

Stela Maris de Moraes Romanowski

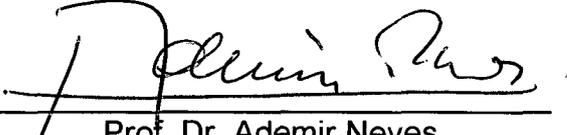
**Novos complexos biomiméticos para
metaloproteínas
de cobre e de vanádio.**

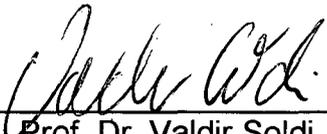
Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Catarina,
para a obtenção do grau de Doutor em Química.
Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves.

Florianópolis

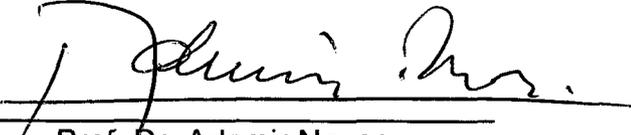
1999

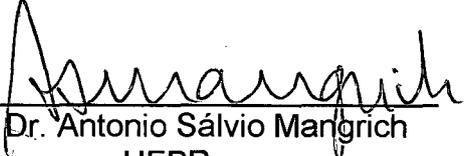
Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do título
de Doutor em Química.

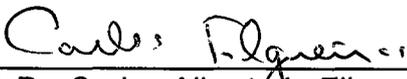

Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador

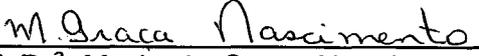

Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Ademir Neves
UFSC


Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich
UFPR


Prof. Dr. Carlos Alberto L. Filgueiras
UFRJ


Prof. Dr.ª Maria da Graça Nascimento
UFSC


Prof. Dr. Valdir Soldi
UFSC

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ademir Neves, por sua orientação, estímulo, amizade e dedicação.

Aos professores Dr. Augusto S. Ceccato, Dr. Marcos A. de Brito, Dr. Ivo Vencato, Dr. Valdir Correia, Dr. Antonio S. Mangrich e Dra. Sueli M. D. Erthal, pelas sugestões e colaborações.

A todos os amigos do laboratório – Adaíton, Adolfo, Alessandra, Annelise, Christiane, Cláudio, Gledir, Gustavo, Leonardo, Liane, Márcia, Marciela, Mauricio, Melânia, Patrícia, Ricardo e Suzana, pela amizade, colaborações, discussões e sugestões.

A todos os professores, funcionários e pós-graduandos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo coleguismo, colaboração e sugestões.

Aos funcionários da Central de Análises, Secretaria de Pós-Graduação em Química e Biblioteca Setorial – CFM, pelos serviços prestados.

À Universidade Federal do Paraná por licenciar-me para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo e demais recursos financeiros que viabilizaram este trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho, o meu muito obrigado.

Ao Hamilton, com carinho, pelo
amor, apoio e sacrifício
da ausência.

Aos meus filhos, Rodolfo e Felipe,
pelas horas que não lhes dispensei.

Aos meus pais, com gratidão.

RESUMO

São apresentadas as sínteses de quatro novos ligantes N,O-doadores não-simétricos, {H₂BBPETEN = [N-(2-hidroxibenzil) -N,N'-bis (2-metilpiridil)- N'-(hidroxietil) etilenodiamina], H₃BPETEN = [N, N'- bis (2-hidroxibenzil) - N -(2- metilpiridil) - N'- (hidroxietil) etilenodiamina], HTPETEN = [N ,N ,N' – tris (2- metilpiridil) - N' –(hidroxietil) etilenodiamina] e H₃BIMETEN = [N,N'- (2-hidroxibenzil) -N- (1-metilimidazol-2-il-metil) -N'-(hidroxietil) etilenodiamina]}.

As reações dos quatro ligantes com sais de V(IV)-oxo e Cu(II), formaram os seguintes compostos mononucleares: [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ , [OV^{IV}(HBPETEN)], [OV^{IV}(HTPETEN)](PF₆)₂, [OV^{IV}(HBIMETEN)], [Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu^{II}(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu^{II}(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu^{II}(H₂BIMETEN)]ClO₄. Todos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e por eletroquímica. Nenhum dos compostos de vanádio (IV)-oxo pode ser considerado um bom cromóforo da [OV^{IV}(tf)], entretanto os compostos [OV^{IV}(HBPETEN)] e [OV^{IV}(HBIMETEN)] apresentaram parâmetros dos Hamiltonianos de spin similares aos da vanádio-bromoperoxidase reduzida e da vanádio(IV)-transferrina encontrada na conalbumina, respectivamente. Os quatro compostos de cobre(II) apresentaram propriedades eletroquímicas interessantes. Todos apresentaram uma onda anódica que pode ser atribuída à formação de óxido de Cu (I) sobre a superfície do eletrodo ou à um

depósito de Cu^0 sobre a mesma superfície ou ainda, à um processo de oxidação do tipo $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ com reação química acoplada, dada a sua irreversibilidade.

As estruturas cristalinas do ligante $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ e dos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{HBIMETEN})]$ foram determinadas através de cristalografia de raios-X. Nestes dois compostos o metal está coordenado pelos ligantes produzindo uma geometria octaedral distorcida e suas esferas de coordenação são compostas por um oxigênio fenólico, um nitrogênio amínico e dois nitrogênios piridínicos e, por dois oxigênios fenólicos, um nitrogênio amínico e um nitrogênio imidazólico, respectivamente, ocupando o plano equatorial, além de um grupo oxo e outro nitrogênio amínico em posições axiais. Em ambos, o grupo hidroxila permaneceu não-coordenado. Em ambos, também, a coordenação do esqueleto etilenodiamínico é idêntica (posições *cis-trans* em relação à ligação V=O) e incomum, uma vez que em outros complexos de vanádio hexacoordenado, ambos os átomos de nitrogênio amínico estão coordenados de forma *cis* em vez de *cis-trans* à ligação V=O .

Reações dos ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$ e HTPETEN com sais de vanádio (III) e dos ligantes H_3BPETEN e $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ com sais de vanádio (V) formaram os seguintes compostos: $[\text{V}^{\text{III}}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$, $[\text{V}^{\text{III}}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$. Todos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica e por eletroquímica. Os compostos de vanádio (III) sintetizados não apresentaram as propriedades espectrais da $[\text{V}^{\text{III}}(\text{tf})]$, entretanto são exemplos interessantes de compostos de coordenação de V(III) , visto que contêm nas suas esferas de coordenação o ânion Cl^- como um dos ligantes, além de átomos de nitrogênio piridínicos e amínicos e, o oxigênio fenólico no $[\text{V}^{\text{III}}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$. Os compostos de vanádio(V), contendo o íon VO^{3+} , são exemplos interessantes de compostos que podem servir de modelos para a vanádio-bromoperoxidase.

ABSTRACT

The syntheses of four new unsymmetrical N,O-donor ligands, {H₂BBPETEN=[N-(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)-N'-(hydroxyethyl) ethylenodiamine], H₃BPETEN=[N, N'- bis(2-hydroxybenzyl)-N-(2- methylpyridyl) -N'-(hydroxyethyl) ethylenodiamine], HTPETEN=[N, N, N'- tris (2- methylpyridyl) -N'-(hydroxyethyl) ethylenodiamine] and H₃BIMETEN=[N,N'-(2-hydroxybenzyl) -N- (1-methylimidazol-2-il-methyl) -N'- (hydroxyethyl) ethylenodiamine]} are presented.

The reactions of the four ligands with V(IV)-oxo and Cu(II) salts afforded the following mononuclear compounds : [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ , [OV^{IV}(HBPETEN)], [OV^{IV}(HTPETEN)](PF₆)₂, [OV^{IV}(HBIMETEN)], [Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu^{II}(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu^{II}(HTPETEN)](PF₆)₂ and [Cu^{II}(H₂BIMETEN)]ClO₄. All were characterized by EPR, electronic spectroscopy and electrochemistry. None of the oxo-vanadium (IV) compounds could be considered a good chromophore for the [OV^{IV}(tf)], however the [OV^{IV}(HBPETEN)] and [OV^{IV}(HBIMETEN)] compounds presented Hamiltonian parameters comparable to the reduced vanadium-bromoperoxidase and to the vanadium(IV)-transferrin founded in the conalbumin, respectively. The four copper (II) compounds showed interesting electrochemistry properties. All presented one anodic wave that can be attributed to the Cu (I) oxide formation upon the electrode surface, or to a Cu⁰ sediment upon the same surface or yet, to Cu(I) → Cu(II) oxidation process with accoplated chemistry reaction, because their irreversibility.

The crystal structure of the ligand H₃BIMETEN and of the compounds [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ and [OV^{IV}(HBIMETEN)] have been determined by X-ray crystallography. In these two compounds the metal is coordinated by the ligands producing a distorted octahedral geometry and their coordination spheres at the equatorial plane are composed by one phenolic oxygen, one aminic nitrogen and two pyridinic nitrogens in the first compound, and by two phenolic oxygens, one aminic nitrogen and one imidazolic nitrogen in the second compound. There is, in both compounds, one oxo group and another aminic nitrogen occupying the axial positions. In both, the hydroxyl group is not coordinated. In both, the coordination of the ethylenediaminic group is identical (positions *cis-trans* related to the V=O bond) and unusual, because in others hexacoordinated vanadyl complexes, both the aminic nitrogen atoms are coordinated by *cis* way instead of *cis-trans* to the V=O bond.

Reactions of the ligands H₂BBPETEN and HTPETEN with vanadium(III) salts and of the ligands H₃BPETEN and H₃BIMETEN with vanadium(V) salts afforded the following compounds: [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆, [V^{III}(HTPETEN)Cl](PF₆)₂, [OV^V(BPETEN)] and [OV^V(BIMETEN)]. These compounds were characterized by electronic spectroscopy and electrochemistry. The synthesized vanadium(III) compounds did not present the spectral properties of the [V^{III}(tf)], meanwhile they are interesting examples of V(III) coordination compounds because they have in their coordination spheres the Cl⁻ anion as one of the ligands, besides the pyridinic and aminic nitrogen atoms and the phenolic oxygen atom in the [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆. The vanadium(V) compounds, containing the VO³⁺ ion, are interesting examples of compounds that can be used as models for the vanadium-bromoperoxidase.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO	05
1.1.1 - Transferrinas de vanádio	06
1.1.2 – Haloperoxidasas	09
1.1.3 - Complexos “modelo” para as transferrinas e para as haloperoxidasas de vanádio	13
1.2 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO COBRE	15
1.2.1 - Galactose oxidase	17
1.2.2 - Complexos “modelo” para a galactose oxidase.....	20
2 – OBJETIVOS	21
3 - PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1 – MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	23
3.1.1 – Materiais	23
3.1.2 – Métodos e Instrumentação	24

Análise Elementar	
Condutivimetria	
Difração de raios-X	
Espectroscopia de Infravermelho	
Espectroscopia eletrônica	
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio–RMN ¹ H	
Eletroquímica	
Espectroeletroquímica	
Medidas Cinéticas	
Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	

3.2 – SÍNTESES DOS LIGANTES.....	29
3.2.1 – Síntese do ligante [<i>N</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -hidroxietil-etilenodiamino] - H ₂ BBPETEN	29
3.2.2 – Síntese do ligante [<i>N,N'</i> -bis(2-hidroxibenzil)- <i>N</i> -(2- metilpiridil)- <i>N'</i> -(hidroxietil) – etilenodiamina] –H ₃ BPETEN	34
3.2.3 – Síntese do ligante [<i>N,N,N'</i> -tris (2-metilpiridil)- <i>N'</i> -(hidroxietil) etilenodiamina] – HTPETEN	39
3.2.4 – Síntese do ligante [<i>N,N'</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N</i> -(1-metilimidazol-2-il- metil)- <i>N'</i> - (hidroxietil)-etilenodiamina] - H ₃ BIMETEN	42
3.3 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	47
3.3.1 Hexafluorofosfato de cloro[<i>N,N,N'</i> -tris(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -hidroxietil) etilenodiaminavanádio(III)] \rightarrow [V ^{III} (HTPETEN)Cl](PF ₆) ₂	47
3.3.2 Hexafluorofosfato de cloro[<i>N</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil) - <i>N'</i> -(hidroxietil)-etilenodiaminavanádio (III)] \rightarrow V ^{III} (HBBPETEN)Cl]PF ₆	48

3.3.3 Hexafluorofosfato de oxo [<i>N</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -hidroxietil)-etilenodiamina]vanádio (IV)	
↳ [O=V ^{IV} (HBBPETEN)] PF ₆	48
3.3.4 Oxo[<i>N, N'</i> - bis (2- hidroxibenzil)– <i>N</i> -(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -(hidroxietil)–etilenodiamina]vanádio (IV) ↳ [O=V ^{IV} (HBPETEN)].....	49
3.3.5 Hexafluorofosfato de oxo[<i>N,N,N'</i> – tris (2-metilpiridil)- <i>N'</i> –(hidroxietil) etilenodiamina] vanádio (IV) ↳[O=V ^{IV} (HTPETEN)](PF ₆) ₂	49
3.3.6 Oxo [<i>N,N'</i> - (2-hidroxibenzil) - <i>N</i> - (1-metilimidazol-2-il-metil)- <i>N'</i> - (hidroxietil)-etilenodiamina]vanádio (IV)	
↳ [O=V ^{IV} (HBIMETEN)]	50
3.3.7 Oxo [<i>N,N'</i> - (2-hidroxibenzil) - <i>N</i> - (1-metilimidazol-2-il-metil) - <i>N'</i> - (hidroxietil)-etilenodiamina] vanádio (V)	
↳ [O=V ^V (BIMETEN)]	51
3.3.8 Oxo[<i>N, N'</i> - bis (2- hidroxibenzil) – <i>N</i> - (2- metilpiridil) - <i>N'</i> - (hidroxietil) – etilenodiamina] vanádio (V)	
↳ [O=V ^V (BPETEN)]	51
3.3.9 Perclorato de <i>N</i> - (2-hidroxibenzil) - <i>N,N'</i> – bis(2-metilpiridil) - <i>N'</i> - hidroxietil) -etilenodiamina] cobre (II)	
↳ [Cu ^{II} (HBBPETEN)]ClO ₄	52
3.3.10 Perclorato de [<i>N, N'</i> - bis (2- hidroxibenzil) – <i>N</i> - (2- metilpiridil) - <i>N'</i> - (hidroxietil)–etilenodiamina] cobre (II)	
↳ [Cu ^{II} (H ₂ BPETEN)]ClO ₄	52
3.3.11 Hexafluorofosfato de [<i>N, N, N'</i> – tris (2- metilpiridil) - <i>N'</i> – (hidroxietil) etilenodiamina] cobre (II)	
↳ [Cu ^{II} (HTPETEN)] (PF ₆) ₂	53
3.3.12 Perclorato de [<i>N,N'</i> - (2-hidroxibenzil) - <i>N</i> - (1-metilimidazol-2-il-metil) - <i>N'</i> -(hidroxietil)-etilenodiamina] cobre (II)	
↳ [Cu ^{II} (H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	54

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO55

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.....55

4.1.1 – Sínteses55

4.1.2 – Análise Elementar55

4.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho56

4.1.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – ¹H RMN.....58

4.1.5 – Espectroscopia Eletrônica59

4.1.6 – Eletroquímica60

4.1.7 – Estrutura Cristalina do ligante H₃BIMETEN60

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE VANÁDIO (III) COM OS LIGANTES HTPETEN e H₂BBPETEN....63

4.2.1 – Sínteses.....63

4.2.2 – Espectroscopia de Infravermelho64

4.2.3 – Condutivimetria64

4.2.4 – Análise Elementar66

4.2.5 – Espectroscopia Eletrônica66

4.2.6 – Eletroquímica69

4.2.7 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação [V^{III}(HTPETEN)Cl](PF₆)₂ e [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆.....71

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE VANÁDIO (IV) COM OS LIGANTES H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.....73

4.3.1 – Sínteses73

4.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho74

4.3.3 – Condutivimetria74

4.3.4 – Análise Elementar	78
4.3.5 – Espectroscopia Eletrônica	79
4.3.6 – Eletroquímica	83
4.3.7 - Espectroeletroquímica	90
4.3.8 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	91
4.3.9 – Cinética de oxidação dos compostos [OV ^{IV} (HBPETEN)] e [OV ^{IV} (HBIMETEN)]	96
4.3.10 – Estrutura cristalina do composto [OV ^{IV} (HBBPETEN)] PF ₆ ...	102
4.3.11 – Estrutura cristalina do composto [OV ^{IV} (HBIMETEN)]	106
4.3.12 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação [OV ^{IV} (HTPETEN)](PF ₆) ₂ e [OV ^{IV} (HBPETEN)].....	111
4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE VANÁDIO (V) COM OS LIGANTES H₃BPETEN e H₃BIMETEN...	112
4.4.1 – Sínteses	112
4.4.2 – Espectroscopia de Infravermelho	112
4.4.3 – Condutivimetria	114
4.4.4 – Análise Elementar	114
4.4.5 – Espectroscopia Eletrônica	114
4.4.6 – Eletroquímica	116
4.4.7 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação [OV ^V (BPETEN)] e [OV ^V (BIMETEN)].....	120
4.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE (II) COM OS LIGANTES H₃BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.....	121
4.5.1 – Sínteses.....	121
4.5.2 – Espectroscopia de Infravermelho	121

4.5.3 – Condutivimetria	124
4.5.4 – Análise Elementar	125
4.5.5 – Espectroscopia Eletrônica	126
4.5.6 – Eletroquímica	130
4.5.7 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	135
4.5.8 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação Cu(HBBPETEN)]ClO ₄ , [Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄ , [Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂ e [Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	141
5 – CONCLUSÕES	143
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
GLOSSÁRIO	160
ANEXOS	162
1 – Tabelas Cristalográficas Complementares do H ₃ BIMETEN	
2 - Tabelas Cristalográficas Complementares do [OV ^{IV} (HBBPETEN)]PF ₆	
3 – Tabelas Cristalográficas Complementares do [OV ^{IV} (HBIMETEN)]	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1.1 Estrutura esquemática de uma metalobiomolécula	04
1.2 (a) Representação esquemática do sítio ativo da lactoferrina humana (lobo N- terminal); (b) Representação da cadeia polipeptídica para o lobo N-terminal; (c) Representação esquemática dos lobos e domínios da lactoferrina humana	07
1.3 Estrutura proposta para o sítio vanadilo na soro transferrina humana.....	09
1.4 Sítio ativo proposto para a V-BrPO	11
1.7 Mecanismo molecular proposto para a galactose oxidase	12
1.5 Estrutura do sítio ativo da vanádio-cloroperoxidase	18
1.6 Desenho esquemático do sítio ativo da galactose oxidase caracterizado cristalograficamente	19
3.1 Espectro de infravermelho da imina H ₂ BETIN	30
3.2 Espectro de infravermelho da amina H ₂ BETEN	31
3.3 Espectro de infravermelho do ligante H ₂ BBPETEN	33
3.4 Espectro de infravermelho da imina HPETIN	35
3.5 Espectro de infravermelho da amina HPETEN	36
3.6 Espectro de infravermelho do ligante H ₃ BPETEN	38
3.7 Espectro de infravermelho do ligante HTPETEN	39
3.8 Espectro de infravermelho da imina HIMETIN	43
3.9 Espectro de infravermelho da amina HIMETEN	44
3.10 Espectro de infravermelho do ligante H ₃ BIMETEN	46
4.1 Estrutura de raios- X do ligante H ₃ BIMETEN	63

4.2	Espectro de infravermelho do complexo $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	65
4.3	Espectro de infravermelho do complexo $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	65
4.4	Espectro eletrônico do $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	67
4.5	Espectro eletrônico do $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	68
4.6	Voltamogramas cíclicos do $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	70
4.7	Voltamogramas cíclicos do $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	70
4.8	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$	75
4.9	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$	76
4.10	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	76
4.11	Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{IV}(\text{HBIMETEN})]$	77
4.12	Diagrama de desdobramento do campo cristalino em várias simetrias	78
4.13	Espectro eletrônico do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ mol.L ⁻¹	79
4.14	Espectro eletrônico do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$	80
4.15	Espectro eletrônico do $[\text{OV}^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	80
4.16	Espectro eletrônico do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBIMETEN})]$ em DMF(2x10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	81
4.17	Voltamogramas cíclicos do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$	86
4.18	Voltamogramas cíclicos do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$	86
4.19	Voltamogramas cíclicos do $[\text{OV}^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	87
4.20	Voltamogramas cíclicos do $[\text{OV}^{IV}(\text{HBIMETEN})]$	87
4.21	Correlação entre o número de grupos fenolatos ligados ao íon VO^{2+} e o potencial do acoplamento $\text{OV}^{IV}/\text{OV}^V$ em V vs. Fc^+/Fc	89
4.22	Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$	90
4.23	Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$	91
4.24	Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBIMETEN})]$	91
4.25	Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$	93
4.26	Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$	93
4.27	Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	94
4.28	Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBIMETEN})]$	94

4.29	Série de espectros ilustrando o crescimento da banda de transferência de carga do composto de vanádio (V) oxo formado pela reação entre o composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ com ácido nítrico.....	96
4.30	Série de espectros ilustrando o crescimento da banda de transferência de carga do composto de vanádio (V) oxo formado pela reação entre o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ com ácido nítrico	97
4.31	Gráfico do $\ln (A_{\infty} - A_t)$ vs. o tempo para o composto $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ nos primeiros 14.400 s da reação de oxidação.....	99
4.32	Gráfico do $\ln (A_{\infty} - A_t)$ vs. o tempo para o composto $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$ entre 14.400 e 36.000 s da reação de oxidação.....	99
4.33	Gráfico ilustrando a dependência da velocidade de formação do composto $[O=V^V(HBPETEN)]$ com a concentração de ácido nítrico.....	100
4.34	Gráfico ilustrando a dependência da velocidade de formação do composto $[O=V^V(HBIMETEN)]$ com a concentração de ácido nítrico.....	100
4.35	Estrutura de raios- X do composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	106
4.36	Estrutura de raios- X do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	110
4.37	Espectro de infravermelho do complexo $[OV^V(BPETEN)]$	108
4.38	Espectro de infravermelho do complexo $[OV^V(BIMETEN)]$	108
4.39	Espectro eletrônico do $[OV^V(BPETEN)]$	115
4.40	Espectro eletrônico do $[OV^V(BIMETEN)]$	115
4.41	Voltamogramas cíclicos do $[OV^V(HBPETEN)]$	119
4.42	Voltamogramas cíclicos do $[OV^V(BIMETEN)]$	119
4.43	Espectro de infravermelho do complexo $[Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO_4$	122
4.44	Espectro de infravermelho do complexo $[Cu^{II}(H_2BPETEN)]ClO_4$	123
4.45	Espectro de infravermelho do complexo $[Cu^{II}(HTPETEN)](PF_6)_2$	123
4.46	Espectro de infravermelho do complexo $[Cu^{II}(H_2BIMETEN)]ClO_4$	124
4.47	Diagrama de desdobramento do campo ligante em várias simetrias	126
4.48	Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO_4$	128
4.49	Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(H_2BPETEN)]ClO_4$	128
4.50	Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(HTPETEN)](PF_6)_2$	129
4.51	Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(H_2BIMETEN)]ClO_4$	129
4.52	Voltamogramas cíclicos do $[Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO_4$	132

4.53	Voltamogramas cíclicos do [Cu^{II}(H₂BPETEN)]ClO₄	132
4.54	Voltamogramas cíclicos do [Cu^{II}(HTPETEN)](PF₆)₂	133
4.55	Voltamogramas cíclicos do [Cu^{II}(H₂BIMETEN)]ClO₄	133
4.56	Espectro de RPE em banda X do composto [Cu(HBBPETEN)]ClO₄.....	137
4.57	Espectro de RPE em banda X do composto [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄.....	138
4.58	Espectro de RPE em banda X do composto [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂.....	138
4.59	Espectro de RPE em banda X do composto [Cu(H₂BIMETEN)]	139

LISTA DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
4.1: Fórmula molecular para os ligantes H ₂ BBPETEN, H ₃ BPETEN, HTPETEN e H ₃ BIMETEN	56
4.2: Principais bandas do espectro de infravermelho e suas atribuições dos ligantes H ₂ BBPETEN, H ₃ BPETEN, HTPETEN e H ₃ BIMETEN	57
4.3: Dados de ¹ H RMN dos ligantes H ₂ BBPETEN, H ₃ BPETEN, HTPETEN e H ₃ BIMETEN	58
4.4: Dados do espectro eletrônico dos ligantes H ₂ BBPETEN, H ₃ BPETEN, HTPETEN e H ₃ BIMETEN	59
4.5: Dados da eletroquímica dos ligantes H ₂ BBPETEN, H ₃ BPETEN, HTPETEN e H ₃ BIMETEN	60
4.6: Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o ligante H ₃ BIMETEN	61
4.7: Parâmetros cristalográficos do ligante H ₃ BIMETEN	62
4.8: Fórmula molecular para os compostos de coordenação V ^{III} (HTPETEN)Cl](PF ₆) ₂ e [V ^{III} (HBBPETEN)Cl]PF ₆	66
4.9: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(III)	66
4.10: Potenciais redox dos compostos de vanádio(III)	69
4.11: Fórmula molecular para os compostos de coordenação [OV ^{IV} (HBBPETEN)]PF ₆ , [OV ^{IV} (HBPETEN)], [OV ^{IV} (HTPETEN)](PF ₆) ₂ e [OV ^{IV} (HBIMETEN)]	77

4.12: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(IV)-oxo e da $[OV^{IV}(tf)]^{13}$ em pH 8	79
4.13: Função de corrente ($\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($mV \cdot s^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	84
4.14: Função de corrente ($\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($mV \cdot s^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$	84
4.15: Função de corrente ($\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($mV \cdot s^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$	84
4.16: Função de corrente ($\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($mV \cdot s^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	85
4.17: Potenciais redox e número de ligações $V^{IV}-O_{fenolato}$ de complexos $[OV^{IV}(L)]^{n+}$	88
4.18: Parâmetros g e A ($\times 10^{-4} cm^{-1}$) dos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$, $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, $V-BrPO$ e $[OV^{IV}(tf)]$	95
4.19: Constantes de velocidade observada ($M^{-1}s^{-1}$) e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) para os compostos $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ e $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$	101
4.20: Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações para o composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	104
4.21: Parâmetros cristalográficos do composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	105
4.22: Parâmetros cristalográficos do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	109
4.23: Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações para o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	110
4.24: Fórmula molecular para os compostos de coordenação $[OV^V(BPETEN)]$ e $[OV^V(BIMETEN)]$	114
4.25: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(V)-oxo	116

4.26: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^V do composto $[\text{OV}^V(\text{BPETEN})]$	117
4.27: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^V do composto $[\text{OV}^V(\text{BIMETEN})]$	117
4.28: Fórmula molecular para os compostos de coordenação Cu(HBBPETEN)]ClO ₄ , [Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄ , [Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂ e [Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	125
4.29: Dados do espectro eletrônico dos compostos de cobre (II) em CH ₃ CN e da Goase	127
4.30: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o composto [Cu(HBBPETEN)]ClO ₄	130
4.31: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o composto [Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄	131
4.32: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o composto [Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂	131
4.33: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o composto [Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	131
4.34: Parâmetros g e A ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) dos compostos Cu(HBBPETEN)]ClO ₄ , [Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄ , [Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂ , [Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄ e Goase	136
4.35: Razão g_{II} / A_{II} para os compostos Cu(HBBPETEN)]ClO ₄ , [Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄ , [Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂ e [Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	140

1 - INTRODUÇÃO

Cerca de 20 bilhões de anos atrás surgiu o Universo, com uma explosão cataclísmica que lançou partículas subatômicas quentes, ricas de energia, em todo o espaço. Gradualmente, à medida que o Universo se esfriava, estas partículas elementares se combinavam para formar núcleos carregados positivamente aos quais foram atraídos elétrons carregados negativamente. Desta forma foram criados centenas, ou mais, de elementos químicos. Cada átomo no Universo, inclusive todos aqueles pertencentes aos organismos vivos, nasceu da “grande explosão”. Portanto, podemos dizer que todas as coisas vivas são feitas da poeira das estrelas.⁵⁴

Os compostos orgânicos mais simples a partir dos quais os organismos vivos são constituídos, são denominados de biomoléculas. Ainda que tradicionalmente as biomoléculas, e portanto a vida, têm sido vistas como compostos orgânicos, a vida é constituída também por substâncias inorgânicas. Alguns elementos químicos são essenciais em relação à vida e a química de biocoordenação trata destes elementos inorgânicos, os quais, geralmente, estão presentes em pequenas concentrações nas formas vivas, mas são extremamente vitais.³³

São conhecidos 112 elementos químicos. Cerca de trinta destes elementos são reconhecidos como sendo indispensáveis à alguma forma de vida. Destes, treze metais são essenciais para plantas e animais. Sódio, potássio, magnésio e cálcio estão presentes em grandes quantidades nas formas vivas e são conhecidos como metais essenciais, enquanto que vanádio, cromo, molibdênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, presentes em pequenas quantidades, são conhecidos como elementos traços. É este último grupo de elementos que está relacionado com a química de biocoordenação.⁸⁹

Os principais papéis dos íons metálicos nos sistemas biológicos podem ser descritos como estrutural e funcional. No primeiro, o íon metálico ajuda a estabilizar a estrutura da proteína e no último, os íons metálicos estão envolvidos na reatividade do bio-sítio.³³

Proteínas são as macromoléculas mais abundantes nas células vivas e constituem 50% ou mais de seu peso seco. Elas se encontram em todas as células e em todas as partes das células. Têm diferentes papéis biológicos por serem instrumentos moleculares através dos quais se expressa a informação genética. Elas são polímeros de aminoácidos unidos em seqüências características por ligações amidas substituídas, denominadas ligações peptídicas. Todos os 20 aminoácidos encontrados em proteínas têm em comum um grupo carboxila e um grupo amino, ligados ao mesmo átomo de carbono. Eles diferem um do outro por suas cadeias laterais, as quais variam em estrutura, tamanho, carga elétrica e solubilidade em água. Os aminoácidos mais comumente encontrados nos sítios ativos das metalobiomoléculas são a L-Histidina (His), a L-Tirosina (Tyr), a L-Cisteína (Cys), a L-Metionina (Met) o L-Ácido glutâmico (Glu) e o L-Ácido aspártico (Asp). As proteínas são classificadas de acordo com a sua função biológica em enzimas, proteínas transportadoras, proteínas nutritivas e de reserva, proteínas contráteis ou de movimento, proteínas estruturais, proteínas de defesa e proteínas reguladoras.^{33,54a}

Enzimas são as proteínas mais notáveis e especializadas, aquelas com atividade catalítica. Elas aceleram reações químicas específicas sem a formação de produtos colaterais, têm um alto grau de especificidade por

seus substratos e funcionam em soluções aquosas diluídas em condições muito suaves de temperatura e pH. As enzimas são internacionalmente classificadas, de acordo com as reações por elas catalisadas, em:

1. *oxirredutases* (catalisam transferência de elétrons),
2. *transferases* (catalisam reações de transferência de grupos),
3. *hidrolases* (catalisam reações de hidrólise),
4. *liases* (catalisam a adição ou remoção de grupos a duplas ligações),
5. *isomerases* (catalisam transferência de grupos dentro de moléculas produzindo formas isoméricas),
6. *ligases* (catalisam a formação de ligações C-C, C-S, C-O e C-N por reações de condensação acopladas à clivagem de ATP).

Todas as enzimas são proteínas mas nem todas as proteínas são necessariamente enzimas.^{33,44}

Metaloproteínas e metaloenzimas são metalobiomoléculas que contêm no mínimo um íon metálico em seu sítio ativo. Assim, um sítio ativo de uma proteína consiste de um ou mais íons metálicos, toda a cadeia lateral da proteína, pontes exógenas e ligantes terminais que definem a primeira esfera de coordenação de cada íon metálico. Tais sítios podem ser classificados em cinco tipos básicos de acordo com as suas funções:

- a) *sítio estrutural*: configuração da estrutura terciária e/ou quaternária da proteína;
- b) *sítio de armazenagem*: captação, ligação e liberação de metais em forma solúvel;
- c) *sítio de transferência de elétron*: captação, liberação e armazenagem de elétrons;
- d) *sítio de ligação de O₂*: coordenação e descoordenação de metal-O₂;
- e) *sítio catalítico*: ligação de substrato, ativação e transferência.⁴⁴

Metais que ocorrem em um dos cinco tipos de sítios ativos citados anteriormente, ou que podem substituir o constituinte nativo, são “metais biológicos”. Estes metais e seus ligantes constituem os *grupos prostéticos* que usualmente estão covalentemente ligados à cadeia polipeptídica por ligantes

endógenos provenientes das cadeias laterais de aminoácidos. Portanto, uma metalobiomolécula é um elaborado complexo metálico (Fig. 1.1).⁴⁴

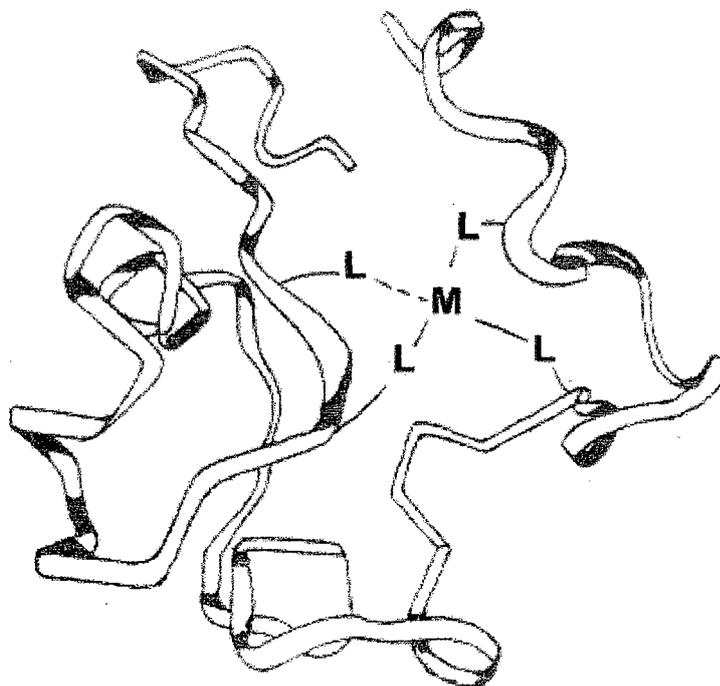


Figura 1.1 Estrutura esquemática de uma metalobiomolécula.

Não é possível ter um conhecimento preciso da natureza do sítio ativo das metalobiomoléculas. Geralmente é necessário imaginar a natureza do sítio baseado em evidências espectroscópicas e isto conduz ao estudo de modelos de baixo peso molecular para os bio-sítios. Um grande esforço tem sido feito por químicos inorgânicos, para preparar complexos modelos os quais mimetizam as funções, bem como as propriedades espectrais e a estrutura do sítio metálico das metaloproteínas correspondentes. Entretanto estes modelos de baixo peso molecular não reproduzem rigorosamente a funcionalidade e a especificidade dos sistemas naturais, pois a contribuição de todos os componentes da proteína não podem ser subestimados.

1.1 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO

Vanádio é um elemento da primeira série de transição, de número atômico 23, que ocorre em vários estados de oxidação em seus compostos (0, +2, +3, +4 e +5), sendo que os mais estáveis são os estados +4 e +5. Dentre os estados de oxidação mais comuns do vanádio, somente V^{III} , V^{IV} e V^V estão envolvidos em sistemas biológicos. Nestes, é encontrado coordenado a grupos tais como -SH-, -SS-, -OH-, -N-, -COO⁻ e -PO₄³⁻. Extracelularmente, o vanádio aparece na forma oxidada, ou vanadato ($H_2VO_4^-$) e, intracelularmente, na forma reduzida, ou vanadilo (VO^{2+}).⁸³

Vanádio é um elemento traço que tem um papel importante, talvez essencial, na regulação de fosforilações enzimáticas. Várias formas de vida, tais como o cogumelo venenoso *Amanita muscaria* e certas esponjas marinhas (*Ascideaceas*), denominadas tunicados, são capazes de armazenar e concentrar vanádio. Em outros organismos, o vanádio faz parte do sítio ativo de algumas enzimas. Exemplos bem estudados são a bactéria fixadora de nitrogênio - *Azobacter* - que usa nitrogenases vanádio-dependentes para fazer a redução do N_2 a NH_3 e, várias algas e líquens que usam peroxidases vanádio-dependentes, para sintetizar compostos orgânicos halogenados.^{50,72} Em organismos superiores, o vanádio, nos estados de oxidação +3, +4 e +5, é encontrado fortemente ligado a transferrinas, formando as transferrinas modificadas de vanádio, [V(tf)], as quais são a provável forma de transporte de vanádio em organismos superiores, por exemplo, no homem.⁷²

1.1.1 - Transferrinas de vanádio

Transferrina é uma denominação dada à uma classe de glicoproteínas contendo ferro, de peso molecular aproximadamente igual a 80.000 Da, contendo cerca de 650 resíduos de aminoácidos organizados em dois lobos similares mas não idênticos, denominados C- e N-terminal. Além disso, cada lobo é organizado em dois domínios e um íon de ferro(III), encontra-se ligado em uma fenda entre os dois domínios, em um ambiente de coordenação octaédrico distorcido. Esta proteína é encontrada no plasma sanguíneo de muitos vertebrados (soro transferrina), no leite humano (lactoferrina) e na clara de ovo (ovotransferrina ou conalbumina). É responsável pelo controle da concentração de ferro no sangue (agente bacteriostático) e, pelo seu transporte de sítios de armazenagem para sítios de utilização, onde serve como fonte de ferro para a síntese da hemoglobina.²²

A estrutura cristalina da lactoferrina humana foi obtida com uma resolução de 2,2 Å.^{05, 09} Este é um resultado da combinação dos dados de luz síncroton com os dados difratométricos de resolução à 3,3 Å. A molécula apresenta uma seqüência de 691 aminoácidos arranjados em dois lobos, cada um deles contendo um átomo de ferro e um íon CO_3^{2-} . Os dois lobos são conectados por uma pequena α hélice, gerando uma estrutura bilobada. A cada átomo de ferro encontram-se coordenados quatro resíduos da proteína: dois oxigênios fenólicos dos grupos tirosinato 92 e 192, um nitrogênio imidazólico do grupo histidina 253 e um oxigênio carboxílico do grupo aspartato 60 (Fig.1.2). Um ânion carbonato bidentado ocupa os dois sítios remanescentes do ambiente octaédrico distorcido. Esta estrutura é a mesma para os dois sítios de ferro.³⁰ O mesmo tipo de coordenação foi observado para a soro transferrina.¹⁰

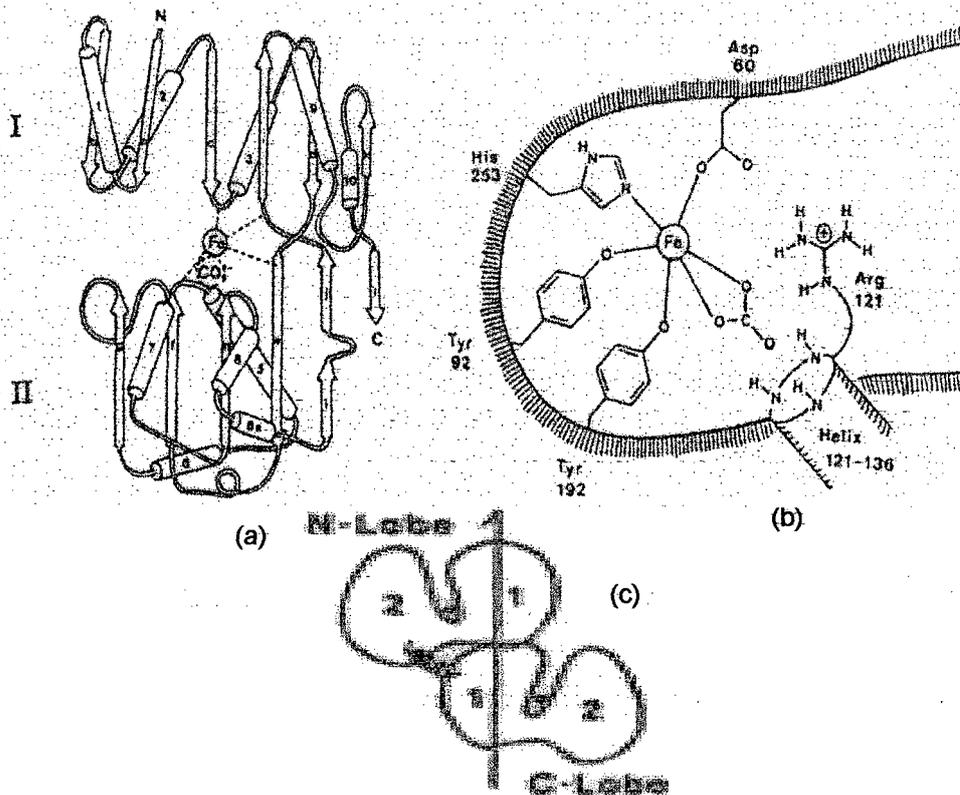


Figura 1.2 (a) Representação esquemática do sítio ativo da lactoferrina humana (lobo N-terminal); (b) Representação da cadeia polipeptídica para o lobo N-terminal; (c) Representação esquemática dos lobos e domínios da lactoferrina humana.³³

Além do átomo de ferro, as transferrinas coordenam-se a outros metais de transição, entre eles o vanádio, e acredita-se que as funções da transferrina de vanádio sejam semelhantes às da ferro-transferrina.^{22,72}

No soro sanguíneo, o vanádio está presente na forma de V^V e também de V^{IV} e, coordena-se fortemente à transferrina em ambos os estados de oxidação (constante de formação $\approx 10^{6,5} M^{-1}$). O vanádio entra no citoplasma da célula na forma de vanadato – $H_2VO_4^- (V^V)$ pelo mesmo canal que o fosfato é transferido; nos eritrócitos o modo de transporte é o mesmo usado pelo Cl^- e $HCOO^-$. Dentro da célula, o vanadato é lentamente reduzido pelo glutacionato à vanadilo – $VO^{2+} (V^{IV})$, o qual pode se ligar à capa protéica das ferritinas e ser temporariamente estocado.⁷² A lactoferrina humana e a ovotransferrina também coordenam com o vanádio com constantes de formação elevadas ($\approx 10^{2,8} - 10^{3,1}$).⁷²

Embora a estrutura da transferrina de ferro da lactoferrina⁰⁹ tenha sido resolvida através de estudos cristalográficos, com uma resolução de 2,2 Å, ainda não se conhece inteiramente o ambiente de coordenação do vanádio nas vanádio-transferrinas. Sabe-se, entretanto, que da mesma forma que na transferrina de ferro, são necessários dois íons VO^{2+} para ocupar os sítios de coordenação C- e N-terminais da apo-transferrina humana. Os dois centros, não são completamente equivalentes e podem ser diferenciados utilizando-se as técnicas de ^{51}V RMN (para $V^V(tf)^{20}$ e de RPE (para $V^V(tf)$).^{25,79}

O espectro de RPE da $[OV^{IV}(tf)]$ (coordenação N-terminal) corresponde a um complexo de vanádio (VO^{2+}) com geometria octaédrica e consistente com a estrutura proposta na Figura 1.3.²⁴ A presença de resíduos tirosinato nas vanádio-transferrinas foi inicialmente confirmada pelo aparecimento de uma banda de transferência de carga em 380 nm ($\epsilon \approx 1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) na vanádio(III)-transferrina humana.¹¹ Em um trabalho recente, utilizando-se de simulações computacionais e das coordenadas atômicas do complexo de ferro, Smith *et alli*⁷⁹ propuseram uma estrutura similar para a transferrina de vanádio da lactoferrina humana, mas com a presença de um grupo aspartato coordenado ao invés da molécula de água. A presença de resíduos tirosinatos na esfera de coordenação foi comprovada através de espectros de UV-diferença onde dois máximos distintos foram observados, um à 245 nm e o segundo, menos intenso, em 295nm, consistentes com a perturbação da transição fenolato $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente à desprotonação dos resíduos tirosinatos ligados ao metal. Os estudos de estabilidade relativa através de espectros de RPE, realizados por Smith e colaboradores⁷⁹ com complexos de lactoferrina humana com vanádio nos estados de oxidação +3, +4 e +5 mostram que o complexo da lactoferrina humana com vanádio (III) não é estável em relação à oxidação e contraria resultados obtidos anteriormente.¹⁴ É importante mencionar que, diferentemente da transferrina de ferro que tem o íon carbonato ligado de forma bidentada e considerado como estar diretamente envolvido nos processos de coordenação e liberação do íon férrico, o íon VO^{2+} não requer um ânion sinérgico (CO_3^{2-}) com a ovotransferrina.²⁶ Portanto, a

presença ou não de carbonato como ligante deve ser avaliada cuidadosamente.

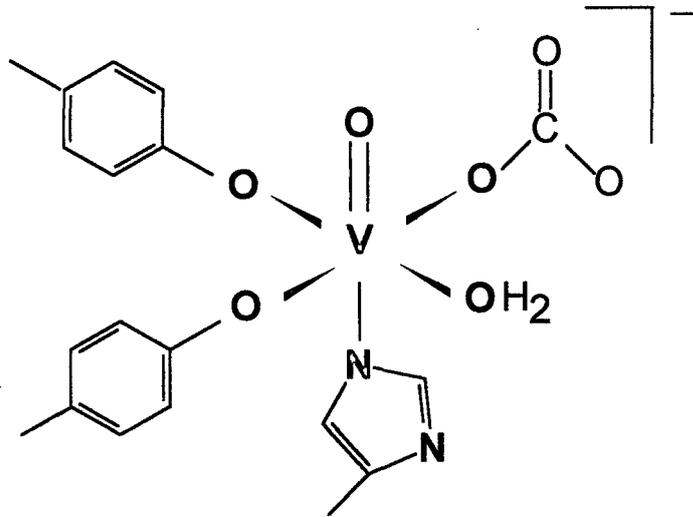
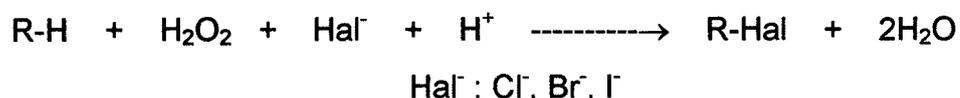


Figura 1.3 Estrutura proposta para o sítio vanadilo na soro transferrina humana²⁴

1.1.2 - Haloperoxidases

Uma condição necessária para a vida é a manutenção de moléculas em um estado reduzido mesmo que elas se encontrem expostas à uma atmosfera oxidante. Uma outra condição é a produção de energia a qual é realizada pela respiração, onde o dióxigênio é reduzido à água. Os ânions peróxido e superóxido, provenientes da redução do dióxigênio através de uma série de transferências de elétrons, são agentes oxidantes fortes e são uma ameaça à vida; assim, é necessário removê-los. Dois métodos importantes são úteis na remoção do peróxido de hidrogênio: o desproporcionamento ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) e a redução ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). O primeiro método é catalisado por catalases e o último por peroxidases.³³

Haloperoxidases são enzimas conhecidas por catalisarem a oxidação peroxidativa dos íons iodeto, brometo e/ou cloreto, os quais na presença de um receptor eletrofílico de halogêneos, produzem um composto halogenado, de acordo com a equação^{15,19,22,50,68,72}.



O processo, não conhecido totalmente, envolve a formação de um intermediário hipohaleto, cuja natureza ainda não está estabelecida, o qual agiria, diretamente ou via HOX, como o verdadeiro agente halogenador.

Certas algas verdes, marrons e vermelhas (algas marinhas tais como *Halimeda* sp., *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria saccharina*, *Macrocystis pyrifera*, *Corallina officinalis* e *Ceramium rubrum*), algumas espécies de líquens (*Xanthoria parietina*), fungos (*Curvularia inaequalis*), bactérias (*Streptomyces* e *Pseudomonads*) e também os mamíferos (mieloperoxidase encontrada nos glóbulos brancos, peroxidase salivar e lactoperoxidase encontradas na saliva e nas lágrimas), contêm haloperoxidases não-heme dependentes de vanádio (V-PO). Enquanto organismos vivos como fungos ou líquens caracterizam-se por terem enzimas que realizam a cloração e a iodação, a bromação ocorre principalmente com enzimas de organismos marinhos (algas). Estes halometabólitos exibem atividades antibacteriana e antifúngica e é imaginável que a função do vanádio coordenado às haloperoxidases reside no mecanismo de defesa daqueles organismos.^{15,19,33,68}

A isoenzima mais estudada, extraída do *Ascophyllum nodosum* tem um peso molecular aproximado de 105.000 Da. Na sua forma nativa a V-PO contém dois átomos de V^V por molécula e não se sabe se existe cooperação entre os dois centros de vanádio. A enzima torna-se inativa através de diálise em EDTA / tampão fosfato-citrato e a atividade é restaurada pela adição de vanádio (V), enquanto que a adição de outros

metais, tais como Zn^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} , não restabelece a atividade enzimática. Redução com ditionito de sódio do V^V para V^{IV} também diminui a atividade enzimática.^{19,72}

O sítio ativo das haloperoxidasas dependentes de vanádio consiste em um centro de vanádio(V) em um ambiente de coordenação rico em átomos de nitrogênio e oxigênio. Idéias sobre este ambiente de coordenação têm sido deduzidas a partir de estudos de ^{51}V RMN,⁷³ XAS,⁶ EXAFS,⁶ RPE,⁵² e ESEEM,¹⁵ tanto nas espécies nativas como nas espécies obtidas por redução com ditionito de sódio. O modelo proposto (Fig. 1.4) para o sítio ativo das V-PO apresenta um centro de VO^{3+} ao qual estão coordenados dois átomos de nitrogênio doadores à 2,11 Å, três átomos de oxigênio ou de nitrogênio à 1,72 Å e um grupo oxo à 1,61 Å. Um centro de vanádio (V) heptacoordenado tem também sido proposto com base no deslocamento químico observado no espectro de ^{51}V RMN da enzima nativa. Estes estudos também indicaram que o centro de vanádio não sofre ciclização redox durante a transferência catalítica, em contraste com as bem conhecidas heme peroxidases.¹⁵

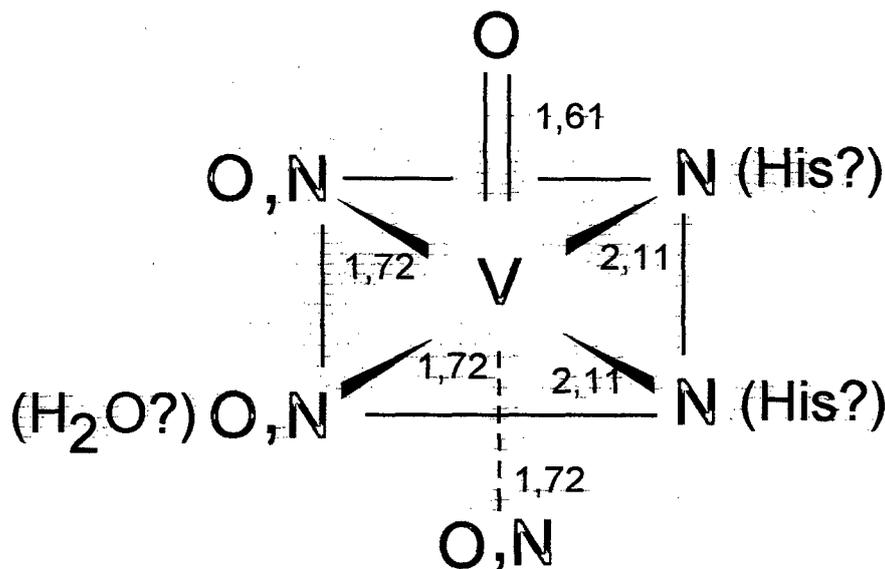


Figura 1.4 Sítio ativo proposto para a V-BrPO.⁶

Recentemente, a estrutura de uma vanádio-cloroperoxidase isolada do fungo *Curvularia inaequalis* foi resolvida.⁵⁸ Ela é uma enzima que contém 576 aminoácidos e cujo sítio ativo encontra-se próximo à extremidade C-terminal. Comparações entre as seqüências de aminoácidos, indicam fortemente que a estrutura desta enzima pode ser aplicada às outras haloperoxidases contendo vanádio. Nela, um átomo de vanádio pentavalente está covalentemente ligado à proteína, por um átomo de nitrogênio histidínico em uma posição axial do sítio ativo com geometria bipiramidal trigonal. A outra posição axial é ocupada por um grupo hidróxido. Três ligantes oxo estão localizados no plano equatorial (Fig.1.5). Ainda que o sítio esteja covalentemente ligado à proteína por somente uma posição, a unidade de coordenação é estabilizada por ligações de hidrogênio entre os ligantes oxo equatoriais e metade da proteína. O ligante hidróxido axial é acessível ao solvente e pode ser trocado por outro ligante exógeno tal como a azida. Acredita-se que o peróxido se ligue ao vanádio(V) nesta posição axial, substituindo o ligante hidróxido. Vanádio pentavalente é um ácido forte de Lewis e pode ativar o peróxido ligado para o ataque nucleofílico dos íons haleto, produzindo ácido hipohaloso (HOX ou possivelmente V-OH⁻) o qual pode halogenar substratos orgânicos.⁴⁴

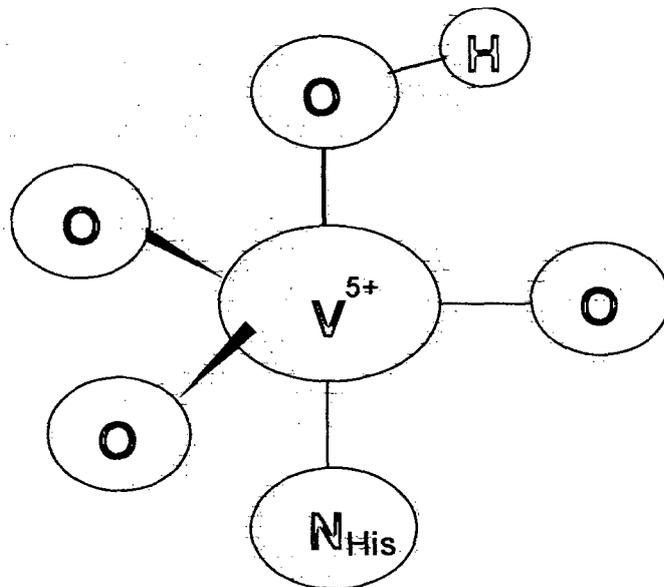


Figura 1.5 Estrutura do sítio ativo da vanádio-cloroperoxidase.

