

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

**NOVOS MODELOS ESTRUTURAIS PARA O SÍTIO ATIVO  
DE METALOENZIMAS DE VANÁDIO E COBRE**

Por

**HERTON FENNER**

**TESE**

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para  
Obtenção do grau de Doutor em Química

Setembro de 2001

# NOVOS MODELOS ESTRUTURAIS PARA O SÍTIO ATIVO DE METALOENZIMAS DE VANÁDIO E COBRE

Tese apresentada por

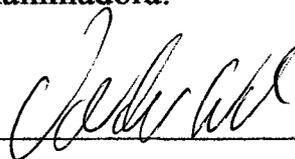
**HERTON FENNER**

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador  
e membros da banca examinadora.



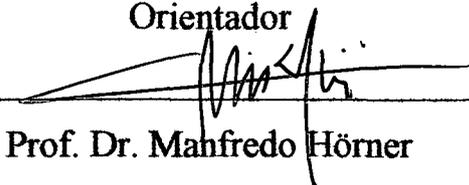
Prof. Dr. Ademir Neves

Orientador



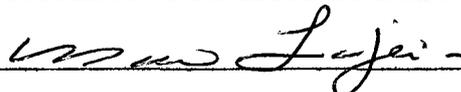
Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador e Membro da Banca



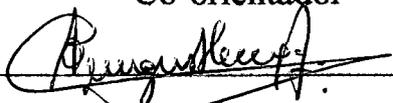
Prof. Dr. Manfredo Hörner

Co-orientador



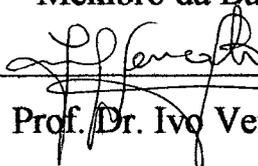
Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira

Membro da Banca



Prof. Dr. Augusto S. Ceccato

Membro da Banca



Prof. Dr. Ivo Vencato

Relator

**Dedico este trabalho aos  
meus pais Ângelo (em  
memória) e Amélia.**

## AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Drs. Joachim Strähle (Universidade de Tübingen/Alemanha) e Johannes Beck (Universidade de Bonn/Alemanha), por haverem colocado à disposição a infra-estrutura para a análise estrutural cristalina por difração de raios X e valiosas discussões.

A Dra. Cécilia Maichle-Mössmer (Institut für Anorganische Chemie - Universidade de Tübingen/Alemanha, pela contribuição na análise estrutural cristalina/molecular por difração de raios X.

Ao Dr. Jairo Bordinhão, pelo apoio na elaboração deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização do presente trabalho.

Agradecimentos especiais:

Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela orientação e amizade no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner o meu mais profundo agradecimento, pois não tenho palavras para expressar minha gratidão pela orientação e sólida amizade durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

### NOVOS MODELOS ESTRUTURAIS PARA O SÍTIO ATIVO DE METALOENZIMAS DE VANÁDIO E COBRE

Autor: Herton Fenner

Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

Co-orientador: Prof. Dr. Manfred Höner

O complexo mononuclear  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1) é obtido com base em de uma solução de  $\text{VCl}_3$  e tpen em  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  sob refluxo e atmosfera de  $\text{N}_2$ . (1) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2/n$ , com  $a = 13,010(3)$ ,  $b = 7,687(1)$ ,  $c = 13,412(2)$  Å,  $\beta = 103,63(2)^\circ$ ,  $V = 1303,6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 4,8\%$  e  $R_w = 5,2\%$ . A molécula, (simetria local 2) apresenta um fragmento *cis*  $[\text{VO}_2]^+$ , e as demais posições de coordenação do V(V) são ocupadas por átomos de nitrogênio do ligante tpen, completando a geometria de coordenação octaédrica do centro metálico. A estrutura cristalina de (1) apresenta ainda o ânion cloreto, não-coordenado, e uma molécula de água, como solvato de cristalização.

Da reação entre  $\text{VCl}_3$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , e  $\text{Htpn}/\text{NaI}$  em  $\text{THF}$ , sob refluxo e atmosfera de  $\text{N}_2$ , obtém-se o complexo binuclear  $[(\text{VO}_2)_2(\text{tpn})]\text{I}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) que cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ , com  $a = 15,963(4)$ ,  $b = 14,398(7)$ ,  $c = 13,772(3)$  Å,  $\beta = 90,87(7)^\circ$ ,  $V = 3047(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 4,24\%$  e  $R_w = 5,16\%$ . No cátion complexo  $[(\text{VO}_2)_2(\text{tpn})]^+$ , (simetria

local **2**), o ligante [tppn]<sup>-</sup> atua como ponte  $\mu_2$ -OR entre dois fragmentos [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. A geometria de coordenação pseudo-octaédrica dos fragmentos *cis*-[VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, envolve ainda uma coordenação tripodal-facial dos fragmentos nitrogenados do ligante Htppn desprotonado.

