52)-C(5)	113.8(8)
N(2)-C(1)-C(12)	115.0(7)	C(53)-C(52)-C(5)	123.7(8)
N(1)-C(2)-C(22)	113.4(7)	C(52)-C(53)-C(54)	118.8(10)
C(32)-C(3)-N(1)	105.3(6)	C(55)-C(54)-C(53)	119.6(11)
C(32)-C(3)-C(5)	113.4(7)	C(56)-C(55)-C(54)	116.5(10)
N(1)-C(3)-C(5)	110.4(6)	N(51)-C(56)-C(55)	125.9(10)
N(1)-C(4)-C(42)	112.9(6)	N(61)-C(62)-C(63)	122.6(9)
N(2)-C(5)-C(52)	113.0(7)	N(61)-C(62)-C(6)	114.5(9)
N(2)-C(5)-C(3)	110.7(7)	C(63)-C(62)-C(6)	122.8(8)
C(52)-C(5)-C(3)	115.9(7)	C(64)-C(63)-C(62)	118.2(10)
N(2)-C(6)-C(62)	113.5(8)	C(65)-C(64)-C(63)	119.5(12)
O(1)-C(11)-C(16)	122.1(8)	C(64)-C(65)-C(66)	119.5(13)
O(1)-C(11)-C(12)	120.8(8)	N(61)-C(66)-C(65)	123.0(12)

 Tabela 3.8: Ângulos de torção do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)].

O(3)-V-O(1)-C(11)	35.4(8)	N(2)-C(1)-C(12)-C(11)	-60.5(11)
O(2)-V-O(1)-C(11)	144.7(7)	N(2)-C(1)-C(12)-C(13)	123.8(8)
N(31)-V-O(1)-C(11)	-60.9(7)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.8(13)
N(41)-V-O(1)-C(11)	-142.4(13)	C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	177.6(8)
N(1)-V-O(1)-C(11)	-131.3(7)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(14)
O(3)-V-O(2)-C(21)	-117.9(7)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.5(16)
O(1)-V-O(2)-C(21)	139.8(7)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-5.9(16)
N(31)-V-O(2)-C(21)	61.5(10)	O(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-171.3(9)
N(41)-V-O(2)-C(21)	-29.6(7)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	7.9(14)
N(1)-V-O(2)-C(21)	44.6(7)	V-O(2)-C(21)-C(26)	126.5(8)
O(3)-V-N(1)-C(2)	140.5(8)	V-O(2)-C(21)-C(22)	-58.3(10)
O(2)-V-N(1)-C(2)	11.2(5)	O(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.7(8)
O(1)-V-N(1)-C(2)	-77.2(5)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.3(13)

Continuação da Tabela 3.8:

N(31)-V-N(1)-C(2)	-161.0(5)	O(2)-C(21)-C(22)-C(2)	-0.9(12)
N(41)-V-N(1)-C(2)	100.6(5)	C(26)-C(21)-C(22)-C(2)	174.5(8)
O(3)-V-N(1)-C(4)	19.9(10)	N(1)-C(2)-C(22)-C(23)	-124.1(8)
O(2)-V-N(1)-C(4)	-109.4(5)	N(1)-C(2)-C(22)-C(21)	59.2(10)
O(1)-V-N(1)-C(4)	162.2(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.7(14)
N(31)-V-N(1)-C(4)	78.4(5)	C(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-175.0(9)
N(41)-V-N(1)-C(4)	-20.0(5)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.5(17)
O(3)-V-N(1)-C(3)	-95.2(8)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	2(2)
O(2)-V-N(1)-C(3)	135.5(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-2.8(19)
O(1)-V-N(1)-C(3)	47.1(4)	O(2)-C(21)-C(26)-C(25)	178.1(10)
N(31)-V-N(1)-C(3)	-36.7(4)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	2.8(15)
N(41)-V-N(1)-C(3)	-135.2(5)	C(36)-N(31)-C(32)-C(33)	1.2(11)
O(3)-V-N(31)-C(36)	2.9(7)	V-N(31)-C(32)-C(33)	-179.5(6)
O(2)-V-N(31)-C(36)	-176.6(6)	C(36)-N(31)-C(32)-C(3)	179.0(7)
O(1)-V-N(31)-C(36)	104.4(6)	V-N(31)-C(32)-C(3)	-1.7(9)
N(41)-V-N(31)-C(36)	-86.6(6)	N(1)-C(3)-C(32)-N(31)	-32.2(9)
N(1)-V-N(31)-C(36)	-158.7(7)	C(5)-C(3)-C(32)-N(31)	88.6(8)
O(3)-V-N(31)-C(32)	-176.4(6)	N(1)-C(3)-C(32)-C(33)	145.6(7)
O(2)-V-N(31)-C(32)	4.1(10)	C(5)-C(3)-C(32)-C(33)	-93.5(9)
O(1)-V-N(31)-C(32)	-74.8(6)	N(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-3.0(12)
N(41)-V-N(31)-C(32)	94.1(6)	C(3)-C(32)-C(33)-C(34)	179.3(7)
N(1)-V-N(31)-C(32)	22.0(5)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	2.2(13)
O(3)-V-N(41)-C(42)	-158.5(7)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.4(14)
O(2)-V-N(41)-C(42)	92.3(7)	C(32)-N(31)-C(36)-C(35)	1.5(12)
O(1)-V-N(41)-C(42)	19.3(18)	V-N(31)-C(36)-C(35)	-177.8(7)
N(31)-V-N(41)-C(42)	-61.5(7)	C(34)-C(35)-C(36)-N(31)	-2.3(14)
N(1)-V-N(41)-C(42)	7.9(6)	C(46)-N(41)-C(42)-C(43)	-0.8(14)
O(3)-V-N(41)-C(46)	25.6(8)	V-N(41)-C(42)-C(43)	-176.8(7)
O(2)-V-N(41)-C(46)	-83.5(7)	C(46)-N(41)-C(42)-C(4)	-177.3(8)
O(1)-V-N(41)-C(46)	-156.5(12)	V-N(41)-C(42)-C(4)	6.7(11)
N(31)-V-N(41)-C(46)	122.6(7)	N(1)-C(4)-C(42)-N(41)	-26.0(11)
N(1)-V-N(41)-C(46)	-168.0(8)	N(1)-C(4)-C(42)-C(43)	157.5(8)
C(6)-N(2)-C(1)-C(12)	-128.2(8)	N(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0.3(16)
C(5)-N(2)-C(1)-C(12)	101.6(9)	C(4)-C(42)-C(43)-C(44)	176.0(11)
C(4)-N(1)-C(2)-C(22)	64.2(8)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	2(2)
C(3)-N(1)-C(2)-C(22)	-175.1(7)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-2(2)
V-N(1)-C(2)-C(22)	-55.4(8)	C(42)-N(41)-C(46)-C(45)	0.6(16)
C(2)-N(1)-C(3)-C(32)	168.8(6)	V-N(41)-C(46)-C(45)	176.6(9)
C(4)-N(1)-C(3)-C(32)	-69.4(8)	C(44)-C(45)-C(46)-N(41)	1(2)
V-N(1)-C(3)-C(32)	45.7(6)	C(56)-N(51)-C(52)-C(53)	-0.2(14)
C(2)-N(1)-C(3)-C(5)	46.0(9)	C(56)-N(51)-C(52)-C(5)	175.8(8)