1.1.3 - Complexos “modelo” para as transferrinas e para as haloperoxidases de vanádio

Todos os compostos de coordenação descritos na literatura, em que os íons vanádio(III),^{07,27,65} vanádio(IV) não-oxo,^{07,43,49,63} vanádio(V) não-oxo,^{07,49} e vanádio(V) oxo²² estão ligados a grupos fenolatos ou catecolatos, apresentam intensas bandas de transferência de carga do tipo TCLM na região espectral do visível. A ausência destas bandas de transferência de carga na $[V^{IV}(tf)]^{13}$ e $[V^V(tf)]$,⁴² indicam que o vanádio está presente na proteína na forma de VO^{2+} e VO_2^+ respectivamente.

A despeito do grande número de complexos $(V^{IV}O)^{2+}$ contendo ligantes doadores do tipo nitrogênio e oxigênio descritos na literatura,^{22, 59,60,62,72} nenhuma destas espécies exibe todas as propriedades espectrais (UV-Vis e RPE) observadas na $[V^{IV}(tf)]$. Destes, o complexo $[OV^{IV}(BBPEN)]^{62}$ representa o melhor modelo sintético para a $[V^{IV}(tf)]$ descrito na literatura até então. O complexo $[OV^{IV}(EHPG)]$ (EHPG = etileno bis(*o*-hidroxifenil) glicina) descrito por Raymond *et alli.*,⁷¹ tem sido utilizado como modelo para o sítio de coordenação das transferrinas.⁴² No entanto, da mesma forma que para os demais complexos $(V^{IV}O)^{2+}$, as propriedades espectrais mencionadas, novamente são bastante distintas daquelas das $[V^{IV}(tf)]$. Tal fato, provavelmente é consequência da coordenação de apenas um grupo fenolato do ligante hexadentado no complexo $[OV^{IV}(EHPG)]$.⁷¹

O número de complexos modelo descritos na literatura para a $[V^{III}(tf)]$ é bastante reduzido. Segundo Harris e Carrano,⁴² o complexo de V(III) com o ligante EHPG é extremamente sensível ao ar, como o encontrado para a

[V^{III}(tf)] da lactoferrina humana.⁷⁹ Os autores argumentam que a coordenação de fenolatos não estabiliza o complexo de V(III) em relação à oxidação pelo ar. Recentemente, Neves e colaboradores⁶⁵ reportaram a estrutura cristalina do complexo [V^{III}(BBPEN)]PF₆ (H₂BBPEN = N,N', N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina), estável quanto à oxidação pelo ar, o qual apresenta propriedades espectrais UV-VIS similares às observadas na [V^{III}(tf)] podendo portanto, ser considerado um bom modelo para a metaloproteína.

Pouco é conhecido sobre a química de coordenação do VO³⁺ encontrado nas haloperoxidases, com átomos de nitrogênio e oxigênio doadores de relevância biológica.^{41,66,67,75} As bases de Schiff, comumente utilizadas como ligantes, geralmente perdem a estabilidade hidrolítica devido à função imino.⁵⁶ Por outro lado, um ligante utilizado para a síntese de compostos modelos não deveria formar complexos de VO³⁺ muito estáveis, o que dificultaria a sua atividade catalítica. Assim, é importante explorar a química de coordenação de ligantes hidroliticamente estáveis que forneçam um conjunto misto de átomos de nitrogênio e de oxigênio doadores com funcionalidades potencialmente semi-lábeis. Exemplos de tais ligantes {N-(2-hidroxibenzil)-2-[bis(2-hidroxi-*et*il)]iminoetilenodiamina e N-(2-hidroxibenzil)-2-[bis(2-hidroxi-*et*il)] etilenodiamina} foram reportados por Plass,⁶⁸ e como resultado, o sítio ativo das haloperoxidases dependentes de vanádio é proposto tendo uma estrutura penta-coordenada, ou de maior coordenação, com um ambiente de ligação eletronicamente e/ou estericamente excepcional. Pecoraro e colaboradores,⁴⁰ sintetizaram e caracterizaram complexos mononucleares de vanádio (IV) que ajudam a elucidar a estrutura do sítio ativo das haloperoxidases de vanádio reduzidas e, propuseram que mudanças significativas no ambiente de coordenação do vanádio nas vanádio-bromoperoxidases ocorrem após a sua redução, as quais podem fornecer uma explicação plausível para a sua irreversível inativação.

1.2 - A QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO COBRE

Cobre é um elemento de número atômico 29, que ocorre nos estados de oxidação +1, +2 e +3 em seus compostos. Os estados de oxidação mais importantes em biomoléculas são o +1 e o +2.⁴⁸

No estado +1, apresenta configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}$, tendo os orbitais e_g e t_{2g} completos. Portanto, a grande maioria dos complexos de cobre(I) é diamagnética e a ausência de transições d-d implica em compostos incolores.⁴⁸

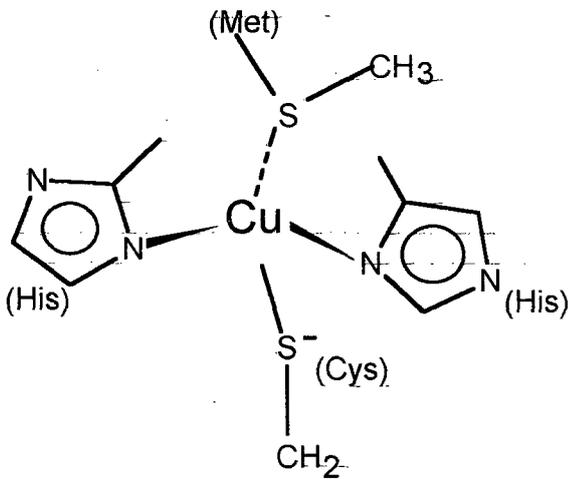
No estado +2, o estado de oxidação mais estável e importante do metal, a configuração eletrônica é $[Ar]3d^9$, apresentando os orbitais t_{2g} completos, enquanto que os orbitais e_g estão semipreenchidos, sendo que seus compostos são coloridos e paramagnéticos. É de se esperar que os complexos de Cu(II) apresentem uma pronunciada distorção Jahn - Teller.⁴⁸

O cobre, em seus vários papéis nos sistemas biológicos, exibe diferentes propriedades químicas e espectroscópicas, presumivelmente devido aos diferentes ambientes de ligação e números de coordenação. Dentre esta variedade de centros estão o cobre "azul" ou tipo I, o "não-azul" ou cobre tipo II, e o não detectável por RPE ou cobre do tipo III.^{04,50,53}

Tipo I

Ocorre nas proteínas azuis de cobre que caracterizam-se por apresentarem uma coloração azul intensa. Elas têm a função de promover a

transferência reversível de elétrons de acordo com a equação: $Cu^{II} + e^- \leftrightarrow Cu^I$. Apresentam estrutura altamente distorcida com uma coordenação do tipo

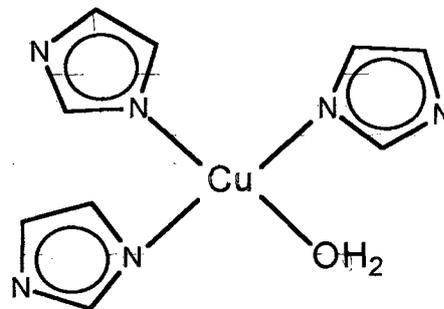


tetraedral. Todas mostram um pico de absorção característico na região de cerca de 600nm, com um elevado coeficiente de extinção molar ($\epsilon > 2.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), devido à TCLM $S-(cys^-) \Rightarrow Cu^{II}$. Os espectros de RPE são pouco frequentes. A constante hiperfina (A) é bastante pequena em comparação com a de complexos simples de Cu^{II} , o que

reflete a interação do spin do elétron com $-S-CH_2-$ e, a delocalização do elétron $Cu^{II} \Rightarrow S(cys)$. O espectro fica melhor resolvido usando-se, então, as técnicas ENDOR ou ESEEM. Exemplos de proteínas com este centro de cobre são a: azurina, plastocianina, estelacianina, etc.

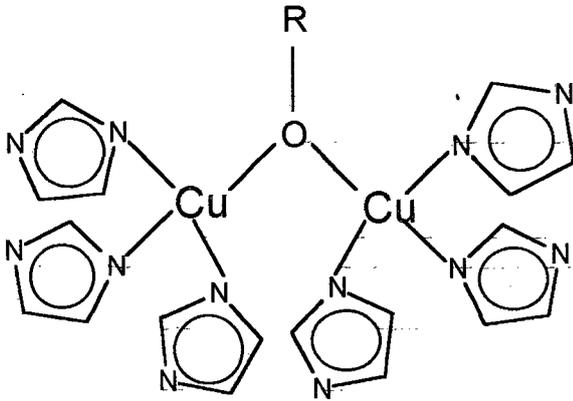
TIPO II

Este centro de Cu (II) é simplificadaamente relacionado com as proteínas normais, não-azuis, de cobre. Têm a função de ativação do O_2 a partir do estado Cu^I em cooperação com coenzimas orgânicas em reações de catálise e de reatividade redox. Apresentam uma estrutura essencialmente quadrado planar com fraca coordenação adicional (efeito Jahn-Teller para o Cu^{II}). Mostram absorções tipicamente fracas para Cu^{II} com $\epsilon < 1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, devidas a transições d-d. O espectro de RPE para tais proteínas tem aspecto normal com $A_{II} > 140 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Amina oxidase, galactose oxidase, superóxido dismutase e citocromo c oxidase são alguns exemplos de metalobiomoléculas com o centro de Cu do tipo II.



TIPO III

Ocorre nas proteínas dímeras de cobre que são, sem dúvida, o tipo mais interessante destas proteínas. Têm a função de consumir O_2 a partir



do estado $Cu^I - Cu^I$. Apresentam uma estrutura em ponte, onde a distância $Cu \dots Cu$ é de cerca de 3,6 Å. Mostram absorções intensas em 350 e 600 nm, com $\epsilon \sim 20.000$ e $1.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. As absorções em 350 nm são devidas à transições TCLM $O_2^{2-} \Rightarrow Cu^{II}$. São

inativas no RPE, pois o sítio ativo é formado por dois íons $Cu^{II} (d^9)$, que estão antiferromagneticamente acoplados. Exemplos importantes de metaloproteínas com este centro de cobre são a hemocianina e a tirosinase.

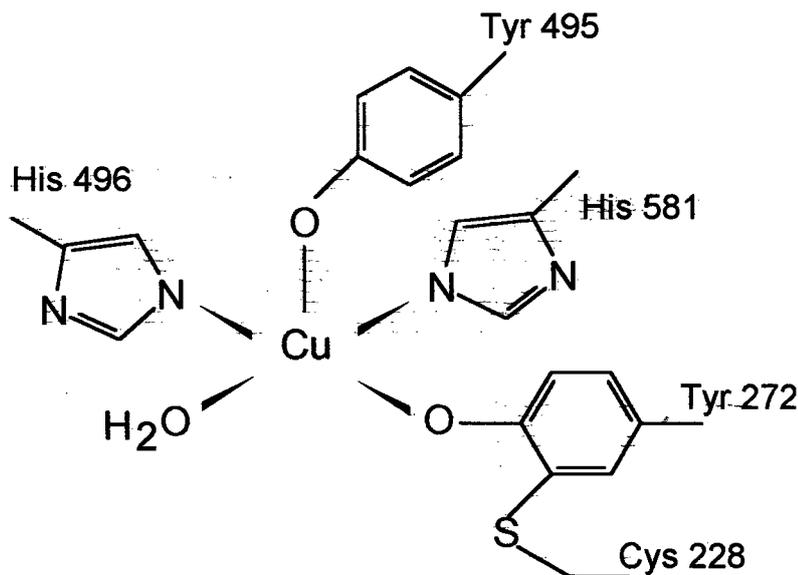
1.2.1 - Galactose oxidase

A galactose oxidase (GOase) é uma enzima extracelular secretada pelos fungos *Dactyllum dendroides*, *Polyporus circinatus* e *Polyporus dendroides*.⁵³ Atua promovendo a oxidação estereoespecífica de um grande número de álcoois primários transformando-os em seus correspondentes aldeídos com a redução acoplada do oxigênio molecular à peróxido de hidrogênio^{50,57}



A proteína é monomérica e possui um peso molecular de 68.000 Da, com 639 aminoácidos sendo que seu sítio ativo apresenta apenas um centro de cobre não-azul, isto é Tipo II, essencial para catalisar a transferência de dois elétrons na reação de oxidação.^{47,50}

Recentemente, Ito *et alii*^{46,47} determinaram a estrutura da galactose oxidase via difratometria de raio-X com uma resolução de 1,7 Å (Fig.1.6). Esta enzima consiste de três domínios apresentando predominantemente estrutura β e somente uma única α hélice. O íon cúprico encontra-se na superfície acessível por solventes do segundo domínio. A geometria ao redor do centro monomérico de cobre (II) pode ser descrita como piramidal quadrada. O íon de cobre (II) está coordenado a quatro resíduos de aminoácidos da cadeia protéica e a um ânion acetato exógeno. O quadrado quase perfeito é formado por um átomo de oxigênio do resíduo tirosinato, dois nitrogênios histidínicos e um átomo de oxigênio do ânion acetato em pH 4,5 ou de uma molécula de água em pH 7. Um oxigênio de outro resíduo tirosinato ocupa a posição apical da pirâmide.



• **Figura 1.6** Desenho esquemático do sítio ativo da galactose oxidase caracterizado cristalograficamente.^{46,47}

O mecanismo de reação proposto para a galactose oxidase é apresentado na Figura 1.7. O cobre catalisa a oxidação de 2 elétrons do substrato junto com a redução de 2 elétrons do dióxigênio à peróxido de hidrogênio. Esta é realizada pela utilização de um cofator orgânico adicional covalentemente ligado a este sítio. O centro de cobre parece necessitar de uma modificação pós-translacional de um resíduo de tirosina para formar o cofator. O cobre catalisa o acoplamento covalente de uma ligação TyrO com um resíduo de cisteína formando o radical 3'-cisteiniltirosina. A enzima é então ativada, pois o seu potencial é significativamente abaixado (por várias centenas de milivolts) devido ao enxofre covalente, o qual proporciona uma delocalização do elétron. Este sítio $\text{Cu(II)-O-TyrS}^{\cdot}\text{Cys}$ reagirá com o substrato na posição equatorial permutável, promovendo a oxidação e liberando o aldeído. O centro de cobre(I) resultante é tricoordenado e reage com o dióxigênio para regenerar o centro ativo totalmente oxidado, com a eliminação do peróxido de hidrogênio.^{34,44,47,57}

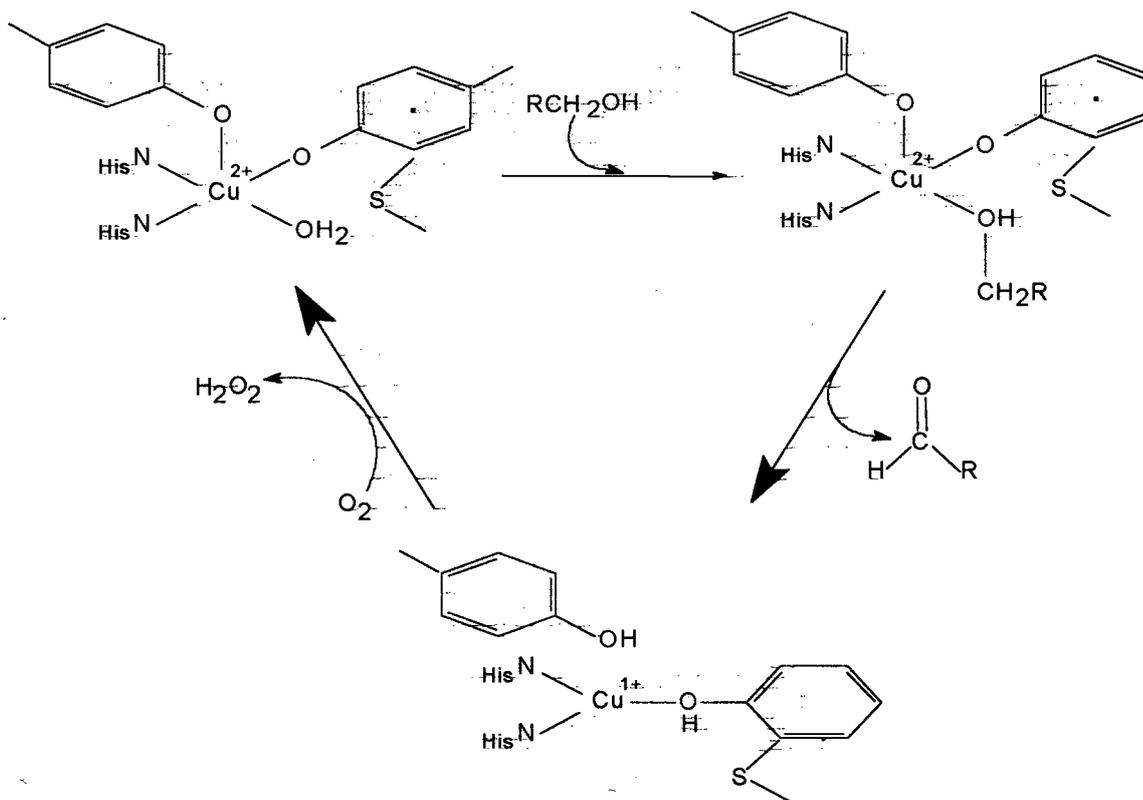


Figura 1.7 Mecanismo molecular proposto para a galactose oxidase.⁴⁴

1.2.2 - Complexos “modelo” para a galactose oxidase.

O sítio ativo da galactose oxidase é incomum visto que a reatividade do ligante está envolvida na reação de catálise contribuindo tanto nas propriedades redox como nas propriedades ácido/base para os dois grupos fenolatos dos resíduos tirosinatos (Y272 e Y495). Modelar este sítio ativo requer a reunião de uma variedade de grupos funcionais em um arranjo geométrico específico.

Alguns complexos, envolvendo o íon de cobre(II) com esfera de coordenação do mesmo tipo que a da galactose oxidase, têm sido descritos como modelos estruturais para o sítio ativo desta enzima.^{01,02,03,57,69,70,86,87,91,92} Outros complexos, envolvendo uma esfera de coordenação diferente para o cobre, têm sido descritos como modelos funcionais.^{17,34,39,57,85} Os dados obtidos por Whittaker *et alii*⁸⁷ e por Zurita *et alii*^{91,92} utilizando ligantes tripodais contendo grupos fenolatos substituídos e piridínicos, enfatizaram a drástica influência da substituição dos resíduos fenólicos nas propriedades redox dos modelos e, também, a importância do controle do pH durante os estudos em solução. Então, o estudo de diversos ligantes substituíntes, pertencentes a uma mesma série, parece ser um pré-requisito essencial para entender e, conseqüentemente, controlar as propriedades redox dos correspondentes complexos de cobre.

2 - OBJETIVOS

Propõe-se a síntese de quatro novos ligantes não-simétricos que contenham átomos N,O - doadores, os quais deverão compor o ambiente de coordenação do sítio ativo da transferrina modificada de vanádio e/ou da haloperoxidase dependente de vanádio e da galactose oxidase que contém cobre.

Estes ligantes não-simétricos serão utilizados na síntese de complexos com sais de vanádio (III), de vanádio (IV)-oxo, de vanádio (V)-oxo e com sais de cobre (II), metais estes que fazem parte do sítio ativo das metalobiomoléculas citadas anteriormente.

Os ligantes sintetizados serão caracterizados através de análise elementar e espectroscopias de infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton.

Os compostos de coordenação sintetizados serão caracterizados, quando possível, através de análise elementar, condutivimetria, espectroscopias de infravermelho, ultravioleta e ressonância paramagnética

eletrônica, estudos eletroquímicos e através da determinação de estruturas por difratometria de raios-X , para os compostos que formarem cristais adequados.

As propriedades apresentadas pelos compostos de coordenação obtidos serão comparadas às das metalobiomoléculas em estudo e, se possível, eles serão propostos como complexos modelo para tais propriedades.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 – Materiais

Os reagentes N-(2-hidroxietil)etilenodiamina, 2-hidroxibenzaldeído, 2-carboxipiridilaldeído, hidrocloreto de (2-clorometil)piridina, [TBA(PF₆)], *m*-cresol, 1-metilimidazol, sulfato de vanadilo monohidratado, cloreto de vanádio (III), metavanadato de amônio, perclorato de cobre (II) hexahidratado, de procedência Aldrich Co., foram utilizados sem purificação prévia. Os reagentes 1-metil-2-imidazolcarboxialdeído¹⁸ e 2-(bromometil)fenilacetato⁵¹ foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Os demais reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

Solventes de grau espectroscópico, secos com peneira molecular, foram utilizados na caracterização dos novos compostos. Argônio ultra-puro (99,99%) foi necessário na obtenção de atmosfera inerte.

3.1.2 – Métodos e Instrumentação

Análise Elementar

A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, em um analisador elementar de CHN Perkin Elmer 2400.

Condutivimetria

As medidas de condutividade foram efetuadas em condutivímetro Digimed CD-21. Utilizou-se solventes de grau espectroscópico e concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da espécie a ser analisada.

O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e as leituras foram efetuadas com temperatura estabilizada em 25°C . Os resultados são apresentados em condutividade molar ($\Lambda_M, \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$).

Difração de Raios-X

A análise cristalográfica dos compostos que formaram cristais adequados, foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC, pelo Prof. Dr. Ivo Vencato. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf Nonius, à temperatura ambiente.

Para a resolução e refinamento das estruturas moleculares foi utilizado o programa SHELX97.^{76,77} Os cálculos foram efetuados em computador DEC 3000 AXP, usando o programa MolEN.³²

Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram efetuados em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 16PC, com leituras na região de 4.000 a 400 cm^{-1} , na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio, grau espectroscópico, e as amostras líquidas em filmes.

Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos nas regiões do infravermelho próximo, visível e ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e impressora.

As leituras em solução foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se solventes de grau espectroscópico e apropriados para cada amostra, em soluções de concentrações adequadas para a obtenção de leituras com absorvância entre 0,2 e 1,0. No estado sólido os experimentos foram realizados em pastilhas de KBr e registrados na região de 900 a 300 nm.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio–RMN¹H

Os espectros de RMN ¹H foram efetuados em um espectrofotômetro Bruker – FT – 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC.

Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR), acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e registrados em uma registradora HP-7475 da Hewlett-Packard.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em solução, utilizando-se solventes de grau espectroscópico, apropriados para cada amostra e concentrações das espécies ativas da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sob atmosfera de argônio ultra-puro. Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1} - [\text{TBA}(\text{PF}_6)]$) foi utilizado como eletrólito de suporte. Nestes experimentos foi utilizada uma célula eletrolítica com sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: eletrodo planar de platina; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano (ESC). Para monitorar o eletrodo de referência foi utilizado ferroceno como referência interna.³⁵

A reversibilidade dos processos eletroquímicos heterogêneos foi analisada considerando os seguintes pontos:

- A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p), a qual deve ser de $59/n \text{ mV}$ para processos reversíveis.
- A razão I_{pa} / I_{pc} deve ser aproximadamente igual a 1, sendo I_{pa} = corrente máxima anódica e I_{pc} = corrente máxima catódica.
- O cálculo da função de corrente (f_c), dada pela equação abaixo, deve ser constante para processos reversíveis e irreversíveis, ou uma função da velocidade de varredura para processos quasi-reversíveis.

$$f_c = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_0^{-1}$$

onde: I_p = corrente máxima de pico (A)

v = velocidade de varredura (V.s^{-1})

C_0 = concentração da espécie em solução (mol.L^{-1})

f_c = função de corrente ($\text{A} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{mol.L}^{-1}$)

Espectroeletróquímica

Nestes experimentos foi utilizada como célula uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1,0 cm e sistema de três eletrodos, de acordo com o esquema apresentado por Ceccato,²³ sendo:

- eletrodo de trabalho: mini tela de ouro
- eletrodo auxiliar: fio de platina
- eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano(ESC)

Para aplicação do potencial foi utilizado um potenciostato-galvanostato, modelo 263 da Princeton Applied Research (PAR) e, para leitura dos correspondentes espectros eletrônicos, um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e impressora.

Com base nos potenciais $E_{1/2}$ determinados por voltametria cíclica para as espécies em estudo, foram escolhidos os potenciais a serem aplicados, sendo que estes foram aplicados por tempo suficiente para que o equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas fosse atingido (90 s). Os experimentos foram realizados em solventes de grau espectroscópico e adequados para as espécies em estudo, sob atmosfera de argônio à 25°C. Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ([TBA(PF₆)]) foi utilizado como eletrólito de suporte e, em determinação separada, ferroceno foi utilizado como referência interna. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se a equação de Nernst:

$$E_{\text{aplic.}} = E^0 + 0,059 / n \times \log [A_i - A_{\text{red}}] / [A_{\text{oxi}} - A_i]$$

onde: $E_{\text{aplic.}}$ = potencial aplicado

E^0 = potencial padrão de oxirredução

n = número de elétrons transferidos

A_i = absorvância dos equilíbrios intermediários

A_{red} = absorvância da solução totalmente reduzida

A_{oxi} = absorvância da solução totalmente oxidada

Utilizando-se a equação anterior, o gráfico de E_{aplic} em função do $\log [(A_i - A_{\text{red}}) / (A_{\text{oxi}} - A_i)]$ deve fornecer uma reta para sistemas que obedecem à lei de Nernst, ou seja, eletroquimicamente reversíveis. Da equação da reta obtém-se os valores de E^0 e n , uma vez que E^0 corresponde a seu coeficiente linear e $0,059/n$ a seu coeficiente angular.

Medidas Cinéticas

Todas as reações foram realizadas em acetonitrila. Os compostos de coordenação de vanádio (IV) oxo foram dissolvidos em acetonitrila obtendo-se soluções de concentração $2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$. Soluções de HNO_3 em diferentes concentrações ($0,13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, $0,065 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$, $0,013 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e $0,0065 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$) foram preparadas e padronizadas com hidróxido de sódio. As reações iniciaram ao se misturar 2,9 mL da solução dos compostos de vanádio com 0,1 mL das soluções de HNO_3 . Todas as reações foram realizadas em um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e impressora. As leituras em solução foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm, à 25°C . Os valores da absorvância foram lidos em $\lambda_{\text{max}} = 519 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ para os compostos $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, respectivamente.

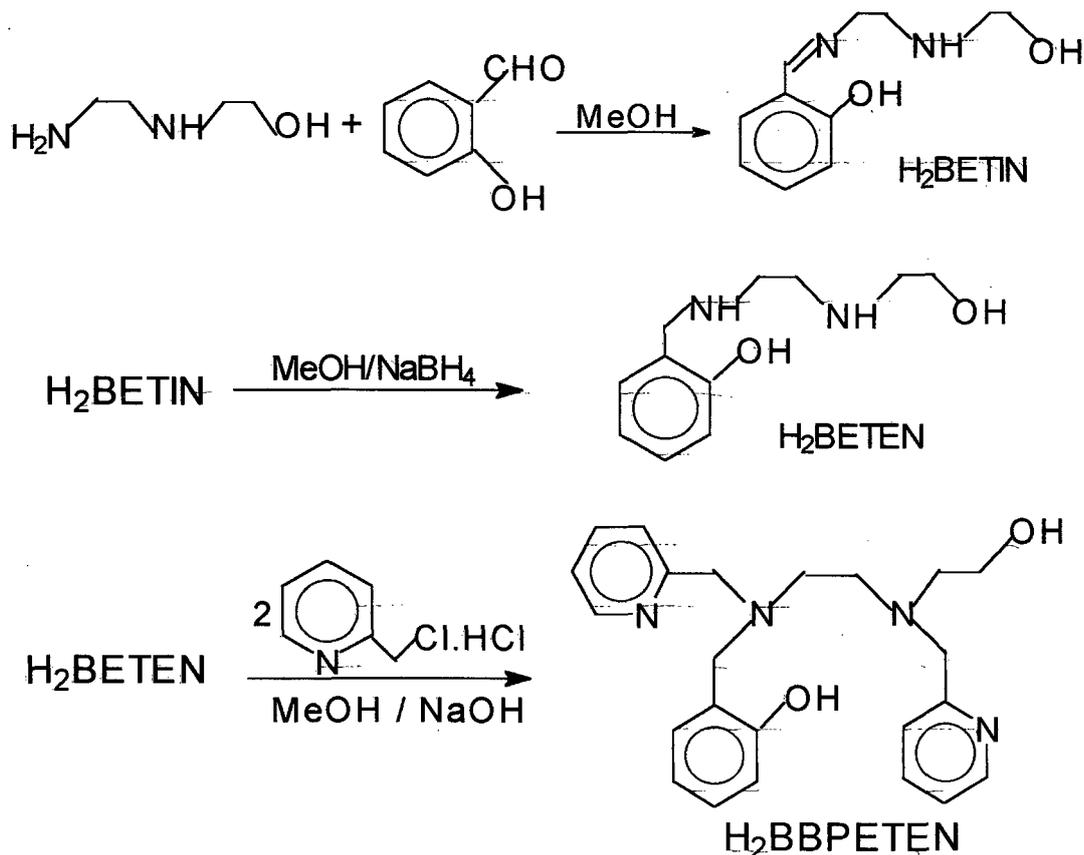
Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE, em banda X, foram obtidos a partir de soluções congeladas, em solventes de grau espectroscópico e adequados às amostras, à temperatura de nitrogênio líquido (77K). Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker ESP 300E, no Departamento de Química da Universidade federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich e pela Prof^a Dra. Sueli Maria Drechsel.

3.2 – SÍNTESES DOS LIGANTES

3.2.1 – Síntese do ligante [N-(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-N'-hidroxi-etilenodiamino] - H₂BBPETEN

O ligante H₂BBPETEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Síntese da N-(2-hidroxibenzil)-N'-(hidroxi-etil)etilenodiamina - H₂BETIN

A imina H₂BETIN foi preparada de acordo com método descrito na literatura²⁹ a partir da reação de condensação entre um aldeído e uma amina.

Em um balão contendo 10,5 mL (99,04 mmol) de aldeído salicílico em 50 mL de metanol adicionou-se 10 mL (99,04 mmol) de 2-(2-amino-etil-amino)etanol. O meio reacional foi aquecido (40°C), sob agitação, por cerca de 20h. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada em placa de sílica, utilizando-se como eluente o metanol e foi revelada com I₂. Após as 20h de reação, o metanol foi evaporado obtendo-se um óleo amarelo.

Rendimento: 20,3 g; 99% em relação ao 2-(2-amino-etil-amino)etanol.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.305 (ν_{O-H} fenol e álcool); 1.633 (ν_{C=N} imina); 1.582, 1.497 e 1.461 (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.340 (δ_{O-H}); 1.280 (ν_{C-O}); 759 (δ_{C-O}); (Fig. 3.1).

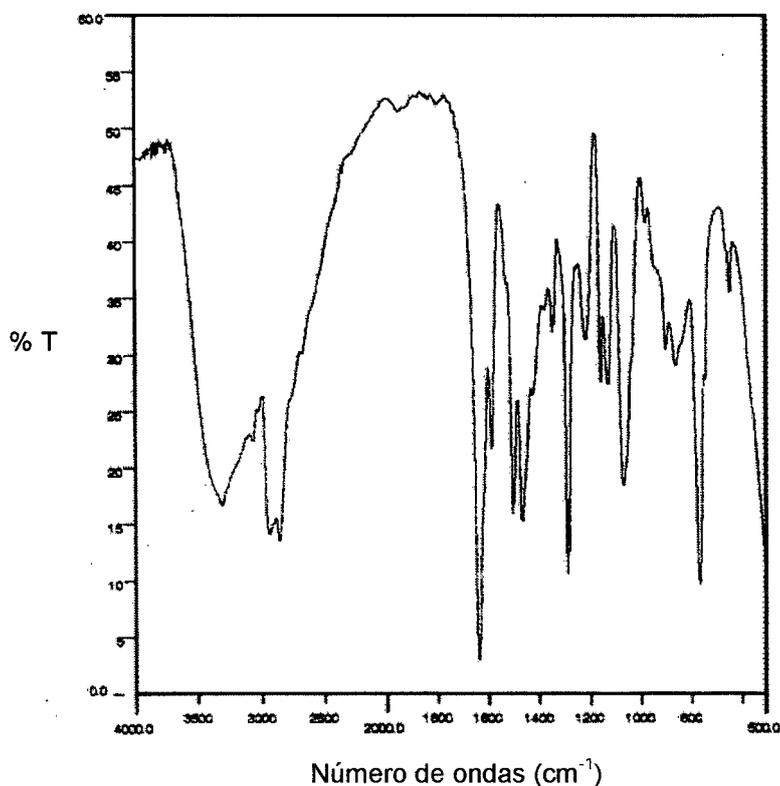


Figura 3.1 Espectro de infravermelho da imina H₂BETIN, em filme.

Síntese da *N*-(2-hidroxibenzil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiamina - H₂BETEN

A base de Schiff *N*-(2-hidroxibenzil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiamina - H₂BETIN foi reduzida à diamina correspondente pela adição de borohidreto de sódio (3,6 g – 97,50 mmol) a uma solução metanólica da diimina (20,20 g – 97,50 mmol, em 50 mL de solvente), sob agitação, em banho de gelo, por 4h. A redução foi acompanhada por cromatografia de camada delgada em placa de sílica (eluente: metanol; revelador: I₂). A solução amarela clara resultante foi concentrada até a secura, resultando um óleo límpido amarelo claro.

A diamina H₂BETEN foi obtida na forma de sal hidrocloreto adicionando-se a uma solução etanólica (25 mL), aos poucos, sob agitação e em banho de gelo, ácido clorídrico concentrado, até pH 2. Formou-se um precipitado branco que foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol gelado e éter etílico.

Rendimento: 24,8 g; 90% em relação à diimina.

PF: 199°C

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.273 (ν_{O-H} fenol e álcool); 3.140 (ν_{N-H}); 1.592, 1.484 e 1.458 (ν_{C=C}); 1.352 (δ_{O-H}); 1.274 (ν_{C-O}); 769 (δ_{C-O}); (Fig. 3.2).

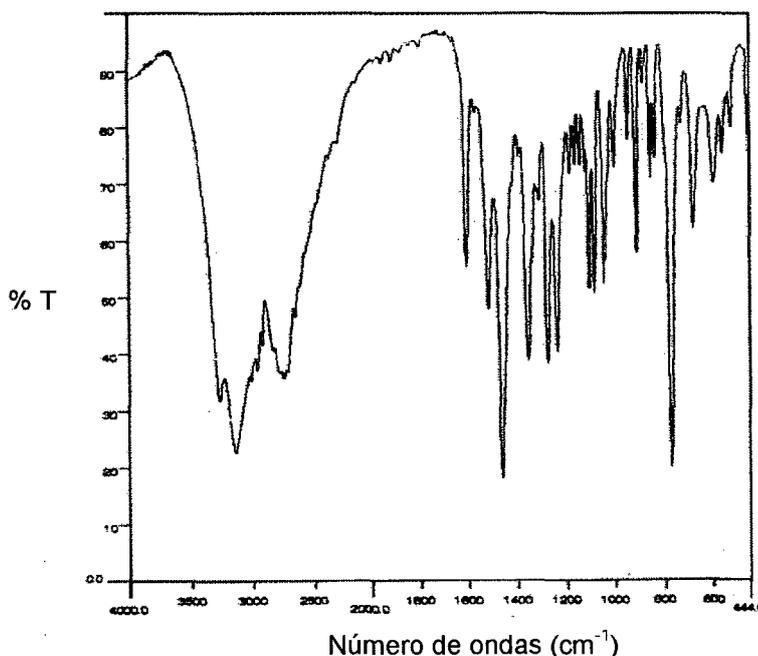


Figura 3.2 Espectro de infravermelho da amina H₂BETEN. 2HCl, em pastilha de KBr.

Síntese da [*N*- (2-hidroxibenzil) - *N,N'*- bis (2-metilpiridil) -*N'*- hidroxietil-etilenodiamina] - H₂BBPETEN

A adição dos grupamentos 2-metilpiridil à diamina foi efetuada através da reação de substituição nucleofílica do cloreto no haleto de alquila pelos nitrogênios amínicos.

Foram solubilizadas em água 6,56 g (20 mmol) de hidrocloreto de 2-(clorometil)piridina e neutralizadas com 10 mL de NaOH 4 mol.L⁻¹ em banho de gelo. Ao meio reacional, sob agitação e aquecimento (65^oC), adicionou-se 5,64 g (20 mmol) da diamina H₂BETEN, previamente neutralizada com NaOH 4 mol.L⁻¹ (10 mL). Uma solução de NaOH 4 mol.L⁻¹ (10 mL) foi sendo adicionada lentamente por um período de 1 hora, não se permitindo que o pH da solução excedesse a 10.

A solução vermelha obtida foi resfriada e extraída com clorofórmio (10 x 80 mL) e seca com MgSO₄ anidro. A fase orgânica foi concentrada em evaporador rotatório sob pressão reduzida até a obtenção de um óleo avermelhado límpido.

O ligante H₂BBPETEN foi purificado através de extração com THF, seguida de cromatografia em coluna, utilizando-se sílicagel como fase estacionária e uma mistura de etanol – água (75% - 25%) como eluente, obtendo-se um óleo amarelo avermelhado límpido.

Rendimento: 3,9 g; 71% em relação ao H₂BETEN

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.250 (ν_{O-H}); 3.058, 3.012 (ν_{CH} Arom.), 2.942 e 2.826 (ν_{CH2} e ν_{CH} Alif.); 1.592, 1.484 e 1.436 (ν_{C=N} e ν_{C=C}); 1.368 (δ_{O-H}); 1.252 (ν_{C-O} fenol); 1.150 (ν_{C-O} álcool 1^o); 758 (δ_{C-O}); (Fig. 3.3).

Análise elementar: C₂₃H₂₈N₄O₂ .H₂O PM = 410,52 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	67,31%	7,32%	13,66%
Encontrado	68,05%	7,45%	13,35%

^1H RMN (CDCl_3)⁷⁸ δ : 2.62 (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.75 (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.63 (4H, NCH_2Py), 3.79 (2H, NCH_2Ph), 5.25 (1H, OHÁlcool), 7.59-6.86(10H, PhH ; PyH), 8.50 (2H, PyH). Não foi observado deslocamento químico para o grupo OH fenólico.

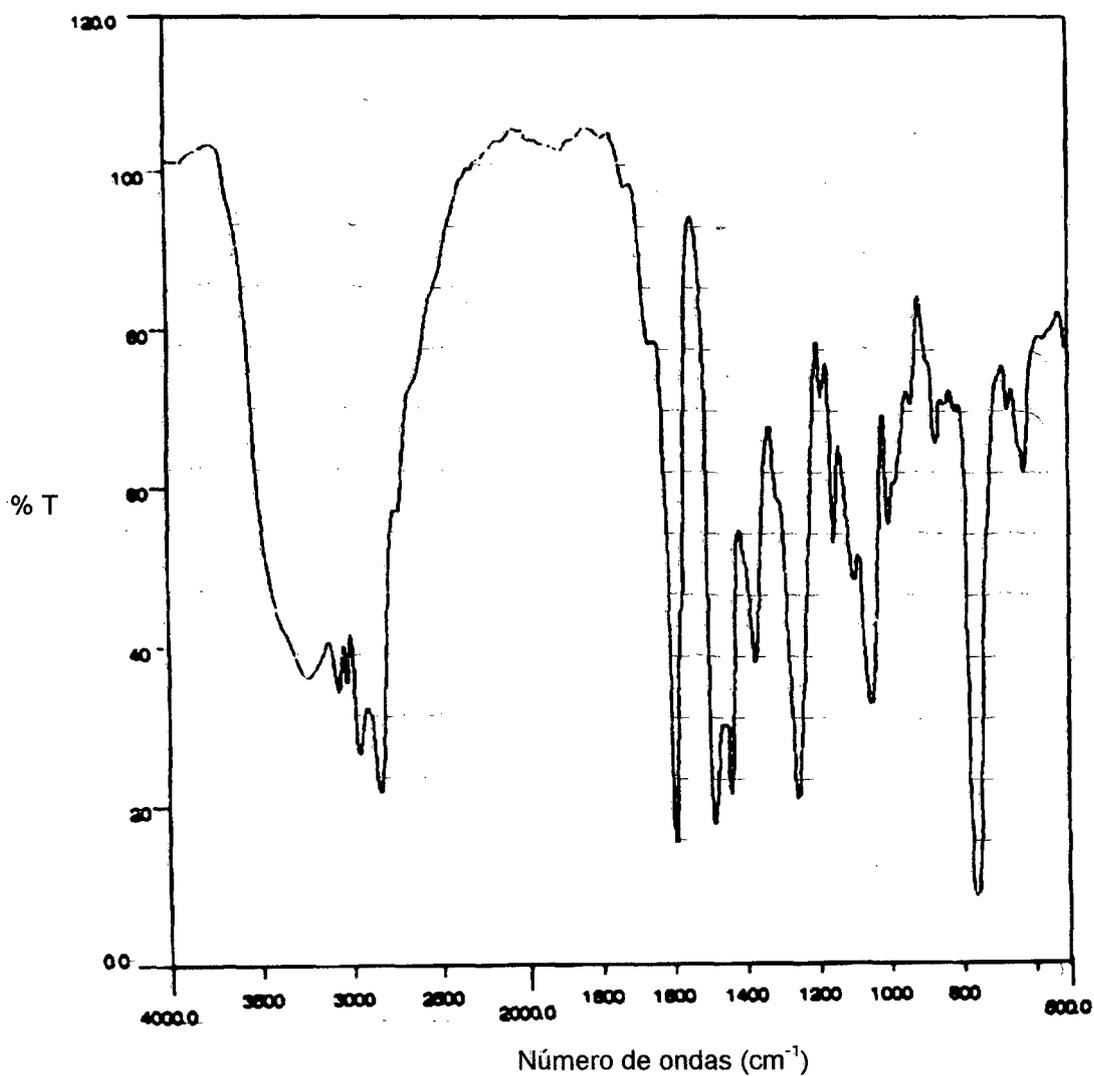
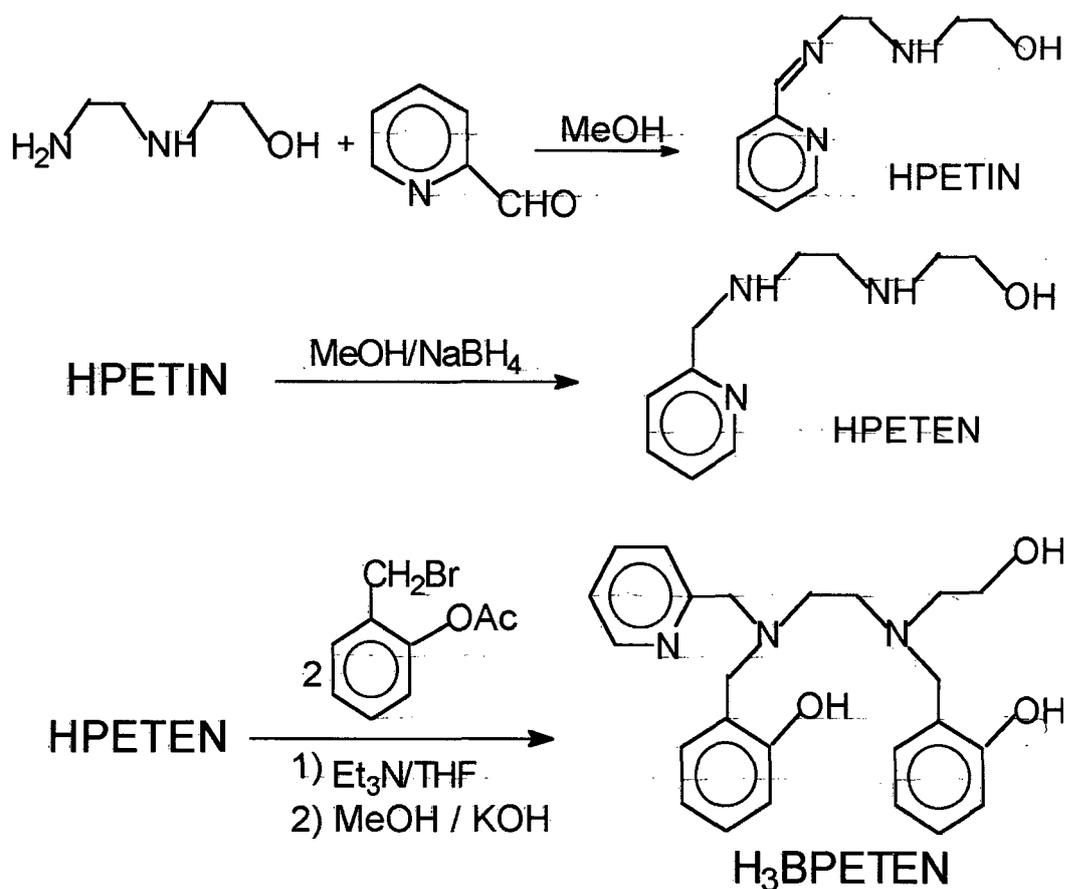


Figura 3.3 Espectro de infravermelho do ligante $\text{H}_2\text{BBPETEN}$, em filme.

3.2.2 – Síntese do ligante [*N*, *N'*-bis (2- hidroxibenzil) – *N* - (2- metilpiridil) - *N'*- (hidroxietil) – etilenodiamina] - H₃BPETEN

O ligante H₃BPETEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Síntese da *N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiimina – HPETIN

A imina HPETIN foi preparada de acordo com método descrito na literatura²⁹ a partir da reação de condensação entre um aldeído e uma amina.

Em um balão contendo 9,4 mL (99,04 mmol) de 2-carboxipiridilaldeído em 50 mL de metanol adicionou-se 10 mL (99,04 mmol) de 2-(2-amino-etil-amino)etanol. O meio reacional foi aquecido (40°C), sob agitação, por cerca de 20h. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada em placa de sílica, utilizando-se metanol como eluente e foi revelada com I₂. Após as 20h de reação, o metanol foi evaporado obtendo-se um óleo amarelo.

Rendimento: 18,9 g; 99% em relação ao 2-(2-amino-etil-amino)etanol.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.292 (ν_{O-H} álcool); 1.650 (ν_{C=N} imina); 1.592, 1.572 e 1.436 (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.362 (δ_{O-H}); 1.296 (ν_{C-O}); 778 (δ_{C-O}); (Fig. 3.4).

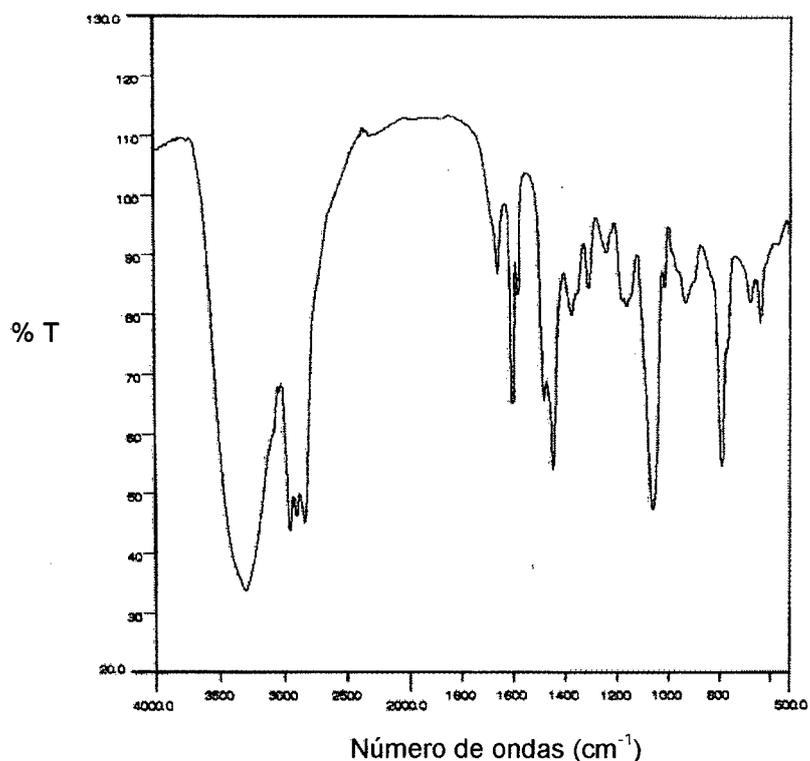


Figura 3.4 Espectro de infravermelho da imina HPETIN, em filme.

Síntese da *N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiamina – HPETEN

A base de Schiff *N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiimina - HPETIN foi reduzida à diamina correspondente pela adição de borohidreto de sódio (3,7 g – 97,77 mmol) a uma solução metanólica da diimina (18,87 g – 97,77 mmol, em 50 mL de solvente), sob agitação, em banho de gelo, por 4h. A redução foi acompanhada por cromatografia de camada delgada em placa de sílica (eluente: metanol; revelador: I₂). A solução amarela clara resultante foi concentrada até a secura, resultando um óleo límpido amarelo claro.

Rendimento: 15,6 g; 82% em relação à diimina.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.292 (ν_{O-H} álcool e ν_{N-H}); 1.592 1.474 e 1.436 (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.366 (δ_{O-H}); 1.292 (ν_{C-O}); 753 (δ_{C-O}); (Fig. 3.5).

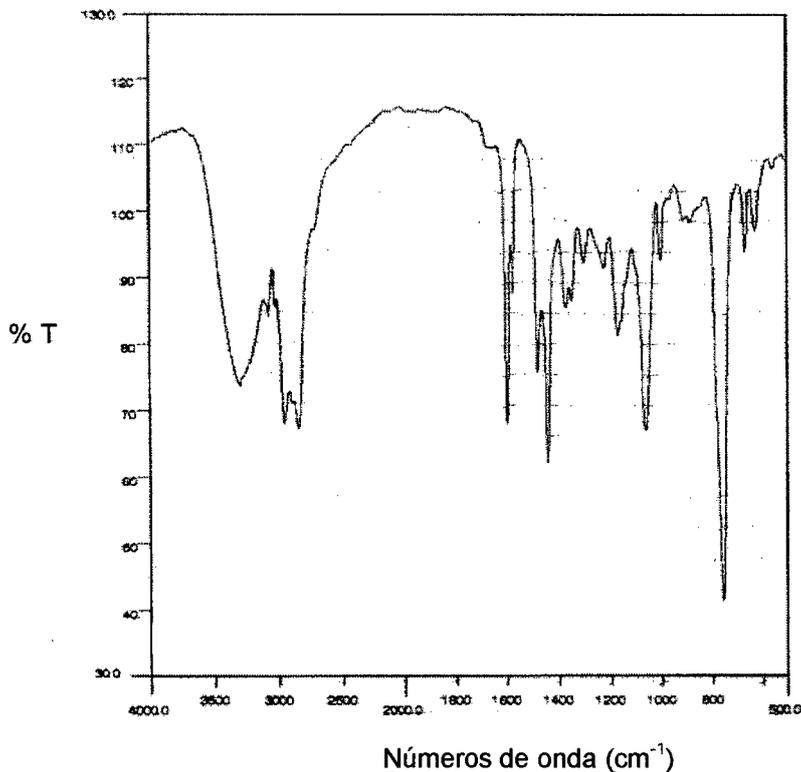


Figura 3.5 Espectro de infravermelho da amina HPETEN, em filme.

Síntese da [N, N'- bis (2- hidroxibenzil)- N - (2- metilpiridil) - N'- hidroxietil-etilenodiamina] - H₃BPETEN

A adição dos grupamentos 2-hidroxibenzil à diamina foi efetuada através da reação de substituição nucleofílica do brometo no haleto de alquila pelos nitrogênios amínicos.

Em um balão de três bocas contendo 11,55 g (59,23 mmol) da diamina em 150 mL de THF, devidamente selado e deaerado, adicionou-se 27,12 g (118,46 mmol) de 2-(bromometil)fenilacetato⁵¹ e 16,5 mL (118,46 mmol) de trietilamina, lentamente sob agitação. A mistura foi agitada sob argônio, primeiramente por 3h à temperatura ambiente e em seguida por 24h sob refluxo suave (60°C). Na solução precipitou Et₃N.HBr (20,16 g), o qual foi eliminado por filtração.

A solução foi concentrada sob pressão reduzida em evaporador rotatório até a obtenção de um óleo viscoso amarelo. Ao concentrado foram adicionados 100 mL de água destilada, extraíndo-se a fase orgânica com clorofórmio (5 x 60 mL), a qual foi seca com MgSO₄ anidro. Após a eliminação do clorofórmio em evaporador rotatório obteve-se um óleo amarelo claro correspondente à formação do [N, N'- bis (2- acetoxibenzil)- N - (2- metilpiridil) - N'- hidroxietil- etilenodiamina] - HBACPETEN. Rendimento: 26,5 g; 97% em relação à diamina.

Hidrolizou-se o HBACPETEN pela adição de uma solução metanólica de KOH (6,40 g – 114,34 mmol) do óleo. A solução resultante foi deixada sob refluxo (70°C) e agitação por 5h. Em seguida, concentrou-se a solução em evaporador rotatório. Ao produto resultante adicionou-se 100 mL de água destilada e a fase orgânica foi extraída com clorofórmio (8 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ anidro e evaporou-se o solvente em evaporador rotatório resultando um óleo amarelo avermelhado límpido. Ao se adicionar isopropanol gelado ao óleo amarelo, formou-se precipitado amarelo de H₃BPETEN, o qual foi recristalizado em acetona.

Rendimento: 18,9 g; 79% em relação à diamina.

PF: 157°C.

