

**SÍNTSE, ESTRUTURA CRISTALINA,
ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE NOVOS
COMPOSTOS DE VANÁDIO
DE IMPORTÂNCIA
BIOINORGÂNICA.**

por

AUGUSTO SUZIN CECCATO

TESE

**Submetida a Universidade Federal de
Santa Catarina para obtenção
do grau de**

DOUTOR EM QUÍMICA

U F S C

Setembro - 1993

SÍNTSESE, ESTRUTURA CRISTALINA, ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE NOVOS COMPOSTOS DE VANÁDIO
DE IMPORTÂNCIA BIOINORGÂNICA.

Tese apresentada por

AUGUSTO SUZIN CECCATO

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final
pelo orientador e Membros da Banca Examinadora.

Ademir Neves

Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador

Bruno Szpoganicz

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Coordenador do Curso

Joussef

Prof. Dr. Antonio Carlos Joussef
Membro da Banca

Antonio Mangrich

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Membro da Banca

Manfredo Hörner

Prof. Dr. Manfredo Hörner
Membro da Banca (Relator)

Sonia Hickel Probst

Prof. Dra. Sonia Maria Hickel Probst
Membro da Banca

**À minha esposa Eli
e aos nossos filhos
Victor e Augusto Junior
pelo seu constante carinho,
encorajamento e paciência
durante este trabalho.**

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves pela orientação, dedicação, estímulo e paciência de amigo permanentemente demonstrados, os quais foram de inestimável valor na elaboração deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Alzir Azevedo Batista, Antonio Carlos Joussef, Bernhard Nuber, Claudia Erasmus-Buhr, Ivo Vencato, Johannes Weiss (in memorian), Karl Wieghardt, Manfredo Hörner, Sonia Maria Hickel Probst e Wolfgang Haase pela valiosa contribuição durante a realização e/ou discussão deste trabalho.
- Ao Prof. Carlos Cesar Souza pela revisão do texto.
- Aos Professores do Departamento de Química, amigos, colegas e parentes que direta ou indiretamente, incentivaram e colaboraram para a conclusão com êxito deste trabalho.
- Aos amigos Marcos e Sueli pelas sugestões, incentivos, colaboração e preciosa amizade desenvolvida durante a realização deste trabalho.
- Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, Departamento de Química e Biblioteca, sempre dispostos e prestativos.
- À funcionária Marcia pela confecção das figuras e gráficos.
- À Secretaria de Educação, Cultura e Desporto do Estado de Santa Catarina, por licenciar-me para freqüentar o curso de Pós-Graduação, tornando possível a realização deste trabalho.
- Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro proporcionado.
- Aos meus pais Ernesto e Maurilia, irmãs e cunhados pelo apoio e incentivo recebidos.

RESUMO

São apresentadas as rotas sintéticas para a preparação dos novos ligantes quelatos hexadentados (N_4O_2) $H_2BBPEN = N,N',N,N'$ -bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina, $H_2BMBPEN = N,N',N,N'$ -bis[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina, $H_2BBPPN = N,N',N,N'$ -bis-[(2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina e $H_4TBEN = N,N',N,N'$ -tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina, os quais foram caracterizados através de análise elementar, espectrometria de massa e propriedades espectroscópicas. As novas espécies $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{IV}(TBEN)]$, $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ foram isoladas e caracterizadas através de cristalografia de raios-X, susceptibilidade magnética, eletroquímica e propriedades espectroscópicas. Também foram realizados experimentos de espectroeletroquímica com o objetivo de obter-se informações sobre outros estados de oxidação destas espécies. Os compostos $[V^{III}(BMBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$, $[O=V^{IV}(HBBPEN)]^+$ e $[O=V^V(HTBEN)]$ foram isolados e caracterizados através de análise elementar, susceptibilidade magnética (quando pertinente), eletroquímica e propriedades espectroscópicas. A partir dos dados experimentais e das estruturas cristalinas resolvidas com os respectivos ligantes, foram feitas proposições para as estruturas destes compostos. Os compostos de vanádio (III) mostraram três ondas quase reversíveis na faixa de potencial +1,8 a -2,0 V vs Fc^+/Fc , correspondentes aos acoplamentos V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} e V^{III}/V^{II} , demonstrando que com ligantes N_4O_2 contendo fenolatos o vanádio é acessível (eletroquimicamente) nos estados de oxidação +2 a +5. A partir das propriedades espectroscópicas, estabilidade

e reatividade dos compostos $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$, $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ semelhantes as da V-tfh, propõe-se que estes compostos possam ser utilizados como modelos para a vanádio soro transferrina humana. Uma correlação entre o número de ligações vanádio oxigênio fenólicos destes ligantes quelatos e os potenciais dos acoplamentos V^{IV}/V^{III} e $O=V^V/O=V^{IV}$ demonstram que a substituição de um nitrogênio por um oxigênio fenólico provoca um deslocamento catódico de aproximadamente 0,6 V nos potenciais destes acoplamentos. A correlação entre as transferências de carga de maior/menor energia com o maior/menor comprimento de ligação V-O fenolato (catecolato) evidencia que as multiplas bandas observadas nos compostos de vanádio (IV) não oxo, são transferências de carga fenolato (catecolato) $\Rightarrow V(IV)$ e originam-se nos diferentes comprimentos de ligação vanádio oxigênio de fenolatos (catecolatos). Constatou-se que compostos de V(IV) com ligantes quelatos contendo aminas e fenóis também exibem um comportamento linear entre os potenciais redox do acoplamento V^{IV}/V^{III} , a energia das transições de transferência de carga e o número de ligações vanádio oxigênio fenólicos. Uma proposição para o mecanismo de redução do V^V para V^{III} nos vanadócitos na qual o tunicromo atua como ligante e redutor é apresentada.

A B S T R A C T

Synthetic routes for new hexadentate ligands (N_4O_2), $H_2BBPEN = N,N',N,N'-bis[2(hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl) ethylenediamine$, $H_2BMBPEN = N,N',N,N'-bis[((2-hydroxy-5-methyl)benzyl)(2-pyridylmethyl)] ethylenediamine$, $H_2BBPPN = N,N',N,N'-bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl)]-1,3-propanediamine$ and $H_4TBEN = N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxybenzyl) ethylenediamine$ are presented as well as their characterization with CHN, mass and electronic spectra. New complexes of $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{IV}(TBEN)]$, $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ and $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ were isolated and analysed using X-ray crystallography, magnetic susceptibility, electrochemistry and spectroscopy. Spectroelectrochemistry was also used in order to get information about other oxidation states, in solution. The compounds $[V^{III}(BMBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$, $[O=V^{IV}(HBBPEN)]^+$ and $[O=V^V(TBEN)]$ were isolated and characterized by CHN, magnetic susceptibility, electrochemistry and spectroscopic methods of analysis. From experimental data, and based on the structures of other complexes with the same ligands, it was possible to propose the structures of these complexes. For V(III) complexes, three quasi-reversible waves, in the potential range from +1,8 to -2,0 V vs Fc^+/Fc were obtained and correspond to the following couples: V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} and V^{III}/V^{II} . So, N_4O_2 ligands with phenolate make vanadium accessible in oxidation states from +2 to +5 (electrochemically). From spectroscopic properties, stability, and reactivity of the complexes $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$, $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ and $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ which are similar to the corresponding properties of V-tfh, it was proposed that these compounds can be good biomimetic

models for the human vanadium transferrin. Based on the potentials of the couples V^{IV}/V^{III} and $O=V^V/O=V^{IV}$ that correlate with the number of phenolate in the ligands , it was proposed that each oxygen from phenolate which substitute a nitrogen in the ligand shift the potential cathodically, in approximately 0,6 V. A correlation between the charge transfer energies and the V-O bond lengths for the charge transfer bands in V^{IV} non-oxo compounds was demonstrated, and assigned as due phenolate to V^{IV} . It was also observed that V^{IV} compounds with ligands having amine and phenolate groups show a linear relationship among the redox potentials for V^{IV}/V^{III} , the charge transfer energies and the number of vanadium oxygen bonds. Finally, we propose a mechanism for the reduction of V^V to V^{III} , in the vanadocytes, where tunichrome act as a ligand and a reductor.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	
1.1. Química bioinorgânica do vanádio	01
1.2. Organismos que acumulam vanádio	04
1.2.1. Amanita muscaria	04
1.2.2. Tunicados ou urocordados	05
1.3. Proteínas que contém vanádio no centro ativo	08
1.3.1. Vanádio enzimas	08
1.3.2. Vanádio transferrina	12
1.4. Objetivos da tese	14
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Materiais, técnicas e instrumentação utilizadas na caracterização dos compostos	16
2.1.1. Análise elementar	16
2.1.2. Condutivimetria	17
2.1.3. Espectroscopia de infravermelho	17
2.1.4. Espectroscopia eletrônica	18
2.1.5. Espectroscopia de RMN ¹ H	18
2.1.6. Espectrometria de massa	19
2.1.7. Medidas magnéticas	19
2.1.8. Voltametria cíclica	19
2.1.9. Coulometria	23
2.1.10. Espectroeletroquímica	25
2.1.11. Análise cristalográfica por difração de raios-X .	30
2.2. Síntese dos ligantes	31
2.2.1. Síntese do ligante H ₂ BBPEN	31

2.2.2. Síntese do ligante H ₂ BMBPEN	34
2.2.3. Síntese do ligante H ₂ BBPPN	35
2.2.4. Síntese do ligante H ₄ TBEN	37
2.3. Síntese dos compostos de coordenação	40
2.3.1. Síntese do composto [V ^{III} (BBPEN)][PF ₆]	40
2.3.2. Síntese do composto [V ^{III} (BMBPEN)][PF ₆]	41
2.3.3. Síntese do composto [V ^{III} (BBPPN)][PF ₆]	41
2.3.4. Síntese do composto [O=V ^{IV} (BBPEN)]	42
2.3.5. Síntese do composto [O=V ^{IV} (HBBPEN)][PF ₆].3H ₂ O . .	43
2.3.6. Síntese do composto [O=V ^V (HBBPEN)] ²⁺	44
2.3.7. Síntese do composto [O=V ^{IV} (BBPPN)]	45
2.3.8. Síntese do composto [V ^{IV} (TBEN)].CH ₂ Cl ₂	46
2.3.9. Síntese do composto [O=V ^V (HTBEN)].2CH ₃ CH(OH)CH ₃ .	47
2.4. Redução dos compostos de oxo-vanádio (IV) com ditionito de sódio	48

Capítulo 3: Resultados e discussão.

3.1. Caracterização do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)-(2-metilpiridil)] etilenodiamina = H ₂ BBPEN	49
3.1.1. Espectroscopia de infravermelho	49
3.1.2. Espectroscopia eletrônica	52
3.1.3. Espectroscopia de RMN ¹ H	53
3.1.4. Espectrometria de massa	54
3.2. Caracterização do ligante N,N',N,N'-bis[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina = H ₂ BMBPEN	55
3.2.1. Espectroscopia de infravermelho	56
3.2.2. Espectroscopia eletrônica	57
3.2.3. Espectroscopia de RMN ¹ H	58

3.3. Caracterização do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina = H ₂ BBPPN	59
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho	59
3.3.2. Espectroscopia eletrônica	61
3.3.3. Espectroscopia de RMN ¹ H	62
3.3.4. Espectrometria de massa	63
3.4. Caracterização do ligante N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina = H ₄ TBEN	64
3.4.1. Espectroscopia de infravermelho	64
3.4.2. Espectroscopia eletrônica	67
3.4.3. Espectroscopia de RMN ¹ H	68
3.5. Compostos de vanádio (III) com os ligantes H ₂ BBPEN, H ₂ BMBPEN, H ₂ BBPPN e H ₄ TBEN	69
3.5.1. Espectroscopia de infravermelho	69
3.5.2. Condutivimetria	73
3.5.3. Espectroscopia eletrônica	73
3.5.5. Magnetoquímica	78
3.5.6. Voltametria cíclica	79
3.5.6. Coulometria	87
3.5.7. Espectroeletrouquímica	88
3.5.8. Discussão da estrutura do composto [V ^{III} (BBPEN)][PF ₆]	92
3.5.9. Proposição para a estrutura do composto [V ^{III} (BMBPEN)][PF ₆]	104
3.5.10. Proposição para a estrutura do composto [V ^{III} (BBPPN)][PF ₆]	105
3.6. Composto de vanádio (IV) não-oxo com o ligante H ₄ TBEN = [V ^{IV} (TBEN)]	106

3.6.1. Espectroscopia de infravermelho	106
3.6.2. Espectroscopia eletrônica	107
3.6.3. Magnetoquímica	110
3.6.4. Voltametria cíclica	111
3.6.5. Coulometria	119
3.6.6. Espectroelectroquímica	120
3.6.7. Discussão da estrutura do composto [V ^{IV} (TBEN)][CH ₂ Cl ₂]	126
3.7. Composto de vanádio (V) oxo com o ligante H ₄ TBEN, = [O=V ^V (HTBEN)]	134
3.7.1. Espectroscopia de infravermelho	134
3.7.2. Espectroscopia eletrônica	135
3.7.3. Voltametria cíclica	136
3.7.4. Espectroelectroquímica	138
3.7.5. Proposição para a estrutura do composto [O=V ^V (HTBEN)]	140
3.8. Compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes H ₂ BBPEN e H ₂ BBPPN	143
3.8.1. Espectroscopia de infravermelho	143
3.8.2. Espectro eletrônico	146
3.8.3. Voltametria cíclica	152
3.8.4. Espectroelectroquímica	161
3.8.5. Discussão da estrutura do composto [O=V ^{IV} (BBPEN)]	164
3.8.6. Discussão da estrutura do composto [O=V ^{IV} (BBPPN)]	173
3.8.7. Proposição de estrutura para o composto [O=V ^{IV} (HBBPEN)] ⁺	181

3.8.8. Proposição para o mecanismo de redução do V ^V para V ^{III} nos vanadócitos	183
Capítulo 4: Conclusões	192
Glossário	196
Referências bibliográficas	199
Curriculum vitae	

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. Química Bioinorgânica do Vanádio.

Na crosta terrestre o elemento vanádio está presente com uma abundância de 0,014% (traços). Nos oceanos a concentração de vanádio é ainda menor (5×10^{-8} M), entretanto alguns animais marinhos denominados tunicados acumulam grandes quantidades de vanádio.^(1,2,3,4) Estes animais possuem células sanguíneas especializadas onde a concentração de vanádio atinge 0,15 M.⁽⁵⁾ Nos mares o vanádio está presente na forma de V^V, entretanto nestes animais é armazenado como V^{III} e V^{IV}. Portanto substratos orgânicos podem ser os responsáveis pela redução do V^V.^(2,3)

O organismo terrestre *Amanita muscaria*, um fungo (cogumelo venenoso), também armazena elevadas quantidades de vanádio. A partir deste cogumelo foi isolada a "amavadina", um composto de vanádio de baixo peso molecular.^(1,2,3)

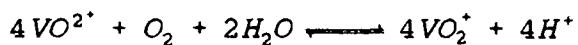
O vanádio passou a ser considerado como um biometal a partir de 1977, quando descobriu-se que atuava como inibidor da Na,K ATPase (bomba sódio-potássio).⁽⁶⁾

A recente descoberta do vanádio no sítio ativo de enzimas, despertou o interesse pela Química Bioinorgânica do elemento. Até o momento duas enzimas contendo vanádio são conhecidas:

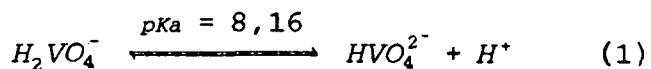
1. Haloperoxidases de algas marinhas e líquens.^(7,8)
2. Nitrogenases de bactérias fixadoras de nitrogênio.^(9,10)

Embora o vanádio possa ocorrer em estados de oxidação -2 a +5, apenas os estados de oxidação elevados, V^{III}, V^{IV} e V^V, estão envolvidos nos sistemas fisiológicos. O vanádio II é um forte redutor em pH fisiológico.

Nos estados de oxidação +4 e +5 predominam os oxi-cátions VO²⁺, VO³⁺ e VO₂⁺. Na presença de oxigênio (ar), V^{IV} é facilmente oxidado para V^V, provavelmente conforme a equação:



Em condições fisiológicas (pH 6 a 8), e concentrações de vanádio menores que 10⁻⁴ M (ex: água do mar), os monovanadatos são as espécies predominantes, os quais apresentam o equilíbrio de protonação (Equação 1):^(1,11)



A inalação de poeiras ricas em vanádio (V₂O₅) causam envenenamento, cujos sintomas são semelhantes ao da gripe influenza. A administração de 5,6 mg de V^V/kg de massa corporal é tolerada, entretanto quantidades maiores, causam sérios problemas de saúde.^(1,2) A ingestão oral é menos perigosa, principalmente porque apenas 2 % do vanádio é absorvido. A presença de vanádio em níveis de 1 mg/kg nos alimentos é considerada aceitável. O vanádio é eliminado principalmente através da urina, provavelmente como V^{IV} coordenado, por exemplo, na transferrina.^(1,12)

A toxidez do elemento, na maioria dos casos, está relacionada com a inibição ou estimulação de enzimas que participam no metabolismo do fosfato.⁽¹³⁾

V^V e V^{IV} formam compostos com um grande número de ligantes biológicos (TABELA 1). Nestes estados de oxidação o vanádio liga-se a soro-transferrina (sangue), e ovo-transferrina (clara do ovo), com constantes de formação elevadas.⁽¹⁾

TABELA 1. Constantes de formação de compostos de vanádio com ligantes biológicos (1:1).⁽¹⁾

V^V (HVO_4^{2-})	Ligante	K (M^{-1})
	Fosfatase ácida	$10^{4,8}$
	Ovo-transferrina	$10^{2,8}-10^{3,3}$
	Soro transferrina	$10^{6,5}$
V^{IV} (VO^{2+})		
	Fosfato	$10^{4,3}$
	Trifosfato	$10^{9,87}$
	Monofosfato de adenosina	$10^{5,1}$
	Trifosfato de adenosina	$10^{6,7}$
	Serina	$10^{5,7}$
	Alanina	$10^{6,9}$
	Ovo-transferrina	$10^{3,1}$

Alguns compostos de vanádio apresentam propriedades terapêuticas. Entre as principais propriedades farmacológicas destes compostos destacam-se: a diminuição dos níveis de colesterol e açúcar, dilatação dos vasos sanguíneos e propriedades diuréticas.⁽¹⁴⁾

A administração de vanádio (IV) oxo-sulfato na dieta de ratos, inibe a formação do câncer de mama induzido pelo 1-metil-1-nitrosouréia.⁽¹⁵⁾

1.2. Organismos que acumulam vanádio.

1.2.1. Amanita muscaria.

A *Amanita muscaria* é um fungo no qual a concentração de vanádio é maior que 325 mg/kg em peso seco. A partir deste cogumelo venenoso foi isolado um composto de vanádio (IV), extremamente estável, a "amavadina", para o qual nenhuma função biológica é conhecida até o momento.^(1,2,3) Como o composto apresenta eletroquímica reversível (E^0 em $H_2O=0,78$ V vs ENH), sugere-se atuar como catalisador redox.⁽¹⁶⁾

Através de análise elementar, reatividade química, EXAFS, espectroscopia IR, EPR e estrutura do composto modelo $(NH_4)^+[N(CH_3)_4^+][V(HIDA)_2]$ ('HIDA = N-hidroxi-iminodiacetato), propõe-se a estrutura octacoordenada (FIGURA 1), na qual o vanádio se encontra no estado de oxidação +4 sem grupamentos oxo ($[V(L)_2]^{2-}$) e está coordenado com duas moléculas de ácido N-hidroxi-2,2'-iminodipropiônico (H_3L).^(17,18)

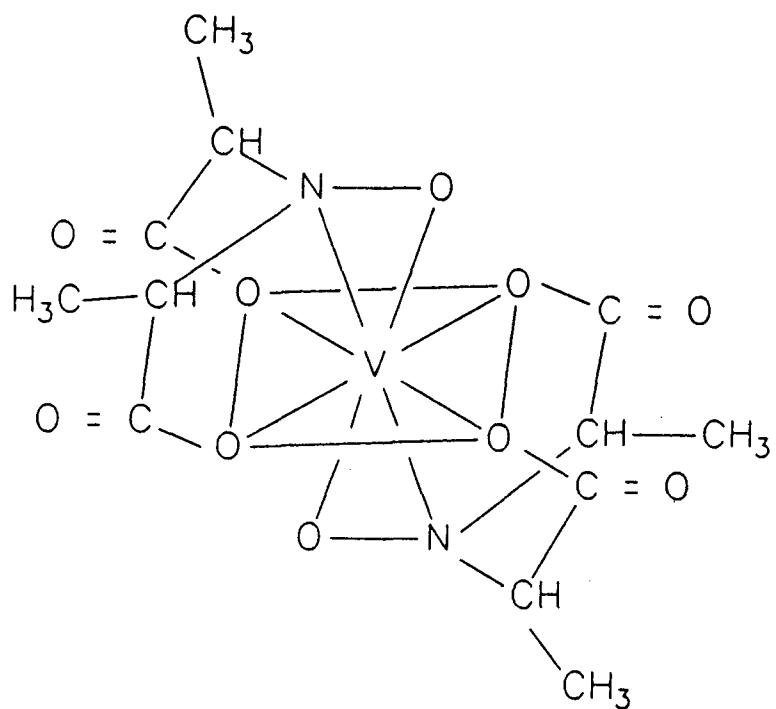


FIGURA 1. Estrutura proposta para a "amavadina".

1.2.2. Tunicados ou urocordados.

São animais marinhos encontrados nas regiões costeiras dos oceanos (zona das marés). As espécies denominadas **Ascídia** possuem excepcional habilidade em acumular vanádio (III) e (IV) em células sanguíneas especializadas, os vanadócitos. A concentração de vanádio nos vanadócitos atinge 0,15 M, podendo chegar a 1 M nos

vanadóforos, vacúolos contendo vanádio isolados destas células. (1,2,3,4,5,19,20)

Nas condições de pH da água do mar o vanádio encontra-se predominantemente na forma aniônica $H_2VO_4^-$ (Equação 1), em concentrações $10^{-7} - 10^{-8}$ M. (1)

O acúmulo de vanádio ocorre pela redução desta espécie aniônica para as espécies catiônicas VO^{2+} (10 %), e predominantemente V^{3+} (90 %), formas nas quais o vanádio é armazenado.

Quanto ao mecanismo de assimilação, presume-se que o vanadato é transportado através da membrana celular dos vanadóforos, a qual é permeável a oxi-ânions ($H_2VO_4^-$). O vanádio sofre uma redução intracelular, formando cátions (V^{3+} , VO^{2+}), aos quais a membrana é impermeável (FIGURA 2). (2,3,4)

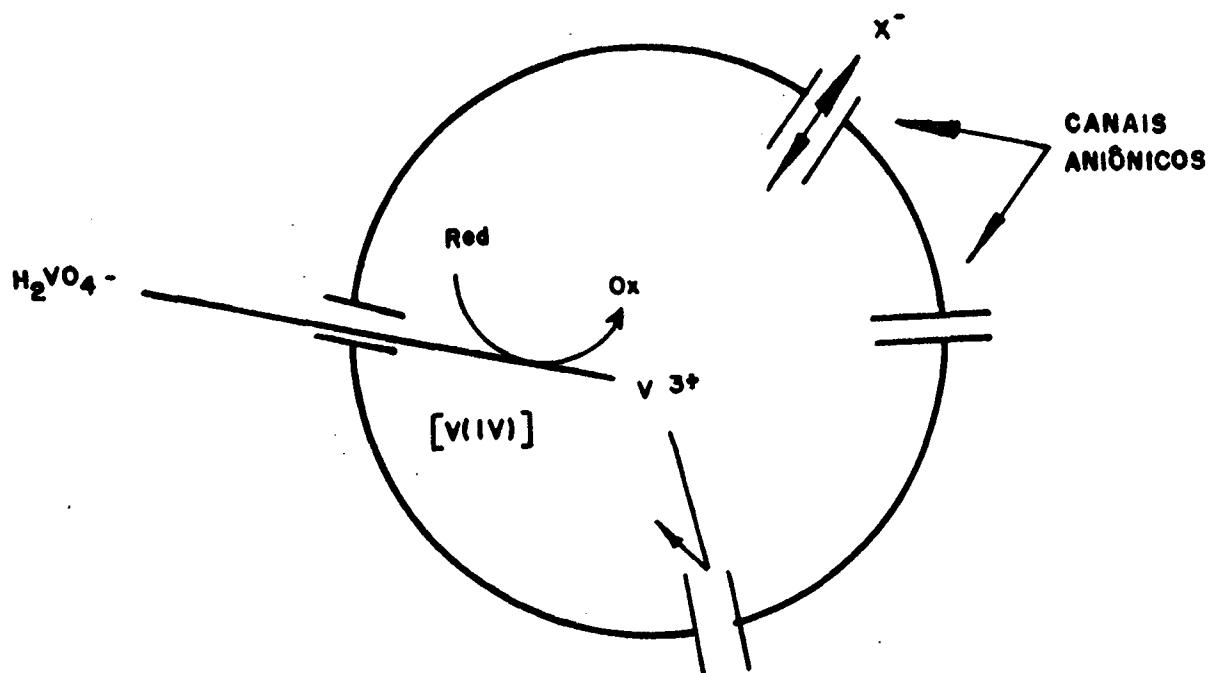


FIGURA 2. Mecanismo proposto para a assimilação de vanádio nos vanadóforos (vacúolo celular dos vanadócitos).

A partir dos vanadócitos da **Ascídia nigra** foi isolado e caracterizado o pigmento amarelo denominado "tunicromo", o qual possui unidades pirogalol (FIGURA 3).^(5,21,22)

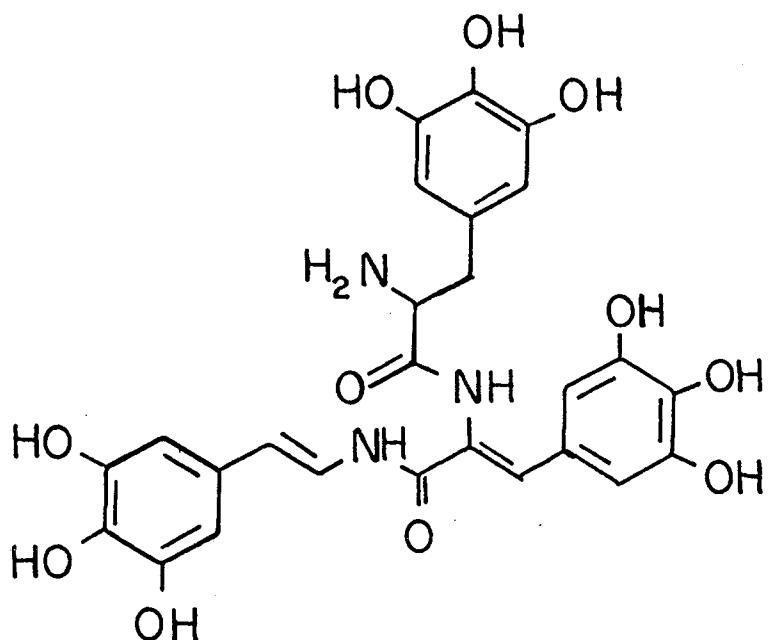


FIGURA 3. Estrutura do tunicromo (AN-1), isolado da **Ascídia nigra**.

O pirogalol é um redutor biológico e "in vitro" reduz vanádio (V) para vanádio (IV). Também observou-se que nos vanadócitos a concentração de "tunicromo" e vanádio são aproximadamente as mesmas. Portanto, o tunicromo pode ser o substrato orgânico responsável pela redução do vanádio (V) para vanádio (IV), e pode ainda coordenar ao vanádio (III).

Em laboratório o tunicromo reduz V^V para V^{IV}, entretanto, não é capaz de reduzir V^{IV} para V^{III}. Sugere-se que ocorram modificações na esfera de coordenação do V^{IV}, de maneira que uma nova espécie de V^{IV} com maior potencial de redução seja gerada, a qual possa ser reduzida pelo "tunicromo".

Outra possibilidade é o desproporcionamento do V^{IV}, produzindo V^{III} e V^V, sugerido a partir de experimentos eletroquímicos realizados com o [V^{IV}O(salen)] (salen = N,N'-bis (2-hidroxibenzoil) etilenodiimina).^(2,3,23)

1.3. Proteínas que contém vanádio no centro ativo.

1.3.1. Vanádio enzimas.

A recente descoberta do vanádio no sítio ativo de enzimas confirmou a importância do elemento nos sistemas biológicos. Em 1983, Vilter⁷ constatou que algumas algas marinhas apresentavam bromoperoxidases não-heme, que eram ativadas pelo vanádio. Até então acreditava-se que as bromoperoxidases eram hemoproteínas.^(3,8)

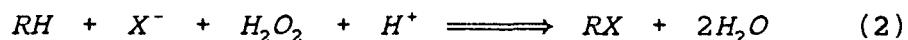
Além da vanádio bromoperoxidase, uma nitrogenase contendo vanádio no sítio ativo foi isolada das bactérias fixadoras de nitrogênio *Azobacter chroococcum* e *Azobacter vinelandii*.^(9,10)

A seguir será feita uma breve descrição da vanádio bromoperoxidase e vanádio nitrogenase.

1.3.1.a. Vanádio bromoperoxidase - V-BrPO

A vanádio bromoperoxidase foi isolada a partir de várias espécies de algas marinhas marrons. Entre elas pode-se citar: *Ascophillum nodosum*,⁽⁷⁾ *Laminaria sacharina*,⁽²⁴⁾ *Fucus distichus*, *Macrocystis pyrifera*,⁽²⁵⁾ *Ceramium rubrum*⁽²⁶⁾ (alga vermelha) e *Xanthoria parietina*⁽⁸⁾ (líquen terrestre).

Estes organismos catalisam a bromação e iodação de substratos orgânicos (RH) pelo brometo ou iodeto (X^-) inorgânico na presença de H_2O_2 (Equação 2).⁽²⁷⁾



A produção de hidrocarbonetos bromados voláteis (simples) pelas algas marinhas (ex: $CHBr_3$) é comparável à produção industrial ($\approx 10^4$ toneladas/ano). Portanto, a atividade das vanádio enzimas está relacionada com a destruição da camada de ozônio.⁽²⁸⁾

A presença de vanádio (V) no sítio ativo da V-BrPO, foi confirmada pela ausência do sinal de EPR da enzima natural ($V^V \Rightarrow d^0$), e aparecimento do sinal após a redução da enzima com ditionito de sódio ($V^{IV} \Rightarrow d^1$)

Após a remoção do V^V do sítio ativo pelo EDTA em tampão fosfato, obtém-se a bromoperoxidase inativa (apo-BrPO). A atividade da apo-BrPO é totalmente restabelecida após a adição de vanadato ($H_2VO_4^-/HVO_4^{2-}$), comprovando que o vanádio é essencial à atividade catalítica.⁽²⁹⁾

Estudos de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) da V^V-BrPO (enzima natural) e V^{IV}-BrPO mostraram diferenças significativas nas suas estruturas (TABELA 2).

TABELA 2. Comprimentos de ligação V-L (\AA) para a V^V e V^{IV}-BrPO, obtidos através de EXAFS.

V ^V -BrPO	V ^{IV} -BrPO	Número de ligações V-L
1,61 \AA	1,63 \AA	1 (uma)
2,11 \AA	2,11 \AA	2 (duas)
1,72 \AA	1,91 \AA	3 (três)

As ligações com 1,61 e 1,63 \AA correspondem a ligações vanádio oxo terminal (V=O).

As duas ligações com 2,11 \AA , são consistentes com ligações vanádio nitrogênio, provavelmente histidínicos.^(2,30)

Três ligações com 1,91 \AA na V^{IV}-BrPO são atribuídas a ligações vanádio-oxigênio, possivelmente oxigênio de grupos funcionais contendo resíduos carboxilato como o aspartato e glutamato, e OH da tirosina ou serina.^(1,31,32)

1.3.1.b. Vanádio nitrogenase - V-Nase.

Nitrogenases são sistemas enzimáticos de grande importância, pois promovem a fixação de nitrogênio, ou seja, a conversão do nitrogênio atmosférico (N_2) para a forma inorgânica (NH_3) disponível para as plantas.

As nitrogenases convencionais, molibdênio-nitrogenases (Mo-Nase), são formadas por duas proteínas distintas:

- 1 - Proteína Mo-Fe (componente 1)
- 2 - Proteína Fe (componente 2)

A proteína Mo-Fe, a qual contém o sítio ativo responsável pela redução do dinitrogênio e diversos substratos orgânicos (acetileno, azida, etc.), apresenta 30-33 átomos de ferro e dois átomos de molibdênio. A proteína de ferro, contém quatro átomos de ferro, quatro íons sulfeto, e atua como redutor da proteína Mo-Fe.

A partir das bactérias fixadoras de nitrogênio *Azobacter chroococcum* e *Azobacter vinelandii* foi isolada uma nitrogenase contendo vanádio no centro ativo. Nesta vanádio nitrogenase (V-Nase), o vanádio substitui o molibdênio da proteína Mo-Fe. Esta V-Nase é ativada quando há escassez de molibdênio. ^(1,2,10) A V-Nase e Mo-Nase apresentam diferenças em suas reatividades. Estas diferenças são evidenciadas na redução do acetileno, que catalisada pela Mo-Nase produz eteno, enquanto na redução catalisada pela V-Nase, além do eteno, ocorre a formação de etano. Propõe-se que a formação de etano seja utilizada para identificar a presença da vanádio enzima (V-Nase).⁽³³⁾

1.3.2. Vanádio transferrina.

Transferrina é a denominação de uma classe de proteínas contendo ferro. Fazem parte deste grupo a ovo-transferrina ou conalbumina (clara de ovo), lactoferrina (leite) e a soro-transferrina (plasma sangüíneo).⁽²⁾

Todas as transferrinas são estrutural e quimicamente bastante similares, apresentando dois sítios ativos mononucleares de ferro (III).^(2,34,35)

Estudos espectroscópicos indicam que a esfera de coordenação do íon férrico apresenta um arranjo octaédrico. Entretanto, são observadas pequenas diferenças estruturais entre os dois sítios ativos, denominados C-terminal e N-terminal.^(36,37)

A resolução das estruturas da ferro transferrina do soro sangüíneo de coelhos⁽³⁸⁾ e ferro lactoferrina do leite humano⁽³⁹⁾ confirmaram a presença de dois centros octaédricos mononucleares, nos quais o átomo de ferro encontra-se ligado a dois resíduos do aminoácido tirosina, um histidina, um aspartato e um grupo carboxilato (FIGURA 4).

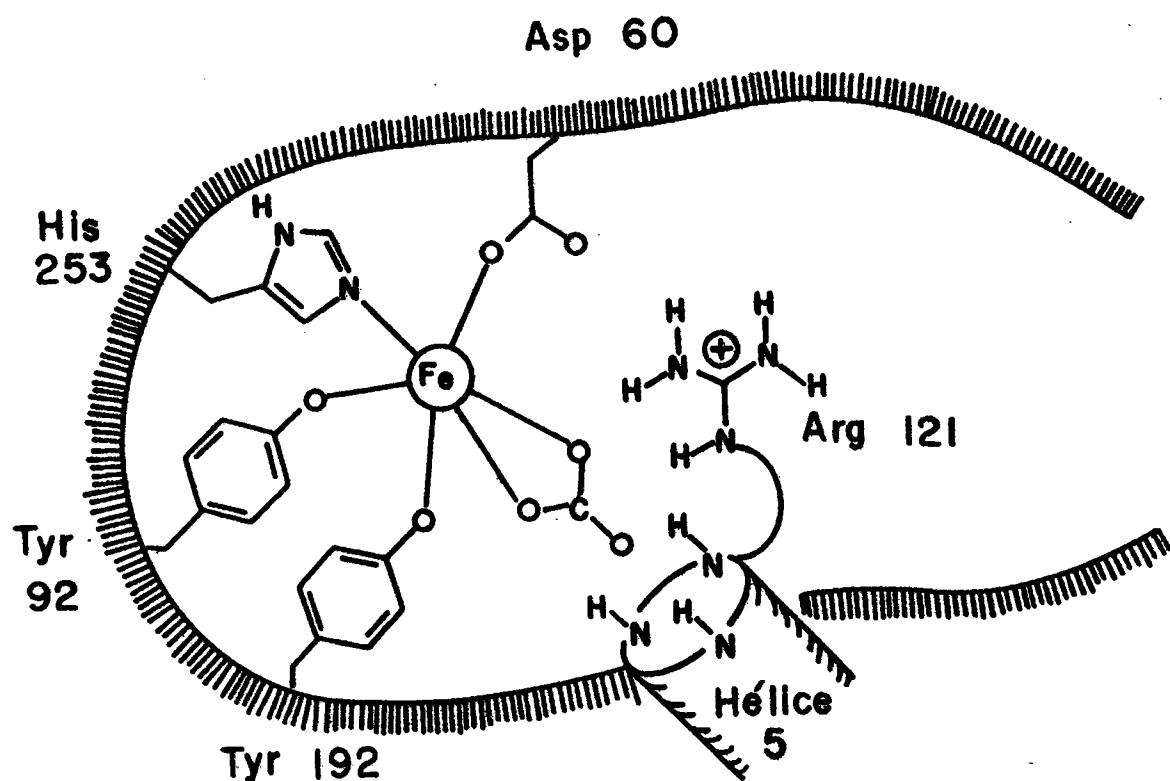


FIGURA 4. Estrutura da ferro lactoferrina humana (representação esquemática do centro ativo).

Além do íon férrico, as transferrinas podem ligar-se a outros íons de metais de transição, e em alguns casos, como na vanádio transferrina (V-tf) acredita-se que a atividade biológica seja mantida. O vanádio presente no soro sanguíneo, nos estados de oxidação IV e V, liga-se fortemente a transferrina, formando compostos com elevadas constantes de formação (TABELA 1).^(40,41)

A vanádio transferrina (V-tf), provavelmente, é a responsável pelo transporte de vanádio em organismos superio-

res.^(1,42) São necessários dois íons vanádio para ocupar os sítios de coordenação C e N-terminais da apo transferrina humana (apo-tfh).

As vanádio transferrinas possibilitam a utilização da espectroscopia ^{51}V NMR (V(V)-tfh)^(43,44) e EPR (V(IV)-tfh).⁽⁴⁵⁾ Através destes estudos os dois sítios de coordenação não equivalentes C e N-terminais são diferenciados.

A presença de resíduos tirosinato na vanádio transferrina humana (V-tfh) foi confirmada pelo aparecimento de uma banda de transferência de carga em 380 nm ($\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) na V(III)-tfh. Este composto é bastante estável e pode ser obtido pela redução da V(IV)-tfh com ditionito de sódio, ou pela reação direta da apo-tfh com tricloreto de vanádio (VCl_3).⁽⁴⁶⁾

Todos os compostos de coordenação onde íons vanádio (III);^(48,49,50) vanádio (IV) não-oxo,^(49,51,52,53) vanádio (V) não-oxo^(49,52) e vanádio (V) oxo⁽⁵⁴⁾ estão ligados a fenolatos ou catecolatos, apresentam intensas bandas de TCLM na região do visível. A ausência destas bandas de TCLM na V(IV)-tfh⁽⁴⁷⁾ e V(V)-tfh,⁽⁴⁰⁾ indicam que o vanádio na proteína está presente na forma de VO^{2+} e VO_2^+ respectivamente.

1.4 OBJETIVOS DA TESE.

Desenvolver rotas para a síntese de ligantes quelatos hexadentados de interesse bioinorgânico, ou seja, contendo grupamentos fenólicos (tirosina) e amínicos (arginina, histidina).

Com estes ligantes obter compostos modelos de vanádio com estruturas, propriedades espectroscópicas e eletroquímicas que forneçam informações sobre a reatividade e esfera de coordenação do vanádio nos vanadócitos (polifenóis, aminas) e vanádio transferinas (tirosina), bem como sobre o mecanismo de redução do vanádio nos vanadócitos.

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais, técnicas e instrumentação utilizadas na caracterização dos compostos.

2.1.1. Análise elementar.

As análises de C, H, e N foram realizadas no laboratório de Microanalítica do Instituto de Química Inorgânica II, Ruhr-Universität Bochum, República Federal da Alemanha e no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

A análise de vanádio foi realizada espectrofotometricamente de acordo com o método descrito abaixo.⁽⁵⁵⁾

A uma amostra de composto que contenha 1-2 mg de vanádio, adiciona-se 15 ml de água régia e deixa-se sob aquecimento até a secura. Ao resíduo resultante, dissolvido em água, adiciona-se 2 ml de peróxido de hidrogênio 30 %, 10 ml de solução 2 g/l de ácido 2,6-piridino dicarboxílico (dipic) e completa-se para um volume final de 100 ml. A solução amarela do composto $[VO(dipic)_2]^{2-}$ formada apresenta Abs_{max} em 432 nm ($\epsilon = 456 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A partir da leitura da absorbância da solução em 432 nm determina-se a concentração de vanádio na amostra.

2.1.2. Condutivimetria.

As medidas de condutividade foram realizadas em condutivímetro Digimed CD-21.

Preparam-se soluções 1×10^{-3} M em acetonitrila grau espectroscópico.

A calibração do equipamento foi realizada com uma solução padrão de KCl 0,1 M termostatizada em 25 °C, antes de cada medida. A temperatura das soluções foi mantida a $25,0 \pm 0,1$ °C durante os experimentos.

2.1.3. Espectroscopia de Infravermelho.

Espectros de infravermelho foram realizados em espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 781, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio seco e amostras líquidas em nujol ou filmes.

Os compostos $[\text{V(BBPEN)}]\text{PF}_6$ e H_2BBPEN foram analisados em espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (Herstllers Bruker, IPS 85), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , no Instituto de Química Inorgânica II, Ruhr-Universität Bochum, República Federal da Alemanha.

2.1.4. Espectroscopia Eletrônica.

Espectros eletrônicos na região do UV-Visível foram realizados em um espectrofotômetro HP Modelo 8450, na faixa de 200 a 800 nm e em um espectrofotômetro Lambda 19, na faixa de 170 a 1000 nm.

Foram utilizadas cubetas de quartzo na região ultravioleta e quartzo ou vidro na região do visível, com caminho ótico de 1 cm.

As soluções foram preparadas com solventes de grau espectroscópico, em concentrações que forneciam leituras de absorbância na faixa de 0,2 a 1.

2.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN ^1H .

O ligante H_2BBPEN foi analisado em um espetrômetro Bruker WP (200 MHz), no Instituto de Química Inorgânica II, Ruhr Universität-Bochum, República Federal de Alemanha.

O ligante H_2BMBPEN foi analisado em um espetrômetro VARIAN EM-360L (60 MHz), no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

O ligante H_2BBPPN foi analisado no Departamento de Química da Universidade de São Paulo em Campinas.

2.1.6. Espectrometria de massa.

Os espectros de massa dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN foram efetuados no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química Inorgânica II, Ruhr-Universität Bochum, República Federal da Alemanha.

2.1.7. Medidas Magnéticas.

As medidas de susceptibilidade magnética de amostras sólidas, utilizando-se o método de Faraday (microbalança Sartorius, magnetômetro Bruker B-E10C8 e controlador de temperatura Bruker B-VT 1000), foram realizadas no Instituto de Química Inorgânica II, Ruhr-Universität Bochum, República Federal da Alemanha, na faixa de 81 a 293 K.

O tratamento dos dados obtidos (cálculo de μ_{eff}) foi efetuado através do programa desenvolvido por Robert Hartung⁽⁵⁶⁾, em microcomputador PC-AT-286. Para todos os compostos foi efetuada a correção referente a susceptibilidade diamagnética do ligante e contra-íon utilizando-se as constantes de Pascal tabeladas.

2.1.8. Voltametria cíclica.

Nos experimentos de voltametria cíclica foram utilizados o potenciostato Bioanalytical Systems (BAS) Modelo CV 27 acoplado a registradora Omnidigital-100, e o potenciostato galvanostato

Modelo-273 da Princeton Applied Research (PAR) acoplado a uma registradora HP-7475 A Hewlett-Packard e a computador PC-AT-286.

A célula eletrolítica utilizada é constituída por um sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: foram utilizados eletrodos planos de carbono e platina BAS, com $0,015 \text{ cm}^2$ de área.
- Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo: fio de platina
- Eletrodo de referência: utilizou-se o eletrodo saturado de calomelano (SCE) e o prata/cloreto de prata_{org.} ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{org.}}$ - EtOH/LiCl) com LiCl em etanol absoluto como eletrólito interno.

As medidas foram realizadas em solventes orgânicos de grau espectroscópico (acetonitrila, N,N-dimetilformamida) utilizando tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) ou hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) 0,1 M, como eletrólito. Utilizaram-se concentrações da espécie ativa na faixa de $1-4 \times 10^{-3}$ M. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte de argônio (99,999 %).

Todas as medidas foram precedidas de uma varredura na faixa de potencial de interesse, em soluções contendo apenas o eletrólito, para a obtenção da linha base.

Em todas as medidas o par redox Ferrocínio/Ferroceno (Fc^+/Fc) foi utilizado como padrão interno.

Os potenciais redox Fc^+/Fc versus SCE e $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{org.}}$ (LiCl-EtOH), em diferentes solventes orgânicos, estão relacionados no quadro abaixo. (57,58)

Solvente	$E_{1/2} \text{ Fc}^+/\text{Fc}$	
	V vs SCE	V vs Ag/AgCl _{org}
Acetonitrila	0,41	0,53
N,N-dimetilformamida	0,47	--
Diclorometano	0,50	0,41

Os potenciais referenciados ao Fc^+/Fc , podem ser convertidos para o eletrodo normal de hidrogênio (ENH), adicionando-se 0,4 V ao potencial vs Fc^+/Fc ($E_{1/2} \text{ Fc}^+/\text{Fc} = 0,400 \text{ V vs ENH}$).⁽⁵²⁾

A reversibilidade dos processos eletroquímicos heterogêneos foi avaliada considerando-se que um sistema eletroquímicamente reversível deve satisfazer às seguintes condições:^(59,60,61)

- A diferença de potencial entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) deve ser igual a $59/n \text{ mV}$ e independente da velocidade de varredura.

- A razão I_{pr}/I_{pd} , sendo I_{pd} = corrente máxima da reação heterogênia direta e I_{pr} = corrente máxima da reação heterogênia no sentido reverso, deve ser igual a 1. I_{pr} e I_{pd} são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura (I_{pr} e $I_{pd} \propto v^{1/2}$).

Outro critério adotado para a classificação dos sistemas eletroquímicos é a "função de corrente" (f.c.)⁽⁵⁸⁾ apresentada na equação abaixo:

$$f.c. = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_o^{*-1}$$

I_{pd} ou I_{pr} = intensidade máxima de corrente no sentido direto ou reverso em μA

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

C_0^* = concentração da espécie eletroativa em mmol.l^{-1}

As condições existentes para a classificação dos sistemas eletroquímicos, segundo a função de corrente, são apresentados abaixo:

a) Para processos reversíveis $I_{pr}/I_{pd} = 1$, a função de corrente é constante, ou seja, independente da velocidade de varredura.

$$f.c. = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_0^{*-1} = \text{constante}$$

b) Para processos irreversíveis $I_{pd} \gg I_{pr}$, a função de corrente também é constante e independente da velocidade de varredura.

$$f.c. = I_{pd} \cdot v^{-1/2} \cdot C_0^{*-1} = \text{constante}$$

c) Para sistemas quase-reversíveis a função de corrente é proporcional a velocidade de varredura.

$$f.c. = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_o^{*-1} = f(v)$$

Portanto, a partir dos critérios acima mencionados, os sistemas eletroquímicos podem ser classificados em: reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis.

2.1.9. Coulometria.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletrolítica para coulometria desenvolvida pela PAR (Princeton Applied Research). O sistema consiste de um frasco de vidro, cuja tampa de teflon possui orifícios para entrada e/ou fixação de uma haste de agitação, argônio e sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: constituído de uma rede cilíndrica de platina de 18 mm de raio e 20 mm de altura.
- Eletrodo auxiliar: rede retangular de platina de 55 mm x 4 mm.
- Eletrodo de referência: SCE e Ag/AgCl_{org.}.

Os eletrodos de referência e auxiliar são acoplados ao sistema através de suportes de vidro, os quais são preenchidos com uma solução solvente/eletrólito. O contato com a solução a ser eletrolisada é feito através de uma placa porosa (Vycor) ajustada na ponta dos suportes.

Um potenciostato PAR modelo 273 foi utilizado para aplicar o potencial de eletrólise.

Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio, em solventes orgânicos (acetonitrila, N,N-dimetilforma-

mida) com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($TBAPF_6$) ou tetrafluorborato de tetrabutilamônio ($TBABF_4$) 0,1 M como eletrólito. Foram utilizadas concentrações da espécie eletroativa em torno de 1×10^{-3} M.

Inicialmente aplicou-se o potencial de eletrólise apenas na solução solvente/eletrólito, até a obtenção de corrente constante. Em seguida adicionou-se a espécie ativa e novamente aplicou-se o potencial necessário a sua oxidação ou redução até obtenção de corrente constante.

A carga aplicada (Q_a) necessária para a redução ou oxidação do sistema foi calculada descontando-se da carga final lida (Q_f) a carga residual devida ao sistema solvente/eletrólito/espécie eletrolisada (Q_{corr}), como segue (Equações 3,4 e 5):

$$Q_{corr} = i_f \times t \quad (3)$$

i_f = corrente final

t = tempo de eletrólise

$$Q_a = Q_f - Q_{corr} \quad (4)$$

O número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico foi calculado segundo a lei de Faraday:

$$n = \frac{Q_a \times PM}{F \times m} \quad (5)$$

Q_a = carga aplicada na eletrólise

PM = peso molecular da espécie eletrolisada

F = constante de Faraday = 96.487 C.mol⁻¹

m = massa da substância eletrolisada

2.1.10. Espectroeletroquímica.

O desenvolvimento de eletrodos oticamente transparentes (EOT) permitiu a utilização de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas combinadas.

Estes EOT são constituídos de filmes de metais (Au, Pt, Ni, etc.) ou semicondutores (óxidos de estanho, índio, etc.) depositados na superfície de placas de vidro e quartzo. Também são utilizadas mini-redes metálicas delgadas (Au, Pt, Ni, etc.), as quais possuem minúsculos orifícios (6-40 µm) e 60-70 % de transmittância.⁽⁶¹⁾

Espectroeletroquímica é o acompanhamento espectrofotométrico das variações de absorbância que ocorrem nas proximidades do eletrodo oticamente transparente (EOT) durante experimentos eletroquímicos em camada delgada.

Estas variações estão relacionadas à concentração e permitem a aplicação da lei de Nernst. Portanto a partir da espectroeletroquímica de um sistema é possível o cálculo do

potencial ($E^{0'}$) e do número de elétrons (n) transferidos na reação heterogênea que ocorre na superfície do eletrodo, assim como a obtenção da absorvidade molar e espectro eletrônico da espécie gerada no processo.

A célula espectroelectroquímica utilizada nos experimentos (FIGURA 5) consiste em uma adaptação de um sistema descrito por Thomas P. DeAngelis e William P. Heineman.⁽⁶²⁾ Uma mini-rede de ouro com 33 linhas por cm e 0,05 mm de espessura foi utilizada como EOT. Um retângulo de aproximadamente 7 mm x 15 mm desta mini-rede acoplado entre duas placas de quartzo foi utilizado como eletrodo de trabalho. Uma lâmina de platina com 2 mm de largura por 0,2 mm de espessura contorna uma das placas de quartzo e estabelece o contato entre a mini-rede de ouro (eletrodo de trabalho) e o potenciostato.

O conjunto de placas de quartzo, lâmina de platina (contato), mini-rede de ouro e dois capilares de vidro foram fixados em uma tampa de teflon com fita vedante (epoxi), deixando-se aberto o lado inferior por onde o sistema foi preenchido, por capilaridade, com a solução a ser eletrolisada. Este conjunto encaixado em uma célula de quartzo com 1 cm de espessura constitui o eletrodo de trabalho.

Um fio de platina foi usado como contraeletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se SCE (eletrodo saturado de calomelano). Ambos os eletrodos foram acoplados ao sistema através dos capilares encaixados no eletrodo de trabalho. No sistema vedado com fita (parafilm) e silicone foi purgado argônio para eliminar o oxigênio do sistema.

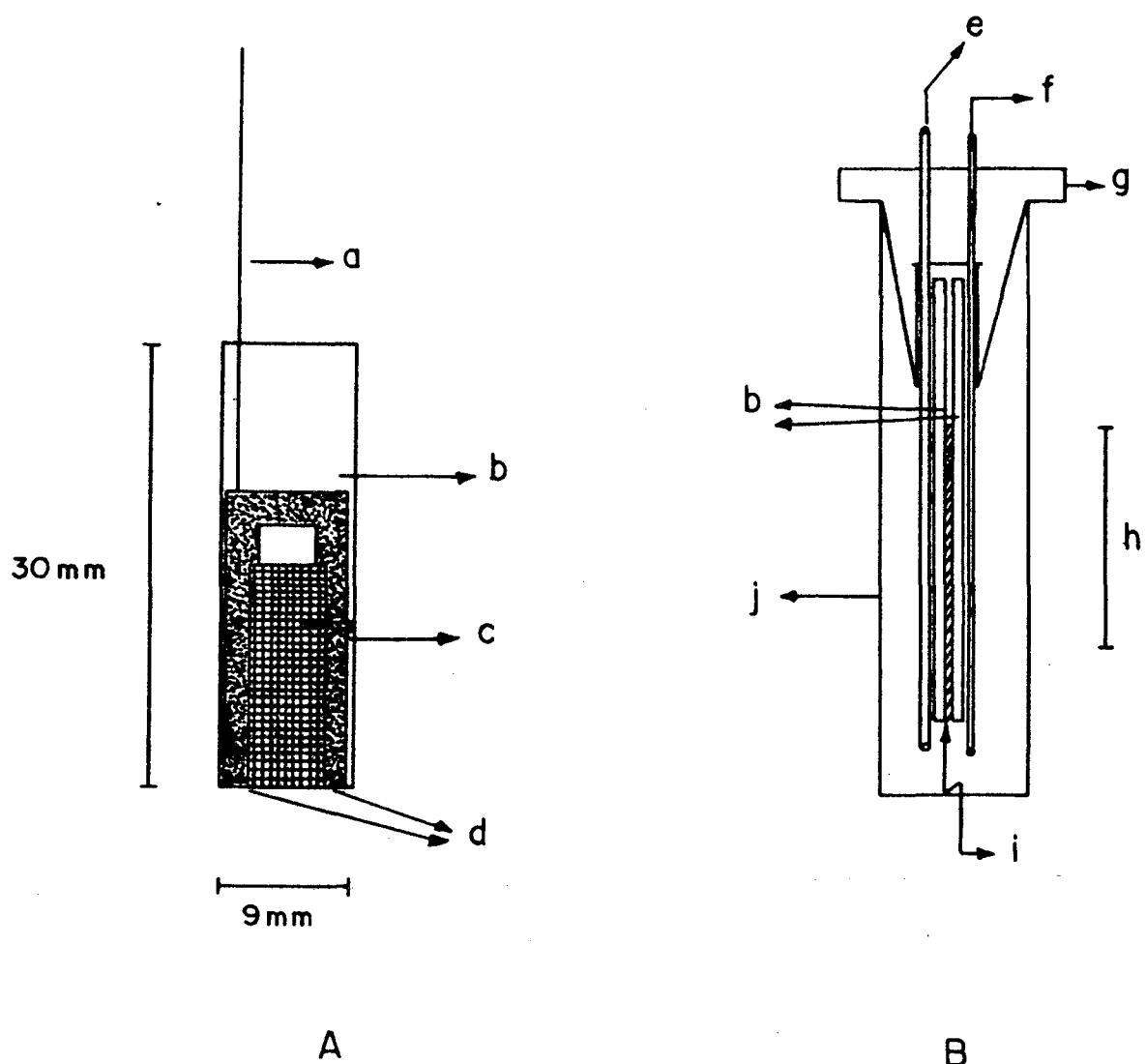


FIGURA 5. Desenho esquemático da célula espectroelectroquímica: A) Vista frontal do eletrodo de trabalho, B) Vista lateral da célula; (a) fio de platina, (b) placas de quartzo, (c) mini-rede de ouro, (d) lâmina de platina, (e) fio de platina em capilar (eletrodo auxiliar), (f) fio de platina do eletrodo de referência (SCE) em capilar, (g) tampa de teflon, (h) caminho ótico, (i) orifício de entrada da solução ($\approx 0,027$ mm), (j) célula de quartzo (1 cm).

As soluções das espécies a serem eletrolisadas ($1-5 \times 10^{-3}$ M) em acetonitrila e/ou N,N-dimetilformamida, contendo eletrólito suporte (Bu_4NBF_4 ou Bu_4NPF_6 - 0,1 M), foram submetidas a atmosfera de argônio e transferidas para a célula de quartzo através de seringa, de forma que o eletrodo de trabalho fosse preenchido por capilaridade.

Os potenciais foram aplicados através de potenciómetro BAS - SP2 e as leituras de absorbância foram efetuadas em espectrofotômetro HP Modelo 8450. A escolha dos potenciais a serem aplicados foi efetuada com base no potencial $E_{1/2}$ determinado através de voltametria cíclica. Cada potencial foi aplicado por tempo suficiente para que o equilíbrio entre as espécies oxidada e reduzida correspondente a cada potencial fosse atingido.

Os dados foram analisados utilizando-se a equação de Nernst (Equação 6):

$$E_{apl} = E^{o'} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Oxi]}{[Red]} \quad (6)$$

E_{apl} = potencial aplicado

$E^{o'}$ = potencial padrão de oxi-redução

n = número de elétrons transferidos

[Oxi] = concentração da espécie oxidada

[Red] = concentração da espécie reduzida

Através da lei de Beer a concentração de cada uma das espécies pode ser calculada através das absorbâncias medidas. Considerando-se que A_{Red} seja a absorbância da solução quando esta

encontra-se totalmente reduzida, A_{Oxi} represente a absorbância da solução totalmente oxidada e A_i a absorbância dos equilíbrios intermediários, obtém-se a Equação 7:⁽⁶²⁾

$$[Oxi] = \frac{A_i - A_{Red}}{\epsilon \times b} \quad [Red] = \frac{A_{Oxi} - A_i}{\epsilon \times b}$$

$$\frac{[Oxi]}{[Red]} = \frac{A_i - A_{Red}}{A_{Oxi} - A_i}$$

$$E_{apl} = E'_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{A_i - A_{Red}}{A_{Oxi} - A_i} \quad (7)$$

O gráfico de E_{apl} vs $\log [(A_i - A_{Red}) / (A_{Oxi} - A_i)]$ deve fornecer uma reta se o sistema em questão for reversível eletroquimicamente, ou seja, se obedecer à lei de Nernst. Da equação de reta obtém-se os valores de E^0' e n , visto que E^0' corresponde a seu coeficiente linear e $0,059/n$ a seu coeficiente angular.

2.1.11. Análise cristalográfica por difração de raios-X.

Os dados dos compostos $[V(III)(BBPEN)]PF_6$ e $[VO(BBPEN)]$ foram coletados em um difratômetro AED II Siemens, no Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg, República Federal da Alemanha, e tratados com o programa SHELXTL PLUS pelos Prof. Dr. Bernhard Nuber e Johannes Weiss.

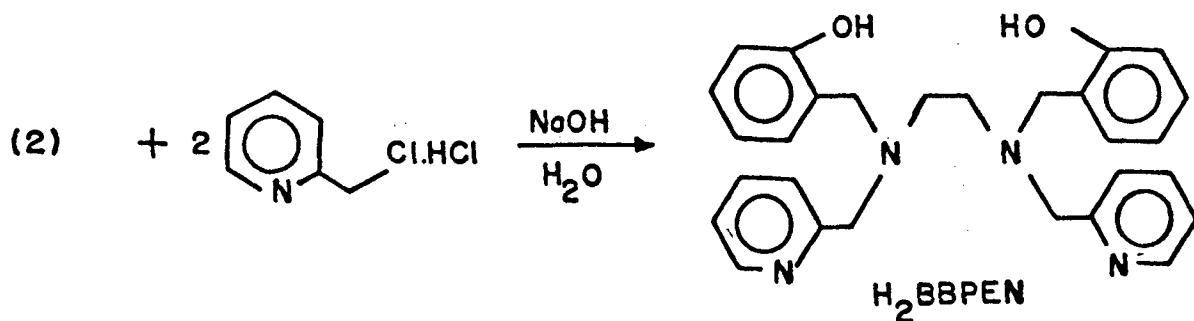
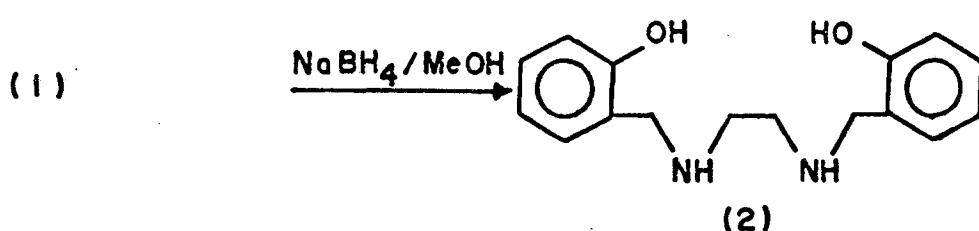
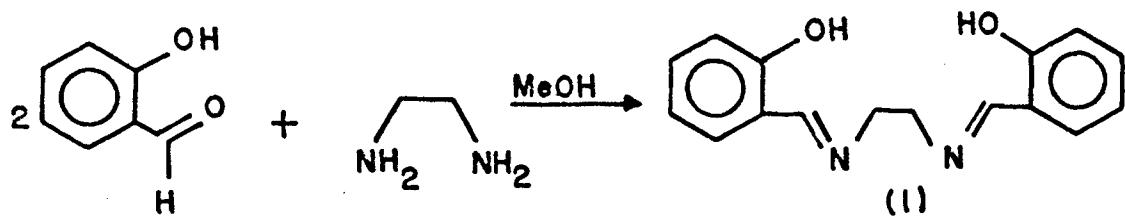
Os dados do composto $[V(TBEN)].CH_2Cl_2$ foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf-Nonius, no Instituto de Física e Química da Universidade de São Paulo. Os dados coletados foram tratados pelo Prof. Dr. Ivo Vencato do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, com os programas Multan-80 e SHELX-76.⁽⁶³⁾

Os dados do composto $[VO(BBPPN)]$ foram coletados em um difratômetro Stoe Stadi-4, no Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, República Federal da Alemanha. Os dados foram coletados e tratados pelos Prof. Dr. Wolfgang Haase e Doutoranda Claudia Erasmus-Buhr.

2.2. Síntese dos ligantes.

2.2.1. Síntese do ligante N,N',N,N' bis [(2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil) etilenodiamina = H₂BBPEN^(50,64)

O ligante H₂BBPEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Primeira etapa:

A imina N,N'-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiimina (H₂salen 1), foi preparada de acordo com o método já descrito na literatura-

ra⁽⁶⁵⁾ a partir da reação de aldeído salicílico (50 ml; 480 mmol) com etilenodiamina (16 ml; 240 mmol) em 250 ml de metanol, a temperatura ambiente. A imina precipitou sob a forma de placas amarelas. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol gelado, produzindo 58 g da imina.⁽⁶⁵⁾

Rendimento: 90 % em relação ao etilenodiamina.

Ponto de fusão: 125-126 °C (lit⁶⁵ - 123 °C)

Segunda etapa:

A redução da imina foi efetuada segundo modificação de procedimentos já descritos na literatura.^(66,67)

A solução amarela obtida pela dissolução de N,N'-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiimina (35 g; 130 mmol) em 200 ml de metanol adicionou-se lentamente NaBH₄ (6 g; 160 mmol). O precipitado cristalino formado foi filtrado e lavado com água (5 x 250 ml) e metanol gelado (2 x 30 ml).

A amina N,N'-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina (H₂BBEN 2) produzida (31 g) com 87 % de rendimento apresenta ponto de fusão 124 °C.⁽⁶⁵⁾

Terceira etapa:

Os grupos 2-metilpiridil foram inseridos à diamina através da reação de substituição nucleofílica. Procedimento similar tem sido empregado na obtenção de ligantes semelhantes.^(66,68,69) Vinte gramas (120 mmol) de hidrocloreto de 2-(clorometil)piridina foram solubilizadas em água (40 ml) e

neutralizadas com 31 ml de NaOH 4 M em banho de gelo. Ao meio reacional sob agitação e aquecimento (66 °C) adicionaram-se 16,5 g (61 mmol) da diamina H₂BBEN. Uma solução de NaOH 4 M (28 ml) foi sendo adicionada lentamente por um período de 1 hora, não permitindo-se que o pH da solução excedesse a 10.

A solução vermelha obtida foi resfriada e extraída com clorofórmio (10 x 70 ml) e seca com MgSO₄. A fase orgânica (CHCl₃) foi concentrada em rotaevaporador sob pressão reduzida até obtenção de um óleo, o qual foi dissolvido em 120 ml de metanol quente. Da solução metanólica, após resfriamento e repouso por três horas, obteve-se um precipitado branco (H₂BBPEN) que foi filtrado e lavado com metanol e éter etílico.

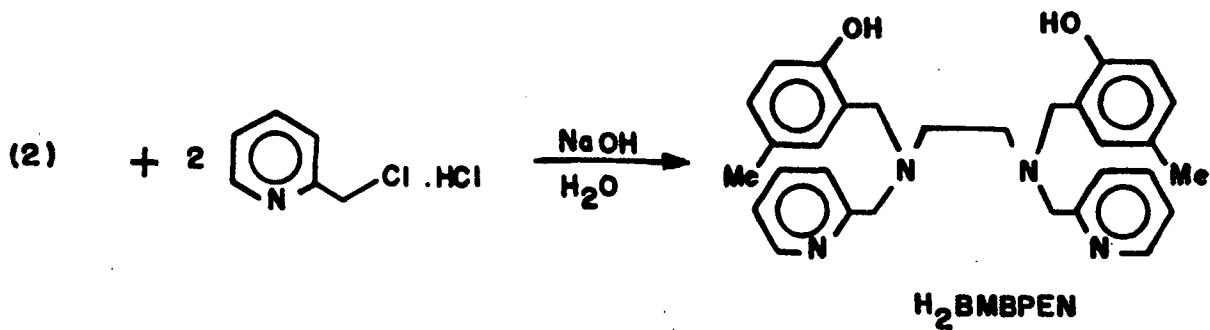
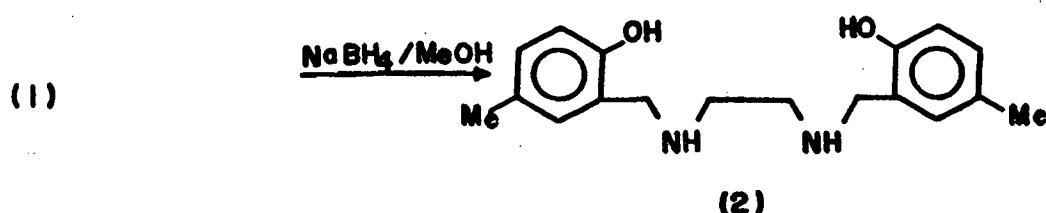
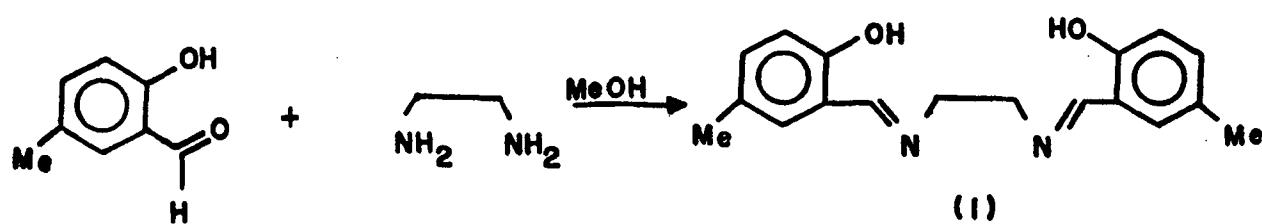
Rendimento: 56 % em relação ao H₂BBEN.

Análise elementar: [C ₂₈ H ₃₀ N ₄ O ₂]	PM = 454,58 g.mol ⁻¹	
C	H	N
Calculado	73,98 %	6,65 %
Encontrado	74,5 %	7,2 %
		12,33 %
		12,4 %

Ponto de fusão: 115 °C

2.2.2. Síntese do ligante N,N',N,N'-bis[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina = H₂BMBPEN

O ligante H₂BMBPEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



O procedimento para a síntese do ligante H₂BMBPEN é idêntico ao descrito anteriormente para o H₂BBPEN, substituindo-se o aldeído salicílico pelo aldeído p-metil salicílico.

Rendimento: 43 % em relação ao etilenodiamina

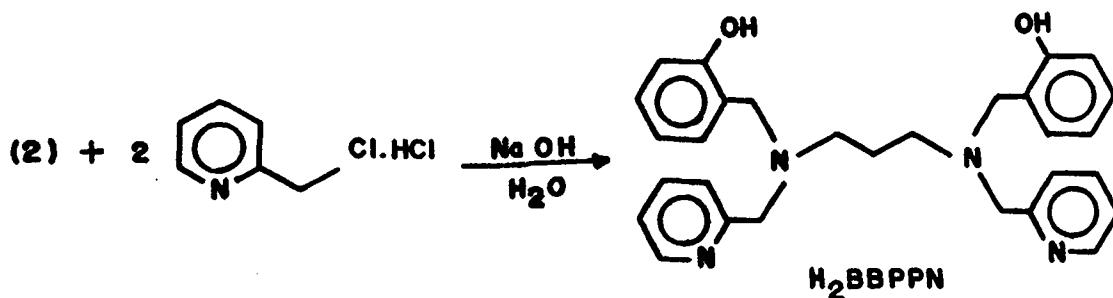
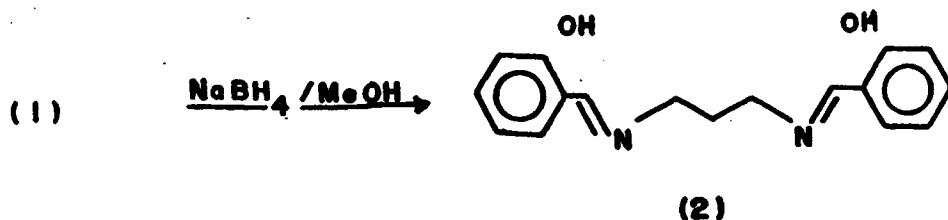
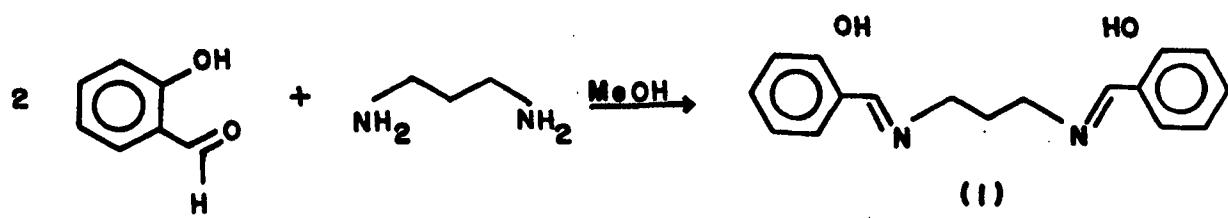
Análise elementar: [C₃₀H₃₄N₄O₂] PM = 482,63 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	74,66 %	7,10 %	11,61 %
Encontrado	73,63 %	6,91 %	11,21 %

Ponto de fusão: 140-141 °C

2.2.3. Síntese do ligante N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina = H₂BBPPN⁽⁶⁴⁾

O ligante H₂BBPPN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



O procedimento para a síntese do ligante H₂BBPPN é idêntico ao descrito anteriormente para o H₂BBPEN, substituindo-se o etilenodiamina pelo 1,3-propanodiamina.