Continuação da Tabela 3.8:

C(4)-N(1)-C(3)-C(5)	167.8(7)	N(2)-C(5)-C(52)-N(51)	-89.9(9)
V-N(1)-C(3)-C(5)	-77.1(6)	C(3)-C(5)-C(52)-N(51)	149.9(8)
C(2)-N(1)-C(4)-(42)	-92.1(8)	N(2)-C(5)-C(52)-C(53)	95.0(10)
C(3)-N(1)-C(4)-(42)	143.6(7)	C(3)-C(5)-C(52)-C(53)	-34.2(12)
V-N(1)-C(4)-C(42)	29.8(8)	N(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-0.3(16)
C(6)-N(2)-C(5)-C(52)	-42.4(9)	C(5)-C(52)-C(53)-C(54)	-175.8(9)
C(1)-N(2)-C(5)-C(52)	86.4(8)	C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	0.1(18)
C(6)-N(2)-C(5)-C(3)	89.5(8)	C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	0.4(18)
C(1)-N(2)-C(5)-C(3)	-141.8(7)	C(52)-N(51)-C(56)-C(55)	0.9(17)
C(32)-C(3)-C(5)-N(2)	21.6(10)	C(54)-C(55)-C(56)-N(51)	-1.0(18)
N(1)-C(3)-C(5)-N(2)	139.5(7)	C(66)-N(61)-C(62)-C(63)	2.5(14)
C(32)-C(3)-C(5)-C(52)	151.9(7)	C(66)-N(61)-C(62)-C(6)	-174.4(10)
N(1)-C(3)-C(5)-C(52)	-90.2(8)	N(2)-C(6)-C(62)-N(61)	-154.7(7)
C(5)-N(2)-C(6)-C(62)	-162.9(7)	N(2)-C(6)-C(62)-C(63)	28.4(12)
C(1)-N(2)-C(6)-C(62)	68.5(9)	N(61)-C(62)-C(63)-C(64)	-2.8(14)
V-O(1)-C(11)-C(16)	-45.0(12)	C(6)-C(62)-C(63)-C(64)	173.8(9)
V-O(1)-C(11)-C(12)	135.8(7)	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	2.0(16)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	173.6(7)	C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-1(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-5.7(12)	C(62)-N(61)-C(66)-C(65)	-1.5(19)
O(1)-C(11)-C(12)-C(1)	-2.1(13)	C(64)-C(65)-C(66)-N(61)	1(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(1)	178.6(8)		

3.3.3. Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] é apresentado na figura 3.11.

Os dados obtidos pela análise do espectro eletrônico do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] estão relacionados na tabela 3.9, juntamente com este, encontra-se os dados do composto [O=V^{IV}(BBPPEN)]^(45,47), realizados em acetonitrila, bem como da V^(IV)(Tfh)⁽³⁵⁾ a pH 8, para fins de comparação.