IV (filme)⁷⁸ em cm^{-1} : 3.188 ($\nu_{\text{O-H}}$); 3.064, 3.012 ($\nu_{\text{CH Arom.}}$), 2.944 e 2.886 (ν_{CH_2} e $\nu_{\text{CH Alif.}}$); 1.592, 1.488, 1.456 e 1.438 ($\nu_{\text{C=N}}$ e $\nu_{\text{C=C}}$); 1.368 ($\delta_{\text{O-H}}$); 1.252 ($\nu_{\text{C-O fenol}}$); 1.152 ($\nu_{\text{C-O álcool 1}^\circ}$); 756 ($\delta_{\text{C-O}}$). (Fig. 3.6)

Análise elementar: $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. PM = 527,51 g.mol^{-1}

	C	H	N
Calculado	68,24%	7,01%	7,97%
Encontrado	68,18%	7,05%	7,53%

^1H RMN (CDCl_3)⁷⁸ δ : 2.31 (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.34 (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.59 (2H, NCH_2Py), 3.73 (4H, NCH_2Ph), 4.68 (1H, OH Álcool), 7.50-6.72 (11H, PhH ; PyH), 8.45 (1H, PyH). Não foram observados deslocamentos químicos para os grupos OH fenólicos.

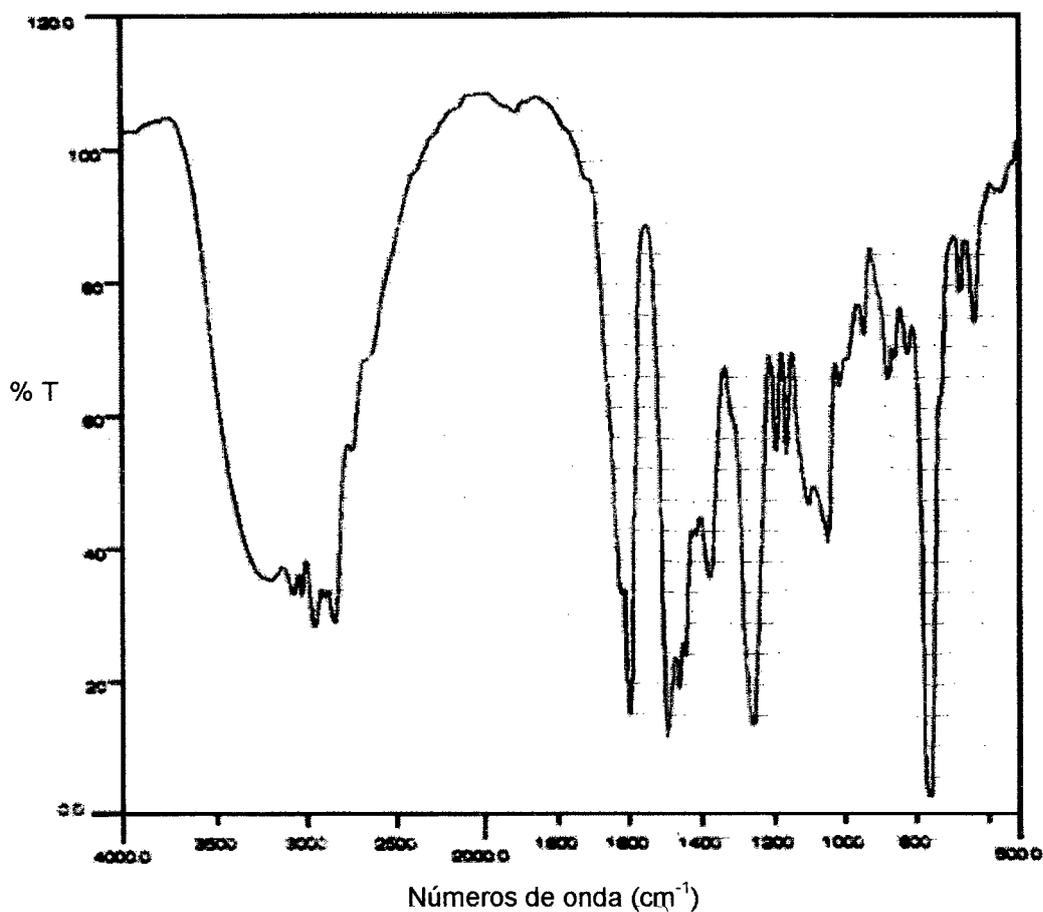
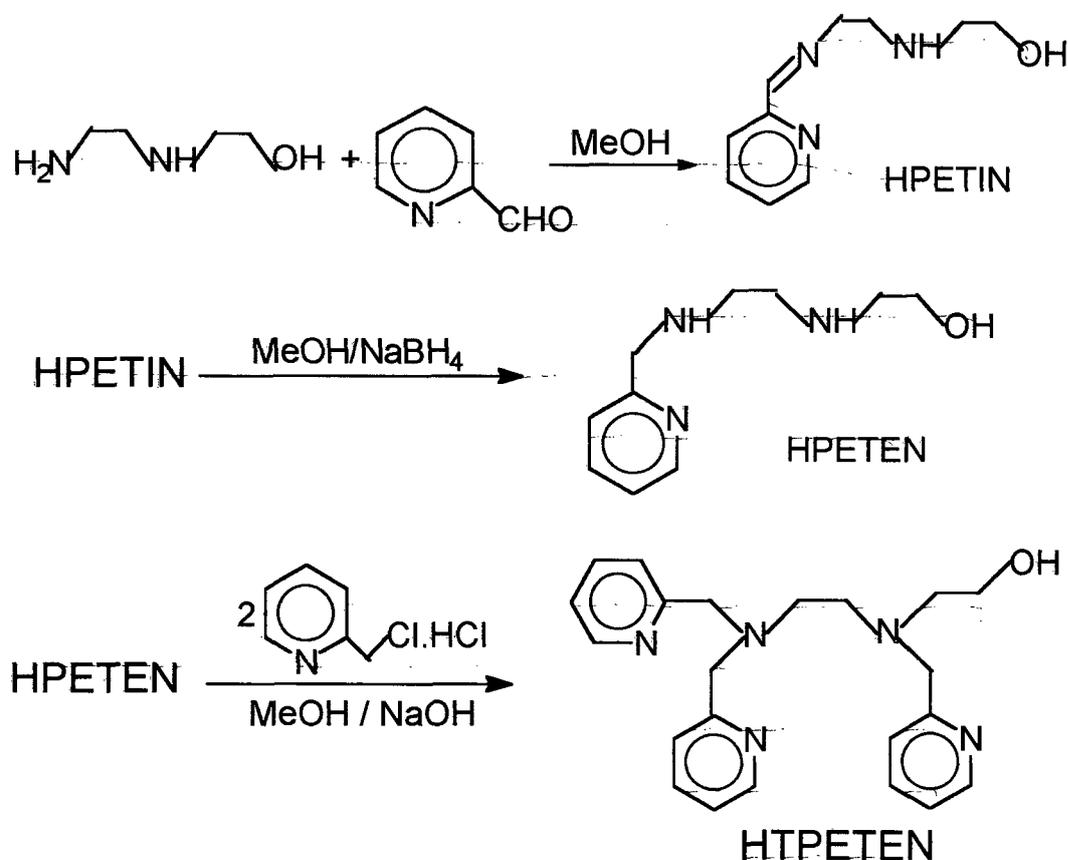


Figura 3.6 Espectro de infravermelho do ligante H_3BPETEN , em pastilha de KBr.

3.2.3 – Síntese do ligante [*N,N,N'* – tris (2- metilpiridil) - *N'* – (hidroxietil) etilenodiamina] – HTPETEN

O ligante HTPETEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Síntese da *N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiimina – HPETIN

O procedimento para síntese da imina HPETIN já foi descrito anteriormente na síntese do ligante H_3BPETEN .

Rendimento: 17,8 g; 93 % em relação à diamina.

IV (filme)⁷⁸ em cm^{-1} : 3.294 ($\nu_{\text{O-H}}$ álcool); 1.650 ($\nu_{\text{C=N}}$ imina); 1.594, 1.572 e 1.436 ($\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$ Ar); 1.362 ($\delta_{\text{O-H}}$); 1.296 ($\nu_{\text{C-O}}$); 778 ($\delta_{\text{C-O}}$).

Síntese da *N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)etilenodiamina – HPETEN

O procedimento para síntese da amina HPETEN já foi descrito anteriormente na síntese do ligante H₃BPETEN.

Rendimento: 13,1 g; 88% em relação à diimina.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.292 (ν_{O-H} álcool e ν_{N-H}); 1.592, 1.474 e 1.436 (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.366 (δ_{O-H}); 1.296 (ν_{C-O}); 754 (δ_{C-O}).

Síntese da [*N,N,N'* – tris (2- metilpiridil) - *N'* – (hidroxietil) etilenodiamina] – HTPETEN

A adição dos grupamentos 2-metilpiridil à diamina foi efetuada através da reação de substituição nucleofílica do cloreto no haleto de alquila pelos nitrogênios amínicos.

Foram solubilizadas em água 16,4 g (100 mmol) de hidrocloreto de 2-(clorometil)piridina e neutralizadas com 25 mL de NaOH 4 mol.L⁻¹ em banho de gelo. Ao meio reacional, sob agitação e aquecimento (65°C), adicionou-se 10,0 g (50 mmol) da diamina HPETEN. Uma solução de NaOH 4 mol.L⁻¹ (12,5 mL) foi sendo adicionada lentamente por um período de 1 hora, não se permitindo que o pH da solução excedesse a 10.

A solução vermelha obtida foi resfriada e extraída com clorofórmio (10 x 50 mL) e seca com MgSO₄ anidro. A fase orgânica foi concentrada em evaporador rotatório sob pressão reduzida até a obtenção de um óleo avermelhado límpido.

O ligante HTPETEN foi purificado através de extração com THF, seguida de cromatografia em coluna, utilizando-se sílica gel como fase estacionária e uma mistura de etanol – acetona (80% - 20%) como eluente, obtendo-se um óleo amarelo avermelhado límpido.

Rendimento: 15,4 g; 73% em relação ao HPETEN.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.298 (ν_{O-H}); 3.062, 3.012 (ν_{CH} Arom.), 2.964 e 2.826 (ν_{CH2} e ν_{CH} Alif.); 1.592, 1.570, 1.474 e 1.436 (ν_{C=N} e ν_{C=C}); 1.366 (δ_{O-H}); 1.150 (ν_{C-O} álcool 1^o); 760 (δ_{C-O}); (Fig. 3.7).

Análise elementar: $C_{22}H_{27}N_5O \cdot 2H_2O$ PM = 413,83 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	63,85%	7,55%	16,92%
Encontrado	63,72%	7,23%	16,95%

¹H RMN (CDCl₃)⁷⁸ δ: 2.74 (4H, CH₂CH₂OH), 3.06 (4H, NCH₂CH₂N), 3.76 (4H, NCH₂Py), 4.70 (1H, OHÁlcool), 7.67-7.13 (9H, PyH), 8.54 (3H, PyH).

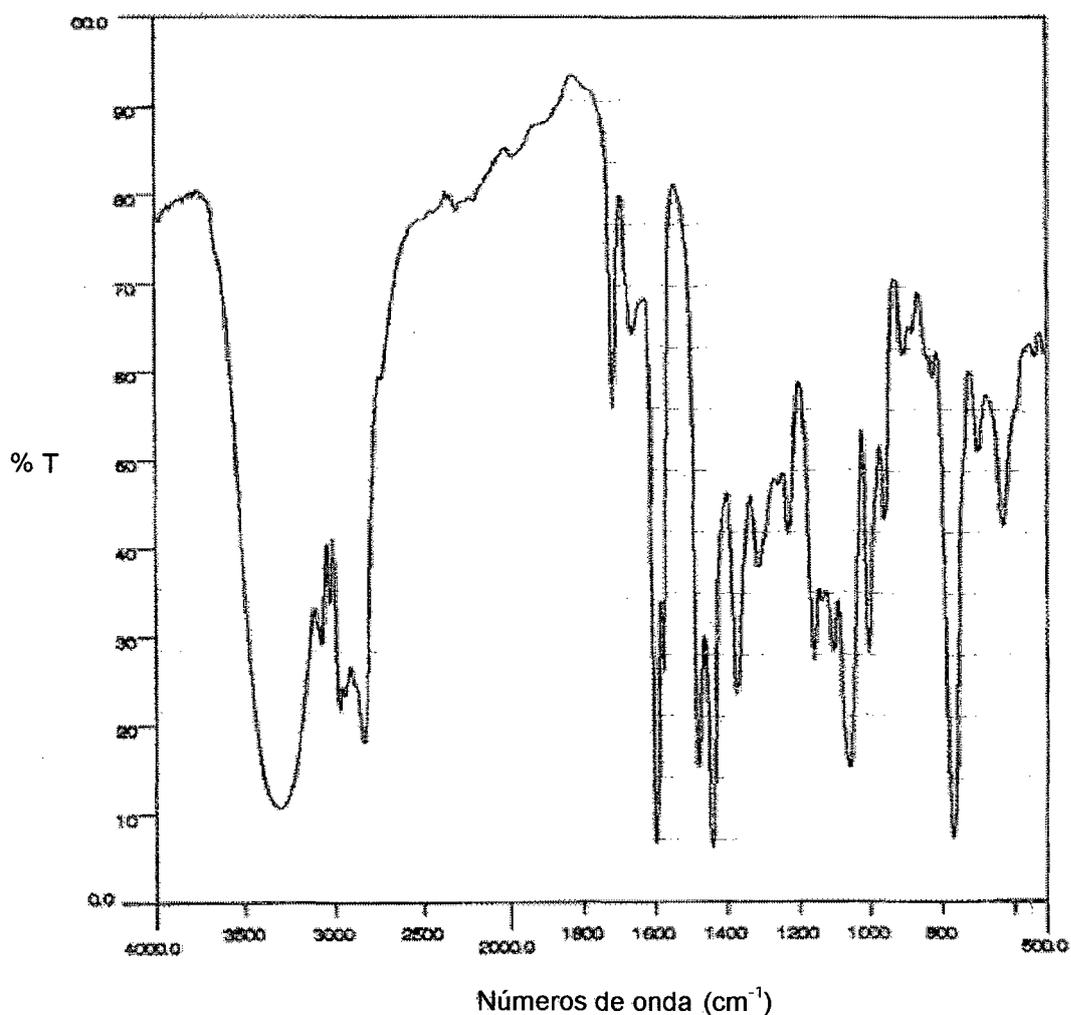
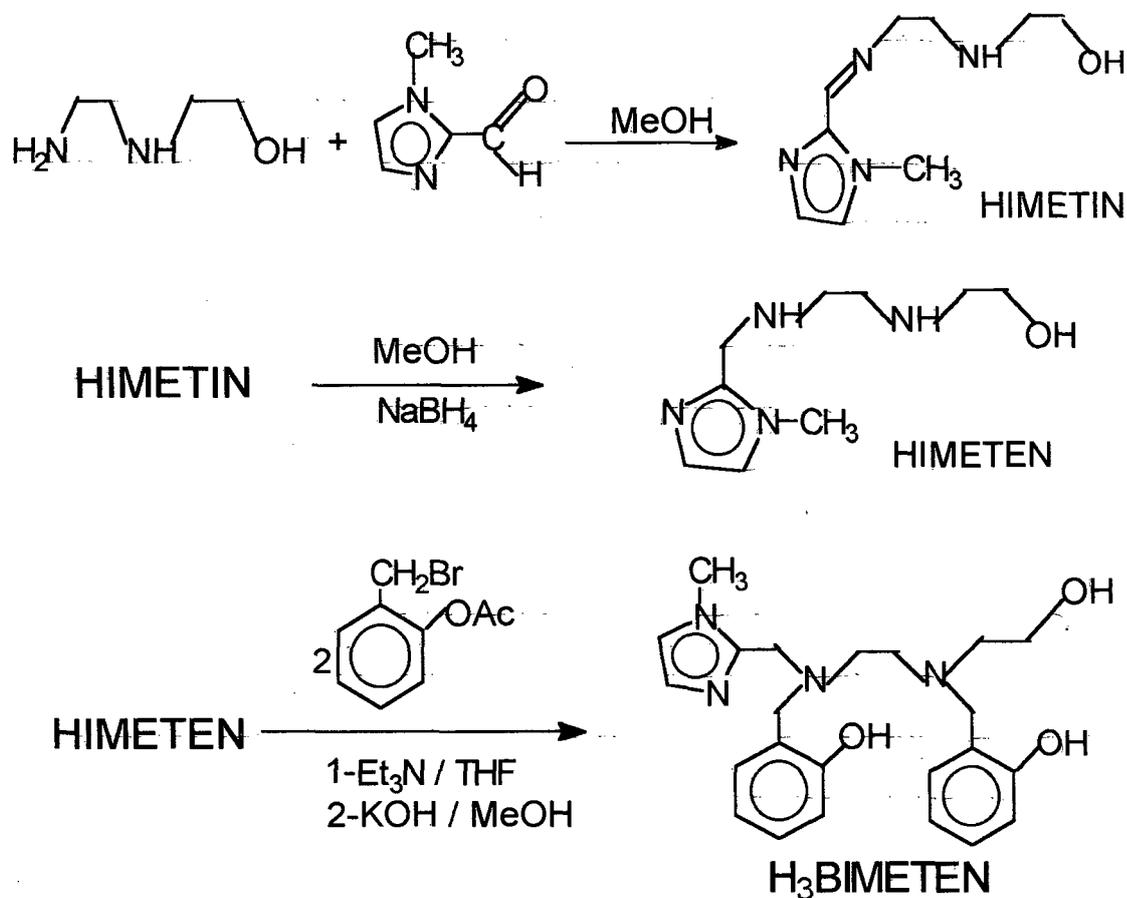


Figura 3.7 Espectro de infravermelho do ligante HTPETEN, em filme.

3.2.4 – Síntese do ligante [N,N'-(2-hidroxibenzil)-N-(1-metilimidazol-2-il-metil)-N'-(hidroxietil)-etilenodiamina] - H₃BIMETEN

O ligante H₃BIMETEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Síntese da N-(1-metilimidazol-2-il-metil)-N'-(hidroxietil)etilenodiamina – HIMETIN

A imina HIMETIN foi preparada de acordo com método descrito na literatura²⁹ a partir da reação de condensação entre um aldeído e uma amina.

Em um balão contendo 10,89 mL (99,04 mmol) de 1-metil-2-imidazolcarboxialdeído¹⁸ em 50 mL de éter diisopropílico adicionou-se 10 mL (99,04 mmol) de 2-(2-amino-etil-amino)etanol, sob agitação. O meio reacional foi deixado à temperatura ambiente, sob agitação, por cerca de 24h. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada em placa de sílica, utilizando-se metanol como eluente e foi revelada com I₂. Após as 24h de reação, o éter diisopropílico foi evaporado obtendo-se um óleo amarelo claro.

Rendimento: 9,4 g; 97% em relação ao 2-(2-amino-etil-amino)etanol.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.376 (ν_{O-H} álcool); 1.656 (ν_{C=N} imina); 1,466 e 1.442 (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.368 (δ_{O-H}); 1.284 (ν_{C-O}); 756 (δ_{C-O}); (Fig. 3.8).

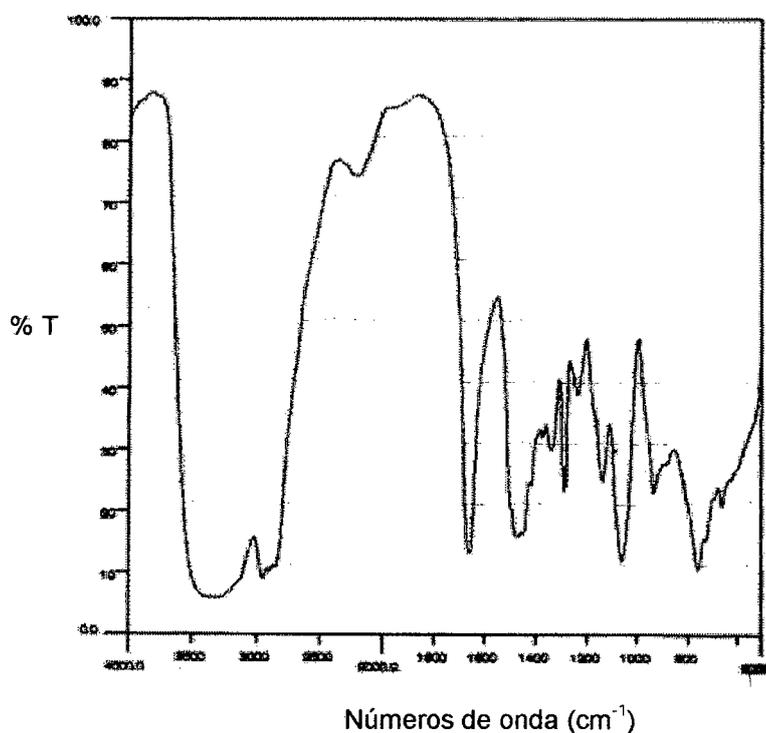


Figura 3.8 Espectro de infravermelho da imina HIMETIN, em filme.

Síntese da *N*- (1-metilimidazol-2-il-metil) -*N'*- (hidroxietil)etilenodiamina – HIMETEN

A base de Schiff *N*-(1-metilimidazol-2-il-metil)-*N'*-(hidroxietil) etilenodiamina – HIMETEN foi reduzida à diamina correspondente pela adição de borohidreto de sódio (1,8 g – 47,70 mmol) a uma solução metanólica da diimina (9,35 g – 47,70 mmol, em 50 mL de solvente), sob agitação, em banho de gelo, por 4h. A redução foi acompanhada por cromatografia CCD em placa de sílica (eluente: metanol; revelador: I₂). A solução amarela clara resultante foi concentrada até a secura, resultando um óleo límpido amarelo claro.

Rendimento: 9,1 g; 93% em relação à diimina.

IV (filme)⁷⁸ em cm⁻¹: 3.294 ($\nu_{\text{O-H}}$ álcool e $\nu_{\text{N-H}}$); 1.666, 1.582, 1.498 e 1.460 ($\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$ Ar); 1.368 ($\delta_{\text{O-H}}$); 1.284 ($\nu_{\text{C-O}}$); 744 ($\delta_{\text{C-O}}$); (Fig. 3.9).

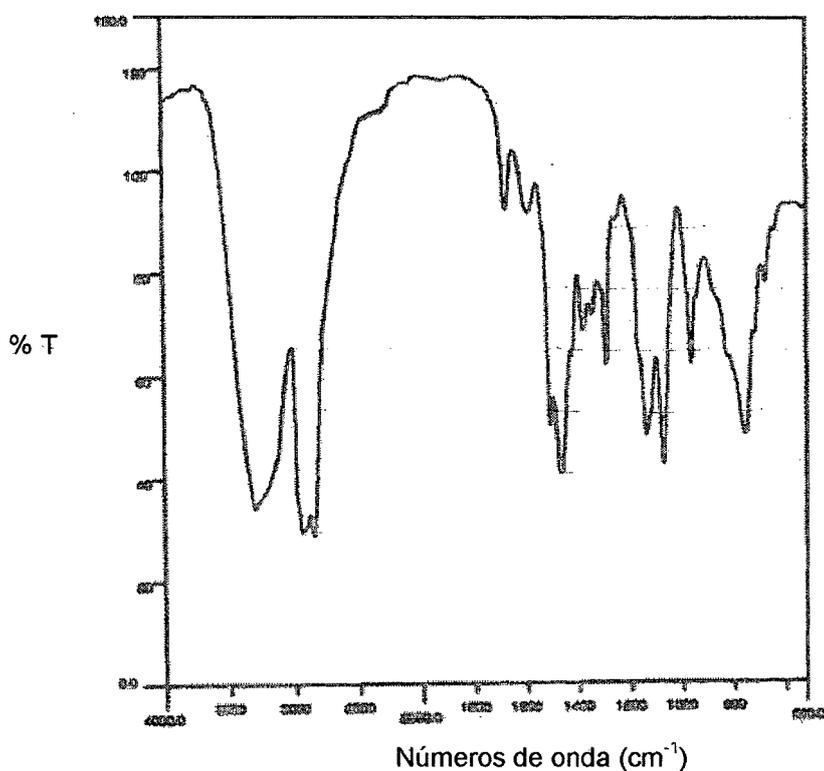


Figura 3.9 Espectro de infravermelho da imina HIMETEN, em filme.

Síntese da [N,N'- (2-hidroxibenzil) -N- (1-metilimidazol-2-il-metil) -N'- (hidroxietil)-etilenodiamina] - H₃BIMETEN

A adição dos grupamentos 2-hidroxibenzil à diamina foi efetuada através da reação de substituição nucleofílica do brometo no haleto de alquila pelos nitrogênios amínicos.

Em um balão de três bocas contendo 9,00 g (45,45 mmol) da diamina em 150 mL de THF, devidamente selado e deaerado, adicionou-se 20,82 g (90,90 mmol) de 2-(bromometil)fenilacetato⁵¹ e 12,7 mL (91,0 mmol) de trietilamina, lentamente sob agitação. A mistura foi agitada sob argônio, primeiramente por 3h à temperatura ambiente e em seguida por 24h sob refluxo suave (60°C). Na solução precipitou Et₃N.HBr (13,08 g), o qual foi eliminado por filtração.

A solução foi concentrada sob pressão reduzida em evaporador rotatório até a obtenção de um óleo viscoso amarelo. Ao concentrado foram adicionados 100 mL de água destilada, extraíndo-se a fase orgânica com clorofórmio (5 x 60 mL), a qual foi seca com MgSO₄ anidro. Após a eliminação do clorofórmio em evaporador rotatório obteve-se um óleo amarelo claro correspondente à formação do [N,N'-bis (2- acetoxibenzil)- N - (1-metilimidazol-2-il-metil)-N'-hidroxietil-etilenodiamina]-HIMACETEN. Rendimento: 24,43 g; 91,94% em relação à diamina.

Hidrolizou-se o HIMACETEN pela adição de uma solução metanólica de KOH (5,54 g – 98,90 mmol) ao óleo. A solução resultante foi deixada sob refluxo (70°C) e agitação por 5h. Em seguida, concentrou-se a solução em evaporador rotatório. Ao produto resultante adicionou-se 100 mL de água destilada e a fase orgânica foi extraída com clorofórmio (8 x 50 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ anidro e evaporou-se o solvente em evaporador rotatório resultando um óleo amarelo límpido. Ao se adicionar acetona gelada ao óleo amarelo, formou-se precipitado amarelo claro de H₃BIMETEN. Cristais adequados para a resolução da estrutura do ligante por difração de raios-X, foram obtidos pela recristalização do ligante em DMF.

Rendimento: 17,0 g; 91% em relação à diamina.

PF: 130°C.

IV (filme)⁷⁸ em cm^{-1} : 3.108 ($\nu_{\text{O-H}}$); 3.050, 3.010 ($\nu_{\text{CH Arom.}}$), 2.934 e 2.838, (ν_{CH_2} e $\nu_{\text{CH Alif.}}$); 1.668, 1.588, 1.490 e 1.454 ($\nu_{\text{C=N}}$ e $\nu_{\text{C=O}}$); 1.360 ($\delta_{\text{O-H}}$); 1.272 ($\nu_{\text{C-O fenol}}$); 1.148 ($\nu_{\text{C-O álcool 1}^\circ}$); 756 ($\delta_{\text{C-O}}$); (Fig. 3.10).

Análise elementar: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ PM = 410,51 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	67,23%	7,30%	13,64%
Encontrado	67,12%	7,26%	13,36%

^1H RMN ($\text{DMSO} - d_6$)⁷⁸ δ : 2,41 (3H, CH_3); 2,52 (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,08 (4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,37 (2H, NCH_2Im); 3,56 (4H, NCH_2Ph); 6,99-6,59 (10H, CHIm e CHPh). Não foram observados deslocamentos químicos para os grupos OH.

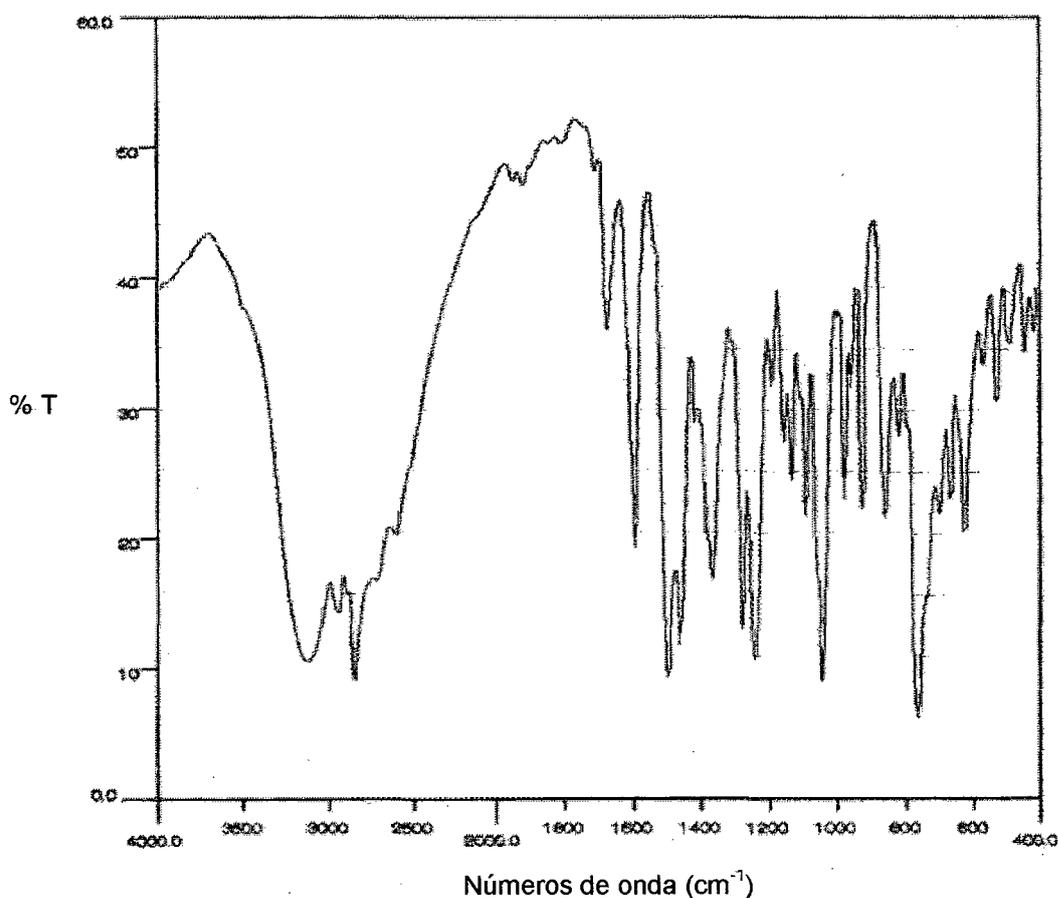


Figura 3.10 Espectro de infravermelho do ligante $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ em pastilha de KBr.

3.3 – SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

3.3.1 Hexafluorofosfato de cloro [*N,N,N'* – tris (2- metilpiridil) - *N'* – (hidroxietil) etilenodiaminavanádio (III)] \rightarrow $[V^{III}(HTPETEN)Cl](PF_6)_2$.

Uma solução contendo 0,157 g (1 mmol) de VCl_3 em 25 mL de THF seco com sódio, sob argônio foi posta em refluxo por 30 minutos resultando em uma solução vermelha de $[VCl_3(THF)_3]$. Adicionou-se a esta solução, com auxílio de agulha e sob argônio, 0,414 g (1 mmol) de HTPETEN em 25 mL de THF seco com sódio. Na mistura mantida em refluxo por 30 min, formou-se um precipitado marron avermelhado de $[V^{III}(HTPETEN)Cl]Cl_2$, o qual é bastante higroscópico e não foi isolado.

A uma solução contendo o composto de coordenação $[V^{III}(HTPETEN)Cl]Cl_2$ em 20 mL de metanol previamente deaerado com argônio, foram adicionados com auxílio de agulha e sob argônio, 0,326 g (2 mmol) de NH_4PF_6 em 10 mL de metanol deaerado. Deixou-se reagir por 15 minutos, com agitação, sob refluxo leve e sob argônio. Após alguns dias no freezer, formou-se um precipitado marron escuro de $[V^{III}(HTPETEN)Cl](PF_6)_2$. Este composto é sensível ao ar, portanto foi guardado sob argônio no dessecador e suas análises também foram feitas sob argônio, quando possível.

Rendimento: 0,17 g; 24% em relação ao HTPETEN.

Análise elementar: $VC_{22}H_{27}N_5OCl_1(PF_6)_2$ PM = 753,81g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	35,05%	3,61%	9,29%
Encontrado	35,51%	3,80%	9,11%

Condutividade Molar: 131 $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ (em DMF).

3.3.2 Hexafluorofosfato de cloro [*N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-(hidroxietil)-etilenodiaminavanádio (III)] \rightarrow $[V^{III}(HBBPETEN)Cl] PF_6$.

O procedimento para a síntese do composto $[V^{III}(HBBPETEN)Cl] PF_6$ (precipitado amarelo mostarda escuro) é idêntico ao descrito anteriormente para o $[V^{III}(HTPETEN)Cl](PF_6)_2$, substituindo-se o ligante HTPETEN pelo ligante $H_2BBPETEN$ e utilizando-se somente 1 mmol de NH_4PF_6 (0,163 g) para trocar o contra-íon.

Rendimento: 0,26 g; 44% em relação ao $H_2BBPETEN$.

Análise elementar: $VC_{23}H_{27}N_4O_2Cl \cdot PF_6$ PM = 622,82 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	44,35%	4,38%	9,00%
Encontrado	44,35%	4,24%	9,54%

Condutividade Molar: 89 $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ (em DMF).

3.3.3 Hexafluorofosfato de oxo [*N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil)-etilenodiamina] vanádio (IV) \rightarrow $[O=V^{IV}(HBBPETEN)] PF_6$.

A 10 mL de uma solução metanólica de $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$ (0,253 g; 1 mmol) adicionou-se uma solução do ligante $H_2BBPETEN$ (0,410 g; 1 mmol) em 30 mL de metanol. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et_3N e 0,168 g (1 mmol) de $NaPF_6$. A reação foi feita sob agitação e refluxo suave (50°C) por 1 hora.

Na solução avermelhada deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado rosa escuro de $[O=V^{IV}(HBBPETEN)] PF_6$ (0,28 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

A partir da recristalização em acetonitrila/propanol-2 (2:1), formaram-se cristais, de cor rosa escuro, adequados para resolução da estrutura, via difratometria de raios-X.

Rendimento: 47 % em relação ao $H_2BBPETEN$.

Análise elementar: $VC_{23}H_{27}N_4O_3 \cdot PF_6$ PM = 603,40 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	45,70%	4,51%	9,29%
Encontrado	45,83%	4,58%	9,09%

Condutividade Molar: $144 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (em CH_3CN).

3.3.4 Oxo[*N, N'*- bis (2- hidroxibenzil) – *N* - (2- metilpiridil) - *N'*- (hidroxietil) – etilenodiamina] vanádio (IV) \hookrightarrow $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$.

A 10 mL de uma solução metanólica de $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,253 g; 1 mmol) adicionou-se uma solução do ligante H_3BPETEN (0,528 g; 1 mmol) em 30 mL de metanol. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et_3N . A reação foi feita sob agitação e refluxo suave (50°C) por 2 horas.

Na solução marron amarelada deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado amarelo de $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ (0,24 g.) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 45 % em relação ao H_3BPETEN .

Análise elementar: $\text{VC}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ PM = $536,52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	45,70%	4,51%	9,29%
Encontrado	45,83%	4,58%	9,09%

Condutividade Molar: valor inferior ao observado para soluções de eletrólitos 1:1.

3.3.5 Hexafluorofosfato de oxo[*N,N,N'*- tris (2- metilpiridil) - *N'*- (hidroxietil) etilenodiamina] vanádio (IV) \hookrightarrow $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})] (\text{PF}_6)_2$.

A 10 mL de uma solução metanólica de $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,163 g; 1 mmol) adicionou-se uma solução do ligante HTPETEN (0,414 g; 1 mmol) em 30 mL de metanol. Ao meio reacional foram adicionados 0,326 g (2 mmol) de NH_4PF_6 . A reação foi feita sob agitação e refluxo suave (50°C) por 1 hora.

Na solução amarela esverdeada deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado verde musgo claro de $[O=V^{IV}(HTPETEN)]$ (0,36 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 49% em relação ao HTPETEN.

Análise elementar: $VC_{22}H_{27}N_5O_2 \cdot (PF_6)_2$ PM = 734,35 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	35,97%	3,68%	9,54%
Encontrado	36,08%	3,63%	9,82%

Condutividade Molar: 268 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (em CH_3CN).

3.3.6 Oxo $[N,N'$ - (2-hidroxibenzil) -N- (1-metilimidazol-2-il-metil) -N'- (hidroxietil)-etilenodiamina] vanádio (IV) $\rightarrow [O=V^{IV}(HBIMETEN)]$.

A 10 mL de uma solução metanólica de $VO(SO_4) \cdot H_2O$ (0,163 g; 1 mmol) adicionou-se uma solução do ligante $H_3BIMETEN$ (0,411 g; 1 mmol) em 30 mL de metanol. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et_3N . A reação foi feita sob agitação e refluxo suave (50°C) por 1 hora.

Na solução purpura deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado violeta de $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$ (0,32 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

A partir da recristalização em acetonitrila/etanol (2:1), formaram-se cristais, de cor lilás, adequados para resolução da estrutura via difratometria de raios-X

Rendimento: 67,37 % em relação ao $H_3BIMETEN$.

Análise elementar: $VC_{23}H_{28}N_4O_4 \cdot H_2O$ PM = 493,46 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	55,98%	6,08%	11,35%
Encontrado	55,68%	5,98%	11,06%

Condutividade Molar: valor inferior ao observado para soluções de eletrólitos 1:1.

3.3.7 Oxo [N,N'- (2-hidroxibenzil) -N- (1-metilimidazol-2-il-metil) -N'- (hidroxietil)-etilenodiamina] vanádio (V) \hookrightarrow [O=V^V(BIMETEN)].

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante H₃BIMETEN (0,411 g; 1 mmol) adicionou-se 0,117 g (1 mmol) de NH₄VO₃. A reação foi feita sob agitação e refluxo (60°C) por 3 horas. A solução foi filtrada ainda quente para eliminar excesso de NH₄VO₃ que eventualmente não tenha reagido totalmente.

Na solução purpura escura deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado marron avermelhado de [O=V^V(BIMETEN)] (0,26 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 53% em relação ao H₃BIMETEN.

Análise elementar: VC₂₃H₂₇N₄O₄.H₂O PM = 492,44 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	56,09%	5,94%	11,38%
Encontrado	56,59%	5,92%	11,61%

Condutividade Molar: valor inferior ao observado para soluções de eletrólitos 1:1.

3.3.8 Oxo[N, N'- bis (2- hidroxibenzil) – N - (2- metilpiridil) - N'- (hidroxietil) – etilenodiamina] vanádio (V) \hookrightarrow [O=V^V(BPETEN)].

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante H₃BPETEN (0,528 g; 1 mmol) adicionou-se 0,117 g (1 mmol) de NH₄VO₃. A reação foi feita sob agitação e refluxo (60°C) por 3 horas. A solução foi filtrada ainda quente para eliminar excesso de NH₄VO₃ que eventualmente não tenha reagido totalmente.

Na solução púrpura escura deixada em repouso ao ar por 2 dias, formou-se um precipitado violeta escuro de [O=V^V(BPETEN)] (0,19 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 42% em relação ao H₃BPETEN.

Análise elementar: VC₂₄H₂₆N₃O₄.H₂O PM = 489,44 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	59,01%	5,77%	8,59%
Encontrado	59,14%	5,46%	8,95%

Condutividade Molar: valor inferior ao observado para soluções de eletrólitos 1:1.

3.3.9 Perclorato de *N*- (2-hidroxibenzil) -*N,N'*- bis(2-metilpiridil) -*N'*-hidroxietil) -etilenodiamina] cobre (II) \rightarrow $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$.

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante H₂BBPETEN (0,410 g; 1 mmol) adicionou-se 0,371 g (1 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et₃N. A reação foi feita sob agitação e aquecimento leve (40°C) por 30 minutos.

Na solução verde escura forma-se imediatamente um precipitado verde escuro de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ (0,35 g), o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 61% em relação ao H₂BBPETEN.

Análise elementar: CuC₂₃H₂₇N₄O₂·ClO₄·H₂O PM = 573,51 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	48,16%	5,27%	9,77%
Encontrado	48,02%	5,31%	9,06%

Condutividade Molar: 135 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ (em CH₃CN).

3.3.10 Perclorato de [*N, N'*- bis (2- hidroxibenzil) – *N* - (2- metilpiridil) - *N'*- (hidroxietil)–etilenodiamina] cobre (II) \rightarrow $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$.

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante H₃BPETEN (0,528 g; 1mmol) adicionou-se 0,371 g (1 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et₃N. A reação foi feita sob agitação e aquecimento leve (40°C) por 30 minutos.

Na solução verde forma-se imediatamente um precipitado verde musgo de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ (0,32 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 56% em relação ao H_3BPETEN .

Análise elementar: $\text{CuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PM}=605,53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	47,56%	5,28%	6,93%
Encontrado	47,05%	5,04%	6,49%

Condutividade Molar: $137 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (em CH_3CN).

3.3.11 Hexafluorofosfato de $[\text{N}, \text{N}, \text{N}' - \text{tris} (2\text{- metilpiridil}) - \text{N}' - (\text{hidroxietil}) \text{ etilenodiamina}] \text{ cobre (II)}$ $\rightarrow [\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$.

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante HTPETEN (0,414 g; 1 mmol) adicionou-se 0,371 g (1 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et_3N . A reação foi feita sob agitação e aquecimento leve (40°C) por 30 minutos.

Na solução verde bandeira forma-se imediatamente um precipitado verde, bastante higroscópico de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{ClO}_4)_2$. Trocou-se o contraíon adicionando-se ao complexo, sob agitação e aquecimento leve, 2 mmol (0,336 g) de NaPF_6 . Após 2 dias em repouso ao ar formou-se precipitado verde de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ (0,34 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 49% em relação ao HTPETEN.

Análise elementar: $\text{CuC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O} \cdot (\text{PF}_6)_2$ $\text{PM} = 730,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	36,14%	3,70%	9,58%
Encontrado	36,70%	3,75%	9,73%

Condutividade Molar: $274 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (em CH_3CN).

3.3.12 Perciorato de [*N,N'*- (2-hidroxibenzil) -*N*- (1-metilimidazol-2-il-metil) -*N'*-(hidroxietil)-etilenodiamina] cobre (II) \rightarrow $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$.

A 30 mL de uma solução metanólica do ligante H₃BIMETEN (0,411 g; 1 mmol) adicionou-se 0,371 g (1 mmol) de Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Ao meio reacional foram adicionados ainda 0,5 mL de Et₃N. A reação foi feita sob agitação e aquecimento leve (40^oC) por 30 minutos.

Na solução verde forma-se imediatamente um precipitado verde claro de [Cu^{II}(HBPETEN)]ClO₄ (0,42 g) o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 gelado e éter etílico.

Rendimento: 69% em relação ao H₃BIMETEN.

Análise elementar: CuC₂₃H₂₉N₄O₃·ClO₄·2H₂O PM=608,54 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	45,40%	5,14%	9,21%
Encontrado	45,44%	5,49%	9,75%

Condutividade Molar: 132 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ (em CH₃CN).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.

4.1.1 – Sínteses.

Os ligantes foram sintetizados com bons rendimentos, segundo as rotas de sínteses descritas no capítulo 3.

Suas caracterizações foram efetuadas através de espectroscopias de infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, análises de C, H e N, espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica.

4.1.2 – Análise Elementar.

As análises de C, H e N (pg. 32, 38, 41 e 46) indicam as fórmulas moleculares dos ligantes conforme estão relacionadas na Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1: Fórmula molecular para os ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.

Ligante	Fórmula Molecular
H ₂ BBPETEN	C ₂₃ H ₂₈ N ₄ O ₂ · H ₂ O
H ₃ BPETEN	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₃ · 2C ₃ H ₈ O
HTPETEN	C ₂₂ H ₂₇ N ₅ O · 2H ₂ O
H ₃ BIMETEN	C ₂₃ H ₃₀ N ₄ O ₃

4.1.3 – Espectroscopia de Infravermelho.

Cada etapa de síntese dos ligantes foi acompanhada através de espectros de infravermelho dos compostos intermediários (iminas e aminas secundárias).

Todas as iminas (H₂BETIN, HPETIN e HBIMETIN) apresentaram uma banda em 1.633, 1.650 e 1.656 cm⁻¹, respectivamente, a qual é atribuída ao estiramento $\nu_{C=N}$ de iminas. A redução das iminas com NaBH₄ e formação das aminas secundárias correspondentes, acarretou no desaparecimento desta banda e o aparecimento de uma banda estreita e intensa em 3.273, 3.292 e 3.292 cm⁻¹, respectivamente, que é atribuída ao estiramento ν_{N-H} .

Deve-se destacar a ausência de bandas correspondentes ao estiramento ν_{O-H} de fenóis em torno de 3.500 cm⁻¹ nos espectros de infravermelho das aminas. Esta ausência tem sido observada em compostos contendo grupos O-H em proximidade a nitrogênios, devido à formação de ligações de hidrogênio.¹²

Os espectros de infravermelho dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN estão apresentados nas figuras 3.3, 3.6, 3.7 e 3.10, respectivamente. Os espectros das aminas e dos ligantes diferem apenas no desaparecimento do estiramento ν_{N-H} e o aparecimento de algumas bandas adicionais atribuídas a deformações δ_{C-H} de anéis piridínicos e fenólicos. As demais bandas apresentam-se apenas deslocadas.

Devido à presença de um grupo álcool nos ligantes, as bandas características deste grupo estão também presentes nos espectros. Em torno de 3.000 cm^{-1} observa-se um alargamento das bandas, o qual pode ser atribuído ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ do álcool primário. A banda em 1.150 , 1.152 , 1.150 e 1.148 cm^{-1} correspondente aos ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$, H_3BPETEN , HTPETEN e $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ respectivamente, é atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C-O}}$ de álcool primário.

Tabela 4.2: Principais bandas do espectro de infravermelho e suas atribuições dos ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$, H_3BPETEN , HTPETEN e $\text{H}_3\text{BIMETEN}$

Atribuições	$\text{H}_2\text{BBPETEN}$ (cm^{-1})	H_3BPETEN (cm^{-1})	HTPETEN (cm^{-1})	$\text{H}_3\text{BIMETEN}$ (cm^{-1})
$\nu_{\text{C-H Ar}}$	3.058	3.064	3.062	3.050
$\nu_{\text{C-H}}$	2.826	2.886	2.826	2.838
$\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$	1.592	1.592	1.592	1.668
	1.484	1.486	1.570	1.582
	1.458	1.456	1.474	1.490
	1.436	1.438	1.436	1.454
$\delta_{\text{O-H Ph e Alc}}$	1.368	1.368	1.366	1.360
$\nu_{\text{C-O Ph}}$	1.252	1.252	1.222	1.284
$\nu_{\text{C-O Alc}}$	1.150	1.152	1.150	1.148
$\delta_{\text{C-H}}$	758	756	760	756

4.1.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – ^1H RMN.

As proporções de prótons obtidas nos espectros de ^1H RMN dos ligantes são coerentes com o número total de hidrogênios encontrados nas análises elementares. Os deslocamentos químicos estão dentro dos valores esperados.

Os valores dos deslocamentos químicos, δ (ppm), o número de prótons correspondentes e a atribuição dos picos estão relacionados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dados de ^1H RMN dos ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$, H_3BPETEN , HTPETEN e $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ em CDCl_3 .

Atribuição	$\text{H}_2\text{BBPETEN}$ δ (ppm); $n^\circ \text{H}^+$; multiplicidade	H_3BPETEN δ (ppm); $n^\circ \text{H}^+$; multiplicidade	HTPETEN δ (ppm); $n^\circ \text{H}^+$; multiplicidade	$\text{H}_3\text{BIMETEN}$ δ (ppm); $n^\circ \text{H}^+$; multiplicidade
CH_3	-	-	-	2,41; 3H; s
$(\text{CH}_2)_2\text{Álcool}$	2,62; 4H; m	2,31; 4H; m	2,74; 4H; m	2,52; 4H; m
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	2,75; 4H; t	3,34; 4H; t	3,06; 4H; t	3,08; 4H; t
NCH_2Py	3,63; 4H; s	3,59; 2H; s	3,76; 6H; s	-
NCH_2Im	-	-	-	3,37; 2H; s
NCH_2Ph	3,79; 2H; s	3,73; 4H; s	-	3,56; 4H; s
OHÁlcool	5,25; 1H; t	4,68; 1H; t	4,70; 1H; t	-
PhH e ImH	-	-	-	6,99-6,59; 10H; m
PhH e PyH	7,59-6,86; 10H; m	7,50-6,72; 11H; m	7,67-7,13; 9H; m	-
PyH	8,50; 2H; d	8,45; 1H; d	8,54; 3H; d	-

4.1.5 – Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN livres, em acetonitrila, apresentam intensas bandas de absorvância entre 200 e 300nm. Estas bandas são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupamentos fenólicos e piridínicos ou imidazólicos. (Tabela 4.4).

As ligações de hidrogênio, principalmente intramoleculares entre os grupamentos fenólicos e os átomos de nitrogênios amínicos, provavelmente são responsáveis pelos desdobramentos destas transições. Comportamento similar foi observado em outros ligantes completamente caracterizados, contendo nitrogênios amínicos e grupamentos fenólicos.^{08,64}

Tabela 4.4: Dados do espectro eletrônico dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN em CH₃CN.

Ligante	$\lambda_{\max}(\text{nm}) / \varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$
H ₂ BBPETEN	237(3.742); 251(7.366); 255(8.760); 262(8.341) e 287(3742).
H ₃ BPETEN	231(10.197); 234(19.195); 239(18.740); 254(17.833); 262(14.618); 270(8.702) e 281(8.663).
HTPETEN	230(18.737); 238(14.810); 255(17.676); 261(16.782) e 278(ombro).
H ₃ BIMETEN	228(4.623); 235(7.777); 258(8.125); 263(6.386); 267(3.131) e 277(2.805).

4.1.6 – Eletroquímica.

Os voltamogramas cíclicos dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN livres, em acetonitrila, à uma velocidade de 50 mV/s apresentam uma onda irreversível entre 1.256-868 mV vs. ESC (870-482 mV vs. Fc⁺/Fc) a qual pode ser atribuída à oxidação de um elétron dos grupos fenólico (para H₂BBPETEN, H₃BPETEN e H₃BIMETEN) e alcoólico (para HTPETEN), (Tabela 4.5). Estes valores permitem prever a facilidade com que os correspondentes complexos metálicos sofrerão oxidação devido ao fato de que o potencial de oxidação do ligante livre protonado é próximo aos dos correspondentes complexos metálicos.

Tabela 4.5: Dados da eletroquímica dos ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN em CH₃CN.

Ligante	E _{oxid} mV x ESC (mV x Fc ⁺ /Fc)
H ₂ BBPETEN	868 (482)
H ₃ BPETEN	994 (608)
HTPETEN	1.256 (870)
H ₃ BIMETEN	972 (586)

4.1.7 – Estrutura Cristalina do ligante H₃BIMETEN.

Os principais parâmetros cristalográficos para o ligante H₃BIMETEN estão resumidos nas Tabelas 4.6 e 4.7.

A estrutura de raios-X do ligante H₃BIMETEN é apresentada na forma de desenho ZORTEP⁹⁰ na Figura 4.1. A estrutura cristalina revela que o ligante H₃BIMETEN, com duas partes assimétricas, exibe geometria adequada

de átomos N,O-doadores para realizarem, preferencialmente, coordenação facial em complexos octaédricos. Os comprimentos de ligações relevantes são aqueles relacionados com os átomos de nitrogênios amínicos e imidazólico e, com os átomos de oxigênios fenólicos e álcoolico, porque eles servirão de parâmetros de comparação para os complexos metálicos. São eles: O1-C12 1.363(3); O2-C21 1.372(3); O4-C7 1.419(3); N1-C1 1.477(3); N1-C3 1.470(3); N1-C4 1.466(3); N31-C32 1.324(3); N31-C35 1.372(4); N2-C5 1.466(3); N2-C2 1.477(3) e N2-C6 1.481(3) Å.

As distâncias C-O(fenol) são muito similares [C12-O1 1.363(3) e C21-O2 1.372(3) Å] e concordam muito bem com distâncias correspondentes observadas em outros ligantes.²¹ O anel imidazólico no H₃BIMETEN é planar. Os demais comprimentos e ângulos de ligações para este ligante estão dentro da faixa do esperado.