Rendimento: 58 % em relação ao H₂BBIPN.

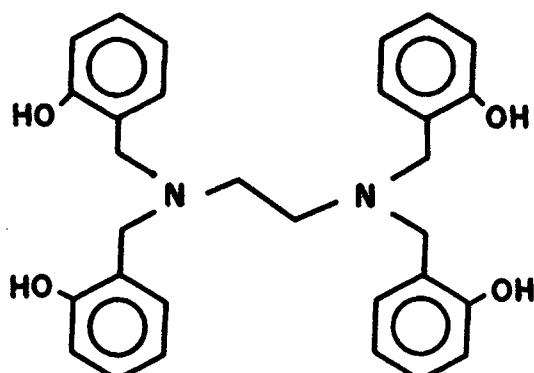
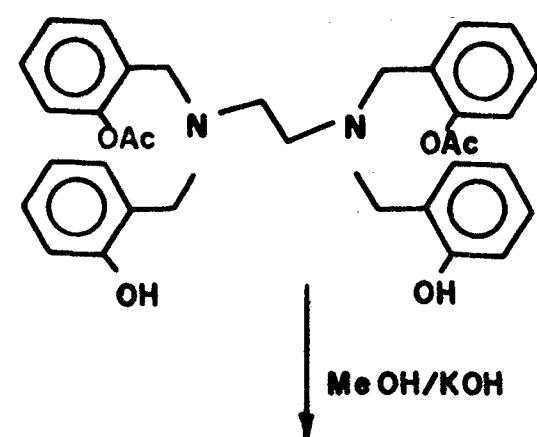
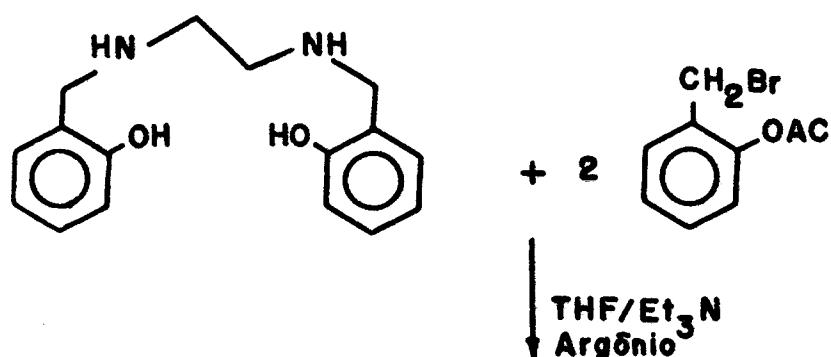
Análise elementar: [C₂₉H₃₂N₄O₂] PM = 468,60 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	74,33 %	6,88 %	11,96 %
Encontrado	73,62 %	6,99 %	11,59 %

Ponto de fusão: 98 °C

2.2.4. Síntese do ligante N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina = H₄TBEN⁽⁵³⁾

O ligante H₄TBEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



H₄TBEN

Primeira etapa: Síntese do N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-(metil)fenil-acetato)] etilenodiamina = H₂BBACEN

A uma solução contendo 21,78 g (80 mmol) de N,N'-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina (H₂BBEN) em 300 ml de tetrahidrofurano sob argônio, adicionaram-se 22 g (220 mmol) de Et₃N e 38,7 g (160 mmol) de 2-(bromometil)fenil-acetato.⁽⁷⁰⁾ Na solução sob atmosfera de argônio em balão selado, mantida sob agitação por dois dias precipitou Et₃N.HBr (27 g), o qual foi eliminado por filtração.

A solução foi concentrada sob pressão reduzida em evaporador rotatório a 50 °C até obtenção de um óleo viscoso levemente amarelo. Da adição de 100 ml de metanol ao óleo, resultou a liberação de um precipitado branco de H₂BBACEN (36 g), o qual foi filtrado e lavado duas vezes com metanol.

Rendimento: 80 % em relação ao H₂BBEN.

Análise elementar: [C₃₄H₃₆N₂O₆] PM = 568,68 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	71,81 %	6,38 %	4,93 %
Encontrado	71,76 %	6,62 %	4,97 %

Ponto de fusão: 131-132 °C

Segunda etapa: Síntese do N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina = H₄TBEN

A 300 ml de uma solução metanólica de hidróxido de potássio (5,6 g; 100 mmol), adicionaram-se 36 g (63 mmol) de H₂BBACEN. A suspensão formada foi deixada em refluxo e agitação por 5 horas. Em seguida o ligante H₄TBEN, um precipitado branco, foi filtrado e lavado com metanol e éter etílico, produzindo 14 g do ligante.

Rendimento: 46 % em relação ao H₂BBACEN.

Análise elementar: [C₃₀H₃₂N₂O₄] PM = 484,60 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	74,36 %	6,66 %	5,78 %
Encontrado	73,85 %	6,87 %	5,47 %

Ponto de fusão: 215-217 °C

2.3. Síntese dos compostos de coordenação.

2.3.1. Hexafluorfosfato de N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiaminavanádio (III) = [V(BBPEN)]PF₆

Uma solução contendo 0,79 g (5 mmol) de VCl₃ em 40 ml de acetonitrila seca, sob argônio, foi refluxada por 15 minutos resultando em uma solução verde de [V(Cl)₃(CH₃CN)₃]. Com o auxílio de uma seringa adicionou-se 2,27 g (5 mmol) de H₂BBPEN em 30 ml de tetrahidrofurano sob argônio.

Ná mistura mantida em refluxo por 20 minutos, formou-se um precipitado verde de [V^{III}(BBPEN)]Cl (2,4 g; 90 % de rendimento), o qual foi filtrado e lavado com acetonitrila.

A uma solução contendo 2,4 g (4,5 mmol) de [V^{III}(BBPEN)]Cl em 25 ml de metanol e 5 ml de água, sob argônio, foram adicionados 3,5 ml de Et₃N e 1,8 g de NaPF₆. Após refluxo por 30 minutos e resfriamento da solução formou-se um precipitado verde de [V^{III}(BBPEN)]PF₆ (2,1 g).

A partir da recristalização do [V^{III}(BBPEN)]PF₆ em propanol-2/acetona (1:1), obtiveram-se cristais verdes, prismáticos, adequados para a resolução da estrutura cristalina.

Rendimento: 72 % em relação ao H₂BBPEN.

Análise elementar: [C₂₈H₂₈N₄O₂V][PF₆] PM = 648,47 g.mol⁻¹

	C	H	N	V
Calculado	51,86 %	4,35 %	8,64 %	7,86 %
Encontrado	52,1 %	4,5 %	8,6 %	8,0

2.3.2. Hexafluorfosfato de N,N',N,N'-bis[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)] etilenodiaminavanádio (III) = [V(BMBBPEN)]PF₆

O procedimento para a síntese do composto [V(BMBBPEN)]PF₆ é idêntico ao descrito anteriormente para o [V(BBPEN)]PF₆, substituindo-se o ligante H₂BBPEN pelo ligante H₂BMBBPEN.

Rendimento: 40 % em relação ao H₂BMBBPEN.

Análise elementar: [C₃₀H₃₂N₄O₂V][PF₆] PM = 676,52 g.mol⁻¹

	C	H	N	V
Calculado	53,26 %	4,77 %	8,28 %	7,53 %
Encontrado	53,21 %	4,76 %	7,97 %	7,34 %

2.3.3. Hexafluorfosfato de N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] 1,3-propanodiaminavanádio (III) = [V(BBPPN)]PF₆

Uma solução contendo 0,31 g (2 mmol) de VCl₃ em 40 ml de tetrahidrofurano, sob argônio, foi refluxada por 10 minutos resultando em uma solução vermelha de [V(Cl)₃(THF)₃]. Com o auxílio de uma seringa adicionaram-se 0,94 g (2 mmol) de H₂BBPPN em 20 ml de THF sob argônio.

Imediatamente formou-se um precipitado verde (higroscópico), o qual foi filtrado e lavado com THF em atmosfera inerte de argônio. O precipitado foi dissolvido em 16 ml de metanol e 4 ml de água (sob argônio). A solução avermelhada resultante mantida em atmosfera inerte, adicionou-se 2 ml de Et₃N, 0,2 g de NH₄PF₆, e refluxou-se por 25 minutos.

Da solução deixada 2 dias em repouso na geladeira, obteve-se um precipitado micro cristalino amarelo esverdeado de $[V(BBPPN)]PF_6$ (0,6 g), o qual foi filtrado e lavado com THF e éter etílico.

Rendimento: 45 % em relação ao H_2BBPPN .

Análise elementar: $[C_{29}H_{30}N_4O_2V]PF_6$		$PM = 662,49 \text{ g.mol}^{-1}$			
		C	H	N	V
Calculado		52,58 %	4,56 %	8,46 %	7,69 %
Encontrado		52,80 %	4,76 %	8,04 %	7,27 %

2.3.4. Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzoil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina}vanádio (IV) = [O=V(BBPEN)]

A uma solução de $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$ (2,53 g; 10 mmol) em 15 ml de metanol adicionou-se o H_2BBPEN (2,27 g; 5 mmol) em 50 ml de metanol. A solução resultante foi refluxada durante 1 hora.

Da solução resfriada foi obtido um precipitado lilás de $[V_2O_2(BBPEN)(\mu-SO_4)]$ (3,2 g), o qual foi lavado com água, propanol-2 e éter etílico. Este composto é insolúvel em solventes polares e apolares, e foi identificado pela medida de susceptibilidade magnética na faixa de 81 a 293 K, em que forneceu $\mu_{eff} = 1,78 \text{ M.B.}$ e 1,05 elétrons desemparelhados por centro de vanádio, valores característicos de compostos de V(IV) sistema d¹ (1,73 M.B.), e pelo espectro infravermelho que apresenta três intensas bandas em

1175, 1120 e 1025 cm⁻¹, típicas de μ -sulfato como ligante ponte em simetria C_{2v} e um quarto estiramento $\nu(S-O)$ coincide com o $\nu(V=O)$ em torno de 950cm⁻¹.

À uma suspensão de 3,2 g de [V₂O₂(BBPEN)(μ -SO₄)] em 100 ml de água aquecida a 80 °C, adicionou-se NaOH 1 M lentamente, até o pH estabilizar-se em 9.

Após o resfriamento, o precipitado amarelo de [O=V(BBPEN) obtido (2,1 g), foi filtrado e lavado com água e propanol-2.

Cristais alaranjados, adequados para a resolução da estrutura foram obtidos pela recristalização em propanol-2/acetona-acetonitrila (2:1:1).

Rendimento: 80% em relação ao H₂BBPEN.

Análise elementar: [C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₃ V]		PM = 519,50 g.mol ⁻¹		
		C	H	N
Calculado		64,74 %	5,43 %	10,78 %
Encontrado		65,13 %	5,50 %	10,48 %

2.3.5. Hexafluorfosfato de oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina}vanádio (IV) = [O=V(HBBPEN)][PF₆].3H₂O.

Esta espécie de V(IV) oxo foi gerada pela oxidação do composto [V^{III}(BBPEN)][Cl] com PbO₂.

À uma solução de [V^{III}(BBPEN)][Cl] (0,54 g; 1 mmol) em 5 ml de acetona, 5 ml de metanol e 10 ml de água, sob argônio,

adicou-se 1 g de PbO₂. A solução violeta formada foi agitada por 15 minutos sob atmosfera inerte.

Na solução resultante, após filtração ao ar e adição de NH₄PF₆ formou-se um óleo escuro, o qual foi lavado com água até tornar-se pulverizado. O precipitado filtrado e seco em dessecador torna-se cinza (0,14 g). Em todas as tentativas de recristalização do [O=V^{IV}(HBBPEN)]⁺ em diversos solventes (metanol, acetona, acetonitrila, diclorometano, etc.) ocorre a formação da espécie [O=V^{IV}(BBPEN)].

A partir dos resultados da análise de C,H,N obtém-se a relação C₂₈,₇H₃₄,₃N₄, que concorda com a composição [O=V^{IV}(HBBPEN)] [PF₆]₃H₂O.

Rendimento: 20 % em relação ao [V^{III}(BBPEN)][Cl].

Análise elementar: [C₂₈H₂₉N₄O₃V][PF₆]₃H₂O PM = 719,52 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado:	46,74 %	4,90 %	7,79 %
Encontrado:	47,01 %	4,71 %	7,62 %

2.3.6. Obtenção do dicátion oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina}vanádio (V) = [O=V(HBBPEN)]²⁺

Esta espécie foi gerada através de eletrólise de potencial controlado, aplicando-se um potencial de 1,2 V vs SCE, a uma solução contendo 0,17 g de [V^{III}(BBPEN)][PF₆] em 40 ml de CH₃CN, 100 μA de corrente, durante 24 horas sob atmosfera de

argônio. A solução resultante azul intenso, tornou-se violeta em contato com o ar.

O espectro eletrônico da solução violeta apresenta duas intensas bandas de transferência de carga em 546 nm ($\epsilon = 3300$) e 392 nm ($\epsilon = 6700$). O voltamograma cíclico desta solução violeta apresentou uma onda quase reversível em 0,47 V vs Fc⁺/Fc (0,87 V vs ENH). Este potencial é o mesmo obtido para o acoplamento V(IV)/V(V) do composto [O=V^{IV}(HBBPEN)]⁺ gerado pela oxidação do [V^{III}(BBPEN)]⁺ com PbO₂, portanto trata-se do correspondente [O=V^V(HBBPEN)]²⁺.

2.3.7. Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina}vanádio (IV) = [O=V(BBPPN)]

Em 10 ml de uma solução metanólica de VO(SO₄).5H₂O (0,25 g; 1 mmol) adicionou-se uma solução do ligante H₂BBPPN (0,47 g; 1 mmol) em 30 ml de metanol. A solução verde claro resultante, após a adição de 0,6 ml de Et₃N e agitação por 2 horas 25° C tornou-se vermelha.

Nesta solução deixada em repouso ao ar por dois dias, formou-se um precipitado violeta claro do [O=V(BBPPN)] (0,17 g), o qual foi filtrado e lavado com propanol-2 e éter etílico.

A partir da recristalização em metanol/diclorometano/propanol-2 (3:1:1), obtiveram-se cristais violetas adequados para a resolução da estrutura.

Rendimento: 32 % em relação ao H₂BBPPN.

Análise elementar: [C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O ₃ V]		PM = 533,53 g.mol ⁻¹
	C	H
Calculado	65,29 %	5,67 %
Encontrado	64,53 %	5,59 %
	N	V
	10,50 %	9,55 %
	10,25 %	9,13 %

2.3.8. N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil) etilenodiaminavanádio (IV) = [V(TBEN)].CH₂Cl₂

Uma solução contendo 0,31 g (2 mmol) de VCl₃ em 30 ml de tetrahidrofurano, sob argônio, foi refluxada por 10 minutos, resultando em uma solução vermelha de [V(Cl)₃(THF)₃]. Em seguida adicionou-se 0,97 g (2 mmol) do ligante H₄TBEN e 2 ml (15 mmol) de Et₃N. Na mistura reacional mantida em refluxo por 30 minutos, formou-se um precipitado verde de [Et₃NH]⁺[V^{III}(TBEN)]⁻, o qual foi filtrado sob atmosfera inerte de argônio. O [V^{III}(TBEN)]⁻ é sensível ao ar, e em poucas horas torna-se violeta escuro.

O [V^{III}(TBEN)]⁻ foi dissolvido em 50 ml de CH₂Cl₂ e nesta solução violeta obtida borbulhou-se argônio durante 5 horas. Da solução violeta deixada em repouso por dois dias, obteve-se um precipitado microcristalino violeta escuro de [V(TBEN)].CH₂Cl₂ (0,63 g), o qual foi filtrado e lavado com etanol.

Cristais adequados para a resolução da estrutura foram obtidos pela difusão de éter etílico numa solução de [V(TBEN)].CH₂Cl₂ em diclorometano.

Rendimento: 50 % em relação ao H₄TBEN.

Análise elementar: $[C_{30}H_{28}N_2O_4V][CH_2Cl_2]$ PM = 616,44 g.mol⁻¹

	C	H	N	V
Calculado	60,40 %	4,91 %	4,54 %	8,26 %
Encontrado	61,49 %	5,08 %	4,41 %	8,21 %

2.3.9. Oxo[N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina] vanadato (V) = $[O=V(HTBEN)].2CH_3CH(OH)CH_3$

A uma solução contendo 0,52 g (2mmol) de $[O=V(acac)_2]$ em 30 ml de metanol foi adicionada uma suspensão do ligante H₄TBEN (0,99 g; 2 mmol) em 40 ml de THF. A solução violeta resultante foi refluxada por 2 horas.

Na solução deixada em repouso ao ar por três dias, formou-se um precipitado azul escuro de $[O=V(HTBEN)]$, o qual foi filtrado e lavado com etanol.

A partir da recristalização em acetona/propanol-2 (5:1), obteve-se um precipitado cristalino de $[O=V(HTBEN)].2CH_3CH(OH)CH_3$ (0,28 g).

Rendimento: 21 % em relação ao H₄TBEN.

Análise elementar: $[C_{30}H_{29}N_2O_5V].2CH_3CH(OH)CH_3$ PM = 668,71 g.mol⁻¹

	C	H	N	V
Calculado	64,66 %	6,78 %	4,19 %	7,62 %
Encontrado	65,11 %	6,38	4,17 %	7,47 %

2.4 Redução dos compostos oxo-vanádio (IV) com ditionito de sódio.**2.4.1. Redução do oxo{N,N',N,N'-bis[2-hidroxibenzil](2-metilpiridil)} etilenodiamina}vanádio (IV) = [O=V(BBPEN)]**

A 100 ml de solução metanólica contendo 0,31 g (0,6 mmol) de [O=V(BBPEN)] adicionaram-se 8 ml de solução aquosa de ditionito de sódio (0,52 g; 3 mmol).

A mistura foi mantida sob refluxo e agitação por uma hora, resfriada, e filtrada para eliminar o Na_2SO_4 .

Na solução resultante, após a adição de NH_4PF_6 , e repouso por 24 horas, formaram-se cristais verdes de $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

2.4.2. Redução do oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)} etilenodiamina}vanádio (IV) = [O=V(BBPPN)]

O procedimento para a redução do [O=V(BBPPN)] é o mesmo descrito anteriormente para o [O=V(BBPEN)].

Capítulo 3: Resultados e discussão.

3.1. Caracterização do ligante N,N',N,N' -bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina = H_2BBPEN (FIGURA 6)

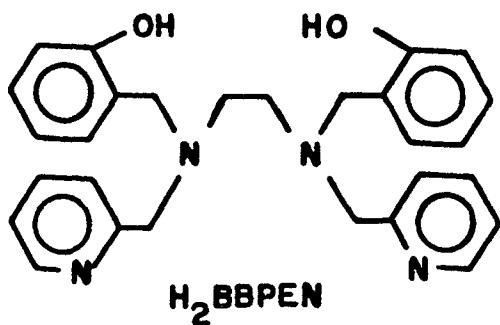


FIGURA 6. Estrutura do ligante H_2BBPEN

3.1.1. Espectroscopia de infravermelho

A imina N,N' -bis(2-hidroxibenzil) etilenodiimina ($H_2\text{salen}$), foi caracterizada pela banda em 1630 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $C=N$.

No espectro da diamina H_2BBEN (TABELA 3) verifica-se o desaparecimento da banda da imina em 1630 cm^{-1} , e aparecimento de uma banda estreita de intensidade apreciável em 3280 cm^{-1} . Esta banda é característica do estiramento N-H de aminas secundárias.

Os espectros das aminas H_2BBEN e H_2BBPEN diferem apenas pela ausência do estiramento N-H no espectro do H_2BBPEN (FIGURA 7)

e aparecimento de bandas adicionais atribuídas a deformações C-H e C=N de anéis piridínicos (TABELA 3).

Deve-se salientar que as bandas em torno de 3500 cm^{-1} , correspondentes aos estiramento $\nu(\text{OH})$ dos grupamentos fenólicos, não são observadas nos espectros destes compostos (H_2salen , H_2BBEN e H_2BPEN). O deslocamento deste estiramento para freqüências mais baixas ($2600-3300\text{ cm}^{-1}$), tem sido observado em compostos (quelatos) contendo OH fenólicos próximos a nitrogênios heterocíclicos e amínicos, devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares. Estas bandas provavelmente encontram-se encobertas, pelos fortes estiramentos C-H próximos a 3000 cm^{-1} .⁽⁷¹⁾

TABELA 3. Intensidades das principais bandas do espectro de infravermelho dos compostos H₂BBEN e H₂BBPEN (Muito Forte = MF; Forte = F; Média = M e Fraca = Fr).

Atribuições	H ₂ BBEN (ν [cm ⁻¹])	H ₂ BBPEN (ν [cm ⁻¹])
ν (N-H)	3280 (F)	----
ν_s (C-H) (CH ₂)	2810 (F)	2804 (F)
ν (C=C) e ν (C=N)	1600 (M)	1584 (F)
	1590 (F)	1570 (M)
	1475 (M)	1489 (MF)
	1450 (MF)	1435 (F)
δ (OH) no plano	1385 (F)	1367 (F)
ν (C-O) (PhOH)	1250 (F)	1241 (F)
δ (C-H) (Ph) f. do plano	740 (MF)	745 (MF)
δ (C-H) (py) f. do plano	----	754 (MF)

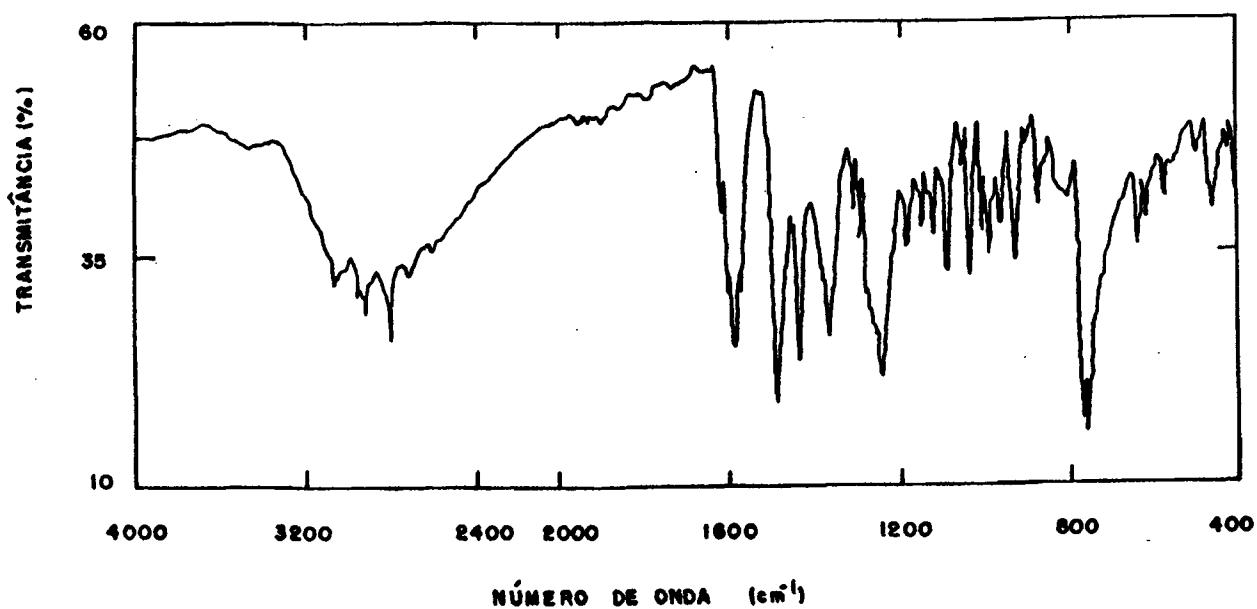


FIGURA 7. Espectro infravermelho do ligante H_2BBPEN em pastilha de KBr.

3.1.2. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico dos ligantes H_2BBPEN , $H_2BMBPEN$ e H_2BBPPN livres, em acetonitrila, apresentam intensas bandas sobrepostas na região de 200 a 300 nm (TABELAS 4,8,11).⁽⁶⁴⁾

Estas bandas são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupamentos fenólicos e piridínicos. As pontes de hidrogênio, principalmente intramoleculares entre os grupamentos fenólicos e os átomos de nitrogênio amínicos, provavelmente são responsáveis pelos desdobramentos destas transições. Comportamento similar foi observado em outros ligantes completamente caracterizados, contendo grupamentos fenólicos e amínicos.^(64,72)

TABELA 4. Dados do espectro eletrônico do ligante H₂BBPEN em CH₃CN.

Ligante	λ_{max} , nm (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)
H ₂ BBPEN	211 (35000), 229 (ombro), 225 (ombro), 261 (19000), 269 (ombro), 280 (ombro)

3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio RMN ¹H.

Os deslocamentos químicos estão dentro dos valores esperados para os diferentes grupos de hidrogênios que compõem o ligante.

Através da integração dos sinais e suas proporcionalidades, obtém-se um total de 30 hidrogênios.

Os deslocamentos químicos, número de hidrogênios e atribuições dos picos estão relacionados na TABELA 5.

TABELA 5. Dados de NMR ^1H do ligante H_2BBPEN em CDCl_3 .

δ (ppm)	Multiplicidade	Nº de H	Atribuições
2,75	s	4	$\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NR}_2$
3,7	d	8	$-\text{CH}_2\text{Ph}$ e $-\text{CH}_2\text{py}$
6,6-6,9	m	6	2 Ho e 4 Hm Ph
7,1-7,2	m	6	2 Hp Ph e 4 H β py
7,6	t	2	H γ py
8,55	d	2	H α py
10,6-10,8	s(largo)	2	Ph-OH

3.1.4. Espectrometria de massa.

O pico base de massa 121, corresponde ao fragmento $\text{N}-\text{CH}_2-$
 PhOH . O pico molecular M^+ , principal, está presente em 455 (m/z).

As massas dos principais fragmentos e suas concentrações
relativas são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6. Principais picos do espectro de massa do ligante H₂BBPEN

Pico	Intensidade (%)	Atribuição
93	42	-CH ₂ -py + 1H
121	100	N-CH ₂ -PhOH
227	16	(CH ₂ -py) (CH ₂ -PhOH) N-CH ₂
347	3,5	(CH ₂ -PhOH) (CH ₂ -py) N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₂ -py) -1H
362	3,8	(CH ₂ -PhOH) (CH ₂ -py) N-(CH ₂) ₂ -N(CH ₂ -PhOH) -1H
455	0,4	M ⁺
456	0,2	M + 1

3.2. Caracterização do ligante N,N',N,N'-bis-[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina = H₂BMBPEN (FIGURA 8).

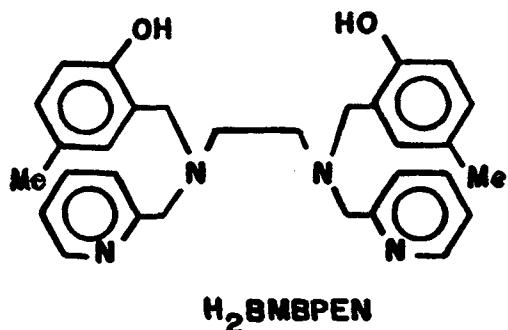


FIGURA 8. Estrutura do ligante H₂BMBPEN.

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho.

O espectro infravermelho do ligante H₂BMBPEN (FIGURA 9) é semelhante ao do H₂BBPEN. As principais bandas e suas atribuições estão relacionadas na TABELA 7.

No espectro do H₂BMBPEN ocorre o aparecimento de uma intensa banda em 815 cm⁻¹, a qual é atribuída a deformação angular fora do plano das ligações C-H dos fenóis p-substituídos (p-CH₃).

TABELA 7. Intensidades das principais bandas do espectro de infravermelho do ligante H₂BMBPEN (Muito forte = MF; Forte = F; Média = M e Fraca = Fr).

Atribuições	ν [cm ⁻¹]
ν_s (CH) (CH ₂)	2820 (F)
ν (C=C) e ν (C=N)	1585 (MF)
	1560 (M)
	1495 (MF)
	1430 (F)
δ (OH) no plano	1390 (M)
ν (C-O) (PhOH)	1250 (MF)
δ (C-H) (Ph) e δ (C-H) (py)	815 (MF)
fora do plano	750 (MF)

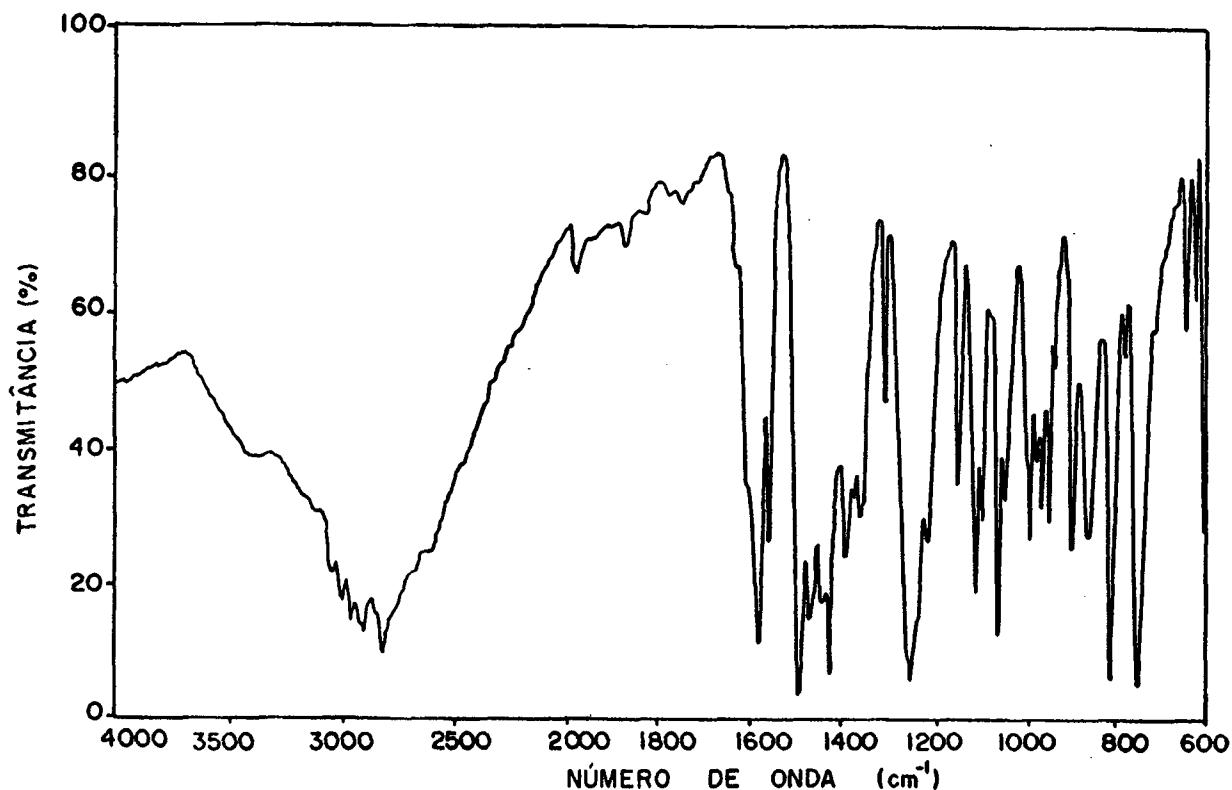


FIGURA 9. Espectro infravermelho do ligante $H_2BMBPEN$ em pastilha de KBr.

3.2.2. Espectroscopia eletrônica.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupamentos fenólicos e piridínicos do ligante $H_2BMBPEN$ e respectivas absorvividades molares (ϵ) são apresentadas na TABELA 8.

TABELA 8. Dados do espectro eletrônico do ligante $H_2BMBPEN$ em CH_3CN .

Ligante	λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$H_2BMBPEN$	226 (16000), 270 (33000), 280 (ombro)

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do hidrogênio RMN ^1H .

Os deslocamentos químicos e a posição dos sinais (TABELA 9), para os diferentes grupos de hidrogênios do ligante H_2BMBPEN são idênticos aos do composto H_2BBPEN . Entretanto no H_2BMBPEN , ocorre o aparecimento de um multipletos em 2,1-2,3 ppm, que é atribuído aos grupamentos metila presentes na posição "para" dos anéis fenólicos.

TABELA 9. Dados de NMR ^1H do ligante H_2BMBPEN em CDCl_3 .

δ (ppm)	Multiplicidade	Nº de H	Atribuição
2,1-2,3	m	6	-Ph-CH ₃
2,8	d	4	$\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NR}_2$
3,6-3,9	m	8	-CH ₂ Ph e -CH ₂ py
6,8-7,1	m	6	2 Ho e 4 Hm Ph
7,2-7,5	m	4	H β py
7,7	t	2	H γ py
8,7	d	2	H α py

3.3. Caracterização do ligante N,N',N,N' -bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina = H_2BBPPN (FIGURA 10).

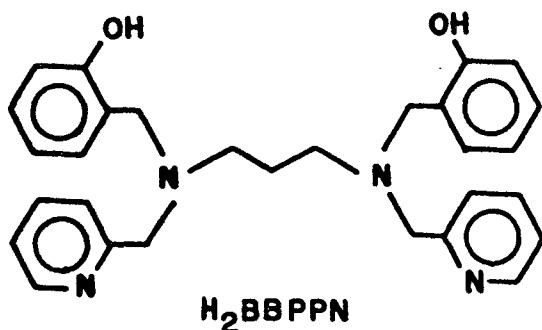


FIGURA 10. Estrutura do ligante H_2BBPPN

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho.

A imina N,N' -bis(2-hidroxibenzil)-1,3-propanodiimina (H_2BBIPN) foi identificada pelo estiramento C=N em 1630 cm^{-1} .

Os espectros dos compostos N,N' -bis(2-hidroxibenzil)-1,3-propanodiamina (H_2BBPN) e H_2BBPPN são idênticos aos das diaminas correspondentes H_2BBEN e H_2BBPEN . No espectro do ligante H_2BBPPN (FIGURA 11), a banda correspondente ao estiramento OH em torno de 3500 cm^{-1} , também não é observada, devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares.⁽⁷¹⁾

As principais bandas destes compostos estão relacionadas na TABELA 10.

TABELA 10. Intensidades das principais bandas do espectro de infravermelho dos compostos H₂BBPN e H₂BBPPN (Muito Forte = MF; Forte = F; Média = M e Fraca = Fr).

Atribuição	H ₂ BBPN (ν [cm ⁻¹])	H ₂ BBPPN (ν [cm ⁻¹])
ν (N-H)	3280 (F)	----
ν_s (C-H) (CH ₂)	2820 (F)	2810 (F)
ν (C=C) e ν (C=N)	1600 (M)	1580 (MF)
	1590 (M)	1565 (M)
	1460 (F)	1470 (F)
δ (OH) no plano	1380 (M)	1365 (F)
ν (C-O) (PhOH)	1250 (F)	1245 (MF)
ν (C-H) (Ph) f. do plano	740 (MF)	745 (MF)
ν (C-H) (py) f. do plano	---	755 (MF)

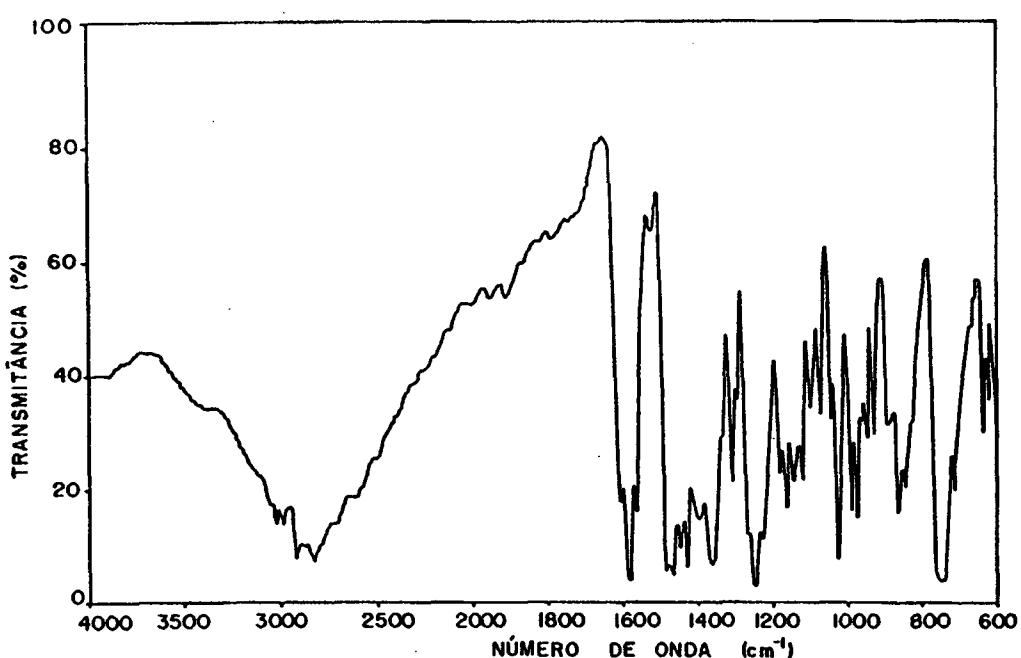


FIGURA 11. Espectro infravermelho do ligante H_2BBPPN em pastilha de KBr.

3.3.2. Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico do ligante H_2BBPPN é bastante similar ao apresentado pelo H_2BBPEN . As transições e respectivas absorvividades molares estão resumidas na TABELA 11.

TABELA 11. Dados do espectro eletrônico do ligante H_2BBPPN em CH_3CN .

Ligante	λ_{max} , nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
H_2BBPPN	210 (29000), 261 (10200), 268 (ombro), 282 (ombro)

3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio RMN ^1H .

Devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares com os nitrogênios amínicos, os picos dos prótons das hidroxilas fenólicas encontram-se deslocados para δ maiores que 10 ppm.

Os espectros do H_2BBPPN e H_2BBPEN apresentam pequenas diferenças em seus deslocamentos químicos. Entretanto, no H_2BBPPN aparece um pico adicional em 1,6-2,0 ppm, correspondente aos dois hidrogênios do carbono 2 do grupamento 1,3-propanodiamina.

Os deslocamentos químicos, número de hidrogênios e atribuições dos picos estão relacionados na TABELA 12.

TABELA 12. Dados de ^1H NMR do ligante H_2BBPPN em CDCl_3 .

δ (ppm)	Multiplicidade	Nº de H	Atribuição
1,6-2,0	m	2	$\text{N}-\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}-\text{N}$
2,5	t	4	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}$
3,7	d	8	$-\text{CH}_2\text{Ph}$ e $-\text{CH}_2\text{py}$
6,6-6,9	m	6	2 $\text{H}\alpha$ e 4 $\text{H}\beta$ Ph
7,0-7,3	m	6	2 $\text{H}\beta$ Ph e 4 $\text{H}\beta$ py
7,5-7,8	m	2	$\text{H}\gamma$ py
8,5	d	2	$\text{H}\alpha$ py

3.3.4. Espectrometria de massa.

No H₂BBPPN o pico mais intenso de massa 93 corresponde ao fragmento -CH₂-py + 1H.

As massas dos principais fragmentos, suas atribuições e concentrações relativas, são apresentadas na TABELA 13.

TABELA 13. Principais picos do espectro de massa do ligante H₂BBPPN.

Pico	Intensidade (%)	Atribuição
93	100	-CH ₂ -py + 1H
107	40	-CH ₂ -PhOH
121	76	N-CH ₂ -PhOH
135	37	-CH ₂ -N(CH ₂ -PhOH)
361	2,5	(CH ₂ -PhOH) (CH ₂ -py) N-(CH ₂) ₃ -N(CH ₂ -py)
376	3,2	(CH ₂ -PhOH) (CH ₂ -py) N-(CH ₂) ₃ -N(CH ₂ -PhOH)
468	0,3	M ⁺
469	0,2	M + 1

3.4. Caracterização do ligante N,N',N,N' -tetrakis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina = H_4TBEN (FIGURA 12).

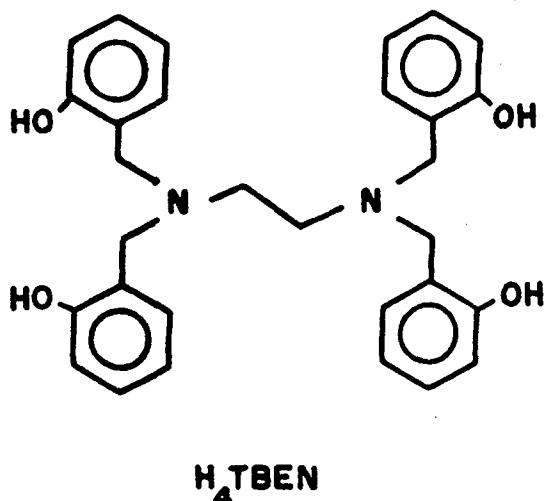


FIGURA 12. Estrutura do ligante H_4TBEN .

3.4.1 Espectroscopia de infravermelho.

O intermediário N,N',N,N' -bis [(2-hidroxibenzil)((2-metil)fenil-acetato)] etilenodiamina ($H_2BBACEN$) foi caracterizado pela intensa banda em 1760 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento C=O. A hidrólise do éster foi confirmada pelo desaparecimento deste estiramento, conforme pode-se observar no espectro do ligante H_4TBEN (FIGURA 13).

Os estiramentos OH dos grupamentos fenólicos encontram-se deslocados para freqüências mais baixas devido a formação de pontes de hidrogênio.

As principais bandas e suas atribuições estão relacionadas na TABELA 14.

TABELA 14. Intensidades das principais bandas do espectro de infravermelho dos compostos H₂BBACEN e H₄TBEN (Muito Forte = MF; Forte = F; Média = M e Fraca = Fr).

Atribuições	H ₂ BBACEN (ν [cm ⁻¹])	H ₄ TBEN (ν [cm ⁻¹])
ν (OH)	3400 (F)	3240 (F)
ν (C=O)	1760 (F)	-----
ν (C=C) e ν (C=N)	1605 (Fr) 1585 (M) 1490 (F) 1450 (M)	1600 (F) 1585 (F) 1485 (F) 1450 (MF)
δ (OH) no plano	1365 (F)	1380 (M)
ν (C-O) (PhOH)	1250 (F)	1240 (MF)
δ (C-H) (Ph)	745 (MF)	745 (MF)

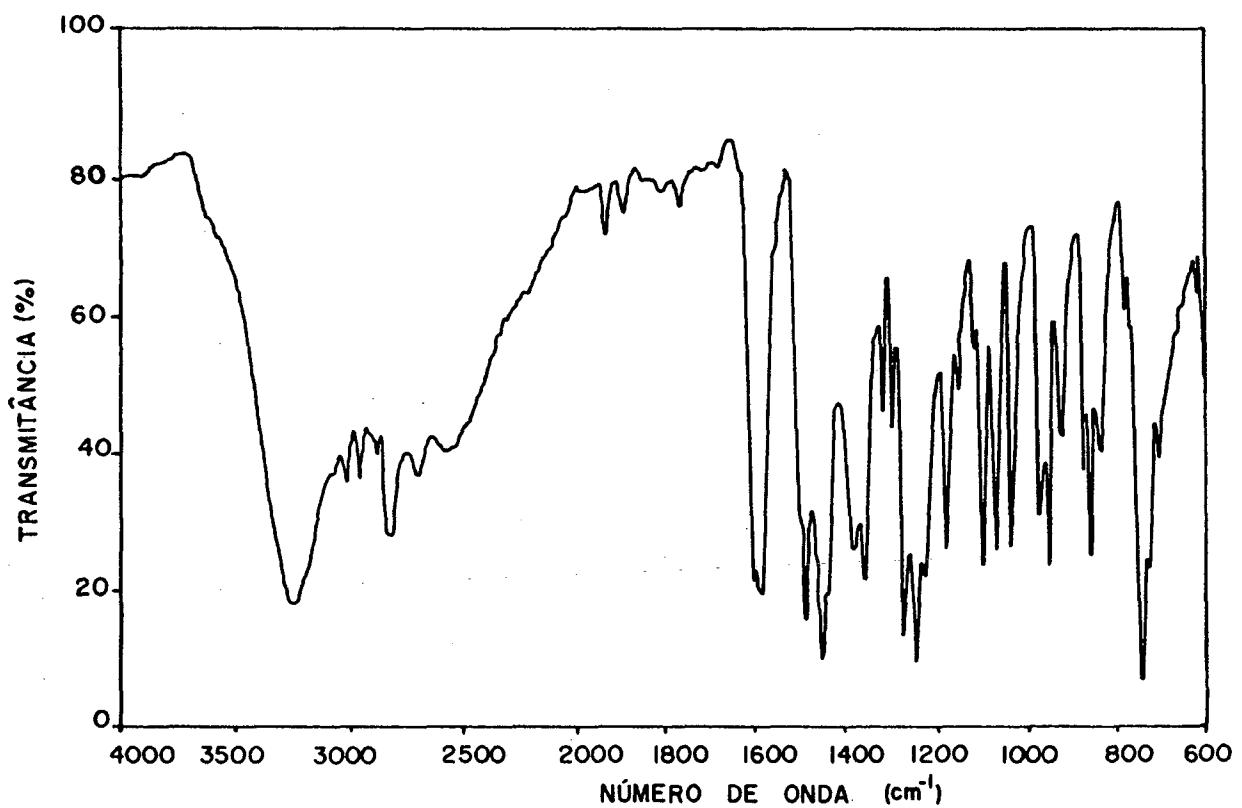


FIGURA 13. Espectro infravermelho do ligante $H_4\text{TBEN}$ em pastilha de KBr.

3.4.2. Espectroscopia eletrônica.

O espectro eletrônico do ligante H₄TBEN em acetonitrila apresenta bandas relativamente intensas na região de 200 a 300 nm (TABELA 15).

O anión fenolato apresenta a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 235 nm ($\epsilon = 9400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e $n \rightarrow \pi^*$ em 287 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), (73) portanto as bandas em 217 nm ($\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 275 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) apresentadas pelo ligante H₄TBEN podem ser atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo 2-metil-piridil ocorrem na faixa de 260 a 263 nm com absorvividade molar em torno de 4000 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em diversos solventes.(73) Portanto, a intensa banda observada em torno de 260 nm nos ligantes H₂BBPEN (TABELA 4), H₂BMBPEN (TABELA 8) e H₂BBPPN (TABELA 11) pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupamentos 2-metilpiridil presentes nestes ligantes.

TABELA 15. Dados do espectro eletrônico do ligante H₄TBEN em acetonitrila.

Ligante	$\lambda_{\max}, \text{ nm } (\epsilon, \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
H ₄ TBEN	280 (ombro), 275 (2600) e 217 (5600-ombro)

3.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do hidrogênio RMN ^1H .

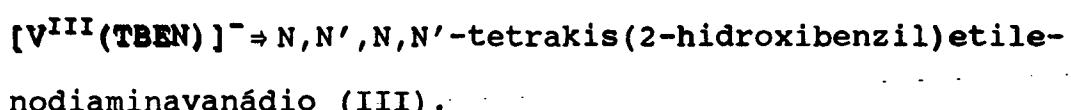
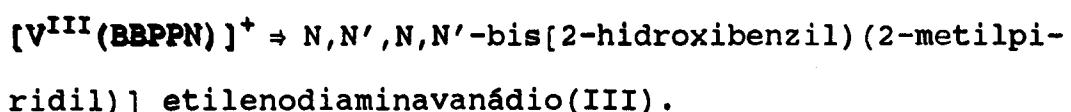
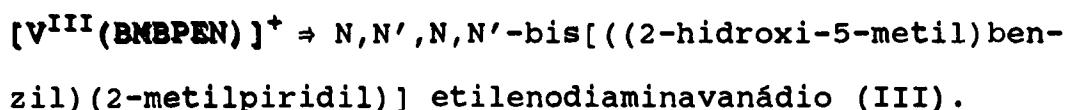
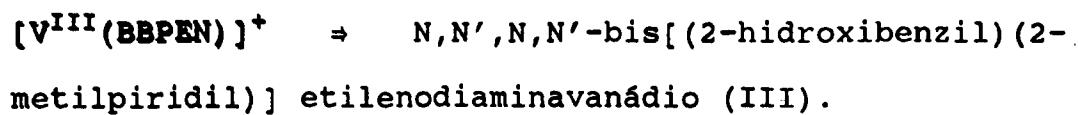
Os deslocamentos químicos, número de hidrogênios e atribuições dos picos estão relacionados na TABELA 16.

O pico dos prótons das hidroxilas fenólicas encontram-se deslocados para campo mais baixo, δ maior que 10 ppm, devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares com os nitrogênios amínicos.

TABELA 16. Dados de NMR ^1H do ligante H₄TBEN em DMSO-D₆

δ (ppm)	Multiplicidade	Nº de H	Atribuição
2,6	s	4	R ₂ N(CH ₂) ₂ NR ₂
3,5	s	8	-CH ₂ Ph
6,5-7,3	m	16	-PhH

3.5. Compostos de vanádio (III) com os ligantes H₂BBPEN, H₂BMBPEN, H₂BBPPN e H₄TBEN.



3.5.1. Espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos complexos [V^{III}(BBPEN)]PF₆, [V^{III}(BMBPEN)]PF₆ e [V^{III}(BBPPN)]PF₆ são apresentados nas FIGURAS 14, 15 e 16 respectivamente.

Os espectros destes compostos são similares aos dos correspondentes ligantes, H₂BBPEN, H₂BMBPEN e H₂BBPPN não coordenados (FIGURAS 7, 9 e 11 respectivamente). A diferença mais significativa, é a ausência da deformação angular no plano do OH dos grupos fenólicos, a qual ocorre em 1367 cm⁻¹ (H₂BBPEN), 1390 cm⁻¹ (H₂BMBPEN) e 1365 cm⁻¹ (H₂BBPPN) nos ligantes livres. O desapareci-

mento dessas bandas ocorre porque quando ligados ao vanádio (III), os fenóis destes ligantes encontram-se deprotonados.

Os espectros destes complexos de vanádio (III), apresentam uma banda larga e intensa em torno de 830 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos devido a presença do contra-íon PF_6^- .

O composto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{V}^{\text{III}}(\text{TBEN})]$ é extremamente sensível ao ar e foi caracterizado somente através de espectroscopia infravermelho, imediatamente após a síntese (FIGURA 17). A ausência do estiramento $\nu(\text{V=O})$ na região de 900 a 1000 cm^{-1} , exclui a possibilidade de formação da ligação V=O (vanadila). A ausência da deformação $\delta(\text{OH})$ no plano em 1380 cm^{-1} , evidencia a coordenação dos quatro grupamentos fenolatos. O contra íon trietilamônio foi confirmado pela presença de estiramentos N-H na faixa de 2400 a 2700 cm^{-1} .

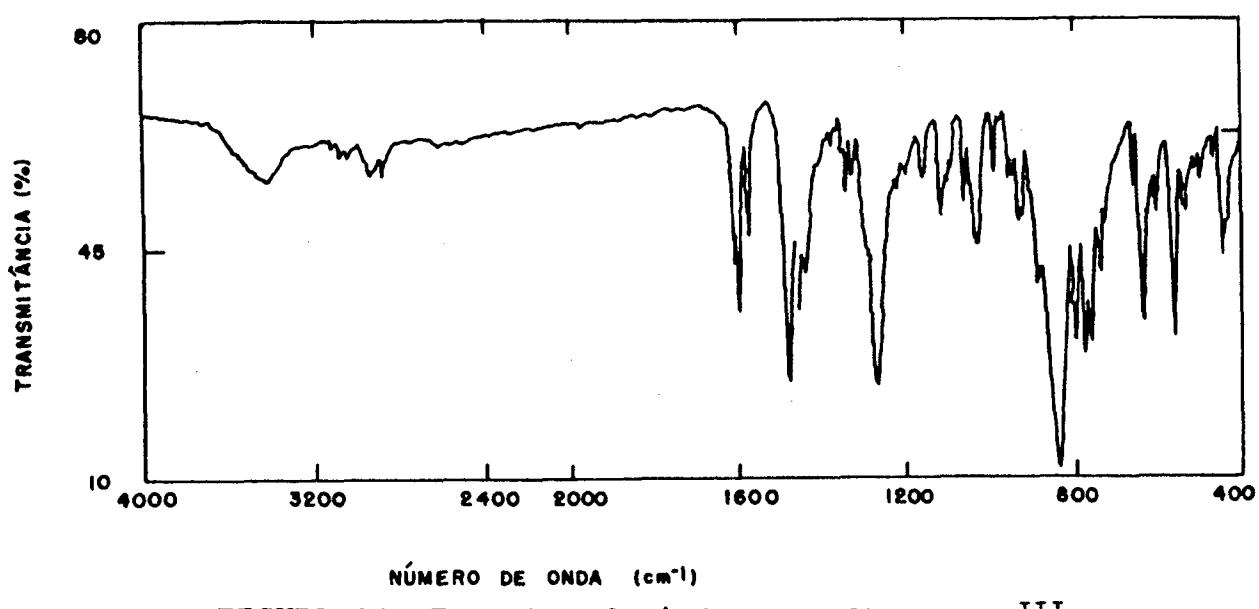


FIGURA 14. Espectro de infravermelho do $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$
em pastilha de KBr.

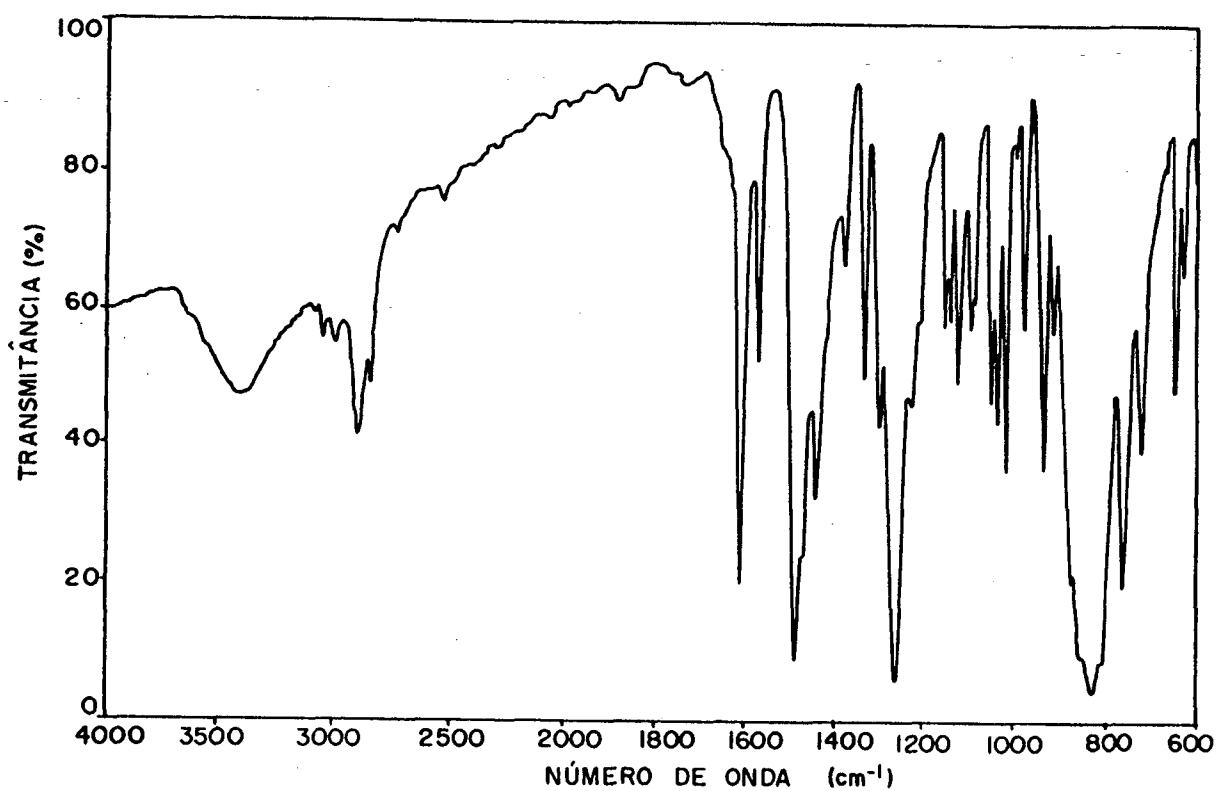


FIGURA 15. Espectro de infravermelho do $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BMBPEN})]\text{PF}_6$
em pastilha de KBr.

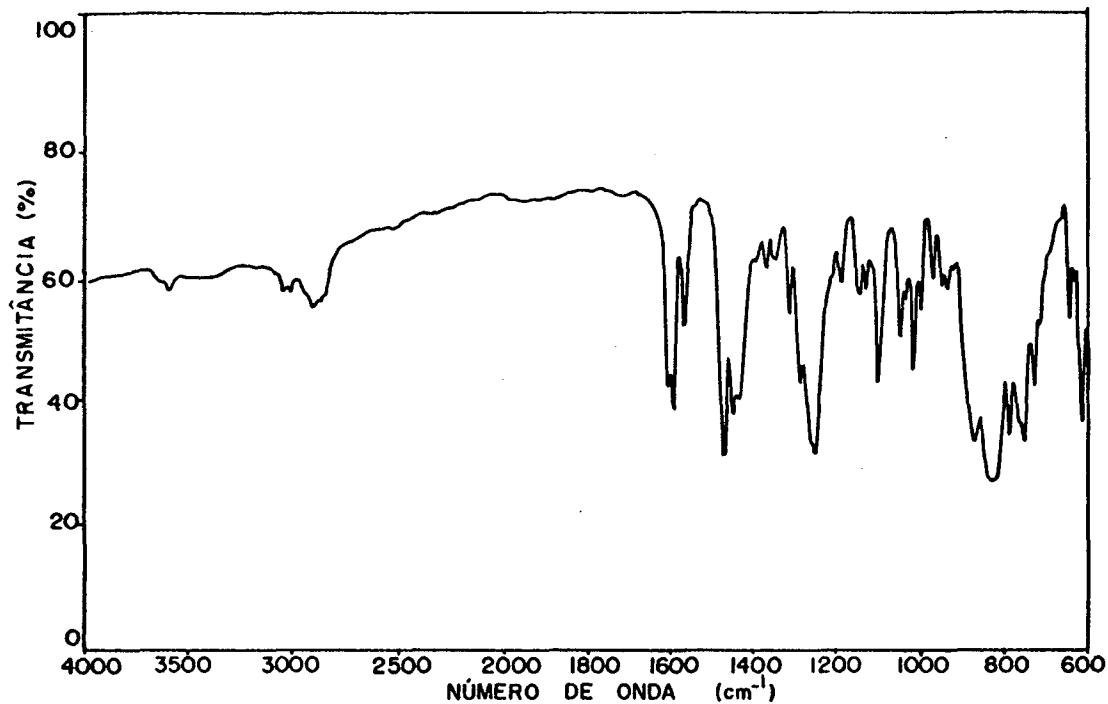


FIGURA 16. Espectro de infravermelho do $[V^{VIII}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.

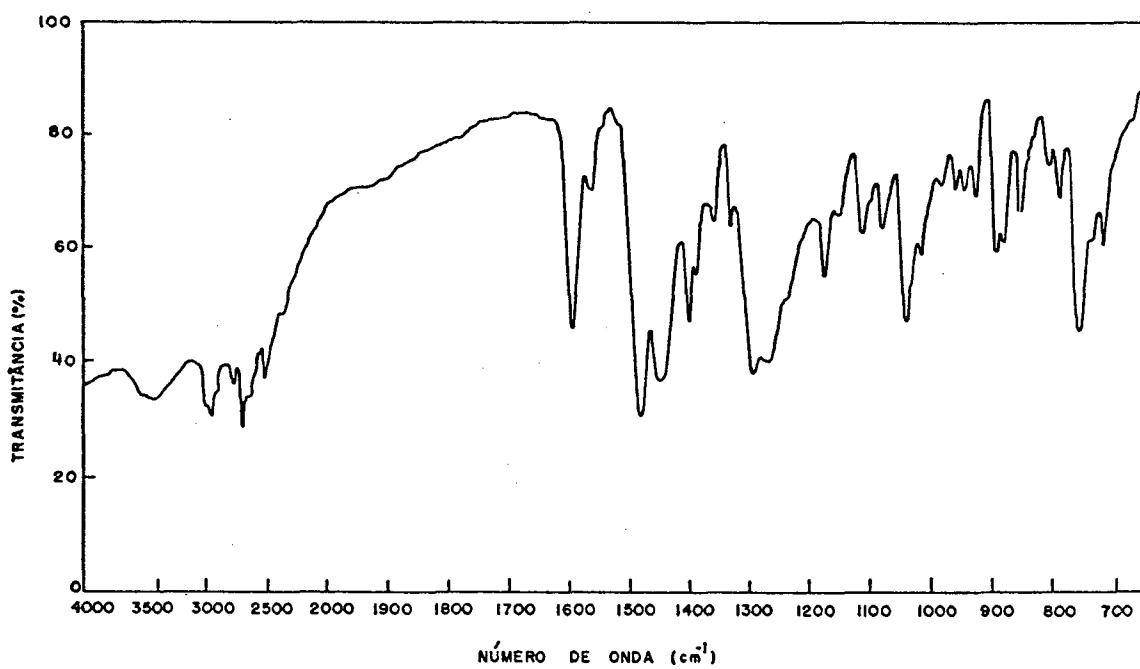


FIGURA 17. Espectro de infravermelho do $[\text{Et}_3\text{NH}]$ $[\text{V}^{VIII}(\text{TBEN})]$ em pastilha de KBr.

3.5.2. Condutivimetria.

Os valores da condutividade molar (Λ_M), em acetonitrila, 25 °C e concentrações de $1\text{--}2 \times 10^{-3}$ M, estão relacionados na TABELA 17.

Valores para Λ_M na faixa de $120\text{--}160 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, são característicos de soluções de eletrólitos 1:1 nestas mesmas condições.⁽⁷⁴⁾ Portanto, estes compostos de vanádio (III) apresentam carga formal +1.

TABELA 17. Condutividade molar (Λ_M) dos compostos de vanádio (III) em acetonitrila, 25 °C.

Composto	Λ_M ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$	141
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BMBPEN})]\text{PF}_6$	134
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	122

3.5.3. Espectroscopia eletrônica.

Os dados de espectroscopia eletrônica dos compostos de vanádio (III) com os ligantes H_2BBPEN , H_2BMBPEN e H_2BBPPN , estão resumidos na TABELA 18.

TABELA 18. Dados do espectro eletrônico dos compostos de vanádio (III) em acetonitrila.

Composto	λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$[V^{III}(BBPEN)]^+$	612 (76), 385 (ombro), 348 (2280), 290 (ombro), 262 (34100)
$[V^{III}(BMBPEN)]^+$	614 (92), 390 (ombro), 351 (2450), 290, (ombro), 263 (44000)
$[V^{III}(BBPPN)]^+$	590 (66), 410 (ombro), 364 (2420), 285 (ombro), 263 (20800)

As intensas bandas na região de 200 a 300 nm são transições $\pi \Rightarrow \pi^*$ dos grupamentos fenólicos e piridínicos presentes nos ligantes. (64,72,73)

Em compostos de vanádio (III) com simetria pseudo octaédrica são possíveis três transições eletrônicas: $^3T_{1g}(F) \Rightarrow ^3T_{2g}(F)$ (v_1), $^3T_{1g}(F) \Rightarrow ^3T_{1g}(P)$ (v_2) e $^3T_{1g}(F) \Rightarrow ^3A_{2g}(F)$ (v_3). A transição de maior energia (v_3), dificilmente é observada por apresentar menor intensidade que v_1 e v_2 , sendo facilmente encoberta pelas intensas absorções presentes na região do ultra violeta. (46,75)

As fortes transições na região de 340 a 380 nm são atribuídas a uma transferência de carga fenolato \Rightarrow vanádio (III) ($PhO^- \Rightarrow V(III)$). (49,50)

Os espectros eletrônicos dos compostos de vanádio (III) com os ligantes doadores do tipo N_4O_2 ($[BBPEN]^{2-}$, $[BMBPEN]^{2-}$ e

$[BBPPN]^{2-}$), são similares ao apresentado pela vanádio (III) transferrina humana ($V(III)$ -tfh) (FIGURA 18),^(46,47) conforme podemos observar na TABELA 19.

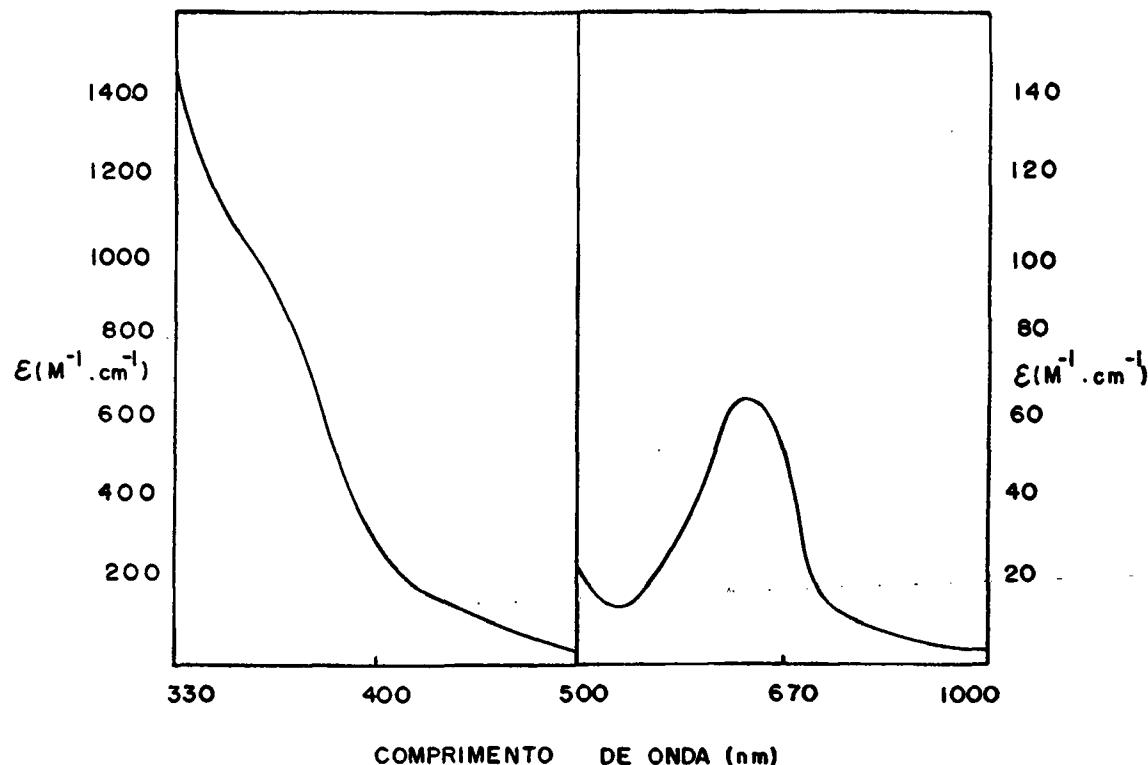


FIGURA 18. Espectro eletrônico da vanádio (III) transferrina humana em bicarbonato de sódio 1×10^{-3} M (região do visível e infravermelho próximo) e 1×10^{-5} M (ultravioleta), pH = 8.⁽⁴⁷⁾

TABELA 19. Dados do espectro eletrônico dos compostos de $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BMBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$ em acetonitrila e $V(III)-tfh$ em pH 7,8.^(46,47)

Composto	$^3T_{1g} \Rightarrow ^3T_{2g}$ (ν_1) $\lambda, nm(\epsilon,$ $M^{-1} \cdot cm^{-1})$	$^3T_{1g} \Rightarrow ^3T_{1g}$ (ν_2) $\lambda, nm(\epsilon,$ $M^{-1} \cdot cm^{-1})$	$phO^- \Rightarrow V(III)$ $\lambda, nm(\epsilon,$ $M^{-1} \cdot cm^{-1})$
$[V^{III}(BBPEN)]^+$	612 (76)	385 (ombro)	348 (2280)
$[V^{III}(BMBPEN)]^+$	614 (92)	390 "	351 (2450)
$[V^{III}(BBPPN)]^+$	590 (66)	410 "	364 (2420)
$V(III)-tfh$	637 (65)	444 "	380 (≈ 1000)

A espécie bastante estável $V(III)-tfh$ apresenta uma banda de transferência de carga em 380 nm, a qual confirma a presença de resíduos tirosinato coordenados como ocorre na ferro transferrina de coelhos⁽³⁸⁾ e ferro lactoferrina do leite humano.^(34,39)

A partir destes fatos, pode-se sugerir que na vanádio (III) transferrina humana, similarmente aos compostos de $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BMBPEN)]^+$ e $[V^{III}(BBPPN)]^+$, o vanádio encontra-se num ambiente octaedral distorcido contendo uma seqüênciia do tipo N_4O_2 como átomos doadores, sendo dois oxigênios de resíduos tirosinato, um nitrogênio imidazólico como na ferro lactoferrina humana (FIGURA 4) e três sítios de coordenação ocupados por nitrogênios, possivelmente de argininas e histidinas,⁽³⁴⁾ ao invés dos oxigênios do aspartato e bicarbonato presentes na ferro lactoferrina humana (FIGURA 4).⁽³⁹⁾

Uma esfera de coordenação contendo uma seqüência do tipo N_1O_5 como átomos doadores, como na ferro lactoferrina humana, não estabilizaria a vanádio (III) soro transferrina humana, pois o potencial do acoplamento V^{IV}/V^{III} seria bastante negativo, impossibilitando a estabilização do vanádio no estado de oxidação 3^+ . Isto está claramente evidenciado no composto $[V^{IV}(\text{TBEN})] (N_2O_4)$ que apresenta um potencial V^{IV}/V^{III} de -0,44 V vs ENH, e o estado de oxidação $V(IV)$ é preferencialmente estabilizado.

Portanto, ao contrário do que foi afirmado por Harris e Carrano, (40) ligantes quelatos contendo grupamentos fenólicos são capazes de estabilizar o estado de oxidação +3 do vanádio contra a oxidação ao ar. Estas constatações reforçam os resultados de espectroscopia eletrônica obtidos por Bertini e Colaboradores para a $V(\text{III})\text{-tfh}$, no qual foi observado uma transferência de carga em 380 nm ($\epsilon \approx 1000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) atribuída a uma banda de transferência de carga fenolato $\Rightarrow V(\text{III})$. (46)

Similarmente a $V(\text{III})\text{-tfh}$,⁽⁴⁶⁾ os compostos de $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ e $[V^{III}(\text{BBPPN})]^+$ também podem ser obtidos pela redução com ditionito de sódio a partir dos correspondentes compostos de $V(IV)$ oxo, $[\text{O}=\text{V}(\text{BBPEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}(\text{BBPPN})]$.

3.5.4. Magnetoquímica.

As medidas de susceptibilidade magnética foram efetuadas utilizando-se o método de Faraday, na faixa de 81 a 293 K para os compostos $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$ e 4,5 A 280 K para o composto $[V^{III}(BMBPEN)]^+$.