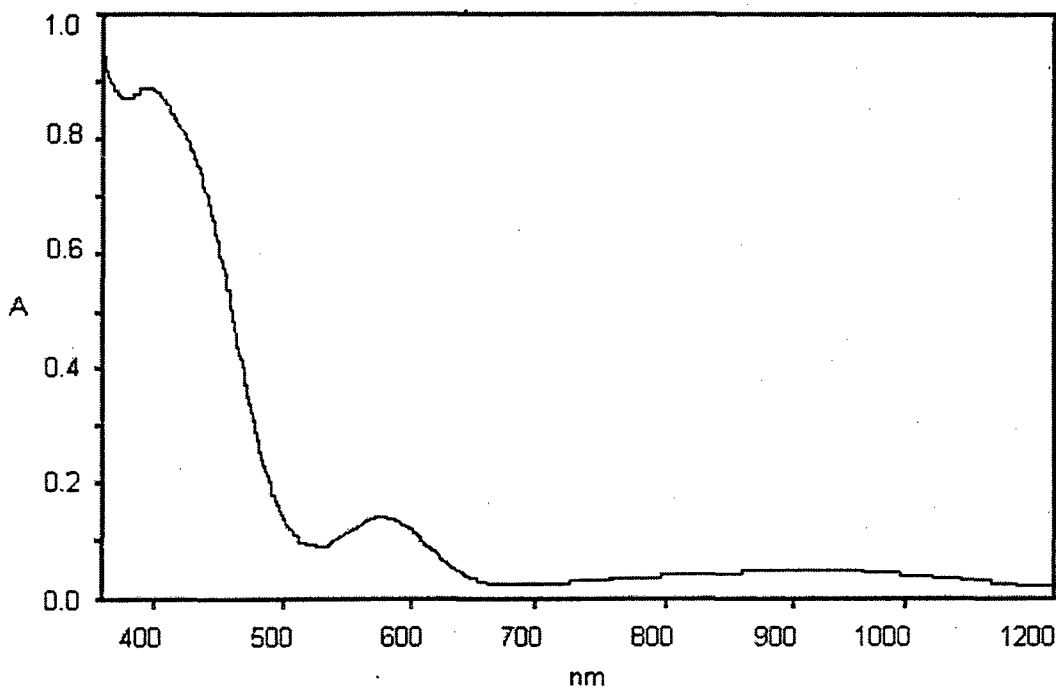


Figura 3.11: Espectro eletrônico do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] em acetonitrila.

Tabela 3.9: Dados de espectro eletrônico dos compostos *meso*-[O=V^{IV}(BBPEN)], [O=V^{IV}(BBPEN)]⁽⁴⁵⁾ e da V^(IV)(Tfh)⁽³⁵⁾ a pH 8.

Compostos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) , [ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)]
<i>meso</i> -[O=V ^{IV} (BBPEN)]	913[42] , 576[139] , 396[888]
[O=V ^{IV} (BBPEN)]	925[75], 870(ombro)[70], 555[125], 405[940]
V(IV)(tfh)	926[25], 800(ombro)[15], 592[25]

De acordo com Bailhausen e Gray⁽⁴⁹⁾, as bandas na região de 900 a 330 nm podem ser atribuídas a transições d-d que ocorrem nos orbitais: $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}d_{yz})$, $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ e $d_{xy} \rightarrow d_z^2$, para simetria C_{4v} . Entretanto, em compostos com baixa simetria (menor que axial), pode surgir uma quarta transição d-d (de baixa energia) como um desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , como pode ser verificado na figura 3.10.

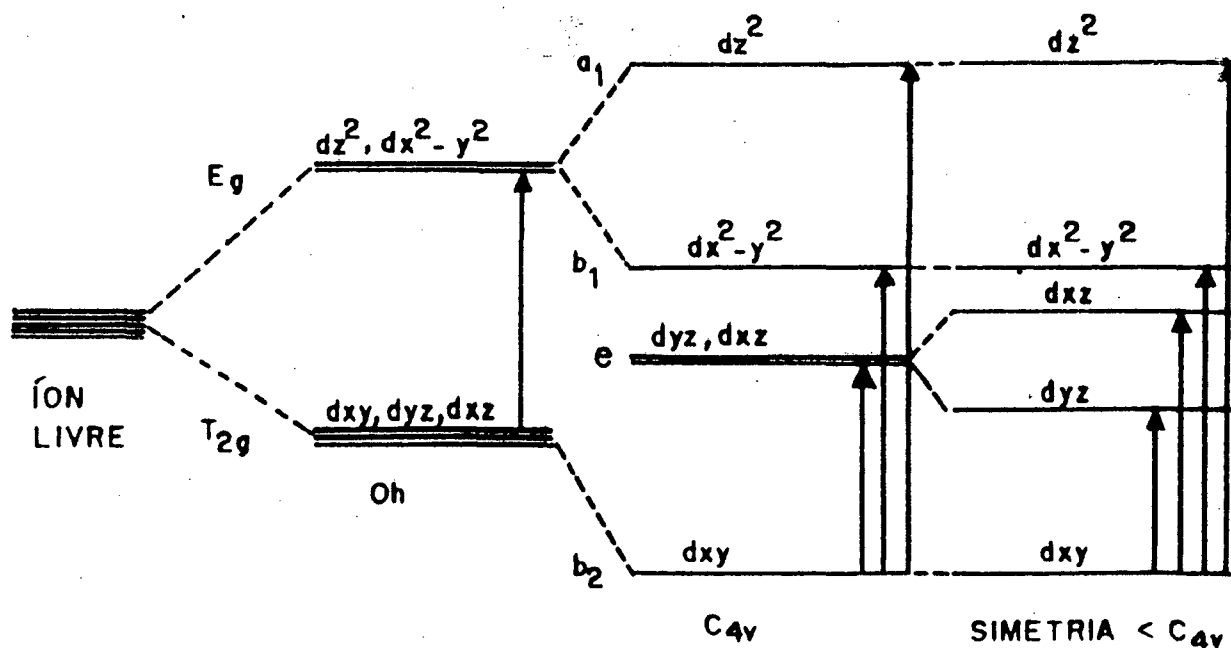


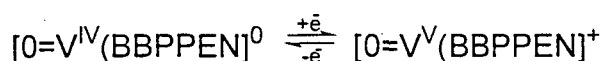
Figura 3.10: Desdobramento do campo cristalino para compostos em várias simetria.⁽⁴⁵⁾

No espectro eletrônico do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] pode-se observar que há uma banda adicional em 396 nm, tal como acontece para o composto [O=V^{IV}(BBPEN)], a qual tem sido atribuída a um processo de transferência de carga proveniente de um meio de coordenação distorcido, em concordância com os dados de raios X previamente descritos. Ao compararmos os espectros eletrônicos dos compostos relacionados na tabela 3.9, observa-se que para o composto [O=V^{IV}(BBPEN)] e na vanádio soro transferrina humana uma adicional transição de baixa energia (em 925 nm e 926 nm respectivamente) faz-se presente. Esta transição é claramente identificada para o composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)]. A banda em 913 nm, bastante alargada, sugere que esta quarta transição também esteja presente no complexo em questão. Isto pode ser justificado se assumirmos que os orbitais d_{xz} e d_{yz} no composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] estão energeticamente desdobrados entre si porém, a diferença energética entre estes orbitais é pequena. Deste modo, observa-se apenas uma banda alargada.