Tabela 4.6: Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o ligante H₃BIMETEN

Comprimentos (Å)		Ângulos (°)	
O(1)-C(12)	1.363(3)	C(4)-N(1)-C(3)	111.1(2)
O(2)-C(21)	1.372(3)	C(4)-N(1)-C(1)	112.6(2)
O(3)-C(7)	1.419(3)	C(3)-N(1)-C(1)	109.72(19)
N(1)-C(4)	1.466(3)	C(3)-N(2)-C(2)	112.85(19)
N(1)-C(3)	1.470(3)	C(3)-N(2)-C(6)	112.2(2)
N(1)-C(1)	1.476(3)	C(2)-N(2)-C(6)	111.29(19)
N(31)-C(32)	1.324(3)	O(1)-C(12)-C(13)	117.2(2)
N(31)-C(35)	1.372(4)	O(1)-C(12)-C(11)	122.9(2)
N(33)-C(32)	1.350(4)	O(2)-C(21)-C(26)	121.4(2)
N(33)-C(34)	1.366(4)	O(2)-C(21)-C(22)	117.6(2)
N(33)-C(8)	1.466(3)	O(4)-C(7)-C(6)	112.5(2)
N(2)-C(3)	1.466(3)	N(2)-C(6)-C(7)	112.1(2)
N(2)-C(2)	1.477(3)	C(32)-N(31)-C(35)	105.4(3)
N(2)-C(6)	1.481(3)	C(32)-N(33)-C(34)	107.6(2)

Tabela 4.7: Parâmetros cristalográficos do ligante H₃BIMETEN

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₃₀ N ₄ O ₃
Peso Molecular	410,51
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a (Å)	10,168(2)
b (Å)	11,511(2)
c (Å)	18,617(4)
α (°)	90
β (°)	96,02
γ (°)	90
V (Å ³)	2167,0(7)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,258
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,085
F(000)	880
Tamanho do cristal (mm)	0,20x0,40x0,53
Cor	Incolor
Temperatura (K)	293(2)
Radiação	MoKα
λ (Å)	0,71073
Reflexões medidas	3919
Reflexões independentes	3797
Reflexões observadas	2526
Parâmetros refinados	275
Faixa de hkl medidos	-12/12; -13/0; -22/0
R ₁	0,0461
R _w	0,1098

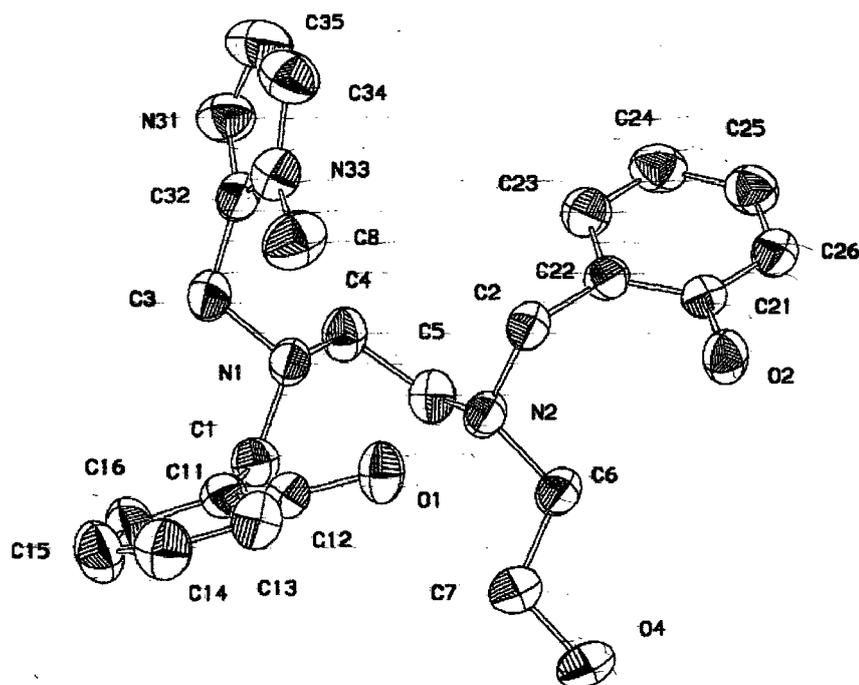


Figura 4.1 Estrutura de raios- X do ligante H₃BIMETEN

4.2 – Caracterização dos compostos de coordenação de vanádio (III) com os ligantes HTPETEN e H₂BBPETEN.

4.2.1 – Sínteses.

As sínteses dos compostos de coordenação de vanádio (III) com os ligantes HTPETEN e H₂BBPETEN foram realizadas com vanádio neste estado de oxidação, utilizando-se o sal VCl₃. Em ambas as sínteses, a adição de uma solução do ligante a uma solução contendo o sal do metal formou soluções de coloração intensa com precipitados bastante higroscópicos e sensíveis à oxidação ao ar (marrom avermelhado e amarelo mostarda escuro, respectivamente). A adição de NH₄PF₆ como contra-íon ao meio reacional, levou à formação de precipitados microcristalinos, também sensíveis à

oxidação ao ar mas um pouco mais estáveis. Ambos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos, tais como dimetilformamida, acetonitrila e metanol.

Os compostos de coordenação $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foram caracterizados por infravermelho, condutividade molar, análise de CHN, espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica.

4.2.2 – Espectroscopia de Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos complexos $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

Os espectros destes compostos apresentam as mesmas bandas exibidas pelos correspondentes ligantes HTPETEN e H₂BBPETEN não-coordenados. A presença da banda em 3634 e 3566 cm^{-1} , respectivamente, atribuída ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ do álcool primário, indica que este não se encontra coordenado em nenhum dos dois compostos de vanádio (III). A banda em 1368 cm^{-1} atribuída à deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos ligantes livres, encontra-se diminuída no espectro do complexo $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ indicando que somente o grupo fenólico do correspondente ligante encontra-se desprotonado e coordenado, enquanto que a mesma banda no complexo $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ apresenta a mesma intensidade do correspondente ligante livre, confirmando que o grupo alcoólico não se encontra coordenado.

Os espectros destes complexos de vanádio (III), apresentam uma larga e intensa banda em 839 e 842 cm^{-1} , respectivamente, correspondente aos estiramentos devido a presença do contra-íon PF_6^- .

4.2.3 – Condutivimetria.

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções em DMF, com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dos compostos $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$

e $[V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF_6$. Os valores de condutividades molares calculados são os seguintes:

$$\Lambda_M = 131 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [V^{III}(HTPETEN)Cl](PF_6)_2$$

$$\Lambda_M = 89 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF_6$$

Segundo Geary³⁶ para soluções de eletrólitos 1:1 em DMF, a condutividade molar varia entre $65 - 90 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ e entre $130 - 170 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ para soluções de eletrólitos 2:1. Portanto, pode-se afirmar que os compostos de coordenação em questão apresentam cátions de carga +2 e +1, respectivamente.

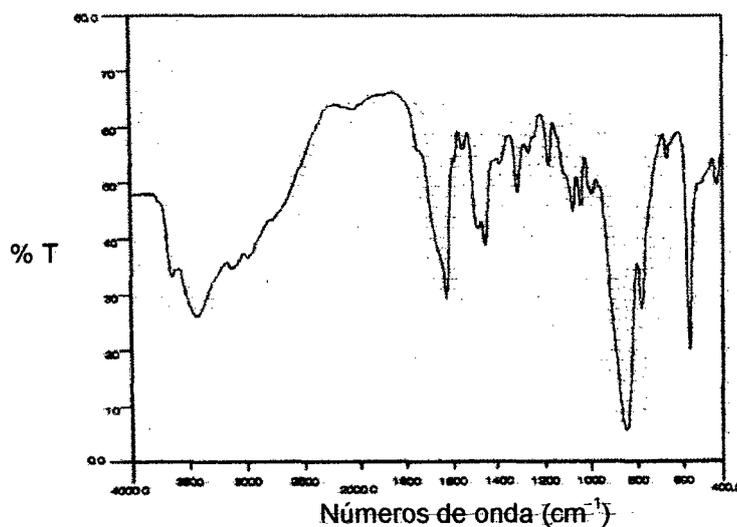


Figura 4.2 Espectro de infravermelho do complexo $[V^{III}(HTPETEN)Cl](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.

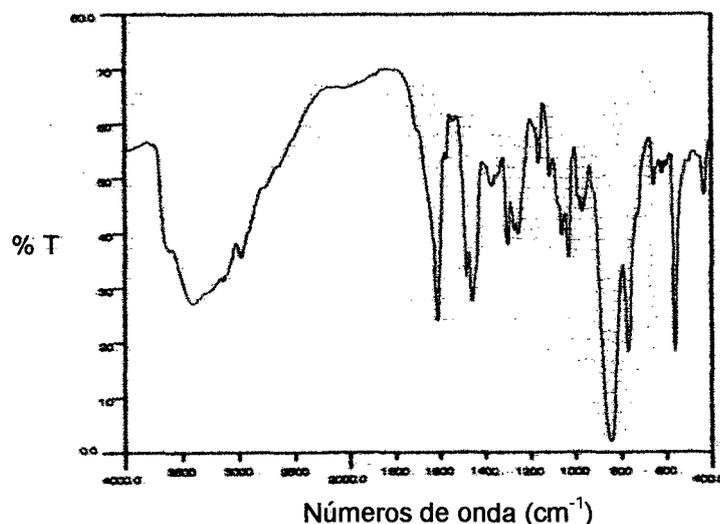


Figura 4.3 Espectro de infravermelho do complexo $[V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF_6$ em pastilha de KBr.

4.2.4 – Análise Elementar.

As análises de C, H e N (pg. 47 e 48) indicam as fórmulas moleculares dos compostos de coordenação $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ conforme estão relacionadas na Tabela 4.8 abaixo:

Tabela 4.8: Fórmula molecular para os compostos de coordenação $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Composto	Fórmula Molecular
$[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	$\text{VC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{OCl} \cdot (\text{PF}_6)_2$
$[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	$\text{VC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}.\text{PF}_6$

4.2.5 – Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos dos compostos $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$, realizados em DMF, são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. Os dados espectroscópicos dos dois compostos e da $[V^{III}(\text{tf})]^{14}$ estão resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(III) em DMF, e da $[V^{III}(\text{tf})]^{14}$.

Composto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) / \epsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$
$[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	742(18); 497(153) e 383(791)
$[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	741(53); 480(304) e 387(1.007)
$[V^{III}(\text{tf})]^{14}$	637 (65); 444 (ombro) e 380 (~1000)

Em compostos de vanádio (III) com simetria pseudo octaédrica são possíveis três transições eletrônicas: ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (ν_1), ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_2) e ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ (ν_3). A transição de maior energia (ν_3), dificilmente é observada por apresentar menor intensidade que (ν_1) e (ν_2), sendo facilmente encoberta pelas intensas absorções presentes na região do ultravioleta.^{14,55}

As fortes transições em 387 nm para o complexo $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ e em 380 nm para a $[V^{III}(\text{tf})]$ são atribuídas a um processo de transferência de carga do tipo $\pi_{\text{fenolato}} \rightarrow V^{III}$.^{65,88} Já a transição em 383 nm no complexo $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ também pode ser atribuída a um processo de transferência de carga mas do tipo $\pi_{\text{piridina}} \rightarrow V^{III}$. Os espectros eletrônicos dos compostos de vanádio (III) com os ligantes doadores do tipo N_5O (HTPETEN) e N_4O_2 ($\text{H}_2\text{BBPETEN}$), não são muito similares ao apresentado pela vanádio (III) transferrina humana.^{13,14} Apesar disso, da mesma forma que para a $[V^{III}(\text{tf})]$ da lactoferrina humana,⁷⁹ os dois complexos são instáveis frente à oxidação por oxigênio atmosférico.

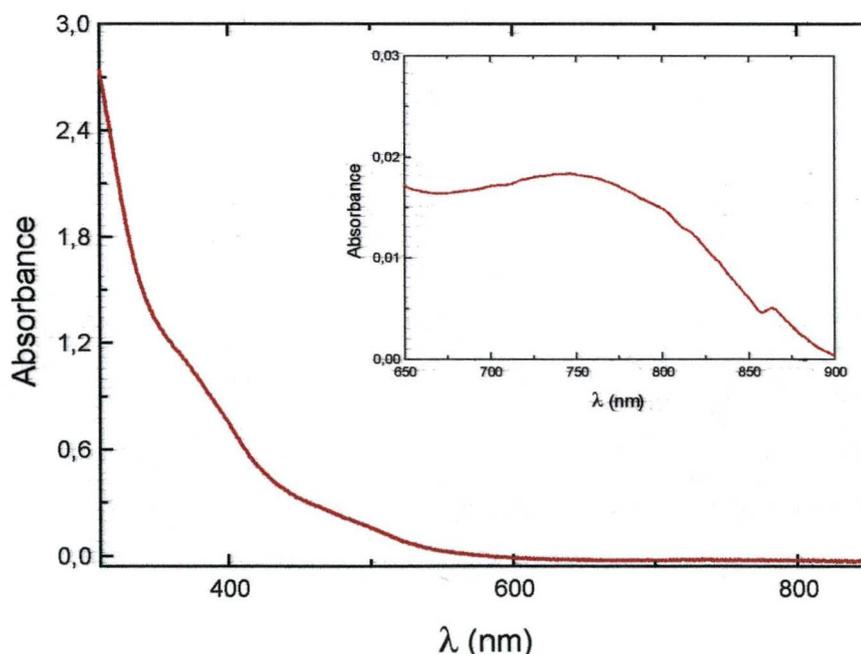


Figura 4.4 Espectro eletrônico do $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ em DMF (1×10^{-3} mol.L⁻¹).

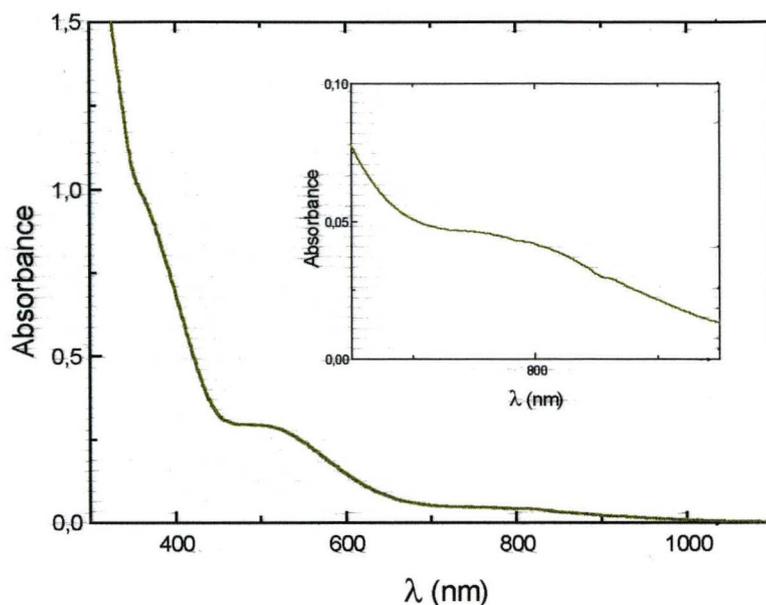


Figura 4.5 Espectro eletrônico do $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ em DMF ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Sugere-se⁶⁵ que na $[V^{III}(\text{tf})]$, o vanádio encontra-se em um ambiente octaédrico distorcido contendo uma sequência do tipo N_4O_2 como átomos doadores, sendo dois oxigênios de resíduos tirosinato, um nitrogênio imidazólico como na lactoferrina humana e três sítios de coordenação ocupados por nitrogênios, possivelmente de argininas e histidinas, ao invés dos oxigênios do bicarbonato presentes na ferro lactoferrina humana.⁶⁹ Entretanto, em estudos mais recentes, utilizando-se de simulações computacionais com as coordenadas das lactoferrinas de ferro(III) e de cobre(II), e baseados nos resultados das titulações espectrofotométricas da lactoferrina com vanádio(III), Smith e colaboradores⁷⁹ admitem que o vanádio está ligado como íon V^{3+} aos dois sítios específicos da proteína e que seu ambiente de coordenação é similar ao observado na geometria rômica com o Fe(III) .⁶⁵ Assim, o ambiente de coordenação obtido nos compostos $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$, não concorda com as recentes propostas para o ambiente de coordenação do sítio ativo da $[V^{III}(\text{tf})]$.

4.2.6 – Eletroquímica.

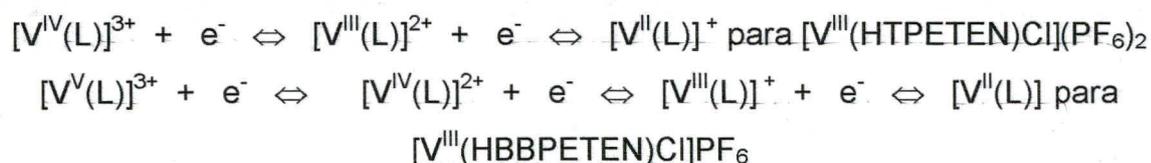
As propriedades redox dos compostos de coordenação $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foram estudadas através da técnica de voltametria cíclica, em DMF, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$, na faixa de potencial de $+1,5$ a $-0,8 \text{ V}$ vs. ECS, utilizando-se ferroceno como referência interna.

Os voltamogramas, em diferentes velocidades, dos dois complexos estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 e os seus potenciais redox estão resumidos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Potenciais redox dos compostos de vanádio(III) em DMF.

Composto	$E_{1/2} \times \text{Fc}^+/\text{Fc}, \text{V}^{V/IV}$	$E_{1/2} \times \text{Fc}^+/\text{Fc}, \text{V}^{IV/III}$	$E_{1/2} \times \text{Fc}^+/\text{Fc}, \text{V}^{III/II}$
$[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$	—	620 mV	- 848 mV
$[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$	638 mV	356 mV	-815 mV

Os voltamogramas do $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ apresentam duas ondas quasi reversíveis enquanto que os voltamogramas do $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ apresentam três ondas quase reversíveis, para as quais são atribuídos acoplamentos de transferência de um elétron conforme mostrado nos esquemas de reações abaixo:



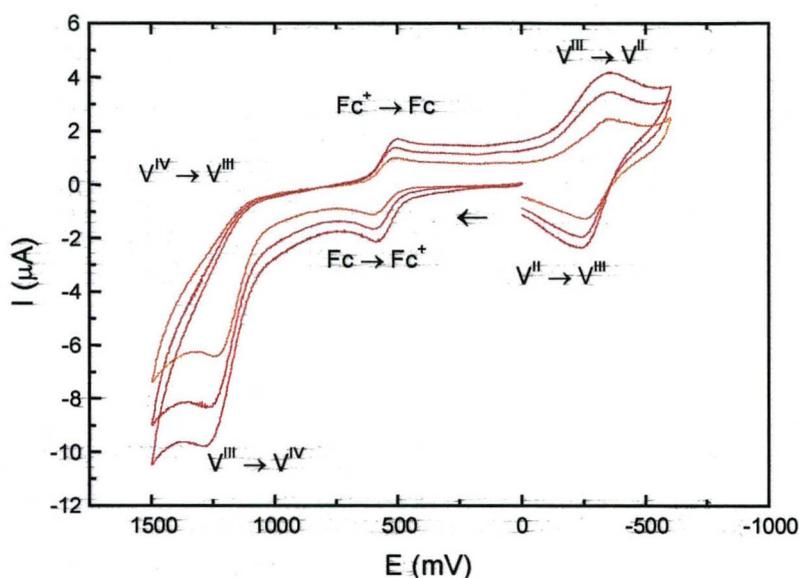


Figura 4.6 Voltamogramas cíclicos do $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (marrom claro) 50, (marron)100 e (marrom escuro)150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

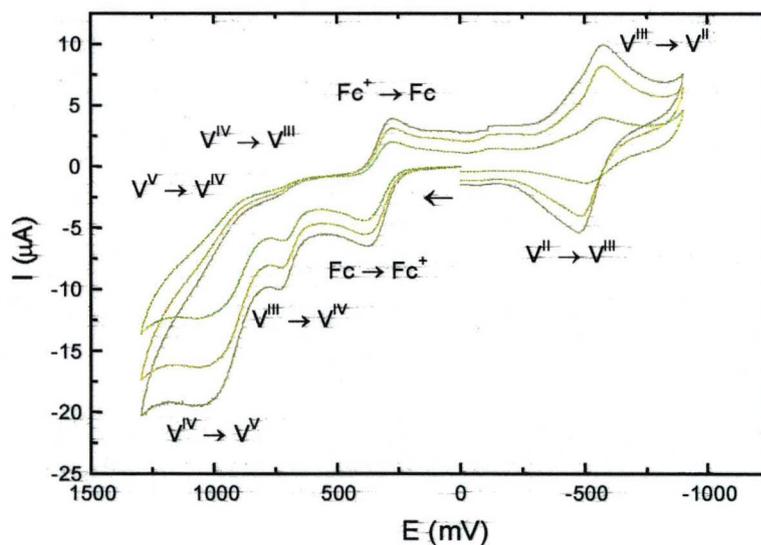


Figura 4.7 Voltamogramas cíclicos do $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (lima) 50, (mostarda)100 e (mostarda escuro)150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

A quase reversibilidade dos acoplamentos observada para os dois compostos, nos permite afirmar que os estados de oxidação de +2 a +4 {para o $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ } e de +2 a +5 {para o $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ } são acessíveis sem que ocorra modificações nas esferas de coordenação dos mesmos. Nestes complexos com ligantes quelatos que possuem uma seqüência N_5O e N_4O_2 como átomos doadores, nos quais o vanádio é estabilizado em estados de oxidação de +2 a +4 e de +2 a +5, respectivamente, esta estabilização reflete principalmente a habilidade receptora π dos grupos piridínicos (estabilização do estado +2 e +3), bem como a densidade de carga do grupamento fenolato (estabilização dos estados +4 e +5) e, o efeito quelato dos ligantes HTPETEN e $\text{H}_2\text{BBPETEN}$.

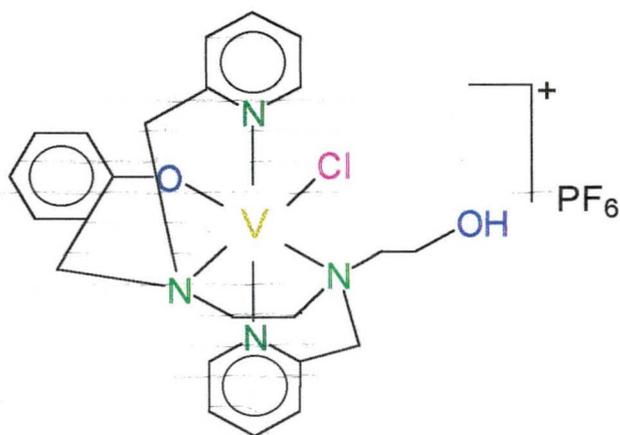
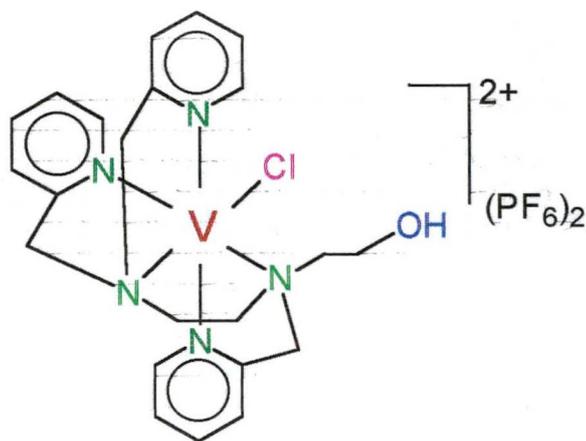
Os potenciais redox relativamente elevados para os acoplamentos V^{IV}/V^{III} $\{[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2\}$ (1,020 V vs. ENH) e V^V/V^{IV} $\{[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6\}$ (1,038 V vs. ENH) e os baixos potenciais dos pares V^{III}/V^{II} (-0,448 e -0,415 V vs. ENH), justificam o fato dos ligantes HTPETEN e $\text{H}_2\text{BBPETEN}$ estabilizarem termodinamicamente, mas não cineticamente, o estado de oxidação +3 do vanádio nos dois compostos, visto que estes compostos são susceptíveis à hidrólise (no ânion Cl^-) seguidos de oxidação, com formação de espécies $V^{IV}=\text{O}$.

O deslocamento anódico de 264 mV observado para o acoplamento V^{IV}/V^{III} no complexo $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}]^{2+}$ em relação ao $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]^+$, bem como a ausência de uma onda relativa ao acoplamento V^V / V^{IV} , provavelmente resultam de um maior número de átomos de nitrogênios piridínicos doadores e de nenhum átomo de oxigênio fenólico doador no ligante HTPETEN.

4.2.7 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$.

Considerando as constatações experimentais para os compostos $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ e $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$, tais como: (a) os dados de espectroscopia de infravermelho onde a banda em 1368 cm^{-1} atribuída à

deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos ligantes livres, encontra-se diminuída em intensidade no espectro do complexo $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$ indicando que somente o grupo fenólico do correspondente ligante encontra-se desprotonado e coordenado, enquanto que a mesma banda no complexo $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ apresenta a mesma intensidade do correspondente ligante livre, indicando que o grupo alcoólico não se encontra coordenado; (b) condutividades molares características de eletrólitos 2:1 e 1:1, respectivamente; (c) análises elementares compatíveis com as composições $\text{VC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{OCl}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{VC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}.\text{PF}_6$; (d) espectro eletrônico e comportamento eletroquímico; pode-se propor que o vanádio (III) em ambos os compostos encontra-se coordenado como nas estruturas apresentadas abaixo:


 $[V^{III}(\text{HBBPETEN})\text{Cl}]\text{PF}_6$

 $[V^{III}(\text{HTPETEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$

4.3 – Caracterização dos compostos de coordenação de vanádio (IV) com os ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.

4.3.1 – Sínteses.

As sínteses dos compostos de coordenação de vanádio (IV) com os ligantes H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN foram realizadas com sal de vanádio neste estado de oxidação, o VOSO₄.nH₂O. Em todas as sínteses, a adição de uma solução do ligante a uma solução contendo o sal do metal resultou em soluções de coloração intensa com formação imediata de precipitados coloridos (rosa escuro, amarelo, verde amarelado e violeta, respectivamente). A adição de NH₄PF₆ como contra-íon ao meio reacional, com os ligantes H₂BBPETEN e HTPETEN, levou à formação de precipitados microcristalinos. Com os ligantes H₃BPETEN e H₃BIMETEN não foi necessário adicionar contra-íon para a formação dos precipitados microcristalinos. Todos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos, tais como dimetilformamida, acetonitrila e metanol.

Os compostos de coordenação [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆, [OV^{IV}(HBPETEN)], [OV^{IV}(HTPETEN)](PF₆)₂ e [OV^{IV}(HBIMETEN)] foram caracterizados por infravermelho, condutividade molar, análise de CHN, espectroscopia eletrônica, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, voltametria cíclica e espectroeletrólise. Com os compostos [OV^{IV}(HBPETEN)] e [OV^{IV}(HBIMETEN)] foram realizados estudos cinéticos de oxidação do vanádio (IV) a vanádio (V).

As recristalizações dos compostos [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ e [OV^{IV}(HBIMETEN)] com acetonitrila/2-propanol (1:1) e acetonitrila/etanol (1:1), respectivamente, produziram cristais adequados para a resolução de estruturas através de difração de raios-X.

4.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ são apresentados nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente.

Os espectros destes compostos são similares aos dos respectivos ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$, H_3BPETEN , HTPETEN e $\text{H}_3\text{BIMETEN}$ não-coordenados. As principais diferenças são: (a) a presença de uma banda bem definida em 3.564, 3.316, 3.608 e 3.424 cm^{-1} , respectivamente, atribuída ao estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ do álcool primário que não está coordenado em nenhum dos quatro compostos; (b) a banda em 1368, 1.368 e 1.360 cm^{-1} atribuída à deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos ligantes livres, encontra-se diminuída no espectro dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ indicando que os grupos fenólicos dos correspondentes ligantes encontram-se desprotonados e coordenados, enquanto que a mesma banda no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ apresenta a mesma intensidade do correspondente ligante livre, indicando que o grupo alcoólico não se encontra coordenado; (c) aparecimento do estiramento ν ($\text{V}=\text{O}$) em 968, 940, 988 e 944 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ apresentam uma larga e intensa banda em 840 e 838 cm^{-1} , respectivamente, correspondente aos estiramentos devido a presença do contra-íon PF_6^- .

4.3.3 – Condutivimetria.

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções de CH_3CN , com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$. Os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ apresentaram condutividades inferiores às observadas para soluções de

eletrólitos 1:1, indicando tratar-se de compostos neutros. Os valores de condutividades molares calculados para os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ são os seguintes, respectivamente:

$$\Lambda_{\text{M}} = 144 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$\Lambda_{\text{M}} = 266 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

Segundo Geary³⁵ para soluções de eletrólitos 1:1 em CH_3CN , a condutividade molar varia entre $120 - 160 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ e entre $220 - 300 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ para soluções de eletrólitos 2:1. Portanto, pode-se afirmar que os compostos de coordenação em questão apresentam cátions de carga +1 e +2, respectivamente.

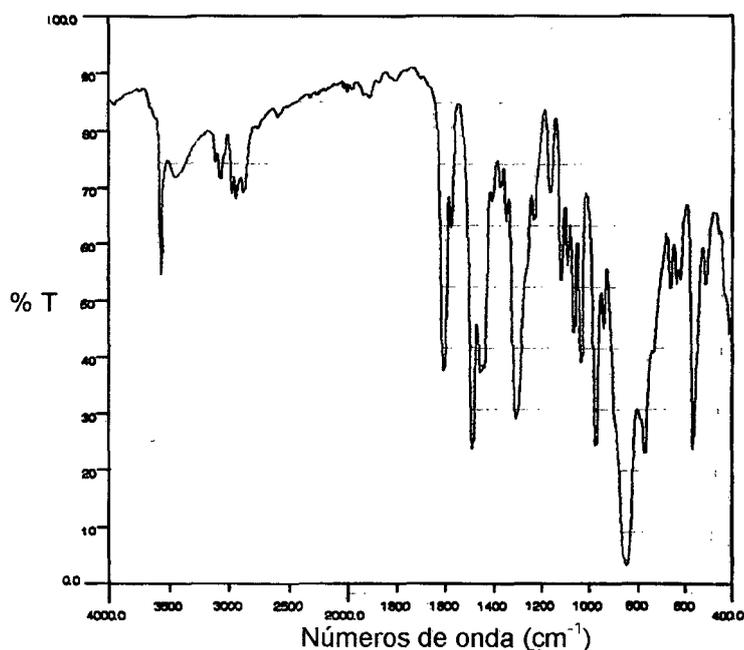


Figura 4.8 Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.

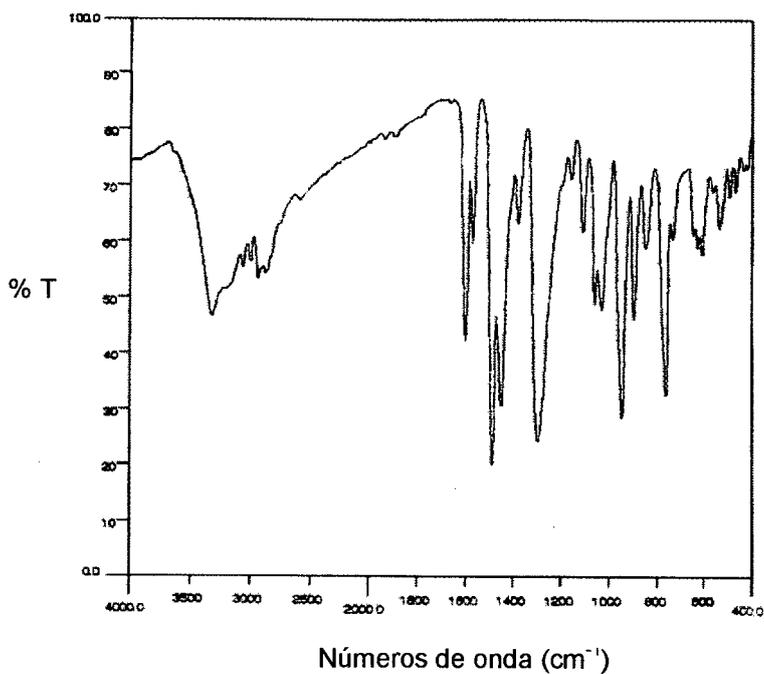


Figura 4.9 Espectro de infravermelho do complexo $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ em pastilha de KBr.

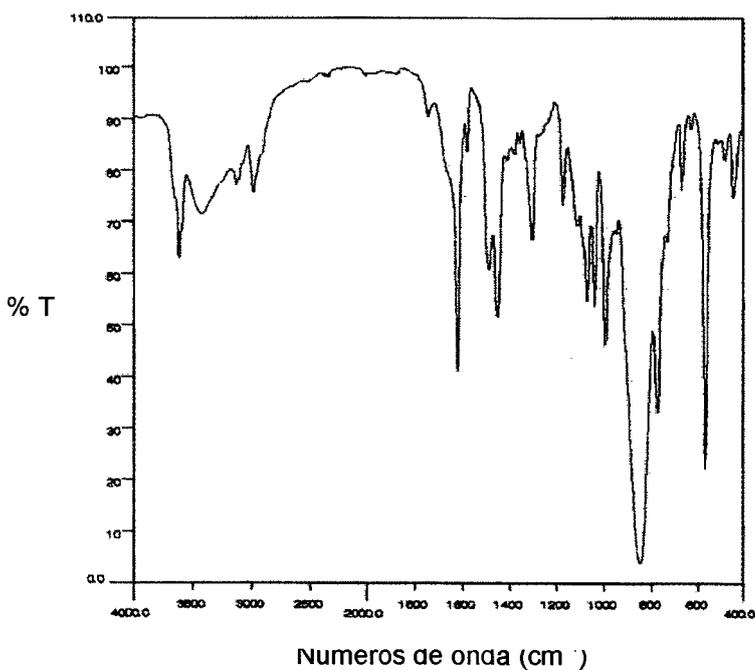


Figura 4.10 Espectro de infravermelho do complexo $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.

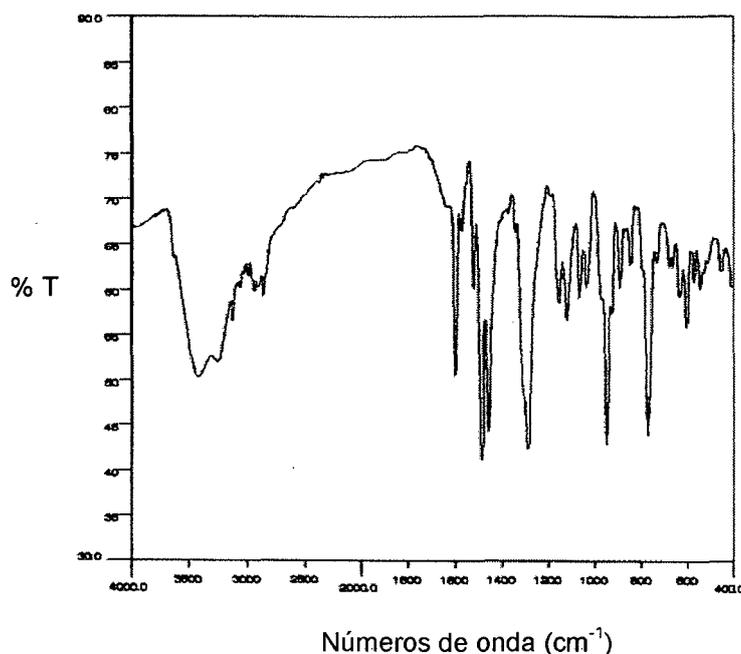


Figura 4.11 Espectro de infravermelho do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ em pastilha de KBr.

4.3.4 – Análise Elementar.

As análises de C, H e N (pg. 49 e 50) indicam as fórmulas moleculares dos compostos de coordenação $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ conforme estão relacionadas na Tabela 4.11 a seguir:

Tabela 4.11: Fórmula molecular para os compostos de coordenação $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

Composto	Fórmula Molecular
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$	$\text{VC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3.\text{PF}_6$
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$	$\text{VC}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4.2\text{CH}_3\text{OH}$
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	$\text{VC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2.(\text{PF}_6)_2$
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$	$\text{VC}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}$

4.3.5 – Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, realizados em DMF, são apresentados nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.12.

Complexos de vanádio(IV) oxo geralmente apresentam três transições d-d nas regiões de 900-625, 690-520 e 470-330 nm, com coeficientes de extinção menores que $100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. De acordo com o esquema proposto por Ballhausen e Gray,¹¹(Figura 4.12), estas bandas são atribuídas às transições $b_2 \rightarrow e$ ($d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$), $b_2 \rightarrow b_1$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) e $b_2 \rightarrow a_1$ ($d_{xy} \rightarrow d_z^2$) numa simetria C_{4v} como observado nos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$. Em compostos de V(IV) oxo com baixa simetria (menor que C_{4v}), como nos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$, pode ocorrer o desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , originando uma transição d-d de menor energia ($>900 \text{ nm}$),¹¹ e outra de maior energia conforme mostrado na Figura 4.12. A transição de maior energia [$b_2 \rightarrow a_1$ ($d_{xy} \rightarrow d_z^2$)], normalmente um ombro, não é observada para este tipo de compostos, possivelmente pela baixa intensidade, sendo portanto encoberta pelas intensas bandas de transferência de carga, como no caso dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$.

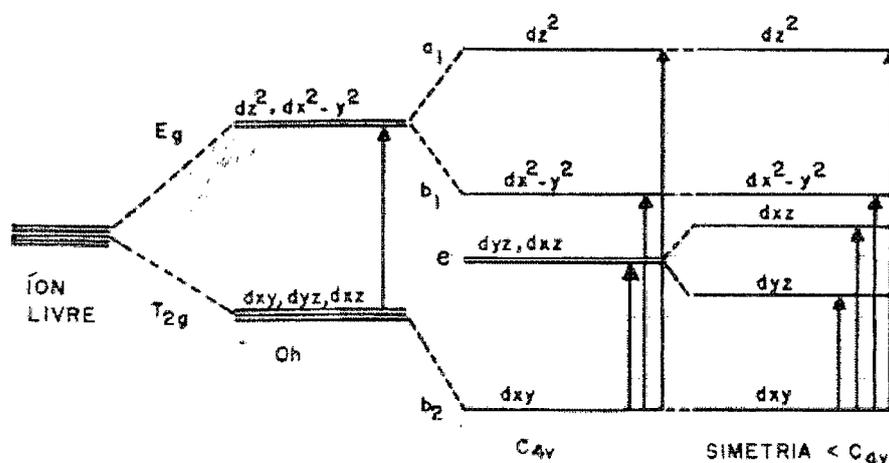


Figura 4.12 Diagrama de desdobramento do campo cristalino em várias simetrias.

Tabela 4.12: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(IV)-oxo em DMF e da $[OV^{IV}(tf)]^{13}$ em pH 8.

Composto	$\lambda_{max}(nm) / \epsilon (mol^{-1}.L.cm^{-1})$
$[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	820(58); 768(55); 516(57)e 377(1078)
$[OV^{IV}(HBPETEN)]$	918(50); 550(102) e 407(920)
$[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$	784(58); 628(65); 513(132)e 352(1344)
$[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	871(50); 533(191) e 441(252)
$[OV^{IV}(tf)]^{13}$	926(25); 800(15)ombro e 592(25)

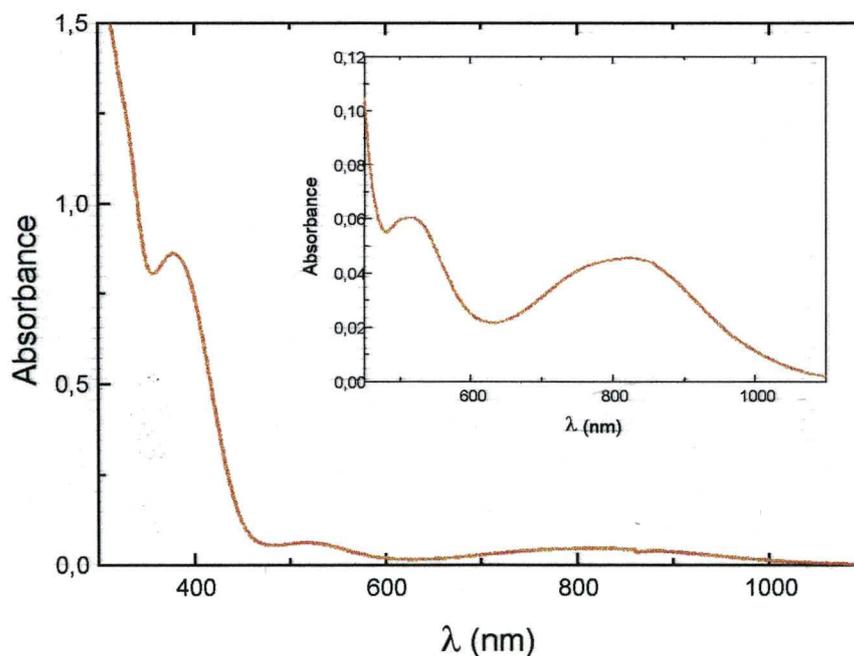


Figura 4.13 Espectro eletrônico do $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$ em DMF ($8 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$).

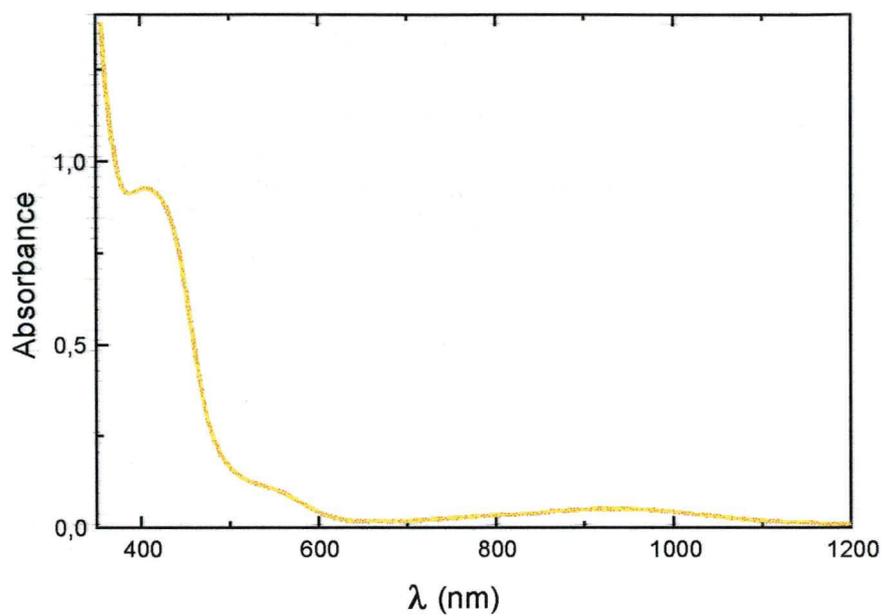


Figura 4.14 Espectro eletrônico do $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ em DMF ($3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

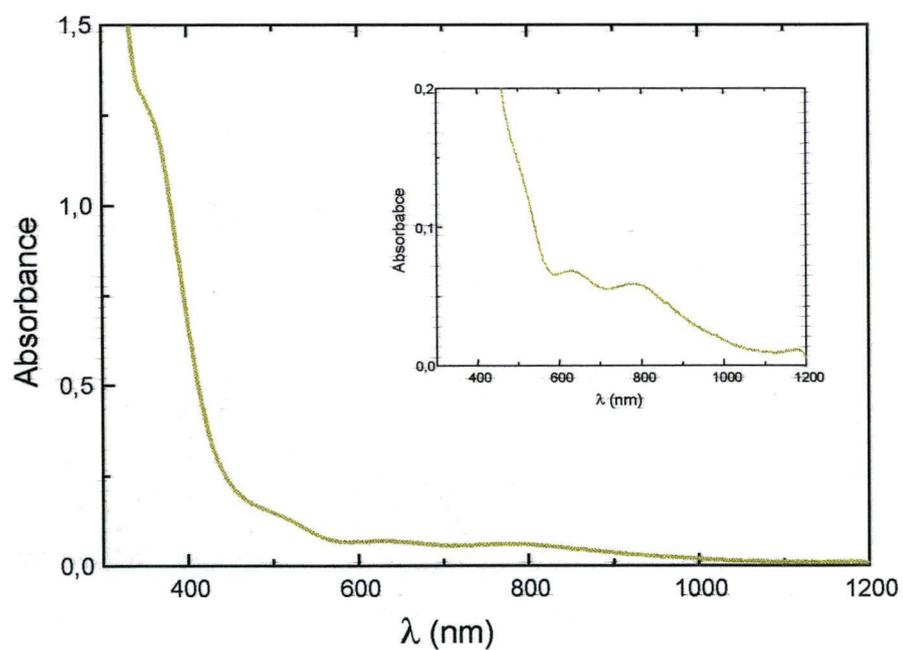


Figura 4.15 Espectro eletrônico do $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ em DMF ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

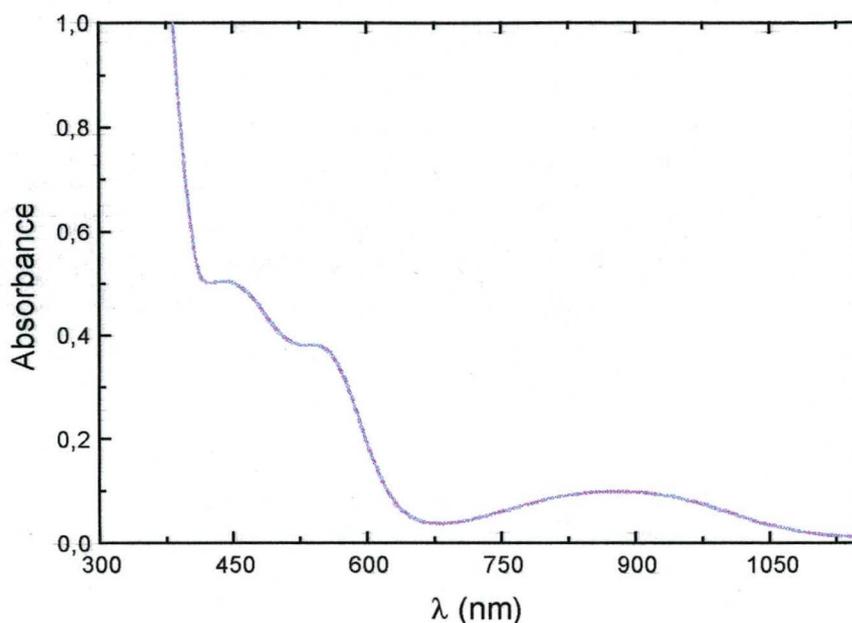


Figura 4.16 Espectro eletrônico do $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ em $DMF(2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$

O compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ apresentam bandas em: $[\lambda_{\text{max}}/\text{nm} (\epsilon/\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$ 377 (1.078), 407 (920) e 352(1.344), respectivamente, completamente incomuns para compostos de vanádio (IV) oxo, as quais são tentativamente atribuídas às bandas de transferência de carga do tipo TCLM resultantes, provavelmente, da assimetria apresentada por estes compostos.

As largas bandas de menor energia para os compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$ e $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$, na faixa de 850-650, as quais estão sobrepostas, tiveram seus valores de λ_{max} resolvidos pelas regiões de inclinação negativa das segundas derivadas. Estas bandas são atribuídas às transições $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ e $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$. É importante observar que, estas transições de baixa energia para complexos VO^{2+} , contendo ligantes do tipo N,O-doadores têm sido observadas na $[OV^{IV}(tf)]$ (Tab. 4.12), embora para os compostos descritos aqui elas se encontrem hipsocrômicamente deslocadas em relação à $[OV^{IV}(tf)]$, devido provavelmente ao ambiente de coordenação do

íon VO^{2+} , em ambos os compostos (N_4O e N_5 , respectivamente), ser muito nitrogenado quando comparado com o ambiente de coordenação proposto para o mesmo íon na $[OV^{IV}(tf)](NO_5)$.^{25,79}

O espectro eletrônico do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, em função de sua coordenação diferenciada com respeito aos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ (nitrogênio imidazólico em relação a nitrogênios piridínicos) apresenta propriedades distintas. A banda única, em baixa energia, a qual aparece em 871 nm é larga e provavelmente deve estar associada com a transição $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$. A banda em 533 nm para o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, está deslocada em aproximadamente 17 nm para maior energia, em relação ao composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, que tem uma esfera de coordenação similar ao primeiro (N_3O_3), devendo este deslocamento ser devido à uma maior basicidade do ligante $H_3BIMETEN$ (com um nitrogênio imidazólico) em relação ao ligante $H_3BPETEN$ (com um nitrogênio piridínico).

Finalmente, a banda de absorção de maior energia (441 nm), normalmente obscurecida por bandas de transferência de carga na maioria dos complexos VO^{2+} , é assinalada como sendo resultado da transição $d_{xy} \rightarrow d_z^2$.

O valor de $10Dq$ para os compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, pode ser obtido diretamente da transição em 516, 550, 513 e 533 nm, respectivamente, e corresponde a: 19.379, 18.182, 19.493 e 18.761 cm^{-1} . A diferença observada pode ser atribuída aos diferentes ambientes de coordenação no plano equatorial dos quatro compostos, a saber: N_3O para $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, N_2O_2 para $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ e, N_4 para $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$.

4.3.6 – Eletroquímica.

As propriedades redox dos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ foram investigadas através de voltametria cíclica, em DMF, $[TBA(PF_6)]$ 0,1 mol.L⁻¹, na

faixa de potencial entre +1,0 a -0,1V vs. ESC, utilizando-se ferroceno como referência interna. Os voltamogramas, em diferentes velocidades, dos quatro compostos estão apresentados nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 e os seus potenciais redox estão resumidos nas Tabelas 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

Tabela 4.13: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	15,5	112	2,70	0,422
100	14,8	107	2,97	0,437
150	10,4	100	4,21	0,448

Tabela 4.14: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HBPETEN})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	1,9	65	6,19	-0,112
100	1,6	68	10,73	-0,129
150	1,4	64	11,86	-0,133

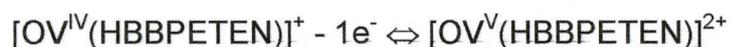
Tabela 4.15: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox ($V \times Fc^+/Fc$) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento V^V/V^{IV} do composto $[\text{OV}^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	4,8	138	6,15	0,328
100	7,6	146	3,52	0,312
150	14,6	178	1,67	0,310

Tabela 4.16: Função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox (V x Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) para o acoplamento $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	1,3	72	6,80	-0.220
100	1,2	76	7,60	-0.224
150	1,2	76	7,80	-0.224

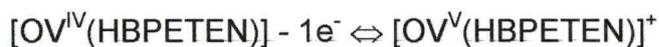
Os voltamogramas cíclicos para cada um dos quatro compostos, apresentam uma onda quase reversível (Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20) a qual é atribuída o processo de transferência de um elétron nos acoplamentos representados a seguir:



$$E_{1/2} = 0,761 \text{ V x ESC}$$

$$0,436 \text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

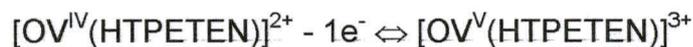
$$0,836 \text{ V x ENH}$$



$$E_{1/2} = 0,417 \text{ V x ESC}$$

$$-0,125 \text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

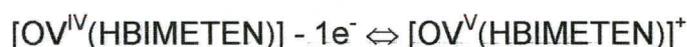
$$0,275 \text{ V x ENH}$$



$$E_{1/2} = 0,542 \text{ V x ESC}$$

$$0,317 \text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

$$0,717 \text{ V x ENH}$$



$$E_{1/2} = 0,381 \text{ V x ESC}$$

$$-0,223 \text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

$$0,177 \text{ V x ENH}$$

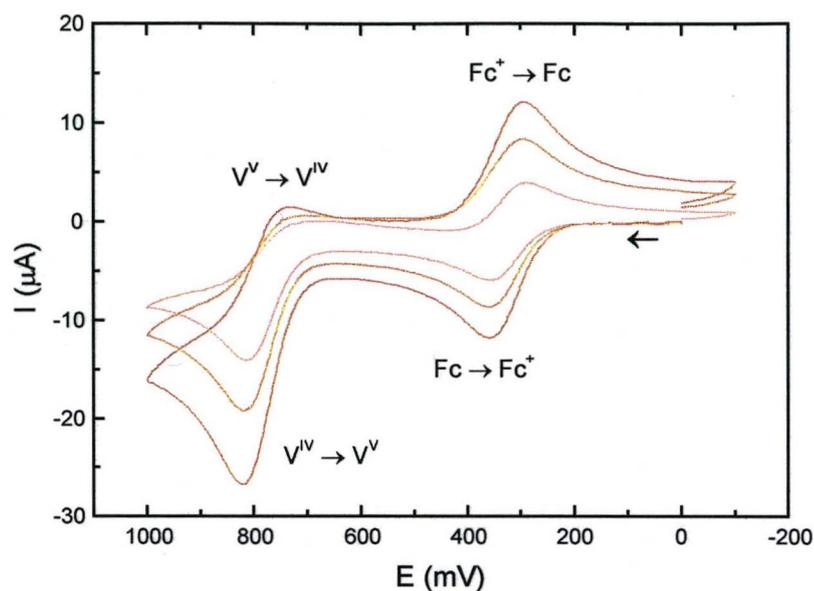


Figura 4.17 Voltamogramas cíclicos do $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, em DMF, com $[TBA][PF_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (marrom claro) 50, (marrom) 100 e (marrom escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

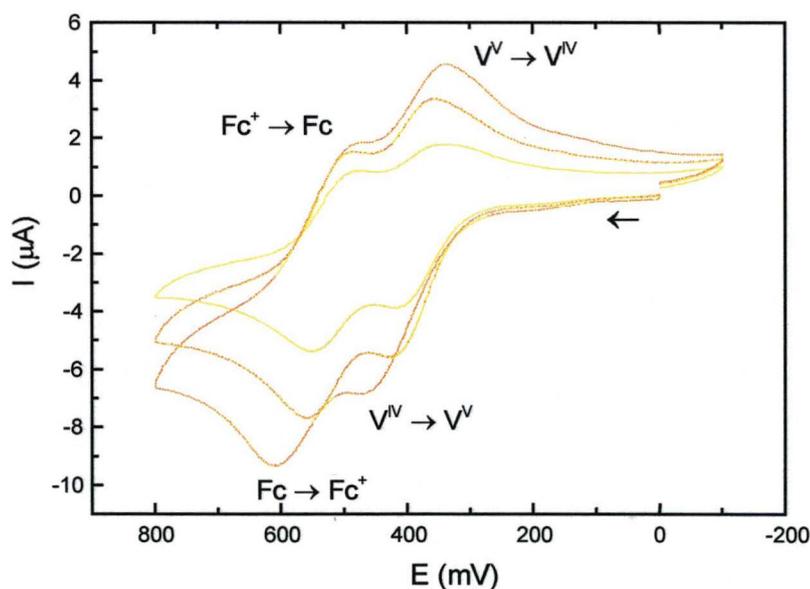


Figura 4.18 Voltamogramas cíclicos do $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, em DMF, com $[TBA][PF_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (amarelo) 50, (ouro) 100 e (laranja) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

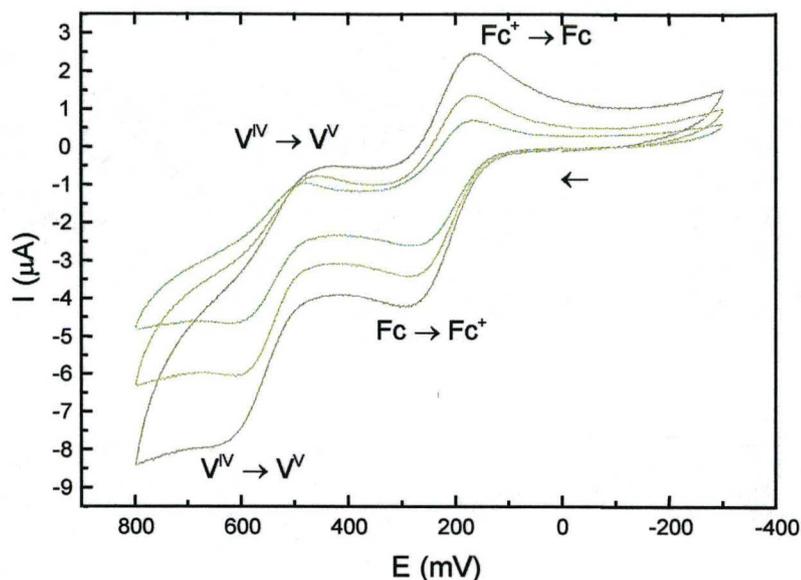


Figura 4.19 Voltamogramas cíclicos do $[OV^{IV}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (lima) 50 , (mostarda) 100 e (mostarda escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

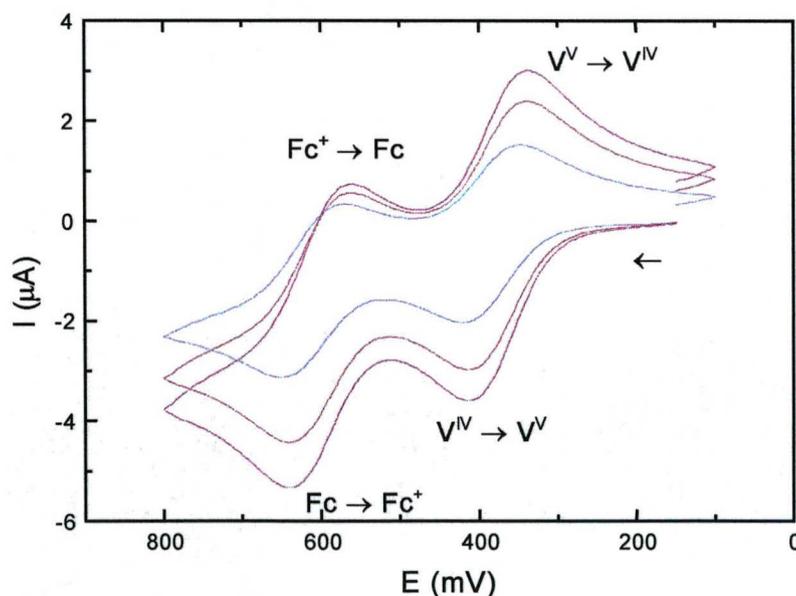


Figura 4.20 Voltamogramas cíclicos do $[OV^{IV}(\text{HBIMETEN})]$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (lilás) 50 , (ameixa) 100 e (violeta) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

A quase reversibilidade dos processos pode ser atribuída pela dependência dos parâmetros ΔE_p e f_c (função de corrente) com o aumento da velocidade de varredura. De acordo com as Tabelas 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, observa-se apenas uma oscilação nos valores destes parâmetros com o aumento da velocidade. De acordo com estas tabelas pode-se observar, também, que as relações I_{pa}/I_{pc} assumem valores próximos de 1,0 nos compostos $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, sendo mais um parâmetro que evidencia as quasi reversibilidades dos processos. Através dos voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 observa-se que não ocorre uma abertura sistemática nos potenciais de pico com o aumento da velocidade de varredura e que os sistemas estudados seguem o mesmo comportamento que o par redox Fc^+/Fc , o qual é caracterizado como um processo reversível.³⁵

Os potenciais redox e o número de ligações $V^{IV}-O_{\text{fenolato}}$ para os compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ e outros quatro compostos descritos na literatura,^{16,23,62,67} estão resumidos na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 Potenciais redox e número de ligações $V^{IV}-O_{\text{fenolato}}$ de complexos $[OV^{IV}(L)]^{n+}$ e $[OV^V(L)]^{n+}$.