Os três compostos apresentaram momentos magnéticos independentes da temperatura (TABELA 20). Estes valores são típicos de compostos octaédricos de vanádio (III) não acoplados, sistema d^2 ($\mu_{eff} = 2,83$ M.B.).

Os resultados obedecem a lei de Curie-Weiss, como é mostrado nos gráficos de susceptibilidade magnética molar versus a temperatura (χ_M vs T e χ_M^{-1} vs T), para o $[V^{III}(BBPEN)]^+$ (FIGURA 19).

TABELA 20. Momento magnético (μ_{eff}) para os compostos de vanádio (III).

Composto	μ_{eff} (M.B.)
$[V^{III}(BBPEN)]PF_6$	2,84
$[V^{III}(BMBPEN)]PF_6$	2,87
$[V^{III}(BBPPN)]PF_6$	2,71

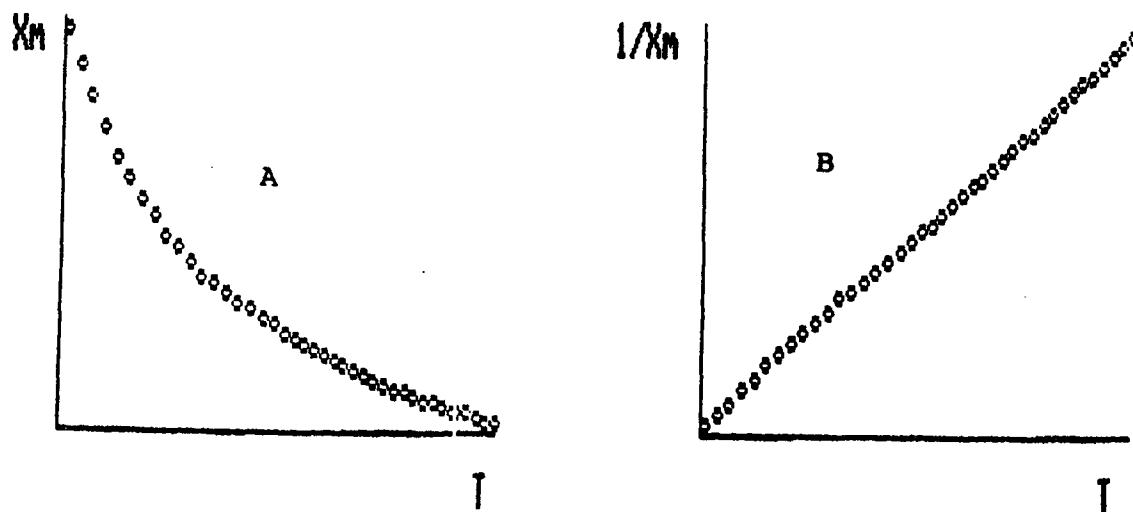


FIGURA 19. Gráficos de χ_M vs T [K] (A) e χ_M^{-1} vs T [K] (B) para o $[V^{III}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

3.5.5. Voltametria cíclica.

As propriedades redox dos compostos de V(III) foram estudadas através da voltametria cíclica, em acetonitrila, TBABF_4 0,1 M, na faixa de potencial de +2 a -2 V vs SCE.

Os voltamogramas dos íons complexos $[\text{V}^{III}(\text{BBPEN})]^+$, $[\text{V}^{III}(\text{BMBPEN})]^+$ e $[\text{V}^{III}(\text{BBPPN})]^+$ (FIGURAS 20, 21 e 22 respectivamente), apresentam três ondas quase reversíveis, para as quais são atribuídos acoplamentos de transferência de 1 (um) elétron, conforme mostrado no esquema abaixo:



Os potenciais destes pares redox onde $\text{L} = [\text{BBPEN}]^{2-}$, $[\text{BMBPEN}]^{2-}$ e $[\text{BBPPN}]^{2-}$ estão relacionados na TABELA 21.

TABELA 21. Potenciais redox dos compostos de vanádio (III) em CH_3CN , TBABF_4 - 0,1 M.

Composto	$E_{1/2} \text{ V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ em V versus		$E_{1/2} \text{ V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ em V versus		$E_{1/2} \text{ V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ em V versus	
	SCE	$\text{Fc}^{+/0}$	SCE	$\text{Fc}^{+/0}$	SCE	$\text{Fc}^{+/0}$
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$	1,52	1,11	0,68	0,27	-1,38	-1,79
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BMBPEN})]^+$	1,38	0,97	0,62	0,21	-1,42	-1,83
$[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]^+$	1,59	1,18	0,79	0,38	-1,28	-1,69

Deve-se ressaltar que estes são os primeiros exemplos de compostos com ligantes quelatos que possuem uma seqüência N_4O_2 como átomos doadores, nos quais o vanádio é estabilizado em estados de oxidação de +2 a +5. Esta estabilização reflete principalmente a habilidade receptora π dos grupos piridínicos, bem como a densidade de carga eletrônica dos grupamentos fenolatos e o efeito quelato dos ligantes BBPEN²⁻, BMBPEN²⁻ e BBPPN²⁻. Comportamento similar somente é apresentado pelo composto [VL] ($L = 1,4,7\text{-tris}(5\text{-t-butil-2-hidroxibenzil-1,4,7-triazaciclononano})$), o qual mostra uma seqüência de átomos doadores N_3O_3 .⁽⁴⁹⁾ O deslocamento anódico observado nos valores de $E_{1/2}$ para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]^+$ em relação ao íon $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$ provavelmente resulta da substituição da cadeia $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ por $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ no $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$. Esta observação certamente deve estar relacionada ao fato de que no $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]^+$ a unidade estrutural propilenodiamina forma um anel quelato de seis membros,

enquanto no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ o grupamento etilenodiamina requer a formação do anel mais rígido de cinco membros.

Os potenciais redox relativamente elevados para os acoplamentos V^{IV}/V^{III} (0,78; 0,67 e 0,61 V vs ENH) e os baixos potenciais dos pares V^{III}/V^{II} (-1,29; -1,39 e -1,43 V vs ENH), justificam o fato dos ligantes H_2BBPEN , $H_2BMBPEN$ e H_2BBPPN estabilizarem preferencialmente o estado de oxidação +3 do vanádio.

Os potenciais dos três acoplamentos do $[V^{III}(BMBPEN)]^+$, são em média 0,09 V menores do que os apresentados pelo $[V^{III}(BBPEN)]^+$. Esta diminuição é atribuída a presença dos grupos metila, ocupando a posição "para" em relação aos fenóis no ligante $H_2BMBPEN$.

A quase reversibilidade dos processos é confirmada pela variação dos valores da função de corrente e ΔE_p com a velocidade de varredura. Os valores de ΔE_p e f.c. obtidos em diversas velocidades de varredura, estão relacionados nas TABELAS 22, 23 e 24 para cada um dos três acoplamentos nos complexos $[V(BBPEN)]^+$, $[V(BMBPEN)]^+$ e $[V(BBPPN)]^+$ respectivamente.

TABELA 22. Dependência da função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$) e ΔEp (mV) da velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) para o composto $[\text{V(BBPEN)}]^+$ (3×10^{-3} M).

Velocidade	$\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$		$\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$		$\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$	
	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.
0,1	75	40	65	38	65	36
0,2	80	67	70	71	75	62
0,4	90	131	80	143	80	146
0,6	110	185	100	212	95	205
0,8	130	237	120	279	120	268

TABELA 23. Dependência da função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$) e ΔEp (mV) da velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) para o composto $[\text{V(BMBPEN)}]^+$ (3×10^{-3} M).

Velocidade	$\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$		$\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$		$\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$	
	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.
0,025	80	15	80	91	80	37
0,050	90	53	90	92	90	40
0,100	100	69	99	90	100	46
0,200	110	94	117	90	110	48
0,300	120	114	123	89	120	39

TABELA 24. Dependência da função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$) e ΔEp (mV) da velocidade de varredura (V $\cdot \text{s}^{-1}$) para o composto $[\text{V(BBPPN)}]^+$ (3×10^{-3}).

Velocidade	$\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$		$\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$		$\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$	
	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.	ΔEp	f.c.
0,050	110	72	140	39	90	21
0,075	150	103	160	58	100	29
0,100	190	130	170	73	110	41
0,125	220	143	200	87	130	57

Os elevados valores de ΔEp , as acentuadas variações da função de corrente com a velocidade de varredura e a baixa estabilidade do $[\text{V(BBPPN)}]^+$, quando comparados com o $[\text{V(BBPEN)}]^+$ e $[\text{V(BMBPEN)}]^+$, também são atribuídos a formação do anel quelato de seis membros com o fragmento propilenodiamina.

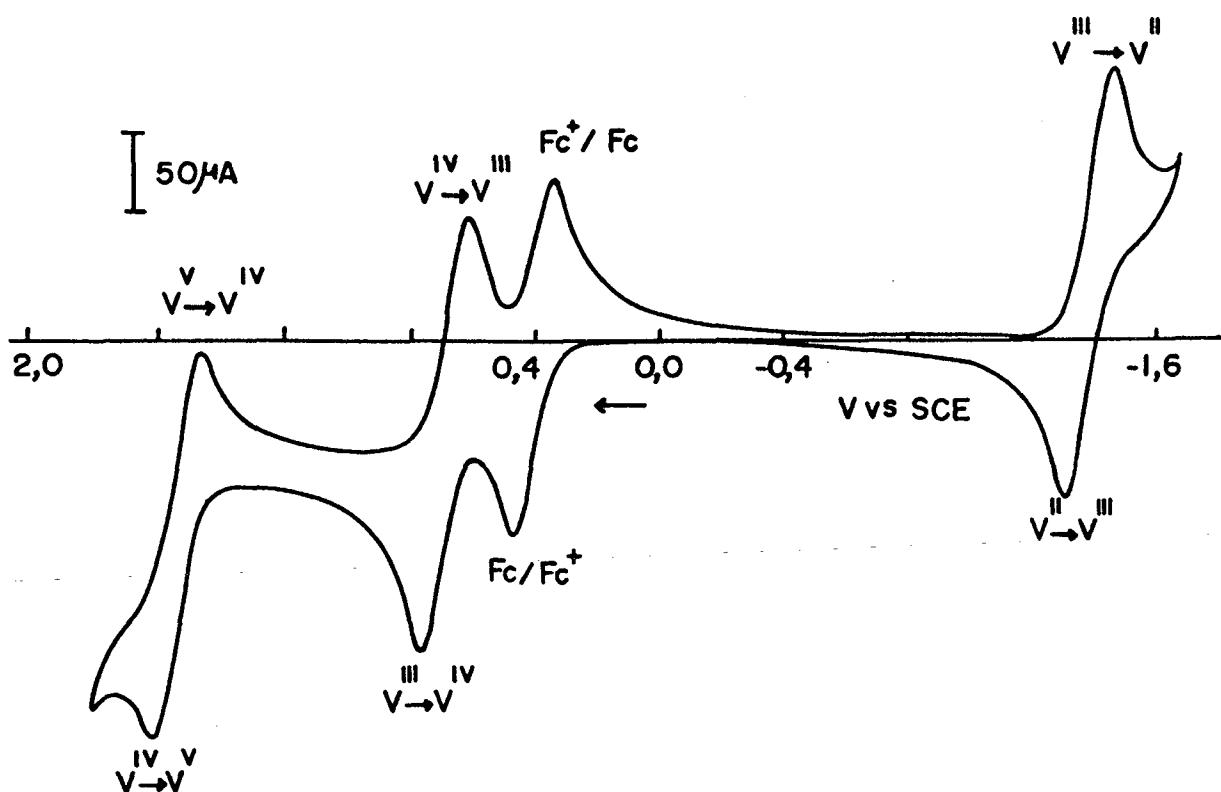


FIGURA 20. Voltamograma cílico do $[\text{V}(\text{BBPEN})]^+$, em CH_3CN , com TBABF_4 (0,1 M) como eletrólito suporte, velocidade de varredura $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho - platina.

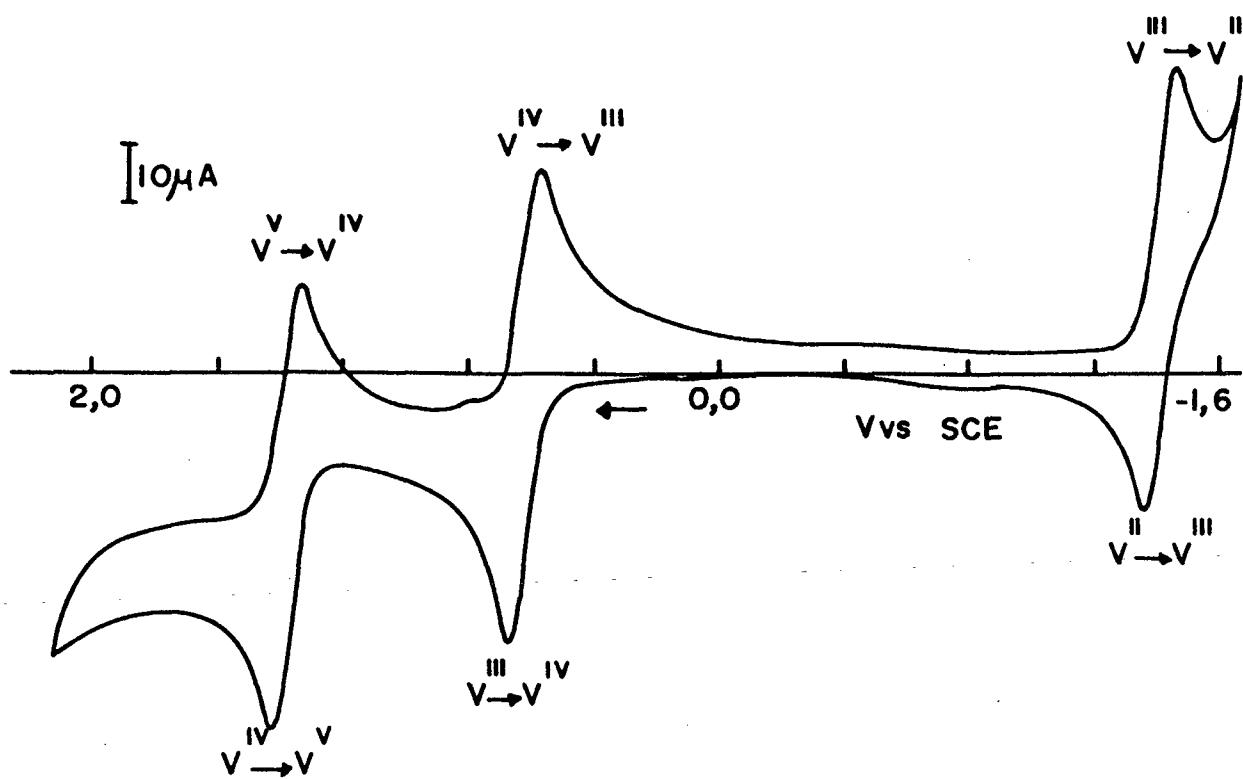


FIGURA 21. Voltamograma cílico do $[V(\text{BMBPEN})]^+$, em CH_3CN , com TBABF_4 (0,1 M) como eletrólito suporte, velocidade de varredura $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho - platina.

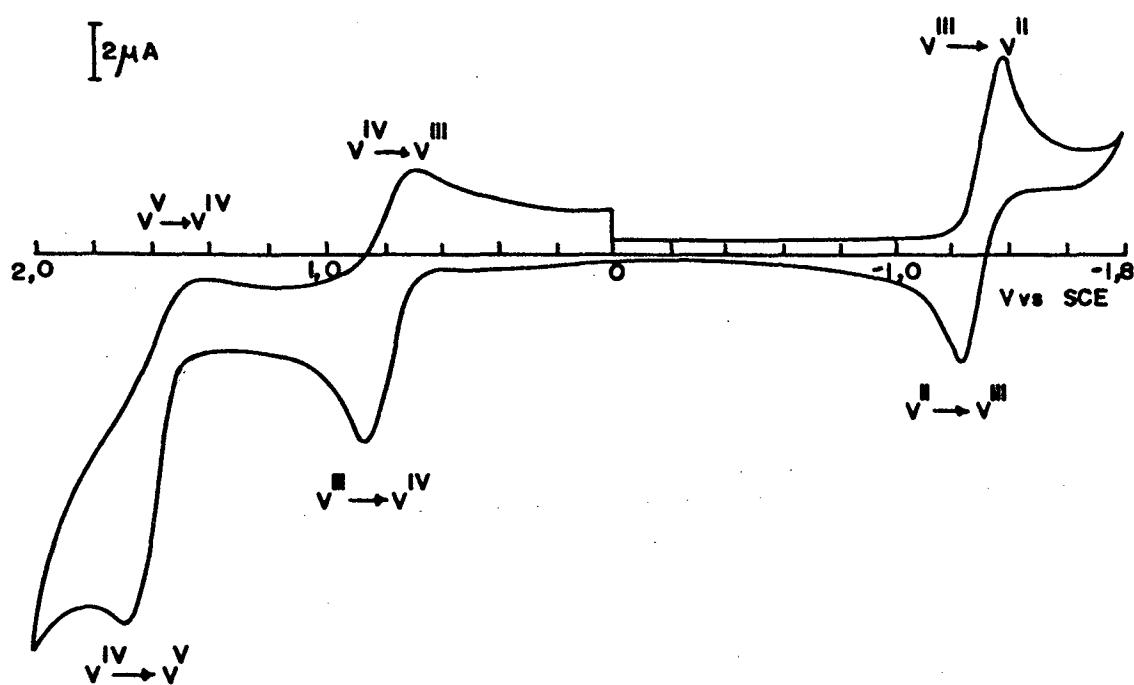


FIGURA 22. Voltamograma cílico do $[V(BBPPN)]^+$, em CH_3CN , com TBABF_4 (0,1 M) como eletrólito suporte, velocidade de varredura $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho - platina.

3.5.6. Coulometria.

Os experimentos de coulometria para o acoplamento $V^{III} \rightarrow V^{IV} + 1e^-$ foram realizados, aplicando-se potenciais de 0,75; 0,70; 0,87 V vs SCE para os complexos $[V(BBPEN)]^+$, $[V(BMBPEN)]^+$ e $[V(BBPPN)]^+$, respectivamente.

As soluções inicialmente verdes tornam-se azuis ao final da eletrólise. O resumo dos dados são apresentados na TABELA 25.

TABELA 25. Dados de experimentos coulométricos dos compostos de vanádio (III).

Composto	t (s)	m (mg)	Q_f (C)	i_f (mA)	Q_{corr} (C)	Q_a (C)
$[V(BBPEN)]^+$	510	17,5	2,73	0,47	0,24	2,49
$[V(BMBPEN)]^+$	600	28,1	3,97	0,27	0,16	3,81
$[V(BBPPN)]^+$	720	26,2	3,52	0,31	0,22	3,30

O cálculo do número de elétrons a partir destes dados, utilizando-se a lei de Faraday (equação 5), forneceu 0,96; 0,95 e 0,86 elétrons transferidos para $[V(BBPEN)]^+$, $[V(BMBPEN)]^+$ e $[V(BBPPN)]^+$, respectivamente.

O gráfico de i vs t da eletrólise do composto $[V(BBPEN)]^+$ é apresentado na FIGURA 23.

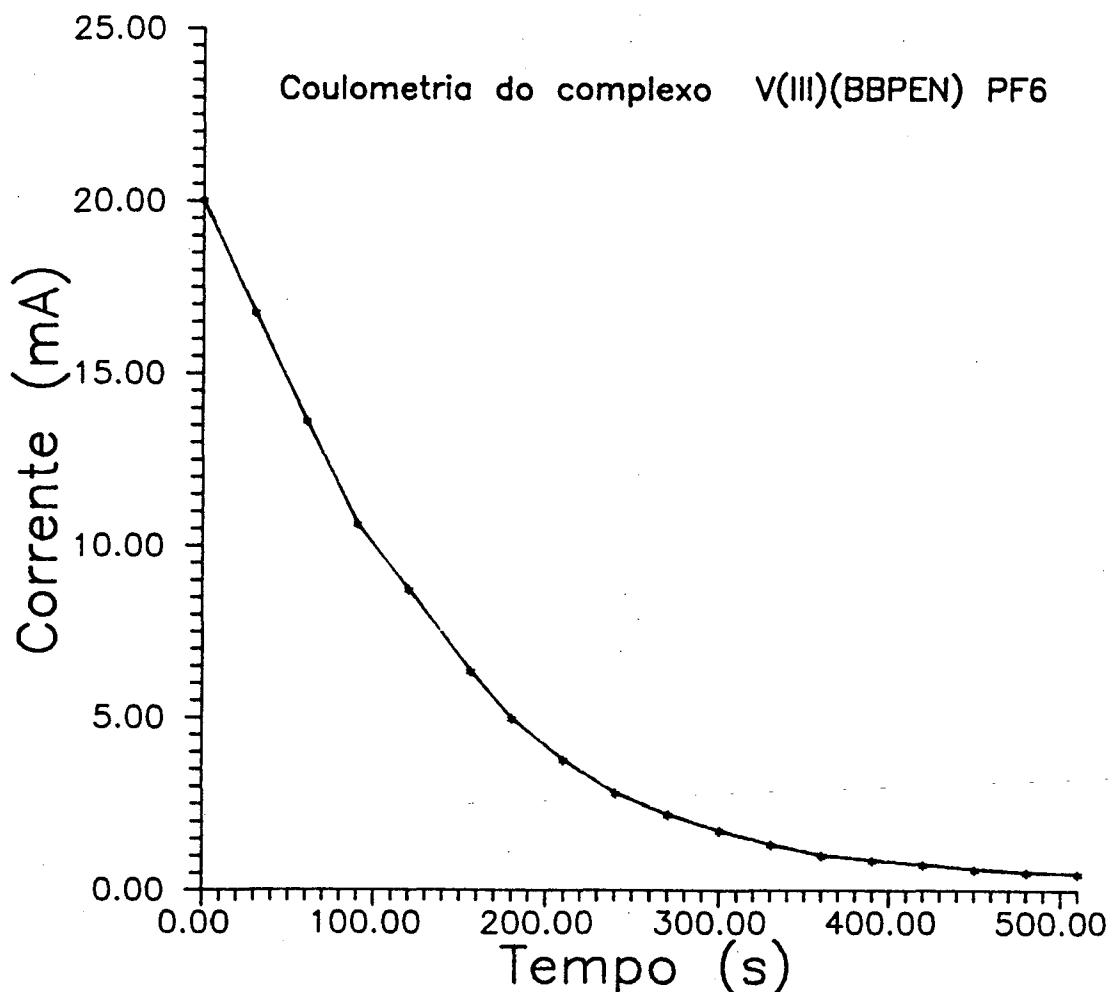


FIGURA 23. Gráfico de corrente vs tempo registrado durante a coulometria do $[V^{III}(BBPEN)]^+$.

3.5.7. Espectroeletrroquímica

Os espectros eletrônicos do $[V^{IV}(BBPEN)]^{2+}$ gerados eletroquimicamente pela oxidação do $[V^{III}(BBPEN)]^+$, foram registrados após a aplicação de cada potencial por 90 segundos com 100 μA de corrente (FIGURA 24).

Durante a aplicação de potenciais na faixa de 0,46 a 0,78 V vs SCE, acompanhou-se o aparecimento de duas bandas intensas em 480 nm ($\epsilon = 3900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 580 nm ($\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuídas a processos de transferências de carga fenolato \Rightarrow V(IV). ⁽⁵³⁾

Aplicando-se a equação de Nernst (equação 7), obtém-se uma reta para o gráfico do logarítmico da relação entre as absorbâncias das espécies oxidada e reduzida em 580 nm, versus o potencial aplicado (FIGURA 25).

A partir dos coeficientes angular e linear, obteve-se 0,9 elétron transferido e um potencial de 0,66 V vs SCE, respectivamente. Estes resultados concordam com os obtidos através das medidas de coulometria ($n = 0,96$) e voltametria cíclica ($E_{1/2} = 0,68$ V vs SCE).

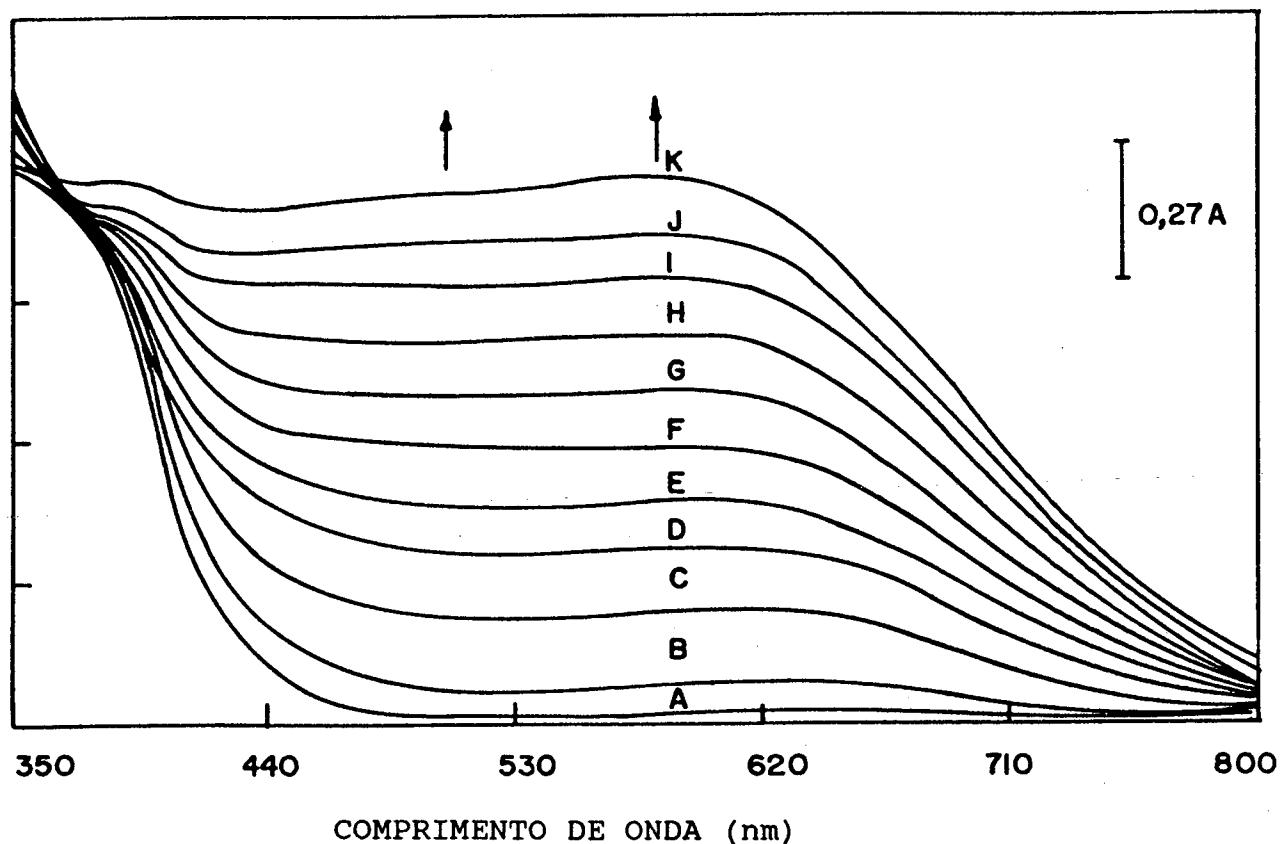


FIGURA 24. Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do íon complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+ 8 \times 10^{-3}$ M em acetonitrila (TBAPF_6 - 0,1 M). Potenciais aplicados em V vs SCE:
 (A) 0,46; (B) 0,54; (C) 0,59; (D) 0,62; (E) 0,64; (F) 0,66; (G)
 0,68; (H) 0,70; (I) 0,72; (J) 0,74 e (K) 0,78.

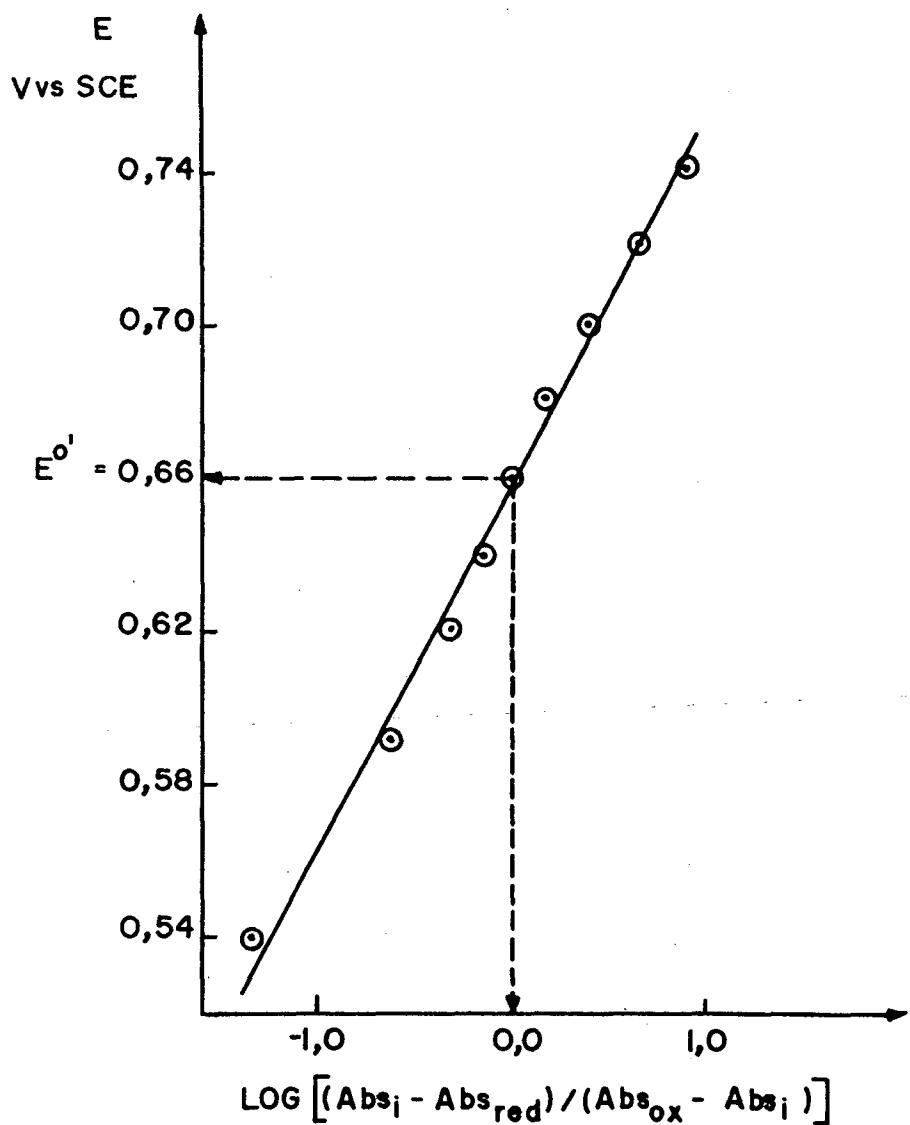


FIGURA 25. Gráfico de $\log \left[(A_{\text{bi}} - A_{\text{Red}}) / (A_{\text{Oxi}} - A_{\text{bi}}) \right]$ vs o potencial aplicado para a espectroelectroquímica da oxidação do $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+ 8 \times 10^{-3}$ M, em acetonitrila ($\text{TBAPF}_6 - 0,1$ M).

3.5.8. Discussão da estrutura do composto $[V^{III}(BBPEN)]PF_6$ ⁽⁵⁰⁾.

A análise da estrutura molecular por difração de raios-X, mostra que no cátion $[V^{III}(BBPEN)]^+$ o íon vanádio (III) encontra-se num ambiente octaédrico bastante distorcido, formando três anéis com cinco membros (VNCCN) e dois anéis com seis membros (VOCCCN) (FIGURA 26). As TABELAS 26 e 27 apresentam os parâmetros da coleta de dados e do refinamento da estrutura e os comprimentos e ângulos de ligação do composto $[V^{III}(BBPEN)]PF_6$, respectivamente. Uma relação completa dos parâmetros da coleta de dados, refinamento, das coordenadas atômicas, dos parâmetros de vibração térmica e comprimentos e ângulos de ligação estão disponíveis como material suplementar.⁽⁷⁶⁾ A Tabela 28 compara os principais ângulos e comprimentos de ligação entre as espécies $[V^{III}(BBPEN)]^+$ e $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$.⁽⁷⁷⁾

O cátion apresenta um pseudo eixo C_2 , que passa pelo átomo de vanádio e centro da ligação C-C dos grupos CH_2 do fragmento etilenodiamina. Os dois grupamentos piridínicos encontram-se *trans* entre si, com ângulo N2-V1-N4 de 168,6 (1)°, o qual é idêntico ao ângulo O-V-O de 168,1 (1)° no $[V^{III}(\text{cat})_3]^{3-}$ (cat = catecolato).⁽⁴⁸⁾ Estes ângulos são bem menores que no $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ (salen = $\text{N},\text{N}'\text{-bis(2-hidroxibenzil)} \text{ etilenodiimina}$), FIGURA 27, onde as piridinas também estão ligadas *trans* entre si com um ângulo N-V-N de 177,1 (5)°.⁽⁷⁷⁾ Esta distorção significativa é resultante da quebra provocada pelos anéis de cinco membros (VNCCN) formados pelos grupamentos 2-metilpiridil no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ e VOCCO formados pelos catecolatos no composto $[V^{III}(\text{cat})_3]^{3-}$. Os dois grupamentos fenolatos e os dois nitrogênios amínicos,

coordenados em posições **cis** entre si no plano equatorial da molécula, completam a esfera de coordenação do vanádio.

O fato dos ângulos O-V-O e comprimentos de ligações V-O serem comparáveis, e os ângulos N-V-N alifáticos serem iguais no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ e $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ (TABELA 28), evidenciam que a acentuada distorção nos ângulos O-V-N amínicos ($151,5 (1)^\circ$ e $153,1 (1)^\circ$) no $[V^{III}(BBPEN)]^+$, quando comparadas com os O-V-N imínicos do $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ ($165,6 (8)^\circ$), também é resultante da quelação provocada pelos dois anéis de cinco membros (VNCCN) formados pelos grupamentos 2-metilpiridil do ligante $[BBPEN]^{2-}$.

Os quatro átomos que formam o plano equatorial encontram-se tetraedricamente deslocados do plano médio de coordenação [$O1 \Rightarrow 0,745 \text{ \AA}$; $O2 \Rightarrow -0,549 \text{ \AA}$; $N1 \Rightarrow -0,047 \text{ \AA}$; $N3 \Rightarrow 0,260 \text{ \AA}$; $V1 \Rightarrow 0,089 \text{ \AA}$]. Estes deslocamentos são muito maiores do que os encontrados no $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ [$O1 \Rightarrow -0,048 \text{ \AA}$; $O2 \Rightarrow 0,048 \text{ \AA}$; $N2 \Rightarrow -0,092 \text{ \AA}$; $N1 \Rightarrow 0,092 \text{ \AA}$; $V \Rightarrow -0,004 \text{ \AA}$] e $[V^{IV}(\text{TBEN})]^{53}$ [$O3 \Rightarrow -0,065 \text{ \AA}$; $O4 \Rightarrow 0,075 \text{ \AA}$; $N1 \Rightarrow 0,092 \text{ \AA}$; $N2 \Rightarrow -0,096 \text{ \AA}$; $V \Rightarrow 0,004 \text{ \AA}$] onde anéis de seis membros formados com grupamentos 2-hidroxibenzil, substituem os dois anéis de cinco membros formados com os grupos 2-metil piridil no $[V^{III}(BBPEN)]^+$. Como consequência a soma dos ângulos do plano equatorial $368,4^\circ$ no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ é maior do que a apresentada pelo $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ ($360,4^\circ$) e $[V^{IV}(\text{TBEN})]$ ($360,3^\circ$). Estes desvios elevados caracterizam a maior distorção tetragonal (menor simetria) apresentada por um composto de vanádio (III) até o momento.

O anel quelato de 5 membros (VN_2C_2) tem uma conformação "skew", com ângulo de torção em torno da ligação entre os carbonos

do etilenodiamina C14-C15 de $-56,4^\circ$, significativamente maior que no $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]_+$, $-46 (1)^\circ$ ⁽⁷⁴⁾ e $[V^{IV}(\text{TBEN})]$ $48,9^\circ$.

Todas as evidências apresentadas, confirmam que a grande distorção tetragonal no composto $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ é causada pelos dois anéis quelatos de cinco membros (VNCCN) formados com os dois grupamentos 2-metilpiridil do ligante hexadentado $[\text{BBPEN}]^{2-}$.

Os pequenos ângulos formados entre N1-V1-N2 ($76,8 (1)^\circ$) e N3-V1-N4 ($77,0 (1)^\circ$), demonstram que estes anéis estão submetidos a uma grande tensão. A rigidez destes anéis é responsável pelo encurtamento das ligações V-N_{py} no $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ ($2,144 (4)$ e $2,139 (4)^\circ$), em relação as ligações V-N_{py} no $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ ($2,18 (1)^\circ$), no qual não ocorre quelação com as piridinas.

A média dos comprimentos de ligação V-O no $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ ($1,887 \text{ \AA}$), são similares aos encontrados no $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$ ($1,897 \text{ \AA}$), mas significativamente menores do que no $[V^{III}(\text{cat})_3]^{3-}$ ($2,013 \text{ \AA}$).⁽⁴⁸⁾

O anión hexafluorfosfato (PF_6^-), cristograficamente independente na estrutura, encontra-se ordenado, com pequenas distorções em relação a geometria octaédrica, apresentando ângulos F-P-F (cis) entre $86,9$ a $93,1^\circ$ e comprimentos de ligações P-F na faixa de $1,439$ a $1,542 \text{ \AA}$.

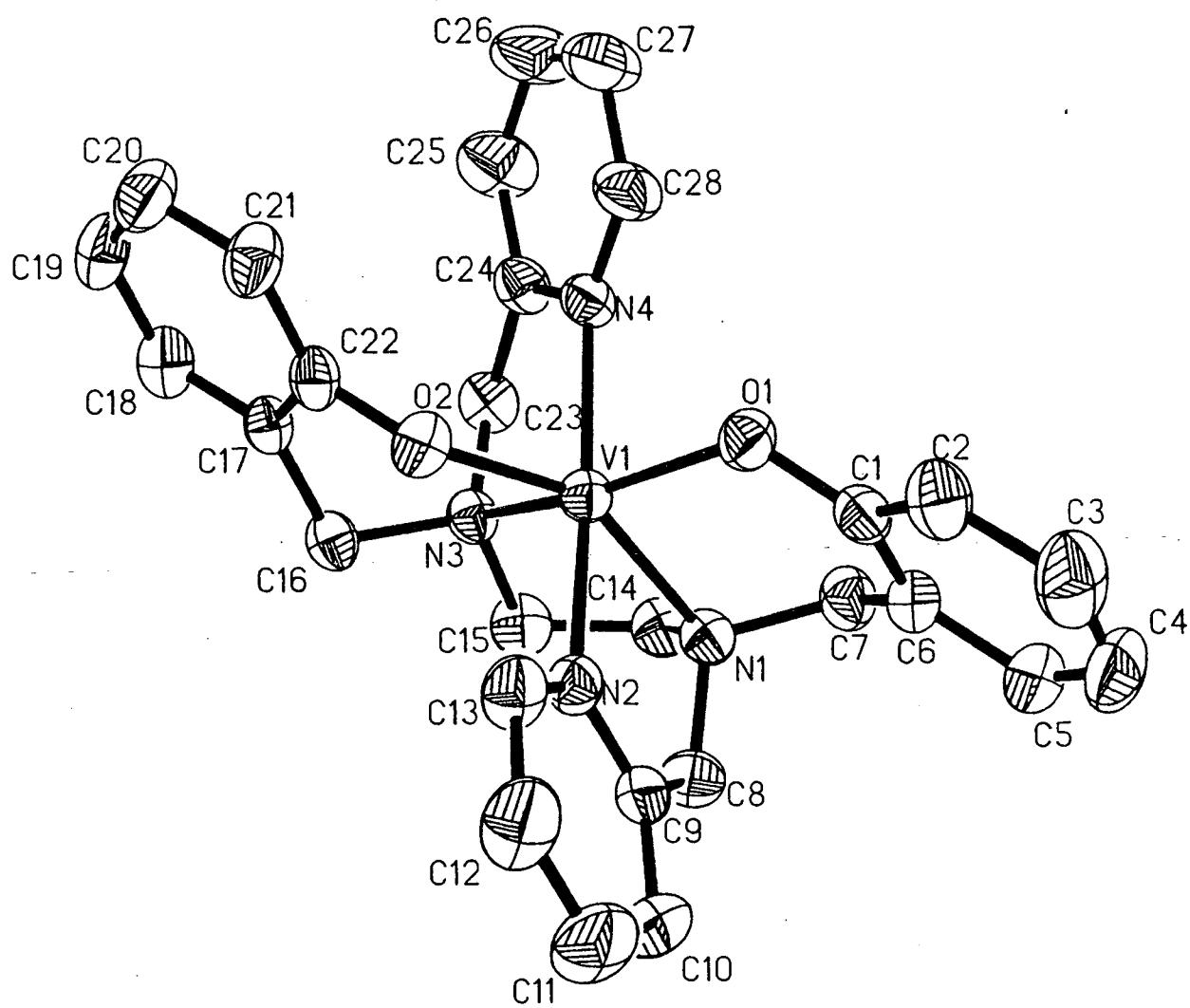


FIGURA 26. Desenho ORTEP⁽⁷⁸⁾ da estrutura molecular cristalina do cátion $[V^{III}(BBPEN)]^+$.

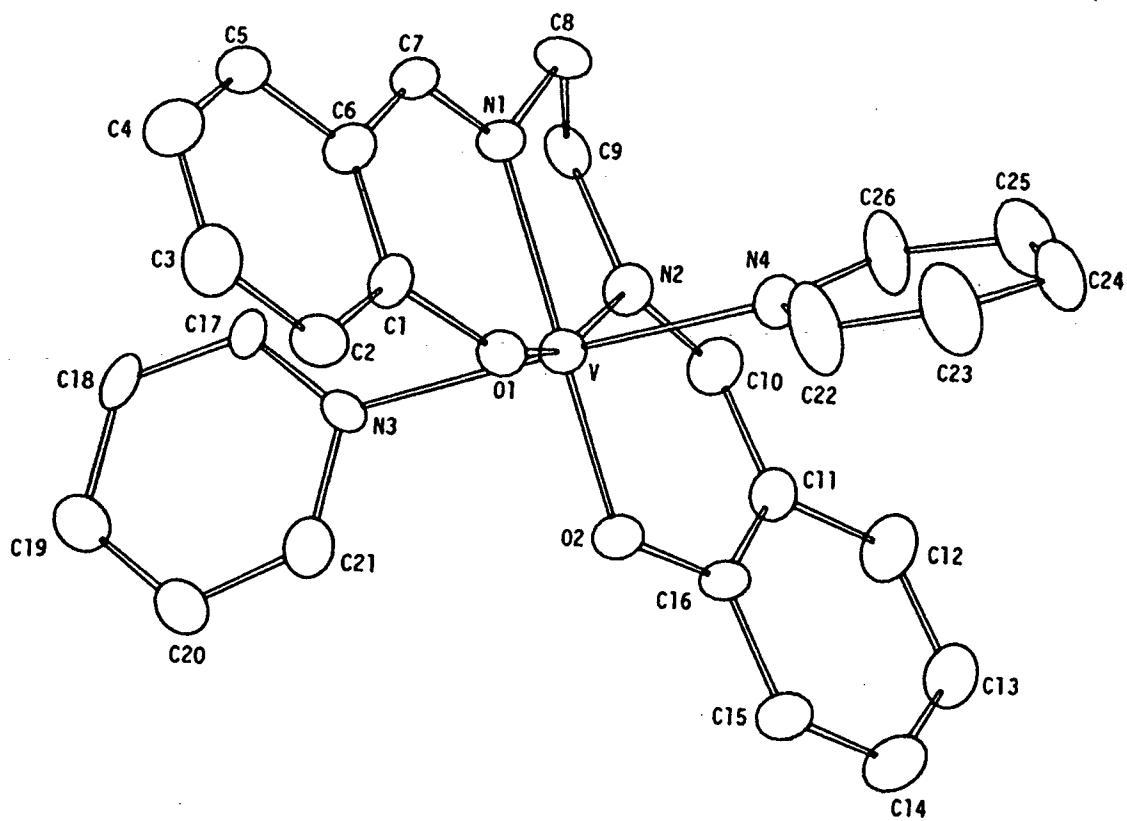


FIGURA 27. Desenho ORTEP⁽⁷⁸⁾ da estrutura molecular cristalina do cátion $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$.⁽⁷⁷⁾

TABELA 26. Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto $[V^{III}(BBPEN)]PF_6$.

Fórmula	$[C_{28}H_{28}N_4O_2V] [PF_6]$
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	648,48
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P \bar{I} (nº 2)
Z	2
a (Å)	11,036 (6)
b (Å)	11,102 (7)
c (Å)	12,017 (7)
α (°)	90,78 (4)
β (°)	91,46 (4)
γ (°)	108,14 (4)
v (Å ³)	1398,35
D _c (g.cm ⁻³)	1,54
Forma do cristal, dimensões (mm)	Paralelepípedo, 0,19 x 0,26 x 0,42
Radiação	Mo K α (0,7107 Å)
Temperatura (K)	298
Faixa de hkl medidos	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 15$
Número de dados coletados;	
faixa de θ (°)	6436; $3 \leq 2\theta \leq 55$
Número de reflexões únicas	3580

Número de reflexões observadas	3897 [I > 2σ (I)]
Método utilizado para a resolução da estrutura	Síntese de Fourier e Patterson; subseqüentes Sínteses de Fourier Diferenciais.
Refinamento	C, N, O, V, P, F com parâmetro termais anisotrópicos.
Parâmetros refinados	382
R	0,058
R _w	0,050
Difratômetro utilizado	AEDII-Siemens
Programa utilizado	SHELXTL-PLUS, 1988.
Razão do desvio máximo no refinamento LS com desvio standard estimado (Δ/σ)	0,006
Residual máximo no mapea- mento da Fourier-diferença (e ⁻ /Å ³)	0,66
Fonte dos fatores de espa- lhamento	International Tables for X-ray Crystallography (1974)
Coeficiente de absorção μ (cm ⁻¹)	4,7

TABELA 27. Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^\circ$) para o composto $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ (desvios padrões).

V1 - O1	1,884 (3)	C5 - C6	1,386 (9)
V1 - O2	1,891 (3)	C6 - C7	1,510 (7)
V1 - N1	2,238 (4)	C7 - N1	1,495 (6)
V1 - N2	2,144 (4)	C8 - C9	1,489 (6)
V1 - N3	2,225 (4)	C9 - N2	1,337 (7)
V1 - N4	2,139 (4)	C9 - C10	1,387 (8)
O1 - C1	1,339 (7)	C10 - C11	1,371 (8)
O2 - V1	1,891 (3)	C11 - C12	1,377 (10)
O2 - C22	1,350 (6)	C12 - C13	1,387 (8)
N1 - V1	2,238 (4)	C13 - N2	1,346 (6)
N1 - C7	1,495 (6)	C14 - N1	1,495 (6)
N1 - C8	1,506 (7)	C14 - C15	1,506 (7)
N1 - C14	1,495 (6)	C15 - N3	1,494 (6)
N2 - V1	2,144 (4)	C16 - N3	1,503 (6)
N2 - C9	1,337 (7)	C16 - C17	1,501 (7)
N2 - C13	1,346 (6)	C17 - C18	1,380 (8)
N3 - V1	2,225 (4)	C18 - C19	1,375 (8)
N3 - C15	1,494 (6)	C19 - C20	1,384 (7)

N3 - C16	1,503 (6)	C20 - C21	1,387 (9)
N3 - C23	1,502 (6)	C21 - C22	1,384 (7)
N4 - V1	2,139 (4)	C22 - 02	1,350 (6)
N4 - C24	1,353 (6)	C23 - N3	1,502 (6)
N4 - C28	1,338 (6)	C23 - C24	1,486 (7)
C1 - O1	1,339 (7)	C24 - N4	1,353 (6)
C1 - C2	1,397 (7)	C24 - C25	1,384 (9)
C1 - C6	1,388 (7)	C25 - C26	1,364 (9)
C2 - C3	1,389 (9)	C26 - C27	1,376 (9)
C3 - C4	1,366 (9)	C27 - C28	1,377 (9)
C4 - C5	1,378 (8)	C28 - N4	1,338 (6)
F11 - P1	1,513 (5)	F14 - P1	1,542 (5)
F12 - P1	1,496 (6)	F15 - P1	1,522 (5)
F13 - P1	1,541 (6)	F16 - P1	1,439 (8)
O1 - V1 - O2	111,5 (1)	C2 - C1 - C6	119,0 (5)
O1 - V1 - N1	88,9 (1)	C1 - C2 - C3	119,4 (5)
O1 - V1 - N2	90,4 (2)	C2 - C3 - C4	121,3 (5)
O1 - V1 - N3	151,5 (1)	C3 - C4 - C5	119,4 (7)
O1 - V1 - N4	85,1 (2)	C4 - C5 - C6	120,6 (6)
O2 - V1 - N1	153,1 (1)	C1 - C6 - C5	120,2 (5)
O2 - V1 - N2	85,3 (2)	C1 - C6 - C7	118,7 (5)

O2 - V1 - N3	89,5 (1)	C5 - C6 - C7	120,8 (5)
O2 - V1 - N4	86,7 (1)	N1 - C7 - C6	112,8 (3)
N1 - V1 - N2	76,8 (1)	N1 - C8 - C9	113,0 (4)
N1 - V1 - N3	78,5 (2)	N2 - C9 - C8	116,5 (5)
N1 - V1 - N4	113,4 (1)	N2 - C9 - C10	122,0 (4)
N2 - V1 - N3	111,0 (1)	C8 - C9 - C10	121,3 (5)
N2 - V1 - N4	168,6 (1)	C9 - C10 - C11	118,1 (6)
N3 - V1 - N4	77,0 (1)	C10 - C11 - C12	120,9 (6)
V1 - O1 - C1	129,2 (3)	C11 - C12 - C13	118,0 (5)
V1 - O2 - C22	127,6 (2)	N2 - C13 - C12	121,8 (5)
V1 - N1 - C7	109,9 (3)	N1 - C14 - C15	109,2 (3)
V1 - N1 - C8	110,7 (3)	N3 - C15 - C14	109,2 (4)
V1 - N1 - C14	108,6 (3)	N3 - C16 - C17	111,8 (4)
C7 - N1 - C8	109,5 (4)	C16 - C17 - C18	121,7 (4)
C7 - N1 - C14	109,1 (3)	C16 - C17 - C22	118,7 (5)
C8 - N1 - C14	109,0 (3)	C18 - C17 - C22	119,5 (5)
V1 - N2 - C9	119,0 (3)	C17 - C18 - C19	121,2 (5)
V1 - N2 - C13	120,9 (4)	C18 - C19 - C20	119,3 (5)
C9 - N2 - C13	119,3 (4)	C19 - C20 - C21	120,6 (5)
V1 - N3 - C15	109,5 (3)	C20 - C21 - C22	120,1 (5)
V1 - N3 - C16	108,0 (2)	O2 - C22 - C17	119,4 (4)

V1 - N3 - C23	110,9 (3)	O2 - C22 - C21	121,4 (4)
C15 - N3 - C16	108,9 (3)	C17 - C22 - C21	119,2 (5)
C15 - N3 - C23	108,2 (3)	N3 - C23 - C24	112,2 (4)
C16 - N3 - C23	111,3 (4)	N4 - C24 - C23	115,8 (5)
V1 - N4 - C24	118,3 (3)	N4 - C24 - C25	120,0 (5)
V1 - N4 - C28	199,9 (3)	C23 - C24 - C25	124,2 (5)
C24 - N4 - C28	119,7 (5)	C24 - C25 - C26	120,0 (5)
O1 - C1 - C2	120,2 (5)	C25 - C26 - C27	119,8 (6)
O1 - C1 - C6	120,7 (4)	C26 - C27 - C28	118,3 (5)
F11 - P1 - F12	89,9 (4)	F12 - P1 - F16	178,5 (5)
F11 - P1 - F13	88,3 (3)	F13 - P1 - F14	176,6 (3)
F11 - P1 - F14	90,6 (3)	F13 - P1 - F15	92,1 (3)
F11 - P1 - F15	178,6 (4)	F13 - P1 - F16	93,1 (4)
F11 - P1 - F16	91,6 (4)	F14 - P1 - F15	89,1 (3)
F12 - P1 - F13	86,9 (3)	F14 - P1 - F15	90,2 (3)
F12 - P1 - F14	89,8 (3)	F15 - P1 - F16	87,0 (5)
F12 - P1 - F15	91,5 (4)		

TABELA 28. Principais comprimentos e ângulos de ligação dos compostos $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ e $[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+(77)$ (desvios padrões).

Ligaçāo (\AA)	$[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$	$[V^{III}(\text{salen})(\text{py})_2]^+$
V1-O1	1,884 (3)	1,915 (9)
V1-O2	1,891 (3)	1,88 (1)
V1-N2(py)	2,144 (4)	2,18 (1)
V1-N4(py)	2,139 (4)	2,18 (1)
Ângulos (°)		
O1-V1-O2	111,5 (1)	107,6 (4)
N1(en)-V1-N3(en)	78,5 (2)	78,5 (5)
O2-V1-N1(en)	153,1 (1)	164,8 (8)
O1-V1-N3(en)	151,5 (1)	165,7 (8)
N2-V1-N4(py)	168,6 (1)	177,1 (5)
N1(en)-V1-N2(py)	76,8 (1)	-----
N3(en)-V1-N4(py)	77,0 (1)	-----

3.5.9. Proposição para a estrutura do composto $[V^{III}(BMBPEN)]PF_6$.

Considerando as constatações experimentais para o composto $[V^{III}(BMBPEN)]^+$, tais como: ausência da $\delta(OH)$ no plano dos grupamentos fenólicos em 1390 cm^{-1} , indicando a coordenação dos fenóxidos; condutividade molar característica de eletrólitos 1:1 (TABELA 17); momento magnético de 2,87 M.B. ($V^{3+} \Rightarrow d^2$); experimentos coulométricos para o acoplamento $V^{III} \Rightarrow V^{IV} + 1e^-$ forneceu $1 \pm 0,1$ elétron transferido; análise elementar concordante com a composição: $[C_{30}H_{32}N_4O_2V][PF_6]$; espectro eletrônico e comportamento eletroquímico semelhantes aos do composto $[V^{III}(BBPEN)]^+$ (TABELAS 19 e 21) e finalmente o fato dos ligantes H_2BBPEN e $H_2BMBPEN$ diferirem apenas pela presença de grupos metila (5-metil) nos fenóis do último, sugeram que o ligante $BMBPEN^{2-}$ no $[V^{III}(BMBPEN)]^+$ provavelmente encontra-se coordenado da mesma forma que o ligante $BBPEN^{2-}$ no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ (FIGURA 26), ou seja, os dois nitrogênios piridínicos axialmente *trans* entre si, e equatorialmente os pares de oxigênios fenólicos e nitrogênios amínicos, *cis* entre si, completam a esfera de coordenação.

3.5.10. Proposição para a estrutura do composto $[V^{III}(BBPPN)]PF_6$.

Considerando os resultados experimentais obtidos para o $[V^{III}(BBPPN)]^+$, tais como: desaparecimento da $\delta(OH)$ no plano dos grupos fenólicos em 1365 cm^{-1} ; condutividade molar característica de eletrólito 1:1 (TABELA 17); momento magnético de 2,71 M.B., típico de compostos de vanádio (III), sistemas d^2 ; análise elemental compatível com a composição: $[C_{29}H_{30}N_4O_2V][PF_6]$; comportamento eletroquímico similar ao do $[V^{III}(BBPEN)]^+$ e principalmente a estrutura do composto de vanádio (IV) oxo com este ligante (H_2BBPPN), na qual um grupo piridínico encontra-se *trans* ao grupo oxo terminal, equatorialmente encontram-se coordenados os pares de oxigênios fenólicos e nitrogênios amínicos, *cis* entre si e o braço piridínico remanescente não está ligado (FIGURA 57). Desta forma pode-se sugerir que similarmente ao composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, a esfera de coordenação do íon $[V^{III}(BBPPN)]^+$ apresenta os nitrogênios piridínicos axialmente *trans* entre si, e os fenolatos e nitrogênios amínicos formam o plano equatorial da molécula.

A substituição do anel com cinco membros formado pelo grupo etilenodiamina (VNCCN) no $[V^{III}(BBPEN)]^+$ pelo anel com seis membros formado pelo grupo propilenodiamina (VNCCCN) no $[V^{III}(BBPPN)]^+$ é a principal diferença na esfera de coordenação destes compostos de vanádio (III).

3.6. Composto de vanádio (IV) não-oxo com o ligante H₄TBEN.⁽⁵³⁾

[V^{IV}(TBEN)] = N,N',N,'-tetrakis(2-hidroxibenzil) etileno-diaminavanádio (IV)

3.6.1 Espectroscopia de infravermelho.

O estiramento ($\nu(\text{OH})$ em 3240 cm^{-1}) e a deformação angular no plano ($\delta(\text{OH})$ em 1380 cm^{-1}) do OH dos grupamentos fenólicos presentes no ligante H₄TBEN (FIGURA 12), desapareceram no espectro infravermelho do [V^{IV}(TBEN)] (FIGURA 28).

Esta ausência é devido a deprotonação dos quatro grupos fenólicos do ligante H₄TBEN quando coordenados ao vanádio (IV).

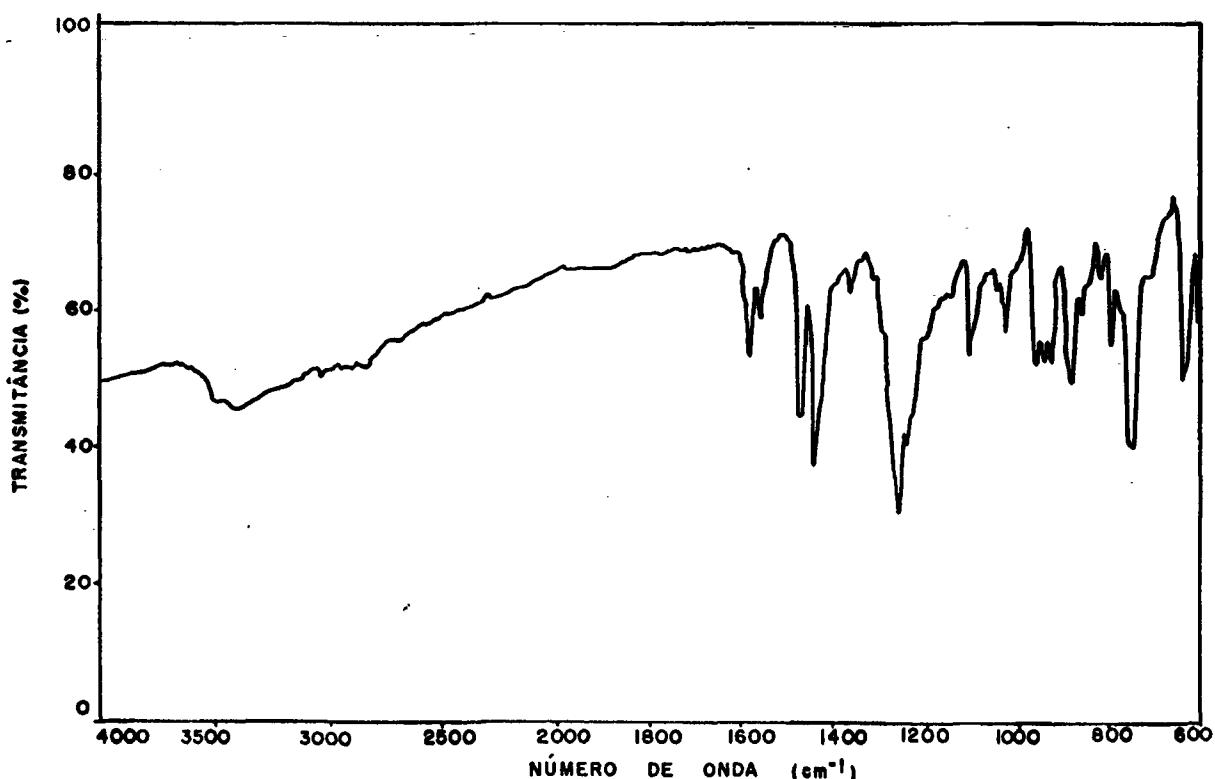


FIGURA 28. Espectro de infravermelho do [V^{IV}(TBEN)] em pastilha de KBr.

3.6.2. Espectroscopia eletrônica.

Compostos de vanádio (IV) não-oxo, contendo oxigênios de catecolatos e fenolatos como átomos doadores, geralmente apresentam intensas bandas de transferência de carga sobrepostas na região de 400 a 870 nm, atribuídas a processos de transferências de carga do tipo fenolatos (catecolatos) \Rightarrow V(IV).^(48,49,51,52,53)

O espectro eletrônico do composto [V^{IV}(TBEN)] em acetona-trila (FIGURA 33-A), apresenta duas bandas intensas em 512 nm ($\epsilon = 9800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 400 nm ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁽⁵³⁾ Estas bandas não são deslocadas quando se utiliza diclorometano como solvente.

Estas bandas são atribuídas a transferências de carga fenolatos \Rightarrow V(IV), e originam-se nos diferentes comprimentos de ligação V-O dos fenolatos coordenados equatorialmente (1,877 (4); 1,872 (4) Å) e axialmente (1,848 (4); 1,853 (4) Å). Neste caso diferem em cerca de 0,024 Å.

Espectros semelhantes são apresentados pelo [V^{IV}(dtbc)₂(phen)] (dtbc = 3,5-di-terc-butilcatecolato, phen = 1,10-fenantrolina), no qual os comprimentos de ligação entre o vanádio e o oxigênio em cada um dos catecolatos, diferem em torno de 0,030 Å,⁽⁵²⁾ e no [V^{IV}(THBTACN)]⁺ (THBTACN = 1,4,7-tris(5-t-butil-2-hidroxibenzil)-1,4,7-triazaciclononano), onde duas ligações vanádio fenóxido são idênticas (1,831 (4) e 1,834 (5) Å) e uma terceira com 1,809 (5) Å, aproximadamente 0,024 Å menor.⁽⁴⁹⁾

Portanto podemos associar a banda de transferência de carga de menor/maior energia com o menor/maior comprimento de ligação V-O fenolato ou catecolato, respectivamente.

Este fato é evidenciado pela linearidade do gráfico entre as diferenças de energia das transições (Δv) versus a diferença nos comprimentos de ligação V-O dos fenolatos ou catecolatos ($\Delta(V-O)$), em compostos de V(IV) com ligantes quelantes contendo aminas e fenolatos ou catecolatos, como átomos doadores, TABELA 29, FIGURA 29. A correlação entre os dados experimentais e a reta calculada é 0,998.

TABELA 29. Dados de espectroscopia eletrônica (em CH_2Cl_2) e comprimentos de ligação de compostos de V(IV).

Composto	λ (nm)	v (cm^{-1})	Δv (cm^{-1})	$V-O$ Å	$\Delta(V-O)$ Å
$[\text{V(dtbc)}_2(\text{phen})]$ Ref. 52	487	20534	7201	1,926	0,041
	750	13333		1,885	
$[\text{V(dtbc)}_2(\text{bpy})]$ Ref. 52	491	20367	6762	1,925	0,037
	735	13605		1,888	
$[\text{V(TBEN)}]$ Este trabalho	400	25000	5469	1,877	0,029
	512	19531		1,848	
$[\text{V(THBTACN)}]^+$ Ref. 49	438	22831	4974	1,834	0,025
	560	17857		1,809	

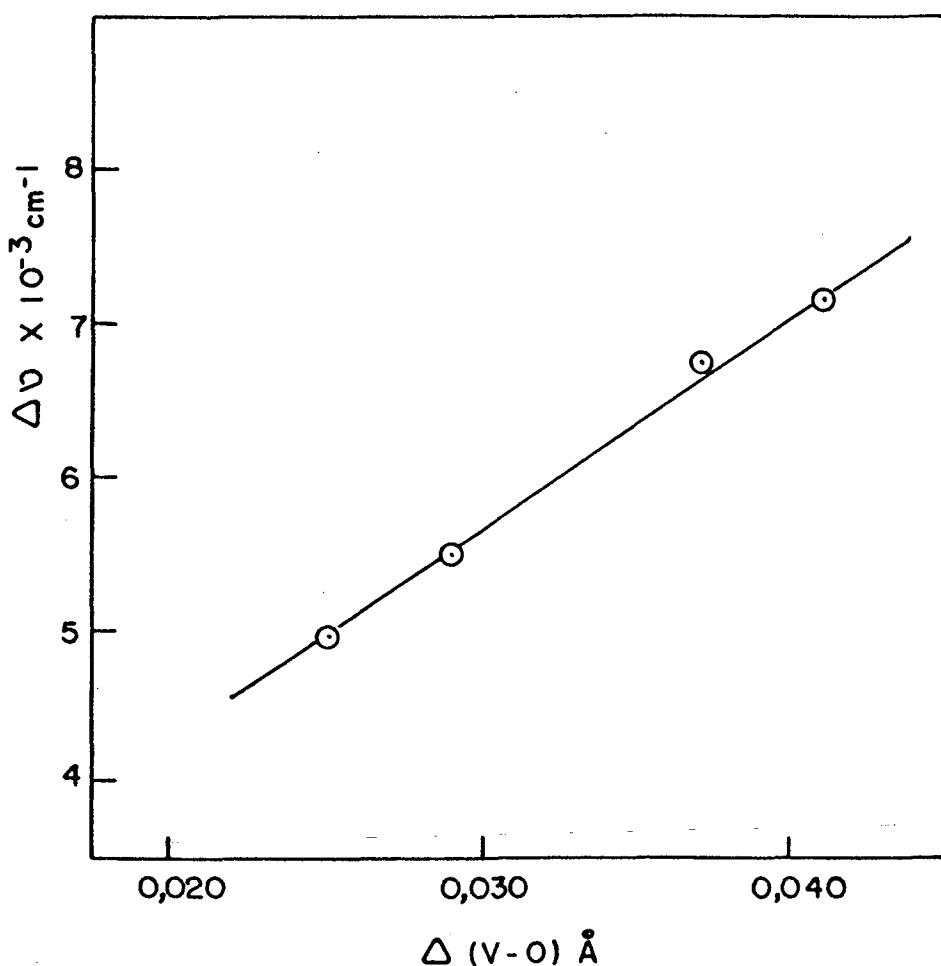


FIGURA 29. Gráfico da variação de energia das TCLM (Δv) em diclorometano versus a variação nos comprimentos de ligação V-O ($\Delta (\text{V-O})$) em compostos de vanádio (IV) não-oxo.

As intensas bandas de transferência de carga dos compostos de V(IV) não-oxo, na região de 400 a 870 nm, deslocam-se para comprimentos de onda maiores nos correspondentes V(V) não-oxo, devido ao aumento do número de oxidação e consequente diminuição dos comprimentos de ligação V-O de fenolatos, (catecolatos), TABELA 30.

TABELA 30. Dados de espectros eletrônicos de compostos de V(IV) e correspondentes V(V) em acetonitrila.

Composto	V(IV) $\lambda (\epsilon, M^{-1} \cdot cm^{-1})$	V(V) $\lambda (\epsilon, M^{-1} \cdot cm^{-1})$	Ref.
[V(TBEN)]	400 (6500); 512 (9800)	678 (15000)	53
[V(THBTACN)] ⁺	430 (7200); 553 (9500)	718 (37400)	49
[V(cat) ₃] ²⁻	552 (9200); 650 (8200)	900 (17000)	48

Entretanto, ao invés das duas ou mais transições sobrepistas presentes no V(IV), observa-se apenas uma banda larga nos correspondentes compostos de V(V). Este desaparecimento é atribuído a ausência de distorções tetragonais nos compostos de vanádio (V), sistema d⁰, o que está em concordância com os comprimentos de ligações V-O idênticos nestas espécies.

As pequenas diferenças entre estes comprimentos de ligação nos compostos de V(V) não-oxo, são responsáveis pelo alargamento da banda de transferência de carga fenolato (catecolato) \Rightarrow V(V), FIGURA 35-M.

3.6.3. Magnetoquímica.

A medida da susceptibilidade magnética foi efetuada utilizando-se o método de Faraday, na faixa de 4,2 a 284,5 K. O momento magnético $\mu_{eff} = 1,64$ M.B. obedece a lei de Curie-Weiss

nesta faixa de temperatura. Este valor é esperado para compostos octaédricos mononucleares de V(IV) (sistema d¹).

3.6.4. Voltametria cíclica.

As propriedades redox do [V^{IV}(TBEN)] foram estudadas através de voltametria cíclica, em N,N-dimetilformamida, TBABF₄ 0,1 M, na faixa de potencial +1,2 a -2 V vs SCE.

O voltamograma cíclico do [V^{IV}(TBEN)] (FIGURA 30) apresenta duas ondas bem definidas, reversíveis, atribuídas a processos de transferência de 1 elétron, conforme mostrado no esquema abaixo:



$$E_{1/2} = 0,63 \text{ V vs SCE}$$

$$" = 0,16 \text{ V vs Fc}^+/Fc$$

$$" = 0,56 \text{ V vs ENH}$$

$$E_{1/2} = -0,37 \text{ V vs SCE}$$

$$" = -0,84 \text{ V vs Fc}^+/Fc$$

$$" = -0,44 \text{ V vs ENH}$$

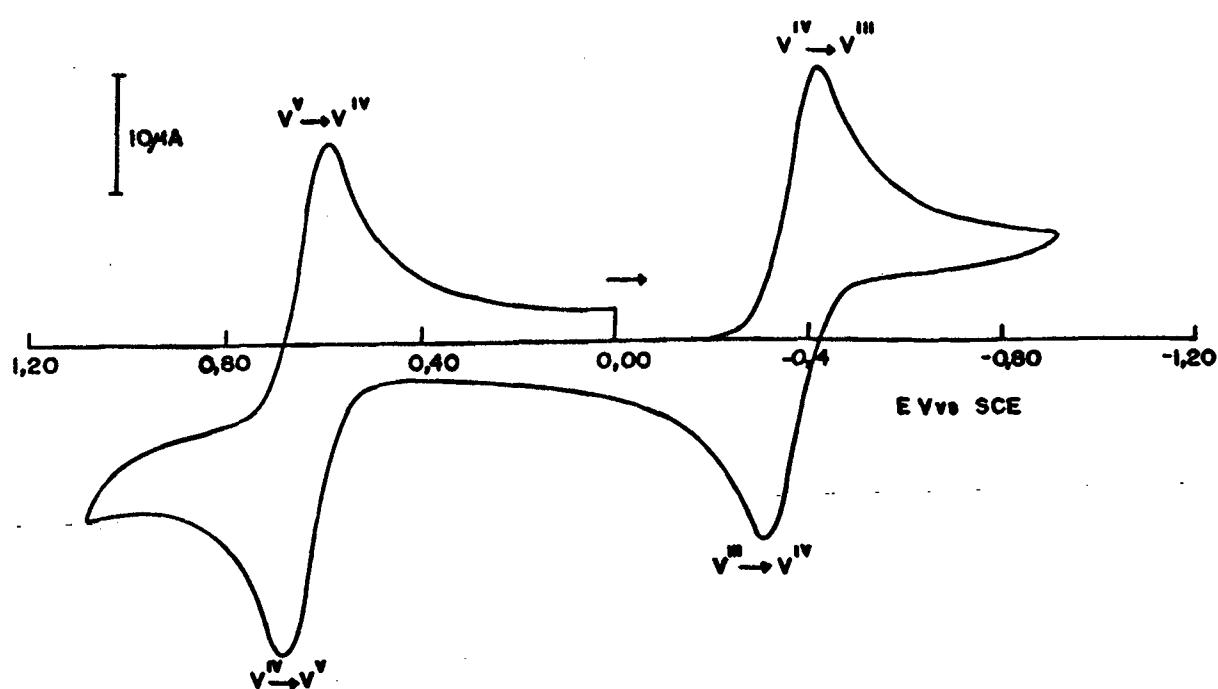


FIGURA 30. Voltamograma cílico do $[V(TBEN)]$, em DMF, com $TBABF_4$ (0,1 M) como eletrólito suporte, velocidade de varredura 400 $mV \cdot s^{-1}$ e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho platina.

