

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE VANÁDIO
(III e IV) COMO MODELOS BIOINORGÂNICOS**

por

MELÂNIA TAMANINI DA COSTA PEREIRA

DISSERTAÇÃO

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

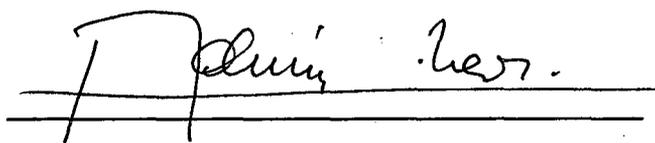
Abril de 1996

**Síntese e Caracterização de Complexos de Vanádio (III e IV) como
Modelos Bioinorgânicos.**

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

Melânia Tamanini da Costa Pereira

Orientador e Membros da Banca Examinadora:



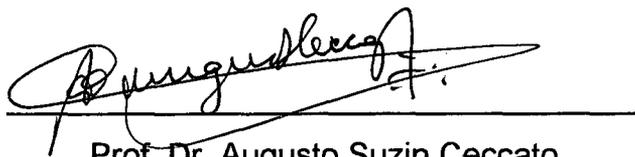
Prof. Dr. Ademir Neves

Orientador

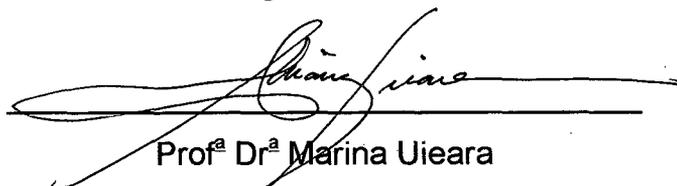


Prof. Dr. Adilson José Curtius

Coordenador do Curso



Prof. Dr. Augusto Suzin Ceccato



Prof.ª Dr.ª Marina Uieara

Ao Ivan , pelo carinho, incentivo e apoio
demonstrados durante este trabalho.

AGRADECIMENTOS

◆ Aos meus pais Gentil e Helena e ao meu irmão e irmãs, que sempre me apoiaram e me auxiliaram em todos os momentos de minha vida, especialmente durante o período de desenvolvimento de meu mestrado.

◆ Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela amizade, dedicação e orientação no trabalho.

◆ Aos professores Dr. Augusto S. Ceccato, Dr. Marcos Aires de Britto, Dr. Valdir R. Correia, Dr. Ivo Vencatto e Dr^a Marina Uieara pela amizade, sugestões, colaboração e críticas favoráveis e construtivas.

◆ À professora Dr^a Sueli Maria Dreschel Erthal (UFPR), pela amizade, exemplo de organização e dedicação demonstrados no período inicial deste trabalho.

◆ Às amigas Gledir e Cláudia, sempre dispostas a auxiliar.

◆ Aos colegas de mestrado e de laboratório, pela amizade e colaboração nos trabalhos executados.

◆ Aos funcionários da central de análises, secretaria de pós-graduação em química, departamento de química e biblioteca, pelos serviços prestados.

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

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

RESUMO

Descreve-se a rota sintética para a preparação de um novo ligante quelato, hexadentado (N_4O_2), $H_2BBIMEN = N,N'$ - bis[(2-hidroxibenzil) N,N' - bis (1-metilimidazol-2-il-metil)] etilenodiamina, o qual foi caracterizado por análise elementar, infravermelho, ressonância magnética nuclear de 1H e de ^{13}C e difratometria de raios-X. Foram sintetizados a partir deste ligante, dois novos complexos de vanádio(III) e vanádio(IV)-oxo. O complexo $[V^{III}(BBIMEN)]^+$ foi caracterizado por análise elementar, eletroquímica e propriedades espectroscópicas. A eletroquímica do mesmo apresenta três ondas quase reversíveis correspondentes aos acoplamentos V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} e V^{III}/V^{II} . Este complexo apresenta instabilidade em solução, sofrendo hidrólise e oxidação pelo ar. A partir dos dados experimentais foi feita uma proposição para a estrutura do mesmo. O complexo $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ foi caracterizado por análise elementar, eletroquímica, técnicas espectroscópicas e difratometria de raios-X. Este complexo apresenta espectro de ressonância paramagnética eletrônica e espectro eletrônico bem distintos da vanádio (IV) transferrina, não servindo portanto, como modelo para a proteína. O complexo de $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ representa um exemplo raro de complexo de vanádio, contendo 1-metilimidazol e fenolato coordenados simultaneamente ao centro metálico e ainda um fenol como posição de coordenação livre.

ABSTRACT

Synthetic route for a new hexadentate ligand (N_4O_2), $H_2BBIMEN = N,N'$ -bis (2-hydroxybenzyl)- N,N' -bis(1-methylimidazole-2-yl) ethylenediamine is presented, which was characterized by elemental analysis (CHN), infrared, 1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray crystallography. Two new complexes of V(III) and V(IV) were synthesized from this ligand. The ion complex $[V^{III}(BBIMEN)]^+$ was characterized by CHN, electrochemical and spectroscopic properties. The cyclic voltammogram reveals the presence of three quasi-reversible waves, corresponding to the couples: V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} and V^{III}/V^{II} . It presents instability in solution, suffering hydrolysis and air oxidation. From experimental data, and based on the structure of other complexes with similar ligands, the complex structure was proposed. The complex $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ was characterized by CHN, electrochemical, spectroscopic properties and X-ray diffractometry. The compound properties, obtained by EPR and electronic spectrum, are very different from that of the protein vanadium (IV) transferrin. Thus, it is not a model for this protein. $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ is a rare example of vanadium complex containing 1-methylimidazole and coordinated phenolate, simultaneously, to the metallic center and also one phenolate group not coordinated.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	
1.1. Química bioinorgânica do vanádio.....	1
1.2. Efeitos fisiológicos e aplicações medicinais.....	2
1.3. Proteínas que contêm vanádio.....	4
1.3.1. Vanádio transferrina.....	4
1.4. Objetivos.....	8
CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTOS	
2.1. Instrumentação, materiais e técnicas utilizadas na caracterização dos compostos.....	9
2.2. Síntese do ligante.....	11
2.2.1. Síntese do ligante N,N' - bis [(2 -hidroxibenzil) N,N' - bis (1 - metilimidazol - 2 - il - metil)] etilenodiamina - H ₂ BBIMEN.....	11
2.3. Síntese dos complexos.....	14
2.3.1. Síntese do complexo [V ^{III} (BBIMEN)] PF ₆	14
2.3.2. Síntese do complexo [OV ^{IV} (HBBIMEN)] PF ₆	15
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1. Caracterização do ligante H ₂ BBIMEN.....	17
3.1.1. Sínteses.....	17
3.1.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H) e de carbono (¹³ C).....	20
3.1.4. Descrição da estrutura do hidrocloreto do ligante, H ₂ BBIMEN.....	23

	Página
3.2. Caracterização do complexo de V (III) com o ligante H ₂ BBIMEN, [V ^{III} (BBIMEN)] PF ₆	27
3.2.1. Espectroscopia infravermelho.....	27
3.2.2. Condutivimetria.....	27
3.2.3. Espectroscopia eletrônica.....	29
3.2.4. Voltametria cíclica.....	32
3.2.5. Proposição para a estrutura do composto [V ^{III} (BBIMEN)] PF ₆	34
3.3. Caracterização do complexo de V (IV) - oxo com o ligante H ₂ BBIMEN [OV ^{IV} (HBBIMEN)] PF ₆	36
3.3.1. Espectroscopia no infravermelho.....	36
3.3.2. Condutivimetria.....	36
3.3.3. Descrição da estrutura cristalina do composto.....	39
3.3.4. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	48
3.3.5. Espectroscopia eletrônica.....	52
3.3.6. Voltametria cíclica.....	55
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES	 60
 ABREVIACÕES UTILIZADAS	 61
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 63

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO

O vanádio é um elemento químico que ocorre na natureza como um metal de coloração cinza, geralmente combinado a outros elementos tais como oxigênio, sódio, enxofre e cloro.⁽¹⁾ Na crosta terrestre sua ocorrência é de apenas 0,014%. Nos oceanos a concentração de vanádio é ainda menor (50nM), porém alguns grupos de animais marinhos possuem células especializadas, (denominadas vanadócitos) capazes de armazenar vanádio em concentrações de até 0,15M, enquanto que a concentração de vanadato ($H_2VO_4^-$) na água do mar é $5 \times 10^{-8}M$. Estes animais pertencem a uma classe de **Ascideáceas** e são denominados **Tunicados**. Nos mares o vanádio encontra-se na forma de vanádio (V) ($H_2VO_4^-$), porém nestes animais é armazenado como vanádio (III) e vanádio (IV). Acredita-se que substratos orgânicos sejam responsáveis pela redução do vanádio(V).⁽²⁾

A habilidade em acumular vanádio não é restrita somente a animais marinhos. Existe um fungo terrestre (cogumelo venenoso) denominado **Amanita Muscaria** capaz de armazenar grandes quantidades de vanádio (acima de $1g.kg^{-1}$) A partir deste fungo foi isolado a "Amavadina", um composto de vanádio de baixo peso molecular onde o metal apresenta número de coordenação oito.^(2; 3)

Vanádio é também encontrado em matéria fóssil, tais como óleos brutos, carvão, fósseis carbonáceos e rochas.⁽²⁾ (Tabela 1)

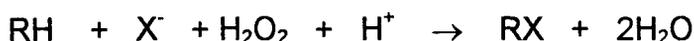
Tabela I- Distribuição de vanádio (valores médios relativos a massa seca).

Amostra	Concentração
Água do mar	$1,6\mu g.L^{-1}$
Água potável	$1,3\mu g.L^{-1}$
Fósseis carbonáceos de origem marinha	acima de $100mg.kg^{-1}$
Basalto e rochas ígneas	$150mg.kg^{-1}$
Carvão, óleos brutos	acima $1g.kg^{-1}$
Ascideáceas	acima $2g.kg^{-1}$

Outros vertebrados	0,4mg.kg ⁻¹
Leite	0,5 a 5mg.100kg ⁻¹
Tecidos humanos	5 a 50µg.kg ⁻¹

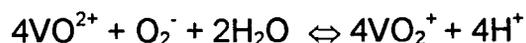
Em 1977, descobriu-se que o vanádio atuava como inibidor da Na, K ATPase (bomba sódio-potássio), o que fez com que este fosse considerado como um biometal ⁽⁴⁾.

Hoje são conhecidas duas enzimas nas quais o vanádio está presente no sítio ativo: as haloperoxidasas, (encontradas em algas marinhas e líquens) que tem como função catalisar a halogenação de compostos orgânicos (RH) pelos haletos (X⁻) na presença de H₂O₂ ⁽⁵⁾, conforme equação abaixo:



e as nitrogenases (encontradas em bactérias fixadoras de nitrogênio), que tem como função a catálise da redução de nitrogênio (N₂) a amônia, ⁽⁵⁾ sendo que as nitrogenases incorporam vanádio quando há falta de Molibdênio. ^(2; 3; 6)

Os estados de oxidação do elemento em sistemas fisiológicos são V(III), V(IV) e V(V), embora possa ocorrer nos estados de oxidação de -2 a +5. Nos estados de oxidação +4 e +5 predominam os oxi-cátions VO²⁺, VO³⁺ e VO₂⁺. V(IV) em condições aeróbicas é facilmente oxidado para V(V), provavelmente conforme a equação: ⁽²⁾



1.2 EFEITOS FISIOLÓGICOS E APLICAÇÕES MEDICINAIS.

Enquanto o vanádio é um elemento essencial na alimentação em muitas espécies animais, inclusive no homem, o consumo de maiores quantidades é tóxico. Os principais sinais de toxicidade verificados em animais através de experimentos em laboratório, administrando-se vanádio por via oral indicaram perda de peso,

contra aumento dos níveis de creatinina e por fim a morte.⁽⁷⁾ Pesquisas feitas com trabalhadores de indústrias de refinamento de petróleo; os quais estavam expostos a grandes quantidades de vanádio (poeiras ricas em V_2O_5) apresentaram irritação nos pulmões, tosse, dificuldade para respirar, dores no tórax e inflamação na garganta. Os sintomas cessaram quando os trabalhadores pararam de respirar ar contaminado. Pessoas expostas a altos níveis de vanádio podem apresentar coloração verde na parte superior da língua.⁽¹⁾ Recentemente, pesquisadores tem mostrado que o excesso de vanádio e do íon vanadil podem causar danos no DNA, gerando radicais hidroxil, diminuição da quantidade de ferro na ferritina e peroxidação de lipídeos da membrana celular, resultando na ruptura da célula.⁽⁷⁾ Administrado intravenosamente a quantidade tolerada é de $5,6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de massa corporal. Somente 2% de vanádio ingerido via oral é absorvido, portanto esta forma de ingestão é menos perigosa. Em alimentos, níveis de vanádio de $1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ são considerados aceitos. Os ossos, fígado e rins retêm vanádio com um tempo de meia vida biológico de 20 a 100h. A excreção ocorre principalmente pela urina, provavelmente como V(IV) coordenado, por exemplo, a transferrina.⁽²⁾

Nos estados de oxidação +3, +4 e +5, vanádio liga-se fortemente a transferrinas, formando transferrinas modificadas de vanádio $[V(\text{tf})]$,^(8; 9) esta é a provável forma na qual vanádio é transportado em organismos superiores (por exemplo, no homem).⁽¹⁰⁾

Alguns compostos contendo vanádio apresentam propriedades terapêuticas, entre as quais podemos citar: diminuição dos níveis de colesterol, efeitos biomiméticos da insulina (diminuição dos níveis de açúcar no sangue), efeito diurético, efeito vasoconstritor, tratamento de câncer e tuberculose.⁽²⁾

Na Universidade de Vancouver, no Canadá, pesquisadores desenvolveram um produto nutricional a base de vanádio denominado Diavan; o qual é constituído de sulfato de vanadila, selênio, cromo e vitamina C, não contendo açúcar, sal, amido e conservantes naturais. Experimentos em ratos mostraram que o Diavan possui efeitos miméticos da insulina, eliminando completamente diabetes e certas formas de pressão alta. Os efeitos colaterais observados quando as doses administradas foram muito altas foram perda de apetite, suaves desordens

estomacais e diarreia. Os sintomas desapareceram assim que as doses foram reduzidas.⁽¹¹⁾

Testes feitos em ratos através da administração de V(IV) na forma de sulfato de vanadila (VOSO_4) na dieta, inibiram a formação de câncer de mama o qual foi induzido por 1-metil-1-nitrosouréia.⁽²⁾ Tem sido proposto que a transferência de VO^{2+} para o tecido neoplásico (canceroso) pela transferrina poderia ser o primeiro passo para a inibição do câncer pelo vanádio.^(2; 12) VO^{2+} forma um complexo estável com a bleomicina, um antibiótico usado na quimioterapia o qual pode ser considerado um agente anti-cancerígeno.⁽²⁾

1.3 PROTEÍNAS QUE CONTÉM VANÁDIO

Além das já citadas vanadioenzimas (haloperoxidases e nitrogenases), existem as vanádio transferrinas ou “transferrinas modificadas de vanádio” [V (tf)].

1.3.1 VANÁDIO TRANSFERRINA

Transferrina (tf) é uma denominação dada a uma classe de proteínas contendo ferro que são de grande importância na regulação dos níveis de ferro em fluídos biológicos.⁽¹³⁾

Nesta classe de proteínas encontram-se a soro transferrina (encontrada no plasma sanguíneo de muitos vertebrados), a lactoferrina (originalmente isolada do leite humano) e a ovotransferrina ou conalbumina (encontrada na clara do ovo).^(3;13)

Até o momento, são bem conhecidas somente as funções da soro transferrina. Esta é a responsável pelo controle da concentração de ferro no sangue e seu transporte de sítios de armazenagem para sítios de utilização, onde serve como fonte de ferro para a síntese da hemoglobina.⁽¹⁴⁾ Acredita-se que todas as proteínas do grupo funcionem como agentes bacteriostáticos em seus fluídos.^(13; 15)

Todas as transferrinas são estrutural e quimicamente bastante semelhantes, apresentando dois sítios ativos mononucleares de Fe(III), com geometria de coordenação octaédrica.

As transferrinas tem peso molecular de cerca de 80000 Da e consistem de 700 resíduos aminoácidos (aa) organizados em dois lobos diferentes, denominados C- e N- terminal. Cada lobo é subdividido ainda em dois domínios, sendo que um centro de ferro situa-se entre estes domínios.^(3;13)

A proteína lactoferrina teve sua estrutura cristalina resolvida com uma resolução de 3,2 Å. A molécula apresenta uma seqüência de 691 aa arranjados em dois lobos, cada um deles contendo um átomo de ferro e um íon CO_3^{2-} . Ao átomo de ferro encontram-se ligados um oxigênio carboxílico do grupo aspartato 60, um nitrogênio imidazólico do grupo histidina 253, dois oxigênios dos grupos tirosinato 92 e 192 (os quais são responsáveis pela intensa coloração da forma Fe(III), transferência de carga ligante→metal) e um ânion CO_3^{2-} , o qual encontra-se coordenado de forma bidentada, conforme demonstrado na Figura 1. A estrutura apresenta geometria octaédrica distorcida, sendo similar para os dois sítios.^(13; 16) O mesmo arranjo foi observado para a soro transferrina.^(13; 15; 16)

Além do átomo de ferro, as transferrinas coordenam-se a outros metais de transição, entre eles o vanádio e acredita-se que as funções da transferrina de vanádio sejam semelhantes às da transferrina de ferro. No soro sanguíneo, o vanádio está presente na forma de V(V) e também V(IV) e coordena-se fortemente à transferrina em ambos estados de oxidação (constantes de formação $\approx 10^{6,5} \text{M}^{-1}$).

Um máximo de dois átomos de vanádio são necessários para ocupar as posições C- e N- terminal da apo-soro transferrina humana (apo-tfh) os quais foram distinguidos por técnicas de $^{51} \text{V}$ NMR (para V(V)) e EPR (para V(IV)).^(2; 13)

A [V(tf)] é provavelmente a responsável pelo transporte de vanádio em organismos superiores.⁽²⁾

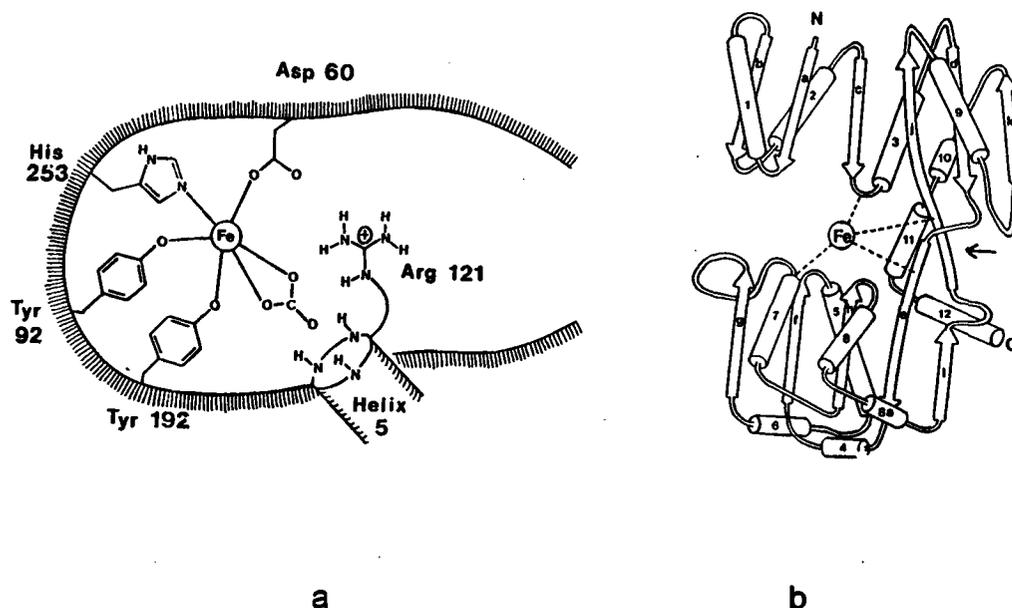


Figura 1. a) Representação esquemática do sítio ativo da lactoferrina humana (para o lobo N). b) Cadeia polipeptídica (lobo N)

Vanádio sorotransferrina pode ser facilmente preparada pela reação direta de cloreto de vanádio(III) (VCl_3) adicionado a uma solução aquosa da apo-sorotransferrina na presença de uma solução 0,1 M de HCl e 0,005 M de $NaHCO_3$ a pH 7,8 ; a qual resulta em uma solução verde. O espectro eletrônico desta espécie apresenta uma banda de transferência de carga em 380nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), assinalada como transferência de carga ligante-metal (LMCT) (tirosinato \rightarrow vanádio(III)), o que por sua vez confirma a presença de resíduos tirosinato na $[V(III) \text{ tfh}]$. Este composto pode ser obtido também pela redução da oxovanádio (IV) transferrina ($\approx 10^{-3} \text{ M}$) com ditionito de sódio ($\approx 5 \times 10^{-2} \text{ M}$) durante 3 horas. A adição de agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio ou peróxido dissulfato a $V(III)$ transferrina, não causam nenhuma mudança nas propriedades espectrais, indicando que a proteína é totalmente estável a oxidação.