O complexo binuclear [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(tpbn)(acac)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3**) é obtido valendo-se de uma solução de VO(acac)<sub>2</sub>/tpbn/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em metanol, sob aquecimento. (**3**) cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial *P*(-1) com  $a = 9,352(2)$ ,  $b = 9,783(1)$ ,  $c = 13,371(9)$  Å,  $\alpha = 71,64(3)^\circ$ ,  $\beta = 80,29(3)^\circ$ ,  $\gamma = 84,30(2)^\circ$ ,  $V = 1143,0(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R = 8,7\%$  e  $R_w = 23,25\%$ . No complexo (**3**), (simetria local **2**) o ligante tpbn coordena-se a dois fragmentos [VO]<sup>2+</sup>, juntamente com o ligante acac, resultando em uma geometria octaédrica distorcida para o centro metálico.

A reação entre VCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN, e H<sub>3</sub>bbppnol/THF, sob refluxo e atmosfera de N<sub>2</sub>, origina o complexo tetrâmero {(VO)<sub>2</sub>[C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>]( $\mu_2$ -O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**4**). O composto (**4**) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P*2<sub>1</sub>/*c*, com  $a = 12,578(4)$ ,  $b = 13,517(4)$ ,  $c = 19,506(9)$  Å,  $\beta = 108,395(13)^\circ$ ,  $V = 3147,0(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 8,95\%$  e  $R_w = 23,27\%$ . O complexo tetrâmero (**4**), com simetria local **2**, compõe-se de quatro centros de V(V), de dois ligantes [bbppnol]<sup>3-</sup>, incluindo duas pontes ( $\mu_2$ -alcoolato) e duas pontes ( $\mu_2$ -oxo) entre os fragmentos V=O. Adicionalmente, a estrutura cristalina inclui dois ânions cloretos e duas moléculas de água de solvatação. A geometria de coordenação dos centros metálicos é octaédrica distorcida.

O complexo binuclear Cu<sub>2</sub>tpbnCl<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**5**) é obtido com base em uma solução de CuCl<sub>2</sub> e tpbn/KClO<sub>4</sub> em metanol. (**5**) cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbca* com  $a = 10,9490(9)$ ,  $b =$

15,1670(9),  $c = 20,4890(17)$  Å,  $V = 3402,5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 3,87\%$  e  $R_w = 7,12\%$ . O complexo apresenta um arranjo estrutural estendido 3D, formado por unidades monômeras que incluem dois íons de Cu(II), uma molécula do ligante neutro tbpn, dois ânions cloretos e dois ânions percloratos. Os íons Cu(II) apresentam uma geometria de coordenação pseudo piramidal de base quadrada, sendo os íons percloratos responsáveis pelo arranjo estrutural estendido 3D (5).

UNIVERSIDADE FEDERALDE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Autor: Herton Fenner

Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

Co-orientador: Prof. Dr. Manfredo Hömer

Título: Novos Modelos Estruturais Para o Sítio Ativo de  
Metaloenzimas de Vanádio e Cobre

Tese de Doutorado

Florianópolis, Setembro 2001.

## ABSTRACT

### NEW STRUCTURAL MODEL FOR THE ACTIVE SITE OF METALLOENZYMES OF VANADIUM AND COPPER

Author: Herton Fenner

Academic Supervisor : Prof. Dr. Ademir Neves

Co-academic Supervisor : Prof. Dr. Manfredo Hörner

The mononuclear complex  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) is obtained from a solution of  $\text{VCl}_3$  and tpen in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  under reflux and  $\text{N}_2$ -atmosphere. (**1**) crystallizes in the monoclinic system crystal, space group  $P2/n$ , with  $a = 13,010(3)$ ,  $b = 7,687(1)$ ,  $c = 13,412(2)$  Å,  $\beta = 103,63(2)^\circ$ ,  $V = 1303,6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 4,8\%$  and  $R_w = 5,2\%$ . The molecule shows a fragment  $[\text{VO}_2]^+$  coordinated by nitrogen atoms of the tpen ligand in a distorted octahedral geometry. The crystal structure of (**1**) also comprises an uncoordinated chloride ion and a  $\text{H}_2\text{O}$  molecule a crystallization molecule.

The reaction of  $\text{VCl}_3/\text{Htpn}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ , under reflux and  $\text{N}_2$ -atmosphere yields the binuclear complex  $[(\text{VO}_2)_2(\text{tpn})]\text{I}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) which crystallizes in the monoclinic system, crystal space group  $P2_1/c$ , with  $a = 15,963(4)$ ,  $b = 14,398(7)$ ,  $c = 13,772(3)$  Å,  $\beta = 90,87(7)^\circ$ ,  $V = 3047(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 4,24\%$  and  $R_w = 5,16\%$ . In the complex (**1**), the ligand Htpn includes a  $\mu_2$ -OR bridge between two  $[\text{VO}_2]^+$  fragments. The *cis*- $[\text{VO}_2]^+$  fragments are in

a pseudo-octahedral environment, in which the nitrogen atoms of the Htpbn ligand are situated in a tripoidal-facial arrangement.