O valor médio de 0,25 V vs Fc^+/Fc para os potenciais do acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ dos compostos $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$, $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BMBPEN})]^+$ e $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]^+$ (TABELA 19), é 1,01 V maior que o potencial do processo correspondente $[\text{V}(\text{TBEN})]^{0/-1}$ de -0,84 V vs Fc^+/Fc . Portanto, verifica-se que a substituição de um grupamento 2-metilpiridil nos ligantes H_2BBPEN , H_2BMBPEN e H_2BBPPN pelo grupamento 2-hidroxibenzil no H_4TBEN , causa uma diminuição de aproximadamente 0,5 V no potencial do $[\text{V}(\text{TBEN})]$, devido a grande densidade eletrônica do grupamento fenóxido em relação a piridina.

Esta tendência é evidenciada pela correlação existente entre o número de ligações vanádio fenóxido ($\text{Nº V-O}_{\text{Ph}}$) de ligantes quelatos hexadentados contendo aminas e fenóis, e os potenciais redox do acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$, a qual fornece um coeficiente angular de -0,59 (TABELA 31; FIGURA 31).

TABELA 31. Número de ligações vanádio fenóxidos e potenciais redox do acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$.

Composto	$E_{1/2}, \text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}} \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$	$\text{Nº V-O}_{\text{Ph}}$
$[\text{V}(\text{BBPEN})]^+ \quad (2)$	0,27	2
$[\text{V}(\text{BMBPEN})]^+ \quad (1)$	0,21	2
$[\text{V}(\text{BBPPN})]^+ \quad (3)$	0,38	2
$[\text{V}(\text{THBTACN})]^+ \quad (4)$	-0,50	3
$[\text{V}(\text{TBEN})] \quad (5)$	-0,84	4

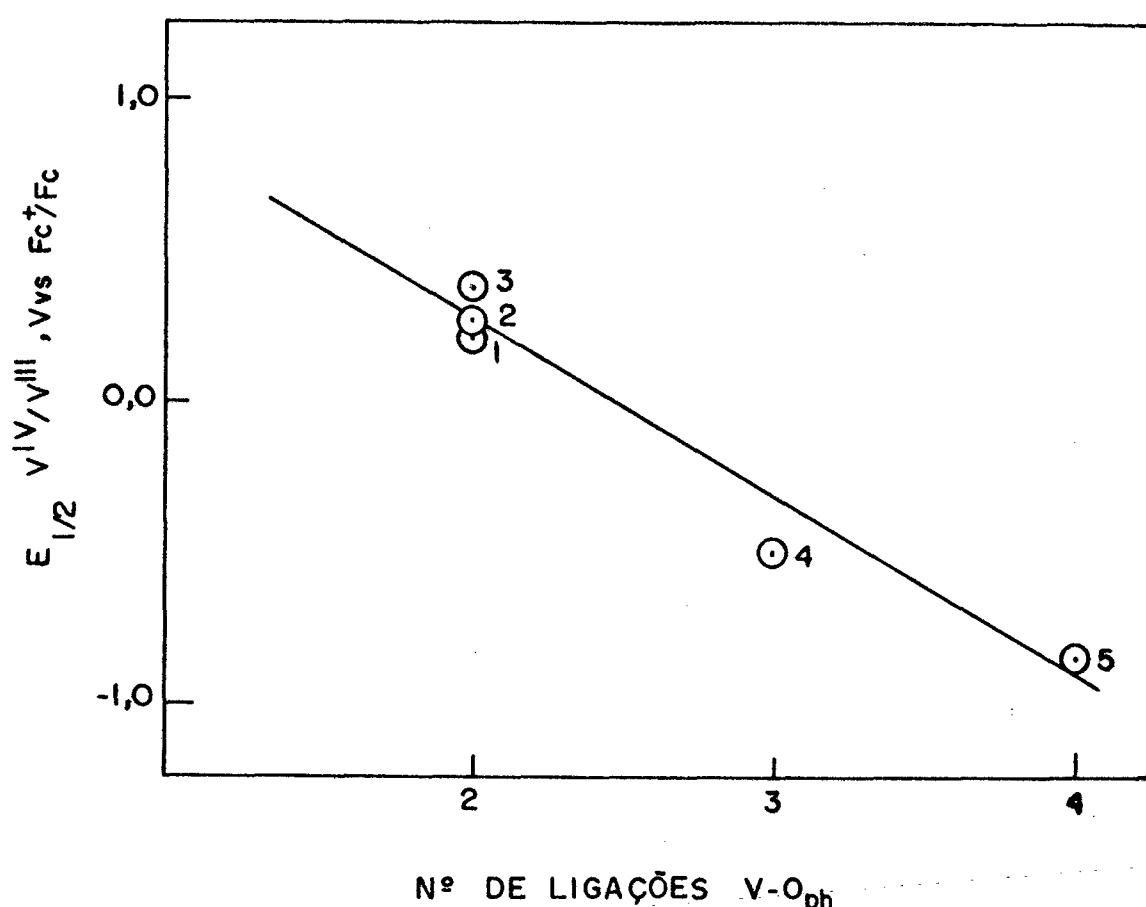


FIGURA 31. Gráfico do número de ligações vanádio fenóxido versus o potencial do acoplamento V^{IV}/V^{III} para os íons complexos $[V^{III}(BMBPEN)]^+$ (1), $[V^{III}(BBPEN)]^+$ (2), $[V^{III}(BBPPN)]^+$ (3), $[V^{IV}(THBTACN)]^+$ (4) e $[V^{IV}(TBEN)]$ (5).

Estes compostos de V(IV) também exibem um comportamento linear entre a média das energias das transições de transferência de carga (v) e o potencial redox do acoplamento V^{IV}/V^{III} , e respectivos números de ligações $V^{IV}-O$ fenólicos, conforme apresentado na TABELA 32, FIGURA 32. Também podem ser utilizadas as transições de transferência de carga de maior ou menor energia ao invés da média entre estas energias.

TABELA 32. Dados de espectroscopia eletrônica em acetonitrila e potenciais redox de compostos de V((IV)).

Composto	$E_{1/2}^{V^{IV}/V^{III}}$ V vsFc ^{+/-0}	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Nº $V^{IV}-O_{Ph}$
$[V(BBPEN)]^{2+}$	0,27	480	20833	19037	2
		580	17241		
$[V(THBTACN)]^+$	-0,50	430	23256	20670	3
		553	18083		
$[V(TBEN)]$	-0,84	400	25000	22266	4
		512	19531		

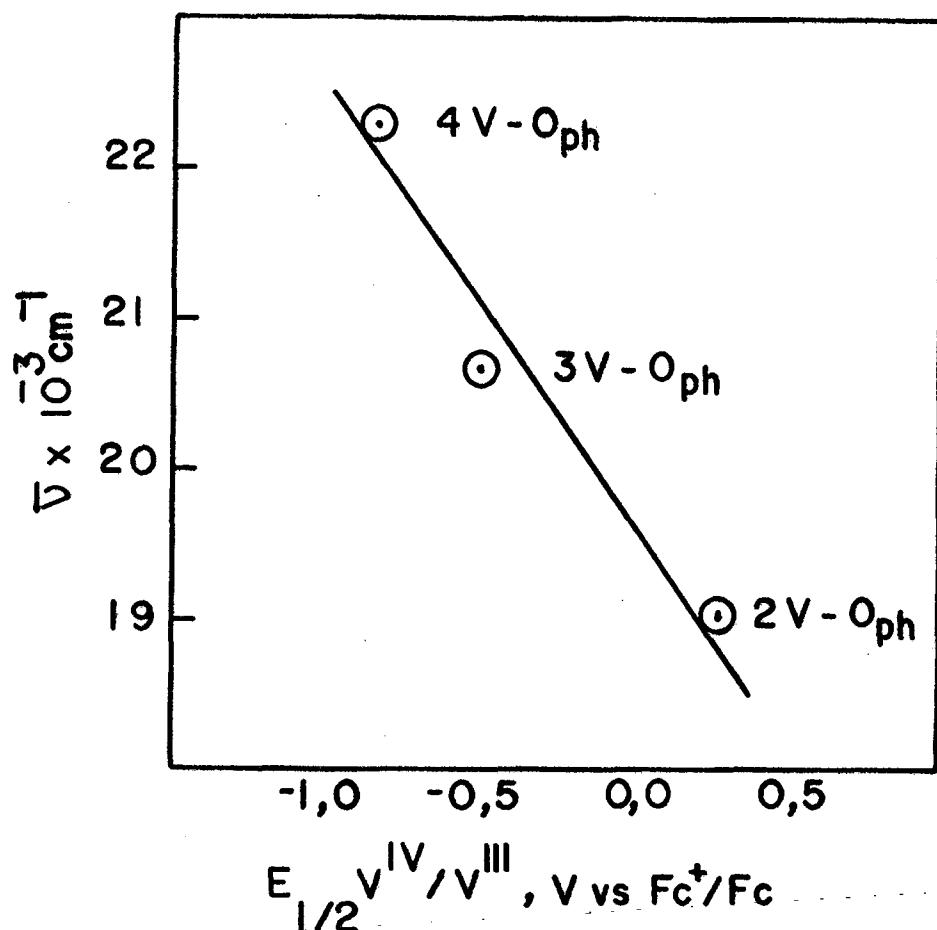


FIGURA 32. Gráfico entre a energia média das bandas de transferência de carga (\bar{v}) versus o potencial redox do acoplamento V^{IV}/V^{III} dos íons complexos $[V(BBPEN)]^+$ (2 $V-O_{ph}$), $[V(THBTACN)]^+$ (3 $V-O_{ph}$) e $[V(TBEN)]$ (4 $V-O_{ph}$).

A reversibilidade dos acoplamentos V^V/V^{IV} (TABELA 33) e V^{IV}/V^{III} (TABELA 34) é confirmada pelos valores da função de corrente e ΔE_p independentes da velocidade de varredura e a razão $I_{pr}/I_{pd} = 1$. Constatata-se que a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) não são independentes da velocidade de varredura e em torno de $59/n$ mV como é esperado para um sistema eletroquimicamente reversível.

TABELA 33. Função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1}$. 1), ΔE_p (mV), I_{pr}/I_{pd} e potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (V.s^{-1}) para o acoplamento $\text{V}^\text{V}/\text{V}^\text{IV}$ do composto [V(TBEN)] (4×10^{-3} M).

Velocidade	I_{pr}/I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,025	1	69	10,10	0,165
0,050	1	75	10,16	0,164
0,100	1	75	10,07	0,163
0,200	1	84	10,38	0,162
0,400	1	94	10,11	0,167
0,800	1	112	9,91	0,167

TABELA 34. Função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1}$. l), ΔE_p (mV), I_{pr}/I_{pd} e potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (V.s^{-1}) para o acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ do composto $[\text{V(TBEN)}]$ (4×10^{-3} M).

Velocidade	I_{pr}/I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,025	0,98	78	6,00	-0,838
0,050	0,98	87	6,58	-0,839
0,100	0,98	90	6,43	-0,841
0,200	0,98	99	6,79	-0,845
0,400	0,98	115	6,32	-0,840
0,800	0,97	147	5,70	-0,841

O baixo potencial redox para o acoplamento $[\text{V(TBEN)}]^{0/-1}$ (-0,44 V vs ENH) demonstra a capacidade do ligante $[\text{TBEN}]^{4-}$ em estabilizar predominantemente V(IV) .

O potencial $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ não foi observado na faixa de potencial estudada (até -2,47 V vs Fc^+/Fc). Baseando-se nas diferenças de potenciais entre os acoplamentos $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ e $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ dos compostos de V^{III} (≈ 2 V), TABELA 19, estima-se que o potencial para o acoplamento $[\text{V(TBEN)}]^{-/2-}$ encontra-se na faixa de -2,7 a -2,9 V vs Fc^+/Fc .

3.6.5. Coulometria.

O complexo $[V^{IV}(TBEN)]$ foi oxidado para o correspondente complexo de vanádio (V) aplicando-se um potencial de 0,4 V vs Fc^+/Fc , durante 900 s, a uma solução de 20 mg do composto em DMF, resultando em uma carga de 3,04 C e corrente 0,06 mA.

A solução inicial púrpura, torna-se azul ao final da eletrólise.

O cálculo do número de elétrons a partir destes dados, utilizando-se a lei de Faraday (equação 5), indica que a espécie é oxidada pela transferência de $1,00 \pm 0,05$ elétron.

O voltamograma cíclico da solução eletrolisada é idêntico ao obtido para o $[V^{IV}(TBEN)]$ nas mesmas condições, e a espécie inicial de V(IV) pode ser regenerada pela reeletrólise em 0,0 V vs Fc^+/Fc .

O espectro eletrônico da espécie oxidada $[V^V(TBEN)]^+$ é similar ao obtido através de espectroelectroquímica (FIGURA 35 M), e apresenta duas intensas bandas de transferência de carga em 678 nm ($\epsilon = 15000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 318 nm ($\epsilon = 14000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Em contato com o ar a espécie oxidada gera uma espécie que apresenta o mesmo potencial e espectro eletrônico do composto $[O=V^V(HTBEN)]$ sintetizado a partir da reação de $[O=V^{IV}(acac)_2]$ com o ligante H_4TBEN .

3.6.6. Espectroeletroquímica.

a-Redução do [V^{IV}(TBEN)]

Os espectros eletrônicos foram registrados durante o processo de redução após a aplicação de cada potencial por 90 segundos com 100 μ A de corrente (FIGURA 33).

Aplicou-se potenciais na faixa de -0,27 a -0,43 V vs SCE e acompanhou-se o desaparecimento das duas intensas bandas de transferência de carga em 400 nm ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 512 nm ($\epsilon = 9800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Em contato com o ar a solução verde clara obtida na eletrólise torna-se púrpura, ou seja, oxida-se originando a espécie de partida. O gráfico entre o logarítmico da relação das absorbâncias das espécies oxidada e reduzida versus o potencial aplicado em 512 nm apresenta comportamento Nernstiano (equação 7), FIGURA 34. A partir da inclinação e intercepto, obteve-se 0,9 elétron transferido e potencial de -0,38 V vs SCE, respectivamente. Este valor de potencial concorda com o obtido através da voltametria cíclica (-0,37 V vs SCE). Observou-se a presença de um ponto isobético bem definido em 332 nm, o qual indica que apenas as espécies oxidada e reduzida estão presentes.

Ao final da redução observa-se a presença da banda correspondente a transferência de carga fenolato vanádio (III) em torno de 335 nm (FIGURA 33-H).

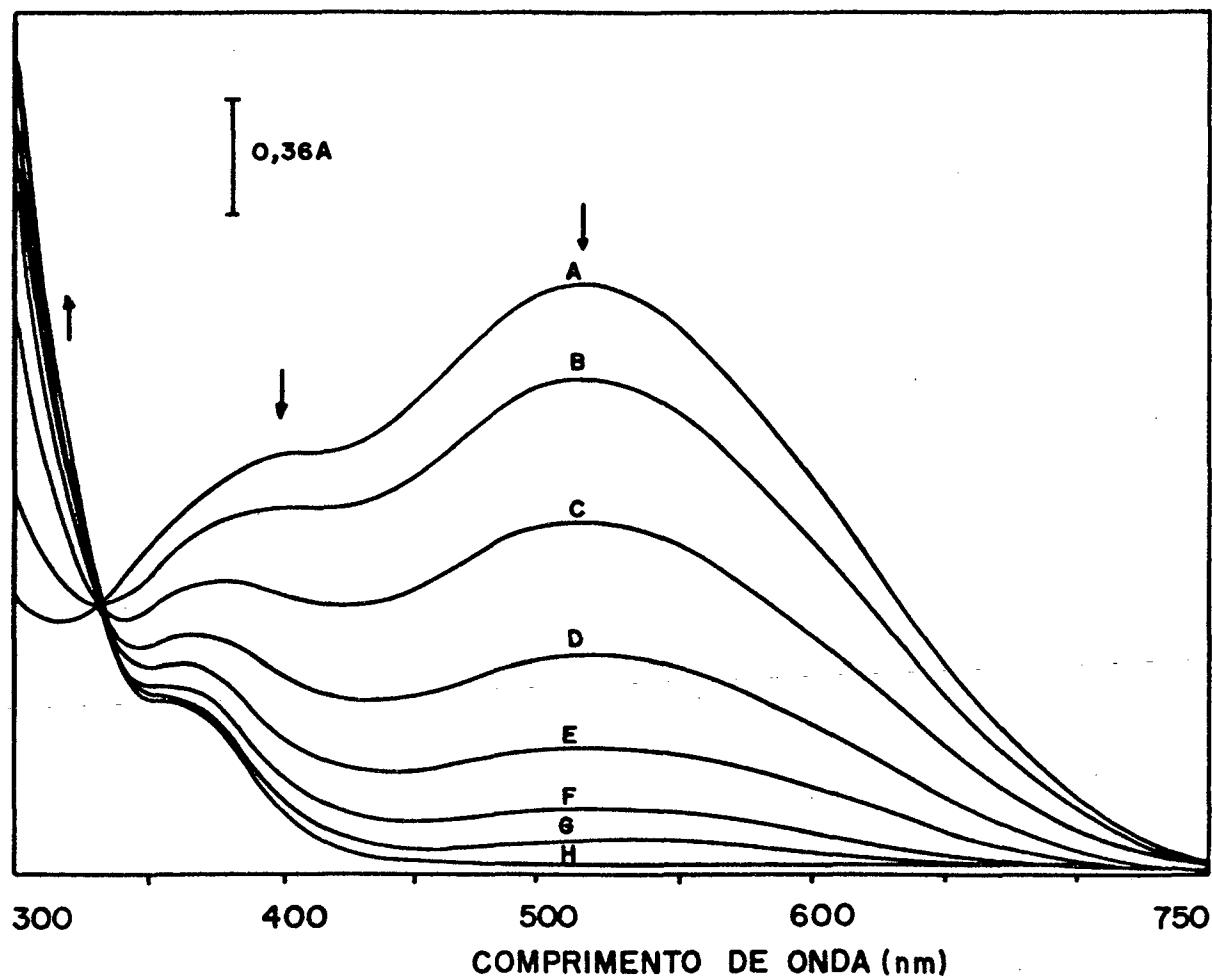


FIGURA 33. Espectros eletrônicos registrados durante a redução eletroquímica do composto $[V^{IV}(TBEN)]$ 7×10^{-3} M em DMF ($TBAPF_6 = 0,1$ M). Potenciais aplicados em V vs SCE: (A) -0,27; (B) -0,35; (C) -0,38; (D) -0,39; (E) -0,40; (F) -0,41; (G) -0,42; (H) -0,43.

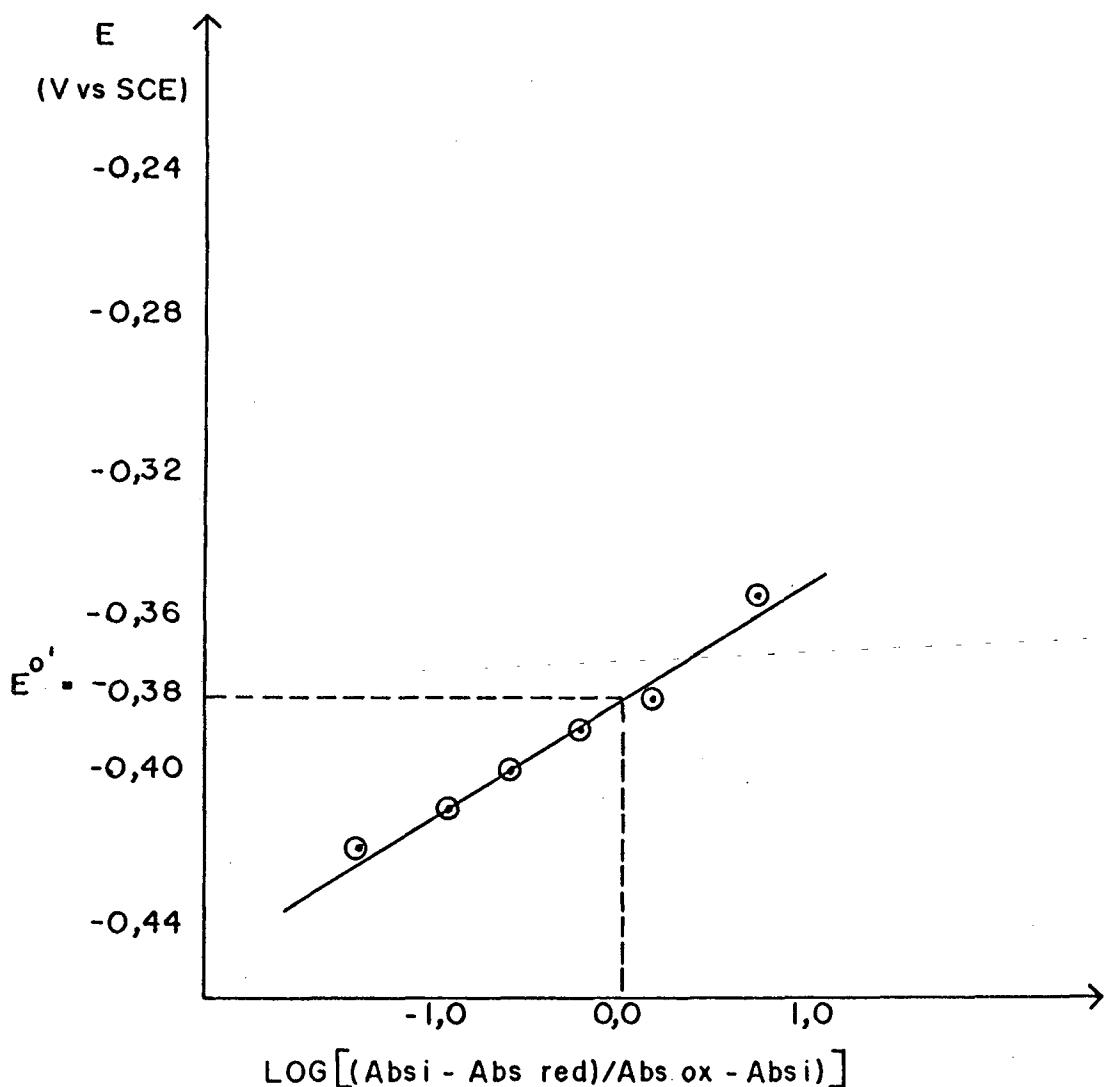


FIGURA 34. Gráfico de $\text{Log} [(\text{A}_i - \text{A}_{\text{Red}}) / (\text{A}_{\text{Oxi}} - \text{A}_i)]$ vs o potencial aplicado para a espectroelectroquímica da redução do $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{TBEN})] 7 \times 10^{-3}$ M, em DMF ($\text{TBAPF}_6 - 0,1$ M).

b-Oxidação do $[V^{IV}(TBEN)]$.

Espectros eletrônicos deste experimento espectropotenciostático foram registrados após aplicação de cada potencial por 90 segundos com 100 μA de corrente (FIGURA 35).

Aplicou-se potenciais de 0,58 a 0,8 V vs SCE, e acompanhou-se o desaparecimento das transições do $[V^{IV}(TBEN)]$ em 400 e 512 nm e aparecimento de intensas bandas de transferência de carga da espécie oxidada ($[V^V(TBEN)]^+$) em 318 nm ($\epsilon = 14000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 678 nm ($\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A solução inicialmente púrpura, tornou-se azul ao final da eletrólise.

O $[V^V(TBEN)]^+$ é bastante sensível ao ar, gerando rapidamente a espécie $[O=V^V(HTBEN)]$, a qual apresenta uma transferência de carga em 554 nm ($\epsilon = 5300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 356 nm ($\epsilon = 4650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A aplicação da equação de Nernst (equação 7) aos dados experimentais forneceu 1 elétron transferido e $E_{1/2} = 0,64 \text{ V vs SCE}$ (FIGURA 36). Estes resultados concordam com os obtidos através de coulometria ($n = 0,95$) e voltametria cíclica ($E_{1/2} = 0,63 \text{ V vs SCE}$).

Os pontos isobésticos em 357 e 545 nm confirmam a presença apenas das espécies oxidada e reduzida durante o processo de eletrólise. A partir destas informações pode-se concluir que o ion complexo $[V^V(TBEN)]^+$ pode ser gerado eletroquimicamente em solução sem mudanças na esfera de coordenação do centro de vanádio.

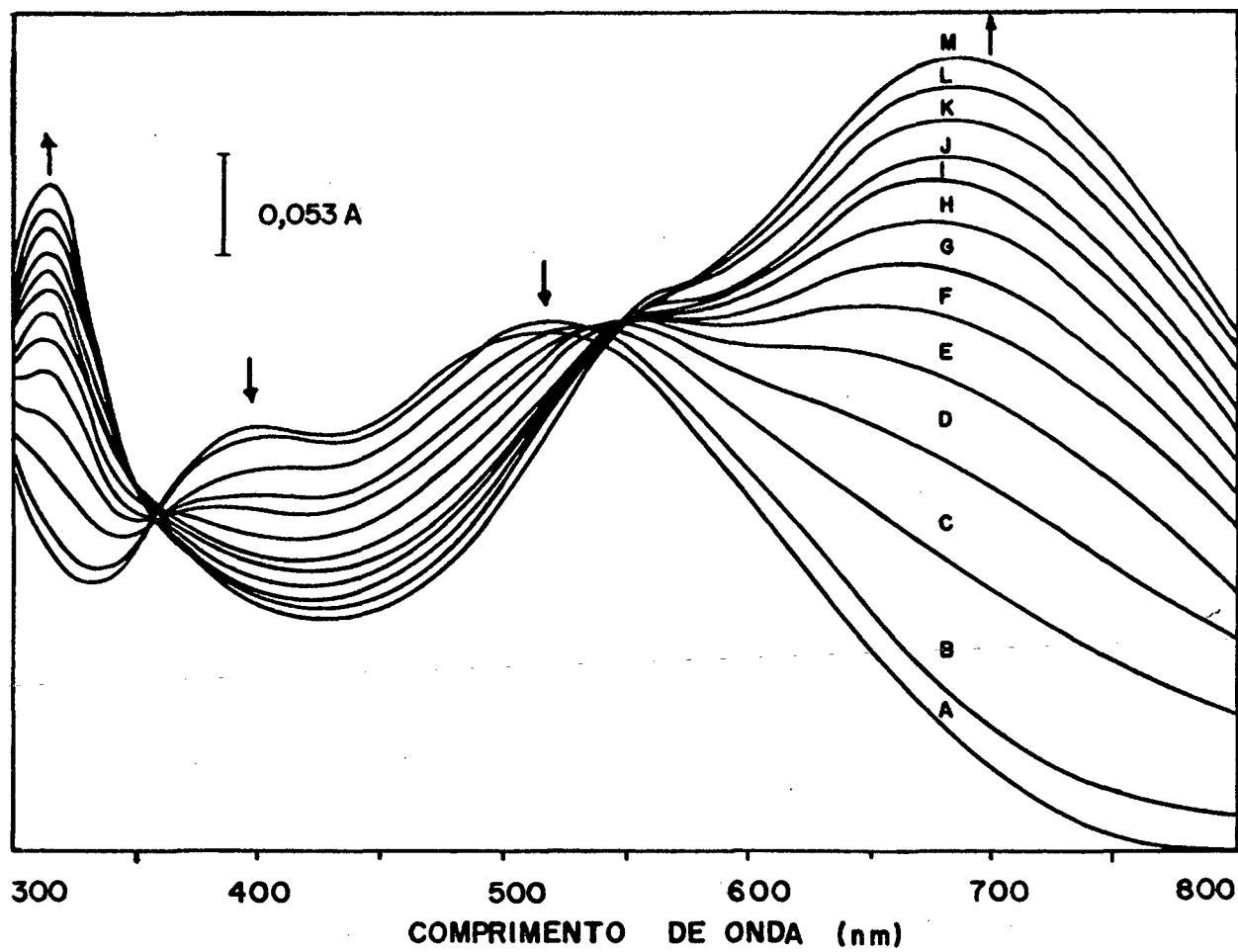


FIGURA 35. Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[V^{IV}(TBEN)]$ 1×10^{-3} M em DMF ($TBAPF_6$ - 0,1 M). Potenciais aplicados em V vs SCE: (A) 0,00; (B) 0,58; (C) 0,62; (D) 0,63; (E) 0,64; (F) 0,65; (G) 0,66; (H) 0,67; (I) 0,68; (J) 0,69; (K) 0,70; (L) 0,72; (M) 0,80.

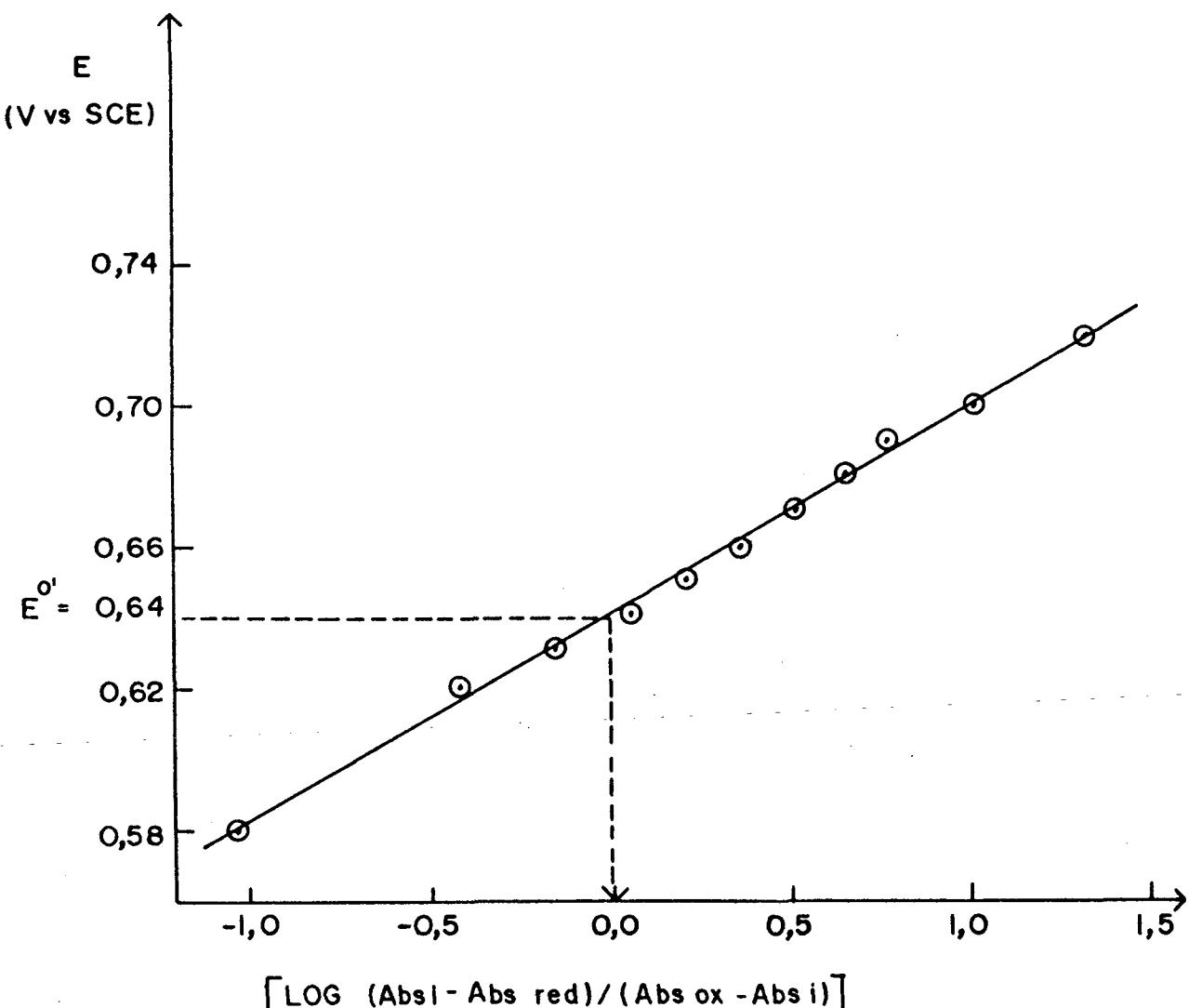


FIGURA 36. Gráfico de $\text{Log} [(\text{A}_i - \text{A}_{\text{Red}}) / (\text{A}_{\text{Oxi}} - \text{A}_i)]$ vs o potencial aplicado para a espectroelectroquímica da oxidação do $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{TBEN})] 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, em DMF ($\text{TBAPF}_6 - 0,1 \text{ M}$).

3.6.7. Discussão da estrutura do composto $[V^{IV}(TBEN)] \cdot CH_2Cl_2$.

Os principais parâmetros da coleta de dados e do refinamento e os comprimentos e ângulos de ligação do composto $[V^{IV}(TBEN)]$ estão relacionados nas TABELAS 35 e 36, respectivamente. Uma relação completa dos parâmetros da coleta de dados, refinamento, coordenadas atômicas, vibração térmica e comprimentos e ângulos de ligação estão disponíveis como material suplementar.⁽⁷⁶⁾

No composto $[V^{IV}(TBEN)]$ o vanádio apresenta uma esfera de coordenação pseudo-octaédrica, na qual cada uma das duas metades simétricas do ligante $[TBEN]^{4-}$ ocupa uma das faces do octaédro (**fac- NO_2**). Os nitrogênios amínicos e dois oxigênios fenólicos **cis** entre si, formam o plano equatorial da molécula. Os átomos de oxigênio fenólicos remanescentes, mutuamente **trans**, completam a esfera de coordenação (FIGURA 37).

O valor médio dos comprimentos de ligação V-O (1,863 (4) Å) no $[V^{IV}(TBEN)]$, são significativamente menores do que no vanádio (IV) catecolato ($[Et_3NH][V^{IV}(cat)_3]CH_3CN$ (1,930 (3) Å)⁽⁴⁸⁾, e maiores do que no composto $[V^{IV}(THBTACN)]^+$ (1,827 (5) Å).⁽⁴⁹⁾

A média dos comprimentos de ligação V-N_{en} (2,182 (5) Å) e V-O_{Ph} (1,874 (4) Å) do plano equatorial da molécula do $[V^{IV}(TBEN)]$, são 0,05 e 0,013 Å, respectivamente, mais curtos que os correspondentes comprimentos de ligação no $[V^{III}(BBPEN)]^+$, devido ao aumento do número de oxidação do vanádio. Apesar dos menores comprimentos de ligação o vanádio (IV) apresenta menor distorção tetragonal do que no vanádio (III). Este fato é evidenciado pelos desvios dos átomos coordenados equatorialmente, do plano médio por

eles formado [$O_3 \Rightarrow -0,065 \text{ \AA}$; $O_4 \Rightarrow 0,075 \text{ \AA}$; $N_1 \Rightarrow 0,092 \text{ \AA}$; $N_2 \Rightarrow -0,096 \text{ \AA}$; $V \Rightarrow 0,004 \text{ \AA}$], e o ângulo de torção em torno dos carbonos do grupo etilenodiamina $48,9^\circ$ no $[V^{IV}(\text{TBEN})]$ muito menores do que os exibidos pelo $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$.

A substituição dos anéis de cinco membros formados com os dois grupamentos 2-metilpiridil axialmente *trans* no $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ por anéis com seis membros formados com os grupos 2-hidroxibenzoíl, é responsável pela menor distorção tetragonal no $[V^{IV}(\text{TBEN})]$. Anéis quelatos com seis membros apresentam maiores ângulos de "mordida" (bite angles), e portanto, menor tensão em relação a anéis de cinco membros.

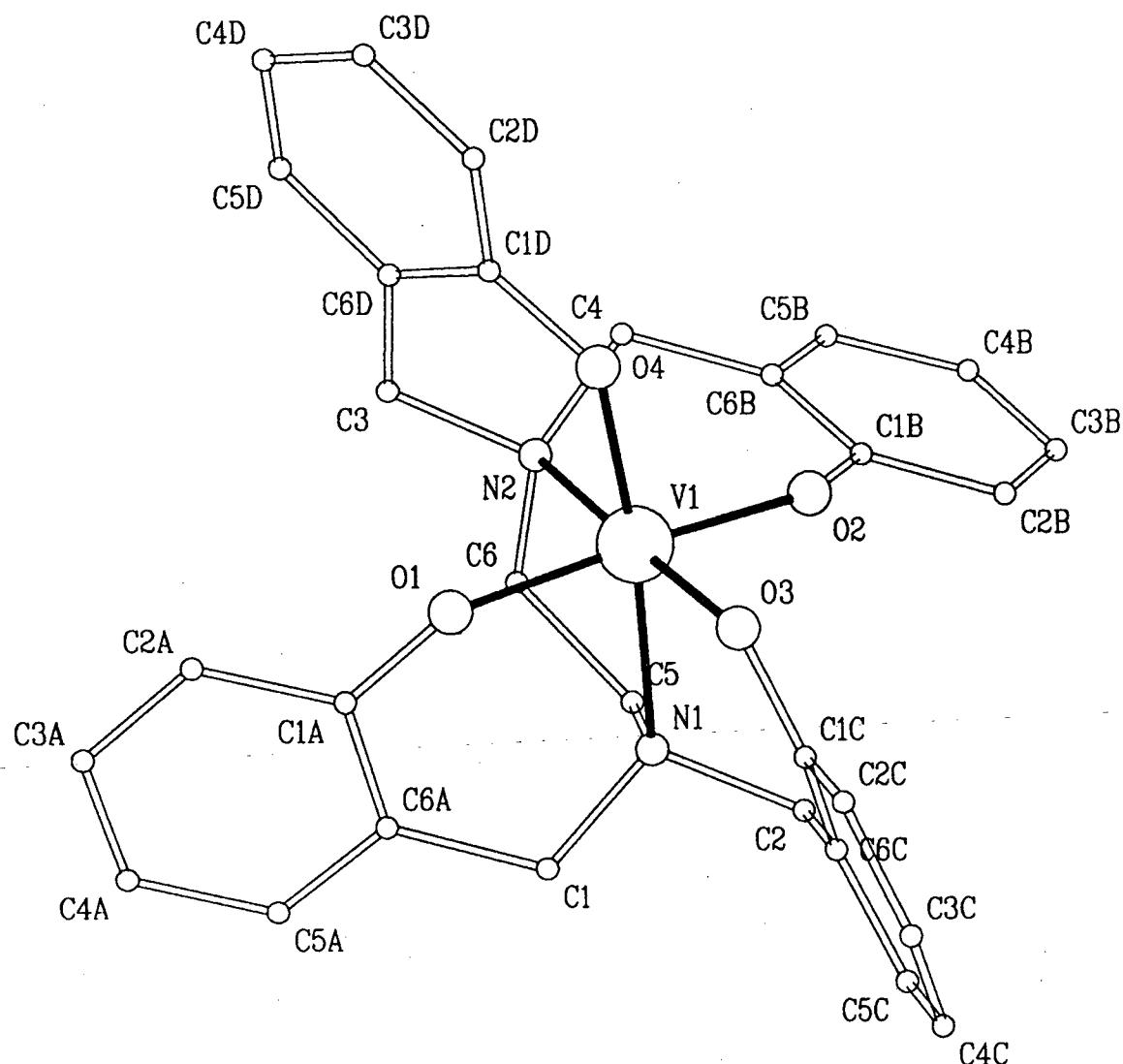


FIGURA 37. Estrutura molecular cristalina do composto
[V^{IV}(TBEN)].

TABELA 35. Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [V^{IV}(TBEN)].

Fórmula	[C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ V].CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	616,44 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Z	4
a (Å)	10,360 (1)
b (Å)	20,984 (5)
c (Å)	13,322 (4)
β (°)	103,0 (2)
v (Å ³)	2822 (1)
Tamanho do cristal (mm)	0,13 x 0,45 x 0,25
Radiação	Mo Kα ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Temperatura (K)	298
Faixa de hkl medidos	-12 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 24 0 ≤ l ≤ 15
Número de dados coletados	5409
Número de reflexões únicas	4919
Número de reflexões observadas	2287 [I > 3θ(I)]
Método utilizado na resolução	Síntese de Fourier e Patterson.
Refinamento	C, N, O, V, Cl com parâmetros termais anisotrópicos.

Localização dos hidrogênios	Mapas de Fourier diferença com $B = 3,95 \text{ \AA}^2$
Parâmetros refinados	362
Coeficiente de absorção μ (cm^{-1})	5,25
R	0,052
R_w	0,051
Difratômetro utilizado	Enraf Nonius CAD-4
Programa utilizado	SHELX76 ⁽⁶³⁾ (Sheldrick, 1976)

TABELA 36. Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) para o composto $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{TBEN})].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (desvios padrões).

V - O1	1,848 (4)	C1A - C2A	1,406 (9)
V - O2	1,853 (4)	C1A - C6A	1,397 (9)
V - O3	1,877 (4)	C2A - C3A	1,397 (11)
V - O4	1,872 (4)	C3A - C4A	1,375 (13)
V - N1	2,192 (5)	C4A - C5A	1,374 (10)
V - N2	2,171 (5)	C5A - C6A	1,380 (10)
O1 - C1A	1,355 (8)	C1B - C2B	1,405 (9)
O2 - C1B	1,333 (8)	C1B - C6B	1,409 (9)
O3 - C1C	1,335 (7)	C2B - C3B	1,382 (11)
O4 - C1D	1,339 (7)	C3B - C4B	1,388 (11)
N1 - C1	1,498 (8)	C4B - C5B	1,380 (10)
N1 - C2	1,503 (7)	C5B - C6B	1,380 (10)
N1 - C5	1,503 (8)	C1C - C2C	1,397 (9)
N2 - C3	1,492 (7)	C1C - C6C	1,413 (9)
N2 - C4	1,503 (8)	C2C - C3C	1,397 (9)
N2 - C6	1,499 (9)	C3C - C4C	1,381 (9)
C1 - C6A	1,490 (8)	C4C - C5C	1,369 (10)
C2 - C6C	1,505 (9)	C5C - C6C	1,405 (8)
C3 - C6D	1,510 (10)	C1D - C2D	1,409 (10)

C4 - C6B	1,490 (9)	C1D - C6D	1,415 (9)
C5 - C6	1,522 (8)	C2D - C3D	1,364 (9)
C11 - C8	1,701 (9)	C3D - C4D	1,399 (13)
C12 - C8	1,733 (8)	C4D - C5D	1,377 (12)
		C5D - C6D	1,379 (9)
O1 - V - O2	168,0 (2)	O1 - C1A - C2A	120,2 (6)
O1 - V - O3	96,6 (2)	O1 - C1A - C6A	120,1 (5)
O1 - V - O4	90,3 (2)	C2A - C1A - C6A	119,7 (6)
O1 - V - N1	84,8 (2)	C1A - C2A - C3A	119,0 (7)
O1 - V - N2	88,0 (2)	C2A - C3A - C4A	120,5 (6)
O2 - V - O3	91,1 (2)	C3A - C4A - C5A	120,2 (7)
O2 - V - O4	98,3 (2)	C4A - C5A - C6A	121,0 (7)
O2 - V - N1	85,9 (2)	C1 - C6A - C1A	118,2 (6)
O2 - V - N2	83,8 (2)	C1 - C6A - C5A	122,1 (6)
O3 - V - O4	94,4 (2)	C1A - C6A - C5A	119,6 (6)
O3 - V - N1	91,1 (2)	O2 - C1B - C2B	121,5 (6)
O3 - V - N2	173,9 (2)	O2 - C1B - C6B	119,8 (6)
O4 - V - N1	173,0 (2)	C2B - C1B - C6B	118,7 (6)
O4 - V - N2	89,6 (2)	C1B - C2B - C3B	120,3 (6)
N1 - V - N2	85,2 (2)	C2B - C3B - C4B	120,9 (6)
V - O1 - C1A	138,0 (4)	C3B - C4B - C5B	118,8 (8)

V - O2 - C1B	140,5 (4)	C4B - C5B - C6B	122,0 (7)
V - O3 - C1C	131,0 (4)	C4 - C6B - C1B	117,8 (6)
V - O4 - C1D	129,0 (4)	C4 - C6B - C5B	122,8 (6)
V - N1 - C1	116,9 (4)	C1B - C6B - C5B	119,4 (6)
V - N1 - C2	108,5 (4)	O3 - C1C - C2C	117,4 (6)
C1 - N1 - C2	106,9 (4)	O3 - C1C - C6C	123,2 (5)
V - N1 - C5	103,8 (3)	C2C - C1C - C6C	119,4 (5)
C1 - N1 - C5	111,5 (5)	C1C - C2C - C3C	119,9 (6)
C2 - N1 - C5	109,0 (4)	C2C - C3C - C4C	121,3 (6)
V - N2 - C3	110,1 (4)	C3C - C4C - C5C	118,8 (6)
V - N2 - C4	114,6 (4)	C4C - C5C - C6C	122,3 (6)
C3 - N2 - C4	105,2 (5)	C2 - C6C - C1C	123,9 (5)
V - N2 - C6	106,4 (3)	C2 - C6C - C5C	117,8 (6)
C4 - N2 - C6	111,1 (5)	O4 - C1D - C2D	116,8 (6)
N1 - C1 - C6A	115,8 (5)	O4 - C1D - C6D	124,7 (6)
N1 - C2 - C6C	112,1 (5)	C2D - C1D - C6D	118,5 (5)
N2 - C3 - C6D	114,8 (5)	C1D - C2D - C3D	122,1 (7)
N2 - C4 - C6B	115,1 (5)	C2D - C3D - C4D	119,2 (7)
N1 - C5 - C6	113,7 (6)	C3D - C4D - C5D	119,3 (6)
N2 - C6 - C5	113,6 (5)	C4D - C5D - C6D	122,8 (7)
		C3 - C6D - C1D	124,9 (5)

C3 - C6D - C5D	117,0 (6)
C1D - C6D - C5D	118,1 (6)
C11 - C8 - C12	111,7 (5)

3.7. Composto de vanádio (V) oxo com o ligante H₄TBEN.

[O=V^V(HTBEN)] \Rightarrow Oxo{N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina} vanadato (V)

3.7.1. Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo [O=V^V(HTBEN)] é semelhante ao do ligante H₄TBEN (FIGURA 13). As diferenças mais significativas são o aparecimento do estiramento $\nu(V=O)$ em 940 cm⁻¹ e o enfraquecimento da deformação angular no plano ($\delta(OH)$ em 1380 cm⁻¹), correspondente ao grupamento fenólico não coordenado ao vanádio. Também é observada uma banda larga em torno de 3300 cm⁻¹ atribuída ao estiramento $\nu(OH)$, FIGURA 38.

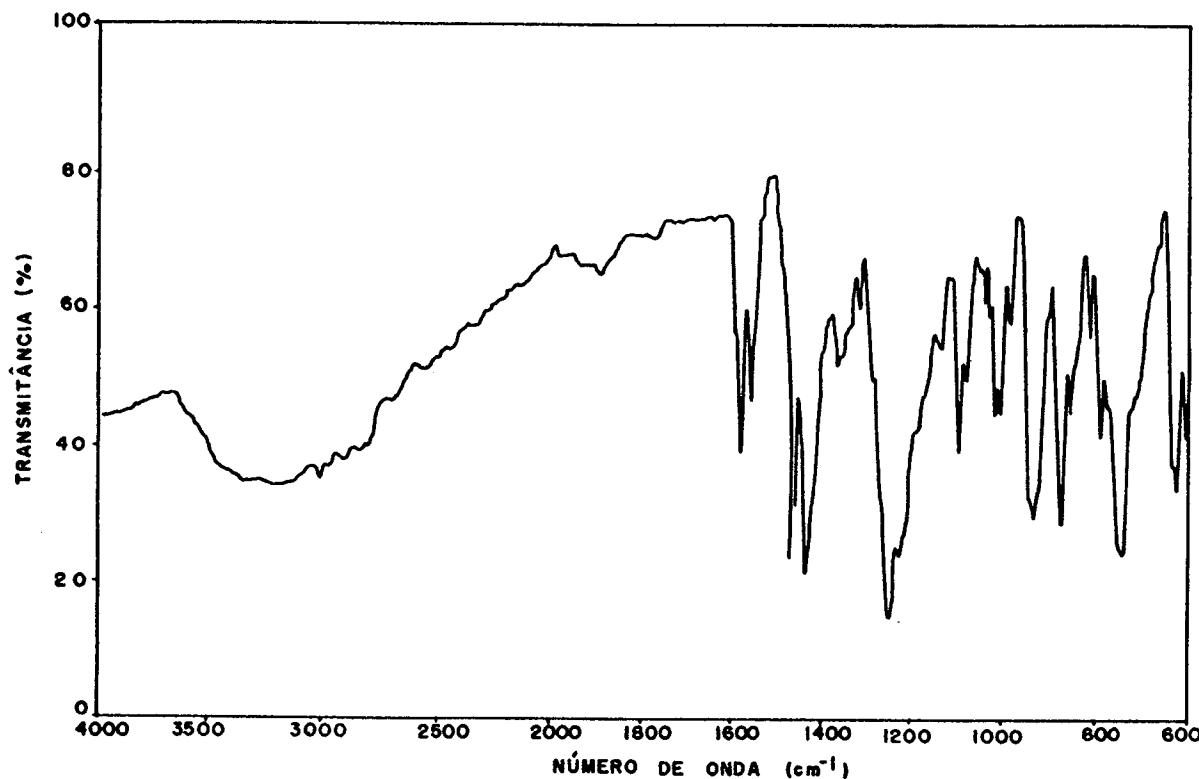


FIGURA 38. Espectro infravermelho do $[O=V^{IV}(HTBEN)]$ em pastilha de KBr.

3.7.2. Espectroscopia eletrônica.

Compostos de vanádio (V) oxo contendo grupamentos fenolatos coordenados exibem intensas bandas na região de 550 a 800 nm. Estas bandas são atribuídas a processos de transferências de carga fenolato $\Rightarrow V(V)$.⁽⁵⁴⁾

O espectro eletrônico do composto $[O=V(HTBEN)]$ em N,N-dimetilformamida (FIGURA 40-A), apresenta duas bandas intensas em 554 nm ($\epsilon = 5300 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 356 nm ($\epsilon = 4650 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

3.7.3. Voltametria cíclica.

As propriedades eletroquímicas do $[O=V^V(HTBEN)]$ foram estudadas através de voltametria cíclica em DMF, TBAPF₆ 0,1 M, na faixa de potencial +1,2 a -2 V vs SCE.

O voltamograma cíclico (FIGURA 39) apresenta uma onda quase reversível, atribuída ao processo de transferência de 1 elétron mostrado no esquema abaixo:



$$\begin{aligned} E_{1/2} &= -0,28 \text{ V vs SCE} \\ &= -0,75 \text{ V vs Fc}^+/Fc \\ &= -0,35 \text{ V vs ENH} \end{aligned}$$

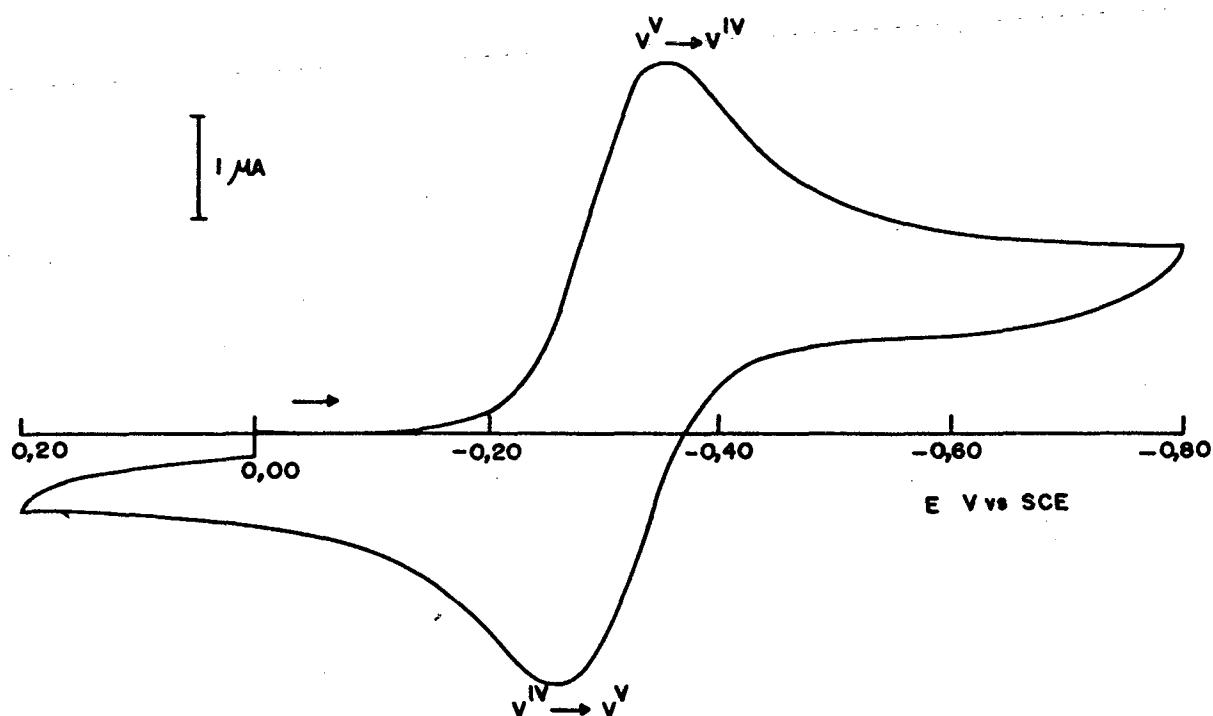


FIGURA 39. Voltamograma cíclico do $[O=V^V(HTBEN)]$, em DMF, com TBABF₄ (0,1 M) como eletrólito suporte, velocidade de varredura 100 mV . s⁻¹ e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho platina.

A quase reversibilidade do processo é confirmada pelos valores de ΔE_p e função de corrente dependentes da velocidade de varredura (TABELA 37).

TABELA 37. 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_{pr}/I_{pd} e potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (V.s^{-1}) para o acoplamento $\text{V}^\text{V}/\text{V}^\text{IV}$ do composto [$\text{O}=\text{V}^\text{V}(\text{HTBEN})$] (2×10^{-3} M).

Velocidade	I_{pr}/I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,050	0,98	93	5,46	-0,745
0,100	0,93	93	8,11	-0,744
0,200	0,88	96	22,8	-0,750
0,400	0,79	166	4,99	-0,750
0,600	0,79	138	5,18	-0,741
0,800	0,78	159	5,07	-0,745

3.7.4. Espectroeletróquímica.

Espectros eletrônicos resultantes do processo de redução do complexo $[O=V^V(HTBEN)]$, foram registrados após a aplicação de cada potencial por 90 segundos, com uma corrente de $100 \mu A$ (FIGURA 40).

Durante a aplicação de potenciais na faixa de -0,07 a -0,47 V vs SCE, acompanhou-se o desaparecimento das duas bandas intensas em 356 e 554 nm.

A aplicação da equação de Nernst (equação 7) aos dados experimentais, forneceu uma reta para o gráfico do logarítmico da relação entre as absorbâncias das espécies oxidada e reduzida em 554 nm, versus o potencial aplicado (FIGURA 41). A partir dos coeficientes linear e angular, obteve-se um potencial de -0,27 V vs SCE e 0,9 elétron transferido no processo, respectivamente. Este potencial concorda com o valor obtido através de voltametria cíclica ($E_{1/2} = -0,28$ V vs SCE).

Na faixa de 300 a 800 nm observou-se um ponto isobéstico bem definido em 317 nm, o qual indica que apenas as espécies $[O=V(HTBEN)]^{+/-}$ estão presentes.

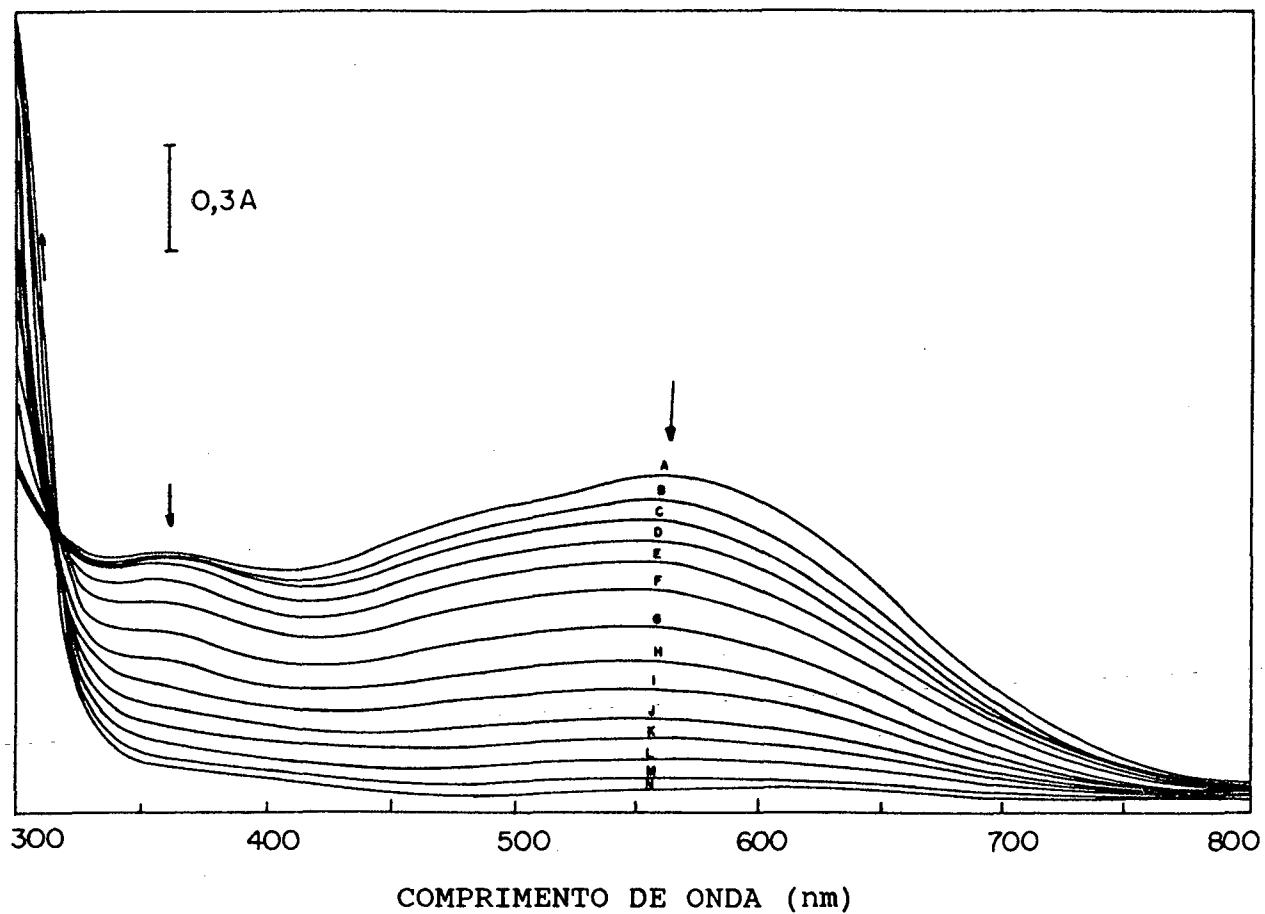


FIGURA 40. Espectros eletrônicos registrados durante a redução eletroquímica do composto $[O=V^V(HTBEN)]$ 3×10^{-3} M em DMF (TBAPF₆ - 0,1 M). Potenciais aplicados em V vs SCE: (A) -0,07; (B) -0,17; (C) -0,20; (D) -0,22; (E) -0,24; (F) -0,26; (G) -0,28; (H) -0,29; (I) -0,30; (J) -0,31; (K) -0,32; (L) -0,34; (M) -0,37; (N) -0,47.

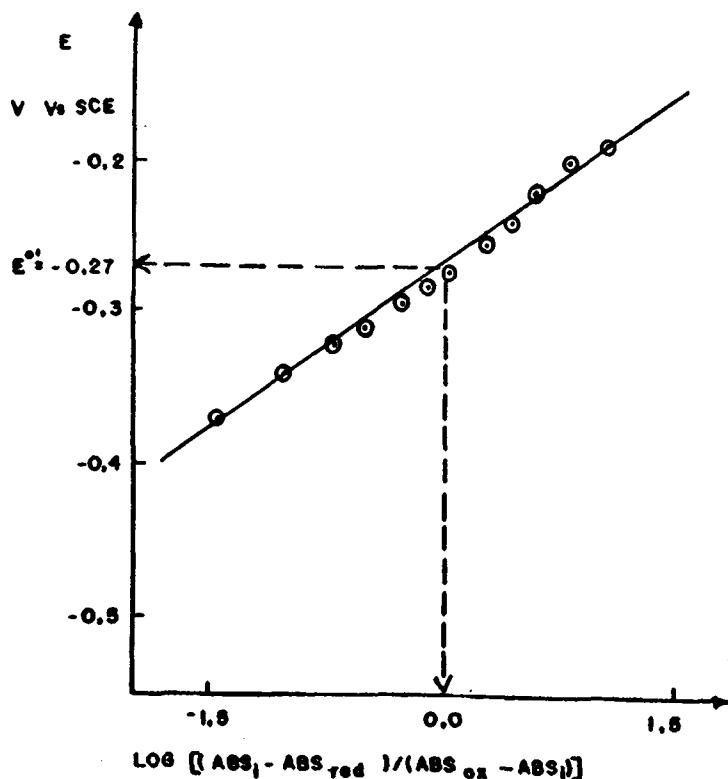


FIGURA 41. Gráfico de $\log [(\text{Abs}_i - \text{Abs}_{\text{Red}})/(\text{Abs}_{\text{oxi}} - \text{Abs}_i)]$ vs o potencial aplicado para a espectroelectroquímica da redução do $[O=V^{\text{V}}(\text{HTBEN})] 3 \times 10^{-3}$ M, em DMF (TBAPF₆ - 0,1 M).

3.7.5. Proposição para a estrutura do composto $[O=V^{\text{V}}(\text{HTBEN})]$.

Considerando-se os dados experimentais obtidos para o composto $[O=V^{\text{V}}(\text{HTBEN})]$, tais como: presença da deformação angular no plano $\delta(\text{OH})$ em 1380,cm^{-1} (pouco intensa), indicando a presença de fenol não coordenado (protonado) (FIGURA 38); transferência de carga em 554 nm (FIGURA 40-A); desaparecimento da banda em 554 nm e transferência de 1 elétron na espectroelectroquímica da redução da espécie (FIGURA 40); ausência de contra íon no composto; análise elementar (item 2.3.9) concordante com a composição

$[C_{30}H_{29}N_2O_4V] \cdot 2CH_3CH(OH)CH_3$; obtenção do $[O=V^V(HTBEN)]$ a partir do $[V^V(TBEN)]^+$ gerado eletroquimicamente em contato com o ar (ítem 3.6.5); o fato de um nitrogênio amínico coordenar axialmente **trans** ao oxo terminal nos compostos $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ (FIGURA 56) e $[O=V^V(BBPENTOL)]$ ($H_2BBPENTOL = N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,5-pentanodiimina-3-ol$).⁽⁷⁹⁾ O forte efeito **trans** exercido pela dupla ligação do grupamento vanadila (VO^{2+}) e vanadato (VO^{3+}), tornam estas ligações (V-N amínicos **trans** ao oxo) significativamente maiores (2,307; 2,329 Å) do que as ligações V-N amínicos equatoriais **trans** a fenóxidos (2,16,4; 2,105 Å), no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^V(BBPENTOL)]$, respectivamente. Esta flexibilidade nos comprimentos de ligação V-N amínicos (2,105 a 2,329 Å) em relação a ligações V-N piridínicos e V-O de fenóxidos e alcóxidos de ligantes quelatos, é a principal responsável pela coordenação preferencial de nitrogênios amínicos nas posições **trans** ao grupo oxo terminal, em compostos de vanádio (IV) e (V) com ligantes quelatos penta e hexacoordenados.

Portanto, a partir destas constatações pode-se sugerir que no composto $[O=V^V(HTBEN)]$ similarmente ao $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ (ítem 3.8.5) e $[O=V^V(BBPENTOL)]$,⁽⁷⁹⁾ três oxigênios fenólicos e um nitrogênio amínico encontram-se ligados equatorialmente, e portanto, axialmente um nitrogênio amínico **trans** ao oxo terminal, completam a esfera de coordenação (FIGURA 42). O grupo 2-hidroxibenzil remanescente encontra-se livre. A obtenção de cristais adequados para a resolução definitiva da estrutura via raios-X estão em fase de preparação em nossos laboratórios.

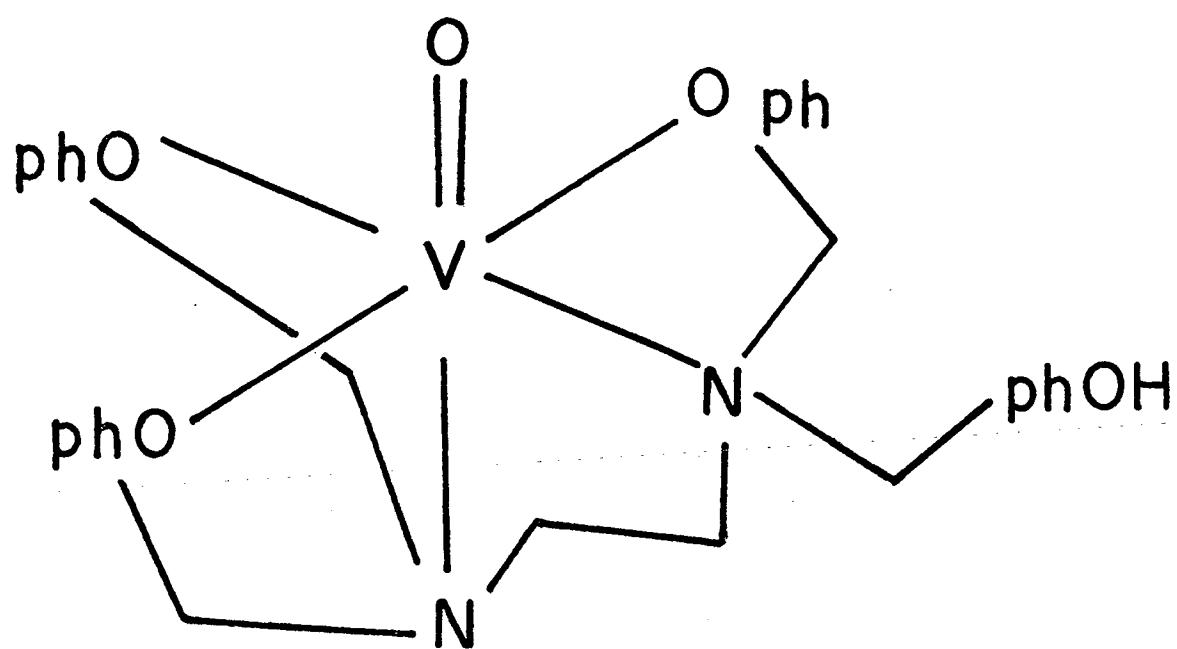


FIGURA 42. Estrutura proposta para o composto

$[O=V^V(HTBEN)]$.

3.8. Compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN.

a. [O=V^{IV}(BBPEN)] \Rightarrow Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxiben-zil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina}vanádio (IV).

b. [O=V^{IV}(HBBPEN)][PF₆].3H₂O \Rightarrow Hexafluorfosfato de oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxiben-zil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina} vanádio (IV).

c. [O=V^{IV}(BBPPN)] \Rightarrow Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxiben-zil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina}vanádio (IV).

3.8.1. Espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de infravermelho dos compostos [O=V^{IV}(BBPEN)] e [O=V^{IV}(BBPPN)] (FIGURAS 43 e 44) são similares aos dos respectivos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN (FIGURAS 7 e 11).

As principais diferenças são a ausência da deformação angular no plano dos grupos OH dos restos fenólicos ($\delta(OH)$) em torno de 1365 cm⁻¹, e o aparecimento do estiramento $\nu(V=O)$ em 940 cm⁻¹. Freqüências deste estiramento na faixa de 935 a 965 cm⁻¹, são características de compostos de vanádio (IV) oxo que apresentam geometria octaédrica. (54)

O desaparecimento da $\delta(OH)$ no plano, que nos ligantes livres ocorre em torno de 1365 cm⁻¹, é causado pela deprotonação dos fenóis dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN quando coordenados ao

VO^{2+} .

O espectro infravermelho do composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBBPEN})]^+$ (FIGURA 45), apresenta diferenças significativas em relação aos compostos $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPPN})]$.

No $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{HBBPEN})]^+$ ocorre o aparecimento de bandas largas sobrepostas na região de 3200 a 3400 cm^{-1} , atribuídas aos estiramientos ($\nu(\text{OH})$) do grupo 2-hidroxibenzil não coordenado e das moléculas de água presentes. Devido a coordenação de apenas um dos grupamentos fenólicos, a deformação angular no plano do OH dos grupos fenólicos em 1365 cm^{-1} , torna-se menos intensa em relação ao observado no ligante livre.

O estiramento $\nu(\text{V=O})$ ocorre em 965 cm^{-1} . Também é observada uma intensa banda em 830 cm^{-1} , característica do anión $[\text{PF}_6]^-$.

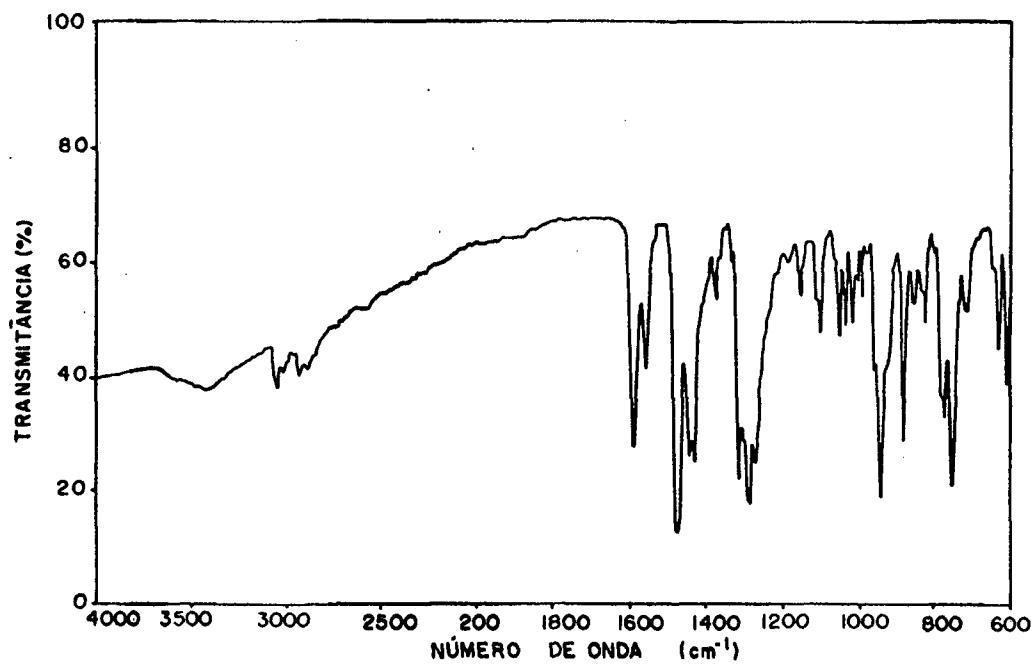


FIGURA 43. Espectro de infravermelho do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ em pastilha de KBr.