A oxovanádio(IV) transferrina $[OV^{IV}(\text{tf})]$, pode ser facilmente preparada através da adição estequiométrica de íons vanádio (IV)-oxo a uma solução de apo-

transferrina, formando um composto instável ao ar, devendo ser mantido em atmosfera inerte.⁽⁸⁾

Compostos de vanádio estudados demonstraram que, sempre que tivermos vanádio(III),⁽¹⁷⁾ vanádio(IV) não oxo,^(18; 19) bem como vanádio(V) não oxo e vanádio(V) oxo^(20; 21; 22) ligados a grupos fenolatos ou grupos catecolatos, ocorrem intensas bandas na região do espectro visível (em torno de 550 a 800 nm), as quais tem sido assinaladas como processos de transferência de carga do tipo LMCT, (oxigênio do fenolato ou catecolato para orbitais d vazios ou semipreenchidos do vanádio). Normalmente em compostos de V(V) nas formas VO^{3+} oxo e V^{5+} não oxo transições deste tipo dão colorações violeta ou azul intenso às soluções destas espécies. ($\Delta \epsilon_M \approx 3.000 - 14.000$).^(3; 23)

Contrariamente, para compostos de vanádio que contém os cátions VO_2^+ e VO^{2+} tem sido observado que a região do espectro visível apresenta somente bandas fracas ($\epsilon_M < 100$).⁽²³⁾ A ausência destas bandas de LMCT indica, portanto, que na vanádio (IV) transferrina e na vanádio(V) transferrina, o vanádio está presente na forma de VO^{2+} e VO_2^+ respectivamente.^(9; 20; 23)

Embora a estrutura da Fe(III)-tf tenha sido resolvida através de estudos cristalográficos, ainda não se conhece inteiramente o ambiente de coordenação do vanádio nas vanádio-transferrinas. No estado de oxidação +4, um complexo de vanádio-oxo com geometria octaédrica tendo somente átomos de oxigênio (dois fenolatos, um carbonato/hidrogenocarbonato e uma água) coordenados no plano equatorial tem sido proposto para a $[OV^{IV}(tf)]$, com base em estudos feitos através de espectroscopia UV-VIS e EPR.⁽²⁾ A partir da estrutura da Fe(III)-tf,⁽¹⁵⁾ é razoável assumir que um nitrogênio histidínico esteja coordenado trans à ligação V=O na $[OV^{IV}(tf)]$.

1.4 OBJETIVOS

⇒ Sintetizar um novo ligante quelato hexadentado de relevância bioinorgânica, contendo grupamentos amínicos, imidazólicos e fenólicos (que simulem os aminoácidos arginina, histidina e tirosina, respectivamente). Os grupamentos imidazólicos foram usados em substituição aos grupamentos piridínicos, até então utilizados nos ligantes desenvolvidos pelo grupo de pesquisa. Esta substituição dos grupamentos piridínicos por grupamentos imidazólicos no novo ligante sintetizado é muito importante, visto que, o aminoácido histidina apresenta nitrogênios de resíduo imidazólico e não de resíduo piridínico.

⇒ A partir do novo ligante sintetizado, obter compostos de vanádio que sirvam como modelos para as vanádio-transferrinas.

⇒ Caracterizar os compostos sintetizados através das mais variadas técnicas, tais como: análise elementar, difratometria de raios-X, eletroquímica e técnicas espectroscópicas.

CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTOS

2.1 INSTRUMENTAÇÃO, MATERIAIS E TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os pontos de fusão das amostras foram obtidos em um equipamento eletrotermal modelo MQ APF - 301.

Os espectros de infravermelho na região de 4.000 a 400 cm^{-1} . Utilizou-se pastilhas de KBr ou filme para as análises, em espectrofotômetro FT Perkin Elmer 16PC.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos no espectrofotômetro L.19 da Perkin Elmer.

Os espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR foram efetuados num espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker AC-200F.

As análises para carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas em um analisador elementar de CHN Perkin Elmer 2400, e as análises de vanádio foram realizadas conforme o método espectrofotométrico descrito por Hartkamp.⁽²⁴⁾

Medidas de condutividade molar foram obtidas em um condutivímetro Digimed CD-21. O aparelho foi calibrado com solução padrão de KCl 0,1M em uma temperatura de 25° C. As concentrações das espécies analisadas foram de $\sim 10^{-3}$ M.

Os experimentos de eletroquímica foram realizados em acetonitrila de grau espectroscópico, sob atmosfera de argônio, em uma célula de três eletrodos, sendo:

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

Como eletrólito suporte utilizou-se o hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (Bu_4NPF_6) 0,1 M e ferroceno como referência interna para monitorar o eletrodo de referência. Os experimentos foram realizados em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR), acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e registrados em uma plotadora HP-7475 da Hewlett-Packard.

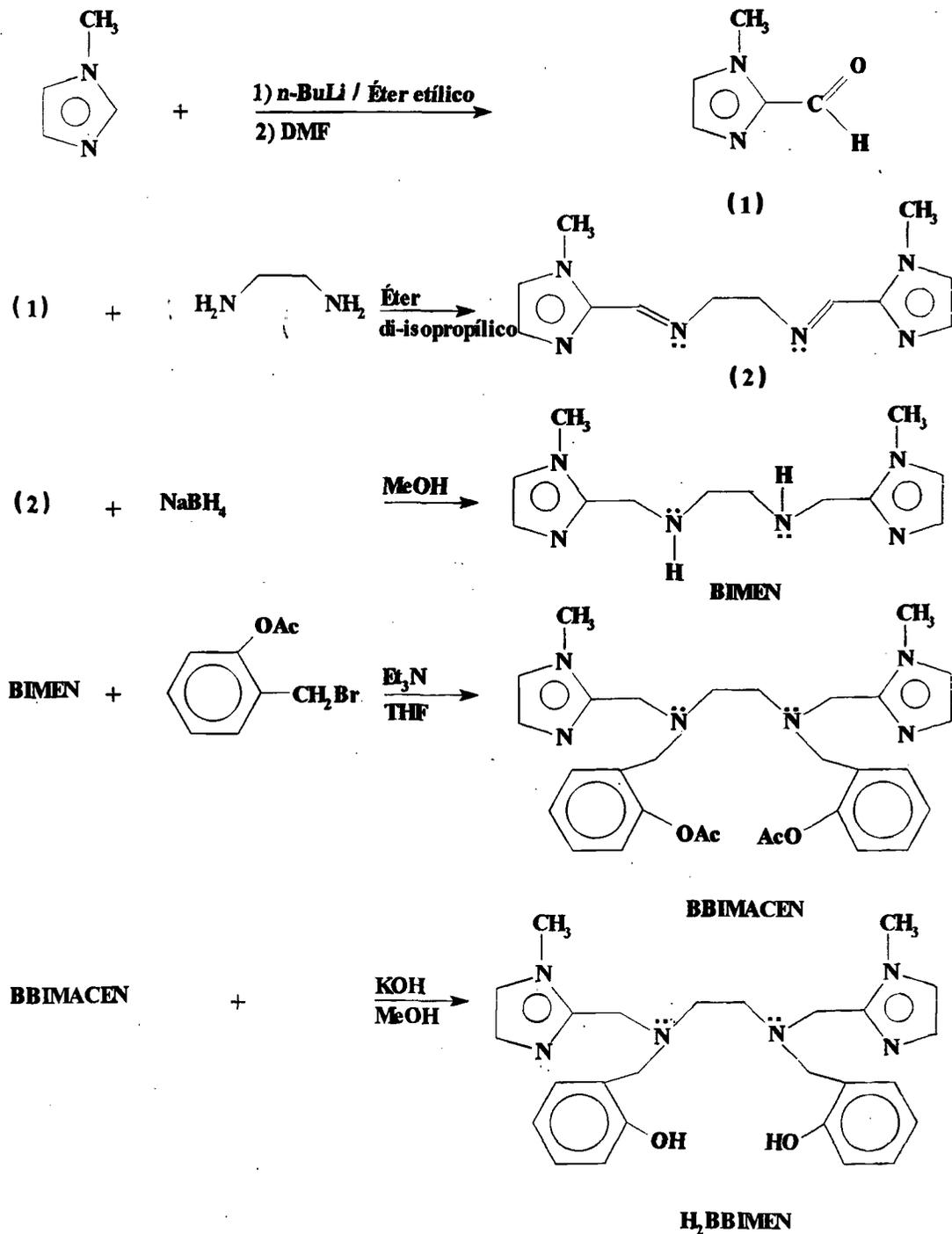
Os dados cristalográficos foram coletados em difratômetro automático de raios-X para monocristais ENRAF NONIUS CAD-4. Os dados coletados foram tratados pelo professor Dr. Ivo Vencatto do Dept^o de Química/CFM/UFSC, com os programas Multan-80 e SHELX-76.

As medidas de EPR foram feitas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos em um espectrofotômetro VARIAN E - 109 equipado com controlador de temperatura.

2.2 SÍNTESE DO LIGANTE

2.2.1 SÍNTESE DO LIGANTE N, N' - BIS [(2-HIDROXIBENZIL) N,N' - BIS (1-METILIMIDAZOL-2-IL-METIL)] ETILENODIAMINA, H₂BBIMEN

A preparação deste ligante utiliza a metodologia sintética representada no esquema a seguir:



PRIMEIRA ETAPA: Síntese do aldeído.

O composto (1), 1-metil-2-imidazolcarboxaldeído foi preparado segundo o método descrito na literatura ⁽²⁶⁾ com algumas modificações.

Em um balão previamente selado e sob atmosfera de argônio, em 350 mL de éter etílico seco adicionou-se 1-metilimidazol (12,1 g; 148 mmol). O sistema foi resfriado a -78°C num banho de gelo seco/acetona e após 30min adicionou-se n-butillítio 1,6 M (100 mL; 160 mmol). A mistura resultante foi deixada sob agitação. Após 1:30 h adicionou-se dimetilformamida (18,4 mL; 220 mmol) recentemente destilada e éter etílico seco (30 mL). Manteve-se o sistema sob resfriamento e agitação durante \approx 16 h, sendo permitido um aumento vagaroso da temperatura até 0 °C. nas últimas horas.

Cautelosamente, adicionou-se 15 mL de H₂O à solução, seguidos de 100 mL de HCl 4 M. Separou-se as camadas e a fase etérea foi lavada com 6 x 20 mL de HCl 4 M. Misturou-se as frações ácidas e saturou-se a solução com K₂CO₃. O aldeído foi extraído com 6 x 40 mL de CHCl₃. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio (MgSO₄) e evaporada em evaporador rotatório. O óleo amarelo claro obtido foi destilado sob pressão reduzida, resultando num óleo incolor (14 g) o qual cristalizou em seguida.

Rendimento: 86% em relação ao 1-metilimidazol.

SEGUNDA ETAPA: Síntese da imina

A imina foi obtida a partir da reação entre 1-metil-2-imidazolcarboxaldeído (14 g; 127 mmol) com etilenodiamina (4,25 mL; 63,5 mmol) em 100 mL de diisopropil éter, a temperatura ambiente (25°C) e sob agitação.

A imina precipitou na forma de um pó amarelado, o qual foi lavado com isopropanol gelado, resultando em 14 g de um pó branco.

Rendimento: 90%

A imina apresenta ponto de fusão de 93 °C.

TERCEIRA ETAPA: Redução da imina - Síntese da amina (BIMEN)

Dissolveu-se a imina (14 g; 57,3 mmol) em 100 mL de metanol e adicionou-se lentamente, borohidreto de sódio (NaBH_4) (2,8 g; 74 mmol) sob agitação. Após três horas, concentrou-se a solução em evaporador rotatório até a secura. Em seguida adicionou-se CHCl_3 ao resíduo precipitando os boratos. Após eliminação dos boratos através de filtração e evaporação do clorofórmio em evaporador rotatório obtém-se a amina (12,2 g), um pó branco muito higroscópico.

Rendimento : 86%.

QUARTA ETAPA: Síntese do ligante - BBIMACEN

A uma solução contendo a amina (BIMEN) (12 g; 48,35 mmol) em 150 mL de tetrahidrofurano e 20 mL de metanol sob argônio, adicionou-se 2-(bromometil)fenilacetato⁽²³⁾ (22,15 g; 96,7 mmol) e em seguida, adicionou-se trietilamina (18 mL; 129 mmol) lentamente, durante um período três horas. Após manter a solução sob suave refluxo ($T \approx 60^\circ\text{C}$) sob argônio e agitação durante uma noite precipitou $\text{ET}_3\text{N.HBr}$ (17,5 g; 96,2 mmol), um sólido branco o qual foi eliminado por filtração.

Concentrou-se a solução em evaporador rotatório e em seguida adicionou-se $\approx 100\text{mL}$ de água destilada. O BBIMACEN foi extraído com clorofórmio (5 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e concentrada em rotaevaporador até a formação de um óleo incolor (25 g; 45,9 mmol).

Rendimento: 95%.

QUINTA ETAPA: - Síntese do ligante H_2BBIMEN .

A 300 mL de uma solução metanólica de hidróxido de potássio (6,1 g; 110 mmol), adicionou-se BBIMACEN (30 g; 55 mmol). A solução formada foi deixada em refluxo por quatro horas. Após resfriamento, concentrou-se a solução em evaporador rotatório. Ao produto resultante foi adicionado $\approx 100\text{mL}$ de água e extraiu-se o H_2BBIMEN em clorofórmio (7 x 40 mL). Secou-se a fase orgânica com

MgSO₄ e evaporou-se o CHCl₃ em evaporador rotatório, resultando num óleo incolor bastante viscoso (21 g; 45,6 mmol).

Rendimento: 83%.

O hidrocloreto do correspondente ligante foi obtido na forma de um pó branco microcristalino adicionando-se HCl_(conc.) (≈ 7 mL) ao mesmo (10g), dissolvido em CHCl₃/MeOH (9:1) (50mL). O rendimento do hidrocloreto é de aproximadamente 40%.

Monocristais adequados para a resolução da estrutura cristalina via difratometria de raios-X foram obtidos através da recristalização deste pó em metanol/isopropanol (1:1) durante um período de 15 dias, os quais também foram usados para as análises de ¹H NMR, ¹³C NMR e CHN.

Análise Elementar: C₂₆H₃₂N₆O₂ · 4HCl · 6H₂O

PM= 714,61 g mol⁻¹

	C	H	N
Calculado (%)	43,69	6,71	11,76
Encontrado (%)	43,74	6,65	11,06

Ponto de fusão : > 250 °C.

2.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

2.3.1 SÍNTESE DO COMPLEXO [V^{III}(BBIMEN)] PF₆⁻ - HEXAFLUORFOSFATO DE N, N', - BIS [(2-HIDROXIBENZIL) N,N'- BIS (1-METILIMIDAZOL-2-IL-METIL) ETILENODIAMINA V(III)]

A uma solução contendo 0,224 g de KOH em 100 mL de metanol e 20 mL de THF adicionou-se 0,55 g (1,19 mmol) de H₂BBIMEN (ligante livre) e deixou-se deaerando sob argônio.

A 20 mL de acetonitrila seca, adicionou-se 0,187 g (1,19mmol) de VCl_3 permanecendo sob argônio, refluxo e agitação durante 15 min, resultando em uma solução verde de $[VCl_3(CH_3CN)_3]$. Utilizando-se uma seringa adicionou-se o ligante previamente deaerado e dissolvido em meio básico. Em seguida adicionou-se 0,15 g (1 mmol) de NH_4PF_6 . Após refluxo por 20 min e resfriamento ainda sob argônio, filtrou-se um precipitado verde de $[V^{III}(BBIMEN)]PF_6$ (0,23 g).

Rendimento: 30%

Análise Elementar: $C_{26}H_{30}N_6O_2VPF_6$

PM = 654,48 $g\ mol^{-1}$

	C	H	N	V
Calculado(%)	47,71	4,62	12,84	7,78
Encontrado(%)	48,06	4,83	12,98	7,55

2.3.2 SÍNTESE DO COMPLEXO $[OV^{IV}(HBBIMEN)]PF_6 \cdot 2H_2O$ - HEXAFLUOR-FOSFATO DE OXO N, N', -BIS [(2-HIDROXIBENZIL) N, N' -BIS (1-METIL-IMIDAZOL-2-IL-METIL)] ETILENODIAMINAVANÁDIO (IV)

A uma solução contendo 30 mL de acetonitrila seca, sob argônio, refluxo e agitação, foi adicionado rapidamente 0,157 g (1 mmol) de VCl_3 , deixando-se em refluxo por 15 min, resultando em uma solução verde de $[(VCl_3)(CH_3CN)_3]$. Utilizando-se uma seringa adicionou-se 0,46 g (1 mmol) de $H_2BBIMEN$ (ligante livre) dissolvido em 40 mL de tetrahidrofurano e acetonitrila (3:1). A mistura foi mantida em refluxo formando-se um precipitado verde claro.

Em seguida, adicionou-se 35 mL de metanol. O precipitado dissolveu-se imediatamente. Adicionou-se 0,167 g (1 mmol) de $NaPF_6$ e 0,3 mL de Et_3N . Deixou-se a solução em refluxo por 30 min. Após resfriamento na presença de ar, formou-se uma solução lilás, a qual resultou em um precipitado lilás de $[O=V^{IV}(HBBIMEN)]PF_6$ (0,42 g). Recristalizou-se o precipitado em 2-propanol/acetona/acetonitrila (1:1:1) e obtiveram-se cristais lilás, adequados para a resolução da estrutura cristalina via difratometria de raios-X.

Rendimento: 62%

Análise Elementar: $C_{26}H_{31}N_6O_3V PF_6 \cdot 2 H_2O$

PM = 707,51 $g mol^{-1}$

	C	H	N	V
Calculado(%)	44,14	4,99	11,88	7,38
Encontrado(%)	44,57	5,64	11,53	7,56

O mesmo complexo pode ser obtido pela reação de $H_2BBIMEN$ com vários outros reagentes. Sínteses foram feitas com:

- $O=V(SO_4) \cdot 5H_2O + H_2BBIMEN$, em meio metanólico, com adição de Et_3N e Bu_4NPF_6 como contra-íon.

- $V^{III}(Acac)_3 + H_2BBIMEN$, em meio CH_3CN/THF , com adição de Et_3N e Bu_4NPF_6

(Em ambas as sínteses foram usadas quantidades equimolares dos reagentes).

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H₂BBIMEN - N,N', -BIS [(2-HIDROXIBENZIL) N,N' -BIS (1- METILIMIDAZOL-2-IL-METIL)] ETILENODIAMINA

3.1.1 SÍNTESES

O ligante foi sintetizado com bons rendimentos segundo a rota sintética descrita no capítulo 2.

Sua caracterização foi feita através de espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono, análises de C H e N, e resolução da estrutura cristalina via difratometria de raios-X .

3.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Cada etapa da síntese do ligante H₂BBIMEN foi acompanhada através de espectros infravermelho dos compostos intermediários.