Composto	$E_{1/2} O=V^{IV}/O=V^V,$ $V \times Fc^+/Fc$	Nº de ligações $V^{IV}-O_{\text{fenolato}}$
$[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$	0,436	1
$[OV^{IV}(HBPETEN)]$	-0,125	2
$[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	-0,223	2
$[OV^{IV}(BBPEN)]^{62}$	-0,110	2
$[OV^{IV}(SALEN)]^{16}$	-0,095	2
$[OV^{IV}(HTBEN)]^{23}$	-0,750	3
$[OV^V(\text{sal}_3\text{enr})]^{67}$	-0,762	3

Ceccatto,²³ estudando uma série de complexos octaédricos de V(IV) oxo, observou uma correlação linear entre o aumento do número de grupos fenolatos coordenados ao íon VO^{2+} e o deslocamento catódico dos valores de potenciais redox. Observou também, que para o mesmo número de fenolatos coordenados o aumento da basicidade dos demais grupos ligantes provoca um deslocamento catódico dos potenciais redox.

Estes efeitos também são observados na família de compostos acima, (Figura 4.21), tanto em relação ao número de fenolatos coordenados como também quanto à substituição de um grupo piridínico no $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ por um grupo 1-metilimidazólico no $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, o que leva a um deslocamento de $-0,098$ V. Este deslocamento pode ser explicado pelo aumento da basicidade no centro de V(IV) oxo, o que acarreta em uma menor resistência à oxidação e reflete em potenciais mais negativos.

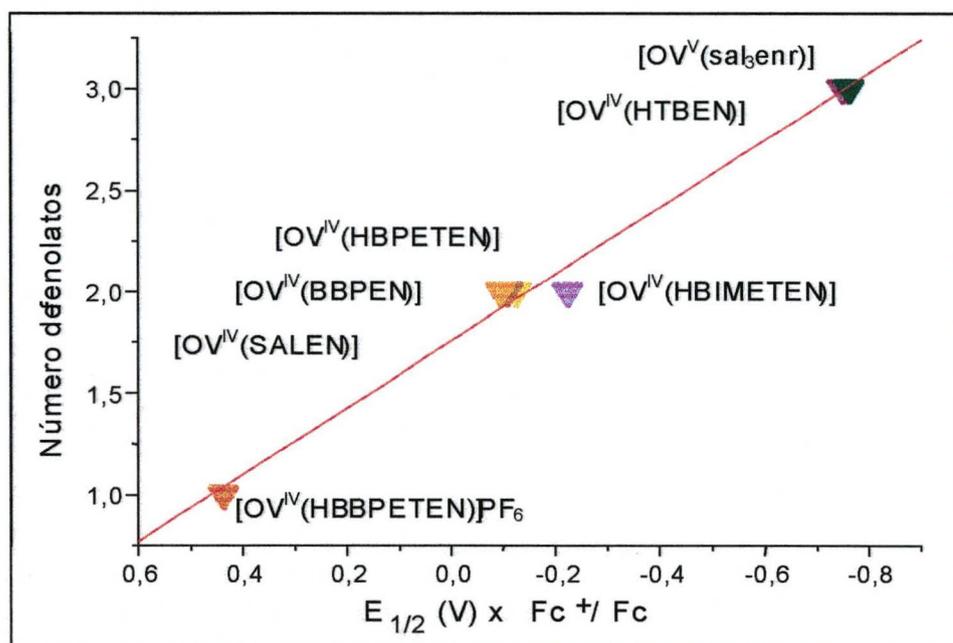


Figura 4.21 Correlação entre o número de grupos fenolatos ligados ao íon VO^{2+} e o potencial do acoplamento OV^{IV}/OV^V em V vs. Fc^{+}/Fc .

O potencial do $[OV^{IV}(HBBPETEN)]^+$ encontra-se $0,119$ V catodicamente deslocado em relação ao $[OV^{IV}(HTPETEN)]^{2+}$ provavelmente devido a um menor número de átomos de nitrogênios doadores e ao átomo de oxigênio doador $\{[OV(N_4O)] \times [OV(N_5)]\}$.

4.3.7 – Espectroeletróquímica.

Estudos de espectroeletróquímica na região de 350 a 850 nm foram utilizados com o objetivo de se caracterizar as espécies de V^V dos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$. Os espectros eletrônicos das espécies oxidadas gerados eletroquimicamente, foram registrados após a aplicação de cada potencial por 90 segundos com $100 \mu A$ de corrente (Figuras 4.22, 4.23 e 4.24).

Os espectros das espécies púrpuras oxidadas apresentam uma banda em 522, 485 e 485 nm, respectivamente, que é assinalada como um processo de transferência de carga $\pi_{\text{fenolato}} \rightarrow V^V$ e é característica em complexos contendo fenolato(s) como grupo ligante.^{22,72} Os valores de E^0 iguais a 0,416, -0,170 e -0,229 V vs. Fc^+/Fc e o número de elétrons transferidos iguais a $0,9 \pm 0,2$; $0,8 \pm 0,1$ e $0,8 \pm 0,1$, respectivamente, obtidos a partir da aplicação da equação de Nernst aos dados experimentais nos correspondentes comprimentos de onda, estão em excelente concordância com os resultados de voltametria cíclica.

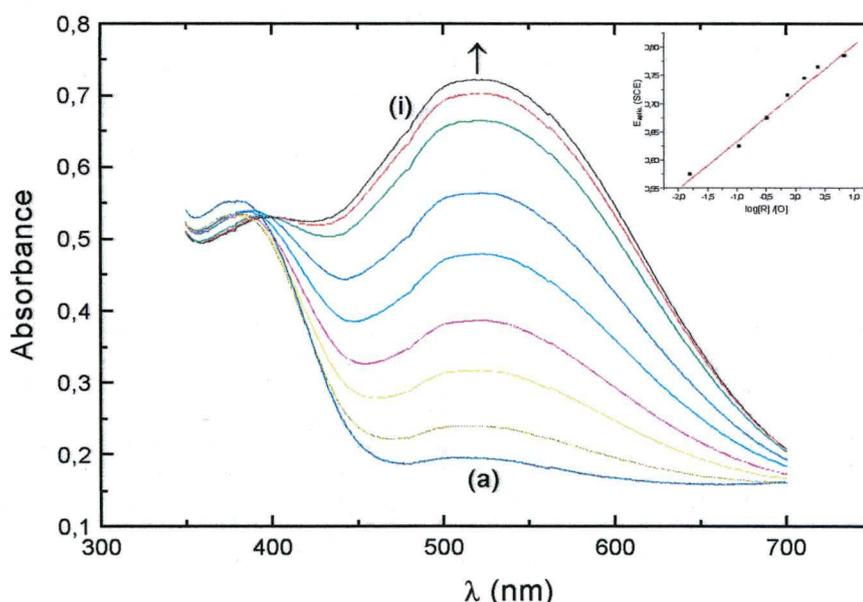


Figura 4.22 Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$ ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em $DMF - [TBA(PF_6)]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Potenciais aplicados em V x ESC: a) 0,00 b) 0,57 c) 0,62 d) 0,67 e) 0,71 f) 0,74 g) 0,76 h) 0,78 e i) 0,80.

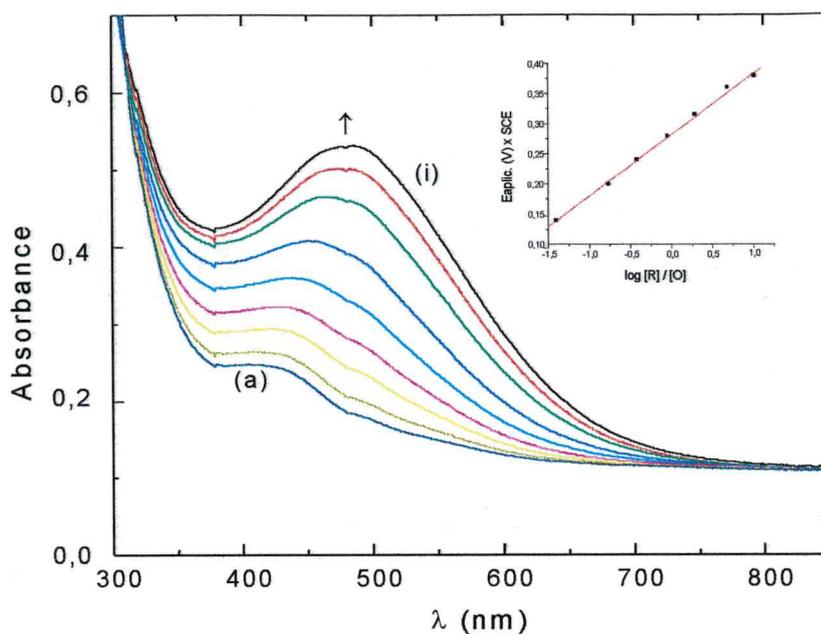


Figura 4.23 Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ ($3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), em DMF – $[TBA(PF_6)]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Potenciais aplicados em V x ESC: a) 0,00 b) 0,14 c) 0,20 d) 0,24 e) 0,28 f) 0,32 g) 0,36 h) 0,38 e i) 0,40.

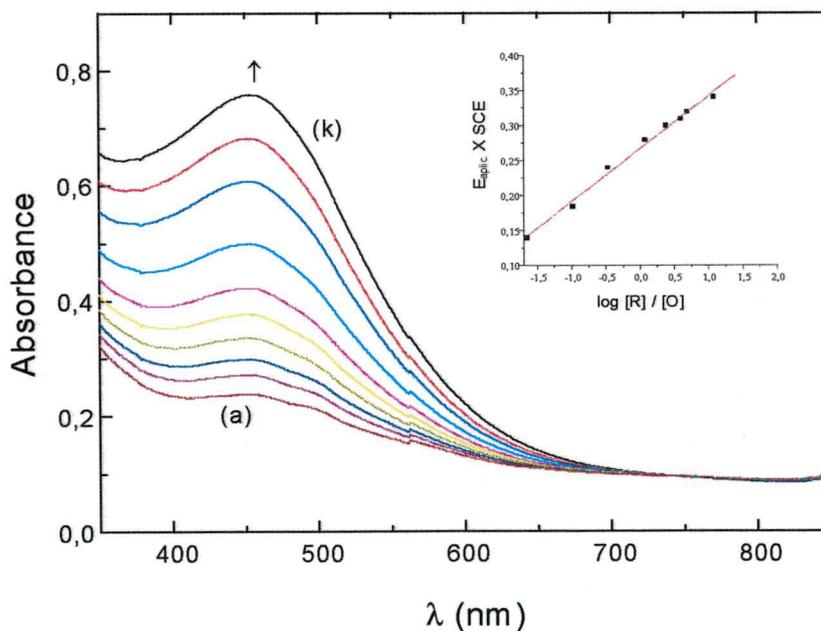


Figura 4.24 Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), em DMF – $[TBA(PF_6)]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Potenciais aplicados em V x ESC: a) 0,00 b) 0,10 c) 0,14 d) 0,18 e) 0,22 f) 0,26 g) 0,30 h) 0,31 i) 0,32 e k) 0,34.

Como o vanádio entra no citoplasma das células na forma oxidada, isto é, na forma de vanadato (H_2VO_4^-) e somente dentro das células é que vai ser reduzido pelo glutathionato à vanadilo (VO^{2+}), a identificação das espécies oxidadas obtidas na espectroeletrólise torna-se particularmente importante.

4.3.8 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Os espectros de RPE em banda X dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, foram registrados em solução congelada de CH_2Cl_2 , à temperatura de 77 K. Estes espectros juntamente com os espectros simulados são apresentados nas Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28. Os parâmetros **g** e **A** para os quatro compostos, para a vanádio bromoperoxidase reduzida com ditionito de sódio em pH alto e baixo e, para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]$ encontrada na sorotransferrina(1) e na conalbumina (2), estão resumidos na Tabela 4.18.

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma ferramenta muito conveniente para se estudar compostos de vanádio (IV) e esta técnica é particularmente útil para se obter informações sobre a geometria molecular e sobre a influência do caráter doador do ligante na delocalização do elétron dentro da ligação metal-ligante.²⁵

As propriedades magnéticas dos complexos de vanadilo (VO^{2+}) são as que os tornam valiosos como sondas espectroscópicas. De todos os complexos de íons metálicos paramagnéticos somente aqueles de VO^{2+} consistentemente dão espectros de RPE relativamente bem definidos, tanto em soluções congeladas como à temperatura ambiente. Complexos de vanadilo exibem oito linhas de RPE largamente espaçadas devido ao acoplamento do elétron desemparelhado com o momento do núcleo de ^{51}V ($I = 7/2$). Este acoplamento anisotrópico, o qual é sensível ao ambiente de coordenação do íon metálico, é maior quando o campo magnético aplicado está alinhado, ou quase, com o eixo da curta ligação VO .²⁵

Os parâmetros Hamiltonianos obtidos dos espectros dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ demonstram que

as moléculas têm estruturas geométricas de baixa simetria, como pode ser observado em outros complexos de vanádio (IV).⁶² A distorção rômbrica em ambos os compostos é consistente com os dados dos espectros de absorção eletrônica que são característicos de um sítio de coordenação bastante distorcido com baixa simetria, (menor que C_{4v}) originando o desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , e conseqüente aparecimento de uma outra transição d-d. A distorção rômbrica é confirmada através dos dados de difração de raios-X para o composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)] PF_6$. Contudo, a anisotropia no-plano observada em $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$, $|g_x - g_y| = 0,0100$ e $|A_x - A_y| = 1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, demonstra que a distorção é um pouco mais pronunciada que a observada em $[OV^{IV}(HBBPETEN)] PF_6$ ($|g_x - g_y| = 0,0052$ e $|A_x - A_y| = 0,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Infelizmente, não se dispõe de dados estruturais para o composto $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ o que permitiria uma discussão mais detalhada. Entretanto, a diferença de energia entre as transições $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ e $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ é mais acentuada no complexo $[OV^{IV}(HTPETEN)]^{2+}$ (3.169 cm^{-1}) quando comparada com o $[OV^{IV}(HBBPETEN)]^+$ (826 cm^{-1}), em concordância com os dados de RPE.

Os parâmetros Hamiltonianos obtidos dos espectros dos compostos $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ demonstram que a distorção da estrutura pseudoaxial (parâmetros g_x e g_y são muito similares) observada em $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ está de acordo com os dados de difração de raios-X e do espectro de absorção eletrônica (três transições d-d), enquanto que a simetria axial observada em $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ está em concordância com os dados do espectro de absorção eletrônica (duas transições d-d e uma transferência de carga do tipo TCLM).

Geralmente, ligantes com um maior número de átomos de nitrogênios doadores formam complexos com energias de transição $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ e $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ maiores. Os maiores valores de $g_{||}$ são observados justamente nos compostos $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$ e $[OV^{IV}(HBBPETEN)] PF_6$ que apresentam uma coordenação equatorial N_4 e N_3O , respectivamente, o que é consistente com as transições d-d mais energéticas, quando comparados com os g dos compostos $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$.

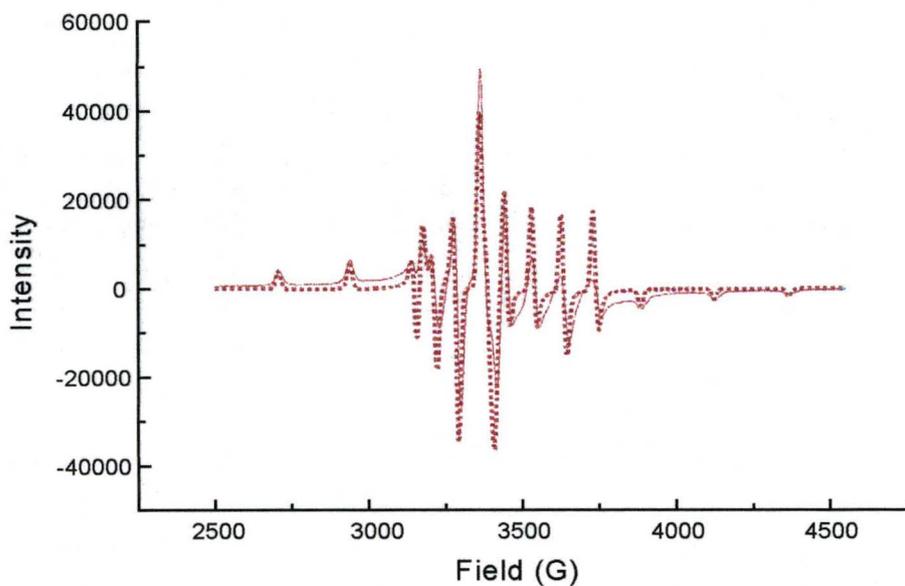


Figura 4.25 Espectro de RPE em banda X do composto $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$ em CH_2Cl_2 a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

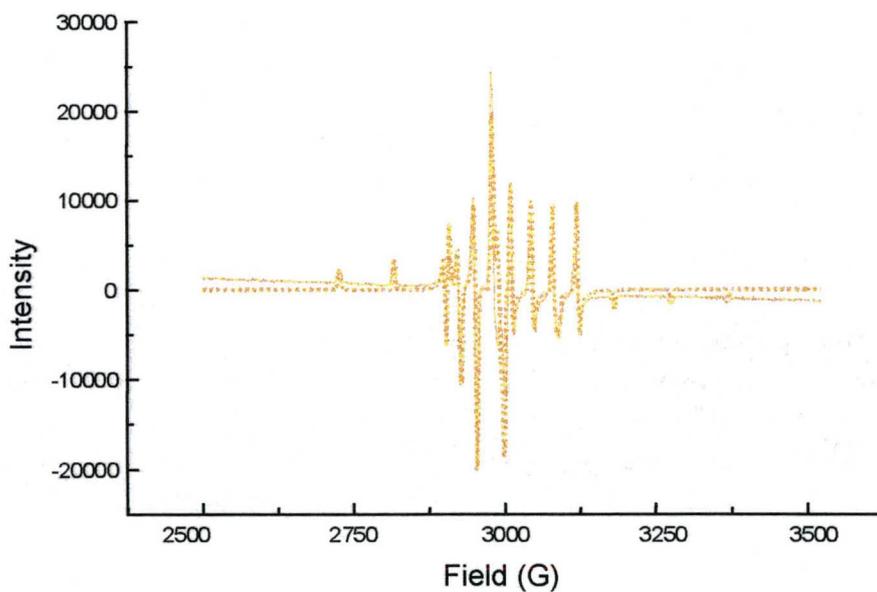


Figura 4.26 Espectro de RPE em banda X do composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ em CH_2Cl_2 a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

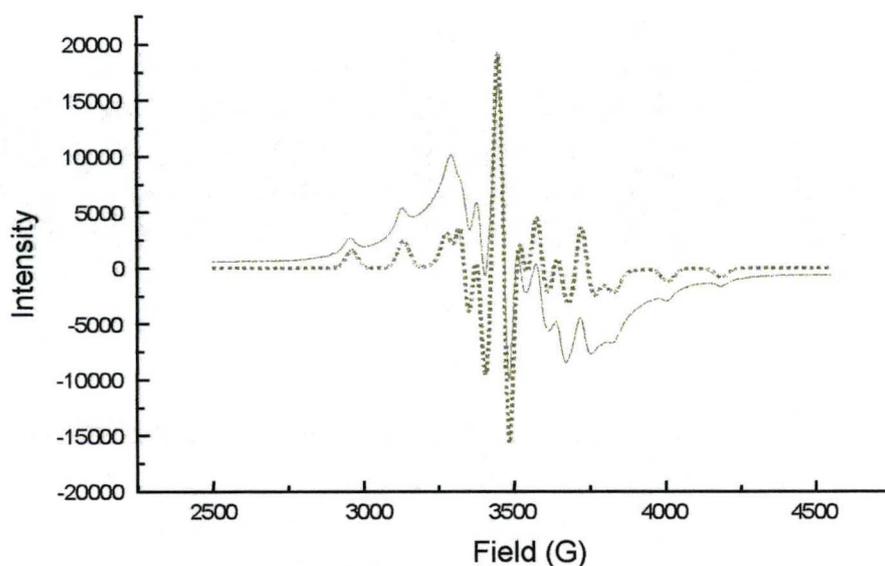


Figura 4.27 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

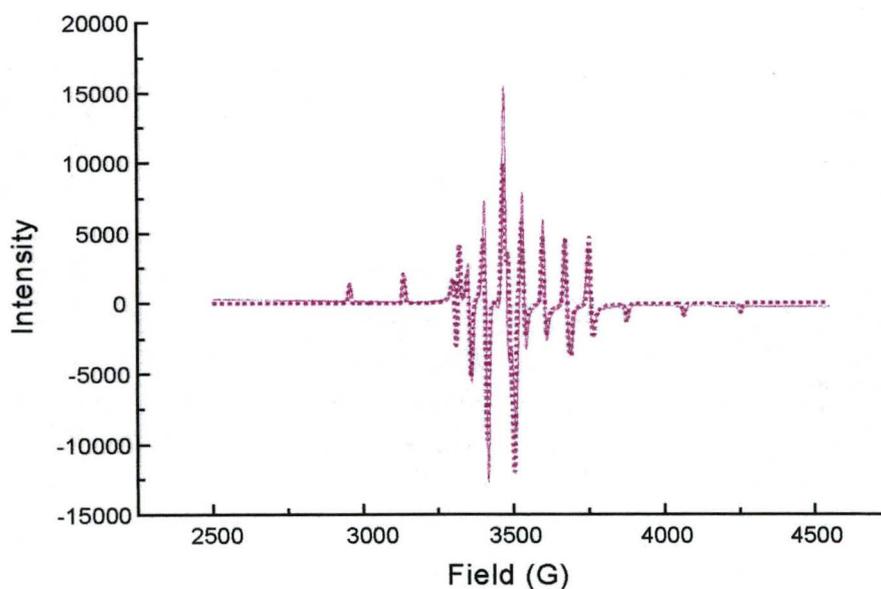


Figura 4.28 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ em CH_2Cl_2 a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

Nestes últimos, ambos têm um ambiente de coordenação equatorial N_2O_2 , porém o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ apresenta valores de g um pouco maiores que os do composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, bem como transições d-d mais energéticas, o que está de acordo com a maior basicidade do grupo imidazólico em relação ao grupo piridínico dos respectivos ligantes.

Tabela 4.18 Parâmetros g e A ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) dos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$, $[OV^{IV}(HBPETEN)]$, $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_6)_2$, $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, $V\text{-BrPO}^{52}$ e $[OV^{IV}(tf)]^{25}$

Composto	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	Simetria
$V\text{-BrPO}^{52}$ pH alto	1,979	1,979	1,948	50,0	50,0	160,0	Axial
$V\text{-BrPO}^{52}$ pH baixo	1,980	1,980	1,950	55,0	55,0	168,0	Axial
$[OV^{IV}(tf)]^{25}$ A (1)	1,973	1,973	1,938	56,6	56,6	168,0	axial
$[OV^{IV}(tf)]^{25}$ B (1)	1,979	1,979	1,941	57,7	57,7	170,3	axial
$OV^{IV}(tf)^{25}$ (2)	1,978	1,974	1,939	52,3	59,2	163,9	rômbico
$[OV^{IV}(HBBPETEN)]$ PF_6	1,9790	1,9842	1,9477	57,1	58,0	159,0	rômbico
$[OV^{IV}(HBPETEN)]$	1,9799	1,9799	1,9431	56,5	56,5	163,0	axial
$[OV^{IV}(HTPETEN)]$ $(PF_6)_2$	1,9770	1,9870	1,9527	57,50	56,00	156,00	rômbico
$[OV^{IV}(HBIMETEN)]$	1,9799	1,9789	1,9436	57,55	57,05	164,5	Pseudo -axial

4.4.9 Cinética de oxidação dos compostos $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ e $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$.

A reação de oxidação dos compostos $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ e $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$ pelo ácido nítrico é ilustrada nas figuras 4.29 e 4.30. Estes espectros são representativos das mudanças observadas na região do UV-Vis para cada um dos compostos de vanádio(IV)-oxo com soluções de ácido nítrico em excesso. Observa-se que nos dois compostos a reação de oxidação inicia-se lentamente e depois a sua velocidade aumenta, visto que as absorvâncias dos primeiros espectros ocorrem próximas umas às outras, em seguida aumentam gradativamente e, no final começam a se sobrepor.

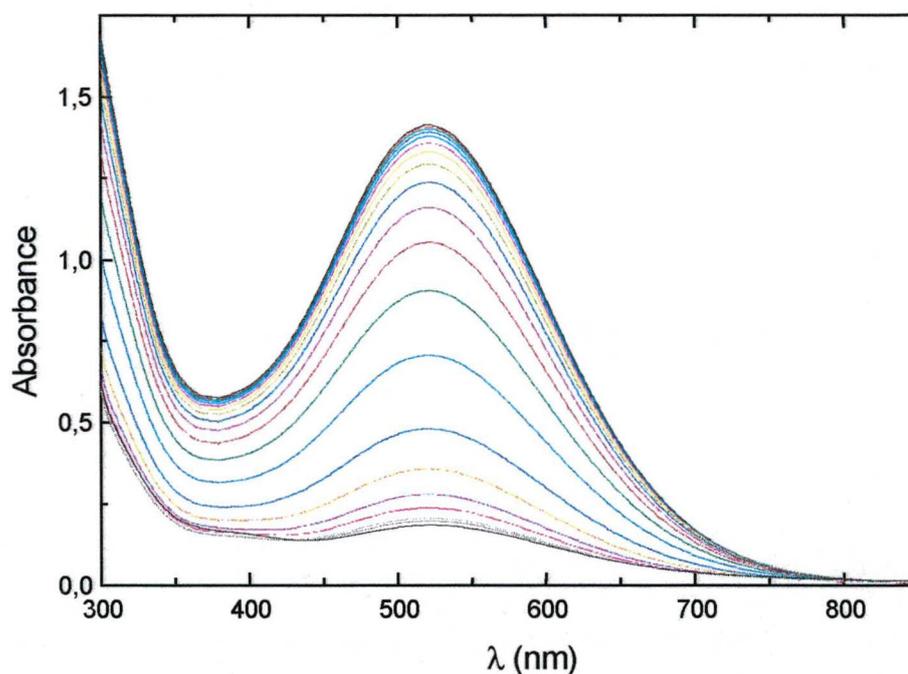


Figura 4.29 Série de espectros ilustrando o crescimento da banda de transferência de carga do composto de vanádio (V) oxo ($\lambda_{\max} = 519$ nm) formado pela reação entre o composto $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ ($2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$) com ácido nítrico ($0,13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$). Os espectros foram registrados em intervalos de tempos iguais a 1800 s após o início da reação.

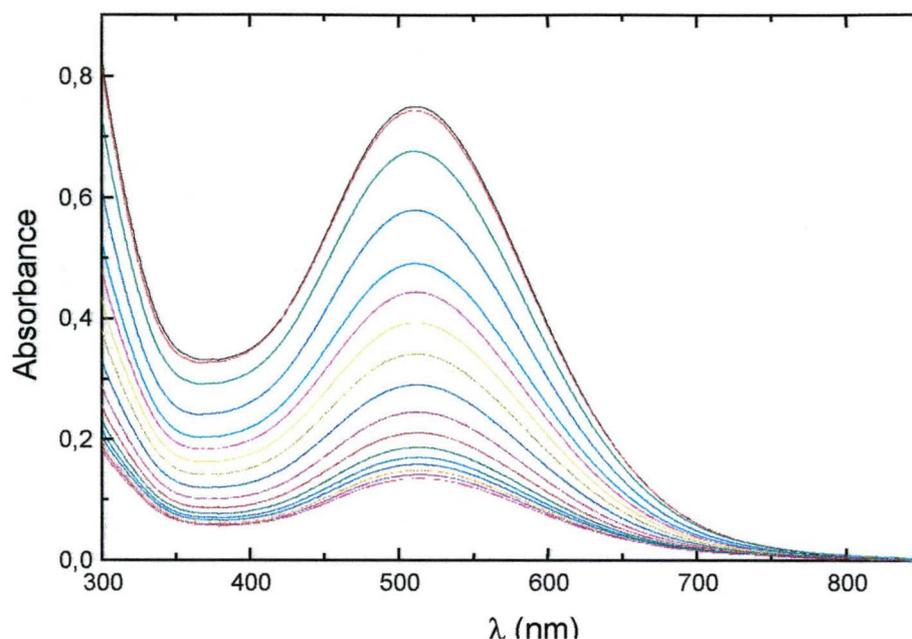
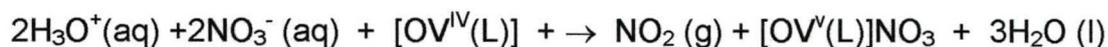
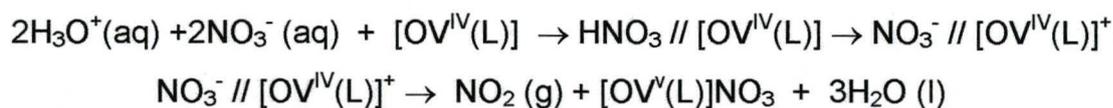


Figura 4.30 Série de espectros ilustrando o crescimento da banda de transferência de carga do composto de vanádio (V) oxo ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$) formado pela reação entre o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ ($2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$) com ácido nítrico ($0,065 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$). Os espectros foram registrados em intervalos de tempos iguais a 1800 s após o início da reação.

Considerando a reação de oxi-redução que ocorre com os dois compostos de vanádio(IV)–oxo como sendo uma reação de transferência de elétron de esfera externa, sugere-se que ela seja representada pelas equações a seguir:



ou:



Nesta reação, nenhuma tentativa de análise da composição e estrutura de um complexo precursor foi feita, a não ser uma primeira caracterização do produto final através de espectroscopia de infravermelho, que indica como principais bandas: a) o estiramento $\nu(\text{V}=\text{O})$ em 960 e 944 cm^{-1} para os complexos $[\text{O}=\text{V}^{\text{V}}(\text{HBPETEN})]^+$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{V}}(\text{HBIMETEN})]^+$, respectivamente; b) o estiramento $\nu(\text{N}-\text{O})$ em 1384 cm^{-1} e a deformação

angular simétrica no plano $\delta(\text{O-N-O})$ em 834 cm^{-1} do contraíon NO_3^- em ambos os espectros. Estudos complementares para a caracterização final dos produtos encontram-se em andamento.

A análise dos dados obtidos na oxidação dos compostos $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ através da espectroscopia de UV-Vis levou a um tratamento em etapas dos parâmetros da reação. Em um primeiro instante os dados relativos ao início da reação, que corresponderia à etapa lenta da reação, foram linearizados através dos gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo (exemplificado para o composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ na Figura 4.31). Os coeficientes angulares forneceram as mesmas constantes de pseudo-primeira-ordem (1×10^{-5} e $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, respectivamente), as quais sob correção das concentrações de ácido nítrico, forneceram as constantes de ordem zero em relação à concentração de ácido nítrico na mistura ($4,3 \times 10^{-19}$ e $1,3 \times 10^{-18} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente). Os valores obtidos para as respectivas constantes indicam que a primeira etapa da reação de oxidação é mais rápida no composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ que no $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, o que estaria de acordo com a sua maior basicidade devido à presença de um grupo ligante imidazol no lugar de um grupo piridil.

Em seguida, os dados relativos ao final da reação, que corresponderiam à formação do produto e à etapa rápida da reação, foram linearizados através dos gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo (exemplificado para o composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ na Figura 4.32). Os coeficientes angulares forneceram as constantes de pseudo-primeira-ordem, as quais sob correção das concentrações de ácido nítrico, forneceram as constantes de segunda ordem de cada reação (Figuras 4.33 e 4.34). Observa-se que para cada composto de coordenação de vanádio (IV) oxo, a velocidade de formação dos compostos de vanádio (V) oxo é diretamente proporcional a concentração de ácido nítrico nas soluções.

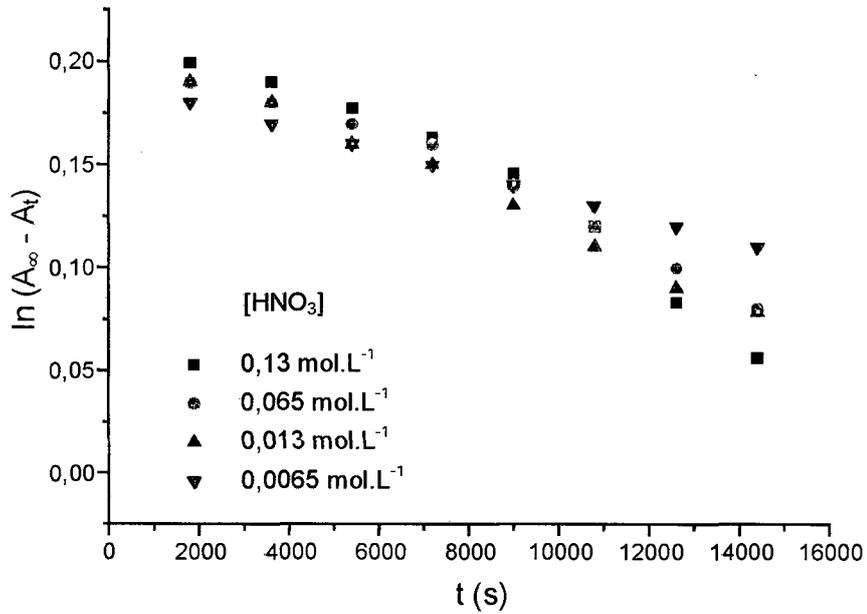


Figura 4.31 Gráfico do $\ln(A_\infty - A_t)$ vs. o tempo para o composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ nos primeiros 14.400 s da reação de oxidação.

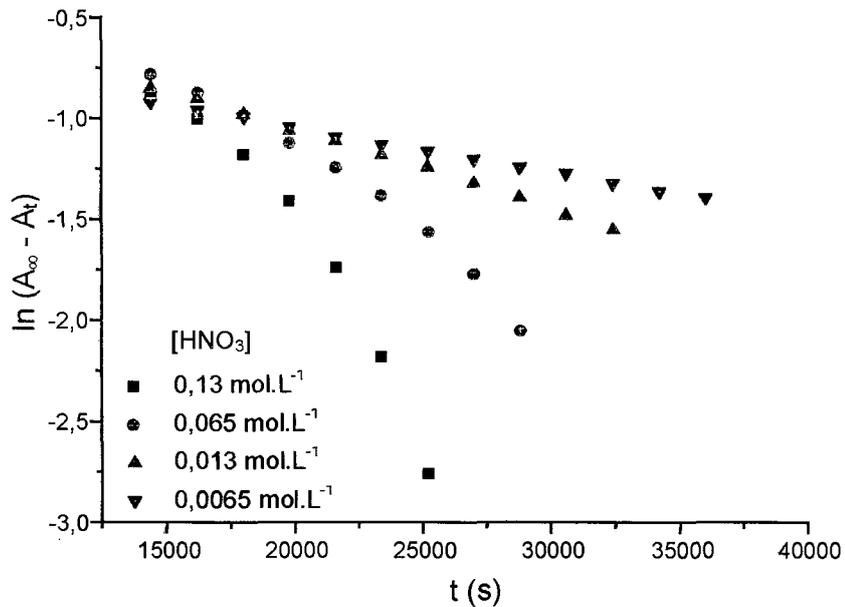


Figura 4.32 Gráfico do $\ln(A_\infty - A_t)$ vs. o tempo para o composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ entre 14.400 e 36.000 s da reação de oxidação.

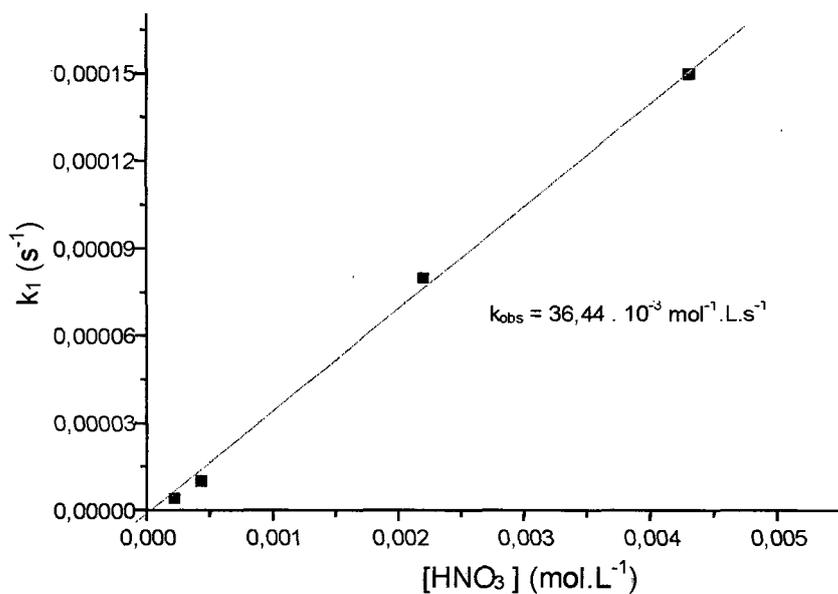


Figura 4.33 Gráfico ilustrando a dependência da velocidade de formação do complexo $[O=V^Y(HBPETEN)]^+$ com a concentração de ácido nítrico.

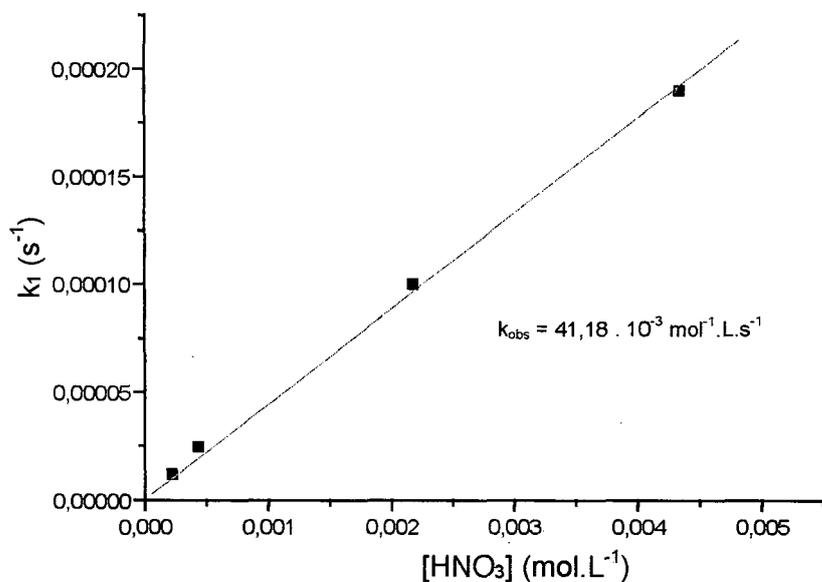


Figura 4.34 Gráfico ilustrando a dependência da velocidade de formação do composto $[O=V^Y(HBIMETEN)]^+$ com a concentração de ácido nítrico.

Os valores das constantes de segunda ordem obtidos a partir dos gráficos apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34 são de $3,6 \times 10^{-4}$ e de $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ para os compostos $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, respectivamente. A razão entre suas constantes fornece um valor de 1,13 que significa dizer que a reação de oxidação destes compostos é 1,13 vezes mais rápida para o $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ que para o $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$. Os valores cinéticos obtidos estão de acordo com os valores termodinâmicos observados para estes dois compostos através dos estudos eletroquímicos, onde o composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, que é o mais inerte cineticamente, apresenta um potencial 0,098 V maior que o $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, indicando que é também o mais estável termodinamicamente. Este fato pode novamente ser atribuído à maior basicidade do composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ em relação ao $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e, portanto uma menor resistência à oxidação. Um resumo dos dados cinéticos e eletroquímicos obtidos é apresentado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Constante de velocidade observada ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e potenciais redox ($\text{V} \times \text{Fc}^+/\text{Fc}$) para os compostos $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

Composto	k_{obs}	$E_{1/2}$
$[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$	$3,6 \times 10^{-4}$	-0,125
$[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$	$4,1 \times 10^{-4}$	-0,223

4.3.10 – Estrutura cristalina do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$.

A estrutura de raios-X do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$ consiste de cátions mononucleares únicos de $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]^+$ e ânions hexafluorofosfato não coordenados na unidade assimétrica. Um desenho ORTEP⁹⁰ do cátion complexo com a sequência de numeração dos átomos é apresentado na Figura 4.35. Os principais parâmetros cristalográficos para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$ estão resumidos nas Tabelas 4.20 e 4.21.

O íon de vanádio (IV) está em um ambiente octaedral distorcido, no qual um oxigênio fenólico, um nitrogênio amínico e dois nitrogênios piridínicos em posições *trans* formam o plano equatorial. O outro átomo de nitrogênio amínico do esqueleto etilenodiamínico, em posição *trans* em relação ao grupo oxo terminal e este átomo oxo completam a esfera de coordenação do vanádio, enquanto que o grupo hidroxila permanece não-coordenado.

Desde que os ligantes $\text{H}_2\text{BBPETEN}$ e H_2BBPEN ²³ têm um conjunto N_4O_2 de átomos doadores, é interessante comparar as estruturas de seus respectivos complexos de VO^{2+} já que o composto de coordenação $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ tem sido descrito como um análogo sintético para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]$.⁶² Enquanto que no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ um grupo piridínico do ligante aparece de forma pendente ou seja, não-coordenado, no composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$ o grupo hidroxílico é o que não se encontra coordenado ao vanádio (IV). No $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ dois oxigênios fenólicos, um nitrogênio amínico e um átomo de nitrogênio piridínico formam o plano equatorial (arranjo N_2O_2), em contraste à coordenação N_3O observada no mesmo plano do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$ (um oxigênio fenólico, um nitrogênio amínico e dois nitrogênios piridínicos).

A coordenação do esqueleto etilenodiamínico é idêntica em ambos os compostos (posições *cis-trans* em relação à ligação $\text{V}=\text{O}$). Os anéis de cinco membros (VN_2C_2) têm conformações “skew” usuais, com ângulos de torção $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ de 56,0(5) e 54,2(4)⁰ para o $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})] \text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$, respectivamente. Esta forma de coordenação do grupo etilenodiamina não é usual, uma vez que em outros complexos de vanádio hexacoordenado, ambos os átomos de nitrogênio estão coordenados de forma

cis em vez de *cis-trans* à ligação V=O.^{59,62} Este fato provavelmente ocorre devido à tensão dos anéis nestes compostos de coordenação, nos quais os anéis de cinco membros VN₂C₂ formados com o grupo etilenodiamina são mais flexíveis (dois átomos de C sp³) que os correspondentes anéis formados com os grupos piridil (um átomo de C sp² e um átomo de C sp³) os quais requerem ângulos de "mordida" menores. Os ângulos de torção, em relação ao plano, significativamente menores {N(2)-C(3)-C(32)-N(31) = -6,7(6) e N(1)-C(2)-C(22)-N(21) = 27,3(6)^o para o [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ e 22,2(4)^o para o [OV^{IV}(BBPEN)] demonstram que a tensão nos anéis é causada pela rigidez dos braços piridínicos; estes anéis de cinco membros são quase planares, com a soma dos ângulos internos variando entre 530 e 540^o. O anel de seis membros remanescente (VONC₃) formado pelo grupo 2-hidroxibenzil no [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ apresenta uma conformação de meia cadeira distorcida com ângulo de torção N(2)-C(1)-C(12)-C(11)O(1)V = -55,8^o.

A distância V=O é curta [1,598(3) Å] indicando o caráter de dupla ligação típico de complexos de vanadilo.^{61,62} Este valor é ligeiramente menor comparado ao de 1,606(2) Å do [OV^{IV}(BBPEN)]. Como esperado, o comprimento da ligação V-N_(amina) [2,324(3) Å] *trans* à ligação V=O no [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ é 0,10 Å mais longa que aquela no plano equatorial e é uma consequência da forte influência *trans* do grupo oxo. Uma tendência similar nestes comprimentos de ligação foram observados no [OV^{IV}(BBPEN)] [2,307(2) e 2,208(3) Å], mas com ligações V-N_(amina) mais longas no [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆. Este fato pode ser associado com a maior rigidez do [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆, devido à presença de três anéis de cinco membros e um anel de seis membros quando comparado com o [OV^{IV}(BBPEN)], o qual possui dois anéis de cinco e dois anéis de seis membros. Ainda, o deslocamento do átomo de vanádio a partir do plano equatorial N₃O [0,296(1) Å] do [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ é significativamente menor quando comparado com o deslocamento de 0,345(2) Å no [OV^{IV}(BBPEN)]. O comprimento da ligação V-O_{fenolato} [1,912(3) Å] no [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ é comparável com aqueles observados no [OV^{IV}(BBPEN)] [média de 1,923(2) Å]. Contudo, os comprimentos de ligação V-N_{piridina} [média de 2,112(3) Å] no plano

equatorial do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ são 0,052(3) Å mais curtos que os do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ e são um reflexo da fraca influência *trans* causada pela ligação fenolato do último composto. A partir destas informações, pode-se concluir que, em alguma extensão, o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ exibe um mais alto grau de distorção no plano equatorial quando comparado com o $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$.

O ânion hexafluorofosfato que é cristalograficamente independente na estrutura do composto está ordenado, mas apresenta distorções significativas a partir de um ambiente rigorosamente octaedral devido aos altos parâmetros termais anisotrópicos dos átomos de F. Os comprimentos de ligação P-F variam de 1,501(5) a 1,544(5) Å e os ângulos *cis* F-P-F variam entre 84,6(5) e 99,2(6)^o. Ainda, as distâncias entre C(5) \cdots O(3ⁱ) (i 2-x,1-y,-z) e C(23) \cdots F(4ⁱⁱ) (ii 2-x,1-y, -1-z) são 3,360(6) e 3,385(8) Å, respectivamente, indicando interações C-H \cdots O e C-H \cdots F envolvendo os átomos de C(5) e C(23). Os comprimentos de ligações e os ângulos remanescentes para o ligante no composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ são como esperados e não serão mais discutidos.

Tabela 4.20: Principais comprimentos (Å) e ângulos (^o) de ligações para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$

V-O(2)	1,598(3)	V-N(31)	2,123(3)
V-O(1)	1,912(3)	V-N(1)	2,214(3)
V-N(21)	2,112(3)	V-N(2)	2,324(3)
O(2)-V-O(1)	105,4(1)	N(21)-V-N(1)	79,5(1)
O(2)-V-N(21)	99,9(2)	N(31)-V-N(1)	92,2(1)
O(1)-V-N(21)	88,9(1)	O(2)-V-N(2)	166,5(1)
O(2)-V-N(31)	94,3(2)	O(1)-V-N(2)	85,1(1)
O(1)-V-N(31)	94,8(1)	N(21)-V-N(2)	88,6(1)
N(21)-V-N(31)	163,8(1)	N(31)-V-N(2)	76,0(1)
O(2)-V-N(1)	92,7(1)	N(1)-V-N(2)	78,4(1)
O(1)-V-N(1)	160,0(1)		

Tabela 4.21: Parâmetros cristalográficos do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$

Fórmula empírica	$\text{VC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{PF}_6$
Peso Molecular	603,40
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1 (n° 2)
a (Å)	9,967(2)
b (Å)	10,942(2)
c (Å)	12,246(2)
α ($^{\circ}$)	81,40(3)
β ($^{\circ}$)	70,18(3)
γ ($^{\circ}$)	85,13(3)
V (Å ³)	1241,5(4)
Z	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,614
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,544
F(000)	618
Tamanho do cristal (mm)	0,10x0,25x0,50
Cor	Rosa escuro
Temperatura (K)	295(2)
Radiação	Mo K α
λ (Å)	0,71073
Reflexões medidas	4600
Reflexões independentes	4348
Reflexões observadas	3428
Parâmetros refinados	346
Faixa de hkl medidos	-11/11; -12/0; -14/14
R ₁	0,0163
R _w	0,1533

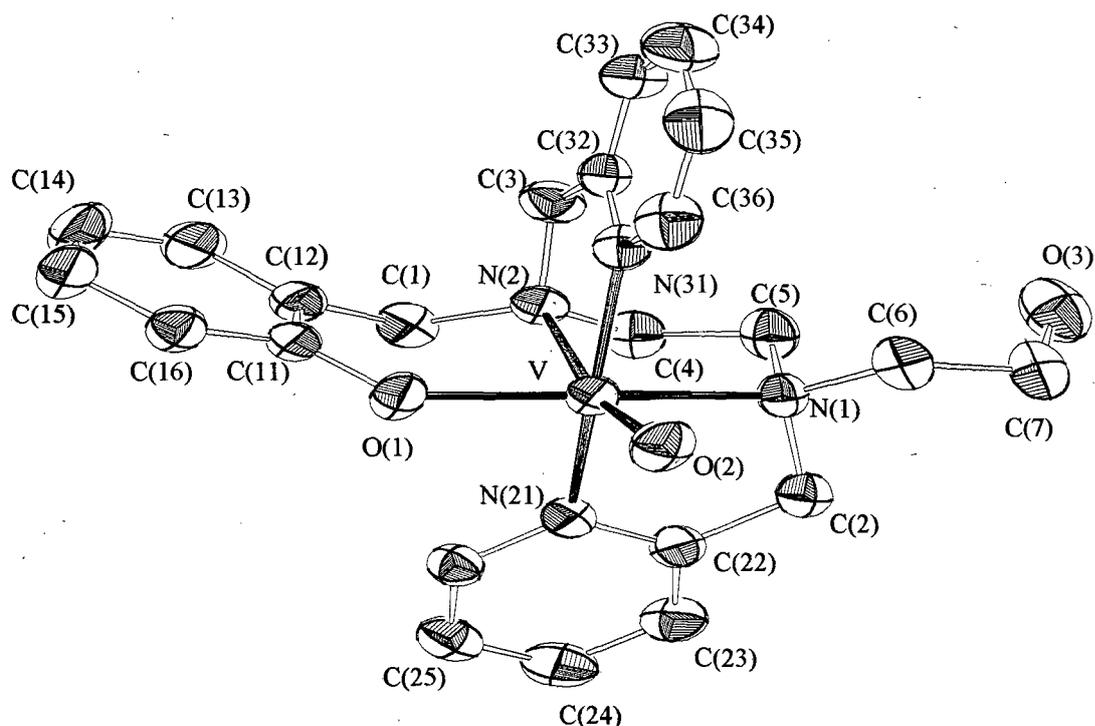


Figura 4.35 Estrutura de raios- X do íon complexo $[OV^{IV}(HBBPETEN)]^+$

4.3.11 – Estrutura cristalina do composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$.

A estrutura de raios-X do composto de coordenação $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ consiste de uma unidade mononuclear assimétrica única. Um desenho ZORTEP⁹⁰ do composto de coordenação com a seqüência de numeração dos átomos é apresentado na Figura 4.36. Os principais parâmetros cristalográficos para o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ estão resumidos nas Tabelas 4.22 e 4.23.