Sendo assim, ao considerar esta última atribuição e excetuando-se a banda de transferência de carga em 390 nm, o presente composto apresenta suas propriedades espectrais similares aos da O=V^{IV}(Tfh).

3.3.4. Voltametria Cíclica

A atividade redox do complexo *meso*-[O=V^{IV}(BBPPEN)] foi estudada através de voltametria cíclica, em solução de acetonitrila, com Bu₄NPF₆ (0,1M) como eletrólito suporte e velocidades de varreduras 10,20,30,50 e 100 mVs⁻¹. O voltamograma cíclico (figura 3.12) apresenta uma onda quasi-reversível, correspondente ao processo de transferência de um elétron para o acoplamento V(IV)/V(V), conforme apresentado a seguir:



A quasi-reversibilidade do processo é evidenciada pelos valores de ΔE_p e função de corrente, dependentes da velocidade de varredura, e demonstrados na tabela 3.10.

Tabela 3.10: Dependência dos valores de ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e função de corrente ($\mu \cdot A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{-1/2} \cdot mmol \cdot L^{-1}$) e os potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) com a velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$) para o composto $[0=V^IV(BBPPEN)]$ em solução de acetonitrila.

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
10	1,54	0,066	23	-0,18
20	1,30	0,063	41	-0,18
30	1,15	0,063	65	-0,18
50	1,14	0,069	127	-0,18
100	1,08	0,075	235	-0,18

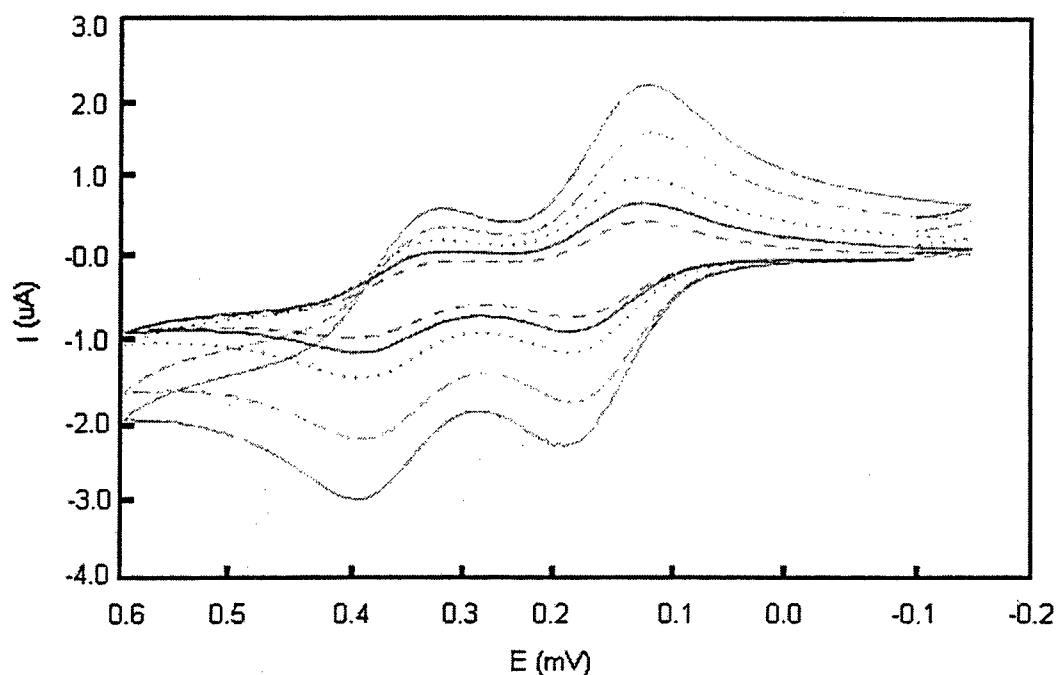


Figura 3.12: Voltamograma cíclico em acetonitrila, com Bu_4NPF_6 (0,1M) como eletrólito suporte, do composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPPEN})]$.

O composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPPEN})]$ (2) apresenta um potencial deslocado catodicamente em 80 mV em relação aquele apresentado pelo composto $[\text{O}=\text{V}(\text{BBPEN})]$ (5) (-0,11 V vs Fc^+/Fc).

A diferença no potencial redox do composto (2) quando comparado aquele observado para o composto (5) certamente está relacionado a coordenação de um nitrogênio piridínico em lugar do nitrogênio amínico (no composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ estão coordenados os dois átomos de nitrogênio amínico), visto que, ambos os compostos apresentam o mesmo número de fenolatos coordenados. A coordenação do grupo 2-piridil, com menor caráter básico, em lugar de um nitrogênio amínico, de maior basicidade, deveria provocar um aumento do potencial de oxidação. No entanto, o significativo encurtamento da ligação $\text{V}-\text{N}_{(\text{piridina})}$ do grupamento 2-piridil (2,120 Å), que ocupa o plano equatorial do composto (1), quando comparado ao comprimento da ligação do átomo de nitrogênio amínico ($\text{V}-\text{N}_{(\text{amina})}$) (2,208 Å), no mesmo plano, do composto (5), estaria provocando este deslocamento catódico do potencial em 80 mV. O átomo de nitrogênio do grupo 2-piridil estaria influenciando mais intensamente sobre a acidez do centro metálico do que o átomo de nitrogênio

amínico, de modo a promover esta diferença de potencial entre os compostos (2) e (5).

3.3.5. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro de RPE em banda-X de uma solução congelada (77 K) do complexo $[O=V^{IV}(BBPPEN)]$ (2) realizado em diclorometano, é apresentado juntamente com o espectro simulado, conforme pode-se verificar na figura 3.13.