O composto (1), 1-metil-2-imidazolcarboxaldeído foi caracterizado pela intensa banda em 1686 cm⁻¹, atribuída à vibração de deformação axial do grupo C=O. A banda em 774 cm⁻¹ é atribuída a deformação angular do grupo C-H do anel imidazólico.⁽²⁸⁾

A imina foi caracterizada pela banda mais característica das bases de Schiff (RCH=NR) em 1652 cm⁻¹, atribuída à deformação axial do grupo C=N.

O espectro infravermelho da amina , apresenta uma banda fina em 3248 cm⁻¹, atribuída a vibração de deformação axial do grupo N-H de aminas secundárias. O espectro infravermelho da amina é apresentado na Figura 2.

No espectro infravermelho do ligante livre observa-se uma banda alargada na região de 2700 a 3000 cm⁻¹. Esta região do espectro é típica da presença dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos -CH₃ e -CH₂. A forma alargada da banda pode ser atribuída à sobreposição do estiramento O-H dos grupos fenólicos. O não aparecimento ou o deslocamento para energias mais baixas do estiramento

O-H tem sido observado em compostos contendo nitrogênios heterocíclicos ou amínicos devido à formação de pontes de hidrogênio.⁽²⁹⁾ Verifica-se o surgimento de bandas adicionais em 1586, 1368 e 1246 cm^{-1} correspondentes a deformação axial do grupo C=C do anel benzênico, deformação angular do grupo O-H e deformação axial do grupo C-O, respectivamente. O espectro infravermelho do ligante é apresentado na Figura 3. As bandas mais características do espectro infravermelho dos compostos BIMEN e H₂BBIMEN são apresentadas na Tabela II.

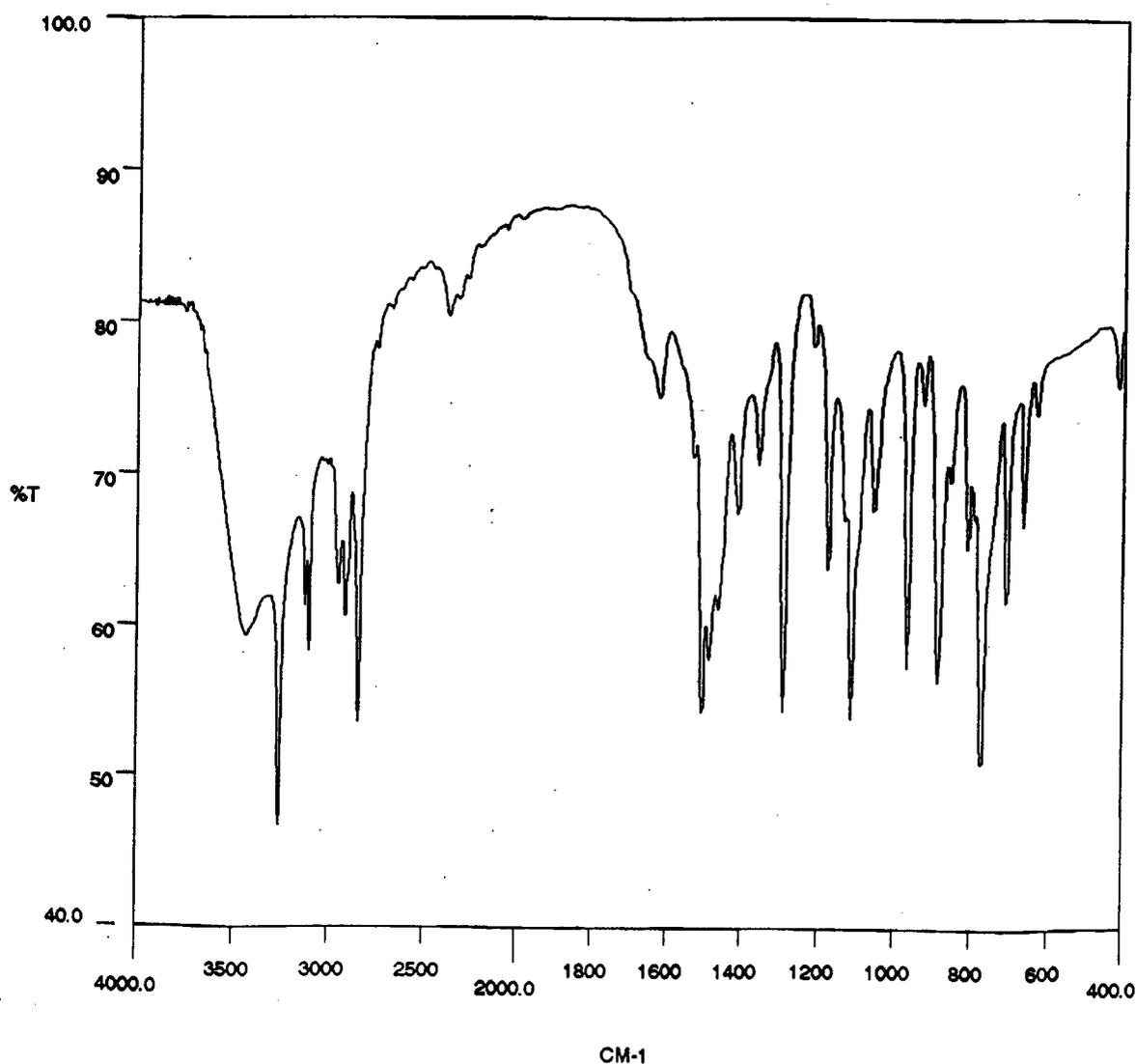


Figura 2. Espectro infravermelho da amina - BIMEN (em filme).

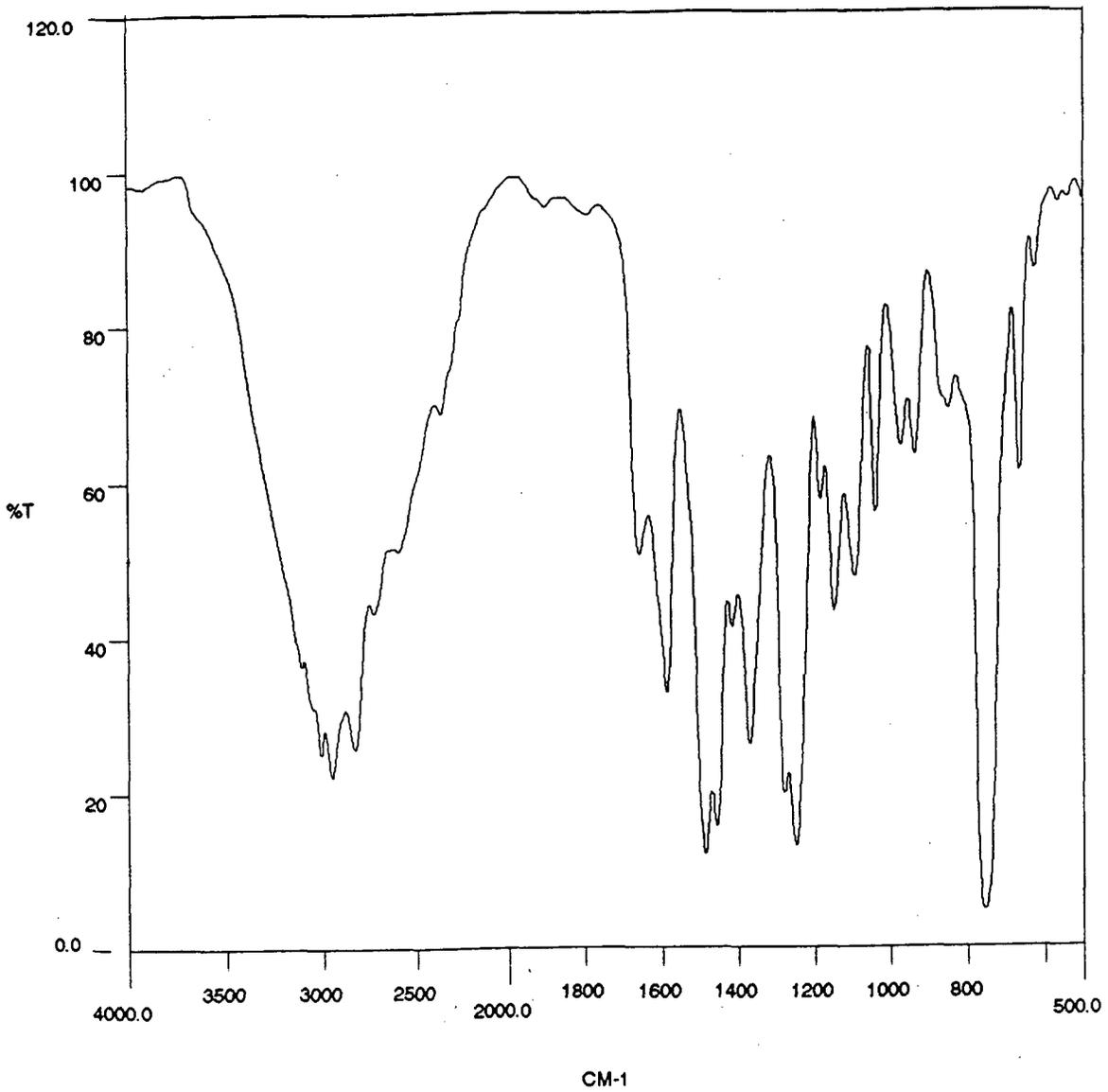


Figura 3. Espectro infravermelho do ligante - H₂BBIMEN (em filme).

Tabela II - Bandas mais características do espectro infravermelho dos compostos BIMEN e H₂BBIMEN.

Atribuições	BIMEN (cm ⁻¹)	H ₂ BBIMEN (cm ⁻¹)
vCH ₃ e vCH ₂	2834	2724
	2904	2824
	2940	2946
	3094	3006
vN-H	3248	—
vC=C e vC=N	1484	1456
	1504	1586
	1620	1658
vC-O	—	1246
δC-H Im	772	754
δC-H phOH	—	754
δO-H	—	1368

3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO ¹H E DE CARBONO ¹³C

As proporções de prótons obtidas nos espectros ¹H NMR do aldeído, imina, amina e ligante são coerentes com o número total de hidrogênios encontrados na análise elementar. Os deslocamentos químicos estão dentro dos valores esperados. Não é observado o pico correspondente ao próton fenólico (phOH) provavelmente devido a ocorrência de pontes de hidrogênio.

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

Na Tabela IV apresenta-se os valores de δ (ppm) para o espectro ¹³C NMR.

Tabela III - Dados de ^1H NMR do hidrocloreto do ligante e compostos intermediários.

Atribuição	δ (ppm); multiplicidade; N $^\circ$ de H
Aldeído (CDCl_3)	
-CH ₃	4,06; s; 3H
-CH (Im)	7,10; s; 1H
	7,27; s; 1H
H-C=O	9,82; s; 1H
Imina ($\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$)	
-CH ₃	3,59; s; 6H
(N-CH ₂) ₂	3,69; s; 4H
-CH (Im)	6,45; s; 2H
	6,99; s; 2H
-N=CH	7,23; s; 2H
$\text{H}_2\text{BBIMEN} \cdot 4\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{D}_2\text{O} + \text{MeOD}$)	
(N-CH ₂) ₂	3,38; s; 4H
-CH ₃	3,57; s; 6H
-CH ₂ (phOH)	4,03; s; 4H
-CH ₂ (Im)	4,34; s; 4H
-CH (Im)	6,80; m; 4H
-CH (phOH)	7,0 - 7,4; m; 8H

Tabela IV. Dados de ^{13}C NMR do hidrocloreto do ligante e compostos intermediários.

Atribuição	δ (ppm);
Imina ($\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$)	
-CH ₃	35,09;
(N-CH ₂) ₂	61,99;
-CH (Im)	124,84; 129,1;
C=N	154,39;
-C quaternário	143,11;
Amina (CDCl_3)	
-CH ₃	32,66;
(N-CH ₂) ₂	45,61;
-CH ₂ (Im)	48,83;
-CH (Im)	121,0; 127,0;
-C quaternário	147,0;
H ₂ BBIMEN ($\text{D}_2\text{O} + \text{MeOH}$)	
-CH ₃	35,6;
(N-CH ₂) ₂	48,29;
-CH ₂ (phOH)	53,01;
-CH ₂ (Im)	56,01;
-CH (Im)	122,01; 126,08;
-CH (phOH)	116,7; 120,69; 132,4; 133,02;
-C quaternário Im	140,82;
-C quaternário (lig. ao OH)	155,99;
-C quaternário anel phOH	119,0;

3.1.4 DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DO HIDROCLORETO DO LIGANTE

H₂BBIMEN

Cristais incolores do composto H₂BBIMEN pertencem ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P2₁/n (n^o 14).

Os parâmetros cristalográficos estão relacionados na Tabela V.

Os dados obtidos da resolução da estrutura revelam que o ligante H₂BBIMEN possui quatro nitrogênios protonados, cristalizando na forma de sal hidrocloreto com seis moléculas de água de cristalização.

A estrutura molecular está apresentada na Figura 4. Os comprimentos e ângulos de ligação estão apresentados na Tabela VI.

Os comprimentos de ligação relevantes são aqueles relacionados aos átomos doadores nitrogênios amínicos e imidazólicos e os oxigênios fenólicos pois deverão servir de parâmetros de comparação em estruturas nas quais o ligante estiver coordenado a centros metálicos. São eles: O-C₁: 1,368(8); N₁-C₇: 1,546(7); N₁-C₈: 1,498(7); N₁-C₁₃: 1,515(7); N₂-C₉: 1,351(8); N₂-C₁₀: 1,402(9) Å. Os comprimentos das ligações C-O_{fenol} (C₁-O = 1,368Å) estão em concordância com as correspondentes distâncias observadas no ligante H₂BBPEN.⁽³⁰⁾

Os anéis benzênicos formam um ângulo diedral de 102,48° com os anéis imidazólicos. A molécula possui um centro de inversão próximo ao C₁₃, gerando a outra metade da molécula. A disposição geométrica apresentada pelos átomos N₂, N₁ e O é adequada para coordenação facial em complexos octaédricos.

Tabela V. Parâmetros Cristalográficos do composto H₂BBIMEN.4HCl.6H₂O

Fórmula	C ₂₆ H ₄₈ N ₆ O ₈ Cl ₄
Peso Molecular	714,52 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ / n (nº 14)
Z	4
a (Å)	9,8770 (1)
b (Å)	14,8465 (1)
c (Å)	12,0463 (1)
β (°)	96,0179 (4)
V (Å ³)	1756,5
ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1,351
Reflexões medidas	3272
Reflexões únicas	2896
Reflexões observadas	2273
Nº parâmetros refinados	199
R	0,0732
R _w	0,0850

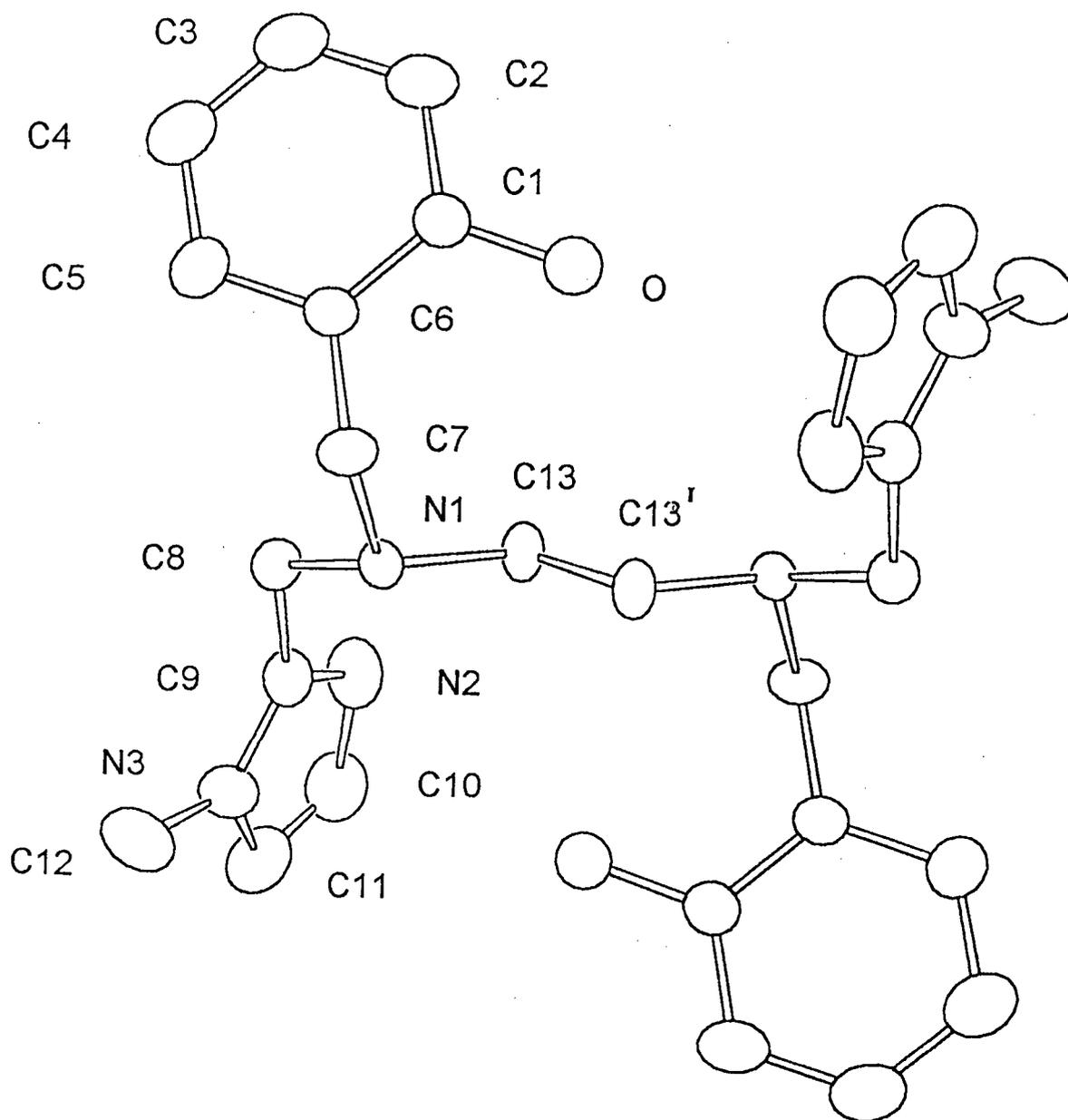


Figura 4. Estrutura Molecular Cristalina do Ligante H₂BBIMEN.4HCl.6H₂O

Tabela VI. Distâncias de ligações (Å) e ângulos (°) para o composto $H_2BBIMEN.4HCl.6H_2O$

Distâncias de Ligações			
O-C1	1,368 (8)	N1-C7	1,546 (7)
N1-C8	1,498 (7)	N1-C13	1,515 (7)
N2-C9	1,351 (8)	N2-C10	1,402 (9)
N3-C9	1,339 (7)	N3-C11	1,402 (8)
N3-C12	1,472 (9)	C1-C2	1,415 (8)
C1-C6	1,388 (8)	C2-C3	1,390 (1)
C3-C4	1,390 (1)	C4-C5	1,408 (9)
C5-C6	1,406 (9)	C6-C7	1,521 (8)
C8-C9	1,497 (8)	C10-C11	1,360 (1)
Ângulos de Ligações			
C7-N1-C8	110,0 (4)	C7-N1-C13	113,8 (4)
C8-N1-C13	111,2 (4)	C9-N2-C10	107,5 (5)
C9-N3-C11	108,4 (5)	C9-N3-C12	127,2 (5)
C11-N3-C12	124,3 (5)	O-C1-C2	120,3 (5)
O-C1-C6	119,1 (5)	C2-C1-C6	120,6 (6)
C1-C2-C3	118,9 (6)	C2-C3-C4	121,4 (6)
C3-C4-C5	119,4 (6)	C4-C5-C6	120,0 (6)
C1-C6-C5	119,7 (5)	C1-C6-C7	120,7 (5)
C5-C6-C7	119,1 (5)	N1-C7-C6	114,5 (5)
N1-C8-C9	113,1 (5)	N2-C9-N3	109,4 (5)
N2-C9-C8	123,6 (5)	N3-C9-C8	126,9 (5)
N2-C10-C11	107,8 (6)	N3-C11-C10	106,9 (6)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE V (III) COM O LIGANTE H₂BBIMEN, [V^{III}(BBIMEN)] PF₆

3.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

O espectro infravermelho obtido para o composto [V^{III}(BBIMEN)] PF₆ apresenta basicamente as mesmas bandas do ligante. A banda alargada na região de 2.700 a 3.000 cm⁻¹ e a banda em 1.368 cm⁻¹ presentes no ligante, encontram-se ausentes no complexo. Estas bandas são atribuídas ao estiramento O-H e a deformação angular no plano do grupo O-H de fenóis. A ausência das mesmas evidencia a deprotonação e coordenação dos grupos O-H. Ocorre uma banda bastante intensa em 840cm⁻¹ devida a presença do contraíon PF₆⁻. O espectro infravermelho é apresentado na Figura 5.