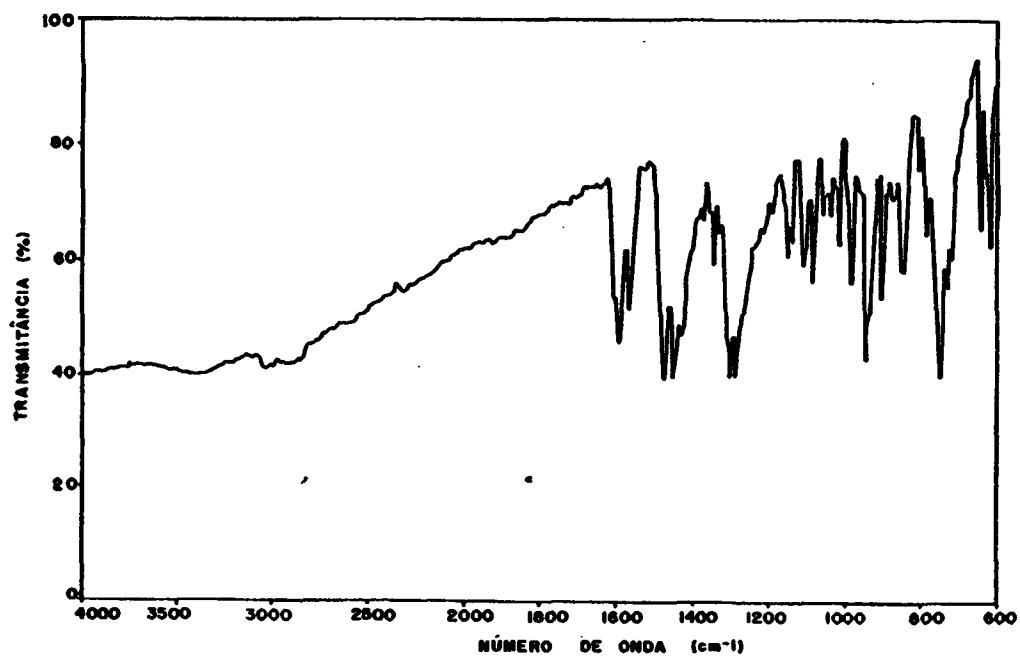


FIGURA 44. Espectro de infravermelho do composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ em pastilha de KBr.

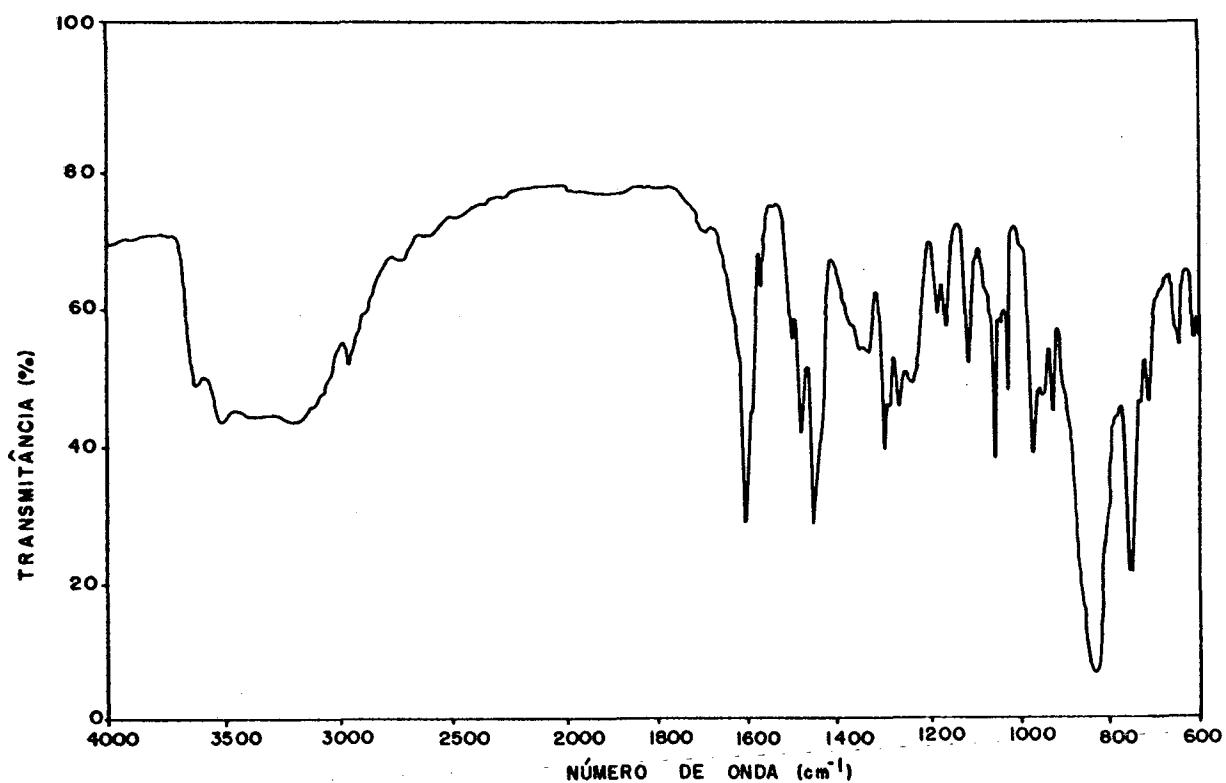


FIGURA 45. Espectro de infravermelho do composto $[O=V^{IV}(HBBPEN)][PF_6]$ em pastilha de KBr.

3.8.2. Espectro eletrônico.

Compostos de V(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 $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Estas bandas são atribuídas a transições $b_2 \rightarrow e$ ($xy \rightarrow xz, yz$), $b_2 \rightarrow b_1$ ($xy \rightarrow x^2-y^2$) e $b_2 \rightarrow a_1$ ($xy \rightarrow z^2$) numa simetria C_{4v} .^(54,75,80) Em compostos de vanádio (IV) oxo com baixa simetria (menor que C_{4v}) como nos compostos $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, pode ocorrer o desdobra-

mento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , originando uma quarta transição d-d de menor energia (>900 nm)^(75,81) conforme mostrado na FIGURA 46.

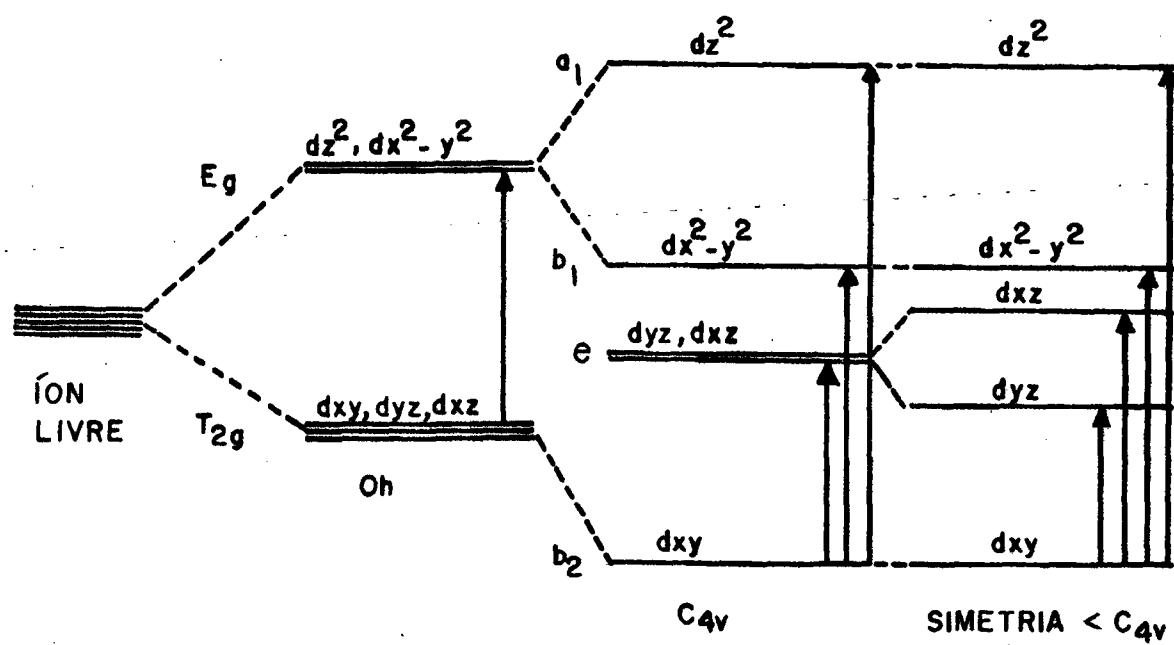


FIGURA 46. Diagrama de desdobramento do campo cristalino em várias simetrias.

Os dados de espectro eletrônico do $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ (FIGURA 47), $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ (FIGURA 48) e $V(IV)-tfh$ (FIGURA 49)⁽⁴⁷⁾ estão relacionados na TABELA 38.

TABELA 38. Dados de espectro eletrônico do $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ em diclorometano e $V(IV)-tfh$ ⁽⁴⁷⁾ em pH 8.

Composto	$\lambda_{max}, nm (\epsilon, M^{-1} \cdot cm^{-1})$
$[O=V^{IV}(BBPEN)]$	925 (75), 870 (70) ombro, 555 (125), 405 (940), 290 (14200) e 256 (20900)
$[O=V^{IV}(BBPPN)]$	900 (22), 830 (21) ombro, 553 (151), 285 (22600) e 262 (28700)
$V(IV)-tfh$	926 (25), 800 (15) ombro, 592 (25), 295 (6400), 285 (6800) e 260 (15500)

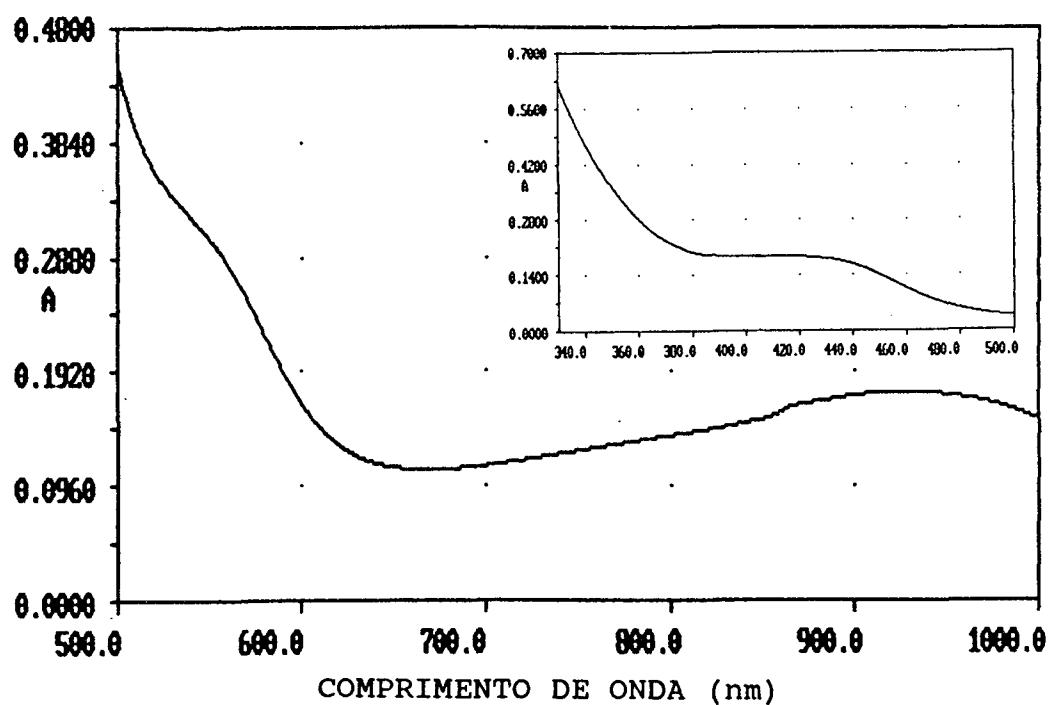


FIGURA 47. Espectro eletrônico do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ em diclorometano.

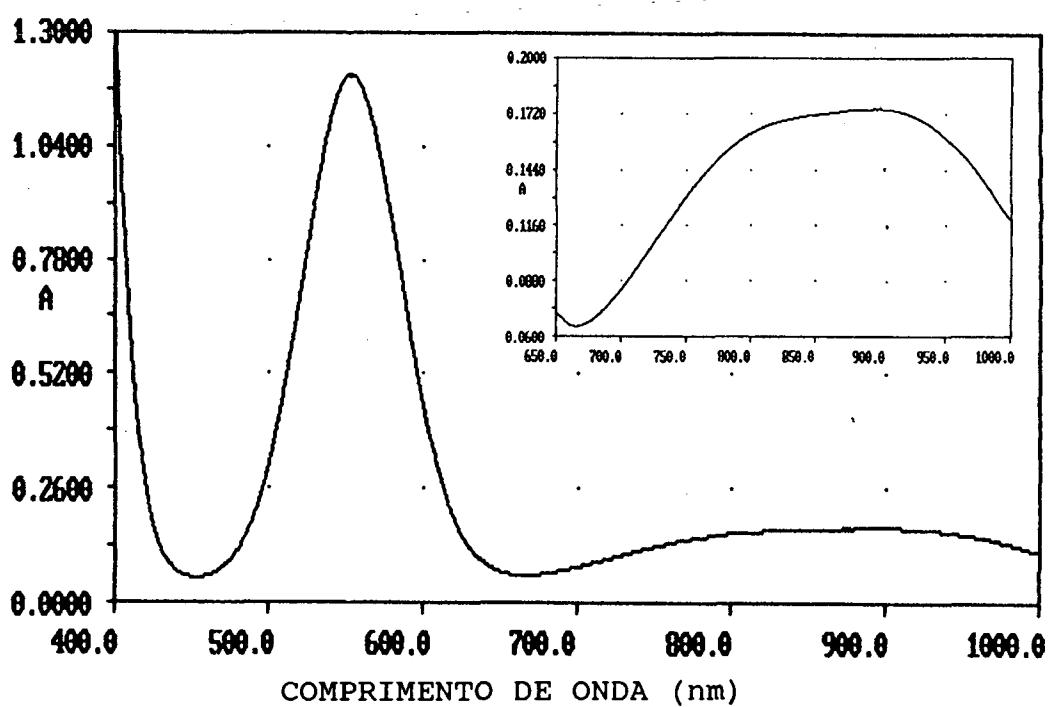


FIGURA 48. Espectro eletrônico do composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ em diclorometano.

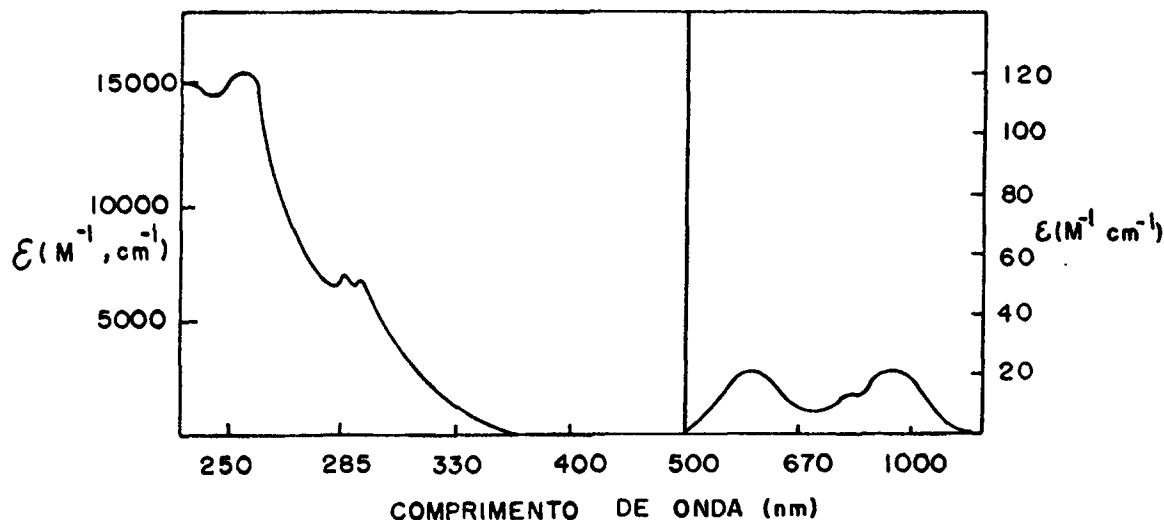


FIGURA 49. Espectro eletrônico da vanádio (IV) transferina humana, em bicarbonato de sódio 1×10^{-3} M (na região do visível e infravermelho próximo) e 1×10^{-5} M (ultravioleta), pH=8.

O composto de $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ apresenta uma banda de transferência de carga em 405 nm ($\epsilon = 940 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), bastante incomum para compostos de vanádio (IV) oxo. Esta transferência de carga em baixa energia, provavelmente resulta da grande assimetria apresentada por este composto.

A transição de maior energia (330-470 nm), normalmente um ombro, não é observada nestes compostos, possivelmente pela baixa intensidade, sendo portanto facilmente encobertas pelas intensas transferências de carga que ocorrem nesta região, como no caso do $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ que exibe uma banda de transferência de carga em 405 nm.

A transição de menor energia destes compostos de vanádio (IV) oxo com ligantes quelatos contendo a seqüência do tipo N_2O_4 como átomos doadores (900 e 925 nm), até o momento só foi observada na V(IV)-tfh (TABELA 45). Verificamos que os espectros eletrônicos dos compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes $[BBPEN]^{2-}$ e $[BBPPN]^{2-}$ são similares ao exibido pela V(IV)-tfh (FIGURA 49), excetuando-se a banda de transferência de carga em 405 nm no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$.

Da mesma forma que a V(IV)-tfh, os compostos $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ podem ser reduzidos com ditionito de sódio, originando os respectivos compostos de vanádio (III).⁽⁴⁶⁾

A ausência da transferência de carga fenolato \rightarrow V(IV) na V(IV)-tfh, indica que o vanádio está presente na forma de VO^{2+} .⁽⁴⁷⁾ Portanto, a partir destes fatos, pode-se sugerir que na vanádio (IV) transferrina humana, similarmente aos compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes $[BBPEN]^{2-}$ e $[BBPPN]^{2-}$, (contendo nitrogênios alifáticos, piridínicos e oxigênios fenólicos), o vanádio encontra-se num ambiente octaédrico (distorcido) de baixa simetria, contendo N_3O_3 como átomos doadores, sendo dois oxigênios de resíduos tirosinato e um nitrogênio imidazólico como ocorre na estrutura da ferro lactoferrina humana⁽³⁹⁾ e ferro soro transferrina de coelhos⁽³⁸⁾, um grupo oxo terminal e as duas posições remanescentes, ocupadas por dois nitrogênios, possivelmente de histidinas e argininas.⁽³⁴⁾

3.8.3. Voltametria cíclica.

a. [O=V(BBPEN)]

As propriedades redox do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ foram estudadas através de voltametria cíclica, em acetonitrila, $TBABF_4$ 0,1 M, na faixa de potencial +1 a -1,8 V vs SCE e velocidades de varredura entre 25 a 600 $mV.s^{-1}$.

O voltamograma cíclico (FIGURA 50) apresenta uma onda quase reversível atribuída ao processo de transferência de 1 elétron mostrado no esquema abaixo:



$$\begin{aligned} E_{1/2} &= 0,29 \text{ V vs SCE} \\ &= -0,11 \text{ V vs Fc}^+/Fc \\ &= 0,29 \text{ V vs ENH} \end{aligned}$$

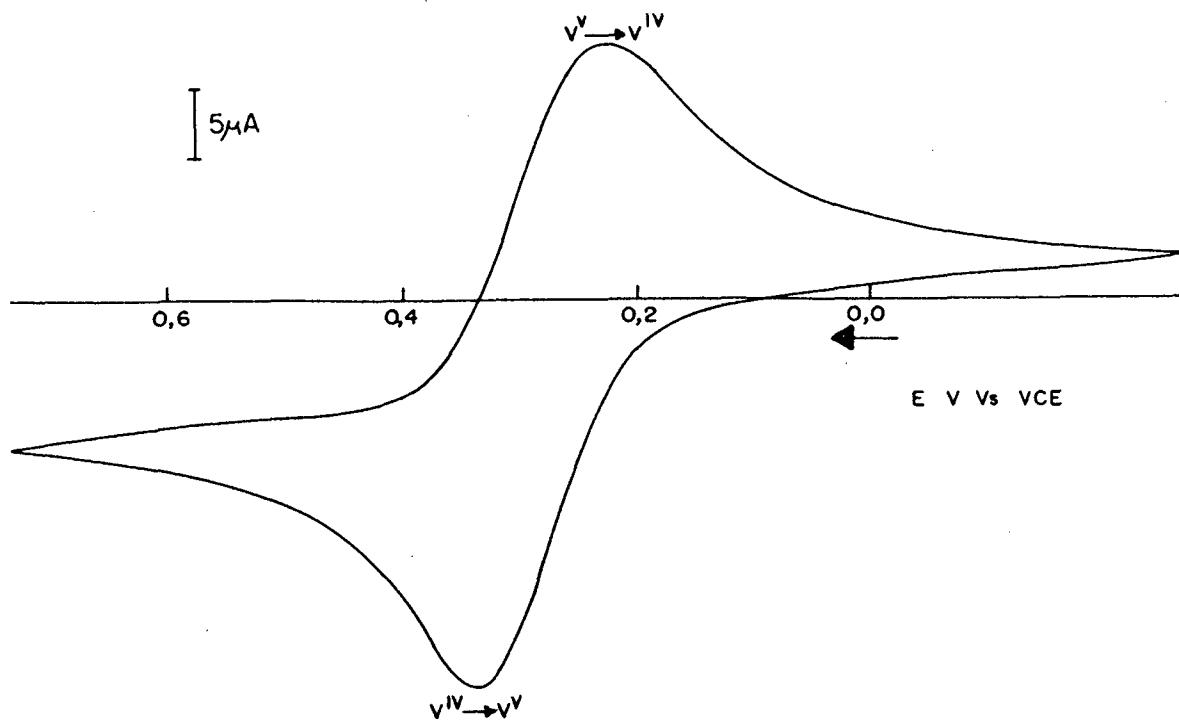


FIGURA 50. Voltamograma cílico do composto [$O=V(BBPEN)$] 3×10^{-3} M, em acetonitrila, $TBABF_4$ 0,1 M como eletrólito suporte, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina, referência SCE e trabalho platina.

A quase reversibilidade do processo é evidenciada pelos valores de ΔE_p e função de corrente dependentes da velocidade de varredura (TABELA 39).

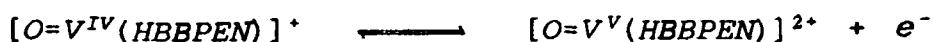
TABELA 39. Função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1}$. 1), ΔE_p (mV), I_{pr}/I_{pd} e potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (V.s^{-1}) para o acoplamento $\text{V}^\text{V}/\text{V}^\text{IV}$ do composto $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPEN})]$ (3×10^{-3} M).

Velocidade	I_{pr}/I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,025	0,97	80	31	-0,110
0,050	0,96	90	31	-0,105
0,100	0,94	100	29	-0,100
0,200	0,92	130	28	-0,105
0,300	0,91	150	25	-0,105
0,400	0,91	170	24	-0,105
0,600	0,90	190	21	-0,105

b. $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{HBBPEN})]^+$.

As propriedades eletroquímicas do composto $[\text{O}=\text{V}(\text{HBBPEN})]^+$ obtido pela oxidação do V(III) com PbO_2 , foram estudadas através de voltametria cíclica em CH_3CN , TBAPF_6 0,1 M, na faixa de potencial +1,3 a -1,5 V vs SCE.

O voltamograma cíclico (FIGURA 51) apresenta uma intensa onda quase reversível ($\Delta E_p = 90$ mV, atribuída ao processo de transferência de um elétron mostrado no esquema abaixo:



$$\begin{aligned} E_{1/2} &= 0,87 \text{ V vs SCE} \\ &= 0,47 \text{ V vs } Fc^+/Fc \\ &= 0,87 \text{ V vs ENH} \end{aligned}$$

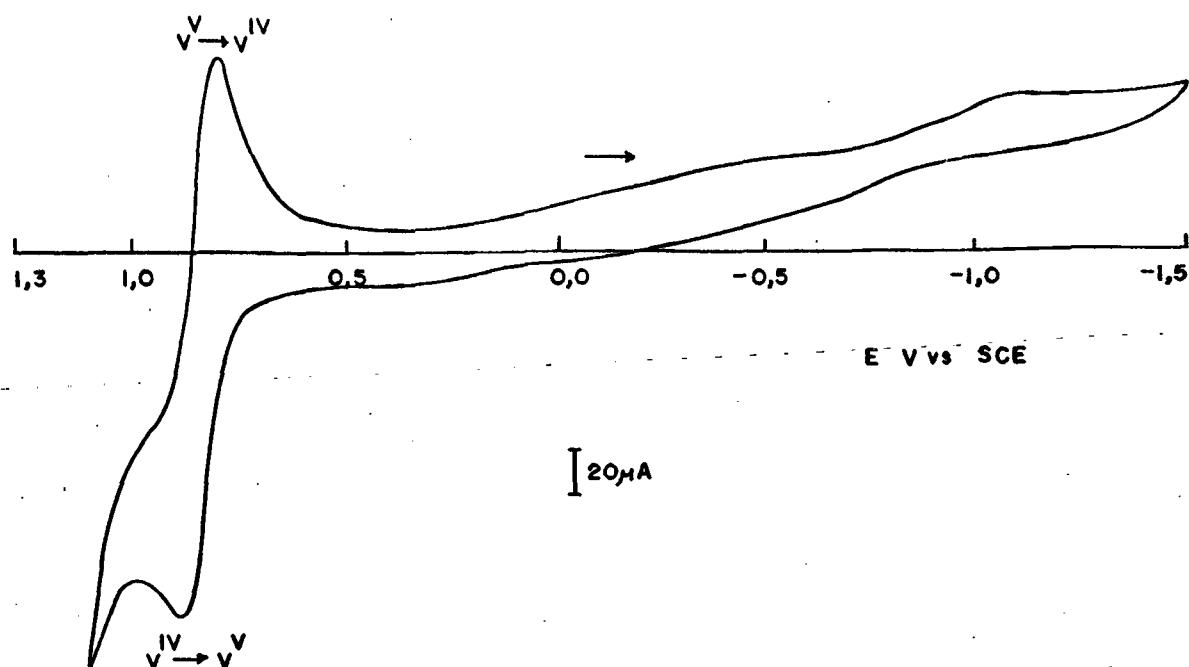


FIGURA 51. Voltamograma cílico do composto $[O=V(HBBPEN)]^+$, em CH_3CN , TBAPF_6 0,1 M, velocidade de varredura 200 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina; referência - SCE e trabalho platina.

O potencial da espécie violeta gerada pela oxidação eletroquímica do $[V^{III}(BBPEN)]^+$ de 0,47 V vs Fc^+/Fc (0,87 V vs ENH) é igual ao obtido com o produto da oxidação química com PbO_2 nas mesmas condições.

O mesmo potencial, associado ao espectro eletrônico que apresenta duas intensas bandas de transferência de carga em 546 nm ($\epsilon = 3300 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) e 392 nm ($\epsilon = 6700 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), confirmam que a espécie gerada eletroquimicamente é o $[O=V^V(HBBPEN)]^{2+}$.

c. $[O=V^{IV}(BBPPN)]$.

As propriedades eletroquímicas do composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ foram estudadas através de voltametria cíclica, em diclorometano, $TBABF_4$ 0,1 M, na faixa de potencial +1 a -1,9 V vs SCE e velocidades de varredura entre 50 e 600 $mV.s^{-1}$.

O voltamograma cíclico do composto (FIGURA 52) apresenta uma onda quase reversível, a qual é atribuída ao acoplamento de transferência de um elétron mostrado no esquema abaixo:



$$\begin{aligned} E_{1/2} &= 0,49 \text{ V vs SCE} \\ &= -0,01 \text{ V vs } Fc^+/Fc \\ &= 0,39 \text{ V vs ENH} \end{aligned}$$

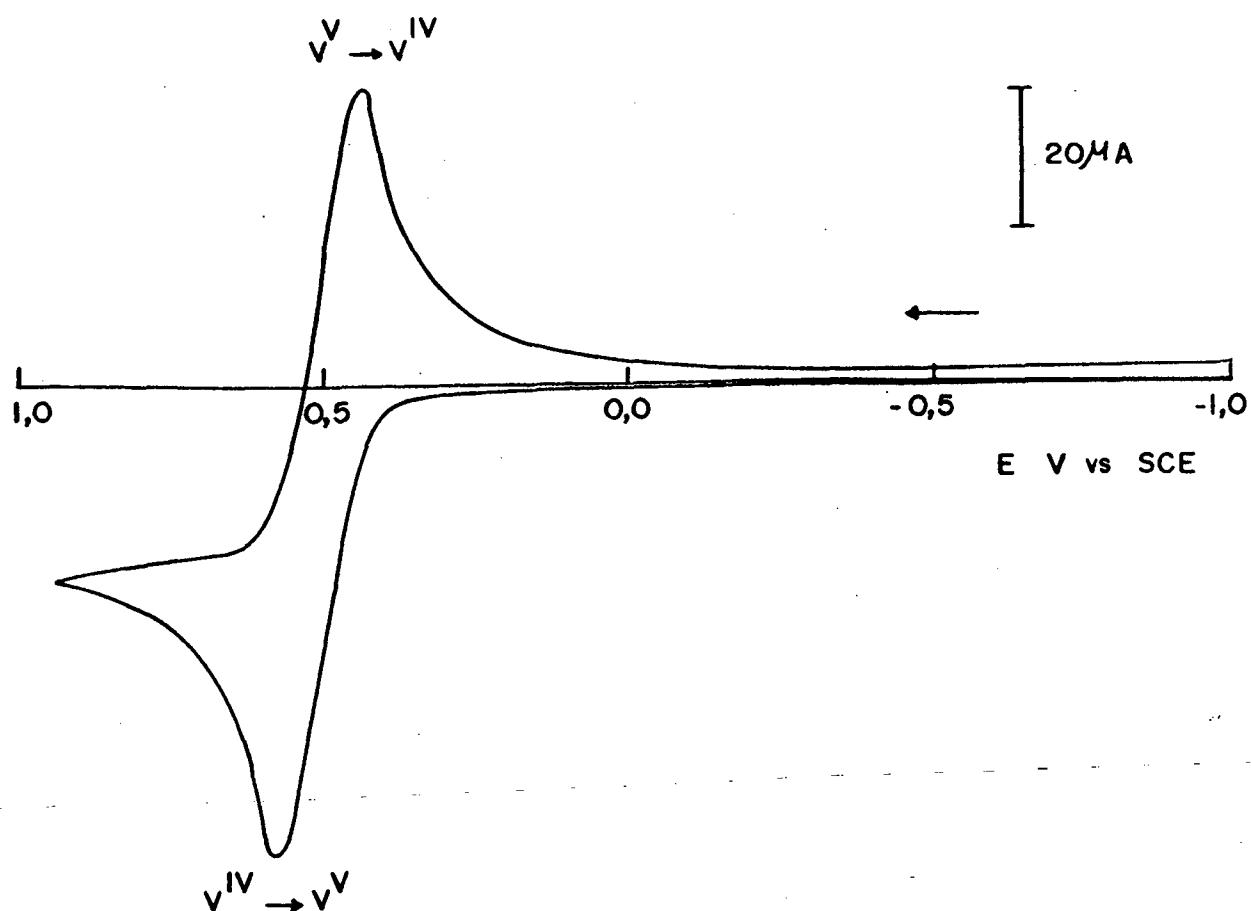


FIGURA 52. Voltamograma cílico do composto $[O=V(BBPPN)]$ $3 \times 10^{-3} \text{ M}$, em diclorometano, $TBABF_4$ 0,1 M como eletrólito suporte, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} e ferroceno como padrão interno. Eletrodos: auxiliar - fio de platina, referência SCE e trabalho platina.

Os valores de ΔE_p e função de corrente dependentes da velocidade de varredura confirmam a quase reversibilidade do processo (TABELA 40).

TABELA 40. Função de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mmol}^{-1}$), ΔE_p (mV), I_{pr}/I_{pd} e potenciais redox (V vs Fc^+/Fc) em diversas velocidades de varredura (V.s^{-1}) para o acoplamento $\text{V}^\text{V}/\text{V}^\text{IV}$ do composto $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPPN})]$ (3×10^{-3} M).

Velocidade	I_{pr}/I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,05	0,96	123	66	-0,02
0,10	0,95	153	77	-0,03
0,20	0,93	186	75	-0,05
0,30	0,92	217	105	0,00
0,45	0,90	244	122	0,02
0,60	0,88	268	157	0,01

Os potenciais do acoplamento $\text{V}^\text{IV}/\text{V}^\text{V}$ dos compostos $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPEN})]$ e $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPPN})]$ (-0,11 e -0,01 V vs Fc^+/Fc , são similares àqueles obtidos para o composto de vanádio (IV) oxo com o ligante tetradentado salen ($\text{N},\text{N}'\text{-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina}$) coordenado equatorialmente, no qual uma molécula de solvente (DMF), ocupa a sexta posição trans ao oxo terminal (-0,095 V vs Fc^+/Fc).⁽⁵⁴⁾

Verificamos que a presença de um átomo de nitrogênio do grupamento etilenodiamina no $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPEN})]$, nitrogênio piridínico no $[\text{O}=\text{V}^\text{IV}(\text{BBPPN})]$ e provavelmente nitrogênio do DMF no $[\text{O}=\text{V}(\text{salen})]$ não afetam significativamente os potenciais redox. Portanto, os potenciais estão relacionados, principalmente com o número de

grupamentos fenóxidos ligados ao vanádio; nestes casos duas ligações $V-O_{Ph}$. Isto é evidenciado no $[O=V(HTBEN)]$, o qual apresenta 3 (três) ligações V-O de fenolatos e potencial de -0,75 V vs Fc^+/Fc , e no $[O=V(HBBPEN)]^+$ que possui 1 (uma) ligação vanádio fenolato e potencial de 0,47 V vs Fc^+/Fc , para o acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$. A correlação existente entre o número de ligações V(IV) oxigênio fenólicos ($Nº O=V-O_{Ph}$) de ligantes quelatos contendo aminas e fenóis e os potenciais redox do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$, fornece uma reta com coeficiente angular de -0,61 (TABELA 41, FIGURA 53).

Portanto, a substituição de um átomo de nitrogênio por um átomo de oxigênio fenólico na esfera de coordenação do vanádio, desloca o potencial do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$ catodicamente em torno de 0,6 V (vice-versa). Este comportamento é similar ao apresentado pelos compostos de vanádio (IV) não oxo (TABELA 31, FIGURA 31), que fornecem um coeficiente angular de -0,59.

TABELA 41. Número de ligações vanádio (IV) oxigênio de fenolatos ($Nº O=V-O_{Ph}$) e potenciais redox do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$.

Composto	$E_{1/2} O=V^{IV}/O=V^V$ V vs Fc^+/Fc	Nº de ligações $O=V-O_{Ph}$
$[O=V(HBBPEN)]^+$ (1)	0,47	1
$[O=V(BBPEN)]$ (4)	-0,11	2
$[O=V(BBPPN)]$ (2)	-0,01	2
$[O=V(salen)(DMF)]$ (3)	-0,095	2
$[O=V(HTBEN)]$ (5)	-0,75	3

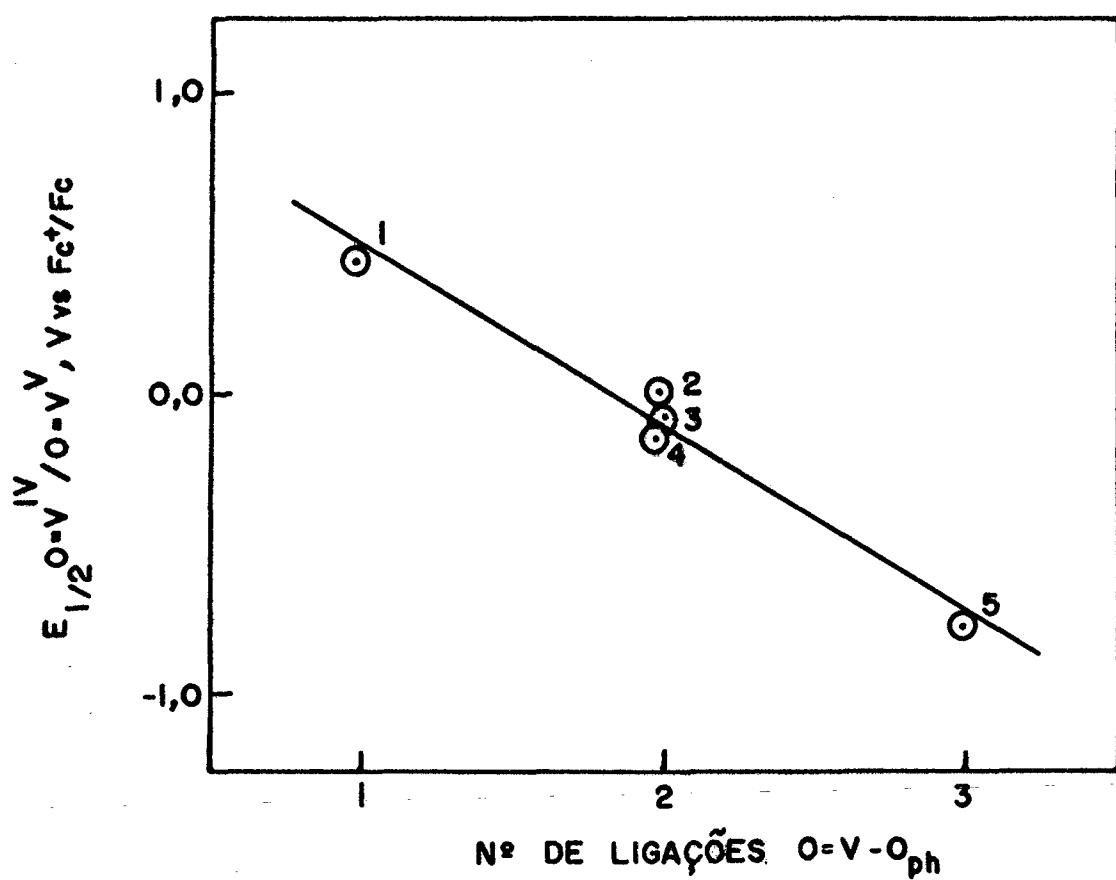


FIGURA 53. Gráfico entre o número de ligações V(IV) oxo fenolatos, versus o potencial do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$ para os íons complexos $[O=V(HBBPEN)]^+$ (1); $[O=V(BBPPN)]$ (2); $[O=V(salen)(DMF)]$ (3); $[O=V(BBPEN)]$ (4) e $[O=V(HTBEN)]$ (5).

3.8.4. Espectroeletróquímica do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$.

Os espectros eletrônicos do $[O=V^V(BBPEN)]^+$ gerado eletróquimicamente pela oxidação do complexo $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, foram registrados após a aplicação de cada potencial por 90 segundos com 100 μA de corrente (FIGURA 54).

Durante a aplicação dos potenciais na faixa de 0,15 a 0,34 V vs SCE, acompanhou-se o aparecimento de uma intensa banda em 582 nm ($\epsilon = 4900 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), atribuída a um processo de transferência de carga fenolato $\Rightarrow V(V)$. A banda de transferência de carga presente no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ em 405 nm ($\epsilon = 940 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) apenas é intensificada no $[O=V^V(BBPEN)]^+$ ($\epsilon_{405} = 3000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). A permanência desta transição no vanádio (V) elimina a possibilidade desta banda ser uma transferência de carga metal ligante (TCML).

O fato das diferenças de energias entre os processos de transferências de carga nos compostos $[O=V^V(HTBEN)]$ (18050 cm^{-1} , $\epsilon = 5300 M^{-1} \cdot cm^{-1}$; 28090 cm^{-1} , $\epsilon = 4650$) de $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ e $[O=V^V(BBPEN)]^+$ (17200 cm^{-1} , $\epsilon = 4900 M^{-1} \cdot cm^{-1}$; 25000 cm^{-1} , $\epsilon = 3000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) $\approx 7800 \text{ cm}^{-1}$ e as intensas absorvividades molares serem comparáveis, indicam que as transições em 400 nm ($\epsilon = 940 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) no composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e correspondente no $[O=V^V(BBPEN)]^+$ ($\epsilon = 3000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) são transferências de carga fenolato $\Rightarrow V^{IV}$ ou V^V respectivamente.

A partir da aplicação da equação de Nernst (equação 7) aos dados experimentais em 582 nm, obteve-se um potencial de 0,30 V vs SCE e 1,3 elétrons transferidos no processo $[O=V(BBPEN)]^{+/0}$ (FIGURA 55). Este potencial concorda com o valor obtido através de

voltametria cíclica ($E_{1/2} = 0,29$ V vs SCE), entretanto o número de elétrons transferidos e a correlação linear (0,974) indicam que o processo não obedece exatamente a lei de Nernst. Isto ocorre devido a baixa reverbilidade do processo, a qual é evidenciada pelos valores de ΔE_p , f.c. e I_{pr}/I_{pd} apresentados na tabela 39.

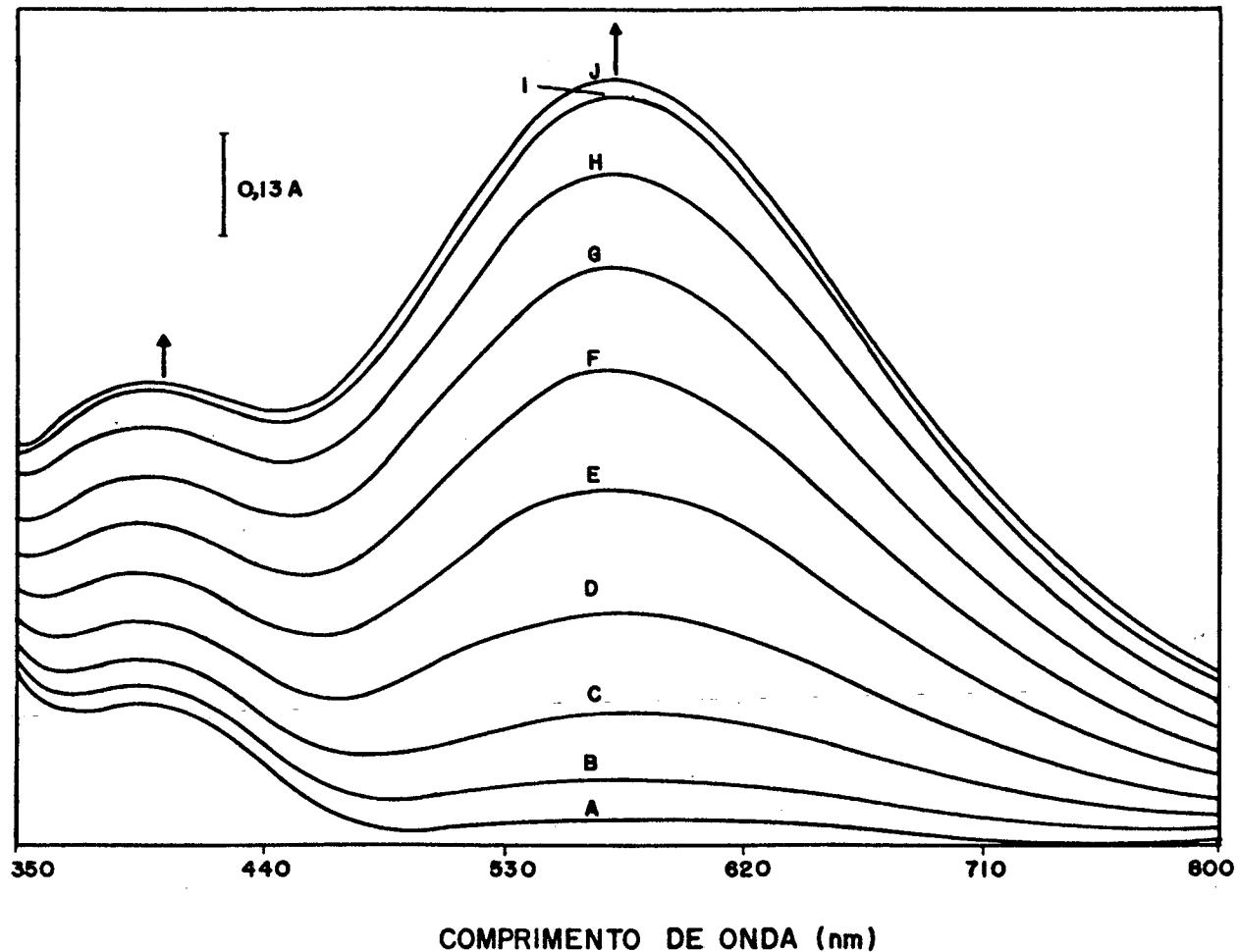


FIGURA 54. Espectros eletrônicos registrados durante a oxidação eletroquímica do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ 5×10^{-3} M, em acetonitrila (TBAPF₆) - 0,1 M. Potenciais aplicados em V vs SCE:
 (A) 0,15; (B) 0,20; (C) 0,25; (D) 0,28; (E) 0,29; (F) 0,30; (G)
 0,31; (H) 0,32; (I) 0,33; (J) 0,34.

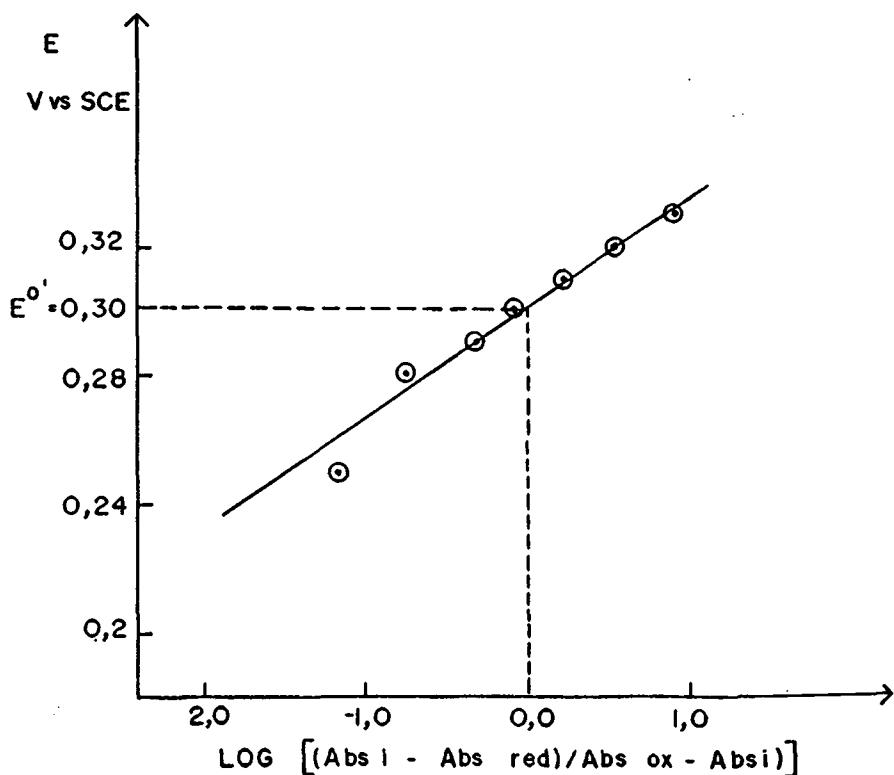


FIGURA 55. Gráfico de $\text{Log} \left[(\text{Abs i} - \text{Abs red}) / (\text{Abs oxi} - \text{Abs i}) \right]$ vs o potencial aplicado para a espectroelectroquímica da oxidação do $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})] 5 \times 10^{-3}$, em acetonitrila ($\text{TBAPF}_6 - 0,1 \text{ M}$).

3.8.5. Discussão da estrutura do composto $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$.

A estrutura cristalina apresenta duas moléculas $[\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ na cela elementar, relacionadas através do centro de inversão 1 no grupo espacial PI (N²).

A coordenação do centro de vanádio é significativamente diferente da geometria octaédrica, formando dois anéis com seis membros (VOCCCN) e dois com cinco membros (VNCCN).

No plano equatorial estão coordenados dois oxigênios fenólicos *cis* entre si e dois nitrogênios, um piridínico e um do grupo etilenodiamina. Axialmente *trans* ao grupo oxo terminal o outro nitrogênio do fragmento etilenodiamina, completa a esfera de coordenação (FIGURA 56).

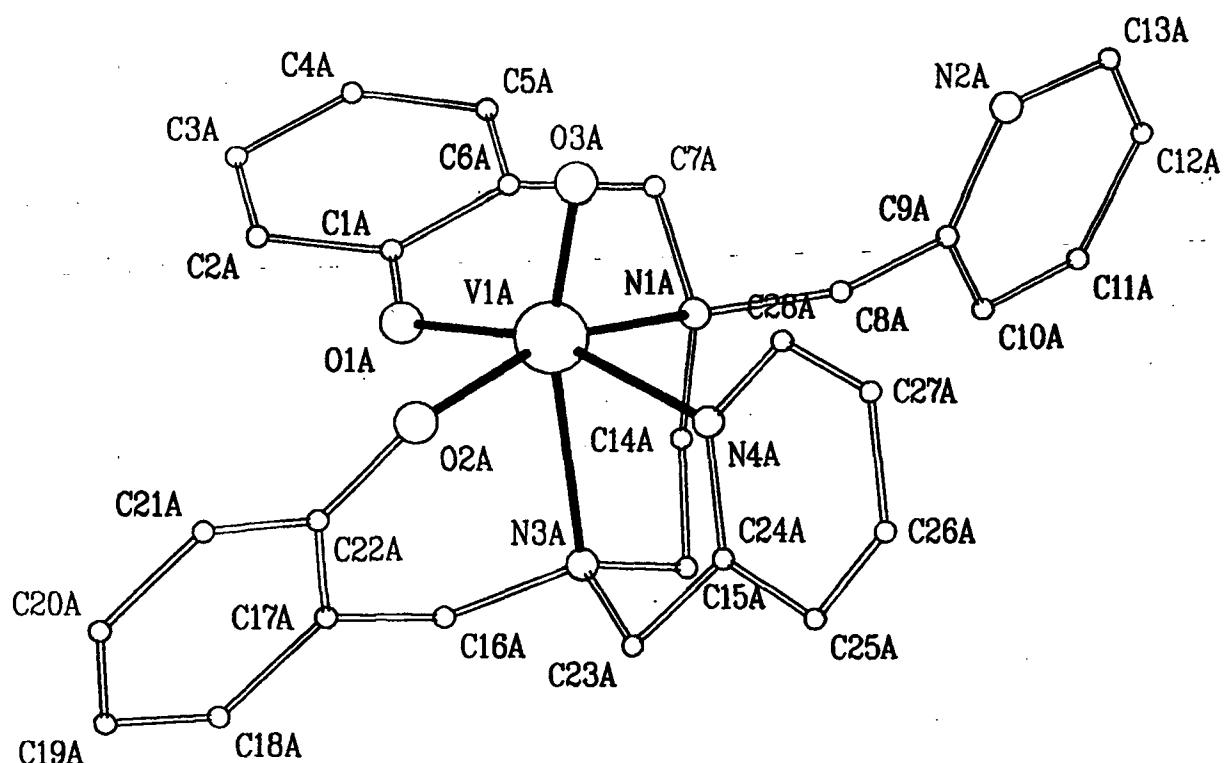


FIGURA 56. Estrutura molecular cristalina do composto
 $[O=V^{IV}(BBPEN)]$.

O forte efeito *trans* do grupo oxo terminal torna a ligação V-N_{en} *trans* ao oxo (2,307 Å) significativamente maior (0,1 Å) do que a ligação V-N_{en} equatorial *trans* ao fenolato (2,208 Å).

Os comprimentos de ligação V-N *trans* ao oxo geralmente maiores do que 2,30 Å, são independentes do tipo de nitrôgenio, do anel formado (cinco ou seis membros) e do número de oxidação do vanádio (TABELA 42). Observa-se também que a ligação V=O é pouco afetada, e ao contrário do esperado é maior no [O=V^V(BBPENTOL)].⁽⁷⁹⁾

TABELA 42. Comprimentos de ligação (desvios padrões) V-N *trans* ao oxo terminal (pmida = N-(2-metilpiridil)iminodiacetato⁽⁸²⁾; H₂BBPENTOL = N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,5-pentanodiimina-3-ol⁽⁷⁹⁾)

Composto	V-N <i>trans</i> ao oxo (Å)	Espécie de N	Anel formado	V=O (Å)
[O=V ^{IV} (BBPEN)]	2,307 (2)	sp ³	VNCCN	1,606 (2)
[O=V ^{IV} (BBPPN)]	2,302 (5)	sp ²	VNCCN VNCCN	1,607 (5)
[O=V ^{IV} (pmida)]	2,32 (1)	sp ³	VNCCN	1,60 (1)
[O=V ^V (BBPENTOL)]	2,329 (5)	sp ³	VNCCO	1,614 (4)

Vimos anteriormente que os três anéis de cinco membros no composto [V^{III}(BBPEN)]⁺ encontram-se bastante tensionados. Se o plano equatorial do composto [V^{III}(BBPEN)]⁺ fosse mantido, o comprimento de ligação V-N_{py} *trans* ao oxo, deveria ser maior que

2,30 Å no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, conforme pode ser observado na TABELA 42. Entretanto, a pouca flexibilidade do anel de cinco membros formado com o grupo etilenodiamina, se coordenado equatorialmente, inviabiliza a permanência do nitrogênio piridínico coordenado trans ao grupo oxo, com comprimento de ligação $V-N_{py}$ maior que 2,30 Å e formando um anel de cinco membros com o grupamento 2-metilpiridil.

Isto fica evidenciado no complexo $[O=V(BBPPN)]$ (ítem 3.8.6.), onde um nitrogênio piridínico encontra-se trans ao grupo oxo terminal, com comprimento de ligação $V-N_{py}$ de 2,302 Å. Neste caso, o maior ângulo de "mordida" do anel de seis membros formado com o propilenodiamina (91,1 (2)°), responsável pela maior flexibilidade do ligante $[BBPPN]^{2-}$, permite que a ligação $V-N_{py}$ seja maior que 2,30 Å e a piridina permaneça ligada axialmente no $[O=V^{IV}(BBPPN)]$.

Os átomos O1A, O2A, N1A e N4A são praticamente coplanares, e exibem uma pequena distorção tetragonal, com desvios do plano equatorial médio por eles formado de: O1A \Rightarrow 0,030 Å; O2A \Rightarrow -0,032 Å; N1A \Rightarrow -0,021 Å e N4A \Rightarrow 0,024 Å. O átomo de vanádio encontra-se 0,345 Å fora do plano equatorial, na direção do grupo oxo terminal. Desvios do plano equatorial na faixa de 0,26 a 0,41 Å são característicos de compostos octaédricos de V(IV) oxo.⁽⁸²⁾

Esta pequena distorção no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ (FIGURA 54) quando comparada com a do $[V^{III}(BBPEN)]^+$ (FIGURA 26), provavelmente origina-se no rearranjo ocorrido no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, onde permuta-se uma piridina axial com um nitrogênio equatorial do grupamento etilenodiamina, e na ausência de um anel quelato de cinco membros formado com um dos grupamentos 2-metilpiridil, resultando em uma menor tensão na esfera de coordenação (menor distorção tetragonal).

estrutura e comprimentos e ângulos de ligação do composto [O=V^{IV}(BBPEN)] estão relacionados nas TABELAS 43 e 44, respectivamente. Uma relação completa dos parâmetros da coleta de dados, refinamento, coordenadas atômicas, vibração térmica e comprimentos e ângulos de ligação estão disponíveis como material suplementar.⁽⁷⁶⁾

TABELA 43. Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [O=V^{IV}(BBPEN)].

Fórmula	[C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₃ V]
Peso molecular	519,50 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (Nº 2)
a (Å)	16,426 (6)
b (Å)	13,864 (4)
c (Å)	12,731 (4)
α (°)	67,03 (1)
β (°)	69,05 (1)
γ (°)	74,78 (1)
V (Å ³)	2467,3
Z	4
D _C (g.cm ⁻³)	1,398
Tamanho do cristal (mm)	0,25 x 0,38 x 0,60
Radiação	Mo K α (0,71073 Å)
Temperatura (K)	294

Faixa de hkl medidos	-17 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 0
Número de dados coletados;	
faixa de θ (°)	6824; 3 ≤ 2θ ≤ 45
Número de reflexões únicas	6126
Número reflexões observadas	5723 ($F_0 > 2\sigma(F_0)$)
Método utilizado na resolução	Métodos diretos (Sheldrick, 1986).
Refinamento	C,N,O,V com parâmetros termais anisotrópicos.
Localização dos hidrogênios	Ligados a carbonos foram posicionados geometricamente com C-H = 0,96 Å.
Parâmetros refinados	652
R	0,0420
R _w	0,0364
Fator de espalhamento para V ⁰	International Tables for X-ray Crystallography.
Difratômetro utilizado	Stoe-Stadi-4
Intervalo de medida das reflexões padrão	2 h, nenhuma variação
Programas utilizados	SHELX76 ⁽⁶³⁾

TABELA 44. Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) para o composto [$\text{O}=\text{V}^{IV}(\text{BBPEN})$] (desvios padrões).

Ligaçāo (\AA)	Molécula A	Molécula B
V1 - O1	1,920 (2)	1,928 (2)
V1 - O2	1,926 (3)	1,937 (2)
V1 - O3	1,606 (2)	1,602 (2)
V1 - N1	2,208 (3)	2,209 (2)
V1 - N3	2,307 (2)	2,312 (2)
V1 - N4	2,164 (2)	2,179 (2)
O2 - C22	1,329 (4)	1,322 (4)
C22 - C17	1,404 (4)	1,415 (5)
C17 - C16	1,511 (6)	1,505 (4)
C16 - N3	1,484 (4)	1,487 (4)
N3 - C15	1,477 (5)	1,487 (4)
C15 - C14	1,501 (4)	1,504 (4)
C14 - N1	1,496 (3)	1,489 (5)
N1 - C7	1,491 (3)	1,494 (3)
C7 - C6	1,507 (4)	1,510 (4)
C6 - C1	1,401 (5)	1,408 (4)
C1 - O1	1,329 (4)	1,331 (4)

N1 - C8	1,511 (4)	1,509 (4)
C8 - C9	1,514 (6)	1,518 (4)
N3 - C23	1,480 (4)	1,483 (4)
C23 - C24	1,501 (4)	1,501 (5)
Ângulos (°)		
O3 - V1 - O1	105,9 (1)	105,0 (1)
O3 - V1 - N1	94,1 (1)	95,3 (1)
O3 - V1 - N4	92,3 (1)	91,8 (1)
O3 - V1 - O2	106,8 (1)	106,2 (1)
O3 - V1 - N3	163,2 (1)	163,2 (1)
O1 - V1 - O2	88,5 (1)	87,9 (1)
O1 - V1 - N3	88,9 (1)	90,3 (1)
O1 - V1 - N4	161,8 (1)	163,2 (1)
O1 - V1 - N1	85,6 (1)	86,3 (1)
O2 - V1 - N3	81,1 (1)	80,9 (1)
O2 - V1 - N4	85,5 (1)	85,8 (1)
O2 - V1 - N1	159,0 (1)	158,5 (1)
N3 - V1 - N4	73,3 (1)	73,3 (1)
N3 - V1 - N1	78,7 (1)	78,5 (1)
N4 - V1 - N1	94,0 (1)	93,8 (1)
V1 - O2 - C22	130,0 (2)	130,6 (2)

O2 - C22 - C17	123,8 (3)	124,3 (2)
C22 - C17 - C16	123,4 (3)	123,7 (3)
C17 - C16 - N3	115,0 (2)	114,9 (3)
C16 - N3 - V1	107,3 (2)	108,8 (2)
V1 - N3 - C15	108,2 (2)	108,0 (2)
N3 - C15 - C14	111,8 (2)	110,7 (2)
C15 - C14 - N1	110,4 (2)	109,9 (3)
C14 - N1 - V1	107,8 (2)	107,2 (1)
V1 - N1 - C7	108,9 (2)	107,9 (2)
N1 - C7 - C6	116,2 (3)	116,9 (2)
C7 - C6 - C1	123,7 (3)	123,5 (3)
C6 - C1 - O1	123,5 (2)	123,6 (3)
C1 - O1 - V1	131,6 (2)	130,7 (2)
C16 - N3 - C23	111,0 (3)	110,1 (2)
N3 - C23 - C15	109,9 (2)	110,1 (2)
C7 - N1 - C8	107,5 (2)	106,8 (2)
N1 - C8 - C9	116,4 (3)	116,0 (3)

3.8.6. Discussão da estrutura do composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$.

A análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em um monocrystal mostra, que no composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ o vanádio encontra-se num ambiente octaédrico distorcido, formando três anéis com seis membros (dois VOCCN; um VNCCCN) e um anel com cinco membros (VNCCN). Os principais parâmetros cristalográficos relativos à coleta de dados e refinamento da estrutura, bem como os comprimentos e ângulos de ligação do composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, estão relacionados nas TABELAS 45 e 46, respectivamente. Uma relação completa dos parâmetros da coleta de dados, refinamento, coordenadas atômicas, vibração térmica e comprimentos e ângulos de ligação estão disponíveis como material suplementar.⁽⁷⁶⁾

No plano equatorial da molécula estão coordenados dois oxigênios fenólicos e dois nitrogênios do fragmento propilenodiamina, *cis* entre si. Axialmente *trans* ao grupo oxo um nitrogênio piridínico completa a esfera de coordenação, FIGURA 57.

A substituição do anel de 5 membros formado com o etilenodiamina do ligante $[BBPEN]^{2-}$ no composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, pelo anel de 6 membros formado com o propilenodiamina do ligante $[BBPPN]^{2-}$ no composto $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, confere uma maior flexibilidade ao $[BBPPN]^{2-}$, e permite que os dois oxigênios fenólicos e os dois nitrogênios do fragmento propilenodiamina coordenem equatorialmente. Desta forma a provável estrutura do composto $[V^{III}(BBPPN)]^+$ é mantida substituindo-se um dos nitrogênios piridínicos pelo grupo oxo.

Os quatro átomos que formam o plano equatorial encontram-se deslocados do plano médio de coordenação [$O_1 \Rightarrow -0,096 \text{ \AA}$; $O_2 \Rightarrow 0,109 \text{ \AA}$; $N_1 \Rightarrow 0,036 \text{ \AA}$; $N_3 \Rightarrow -0,068 \text{ \AA}$]. Estes deslocamentos são maiores do que os observados no [$O=V^{IV}(\text{BBPEN})$] [$O_{1A} \Rightarrow 0,030 \text{ \AA}$; $O_{2A} \Rightarrow -0,032 \text{ \AA}$; $N_{1A} \Rightarrow -0,021 \text{ \AA}$; $N_{4A} \Rightarrow 0,024 \text{ \AA}$]; entretanto o átomo de vanádio encontra-se menos deslocado deste plano médio no [$O=V^{IV}(\text{BBPPN})$] ($0,245 \text{ \AA}$), em relação ao [$O=V^{IV}(\text{BBPEN})$] ($0,345 \text{ \AA}$).

A menor tensão do anel com seis membros formado com o propilenodiamina no [$O=V^{IV}(\text{BBPPN})$] é evidenciada pelo ângulo de mordida $N_1-V_1-N_3$ próximo da ortogonalidade ($91,1^\circ$), quando comparado com o ângulo de "mordida" $N_{3A}-V_{1A}-N_{4A}$ do anel de cinco membros formado com o fragmento etilenodiamina no [$O=V^{IV}(\text{BBPEN})$] ($78,7^\circ$).

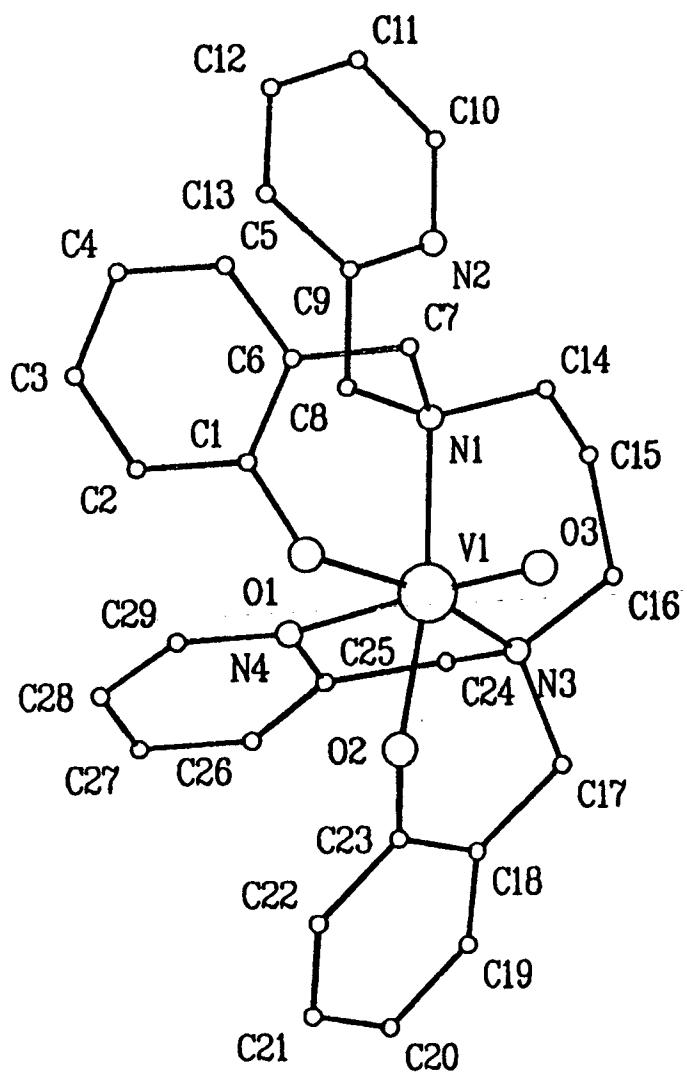


FIGURA 57. Estrutura molecular cristalina do composto
[O=V^{IV}(BBPPN)].

TABELA 45. Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [O=V^{IV}(BBPPN)].

Fórmula	[C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O ₃ V]
Peso molecular	533,53 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1 (Nº 1)
a (Å)	10,159 (6)
b (Å)	9,233 (5)
c (Å)	6,885 (3)
α (°)	93,08 (2)
β (°)	103,84 (2)
γ (°)	91,71 (3)
v (Å ³)	625,57
Z	1
D _c (g.cm ⁻³)	1,42
Tamanho do cristal	0,25 x 0,5 x 0,3
Radiação	Mo Kα (0,71073 Å)
Temperatura (K)	291
Faixa de hkl medidos	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 9 -7 ≤ l ≤ 7
Reflexões padrão	321; -102; 021
Número de dados coletados;	
faixa de θ (°)	3262; 3 < 2θ < 45
Número de reflexões únicas	
e R _{int}	3262, 0,000

Número de reflexões	
observadas	3243 [$F_0 > 2\sigma (F_0)$]
Refinamento	C, N, O, V com parâmetros termais isotrópicos.
Parâmetros refinados	332
R	0,0293
R_w	0,0293
Difratômetro utilizado	Stoe-Stadi-4
Coeficiente de absorção μ	
(cm^{-1})	4,20

TABELA 46. Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^\circ$) para o composto [O=V(BBPPN)] (desvios padrões).

V1 - O1	1,926 (4)	C9 - C13	1,383 (10)
V1 - O2	1,966 (5)	N2 - C10	1,331 (9)
V1 - O3	1,607 (5)	C10 - C11	1,368 (11)
V1 - N1	2,239 (6)	C11 - C12	1,371 (11)
V1 - N3	2,232 (5)	C12 - C13	1,379 (10)
V1 - N4	2,302 (5)	N1 - C14	1,494 (8)
O1 - C1	1,328 (8)	C14 - C15	1,523 (9)
O2 - C23	1,318 (8)	C15 - C16	1,511 (9)
N1 - C7	1,521 (8)	N3 - C16	1,486 (8)
N1 - C8	1,509 (8)	N3 - C17	1,492 (8)
N1 - C14	1,494 (8)	C17 - C18	1,470 (9)
N2 - C9	1,336 (8)	C18 - C19	1,388 (9)
N2 - C10	1,331 (9)	C19 - C20	1,370 (10)
N3 - C16	1,486 (8)	C20 - C21	1,397 (10)
N3 - C17	1,492 (8)	C21 - C22	1,373 (9)
N3 - C24	1,493 (8)	C22 - C23	1,396 (10)
N4 - C25	1,351 (8)	O2 - C23	1,318 (8)
N4 - C29	1,339 (8)	C18 - C23	1,427 (9)

C1 - C2	1,407 (10)	N3 - C24	1,493 (8)
C1 - C6	1,389 (9)	C24 - C25	1,497 (9)
C2 - C3	1,375 (9)	N4 - C25	1,351 (8)
C3 - C4	1,378 (10)	C25 - C26	1,367 (9)
C4 - C5	1,373 (10)	C26 - C27	1,359 (10)
C5 - C6	1,388 (9)	C27 - C28	1,403 (10)
C1 - C6	1,389 (9)	C28 - C29	1,362 (9)
C6 - C7	1,498 (9)	N4 - C29	1,339 (8)
N1 - C8	1,510 (8)		
O1 - V1 - O2	86,2 (2)	C1 - C2 - C3	120,7 (7)
O1 - V1 - O3	105,7 (2)	C2 - C3 - C4	120,8 (7)
O2 - V1 - O3	100,8 (2)	C3 - C4 - C5	118,5 (7)
O1 - V1 - N1	89,3 (2)	C4 - C5 - C6	122,3 (7)
O2 - V1 - N1	169,7 (2)	C1 - C6 - C5	119,2 (6)
O3 - V1 - N1	89,3 (2)	C1 - C6 - C7	120,3 (6)
O1 - V1 - N3	161,1 (2)	C5 - C6 - C7	120,4 (6)
O2 - V1 - N3	90,2 (2)	N1 - C7 - C6	114,2 (5)
O3 - V1 - N3	93,3 (2)	N1 - C8 - C9	117,2 (5)
N1 - V1 - N3	91,1 (2)	N2 - C9 - C8	116,9 (6)
O1 - V1 - N4	86,7 (2)	N2 - C9 - C13	121,1 (6)
O2 - V1 - N4	81,7 (2)	C8 - C9 - C13	122,0 (6)

O3 - V1 - N4	167,4 (2)	N2 - C10 - C11	124,3 (8)
N1 - V1 - N4	88,8 (2)	C10 - C11 - C12	117,9 (7)
N3 - V1 - N4	74,4 (2)	C11 - C12 - C13	118,8 (8)
V1 - O1 - C1	132,4 (4)	C9 - C13 - C12	120,0 (7)
V1 - O2 - C23	128,2 (4)	N1 - C14 - C15	115,2 (5)
V1 - N1 - C7	105,1 (4)	C14 - C15 - C16	116,4 (6)
V1 - N1 - C8	117,6 (4)	N3 - C16 - C15	117,0 (6)
C7 - N1 - C8	108,8 (5)	N3 - C17 - C18	114,6 (6)
V1 - N1 - C14	108,4 (4)	C17 - C18 - C19	123,2 (7)
C7 - N1 - C14	105,2 (5)	C17 - C18 - C23	118,4 (6)
C8 - N1 - C14	111,0 (5)	C18 - C19 - C20	123,0 (7)
C9 - N2 - C10	118,0 (7)	C19 - C20 - C21	118,5 (7)
V1 - N3 - C16	110,4 (4)	C20 - C21 - C22	120,2 (7)
V1 - N3 - C17	105,8 (4)	C21 - C22 - C23	121,9 (7)
C16 - N3 - C17	108,0 (6)	O2 - C23 - C18	120,9 (7)
V1 - N3 - C24	114,1 (4)	O2 - C23 - C22	121,1 (6)
C16 - N3 - C24	110,0 (5)	C18 - C23 - C22	117,9 (6)
C17 - N3 - C24	108,2 (5)	N3 - C24 - C25	112,9 (5)
V1 - N4 - C25	116,4 (4)	N4 - C25 - C24	114,7 (6)
V1 - N4 - C29	123,2 (4)	N4 - C25 - C26	122,4 (7)
C25 - N4 - C29	117,6 (6)	C25 - C26 - C27	119,4 (7)

O1 - C1 - C2	118,9 (6)	C26 - C27 - C28	119,2 (7)
O1 - C1 - C6	122,7 (6)	C27 - C28 - C29	118,0 (7)
C2 - C1 - C6	118,5 (6)	N4 - C29 - C28	123,3 (7)

3.8.7. Proposição de estrutura para o composto $[O=V^{IV}(HBBPEN)]^+$.

Através da eletrólise e oxidação com PbO_2 do composto $[V^{III}(BBPEN)]^+$ obtém-se os compostos $[O=V^V(HBBPEN)]^{2+}$ e $[V^{IV}(HBBPEN)]^+$, respectivamente.