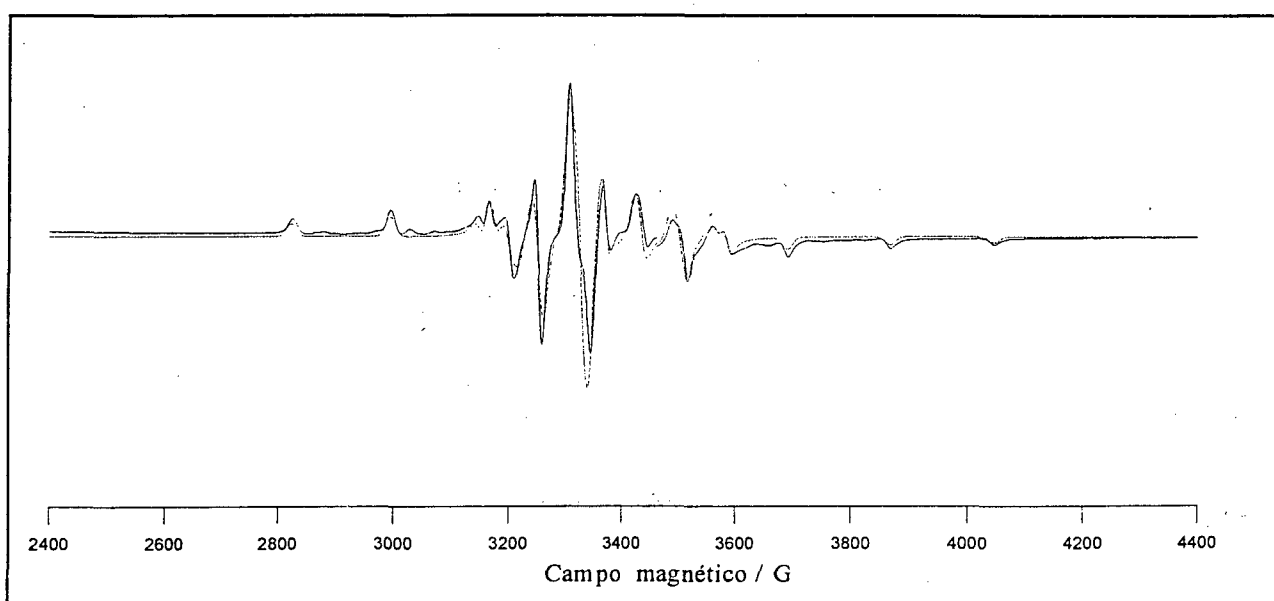


Figura 3.13: Espectro de RPE do composto $[O=V^{IV}(BBPPEN)]$ (o espectro experimental - linha cheia; o espectro simulado - linha tracejada)

A partir do Hamiltoniano de spin obteve-se os parâmetros de RPE g e A do composto $[O=V^{IV}(BBPPEN)]$ os quais estão relacionados na tabela 3.11; e adicionalmente, para fins de comparação, também encontram-se relacionados os valores do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ ⁽⁴⁵⁾ e da transferrina conalbumina ⁽⁵⁰⁾.

Tabela 3.11: Parâmetros g e A a partir do Hamiltoniano de spin dos compostos $meso-[O=V^{IV}(BBPPEN)]$, $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ ⁽⁴⁵⁾ e da transferrina conalbumina ⁽⁵⁰⁾:

Composto				
$meso-[O=V^{IV}(BBPPEN)]$	$g_z = 1,945$	$g_x = 1,978$ $g_y = 1,982$	$A_z = 158,5$	$A_x = 53,5$ $A_y = 55,0$ $A_{xy}=A_{yz} = 3,50$ $A_{xz} = 4,0$
$[O=V^{IV}(BBPEN)]$	$g_z = 1,9375$	$g_x = 1,9705$ $g_y = 1,9765$	$A_z=180,1$	$A_x = 61,9$ $A_y = 58,4$
$[O=V^{IV}(\text{conalbumina})]$	$g_z = 1,939$	$g_x = 1,978$ $g_y = 1,974$	$A_z = 163,9$	$A_x = 52,3$ $A_y = 59,2$

A simetria rômbrica apresentada pelo composto (2) fica evidenciada com os limites dos valores observados de anisotropia no plano $|g_{xx} - g_{yy}| = 0,004$ e $|a_{xx} - a_{yy}| = 1,56 \text{ G}$ ($1\text{G} = 10^{-4} \text{ T}$), o que certamente está relacionado com as diferenças nos comprimentos e ângulos das ligações no plano equatorial. Isto está consistente com o espectro eletrônico e a estrutura molecular os quais, já revelavam a grande distorção do sítio de coordenação. Entretanto, estes valores demonstram que a distorção no complexo (2) é menos pronunciada do que aquela observada no complexo $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ no qual, $|g_{xx} - g_{yy}| = 0,006$, tal como revela o espectro eletrônico.

Ao comparar os valores de g e A do composto (2) àqueles apresentados para a transferrina conalbumina, de acordo com a tabela 3.11, pode-se verificar pequenas diferenças existentes entre os mesmos. Isto certamente está relacionado a dois fatores: ao grau de distorção de (2), previamente discutido; e a uma diferença entre ambas as esferas de coordenação, visto que, no composto (2) o plano equatorial é compreendido pelos átomos N_2O_2 enquanto que tem sido proposto⁽⁵¹⁾ para a vanádio (IV) soro transferrina humana para este mesmo plano, quatro átomos de oxigênio.

No entanto, considerando-se que as propriedades espectrais de UV-visível e RPE de complexos $O=V^{IV}$ normalmente podem ser utilizadas para indicar a presença de grupos funcionais coordenantes equatorialmente⁽⁵²⁾ e devido as similaridades destas propriedades, apresentadas pelo composto (2) em relação àquelas observadas para a transferrina conalbumina, é possível sugerir que o composto $[O=V^{IV}(BBPPEN)]$ pode representar um interessante modelo para as $[O=V^{IV}(tf)]$. Assim sendo, a partir deste estudo, pode-se sugerir uma outra forma de coordenação para a proteína transferrina em que seu plano equatorial seria composto pelos átomos N_2O_2 .

CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados das propriedades físico-químicas dos compostos de coordenação sintetizados pode-se concluir que:

O composto *meso*-[Mn(BBPEN)]ClO₄ apresenta elevado potencial redox para o acoplamento Mn(IV/III). O estudo de compostos mononucleares de manganês (III) que apresentam este tipo de comportamento redox é importante pelo fato de que, na reação de oxidação da água para oxigênio, no complexo tetranuclear de manganês (o qual é constituído por átomos de Mn(III) e Mn(IV)), provavelmente deverá requerer um potencial superior ao da oxidação da água (0,82 V vs ENH).

A distinta forma de coordenação apresentado pelo composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPEN)] para o grupo etilenodiamina influenciou sobre o seu potencial redox. O significativo deslocamento catódico do potencial de meia onda, quando relacionado àquele observado para o [O=V^{IV}(BBPEN)], evidencia a pequena flexibilidade do plano equatorial então ocupado, além dos oxigênios do grupo hidroxibenzil, apenas por nitrogênios piridínicos.

No espectro eletrônico do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPEN)], ao excetuar-se a banda em 396 nm, observa-se que as propriedades eletrônicas apresentadas são similares àquelas observadas para a proteína transferrina de vanádio, o que sugere que este composto pode ser um interessante modelo para estas propriedades.

No espectro de RPE do composto *meso*-[O=V^{IV}(BBPEN)], a similaridade dos valores dos parâmetros *g* e *A* provenientes do Hamiltoniano de spin encontrados para este composto em relação àqueles observados para a proteína transferrina conalbumina, sugere que o *meso*-[O=V^{IV}(BBPEN)] pode representar um bom modelo para as propriedades de RPE da proteína nativa.

ABREVIÇÕES UTILIZADAS

BMPA – bis(2-metilpiridil)amina

BMPI – bis(2-metilpiridil)imina

BMFA – 2-bromo metil fenil acetato

BPPEN – N, N' – bis(piridin-2-il-metil)1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina

CH₃CN - acetonitrila

Et₃N - trietilamina

EtOH- etanol

E_{1/2} - potencial de meia onda

EHPG - N,N'- etilenebis((o-hidroxifenil)glicinato)

ΔE_p - diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico

ENH - eletrodo normal de hidrogênio

EXAFS - estrutura fina estendida de absorção de raios X

f.c. - função de corrente

Fc⁺/Fc - par redox ferrocínio/ferroceno

H₂ - hidrogênio gasoso

H₂BBPEN - N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)-N,N'(2-metilpiridil)]etilenodiamina

H₂BBPPEN - *meso* - N,N',N,N'- bis[(2-hidroxibenzil)(piridin-2-il-metil)-1,2-bis(2-piridil)]etilenodiamina

H₂BBPPN - N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)-N,N'(2-metilpiridil)]1,3-diaminopropano

HOAc – ácido acético

I_{pa} - corrente de pico anódica

I_{pc} - corrente de pico catódica

KOH - hidróxido de potássio

MeOH - metanol

[Mn(ClO₄)]·6H₂O - perclorato de manganês(III) hexahidratado

NADP - nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato

Nal - iodeto de sódio

[Bu₄N][PF₆] - hexafluorofosfato de tetrabutílamônio

NaBF₄ - tetrafenilborato de sódio

Abreviações Utilizadas

NBS - n-bromo succinimida

$O=V(SO_4) \cdot H_2O$ - sulfato de vanadilo

$[O=V^{IV}(tf)]$ - vanádio transferrina

Pd/C - catalisador paládio/carbono

RPE - ressonância paramagnética eletrônica

TCLM - transferência de carga ligante para o metal

THF - tetrahidrofurano

VCl_3 - cloreto de vanádio(III)

V(tf) – vanádio transferrina

Λ_m - condutividade molar

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERMEJO, Manuel R.; CASTIÑEIRAS, Afonso; GARCIA-MONTEAGUDO, Juan C.; REY, Manuel; SOUSA, Antonio; WATKINSON, Michael; McAULIFFE, Charles A; PRICHARD, Robin G. BEDDOES, Roy. Electronic and steric effects in manganese Schiff-base complexes as models for the water oxidation complex in photosystem II. The isolation of manganese (II) and (III) complexes of 3- and 3,5 - substituted N,N' - bis(salicylidine)ethane - 1,2, - diamine (H₂salen) ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2935-2944, 1996.
2. GANGOPADHYAY, Sumana; ALI, Mahammad; BANERJEE, Pradyot. Oxidation reactions of mononuclear manganese (III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **135-136**, 399-427, 1994.
3. KITAJIMA, Nobumasa; TOLMAN, William B. Coordination chemistry with sterically hindered hydrotris (pyrazolyl) borate ligands: organometallic and bioinorganic perspectives. *Progress in Inorganic Chemistry.* **43**, 419-531, 1995.
4. LI, Xinhua; PECORARO, Vincent L. Stepwise metal-assisted decarboxylation promoted by manganese: reactivity relationship between manganese and vanadium. *Inorg. Chem.* **28**, 3403-3410, 1989.
5. BONADIES, Joseph A.; Maroney, Michael J.; Pecoraro, Vincent L. Structurally diverse manganese (III) Schiff base complexes: Solution speciation via paramagnetic ¹H NMR spectroscopy and electrochemistry. *Inorg. Chem.* **28**, 2044-2051, 1989.
6. WIEGHARDT, Karl; BOSSEK, Ursula; VENTUR, Dirk; WEISS, Johannes. Assembly and structural characterization of binuclear μ -oxo-di- μ -acetate bridged