3.2.2 CONDUTIVIMETRIA

O valor medido de condutividade molar (Λ_M), em acetonitrila, 25°C e concentração de 1×10^{-3} M foi de 137 ohm⁻¹cm²mol⁻¹. Valores na faixa de 120 - 160 ohm⁻¹cm²mol⁻¹, são característicos de soluções de eletrólitos 1:1,⁽³¹⁾ portanto pode-se afirmar que o composto de coordenação apresenta carga +1.

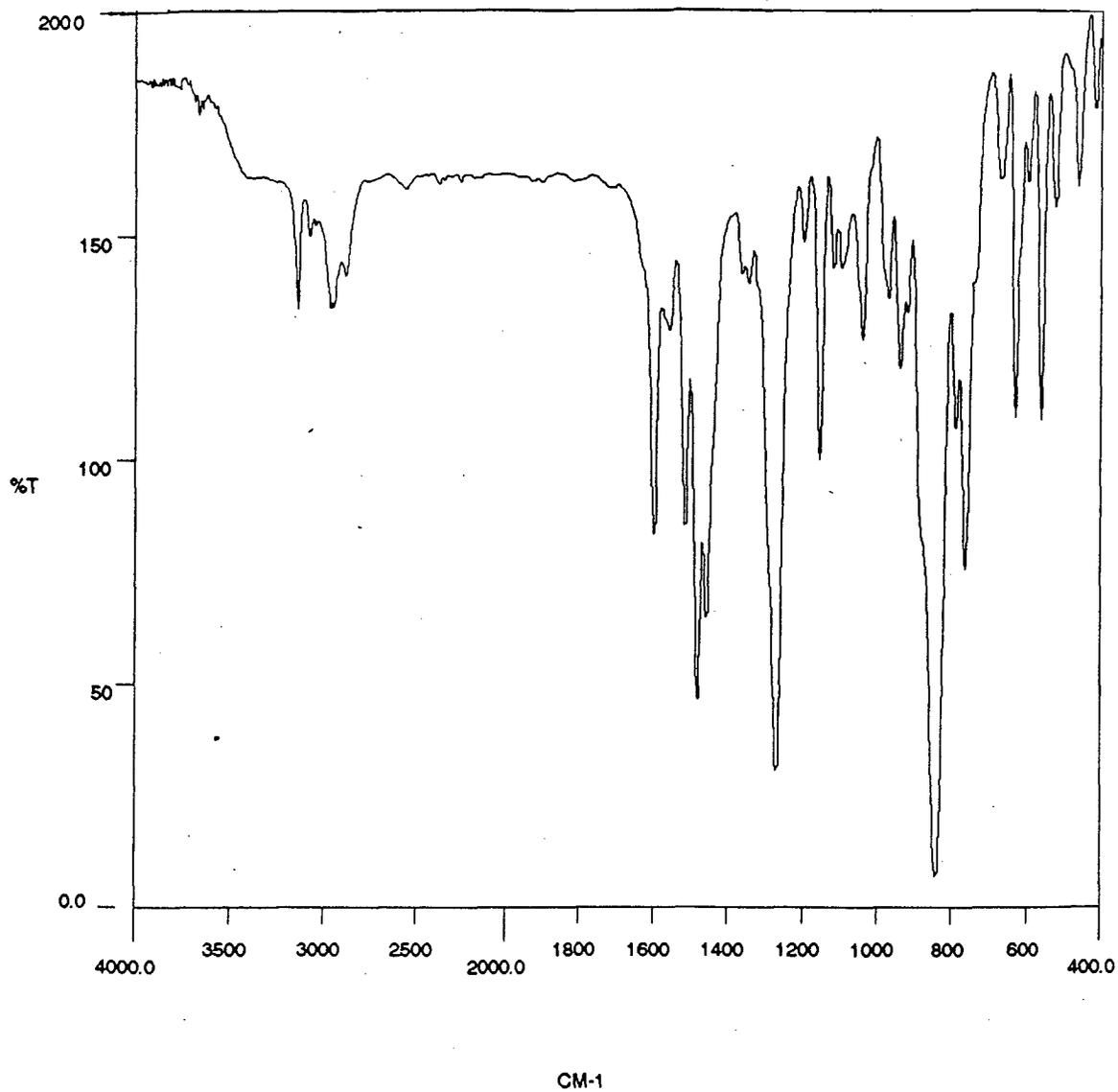


Figura 5. Espectro Infravermelho para o composto $[V^{III}(\text{BBIMEN})] \text{PF}_6$ (pastilha de KBr)

3.2.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O composto $[V^{III}(\text{BBIMEN})]PF_6$ apresenta o seu espectro eletrônico com bandas alargadas e fracas na região de 800 a 500 nm, conforme apresentado na Figura 6. Seus coeficientes de absorvidade molar baixos caracteriza-as como bandas de transição d-d. Abaixo de 500 nm observa-se um ombro com coeficiente de absorvidade molar mais elevado, caracterizando uma banda de transferência de carga. Os valores de comprimento de onda e respectivos coeficientes de absorvidade molar para o complexo são:

λ máx. (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
340 (ombro)	≈ 1.000
518	55
669	65

Em compostos pseudo octaédricos de V(III), sistema eletrônico d^2 , são esperadas três transições eletrônicas, assinaladas como: ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (ν_1), ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_2) e ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ (ν_3). A última transição (ν_3), de maior energia, é difícil de ser observada sendo que esta apresenta menor intensidade que ν_1 e ν_2 . Frequentemente esta banda se encontra encoberta pelas intensas absorções presentes no ultravioleta.⁽⁸⁾

As transições na região de 340 a 380 nm podem ser assinaladas como bandas de transferência de carga π fenolato \rightarrow vanádio^{III}.⁽¹⁷⁾

O íon complexo $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ apresenta espectro eletrônico bastante similar a vanádio (III) transferrina (V(III) - tfh), conforme apresentado na Tabela VII.

Tabela VII. Dados do espectro eletrônico dos compostos $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ em CH_3CN e $V(\text{III}) - \text{tfh}$ em pH 7,8^(8;9).

Composto	$(\nu_1) \lambda \text{ máx}$ $\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$(\nu_2) \lambda \text{ máx.}$ $\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\text{phO}^- \rightarrow V(\text{III}) \lambda \text{ máx}$ $\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$	669 (65)	518 (55)	340 (ombro) (≈ 1.000)
$V(\text{III}) - \text{tfh}$	637 (65)	444 (ombro)	380 (≈ 1.000)

Contrariamente aos resultados obtidos por Bertini e colaboradores^(8;9) para a $V(\text{III}) - \text{tfh}$, os quais obtinham um composto totalmente estável à oxidação ao ar e à oxidação através de agentes oxidantes tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou íons peroxidissulfato, publicou-se recentemente novos compostos de vanádio obtidos da lactoferrina humana nas quais o íon metálico encontra-se nos estados de oxidação +3, +4 e +5. Nestes compostos, a $V(\text{III}) - \text{tfh}$ é rapidamente oxidada a $V(\text{IV})$ na presença de oxigênio e após algumas horas a $V(\text{V})$, sendo que os diferentes estados de oxidação foram caracterizados por EPR.⁽³²⁾

O composto $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$, em solução, sofre hidrólise e oxidação pelo ar formando o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$, um composto bastante estável. De modo contrário ao composto $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ ⁽¹⁷⁾ o qual possui a mesma seqüência de átomos doadores do tipo N_4O_2 do $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ diferenciando-se apenas no tipo de N-doadores. Enquanto, no $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ tem-se nitrogênios dos grupos piridínicos, no $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ os correspondentes átomos doadores pertencem aos grupos 1-metilimidazol. No entanto, ao contrário do $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$, o primeiro é bem mais estável com respeito a hidrólise e oxidação pelo ar. Este fato talvez possa ser explicado em relação às diferentes basicidades dos grupos piridina e imidazol (a basicidade do grupo piridina é menor em relação ao grupo 1- metilimidazol).⁽³³⁾

Pode-se concluir então que ligantes quelatos contendo grupamentos fenólicos podem ou não estabilizar o estado de oxidação +3 do vanádio com respeito a hidrólise e oxidação pelo ar, porém também há que se observar a influência dos demais átomos doadores do ligante.

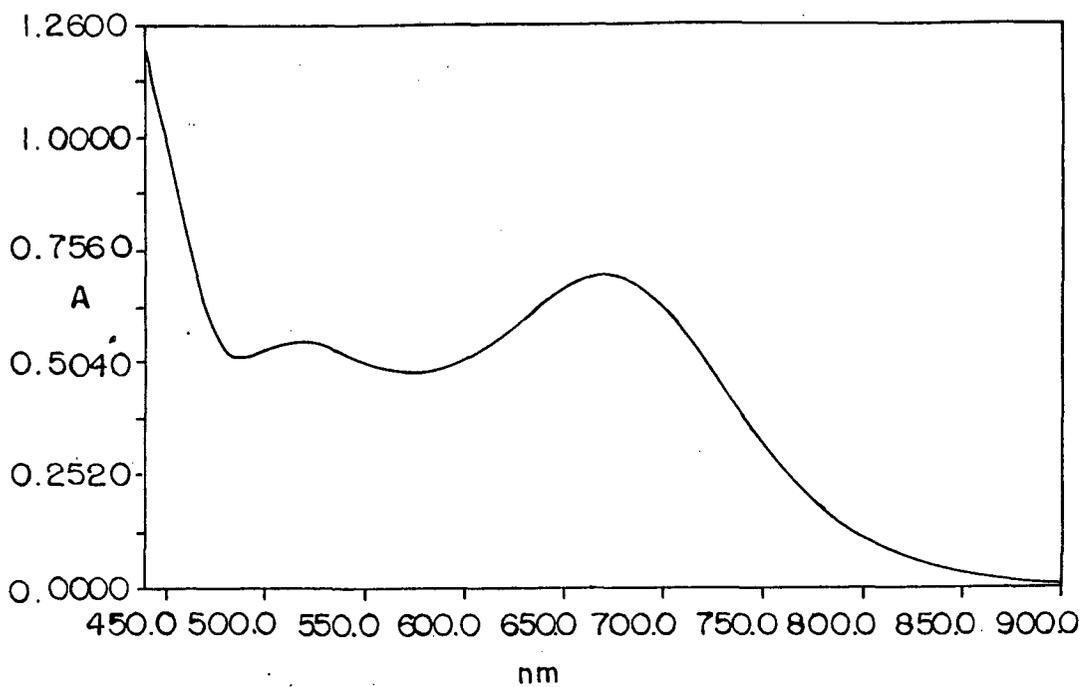


Figura 6. Espectro Eletrônico do composto [V^{III} (BBIMEN)] PF₆ em CH₃CN.

3.2.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As propriedades redox do composto $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ foram estudadas através de voltametria cíclica em acetonitrila (0,1 M Bu_4NPF_6), com platina como eletrodo de trabalho e SCE como eletrodo de referência, em uma faixa de potencial de +2 a -2 V vs SCE. O voltamograma cíclico apresenta três ondas quase reversíveis, para as quais são atribuídos processos de transferência de um elétron, segundo o esquema abaixo:



	E ½ V vs Fc ⁺ / Fc	E ½ V vs ENH	Δ Ep (mV)
V ^V / V ^{IV}	0,95	1,35	70
V ^{IV} / V ^{III}	0,10	0,50	72
V ^{III} / V ^{II}	-2,01	-1,61	130

O voltamograma cíclico para o composto é apresentado na Figura 7. A onda correspondente ao par redox ferrocínio/ferroceno não é apresentada na Figura 7 pois ela aparece exatamente no mesmo potencial do acoplamento V^{IV}/V^{III} .

Através da quase reversibilidade do sistema, evidenciada pelos valores de ΔE_p , pode-se concluir que estamos modificando o estado de oxidação do metal sem ocorrer modificações na esfera de coordenação do mesmo. Podemos observar que o vanádio é estabilizado nos estados de oxidação de +2 a +5.

Os potenciais dos três acoplamentos (V^V/V^{IV} ; V^{IV}/V^{III} ; V^{III}/V^{II}) do $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ são respectivamente 0,16, 0,17 e 0,22 V menores do que os apresentados pelo $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ ⁽¹⁷⁾. Os deslocamentos catódicos observados nos valores de $E_{1/2}$ para o complexo $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$ em relação ao composto $[V^{III}(\text{BBPEN})]^+$ ($E_{1/2}$ (V) vs $\text{Fc}^+/\text{Fc} \rightarrow V^V/V^{IV} = 1,11$; $V^{IV}/V^{III} = 0,27$; $V^{III}/V^{II} = -1,79$) provavelmente resultam da substituição dos anéis piridínicos por anéis imidazólicos no $[V^{III}(\text{BBIMEN})]^+$, que apresentam maior basicidade em relação aos primeiros. ⁽³³⁾

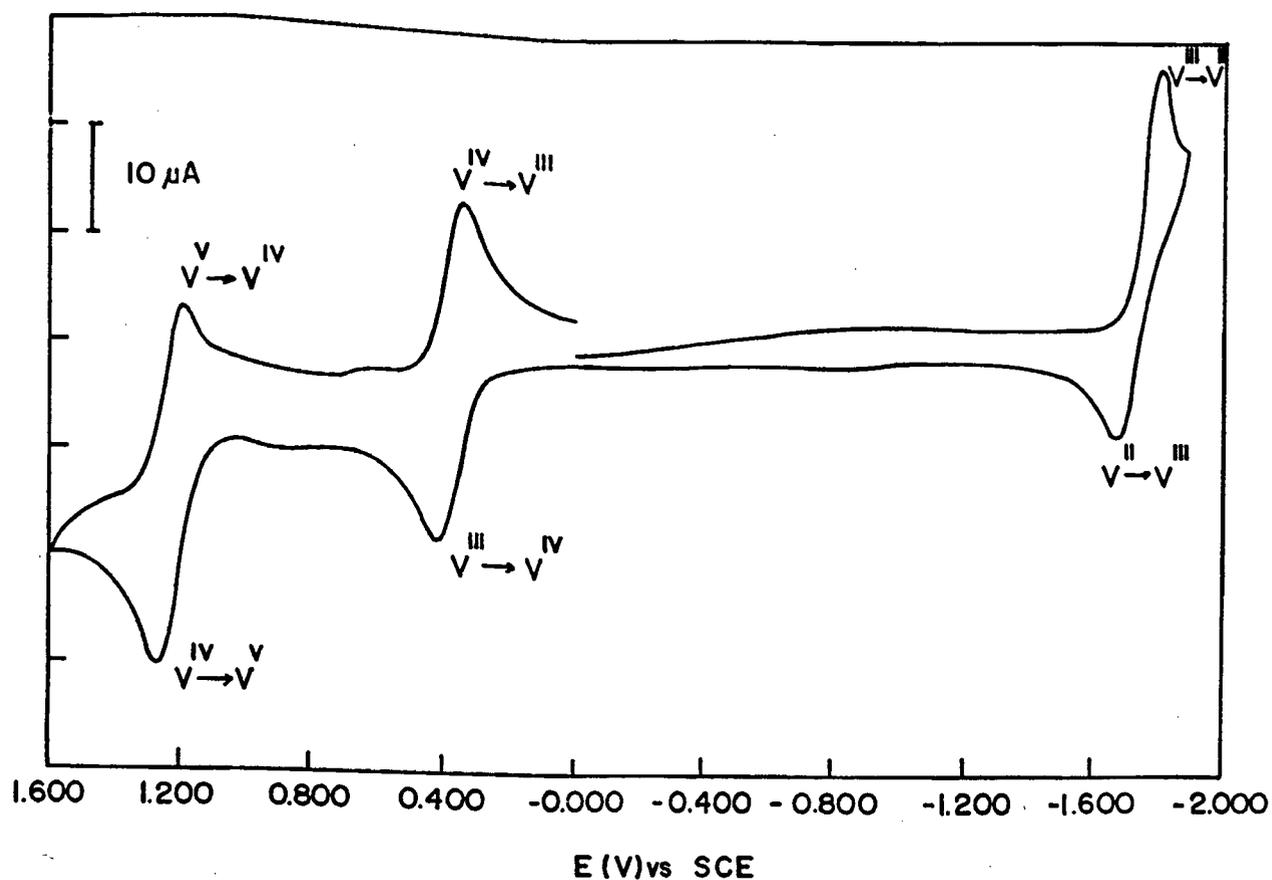


Figura 7. Voltamograma Cíclico em MeCN, com Bu_4NPF_6 (0,1M) como eletrólito suporte da espécie $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBIMEN})] \text{PF}_6$. Velocidade de varredura 0,1 V/s. Padrão interno: ferroceno, eletrodo-auxiliar: fio de platina, referência: SCE, trabalho: platina.

3.2.5 PROPOSIÇÃO PARA A ESTRUTURA DO COMPOSTO $[V^{III}(BBIMEN)]PF_6$

Considerando-se as observações experimentais tais como:

- ⇒ Ausência do $\delta(OH)$ no plano dos grupamentos fenólicos em 1.368 cm^{-1} , indicando a coordenação dos grupos fenólicos.
- ⇒ Condutividade molar característica de eletrólito 1:1.
- ⇒ Análise elementar concordante com a proposição $C_{26}H_{30}N_6O_2V.PF_6$.
- ⇒ Espectro eletrônico e comportamento eletroquímico semelhantes ao $[V^{III}(BBPEN)]^+$; sugere-se que o $[V^{III}(BBIMEN)]^+$ apresente a mesma forma de coordenação do $[V^{III}(BBPEN)]^+$, ou seja: os dois nitrogênios imidazólicos coordenados trans entre si, os dois grupamentos fenólicos e os dois nitrogênios amínicos coordenados em posições cis entre si formando o plano equatorial da molécula, completando a esfera de coordenação do vanádio (Figura 8). Na Figura 9 é apresentado um desenho ORTEP da estrutura molecular cristalina do cátion $[V^{III}(BBPEN)]^+$.

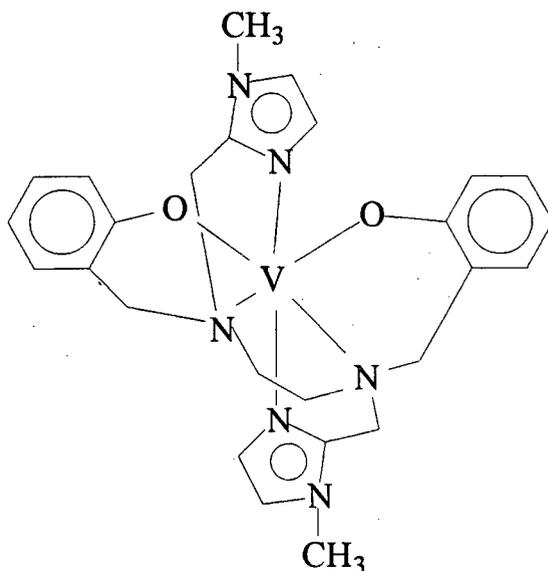


Figura 8. Estrutura proposta para o cátion $[V^{III}(BBIMEN)]^+$.