The binuclear complex  $[V_2O_2(tpbn)(acac)_2](PF_6)_2$  (**3**) is obtained from a solution of  $VO(acac)_2/tpbn/NH_4PF_6$  in methanol, under heating. (**3**) crystallizes in the triclinic system, crystal space group  $P(-1)$  with  $a = 9,352(2)$ ,  $b = 9,783(1)$ ,  $c = 13,371(9)$  Å,  $\alpha = 71,64(3)^\circ$ ,  $\beta = 80,29(3)^\circ$ ,  $\gamma = 84,30(2)^\circ$ ,  $V = 1143,0(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $R = 8,7\%$  and  $R_w = 8,6\%$ . Each  $[VO]^{2+}$  moieties shows coordinated a distorted octahedral environment including both the ligands acac and tpbn.

The reaction between  $VCl_3/CH_3CN$ , and  $H_3bbpbnol/THF$ , under reflux and  $N_2$ -atmosphere, yields the tetranuclear complex  $\{(VO)_2[C_{29}H_{29}N_4O_3](\mu_2-O)_2\}_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  (**4**) which crystallizes in the monoclinic crystal system, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 12,578(4)$ ,  $b = 13,517(4)$ ,  $c = 19,506(9)$  Å,  $\beta = 108,395(13)^\circ$ ,  $V = 3147,0(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 8,95\%$  and  $R_w = 23,27\%$ . The tetranuclear complex (**4**), with the local molecular symmetry  $C_2$ , includes, two  $[bbpbnol]^{3-}$  ligands, two bridge ( $\mu_2$ -alcoolate) and two bridge ( $\mu_2$ -oxo) between the  $[V=O]^{2+}$  fragments. The crystal structure includes, two uncoordinated chloride anions, and one water molecule as a crystallization molecule. The vanadium(V) ion is in a pseudo-octahedral environment.

The binuclear complex  $Cu_2tpbnCl_2(ClO_4)_2$  (**5**) is obtained from a solution of  $CuCl_2$  and  $tpbn/KClO_4$  in methanol. (**5**) crystallizes in the ortorrômbico crystal system, space group  $Pbca$  with  $a = 10,9490(9)$ ,  $b = 15,1670(9)$ ,  $c = 20,4890(17)$  Å,  $V = 3402,5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 3,87\%$  and  $R_w = 7,12\%$ . The complex is formed by two  $Cu(II)$  ions, a neutral molecule of the tpbn ligand, two chloride anions and two perchlorates anions in a pseudo-square-pyramidal geometry around each copper atom.

**ÍNDICE:**

	p.
AGRADECIMENTOS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE FIGURAS .....	xviii
<b>Capítulo 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – Vanádio no meio ambiente .....	4
1.2 – Química Bioinorgânica do Vanádio .....	6
1.3 – Participação do vanádio em sítios ativos de enzimas .....	12
1.3.1 – Bromoperoxidase (V-BrPO) .....	14
1.3.2 – Vanádio-Nitrogenase (V-Nase) .....	17
1.3.3 – Vanádio-Transferrina (V-tf) .....	20
1.4 – Cobre no meio ambiente .....	24
1.4.1 – Galactose Oxidase (Goase) .....	26
1.5 – Objetivos.....	31
<b>Capítulo 2 : PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
2.1 – Materiais e Métodos .....	32
2.1.1 – Difração de raios X .....	32
2.1.2 – Linha de alto-vácuo .....	32
2.2 – Procedimentos Gerais .....	32
2.2.1 – Síntese dos ligantes .....	32

2.2.1.1.– Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etileno - diamina) = tpen. ....	33
2.2.1.2 – Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil-2ol-1,3 - propanodiamina) = Htppn .....	33
2.2.1.3 – Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-buta- nodiamina) = tpbn. ....	34
2.2.1.4 – Síntese do ligante N,N'- bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis (2-metilpiridil)]-1,3-diamino-2-hidroxiopropano =H <sub>3</sub> bb- ppnol. ....	35
2.2.1.5 – Esquema geral de obtenção dos ligantes tpen, Htppn e tpbn. ....	36
2.2.2 – Síntese dos Compostos de Coordenação .....	36
2.2.2.1 – Síntese do Cloreto de Dioxo[N,N,N',N'-tetrakis (2-piri- dilmetil)etilenodiamina]-vanádio(V)monoidratado(1). ....	36
2.2.2.2 – Síntese do Iodeto de bis – <i>cis</i> -dioxo [N, N, N', N'-tetra- kis(2-piridilmetil)-1,3-diamino –2μ(hidróxi)-propanola- to]vanádio(V) diidratado (2). ....	37
2.2.2.3 – Síntese do Hexafluorfosfato de acetilacetato [N, N, - N', N'-tetrakis(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina]bis oxo- vanádio (IV) (3). ....	38
2.2.2.4 – Síntese do Cloreto de Di-μ-oxo-bis{(di-oxo)- μ-hidróxi- [N, N'-bis(2-hidróxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3- diamino-2-hidroxiopropano]} vanádio(V) diidratado (4). ....	38
2.2.2.5 – Síntese do Bis(cloro-perclorato) - N, N, N', N' tetra- kis-(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina cobre(II) (5). ....	39