O íon de vanádio (IV) está em um ambiente octaedral distorcido, no qual dois oxigênios fenólicos, um nitrogênio amínico e um átomo de nitrogênio do tipo 1-metilimidazol em posições *trans* entre si formam o plano equatorial. O outro átomo de nitrogênio amínico do esqueleto etilenodiamínico, em posição *trans* em relação ao grupo oxo terminal e este átomo oxo

completam a esfera de coordenação do vanádio, enquanto que o grupo hidroxila permanece não-coordenado.

Os ligantes H₃BIMETEN e H₂BBIMEN⁶⁰ têm um conjunto N₃O₃ e N₄O₂ de átomos doadores, respectivamente. Então é interessante comparar as estruturas de seus respectivos complexos de VO²⁺ já que o composto de coordenação [OV^{IV}(HBBIMEN)]PF₆ foi descrito como o primeiro exemplo de um complexo de VO²⁺ cristalograficamente caracterizado, o qual contém um ligante hexadentado com grupamentos fenolato e imidazol coordenados simultaneamente ao centro metálico.⁶⁰ Enquanto que no complexo [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ um grupo fenólico do ligante aparece de forma pendente ou seja, não-coordenado, no composto [OV^{IV}(HBIMETEN)] o grupo hidroxílico é que não se encontra coordenado ao vanádio (IV). No complexo [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ um oxigênio do grupo fenolato, um nitrogênio amínico e dois átomos de nitrogênio imidazólicos formam o plano equatorial (arranjo N₃O), em contraste à coordenação N₂O₂ observada no mesmo plano do composto [OV^{IV}(HBIMETEN)] (dois oxigênios de grupos fenolatos, um nitrogênio amínico e um nitrogênio imidazólico).

A coordenação do esqueleto etilenodiamínico é idêntica em ambos os compostos (posições *cis-trans* em relação à ligação V=O). Os anéis de cinco membros (VN₂C₂) têm conformações "skew" usuais, com ângulos de torção N-C-C-N de 56,0(5)^o e 60,0(1)^o para o [OV^{IV}(HBIMETEN)] e [OV^{IV}(HBBIMEN)]PF₆, respectivamente. Como já mencionado anteriormente, esta forma de coordenação do grupo etilenodiamina não é usual, uma vez que em outros complexos de vanadilo hexacoordenado, ambos os átomos de nitrogênio estão coordenados de forma *cis* em vez de *cis-trans* à ligação V=O.^{59,62} Este fato provavelmente ocorre devido à tensão dos anéis nestes compostos de coordenação, nos quais os anéis de cinco membros VN₂C₂ formados com o grupo etilenodiamina são mais flexíveis (dois átomos de C sp³) que os correspondentes anéis contendo grupos imidazólicos (um átomo de C sp² e um átomo de C sp³) os quais requerem ângulos de "mordida" menores.

A distância V=O no composto [OV^{IV}(HBIMETEN)] é curta [1,610(6) Å] indicando o caráter de dupla ligação típico de complexos de vanadilo.^{61,62} Este

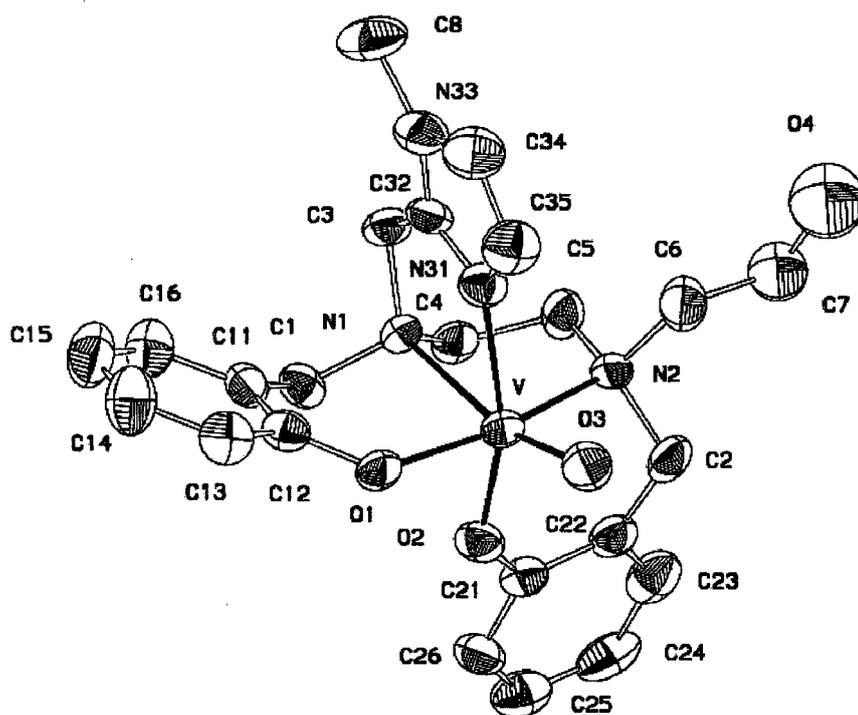
valor é ligeiramente maior comparado ao de 1,588(8) Å do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$. Como esperado, o comprimento da ligação $\text{V-N}_{(\text{amina})}$ [2,372(6) Å] *trans* à ligação V=O no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ é 0,157 Å mais longa que aquela no plano equatorial e é uma consequência da forte influência *trans* do grupo oxo. Uma tendência similar nestes comprimentos de ligação foram observados no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ [2,360(9) e 2,234(9) Å], mas com ligação $\text{V-N}_{(\text{amina})}$ *trans* à ligação V=O mais longa no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$. Este fato pode ser associado com a maior rigidez do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$, devido à presença de três anéis de cinco membros e um anel de seis membros quando comparado com o $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$, o qual possui dois anéis de cinco e dois anéis de seis membros. O deslocamento do átomo de vanádio a partir do plano equatorial N_2O_2 [0,330(3) Å] do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ é semelhante ao deslocamento de 0,331(4) Å do plano equatorial N_3O do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$. Os comprimentos das ligações $\text{V-O}_{\text{fenolato}}$ [1,949(6) e 1,931(6) Å] no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ são mais longas que aquela observada no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]$ [1,905(8) Å]. O comprimento de ligação $\text{V-N}_{\text{imidazol}}$ [2,120(7) Å] no plano equatorial do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ é 0,040 Å mais longa que as encontradas no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ [média 2,080(9) Å] e é um reflexo da fraca influência *trans* causada pela ligação fenolato do primeiro composto. A partir destas informações, pode-se concluir que o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$ exibe distorções no plano equatorial similares às observadas no composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6$.

Tabela 4.22: Parâmetros cristalográficos do composto [OV^{IV}(HBIMETEN)]

Fórmula empírica	VC ₂₃ H ₂₈ N ₄ O ₄ .1/2 (C ₂ H ₅ OH)
Peso Molecular	498,47
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (n ^o 14)
a (Å)	15,304(3)
b (Å)	12,329(3)
c (Å)	12,441(3)
α (°)	90
β (°)	94,18(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	2341,2(9)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,414
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,465
F(000)	1048
Tamanho do cristal (mm)	0,07x0,26x0,43
Cor	Lilás
Temperatura (K)	293(2)
Radiação	Mo Kα
λ (Å)	0,71073
Reflexões medidas	4108
Reflexões independentes	2971
Reflexões observadas	1921
Parâmetros refinados	307
Faixa de hkl medidos	0/18; 0/14; -14/14
R ₁	0,0846
R _w	0,1316

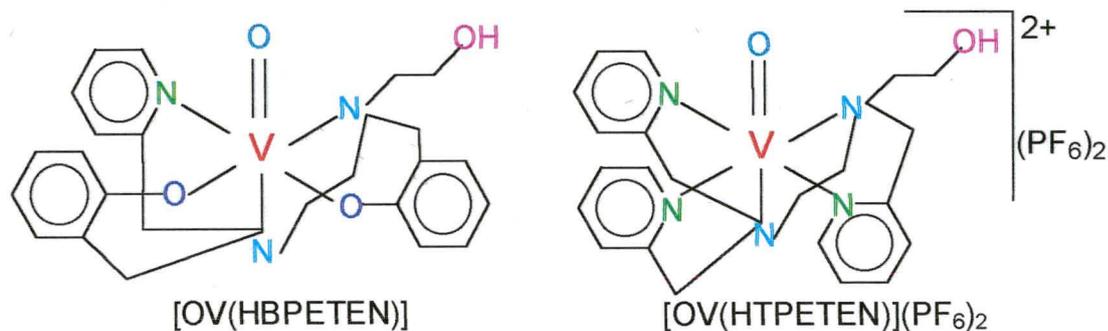
Tabela 4.23: Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$

V-O(3)	1,610(6)	V-N(31)	2.120(7)
V-O(2)	1,931(6)	V-N(2)	2.215(7)
V-O(1)	1,949(6)	V-N(1)	2.372(6)
O(3)-V-O(2)	105,2(3)	O(1)-V-N(2)	163,2(2)
O(3)-V-O(1)	102,9(3)	N(31)-V-N(2)	92,5(3)
O(2)-V-O(1)	84,8(2)	O(3)-V-N(1)	165,2(3)
O(3)-V-N(31)	95,7(3)	O(2)-V-N(1)	86,5(2)
O(2)-V-N(31)	158,9(3)	O(1)-V-N(1)	87,0(2)
O(1)-V-N(31)	88,3(2)	N(31)-V-N(1)	73,3(2)
O(3)-V-N(2)	93,7(3)	N(2)-V-N(1)	77,2(2)
O(2)-V-N(2)	88,6(2)		


Figura 4.36 Estrutura de raios-X do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

4.3.12 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$.

Considerando as constatações experimentais para os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$, tais como: (a) os dados de espectroscopia de infravermelho onde a presença de uma banda bem definida em 3.608 e 3.316 cm^{-1} , respectivamente, indica que o álcool primário não se encontra coordenado em ambos os complexos, bem como a diminuição da banda em 1368 cm^{-1} no espectro do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$ e a manutenção da mesma banda no espectro do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ indica que somente os grupos fenólicos do ligante H_3BPETEN encontram-se desprotonados e coordenados, enquanto que o grupo alcoólico do ligante HTPETEN não se encontra coordenado e, ainda, o aparecimento de uma banda em 838 cm^{-1} no espectro do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ indica a presença do contra-íon PF_6^- ; (b) condutividade molar característica de eletrólito 2:1 para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e ausência de condutividade molar no composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBPETEN})]$; (c) análises elementares compatíveis com as composições $\text{VC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot (\text{PF}_6)_2$ e $\text{VC}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$; (d) espectros eletrônico e de RPE e comportamento eletroquímico similares aos dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBPETEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$; podemos propor que o vanádio (IV) em ambos os compostos encontra-se coordenado como nas estruturas abaixo:



4.4 – Caracterização dos compostos de coordenação de vanádio (V) com os ligantes H₃BPETEN e H₃BIMETEN.

4.4.1 – Sínteses.

As sínteses dos compostos de coordenação de vanádio (V) com os ligantes H₃BPETEN e H₃BIMETEN foram realizadas com sal de vanádio neste estado de oxidação, o NH₄VO₃. Em todas as sínteses, a adição de uma solução do ligante a uma solução contendo o sal do metal formou imediatamente soluções de coloração intensa com precipitados microcristalinos coloridos (violeta escuro e marron avermelhado). Ambos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos, tais como dimetilformamida, acetonitrila e metanol.

Os compostos de coordenação [OV^V(BPETEN)], e [OV^V(BIMETEN)] foram caracterizados por infravermelho, condutividade molar, análise de CHN, espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica.

4.4.2 – Espectroscopia de Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)] são apresentados nas Figuras 4.37 e 4.38, respectivamente.

Os espectros destes compostos são similares aos dos respectivos ligantes H₃BPETEN e H₃BIMETEN não-coordenados. As principais diferenças são: (a) a banda em 1368 e 1.360 cm⁻¹ atribuída à deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos ligantes livres, encontra-se ausente no espectro dos compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)] indicando que os grupos fenólicos e alcoólicos dos correspondentes ligantes encontram-se desprotonados e coordenados; (b) aparecimento do estiramento ν (V=O) em 958 e 944 cm⁻¹, respectivamente, que estão dentro da faixa usualmente observada para complexos de vanádio (V) hexacoordenados.⁶⁸

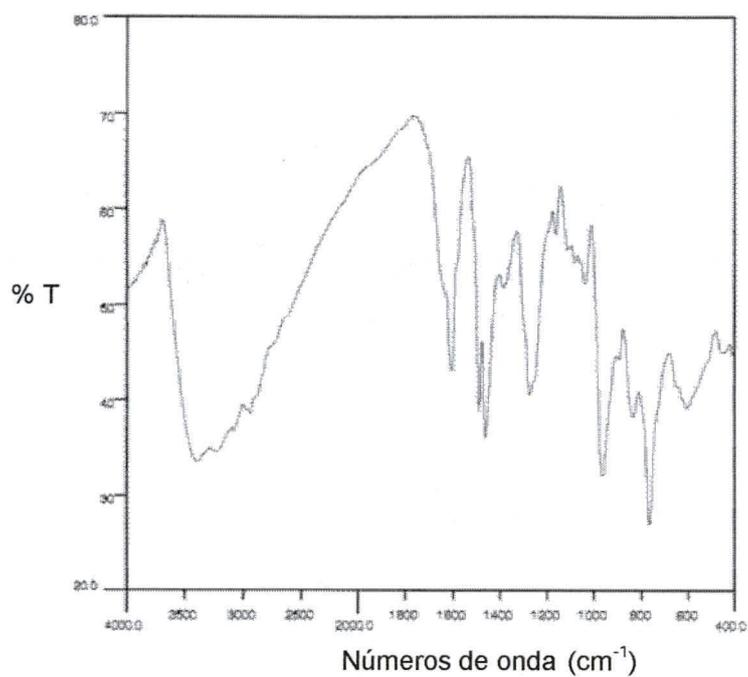


Figura 4.37 Espectro de infravermelho do complexo $[OV^V(BPETEN)]$ em pastilha de KBr.

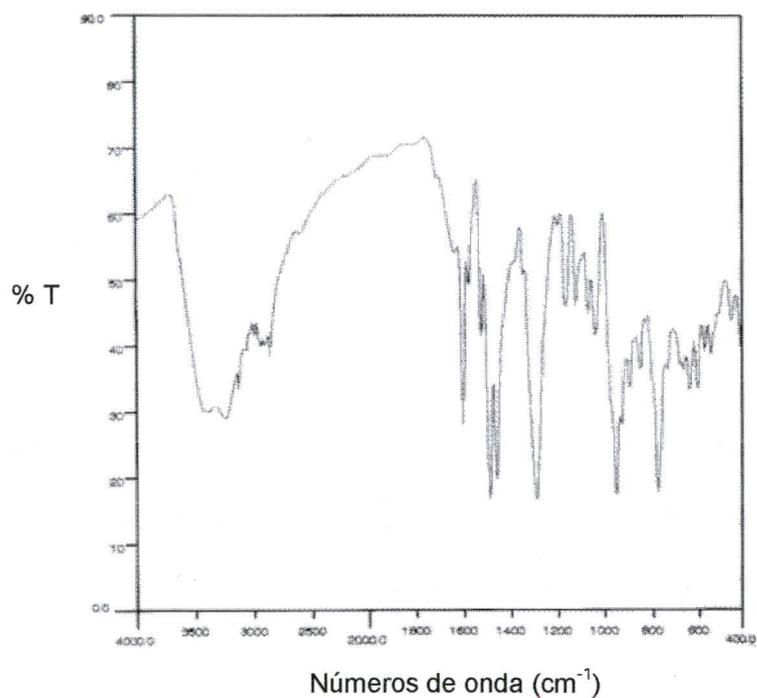


Figura 4.38 Espectro de infravermelho do complexo $[OV^V(BIMETEN)]$ em pastilha de KBr.

4.4.3 – Condutivimetria.

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções em DMF, com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$. Tais compostos apresentaram condutividades inferiores à soluções de eletrólitos 1:1, indicando tratar-se de compostos neutros.

4.4.4 – Análise Elementar.

As análises de C, H e N (pg. 51 e 52) indicam as fórmulas moleculares dos compostos de coordenação $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$ conforme estão relacionadas na Tabela 4.24 abaixo:

Tabela 4.24: Fórmula molecular para os compostos de coordenação $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$.

Composto	Fórmula Molecular
$[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$	$\text{VC}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$	$\text{VC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.4.5 – Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos dos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$, realizados em DMF, são apresentados nas Figuras 4.39 e 4.40. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.25.

As intensas cores dos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$, violeta escuro e marrom avermelhado, respectivamente, são consistentes com uma transição eletrônica em 509 e 447 nm, observadas nos espectros de absorção UV-Vis em DMF e confirmadas no espectro de reflectância dos compostos no estado sólido.

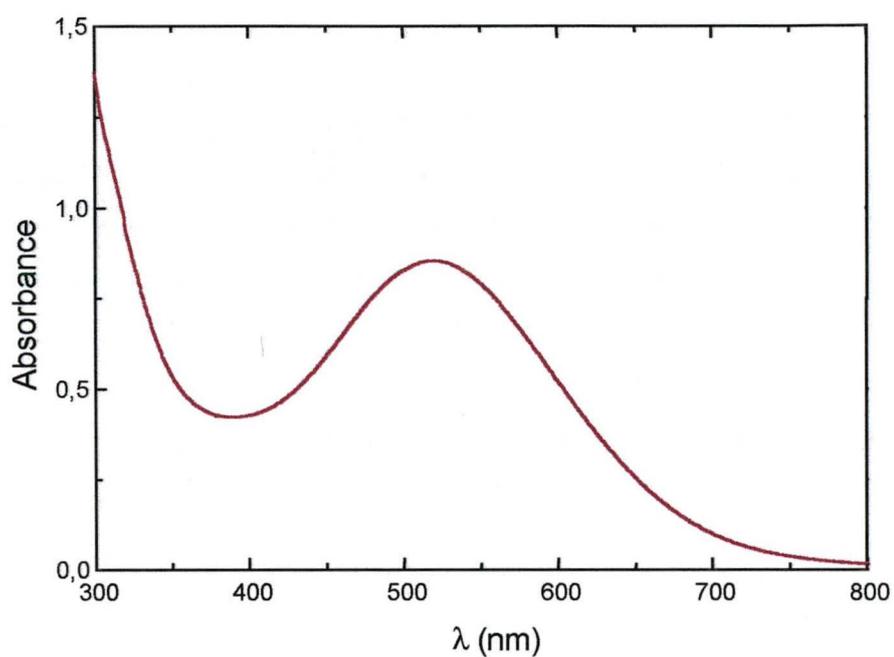


Figura 4.39 Espectro eletrônico do $[OV^V(BPETEN)]$ em DMF ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

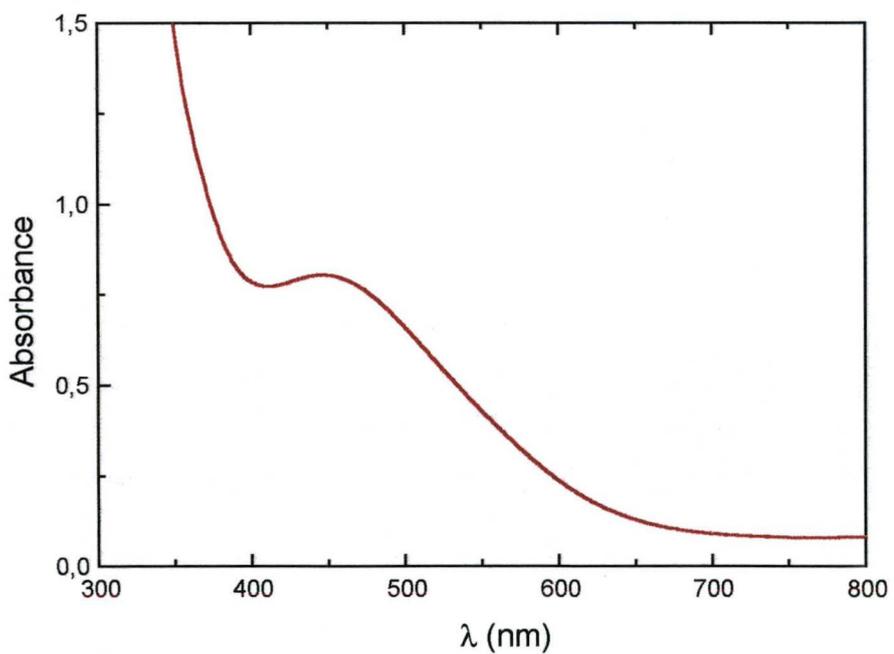


Figura 4.40 Espectro eletrônico do $[OV^V(BIMETEN)]$ em DMF ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 4.25: Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio(V)-oxo em DMF.

Composto	$\lambda_{\max}(\text{nm}) / \varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$
[OV ^V (BPETEN)]	509 (854)
[OV ^V (BIMETEN)]	447 (871)

Complexos de vanádio(V)-oxo (d^0) não apresentam transições d-d. A banda observada em 509 nm e 447 nm para os compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)], respectivamente, é assinalada como uma transição de transferência de carga do tipo CTLM, como observado em outros compostos de vanádio(V)-oxo descritos na literatura.^{67,68}

4.4.6 – Eletroquímica.

As propriedades redox dos compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)] foram investigadas através de voltametria cíclica, em DMF, [TBA(PF₆)] 0,1 mol.L⁻¹, na faixa de potencial entre +1,0 a -0,1V vs. ESC, utilizando-se ferroceno como referência interna.

Os voltamogramas, em diferentes velocidades, dos dois compostos estão apresentados nas Figuras 4.41 e 4.42 e os seus potenciais redox estão resumidos nas Tabelas 4.26 e 4.27.

Tabela 4.26: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox (V x Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ do composto $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	1,2	84	3,28	-0,110
100	1,8	76	5,10	-0,115
150	1,5	74	5,78	-0,113

Tabela 4.27: Função de corrente ($\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1/2}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$), ΔE_p (mV), I_{pa}/I_{pc} e potenciais redox (V x Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para o acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ do composto $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$ ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Velocidade	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p	f_c	$E_{1/2}$
50	1,4	66	6,51	-0,211
100	1,3	65	8,60	-0,223
150	1,5	76	9,50	-0,221

Os voltamogramas cíclicos para cada um dos dois compostos, apresentam uma onda quase reversível (Figuras 4.41 e 4.42) a qual é atribuída o processo de transferência de um elétron nos acoplamentos representados a seguir:



$$E_{1/2} = 0,153\text{V x ESC}$$

$$-0,113\text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

$$0,287\text{ V x ENH}$$



$$E_{1/2} = 0,250 \text{ V x ESC}$$

$$-0,218 \text{ V x Fc}^+/\text{Fc}$$

$$0,182 \text{ V x ENH}$$

A quase reversibilidade dos processos pode ser atribuída pela dependência dos parâmetros ΔE_p e f_c (função de corrente) com o aumento da velocidade de varredura. De acordo com as Tabelas 4.26 e 4.27, observa-se apenas uma oscilação nos valores destes parâmetros com o aumento da velocidade. De acordo com estas tabelas pode-se observar, também, que as relações I_{pa}/I_{pc} assumem valores próximos de 1,0 sendo mais um parâmetro que evidencia as quasi reversibilidades dos processos. Através dos voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34 observa-se que não ocorre uma abertura sistemática nos potenciais de pico com o aumento da velocidade de varredura e que os sistemas estudados seguem o mesmo comportamento que o par redox Fc^+/Fc , o qual é caracterizado como um processo reversível.³⁵

Observa-se que nestes compostos, como ocorreu para os compostos análogos de vanádio (IV), para o mesmo número de fenolatos coordenados o aumento da basicidade dos demais grupos ligantes provoca um deslocamento catódico dos potenciais redox, isto é, a substituição de um grupo piridínico no $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ por um grupo 1-metilimidazólico no $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$, provoca um deslocamento de $-0,105 \text{ V}$. Este deslocamento pode ser explicado pelo aumento da basicidade no centro de V(V) oxo, o que acarreta em uma maior resistência à redução e reflete em potenciais mais negativos.

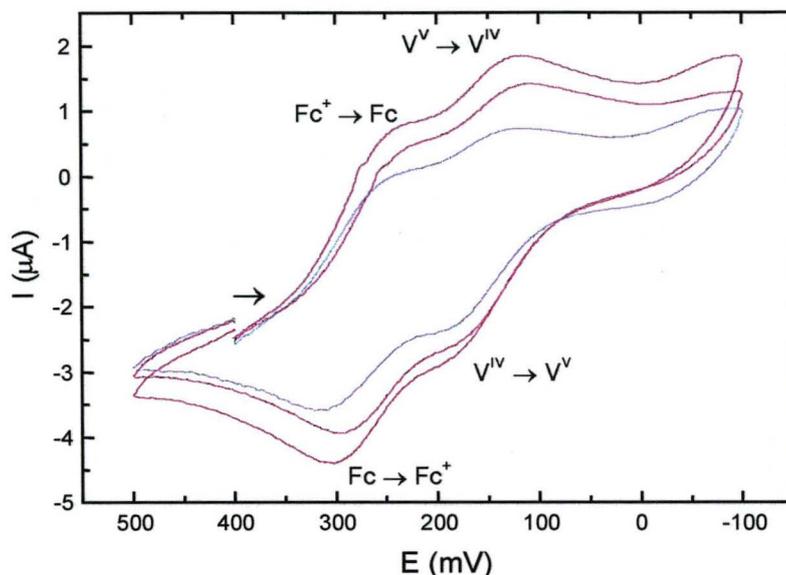


Figura 4.41 Voltamogramas cíclicos do $[OV^V(\text{HBPETEN})]$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (lilás) 50, (violeta) 100 e (violeta escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

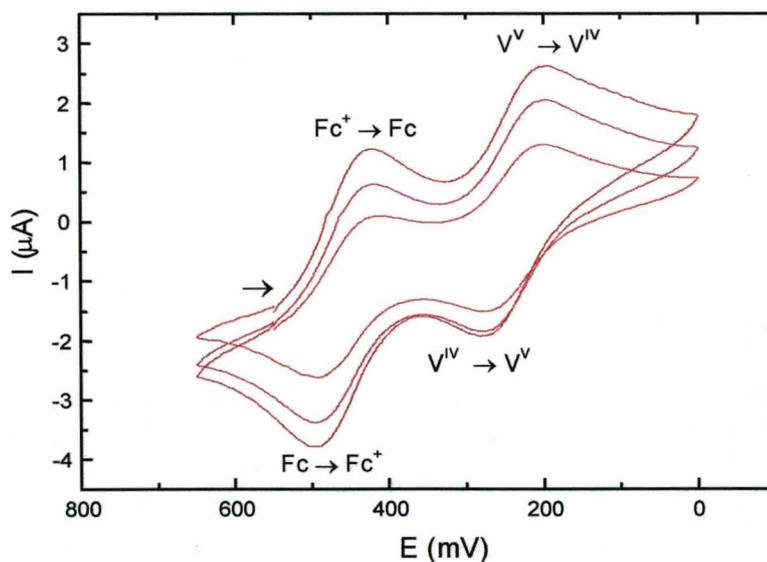
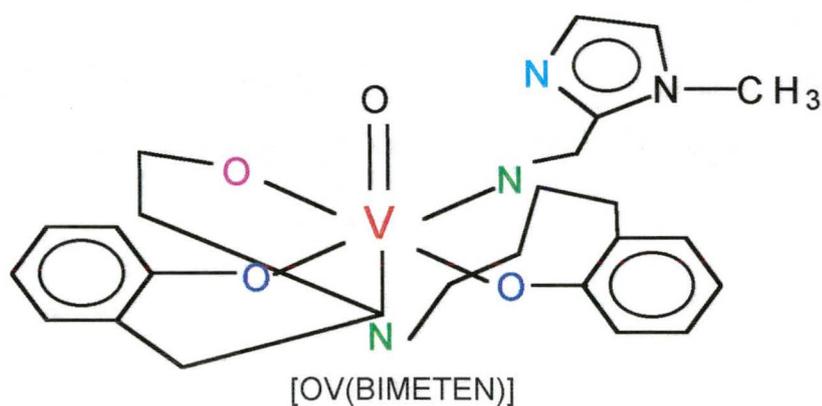
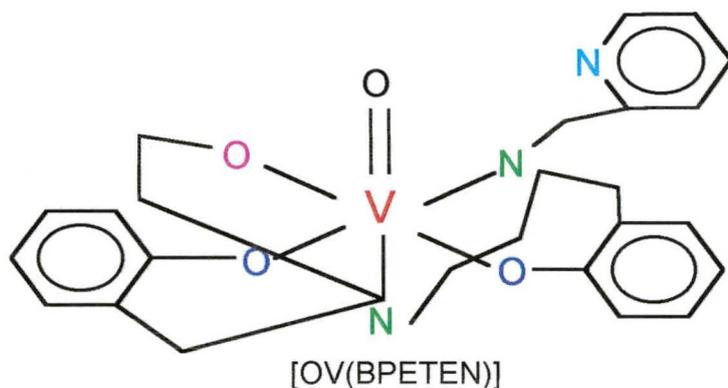


Figura 4.42 Voltamogramas cíclicos do $[OV^V(\text{BIMETEN})]$, em DMF, com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (marrom avermelhado) 50, (marrom) 100 e (vermelho escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

4.4.7 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)].

Considerando as constatações experimentais para os compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)], tais como: (a) os dados de espectroscopia de infravermelho onde a ausência nos espectros dos compostos [OV^V(BPETEN)] e [OV^V(BIMETEN)] de uma banda bem definida em 1368 e 1.360 cm⁻¹ atribuída à deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos espectros dos ligantes livres, indicam que estes encontram-se desprotonados e coordenados; (b) apresentam condutividade insignificante o que é característico de compostos neutros; (c) análises elementares compatíveis com as composições VC₂₄H₂₆N₃O₄.H₂O e VC₂₃H₂₇N₄O₄.H₂O; (d) espectros eletrônicos e comportamentos eletroquímicos; pode-se propor que o vanádio(V) em ambos os compostos encontra-se coordenado como nas estruturas a seguir:



4.5 – Caracterização dos compostos de coordenação de cobre (II) com os ligantes H₃BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN.

4.5.1 – Sínteses.

As sínteses dos compostos de coordenação de cobre (II) com os ligantes H₃BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN foram realizadas com sal de cobre neste estado de oxidação, o Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Em todas as sínteses, a adição de uma solução do ligante e de trietilamina a uma solução contendo o sal do metal formou imediatamente soluções de coloração intensa com precipitados microcristalinos coloridos (verde escuro, verde musgo, verde bandeira e verde claro). Na solução com o ligante HTPETEN foram adicionados 2 equivalentes de NH₄PF₆ para trocar o contra-íon, pois o precipitado formado com ClO₄⁻ como contra-íon é muito higroscópico. Todos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos, tais como dimetilformamida, acetonitrila e metanol.

Os compostos de coordenação [Cu(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu(H₂BIMETEN)]ClO₄ foram caracterizados por infravermelho, condutividade molar, análise de CHN, espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

4.5.2 – Espectroscopia de Infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos compostos [Cu(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu(H₂BIMETEN)]ClO₄ são apresentados nas Figuras 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46, respectivamente.

Os espectros destes compostos são similares aos dos respectivos ligantes H₃BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN não-coordenados. As principais diferenças são: (a) a presença de uma banda bem definida em 3.430, 3.420, 3.418 e 3.446 cm⁻¹, respectivamente, atribuída ao estiramento ν_{O-H} do álcool primário que não está coordenado em nenhum dos quatro compostos; (b) a banda em 1368, 1.368 e 1.360 cm⁻¹ atribuída à deformação angular no plano do OH dos grupos fenólico e alcoólico, presente nos ligantes livres, encontra-se diminuída no espectro dos compostos [Cu(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄ e [Cu(H₂BIMETEN)]ClO₄ indicando que uma parte dos grupos fenólicos dos correspondentes ligantes encontra-se desprotonada e coordenada, enquanto que a mesma banda no complexo [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ apresenta a mesma intensidade do correspondente ligante livre, indicando que o grupo alcoólico não se encontra coordenado.

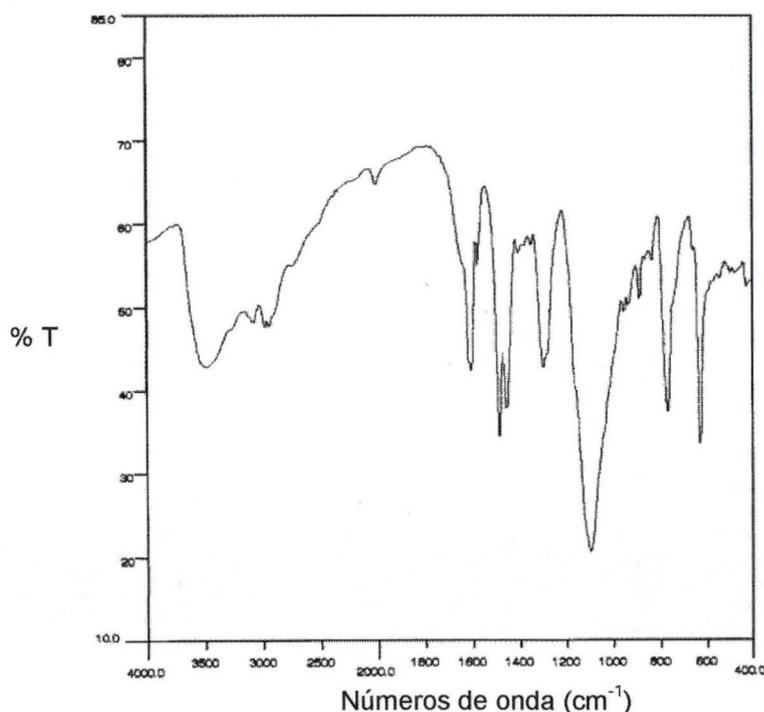


Figura 4.43 Espectro de infravermelho do complexo [Cu(HBBPETEN)]ClO₄ em pastilha de KBr.

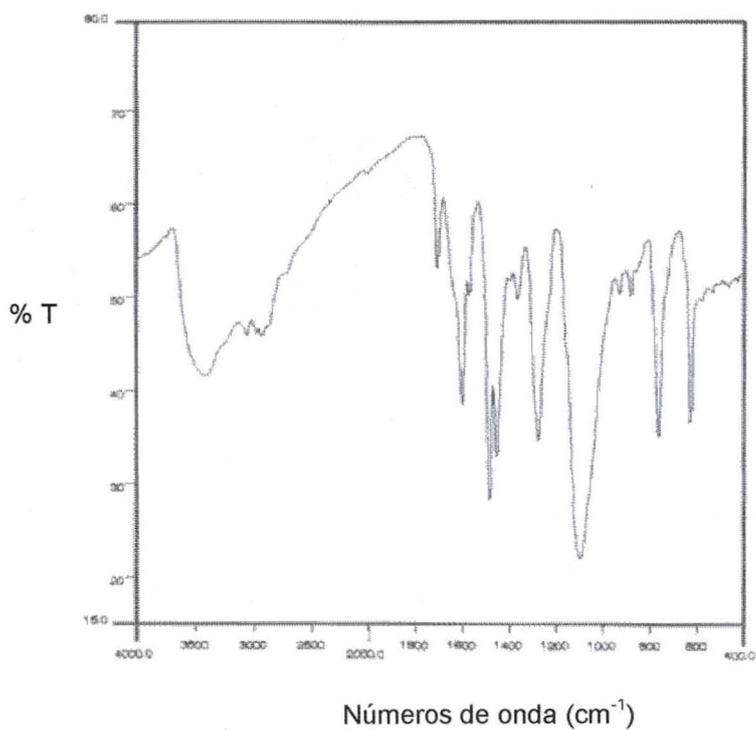


Figura 4.44 Espectro de infravermelho do complexo $[Cu(H_2BPETEN)]ClO_4$ em pastilha de KBr.

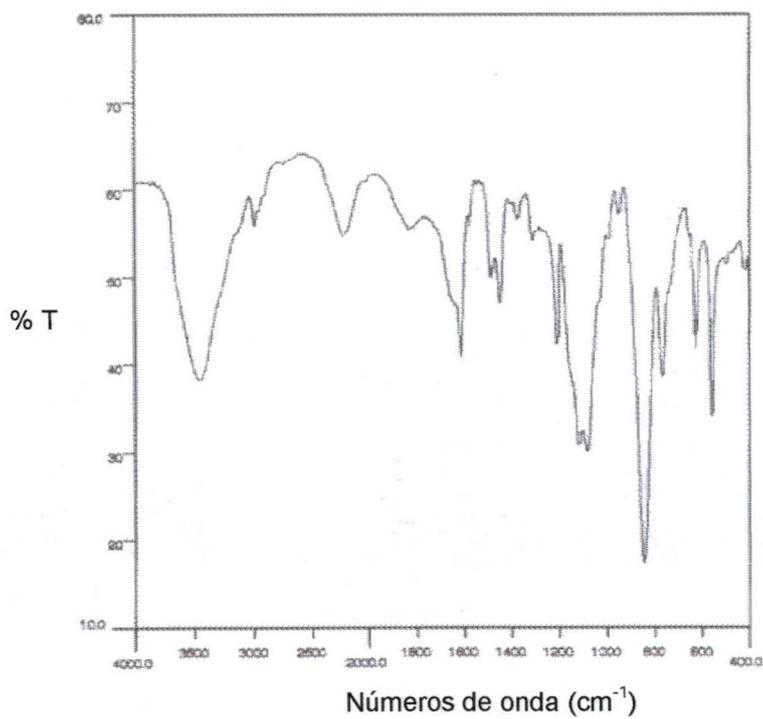


Figura 4.45 Espectro de infravermelho do complexo $[Cu(HTPETEN)](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.

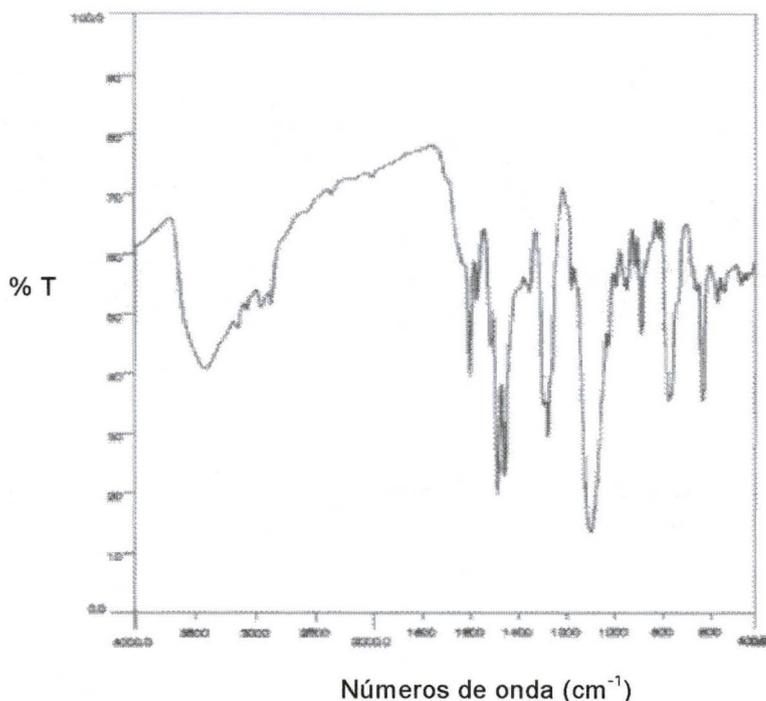


Figura 4.46 Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ em pastilha de KBr.

Os espectros dos compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, apresentam uma banda larga e intensa em 1090, 1094 e 1094 cm^{-1} , respectivamente, correspondente aos estiramentos devido a presença do contra-íon ClO_4^- , enquanto que o espectro do composto $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ apresenta uma banda larga e intensa em 842 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações P-F do contra-íon PF_6^- .

4.5.3 – Condutivimetria.

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções em CH_3CN , com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dos compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$. Os valores de condutividades molares calculados para os quatro compostos são os seguintes, respectivamente:

$$\Lambda_M = 135 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$\Lambda_M = 137 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$\Lambda_M = 274 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

$$\Lambda_M = 132 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

Segundo Geary³⁶ para soluções de eletrólitos 1:1 em CH₃CN, a condutividade molar varia entre 120 – 160 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ e entre 220 – 300 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ para soluções de eletrólitos 2:1. Portanto, pode-se afirmar que os compostos de coordenação em questão apresentam cátions de carga +1, +1, +2 e +1, respectivamente.

4.5.4 – Análise Elementar.

As análises de C, H e N (pg. 52, 53 e 54) indicam as fórmulas moleculares dos compostos de coordenação [Cu(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu(H₂BIMETEN)]ClO₄ conforme estão relacionadas na Tabela 4.28 abaixo:

Tabela 4.28: Fórmula molecular para os compostos de coordenação
Cu(HBBPETEN)]ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)]ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e
[Cu(H₂BIMETEN)]ClO₄

Composto	Fórmula Molecular
Cu(HBBPETEN)]ClO ₄	CuC ₂₃ H ₂₇ N ₄ O ₂ · ClO ₄ · H ₂ O
[Cu(H ₂ BPETEN)]ClO ₄	CuC ₂₄ H ₂₈ N ₃ O ₃ · ClO ₄ · 2H ₂ O
[Cu(HTPETEN)](PF ₆) ₂	CuC ₂₂ H ₂₇ N ₅ O · (PF ₆) ₂
[Cu(H ₂ BIMETEN)]ClO ₄	CuC ₂₃ H ₂₉ N ₄ O ₃ · ClO ₄ · 2H ₂ O

4.5.5 – Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos dos compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, obtidos das soluções em CH_3CN , são apresentados nas Figuras 4.48, 4.49, 4.50 e 4.51. Os dados espectroscópicos estão resumidos na Tabela 4.29.

O cobre (II), tendo uma configuração d^9 , dentro do “formalismo do buraco” pode ser considerado como um sistema esférico d^{10} com um “buraco” ou um elétron faltante. Assim, ele passa a ser essencialmente um problema de um elétron, simplificando o tratamento teórico da discussão de seus espectros de absorção eletrônica. O íon Cu^{2+} livre tem nove elétrons em cinco orbitais d degenerados. Quando colocado em um ambiente octaédrico a energia dos orbitais d aumenta e eles se desdobram em t_{2g} e e_g devido às interações repulsivas com os ligantes, produzindo uma configuração $(t_{2g})^6(e_g)^3$ de mais baixa energia. Isto corresponde ao estado fundamental 2E_g que é orbitalmente degenerado e sujeito a uma distorção Jahn-Teller, a qual reduz a simetria, remove a degenerescência e abaixa a energia do estado fundamental. A distorção Jahn-Teller normalmente encontrada nos complexos de cobre (II) é a alongação tetragonal (ao longo do eixo z) o que resulta em quatro ligantes fortemente ligados aos eixos x e y, definindo o plano equatorial. Um princípio fundamental da teoria do campo ligante é que a energia de desdobramento dos orbitais d é fortemente dependente da natureza dos ligantes e de sua geometria em torno do centro metálico. (Figura 4.47).⁴⁸

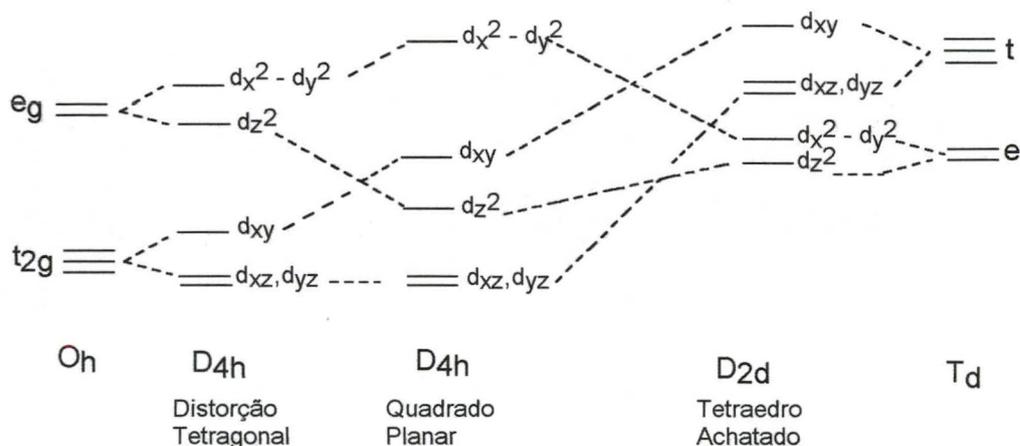


Figura 4.47 Diagrama de desdobramento do campo ligante em várias simetrias.

O espectro d-d para compostos de cobre (II), formado de largas bandas sobrepostas, fornece uma grande quantidade de informações que dizem respeito à esfera de coordenação e ao centro de simetria. O espectro de absorção para o cobre(II) apresenta transições d-d proibidas por Laporte com coeficientes de extinção molar (ϵ) pequenos. Pode, ainda, apresentar na região de maior energia (< 400 nm) transições de transferência de carga do tipo CTLM ou CTML, que são permitidas por Laporte, com um elevado coeficiente de absorção molar.⁴⁸

Tabela 4.29: Dados do espectro eletrônico dos compostos de cobre (II) em CH_3CN e da GOase.³¹

Composto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) / \epsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$	643(292) e 453(1109)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$	640(181) e 380(1085)
$[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	875(ombro) e 669(226)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$	660(159) e 385(1167)
Goase ³¹	775(905); 630(1015) e 444(1155)

Os compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ apresentam duas bandas de absorção. A primeira em 453, 380 e 385 nm, e a segunda em 643, 640 e 660 nm respectivamente. A segunda banda em torno de 600-700 nm, por ter coeficiente de extinção molar baixo é atribuída a processos de transição d-d do metal, enquanto que a primeira banda na região de 450-350 nm, com coeficiente de extinção molar > 1000 pode ser atribuída a processos de transferência de carga do tipo $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{O}^-_{\text{axial}}$ e/ou $\text{O}^-_{\text{equatorial}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$.^{04,70}

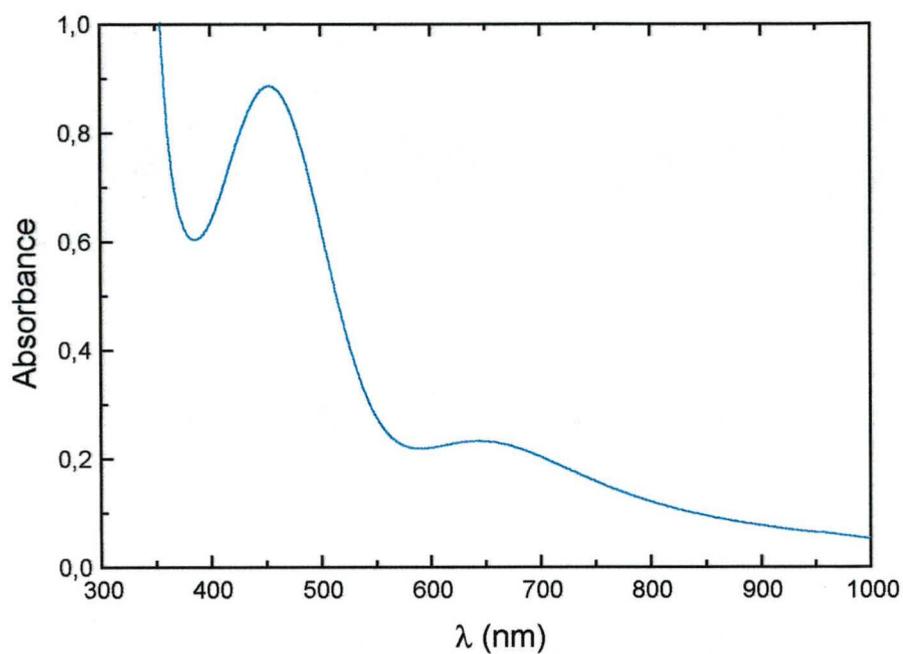


Figura 4.48 Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(HBBPETEN)]ClO_4$ em CH_3CN ($8 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$).

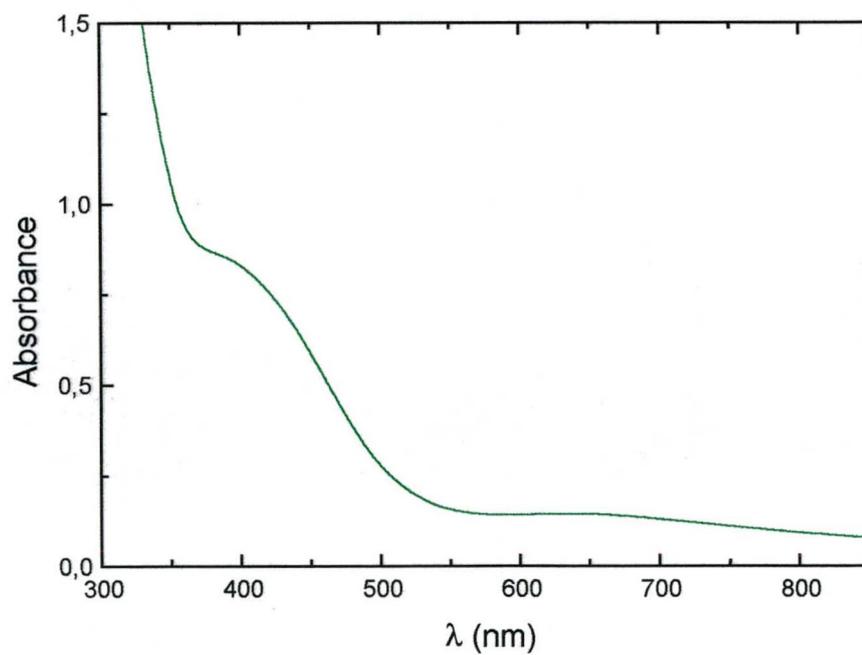


Figura 4.49 Espectro eletrônico do $[Cu^{II}(H_2BPETEN)]ClO_4$ em CH_3CN ($8 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$).

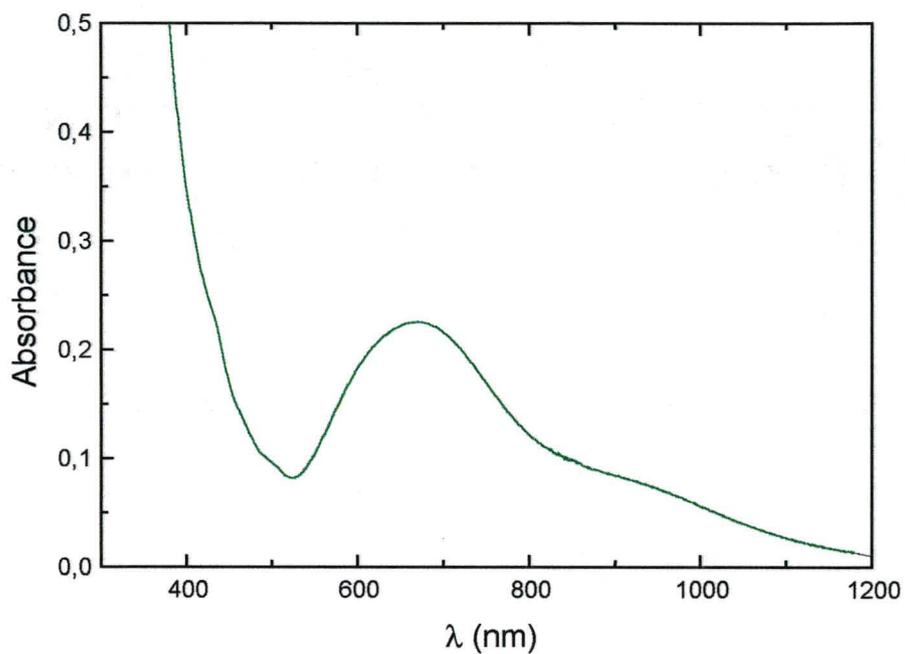


Figura 4.50 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

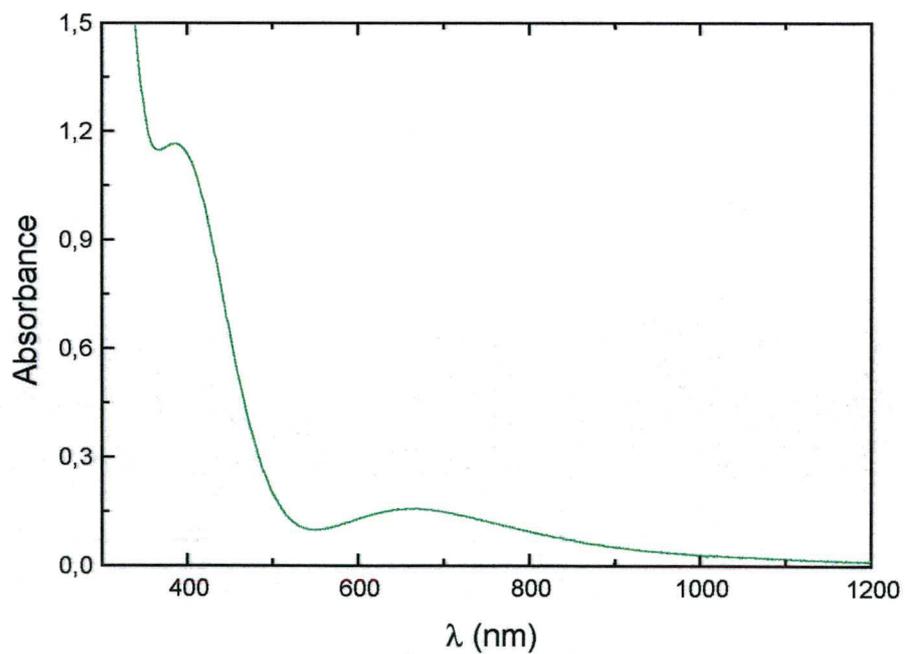


Figura 4.51 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

O composto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ exibe uma banda larga em 669 nm com um ombro em 875 nm sugestivo de uma geometria planar quadrada,⁷⁰ enquanto que os outros três compostos exibem duas bandas observadas em outros complexos de Cu(II) descritos na literatura^{03,04,70,91} e consistentes com uma geometria piramidal quadrada.

O espectro de absorção da galactose oxidase é caracterizado por três bandas em 444, 630 e 775 nm, sendo que as duas últimas bandas são largas e sobrepostas.³¹ Assim, dos quatro compostos de cobre(II) descritos aqui, o composto $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ é o que apresenta propriedades cromofóricas mais similares às encontradas na enzima.

4.5.6 – Eletroquímica.