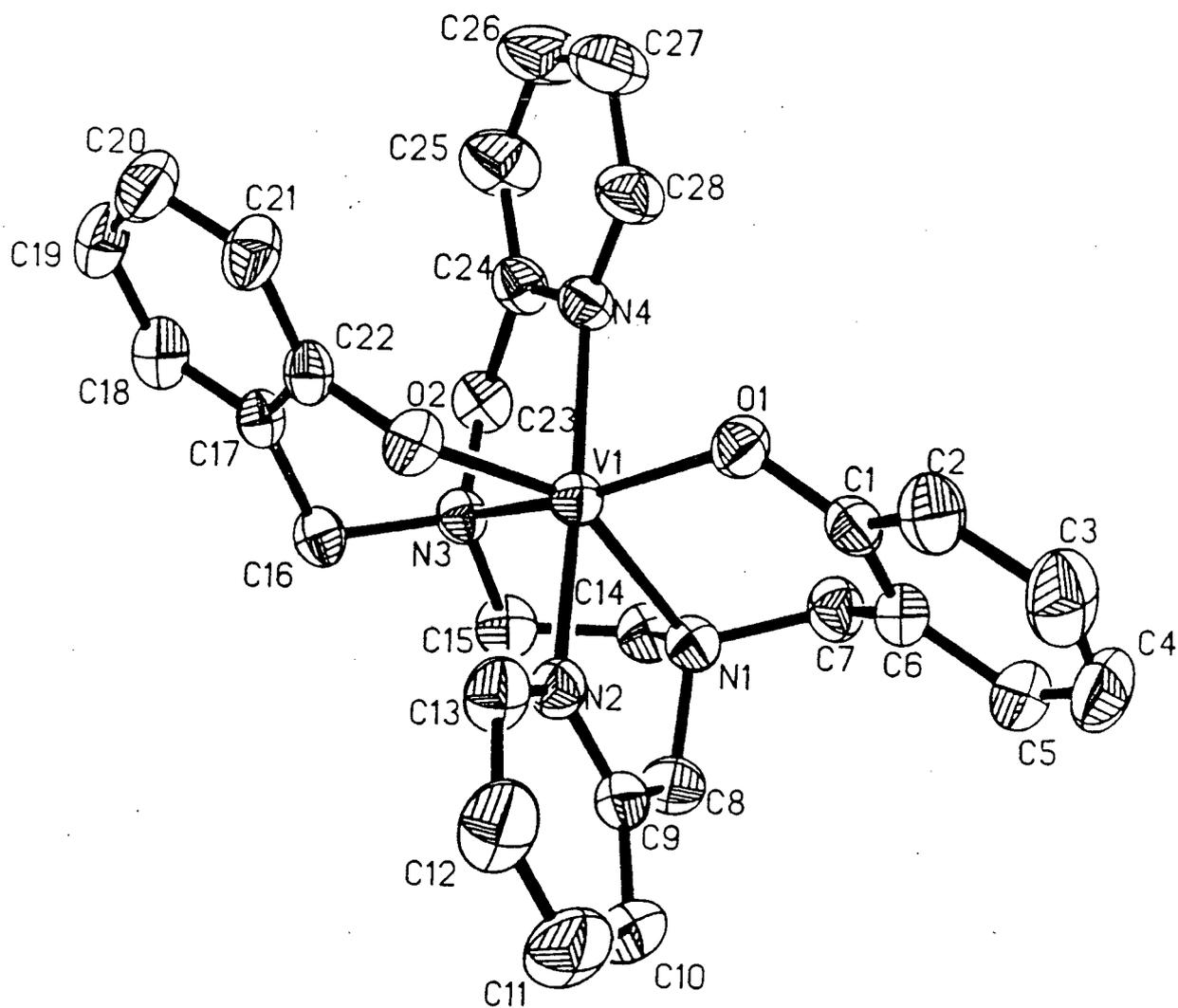


Figura 9. Desenho ORTEP da estrutura molecular cristalina do cátion [V^{III}(BBPEN)]⁺.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE V(IV) - OXO COM O LIGANTE

H₂BBIMEN, [OV^{IV}(HBBIMEN)]PF₆ · 2H₂O

3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

O espectro infravermelho do composto [OV^{IV}(HBBIMEN)].PF₆ · 2H₂O é similar ao do ligante (Figura 3). O mesmo é apresentado na Figura 10. Seu espectro assemelha-se e difere basicamente em:

⇒ A permanência de bandas alargadas na região de frequência acima de 3.000 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos ν-OH do grupo 2-hidroxibenzil não coordenado e das moléculas de água presentes no complexo.

⇒ A banda em 1.368 cm⁻¹ atribuída a deformação angular (δ-OH) no plano torna-se menos intensa em relação ao observado no ligante livre.

⇒ Aparecimento de uma banda larga em 844 cm⁻¹ atribuída ao contraíon PF₆

⇒ Aparecimento de uma banda em 976 cm⁻¹ atribuída ao estiramento ν(V=O)

O espectro infravermelho é apresentado na Figura 10 .

3.3.2 CONDUTIVIDADE

A medida de condutividade molar, em solução de MeCN com concentração de 1 mM do composto [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ foi de 136 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. Este valor está dentro da faixa referenciada na literatura ⁽³¹⁾ para eletrólitos de proporção 1:1 (120 - 160 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹).

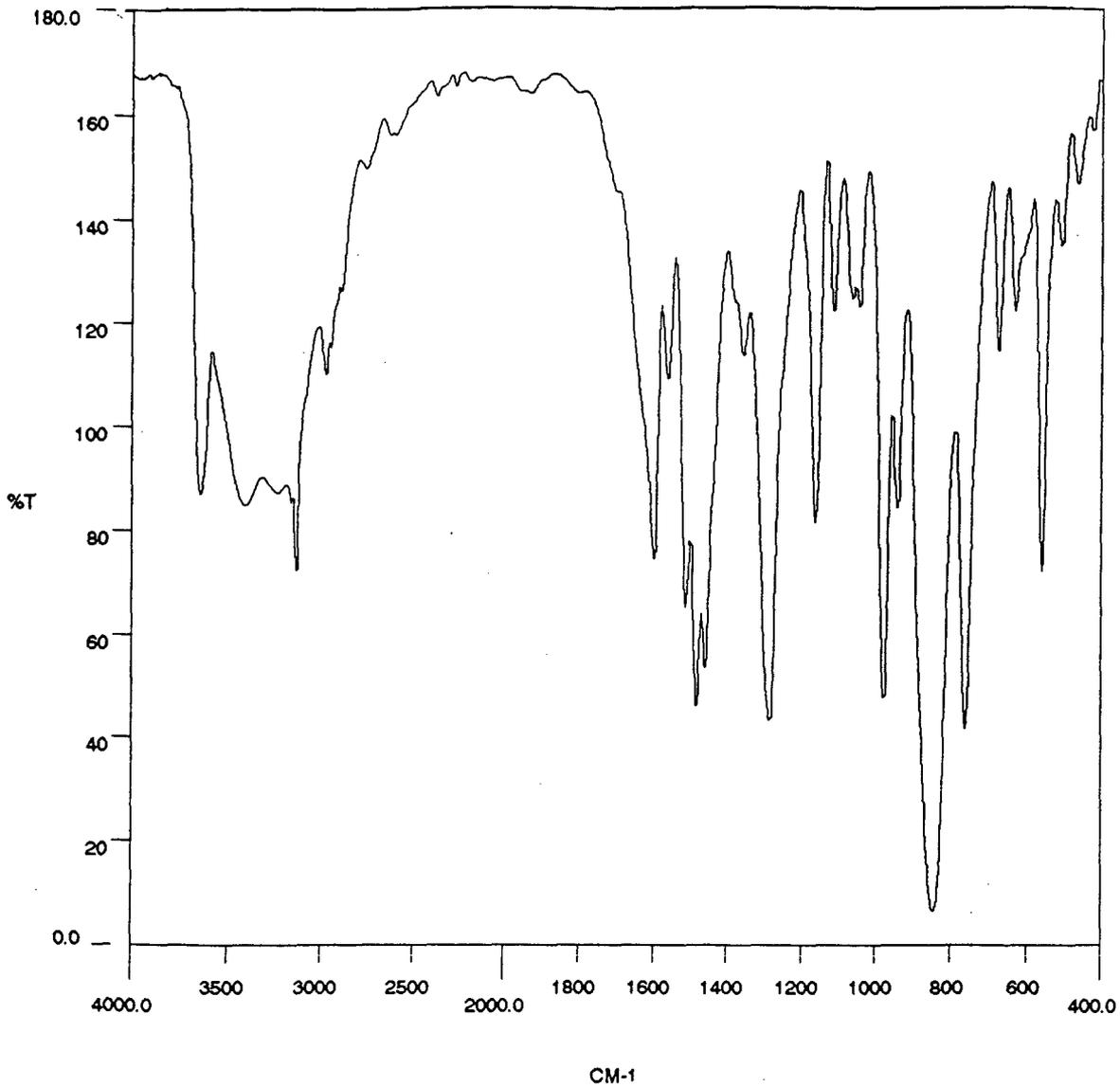


Figura 10. Espectro infravermelho para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})].\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pastilha de KBr)

3.3.3 DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO

$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os cristais prismáticos de coloração lilás obtidos em solução de acetonitrila/isopropanol/acetona (1:1:1), pertencem ao sistema cristalino triclinico apresentando duas moléculas $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]$ na cela elementar, relacionadas através de centro de inversão $\bar{1}$ no grupo espacial $P\bar{1}$.

Os principais parâmetros cristalográficos estão esquematizados na Tabela IX. As coordenadas atômicas e os comprimentos de ligações e ângulos estão relacionados nas Tabelas X e XI respectivamente. Um desenho ORTEP do cátion $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ está apresentado na Figura 11.

A análise da estrutura molecular por difração de raios x, mostra que no cátion $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]$ o íon vanádio encontra-se num ambiente octaédrico distorcido, formado por três anéis de 5 membros (VNCCN) e um anel de 6 membros (VNCCCO).

O plano equatorial da molécula é formado por um nitrogênio amínico, dois nitrogênios imidazólicos e um oxigênio fenólico. Os dois nitrogênios imidazólicos encontram-se em posições trans entre si. Axialmente trans ao grupo oxo terminal encontra-se coordenado o outro átomo de nitrogênio do grupo etilenodiamina completando a esfera de coordenação.

Alguns comprimentos de ligação no complexo são comparáveis aos correspondentes apresentados pelo ligante não coordenado, sendo que o complexo apresenta comprimentos de ligação um pouco inferiores ao ligante, conforme verificado na Tabela VIII.

O ânion PF_6^- encontra-se desordenado com comprimentos de ligações P-F variando de 1,37 (6) a 1,51 (3) Å.

A distorção da geometria octaédrica pode ser observada pelos ângulos de ligação em torno do átomo de vanádio. Os maiores desvios de 90° dos ângulos de ligação entre V e os átomos de N e O coordenados são $12,1^\circ$, $14,9^\circ$ e $14,3^\circ$ para os ângulos $\text{N}_1\text{-V-N}_{31}$, $\text{N}_2\text{-V-N}_{41}$ e $\text{O}_1\text{-V-O}_2$, respectivamente.

Tabela VIII. Comprimentos de ligação (Å) para o ligante H₂BBIMEN. 4HCl.6H₂O e seus átomos correspondentes no composto [OV^{IV}(HBBIMEN)]PF₆.

H ₂ BBIMEN		[OV ^{IV} (HBBIMEN)]PF ₆	
O - C1	1,368 (8)	O2 - C11	1,36 (3)
N1-C7	1,546 (7)	N2 - C1	1,45 (3)
N1-C8	1,498 (7)	N2 - C4	1,50 (2)
N1-C13	1,515 (7)	N2 - C8	1,48 (3)
N2-C9	1,351 (8)	N41-C42	1,31 (2)
N2-C10	1,402 (9)	N41-C45	1,37 (3)

O pequeno ângulo de "mordida" do anel de 5 membros (VNCCN) formado com o etilenodiamina (78,3°) é semelhante ao observado no composto [OV^{IV}(BBPEN)] (78,7°). Conforme verificado por Ceccato,⁽²⁵⁾ os comprimentos de ligações V-N_{trans} ao oxo são geralmente maiores que 2,30 Å e são independentes do tipo de nitrogênio, do anel formado (cinco ou seis membros) e do número de oxidação do vanádio. Se a estrutura proposta para o [V^{III}(BBIMEN)]⁺ é correta e então semelhante ao [V^{III}(BBPEN)]⁺, pela oxidação do composto de [V^{III}(BBIMEN)]⁺ a [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺, tem-se um rearranjo, onde permuta-se um nitrogênio axial do 1-metilimidazol com um nitrogênio equatorial do grupamento etilenodiamina. Este fato deve ocorrer pelo mesmo motivo que no composto [OV^{IV}(BBPEN)], ou seja, se o plano equatorial do composto [V^{III}(BBIMEN)]⁺ fosse mantido, o comprimento de ligação V-N_{1-metilimidazol} trans ao oxo deveria ser maior que 2,30 Å no [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺, entretanto a pouca flexibilidade do anel de 5 membros formado com o grupo etilenodiamina, se coordenado equatorialmente, inviabiliza a permanência do nitrogênio imidazólico coordenado trans ao grupo oxo, com comprimentos de ligação V-N maior que 2,30 Å.

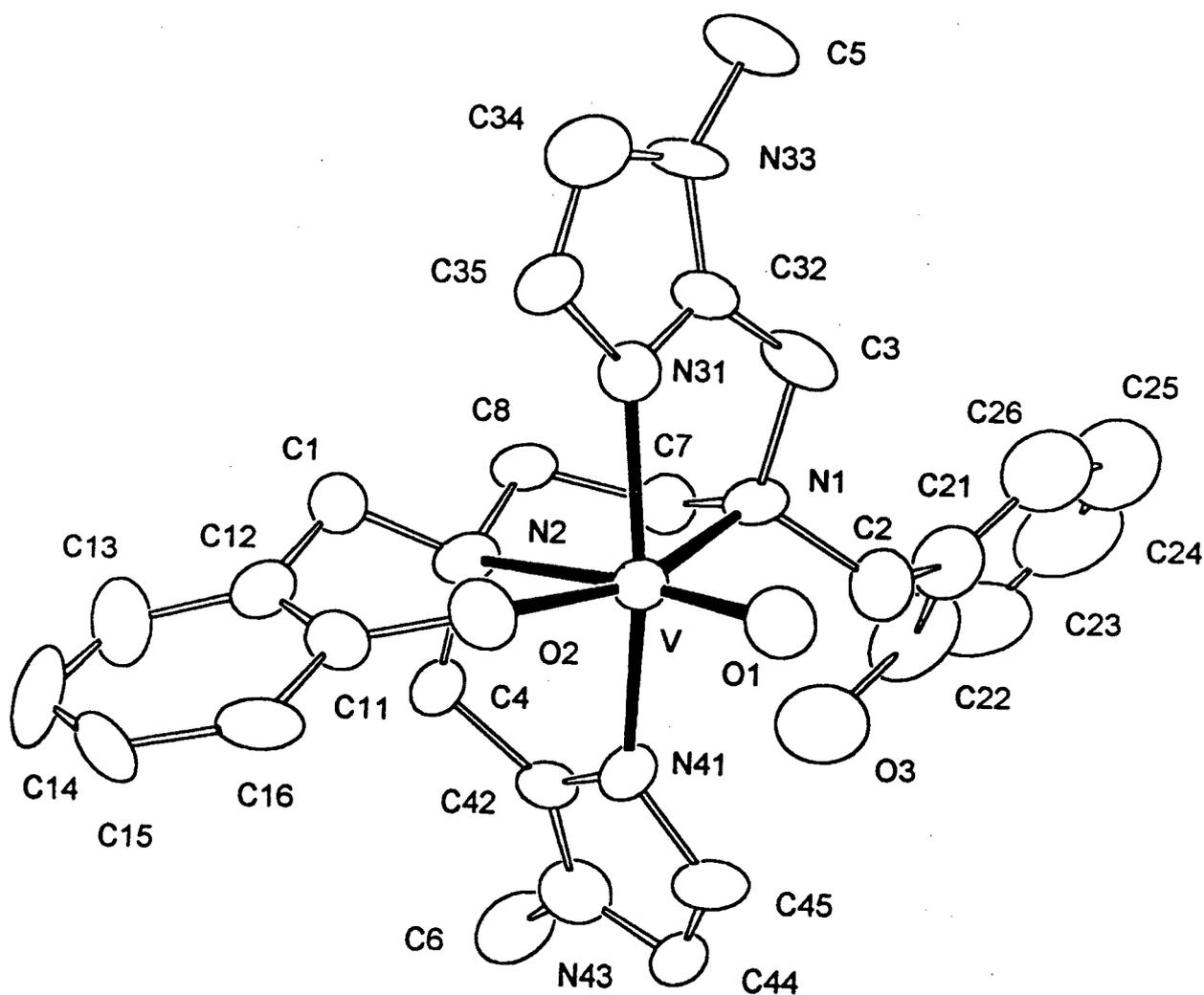


Figura 11. Estrutura Molecular Cristalina do Composto $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$.

Utilizando-se as coordenadas dos átomos N₁, N₃₁, N₄₁ (Nitrogênio do grupo etilenodiamina e Nitrogênios dos grupos imidazólicos) e O₂ (Oxigênio do grupo fenolato), calculou-se um plano equatorial médio. O átomo de vanádio encontra-se 0,308 Å fora deste plano, portanto menos deslocado que no composto [OV^{IV}(BBPEN)] (0,345 Å).

O composto [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ apresenta forma de coordenação distinta quando comparado ao [OV^{IV}(BBPEN)], pois no primeiro tem-se como posição de coordenação livre um fenol (N₄O) e no [OV^{IV}(BBPEN)] o braço do ligante não coordenado é um grupo piridina (N₃O₂).

Os comprimentos de ligação V-N_{1-metilimidazol} (2,10 Å) mutuamente trans são levemente menores que as correspondentes ligações V-N_{piridina} (2,164 Å) no composto [OV^{IV}(BBPEN)] o qual é coordenado trans ao grupo fenolato, provavelmente devido a maior basicidade do imidazol em relação à piridina.

As distâncias de ligação V-N_{1-Metilimidazol} (2,09/2,10 Å) coordenados cis a ligação V=O no complexo [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ são similares a observada no complexo [OV^{IV}(salimH)(acac)] (V-N_{imidazol} 2,099 Å)⁽⁵⁾

O efeito trans do grupo oxo terminal torna a ligação V-N_{en} trans ao oxo (2,38 Å) significativamente maior (0,15 Å) do que a ligação V-N_{en} equatorial, trans ao fenolato (2,23 Å). O mesmo efeito foi observado no [OV^{IV}(BBPEN)] no qual a ligação V-N_{en} trans ao oxo (2,307 Å) é 0,1 Å maior que a ligação V-N_{en} equatorial trans ao fenolato (2,208 Å).

A distância V-O_{fenolato} coordenado trans ao nitrogênio amínico (1,93 Å) no [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ é idêntica a aquela encontrada no complexo [OV^{IV}(BBPEN)] (1,931 Å) e [OV^{IV}(salen)] (1,923 Å),⁽¹⁹⁾ mas é menor que nos complexos [OV^{IV}(salimH)(acac)] (1,981 Å), [OV^{IV}(salimH)(sal)] (1,973 Å) e [OV^{IV}(salimH)₂] (1,973 Å) os quais contêm o fragmento {[HsalimH = 4 - (2 - (salicileneamina)etil)imidazol]} (FIGURA 18) e vários ligantes bidentados.⁽⁵⁾ A forma de coordenação do nitrogênio do grupo etilenodiamina trans a ligação V=O é semelhante a coordenação no composto [O=V^{IV}(BBPEN)]⁽³¹⁾ e [O=V(EHPG)]⁽³⁵⁾ (Figura 18).

O comprimento de ligação vanádio ao grupo terminal oxo (1,59 Å) é relativamente menor àqueles observados nos compostos [OV^{IV}(BBPEN)] (1,606 Å),

[OV^{IV}(BBPPN)] (1,607 Å)⁽²⁴⁾, [OV^{IV}(EHGS)] (1,606 Å), [OV^{IV}(EHPG)] (1,607 Å)⁽³⁵⁾ e [OV^{IV}(salimH)(sal)] (1,605 Å)⁽⁶⁾ e caracteriza caráter de dupla ligação V=O.