<b>Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
3.1 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Cloreto de dioxo[N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etileno-diamina]vanádio(V) monoidratado [VO <sub>2</sub> (tpen)]Cl·H <sub>2</sub> O (1).....	40
3.2 – Discussão da estrutura cristalina e molecular de (1). .....	45
3.3 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Iodeto de bis- <i>cis</i> -dioxo [N, N, N', N'-tetrakis(2- piridilmetil)-1,3-diamino-2 μ (hidróxi)-propanolato]vanádio (V) diidratado [(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tpbn)]I·2H <sub>2</sub> O (2). .....	57
3.4 – Discussão da estrutura cristalina e molecular de (2). .....	62
3.5 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Hexafluorofosfato de acetilacetato [N, N, N', N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-butildiamina]bis oxovanádio (IV) [V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -(tpbn)(acac) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (3). .....	69
3.6 – Discussão da estrutura cristalina e molecular de (3). .....	74
3.7 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Cloreto de di-μ-oxo-bis{(di-oxo)-μ-hidróxi-[N, N'-bis(2-hidróxibenzil)-N, N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidróxi-propano]}vanádio(V) diidratado {(VO) <sub>2</sub> [C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ](μ <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (4). .....	86
3.8 – Discussão da estrutura cristalina e molecular de (4). .....	92
3.9 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Bis(cloro-perclorato)-N, N, N', N' tetrakis-(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina cobre(II) Cu <sub>2</sub> tpbnCl <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (5). .....	108
3.10 – Discussão da estrutura cristalina e molecular de (5). .....	112

<b>Capítulo 4: CONCLUSÕES</b> .....	125
Glossário .....	127
Anexo 1 .....	129
Anexo 2 .....	130
Anexo 3 .....	131
Referências Bibliográficas .....	151

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico $P2/n$ do complexo (1). .....	41
TABELA 2 –	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses. ....	42
TABELA 3 –	Coordenadas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos $B_{eq}^* \text{ \AA}^2$ para os átomos na estrutura do complexo (1) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	44
TABELA 4 –	Desvio médio quadrático da planaridade (RMS) ( $\text{\AA}$ ) dos átomos componentes dos anéis presentes na estrutura molecular do cátion complexo (1). ....	51
TABELA 5 –	Ângulos interplanares ( $^\circ$ ) entre os anéis componentes da estrutura do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses. ....	52
TABELA 6 –	Principais comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses. ....	53
TABELA 7 –	Principais ângulos de ligação ( $^\circ$ ), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (1). ....	53
TABELA 8 –	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (2). Desvios-padrão entre parentêses. ....	58
TABELA 9 –	Coordenadas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos $B_{eq}^* (\text{\AA}^2)$ para os átomos não-hidogenóides na estrutura do complexo (2) com os respectivos	

	desvios-padrão entre parênteses. ....	60
TABELA 10 –	Principais comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2). ....	67
TABELA 11 –	Principais ângulos de ligação (°), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2). ....	68
TABELA 12 –	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (3). Desvios-padrão entre parênteses. ....	71
TABELA 13 –	Coordenadas atômicas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos ( $B_{eq}^* \text{Å}^2$ ) para os átomos não-hidrogenóides na estrutura do complexo (3) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	72
TABELA 14 –	Principais comprimentos de ligação (Å) do complexo (3), com os respectivos desvios padrão entre parênteses. ....	80
TABELA 15 –	Principais ângulos de ligação (°), do complexo (3), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	80
TABELA 16 –	Desvio médio quadrático (RMS) (Å) dos átomos componentes dos anéis presentes na estrutura do complexo (3). ....	81
TABELA 17 –	Ângulos interplanares (°) entre os anéis componentes da estrutura do complexo (3). Desvios-padrão entre parênteses. ....	82
TABELA 18 –	Condições sistemáticas de reflexões para o grupo espacial $P2_1/c$ , referente à cela elementar do complexo (4). ....	87
TABELA 19 –	Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (4). Desvios-padrão entre	