As propriedades redox dos compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ foram investigadas através de voltametria cíclica, em CH_3CN , $[\text{TBA}(\text{PF}_6)]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na faixa de potencial entre +0,6 a -1.4 V vs. ESC, utilizando-se ferroceno como referência interna.

Os voltamogramas, em diferentes velocidades, dos quatro compostos estão apresentados nas Figuras 4.52, 4.53, 4.54 e 4.55 e os seus potenciais redox estão resumidos nas Tabelas 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33.

Tabela 4.30: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (mV.s^{-1}) para o composto $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Velocidade	E_{pa} (V)	ΔE_{p} (mV)	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$E_{1/2}$ (V)
50	-0,294	144	0,84	-0,944
100	-0,280	160	1,37	-0,946
150	-0,272	178	1,51	-0,953

Tabela 4.31: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($mV.s^{-1}$) para o composto $[Cu(H_2BPETEN)]ClO_4$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$).

Velocidade	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)
50	-1,103	-0,647
100	-1,070	-0,650
150	-1,079	-0,650

Tabela 4.32: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($mV.s^{-1}$) para o composto $[Cu(HTPETEN)](PF_6)_2$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$).

Velocidade	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{1/2}$ (V)
50	-0,697	80	0,51	-0,610
100	-0,699	90	0,54	-0,614
150	-0,707	90	0,64	-0,614

Tabela 4.33: Dados redox (versus Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura ($mV.s^{-1}$) para o composto $[Cu(H_2BIMETEN)]ClO_4$ em CH_3CN ($1 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$).

Velocidade	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)
50	-1,083	-0,691
100	-1,107	-0,688
150	-1,107	-0,687

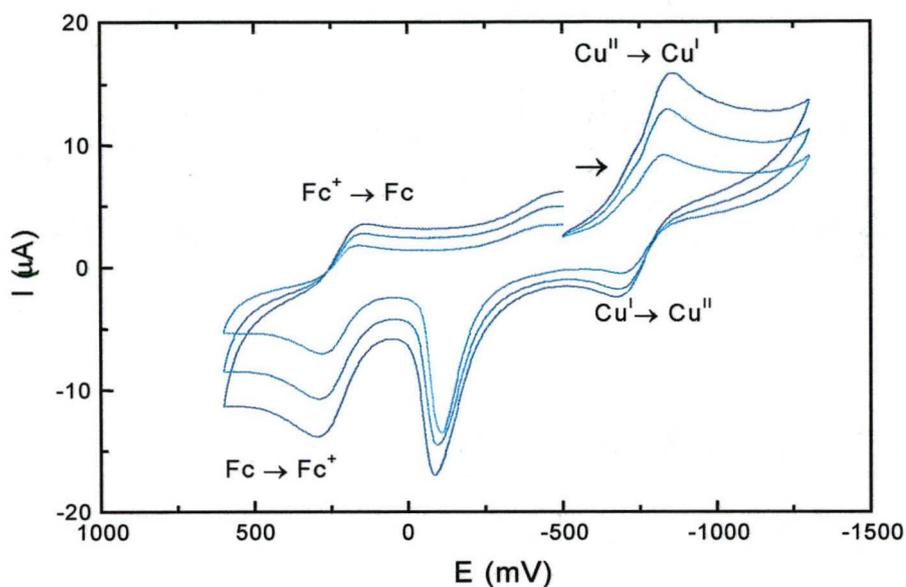


Figura 4.52 Voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, em CH_3CN , com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (azul petróleo claro) 50, (azul petróleo) 100 e (azul petróleo escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

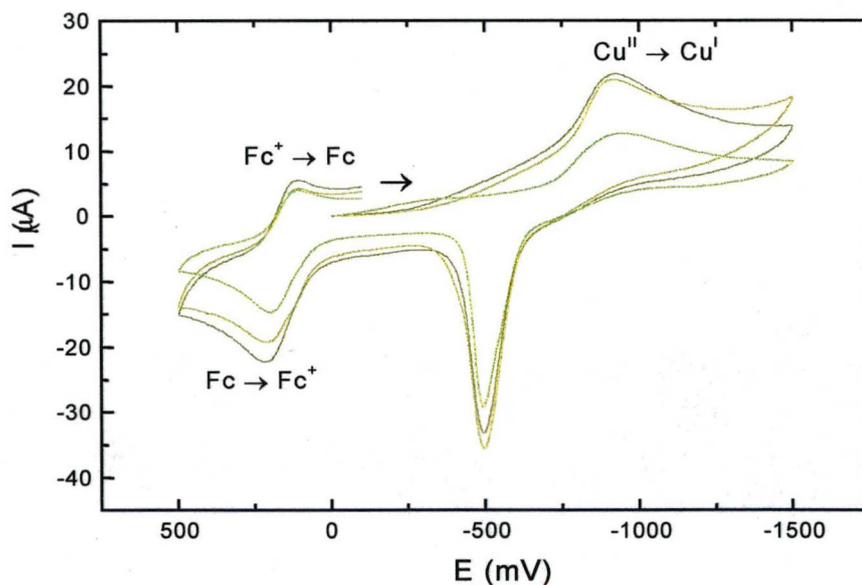


Figura 4.53 Voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, em CH_3CN , com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (lima) 50, (musgo) 100 e (musgo escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

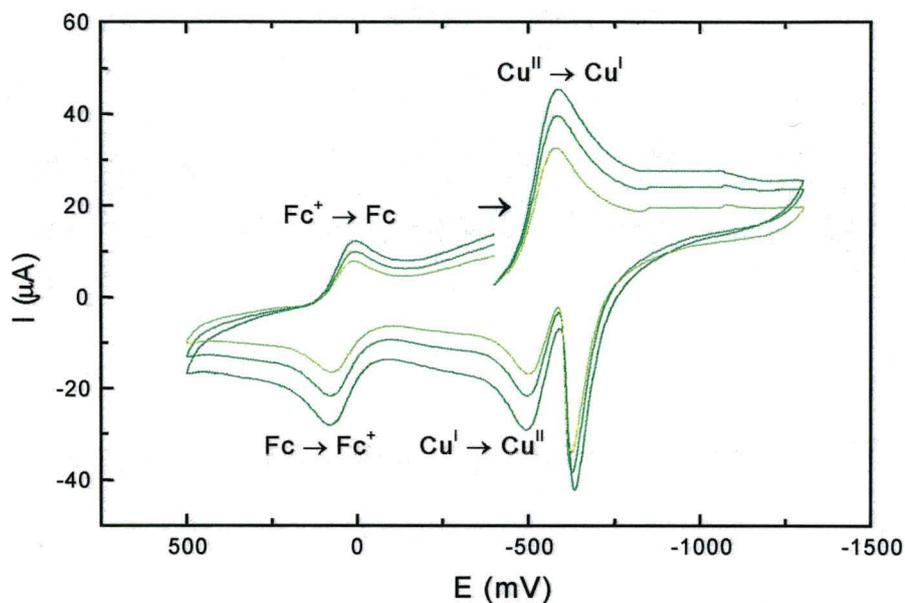


Figura 4.54 Voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$, em CH_3CN , com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (verde claro) 50 , (verde) 100 e (verde escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

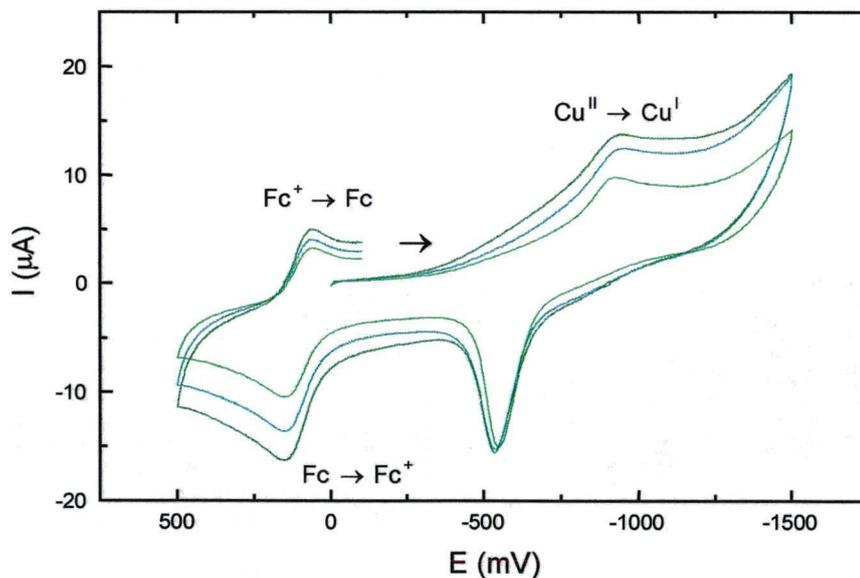


Figura 4.55 Voltamogramas cíclicos do $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, em CH_3CN , com $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, velocidades de varredura de (verde claro) 50 , (verde) 100 e (verde escuro) 150 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar – fio de platina; referência – ESC e trabalho – platina.

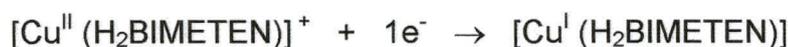
Os voltamogramas cíclicos para os compostos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ apresentam ondas irreversíveis em $-1,084 \text{ V}$ e $-0,649 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc ; $-1,099 \text{ V}$ e $-0,687 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc , respectivamente (Figuras 4.53 e 4.55). A primeira onda de cada composto corresponde ao processo irreversível de transferência de um elétron, segundo os esquemas abaixo:



$$E_{\text{pc}} = -0,929 \text{ V vs ESC}$$

$$-1,084 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$-0,684 \text{ V vs ENH}$$



$$E_{\text{pc}} = -0,944 \text{ V vs ESC}$$

$$-1,099 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$-0,699 \text{ V vs ENH}$$

Observa-se também nestes compostos de Cu^{II} , que para o mesmo número de fenolatos coordenados o aumento da basicidade dos demais grupos ligantes provoca um deslocamento catódico dos potenciais redox. Assim, a substituição de um grupo piridínico no $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ por um grupo 1-metilimidazólico no $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, causa um deslocamento de $-0,015 \text{ V}$. Este deslocamento pode ser explicado pelo aumento da basicidade no centro de Cu^{II} , o que acarreta em uma maior resistência à redução e reflete em potenciais mais negativos.

Os voltamogramas cíclicos para os compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ apresentam uma onda quase reversível em $-0,948$ e $-0,613 \text{ V}$ vs. Fc^+/Fc e outra onda irreversível em $-0,312$ e $-0,701 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc , respectivamente (Figuras 4.52 e 4.54). A primeira

onda de cada composto corresponde ao processo de transferência de um elétron nos acoplamentos representados a seguir:



$$E_{1/2} = -0,762 \text{ V vs ESC}$$

$$-0,948 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$-0,548 \text{ V vs ENH}$$



$$E_{pc} = -0,538 \text{ V vs ESC}$$

$$-0,613 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$-0,213 \text{ V vs ENH}$$

A onda anódica que aparece em -0,312, -0,649, -0,701 e -0,687 V vs. Fc⁺/Fc; para os compostos Cu(HBBPETEN)ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu(H₂BIMETEN)ClO₄, respectivamente, cujo processo é ainda desconhecido, pode ser atribuída à formação de óxido de Cu(I) sobre a superfície do eletrodo ou, à um depósito de Cu⁰ sobre a superfície do eletrodo ou ainda, à um processo de oxidação do tipo Cu(I) → Cu(II) com reação química acoplada, dada a sua irreversibilidade.^{03,91}

4.5.7 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Os espectros de RPE em banda X dos compostos Cu(HBBPETEN)ClO₄, [Cu(H₂BPETEN)ClO₄, [Cu(HTPETEN)](PF₆)₂ e [Cu(H₂BIMETEN)ClO₄, foram registrados em solução congelada de CH₃CN, à temperatura de 77 K. Estes espectros juntamente com os espectros simulados são apresentados nas Figuras 4.56, 4.57, 4.58 e 4.59. Os parâmetros de **g** e **A** para os quatro compostos e para a galactose oxidase, estão resumidos na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 Parâmetros g e A ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) dos compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ e GOase .³⁷

Composto	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
Goase^{37}	2,058	2,048	2,273	28,8	30,1	176,5
$\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$	2,06414	2,06414	2,24102	25	25	184,0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$	2,07145	2,07145	2,22053	30	30	192,0
$[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	2,09821	2,09821	2,27141	30	30	175,0
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$	2,08301	2,08301	2,21475	15	15	200,0

O espectro de RPE de cobre (II) fornece informações valiosas com respeito ao estado de oxidação, tipo de ligante e simetria. O cobre (^{63}Cu ou ^{65}Cu) tem spin nuclear $I = 3/2$, o qual dá origem ao desdobramento hiperfino, entre o elétron e o próprio núcleo. Assim, um espectro de RPE de complexos de $\text{Cu}(\text{II})$ consiste de quatro linhas largas. Mas, para muitos compostos, os elétrons d estão delocalizados, em uma considerável extensão, por sobre os ligantes e, assim, se os átomos dos ligantes tiverem, eles mesmos, um spin nuclear, então pode-se esperar por padrões de desdobramento superhiperfino sobrepostos a estas linhas.

O desdobramento dos sinais, o qual reflete a simetria local do orbital semipreenchido em um campo magnético homogêneo, pode ser diferente em todas as três principais direções do espaço e então fornecerá um

sinal rômboico com três diferentes valores de g . No caso de Cu(II) com distorção Jahn-Teller, as configurações quadrada, piramidal quadrada e bipiramidal trigonal, apresentam geralmente um espectro axial com dois componentes g coincidentes ($g_x=g_y=g_{\perp}$), perpendiculares ao eixo do campo magnético e, um componente g diferente ($g_z=g_{\parallel}$) paralelo ao campo magnético. Para uma configuração d^9 [$(d_x^2 - y^2)^1$], $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx 2,01$ e assim, a interação do elétron desemparelhado com spin nuclear $I = 3/2$ do cobre, é significativamente maior na direção axial que com os componentes perpendiculares ao campo magnético: $A_{\parallel} > A_{\perp}$.⁴⁸

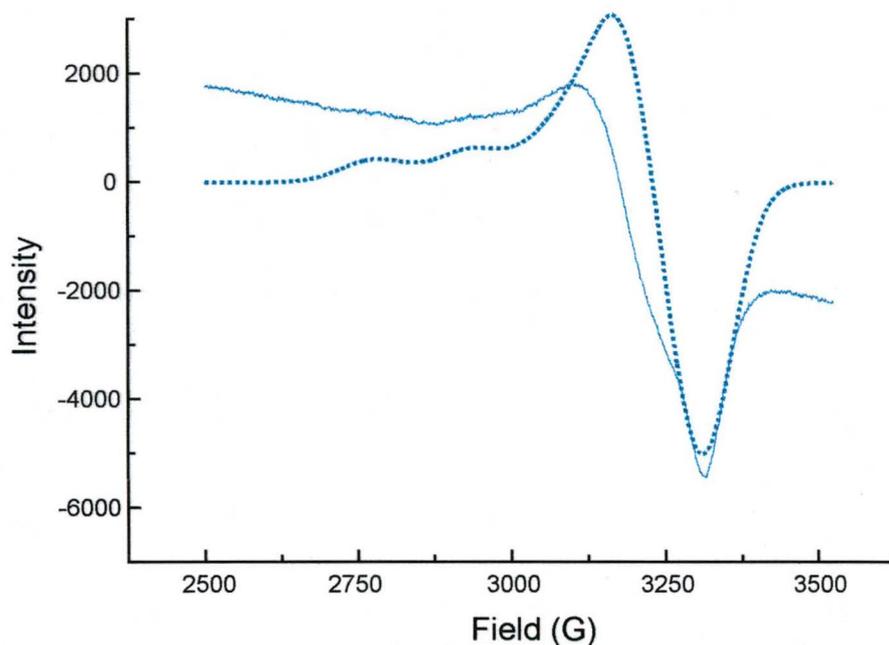


Figura 4.56 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ em CH_3CN a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

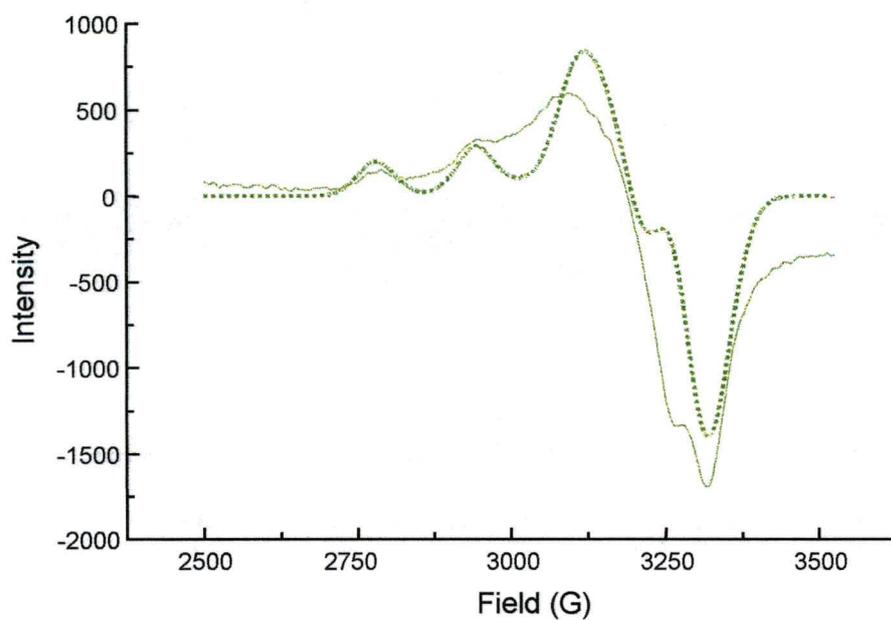


Figura 4.57 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ em CH_3CN a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

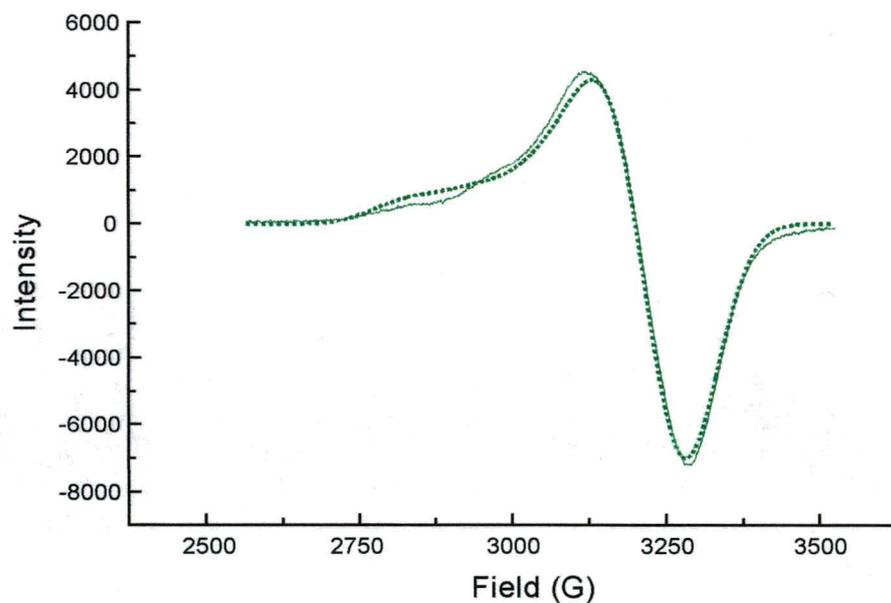


Figura 4.58 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

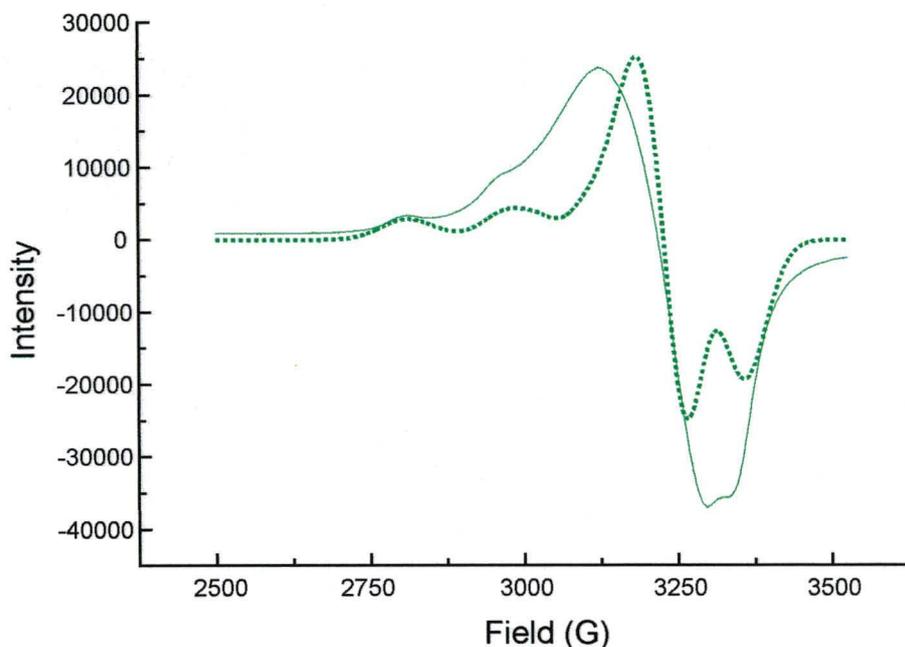


Figura 4.59 Espectro de RPE em banda X do composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ em CH_3CN a 77 K. (—) Espectro experimental e (---) espectro simulado usando o programa WINEPR SimFonia.

Os espectros de RPE dos quatro compostos de cobre (II) apresentam simetria axial. Em todos os compostos $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ o que é sugestivo de uma geometria tetragonal distorcida, piramidal quadrada ou quadrado planar. Além disso, os valores de g_{\parallel} e A_{\parallel} dos compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ encontram-se na região para os cromóforos CuN_2O_2 no gráfico de g_{\parallel} vs. A_{\parallel} ⁷⁴ e estão próximos aos da galactose oxidase.

Como proposto por Sagakushi e Addison⁷⁴ a razão $g_{\parallel} / A_{\parallel}$ pode ser utilizada como uma regra empírica para prever distorções em unidades CuN_4 . Quando este valor estiver entre 105 e 135 cm^{-1} a unidade obedecerá a uma configuração quadrado planar, ao passo que quando estiver entre 135 e 258 cm^{-1} a unidade seguirá uma configuração tetraédrica distorcida. Utilizando-

se a relação proposta para os quatro compostos de cobre (II), obteve-se os resultados que estão resumidos na Tabela 4.35.

Tabela 4.35 Razão g_{II} / A_{II} para os compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$

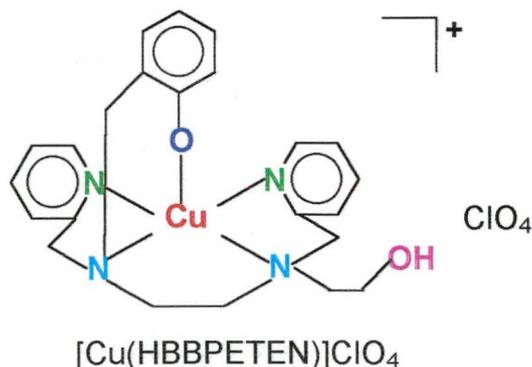
Composto	g_{II} / A_{II}
$\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$	122
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$	116
$[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$	130
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$	111

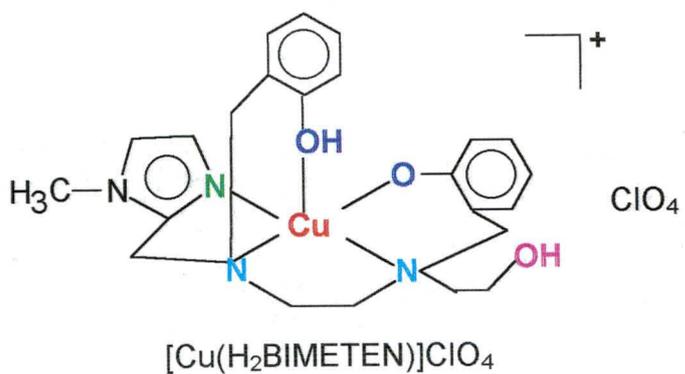
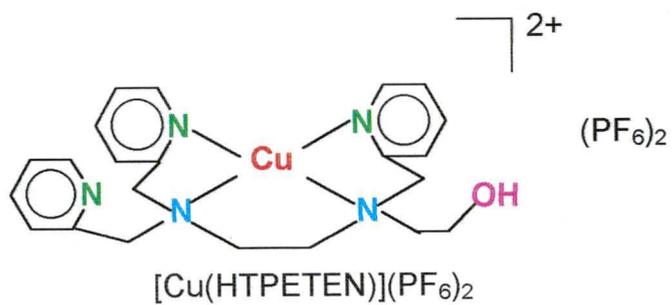
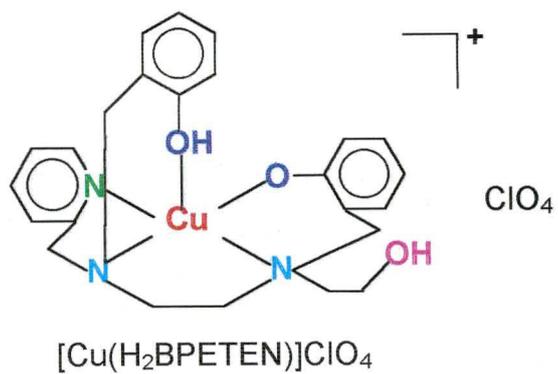
Todos os quatro compostos exibem valores condizentes com um ambiente quadrado planar. Sugere-se então, que os ligantes nitrogenados estejam ligados ao plano equatorial dos compostos. Ainda, a variação dos valores de g depende da simetria do sítio de coordenação e dos átomos coordenados. A distorção da simetria tetraedral para a planar quadrada é indicada por altos valores de g_{II} e baixos valores de A_{II} . Ao mesmo tempo, quando os átomos doadores mudam de nitrogênio para oxigênio, por exemplo, os valores de g_{II} diminuem e os valores de A_{II} aumentam. Assim, para os compostos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ sugere-se que os campos ligantes equatoriais ao redor do íon Cu^{2+} são constituídos de três átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio, enquanto que para os compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ os campos ligantes equatoriais devem ser constituídos de quatro átomos de nitrogênio.

O aumento dos valores de g_{II} e a diminuição dos valores de A_{II} nos compostos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$, respectivamente, indicam também, que a força do campo ligante diminui nestes compostos na mesma seqüência. Assim, o composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ que contém um átomo de nitrogênio imidazólico, mais básico, em sua esfera de coordenação é o que tem o campo ligante mais forte.

4.5.8 – Proposta de estrutura para os compostos de coordenação $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$.

Considerando as constatações experimentais para os compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$, tais como: (a) os dados de espectroscopia de infravermelho onde a presença de uma banda bem definida em 3.430, 3.420, 3.418 e 3.446 cm^{-1} , respectivamente, indica que o álcool primário não se encontra coordenado em todos os complexos, bem como a diminuição da banda em 1368, 1.368 e 1.360 cm^{-1} nos espectros do $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ e a manutenção da mesma banda no espectro do $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ indica que uma parte dos grupos fenólicos dos correspondentes ligantes encontra-se desprotonada e coordenada, enquanto que o grupo alcoólico do ligante HTPETEN não se encontra coordenado e, ainda, o aparecimento de uma banda em 1090, 1094 e 1094 cm^{-1} nos espectros do $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ indica a presença do contra-íon ClO_4^- enquanto que o composto $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ apresenta uma banda larga e intensa em 842 cm^{-1} correspondente ao estiramento do contra-íon PF_6^- . (b) condutividade molar característica de eletrólitos 1:1; 1:1; 1:2 e 1:1, respectivamente; (c) análises elementares compatíveis com as composições $\text{CuC}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuC}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O} \cdot (\text{PF}_6)_2$ e $\text{CuC}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (d) espectros eletrônicos, comportamentos eletroquímicos e espectros de RPE; pode-se propor que o cobre (II) nos quatro compostos encontra-se coordenado como apresentado nas estruturas abaixo:





5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados, com bons rendimentos, quatro novos ligantes não-simétricos contendo átomos N,O-doadores – H₂BBPETEN, H₃BPETEN, HTPETEN e H₃BIMETEN – os quais apresentam em comum um grupamento hidroxietil, cujo papel nestes ligantes parece ter sido unicamente o de manter a assimetria dos mesmos, já que nos compostos de Cu^{II}, V^{III} e de O=V^{IV} sintetizados a partir deles, ele permaneceu não coordenado.

As rotas sintéticas descritas para as sínteses dos quatro ligantes não-simétricos podem ser utilizadas como métodos gerais para a preparação de ligantes quelatos multidentados de interesse bioinorgânico, ou seja, contendo grupamentos fenólicos (análogos à tirosina), piridínicos e imidazólicos (análogos à histidina).

Foram sintetizados e caracterizados compostos de coordenação de vanádio (III), de vanádio(IV)-oxo, de vanádio(V)-oxo e de cobre(II) com estes ligantes, tentando mimetizar algumas propriedades das proteínas de vanádio – transferrinas e haloperoxidases, e de cobre – galactose oxidase.

Os compostos de vanádio (III) sintetizados – [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆ e [V^{III}(HTPETEN)Cl](PF₆)₂ não apresentaram as propriedades espectrais da [V^{III}(tf)]. Entretanto, apesar de não serem modelos

para esta proteína são exemplos interessantes de compostos de coordenação de V(III), visto que contém nas suas esferas de coordenação o ânion Cl⁻ como um dos ligantes, além de átomos de nitrogênio piridínicos e amínicos e, o oxigênio fenólico no [V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆. A propriedade similar à [V^{III}(tf)] é a de serem instáveis frente à oxidação por oxigênio atmosférico, como observado por Smith e colaboradores,⁷⁹ para aquela proteína. Os resultados obtidos nos estudos de espectroscopias de infravermelho e de UV-Vis, condutivimetria e análise elementar de CHN concordam com as propostas de estrutura para os dois compostos.

Quanto às propriedades redox, estes compostos de vanádio (III) são exemplos nos quais o vanádio é acessível em estados de oxidação +2 a +4 e/ou +5, com ligantes quelatos contendo uma sequência N₅Cl e N₄OCl como átomos doadores. Os potenciais redox relativamente elevados para os acoplamentos V^{IV}/V^{III} {[V^{III}(HTPETEN)Cl](PF₆)₂} (1,020 V vs ENH) e V^V/V^{IV} {[V^{III}(HBBPETEN)Cl]PF₆} (1,038 V vs ENH) e os baixos potenciais dos pares V^{III}/V^{II} (-0,448 e -0,415 V vs ENH), justificam o fato dos ligantes HTPETEN e H₂BBPETEN estabilizarem termodinamicamente, mas não cineticamente, o estado de oxidação +3 do vanádio nos dois compostos. O deslocamento anódico de 264 mV observado para o acoplamento V^{IV}/V^{III} no complexo [V^{III}(HTPETEN)Cl]²⁺ em relação ao [V^{III}(HBBPETEN)Cl]⁺, bem como a ausência de uma onda relativa ao acoplamento V^V / V^{IV}, provavelmente resultam de um maior número de átomos de nitrogênios piridínicos doadores e de nenhum átomo de oxigênio fenólico doador no ligante HTPETEN.

Sintetizou-se quatro novos compostos de coordenação de vanádio (IV)-oxo – [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆, [OV^{IV}(HBPETEN)], [OV^{IV}(HTPETEN)](PF₅)₂ e [OV^{IV}(HBIMETEN)] – com excelentes rendimentos, cujas propriedades estruturais e físico-químicas foram estudadas. Os compostos [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ e [OV^{IV}(HBIMETEN)] tiveram suas estruturas resolvidas por difração de raios-X, revelando que suas esferas de coordenação são compostas por um oxigênio fenólico, um nitrogênio amínico e dois nitrogênios piridínicos e, por dois oxigênios fenólicos, um nitrogênio amínico e um nitrogênio imidazólico, respectivamente, ocupando o plano

equatorial, além de um grupo oxo e outro nitrogênio amínico em posições axiais. Em ambos, o grupo hidroxila permaneceu não-coordenado. Em ambos, também, a coordenação do esqueleto etilenodiamínico é idêntica (posições *cis-trans* em relação à ligação V=O) e incomum, uma vez que em outros complexos de vanádio hexacoordenado, ambos os átomos de nitrogênio amínico estão coordenados de forma *cis* em vez de *cis-trans* à ligação V=O.^{59,62}

Os quatro compostos de vanádio (IV)-oxo apresentaram propriedades espectroscópicas (UV-Vis e RPE) interessantes. Os compostos [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆ e [OV^{IV}(HTPETEN)](PF₅)₂ são exemplos de compostos de V(IV) oxo em baixa simetria (menor que C_{4v}), visto que apresentam uma transição d-d adicional de menor energia devido ao desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz}, e distorção rômbrica em seus espectros de RPE. Estes compostos e o [OV^{IV}(HBPETEN)] apresentaram bandas em alta energia, com elevados coeficientes de absorvidade molar, incomuns para compostos de V(IV) oxo, as quais são tentativamente atribuídas à bandas de transferência de carga do tipo CTLM. O composto [OV^{IV}(HBIMETEN)] é o único exemplo que apresenta a banda de maior energia com baixo coeficiente de absorvidade molar assinalada como sendo resultado da transição d_{xy} → d_z² a qual normalmente está obscurecida por bandas de transferência de carga. Nenhum dos complexos pode ser considerado um bom cromóforo da [OV^{IV}(tf)], entretanto os compostos [OV^{IV}(HBPETEN)] e [OV^{IV}(HBIMETEN)] apresentaram parâmetros Hamiltonianos de spin similares aos da vanádio-bromoperoxidase reduzida e da vanádio(IV)-transferrina encontrada na conalbumina, respectivamente.

Os potenciais redox dos quatro compostos de vanádio(IV)-oxo indicam que o vanádio é acessível nos estados de oxidação +4 e +5 com estes ligantes N,O-doadores. Essa acessibilidade foi confirmada através de estudos espectroeletroquímicos com os compostos [OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆, [OV^{IV}(HBPETEN)] e [OV^{IV}(HBIMETEN)]. Os valores de E_{1/2} e o número de elétrons transferidos obtidos nos estudos espectroeletroquímicos estão em excelente concordância com os resultados da voltametria cíclica.

A substituição de um grupo piridínico por um grupo 1- metilimidazólico, mais básico, nos compostos $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, provocou alterações significativas nas propriedades dos complexos: a banda de absorção no espectro eletrônico está deslocada aproximadamente 17 nm para maior energia, sendo que o composto $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ apresenta um maior valor de 10Dq; o potencial redox do $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$ é 0,098 V menor que o potencial do $[OV^{IV}(HBPETEN)]$; e os parâmetros *g* dos espectros de RPE são maiores para o $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$. Todas estas alterações estão de acordo com a maior basicidade do ligante $H_3BIMETEN$ formando o composto de vanádio(IV)-oxo de campo ligante mais forte.

Os compostos $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ e $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$ foram oxidados pelo ácido nítrico, em uma reação de transferência de elétron de esfera externa. Os valores cinéticos obtidos estão de acordo com os valores termodinâmicos observados para estes dois compostos através dos estudos eletroquímicos, onde o composto $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$, que é o mais inerte cineticamente, apresenta um potencial 0,098 V maior que o $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$, indicando que é também o mais estável termodinamicamente. Os valores das constantes de segunda ordem obtidos a partir dos gráficos da dependência da velocidade de formação dos compostos de vanádio(V) oxo *versus* a concentração de ácido nítrico são de $3,6 \times 10^{-3}$ e de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ para os compostos $[O=V^{IV}(HBPETEN)]$ e $[O=V^{IV}(HBIMETEN)]$, respectivamente.

Os resultados da espectroscopia de infravermelho, da condutivimetria e da análise elementar de CHN, bem como o conhecimento das estruturas dos compostos $[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF_6$ e $[OV^{IV}(HBIMETEN)]$, dão suporte para a proposição das estruturas dos compostos $[OV^{IV}(HBPETEN)]$ e $[OV^{IV}(HTPETEN)](PF_5)_2$.

Dois novos compostos de coordenação de vanádio (V) contendo o íon VO_3^+ - $[OV^V(BPETEN)]$ e $[OV^V(BIMETEN)]$ - foram sintetizados e caracterizados espectroscopicamente e através de estudos eletroquímicos. Estes compostos são exemplos interessantes de compostos que podem servir

de modelos para a vanádio-bromoperoxidase. Seus espectros eletrônicos apresentam uma única banda de absorção na região de 450-500 nm com elevado coeficiente de absorção molar, o que é característico de uma banda de transferência de carga do tipo TCLM, como observado em outros compostos de vanádio(V)-oxo descritos na literatura como modelos para a enzima.^{67,68}

As propriedades redox dos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$ indicam que os respectivos ligantes estabilizam os estados de oxidação +4 e +5 do vanádio. Como ocorreu com os compostos de vanádio(IV)-oxo análogos, nos compostos $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BPETEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BIMETEN})]$ o aumento da basicidade dos grupos ligantes (um grupo 1-metilimidazol para um grupo piridil) provocou um deslocamento catódico no potencial do segundo.

O grupo hidroxietil do ligante que até o momento aparecia não-coordenado nos outros compostos de vanádio(III) e (IV) oxo, parece se encontrar coordenado nestes compostos de V (V) oxo visto os resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho, condutivimetria e análise elementar de CHN, os quais concordam com as propostas de estruturas para tais compostos.

Foram sintetizados, com bons rendimentos, quatro novos compostos de coordenação de cobre(II) – $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ - os quais tiveram as suas propriedades físico-químicas estudadas. Os quatro compostos de cobre (II) apresentaram propriedades espectrais (UV-Vis e RPE) distintas. O composto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ exibe uma banda larga em 669 nm com um ombro em 875 nm sugestivo de uma geometria planar quadrada,⁷⁰ enquanto que os outros três compostos exibem duas bandas, uma em torno de 600-700 nm atribuída a processos de transição d-d do metal e outra na região de 450-350 nm atribuída a processos de transferência de carga do tipo $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{O}^-_{\text{axial}}$ e/ou $\text{O}^-_{\text{equatorial}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$, observadas em outros complexos de Cu(II) descritos na literatura^{03,04,70,91} e consistentes com uma geometria piramidal quadrada.

Os espectros de RPE dos quatro compostos de cobre (II) apresentam simetria axial. A partir da razão $g_{\parallel} / A_{\parallel}$ sugere-se que nos compostos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ os campos ligantes

equatoriais ao redor do íon Cu^{2+} são constituídos de três átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio, enquanto que nos compostos $\text{Cu}(\text{HBBPETEN})\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$ os campos ligantes equatoriais devem ser constituídos de quatro átomos de nitrogênio.

Os compostos $\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPETEN})\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BIMETEN})]\text{ClO}_4$ apresentam duas ondas nos seus respectivos voltamogramas cíclicos. A primeira onda (catódica) de cada composto corresponde ao processo irreversível de transferência de um elétron ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$) e a segunda onda (anódica) pode ser atribuída à formação de óxido de Cu (I) sobre a superfície do eletrodo ou à um depósito de Cu^0 sobre a mesma superfície ou ainda, à um processo de oxidação do tipo $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ com reação química acoplada, dada a sua irreversibilidade. Este mesmo comportamento anódico é observado também nos compostos $[\text{Cu}(\text{HBBPETEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{HTPETEN})](\text{PF}_6)_2$. Entretanto, estes dois compostos apresentam ainda, uma onda quase reversível correspondente ao processo de transferência de um elétron no acoplamento $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+}$.

Os resultados obtidos nos estudos de espectroscopias de infravermelho, UV-Vis e RPE, condutivimetria e análise elementar de CHN concordam com as propostas de estrutura para os quatro compostos de Cu(II) sintetizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- ADAMS, Harry, BAILEY, Neil A., FENTON David E. and HE, Qing-Yu, Towards a model for galactose oxidase: the crystal structure of {2-[bis(2-pyridylethyl)aminomethyl]phenolato}copper(II) perchlorate. *Inorg. Chim. Acta*, 215 : 1-3,(1994).
- 02- ADAMS, Harry, BAILEY,Neil A., BARBARIN, Cecília O. R. de, FENTON, David E., and HE, Qing-Yu, Heteroleptic tripodal complexes of copper(II): towards a synthetic model for the active site in galactose oxidase. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, : 2323- 2331,(1995).
- 03- ADAMS, Harry, BAILEY, Neil A., CAMPBELL, Ian K., FENTON, David E., and HE, Qing-Yu, Formation of axial phenolate-metal bonds in square-pyramidal complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, : 2233-2237, (1996).
- 04- AMUNDSEN, Alan R., WHELAN, John and BONICH, B., Biological analogues. On the nature of the binding sites of copper-containing proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(20) : 6730- 6739,(1977).
- 05- ANDERSON, B. F., BAKER, J. M., DODSON, E. J., NORRIS,G. E., RUMBALL,S. V., WATERS, J. M. and BAKER, E. N., Structure of human lactoferrin at 3,2 Å resolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 84 : 1769-1773, (1987).

- 06- ARBER, J. M., BOER, E. de, GARNER, C. D., HASNAIN, S. S. and WEVER, R., Vanadium K-edge X-ray absorption spectroscopy of bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*. *Biochemistry*, 28 : 7968-7973,(1989).
- 07- AUERBACH, Ulf , DELLA VEDOVA, Beatrice S. P. C., WIEGHARDT, Karl, NUBER, Bernhard and WEISS, Johannes, Syntheses and characterization of stable pseudo-octahedral tris-phenolato complexes of vanadium-(III),-(IV), and -(V). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, : 1004-1006, (1990).
- 08- AUERBACH, Ulf; ECKERT, Uwe; WIEGHARDT, Karl; NUBER, Bernhard and WEISS, Johannes; Synthesis and coordination chemistry of the hexadentate ligands 1,4,7-tris(2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononane (H_3L^1) and 1,4,7-tris(2-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononane (H_3L^2). Crystal structures of $[HL^1Cu^{II}]$ and $[L^2Fe^{III}]$ acach. *Inorg. Chem.*, 29(5): 938-944, (1990).
- 09- BAKER, Edward N., ANDERSON, Bryan F., BAKER, Heather M., HARIDAS, M., NORRIS, Gillian E., RUMBALL, Sylvia V., and SMITH, Clyde A., Metal and anion binding sites in lactoferrin and related proteins. *Pure and Appl. Chem.*, 62(6) : 1067-1070,(1990).
- 10- BAILEY, S., EVANS, R. W., GARRAT, R. C., GORINSKY, B., HASNAIN, S., HORSBURGH, C., H. JHOTI, H., LINDLEY, P. F., MYDIN, A., SARRA, R. and WATSON, J. L., Molecular structure of serum transferrin at 3.3 Å resolution. *Biochemistry*, 27 : 5804-5812, (1988).
- 11- BALLHAUSEN, C. J. and GRAY, H. B., *Inorg. Chem.*, 1: 111, (1962).
- 12- BELLAMY, L. J.; The infra-red spectra of complex molecules. 3^a Ed., v.1, London, Chapman and Hall, (1980).
- 13- BERTINI, Ivano, LUCHINAT, Claudio and MESSORI, L., Spectral characterization of vanadium-transferrin systems. *J. Inorg. Biochem.*, 25: 57-60, (1985).
- 14- BERTINI, Ivano, CANTI, Giorgio and LUCHINAT, Claudio, Preparation and characterization of the vanadium-(III) derivative. *Inorg. Chim. Acta*, 67 : L21-L23, (1982).

- 15- BOER, E. de, KEIJZERS, C. P., KLAASSEN, A. A. K., REIJERSE, E. J., COLLISON, D., GARNER, C. D. and WEVER, R., ^{14}N -coordination to VO^{2+} in reduced vanadium bromoperoxidase, an electron spin echo study. *FEBS Lett.*, 235 : 93-97, (1988).
- 16- BONADIES, Joseph A. and CARRANO, Carl J., Vanadium phenolates as models for vanadium in biological systems. 1. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of vanadium complexes of ethylenebis[*o*-hydroxyphenyl]glycine] and its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 : 4088-4095, (1986).
- 17- BU, Xian He; NA, Dao Li; CAO, Xi Chuan; ZHANG, Ruo Hua; CLIFFORD, Thomas and KIMURA, Eiichi; New dioxocyclam ligands appended with 2-pyridylmethyl pendant(s): synthesis, properties and crystal structure of their copper (II) complexes (dioxocyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-12,14-dione). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2247-2252 (1998).
- 18- BUCHANAN, R.M.; OBERHAUSEN, K.J. and RICHARDSON, J.F. Synthesis, structure and properties of a N_3 tridentate bis-imidazolyl ligand with copper(II). *Polyhedron*, 8(5): 659-668, (1989).
- 19- BUTLER, Alison and WALKER, J. V., Marine haloperoxidases. *Chem. Rev.*, 93: 1937-1944, (1993).
- 20- BUTLER, Alison and ECKERT, Hellmut, ^{51}V NMR as a probe of vanadium(V) coordination to human apotransferrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 2802-2809, (1989).
- 21- CAMPBELL, V. D.; PARSONS, E. J. and PENNINGTON, W. T.; *Inorg. Chem.*, 32: 1773, (1993).
- 22- CARRANO, Carl J. and BUTLER, Alison, Coordination chemistry of vanadium in biological systems. *Coord. Chem. Rev.*, 109(1) :61-105 (1991).
- 23- CECCATTO, Augusto S., Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica. *Tese Dr.*, UFSC, Florianópolis, 1993.
- 24- CHASTEEN, N. Dennis, LORD, Ellen M., THOMPSON, Henry J. and GRADY, John K., Vanadium complexes of transferrin and ferritin in the rat. *Biochim. Biophys. Acta*, 884 : 84-92, (1986).

- 25- CHASTEEN, N. Dennis, Vanadyl(IV) EPR spin probes. Inorganic and biological aspects. *Biol.Magn.Reson.*, 3 : 53 - 119, (1981).
- 26- COLLISON, David; GARNER, C. David, GRIGG, Julian; McGRATH, Catherine, M.; MOSSELMANS, J.Frederick W.; PIDCOCK, Elna; ROPER, Mark D.; SEDDON, Jon M. W.; SINN, Ekk; TASKER, Peter A.; THORNTON, Geoff; WALSH, John F. and YOUNG, Nigel A.; X-ray absorption fine structure study of the bound state electronic transitions at the vanadium K and L edges in low symmetry, molecular, vanadium-(IV) and -(V) complexes with oxyoxime and oxyoximate ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2199-2204, (1998).
- 27- COOPER, Stephen R., KOH, Yun Bai and RAYMOND, Kenneth N., Synthetic, structural, and physical studies of bis(triethylammonium)tris(catecholato)vanadate(IV),potassium bis(catecholato)oxovanadate(IV), and potassium tris(catecholato)vanadate(III). *J. Am. Chem. Soc.*, 104 : 5092-5102,(1982).
- 28- DAVIES, Sian C.; DURRANT, Marcus C.; HUGHES, David L.; Le FLOC'H, Christine; POPE, Simon J. A.; REID, Gillian; RICHARDS, Raymond L. and SANDERS, Roger J.; Synthesis, spectroscopic and EXAFS studies of vanadium complexes of trithioether ligands and crystal structures of $[VC_3([9])aneS_3]$ and $Vl_2(thf)([9]S_3)$ ($[9]aneS_3 = 1,4,7-trthiacyclononane$). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2191-2198, (1998).
- 29- a) DIEHL, H. and HACH, C.C., *Inorg. Synth.*:3196, (1950). b) DAYAGI, Shlomo and DEGANI, Yair; Methods of formation of the carbon-nitrogen double bond. IN: *The chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, 61-148, London, Saul Patai, (1970).
- 30- EGAN, Timothy J., ROSS, David C., PURVES, Langley R. and 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- ETTINGER, Murray J., Spectral properties of non-blue cupric copper in proteins. Circular dichroism and optical spectra of galactose oxidase. *Biochemistry*, 13(6), 1242-1247,(1974).

- 32- FAIR, C. K.; MOLEN *An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands,(1990).
- 33- FENTON, David E. *Biocoordination Chemistry*, New York, Oxford Chemistry Primers, (1995).
- 34- FONTECAVE, Marc and PIERRE, Jean-Louis; Oxidations by copper metalloenzymes and some biomimetic approaches. *Coord. Chem. Rev.*, 170: 125-140, (1998).
- 35- GAGNÉ, R.R.; KOVAL, C. A. and LISENSKY, G.C., Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg. Chem.*, 19: 2854-2855, (1980).
- 36- GEARY, W. J., Characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 7: 81 - 122 , (1971).
- 37- GIORDANO, Ronald S.; BEREMAN, Robert D.; KOSMAN, Daniel J. and ETTINGER, Murray J.; Stereoelectronic properties of metalloenzymes. II. Effects of ligand coordination on the electron spin resonance spectrum of galactose oxidase as a probe of structure and function. *J. Am. Chem. Soc.*, 96 : 1923-1926, (1974).
- 38- GIORDANO, Ronald S. and BEREMAN, Robert D. Stereoelectronic properties of metalloenzymes. I. A comparison of the coordination of copper (II) in galactose oxidase and a model system, N,N'-ethylenebis (trifluoroacetylacetoniminato) copper(II) *J. Am. Chem. Soc.*, 96 :1019-1023,(1974).
- 39- HALFEN, Jason A., YOUNG JR., Victor G. and TOLMAN, William B., Modeling of the chemistry of the active site of galactose oxidase. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35(15), : 1687-1690,(1996).
- 40- HAMSTRA, Brent J.; HOUSEMAN, Andrew L. P.; COLPAS, Gerard J.; KAMPF, Jeff W.; LoBRUTTO, Russell; FRASCH, Wayne D. and PECORARO, Vincent L., *Inorg. Chem.*, 36: 4866-4874, (1997).
- 41- HAMSTRA, Brent J.; COLPAS, Gerard J. and PECORARO, Vincent L., Reactivity of dioxovanadium(V) complexes with hydrogen peroxide: implications for vanadium haloperoxidase, *Inorg. Chem.*, 37:949-955, (1998).
- 42- HARRIS, Wesley R. and CARRANO, Carl J., Binding of vanadate to human serum transferrin. *J. Inorg. Biochem.*, 22 : 201-218,(1984).

- 43- HAWKINS, Clifford J. and KABANOS, Themistoklis A., Synthesis and characterization of (catecholato)bis(β -diketonato)vanadium(IV). *Inorg. Chem.*, 28 : 1084-1087, (1989).
- 44- HOLM, Richard H., KENNEPOHL, Pierre and SOLOMON, Edward I., Structural and functional aspects of metal sites in biology. *Chem. Rev.*, 96 : 2239-2314, (1996).
- 45- INOUE, Michiko B.; NAVARRO, Rosa Elena, LANDÍN, Isaias O.; LÓPEZ, D. Margarita, INOUE, Motomichi and FERNANDO, Quintus, Electronic spectra and structures of Cu^{2+} and Ni^{2+} complexes with dioxotetraazacycloalkanediacetates and their diester derivatives. *Inorg. Chim. Acta*, 269: 224-228, (1998).
- 46- ITO, Nobutoshi, PHILLIPS, Simon E. V., YADAV, Kapil D. S. and KNOWLES, Peter F., Crystal structure of a free radical enzyme, galactose oxidase. *J. Mol. Biol.*, 238 : 794-814, (1994).
- 47- ITO, Nobutoshi, PHILLIPS, Simon E. V., STEVENS, Conrad, OGEL, Zumrut B., McPHERSON, Michael J., KEEN, Jeffery N., YADAV, Simon E. V. and KNOWLES, Peter F., Three dimensional structure of galactose oxidase: an enzyme with a built-in secondary cofactor. *Faraday Discuss.*, 93 : 75 (1992).
- 48- JAMESON, R. F., Coordination chemistry of copper with regard to biological systems. IN: H. Sigel(Ed.) *Metal ions in biological systems*, 12 : 1-30, Dekker, New York, (1981).
- 49- KABANOS, Themistoklis A., SLAWIN, Alexandra M. Z., WILLIAMS, David J. and WOOLINS, J. Derek, New non-oxo vanadium-(IV) and -(V) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, : 1423-1427, (1992).
- 50- KAIM, Wolfgang and SCHWEDERSKI, B., Bioinorganic chemistry : inorganic elements in the chemistry of life. New York, Wiley, (1994).
- 51- KARLIN, K.D.; COHEN, B. I. and HAYES, J. C., Models for methemocyanin derivatives: structural and spectroscopic comparisons of related azido-coordinated (N_3^-) mono- and dinuclear copper (II) complexes. *Inorg. Chem.*, 26(1): 147-153, (1987).

- 52- KNÜTTEL, Karlheinz, MÜLLER, Achim, REHDER, Dieter, VILTER, Hans and WITTNEBEN, Volker, Model studies on vanadate-dependent bromoiodoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*. *FEBS Lett.*, 302(1) : 11-14,(1992).
- 53- LATOUR, Jean-Marc, Les sites actifs binucleaires des proteines à cuivre : stimulants d'une nouvelle chimie de coordination du cuivre. *Bull. Soc.Chim. de France*, 3 : 508-523, (1988).
- 54- a) LEHNINGER, Albert L.; Princípios de Bioquímica, São Paulo, Sarvier,(1984). b) SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. and LANGFORD, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford, Oxford University Press, (1994).
- 55- LEVER, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., New York, Elsevier, (1984).
- 56- LIU, Shuang, GELMINI, Lucio, RETTIG, Steven J., THOMPSON, Robert C. and ORVIG, Chris, Synthesis and characterization of lanthanide [Ln(L)]₂ complexes of N₄O₃ amine phenol ligands with phenolate oxygenbridges: evidence for very weak magnetic exchange between lanthanide ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 : 6081-6087, (1992).
- 57- MÉNAGE, Stéphane, GELLON, Gisèle, PIERRE, Jean-Louis, ZURITA, Dacil and SAINT-AMAN, Eric, A class of ligands designed as model for apogalactose oxidase. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 134 : 785-791,(1997).
- 58- MESSERSCHMIDT, A. and WEVER, R., X-ray structure of a vanadium-containing enzyme: Chloroperoxidase from the fungus *Curvularia inaequalis*. *Proc. Natl. Acad. Sci.USA*, 93: 392- ,(1996).
- 59- NEVES, Ademir; ROMANOWSKI, Stela M. de M.; VENCATO, Ivo and MANGRICH, Antonio S.; A new unsymmetrical N,O-donor hexadentate ligand. Synthesis, structure and properties of its first vanadyl(IV) complex. *J. Che. Soc., Dalton Trans.*, 617-621, (1998).
- 60- NEVES, Ademir; TAMANINI, Melânia; CORREIA, Valdir R. and VENCATO, Ivo; Synthesis of a new phenolate-1-methylimidazole hexadentate ligand and the crystal structure of its first vanadyl complex. *J. Braz. Chem. Soc.*, 8(5): 519-522, (1997).
- 61- NEVES, Ademir; VENCATO, Ivo and MASCARENHAS, Yvonne P.; *Acta Crystallogr., Sect. C*, 50: 1417, (1994).