Tabela IX. Parâmetros Cristalográficos do composto [OV^{IV}(HBBIMEN)] PF₆. 2.H₂O.

Fórmula	C ₂₆ H ₃₁ O ₃ N ₆ V ₁ PF ₆ . 2 H ₂ O
P. M.	707,51 g. mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$ (nº 2)
Z	2
a (Å)	10,858 (2)
b (Å)	13,372 (5)
c (Å)	13,642 (5)
α (°)	109,74 (3)
β (°)	102,05 (2)
γ (°)	109,82 (2)
V (Å ³)	1.633 (3)
ρ_{cal} (g.cm ⁻³)	1,439
Forma do cristal	Prismático
Tamanho do Cristal	0.53 x 0.28 x 0.04 mm
Temperatura (K)	295
Radiação	Mo K α (grafite), $\lambda = 0,71073$ Å
Nº de dados coletados	4.390
Reflexões medidas	3.108
Reflexões Observadas	1.617 [$I \geq 3 \sigma(I)$]
Nº Parâmetros Refinados	385
R (%)	9,5
R _w	10,4
Coefficiente de absorção μ (mm ⁻¹)	0,417
Programa utilizado	SIR 92

Difratômetro utilizado	Enraf CAD 4 automático
Refinamento	C, N, O, P, F com parâmetros termais anisotrópicos (MoLEN).
Fonte dos fatores de espalhamento	International Tables for X- ray Crystallography (1974).

Tabela X. Coordenadas atômicas do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (desvios padrão).

Átomo	X	Y	Z	Beq (Å^2)
V	0.2130(3)	0.3247(3)	0.3050(3)	2.7(8)
O1	0.317(1)	0.297(1)	0.380(1)	4.0(3)
O2	0.035(1)	0.250(1)	0.318(1)	4.6(4)
O3	0.453(2)	0.326(1)	0.036(1)	7.1(5)
N1	0.381(1)	0.452(1)	0.278(1)	3.0(4)
N2	0.079(1)	0.354(1)	0.165(1)	3.2(4)
N31	0.244(1)	0.488(1)	0.422(1)	3.0(4)
N33	0.356(2)	0.679(1)	0.511(1)	4.1(4)
N41	0.176(1)	0.188(1)	0.153(1)	3.1(4)
N43	0.124(2)	0.107(1)	-0.025(1)	4.0(4)
C1	-0.041(2)	0.367(2)	0.188(2)	4.4(5)
C2	0.491(2)	0.408(2)	0.261(2)	3.9(5)
C3	0.449(2)	0.571(2)	0.379(2)	3.6(5)
C4	0.030(2)	0.254(2)	0.051(2)	4.1(5)
C5	0.457(2)	0.799(2)	0.551(2)	6.4(6)
C6	0.073(2)	0.085(2)	-0.140(2)	5.1(6)
C7	0.318(2)	0.464(2)	0.177(2)	3.4(5)
C8	0.176(2)	0.465(1)	0.169(1)	3.4(5)
C11	-0.101(2)	0.211(2)	0.255(2)	3.7(5)
C12	-0.145(2)	0.262(2)	0.188(2)	4.7(6)
C13	-0.287(3)	0.214(2)	0.129(2)	5.4(7)

Tabela X. Continuação.

Átomo	X	Y	Z	Beq (Å ²)
C14	-0.390(3)	0.123(3)	0.133(3)	8.0(1)
C15	-0.346(2)	0.076(2)	0.197(3)	7.0(8)
C16	-0.202(2)	0.115(2)	0.261(2)	6.0(7)
C21	0.596(2)	0.467(2)	0.221(2)	4.1(6)
C22	0.573(2)	0.422(2)	0.107(2)	5.1(7)
C23	0.674(4)	0.474(3)	0.069(2)	8.0(1)
C24	0.797(4)	0.570(3)	0.142(3)	8.0(1)
C25	0.829(3)	0.615(2)	0.254(3)	9.0(1)
C26	0.721(3)	0.566(2)	0.298(2)	6.3(7)
C32	0.351(2)	0.583(1)	0.436(1)	2.8(4)
C34	0.242(2)	0.640(2)	0.540(2)	4.7(6)
C35	0.170(2)	0.522(2)	0.488(2)	4.5(5)
C42	0.111(2)	0.183(1)	0.058(1)	3.1(4)
C44	0.201(2)	0.058(2)	0.017(2)	4.6(6)
C45	0.229(2)	0.107(2)	0.128(2)	4.2(5)
OW	0.406(3)	0.254(2)	0.817(2)	12.9(8)
P	-0.2767(8)	0.1796(7)	-0.2451(8)	8.0(2)
F1	-0.194(6)	0.123(5)	-0.236(4)	31.(1)
F2	-0.351(3)	0.251(3)	-0.229(4)	29.(1)
F3	-0.394(3)	0.086(1)	-0.342(2)	24.(1)
F4	-0.152(3)	0.285(2)	-0.147(3)	24.(1)
F5	-0.242(3)	0.244(2)	-0.310(2)	18.(1)
F6	-0.315(4)	0.116(4)	-0.181(3)	25.(1)
H1	-0.0039	0.4426	0.2668(0)	5.9218
H1'	-0.0947	0.3855	0.1221	5.9218
H2	0.4361	0.3141	0.2049	5.5270
H2'	0.5483	0.4175	0.3438	5.9218
H3	0.4800	0.6424	0.3517	5.9218

Tabela X. Continuação.

Átomo	X	Y	Z	Beq (Å^2)
H3'	0.5442	0.5821	0.4354	5.9218
H4	0.0500	0.2893	-0.0108	5.9218
H4'	-0,0829	0,1980	0.0186	5.9218
H5	0.4352	0.8619	0.6128	5.9218
H5'	0.4600	0.8256	0.4839	5.9218
H5''	0.5628	0.8117	0.5925	5.9218
H6	0.0987	0.0192	-0.1936	5,9218
H6'	0.1215	0.1665	-0.1493	5.9218
H6''	-0.0398	0.0532	-0.1725	5.9218
H7	0.3897	0.5435	0.1753	5.9218
H7'	0.3019	0.3875	0.1001	5.9218
H8	0.1318	0.4755	0.0967	5.9218
H8'	0.1924	0.5399	0.2441	5.9218
H13	-0.3194	0.2541	0.0750	5.9218
H14	-0.5004	0.0882	0.0818	5.9218
H15	-0.4278	0.0024	0.2037	5.9218
H16	-0.1700	0.0727	0.3168	5.9218
H23	0.6560	0.4378	-0.0230	5.9218
H24	0.8791	0.6139	0.1107	5.9218
H25	0.9336	0.6910	0.3138	5.9218
H26	0.7403	0.6059	0.3914	5.9218
H34	0.2503	0.6886	0.6229	5.9218
H35	0.124	0.4696	0.5402	5.9218
H45	0.3155	0.1015	0.1832	5.9218

Tabela XI. Distâncias de ligações (Å) e ângulos ($^{\circ}$) para o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (desvios padrão).

Distâncias de Ligações			
V - O1	1.59(1)	V - O2	1.93(1)
V - N1	2.23(2)	V - N2	2.38(2)
V - N31	2.09(2)	V - N41	2.10(1)
N31 - N33	2.16(2)	N41 - N43	2.15(2)
O2 - C11	1.36(3)	O3 - C22	1.34(3)
N1 - C2	1.53(3)	N1 - C3	1.51(2)
N1 - C7	1.49(2)	N2 - C1	1.45(3)
N2 - C4	1.50(2)	N2 - C8	1.48(3)
N31 - C32	1.32(2)	N31 - C35	1.39(3)
N33 - C5	1.43(3)	N33 - C32	1.32(2)
N33 - C34	1.37(3)	N41 - C42	1.31(2)
N41 - C45	1.37(3)	N43 - C6	1.44(3)
N43 - C42	1.31(2)	N43 - N44	1.37(3)
C1 - C12	1.47(3)	C2 - C21	1.47(3)
C3 - C32	1.46(3)	C4 - C42	1.51(3)
C7 - C8	1.53(3)	C11 - C12	1.41(3)
C11 - C16	1.42(3)	C12 - C13	1.38(4)
C13 - C14	1.37(5)	C14 - C15	1.34(5)
C15 - C16	1.43(4)	C21 - C22	1.40(3)
C21 - C26	1.39(4)	C22 - C23	1.39(5)
C23 - C24	1.36(5)	C24 - C25	1.35(6)
C25 - C26	1.48(5)	C34 - C35	1.33(3)
C44 - C45	1.35(3)	P - F1	1.37(6)
P - F2	1.44(4)	P - F3	1.43(3)
P - F4	1.51(3)	P - F5	1.45(3)
P - F6	1.44(5)	F1 - F6	1.64(8)
F2 - F5	1.78(5)		

Ângulos de Ligações			
O1 - V - O2	104.3(7)	O1 - V - N1	95.0(6)
O1 - V - N2	168.0(6)	O1 - V - N31	100.3(7)
O1 - V - N41	95.2 (7)	O2 - V - N1	158.7(6)
O2 - V - N2	84.2(6)	O2 - V - N31	89.5(6)
O2 - V - N41	97.3(6)	N1 - V - N2	78.3(5)
N1 - V - N31	77.9(6)	N1 - V - N41	89.9(6)
N2 - V - N31	88.1(6)	N2 - V - N41	75.1(6)
N31 - V - N41	161.0(6)	V - N31 - N33	151.8(9)
V - N41 - N43	153.6(9)	C22 - O3 - OW	117.(1)
OW - O3 - OW	0.0(8)	C2 - N1 - C3	110.(1)
C2 - N1 - C7	109.(1)	C3 - N1 - C7	109.(1)
C1 - N2 - C4	110.(1)	C1 - N2 - C8	110.(1)
C4 - N2 - C8	109.(1)	C32 - N31 - C35	110.(1)
C5 - N33 - C32	127.(1)	C5 - N33 - C34	127.(1)
C32 - N33 - C34	106.(1)	C42 - N41 - C45	107.(1)
C6 - N43 - C42	125.(1)	C6 - N43 - C44	126.(1)
C42 - N43 - C44	109.(1)	N2 - C1 - C12	115.(1)
N1 - C2 - C21	119.(1)	N1 - C3 - C32	110.(1)
N2 - C4 - C42	109.(1)	N1 - C7 - C8	112.1(1)
N2 - C8 - C7	109.(1)	O2 - C11 - C12	124.(1)
O2 - C11 - C16	116.(1)	C12 - C11 - C16	120.(1)
C1 - C12 - C11	120.(1)	C1 - C12 - C13	122.(1)
C11 - C12 - C13	118.(1)	C12 - C13 - C14	125.(1)
C13 - C14 - C15	116.(1)	C14 - C15 - C16	125.(1)
C11 - C16 - C15	116.(1)	C2 - C21 - C22	120.(1)
C2 - C21 - C26	120.(1)	C22 - C21 - C26	120.(1)
O3 - C22 - C21	118.(1)	O3 - C22 - C23	121.(1)
C21 - C22 - C23	121.(1)	C22 - C23 - C24	121.(1)
C23 - C24 - C25	122.(1)	C24 - C25 - C26	119.(1)
C21 - C26 - C25	117.(1)	N31 - C32 - N33	110.(1)

N31 - C32 - C3	120.(1)	N33 - C32 - C3	130.(1)
N33 - C34 - C35	112.(1)	N31 - C35 - C34	103.(1)
N41 - C42 - N43	110.(1)	N41 - C42 - C4	122.(1)
N43 - C42 - C4	127.(1)	N43 - C44 - C45	105.(1)
N41 - C45 - C44	109.(1)	O3 - OW - O3	0.0(1)

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Foram efetuados espectros de EPR para a amostra pulverizada (espectro de pó) a temperatura ambiente (297K) e após resfriamento (77K) do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6$ em banda X e banda Q, conforme dados relacionados na Tabela XII. Os espectros de EPR são apresentados na Figura 12.

Tabela XII. Parâmetros Hamiltonianos para o composto $[\text{OV}^{\text{VI}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6$ (amostra pulverizada).

	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
Banda X	297	1,9445	1,9925	236,9	92,9
	77	1,9545	1,9925	202,5	79,5
Banda Q	298	1,9545	1,9925	257,7	90,3

Verifica-se através dos dados Tabelados que os valores de g são os mesmos para diferentes temperaturas (simetria axial) mas as larguras de linha mudam com a temperatura e com a frequência. As larguras de linha aumentam com o aumento da temperatura e da frequência, sendo que há uma aumento muito maior na direção paralela ao campo do que na direção perpendicular.

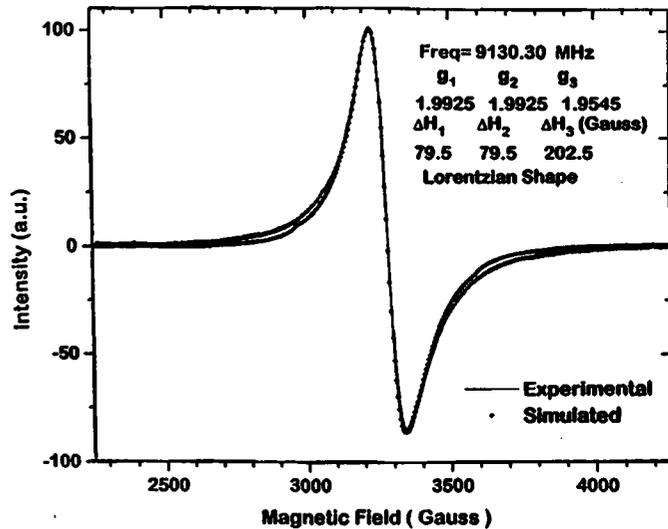
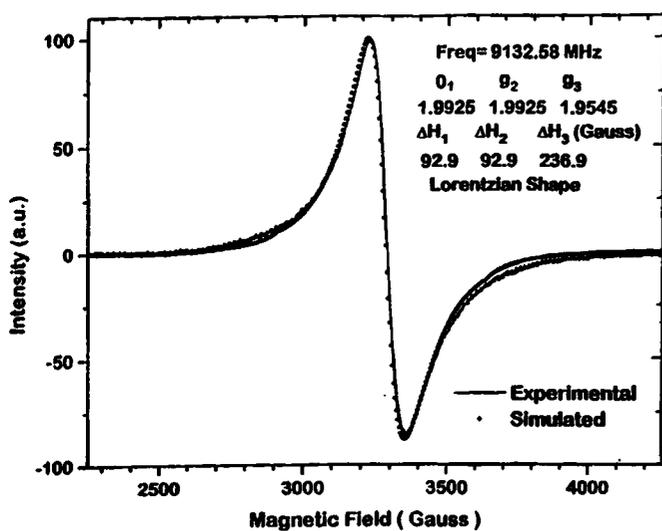
Os parâmetros Hamiltonianos (fatores g e constantes de acoplamento hiperfino) para os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6$, $[(\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPPN}))^{(36)}]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]^{(37)}$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{(34)}$ são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII. Parâmetros Hamiltonianos para os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]\text{PF}_6$ (amostra sólida), $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]$ (0,18 mM da proteína e 0,36 mM VO^{2+} , 25 mM NaHCO_3 , pH 7,4, 108 K, sob nitrogênio, $H = 300$ mT), $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ (em CH_2Cl_2 , 113 K, 80 mW) e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPPN})]$.

Composto	$g_{\parallel} - g_{\perp}$	$A_{\parallel} - A_{\perp}$	Coordenação
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$	1,9545 - 1,9925	202,5 - 79,5	N_3O ★
$[(\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPPN}))]$	1,9390 - 1,9725	181,8 - 60,2	N_2O_2 ○
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$	1,9375 - g_x 1,9705 - g_y 1,9765	180,1 - A_x 61,9 - A_y 58,4	N_2O_2 ○
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]$	1,937 - 1,968	167,7 - 57,9	

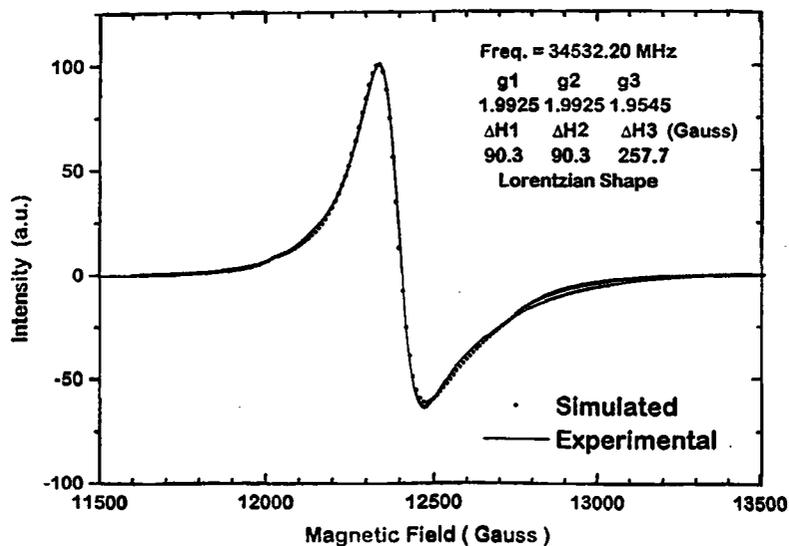
A partir dos valores de g e A podemos verificar que o espectro do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ apresenta distorção axial assim como a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tf})]$, embora os valores de g e A sejam superiores para o primeiro; ao contrário do $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ que apresenta distorção rômbrica.

Correlações entre g_{\parallel} e A_{\parallel} tem sido feitas para auxiliar na identificação de grupos funcionais de ligantes coordenados a VO^{2+} em proteínas⁽³⁸⁾. Utilizando-se alguns compostos previamente Tabelados por HOLYK⁽³⁸⁾ e incluindo nesta série os compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$, $[(\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPPN}))]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tfh})]$ (C e N terminal), obtém-se o gráfico da Figura 13. Verifica-se através deste, que o composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ não serve como modelo para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tfh})]$, pois não apresenta correlação nenhuma com os dados espectrais da proteína. Um modelo mais adequado para $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tfh})]$ deve ter mais oxigênios coordenados no plano equatorial, por exemplo, uma sequência de átomos do tipo N_1O_3 . Embora o composto não sirva como modelo para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{tfh})]$, este é um exemplo raro de complexo de vanádio visto que tem-se coordenados ao centro metálico, grupos imidazólicos e fenólicos e ainda um fenol livre, podendo servir como posição de coordenação, por exemplo, para outro metal.