parênteses. ....	89
TABELA 20 – Coordenadas cristalográficas dos átomos e parâmetros de deslocamento vibracionais térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)^a$ ( $\text{Å}^2 \times 10^{-4}$ ) para o complexo (4). Desvio-padrão entre parênteses. ....	90
TABELA 21 – Principais comprimentos de ligação (Å) no complexo (4), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	97
TABELA 22 – Principais ângulos de ligação ( $^\circ$ ), do complexo (4) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	98
TABELA 23 – Ângulos interplanares ( $^\circ$ ) e RMS(Å) entre os anéis presentes na parte assimétrica do complexo (4). Desvios-padrão entre parênteses. ....	102
TABELA 24 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (5). Desvios-padrão entre parênteses. ....	110
TABELA 25 – Coordenadas ( $10^{-4}$ ) e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos $U_{eq}$ $\text{Å}^2$ ( $10^{-3}$ ) para os átomos na estrutura do complexo (5). Desvios-padrão entre parênteses. ....	111
TABELA 26 – Principais distâncias interatômicas (Å) para os complexos $[\text{CuL}(\text{O}_2\text{CMe})\cdot\text{H}_2\text{O}]^{65}$ $[\text{CuL}(\text{SCN})\cdot\text{MeCO}_2\text{Et}]^{65}$ e o complexo em estudo $\text{Cu}_2\text{tbpnCl}_2(\text{ClO}_4)_2$ . Desvios-padrão entre parênteses. ....	117
TABELA 27 – Principais comprimentos de ligação (Å) do complexo (5), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	118
TABELA 28 – Principais ângulos de ligação ( $^\circ$ ), do complexo (5) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses. ....	118

TABELA 29 – Ângulos interplanares ( $^{\circ}$ ) entre os anéis presentes e o valor do RMS ( $\text{Å}$ ) de cada anel da parte assimétrica da estrutura do (5). Desvios-padrão entre parênteses. .... 119

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura do Tunicromo (AN-1), isolado da <i>Ascidia Nigra</i> <sup>2, 8, 13 e 14</sup> .....	5
FIGURA 2 – Esquema de assimilação de vanádio nos vanadóforos <sup>15</sup> ..	6
FIGURA 3 – A primeira estrutura proposta por BAYER e KNEIFEL <sup>17</sup> para o "amavadin" .....	8
FIGURA 4 – Estrutura proposta para o "amavadin" <sup>4, 18</sup> .....	9
FIGURA 5 – Estrutura do ânion complexo bis(N-hidroxiiminodiacetato) vanadato(IV) <sup>22</sup> que é um composto modelo para o "amavadin" .....	10
FIGURA 6 – Estrutura dos ânions $[PO_4]^{3-}$ e $[VO_4]^{3-}$ .....	13
FIGURA 7 – Esquemas mostrando as esferas de coordenação da $V^{IV}$ -BrPO e $V^V$ -BrPO com seus respectivos comprimentos de ligação <sup>14, 50</sup> .....	15
FIGURA 8 – Estrutura dos complexos $[LVO(OEt)(EtOH)]^{41}$ e do $[HB(Me_2pz)_3]VO(p\text{-bromofenóxido})_2$ <sup>50</sup> que simulam o centro ativo da Bromoperoxidase. ....	16
FIGURA 9 – Representação esquemática da estrutura da Vanádio-Nitrogenase <sup>2</sup> .....	19
FIGURA 10 – Estrutura dos ânions complexos $[V Fe_3S_4Cl_3(DMF)_3]^-$ e $[V Fe_3S_4Cl_3 (bpy) DMF]^-$ em que bpy = bipyridina são complexos modelos para a vanádio-nitrogenase <sup>56</sup> .....	19
FIGURA 11 – Estrutura da soro transferrina isolada do sangue de coelhos na qual mostra os aminoácidos organizados em dois lobos distintos, com seus respectivos domínios <sup>1</sup> . ....	21

- FIGURA 12 – Esquema do sítio ativo, proposto para  $[OV^{IV}(tf)]$  baseado em estudos de UV e EPR<sup>8</sup>. ..... 22
- FIGURA 13 – Representação esquemática do sítio ativo da soro transferrina de coelhos, em que mostra o ânion  $[CO_3]^{2-}$  não-coordenado ao íon férrico e interagindo com os resíduos da arginina presente no meio<sup>1</sup>. ..... 23
- FIGURA 14 – Estrutura do complexo  $[OV^{IV}(bbpen)]$  em que  $bbpen = N,N'$ -bis(hidroxibenzil)- $N,N'$ -bis(2piridilmetil)etileno-diamina é um modelo sintético para a V(IV) transferrina<sup>28</sup>. ..... 23
- FIGURA 15 – Esferas de coordenação e geometria dos centros de cobre, em metaloenzimas do tipo 1, tipo 2 e tipo 3<sup>1,2</sup>. .... 25
- FIGURA 16 – Esquema mostrando a esfera de coordenação do íon cobre (II) na galactose oxidase<sup>67</sup> em pH 4,5. .... 27
- FIGURA 17 – Estrutura de ligantes que podem ser utilizados na síntese de modelos para a galactose oxidase<sup>65</sup>. ..... 28
- FIGURA 18 – Esquema que compara a esfera de coordenação da galactose oxidase com complexos sintetizados em laboratório<sup>65</sup>. ..... 29
- FIGURA 19 – Estrutura dos complexos  $[CuL(O_2CMe)] \cdot H_2O$  e  $[CuL(SCN)] \cdot MeCO_2Et$  que imitam o centro ativo da galactose oxidase<sup>65</sup>. ..... 30
- FIGURA 20 – Projeção<sup>74</sup> da estrutura do cátion do complexo (1). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio. Os átomos equivalentes são gerados pelo operador de simetria  $3/2 -x, y, 1/2 -z$ . Elipsóides térmicos em um