- 62- NEVES, Ademir, CECCATTO, Augusto S., ERASMUS-BUHR, Claudia, GEHRING, Stefan, HAASE, Wolfgang, PAULUS, Helmut, NASCIMENTO, Otaciro R. and 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. Com.*,: 1782-84 (1993).
- 63- NEVES, Ademir, CECCATTO, Augusto S., VENCATO, Ivo, MASCARENHAS, Yvonne P. and ERASMUS-BUHR, Claudia, Synthesis, structure and electrochemical characterization of a new non-oxo vanadium (IV) complex. *J. Chem. Soc., Chem. Com.* : 652-654,(1992).
- 64- NEVES, A.; ERTHAL, Sueli M. D.; VENCATO, I.; CECCATTO, Augusto S.; MASCARENHAS, Yvonne P.; NASCIMENTO, Otaciro R.; HÖRNER, Manfredo and BATISTA, Alzir A.; Synthesis, crystal structure, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the new manganese(III) complex $[Mn^{III}(BBPEN)][PF_6]$ [$H_2BBPEN = N,N'$ -bis(2-hydroxybenzyl)- N,N' -bis(2-methylpyridil)ethylenediamine]. *Inorg. Chem.*, 31(23): 4749-4755, 1992.
- 65- NEVES, Ademir, CECCATTO, Augusto S., ERTHAL, Sueli M. D., VENCATO, Ivo, NUBER, Bernhard and WEISS, Johannes, A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium(III) complex. *Inorg. Chim. Acta*, 187 : 119-121,(1991).
- 66- PECORARO, Vincent L., KAMPF, Jeff and CORNMAN, Charles R., Structural and spectroscopic characterization of V^VO -imidazole complexes. *Inorg. Chem.*, 31 (11) :1981-83 (1992).
- 67- PECORARO, Vincent L., KAMPF, Jeff W., HAMSTRA, Brent J. and COLPAS, Gerard J., Preparation of VO^{3+} and VO_2^+ complexes using hydrolytically stable, asymmetric ligands derived from Schiff base precursors. *Inorg. Chem.*, 33 : 4669-4675,(1994).
- 68- 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).

- 69- RAJENDRAN, Uma, VISWANATHAN, Rathinam, PALANIANDAVAR, Mallayan and LAKSHMINARAYANAN, M., An unusual axial coordination of phenolate oxygen to copper(II): crystal structure of chloro{2-[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-nitrophenolato}copper(II). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, : 3563-3564,(1992).
- 70- RAJENDRAN, Uma, VISWANATHAN, Rathinam, PALANIANDAVAR, Mallayan and LAKSHMINARAYANAN, M., Copper(II) complexes of novel tripodal ligands containing phenolate and benzimidazole/pyridine pendants: synthesis, structure spectra and electrochemical behaviour. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,: 1219-1226,(1994).
- 71- RAYMOND, Kenneth N., PECORARO, Vincent L., HARRIS, Wesley, R. and CARRANO, Carl J., Siderophilin metal coordination. Difference ultraviolet spectroscopy of di-, tri-, and tetravalent metal ions with ethylenebis[(o-hydroxyphenyl)glycine]. *Biochemistry*, 20 : 7033-7039, (1981).
- 72- REHDER, Dieter, The bioinorganic chemistry of vanadium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 : 148-167, (1991).
- 73- REHDER, Dieter, HOLST, Hartmut, PRIEBSCH, Wolfgang and VILTER, Hans, Vanadate-dependent bromo/iodoperoxidase from *Ascophyllum nodosum* also contains unspecific low-affinity binding sites for vanadate(V): a ^{51}V NMR investigation, including the model peptides Phe-Glu and Gly-Tyr. *J. Inorg. Biochem.*, 41: 171- 185,(1991).
- 74- SAKAGUSHI, Ushio and ADDISON, Antony W.; Spectroscopic and redox studies of some copper (II) complexes with biomimetic donor atoms: implications for protein copper centres. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 600-608, (1979).
- 75- SCHMIDT, Hauke and REHDER, Dieter; The preparation and synthetic potential of chlorovanadium (V and IV) complexes supported by enamines and bis(enamines). *Inorg. Chim. Acta*, 267: 229-238, (1998).
- 76- SHELDRIK, G. M.; *SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, (1990).
- 77- SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, (1997).

- 78- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. and MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds, New York, Wiley & Sons, 5^a Ed., 91-131, (1991).
- 79- SMITH, Clyde A., AINSCOUGH, Eric W. and BRODIE, Andrew M., Complexes of human lactoferrin with vanadium in oxidation states +3, +4 and +5. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1121-1126,(1995).
- 80- SOLOMON, Edward I., WINKLER, Marjorie E., LERCH, Konrad, HWANG, Yeong T., PORRAS, Arturo G. and WILCOX, Dean E., Substrate analogue binding to the coupled binuclear copper active site in tyrosinase. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 : 4015-4027,(1985).
- 81- SOLOMON, Edward I., BALDWIN, Michael J. and LOWERY, Michael D., Electronic structures of active sites in copper proteins: contributions to reactivity. *Chem. Rev.*, 92: 521-542, (1992).
- 82- SORRELL, Thomas N., Synthetic models for binuclear copper proteins. *Tetrahedron*, 45(1) : 3-68, (1989).
- 83- STOECKER, Barbara J. and HOPKINS, Leon L., Vanadium. IN: *Biochemistry of the essential ultratrace elements.*: 239-255, New York, Earl Friedem,(1984).
- 84- VILTER, H., Vanadium-dependent haloperoxidases. IN: *Metal ions in biological systems*, 31 : 325-362, (1995).
- 85- WANG, Yadong, STACK, T. D. P., Galactose oxidase model complexes: catalytic reactivities. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 : 13097-13098,(1996).
- 86- WHITTAKER, Mei M., CHUANG, Yao-Yuan and WHITTAKER, James W., Models for the redox active site in galactose oxidase. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 : 10029-10035,(1993).
- 87- WHITTAKER, Mei M., DUNCAN, Walter R. and WHITTAKER, James W., Synthesis, structure and properties of a model for galactose oxidase. *Inorg. Chem.*, 35 : 382-386,(1996).
- 88- WIEGARDT, K.; AUERBACH, U. and VEDOVA, B. S. P. C. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1004, (1990).
- 89- WILKINS, Patricia C. and WILKINS, Ralph G., Inorganic chemistry in biology. New York, Oxford Chemistry Primers,(1997).

- 90- ZSOLNAI, L.; *ZORTEP. An Interactive ORTEP Program*. University of Heidelberg, Germany, (1996).
- 91- ZURITA, Dacil, SCHEER, Corinne, PIERRE, Jean-Louis and SAINT-AMAN, Eric, Solution studies of copper(II) complexes as models for the active site in galactose oxidase. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, : 4331-4336,(1996).
- 92- ZURITA, Dacil, GAUTIER-LUNEAU, I. MÉNAGE, Stéphane, PIERRE, Jean-Louis and SAINT-AMAN, Eric, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2 : 46-55,(1997).

GLOSSÁRIO

Å – angström ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$)

ϵ - coeficiente de absorvidade molar

λ - comprimento de onda

Λ_M – condutividade molar

A – constante hiperfina (RPE)

CH_3CN – acetonitrila

CH_2Cl_2 – diclorometano

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – perclorato de cobre (II) hexahidratado

DMF – dimetilformamida

DMSO - dimetilsulfóxido

ENDOR – espectroscopia eletrônica nuclear de ressonância dupla

ENH – eletrodo normal de hidrogênio

ESC – eletrodo saturado de calomelano

ESEEM – “spin echo envelope modulation”

EtOH – etanol

Et_3N - trietilamina

EXAFS – estrutura fina estendida de absorção de raios-X

Fc^+/Fc – par redox ferrocínio/ferroceno

g – tensor g (RPE)

Goase – galactose oxidase

H₂BBPETEN – *N* - (2-hidroxibenzil) -*N,N'*- bis(2-metilpiridil) -*N'*- hidroxietil-etilenodiamino

H₃BPETEN - *N, N'*- bis (2- hidroxibenzil)- *N* - (2- metilpiridil) - *N'*- hidroxietil-etilenodiamina

H₃BIMETEN - *N,N'*- (2-hidroxibenzil) -*N*- (1-metilimidazol-2-il-metil) -*N'*- (hidroxietil)–etilenodiamina

HTPETEN - *N, N, N'* – tris (2- metilpiridil) - *N'* – (hidroxietil) etilenodiamina

IV – infravermelho

kDa – quilo Dalton (1 Da = 1,66 x 10⁻²⁴ g)

MeOH – metanol

NaPF₆ – hexafluorofosfato de sódio

NH₄PF₆ – hexafluorofosfato de amônio

NH₄VO₃ – metavanadato de amônio

Ph – fenil

PhOH – hidróxifenil

Py - piridina

RMN – ressonância magnética nuclear

RPE – ressonância paramagnética eletrônica

TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutílamônio

TCLM – transferência de carga ligante metal

TCML – transferência de carga metal ligante

UV-Vis – região do ultravioleta-visível

VCl₃ – cloreto de vanádio (III)

VOSO₄.H₂O – sulfato de vanadilo monohidratado

VOSO₄.5H₂O - sulfato de vanadilo pentahidratado

V-BrPO – vanádio-bromoperoxidase

V-ClPO – vanádio-cloroperoxidase

V-PO – vanádio-peroxidase

[V(tf)] – vanádio-transferrina

XAS – estrutura fina de absorção de raios-X

ANEXOS

Anexo 1

Tabelas cristalográficas suplementares do H₃BIMETEN

TABLE 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for H₃BIMETEN.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	-92(2)	8485(2)	4715(1)	56(1)
O(2)	1000(2)	9557(2)	2112(1)	52(1)
O(3)	2892(2)	6322(2)	3536(1)	59(1)
N(1)	-2569(2)	7230(2)	4161(1)	42(1)
N(2)	-520(2)	7543(2)	3255(1)	43(1)
N(31)	-5704(2)	8374(2)	3636(1)	61(1)
N(33)	-4218(2)	9592(2)	4142(1)	55(1)
C(1)	-1780(3)	6460(2)	4675(1)	47(1)
C(2)	-991(2)	8631(2)	2894(1)	44(1)
C(3)	-3851(2)	7474(2)	4428(1)	49(1)
C(4)	-2744(2)	6753(2)	3427(1)	49(1)
C(5)	-1444(3)	6574(2)	3107(1)	48(1)
C(6)	834(2)	7249(3)	3089(1)	51(1)
C(7)	1588(3)	6596(3)	3688(2)	64(1)
C(8)	-3074(3)	10056(3)	4597(2)	73(1)
C(11)	-549(2)	8092(2)	5333(1)	44(1)
C(12)	-1318(2)	7096(2)	5357(1)	44(1)
C(13)	-1676(3)	6745(3)	6022(2)	56(1)
C(14)	-1298(3)	7351(3)	6648(2)	67(1)
C(15)	-567(3)	8345(3)	6611(2)	65(1)
C(16)	-199(3)	8715(3)	5956(2)	55(1)
C(21)	-85(2)	9099(2)	1709(1)	40(1)
C(22)	-1098(2)	8651(2)	2080(1)	42(1)
C(23)	-2222(3)	8244(2)	1666(2)	54(1)
C(24)	-2330(3)	8253(3)	917(2)	58(1)
C(25)	-1309(3)	8668(2)	571(2)	54(1)
C(26)	-193(2)	9109(2)	963(1)	48(1)
C(32)	-4582(2)	8468(2)	4062(1)	48(1)
C(34)	-5152(2)	10247(2)	3746(1)	69(1)
C(35)	-6050(3)	9489(3)	3437(2)	74(1)

TABLE 2. Bond lengths Å and angles ($^{\circ}$) for H₃BIMETEN.

O(1)-C(11)	1.363(3)
O(2)-C(21)	1.372(3)
O(3)-C(7)	1.419(3)
N(1)-C(4)	1.466(3)
N(1)-C(3)	1.470(3)
N(1)-C(1)	1.476(3)
N(2)-C(5)	1.466(3)
N(2)-C(2)	1.477(3)
N(2)-C(6)	1.481(3)
N(31)-C(32)	1.324(3)
N(31)-C(35)	1.372(4)
N(33)-C(32)	1.350(3)
N(33)-C(34)	1.366(3)
N(33)-C(8)	1.466(4)
C(1)-C(12)	1.498(3)
C(2)-C(22)	1.508(3)
C(3)-C(32)	1.490(3)
C(4)-C(5)	1.521(3)
C(6)-C(7)	1.489(4)
C(11)-C(16)	1.377(4)
C(11)-C(12)	1.392(3)
C(12)-C(13)	1.386(4)
C(13)-C(14)	1.379(4)
C(14)-C(15)	1.371(4)
C(15)-C(16)	1.380(4)
C(21)-C(26)	1.381(3)
C(21)-C(22)	1.398(3)
C(22)-C(23)	1.391(4)
C(23)-C(24)	1.388(4)
C(24)-C(25)	1.364(4)
C(25)-C(26)	1.381(3)
C(34)-C(35)	1.348(4)
C(4)-N(1)-C(3)	111.10(19)
C(4)-N(1)-C(1)	112.6(2)
C(3)-N(1)-C(1)	109.72(19)
C(5)-N(2)-C(2)	112.85(19)
C(5)-N(2)-C(6)	112.2(2)
C(2)-N(2)-C(6)	111.29(19)
C(32)-N(31)-C(35)	105.4(2)
C(32)-N(33)-C(34)	107.58(19)
C(32)-N(33)-C(8)	127.2(2)
C(34)-N(33)-C(8)	125.1(2)
N(1)-C(1)-C(12)	110.9(2)
N(2)-C(2)-C(22)	117.1(2)
N(1)-C(3)-C(32)	114.26(19)
N(1)-C(4)-C(5)	113.0(2)
N(2)-C(5)-C(4)	112.9(2)
N(2)-C(6)-C(7)	112.1(2)
O(3)-C(7)-C(6)	112.5(2)
O(1)-C(11)-C(16)	117.2(2)
O(1)-C(11)-C(12)	122.9(2)
C(16)-C(11)-C(12)	119.9(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.0(2)
C(13)-C(12)-C(1)	121.8(2)

C(11)-C(12)-C(1)	120.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(3)
C(11)-C(16)-C(15)	120.9(3)
O(2)-C(21)-C(26)	121.4(2)
O(2)-C(21)-C(22)	117.6(2)
C(26)-C(21)-C(22)	121.0(2)
C(23)-C(22)-C(21)	117.1(2)
C(23)-C(22)-C(2)	121.4(2)
C(21)-C(22)-C(2)	121.5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	121.9(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(2)
C(25)-C(26)-C(21)	120.24(19)
N(31)-C(32)-N(33)	110.73(19)
N(31)-C(32)-C(3)	124.6(2)
N(33)-C(32)-C(3)	124.59(18)
C(35)-C(34)-N(33)	105.9(2)
C(34)-C(35)-N(31)	110.3(2)

TABLE 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA} \times 10^3$) for H₃BIMETEN.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	60(1)	58(1)	51(1)	-5(1)	14(1)	-17(1)
O(2)	46(1)	61(1)	48(1)	2(1)	5(1)	-14(1)
O(3)	44(1)	59(1)	74(1)	-5(1)	7(1)	14(1)
N(1)	37(1)	49(1)	40(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
N(2)	37(1)	48(1)	44(1)	0(1)	9(1)	0(1)
N(31)	53(1)	70(2)	57(2)	-2(1)	-6(1)	5(1)
N(33)	50(1)	57(2)	57(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
C(1)	45(1)	43(2)	53(2)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(2)	41(1)	44(2)	47(2)	-1(1)	13(1)	-1(1)
C(3)	42(1)	58(2)	49(2)	5(1)	11(1)	-5(1)
C(4)	46(2)	54(2)	46(2)	-2(1)	6(1)	-14(1)
C(5)	53(2)	45(2)	46(2)	-5(1)	10(1)	-4(1)
C(6)	39(1)	69(2)	46(2)	1(1)	10(1)	6(1)
C(7)	50(2)	77(2)	68(2)	15(2)	13(1)	19(2)
C(8)	56(2)	62(2)	100(3)	-5(2)	3(2)	-10(2)
C(11)	39(1)	47(2)	46(2)	3(1)	6(1)	0(1)
C(12)	38(1)	45(2)	48(2)	3(1)	3(1)	0(1)
C(13)	56(2)	61(2)	52(2)	11(1)	5(1)	-10(1)
C(14)	76(2)	80(2)	45(2)	7(2)	12(2)	-7(2)
C(15)	74(2)	69(2)	52(2)	-12(2)	6(2)	-3(2)
C(16)	57(2)	52(2)	57(2)	-7(1)	11(1)	-7(1)
C(21)	36(1)	40(1)	43(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(22)	38(1)	41(1)	47(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(23)	44(2)	56(2)	62(2)	9(1)	3(1)	-7(1)
C(24)	50(2)	60(2)	60(2)	5(2)	-11(1)	-5(1)
C(25)	56(2)	61(2)	44(2)	-2(1)	-1(1)	6(1)
C(26)	45(2)	53(2)	47(2)	0(1)	8(1)	3(1)
C(32)	40(1)	59(2)	46(2)	2(1)	10(1)	0(1)
C(34)	79(2)	58(2)	69(2)	8(2)	4(2)	9(2)
C(35)	71(2)	80(2)	68(2)	4(2)	-11(2)	17(2)

TABLE 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for H₃BIMETEN.

	x	y	z	U(eq)
H(1O)	-420(3)	8090(3)	4367(16)	67
H(2O)	1410(3)	10100(3)	1825(15)	62
H(3O)	3250(3)	6930(3)	3529(18)	71
H(1A)	-1021	6172	4454	70
H(1B)	-2313	5798	4787	70
H(2A)	-399	9252	3072	65
H(2B)	-1855	8808	3042	65
H(3A)	-3706	7635	4941	74
H(3B)	-4399	6784	4364	74
H(4A)	-3297	7277	3119	73
H(4B)	-3202	6015	3436	73
H(5A)	-1032	5866	3302	71
H(5B)	-1624	6477	2588	71
H(6A)	1304	7959	2999	76
H(6B)	779	6784	2652	76
H(7A)	1632	7058	4126	97
H(7B)	1122	5883	3773	97
H(8A)	-3056	10886	4552	110
H(8B)	-2277	9735	4445	110
H(8C)	-3139	9850	5091	110
H(13)	-2188	6079	6046	67
H(14)	-1534	7088	7089	80
H(15)	-319	8771	7028	78
H(16)	291	9394	5934	66
H(23)	-2922	7959	1898	65
H(24)	-3093	7978	652	69
H(25)	-1365	8653	69	65
H(26)	488	9414	725	57
H(34)	-5128	11029	3725	83
H(35)	-6827	9698	3155	89

TABLE 5. Torsion angles ($^{\circ}$) for H₃BIMETEN.

C(4)-N(1)-C(1)-C(12)	164.9(2)
C(3)-N(1)-C(1)-C(12)	-70.8(3)
C(5)-N(2)-C(2)-C(22)	-66.1(3)
C(6)-N(2)-C(2)-C(22)	61.1(3)
C(4)-N(1)-C(3)-C(32)	-69.9(3)
C(1)-N(1)-C(3)-C(32)	165.0(2)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	175.5(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-61.0(3)
C(2)-N(2)-C(5)-C(4)	-66.3(3)
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	167.0(2)
N(1)-C(4)-C(5)-N(2)	-42.4(3)
C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	-82.3(3)
C(2)-N(2)-C(6)-C(7)	150.1(2)
N(2)-C(6)-C(7)-O(3)	-179.3(2)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	176.9(2)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.9(4)
O(1)-C(11)-C(12)-C(1)	-5.4(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(1)	175.8(2)
N(1)-C(1)-C(12)-C(13)	119.4(3)
N(1)-C(1)-C(12)-C(11)	-58.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.2(4)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.4(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.2(5)
O(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-176.8(3)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	2.1(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.5(5)
O(2)-C(21)-C(22)-C(23)	176.7(2)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.5(4)
O(2)-C(21)-C(22)-C(2)	-2.0(3)
C(26)-C(21)-C(22)-C(2)	179.8(2)
N(2)-C(2)-C(22)-C(23)	85.3(3)
N(2)-C(2)-C(22)-C(21)	-96.0(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.5(4)
C(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.2(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-2.0(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	2.1(4)
O(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-178.4(2)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.3(3)
C(35)-N(31)-C(32)-N(33)	0.5(3)
C(35)-N(31)-C(32)-C(3)	178.1(2)
C(34)-N(33)-C(32)-N(31)	-0.2(3)
C(8)-N(33)-C(32)-N(31)	176.9(3)
C(34)-N(33)-C(32)-C(3)	-177.82(14)
C(8)-N(33)-C(32)-C(3)	-0.7(4)
N(1)-C(3)-C(32)-N(31)	112.6(2)
N(1)-C(3)-C(32)-N(33)	-70.1(3)
C(32)-N(33)-C(34)-C(35)	-0.2(3)
C(8)-N(33)-C(34)-C(35)	-177.4(3)
N(33)-C(34)-C(35)-N(31)	0.5(3)
C(32)-N(31)-C(35)-C(34)	-0.6(3)

TABLE 6. Hydrogen-bonds for H₃BIMETEN (Å and °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1O)...N(2)	0.83(3)	2.16(3)	2.916(3)	152(3)
O(1)-H(1O)...N(1)	0.83(3)	2.40(3)	2.991(3)	129(3)
O(2)-H(2O)...O(3)#1	0.95(3)	1.74(3)	2.672(3)	167(3)
O(3)-H(3O)...N(31)#2	0.79(3)	1.97(3)	2.756(3)	172(3)

**Tabelas cristalográficas suplementares do
[OV^{IV}(HBBPETEN)]PF₆**

TABLE 1 - Atomic Parameters of V C₂₃ H₂₇ N₄ O₃· PF₆

	x	y	z	U(eq)
V	6394(1)	1274(1)	985(1)	31(1)
O(1)	4476(3)	771(3)	1395(3)	40(1)
O(2)	7377(3)	77(3)	598(3)	44(1)
O(3)	10872(4)	3640(4)	726(4)	69(1)
N(1)	8244(3)	2484(3)	397(3)	35(1)
N(2)	5355(4)	3076(3)	1757(3)	34(1)
N(21)	6283(4)	2107(3)	-655(3)	36(1)
N(31)	6432(4)	964(3)	2727(3)	37(1)
C(1)	3898(5)	3333(4)	1676(4)	40(1)
C(2)	8680(5)	2688(5)	-902(4)	47(1)
C(3)	5275(5)	3006(4)	2999(4)	43(1)
C(4)	6307(5)	4075(4)	1022(4)	44(1)
C(5)	7841(5)	3688(4)	890(4)	45(1)
C(6)	9476(5)	1873(4)	741(4)	45(1)
C(7)	10876(5)	2519(5)	287(5)	58(1)
C(11)	3199(4)	1112(4)	2122(3)	34(1)
C(12)	2875(4)	2340(4)	2345(4)	38(1)
C(13)	1541(5)	2630(5)	3146(4)	51(1)
C(14)	534(5)	1750(6)	3662(5)	61(1)
C(15)	839(5)	555(5)	3399(4)	54(1)
C(16)	2168(5)	233(4)	2638(4)	42(1)
C(22)	7437(4)	2742(4)	-1358(4)	38(1)
C(23)	7498(5)	3331(4)	-2443(4)	47(1)
C(24)	6341(6)	3277(5)	-2825(4)	53(1)
C(25)	5186(5)	2617(4)	-2121(4)	48(1)
C(26)	5188(4)	2039(4)	-1042(4)	39(1)
C(32)	5961(4)	1852(4)	3430(4)	37(1)
C(33)	6077(5)	1705(5)	4539(4)	53(1)
C(34)	6646(6)	634(6)	4942(5)	65(2)
C(35)	7115(5)	-295(5)	4233(5)	59(1)
C(36)	7000(5)	-96(4)	3143(4)	48(1)
P	7927(1)	5673(1)	-6238(1)	53(1)
F(1)	7626(9)	5717(6)	-7400(5)	168(3)
F(2)	8006(11)	5600(8)	-5027(5)	216(4)
F(3)	6465(8)	6264(10)	-5717(7)	250(5)
F(4)	9417(5)	5189(6)	-6857(8)	200(4)
F(5)	8499(9)	6984(5)	-6684(6)	199(4)
F(6)	7450(8)	4323(5)	-5891(5)	166(3)

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j \cdot a_i \cdot a_j$$

TABLE 2 - Bond Distances (Å) of V C₂₃ H₂₇ N₄ O₃. PF₆

V-O(2)	1.598(3)
V-O(1)	1.912(3)
V-N(21)	2.112(3)
V-N(31)	2.123(3)
V-N(1)	2.214(3)
V-N(2)	2.324(3)
O(1)-C(11)	1.342(5)
O(3)-C(7)	1.409(7)
N(1)-C(2)	1.487(5)
N(1)-C(5)	1.498(5)
N(1)-C(6)	1.503(5)
N(2)-C(3)	1.486(5)
N(2)-C(1)	1.490(5)
N(2)-C(4)	1.486(5)
N(21)-C(26)	1.341(5)
N(21)-C(22)	1.353(5)
N(31)-C(32)	1.343(5)
N(31)-C(36)	1.354(6)
C(1)-C(12)	1.499(6)
C(2)-C(22)	1.516(6)
C(3)-C(32)	1.497(6)
C(4)-C(5)	1.512(6)
C(6)-C(7)	1.510(6)
C(11)-C(16)	1.388(6)
C(11)-C(12)	1.401(6)
C(12)-C(13)	1.403(6)
C(13)-C(14)	1.373(7)
C(14)-C(15)	1.377(8)
C(15)-C(16)	1.389(6)
C(22)-C(23)	1.371(6)
C(23)-C(24)	1.392(7)
C(24)-C(25)	1.369(7)
C(25)-C(26)	1.378(6)
C(32)-C(33)	1.386(6)
C(33)-C(34)	1.357(8)
C(34)-C(35)	1.383(8)
C(35)-C(36)	1.361(7)
P-F(2)	1.501(5)
P-F(4)	1.510(5)
P-F(3)	1.511(6)
P-F(5)	1.541(5)
P-F(6)	1.544(5)
P-F(1)	1.544(5)

TABLE 3 - Bond Angles ($^{\circ}$) of V C₂₃ H₂₇ N₄ O₃. PF₆

O(2)-V-O(1)	105.4(1)
O(2)-V-N(21)	99.9(2)
O(1)-V-N(21)	88.9(1)
O(2)-V-N(31)	94.3(2)
O(1)-V-N(31)	94.8(1)
N(21)-V-N(31)	163.8(1)
O(2)-V-N(1)	92.7(1)
O(1)-V-N(1)	160.0(1)
N(21)-V-N(1)	79.5(1)
N(31)-V-N(1)	92.2(1)
O(2)-V-N(2)	166.5(1)
O(1)-V-N(2)	85.1(1)
N(21)-V-N(2)	88.6(1)
N(31)-V-N(2)	76.0(1)
N(1)-V-N(2)	78.4(1)
C(11)-O(1)-V	135.6(3)
C(2)-N(1)-C(5)	110.7(4)
C(2)-N(1)-C(6)	108.7(3)
C(5)-N(1)-C(6)	109.3(3)
C(2)-N(1)-V	105.6(2)
C(5)-N(1)-V	110.9(2)
C(6)-N(1)-V	111.6(2)
C(3)-N(2)-C(1)	109.3(3)
C(3)-N(2)-C(4)	110.4(3)
C(1)-N(2)-C(4)	109.4(3)
C(3)-N(2)-V	111.1(2)
C(1)-N(2)-V	111.6(2)
C(4)-N(2)-V	105.0(2)
C(26)-N(21)-C(22)	118.9(4)
C(26)-N(21)-V	125.4(3)
C(22)-N(21)-V	115.7(3)
C(32)-N(31)-C(36)	118.0(4)
C(32)-N(31)-V	120.4(3)
C(36)-N(31)-V	121.5(3)
N(2)-C(1)-C(12)	113.3(3)
N(1)-C(2)-C(22)	113.4(3)
N(2)-C(3)-C(32)	113.7(3)
N(2)-C(4)-C(5)	109.6(4)
N(1)-C(5)-C(4)	111.2(3)
N(1)-C(6)-C(7)	118.1(4)
O(3)-C(7)-C(6)	115.6(5)
O(1)-C(11)-C(16)	119.2(4)
O(1)-C(11)-C(12)	121.4(4)
C(16)-C(11)-C(12)	119.4(4)
C(11)-C(12)-C(13)	118.7(4)
C(11)-C(12)-C(1)	120.2(4)
C(13)-C(12)-C(1)	120.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	121.3(5)
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(5)
C(11)-C(16)-C(15)	120.5(4)
N(21)-C(22)-C(23)	121.6(4)
N(21)-C(22)-C(2)	115.7(4)

C(23)-C(22)-C(2)	122.5(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.0(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.0(4)
N(21)-C(26)-C(25)	122.1(4)
N(31)-C(32)-C(33)	121.4(4)
N(31)-C(32)-C(3)	118.4(4)
C(33)-C(32)-C(3)	120.2(4)
C(34)-C(33)-C(32)	119.8(5)
C(33)-C(34)-C(35)	119.4(5)
C(36)-C(35)-C(34)	118.6(5)
N(31)-C(36)-C(35)	122.9(5)
F(2)-P-F(4)	99.2(6)
F(2)-P-F(3)	84.6(5)
F(4)-P-F(3)	174.2(5)
F(2)-P-F(5)	96.9(4)
F(4)-P-F(5)	87.2(4)
F(3)-P-F(5)	88.0(5)
F(2)-P-F(6)	86.4(4)
F(4)-P-F(6)	88.6(4)
F(3)-P-F(6)	96.1(5)
F(5)-P-F(6)	174.9(4)
F(2)-P-F(1)	172.1(5)
F(4)-P-F(1)	87.7(5)
F(3)-P-F(1)	88.9(5)
F(5)-P-F(1)	87.3(4)
F(6)-P-F(1)	89.8(4)

TABLE 4 - Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{V C}_{23} \text{H}_{27} \text{N}_4 \text{O}_3 \cdot \text{PF}_6$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	31(1)	29(1)	33(1)	-6(1)	-9(1)	-2(1)
O(1)	32(2)	38(2)	45(2)	-12(1)	-3(1)	-6(1)
O(2)	40(2)	38(2)	50(2)	-11(1)	-9(1)	1(1)
O(3)	66(2)	65(2)	85(3)	5(2)	-37(2)	-23(2)
N(1)	32(2)	34(2)	41(2)	-5(1)	-13(2)	-4(1)
N(2)	39(2)	30(2)	35(2)	-6(1)	-14(2)	0(1)
N(21)	35(2)	39(2)	35(2)	-7(2)	-12(2)	-5(2)
N(31)	35(2)	36(2)	38(2)	0(2)	-12(2)	-2(1)
C(1)	43(2)	32(2)	47(2)	-7(2)	-20(2)	7(2)
C(2)	38(2)	63(3)	41(2)	-4(2)	-11(2)	-13(2)
C(3)	47(3)	44(2)	44(2)	-18(2)	-20(2)	6(2)
C(4)	46(2)	32(2)	54(3)	-8(2)	-16(2)	-2(2)
C(5)	43(2)	36(2)	59(3)	-8(2)	-17(2)	-8(2)
C(6)	41(2)	41(2)	57(3)	-5(2)	-22(2)	-2(2)
C(7)	43(3)	64(3)	72(3)	-4(3)	-28(3)	-7(2)
C(11)	32(2)	41(2)	31(2)	-3(2)	-13(2)	0(2)
C(12)	36(2)	46(2)	34(2)	-6(2)	-14(2)	3(2)
C(13)	40(2)	63(3)	51(3)	-21(2)	-14(2)	13(2)
C(14)	32(2)	85(4)	54(3)	-11(3)	0(2)	6(2)
C(15)	37(2)	70(3)	49(3)	-1(2)	-7(2)	-10(2)
C(16)	37(2)	47(3)	39(2)	0(2)	-12(2)	-5(2)
C(22)	38(2)	38(2)	38(2)	-6(2)	-10(2)	-7(2)
C(23)	54(3)	43(3)	41(2)	-1(2)	-13(2)	-9(2)
C(24)	72(3)	50(3)	42(3)	-1(2)	-27(2)	-3(2)
C(25)	52(3)	50(3)	50(3)	-10(2)	-28(2)	3(2)
C(26)	36(2)	40(2)	44(2)	-13(2)	-14(2)	-2(2)
C(32)	33(2)	44(2)	35(2)	-3(2)	-9(2)	-11(2)
C(33)	51(3)	73(3)	37(2)	-7(2)	-15(2)	-13(2)
C(34)	64(3)	93(4)	41(3)	11(3)	-25(3)	-20(3)
C(35)	47(3)	63(3)	62(3)	24(3)	-24(2)	-10(2)
C(36)	45(3)	42(3)	53(3)	7(2)	-16(2)	-6(2)
P	51(1)	60(1)	45(1)	-9(1)	-12(1)	-5(1)
F(1)	261(8)	160(5)	134(5)	-33(4)	-133(5)	20(5)
F(2)	359(12)	233(8)	110(5)	-2(5)	-137(6)	-91(8)
F(3)	124(5)	362(13)	177(7)	-40(7)	38(5)	108(7)
F(4)	64(3)	129(5)	321(10)	29(5)	18(4)	21(3)
F(5)	247(8)	69(3)	204(7)	-32(4)	38(6)	-43(4)
F(6)	228(7)	122(4)	144(5)	23(4)	-48(5)	-106(5)

TABLE 5 - Hydrogen Coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $V C_{23} H_{27} N_4 O_3 \cdot PF_6$

	x	y	z	U(eq)
H(3O)	1073(8)	3439(9)	1531(9)	104
H(1A)	3964(5)	3424(4)	859(4)	59
H(1B)	3524(5)	4111(4)	1971(4)	59
H(2A)	9343(5)	2024(5)	-1214(4)	71
H(2B)	9177(5)	3457(5)	-1187(4)	71
H(3A)	4280(5)	3054(4)	3486(4)	65
H(3B)	5733(5)	3716(4)	3086(4)	65
H(4A)	6054(5)	4829(4)	1385(4)	65
H(4B)	6192(5)	4236(4)	258(4)	65
H(5A)	8463(5)	4323(4)	375(4)	68
H(5B)	7971(5)	3606(4)	1647(4)	68
H(6A)	9651(5)	1059(4)	486(4)	68
H(6B)	9181(5)	1752(4)	1589(4)	68
H(7A)	11598(5)	1960(5)	475(5)	87
H(7B)	11155(5)	2684(5)	-559(5)	87
H(13)	1334(5)	3434(5)	3331(4)	61
H(14)	-349(5)	1960(6)	4186(5)	73
H(15)	152(5)	-39(5)	3733(4)	65
H(16)	2368(5)	-578(4)	2473(4)	50
H(23)	8301(5)	3761(4)	-2916(4)	56
H(24)	6353(6)	3686(5)	-3551(4)	64
H(25)	4410(5)	2560(4)	-2368(4)	57
H(26)	4405(4)	1586(4)	-567(4)	47
H(33)	5766(5)	2338(5)	5006(4)	64
H(34)	6719(6)	525(6)	5688(5)	78
H(35)	7501(5)	-1038(5)	4494(5)	70
H(36)	7327(5)	-717(4)	2663(4)	57

H atoms placed geometrically (riding model), except H3O, found by difference Fourier and refined isotropically.

Tabelas cristalográficas suplementares do [OV^{IV}(HBIMETEN)]

TABLE 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

	x	y	z	U(eq)
V	7304(1)	8470(1)	1678(1)	35(1)
O(1)	7732(4)	9825(4)	2331(4)	41(1)
O(2)	6211(4)	8844(4)	2271(4)	40(1)
O(3)	7510(6)	4768(7)	-568(7)	106(3)
O(4)	7743(4)	7565(5)	2480(5)	50(2)
N(1)	6805(4)	9515(5)	154(5)	34(2)
N(2)	6584(4)	7264(5)	636(5)	39(2)
N(31)	8353(4)	8540(6)	658(5)	42(2)
N(33)	9025(5)	9077(6)	-751(6)	49(2)
C(1)	6628(5)	10631(7)	552(7)	38(2)
C(2)	5932(6)	6721(7)	1299(6)	46(2)
C(3)	7447(5)	9562(7)	-699(6)	39(2)
C(4)	5985(5)	8965(7)	-229(6)	37(2)
C(5)	6132(6)	7769(7)	-367(7)	43(2)
C(6)	7236(6)	6412(7)	334(8)	53(2)
C(7)	6811(7)	5378(8)	-236(9)	65(3)
C(8)	9175(6)	9532(9)	-1813(8)	68(3)
C(11)	7927(5)	10797(7)	1907(6)	37(2)
C(12)	7424(5)	11207(6)	1016(7)	38(2)
C(13)	7631(6)	12234(7)	629(8)	54(3)
C(14)	8306(7)	12854(8)	1087(10)	66(3)
C(15)	8785(7)	12435(8)	1974(9)	64(3)
C(16)	8599(6)	11426(8)	2380(7)	49(2)
C(21)	5407(5)	8413(7)	2193(6)	36(2)
C(22)	5218(6)	7416(7)	1683(6)	41(2)
C(23)	4349(6)	7042(8)	1627(7)	55(3)
C(24)	3690(6)	7619(9)	2085(8)	58(3)
C(25)	3881(6)	8592(9)	2578(8)	54(3)
C(26)	4720(6)	8984(8)	2614(6)	46(2)
C(32)	8274(5)	9072(7)	-257(6)	38(2)
C(34)	9608(6)	8502(9)	-86(9)	60(3)
C(35)	9195(6)	8181(8)	786(8)	56(3)
O(1E)	9357(14)	8946(19)	3557(19)	135(7)
C(1E)	9710(2)	9540(3)	4510(3)	173(16)
C(2E)	10480(2)	10320(3)	4420(3)	129(11)

TABLE 2. Bond lengths (Å) and angles (°) for [OV^{IV}(HBIMETEN)].

V-O(4)	1.610(6)
V-O(2)	1.933(6)
V-O(1)	1.950(6)
V-N(31)	2.119(7)
V-N(2)	2.213(7)
V-N(1)	2.373(6)
O(1)-C(11)	1.351(10)
O(2)-C(21)	1.338(9)
O(3)-C(7)	1.395(12)
N(1)-C(4)	1.474(9)
N(1)-C(1)	1.494(10)
N(1)-C(3)	1.498(9)
N(2)-C(2)	1.498(10)
N(2)-C(6)	1.515(11)
N(2)-C(5)	1.516(10)
N(31)-C(32)	1.312(10)
N(31)-C(35)	1.361(11)
N(33)-C(32)	1.342(10)
N(33)-C(34)	1.369(12)
N(33)-C(8)	1.469(11)
C(1)-C(12)	1.490(11)
C(2)-C(22)	1.493(12)
C(3)-C(32)	1.472(11)
C(4)-C(5)	1.504(11)
C(6)-C(7)	1.577(12)
C(11)-C(16)	1.385(11)
C(11)-C(12)	1.397(11)
C(12)-C(13)	1.400(12)
C(13)-C(14)	1.375(13)
C(14)-C(15)	1.379(14)
C(15)-C(16)	1.380(13)
C(21)-C(26)	1.398(11)
C(21)-C(22)	1.403(11)
C(22)-C(23)	1.404(12)
C(23)-C(24)	1.390(13)
C(24)-C(25)	1.369(14)
C(25)-C(26)	1.370(12)
C(34)-C(35)	1.354(13)
O(1E)-C(1E)	1.464(19)
C(1E)-C(2E)#1	1.39(4)
C(1E)-C(2E)	1.525(19)
C(1E)-C(1E)#1	1.84(6)
C(2E)-C(1E)#1	1.39(4)
O(4)-V-O(2)	105.2(3)
O(4)-V-O(1)	102.9(3)
O(2)-V-O(1)	84.8(2)
O(4)-V-N(31)	95.7(3)
O(2)-V-N(31)	159.0(3)
O(1)-V-N(31)	88.2(2)
O(4)-V-N(2)	93.7(3)
O(2)-V-N(2)	88.6(2)
O(1)-V-N(2)	163.2(2)

N(31)-V-N(2)	92.5(3)
O(4)-V-N(1)	165.2(3)
O(2)-V-N(1)	86.5(2)
O(1)-V-N(1)	86.9(2)
N(31)-V-N(1)	73.3(2)
N(2)-V-N(1)	77.2(2)
C(11)-O(1)-V	132.4(5)
C(21)-O(2)-V	134.0(5)
C(4)-N(1)-C(1)	111.0(6)
C(4)-N(1)-C(3)	112.1(6)
C(1)-N(1)-C(3)	110.1(6)
C(4)-N(1)-V	103.0(4)
C(1)-N(1)-V	106.9(4)
C(3)-N(1)-V	113.4(4)
C(2)-N(2)-C(6)	107.8(6)
C(2)-N(2)-C(5)	110.8(6)
C(6)-N(2)-C(5)	110.4(6)
C(2)-N(2)-V	107.5(5)
C(6)-N(2)-V	107.6(5)
C(5)-N(2)-V	112.6(4)
C(32)-N(31)-C(35)	106.9(7)
C(32)-N(31)-V	120.9(6)
C(35)-N(31)-V	132.0(6)
C(32)-N(33)-C(34)	105.3(7)
C(32)-N(33)-C(8)	127.5(8)
C(34)-N(33)-C(8)	127.1(8)
C(12)-C(1)-N(1)	113.8(6)
C(22)-C(2)-N(2)	116.9(7)
C(32)-C(3)-N(1)	108.0(6)
N(1)-C(4)-C(5)	110.9(7)
C(4)-C(5)-N(2)	111.8(6)
N(2)-C(6)-C(7)	114.5(7)
O(3)-C(7)-C(6)	105.6(8)
O(1)-C(11)-C(16)	120.6(7)
O(1)-C(11)-C(12)	120.4(7)
C(16)-C(11)-C(12)	118.9(8)
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(8)
C(13)-C(12)-C(1)	119.8(8)
C(11)-C(12)-C(1)	121.5(7)
C(14)-C(13)-C(12)	122.8(9)
C(13)-C(14)-C(15)	117.6(9)
C(16)-C(15)-C(14)	121.2(9)
C(15)-C(16)-C(11)	121.1(9)
O(2)-C(21)-C(26)	119.0(8)
O(2)-C(21)-C(22)	122.6(7)
C(26)-C(21)-C(22)	118.4(8)
C(23)-C(22)-C(21)	118.2(8)
C(23)-C(22)-C(2)	120.5(8)
C(21)-C(22)-C(2)	121.1(7)
C(24)-C(23)-C(22)	121.7(9)
C(25)-C(24)-C(23)	119.7(9)
C(26)-C(25)-C(24)	119.5(9)
C(25)-C(26)-C(21)	122.6(9)
N(31)-C(32)-N(33)	111.8(7)
N(31)-C(32)-C(3)	123.5(7)
N(33)-C(32)-C(3)	124.7(7)
C(35)-C(34)-N(33)	108.2(8)
C(34)-C(35)-N(31)	107.8(8)

C(2E)#1-C(1E)-O(1E)	138(4)
C(2E)#1-C(1E)-C(2E)	102(3)
O(1E)-C(1E)-C(2E)	120(3)
C(2E)#1-C(1E)-C(1E)#1	54.2(18)
O(1E)-C(1E)-C(1E)#1	168(4)
C(2E)-C(1E)-C(1E)#1	47.8(19)
C(1E)#1-C(2E)-C(1E)	78(3)

TABLE 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	45(1)	37(1)	23(1)	2(1)	3(1)	0(1)
O(1)	61(4)	39(3)	22(3)	3(3)	3(3)	-5(3)
O(2)	44(3)	47(4)	30(3)	-10(3)	4(2)	-8(3)
O(4)	67(4)	46(4)	37(3)	2(3)	1(3)	5(3)
N(1)	44(4)	32(4)	27(4)	5(3)	6(3)	1(3)
N(2)	60(5)	33(4)	23(3)	2(3)	11(3)	6(3)
N(31)	43(4)	46(4)	35(4)	0(4)	3(3)	4(4)
N(33)	46(4)	55(5)	50(5)	-2(4)	19(4)	9(4)
C(1)	43(5)	38(5)	33(4)	-2(4)	-1(4)	11(4)
C(2)	72(6)	39(5)	26(4)	6(4)	0(4)	-16(5)
C(3)	46(5)	47(5)	24(4)	2(4)	5(4)	-3(4)
C(4)	46(5)	42(5)	24(4)	5(4)	-3(4)	0(4)
C(5)	56(6)	35(5)	36(5)	0(4)	-5(4)	-9(4)
C(6)	63(6)	41(6)	54(6)	1(5)	2(5)	-1(5)
C(8)	58(6)	95(9)	56(6)	2(6)	27(5)	-15(6)
C(11)	32(4)	44(5)	36(5)	-4(4)	6(4)	1(4)
C(12)	36(5)	34(5)	44(5)	-8(4)	8(4)	-2(4)
C(13)	56(6)	43(6)	62(7)	4(5)	3(5)	1(5)
C(14)	66(7)	43(6)	89(8)	9(6)	11(6)	-8(5)
C(15)	57(6)	50(6)	84(8)	-3(6)	-5(6)	-15(5)
C(16)	41(5)	56(6)	49(5)	3(5)	-4(4)	6(5)
C(21)	38(5)	44(5)	28(4)	2(4)	4(4)	-3(4)
C(22)	50(5)	45(5)	27(4)	5(4)	4(4)	-5(4)
C(23)	70(7)	62(6)	33(5)	5(5)	-5(5)	-22(5)
C(24)	39(5)	83(8)	54(6)	26(6)	12(5)	-5(6)
C(25)	43(6)	71(8)	49(6)	11(5)	12(4)	8(5)
C(26)	56(6)	48(5)	34(5)	-6(4)	9(4)	7(5)
C(32)	46(5)	41(5)	30(5)	-11(4)	12(4)	-3(4)
C(34)	45(5)	74(7)	63(7)	-1(6)	15(5)	5(6)
C(35)	54(6)	66(7)	47(6)	7(5)	-4(5)	8(5)

TABLE 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7779	5126	-991	127
H(1A)	6362	11056	-40	57
H(1B)	6208	10583	1099	57
H(2A)	5662	6133	877	69
H(2B)	6248	6400	1924	69
H(3A)	7221	9166	-1333	59
H(3B)	7544	10309	-904	59
H(4A)	5765	9277	-912	56
H(4B)	5548	9078	286	56
H(5A)	6488	7654	-971	64
H(5B)	5573	7414	-531	64
H(6A)	7579	6185	981	79
H(6B)	7636	6740	-143	79
H(7A)	6482	4966	263	97
H(7B)	6419	5585	-849	97
H(8A)	9776	9422	-1961	103
H(8B)	9048	10294	-1817	103
H(8C)	8800	9176	-2356	103
H(13)	7297	12510	36	65
H(14)	8436	13531	808	79
H(15)	9242	12840	2304	77
H(16)	8930	11165	2981	59
H(23)	4211	6392	1275	67
H(24)	3122	7346	2056	70
H(25)	3444	8984	2886	65
H(26)	4838	9657	2931	55
H(34)	10245	8479	-215	72
H(35)	9415	7586	1398	68

Table 5. Torsion angles ($^{\circ}$) for $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBIMETEN})]$.

O(4)-V-O(1)-C(11)	148.2(7)
O(2)-V-O(1)-C(11)	-107.4(7)
N(31)-V-O(1)-C(11)	52.7(7)
N(2)-V-O(1)-C(11)	-39.9(12)
N(1)-V-O(1)-C(11)	-20.7(7)
O(4)-V-O(2)-C(21)	-84.0(7)
O(1)-V-O(2)-C(21)	174.0(7)
N(31)-V-O(2)-C(21)	102.8(9)
N(2)-V-O(2)-C(21)	9.5(7)
N(1)-V-O(2)-C(21)	86.8(7)
O(4)-V-N(1)-C(4)	83.2(12)
O(2)-V-N(1)-C(4)	-59.5(5)
O(1)-V-N(1)-C(4)	-144.5(5)
N(31)-V-N(1)-C(4)	126.4(5)
N(2)-V-N(1)-C(4)	29.9(5)
O(4)-V-N(1)-C(1)	-159.7(10)
O(2)-V-N(1)-C(1)	57.6(5)
O(1)-V-N(1)-C(1)	-27.4(5)
N(31)-V-N(1)-C(1)	-116.5(5)
N(2)-V-N(1)-C(1)	147.0(5)
O(4)-V-N(1)-C(3)	-38.2(13)
O(2)-V-N(1)-C(3)	179.1(5)
O(1)-V-N(1)-C(3)	94.1(5)
N(31)-V-N(1)-C(3)	5.1(5)
N(2)-V-N(1)-C(3)	-91.5(5)
O(4)-V-N(2)-C(2)	64.8(5)
O(2)-V-N(2)-C(2)	-40.4(5)
O(1)-V-N(2)-C(2)	-107.3(9)
N(31)-V-N(2)-C(2)	160.7(5)
N(1)-V-N(2)-C(2)	-127.1(5)
O(4)-V-N(2)-C(6)	-51.0(5)
O(2)-V-N(2)-C(6)	-156.2(5)
O(1)-V-N(2)-C(6)	136.9(8)
N(31)-V-N(2)-C(6)	44.8(5)
N(1)-V-N(2)-C(6)	117.1(5)
O(4)-V-N(2)-C(5)	-172.9(5)
O(2)-V-N(2)-C(5)	81.9(5)
O(1)-V-N(2)-C(5)	15.0(11)
N(31)-V-N(2)-C(5)	-77.0(5)
N(1)-V-N(2)-C(5)	-4.8(5)
O(4)-V-N(31)-C(32)	170.2(6)
O(2)-V-N(31)-C(32)	-16.4(11)
O(1)-V-N(31)-C(32)	-87.0(6)
N(2)-V-N(31)-C(32)	76.2(6)
N(1)-V-N(31)-C(32)	0.3(6)
O(4)-V-N(31)-C(35)	-15.5(8)
O(2)-V-N(31)-C(35)	157.8(8)
O(1)-V-N(31)-C(35)	87.3(8)
N(2)-V-N(31)-C(35)	-109.5(8)
N(1)-V-N(31)-C(35)	174.6(9)
C(4)-N(1)-C(1)-C(12)	176.3(7)
C(3)-N(1)-C(1)-C(12)	-58.9(8)
V-N(1)-C(1)-C(12)	64.7(7)
C(6)-N(2)-C(2)-C(22)	-179.7(7)

C(5)-N(2)-C(2)-C(22)	-58.8(9)
V-N(2)-C(2)-C(22)	64.6(8)
C(4)-N(1)-C(3)-C(32)	-124.9(7)
C(1)-N(1)-C(3)-C(32)	110.9(7)
V-N(1)-C(3)-C(32)	-8.8(8)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-165.8(6)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	70.5(8)
V-N(1)-C(4)-C(5)	-51.8(7)
N(1)-C(4)-C(5)-N(2)	51.9(9)
C(2)-N(2)-C(5)-C(4)	98.7(8)
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	-142.0(7)
V-N(2)-C(5)-C(4)	-21.7(8)
C(2)-N(2)-C(6)-C(7)	53.9(9)
C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	-67.2(9)
V-N(2)-C(6)-C(7)	169.6(6)
N(2)-C(6)-C(7)-O(3)	172.6(8)
V-O(1)-C(11)-C(16)	-146.5(7)
V-O(1)-C(11)-C(12)	36.7(10)
O(1)-C(11)-C(12)-C(13)	177.7(7)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0.9(12)
O(1)-C(11)-C(12)-C(1)	4.3(11)
C(16)-C(11)-C(12)-C(1)	-172.6(8)
N(1)-C(1)-C(12)-C(13)	126.1(8)
N(1)-C(1)-C(12)-C(11)	-60.6(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(13)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	173.7(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.9(15)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.7(16)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.3(15)
O(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-177.9(8)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.1(13)
V-O(2)-C(21)-C(26)	-171.0(5)
V-O(2)-C(21)-C(22)	7.6(11)
O(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.9(7)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.3(11)
O(2)-C(21)-C(22)-C(2)	6.6(11)
C(26)-C(21)-C(22)-C(2)	-174.8(7)
N(2)-C(2)-C(22)-C(23)	136.4(8)
N(2)-C(2)-C(22)-C(21)	-49.2(10)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.7(12)
C(2)-C(22)-C(23)-C(24)	172.9(8)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.9(13)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.0(14)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-2.0(13)
O(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.2(8)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	2.2(12)
C(35)-N(31)-C(32)-N(33)	0.6(10)
V-N(31)-C(32)-N(33)	176.1(5)
C(35)-N(31)-C(32)-C(3)	178.2(8)
V-N(31)-C(32)-C(3)	-6.3(11)
C(34)-N(33)-C(32)-N(31)	0.0(10)
C(8)-N(33)-C(32)-N(31)	176.1(9)
C(34)-N(33)-C(32)-C(3)	-177.5(8)
C(8)-N(33)-C(32)-C(3)	-1.5(14)
N(1)-C(3)-C(32)-N(31)	10.1(11)
N(1)-C(3)-C(32)-N(33)	-172.6(7)
C(32)-N(33)-C(34)-C(35)	-0.6(11)
C(8)-N(33)-C(34)-C(35)	-176.7(9)

N(33)-C(34)-C(35)-N(31)	1.0(12)
C(32)-N(31)-C(35)-C(34)	-0.9(11)
V-N(31)-C(35)-C(34)	-175.8(7)
C(2E)#1-C(1E)-C(2E)-C(1E)#1	0.000(4)
O(1E)-C(1E)-C(2E)-C(1E)#1	177(5)