- complexes of manganese (III). Analogues of the di-iron (III) center in hemerythrin. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 347-349, 1985.
7. GOHDES, Joel W.; AMSTRONG, WILLIAM H. Synthesis, structure, and properties of $[\text{Mn}(\text{salpn})(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)$ and its aerobic oxidation product $[\text{Mn}(\text{salpn})\text{O}]_2$. *Inorg. Chem.* **31**, 368-373, 1992.
8. BHULA, Rajumati; COLLIER, Susan; ROBINSON, Ward T.; WEATHERBURN, David C. Complexes of the ligand 1,5,8,12 tetraazadodecane (3,2,3 - tet) with manganese (III) and with a valence - trapped manganese (III) manganese(IV) hexanuclear array. Crystal and molecular structures. *Inorg. Chem.* **29**, 4027-4032, 1990.
9. MANCHANDA, Rajesh; BRUDVIG, Gary W.; CRABTREE, Robert H. High-valence oxomanganese clusters: Structural and mechanistic work relevant to the oxygen-evolving center in photosystem II. *Coord. Chem. Rev.* **144**, 1-38, 1995.
10. YACHANDRA, Vital K.; SAUER, Kenneth; KLEIN, Melvin P. Manganese cluster in photosynthesis: where plants oxide water to dioxygen. *Chem. Rev.* **96**, 2927-2950, 1996.
11. ZHENG, Ming; DISMUKES, G. Charles. Orbital configuration of the valence electrons, ligand field symmetry, and manganese oxidation states of the photosynthetic water oxidizing complex: analysis of the S_2 state multiline EPR signals. *Inorg. Chem.* **35**, 3307-3319, 1996.
12. KIRBY, J. A.; ROBERTSON, A. S.; SMITH, J. P.; THOMPSON, A. C.; COOPER, S. R.; KLEIN, M. P. State of manganese in the photosynthetic apparatus. 1. Extended X-ray absorption fine structure studies on chloroplasts and di- μ -oxo-bridged dimanganese model compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5529-5537,

1981.

13. NEVES, Ademir; VENCATO, Ivo; ERTHAL, Suely M. D. A comparison between the structure of $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bbpen})][\text{PF}_6]$ and $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bbppn})][\text{PF}_6]$, H_2bbpen = N,N'- bis (hydroxybenzyl) – N,N'- (2-pyridylmethyl)ethylenediamine, H_2bbppn = N,N'- bis (hydroxybenzyl) – N,N'- (2-pyridylmethyl)-1,3-propaneamine]. *Inorg. Chem.* **262**, 77-80, 1997.
14. CRABTREE, Robert H.; BRUDVIG, Gary W.; Bioinorganic chemistry of manganese related to photosynthetic oxygen evolution. *Progress in Inorganic Chemistry.* **37**, 99-142, 1989.
15. PROSEPIO, David M.; HOFFMANN, Roald.; DISMUKES, Charles. Molecular mechanism of photosynthetic oxygen evolution: A theoretical approach. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4374-4382, 1992.
16. PENNER-HAHN, James E.; FRONCO, Richard M., PECORARO, Vincent L.; YOCUM, Charles F.; BETTS, Scott D.; BOWBLY, Neil R. Structural characterization of the manganese sites in the photosynthetic oxygen-evolving complex using X-ray absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2549-2557, 1990.
17. BONADIES, Joseph A.; CARRANO, Carl J. Vanadium phenolates as models for vanadium in biological systems.1. Synthesis, spectroscopy and electrochemistry of vanadium complexes of ethylenebis[(o-hydroxyphenil)glycine] and its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4088-4095, 1986.
18. PLASS, Winfried. Synthesis and characterization of a VO^{3+} complex of a pentadentate amine alcohol ligand: Towards hydrolytically stable ligands

- forming model complexes for vanadium dependent haloperoxidases. *Inorg. Chim. Acta.* **244**, 221-229, 1996.
19. CHASTEEN, N.; Dennis; GRADY, John K.; HOLLOWAY, Clive E. Characterization of the binding, kinetics, and redox stability of vanadium (IV) and vanadium (V) protein complexes in serum. *Inorg. Chem.* **25**, 2754-2760, 1986.
20. ROOT, Charles A.; HOESCHELE, James D.; CORNMAN, Charles R.; KAMPF, Jeff W.; PECORARO, Vincent L. Structural and spectroscopic characterization of dioxo-vanadium (v) complexes with asymmetric Schiff base ligands. *Inorg. Chem.* **32**, 3855-3861, 1993.
21. XAVIER, Antônio V. The release of iron from transferrin. An Overview. *Frontiers in Bioinorganic Chemistry.* 133-141, 1986.
22. BUTLER, Alison; WALKER, J. V. Marine Haloperoxidases. *Chem. Rev.* **93**, 1937-1944, 1993.
23. AUERBACH, Ulf; VEDOVA, Beatrice S.P.C.; WIEGHARDT Karl; NUBER, Benhard; WEISS, Johanenes. Synthesis and characterization of stable pseudo-octahedral tris-phenolato complexes of vanadium (III) (IV) and (V). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1004-1006, 1990.
24. SMITH, Clyde A.; ANSCOUGH, Eric W.; BRODIE, Andrew M. Complexes of human lactoferrin with vanadium in oxidation states +3,+4 and +5. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1121-1126, 1995.
25. BONADIES, Joseph A.; BUTLER, William M.; PECORARO, Vincent L.; CARRANO, Carl. J. Novel reactivity patterns of (N,N' - ethylenebis