nível de 30% de probabilidade. ....	46
FIGURA 21 – Projeção <sup>74</sup> da esfera de coordenação do íon de vanádio(V) no complexo (1). Os átomos equivalentes simbolizados por apóstrofes são gerados pelo operador de simetria $3/2 - x, y, 1/2 - z$ . ....	46
FIGURA 22 – Estrutura do complexo (N-(3-metil-6-tert-butilsalicilideno)-N'-metiletilenodiaminato)dioxovanádio (V) <sup>82</sup> . ....	47
FIGURA 23 – Projeção dos ânions complexos $[\text{VO}_2\text{edtaH}_2]^-$ e $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$ <sup>79, 80</sup> . ....	49
FIGURA 24 – Disposição das fórmulas elementares do complexo (1) na cela unitária <sup>74</sup> na direção [001]. ....	54
FIGURA 25 – Projeção <sup>71, 74</sup> da cela elementar do complexo (1) na direção [0 1 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial $P2/n$ . ....	56
FIGURA 26 – Projeção <sup>85</sup> da estrutura molecular do cátion complexo de (2). ....	63
FIGURA 27 – Projeção da estrutura do complexo $[\text{L}_2\text{V}_2\text{O}_5] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ <sup>86</sup> . ....	66
FIGURA 28 – Projeção ZORTEP <sup>87</sup> da estrutura do cátion complexo $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{tpbn})(\text{acac})_2]^{2+}$ . Para maior clareza, foram excluídos os ânions ( $\text{PF}_6^-$ ). Os átomos equivalentes A da parte assimétrica são gerados pela operação de simetria $-x, -y + 2, -z + 1$ . Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade. ....	75
FIGURA 29 – Projeção <sup>74</sup> da esfera de coordenação do íon de vanádio(IV) na parte assimétrica do cátion binuclear do complexo (3). ....	77

FIGURA 30 – Projeção da estrutura do cátion do complexo binuclear [V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> (tpen)]I <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sup>88</sup> .....	77
FIGURA 31 – Projeção da estrutura do complexo binuclear V <sup>IV</sup> OC1(Hbpb)] <sub>2</sub> ·2MeNO <sub>2</sub> <sup>89</sup> .....	78
FIGURA 32 – Projeção <sup>74</sup> do conteúdo da cela elementar do complexo (3). .....	84
FIGURA 33 – Representação dos operadores de simetria do sistema triclínico, grupo espacial <i>P</i> (-1), e projeção <sup>71, 75</sup> da cela elementar do complexo (3) na direção [0 0 1]. .....	85
FIGURA 34 – Projeção <sup>87</sup> da estrutura com a nomenclatura dos átomos do complexo (4). Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por meio do operador de simetria -x + 2, -y + 2, -z em relação as coordenadas x, y e z. Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade. ....	93
FIGURA 35 – Estrutura do complexo [VO(Salicilidroximato)- (CH <sub>3</sub> OH)] <sub>3</sub> <sup>92</sup> .....	95
FIGURA 36 – Estrutura do ânion dímero [VO(O <sub>2</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> )] <sub>2</sub> <sup>2- 93</sup> .....	95
FIGURA 37 – Estrutura do complexo {[VO(SALAMHP)] <sub>2</sub> O} <sup>94</sup> .....	96
FIGURA 38 – Representação <sup>74</sup> do anel de oito membros formado pelos quatro centros metálicos e pelas ponte (μ <sub>2</sub> -oxo) e (μ <sub>2</sub> - alcoolato) do complexo (4). .....	99
FIGURA 39 – Estrutura do complexo [V <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (μ-OEt) <sub>2</sub> (μ-O) <sub>2</sub> (OEt) <sub>4</sub> - phen) <sub>2</sub> ] <sup>96</sup> .....	99
FIGURA 40 – Representação <sup>74</sup> da parte assimétrica do cátion do complexo (4). .....	101