(a)

(b)



(c)

Figura 12. EPR do composto $[OV^{IV}(\text{HBBIMEN})]^+$. a) 297 K, 9,13 GHz
 b) 77 K, 9,13 GHz
 c) 298 K, 34,5 GHz

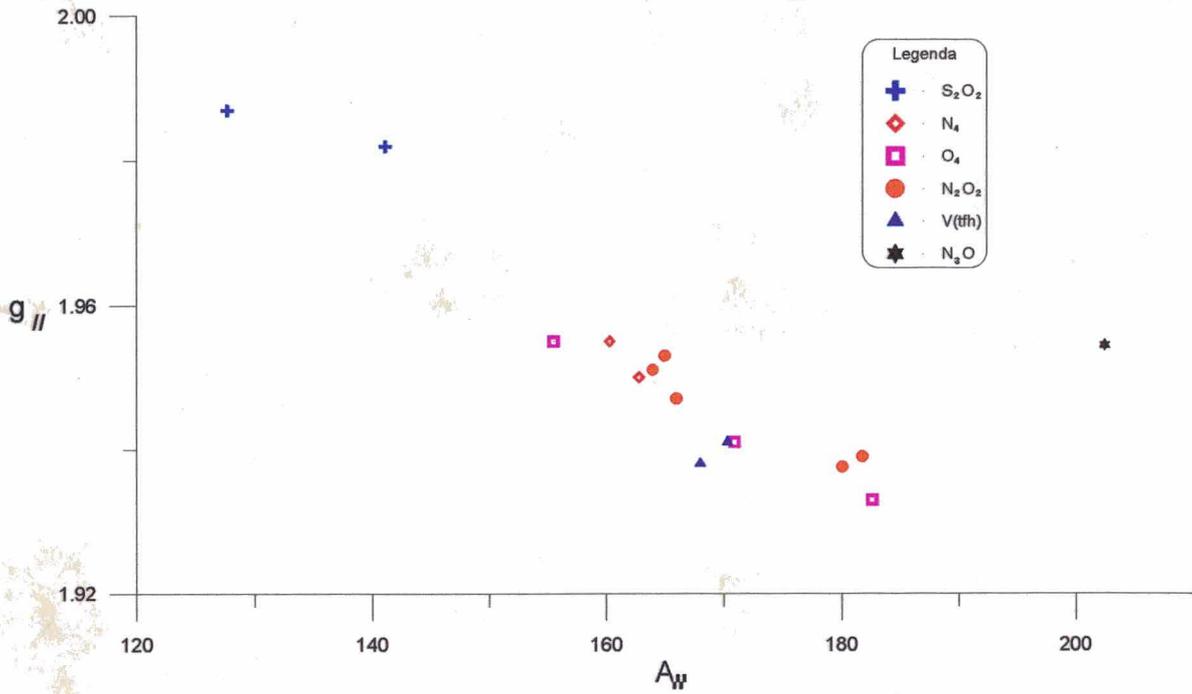


Figura 13 - Correlação entre $g_{||}$ e $A_{||}$ para vários complexos de vanádio (IV) - oxo com ligantes equatoriais do tipo $\text{VO}(\text{O}_4)$, $\text{VO}(\text{N}_2\text{O}_2)$, $\text{VO}(\text{N}_4)$, $\text{VO}(\text{N}_3\text{O})^a$ e $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ em solução congelada (77° K).

^a Espectro de pó

3.3.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Em complexos de V(IV) - oxo (d^1) geralmente podem ser observadas três bandas nas regiões de 900-625, 690-520 e 470-330 nm do espectro eletrônico, atribuídas a transições d-d. Normalmente a banda de maior energia não é observada devido às fortes transições presentes no ultravioleta. Estas bandas são atribuídas às transições $B_{2g} \rightarrow E_g(d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz})$, $B_{2g} \rightarrow B_{1g}(d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2})$ e $B_{2g} \rightarrow A_{1g}(d_{xy} \rightarrow d_{z^2})$,^(20; 39) numa simetria C_{4v} . Em compostos de V(IV) com baixa simetria, como nos compostos $[OV^{IV}(BBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BBPPN)]$ e no composto $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$, pode ocorrer o desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , resultando em uma quarta transição d-d de menor energia ($\lambda > 900$ nm), conforme mostrado na Figura 14.⁽²⁵⁾ O espectro eletrônico do composto é apresentado na Figura 15.

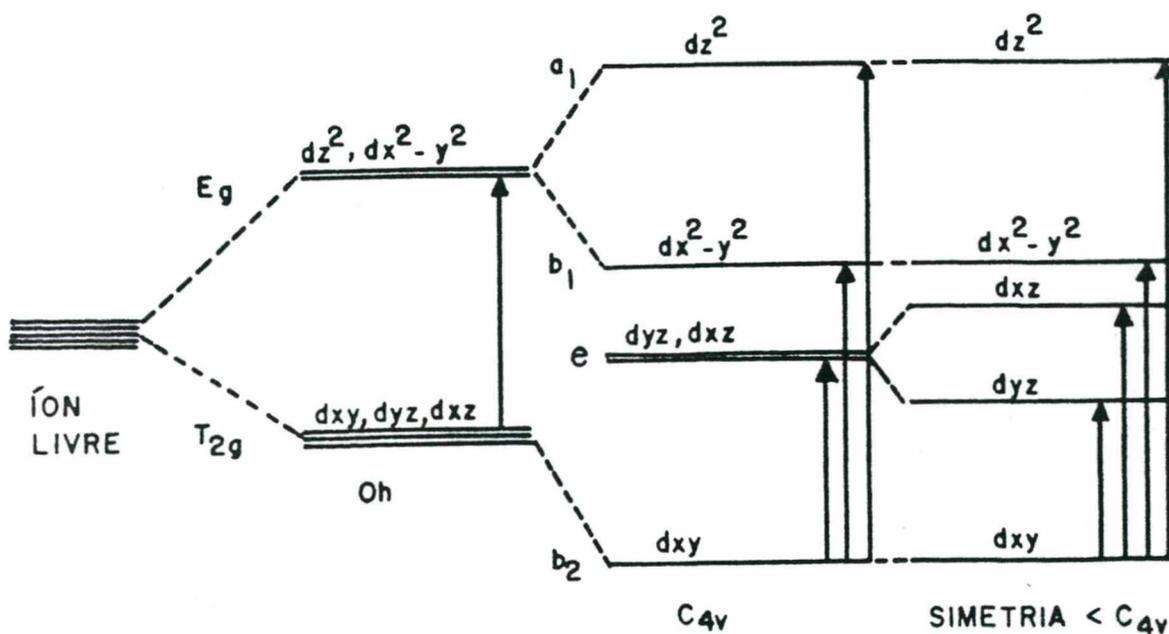


Figura 14. Diagrama de desdobramento do campo cristalino em várias simetrias.

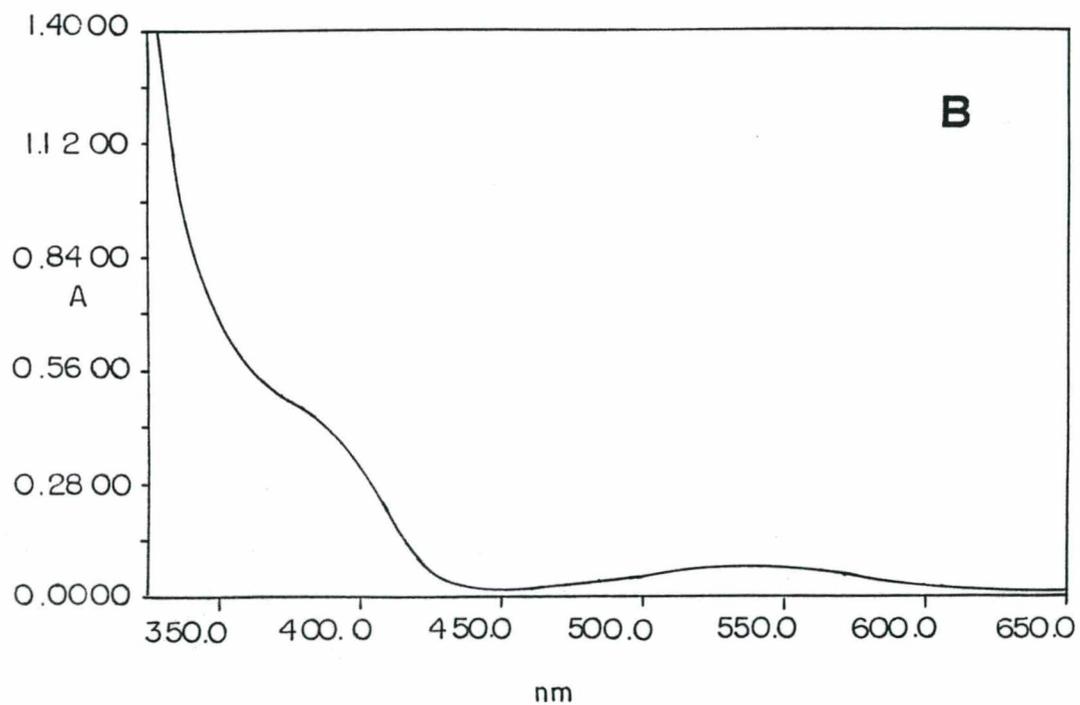
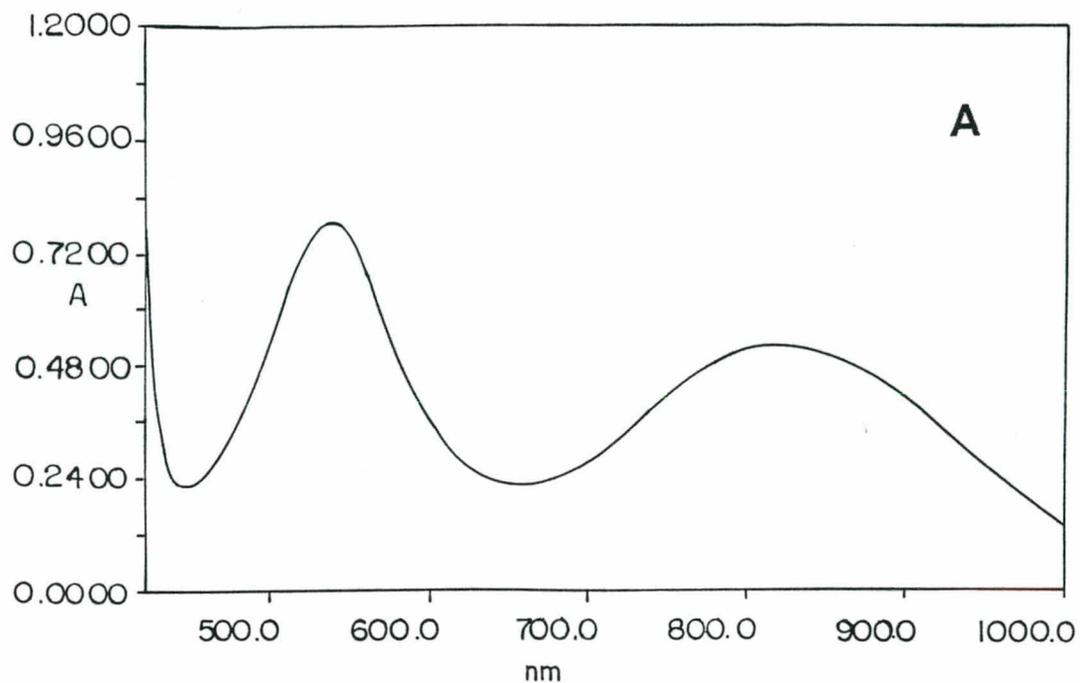


Figura 15. Espectro Eletrônico do composto $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ em CH_3CN , concentrações $1 \times 10^{-2} M$ (A) e $1 \times 10^{-3} M$ (B).

Os dados do espectro eletrônico estão relacionados na Tabela XIV, juntamente com os dados da V(IV) - tfh.⁽⁹⁾ Apresenta-se ainda os dados do composto [O=V (BBPEN)],⁽²⁵⁾ para futuras comparações.

Tabela XIV - Dados de espectro eletrônico do composto [O=V(HBBIMEN)]⁺ em CH₃CN, [O=V (BBPEN)] em diclorometano e [V(IV) - tfh] em pH 8.

Composto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm), [ϵ (M ⁻¹ , cm ⁻¹)]
[O=V(HBBIMEN)] ⁺	826 [46], 537 [76], 380 (ombro) [462]
[O=V (BBPEN)]	925 [75], 870 (ombro) [70], 555 [125], 405 [940]
[V (IV) - tfh]	926 [25], 800(ombro) [15], 592 [25]

Observa-se que o espectro eletrônico do composto [O=V(HBBIMEN)]⁺ apresenta uma banda bastante alargada em 826 nm. Através dos valores relacionados na Tabela XIV, verifica-se que tanto na [V (IV) -tfh] (926 nm) quanto no composto [OV^{IV}(BBPEN)] (925 nm) há uma transição adicional, de menor energia, quando comparados ao composto [O=V(HBBIMEN)]⁺. Supõe-se que o complexo [O=V(HBBIMEN)]⁺ também apresente esta transição, porém esta encontra-se junto da banda em 826 nm.

Verifica-se que o espectro eletrônico do composto [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ apresenta diferenças significativas em relação às propriedades espectrais da [V^{IV}(tfh)].

3.3.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As propriedades eletroquímicas do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$ foram estudadas através de voltametria cíclica em CH_3CN , Bu_4NPF_6 0,1 M, na faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V vs. SCE.

O voltamograma cíclico (Figura 16) apresenta uma onda quase reversível ($\Delta E_p = 77$ mV) atribuída ao processo de transferência de um elétron, conforme o esquema abaixo:



$$E_{1/2} = 0,51 \text{ V vs. SCE}$$

$$0,26 \text{ V vs. Fc}^+ / \text{Fc}$$

$$0,66 \text{ V vs. ENH}$$

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

Tabela XV. 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 ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), ($4,3 \times 10^{-3}$ M) para o acoplamento $\text{V}^{\text{V}} / \text{V}^{\text{IV}}$ do composto $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{HBBIMEN})]^+$.

Velocidade	I_{pr} / I_{pd}	ΔE_p	f.c.	$E_{1/2}$
0,1	0,27	76	26,80	0,257
0,2	0,37	88	34,70	0,256
0,4	0,39	90	36,80	0,258
0,6	0,41	90	38,64	0,256
0,8	0,42	94	39,20	0,253

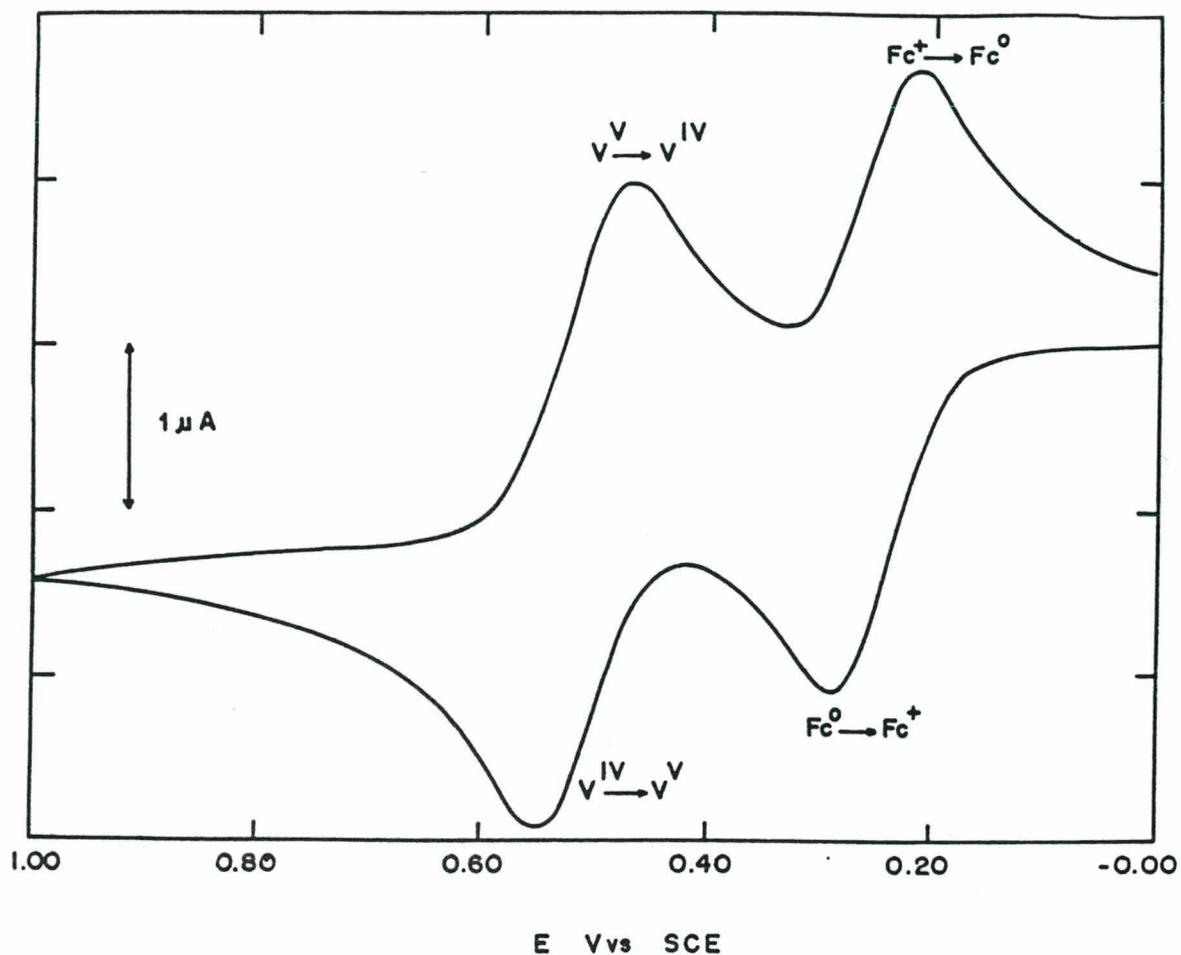


Figura 16. Voltamograma cíclico do composto $[O=V(HBBIMEN)]^+$ em CH_3CN , Bu_4NPF_6 0,1 M como eletrólito suporte, velocidade de varredura: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, padrão interno: ferroceno, eletrodo-auxiliar: fio de platina, referência: SCE, trabalho: platina.

Verifica-se que o potencial do acoplamento V^{IV}/V^V do composto $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ (0,26V vs. Fc^+/Fc) encontra-se deslocado catodicamente 0,21 V em relação ao $[OV^{IV}(HBBPEN)]^+$ ⁽²⁵⁾. Esta diferença no potencial deve ser atribuída à substituição dos grupos piridina por grupos imidazol, que são mais básicos que os primeiros, já que o número de fenolatos coordenados ao centro metálico em ambos os compostos é igual. Similar comportamento foi observado em compostos de Fe(III) por Murkherjee. ⁽⁴⁰⁾ Para compostos contendo o mesmo número de fenolatos coordenados observa-se que a presença de outros grupos mais básicos afeta sensivelmente o valor do potencial redox. A substituição de dois grupos piridilas em $[Fe(salapy)_2]^+$ (Figura 18) por dois imidazóis em $[Fe(salim)_2]^+$ provoca um deslocamento de potencial no sentido negativo de 0,22V ⁽⁴⁰⁾ ($\approx 0,11$ V por piridila substituída).

Em relação ao $[OV^{IV}(BBPEN)]$ ⁽²⁵⁾ ($E_{1/2} = -0,11V$ vs. Fc^+/Fc) verificamos que o potencial do $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ encontra-se deslocado anodicamente em 0,37 V ($E_{1/2} = 0,26$ V vs. Fc^+/Fc). Esta diferença no potencial deve ocorrer devido a substituição da piridina coordenada pelos grupos 1-metilimidazol e também devido ao menor número de oxigênios fenólicos coordenados.

De acordo com Ceccato ⁽²⁵⁾, existe uma relação entre o número de ligações $V(IV)$ oxigênios fenólicos (número de $O=V-O_{ph}$) e os potenciais do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$, a qual determina que 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 (e vice-versa). Traçando-se um gráfico do número de ligações $O=V-O_{ph}$ versus o potencial do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$ (Figura 17), incluindo o novo complexo $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ e demais compostos relacionados na Tabela XVI, observa-se que o composto $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$ situa-se em um ponto ligeiramente fora da reta original (reta 1). Calculando-se o coeficiente angular da nova reta incluindo o novo composto (reta 2) obtêm-se um valor de -0,54. Verifica-se que a relação obtida por Ceccato (reta 1) apresenta melhor correlação pois os compostos são de uma mesma família, contendo nitrogênios amínicos, imínicos, piridínicos e oxigênios fenólicos.

Tabela XVI . Número de ligações vanádio(IV) oxigênio de fenolatos (número $O=V-O_{ph}$) e potenciais redox do acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$.