- (salicylideneaminato)) oxovanadium (IV) in strongly acidic media. *Inorg. Chem.* **26**, 1218-1222, 1987.
26. ARAMINI, J. M.; SAPONJA, Jillian A.; VOGEL, Hans J. Spectroscopic studies of the interaction of aluminum (III) with transferrins. *Coord. Chem. Rev.* **149**, 193-229, 1996.
27. HOLM, Richard H.; KENNEPOHL, Pierre; SOLOMON, Edward I. Aspects of metal sites in biology. *Chem. Rev.* **96**, 2297-2298, 1996.
28. SMITH, Clyde A.; AINSCOUGH, Eric W.; BAKER, Heather M.; BRODIE, Andrew M.; BAKER, Edward N. Specific binding of cerium by human lactoferrin stimulates the oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7889-7890, 1994.
29. BERTINI, Ivano; LUCHINAT, Claudio; MESSRI, Luigi; SCOZZAFAVA, Andrea; PELLACUNI, Giancarlo. ¹³C NMR study of the synergistic anion in transferrins. *Inorg. Chem.* **25**, 1782-1786, 1986.
30. EGAN, Timothy J.; ROSS, David C.; PURVER, Langley R.; ADAMS, Paul. A. Mechanism of iron release from human serum C-terminal monoferric transferrin to pyrophosphate: Kinetic discrimination between alternative mechanisms. *Inorg. Chem.* **31**, 1994-1998, 1992.
31. LINDLEY, P. F.; BAJAJ, M.; EVANS, R. W. *Acta Cryst. D* **49**, 292-309, 1993.
32. BAKER, Edward N.; ANDERSON, Bryan F.; BAKER, Heather M.; HARIDAS, M.; NORRIS, Gillian E.; RUMBALL, Sylvia A.; SMITH, Clyde A. *Pure & Appl. Chem.* **62**, 1067-1070, 1990.

33. BUTLER, Alison; CARRANO, Carl J. Coordination chemistry of vanadium in biological systems. *Coord. Chem. Rev.* **109**, 61-105, 1991.
34. CHASTEEN, Dennis N.; LORD, Ellen M.; THOMPSON, Henry J.; GRADY, John K. Vanadium complexes of transferrin and ferritin in the rat. *Biochimica et Biophysica Acta.* **884**, 84-92, 1986.
35. BERTINI, I.; LUCHINATI, C.; MESSORI, L. Spectral characterization of vanadium - transferrin systems. *Journal of Inorganic Biochemistry.* **25**, 57-60, 1985.
36. MARIAM, Márcia Gilmara. Síntese e caracterização de novos ligantes polidentados derivados da etilenodiamina e imidazolidinas de interesse bioinorgânico. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 1997.
37. NEVES, Ademir; CECCATO, Augusto S.; ERTHAL, Suely M. D.; VENCATO, Ivo. A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex. *Inorg. Chim. Acta.* **187**, 119-121, 1991.
38. GEARY, W.J. Characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 - 122, 1971.
39. NEVES, Ademir.; ERTHAL, Sueli M. D.; VENCATO, Ivo; CECCATO, Augusto S.; MASCARENHAS, Yvonne P.; NASCIMENTO, Otaciro R.; HORNER, Manfredo, BATISTA, Alzir A. Synthesis, crystal structure, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the new manganese (III) complex. *Inorg. Chem.* **31**, 4749, 1992.
40. ERTHAL, Sueli M. D. Síntese e caracterização de compostos de coordenação de ferro e manganês como modelos bioinorgânicos. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina. 1994.

41. LEVER, A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. New York: Elsevier, 436-438, 1984.

42. STEIN, Judith; FACKLER Jr, J. P.; McCLUNE, James A. Fee; CHAN, L. T. Superoxide and manganese (III). Reactions of Mn-EDTA and Mn-CyDTA complexes with O_2^- . X-ray structure of $KMnEDTA \cdot 2H_2O$. Inorg. Chem. **18**,3511-3518, 1979.

43. BERTOCELLO, Karen; FALLON, Gary D.; MURRAY, Keith S. Synthesis and structure of tetradentate amino-phenolate, manganese (III) complexes; precursors of high-valence manganese chelate complexes. Inorg. Chim. Acta, **174**, 57-60, 1990.

44. CHANDRA, Swapan kumar; CHAKRAVORTY, Animesh. Two manganese (IV) complexes with isomeric MnN_4O_2 spheres incorporating hexadentate imide-amine-phenolate coordination. Inorg. Chem. **31**, 760-765, 1992.

45. NEVES, Ademir; CECCATTO, Augusto S.; BUHR, Claudia Erasmus; GELVING, Stefan; HAASE, Wolfgang; PAULUS, Helmut; NASCIMENTO, Otaciro R.; BATISTA, Alzir A. Synthesis, structure and properties of a new vanadyl-phenolate derivative as a model for the vanadium (IV) transferrins. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1782-1784, 1993.

46. RILEY, Paul E.; PECORARO, Vicent L.; CARRANO, Carl J.; BONADIES, Joseph A.; Raymond, Kenneth N. X-ray crystallographic characterization of a stepwise metal-assisted oxidative decarboxylation vanadium complexes of ethylenebis [(o-hydroxyphenil)glycine] and derivatives. Inorg. Chem. **25**, 154-160, 1986.

47. CECCATTO, Augusto S. Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e

propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância biológica. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina. 1993.

48. OOR, Shun'ichiro; NISHIZAWA, Masato; MATSUMOTO, Keiji; KUROYA, Hisao; SAITO, Kazuo. Synthesis and structure of a hexa-coordinated vanadium (IV) complex aqua oxo [N-(2-pyridylmethyl)iminodiacetato] vanadium (IV) dihydrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **52**, 452-457, 1979.
49. SELBIN, J.; MORPURGO, L. Spectral studies of low symmetry oxo-vanadium (IV) complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 673-678, 1965.
50. CHASTEEN, N. Dennis. Vanadyl (IV) EPR spin probes inorganic and biochemical aspects. *Biological Magnetic Resonance.* **3**, 53-119, 1981.
51. WHITE, Lawrence Keith; CHASTEEN, N. Dennis. A Q-band electron paramagnetic resonance study of vanadyl (IV) - labeled human serotransferrin. *Am. Chem. Soc.* **83**, 279-284, 1979.
52. NEVES, Ademir. Novos modelos sintéticos para as transferrinas de vanádio. 1-60, 1996.