FIGURA 41 – Projeção <sup>74</sup> do conteúdo da cela elementar do complexo (4). .....	104
FIGURA 42 – A cela elementar do composto (4) na direção [1 0 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial $P2_1/c$ . .....	105
FIGURA 43 – A cela elementar do composto (4) na direção [0 1 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial $P2_1/c$ . .....	106
FIGURA 44 – A cela elementar do composto (4) na direção [0 0 1] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial $P2_1/c$ . .....	107
FIGURA 45 – Projeção ZORTEP <sup>87</sup> da estrutura do complexo (5). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio. Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade. Os átomos equivalentes são gerados pela operação de simetria $-x + 1, -y, -z$ . .....	113
FIGURA 46 – Projeção <sup>74</sup> do arranjo estrutural estendido <sup>98</sup> do complexo (5) destacando-se as ligações intermoleculares C8-H8...O8 e C11...Cu. ....	114
FIGURA 47 – Projeção <sup>74</sup> da cela elementar do arranjo estrutural estendido <sup>98</sup> do complexo (5) com a representação da polimerização na direção [010]. .....	115
FIGURA 48 – Projeção <sup>74</sup> da esfera de coordenação dos íons cobre(II) na parte assimétrica do complexo (5). .....	116
FIGURA 49 – Projeção <sup>74</sup> da cela elementar do complexo (5) com a representação do conteúdo com quatro fórmulas	

moleculares. ....	121
FIGURA 50 – A cela elementar do composto (5) nas direções [1 0 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial <i>Pbca</i> . ....	122
FIGURA 51 – A cela elementar do composto (5) nas direções [0 1 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial <i>Pbca</i> . ....	123
FIGURA 52 – A cela elementar do composto (5) nas direções [0 0 1] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial <i>Pbca</i> . ....	124

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A assimilação de metais pelos sistemas biológicos ocorre por diversas vias: nas plantas, por meio das raízes e folhas; e nos animais mediante ingestão de alimentos e pela via respiratória<sup>1,2</sup>.

Na natureza, os metais alcalinos e alcalinos terrosos são muito abundantes e encontram-se livres ou em sistemas biológicos. Podem atravessar a parede celular, interagindo com grupos existentes na superfície da membrana celular.

Os demais íons são extraídos do meio ambiente na forma de complexos que podem ser absorvidos ou transportados através da membrana celular.

A eficiência com que os íons são retirados depende de sua abundância, da forma em que se encontram e dos mecanismos de captura.

Considerando os elementos traços como Zn, Cu, Fe, Co, V e Mn, a extração requer agentes complexantes, com constantes de estabilidade superiores a  $10^6$  Mol/L, capazes de diferenciá-los dos íons alcalinos e alcalinos terrosos mais abundantes<sup>3</sup>.

Na água do mar, existem organismos que extraem o oxigênio dissolvido, e os alimentos, com isso, são sempre expostos aos íons metálicos existentes no meio. Desses animais, os moluscos, por apresentarem sistema respiratório relativamente simples, concentram íons metálicos com muita facilidade no interior dos seus sistemas biológicos. Como exemplo, podemos citar os **ascídios** que são organismos marinhos cobertos por uma túnica, sendo por isso conhecidos como **tunicatos**<sup>4, 5, 6 e 7</sup>. Muitas variedades desses

organismos apresentam a capacidade de concentrar, em grande quantidade, o metal vanádio, refletindo um fator de enriquecimento superior a  $10^5$  vezes em relação à concentração desse elemento no meio onde se encontram. Nesses animais, o vanádio encontra-se localizado nas células do sangue, chamadas de vanadócitos, constituindo um pigmento verde, na concentração de 0,15 Mol/L a 1 Mol/L. O fluido interno do vanadócitos é fortemente ácido, com um teor de ácido sulfúrico ao redor de 1,8 Mol/L<sup>8,9 e 10</sup>.

No homem, a absorção de metais essenciais ocorre principalmente pela alimentação, de acordo com a sua necessidade diária, em mg, com base num indivíduo de 70 kg, como mostra o quadro abaixo<sup>1,3</sup>.

Metais	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo
Quantidades (Diárias (mg))	2,5	0,06	5	15	0,03	0,45	3,2	12	0,35
Total acumulado (mg)	30	<6	20	4100	1	<10	100	2300	9

Esses metais são importantes nos sistemas biológicos, porque podem participar da estrutura das enzimas que são moléculas grandes cuja estrutura lhes permite ligar, pelo menos, um reagente (o substrato) e catalisar uma reação de importância bioquímica. São muito eficientes como catalisadores, provocando aumentos de  $10^6$  vezes, quando comparadas com as velocidades das reações não-catalisadas e, até mesmo, nas velocidades das reações aceleradas pelos catalisadores convencionais, não-enzimáticos<sup>11,12</sup>.

As metaloenzimas são enzimas que incorporam um ou mais átomos metálicos na sua estrutura. O íon metálico não participa da enzima apenas

durante o tempo de existência do complexo enzima-substrato, mas é parte permanente dela. O átomo metálico ou, pelo menos, um dos átomos metálicos, quando dois ou mais estão presentes, está no sítio ativo (o sítio da ligação do substrato reagente) ou perto dele, e tem influência sobre a atividade enzimática.