Considerando-se que na esfera de coordenação do íon $[O=V^{IV}(EHPG)]^-$ ($EHPG = N,N'-etileno-bis-[(o-hidroxifenil)glicina]$ - FIGURA 58-A), o plano equatorial é formado por dois oxigênios carboxílicos, um oxigênio fenólico e um nitrogênio do fragmento etilenodiamina. O segundo nitrogênio encontra-se coordenado axialmente trans ao grupo oxo e o braço 2-hidroxibenzil remanescente não está coordenado (FIGURA 58-B)⁽⁸²⁾, pode-se sugerir que um grupamento fenólico da esfera de coordenação do $[V^{III}(BBPEN)]^+$ é substituído pelo grupamento oxo nas espécies oxidadas $[O=V(HBBPEN)]^{+/2+}$. Este composto apresenta um plano equatorial formado por duas ligações $V-N_{py}$, uma $V-N_{en}$, uma $V-O_{ph}$ e axialmente um nitrogênio do etilenodiamina trans ao grupo oxo. O outro grupo 2-hidroxibenzil não encontra-se coordenado como ocorre no $[O=V^{IV}(EHPG)]^-$.⁽⁸³⁾

Em todas as tentativas de purificação do composto $[O=V^{IV}(HBBPEN)]^+$ através de recristalizações, passagem em colunas e extrações, ocorreu a formação do composto $[O=V^{IV}(BBPEN)]$.

Um dos prováveis fatores que favorecem esta conversão são os pKa's da piridina coordenada e do grupamento fenólico livre.

A substituição da piridina do $[O=V^{IV}(HBBPEN)]^+$ pelo fenóxido, originando o $[O=V^{IV}(BBPEN)]^-$ pode ser facilitada se considerarmos que o pKa do grupo fenólico livre seja ≈ 8 como ocorre no composto $[O=V^{IV}(EHPG)]^-$ ⁽⁵⁴⁾ e admitindo-se um pKa em torno de 7 para a piridina coordenada.

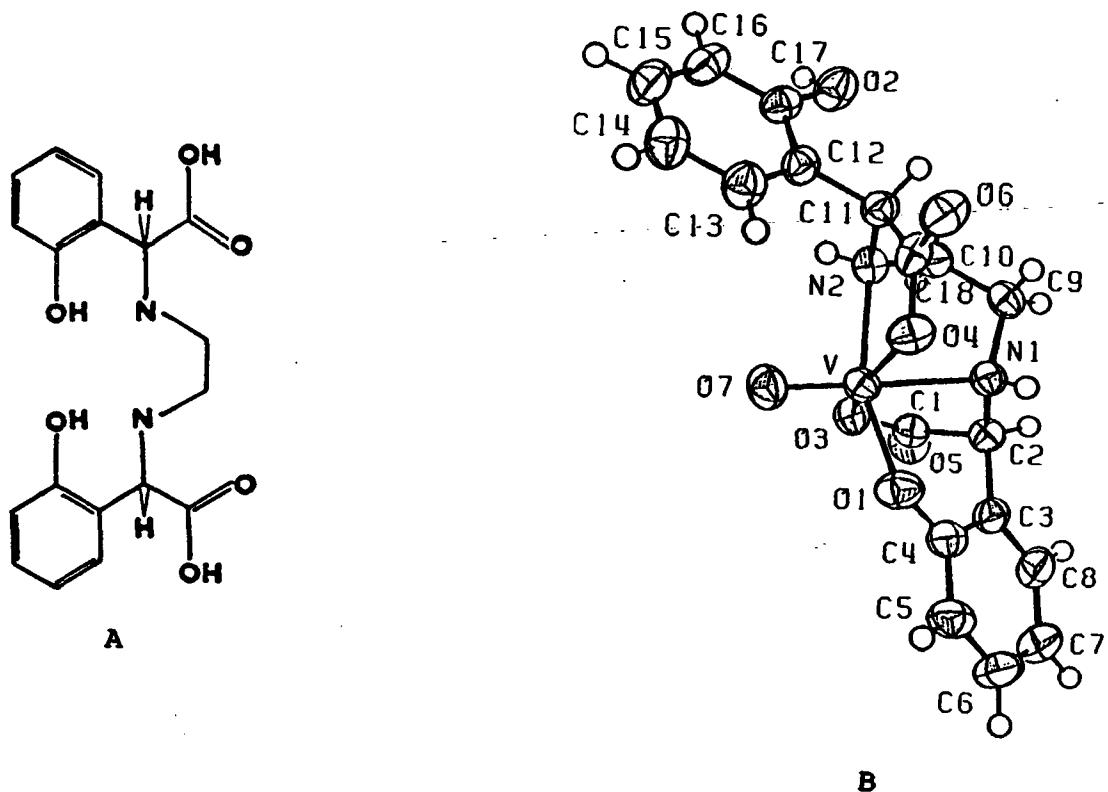


FIGURA 58. A) Estrutura do ligante EHPG. B) Desenho ORTEP da estrutura molecular cristalina do íon $[O=V^{IV}(EHPG)]^-$.

3.8.8. Proposição para o mecanismo de redução do V^V para V^{III} nos vanadócitos.

Nos oceanos o vanádio está presente no estado de oxidação 5⁺, na forma monomérica H₂VO₄⁻/HVO₄²⁻ (pKa = 8,16), entretanto os tunicatos armazenam este elemento principalmente como V³⁺ (90 %) e V⁴⁺ (10 %). (19,22)

Todos os tunicromos isolados até o momento apresentam unidades pirogalol e/ou catecol, enamidas e aminas em suas estruturas e portanto podem atuar como ligantes. (5,22)

Também constatou-se que este pigmento (tunicromo) reduz rapidamente V(V) para V(IV) ($T_{1/2} = 20\text{ ms}$)⁽¹⁹⁾, entretanto não é capaz de reduzir V(IV) para VIII).^(5,23)

Na tentativa de explicar a estabilidade do V(III) nos vanadócitos, sugeriu-se que o meio intracelular deveria ser bastante ácido, pois o íon vanádio(III) aquo necessita de meios fortemente ácidos, e acima de pH 3, na ausência de ligantes estabilizantes, o V(III) ocorre como V₂O₃, insolúvel neste meio, (22) entretanto vários estudos de células sanguíneas intactas indicam que o pH intracelular varia de 6,9 a 7,2 (pH fisiológico).⁽⁵⁾

Recentemente foi sintetizado um ligante modelo para o tunicromo AN-1 (FIGURA 59-A) denominado 3,4,5-TRENPAMH₉ (FIGURA 59-B), cuja principal diferença é a ausência das duplas ligações (enamidas) presentes no tunicromo.⁽⁸⁴⁾ As insaturações e a conjugação existentes entre as enamidas limitam a flexibilidade do tunicromo.

Utilizando-se modelos moleculares, verificou-se que a presença dos grupos OH nas posições 3,4,5 no tunicromo AN-1 e 3,4,5-TRENPA₉H₉ previnem a formação de espécies monoméricas, enquanto que grupos OH nas posições 2,3,4 no 2,3,4-TRENPA₉H₉ (FIGURA 59-C) ou 2,3 no 2,3-TRENCAMH₆ (FIGURA 59-D) favorecem a formação de espécies monoméricas ligadas a seis oxigênios de pirogalóis ou catecóis.⁽⁸⁴⁾ Além disso, tunicromos denominados Mm-1 e Mm-2 isolados do tunicado *Molgula manhattensis*, apresentam apenas dois sítios catecólicos (FIGURA 59-E), não sendo possível a formação de espécies monoméricas com o íon metálico ligado a seis oxigênios de catecóis de um único tunicromo.⁽⁵⁾

Desta forma é provável que os catecóis e/ou pirogalóis de um único tunicromo coordenem-se com diferentes íons metálicos, formando espécies poliméricas,⁽⁵⁾ ou apenas um sítio polifenólico seja utilizado como ligante e o(s) outro(s) seja(m) responsável(is) pela redução do vanádio (V) para vanádio (IV) e manutenção do meio redutor.

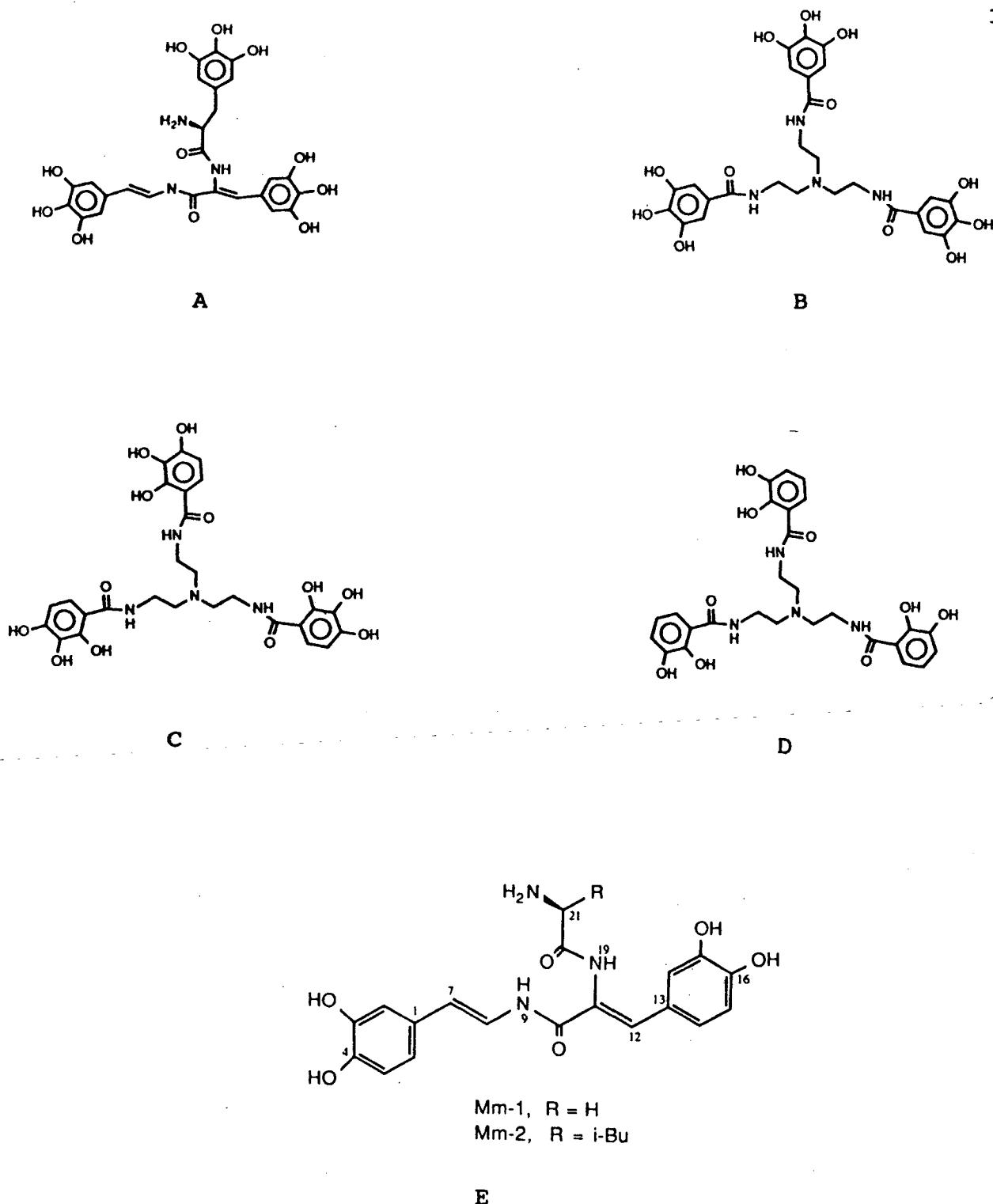


FIGURA 59. Etrutura do tunicromo AN-1 (A) e ligantes modelos 3,4,5-TRENPAH₉ (B), 2,3,4-TRENPAH₉ (C), 2,3-TRENCAMH₆ (D) e tunicromos Mm-1 e Mm-2 (E).

Uma proposição para o mecanismo de redução e esfera de coordenação do vanádio, em que o tunicromo atua como ligante e redutor é apresentada a seguir.

O tunicromo reduz o vanadato absorvido da água do mar para uma espécie de VO^{2+} . Como os potenciais de acoplamentos $\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}/\text{O}=\text{V}^{\text{III}}$ são bastante negativos conforme mostrado para o composto $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{pycac})]$ (equação 8),⁽⁸⁵⁾ este processo de redução do VO^{2+} através do tunicromo ou outro substrato orgânico redutor não deve ocorrer no sistema vanádio-tunicromo.



$$E_{1/2} = -1,54 \text{ V vs ENH}$$

$\text{H}_2\text{pycac} = \text{N-[2-(4-oxopentano-2-ilidenoamina)fenil] piridina-2-carboxiamida}$.

Embora o tunicromo não seja capaz de reduzir $\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}/\text{O}=\text{V}^{\text{III}}$ poderá de maneira similar ao ocorrido na síntese do $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{dtbc})_2(\text{phen})]$ (equação 9),⁽⁸⁶⁾ gerar uma espécie intermediária metaestável de vanádio (IV) não oxo, cujo potencial do acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ (equação 10) é bem mais positivo do que para o $\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}/\text{O}=\text{V}^{\text{III}}$ e portanto pode ser reduzida pelo tunicromo para $\text{V}(\text{III})$, forma na qual é armazenado.



$$E_{1/2} = -0,89 \text{ V vs ENH}$$

$\text{dtbc} = 3,5\text{-di-terc-butilcatecolato}$.

Nos vanadócitos o vanádio estaria coordenado a um dos centros polifenólicos do tunicromo (H_2TC) conforme o esquema apresentado abaixo:



Na esfera de coordenação deste $[V^{IV}(TC)]^{2+}$ estariam coordenados 2 oxigênios catecólicos ou pirogálicos, e possivelmente átomos de nitrogênios amínicos do próprio tunicromo (dois) e de outros substratos orgânicos disponíveis no vanadócito, resultando em uma espécie de $[V^{IV}(TC)(N)_4]^{2+}$, contendo uma seqüência N_4O_2 como átomos doadores.

Nos compostos de vanádio com ligantes quelatos contendo nitrogênios amínicos e oxigênios fenólicos, os potenciais redox do acoplamento V^{IV}/V^{III} deslocam-se positivamente com o decréscimo do número de ligações vanádio oxigênio fenolatos ($Nº V-O_{ph}$), conforme apresentado na TABELA 31 FIGURA 31.

Compostos de vanádio com diferentes números de ligações vanádio oxigênio de catecóis ($V-O_{cat}$), apresentam comportamento similar, como podemos observar na TABELA 47.

TABELA 47. Número de ligações vanádio oxigênio de catecôis e potenciais redox do acoplamento V^{IV}/V^{III} de compostos de vanádio (IV) em acetonitrila (cat = catecol; Cl₄cat = tetraclorocatecol; bpy = 2,2'-bipiridina; acac = 2,4-pantanodiona) e DMF (TRENCAM - FIGURA 57-D).

Composto	$E_{1/2}$, V ^{IV} /V ^{III} V vs Fc ⁺ /Fc (ENH)	Nº V-O _{cat}	Ref.
[V(cat) ₃] ²⁻	-1,26 (-0,86)	6	48
[V(Cl ₄ cat) ₃] ²⁻	-1,14 (-0,74)	6	87
[V(TRENCAM)] ³⁻	-0,94 (-0,54)	6	80
[V(bpy)(Cl ₄ cat) ₂]	-0,35 (+0,05)	2	87
[V(bpy)(acac)(Cl ₄ cat)] ⁺	-0,50 (-0,10)	2	87
[V(acac) ₂ (cat)]	-0,62 (-0,22)	2	51

A similaridade da variação dos potenciais redox com o número de ligações vanádio fenolatos ou catecolatos indicam que a substituição de ligações V-O_{cat} por ligações V-N amínicos tornam os potenciais significativamente mais positivos. Isto fica evidenciado pela substituição de um [Cl₄cat]²⁻ do composto [V(Cl₄cat)₃]^{2-/3-} ($E_{1/2} = -0,74$ V vs ENH) por uma [bpy] no [V(bpy)(Cl₄cat)₂]^{0/-} ($E_{1/2} = +0,05$ V vs ENH), ou seja 0,79 V anodicamente deslocado.⁽⁸⁷⁾

A substituição de dois catecôis no composto [V(cat)₃]^{2-/3-} ($E_{1/2} = -0,86$ V vs ENH) por dois ligantes [acac]⁻ no [V(acac)₂(cat)]^{0/-} ($E_{1/2} = -0,22$ V vs ENH) e dois [Cl₄ cat]²⁻ no

$[V(Cl_4\text{cat})_3]^{2-/3-}$ ($E_{1/2} = -0,74$ V vs ENH) por uma $[\text{bpy}]$ e um $[\text{acac}]^-$ no $[V(\text{acac})(\text{bpy})(Cl_4\text{cat})]^{-/2-}$ ($E_{1/2} = -0,1$ V vs ENH) provocam o mesmo deslocamento anódico de 0,64 V para o acoplamento $V(IV)/V(III)$. Podemos considerar que a substituição de um $[\text{cat}]^{2-}$ ou $[Cl_4\text{cat}]^{2-}$ por uma $[\text{bpy}]$ ou um $[\text{acac}]^-$ causam um deslocamento anódico nos potenciais em torno de 0,32 V.

Desta forma substituindo-se um $[Cl_4\text{cat}]^{2-}$ do composto $[V(\text{bpy})(Cl_4\text{cat})_2]$ ($E_{1/2} = +0,05$ V vs ENH) por uma $[\text{bpy}]$ podemos estimar o potencial do composto $[V(\text{bpy})_2(Cl_4\text{cat})]^{2+}$ (N_2O_4) como estando 0,32 V deslocado anodicamente, ou seja 0,37 V vs ENH. Este potencial é suficientemente positivo para estabilizar $V(III)$, e o pirogalol ($E_{1/2} \approx 0,37$ V)⁽⁸³⁾ poderá ser capaz de reduzi-lo em meio neutro.

Sendo assim, a estabilidade de espécies $[V^{III}(\text{TC})(N)_4]^+$ (N_4O_2) nos vanadócitos pode ser atribuída ao efeito quelato do sítio polifenólico do tunicromo e a uma esfera de coordenação contendo N_4O_2 como átomos doadores que tornam o potencial do acoplamento V^{IV}/V^{III} suficientemente positivo para estabilizar vanádio (III), similarmente aos compostos (N_4O_2) de $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$, $[V^{III}(\text{BMBPEN})]^+$ e $[V^{III}(\text{BBPPN})]^+$, em condições de pH fisiológico.

Uma esfera de coordenação do tipo $[V^{III}(\text{TC})_2(N)_2]^-$, contendo N_2O_4 como átomos doadores, ou seja, utilizando-se dois sítios polifenólicos dos tunicromos é bastante improvável, devido a pouca flexibilidade dos tunicromos e pelo baixo potencial de redução que deverá exibir para os acoplamentos V^{IV}/V^{III} e $O=V^V/O=V^{IV}$, como ocorre com os compostos (N_2O_4) $[V(\text{TBEN})]^{0/-1}$ ($E = -0,44$ V vs ENH) e $[O=V(\text{HTBEN})]^{0/-1}$ ($E_{1/2} = -0,34$ V vs ENH). Da mesma forma, a formação da espécie $[V^{III}(\text{TC})_3]^{3-}$, ou seja, utilizan-

do-se 6 oxigênios de catecóis ou pirogalóis é dificultada pela pouca flexibilidade e posições 3,4,5 ou 4,5 dos grupos OH nos tunicromos, e o baixo potencial de redução V^{IV}/V^{III}.

Isto é evidenciado no ligante 2,3-TRENCAMH₆ que pela posição dos grupos OH e ausência das duplas ligações permite a formação da espécie monomérica [V^{III}(TRENCAM)]³⁻ que entretanto é extremamente sensível ao ar ($E_{1/2} V^{IV}/V^{III} = -0,54$ V vs ENH).⁽⁸⁴⁾ Como o potencial do pirogalol em pH ≈ 7 é 0,37 V vs ENH,⁽⁸⁴⁾ ele não é capaz de reduzir compostos de vanádio (IV) contendo quatro ou seis ligações com oxigênios de catecolatos (TABELA 47), bem como três ou quatro ligações vanádio oxigênio de fenolatos como ocorre nos compostos [V(THBTACN)]⁺ ($E_{1/2} V^{IV}/V^{III} = -0,1$ V vs ENH) e [V(TBEN)] ($E_{1/2} V^{IV}/V^{III} = -0,44$ V vs ENH), respectivamente.

A ausência de intensas bandas de transferência de carga indicam que as espécies [O=V^V(TC)(N)₄]³⁺ e [V^{IV}(TC)(N)₄]²⁺ não são acumuladas nos vanadócitos, os quais apresentam cor verde característica de compostos de V(III). Esta ausência pode ser justificada por um comportamento similar ao ocorrido com os potenciais dos acoplamentos V^{IV}/V^V dos compostos (N₃O₃) [O=V^{IV}(BBPEN)] e [O=V^{IV}(BBPPN)] de 0,29 e 0,39 V vs ENH, os quais são aproximadamente 0,4 V menores do que os exibidos pelos acoplamentos V^{III}/V^{IV} dos compostos (N₄O₂) [V^{III}(BBPEN)]⁺ e [V^{III}(BBPPN)]⁺, 0,67 e 0,78 V vs ENH, respectivamente.

Desta forma os sítios redutores do tunicromo capazes de reduzir V(V) para V(IV)^(19,23) reduzem com maior facilidade V^{IV}/V^{III}, cujo potencial é mais positivo do que o exibido pelo acoplamento O=V^V/O=V^{IV}, e portanto as formas oxidadas (V^{IV} e O=V^V) destas espécies não são acumuladas neste meio redutor, e consequentemente

não observam-se transferências de carga catecol/pirogalol \Rightarrow V(IV) ou V(V) nos vanadócitos.

Estes fatos também podem ser os responsáveis pela armazenagem preferencial do vanádio na forma de V(III) (90%) em relação ao vanádio (IV) oxo (10%).

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES.

Ao final de nossas pesquisas experimentais e bibliográficas chegamos às seguintes conclusões:

1 - As rotas sintéticas descritas para a síntese dos ligantes H_2BBPEN , $H_2BMBPEN$, H_2BBPPN e H_4TBEN podem ser utilizadas como métodos gerais para a preparação de ligantes quelatos multidentados de interesse bioinorgânico, ou seja contendo grupamentos fenólicos (tirosina) e amínicos (arginina, histidina).

2 - Ligantes quelatos (N_4O_2) contendo dois grupamentos fenólicos estabilizam o estado de oxidação +3 do vanádio.

3- O desaparecimento da deformação angular no plano do OH dos grupos fenólicos ($\delta(OH)$) dos ligantes livres na faixa de $1360-1390\text{ cm}^{-1}$, pode ser utilizado como uma evidência da coordenação de grupos fenólicos.

4 - Os dois anéis quelatos de cinco membros (VNCCN) formados com os dois grupamentos 2-metilpiridil do ligante $[BBPEN]^{2-}$ no composto $[V^{III}(BBPEN)]^+$ são os principais responsáveis pela maior distorção tetragonal observada em um composto de vanádio (III).

5 - Estes compostos de vanádio (III) representam os primeiros exemplos nos quais o vanádio é acessível em estados de oxidação +2 a +5 com ligantes quelatos contendo uma seqüência N_4O_2 como átomos doadores.

5 - A menor estabilidade e os potenciais dos acoplamentos V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} e V^{III}/V^{II} em média 0,09 V maiores apresentados pelo $[V(BBPPN)]^+$ quando comparados com o $[V(BBPEN)]^+$, originam-se na menor estabilidade do anel quelato de seis membros formado com o propilenodiamina em relação ao anel quelato de cinco membros

formado com o etilenodiamina.⁽⁸⁸⁾

6 - Os potenciais dos acoplamentos V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} e V^{III}/V^{II} deslocados catodicamente em média 0,09 V no $[V(BMBPEN)]^+$ em relação aos correspondentes acoplamentos no $[V(BBPPEN)]^+$ são atribuídos a presença dos grupos metil ocupando a posição "para" em relação aos fenóis no ligante $H_2BMBPEN$.

7 - O pequeno ângulo de "mordida" (bite angles, 78,7°) do anel de cinco membros formado com o etilenodiamina no $[O=V^{IV}(BBPEN)]$, responsável pela pouca flexibilidade deste anel, não permite a coordenação do nitrogênio piridínico trans ao oxo com comprimentos de ligação $V-N_{py}$ menor que 2,30 Å, e formando um anel de cinco membros com o grupamento 2-metilpiridil como ocorre no $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, que apresenta um anel de seis membros com o grupo propilenodiamina menos tensionado e com ângulo de "mordida" próximo da ortogonalidade (91,1°).

8 - A incomum transição em 405 nm ($\epsilon = 940 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) no complexo $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ é um processo de transferência de carga do tipo fenolato $\Rightarrow V^{IV}$, e provavelmente origina-se na baixa simetria apresentada por este composto.

9 - Nos compostos $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$ que apresentam simetria menor que C_{2v} ocorre o desdobramento dos orbitais d_{xz} , d_{yz} originando uma quarta transição d-d de menor energia (925 nm - $\epsilon = 75 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ e 900 nm - $\epsilon = 22 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). Até então esta transição apenas havia sido observada na V(IV)-tfh.

10- As propriedades espectroscópicas e reatividade (eletroquímica) dos compostos de $[V^{III}(BBPEN)]^+$, $[V^{III}(BBPPN)]^+$ e respectivos vanádio (IV) oxo são similares as apresentadas pela V(III) e V(IV) soro transferrina humana, indicando que estes compostos podem ser utilizados como modelos biomiméticos da V-tfh.

11- Propõe-se que a esfera de coordenação da V(IV)-tfh seja formada por dois oxigênios fenólicos, um nitrogênio imidazólico, um grupo oxo terminal e provavelmente dois nitrogênios histidínicos e/ou arginínicos.

12- A correlação linear entre as diferenças de energias das transferências de carga (Δv) versus a diferença nos comprimentos de ligação V-O ($\Delta V-O$) de fenolatos ou catecolatos, em compostos de V(IV) não oxo com ligantes quelantes contendo aminas e fenolatos ou catecolatos como átomos doadores, evidenciam que as multiplas transferências de carga fenolato (catecolato) \Rightarrow V(IV) originam-se nos diferentes comprimentos de ligação vanádio oxigênio de fenolatos (catecolatos).

13- Compostos de V(IV) não oxo com ligantes quelatos contendo aminas e fenóis exibem um comportamento linear entre a média das energias das transições de transferência de carga (ou transição de maior/menor energia), o potencial redox dos respectivos acoplamentos V^{IV}/V^{III} e o número de ligações vanádio oxigênio fenólicos.

14- A correlação existente entre o número de ligações vanádio oxigênio fenolatos de ligantes quelatos contendo aminas e fenóis e os respectivos potenciais dos acoplamentos V^{IV/V^{III}} e O=V^{IV}/O=V^V demonstram que a substituição de um nitrogênio por um oxigênio fenólico provoca um deslocamento catódico em torno de 0,6 V nos potenciais destes acoplamentos.

15 - Uma proposição para o mecanismo de redução do V^V para V^{III} nos vanadócitos, na qual o vanádio encontra-se coordenado a apenas um dos sítios polifenólicos do tunicromo, o qual atua como ligante/redutor é apresentada. Uma esfera de coordenação (N₄O₂) contendo dois oxigênios de catecóis ou pirogalóis e átomos de nitrogênio do próprio tunicromo (até dois) e de outros substratos orgânicos disponíveis nos vanadócitos é proposta.

16 - A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (Δ_{Ep}) mostrou-se ser um critério inadequado para avaliar a reversibilidade da maioria dos sistemas eletroquímicos estudados.

Glossário

Principais abreviações empregadas no texto e respectivos significados:

acac	⇒ 2,4-pantanodionato.
$\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{org}}$	⇒ eletrodo prata cloreto de prata orgânico com LiCl em etanol absoluto como eletrólito interno.
A_i	⇒ absorbância nos equilíbrios intermediários.
A_{Oxi}	⇒ absorbância da espécie totalmente oxidada.
A_{Red}	⇒ absorbância da espécie totalmente reduzida.
bpy	⇒ 2,2'-bipiridina.
cat	⇒ catecolato.
CH_3CN	⇒ acetonitrila.
Cl_4cat	⇒ tetracloro-catecolato.
DMF	⇒ N,N-dimetilformamida.
DMSO	⇒ dimetil sulfóxido
dtbc	⇒ 3,5-di-terc-butilcatecolato.
EHPG	⇒ N,N'-etileno-bis-[(o-hidroxifenil)glicina].
en	⇒ etilenodiamina
ENH	⇒ eletrodo normal de hidrogênio.
EOT	⇒ eletrodos oticamente transparentes.
ΔE_p	⇒ diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.
Et_3N	⇒ trietilamina
Fc^+/Fc	⇒ par redox ferrocínio/ferroceno

- f.c.** ⇒ função de corrente.
- H₂BBACEN** ⇒ N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)((2-metil)-fenil-acetato)]etilenodiamina.
- H₂BBEN** ⇒ N,N'-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiamina.
- H₂BBPEN** ⇒ N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina.
- H₂BBPENTOL** ⇒ N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,5-pantanodiamina-3-ol.
- H₂BBPIPEN** ⇒ N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,3-propanodiamina.
- H₂BBPPN** ⇒ N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina.
- H₂BMBPEN** ⇒ N,N',N,N'-bis[((2-hidroxi-5-metil)benzil)(2-metilpiridil)]etilenodiamina.
- H₂pycac** ⇒ N-[2-(4-oxopentano-2-imino)fenil]piridina-2-carboxiamida.
- H₄TBEN** ⇒ N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina.
- H₂TC** ⇒ sítio do tunicromo contendo uma unidade pirogalol ou catecol.
- I_{pd}** ⇒ corrente máxima da reação heterogênia direta.
- I_{pr}** ⇒ corrente máxima da reação heterogênia no sentido reverso.
- M. B.** ⇒ Magnetón de Bohr
- NaPF₆** ⇒ hexafluorofosfato de sódio
- NH₄PF₆** ⇒ hexafluorofosfato de amônio
- Λ_M** ⇒ condutividade molar.

Ph	⇒ fenil.
phen	⇒ 1,10-fenantrolina.
PhOH	⇒ 2-hidroxifenil.
pmida	⇒ N-(2-metilpiridil)iminodiacetato.
py	⇒ piridina.
salen	⇒ N,N'-bis(2-hidroxibenzil)etilenodiimina.
SCE	⇒ eletrodo saturado de calomelano.
TBABF ₄	⇒ tetrafluorborato de tetrabutilamônio.
TBAPF ₆	⇒ hexafluorfosfato de tetrabutilamônio.
TCLM	⇒ transferência de carga do ligante para o metal.
THBTACN	⇒ 1,4,7-tris(5-t-butil-2-hidroxibenzil)-1,4,7-triazaciclononano.
V-tfh	⇒ vanádio soro transferrina humana.

Referências Bibliográficas

1. REHDER, Dieter The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.30, p.148-167, 1991.
2. BUTLER, Alison, CARRANO, Carl J. Coordination chemistry of vanadium in biological systems. Coord. Chem. Rev., v.109, p.61-105, 1991.
3. WEVER, Ron, KUSTIN, Kenneth Vanadium: A biologically relevant element. Adv. Inorg. Chem., v.35, p.81-115, 1990.
4. KUSTIN, Kenneth, McLEOD, Guy C. Vanadium and other metal ions in the physiological ecology of marine organisms. Structure and Bonding, v.53, p.139-160, 1983.
5. OLTZ, Eugene M., BRUENING, Reimar C., SMITH, Mitchell J. et al. The tunichromes. A class of reducing blood pigments from sea squirts: Isolation, structures, and vanadium chemistry. J. Am. Chem. Soc., v. 110, n.18, p.6162-6172, 1988.
6. CANTLEY, Lewis C. Jr., AISEN, Philip The fate of cytoplasmic vanadium: Implications on (Na,K)-ATPase inhibition. J. Biol. Chem., v.254, n.6, p.1781-1784, 1979.
7. VILTER, Hans Peroxidases from phaeophyceae: A vanadium (V) dependent peroxidase from Ascophyllum nodosum. Phytochemistry, v.23, p.1387-1390, 1984.
8. PLAT, Henk, KRENN, Bea E., WEVER, Ron The bromo peroxidase from the lichen Xanthoria parietina is a novel vanadium enzyme. Biochem. J., v.248, p.277-279, 1987.
9. EADY, Robert R. The vanadium nitrogenase of Azobacter. Polyhedron, v.8, n.13/14, p.1695-1700, 1989.
10. ROBSON, Robert L., EADY, Robert R., MILLER, Richard W. et al. The alternative nitrogenase of Azobacter chroococcum is a vanadium enzyme. Letters to Nature, v.322, p.388-390, 1986.
11. BOYD, Donald W., KUSTIM, Kenneth Vanadium: A versatile biochemical effector with an elusive biological function. Adv. Inorg. Biochem., v.6, n.9, p.311-365, 1985.
12. SHARMA, Raghbir P., FLORA, Swaran J. S., DROWN, David B. Persistence of vanadium compounds in lungs after intratracheal instillation in rats. Toxicology and Industrial Health., v.3, n.3, 1987.
13. CHASTEEN, N. Dennis Structure and bonding, v.53, Berlim: Spimngen Verlag, 1983.

14. MEYEROVITCH, Joseph, SHECHTER, Yoram, AMIR, Shimon Vanadate stimulates in vivo glucose uptake in brain and arrests food intake and body weight gain in rats. Physiol. Behav., v.45, p.1113-1116, 1989.
15. THOMPSON, Henry J., CHASTEEN, N. Dennis, MEEKER, L. David Dietary vanadyl (IV) sulfate inhibits chemically-induced mammary carcinogenesis. Carcinogenesis, v.5, n.6, p.849-851, 1984.
16. NAWI, Asri M., RIECHEL, Thomas L. The electrochemistry of amavadine, a vanadium natural product. Inorg. Chim. Acta, v.136, p.33-39, 1987.
17. BAYER, Ernst, KOCH, Eckhard, ANDEREGG, Giorgio Amavadine, an example for selective binding of vanadium in nature: Studies of its complexation chemistry and a new structural proposal. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.26, n.6, p.545-546, 1987.
18. CARRONDO, Maria A. A. F. de, DUARTE, Maria T. L. S., SILVA, J. J. R. F. et al. Bis-(N-hydroxy-iminodiacetate)vanadate(IV), a synthetic model of "amavadine". J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.1158-1159, 1988.
19. DINGLEY, Amy L., KUSTIM, Kenneth, MACARA, Iang G. et al. Accumulation of vanadium by tunicate blood cells occurs via a specific anion transport system. Biochim. Biophys. Acta, v.649, p.493-502, 1981.
20. MICHIBATA, Hithoshi, HIRATA, Junko, UESAKA, Michico et al. Separation of vanadocytes: Determination and characterization of vanadium ion in the separated blood cells of the ascidiam, Ascidia ahodori. The Journal of Experimental Zoology, v.244, p33-38, 1987.
21. BRUENING, Reimar C., NAKANISHI, Koji, KUSTIM, Kenneth et al. Isolation and structure of tunicrome B-1, a reducing blood pigment from the tunicate Ascidia nigra L. J. Am. Chem. Soc., v.107, n.18, p.5298-5300, 1985.
22. SMITH, Mitchell J., NAKANISHI, Koji, KUSTIM, Kenneth et al. Unraveling the chemistry of tunicrome. Acc. Chem. Res., v.24, p.117-124, 1991.
23. BONADIES, Joseph A., PECORARO, Vincent L., CARRANO, Carl J. et al. Novel reactivity patterns of (N,N'-Ethylenebis(salicylideneaminato))oxovanadium(IV). Inorg. Chem., v.26, n.8, p.1218-1222, 1987.
24. BOER, E. de, TROMP, M. G. M., EVER, R. Vanadium (V) as an essential element for haloperoxidase activity in marine brown algae: purification and characterization of a vanadium (V)-containing bromoperoxidase from Laminaria sacharina. Biochim. Biophys. Acta, v.872, p.104-115, 1986.

25. SOEDJAK, Helena S., BUTLER, Alison Characterization of vanadium bromoperoxidase from *Macrocystis* and *Fucus*: Reactivity of vanadium bromoperoxidase toward acyl and alkyl peroxides and bromination of amines. Biochemistry, v.29, n.34, p.7974-7981, 1990.
26. KRENN, B. E., PLAT, H., WEVER, R. The bromoperoxidase from the red alga *Ceramium rubrum* also contains vanadium as a prosthetic group. Biochim. Biophys. Acta., v.912, p.287-291, 1987.
27. ROSA, Roger I. de la, CLAGUE, Melissa J., BUTLER, Alison A functional mimic of vanadium bromoperoxidase. J. Am. Chem. Soc., v.114, p.760-761, 1992.
28. WEVER, Ron Ozone destruction by algae in the arctic atmosphere. Letters to Nature, v.335, p.501, 1988.
29. BOER, Eize de, BOON, Kees, WEVER, Ron Electron paramagnetic resonance studies on conformational states and metal ion exchange properties of vanadium bromoperoxidase. Biochemistry, v.27, p.1629-1635, 1988.
30. KEIJZERS, Cornelus P., BOER, Eize de, COLLISON, David et al. ^{14}N -coordination to VO^{2+} in reduced vanadium bromoperoxidase, an electron spin echo study. FEBS LETT., V.1,2, P.93-97, 1988.
31. HORNES, J., KUETGENS, U., REHDER, D. et al. Vanadium K-edge absorption spectrum of bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*. Biochim. Biophys. Acta., v.956, p.293-299, 1988.
32. ARBER, J. M., GARNER, C. D., HASNAIN, S. S. et al. Vanadium K-edge X-ray absorption spectroscopy of bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*. Biochemistry, v.28, n.19, p.7968-7973, 1989.
33. DILWORTH, Michael J., EADY, Robert R., ROBSON, Robert L. et al. Ethane formation from acetylene as a potential test for vanadium nitrogenase *in vivo*. Letters to Nature, 327, p.167-168, 1987.
34. BAKER, Edward N., ANDERSON, Bryan F., BAKER, Heather M. et al. Metal and anion binding sites in lactoferrin and related proteins. Pure & App. Chem., v.62, n.6, p.1067-1070, 1990.
35. EGAN, Timothy J., ROSS, David C., ADAMS, Paul A. et al. Mechanism of iron release from human serum C-terminal monoferric transferrin to pyrophosphate. Inorg. Chem., v.31, n.11, p.1994-1998, 1992.
36. CANNON, James C., CHASTEEN, N. Dennis Nonequivalence of the metal binding sites in vanadyl-labeled human serum transferrin. Biochemistry, v.14, n.21, 4573-4577, 1975.

37. ROTTMAN, Gerald A., DOI, Kei, ZAK, Olga et al. Hyperfine interactions of ^{57}Fe in human transferrin. J. Am. Chem. Soc., v.111, n.23, p.8613-8618, 1989.
38. BAYLEY, S., EVANS, R. W., GARRATT, R. C. et al. Molecular structure of serum transferrin at 3.3- \AA resolution. Biochemistry, v.27, n.15, p.5804-5812, 1988.
39. ANDERSON, Bryan F., BAKER, Heather M., DODSON, Eleanor J. et al. Structure of human lactoferrin at 3.2 \AA resolution. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, v.84, p.1769-1773, 1987.
40. HARRIS, Wesley R., CARRANO, Carl J. Binding of vanadate to human serum transferrin. J. inorg. Biochem., v.22, p.201-218, 1984.
41. SABBIONI, E., MARAFANTE, E. Bioinorg. Chem., v.9, p.389, 1978.
42. McILHINNEY, R. A. J., RICHARDSON, N. E., FEINSTEIN, A. Vanadate inhibits the red cell (Na^+ , K^+)ATPase from the cytoplasmic side. Nature, v.272, p.552-557, 1978.
43. BUTLER, Alison, DANZITS, M. J. ^{51}V NMR as a probe of metal ion binding in metalloproteins. J. Am. Chem. Soc., v.109, n.8, p.1864-1865, 1987.
44. BUTLER, Alison, ECKERT, Hellmut ^{51}V NMR as a probe of vanadium (V) coordination to human apotransferrin. J. Am. Chem. Soc., v.111, p.2802-2809, 1989.
45. CHASTEEN, N. Dennis, LORD, Ellen M., THOMPSON, Henry J. et al. Vanadium complexes of transferrin and ferritin in the rat. Biochim. Biophys. Acta., v.884, p.84-92, 1986.
46. BERTINI, Ivano, CANTI, Giorgio, LUCHINAT, Claudio Preparation and characterization of the vanadium (III) derivative of transferrin. Inorg. Chim. Acta, v.67, p.L21-L23, 1982.
47. BERTINI, I., LUCHINAT, C., MESSORI, L. Spectral characterization of vanadium-transferrin systems. J. Inorg. Biochem., v.25, p.57-60, 1985.
48. COOPER, Stephen R., KOH, Yum B., 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., v.104, n.19, p.5092-5102, 1982.
49. WIEGHARDT, Karl, AUERBACH, Ulf, VEDOVA, Beatrice S. P. C. D. et al. Syntheses and characterization of stable pseudo octahedral tris-phenolato complexes of vanadium- (III), - (IV), and (V). J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.1004-1006, 1990.

50. NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S., ERTHAL, Sueli M. D. et al. A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex. Inorg. Chim. Acta., v.187, p.119-121, 1991.
51. HAWKINS, Clifford J., KABANOS, Themistoklis A. Synthesis and characterization of (catecholato)bis(β -diketonato)vanadium-(IV) complexes. Inorg. Chem., v.28, n.6, p.1084-1087, 1989.
52. KABANOS, Themistoklis A., SLAWIN, Alexandra M. Z., WILLIANS, David J. et al. New non-oxo vanadium-(IV) and -(V) complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans., p.1423-1427, 1992.
53. NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S., VENCATO, Ivo et al. Synthesis, structure and electrochemical characterization of a new non-oxo vanadium(IV) complex. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.652-654, 1992.
54. BONADIES, Joseph A., CARRANO, Carl J. Vanadium phenolates as models for vanadium in biological systems. 1. Synthesis, spectroscopy, and eletrochemistry of vanadium complexes of ethylene-bis-[(o-hidroxiphenil) glycine] and its derivatives. J. Am. Chem. Soc., v.108, n.14, p.4088-4095, 1986.
55. HARTKAMP, Heinrich, Z. Anal. Chem., v.171, p.262, 1959.
56. HARTUNG, Robert, Programa para tratamento de dados de medidas magnéticas, Ruhr-Universität Bolchum, República Federal da Alemanha, 1987.
57. KITAMURA, Noboru, SATO, Masami, TAZUBE, Shigeo et al. Solvatochromism in the excited state of the *cis*-dicyanobis (1,10-phenanthroline)ruthenium(II) complex. Inorg. Chem., v.27, n.4, p.651-658, 1988.
58. HERRMANN, Wilfried. Elektrochemische Untersuchungen an ein- und mehrkernigen Übergangsmetallverbindungen: Der Einfluß der Liganden, der Molekülstruktur und des Lösungsmittels auf das Redoxpotential. Tese (D. Sc.)-Ruhr-Universität Bochum, 1984.
59. BARD, Allen J., FAULKNER, Larry R. Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 1980.
60. KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, New York: Ed. Marcel Dikker, Inc., 1984.
61. NICHOLSON, Richard. S., SCHAIN, Irving. Anal. Chem., Theory of stationary electrode polarography, v.36, n.4, p.706-723, 1964.
62. DEANGELIS, T. P., HEINEMAN, W. P. An electrochemical experiment using an optically transparent thin layer electrode. Journal of Chemical Education, v.53, p.594, 1976.
63. SHELDRICK, G. M. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England, 1976.

64. NEVES, Ademir, ERTHAL, Sueli M. D., CECCATO, Augusto S. et al. Synthesis, cristal structure, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the new manganese(III) complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})] \text{[PF}_6]$ [$\text{H}_2\text{BBPEN} = \text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-hydroxybenzyl)}\text{-N,N}'\text{-bis}(2\text{-methylpyridil)}\text{ethylenediamine}$]. Inorg. Chem., v.31, n.23, p.4749-4755, 1992.
65. AUDRIETH, F. Ludwig Inorg. Synth., v.3, p.198, Mc. Grow-Hill Book Company, 1950.
66. TOFLUND, Hans, YDE-ANDERSEN, Steen Spin equilibria in octahedral iron(II) complexes with some hexadentate ligands of the tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine type and a spectral correlation with their cobalt(III) and nickel(II) analogs. Acta Chemica Scandinavica, v.A35, n.8, p.575-585, 1981.
67. NEWKOME, George R., FRERE, YVES A., FRONCZEK, Frank R. et al. Obstacle effect in palladium(II) complexes of tetraamine ligands with terminal pyridyl or picolyl residues. Inorg. Chem., v.24, n.7, p.1001-1006, 1985.
68. MANDEL, Jeffrey B., MARICONDI, Chris, DOUGLAS, Bodie E. Synthesis and spectroscopic characterization of cobalt(III) and copper (II) complexes of hexadentate and tetradentate ligands containing pyridyl arms. Inorg. Chem., v.27, n.17, p.2990-2996, 1988.
69. LACOSTE, R. G., MARTELL, A. E. New multidentate ligands. I. Coordinating tendencies of polyamines containing α -pyridyl groups with divalent metal ions. Inorg. Chem., v.3, n.6, p.881-884, 1964.
70. KARLIM, Kenneth D., COHEN, Brett I., HAYES, John C. et al. Models for methemocyanin derivatives: Structural and spectroscopic comparisons of related azido-coordinated (N^{3-}) mono- and dinuclear copper (II) complexes. Inorg. Chem., v.26, n.1, p.147-153, 1987.
71. BELLAMY, L. J. The infra-red spectra of complex molecules. 3^a ed., v.1, London: Chapman and Hall, 1980.
72. AUERBACH, Ulf, ECKERT, Uwe, WIEGHARDT, Karl et al. 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 $[\text{HL}^1\text{Cu}^{\text{II}}]$ and $[\text{L}^2\text{Fe}^{\text{III}}]\text{acacH}$. Inorg. Chem., v.29, n.5, p.938-944, 1990.
73. SILVERSTEIN, Robert M., BASSLER, G. Clayton, MORRILL, Terence C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: Espectrometria no ultravioleta. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1979. p.203-209.
74. GEARY, W. J. Characterisation of coordination compounds. Coord. Chem. Rev., v.7, p.81-122, 1971.

75. LEVER, A. B. P. Inorganic electronic spectroscopy. 2^a ed., New York: Elsevier, 1984.
76. CECCATO, Augusto Suzin Material Suplementar da Tese contendo os parâmetros da coleta de dados, refinamento, coordenadas atômicas, de vibração térmica, comprimentos e ângulos de ligação dos compostos: $[V^{III}(BBPEN)]^+$; $[V^{IV}(TBEN)]$; $[O=V^{IV}(BBPEN)]$ e $[O=V^{IV}(BBPPN)]$, disponível na Biblioteca Central e Setorial do CFM. Tese (D. Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
77. MAZZANTI, Marinella, GAMBARROTA, Sandro, FLORIANI, Carlo et al. Vanadium(III)-schiff base complexes: A synthetic and structural study. Inorg. Chem., v.25, n.14, p.2308-2314, 1986.
78. JOHNSON, C. K. ORTEP, a thermal - ellipsoid plot program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965.
79. DUTTON, Jennifer C., MURRAY, Keith S. Magnetism of oxovanadium(IV) complexes of binucleating ligands. Oxidation to and structure of a mononuclear oxovanadium(V) complex of N,N'-(pentan-3-ol) bis(salicylaldimine). Inorg. Chim. Acta, v.166, p.5-8, 1989.
80. OPHARDT, Charles E., STUPGIA, Sean Synthesis and spectra of vanadium complexes. Journal of Chemical Education, v.61, n.12, 1102-1103, 1984.
81. SELBIN, J., MORPURGO, L. Spectral studies of low symmetry oxovanadium(IV) complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., v.27, p.673-678, 1965.
82. OOI, Shun'ichiro, NISHIZAWA, Masato, MATSUMOTO, Keiji et al. Synthesis and structure of a hexa-coordinated vanadium(IV) complex aqua $\text{oxo}[\text{N}-(2\text{-pyridilmethyl})\text{iminodiacetato}]$ vanadium(IV) dihydrate. Bull. Chem. Soc. Japan, v.52, n.2, p.452-457, 1979.
83. RILEY, Paul E., PECORARO, Vincent L., CARRANO, Carl J. et al. X-ray cristalografic characterization of a stepwise, metal-assisted oxidative decarboxylation: Vanadium complexes of ethylene-bis[α -hydroxyphenyl]glycine] and derivatives. Inorg. Chem., v.25, n.2, p.154-160, 1986.
84. RAYMOND, Kenneth, BULLS, A. Ray, PIPPIN, C. Greg et al. Synthesis and characterization of a series of vanadium-tunichrome B 1 analogues. Crystal structure of a tris(catecholamide) complex of vanadium. J. Am. Chem. Soc., v.112, n.7, p.2627-2632, 1990.
85. GRAEME, R. Hanson, KABANOS, Themistoklis A., KERAMIDAS, Anastasios D. et al. Oxovanadium(IV)-amide binding. Synthetic, structural, and physical studies of {N-[2-(4-oxopent-2-en-2-ylamino)phenyl]pyridine-2-carboxamido}oxovanadium(IV) and {N-[2-(4-phenyl-4oxobut-2-en-2-ylamino)phenyl]pyridine-2-carboxamido}oxo-vanadium(IV). Inorg. Chem., v.31, n.12, p.2587-2594, 1992.

86. KABANOS, Themistoklis A., WHITE, Andrew J. P., WILLIAMS, David J. et al. Synthesis and X-ray structures of bis(3,5-di-tert-butylcatecholato)(phenanthroline)vanadium(IV) and its vanadium (V) analogue [V(dtbc)₂(phen)][SbF₆]. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.17-18, 1992.
87. SIMPSON, Cathy L., PIERPONT, Cortlandt G. Complexes of vanadium(III) and vanadium(IV) containing bipyridine and tetrachlorocatecholate ligands. Insights into the tunicate vanadium(III) coordination environment. Inorg. Chem., v.31, n.21, p.4308-4313, 1992.
88. COREY, E. J., BAILAR, Jr., John C. The stereochemistry of complex inorganic compounds. XXII. Stereospecific effects in complex ions. J. Am. Chem. Soc., v.81, p.2620-2629, 1959.

C U R R I C U L U M V I T A E

1. IDENTIFICAÇÃO:

- 1.1 - Nome: AUGUSTO SUZIN CECCATO
- 1.2 - Data de Nascimento: 2 de janeiro de 1956
- 1.3 - Naturalidaade: Lages - Santa Catarina
- 1.4 - Filiação: Ernesto Ceccato e Maurilia S. Ceccato
- 1.5 - Profissão: Professor
- 1.5 - Endereço: Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Química - CFM
Campus Universitário - C. Postal 476
CEP. 88040-900 - Florianópolis - S. C.
Tel. (0482) - 319219

2. FORMAÇÃO - VIDA ESCOLAR

2.1 - Curso superior - Graduação:

Universidade Federal de Santa Catarina
Licenciatura de 1º Grau em Ciências - 1980/1
Licenciatura de 2º Grau em Química - 1982/1

2.2 - Cursos de Pós-Graduação:

2.2.1-Curso de Pós-Graduação em Físico-Química - Mestrado
Universidade Federal de Santa Catarina
Título da Dissertação: Cinética e mecanismo da
oxidação da tiouréia através de complexos de
Fe(III)- α -diiminos e Ni(III)-amino- oxima-imino.
Período: 1983/2 a 1986/1
Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

2.2.2-Curso de Pós-Graduação em Química - Doutorado
Universidade Federal de Santa Catarina
Título da Tese: Este trabalho.
Período: 1988/2 - 1993/1
Orientador: Prof Dr. Ademir Neves

3. PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS.

- 3.1 - NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S. Cinética e mecanismo da oxidação da tiouréia através de complexos de Fe(III)- α -diiminos e Ni(III)-amino-oxima-imino. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba, Pr, 1986.
- 3.2 - NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S., NUBER, Bernhard WEISS, Johannes Estrutura cristalina e eletroquímica de uma nova espécie de vanádio (III) de relevância bioinorgânica. XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-010, Caxambu, MG, 1990, Química Nova, v.13, n.2, 1990.
- 3.3 - NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S. e ERTHAL, Sueli M. D. Um novo complexo binuclear de vanádio (V) de relevância bioinorgânica. XIX Congresso Latinoamericano de Química. p.152, Buenos Aires, Argentina, 1990.
- 3.4 - NEVES, Ademir, CECCATO, Augusto S. Síntese e caracterização de uma nova espécie de vanádio (III) de relevância bioinorgânica. XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-005, Caxambu, MG, 1991.
- 3.5 - NEVES, Ademir*, CECCATO, Augusto S., ERTHAL, Sueli M. D. A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex. Inorg. Chim. Acta., v.187, p.119-121, 1991.

- 3.6 - CECCATO, Augusto S., ERASMUS-BUHR, Claudia, HAASE, Wolfgang, GEHRING, S. e NEVES, Ademir Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e espectro-eletroquímica de uma nova espécie de vanádio (IV) oxo de relevância bioinorgânica. XV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. QI-129, Caxambu, MG, 1992.
- 3.7 - NEVES, Ademir*, CECCATO, AUGUSTO S., VENCATO, Ivo et al. Synthesis, structure and electrochemical characterization of new non-oxo vanadium(IV) complex. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.652-654, 1992.
- 3.8 - CECCATO, Augusto S., NEVES, Ademir Correlação linear entre as energias das transferências de carga fenolatos (catecolatos) V(IV) não oxo e os diferentes comprimentos de ligação vanádio oxigênio de fenolatos (catecolatos). 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-011, Caxambu, MG, 1993.
- 3.9 - CECCATO, Augusto S., NEVES, Ademir Estrutura cristalina, eletroquímica, espectroscopia eletrônica e reatividade de uma nova espécie de V(IV) oxo modelo para a vanádio soro transferrina humana. 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-010, Caxambu, MG, 1993.

3. ATIVIDADES PROFISSIONAIS.

- 3.1 - Estado de Santa Catarina
Função: Professor de Ciências 1º Grau
Período: 25/02/81 a 21/01/85.
Função: Professor de Química 2º Grau
Período: 22/01/85 a 19/12/92.
- 3.2 - Universidade Federal de Santa Catarina
Função: Professor Assistente
Período: 19/12/92 até a presente data.

**SÍNTESSE, ESTRUTURA CRISTALINA,
ELETROQUÍMICA E PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE NOVOS
COMPOSTOS DE VANÁDIO
DE IMPORTÂNCIA
BIOINORGÂNICA.**

por

AUGUSTO SUZIN CECCATO

MATERIAL SUPLEMENTAR CONTENDO OS PARÂMETROS DA COLETA DE DADOS,
REFINAMENTO, COORDENADAS ATÔMICAS, DE VIBRAÇÃO TÉRMICA,
COMPRIMENTOS E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO DOS COMPOSTOS:
[V^{IV}(BBPEN)]'; [V^{IV}(TBEN)]; [O=V^{IV}(BBPEN)]
E [O=V^{IV}(BBPPN)].

UFSC

SETEMBRO - 1993

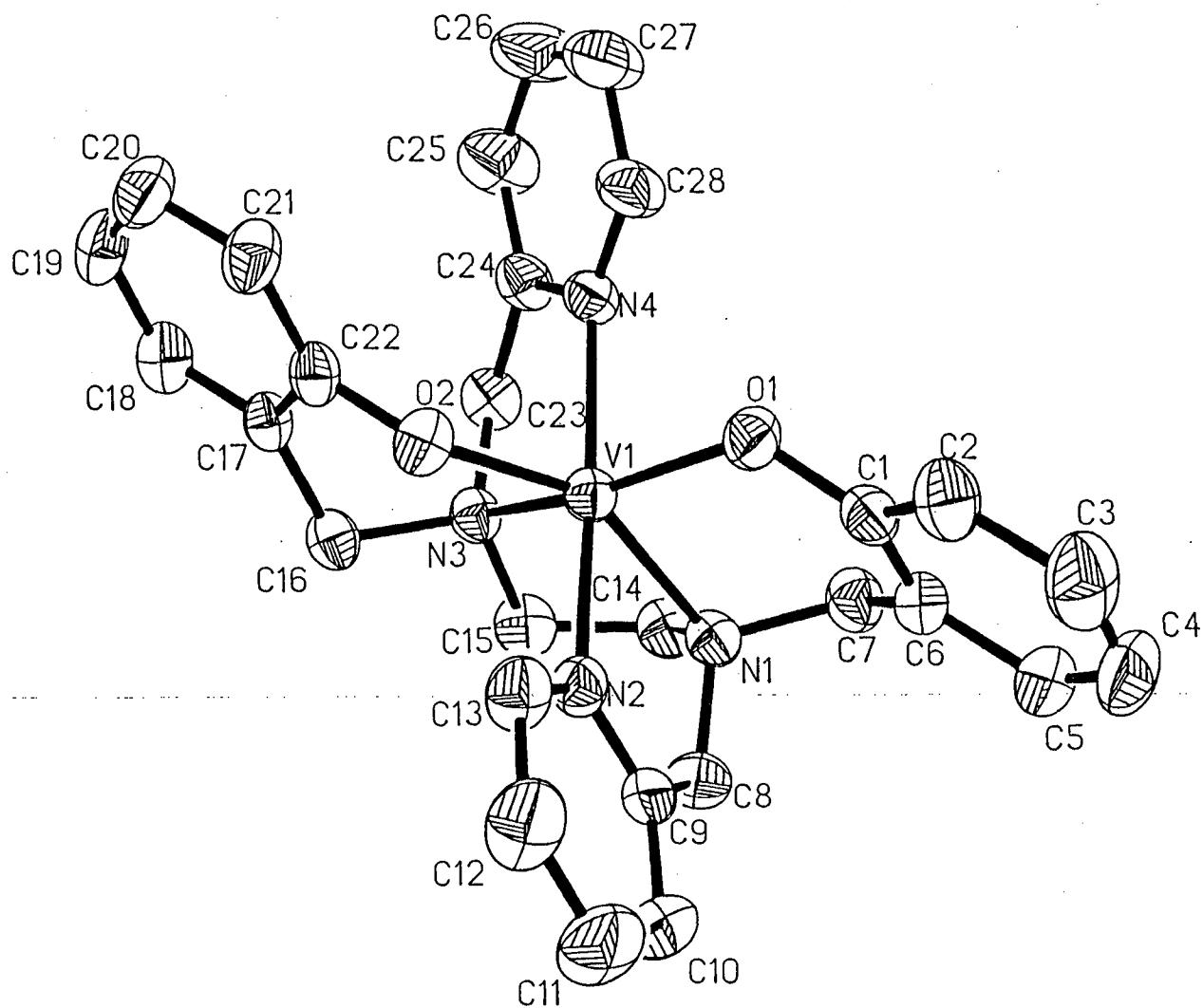
ÍNDICE

PÁGINA

$[V^{IV}(\text{BBPEN})] \Rightarrow N,N',N,N'-\text{bis}[(2\text{-hidroxibenzoil})(2\text{-metilpiridil})]\text{ etilenodiaminavanádio}$ (III)	01
$[V^{IV}(\text{TBEN})] \Rightarrow N,N,N',N'\text{-tetrakis}(2\text{-hidroxibenzoil})\text{ etilenodiaminavanádio}$ (IV)	31
$[O=V^{IV}(\text{BBPEN})] \Rightarrow Oxo\{N,N',N,N'\text{-bis}[(2\text{-hidroxibenzoil})(2\text{-metilpiridil})]\text{ etilenodiammina}\}\text{vanádio}$ (IV)	42
$[O=V^{IV}(\text{BBPPN})] \Rightarrow Oxo\{N,N',N,N'\text{-bis}[(2\text{-hidroxibenzoil})(2\text{-metilpiridil})]\text{-1,3-propanodiamina}\}\text{vanádio}$ (IV)	56

Composto de vanádio (III) com o ligante H₂BBPEN:

[V^{III}(BBPEN)]⁺ ⇒ N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiaminavanádio (III).



Desenho ORTEP da estrutura molecular cristalina do cátion [V^{III}(BBPEN)]⁺.

Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto $[V^{III}(BBPEN)]PF_6$.