Composto	$E_{1/2} O=V^{IV}/O=V^V$ vs. Fc^+/Fc	Número de ligações $O=V-O_{ph}$
$[OV^{IV}(HBBPEN)]^+$	0,47	1
$[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$	0,26	1
$[OV^{IV}(BBPEN)]$	-0,11	2
$[OV^{IV}(BBPPN)]$	-0,01	2
$[OV^{IV}(salen)DMF]$	-0,095	2
$[OV^{IV}(HTBEN)]$	-0,75	3

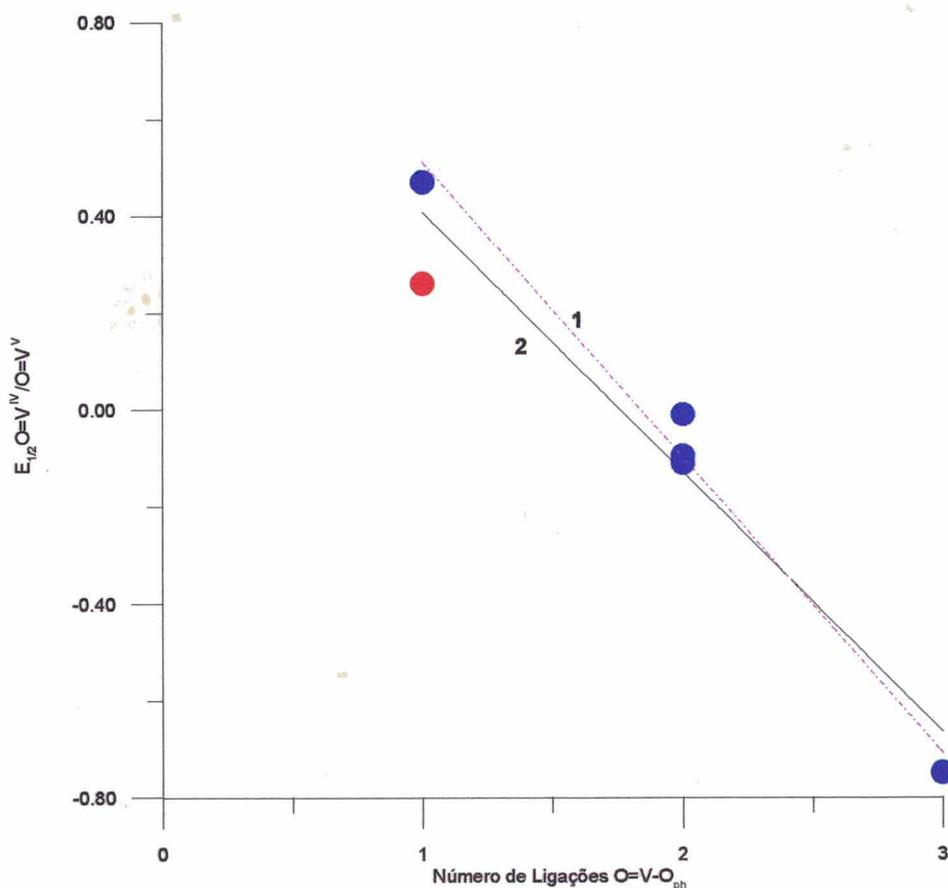
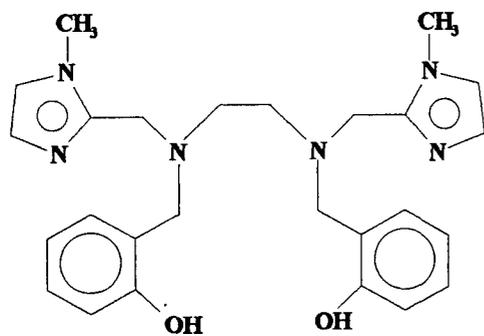
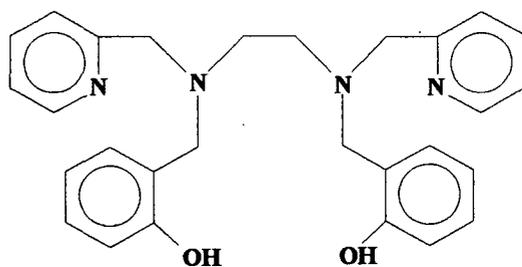


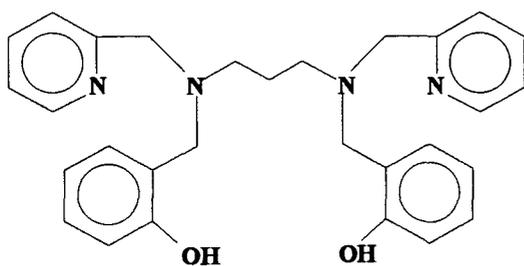
Figura 17. Número de ligações V(IV) oxo fenolatos, versus o potencial de acoplamento $O=V^{IV}/O=V^V$ para os íons complexos $[OV^{IV}(HBBPEN)]^+$, $[OV^{IV}(HBBIMEN)]^+$, $[OV^{IV}(BBPEN)]$, $[OV^{IV}(BBPPN)]$, $[OV^{IV}(salen)DMF]$ e $[OV^{IV}(HTBEN)]$



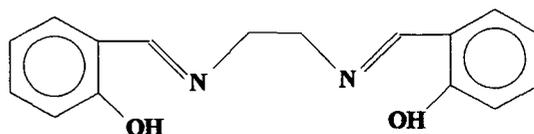
H₂BBIMEN



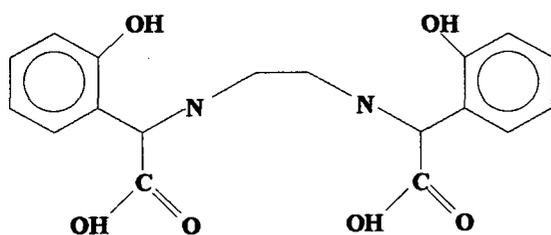
H₂BBPEN



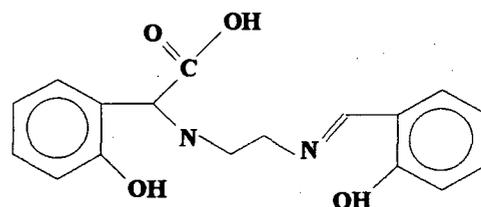
H₂BBPPN



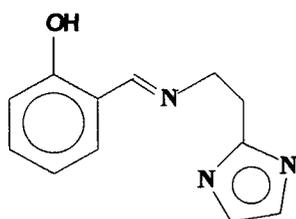
SALEN



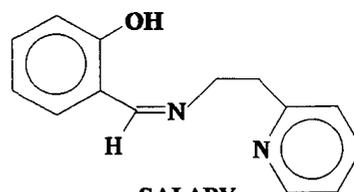
H₄EHPG



EHGS



SALIM



SALAPY

Figura 18. Ligantes citados.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Após a análise e discussão dos resultados obtidos através dos experimentos realizados, bem como das pesquisas bibliográficas, chegamos às seguintes conclusões:

⇒ Realizou-se a síntese e caracterização de um novo ligante H₂BBIMEN e dois novos complexos de vanádio, [V^{III}(BBIMEN)]⁺ e [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ de relevância bioinorgânica.

⇒ Ligantes quelatos contendo uma sequência de átomos do tipo N₄O₂ coordenados, sendo os oxigênios de grupamentos fenolatos, nem sempre estabilizam o estado de oxidação +3 do vanádio em relação a processos de hidrólise e oxidação pelo ar.

⇒ As diferenças quanto a estabilidade do composto [V^{III}(BBIMEN)]⁺ em solução quando comparadas ao [V^{III}(BBPEN)]⁺ são devidas principalmente às grandes diferenças entre os valores de pKa's dos grupamentos 1-metilimidazol e piridinas que compõem os ligantes.

⇒ A substituição de grupos do ligante por outros de maior basicidade (piridina por imidazol) desloca o potencial redox no sentido negativo (≈ 0,11 V por piridina substituída), conforme verificou-se nos complexos [V^{III}(BBIMEN)]⁺ e [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ quando comparados aos compostos [V^{III}(BBPEN)] e [OV^{IV}(HBBPEN)]⁺.

⇒ O pequeno ângulo de "mordida" (78,3°) do anel de 5 membros formado com o grupamento etilenodiamina no composto de vanádio (IV)- oxo, responsável pela pouca flexibilidade deste anel, não permite a coordenação do nitrogênio imidazólico trans ao oxo com comprimentos de ligação V-N_{1-metilimidazol} maior que 2,30Å e formando um anel de 5 membros com o grupamento 1-metilimidazol.

⇒ O composto [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ não serve como modelo para [OV^{IV}(tfh)], visto que este apresenta EPR e espectro eletrônico bastante distintos.

⇒ O complexo [OV^{IV}(HBBIMEN)]⁺ representa um exemplo raro de complexo de vanádio, contendo 1-metilimidazol e fenolatos coordenados simultaneamente ao centro metálico.

ABREVIÇÕES UTILIZADAS

⇒ V- BrPO	- Vanádio bromoperoxidase
⇒ [V(tf)]	- Vanádio transferrina
⇒ [V (tfh)]	- Vanádio sorotransferrina humana
⇒ apo - tfh	- Apo-sorotransferrina humana
⇒ L MCT	- Transferência de carga ligante-metal
⇒ KBr	- Brometo de potássio
⇒ ESC	- Eletrodo saturado de calomelano
⇒ Bu ₄ NPF ₆	- Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
⇒ H ₂ BBIMEN	- N,N', bis - (2-hidroxibenzil) N, N' - bis(1- metilimidazol - 2 -il - metil) etilenodiamina
⇒ n-buLi	- n-butillítio
⇒ DMF	- N,N' - dimetilformamida
⇒ NaBH ₄	- Borohidreto de sódio
⇒ MeOH	- Metanol
⇒ Et ₃ N	- Trietilamina
⇒ THF	- Tetrahidrofurano
⇒ KOH	- Hidróxido de potássio
⇒ K ₂ CO ₃	- Carbonato de potássio
⇒ MgSO ₄	- Sulfato de magnésio
⇒ CHCl ₃	- Clorofórmio
⇒ IR	- Espectroscopia infravermelho
⇒ H NMR	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
⇒ ¹³ C NMR	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono
⇒ VCl ₃	- Cloreto de vanádio (III)
⇒ CH ₃ CN	- Acetonitrila
⇒ NH ₄ PF ₆	- Hexafluorofosfato de amônio
⇒ O=V (SO ₄)	- Sulfato de vanadilo
⇒ V ^(III) (acac) ₃	- Acetilacetonato de vanádio (III)

- ⇒ **BIMEN** - N,N' - bis - (1 - metilimidazol - 2 - il - metil) etilenodiamina
- ⇒ **BBIMACEN** - N,N', - bis - (2-metil - fenil - acetato) N, N' - bis(1-metilimidazol - 2 - il - metil) etilenodiamina
- ⇒ **CDCI₃** - Clorofórmio deuterado
- ⇒ **C₆D₆** - Benzeno deuterado
- ⇒ **D₂O** - Água deuterada
- ⇒ **E ½** - Potencial de oxiredução obtido na voltametria cíclica
- ⇒ **H₂BBPEN** - N, N', - bis [(2 - hidroxibenzil) N, N' - bis(2 -metilpiridil)] etilenodiamina
- ⇒ **EHGS** - N - [2 - (o - hidroxifenil)glicina) etil] salicilidenoimina
- ⇒ **EHPG** - N, N' - Etilenebis (o - hidroxifenil) glicinato
- ⇒ **H₂BBPPN** - N, N', N, N' - bis [(2 - hidroxibenzil) N, N' - bis(2 - metilpiridil)]1,3 - propanodiamina
- ⇒ **HsalimH** - (4 - (2 - N - salicilidenoamina) etil) imidazol
- ⇒ **Δ Ep** - Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
- ⇒ **ENH** - Eletrodo normal de hidrogênio
- ⇒ **Λ_M** - Condutividade molar
- ⇒ **Ip_d** - Corrente máxima da reação heterogênia direta
- ⇒ **Ip_r** - Corrente máxima da reação heterogênia no sentido reverso
- ⇒ **f.c.** - Função de corrente
- ⇒ **Fc⁺ / Fc** - Par redox ferrocínio/ ferroceno

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. XINTARAS Charlie. Vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. September, 1995.
2. REHDER, Dieter. The Bioinorganic Chemistry of Vanadium. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. v.30, p.148-167, 1991.
3. BUTLER, Alison, CARRANO, Carl J. , Coordination Chemistry of Vanadium in Biological Systems. Coord. Chem. Rev. v.109, p.61- 105, 1991.
4. CANTLEY, Lewis C. Jr., AISEN, Philip. The fate of cytoplasmic Vanadium: Implications on (Na, K - ATPase Inhibition. J. Biol. Chem., v.254, nº 6, p.1781-1784, 1979.
5. PECORARO, L. Vincent, CORNMAN, R. Charles, KAMPF, Jeff and SOOLAH, Myoung. Modeling Vanadium Bromoperoxidase: Synthesis, Structure and Spectral Properties of Vanadium (IV) Complexes with Coordinated Imidazole. Inorg. Chem., 31, p.2035-2043, 1992.
6. EADY, Robert R. The Vanadium Nitrogenase of Azobacter. Polyhedron, v.8, nº 13/14, p. 1695-1700, 1989.
7. GISSEN, A. S. Vanadium: Miracle or Menace? VRP'S Newsletter, Vitamin Research Products, Inc. October, 1993.
8. BERTINI, Ivano, CANTI, Giorgio, LUCHINAT, Claudio. Preparation and Characterization of the Vanadium (III) Derivative of Transferrin. Inorg. Chim. Acta, v.67, p. 121-123, 1982.
9. BERTINI, I., LUCHINAT, C., MESSORI, L. Spectral Characterization of Vanadium - Transferrin Systems. J. Inorg. Biochem., v.25, p. 57-60, 1985.
10. CANTLEY, L. C., RESH, M. and GUIDOTTI, G., Nature (London), v.272, p.552, 1978.
11. WHITAKER'S, Julian. Health & Healing. v. 4, nº 12, 1994.
12. THOMPSON, Henry J., CHASTEEN, N. Dennis, MEEKER, L. David. Dietary Vanadyl (IV) Sulfate Inhibits Chemically Induced Mammary Carcinogenesis. Carcinogenesis, v.5, nº 6, p.849-851, 1984.
13. BAKER, Edward N., ANDERSON, Bryan F., BAKER, Heather, M., HARRIDAS, M., NORRIS, Gillian E., RUMBALL, Sylvia V., SMITH, Clyde A., Metal and

- Anion Binding Sites In Lactoferrin and Related Proteins. Pure & Appl. Chem., v.62, p. 1067-1070, 1990.
14. EGAN, Timothy J., ROSS, David C., PURVES, Bangley R., ADAMS, Paul A.. Mechanism of Iron Release from Human Serum C-Terminal Monoferric Transferrin to Pyrophosphate, Kinetic Discrimination between Alternative Mechanisms. Inorg. Chem., v.31, p.1994-1998, 1992.
 15. ANDERSON, B.F., BAKER, J.M., DODSON, E.J., NORRIS, G.E., RUMBALL, S. V., WATERS, J. M., BAKER, E.N., Structure of Human Lactoferrin at 3,2Å Resolution. Proc. Natl. Acad. Sci U.S.A., v.84, p. 1769-1773, 1987.
 16. KAIM, Wolfgang, SCHWEDERKI, Brigitte. Inorganic Elements in the chemistry of life. Bioinorganic Chemistry. England, Ed. John Wiley & Sons Ltda, p.162-165, 1994.
 17. 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.
 18. 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.
 19. BONADIES, Joseph A. PECORARO, L., CARRANO, Carl J. et al. Novel Reactivity Patterns of (N, N' - Ethylenebis (Salicylideaminato) Oxovanadium (IV) in Strong Acidic Medio. Inorg. Chem., v.26, p. 1218-1222, 1987.
 20. BONADIES, Joseph A., CARRANO, Carl J. Vanadium Phenolates as Models for Vanadium in Biological Systems. 1. Synthesis, Spectroscopy and Electrochemistry of Vanadium Complexes of Ethylenebis [(o- hydroxyphenyl) Glycine] and its Derivatives. J.Am.Chem. Soc., v. 108, n° 14, p. 4088- 4095, 1986.
 21. PECORARO, Vincent L., CORNMAN, Charles R., KAMPF, Jeff. Structural and Spectroscopy Characterization of V^{VO}- Imidazole Complexes. Inorg. Chem., v. 31, n° 11, p. 1981- 1983, 1992.
 22. PECORARO, Vincent L., COLPAS, Gerard J. , HAMSTRA, Brent J., KAMPF, Jeff W. Preparation of VO³⁺ and VO₂⁺ Complexes Using Hydrolytically Stable ,

- Asymmetric Ligands Derived from Schiff Base Precursors. Inorg. Chem., v. 33, p. 4669-675, 1994.
23. HARRIS, Wesley R., CARRANO, Carl J., Binding of Vanadate to Serum Transferrin. J. Inorg. Biochem., v.22, p. 201-218, 1984.
24. HARTKAMP, Heinrich. Det. de Vanádio.
25. CECCATO, A. S. Síntese, Estrutura Cristalina, Eletroquímica e Propriedades Espectroscópicas de Novos Compostos de Vanádio de Importância Biológica. Tese. 1993.
26. BUCHANAN, R. M., OBERHAUSEN, K. J., RICHARDSON, J.F., Synthesis, Structure and Properties of a N₃ Tridentate Bis- Imidazolil Ligand with copper (II). Polyhedron, v. 8, nº 5, p.659-668. 1989.
27. KARLIM, Kenneth D., COHEN, Brett I., HAYES, John C. et al. Models for Methemocyanin Derivatives: Structural and Spectroscopy Comparisons of Related Azido- Coordinated (N₃⁻) Mono - and Dinuclear Copper (II) complexes. Inorganic Chem., v.26, p. 147-153, 1987.
28. KATRITZKY, A. R. and BOULTON, A. J., Advances in Heterocyclic Chemistry, v.12, p.144, 1970.
29. BELLAMY, L. J. The Infrared Spectra of Complex molecules. 3^a edição, v. 1, London : Chapman and Hall, 1975.
30. NEVES, Ademir. and BRITO, Marcos A. Synthesis, Crystal Structure, Electrochemical and Spectroscopic Properties of [Ru(BBPEN)]PF₆.H₂O. Cristal Structure of the H₂BBPEN [H₂BBPEN = N,N'- Bis (2-Hidroxybenzyl)- N,N'- Bis (2-methylpyridyl) Ethylenediamine]. Polyhedron, v.14. p.1307-1314, 1995.
31. GEARY, W. J. , Characterization of Coordination Compounds. Coor. Chem. Rev. v.7, p.81-122, 1971.
- 32 AINSCOUGH, Eric W., SMITH, Clyde A., and BRODIE, Andrew M. Complexes of Human Lactoferrin with Vanadium in oxidation States +3, +4 e +5. J. Chem. Soc. Dalton Trans. v.7, p.1.121 - 1.126, 1995.
- 33 SCHWINGEL Erineu Wonibaldo. Tese de doutorado.(UFSC) Resultado ainda não publicado.

34. NEVES, A. , CECCATO, A. S. et al. Synthesis , Structure and Properties of a New Vanadyl Phenolate Derivative as Model for the Vanadium (IV) Transferrins. J. Chem. Soc., Chemical Communications, p.1782 - 1784, 1993.
35. CARRANO, Carl J. , RILEY, Paul E. , PECORARO, Vincent L. , BONADIES, Joseph A. and RAYMOND, Renneth N. X- Ray Cristallographic Characterization of a Stepwise, Metal - Assisted Oxidative Decarboxylation: Vanadium Complexes of Ethylenebis [(o - Hydroxyphenyl) glycine] and Derivatives. Inorg. Chem., v. 25, p. 154 - 160, 1986.
36. Resultados de EPR ainda não publicados. Composto descrito na referência 22.
37. CHASTEEN, N. Dennis, THOMPSON, Henry J. , LORD, Eelen M. and GRADY, John K. Vanadium Complexes of Transferrin e Ferritin in the Rat. Biochimica et Biophysica Acta , v.884, p. 84 - 92, 1986.
38. CHASTEEN, N. Dennis. Vanadyl (IV) EPR Spin Probes Inorganic and Biochemical Aspects. Biological Magnetic Resonance, v. 3 , p. 53 - 119, 1981.
39. OPHARDT, Charles E. and STUPGIA, Sean,. Synthesis and Spectra of Vanadium Complexes. Journal of Chemical Education, v.61, n. 12, p. 1.102 - 1103, 1984.
40. ERTHAL, Sueli Maria Drechsel. Síntese e caracterização de compostos de coordenação de Ferro e Manganês como modelos Bioinorgânicos. Tese, 1994.