Fórmula	$[C_{28}H_{28}N_4O_2V][PF_6]$
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	648,48
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$\bar{P}\bar{1}$ (nº 2)
Z	2
a (Å)	11,036 (6)
b (Å)	11,102 (7)
c (Å)	12,017 (7)
α (°)	90,78 (4)
β (°)	91,46 (4)
γ (°)	108,14 (4)
V (Å ³)	1398,35
D _c (g.cm ⁻³)	1,54
Forma do cristal, dimensões (mm)	Paralelepípedo, 0,19 x 0,26 x 0,42
Radiação	Mo K α (0,7107 Å)
Temperatura (K)	298
Faixa de hkl medidos	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 15$
Número de dados coletados; faixa de θ (°)	6436; $3 \leq 2\theta \leq 55$
Número de reflexões únicas	3580

Número de reflexões	
observadas	3897 [I > 2σ (I)]
Método utilizado para a resolução da estrutura	Síntese de Fourier e Patterson; subseqüentes Sínteses de Fourier Diferenciais.
Refinamento	C, N, O, V, P, F com parâmetro termais anisotrópicos.
Parâmetros refinados	382
R	0,058
R _w	0,050
Difratômetro utilizado	AEDII-Siemens
Programa utilizado	SHELXTL-PLUS, 1988.
Razão do desvio máximo no refinamento LS com desvio standard estimado (Δ/σ)	0,006
Residual máximo no mapeamento da Fourier-diferença ($e^-/\text{\AA}^3$)	0,66
Fonte dos fatores de espalhamento	International Tables for X-ray Crystallography (1974)
Coeficiente de absorção μ (cm^{-1})	4,7

AFIX	43	0.07013	-0.01564	0.01555	0.01338
H3A	2	0.39962	0.20082	-0.09335	11.00000
AFIX	0				41.00000
C4	1	0.31240	0.04914	-0.00217	11.00000
	0.07400	-0.01974	0.00562	0.04382	0.05972
AFIX	43				0.08904 =
H4A	2	0.36654	0.00013	-0.02292	11.00000
AFIX	0				41.00000
C5	1	0.21401	0.00013	0.06900	11.00000
	0.05558	-0.00850	-0.00167	0.03171	0.06564
AFIX	43				0.05502 =
H5A	2	0.20025	-0.08295	0.09824	11.00000
AFIX	0				41.00000
C6	1	0.13500	0.06988	0.09913	11.00000
	0.03724	-0.00443	0.00263	0.01910	0.04715
C7	1	0.01705	0.01057	0.16445	11.00000
	0.04346	-0.00188	0.00199	0.01352	0.03730
AFIX	23				=
H7A	2	0.01341	-0.07422	0.18327	11.00000
H7B	2	-0.05619	0.00815	0.11855	11.00000
AFIX	0				31.00000
C8	1	0.12555	0.08645	0.34433	11.00000
	0.04007	0.00924	-0.00002	0.02406	0.06122
AFIX	23				0.05135 =
H8A	2	0.15704	0.01866	0.32196	11.00000
H8B	2	0.09686	0.07384	0.41929	11.00000
AFIX	0				31.00000
C9	1	0.23123	0.20837	0.34063	11.00000
	0.03227	-0.00495	-0.00020	0.02271	0.04423
C10	1	0.35337	0.21854	0.38001	11.00000
	0.06916	-0.00463	-0.00806	0.03655	0.05375
AFIX	43				0.06895 =
H10A	2	0.37343	0.14585	0.40719	11.00000
AFIX	0				41.00000
C11	1	0.44399	0.33561	0.38029	11.00000
	0.10186	-0.01492	-0.00917	0.02591	0.03731
AFIX	43				0.08188 =
H11A	2	0.52913	0.34454	0.40700	11.00000
AFIX	0				41.00000
C12	1	0.41463	0.43975	0.34193	11.00000
	0.09532	-0.01678	0.00045	0.00939	0.03797
AFIX	43				0.06072 =
H12A	2	0.47852	0.52141	0.34110	11.00000
AFIX	0				41.00000
C13	1	0.29025	0.42302	0.30512	11.00000
	0.05415	-0.00585	0.00509	0.01029	0.03411
AFIX	43				0.04707 =
H13A	2	0.26688	0.49361	0.27723	11.00000
AFIX	0				41.00000
C14	1	-0.10712	0.01897	0.32744	11.00000
	0.04171	0.00937	0.00559	0.00806	0.05328
AFIX	23				0.03403 =
H14A	2	-0.17695	-0.00548	0.27387	11.00000
H14B	2	-0.09986	-0.05497	0.36394	11.00000
AFIX	0				31.00000
C15	1	-0.11165	0.33383	0.43740	11.00000
	0.03356	-0.00127	0.00493	0.00929	0.04218
AFIX	23				0.04071 =
H16A	2	-0.16992	0.30908	0.49705	11.00000
					31.00000

H16B	2	-0.02576	0.35213	0.46627	11.00000	31.00000
AFIX	0	-0.12442	0.45206	0.38618	11.00000	0.03555
C17	1	-0.03526	-0.00547	-0.00004	0.00737	0.03341
C18	1	-0.21175	0.50634	0.42300	11.00000	0.03710
AFIX	0	0.05230	-0.00855	0.00857	0.00446	0.04340
AFIX	43	-0.06758	-0.01379	0.00724	0.01682	
H18A	2	-0.26490	0.47176	0.48364	11.00000	41.00000
AFIX	0	-0.28506	0.65366	0.40105	11.00000	41.00000
C20	1	-0.14559	0.66902	0.28818	11.00000	0.06705
AFIX	43	0.06533	-0.00156	0.00484	0.02451	0.04410
H20A	2	-0.15442	0.74360	0.25396	11.00000	41.00000
AFIX	0	-0.00089	0.65327	0.19158	11.00000	41.00000
C22	1	-0.04351	0.50743	0.29960	11.00000	0.03358
AFIX	0	0.03972	-0.00623	0.00124	0.00380	0.03062
C23	1	-0.26644	0.19929	0.29804	11.00000	0.03477
AFIX	43	0.04567	0.00167	0.00376	0.00230	0.04295
H23A	2	-0.32017	0.22800	0.34643	11.00000	31.00000
H23B	2	-0.30197	0.10743	0.26536	11.00000	31.00000
AFIX	0	-0.26121	0.26315	0.18957	11.00000	0.03245
C24	1	-0.03916	-0.00517	-0.00431	0.00519	0.04553
C25	1	-0.36233	0.29410	0.14089	11.00000	0.03694
AFIX	43	0.06369	0.00429	-0.00374	0.01951	0.10011
H25A	2	-0.44186	0.27533	0.17802	11.00000	41.00000
AFIX	0	-0.34935	0.35039	0.03987	11.00000	0.05589
C26	1	0.06582	0.01167	-0.01694	0.03946	0.11562
AFIX	43	-0.41837	0.37438	0.00695	11.00000	41.00000
H26A	2	-0.23584	0.37550	-0.01393	11.00000	0.06974
AFIX	0	0.04414	0.01220	-0.00532	0.03410	0.09116
C27	1	-0.22527	0.41381	-0.08565	11.00000	41.00000
AFIX	0	-0.13803	0.34205	0.03675	11.00000	0.05736
C28	1	0.03413	0.01103	0.00442	0.02007	0.06148
AFIX	43	-0.05814	0.35870	0.00051	11.00000	41.00000
H28A	2	-0.26490	0.47176	0.48364	11.00000	41.00000
AFIX	0	0.57507	0.16115	-0.32168	11.00000	0.06141
P1	5	0.06009	0.00698	0.00924	0.01320	0.05646
F11	6	0.43349	0.13191	-0.34606	11.00000	0.05773
AFIX	0	0.17887	0.09412	-0.01059	0.00017	0.25469
F12	6	0.57311	0.26894	-0.24643	11.00000	0.30830
AFIX	0	0.16544	-0.05247	0.06170	0.00063	0.11097
F13	6	0.05187	0.07625	-0.21937	11.00000	0.15471
AFIX	0	0.16535	0.14100	0.05661	0.08539	0.23862
F14	6	-0.39454	0.25202	0.57968	11.00000	0.12097
AFIX	0	0.14296	0.11626	0.05779	0.06849	0.20532
F15	6	-0.28242	0.18834	0.70056	11.00000	0.07060
AFIX	0	0.19431	0.14192	0.01708	0.06189	0.42048

F16 6 -0.41956 0.05820 0.60653 11.00000 0.38575 0.18155 =
0.27855 -0.10772 0.04079 0.15610

END
FMAP AND GRID SET BY PROGRAM

FMAP 2 -1 36
GRID -3.030 -2 -2 3.030 2 2

6.88 SECONDS CPU TIME 457 PAGE FAULTS

RESIDUALS BEFORE CYCLE 1 FOR V(III)-(BBPEN) PF6
R = 0.0578 RW = 0.0500 RG = WR = 0.0437 RM = 0.0437
N = 3580 NP = 382 MAX(NP) = 800 S = Goof = 2.8202
WEIGHT = 1.0000 / (SIGMA**2(F) + 0.000000 F*F)

CYCLE 1

ESD SHIFT/ESD

CORRELATION MATRIX ELEMENTS GREATER THAN 0.5

98.	103.	0.5308	99.	103.	0.5249	152.	157.	0.5214	153.	157.	0.5063	351.	353.	0.5486
352.	353.	0.5704	360.	362.	0.5125	361.	362.	0.5034	377.	382.	0.5666	378.	382.	0.5651

3028.86 SECONDS CPU TIME 617 PAGE FAULTS

RESIDUALS BEFORE CYCLE 2 FOR V(III)-(BBPEN) PF6
R = 0.0578 RW = 0.0500 RG = WR = 0.0437 RM = 0.0437
N = 3580 NP = 382 MAX(NP) = 800 S = Goof = 2.8197
WEIGHT = 1.0000 / (SIGMA**2(F) + 0.000000 F*F)

CYCLE 2

ESD SHIFT/ESD

CORRELATION MATRIX ELEMENTS GREATER THAN 0.5

98.	103.	0.5308	99.	103.	0.5250	152.	157.	0.5227	153.	157.	0.5076	351.	353.	0.5483
352.	353.	0.5704	360.	362.	0.5126	361.	362.	0.5034	377.	382.	0.5664	378.	382.	0.5649

3028.51 SECONDS CPU TIME 0 PAGE FAULTS

RESIDUALS BEFORE CYCLE 3 FOR V(III)-(BBPEN) PF6
R = 0.0578 RW = 0.0500 RG = WR = 0.0437 RM = 0.0437
N = 3580 NP = 382 MAX(NP) = 800 S = Goof = 2.8197
WEIGHT = 1.0000 / (SIGMA**2(F) + 0.000000 F*F)

CYCLE 3

ESD SHIFT/ESD

CORRELATION MATRIX ELEMENTS GREATER THAN 0.5

98.	103.	0.5308	99.	103.	0.5250	152.	157.	0.5226	153.	157.	0.5076	351.	353.	0.5484
352.	353.	0.5702	360.	362.	0.5126	361.	362.	0.5035	377.	382.	0.5666	378.	382.	0.5651

3028.53 SECONDS CPU TIME 0 PAGE FAULTS

RESIDUALS BEFORE CYCLE 4 FOR V(III)-(BBPEN) PF6
R = 0.0578 RW = 0.0500 RG = WR = 0.0437 RM = 0.0437

N = 3580	NP = 382	MAX(NP) = 800	S = Goof = 2.8197	
WEIGHT =	1.0000 / (SIGMA**2(F) + 0.00000 F*F)			
CYCLE	4	OVERALL SCALE	ESD	SHIFT/ESD
1	1	1.58014	0.00255	0.000
2	2	0.00061	0.00005	-0.001
3	3	0.05133	0.00429	0.000
4	4	0.06188	0.00409	0.001
5	V1	X/A	0.01550	0.00008
6	V1	Y/B	0.28019	0.00008
7	V1	Z/C	0.22855	0.00007
8	V1	U11	0.03372	0.00007
9	V1	U22	0.03142	0.00007
10	V1	U23	0.03005	0.00007
11	V1	U23	0.00374	0.00035
12	V1	U13	0.00403	0.00036
13	V1	U12	0.00863	0.00037
14	V1	X/A	0.08031	0.00031
15	01	Y/B	0.25969	0.00029
16	01	Z/C	0.08850	0.00024
17	01	U11	0.05137	0.00023
18	01	U22	0.04400	0.000207
19	01	U33	0.03507	0.000196
20	01	U23	0.00743	0.000157
21	01	U13	0.01255	0.000164
22	01	U12	0.02205	0.000179
23	02	X/A	0.04301	0.00028
24	02	Y/B	0.45314	0.00027
25	02	Z/C	0.26472	0.00025
26	02	U11	0.03483	0.000197
27	02	U22	0.03579	0.000192
28	02	U33	0.04505	0.000207
29	02	U23	0.00262	0.000157
30	02	U13	0.01027	0.000160
31	02	U12	0.00898	0.000159
32	N1	X/A	0.01318	0.000137
33	N1	Y/B	0.08335	0.00034
34	N1	Z/C	0.26922	0.00031
35	N1	U11	0.04966	0.000252
36	N1	U22	0.03524	0.000238
37	N1	U33	0.03553	0.000238
38	N1	U23	0.00170	0.000187
39	N1	U13	0.00121	0.000194
40	N1	U12	0.00884	0.000197
41	N2	X/A	0.19986	0.00035
42	N2	Y/B	0.30896	0.00036
43	N2	Z/C	0.30595	0.00030
44	N2	U11	0.03437	0.000243
45	N2	U22	0.03915	0.000243
46	N2	U33	0.03850	0.000242
47	N2	U23	-0.00340	0.000194
48	N2	U13	0.00136	0.000191
49	N2	U12	0.01231	0.000203
50	N3	X/A	-0.13674	0.00036
51	N3	Y/B	0.22680	0.00034
52	N3	Z/C	0.35325	0.00029
53	N3	U11	0.03991	0.000247
54	N3	U22	0.03222	0.000224
55	N3	U33	0.03091	0.000223
56	N3	U23	0.00097	0.000178
57	N3	U13	0.00404	0.000185
58	N3	U12	0.00771	0.000189
59	N4	X/A	-0.15033	0.00036
60	N4	Y/B	0.28636	0.00035
61	N4	Z/C	0.13574	0.00030

62	U11	0.03507	-0.001
63	U22	0.04405	0.001
64	U33	0.03205	0.000
64	U23	-0.00108	0.000
65	U13	-0.00196	0.000
65	U12	0.01193	0.000
66	U12	0.15652	-0.001
68	C1	0.19172	-0.001
69	C1	Y/B	0.00047
70	C1	Z/C	0.00038
71	C1	U11	0.00192
72	C1	U22	0.00192
73	C1	X/A	0.00192
74	C1	U23	0.00192
75	C1	U13	0.00192
76	C1	U12	0.00192
77	C1	X/A	0.00192
78	C2	Y/B	0.00192
79	C2	Z/C	0.00192
80	C2	U11	0.00192
81	C2	U22	0.00192
82	C2	U33	0.00192
83	C2	U23	0.00192
84	C2	U13	0.00192
85	C2	U12	0.00192
86	C3	X/A	0.00192
87	C3	Y/B	0.00192
88	C3	Z/C	0.00192
89	C3	U11	0.00192
90	C3	U22	0.00192
91	C3	U33	0.00192
92	C3	U23	0.00192
93	C3	U13	0.00192
94	C4	X/A	0.00192
95	C4	Y/B	0.00192
96	C4	Z/C	0.00192
97	C4	U11	0.00192
98	C4	U22	0.00192
99	C4	U33	0.00192
100	C4	U23	0.00192
101	C4	U13	0.00192
102	C4	U12	0.00192
103	C4	X/A	0.00192
104	C5	Y/B	0.00192
105	C5	Z/C	0.00192
106	C5	U11	0.00192
107	C5	U22	0.00192
108	C5	U33	0.00192
109	C5	U23	0.00192
110	C5	U13	0.00192
111	C5	U12	0.00192
112	C5	X/A	0.00192
113	C6	Y/B	0.00192
114	C6	Z/C	0.00192
115	C6	U11	0.00192
116	C6	U22	0.00192
117	C6	U33	0.00192
118	C6	U23	0.00192
119	C6	U13	0.00192
120	C6	U12	0.00192
121	C6	X/A	0.00192
122	C7	Y/B	0.00192
123	C7	Z/C	0.00192
124	C7	U11	0.00192
125	C7	U22	0.00192
126	C7	U33	0.00192
127	C7	U23	0.00192

128	U23	-0.00201
129	C7	0.00050
130	C7	0.00273
131	C8	0.00270
132	C8	0.00048
133	C8	0.00046
134	C8	0.00048
135	C8	0.00046
136	C8	0.00046
137	C8	0.00046
138	C8	0.00046
139	C8	0.00046
140	C9	0.00046
141	C9	0.00046
142	C9	0.00046
143	C9	0.00046
144	C9	0.00046
145	C9	0.00046
146	C9	0.00046
147	C9	0.00046
148	C9	0.00046
149	C10	0.00046
150	C10	0.00046
151	C10	0.00046
152	C10	0.00046
153	C10	0.00046
154	C10	0.00046
155	C10	0.00046
156	C10	0.00046
157	C10	0.00046
158	C11	0.00046
159	C11	0.00046
160	C11	0.00046
161	C11	0.00046
162	C11	0.00046
163	C11	0.00046
164	C11	0.00046
165	C11	0.00046
166	C11	0.00046
167	C12	0.00046
168	C12	0.00046
169	C12	0.00046
170	C12	0.00046
171	C12	0.00046
172	C12	0.00046
173	C12	0.00046
174	C12	0.00046
175	C12	0.00046
176	C13	0.00046
177	C13	0.00046
178	C13	0.00046
179	C13	0.00046
180	C13	0.00046
181	C13	0.00046
182	C13	0.00046
183	C13	0.00046
184	C13	0.00046
185	C14	0.00046
186	C14	0.00046
187	C14	0.00046
188	C14	0.00046
189	C14	0.00046
190	C14	0.00046
191	C14	0.00046
192	C14	0.00046
193	C14	0.00046

194	X/A	C15	0.00048
195	Y/B	C15	0.00042
196	Z/C	C15	0.00039
197	U11	C15	0.000358
198	U22	C15	0.000303
199	U33	C15	0.000295
200	U23	C15	0.000248
201	U13	C15	0.000263
202	U12	C15	0.000264
203	X/A	C16	-0.0001
204	Y/B	C16	0.000045
205	Z/C	C16	0.000041
206	U11	C16	0.000036
207	U22	C16	0.000035
208	U33	C16	0.000030
209	U23	C16	0.0000234
210	U13	C16	0.0000233
211	U12	C16	0.0000245
212	X/A	C17	0.000044
213	Y/B	C17	0.000042
214	Z/C	C17	0.000037
215	U11	C17	0.0000364
216	U22	C17	0.0000338
217	U33	C17	0.0000317
218	U12	C17	0.00003517
219	X/A	C17	-0.0000551
220	Y/B	C17	0.000042
221	Z/C	C17	0.000042
222	U11	C18	0.0000224
223	U22	C18	0.0000227
224	U33	C18	0.0000232
225	U12	C18	0.0000294
226	X/A	C18	0.0000233
227	Y/B	C18	0.0000279
228	Z/C	C18	0.0000282
229	U11	C18	0.0000224
230	U22	C18	0.0000227
231	U33	C18	0.0000232
232	U12	C18	0.0000294
233	X/A	C19	0.0000267
234	Y/B	C19	0.0000267
235	Z/C	C19	0.0000259
236	U11	C19	0.0000259
237	U22	C19	0.0000258
238	U33	C19	0.0000258
239	U12	C19	0.0000258
240	X/A	C19	0.0000232
241	Y/B	C19	0.0000232
242	Z/C	C19	0.0000232
243	U11	C19	0.0000232
244	U22	C19	0.0000232
245	U33	C19	0.0000232
246	U12	C19	0.0000232
247	X/A	C20	0.0000296
248	Y/B	C20	0.0000413
249	Z/C	C20	0.0000328
250	U11	C20	0.0000401
251	U22	C20	0.000042
252	U33	C20	0.000042
253	U12	C20	0.000047
254	X/A	C21	0.000047
255	Y/B	C21	0.000047
256	Z/C	C21	0.000047
257	U11	C21	0.0000373
258	U22	C21	0.0000373
259	U33	C21	0.0000373
260	U12	C21	0.0000373
261	X/A	C22	-0.00001
262	Y/B	C22	0.00001
263	Z/C	C22	0.00001
264	U11	C22	0.00001
265	U22	C22	0.00001
266	U33	C22	0.00001
267	U12	C22	0.00001
268	X/A	C23	0.000049
269	Y/B	C23	0.000043
270	Z/C	C23	0.000043
271	U11	C23	0.000042
272	U22	C23	0.000042
273	U33	C23	0.000042
274	U12	C23	0.000042
275	X/A	C24	0.000043
276	Y/B	C24	0.000042
277	Z/C	C24	0.000042
278	U11	C24	0.000042
279	U22	C24	0.000042
280	U33	C24	0.000042
281	U12	C24	0.000042
282	X/A	C25	0.000042
283	Y/B	C25	0.000042
284	Z/C	C25	0.000042
285	U11	C25	0.000042
286	U22	C25	0.000042
287	U33	C25	0.000042
288	U12	C25	0.000042
289	X/A	C26	0.000042
290	Y/B	C26	0.000042
291	Z/C	C26	0.000042
292	U11	C26	0.000042
293	U22	C26	0.000042
294	U33	C26	0.000042
295	U12	C26	0.000042
296	X/A	C27	0.000042
297	Y/B	C27	0.000042
298	Z/C	C27	0.000042
299	U11	C27	0.000042
300	U22	C27	0.000042
301	U33	C27	0.000042
302	U12	C27	0.000042
303	X/A	C28	0.000042
304	Y/B	C28	0.000042
305	Z/C	C28	0.000042
306	U11	C28	0.000042
307	U22	C28	0.000042
308	U33	C28	0.000042
309	U12	C28	0.000042
310	X/A	C29	0.000042
311	Y/B	C29	0.000042
312	Z/C	C29	0.000042
313	U11	C29	0.000042
314	U22	C29	0.000042
315	U33	C29	0.000042
316	U12	C29	0.000042
317	X/A	C30	0.000042
318	Y/B	C30	0.000042
319	Z/C	C30	0.000042
320	U11	C30	0.000042
321	U22	C30	0.000042
322	U33	C30	0.000042
323	U12	C30	0.000042
324	X/A	C31	0.000042
325	Y/B	C31	0.000042
326	Z/C	C31	0.000042
327	U11	C31	0.000042
328	U22	C31	0.000042
329	U33	C31	0.000042
330	U12	C31	0.000042
331	X/A	C32	0.000042
332	Y/B	C32	0.000042
333	Z/C	C32	0.000042
334	U11	C32	0.000042
335	U22	C32	0.000042
336	U33	C32	0.000042
337	U12	C32	0.000042
338	X/A	C33	0.000042
339	Y/B	C33	0.000042
340	Z/C	C33	0.000042
341	U11	C33	0.000042
342	U22	C33	0.000042
343	U33	C33	0.000042
344	U12	C33	0.000042
345	X/A	C34	0.000042
346	Y/B	C34	0.000042
347	Z/C	C34	0.000042
348	U11	C34	0.000042
349	U22	C34	0.000042
350	U33	C34	0.000042
351	U12	C34	0.000042
352	X/A	C35	0.000042
353	Y/B	C35	0.000042
354	Z/C	C35	0.000042
355	U11	C35	0.000042
356	U22	C35	0.000042
357	U33	C35	0.000042
358	U12	C35	0.000042
359	X/A	C36	0.000042
360	Y/B	C36	0.000042
361	Z/C	C36	0.000042
362	U11	C36	0.000042
363	U22	C36	0.000042
364	U33	C36	0.000042
365	U12	C36	0.000042
366	X/A	C37	0.000042
367	Y/B	C37	0.000042
368	Z/C	C37	0.000042
369	U11	C37	0.000042
370	U22	C37	0.000042
371	U33	C37	0.000042
372	U12	C37	0.000042
373	X/A	C38	0.000042
374	Y/B	C38	0.000042
375	Z/C	C38	0.000042
376	U11	C38	0.000042
377	U22	C38	0.000042
378	U33	C38	0.000042
379	U12	C38	0.000042
380	X/A	C39	0.000042
381	Y/B	C39	0.000042
382	Z/C	C39	0.000042
383	U11	C39	0.000042
384	U22	C39	0.000042
385	U33	C39	0.000042
386	U12	C39	0.000042
387	X/A	C40	0.000042
388	Y/B	C40	0.000042
389	Z/C	C40	0.000042
390	U11	C40	0.000042
391	U22	C40	0.000042
392	U33	C40	0.000042
393	U12	C40	0.000042
394	X/A	C41	0.000042
395	Y/B	C41	0.000042
396	Z/C	C41	0.000042
397	U11	C41	0.000042
398	U22	C41	0.000042
399	U33	C41	0.000042
400	U12	C41	0.000042
401	X/A	C42	0.000042
402	Y/B	C42	0.000042
403	Z/C	C42	0.000042
404	U11	C42	0.000042
405	U22	C42	0.000042
406	U33	C42	0.000042
407	U12	C42	0.000042
408	X/A	C43	0.000042
409	Y/B	C43	0.000042
410	Z/C	C43	0.000042
411	U11	C43	0.000042
412	U22	C43	0.000042
413	U33	C43	0.000042
414	U12	C43	0.000042
415	X/A	C44	0.000042
416	Y/B	C44	0.000042
417	Z/C	C44	0.000042
418	U11	C44	0.000042
419	U22	C44	0.000042
420	U33	C44	0.000042
421	U12	C44	0.000042
422	X/A	C45	0.000042
423	Y/B	C45	0.000042
424	Z/C	C45	0.000042
425	U11	C45	0.000042
426	U22	C45	0.000042
427	U33	C45	0.000042
428	U12	C45	0.000042
429	X/A	C46	0.000042
430	Y/B	C46	0.000042
431	Z/C	C46	0.000042
432	U11	C46	0.000042
433	U22	C46	0.000042
434	U33	C46	0.000042
435	U12	C46	0.000042
436	X/A	C47	0.000042
437	Y/B	C47	0.000042
438	Z/C	C47	0.000042
439	U11	C47	0.000042
440	U22	C47	0.000042
441	U33	C47	0.000042
442	U12	C47	0.000042
443	X/A	C48	0.000042
444	Y/B	C48	0.000042
445	Z/C	C48	0.000042
446	U11	C48	0.000042
447	U22	C48	0.000042
448	U33	C48	0.000042
449	U12	C48	0.000042
450	X/A	C49	0.000042
451	Y/B	C49	0.000042
452	Z/C	C49	0.000042
453	U11	C49	0.000042
454	U22	C49	0.000042
455	U33	C49	0.000042
456	U12	C49	0.000042
457	X/A	C50	0.000042
458	Y/B	C50	0.000042
459	Z/C	C50	0.000042
460	U11	C50	0.000042
461	U22	C50	0.000042
462	U33	C50	0.000042
463	U12	C50	0.000042
464	X/A	C51	0.000042
465	Y/B	C51	0.000042
466	Z/C	C51	0.000042
467	U11	C51	0.000042
468	U22	C51	0.000042
469	U33	C51	0.000042
470	U12	C51	

260	C22	U11	0.03355	0.00287	-0.001
261	C22	U22	0.03068	0.00272	0.001
262	C22	U33	0.03970	0.00295	0.001
263	C22	U23	-0.00826	0.00225	-0.001
264	C22	U13	0.00127	0.00231	-0.001
265	C22	U12	0.00383	0.00225	0.000
266	C23	X/A	-0.26543	0.00043	-0.001
267	C23	Y/B	0.19928	0.00044	0.000
268	C23	Z/C	0.29801	0.00038	-0.001
269	C23	U11	0.03484	0.00302	0.001
270	C23	U22	0.04297	0.00310	-0.001
271	C23	U33	0.04570	0.00321	0.000
272	C23	U23	0.0167	0.00249	0.000
273	C23	U13	0.00372	0.00246	0.000
274	C23	U12	0.00231	0.00241	0.000
275	C24	X/A	-0.26121	0.00046	-0.001
276	C24	Y/B	0.26314	0.00046	0.001
277	C24	Z/C	0.18956	0.00040	-0.001
278	C24	U11	0.03246	0.00296	-0.001
279	C24	U22	0.04593	0.00318	0.000
280	C24	U33	0.03908	0.00303	0.001
281	C24	Z/C	-0.00520	0.00244	-0.001
282	C24	U13	-0.00433	0.00239	-0.001
283	C24	U12	0.00523	0.00248	0.000
284	C25	X/A	-0.36235	0.00052	-0.001
285	C25	Y/B	0.29407	0.00057	-0.002
286	C25	Z/C	0.14088	0.00049	0.000
287	C25	U11	0.03704	0.00353	0.001
288	C25	U22	0.10026	0.00527	0.000
289	C25	U33	0.06381	0.00428	0.000
290	C25	U23	0.00425	0.00376	0.001
291	C25	U13	-0.00367	0.00311	0.000
292	C25	U12	0.01966	0.00347	0.000
293	C26	X/A	-0.34929	0.00058	0.000
294	C26	Y/B	0.35051	0.00062	0.000
295	C26	Z/C	0.03990	0.00051	-0.001
296	C26	U11	0.05553	0.00441	-0.001
297	C26	U22	0.11603	0.00590	0.000
298	C26	U33	0.06574	0.00462	0.000
299	C26	U23	0.01150	0.00414	0.000
300	C26	U13	-0.01720	0.00359	0.000
301	C26	U12	0.05900	0.00424	0.000
302	C27	X/A	-0.23584	0.00057	-0.001
303	C27	Y/B	0.37543	0.00057	0.000
304	C27	Z/C	-0.01395	0.00046	0.001
305	C27	U11	0.06979	0.00463	-0.001
306	C27	U22	0.09080	0.00494	0.000
307	C27	U33	0.0458	0.00368	0.001
308	C27	U23	0.01251	0.00334	0.000
309	C27	U13	-0.00539	0.00332	0.000
310	C27	U12	0.03402	0.00395	0.000
311	C28	X/A	-0.13801	0.00053	-0.002
312	C28	Y/B	0.34201	0.00048	0.001
313	C28	Z/C	0.01114	0.00267	0.000
314	C28	U12	0.03477	0.00040	0.000
315	C28	U22	0.06139	0.00378	0.001
316	C28	U33	0.03403	0.00306	0.000
317	C28	U23	0.01114	0.00267	0.000
318	C28	Z/C	0.00450	0.00265	0.000
319	C28	U12	0.02002	0.00303	0.000
320	F1	X/A	0.57507	0.00017	0.000
321	P1	Y/B	0.16116	0.00016	0.000
322	P1	Z/C	-0.32168	0.00014	0.000
323	P1	U11	0.06146	0.00119	0.001
324	P1	U22	0.05644	0.00110	0.000
325	P1	U33	0.06009	0.00111	0.000

326	P1	U23	0.00698	0.00089	0.000
327	P1	U13	0.00925	0.00089	0.001
328	P1	U12	0.01319	0.00088	0.000
329	F11	X/A	0.43350	0.00039	0.001
330	F11	Y/B	0.13190	0.00056	-0.002
331	F11	Z/C	-0.34607	0.00043	0.000
332	F11	U11	0.05777	0.00300	0.000
333	F11	U22	0.25494	0.00632	0.000
334	F11	U33	0.17995	0.00519	-0.001
335	F11	U23	0.09428	0.00475	-0.001
336	F11	U13	-0.01051	0.00315	-0.002
337	F11	U12	0.00008	0.00361	-0.003
338	F12	X/A	0.57308	0.00666	-0.001
339	F12	Y/B	0.26892	0.00465	-0.001
340	F12	Z/C	-0.24642	0.00466	0.001
341	F12	U11	0.30815	0.00698	0.000
342	F12	U22	0.11095	0.00624	0.000
343	F12	U33	0.16552	0.00548	0.000
344	F12	U23	-0.05242	0.00396	0.001
345	F12	U13	0.06175	0.00532	0.002
346	F12	U12	0.00062	0.00476	0.001
347	F13	X/A	0.54187	0.00048	0.001
348	F13	Y/B	0.07624	0.00055	-0.001
349	F13	Z/C	-0.21938	0.00042	0.001
350	F13	U11	0.15469	0.00486	0.001
351	F13	U22	0.23868	0.00621	-0.001
352	F13	U33	0.16531	0.00498	0.001
353	F13	U23	0.14093	0.00468	0.000
354	F13	U13	0.05650	0.00385	0.001
355	F13	U12	0.08549	0.00453	0.000
356	F14	X/A	-0.39456	0.00042	-0.001
357	F14	Y/B	0.25200	0.00048	-0.001
358	F14	Z/C	0.57967	0.00038	-0.001
359	F14	U11	0.12100	0.00399	0.000
360	F14	U22	0.20545	0.00531	0.000
361	F14	U33	0.14289	0.00421	-0.001
362	F14	U23	0.11629	0.00388	0.000
363	F14	U13	0.05770	0.00323	-0.001
364	F14	U12	0.06844	0.00374	0.000
365	F15	X/A	-0.28242	0.00046	0.001
366	F15	Y/B	0.18837	0.00079	0.006
367	F15	Z/C	0.70056	0.00051	0.004
368	F15	U11	0.07051	0.00363	0.000
369	F15	U22	0.42052	0.01049	-0.001
370	F15	U33	0.19433	0.00614	-0.001
371	F15	U23	0.14188	0.00664	-0.002
372	F15	U13	0.01695	0.00373	-0.001
373	F15	U12	0.06183	0.00521	-0.002
374	F16	X/A	-0.41948	0.00085	0.004
375	F16	Y/B	0.05823	0.00059	0.001
376	F16	Z/C	0.60665	0.00060	0.002
377	F16	U11	0.38528	0.01168	0.002
378	F16	U22	0.18150	0.00616	0.000
379	F16	U33	0.27878	0.00868	0.000
380	F16	U23	-0.10769	0.00620	0.001
381	F16	U13	0.04067	0.00779	0.002
382	F16	U12	0.15599	0.00691	0.002

CORRELATION MATRIX ELEMENTS GREATER THAN 0.5

98.	103.	0.5308	99.	103.	0.5250	152.	157.	0.5225	153.	157.	0.5075	351.	353.	0.5484
352.	353.	0.5702				361.	362.	0.5035	377.	382.	0.5666	378.	382.	0.5651

V(III)-(BBPEN) PF6

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
V1	0.01550	0.28019	0.22855	1.00000	0.03372	0.03142	0.03005	0.00374	0.00403	0.00863	0.03200
	0.00008	0.00008	0.00007	0.00000	0.00050	0.00047	0.00046	0.00035	0.00036	0.00037	0.00031
O1	0.08031	0.25969	0.08850	1.00000	0.05137	0.04400	0.03507	0.00743	0.01255	0.02205	0.04157
	0.00031	0.00029	0.00024	0.00000	0.00223	0.00207	0.00196	0.00157	0.00164	0.00179	0.00137
O2	0.04301	0.45314	0.26472	1.00000	0.03482	0.03579	0.04505	0.00262	0.01027	0.00898	0.03854
	0.00028	0.00027	0.00025	0.00000	0.00197	0.00192	0.00207	0.00157	0.00160	0.00159	0.00126
N1	0.01318	0.08335	0.26922	1.00000	0.04066	0.03524	0.03553	0.00170	0.00121	0.00884	0.03783
	0.00037	0.00034	0.00031	0.00000	0.00252	0.00238	0.00238	0.00167	0.00194	0.00197	0.00158
N2	0.19986	0.30896	0.30595	1.00000	0.03437	0.03915	0.03850	-0.00340	0.00136	0.01231	0.03748
	0.00035	0.00036	0.00030	0.00000	0.00243	0.00243	0.00242	0.00194	0.00191	0.00203	0.00158
N3	-0.13674	0.22680	0.35325	1.00000	0.03991	0.03222	0.03091	0.00097	0.00404	0.00771	0.03511
	0.00036	0.00034	0.00029	0.00000	0.00247	0.00224	0.00223	0.00178	0.00185	0.00189	0.00150
N4	-0.15033	0.28636	0.13574	1.00000	0.03507	0.04405	0.03205	-0.00108	-0.00196	0.01193	0.03722
	0.00036	0.00035	0.00030	0.00000	0.00243	0.00254	0.00235	0.00192	0.00192	0.00198	0.00158
C1	0.15652	0.19172	0.06037	1.00000	0.04049	0.04865	0.03248	-0.00527	-0.00256	0.01552	0.04029
	0.00046	0.00047	0.00038	0.00000	0.00316	0.00332	0.00289	0.00243	0.00236	0.00263	0.00204
C2	0.25662	0.24136	-0.01148	1.00000	0.05046	0.05360	0.04846	-0.00387	0.01050	0.01179	0.05175
	0.00049	0.00050	0.00041	0.00000	0.00360	0.00360	0.00347	0.00279	0.00282	0.00297	0.00231
H2A	0.27318	0.32554	-0.03905	1.00000	0.06188						
	0.00049	0.00050	0.00041	0.00000	0.00409						
C3	0.33201	0.16763	-0.04261	1.00000	0.04538	0.08208	0.07005	-0.01545	0.01566	0.01328	0.06727
	0.00053	0.00060	0.00049	0.00000	0.00383	0.00481	0.00451	0.00378	0.00324	0.00355	0.00284
H3A	0.39925	0.20112	-0.09362	1.00000	0.06188						
	0.00053	0.00060	0.00049	0.00000	0.00409						
C4	0.31240	0.04913	-0.00214	1.00000	0.05972	0.06899	0.07390	-0.01966	0.00569	0.04281	0.06960
	0.00056	0.00062	0.00050	0.00000	0.00439	0.00515	0.00472	0.00392	0.00355	0.00404	0.00310
H4A	0.36664	0.00030	-0.02310	1.00000	0.06188						
	0.00056	0.00062	0.00050	0.00000	0.00409						
C5	0.21402	0.00013	0.06901	1.00000	0.06564	0.05492	0.05559	-0.00850	-0.00184	0.03165	0.05592
	0.00054	0.00053	0.00044	0.00000	0.00418	0.00374	0.00379	0.00294	0.00315	0.00330	0.00255
H5A	0.20008	-0.08309	0.09799	1.00000	0.06188						
	0.00054	0.00053	0.00044	0.00000	0.00409						
C6	0.13502	0.06989	0.09913	1.00000	0.04711	0.04399	0.03724	-0.00444	0.00262	0.01905	0.04169
	0.00047	0.00047	0.00039	0.00000	0.00339	0.00316	0.00300	0.00245	0.00249	0.00270	0.00208
C7	0.01696	0.01061	0.16443	1.00000	0.05753	0.03741	0.04349	-0.00201	0.00192	0.01352	0.04646
	0.00048	0.00044	0.00038	0.00000	0.00365	0.00300	0.00322	0.00250	0.00273	0.00270	0.00214
H7A	0.01486	-0.07368	0.18352	1.00000	0.05133						
	0.00048	0.00044	0.00038	0.00000	0.00429						

H7B	-0.05668	0.00676	0.11852	1.00000	0.05133	0.04413	0.04935
C8	0.12550	0.08645	0.34434	1.00000	0.06116	0.04005	0.00003
H8A	0.00048	0.00046	0.00040	0.00000	0.00384	0.00260	0.00302
H8B	0.09727	0.07378	0.41943	1.00000	0.05133	0.00343	0.00274
C9	0.23124	0.20837	0.34062	1.00000	0.04427	0.05271	0.00495
C10	0.35335	0.21855	0.38004	1.00000	0.05377	0.06881	0.00503
H10A	0.37382	0.14573	0.40633	1.00000	0.06188	0.00420	0.00336
C11	0.44400	0.33557	0.36926	1.00000	0.03737	0.08196	0.01072
H11A	0.52904	0.34503	0.40757	1.00000	0.06188	0.00409	0.00409
C12	0.41463	0.43976	0.34193	1.00000	0.03791	0.06064	0.00546
H12A	0.47834	0.52149	0.34070	1.00000	0.06188	0.00409	0.00409
C13	0.29019	0.42299	0.30506	1.00000	0.03421	0.04671	0.00546
H13A	0.26792	0.49464	0.27827	1.00000	0.06188	0.00334	0.00334
C14	-0.10719	0.01900	0.32739	1.00000	0.05339	0.03409	0.00621
H14A	-0.17079	-0.00724	0.27398	1.00000	0.05133	0.00409	0.00409
H14B	-0.09860	-0.05384	0.36488	1.00000	0.05133	0.00349	0.00349
C15	-0.13175	0.11014	0.41120	1.00000	0.05574	0.03817	0.01402
H15A	-0.06440	0.13237	0.46718	1.00000	0.05133	0.00429	0.00429
H15B	-0.21168	0.07105	0.44551	1.00000	0.05133	0.00429	0.00429
C16	-0.11149	0.33388	0.43718	1.00000	0.04198	0.04070	0.03372
H16A	-0.02647	0.35152	0.46617	1.00000	0.05133	0.00315	0.00300
H16B	-0.17161	0.30879	0.49563	1.00000	0.05133	0.00336	0.00245

C17	-0.12441	0.45204	0.38618	1.00000	0.03564	0.03338	0.03517	-0.00551	-0.00002	0.00732	0.03560
	0.00044	0.00042	0.00037	0.00000	0.00294	0.00279	0.00282	0.00224	0.00227	0.00232	0.00185
C18	-0.21173	0.50834	0.42302	1.00000	0.03694	0.04330	0.05250	-0.00860	0.00855	0.00425	0.04611
	0.00046	0.00046	0.00042	0.00000	0.00313	0.00323	0.00347	0.00267	0.00259	0.00258	0.00211
H18A	-0.26551	0.47152	0.48322	1.00000	0.06188	0.04245	0.04387	0.06757	-0.01385	0.00726	0.01683
	0.00046	0.00046	0.00042	0.00000	0.00409	0.00340	0.00332	0.00404	0.00292	0.00291	0.00272
C19	-0.22321	0.61618	0.37501	1.00000	0.06168	0.04245	0.04387	0.06757	-0.01385	0.00726	0.05057
	0.00048	0.00048	0.00047	0.00000	0.00409	0.00340	0.00332	0.00404	0.00292	0.00291	0.00230
H19A	-0.28430	0.65442	0.40147	1.00000	0.06168	0.04245	0.04387	0.06757	-0.01385	0.00726	0.05057
	0.00048	0.00048	0.00047	0.00000	0.00409	0.00340	0.00332	0.00404	0.00292	0.00291	0.00230
C20	-0.14560	0.66902	0.28821	1.00000	0.06710	0.03896	0.06508	-0.00141	0.00478	0.02455	0.05518
	0.00052	0.00052	0.00047	0.00000	0.00413	0.00328	0.00401	0.00286	0.00324	0.00307	0.00247
H20A	-0.15451	0.74312	0.25315	1.00000	0.06188	0.04009	0.04009	0.04009	0.00194	0.01390	0.01196
	0.00052	0.00052	0.00047	0.00000	0.00409	0.00326	0.00345	0.00252	0.00281	0.00270	0.00219
C21	-0.05516	0.61587	0.25131	1.00000	0.05712	0.03226	0.05226	0.00194	0.01390	0.01196	0.04744
	0.00049	0.00049	0.00043	0.00000	0.00373	0.00296	0.00345	0.00252	0.00281	0.00270	0.00219
H21A	-0.00048	0.65445	0.19218	1.00000	0.06188	0.04009	0.04009	0.04009	0.00194	0.01390	0.01196
	0.00049	0.00049	0.00043	0.00000	0.00409	0.00326	0.00345	0.00252	0.00281	0.00270	0.00219
C22	-0.04350	0.50744	0.29962	1.00000	0.03355	0.03068	0.03970	-0.00826	0.00127	0.00363	0.03615
	0.00043	0.00042	0.00038	0.00000	0.00287	0.00272	0.00295	0.00225	0.00231	0.00225	0.00184
C23	-0.26643	0.19928	0.29801	1.00000	0.03484	0.04297	0.04570	0.00167	0.00372	0.00231	0.04338
	0.00043	0.00044	0.00044	0.00000	0.00302	0.00310	0.00321	0.00249	0.00246	0.00241	0.00200
H23A	-0.31992	0.22631	0.34642	1.00000	0.05133	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00043	0.00044	0.00044	0.00000	0.00038	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H23B	-0.30218	0.10940	0.28558	1.00000	0.05133	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00043	0.00044	0.00044	0.00000	0.00038	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C24	-0.26121	0.26314	0.18956	1.00000	0.03246	0.04553	0.03908	-0.00520	-0.00433	0.00523	0.04077
	0.00046	0.00046	0.00046	0.00000	0.00296	0.00318	0.00303	0.00244	0.00239	0.00248	0.00198
C25	-0.36235	0.29407	0.14068	1.00000	0.03704	0.10026	0.06381	0.00425	0.00367	0.01986	0.06751
	0.00052	0.00052	0.00057	0.00000	0.00049	0.00053	0.000527	0.000428	0.000376	0.000311	0.000347
H25A	-0.44167	0.27587	0.17828	1.00000	0.06188	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00052	0.00052	0.00057	0.00000	0.00049	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C26	-0.34929	0.35051	0.03920	1.00000	0.05553	0.11463	0.06574	0.01150	-0.01720	0.03900	0.07653
	0.00058	0.00058	0.00051	0.00000	0.00441	0.00590	0.00462	0.00414	0.00359	0.00424	0.00328
H26A	-0.41917	0.37258	0.06537	1.00000	0.06188	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00058	0.00058	0.00062	0.00000	0.00407	0.00441	0.00441	0.00409	0.00334	0.00332	0.00355
C27	-0.23584	0.37543	-0.01395	1.00000	0.06979	0.09060	0.04458	0.01251	-0.00539	0.03402	0.06627
	0.00057	0.00057	0.00057	0.00000	0.00463	0.00494	0.00368	0.00334	0.00332	0.00332	0.00293
H27A	-0.22511	0.41526	-0.08501	1.00000	0.06188	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00057	0.00057	0.00057	0.00000	0.00407	0.00441	0.00441	0.00409	0.00334	0.00332	0.00355
C28	-0.13801	0.34201	0.03677	1.00000	0.05760	0.06139	0.03403	0.01114	-0.00539	0.03402	0.06627
	0.00053	0.00053	0.00048	0.00000	0.00407	0.00378	0.00371	0.00306	0.00267	0.00265	0.00231
H28A	-0.05844	0.35919	-0.05008	1.00000	0.06188	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00053	0.00053	0.00048	0.00000	0.00407	0.00378	0.00371	0.00306	0.00267	0.00265	0.00231

F1	0.57507	0.16116	-0.32168	1.00000	0.06146	0.05644	0.06009	0.00698	0.00925	0.01319	0.0634
	0.00017	0.03016	0.00014	0.00000	0.00119	0.00110	0.00111	0.00089	0.00089	0.00088	0.00073
F11	0.43350	0.13190	-0.34607	1.00000	0.05777	0.25494	0.17995	0.09428	-0.01051	0.00008	0.17482
	0.00039	0.00056	0.00043	0.00000	0.00300	0.00632	0.00519	0.00475	0.00315	0.00361	0.00322
F12	0.57308	0.26892	-0.24642	1.00000	0.30815	0.11095	0.16552	-0.05242	0.06175	0.00062	0.20932
	0.00066	0.00046	0.00046	0.00000	0.00898	0.00424	0.00548	0.00396	0.00532	0.00476	0.00424
F13	0.54187	0.07624	-0.21938	1.00000	0.15469	0.23868	0.16531	0.14093	0.05650	0.08549	0.17844
	0.00048	0.00055	0.00042	0.00000	0.00486	0.00621	0.00498	0.00468	0.00385	0.00453	0.00351
F14	-0.39456	0.25200	0.57967	1.00000	0.12100	0.20545	0.14289	0.11629	0.05770	0.06844	0.15038
	0.00042	0.00046	0.00038	0.00000	0.00399	0.00531	0.00421	0.00388	0.00323	0.00374	0.00296
F15	-0.28242	0.18837	0.70056	1.00000	0.07051	0.42052	0.19433	0.14188	0.01695	0.06183	0.23032
	0.00046	0.00079	0.00051	0.00000	0.00363	0.01049	0.00614	0.00664	0.00373	0.00521	0.00474
F16	-0.41948	0.05823	0.60565	1.00000	0.38528	0.18150	0.27878	-0.10769	0.04667	0.15599	0.26683
	0.00085	0.00059	0.00060	0.00000	0.01168	0.00616	0.00868	0.00620	0.00779	0.00691	0.00590

RESIDUALS BEFORE CYCLE 5 FOR V(III)-(BBPEN) PF6
R = 0.0578 RW = 0.0500 RS = WR = 0.0437 RM = 0.0437
N = 3580 NP = 382 MAX(NP) = 800 S = 600F = 2.8197
WEIGHT = 1.0000 / (SIGMA**2(F) + 0.000000 F*F)
R = 0.0642 wR = 0.0443 FOR ALL 3897 DATA
141.86 SECONDS CPU TIME 0 PAGE FAULTS

NON-BONDED DISTANCES FOR V(III)-(EBPEN) PF6

18

Second atoms generated by transformation:		Q.000000 +X		0.000000 +Y		0.000000 +Z	
H8B -H8A	1.568	H14B-H14A	1.568	H16B-H16A	1.568	H7B -H7A	1.568
H28A-N4	1.989	H13A-N2	1.998	C9 -H8A	2.012	C24 -H23A	2.012
C4 -H3A	2.018	H7A -N1	2.018	H7B -N1	2.019	C24 -H23A	2.023
H11A-C10	2.025	C17 -H16B	2.026	H23A-N3	2.026	H28A-C25	2.024
H8A -N1	2.028	C17 -H15A	2.028	H15B-N3	2.028	C19 -H18A	2.027
H15A-N3	2.029	H14A -N1	2.029	H8B -N1	2.028	H16B-N3	2.028
H7B -C6	2.032	H5A -C4	2.032	H16A -N3	2.029	H7A -C6	2.031
C11 -H10A	2.038	H15B-C14	2.038	C27 -H26A	2.035	H19A-C18	2.037
C6 -H5A	2.040	H15A-C14	2.040	C5 -H4A	2.038	F16 -F15	2.038
H27A-C26	2.042	H12A-C20	2.043	C15 -H14A	2.040	C21 -H20A	2.040
H10A-C9	2.053	C13 -H12A	2.054	C28 -H27A	2.043	H12A-C11	2.044
F13 -F11	2.127	F15 -F14	2.150	H2A -C1	2.056	F13 -F12	2.050
H8A -H7A	2.259	H14A-H7B	2.299	H15A-H8B	2.168	H23B-H11A	2.173
H26A-H10A	2.324	C28 -C24	2.327	H15B-H14A	2.313	H15A-H14B	2.313
H11A-H10A	2.338	H21A-H20A	2.341	H19A-H8A	2.332	H28A-H27A	2.334
H13A-H12A	2.349	H27A-H26A	2.349	H7A -H5A	2.342	H3A -H15A	2.345
C11 -C9	2.365	C5 -C3	2.368	H15B-H14B	2.342	H20A-H19A	2.345
C2 -C01	2.373	N4 -N2	2.376	H15B-H14B	2.350	H12A-H11A	2.348
C17 -C02	2.381	C10 -N2	2.382	H2A -C1	2.356	F16 -F15	2.348
C12 -C10	2.390	H8A -C7	2.396	C6 -C2	2.400	C21 -H20A	2.340
C4 -C2	2.402	C8 -N2	2.403	C5 -C1	2.404	C3 -C1	2.405
C21 -C17	2.408	C22 -C16	2.408	C23 -C15	2.427	C13 -C11	2.369
C15 -N1	2.445	C14 -N3	2.445	C8 -C7	2.451	C6 -C1	2.370
C24 -N3	2.480	C23 -C16	2.481	C21 -C15	2.380	H13A-O2	2.380
H14B-C6	2.499	C6 -N1	2.503	C21 -C2	2.384	C14 -H8B	2.384
C25 -C23	2.538	H7A -C5	2.541	C6 -C4	2.400	C19 -C17	2.401
F14 -H16B	2.579	H16B-C15	2.579	C5 -C1	2.404	C22 -C20	2.401
C14 -H7A	2.607	H16B-H15A	2.607	C23 -C15	2.427	C23 -N4	2.405
H15A-N1	2.655	H14A-N3	2.655	C8 -C7	2.451	C28 -C26	2.405
H23B-C14	2.682	C23 -H16B	2.686	C21 -C16	2.461	C11 -C19	2.407
N4 -N3	2.717	C22 -H16A	2.733	C22 -C16	2.487	C14 -C15	2.370
C13 -C10	2.731	H16A-O2	2.733	N2 -N1	2.725	C20 -C18	2.381
H14B-C7	2.753	C6 -C3	2.753	N2 -O2	2.740	C23 -C16	2.381
C5 -C2	2.764	C20 -C17	2.767	C8 -C7	2.750	C10 -C18	2.381
C4 -C1	2.786	C22 -C19	2.786	C4 -C3	2.755	C7 -C1	2.388
F13 -H3A	2.847	H23B-N4	2.848	C22 -C16	2.764	C19 -C17	2.388
C28 -O1	2.887	N1 -O1	2.887	N2 -O1	2.864	C10 -C8	2.401
C23 -C17	2.924	C25 -H23B	2.925	N2 -O1	2.875	C14 -H8B	2.401
C28 -V1	3.038	C22 -N4	3.040	C27 -C24	2.741	C18 -H16B	2.577
H16A-V1	3.061	C13 -V1	3.062	C12 -C10	2.742	C16 -C15	2.443
H23A-C18	3.081	H7B -O5	3.084	C7 -C2	2.747	C23 -N4	2.443
O2 -O1	3.120	H7B -V1	3.151	C7 -C2	2.755	C14 -C15	2.443
H14A-V1	3.299	H15A-V1	3.324	C24 -C17	2.759	C23 -C16	2.443
C6 -V1	3.396	C9 -C1	3.436	C24 -C16	2.762	C18 -H16B	2.443
C21 -V1	4.045	C17 -N4	3.464	C17 -N4	3.464	C16 -C15	2.443

Second atoms generated by transformation:		-1.00000 +X		0.00000 +Y		0.00000 +Z	
H16A-H11A	2.412	H23A-H11A	2.536	H26A-H14A	2.554	F14 -H11A	2.563
H26A-C3	3.008	F14 -C11	3.263	C20 -H14B	3.080	C18 -H11A	2.871
Second atoms generated by transformation:		0.00000 +X		0.00000 +Y		0.00000 +Z	
H20A-H7A	2.468	H20A-H14B	2.505	H20A-C14	3.059	F16 -F13	2.163
F16 -F11	2.118	F14 -F12	2.145	F15 -F12	2.162	F14 -F11	2.172
F16 -F12	2.934	F15 -F11	3.035	F14 -F13	3.081	F15 -F13	2.205
Second atoms generated by transformation:		0.00000 -X		0.00000 -Y		0.00000 -Z	
F11 -H23B	2.738	H7B -C6	2.771	H7B -C5	2.795	F13 -H23B	2.886
F11 -H14A	2.897	H7B -C1	2.938	F11 -H14A	2.897	H7B -C1	2.938

H7B -C4 2.978 C7 -C6 3.516
Second atoms generated by transformation:
F16 -H10A 2.472 H14B-H8B 2.604 H15A-H8B 2.611 F15 -H5A 0.00000 -X 0.00000 -Y 1.00000 -Z
H16A 2.842 C17 -H16A 2.842 C18 -H16A 2.875 H18A-C12 0.00000 -X 2.946 C15 -H8B 3.002 F16 -C10 3.377
H18A-C13 2.841 C17 -H16A 2.842 C18 -H16A 2.875 H18A-C12 1.00000 -Y 3.037 C18 -C13 1.00000 -Z
3.535
Second atoms generated by transformation:
F12 -H13A 2.704 F12 -H12A 2.807 F12 -C13 1.00000 -X 1.00000 -Y 0.00000 -Z
H28A-H21A 2.430 H27A-H13A 2.630
Second atoms generated by transformation:
H28A-H21A 2.430 H27A-H13A 2.630 0.00000 -X 1.00000 -Y 0.00000 -Z
Second atoms generated by transformation:
F16 -F16 3.106 -1.00000 -X 0.00000 -Y 1.00000 -Z

V(III)-(BEPEN) PF₆

EQUIVALENT ATOMS BONDED TO UNIQUE ATOMS

	X/A	Y/B	Z/C	BONDED TO	GENERATED FROM
P1 A	-0.42493	0.16116	0.67832	F14	P1
F14A	0.50543	0.25200	-0.42033	P1	F14
F15A	0.71757	0.18837	-0.29944	P1	F15
F16A	0.58051	0.05623	-0.39335	P1	F16

BOND LENGTHS AND ANGLES

V1	-O1	1.884 (0.003)			
V1	-O2	1.891 (0.003)	111.5 (0.1)		
V1	-N1	2.238 (0.004)	68.9 (0.1)	153.1 (0.1)	
V1	-N2	2.144 (0.004)	90.4 (0.2)	85.3 (0.2)	76.8 (0.1)
V1	-N3	2.225 (0.004)	151.5 (0.1)	89.5 (0.1)	78.5 (0.2)
V1	-N4	2.139 (0.004)	85.1 (0.2)	86.7 (0.1)	111.0 (0.1)
O1	-V1	1.884 (0.003)	O1	O2	N2
O1	-C1	1.339 (0.007)	129.2 (0.3)	V1	N3
C2	-V1	1.891 (0.003)			
C2	-C22	1.350 (0.006)	127.6 (0.2)	V1	
N1	-V1	2.238 (0.004)			
N1	-C7	1.495 (0.006)	109.9 (0.3)		
N1	-C8	1.506 (0.007)	110.7 (0.3)	109.5 (0.4)	
N1	-C14	1.495 (0.006)	108.6 (0.3)	109.1 (0.3)	109.0 (0.3)
N2	-V1	2.144 (0.004)			
N2	-C9	1.337 (0.007)	119.0 (0.3)	V1	C8
N2	-C13	1.346 (0.006)	120.9 (0.4)	119.3 (0.4)	C9
N3	-V1	2.225 (0.004)			
N3	-C15	1.494 (0.006)	109.5 (0.3)		
N3	-C16	1.503 (0.006)	108.0 (0.3)	108.9 (0.3)	
N3	-C23	1.502 (0.006)	110.9 (0.3)	108.2 (0.3)	111.3 (0.4)
N4	-V1	2.139 (0.004)			
N4	-C24	1.353 (0.006)	118.3 (0.3)		
N4	-C28	1.338 (0.006)	119.9 (0.3)	V1	C24
C1	-O1	1.339 (0.007)			
C1	-C2	1.397 (0.007)	120.2 (0.5)		
C1	-C6	1.388 (0.007)	120.7 (0.4)	O1	C2
C2	-C1	1.397 (0.007)			

C10 -H10A 0.960(0.001)	121.0(0.3)			
C10 -C11 1.371(0.008)	118.1(0.6)	120.9(0.4)		
	C9	H10A		
H10A-C10 0.960(0.001)				
C11 -C10 1.371(0.008)				
C11 -H11A 0.960(0.001)	119.6(0.4)			
C11 -C12 1.377(0.010)	120.9(0.6)	119.6(0.3)		
	C10	H11A		
H11A-C11 0.960(0.001)				
C12 -C11 1.377(0.010)				
C12 -H12A 0.960(0.001)	121.0(0.3)			
C12 -C13 1.387(0.008)	118.0(0.5)	121.0(0.3)		
	C11	H12A		
H12A-C12 0.960(0.001)				
C13 -N2 1.346(0.006)				
C13 -C12 1.387(0.008)	121.8(0.5)			
C13 -H13A 0.960(0.001)	119.1(0.3)	119.1(0.3)		
	N2	C12		
H13A-C13 0.960(0.001)				
C14 -N1 1.495(0.006)				
C14 -H14A 0.960(0.001)	109.6(0.2)			
C14 -H14B 0.960(0.001)	109.5(0.3)	109.5(0.0)		
C14 -C15 1.506(0.007)	109.2(0.3)	109.6(0.3)	109.5(0.3)	
	N1	H14A	H14B	
H14A-C14 0.960(0.001)				
H14B-C14 0.960(0.001)				
C15 -N3 1.494(0.006)				
C15 -C14 1.506(0.007)	109.2(0.4)			
C15 -H15A 0.960(0.001)	109.6(0.2)	109.6(0.4)		
C15 -H15B 0.960(0.001)	109.5(0.3)	109.5(0.2)	109.5(0.0)	
	N3	C14	H15A	
H15A-C15 0.960(0.001)				
H15B-C15 0.960(0.001)				
C16 -N3 1.503(0.006)				
C16 -H16A 0.960(0.001)	108.9(0.3)			
C16 -H16B 0.960(0.001)	108.8(0.2)	109.5(0.0)		
C16 -C17 1.501(0.007)	111.8(0.4)	108.9(0.2)	108.8(0.3)	
	N3	H16A	H16B	
H16A-C16 0.960(0.001)				
H16B-C16 0.960(0.001)				

C26	-C25	1.364 (0.009)						
C26	-H26A	0.960 (0.001)	120.1 (0.4)					
C26	-C27	1.376 (0.009)	119.8 (0.6)	120.1 (0.4)				
			C25	H26A				
H26A-C26		0.960 (0.001)						
C27	-C26	1.376 (0.009)						
C27	-H27A	0.960 (0.001)	120.8 (0.4)					
C27	-C28	1.377 (0.009)	118.3 (0.5)	120.9 (0.3)				
			C26	H27A				
H27A-C27		0.960 (0.001)						
C28	-N4	1.338 (0.006)						
C28	-C27	1.377 (0.009)	122.1 (0.5)					
C28	-H28A	0.960 (0.001)	119.0 (0.3)	118.9 (0.3)				
			N4	C27				
H28A-C28		0.960 (0.001)						
P1	-F11	1.513 (0.005)						
P1	-F12	1.496 (0.006)	89.9 (0.4)					
P1	-F13	1.541 (0.006)	88.3 (0.3)	86.9 (0.3)				
P1	-F14A	1.542 (0.005)	90.6 (0.3)	89.8 (0.3)	176.6 (0.3)			
P1	-F15A	1.522 (0.005)	178.6 (0.4)	91.5 (0.4)	92.1 (0.3)	89.1 (0.3)		
P1	-F16A	1.439 (0.008)	91.6 (0.4)	178.5 (0.5)	93.1 (0.4)	90.2 (0.3)	87.0 (0.5)	
			F11	F12	F13	F14A	F15A	
F11	-P1	1.513 (0.005)						
F12	-P1	1.496 (0.006)						
F13	-P1	1.541 (0.006)						
F14	-P1	1.542 (0.005)						
F15	-P1	1.522 (0.005)						
F16	-P1	1.439 (0.008)						

DIFFERENCE MAP 1 FOR V(III)-(BBPEN) PF6

MAXIMUM = 139.70, MINIMUM = -124.75

MULTIPLIED BY 211.4004 (SCAN 2)

83.25 SECONDS CPU TIME 37 PAGE FAULTS

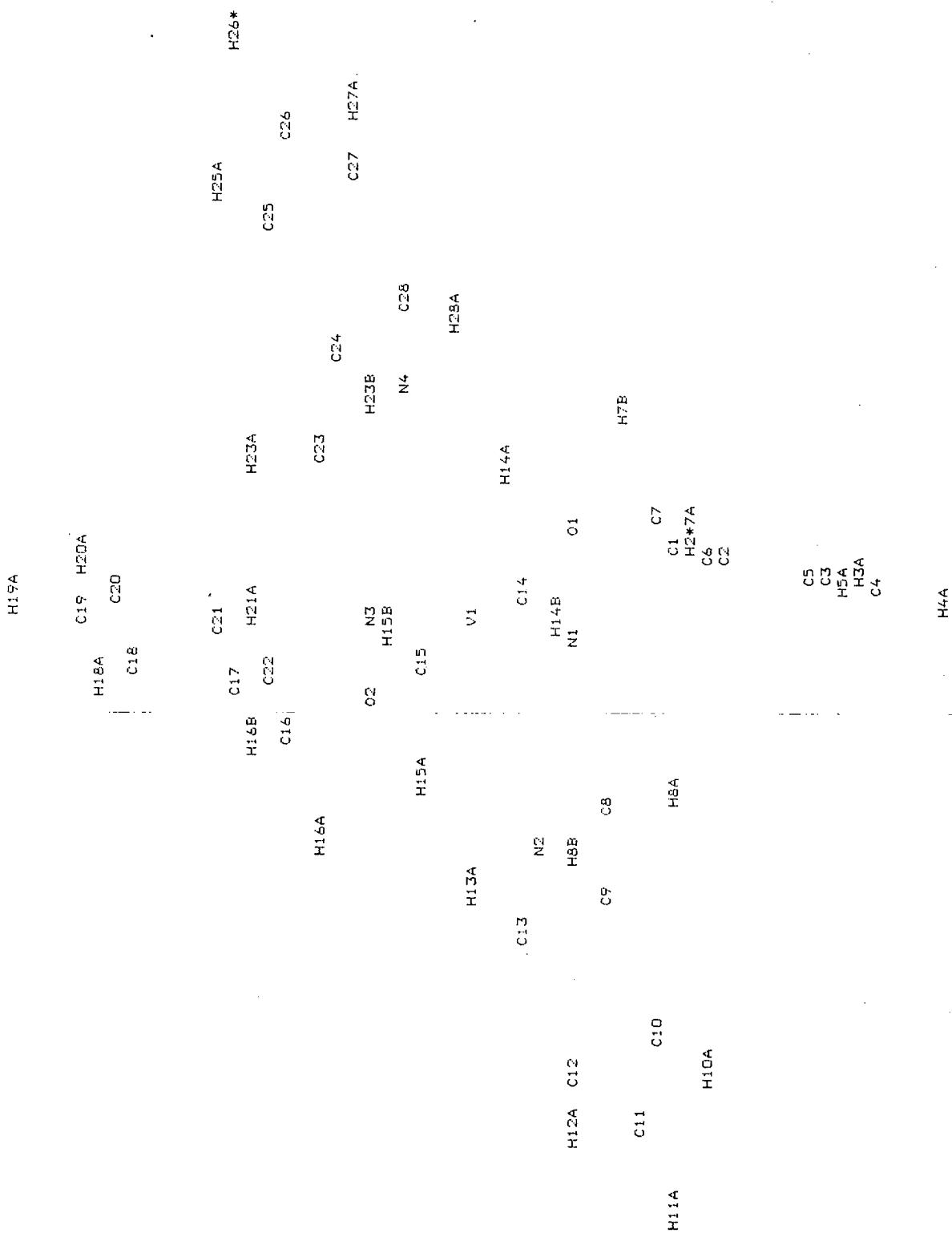
ATOM	HEIGHT	X/A	Y/B	Z/C	S.O.F.	MOLECULE	ELEVATION
V1	0.0155	0.2802	0.2285	1.0000	1	2.70	
O1	0.0803	0.0597	0.0885	1.0000	1	3.41	
O2	0.0430	0.4531	0.2647	1.0000	1	3.51	
N1	0.0132	0.0833	0.2692	1.0000	1	1.44	
N2	0.1999	0.3090	0.3059	1.0000	1	2.88	
N3	-0.1367	0.2268	0.3533	1.0000	1	1.47	
N4	-0.1503	0.2864	0.1357	1.0000	1	2.82	
C1	0.1565	0.1917	0.0604	1.0000	1	3.35	
C2	0.2566	0.2414	-0.0115	1.0000	1	4.19	
H2A	0.2732	0.3255	-0.0390	1.0000	1	4.81	
C3	0.3320	0.1678	-0.0426	1.0000	1	4.11	
H3A	0.3993	0.2011	-0.0936	1.0000	1	4.69	
C4	0.3124	0.0491	-0.0021	1.0000	1	3.24	
H4A	0.3666	0.0003	-0.0231	1.0000	1	3.20	
C5	0.2140	0.0001	0.0690	1.0000	1	2.41	
H5A	0.2001	-0.0831	0.0960	1.0000	1	1.80	
C6	0.1350	0.0699	0.0991	1.0000	1	2.47	
C7	0.0170	0.0106	0.1644	1.0000	1	1.57	
H7A	0.0149	-0.0737	0.1835	1.0000	1	1.02	
H7B	-0.0567	0.0068	0.1185	1.0000	1	1.61	
C8	0.1255	0.0864	0.3443	1.0000	1	1.34	
H8A	0.1573	0.0190	0.3218	1.0000	1	1.16	
H8B	0.0973	0.0738	0.4194	1.0000	1	0.85	
C9	0.2312	0.2084	0.3406	1.0000	1	2.25	
C10	0.3534	0.2186	0.3800	1.0000	1	2.38	
H10A	0.3738	0.1457	0.4063	1.0000	1	1.91	
C11	0.4440	0.3256	0.3803	1.0000	1	3.20	
H11A	0.5290	0.3450	0.4076	1.0000	1	3.31	
C12	0.4146	0.4398	0.3419	1.0000	1	3.88	
H12A	0.4783	0.5215	0.3407	1.0000	1	4.47	
C13	0.2902	0.4230	0.3051	1.0000	1	3.70	
H13A	0.2679	0.4946	0.2783	1.0000	1	4.16	
C14	-0.1072	0.0190	0.3274	1.0000	1	0.55	
H14A	-0.1171	-0.0072	0.2740	1.0000	1	0.52	
H14B	-0.0786	-0.0538	0.3649	1.0000	1	0.00	
C15	-0.1317	0.1101	0.4112	1.0000	1	0.58	
H15A	-0.0644	0.1324	0.4672	1.0000	1	0.57	
H15B	-0.2117	0.0711	0.4455	1.0000	1	0.03	
C16	-0.1115	0.3339	0.4374	1.0000	1	1.69	
H16A	-0.0265	0.3515	0.4682	1.0000	1	1.83	
H16B	-0.1716	0.3088	0.4956	1.0000	1	1.14	
C17	-0.1244	0.4520	0.3862	1.0000	1	2.54	
C18	-0.2117	0.5083	0.4230	1.0000	1	2.47	
H18A	-0.2655	0.4715	0.4832	1.0000	1	1.87	
C19	-0.2232	0.6162	0.3750	1.0000	1	3.26	
H19A	-0.2843	0.6544	0.4015	1.0000	1	3.20	
C20	-0.1456	0.6690	0.2882	1.0000	1	4.13	
H20A	-0.1545	0.7431	0.2532	1.0000	1	4.68	
C21	-0.0552	0.6159	0.2513	1.0000	1	4.23	
H21A	-0.0005	0.6544	0.1922	1.0000	1	4.84	
C22	-0.0435	0.5074	0.2996	1.0000	1	3.44	
C23	-0.2664	0.1993	0.2980	1.0000	1	1.31	

H23A	-0.3199	0.2283	0.3464	1.0000	1	1.11	
H23B	-0.3022	0.1094	0.2856	1.0000	1	0.61	
C24	-0.2612	0.2631	0.1896	1.0000	1	2.19	
C25	-0.3623	0.2941	0.1409	1.0000	1	2.36	
H25A	-0.4417	0.2759	0.1783	1.0000	1	1.91	
C26	-0.3493	0.3505	0.0399	1.0000	1	3.18	
H26A	-0.4192	0.3726	0.0064	1.0000	1	3.31	
C27	-0.2358	0.3754	-0.0139	1.0000	1	3.63	
H27A	-0.2251	0.4153	-0.0850	1.0000	1	4.41	
C28	-0.1380	0.3420	0.0368	1.0000	1	3.62	
H28A	-0.0584	0.3592	-0.0000	1.0000	1	4.07	
F1	0.5751	0.1612	-0.3217	1.0000	2	1.42	
F11	0.4335	0.1319	-0.3461	1.0000	2	1.42	
F12	0.5731	0.2669	-0.2464	1.0000	2	2.93	
F13	0.5419	0.0762	-0.2194	1.0000	2	1.48	
F14	0.6054	0.2520	-0.4203	1.0000	2	1.48	
F15	0.7776	0.1884	-0.2994	1.0000	2	1.42	
F16	0.5805	0.0582	-0.3933	1.0000	2	0.00	
1	140.	0.6655	0.0993	-0.3549	1.0000	2	0.39
2	137.	0.6756	0.2808	-0.3051	1.0000	2	2.33
3	136.	0.4822	0.2383	-0.3027	1.0000	2	2.53
4	126.	0.5977	0.1847	-0.2060	1.0000	2	2.38
5	120.	0.4353	0.6986	0.2289	** 0.450 FROM F12		
6	106.	0.6018	0.1609	-0.4591	1.0000	2	0.40

BONDS (INCLUDING SYMMETRY RELATED ATOMS)

V1	-01	1.88	V1	-02	1.89	V1	-N1	2.24	V1	-N2	2.14	V1	-N3	2.23	V1	-N4	2.14	O1	-C1	1.34
C1	-C2	1.40	C2	-H2A	0.96	C2	-C3	1.39	C3	-H3A	0.96	C3	-C4	1.37	C4	-H4A	0.96	C4	-C5	1.38
C5	-H5A	0.96	C1	-C6	1.39	C5	-C6	1.39	N1	-C7	1.50	C6	-C7	1.51	C7	-H7A	0.96	C7	-H7B	0.96
N1	-C8	1.51	C8	-H8A	0.96	C8	-H8B	0.96	N2	-C9	1.34	C8	-C9	1.49	C9	-C10	1.39	C10	-H1DA	0.96
C10	-C11	1.37	C11	-H11A	0.96	C11	-C12	1.38	C12	-H12A	0.96	N2	-C13	1.35	C12	-C13	1.39	C13	-H13A	0.96
N1	-C14	1.49	C14	-H14A	0.96	C14	-H14B	0.96	N3	-C15	1.49	C14	-C15	1.51	C15	-H15A	0.96	C15	-H15B	0.96
N3	-C16	1.50	C16	-H16A	0.96	C16	-H16B	0.96	C16	-C17	1.50	C17	-C18	1.38	C18	-H18A	0.96	C18	-C19	1.38
C19	-H19A	0.96	C19	-C20	1.38	C20	-H20A	0.96	C20	-C21	1.39	C21	-H21A	0.96	O2	-C22	1.35	C17	-C22	1.41
C21	-C22	1.38	N3	-C23	1.50	C23	-H23A	0.96	C23	-H23B	0.96	N4	-C24	1.35	C23	-C24	1.49	C24	-C25	1.38
C25	-H25A	0.96	C25	-C26	1.36	C26	-H26A	0.96	C26	-C27	1.38	C27	-H27A	0.96	N4	-C28	1.34	C27	-C28	1.38
C28	-H28A	0.96	P1	-F11	1.51	P1	-F12	1.50	P1	-F13	1.54	P1	-F14	1.54	P1	-F15	1.52	P1	-F16	1.44
P1	-1	1.43	F15	-1	1.16	F16	-1	1.00	P1	-2	1.45	F12	-2	1.32	F14	-2	1.55	F15	-2	1.25
P1	-3	1.55	F11	-3	1.24	F12	-3	1.15	2	-4	1.68	P1	-4	1.41	F12	-4	1.16	F13	-4	1.18
F15	-4	1.75	1	-6	1.67	P1	-6	1.68	F14	-6	1.10	F16	-6	1.36						

MOLECULE 1 FOR V(III)-(BEPEN) FF6
 MATRIX 0.5333 -0.7425 -0.4053 -0.6857 -0.0988 -0.7212 0.4955 0.6625 -0.5618 SCALE = 0.719 INCHES PER ANGSTROM



MOLECULE 2 FOR V(III)-(BEPEN) FF6
MATRIX 0.9763 -0.1285 0.1740 0.2163 0.5623 -0.7982 0.0047 0.8169 0.5768 SCALE = 1.000 INCHES PER ANGSTROM

F11

3

F13

F12
P*16

4

1 2

F14

F15

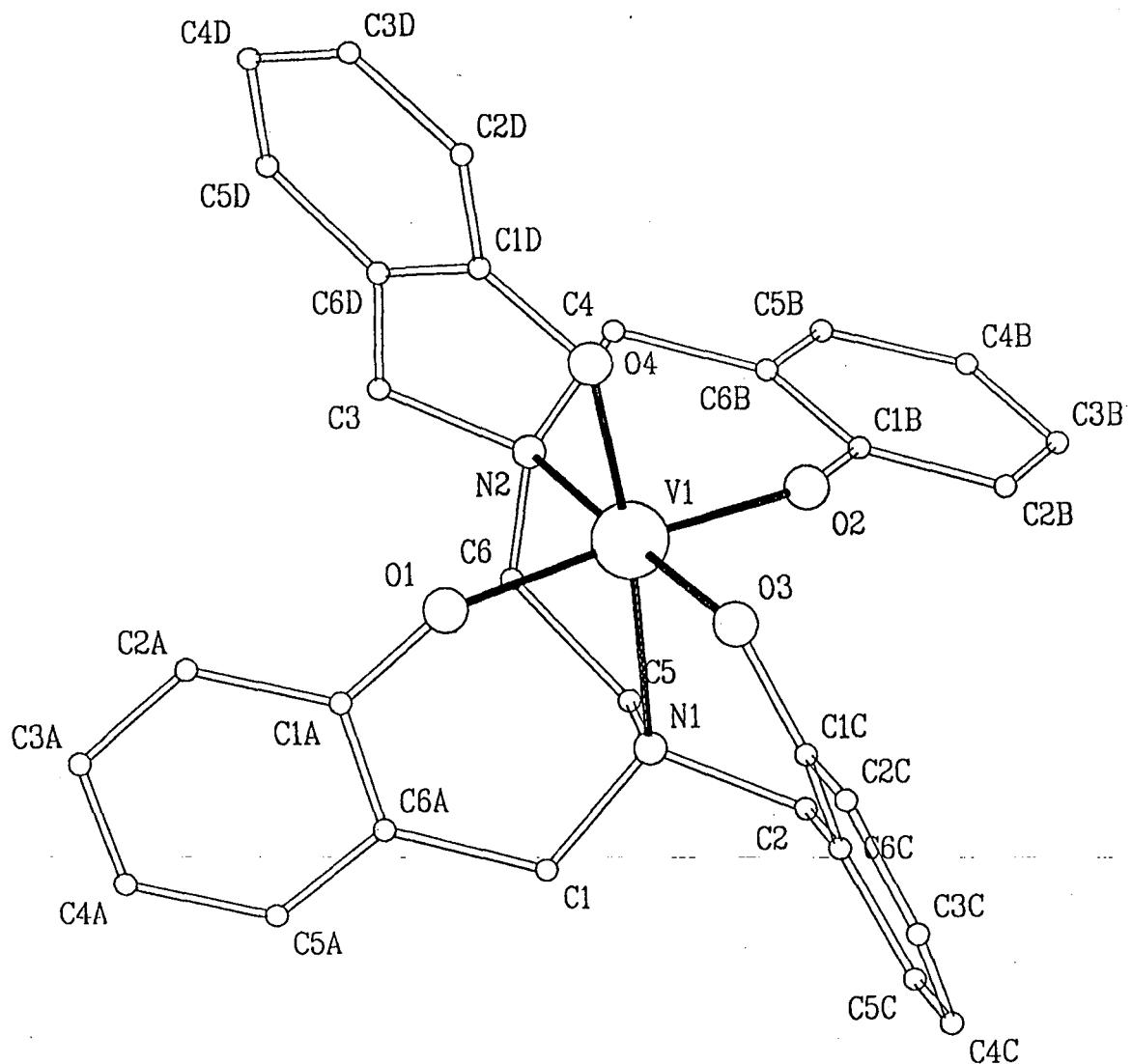
ANALYSIS OF VARIANCE FOR V(III)-(EBOPEN) PF6

	GGG	UGG	GUG	UUG	GGU	UGU	GUU	UUU	ALL
N	448	445	457	441	455	446	427	461	3580
V	129	128	117	114	124	122	131	138	126
SIN THETA									
N	398	391	304	363	384	450	298	298	304
V	213	180	154	121	96	82	67	74	78
SORT (F/FMAX)									
N	442	503	299	244	415	392	237	386	311
V	98	92	88	96	103	102	127	138	150
AES (H)									
N	220	436	429	401	365	362	318	273	228
V	143	147	144	148	136	119	126	110	87
AES (K)									
N	198	414	415	402	383	352	320	281	234
V	134	158	125	127	140	126	146	107	99
AES (L)									
N	190	368	384	373	368	325	303	263	234
V	154	165	144	153	133	127	107	105	102
%MSEB SECONDS CPU TIME									
78 PAGE FAULTS									
REST									
N	111	65	151	109	73	50	7	34	7
V	71	74	81	85	81	74	86	61	5

MOST SIGNIFICANT DEVIATIONS						D/SIGMA
H	K	L	F0	FC	D/SIGMA	
1	-1	1	119.61	114.24	6.80	
0	-1	1	85.68	89.76	6.19	
1	1	3	78.17	74.59	5.03	
-4	4	2	30.71	26.52	5.01	
0	1	1	52.19	54.37	4.72	
1	0	0	62.04	64.08	4.69	
2	2	3	35.42	31.86	4.47	
3	0	4	88.87	85.11	4.34	
-2	4	4	17.25	12.82	4.19	
-1	0	1	59.07	57.13	4.08	
-2	6	4	44.24	48.29	4.08	
-3	5	1	73.08	76.30	4.00	
-3	5	3	37.00	33.49	3.99	
-3	5	3	15.46	19.63	3.94	
-6	6	0	21.58	17.22	3.86	
-5	-6	4	26.47	22.55	3.86	
3	3	-4	11.42	16.53	3.84	
3	3	5	41.48	45.36	3.81	
-3	-1	5	54.09	50.75	3.81	
-2	-4	3	6.15	11.46	3.80	
-2	4	-1	98.05	94.80	3.73	
-5	-1	3	53.07	49.62	3.71	
-1	6	3	48.55	51.99	3.70	
-3	3	-1	24.11	27.45	3.50	
6	-1	1	26.72	30.27	3.49	
0	-1	2	38.27	36.39	3.47	
-4	4	4	33.90	37.02	3.42	
-1	-8	2	37.98	34.10	3.40	
2	2	2	33.61	31.11	3.38	
0	1	2	30.04	28.11	3.34	
0	3	1	90.23	92.61	3.33	
-5	4	3	17.62	13.83	3.32	
-1	4	3	41.28	43.91	3.31	
3	-6	4	16.05	20.74	3.29	
2	-4	2	71.36	68.85	3.26	
-5	2	2	21.65	24.84	3.20	
-3	3	4	32.81	35.45	3.17	
-1	4	3	17.62	27.64	3.16	
2	-6	5	24.20	20.63	3.09	
1	-5	4	8.93	12.59	3.16	
-4	-6	2	7.40	3.05	3.14	
6	-7	1	19.70	23.72	3.13	
1	3	0	26.77	29.07	3.13	
1	1	0	21.06	19.42	3.10	
-4	2	-6	33.43	30.92	3.03	
2	1	4	70.25	68.51	3.02	
-2	1	0	19.73	23.15	2.98	
-4	-5	1	6.93	2.52	2.98	
2	-4	5	5.30	0.91	2.95	
7	-6	2	20.02	24.09	2.94	

Composto de vanádio (IV) não-oxo com o ligante H₄TBEN:

[V^{IV}(TBEN)] = N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil) etileno-diaminavanádio (IV)



Estrutura molecular cristalina do composto [V^{IV}(TBEN)].

Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [V^{IV}(TBEN)].

Fórmula	[C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ V].CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	616,44 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Z	4
a (Å)	10,360 (1)
b (Å)	20,984 (5)
c (Å)	13,322 (4)
β (°)	103,0 (2)
v (Å ³)	2822 (1)
Tamanho do cristal (mm)	0,13 x 0,45 x 0,25
Radiação	Mo Kα ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Temperatura (K)	298
Faixa de hkl medidos	-12 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 24 0 ≤ l ≤ 15
Número de dados coletados	5409
Número de reflexões únicas	4919
Número de reflexões observadas	2287 [I > 3θ(I)]
Método utilizado na resolução	Síntese de Fourier e Patterson.
Refinamento	C, N, O, V, Cl com parâmetros termais anisotrópicos.

Localização dos hidrogênios	Mapas de Fourier diferença com $B = 3,95 \text{ \AA}^2$
Parâmetros refinados	362
Coeficiente de absorção μ (cm^{-1})	5,25
R	0,052
R_w	0,051
Difratômetro utilizado	Enraf Nonius CAD-4
Programa utilizado	SHELX76 ⁽⁶³⁾ (Sheldrick, 1976)

Parâmetros atômicos do composto $[V^{IV}(\text{TBEN})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Átomo	x	y	z	$B_{\text{eq.}}^*(\text{\AA}^2)$
V	0.4512(1)	0.6901(1)	0.3109(1)	2.79(3)
O1	0.5452(4)	0.6387(2)	0.4146(3)	3.5(1)
O2	0.3331(4)	0.7436(2)	0.2251(3)	3.2(1)
O3	0.4451(4)	0.6319(2)	0.2030(3)	3.3(1)
O4	0.6090(4)	0.7284(2)	0.2957(3)	3.6(1)
N1	0.2758(5)	0.6467(2)	0.3489(3)	2.7(2)
N2	0.4364(5)	0.7598(2)	0.4283(3)	3.0(2)
C1	0.2965(7)	0.5858(3)	0.4092(5)	3.5(2)
C2	0.1767(6)	0.6328(3)	0.2503(5)	3.2(2)
C3	0.5639(7)	0.7631(3)	0.5070(5)	4.0(2)
C4	0.4103(7)	0.8268(3)	0.3892(5)	3.7(2)
C5	0.2220(6)	0.6983(3)	0.4062(5)	3.3(2)
C6	0.3289(7)	0.7368(3)	0.4780(4)	3.4(2)
C1A	0.5265(7)	0.6104(3)	0.5017(5)	3.4(2)
C2A	0.6314(7)	0.6065(3)	0.5892(6)	4.5(3)
C3A	0.6079(9)	0.5796(4)	0.6794(5)	5.0(3)
C4A	0.4831(9)	0.5592(4)	0.6835(6)	5.4(3)
C5A	0.3813(8)	0.5626(3)	0.5974(6)	4.4(3)
C6A	0.4014(7)	0.5873(3)	0.5062(5)	3.4(2)
C1B	0.2519(7)	0.7923(3)	0.2297(5)	3.5(2)
C2B	0.1328(7)	0.8002(3)	0.1557(5)	4.0(2)
C3B	0.0509(8)	0.8514(4)	0.1620(6)	5.0(3)
C4B	0.0834(9)	0.8951(4)	0.2419(7)	5.6(3)
C5B	0.1983(8)	0.8861(3)	0.3162(6)	4.8(3)
C6B	0.2834(7)	0.8360(3)	0.3117(5)	3.3(2)
C1C	0.3553(6)	0.5877(3)	0.1633(4)	3.1(2)
C2C	0.3918(6)	0.5419(3)	0.0986(4)	3.5(2)
C3C	0.3031(8)	0.4940(3)	0.0567(5)	4.5(2)
C4C	0.1780(8)	0.4909(3)	0.0764(5)	5.1(3)

C5C	0.1415(6)	0.5363(3)	0.1385(5)	4.1(2)
C6C	0.2278(6)	0.5850(3)	0.1845(4)	3.0(2)
C1D	0.6999(6)	0.7596(3)	0.3658(5)	3.7(2)
C2D	0.8201(7)	0.7744(3)	0.3383(5)	4.3(2)
C3D	0.9207(6)	0.8053(3)	0.4038(7)	5.4(3)
C4D	0.9043(8)	0.8231(3)	0.5013(7)	5.9(3)
C5D	0.7870(7)	0.8094(3)	0.5288(5)	5.1(2)
C6D	0.6841(6)	0.7777(3)	0.4646(5)	3.9(2)
C11	0.2128(2)	0.0575(1)	0.2918(2)	7.46(9)
C12	0.0964(3)	0.0666(2)	0.0778(2)	10.8(1)
C8	0.2259(9)	0.0900(4)	0.1775(7)	7.2(3)

$$^* B_{eq.} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o composto
 $[V^{IV}(\text{TBEN})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (desvios padrões).

V	-	O1	1.848(4)	C1A	-	C2A	1.406(9)				
V	-	O2	1.853(4)	C1A	-	C6A	1.397(9)				
V	-	O3	1.877(4)	C2A	-	C3A	1.397(11)				
V	-	O4	1.872(4)	C3A	-	C4A	1.375(13)				
V	-	N1	2.192(5)	C4A	-	C5A	1.374(10)				
V	-	N2	2.171(5)	C5A	-	C6A	1.380(10)				
O1	-	C1A	1.355(8)	C1B	-	C2B	1.405(9)				
O2	-	C1B	1.333(8)	C1B	-	C6B	1.409(9)				
O3	-	C1C	1.335(7)	C2B	-	C3B	1.382(11)				
O4	-	C1D	1.339(7)	C3B	-	C4B	1.388(11)				
N1	-	C1	1.498(8)	C4B	-	C5B	1.380(10)				
N1	-	C2	1.503(7)	C5B	-	C6B	1.380(10)				
N1	-	C5	1.503(8)	C1C	-	C2C	1.397(9)				
N2	-	C3	1.492(7)	C1C	-	C6C	1.413(9)				
N2	-	C4	1.503(8)	C2C	-	C3C	1.397(9)				
N2	-	C6	1.499(9)	C3C	-	C4C	1.381(9)				
C1	-	C6A	1.490(8)	C4C	-	C5C	1.369(10)				
C2	-	C6C	1.505(9)	C5C	-	C6C	1.405(8)				
C3	-	C6D	1.510(10)	C1D	-	C2D	1.409(10)				
C4	-	C6B	1.490(9)	C1D	-	C6D	1.415(9)				
C5	-	C6	1.522(8)	C2D	-	C3D	1.364(9)				
				C3D	-	C4D	1.399(13)				
C11	-	C8	1.701(9)	C4D	-	C5D	1.377(12)				
C12	-	C8	1.733(8)	C5D	-	C6D	1.379(9)				
O1	-	V	-	O2	168.0(2)	O1	-	C1A	-	C2A	120.2(6)
O1	-	V	-	O3	96.6(2)	O1	-	C1A	-	C6A	120.1(5)
O1	-	V	-	O4	90.3(2)	C2A	-	C1A	-	C6A	119.7(6)
O1	-	V	-	N1	84.8(2)	C1A	-	C2A	-	C3A	119.0(7)
O1	-	V	-	N2	88.0(2)	C2A	-	C3A	-	C4A	120.5(6)
O2	-	V	-	O3	91.1(2)	C3A	-	C4A	-	C5A	120.2(7)
O2	-	V	-	O4	98.3(2)	C4A	-	C5A	-	C6A	121.0(7)

O2	-	V	-	N1	85.9(2)	C1	-	C6A	-	C1A	118.2(6)
O2	-	V	-	N2	83.8(2)	C1	-	C6A	-	C5A	122.1(6)
O3	-	V	-	O4	94.4(2)	C1A	-	C6A	-	C5A	119.6(6)
O3	-	V	-	N1	91.1(2)	O2	-	C1B	-	C2B	121.5(6)
O3	-	V	-	N2	173.9(2)	O2	-	C1B	-	C6B	119.8(6)
O4	-	V	-	N1	173.0(2)	C2B	-	C1B	-	C6B	118.7(6)
O4	-	V	-	N2	89.6(2)	C1B	-	C2B	-	C3B	120.3(6)
N1	-	V	-	N2	85.2(2)	C2B	-	C3B	-	C4B	120.9(6)
V	-	O1	-	C1A	138.0(4)	C3B	-	C4B	-	C5B	118.8(8)
V	-	O2	-	C1B	140.5(4)	C4B	-	C5B	-	C6B	122.0(7)
V	-	O3	-	C1C	131.0(4)	C4	-	C6B	-	C1B	117.8(6)
V	-	O4	-	C1D	129.0(4)	C4	-	C6B	-	C5B	122.8(6)
V	-	N1	-	C1	116.9(4)	C1B	-	C6B	-	C5B	119.4(6)
V	-	N1	-	C2	108.5(4)	O3	-	C1C	-	C2C	117.4(6)
C1	-	N1	-	C2	106.9(4)	O3	-	C1C	-	C6C	123.2(5)
V	-	N1	-	C5	103.8(3)	C2C	-	C1C	-	C6C	119.4(5)
C1	-	N1	-	C5	111.5(5)	C1C	-	C2C	-	C3C	119.9(6)
C2	-	N1	-	C5	109.0(4)	C2C	-	C3C	-	C4C	121.3(6)
V	-	N2	-	C3	110.1(4)	C3C	-	C4C	-	C5C	118.8(6)
V	-	N2	-	C4	114.6(4)	C4C	-	C5C	-	C6C	122.3(6)
C3	-	N2	-	C4	105.2(5)	C2	-	C6C	-	C1C	123.9(5)
V	-	N2	-	C6	106.4(3)	C2	-	C6C	-	C5C	117.8(6)
C3	-	N2	-	C6	109.4(4)	C1C	-	C6C	-	C5C	118.2(5)
C4	-	N2	-	C6	111.1(5)	O4	-	C1D	-	C2D	116.8(6)
N1	-	C1	-	C6A	115.8(5)	O4	-	C1D	-	C6D	124.7(6)
N1	-	C2	-	C6C	112.1(5)	C2D	-	C1D	-	C6D	118.5(5)
N2	-	C3	-	C6D	114.8(5)	C1D	-	C2D	-	C3D	122.1(7)
N2	-	C4	-	C6B	115.1(5)	C2D	-	C3D	-	C4D	119.2(7)
N1	-	C5	-	C6	113.7(6)	C3D	-	C4D	-	C5D	119.3(6)
N2	-	C6	-	C5	113.6(5)	C4D	-	C5D	-	C6D	122.8(7)
						C3	-	C6D	-	C1D	124.9(5)
						C3	-	C6D	-	C5D	117.0(6)
						C1D	-	C6D	-	C5D	118.1(6)
						C11	-	C8	-	C12	111.7(5)

Ângulos de torção selecionados ($^{\circ}$) para o composto
[V^{IV}(TBEN)].CH₂Cl₂, com desvios padrões estimados de 0,9 Å.

V - N2 - C4 - C6B	61.4
V - N2 - C3 - C6D	56.2
V - N2 - C6 - C5	-29.7
V - N1 - C1 - C6A	52.7
V - N1 - C2 - C6C	63.2
V - N1 - C5 - C6	-38.6
V - O3 - C1C - C6C	13.3
V - O3 - C1C - C2C	-166.0
V - O4 - C1D - C6D	-9.5
V - O4 - C1D - C2D	169.7
V - O1 - C1A - C6A	34.8
V - O1 - C1A - C2A	-142.6
V - O2 - C1B - C6B	31.2
V - O2 - C1B - C2B	-147.0
N1 - C5 - C6 - N2	48.9
N2 - C3 - C6D - C1D	-31.1
N2 - C3 - C6D - C5D	150.9
N1 - C2 - C6C - C1C	-46.5
N1 - C2 - C6C - C5C	136.0
N1 - C1 - C6A - C1A	-50.7
N1 - C1 - C6A - C5A	134.0
N2 - C4 - C6B - C1B	-47.0
N2 - C4 - C6B - C5B	134.6

Parâmetros de temperatura anisotrópicos U_{ij} dos átomos
de C, N, O, V do composto $[V^{IV}(\text{TBEN})].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (desvios padrões).

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
V	0.0383(6)	0.0411(6)	0.0289(5)	-0.0042(6)	0.0123(4)	-0.0028(6)
O1	0.044(3)	0.052(3)	0.038(3)	0.004(2)	0.014(2)	0.003(2)
O2	0.052(3)	0.040(3)	0.030(2)	0.001(2)	0.012(2)	0.003(2)
O3	0.047(3)	0.044(3)	0.041(3)	-0.016(2)	0.022(2)	-0.008(2)
O4	0.043(3)	0.055(3)	0.045(3)	-0.005(2)	0.017(2)	-0.018(2)
N1	0.044(3)	0.030(3)	0.032(3)	-0.002(2)	0.016(2)	-0.002(3)
N2	0.048(4)	0.040(3)	0.028(3)	-0.002(2)	0.014(3)	-0.004(3)
C1	0.050(4)	0.046(4)	0.043(4)	0.004(3)	0.020(4)	-0.001(4)
C2	0.033(4)	0.052(4)	0.035(4)	-0.002(3)	0.005(3)	0.000(3)
C3	0.059(5)	0.067(5)	0.026(4)	-0.008(3)	0.008(3)	-0.005(4)
C4	0.063(5)	0.035(4)	0.046(4)	-0.008(3)	0.017(4)	-0.005(3)
C5	0.045(4)	0.049(4)	0.037(4)	-0.006(3)	0.017(3)	0.000(4)
C6	0.065(5)	0.041(4)	0.032(3)	-0.002(3)	0.031(3)	0.001(4)
C1A	0.048(5)	0.040(4)	0.043(4)	-0.003(3)	0.013(4)	0.005(3)
C2A	0.051(5)	0.060(5)	0.056(5)	0.005(4)	0.005(4)	0.003(4)
C3A	0.080(6)	0.061(5)	0.040(4)	0.006(4)	-0.004(4)	0.023(5)
C4A	0.082(6)	0.078(6)	0.047(5)	0.019(4)	0.019(5)	0.015(5)
C5A	0.071(5)	0.051(5)	0.050(5)	0.015(4)	0.022(4)	0.009(4)
C6A	0.054(5)	0.035(4)	0.042(4)	0.010(3)	0.016(4)	0.007(4)
C1B	0.057(5)	0.042(4)	0.040(4)	0.009(3)	0.025(4)	-0.003(4)
C2B	0.060(5)	0.061(5)	0.035(4)	0.006(4)	0.016(4)	0.000(4)
C3B	0.063(6)	0.077(6)	0.050(5)	0.025(4)	0.011(4)	0.021(5)
C4B	0.072(6)	0.070(6)	0.076(6)	0.010(5)	0.027(5)	0.019(5)
C5B	0.076(6)	0.039(4)	0.073(6)	0.002(4)	0.028(5)	0.007(4)
C6B	0.055(5)	0.037(4)	0.040(4)	0.005(3)	0.020(4)	-0.006(4)
C1C	0.043(4)	0.046(4)	0.029(3)	-0.002(3)	0.005(3)	0.003(3)

C2C	0.056(4)	0.043(4)	0.030(3)	-0.005(3)	0.005(3)	0.012(3)
C3C	0.078(5)	0.050(4)	0.038(4)	-0.012(3)	0.004(4)	0.012(4)
C4C	0.070(5)	0.057(5)	0.055(5)	-0.007(4)	-0.011(4)	-0.011(4)
C5C	0.044(4)	0.058(5)	0.047(4)	-0.003(4)	-0.003(3)	-0.001(4)
C6C	0.047(4)	0.037(4)	0.027(3)	-0.004(3)	-0.001(3)	0.001(3)
C1D	0.045(4)	0.038(4)	0.054(4)	0.005(3)	0.006(3)	-0.009(3)
C2D	0.047(4)	0.042(4)	0.074(5)	0.014(4)	0.013(4)	-0.006(4)
C3D	0.040(4)	0.053(5)	0.104(6)	0.020(5)	-0.001(4)	-0.006(4)
C4D	0.056(5)	0.054(5)	0.094(6)	0.005(5)	-0.025(5)	-0.021(4)
C5D	0.066(5)	0.051(4)	0.060(4)	0.002(4)	-0.026(4)	-0.010(5)
C6D	0.056(4)	0.039(4)	0.048(4)	0.005(3)	-0.004(4)	0.000(3)
C11	0.100(2)	0.106(2)	0.078(2)	0.006(1)	0.021(1)	-0.020(2)
C12	0.099(2)	0.227(3)	0.082(2)	0.038(2)	0.011(2)	0.033(2)
C8	0.091(7)	0.087(6)	0.105(7)	0.010(5)	0.038(6)	-0.026(5)

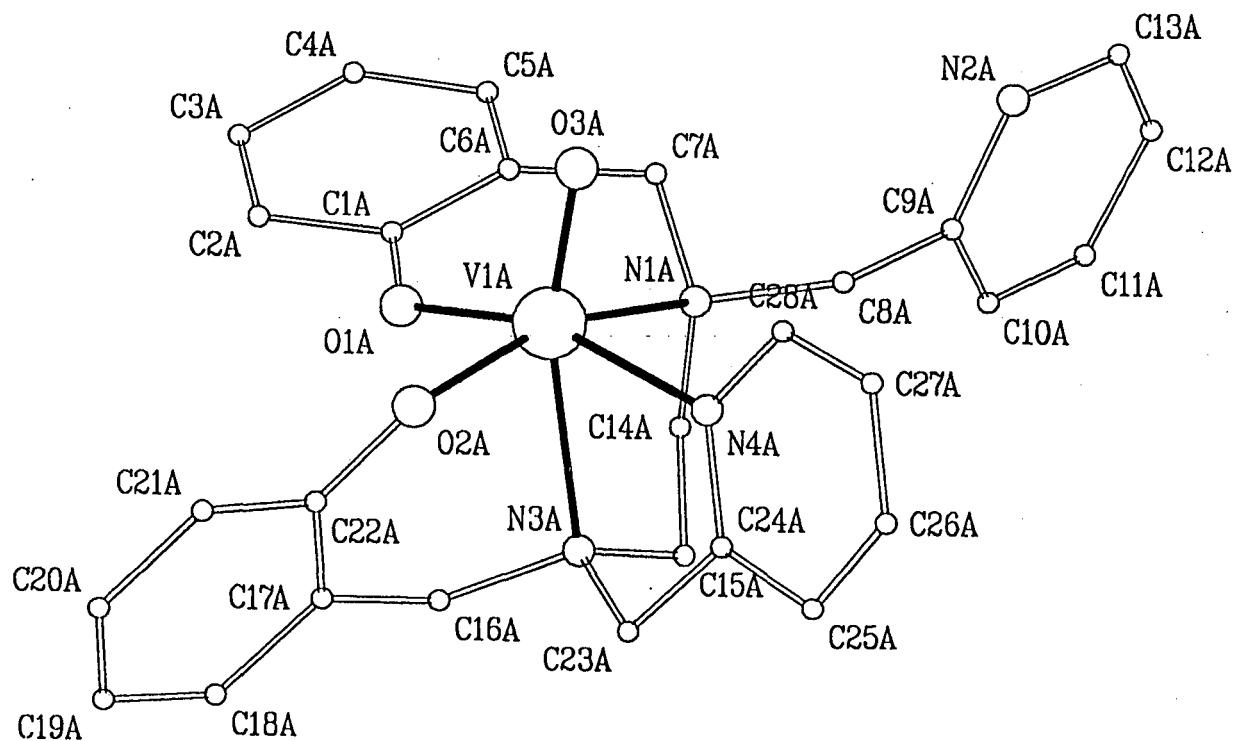
Coordenadas dos átomos de hidrogênio do composto

[V^{IV}(TBEN)].CH₂Cl₂.

HC1	0.3190	0.5521	0.3603	3.95
HC1L	0.2069	0.5746	0.4288	3.95
HC2	0.0963	0.6089	0.2783	3.95
HC2L	0.1429	0.6779	0.1993	3.95
HC3	0.5774	0.7189	0.5580	3.95
HC3L	0.5535	0.7968	0.5536	3.95
HC4	0.4836	0.8519	0.3638	3.95
HC4L	0.4108	0.8612	0.4528	3.95
HC5	0.1411	0.7260	0.3580	3.95
HC5L	0.1632	0.6812	0.4584	3.95
HC6	0.3668	0.7052	0.5386	3.95
HC6L	0.2951	0.7651	0.5283	3.95
HC2A	0.7337	0.6268	0.5809	3.95
HC3A	0.7010	0.5767	0.7453	3.95
HC4A	0.4663	0.5401	0.7564	3.95
HC5A	0.2820	0.5451	0.6014	3.95
HC2B	0.1139	0.7637	0.0929	3.95
HC3B	-0.0296	0.8580	0.1002	3.95
HC4B	0.0201	0.9368	0.2446	3.95
HC5B	0.2222	0.9223	0.3790	3.95
HC2C	0.4864	0.5408	0.0807	3.95
HC3C	0.3527	0.4580	0.0142	3.95
HC4C	0.1231	0.4453	0.0414	3.95
HC5C	0.0424	0.5344	0.1541	3.95
HC2D	0.8240	0.7664	0.2594	3.95
HC3D	1.0140	0.8156	0.3817	3.95
HC4D	0.9813	0.8563	0.5485	3.95
HC5D	0.8165	0.8227	0.6004	3.95
HC8	0.2293	0.1421	0.1837	3.95
HC8L	0.3217	0.0753	0.1604	3.95

Compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes H₂BBPEN

[O=V^{IV}(BBPEN)] \Rightarrow Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] etilenodiamina}vanádio (IV).



Estrutura molecular cristalina do composto
[O=V^{IV}(BBPEN)].

Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [O=V^{IV}(BBPEN)].

Fórmula	[C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₃ V]
Peso molecular	519,50 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P1 ⁻ (Nº 2)
a (Å)	16,426 (6)
b (Å)	13,864 (4)
c (Å)	12,731 (4)
α (°)	67,03 (1)
β (°)	69,05 (1)
γ (°)	74,78 (1)
V (Å ³)	2467,3
Z	4
D _c (g.cm ⁻³)	1,398
Tamanho do cristal (mm)	0,25 x 0,38 x 0,60
Radiação	Mo Kα (0,71073 Å)
Temperatura (K)	294
Faixa de hkl medidos	-17 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 0
Número de dados coletados;	
faixa de θ (°)	6824; 3 ≤ 2θ ≤ 45
Número de reflexões únicas	6126
Número reflexões observadas	5723 (F ₀ > 2σ(F ₀))
Método utilizado na resolução	Métodos diretos (Sheldrick,

1986).

Refinamento	C,N,O,V com parâmetros termais anisotrópicos.
Localização dos hidrogênios	Ligados a carbonos foram posicionados geometricamente com C-H = 0,96 Å.
Parâmetros refinados	652
R	0,0420
R _w	0,0364
Fator de espalhamento para V ⁰	International Tables for X-ray Cristallography.
Difratômetro utilizado	Stoe-Stadi-4
Intervalo de medida das reflexões padrão	2 h, nenhuma variação
Programas utilizados	SHELX76

Parâmetros atômicos do composto [O=V^{IV}(BBPEN)].

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C	1000 * UEQ
V(1A)	0.7457(5)	0.9682(5)	0.1316(5)	35
O(1A)	0.6321(1)	0.9815(2)	0.2444(2)	41
O(2A)	0.7835(1)	1.0545(1)	0.1880(2)	40
O(3A)	0.7912(1)	0.8489(1)	0.1833(2)	48
N(1A)	0.6769(1)	0.9263(2)	0.0380(2)	37
N(2A)	0.7471(2)	0.7216(3)	-0.0940(3)	94
N(3A)	0.7056(1)	1.1325(2)	0.0052(2)	39
N(4A)	0.8596(2)	1.0054(2)	-0.0216(2)	45
C(1A)	0.5644(2)	0.9286(2)	0.2845(2)	38
C(2A)	0.4979(2)	0.9399(2)	0.3858(3)	48
C(3A)	0.4284(2)	0.8839(3)	0.4363(3)	66
C(4A)	0.4207(2)	0.8175(3)	0.3848(3)	68
C(5A)	0.4839(2)	0.8086(3)	0.2815(3)	52
C(6A)	0.5567(2)	0.8616(2)	0.2309(2)	37
C(7A)	0.6256(2)	0.8389(2)	0.1243(2)	42
C(8A)	0.7445(2)	0.8855(3)	-0.0578(3)	50
C(9A)	0.7115(2)	0.8274(3)	-0.1102(3)	50
C(10A)	0.6538(2)	0.8758(2)	-0.1691(3)	52
C(11A)	0.6263(3)	0.8235(3)	-0.2146(3)	76
C(12A)	0.6567(3)	0.7197(3)	-0.2042(3)	71
C(13A)	0.7179(3)	0.6693(3)	-0.1463(4)	81
C(14A)	0.6169(2)	1.0228(2)	-0.0102(3)	42
C(15A)	0.6647(2)	1.1175(2)	-0.0724(3)	48
C(16A)	0.6419(2)	1.1944(2)	0.0804(3)	46
C(17A)	0.6774(2)	1.2133(2)	0.1640(3)	40

C(18A)	0.6426(2)	1.3057(2)	0.1935(3)	55
C(19A)	0.6710(2)	1.3289(3)	0.2701(3)	62
C(20A)	0.7365(2)	1.2602(2)	0.3164(3)	51
C(21A)	0.7723(2)	1.1698(2)	0.2882(2)	40
C(22A)	0.7434(2)	1.1428(2)	0.2131(2)	37
C(23A)	0.7849(2)	1.1846(2)	-0.0681(3)	52
C(24A)	0.8638(2)	1.1046(3)	-0.0952(3)	49
C(25A)	0.9389(2)	1.1343(3)	-0.1883(3)	69
C(26A)	1.0119(2)	1.0578(4)	-0.2005(4)	82
C(27A)	1.0087(2)	0.9560(4)	-0.1255(4)	73
C(28A)	0.9314(2)	0.9326(3)	-0.0382(3)	55

V(1B)	0.1878(5)	0.4931(5)	0.4482(5)	36
O(1B)	0.2075(1)	0.6334(2)	0.4197(2)	46
O(2B)	0.2815(1)	0.4929(2)	0.3031(2)	42
O(3B)	0.0976(1)	0.5102(2)	0.4172(2)	49
N(1B)	0.1243(1)	0.4849(2)	0.6359(2)	36
N(2B)	0.0635(2)	0.3608(2)	0.9136(2)	59
N(3B)	0.3054(1)	0.4205(2)	0.5276(2)	36
N(4B)	0.2034(1)	0.3225(2)	0.4890(2)	38
C(1B)	0.1582(2)	0.7072(2)	0.4675(3)	42
C(2B)	0.1798(2)	0.8096(2)	0.4128(3)	52
C(3B)	0.1321(2)	0.8902(3)	0.4578(3)	63
C(4B)	0.0619(2)	0.8709(3)	0.5590(3)	61
C(5B)	0.0409(2)	0.7690(2)	0.6154(3)	51
C(6B)	0.0869(2)	0.6869(2)	0.5717(3)	42
C(7B)	0.0558(2)	0.5801(2)	0.6380(3)	45
C(8B)	0.0771(2)	0.3893(2)	0.7069(2)	42
C(9B)	0.0207(2)	0.3839(2)	0.8324(3)	45
C(10B)	0.0141(3)	0.3528(3)	1.0251(3)	76
C(11B)	-0.1192(2)	0.3878(3)	0.9783(4)	75
C(12B)	-0.0762(3)	0.3641(3)	1.0614(3)	78
C(13B)	-0.0702(2)	0.3985(3)	0.8612(3)	60
C(14B)	0.1942(2)	0.4850(2)	0.6847(2)	40
C(15B)	0.2713(2)	0.4025(2)	0.6578(2)	41
C(16B)	0.3707(2)	0.4960(2)	0.4701(2)	42
C(17B)	0.4071(2)	0.5232(2)	0.3370(2)	38
C(18B)	0.4907(2)	0.5513(2)	0.2854(3)	47
C(19B)	0.5310(2)	0.5799(2)	0.1636(3)	52
C(20B)	0.4863(2)	0.5778(2)	0.0922(3)	49
C(21B)	0.4029(2)	0.5492(2)	0.1407(3)	43

C(22B)	0.3604(2)	0.5223(2)	0.2633(2)	36	48
C(23B)	0.3463(2)	0.3187(2)	0.5056(3)	42	
C(24B)	0.2785(2)	0.2624(2)	0.5086(2)	39	
C(25B)	0.2943(2)	0.1554(2)	0.5251(3)	50	
C(26B)	0.2326(2)	0.1098(3)	0.5182(3)	60	
C(27B)	0.1563(2)	0.1708(3)	0.4964(3)	57	
C(28B)	0.1436(2)	0.2756(2)	0.4836(3)	49	

Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) para o composto
 $[\text{O}=\text{V}^{IV}(\text{BBPEN})]$ (desvios padrões).

49

Molecule A	bonds [\AA]	Molecule B	bonds [\AA]
V1-O1	1.920(2)		1.928(2)
V1-O2	1.926(3)		1.937(2)
V1-O3	1.606(2)		1.602(2)
V1-N1	2.208(3)		2.209(2)
V1-N3	2.307(2)		2.312(2)
V1-N4	2.164(2)		2.179(2)
O2-C22	1.329(4)		1.322(4)
C22-C17	1.404(4)		1.415(5)
C17-C16	1.511(6)		1.505(4)
C16-N3	1.484(4)		1.487(4)
N3-C15	1.477(5)		1.487(4)
C15-C14	1.501(4)		1.504(4)
C14-N1	1.496(3)		1.489(5)
N1-C7	1.491(3)		1.494(3)
C7-C6	1.507(4)		1.510(4)
C6-C1	1.401(5)		1.408(4)
C1-O1	1.329(4)		1.331(4)
N1-C8	1.511(4)		1.509(4)
C8-C9	1.514(6)		1.518(4)
N3-C23	1.480(4)		1.483(4)
C23-C24	1.501(4)		1.501(5)

Angles [$^{\circ}$]

O3-V1-O1	105.9(1)	105.0(1)
O3-V1-N1	94.1(1)	95.3(1)
O3-V1-N4	92.3(1)	91.8(1)
O3-V1-O2	106.8(1)	106.2(1)
O3-V1-N3	163.2(1)	163.2(1)

O1-V1-O2	88.5(1)	87.9(1)
O1-V1-N3	88.9(1)	90.3(1)
O1-V1-N4	161.8(1)	163.2(1)
O1-V1-N1	85.6(1)	86.3(1)
O2-V1-N3	81.1(1)	80.9(1)
O2-V1-N4	85.5(1)	85.8(1)
O2-V1-N1	159.0(1)	158.5(1)
N3-V1-N4	73.3(1)	73.3(1)
N3-V1-N1	78.7(1)	78.5(1)
N4-V1-N1	94.0(1)	93.8(1)
V1-O2-C22	130.8(2)	130.6(2)
O2-C22-C17	123.8(3)	124.3(2)
C22-C17-C16	123.4(3)	123.7(3)
C17-C16-N3	115.0(2)	114.9(3)
C16-N3-V1	107.3(2)	108.8(2)
V1-N3-C15	108.2(2)	108.0(2)
N3-C15-C14	111.8(2)	110.7(2)
C15-C14-N1	110.4(2)	109.9(3)
C14-N1-V1	107.8(2)	107.2(1)
V1-N1-C7	108.9(2)	107.9(2)
N1-C7-C6	116.2(3)	116.9(2)
C7-C6-C1	123.7(3)	123.5(3)
C6-C1-O1	123.5(2)	123.6(3)
C1-O1-V1	131.6(2)	130.7(2)
C16-N3-C23	111.0(3)	110.1(2)
N3-C23-C15	109.9(2)	110.1(2)
C7-N1-C8	107.5(2)	106.8(2)
N1-C8-C9	116.4(3)	116.0(3)

Parâmetros de temperatura anisotrópicos U_{ij} dos átomos
de C, N, O, V e coordenadas dos átomos de H do composto
[O=V^{IV}(BBPEN)]

51

ATOMO	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V1A	0.0378	0.0328	0.0345	-0.0104	-0.0108	-0.0055
	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002
O1A	0.0438	0.0468	0.0371	-0.0179	-0.0063	-0.0132
	0.0012	0.0013	0.0012	0.0010	0.0010	0.0010
O2A	0.0403	0.0362	0.0480	-0.0163	-0.0175	-0.0021
	0.0011	0.0012	0.0013	0.0011	0.0010	0.0009
O3A	0.0560	0.0356	0.0524	-0.0129	-0.0215	0.0006
	0.0013	0.0012	0.0014	0.0011	0.0011	0.0010
N1A	0.0406	0.0389	0.0324	-0.0122	-0.0074	-0.0097
	0.0013	0.0015	0.0014	0.0012	0.0011	0.0012
N2A	0.1050	0.0958	0.0881	-0.0413	-0.0194	-0.0198
	0.0027	0.0029	0.0027	0.0024	0.0022	0.0023
N3A	0.0497	0.0352	0.0321	-0.0028	-0.0154	-0.0112
	0.0015	0.0014	0.0014	0.0012	0.0012	0.0012
N4A	0.0413	0.0538	0.0418	-0.0192	-0.0060	-0.0130
	0.0015	0.0018	0.0016	0.0015	0.0013	0.0014
C1A	0.0380	0.0365	0.0349	-0.0074	-0.0124	-0.0014
	0.0016	0.0017	0.0017	0.0015	0.0014	0.0014
C2A	0.0444	0.0530	0.0461	-0.0222	-0.0076	-0.0025
	0.0018	0.0021	0.0020	0.0018	0.0016	0.0016
C3A	0.0485	0.0810	0.0572	-0.0285	0.0050	-0.0111
	0.0021	0.0028	0.0024	0.0022	0.0018	0.0020
C4A	0.0516	0.0799	0.0657	-0.0201	0.0021	-0.0297
	0.0021	0.0029	0.0026	0.0023	0.0020	0.0020
C5A	0.0549	0.0510	0.0509	-0.0116	-0.0145	-0.0180
	0.0020	0.0021	0.0021	0.0018	0.0018	0.0017
C6A	0.0414	0.0361	0.0320	-0.0068	-0.0088	-0.0100
	0.0017	0.0018	0.0017	0.0014	0.0014	0.0014
C7A	0.0521	0.0377	0.0395	-0.0135	-0.0130	-0.0109
	0.0018	0.0018	0.0018	0.0016	0.0015	0.0015
C8A	0.0501	0.0573	0.0435	-0.0243	-0.0032	-0.0135
	0.0019	0.0022	0.0019	0.0018	0.0016	0.0016
C9A	0.0569	0.0533	0.0429	-0.0297	0.0025	-0.0144
	0.0020	0.0022	0.0020	0.0018	0.0017	0.0017
C10A	0.0782	0.0393	0.0527	-0.0250	-0.0342	0.0040
	0.0024	0.0019	0.0021	0.0017	0.0020	0.0018
C11A	0.0966	0.0811	0.0607	-0.0263	-0.0340	-0.0065
	0.0030	0.0031	0.0026	0.0024	0.0023	0.0025
C12A	0.0968	0.0833	0.0478	-0.0316	-0.0117	-0.0348
	0.0030	0.0031	0.0023	0.0023	0.0022	0.0025
C13A	0.1089	0.0602	0.0862	-0.0376	-0.0227	-0.0189
	0.0034	0.0026	0.0032	0.0025	0.0028	0.0025
C14A	0.0510	0.0441	0.0363	-0.0107	-0.0184	-0.0092
	0.0018	0.0019	0.0018	0.0016	0.0015	0.0015
C15A	0.0568	0.0470	0.0412	-0.0063	-0.0215	-0.0124
	0.0020	0.0020	0.0019	0.0016	0.0016	0.0016
C16A	0.0480	0.0336	0.0537	-0.0082	-0.0232	-0.0006
	0.0018	0.0018	0.0020	0.0016	0.0016	0.0015
C17A	0.0423	0.0323	0.0439	-0.0113	-0.0127	-0.0055
	0.0017	0.0017	0.0019	0.0015	0.0015	0.0014

C18A	0.0573	0.0416	0.0631	-0.0181	-0.0217	0.0052
	0.0020	0.0020	0.0023	0.0018	0.0018	0.0017
C19A	0.0781	0.0476	0.0666	-0.0317	-0.0207	-0.0010
	0.0025	0.0022	0.0025	0.0020	0.0021	0.0019
C20A	0.0639	0.0497	0.0447	-0.0186	-0.0121	-0.0178
	0.0021	0.0021	0.0020	0.0018	0.0017	0.0018
C21A	0.0444	0.0381	0.0386	-0.0100	-0.0104	-0.0138
	0.0017	0.0018	0.0018	0.0015	0.0015	0.0015
C22A	0.0347	0.0351	0.0370	-0.0095	-0.0046	-0.0119
	0.0016	0.0017	0.0017	0.0015	0.0014	0.0014
C23A	0.0672	0.0463	0.0414	-0.0019	-0.0161	-0.0272
	0.0022	0.0020	0.0019	0.0017	0.0017	0.0018
C24A	0.0476	0.0644	0.0405	-0.0181	-0.0065	-0.0240
	0.0019	0.0024	0.0020	0.0019	0.0016	0.0018
C25A	0.0678	0.0868	0.0501	-0.0175	0.0002	-0.0384
	0.0025	0.0030	0.0023	0.0022	0.0020	0.0023
C26A	0.0565	0.1295	0.0593	-0.0396	0.0127	-0.0415
	0.0025	0.0042	0.0028	0.0030	0.0021	0.0028
C27A	0.0450	0.1076	0.0716	-0.0493	0.0028	-0.0165
	0.0021	0.0036	0.0028	0.0028	0.0020	0.0023
C28A	0.0441	0.0687	0.0607	-0.0352	-0.0091	-0.0085
	0.0019	0.0024	0.0023	0.0020	0.0018	0.0018
V1B	0.0394	0.0366	0.0327	-0.0094	-0.0140	-0.0062
	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002
O1B	0.0565	0.0369	0.0392	-0.0092	-0.0073	-0.0123
	0.0013	0.0012	0.0012	0.0011	0.0010	0.0010
O2B	0.0438	0.0519	0.0332	-0.0151	-0.0118	-0.0110
	0.0012	0.0013	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010
O3B	0.0424	0.0580	0.0492	-0.0168	-0.0202	-0.0034
	0.0011	0.0014	0.0013	0.0012	0.0010	0.0010
N1B	0.0398	0.0324	0.0342	-0.0073	-0.0106	-0.0065
	0.0013	0.0014	0.0014	0.0012	0.0011	0.0011
N2B	0.0718	0.0619	0.0361	-0.0111	-0.0095	-0.0143
	0.0019	0.0020	0.0017	0.0015	0.0015	0.0016
N3B	0.0406	0.0375	0.0301	-0.0093	-0.0139	-0.0058
	0.0013	0.0014	0.0014	0.0012	0.0011	0.0011
N4B	0.0443	0.0361	0.0360	-0.0108	-0.0130	-0.0079
	0.0014	0.0014	0.0014	0.0012	0.0012	0.0012
C1B	0.0569	0.0340	0.0392	-0.0056	-0.0250	-0.0070
	0.0019	0.0018	0.0018	0.0016	0.0016	0.0016
C2B	0.0749	0.0408	0.0398	-0.0021	-0.0217	-0.0177
	0.0023	0.0020	0.0019	0.0017	0.0018	0.0018
C3B	0.1005	0.0335	0.0606	-0.0031	-0.0394	-0.0143
	0.0029	0.0020	0.0025	0.0019	0.0024	0.0020
C4B	0.0841	0.0374	0.0663	-0.0196	-0.0364	0.0074
	0.0026	0.0021	0.0026	0.0020	0.0023	0.0019
C5B	0.0594	0.0425	0.0518	-0.0156	-0.0224	0.0005
	0.0020	0.0020	0.0021	0.0018	0.0017	0.0017
C6B	0.0490	0.0349	0.0429	-0.0102	-0.0202	-0.0040
	0.0018	0.0018	0.0019	0.0016	0.0016	0.0015
C7B	0.0456	0.0411	0.0438	-0.0148	-0.0099	-0.0034
	0.0018	0.0019	0.0019	0.0016	0.0015	0.0015
C8B	0.0476	0.0372	0.0403	-0.0111	-0.0085	-0.0121
	0.0018	0.0018	0.0018	0.0015	0.0015	0.0015
C9B	0.0544	0.0348	0.0401	-0.0102	-0.0044	-0.0159
	0.0020	0.0018	0.0019	0.0015	0.0016	0.0015
C10B	0.1003	0.0820	0.0419	-0.0166	-0.0113	-0.0236
	0.0032	0.0030	0.0024	0.0022	0.0023	0.0025
C11B	0.0639	0.0766	0.0734	-0.0312	0.0154	-0.0308

	0.0025	0.0029	0.0029	0.0025	0.0023	0.0022	
C12B	0.1012	0.0741	0.0470	-0.0245	0.0132	-0.0368	
	0.0033	0.0029	0.0024	0.0023	0.0024	0.0026	
C13B	0.0552	0.0626	0.0567	-0.0174	-0.0028	-0.0222	
	0.0021	0.0024	0.0023	0.0020	0.0019	0.0018	
C14B	0.0525	0.0412	0.0314	-0.0120	-0.0115	-0.0136	
	0.0018	0.0018	0.0017	0.0015	0.0015	0.0015	
C15B	0.0454	0.0469	0.0334	-0.0087	-0.0172	-0.0087	
	0.0017	0.0019	0.0017	0.0015	0.0014	0.0015	
C16B	0.0450	0.0479	0.0407	-0.0154	-0.0157	-0.0139	
	0.0017	0.0020	0.0018	0.0016	0.0015	0.0015	
C17B	0.0422	0.0339	0.0382	-0.0117	-0.0125	-0.0042	
	0.0017	0.0017	0.0018	0.0015	0.0015	0.0014	
C18B	0.0492	0.0452	0.0501	-0.0140	-0.0179	-0.0091	
	0.0019	0.0020	0.0021	0.0017	0.0017	0.0016	
C19B	0.0436	0.0480	0.0562	-0.0144	-0.0040	-0.0119	
	0.0018	0.0021	0.0023	0.0018	0.0017	0.0016	
C20B	0.0544	0.0402	0.0384	-0.0105	-0.0020	-0.0050	
	0.0021	0.0019	0.0019	0.0016	0.0017	0.0016	
C21B	0.0533	0.0360	0.0370	-0.0112	-0.0135	-0.0024	
	0.0019	0.0018	0.0018	0.0015	0.0016	0.0015	
C22B	0.0429	0.0290	0.0345	-0.0112	-0.0088	-0.0049	
	0.0017	0.0016	0.0017	0.0014	0.0014	0.0014	
C23B	0.0488	0.0378	0.0393	-0.0094	-0.0202	-0.0009	
	0.0018	0.0018	0.0018	0.0015	0.0015	0.0015	
C24B	0.0487	0.0388	0.0268	-0.0098	-0.0107	-0.0057	
	0.0018	0.0018	0.0016	0.0014	0.0014	0.0015	
C25B	0.0653	0.0375	0.0428	-0.0094	-0.0199	-0.0024	
	0.0021	0.0019	0.0020	0.0016	0.0017	0.0017	
C26B	0.0920	0.0355	0.0549	-0.0094	-0.0233	-0.0175	
	0.0027	0.0020	0.0023	0.0018	0.0021	0.0020	
C27B	0.0714	0.0482	0.0591	-0.0133	-0.0198	-0.0258	
	0.0024	0.0022	0.0023	0.0019	0.0020	0.0019	
C28B	0.0546	0.0450	0.0526	-0.0126	-0.0191	-0.0137	
	0.0020	0.0021	0.0021	0.0017	0.0017	0.0017	

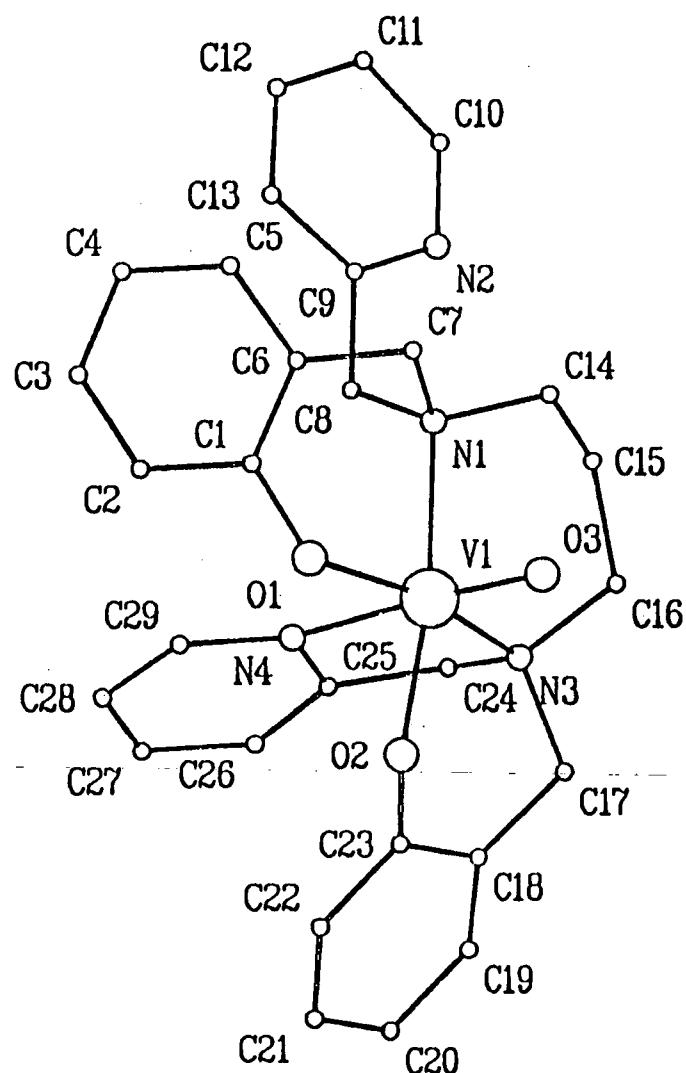
[O=V^{IV}(BBPEN)].

H(2A)	0.5009(2)	0.9883(2)	0.4211(3)	50
H(3A)	0.3849(2)	0.8910(3)	0.5081(3)	80
H(4A)	0.3721(2)	0.7778(3)	0.4201(3)	80
H(5A)	0.4778(2)	0.7644(3)	0.2433(3)	70
H(7U)	0.5969(2)	0.8214(2)	0.0816(2)	60
H(7V)	0.6669(2)	0.7792(2)	0.1527(2)	60
H(8U)	0.7692(2)	0.9449(3)	-0.1217(3)	60
H(8V)	0.7897(2)	0.8378(3)	-0.0243(3)	60
H(10A)	0.6313(2)	0.9491(2)	-0.1796(3)	60
H(11A)	0.5831(3)	0.8603(3)	-0.2568(3)	80
H(12A)	0.6349(3)	0.6837(3)	-0.2373(3)	80
H(13A)	0.7419(3)	0.5970(3)	-0.1404(4)	90
H(14U)	0.5963(2)	1.0116(2)	-0.0657(3)	50
H(14V)	0.5675(2)	1.0352(2)	0.0543(3)	50
H(15U)	0.6235(2)	1.1794(2)	-0.0956(3)	60
H(15V)	0.7098(2)	1.1081(2)	-0.1421(3)	60
H(16U)	0.6230(2)	1.2621(2)	0.0285(3)	50
H(16V)	0.5922(2)	1.1571(2)	0.1273(3)	50
H(18A)	0.5977(2)	1.3545(2)	0.1600(3)	60
H(19A)	0.6452(2)	1.3922(3)	0.2906(3)	70
H(20A)	0.7571(2)	1.2761(2)	0.3687(3)	60
H(21A)	0.8185(2)	1.1234(2)	0.3205(2)	50
H(22U)	0.7750(2)	1.2343(2)	-0.1415(3)	60
H(22V)	0.7959(2)	1.2214(2)	-0.0255(3)	60
H(25A)	0.9400(2)	1.2056(3)	-0.2425(3)	80
H(26A)	1.0653(2)	1.0766(4)	-0.2622(4)	90
H(27A)	1.0590(2)	0.9023(4)	-0.1335(4)	80
H(28A)	0.9283(2)	0.8607(3)	0.0138(3)	60

H(2B)	0.2289(2)	0.8245(2)	0.3424(3)	60
H(3B)	0.1480(2)	0.9602(3)	0.4180(3)	70
H(4B)	0.0282(2)	0.9269(3)	0.5900(3)	70
H(5B)	-0.0072(2)	0.7548(2)	0.6872(3)	60
H(7X)	0.0132(2)	0.5769(2)	0.6042(3)	50
H(7Y)	0.0280(2)	0.5757(2)	0.7198(3)	50
H(8X)	0.0397(2)	0.3886(2)	0.6640(2)	50
H(8Y)	0.1208(2)	0.3274(2)	0.7124(2)	50
H(10B)	0.0436(3)	0.3381(3)	1.0836(3)	80
H(11B)	-0.1824(2)	0.3968(3)	1.0005(4)	80
H(12B)	-0.1085(3)	0.3558(3)	1.1432(3)	80
H(13B)	-0.0989(2)	0.4157(3)	0.8010(3)	70
H(14X)	0.2133(2)	0.5534(2)	0.6487(2)	50
H(14Y)	0.1711(2)	0.4695(2)	0.7693(2)	50
H(15X)	0.2529(2)	0.3338(2)	0.6981(2)	50
H(15Y)	0.3173(2)	0.4060(2)	0.6856(2)	50
H(16X)	0.3426(2)	0.5604(2)	0.4874(2)	50
H(16Y)	0.4190(2)	0.4654(2)	0.5040(2)	50
H(18B)	0.5224(2)	0.5509(2)	0.3359(3)	50
H(19B)	0.5887(2)	0.6007(2)	0.1302(3)	60
H(20B)	0.5131(2)	0.5965(2)	0.0078(3)	60
H(21B)	0.3731(2)	0.5476(2)	0.0890(3)	50
H(23X)	0.3892(2)	0.3323(2)	0.4288(3)	50
H(23Y)	0.3747(2)	0.2745(2)	0.5659(3)	50
H(25B)	0.3479(2)	0.1134(2)	0.5413(3)	60
H(26B)	0.2430(2)	0.0356(3)	0.5285(3)	70
H(27B)	0.1127(2)	0.1404(3)	0.4903(3)	60
H(28B)	0.0893(2)	0.3178(2)	0.4703(3)	60

Compostos de vanádio (IV) oxo com os ligantes H₄BBPPN.

[O=V^{IV}(BBPPN)] \Rightarrow Oxo{N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-1,3-propanodiamina}vanádio (IV).



Estrutura molecular cristalina do composto
[O=V^{IV}(BBPPN)].

Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do composto [O=V^{IV}(BBPPN)].

Fórmula	[C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O ₃ V]
Peso molecular	533,53 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1 (Nº 1)
a (Å)	10,159 (6)
b (Å)	9,233 (5)
c (Å)	6,885 (3)
α (°)	93,08 (2)
β (°)	103,84 (2)
γ (°)	91,71 (3)
V (Å ³)	625,57
Z	1
D _C (g.cm ⁻³)	1,42
Tamanho do cristal	0,25 x 0,5 x 0,3
Radiação	Mo Kα (0,71073 Å)
Temperatura (K)	291
Faixa de hkl medidos	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 9 -7 ≤ l ≤ 7
Reflexões padrão	321; -102; 021
Número de dados coletados;	
faixa de θ (°)	3262; 3 < 2θ < 45
Número de reflexões únicas	
e R _{int}	3262, 0,000

Número de reflexões	
observadas	3243 [$F_0 > 2\sigma (F_0)$]
Refinamento	C, N, O, V com parâmetros termais isotrópicos.
Parâmetros refinados	332
R	0,0293
R_w	0,0293
Difratômetro utilizado	Stoe-Stadi-4
Coeficiente de absorção μ	
(cm^{-1})	4,20

Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) para o composto
[O=V(BBPPN)] (desvios padrões).

V1 - O1	1,926 (4)	C9 - C13	1,383 (10)
V1 - O2	1,966 (5)	N2 - C10	1,331 (9)
V1 - O3	1,607 (5)	C10 - C11	1,368 (11)
V1 - N1	2,239 (6)	C11 - C12	1,371 (11)
V1 - N3	2,232 (5)	C12 - C13	1,379 (10)
V1 - N4	2,302 (5)	N1 - C14	1,494 (8)
O1 - C1	1,328 (8)	C14 - C15	1,523 (9)
O2 - C23	1,318 (8)	C15 - C16	1,511 (9)
N1 - C7	1,521 (8)	N3 - C16	1,486 (8)
N1 - C8	1,509 (8)	N3 - C17	1,492 (8)
N1 - C14	1,494 (8)	C17 - C18	1,470 (9)
N2 - C9	1,336 (8)	C18 - C19	1,388 (9)
N2 - C10	1,331 (9)	C19 - C20	1,370 (10)
N3 - C16	1,486 (8)	C20 - C21	1,397 (10)
N3 - C17	1,492 (8)	C21 - C22	1,373 (9)
N3 - C24	1,493 (8)	C22 - C23	1,396 (10)
N4 - C25	1,351 (8)	O2 - C23	1,318 (8)
N4 - C29	1,339 (8)	C18 - C23	1,427 (9)
C1 - C2	1,407 (10)	N3 - C24	1,493 (8)
C1 - C6	1,389 (9)	C24 - C25	1,497 (9)
C2 - C3	1,375 (9)	N4 - C25	1,351 (8)
C3 - C4	1,378 (10)	C25 - C26	1,367 (9)
C4 - C5	1,373 (10)	C26 - C27	1,359 (10)

C5 - C6	1,388 (9)	C27 - C28	1,403 (10)
C1 - C6	1,389 (9)	C28 - C29	1,362 (9)
C6 - C7	1,498 (9)	N4 - C29	1,339 (8)
N1 - C8	1,510 (8)		
O1 - V1 - O2	86,2 (2)	C1 - C2 - C3	120,7 (7)
O1 - V1 - O3	105,7 (2)	C2 - C3 - C4	120,8 (7)
O2 - V1 - O3	100,8 (2)	C3 - C4 - C5	118,5 (7)
O1 - V1 - N1	89,3 (2)	C4 - C5 - C6	122,3 (7)
O2 - V1 - N1	169,7 (2)	C1 - C6 - C5	119,2 (6)
O3 - V1 - N1	89,3 (2)	C1 - C6 - C7	120,3 (6)
O1 - V1 - N3	161,1 (2)	C5 - C6 - C7	120,4 (6)
O2 - V1 - N3	90,2 (2)	N1 - C7 - C6	114,2 (5)
O3 - V1 - N3	93,3 (2)	N1 - C8 - C9	117,2 (5)
N1 - V1 - N3	91,1 (2)	N2 - C9 - C8	116,9 (6)
O1 - V1 - N4	86,7 (2)	N2 - C9 - C13	121,1 (6)
O2 - V1 - N4	81,7 (2)	C8 - C9 - C13	122,0 (6)
O3 - V1 - N4	167,4 (2)	N2 - C10 - C11	124,3 (8)
N1 - V1 - N4	88,8 (2)	C10 - C11 - C12	117,9 (7)
N3 - V1 - N4	74,4 (2)	C11 - C12 - C13	118,8 (8)
V1 - O1 - C1	132,4 (4)	C9 - C13 - C12	120,0 (7)
V1 - O2 - C23	128,2 (4)	N1 - C14 - C15	115,2 (5)
V1 - N1 - C7	105,1 (4)	C14 - C15 - C16	116,4 (6)
V1 - N1 - C8	117,6 (4)	N3 - C16 - C15	117,0 (6)
C7 - N1 - C8	108,8 (5)	N3 - C17 - C18	114,6 (6)
V1 - N1 - C14	108,4 (4)	C17 - C18 - C19	123,2 (7)

C7 - N1 - C14	105,2 (5)	C17 - C18 - C23	118,4 (6)
C8 - N1 - C14	111,0 (5)	C18 - C19 - C20	123,0 (7)
C9 - N2 - C10	118,0 (7)	C19 - C20 - C21	118,5 (7)
V1 - N3 - C16	110,4 (4)	C20 - C21 - C22	120,2 (7)
V1 - N3 - C17	105,8 (4)	C21 - C22 - C23	121,9 (7)
C16 - N3 - C17	108,0 (6)	O2 - C23 - C18	120,9 (7)
V1 - N3 - C24	114,1 (4)	O2 - C23 - C22	121,1 (6)
C16 - N3 - C24	110,0 (5)	C18 - C23 - C22	117,9 (6)
C17 - N3 - C24	108,2 (5)	N3 - C24 - C25	112,9 (5)
V1 - N4 - C25	116,4 (4)	N4 - C25 - C24	114,7 (6)
V1 - N4 - C29	123,2 (4)	N4 - C25 - C26	122,4 (7)
C25 - N4 - C29	117,6 (6)	C25 - C26 - C27	119,4 (7)
O1 - C1 - C2	118,9 (6)	C26 - C27 - C28	119,2 (7)
O1 - C1 - C6	122,7 (6)	C27 - C28 - C29	118,0 (7)
C2 - C1 - C6	118,5 (6)	N4 - C29 - C28	123,3 (7)

Parâmetros atômicos do composto [O=V^{IV}(BBPPN)].

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C	1000 * UEQ
V(1)	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)	32
O(1)	0.5303(3)	0.3414(3)	0.6737(3)	38
O(2)	0.6819(3)	0.5755(3)	0.6453(4)	42
O(3)	0.4065(3)	0.6082(3)	0.5923(4)	42
N(1)	0.3123(3)	0.3808(3)	0.3165(4)	31
N(2)	0.1248(3)	0.2620(4)	-0.1098(4)	46
N(3)	0.5079(3)	0.6403(3)	0.2486(4)	35
N(4)	0.6240(3)	0.3773(3)	0.3098(4)	33
C(1)	0.4655(4)	0.2135(4)	0.6678(5)	34
C(2)	0.5371(4)	0.0986(4)	0.7633(5)	44
C(3)	0.4736(4)	-0.0353(4)	0.7615(6)	49
C(4)	0.3384(4)	-0.0597(4)	0.6671(6)	50
C(5)	0.2688(4)	0.0520(4)	0.5724(6)	43
C(6)	0.3300(4)	0.1879(4)	0.5689(5)	34
C(7)	0.2494(4)	0.3077(4)	0.4674(6)	36
C(8)	0.3292(3)	0.2676(4)	0.1587(5)	36
C(9)	0.2021(4)	0.1891(4)	0.0344(5)	37
C(10)	0.0138(4)	0.1938(5)	-0.2247(6)	55
C(11)	-0.0259(4)	0.0534(6)	-0.2064(6)	59
C(12)	0.0539(5)	-0.0222(5)	-0.0599(7)	63
C(13)	0.1695(4)	0.0462(5)	0.0607(6)	50
C(14)	0.2134(4)	0.4899(4)	0.2276(5)	39
C(15)	0.2579(4)	0.5841(4)	0.0778(6)	46
C(16)	0.3717(4)	0.6957(4)	0.1627(6)	44
C(17)	0.6009(4)	0.7669(4)	0.3397(6)	42
C(18)	0.7438(4)	0.7317(4)	0.4131(5)	38
C(19)	0.8473(4)	0.7853(4)	0.3335(6)	48
C(20)	0.9806(4)	0.7548(5)	0.4054(6)	54
C(21)	1.0136(4)	0.6641(5)	0.5644(6)	51
C(22)	0.9136(4)	0.6070(4)	0.6448(6)	43
C(23)	0.7772(4)	0.6360(4)	0.5718(5)	38
C(24)	0.5621(4)	0.5681(4)	0.0864(5)	38
C(25)	0.6544(3)	0.4487(4)	0.1588(5)	34
C(26)	0.7577(4)	0.4102(5)	0.0733(6)	44
C(27)	0.8317(4)	0.2945(5)	0.1387(6)	51
C(28)	0.7991(4)	0.2156(5)	0.2908(6)	46
C(29)	0.6971(4)	0.2630(4)	0.3723(5)	41

SUPPLEMENTARY DATA

			1000 * UI30
H(2)	0.6312(4)	0.1138(4)	0.8304(5)
H(3)	0.5241(4)	-0.1426(4)	0.8268(6)
H(4)	0.2938(4)	-0.1528(4)	0.6675(6)
H(5)	0.1746(4)	0.0356(4)	0.5063(6)
H(71)	0.1612(4)	0.2678(4)	0.3985(6)

H(72)	0.2404(4)	0.3800(4)	0.5684(6)	28
H(81)	0.3870(3)	0.1959(4)	0.2255(5)	16
H(82)	0.3728(3)	0.3149(4)	0.0686(5)	18
H(10)	-0.0421(4)	0.2467(5)	-0.3273(6)	35
H(11)	-0.1070(4)	0.0091(6)	-0.2932(6)	40
H(12)	0.0297(5)	-0.1210(5)	-0.0416(7)	42
H(13)	0.2274(4)	-0.0054(5)	0.1628(6)	30
H(141)	0.1299(4)	0.4387(4)	0.1604(5)	26
H(142)	0.1982(4)	0.5528(4)	0.3350(5)	26
H(151)	0.1805(4)	0.6347(4)	0.0106(6)	27
H(152)	0.2868(4)	0.5207(4)	-0.0177(6)	27
H(161)	0.3462(4)	0.7532(4)	0.2671(6)	32
H(162)	0.3801(4)	0.7562(4)	0.0568(6)	32
H(171)	0.5700(4)	0.8087(4)	0.4506(6)	24
H(172)	0.5962(4)	0.8368(4)	0.2402(6)	24
H(19)	0.8245(4)	0.8466(4)	0.2230(6)	29
H(20)	1.0498(4)	0.7948(5)	0.3478(6)	36
H(21)	1.1065(4)	0.6416(5)	0.6175(6)	30
H(22)	0.9382(4)	0.5452(4)	0.7545(6)	26
H(241)	0.4871(4)	0.5281(4)	-0.0173(5)	28
H(242)	0.6117(4)	0.6397(4)	0.0329(5)	28
H(26)	0.7778(4)	0.4645(5)	-0.0319(6)	26
H(27)	0.9054(4)	0.2670(5)	0.0815(6)	30
H(28)	0.8471(4)	0.1312(5)	0.3361(6)	31
H(29)	0.6767(4)	0.2119(4)	0.4800(5)	27

Coordenadas e parâmetros de temperatura anisotrópicos

U_{ij} dos átomos de C, N, O, V e coordenadas dos átomos de H do composto [O=V^{IV}(BBPPN)] (desvios padrões).

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	10.5000()	10.5000()	10.5000()	42()	34()	19()	4()	6()	2()
O(1)	0.5303()	0.3414()	0.6737()	52()	37()	24()	12()	4()	-5()
O(2)	0.6819()	0.5755()	0.6453()	49()	56()	22()	11()	8()	-7()
O(3)	0.4065()	0.6082()	0.5923()	57()	38()	31()	-1()	12()	7()
N(1)	0.3123()	0.3808()	0.3165()	33()	39()	22()	2()	7()	5()
N(2)	0.1248()	0.2620()	-0.1098()	43()	63()	27()	0()	2()	4()
N(3)	0.5079()	0.6403()	0.2486()	47()	36()	23()	11()	9()	5()
N(4)	0.6240()	0.3773()	0.3098()	41()	36()	23()	5()	7()	6()
C(1)	0.4655()	0.2136()	0.6678()	52()	34()	18()	2()	12()	0()
C(2)	0.5371()	0.0986()	0.7633()	53()	47()	33()	12()	9()	1()
C(3)	0.4736()	-0.0353()	0.7615()	76()	40()	37()	15()	22()	8()
C(4)	0.3384()	-0.0597()	0.6671()	70()	39()	47()	1()	28()	-2()
C(5)	0.2689()	0.0520()	0.5724()	50()	47()	33()	-4()	17()	-5()
C(6)	0.3300()	0.1879()	0.5689()	47()	36()	24()	0()	17()	2()
C(7)	0.2494()	0.3077()	0.4674()	39()	41()	30()	-2()	13()	-2()
C(8)	0.3292()	0.2676()	0.1587()	42()	42()	25()	2()	9()	6()
C(9)	0.2021()	0.1891()	0.0344()	41()	45()	25()	-3()	11()	4()
C(10)	0.0138()	0.1938()	-0.2247()	51()	76()	31()	-5()	2()	8()
C(11)	-0.0259()	0.0534()	-0.2063()	48()	88()	38()	-20()	7()	-6()
C(12)	0.0539()	-0.0222()	-0.0599()	81()	58()	52()	-13()	24()	-20()
C(13)	0.1695()	0.0462()	0.0607()	66()	51()	31()	-2()	5()	5()
C(14)	0.2134()	0.4900()	0.2276()	43()	41()	32()	1()	8()	5()
C(15)	0.2579()	0.5640()	0.0778()	48()	50()	38()	8()	4()	16()
C(16)	0.3717()	0.6957()	0.1628()	60()	44()	33()	17()	12()	11()
C(17)	0.6009()	0.7669()	0.3397()	67()	31()	29()	12()	13()	-1()
C(18)	0.7438()	0.7317()	0.4131()	52()	31()	31()	3()	9()	-7()
C(19)	0.8473()	0.7853()	0.3335()	72()	38()	36()	6()	14()	-7()
C(20)	0.9806()	0.7548()	0.4054()	63()	59()	46()	-1()	27()	-16()
C(21)	1.0136()	0.6641()	0.5644()	46()	57()	46()	-4()	8()	-2()
C(22)	0.9136()	0.6069()	0.6448()	48()	46()	33()	3()	5()	-6()
C(23)	0.7772()	0.6360()	0.5718()	50()	37()	25()	-3()	5()	-9()
C(24)	0.5621()	0.5681()	0.0864()	49()	43()	22()	10()	6()	2()
C(25)	0.6544()	0.4487()	0.1588()	40()	40()	20()	3()	4()	0()
C(26)	0.7577()	0.4102()	0.0733()	47()	60()	27()	5()	13()	3()
C(27)	0.8317()	0.2945()	0.1387()	44()	73()	38()	-1()	16()	12()
C(28)	0.7991()	0.2158()	0.2908()	44()	56()	35()	2()	2()	15()
C(29)	0.6971()	0.2630()	0.3723()	48()	47()	30()	12()	9()	7()
1000 * UISO									
H(2)	0.6313()	0.1136()	0.8302()	29()					
H(3)	0.5240()	-0.1126()	0.8270()	36()					
H(4)	0.2939()	-0.1529()	0.6671()	31()					

H(5)	0.1746()	0.0357()	0.5066()	22()
H(71)	0.1611()	0.2679()	0.3985()	28()
H(72)	0.2405()	0.3799()	0.5684()	29()
H(81)	0.3871()	0.1960()	0.2254()	18()
H(82)	0.3726()	0.3149()	0.0684()	18()
H(10)	-0.0422()	0.2467()	-0.3272()	35()
H(11)	-0.1067()	0.0089()	-0.2937()	40()
H(12)	0.0293()	-0.1208()	-0.0411()	42()
H(13)	0.2275()	-0.0055()	0.1625()	30()
H(141)	0.1302()	0.4384()	0.1599()	26()
H(142)	0.1976()	0.5526()	0.3348()	26()
H(151)	0.1805()	0.6349()	0.0111()	27()
H(152)	0.2866()	0.5209()	-0.0181()	27()
H(161)	0.3462()	0.7533()	0.2671()	32()
H(162)	0.3802()	0.7562()	0.0569()	32()
H(171)	0.5699()	0.8087()	0.4506()	24()
H(172)	0.5962()	0.8368()	0.2402()	24()
H(19)	0.8246()	0.8466()	0.2230()	29()
H(20)	1.0499()	0.7951()	0.3482()	36()
H(21)	1.1065()	0.6413()	0.6172()	30()
H(22)	0.9383()	0.5455()	0.7548()	26()
H(241)	0.4870()	0.5281()	-0.0171()	28()
H(242)	0.6116()	0.6396()	0.0327()	28()
H(26)	0.7780()	0.4648()	-0.0315()	26()
H(27)	0.9052()	0.2667()	0.0812()	30()
H(28)	0.8472()	0.1313()	0.3362()	31()
H(29)	0.6769()	0.2118()	0.4801()	27()