Nas metaloenzimas, os principais metais encontrados são: Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, V e Mo<sup>3</sup>.

Um dos aspectos negativos, na absorção em excesso de metais pelo homem, é a parte toxicológica. O organismo apresenta um mecanismo homeostático, por meio do qual mantém as concentrações dos elementos traços em níveis, aproximadamente, constantes no organismo. Quando o elemento é essencial, sua atividade benéfica cresce com a concentração, até atingir um nível de saturação determinado por esse mecanismo. Nesse nível, todo o excesso é eliminado, contudo, quando por algum motivo a concentração se eleva a ponto de tornar o mecanismo de defesa ineficiente, o caráter tóxico se manifesta.

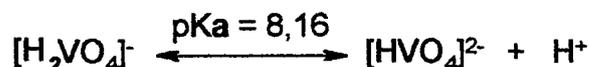
A toxicidade dos metais é um problema extremamente complexo. Relaciona-se com, pelo menos, três tipos de influências: (a) bloqueio de grupos funcionais essenciais à atuação de uma biomolécula; (b) deslocamento de outros metais presentes no sistema; e (c) modificações na conformação de sítios e na estrutura quaternária de proteínas<sup>3</sup>.

Sabe-se que os sistemas vivos são invariavelmente complexos e difíceis de estudar mediante os processos com que o químico estuda e interpreta os sistemas químicos mais simples. Por isso, há sempre o interesse de encontrar um sistema simples que sirva de “modelo”, com as características essenciais do sistema natural complicado, mas que possa ser investigado com maior facilidade<sup>11, 12</sup>.

Hoje, existe uma preocupação em estudar compostos modelos para elucidar o funcionamento das metaloenzimas.

## 1.1 – VANÁDIO NO MEIO AMBIENTE

Nas condições de pH, da água do mar, o vanádio encontra-se na forma aniônica  $[H_2VO_4]^-$ , em concentrações de  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  Mol/L. Em condições fisiológicas (pH 6 a 8), as concentrações de vanádio são menores que  $10^{-4}$  Mol/L (ex. água do mar), sendo que os monovanadatos são as espécies predominantes, as quais apresentam o seguinte equilíbrio de protonação<sup>8</sup>:



Como exemplo, podemos citar a *Ascidia nigra* na qual, aproximadamente, 90% do total de vanádio acumulado é vanádio III, que é sensível ao ar.

Nos vanadócitos, que são as células sangüíneas, desse animal, foi isolada e caracterizada uma classe de pigmentos sensíveis ao oxigênio chamados “tunicromo” (Figura 1)<sup>2, 8, 13 e 14</sup> no qual a parte polifenólica tem a função de acumular vanádio por complexação e/ou redução. As unidades pirogalol existentes no tunicromo agem como redutores biológicos e “in vitro” reduzem vanádio (V) para vanádio (IV).

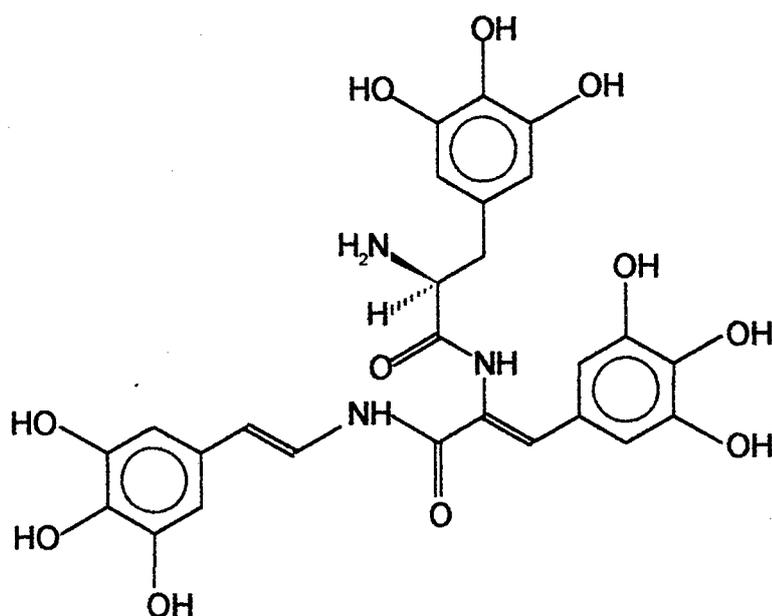


FIGURA 1 – Estrutura do Tunicromo (AN-1), isolado da *Ascidia Nigra*<sup>2, 8, 13 e 14</sup>.

Estudos sobre a reatividade geral do tunicromo “in vitro” colaboraram com a hipótese de que essa redução, de vanádio (V) para vanádio (IV), ocorre e de que o tunicromo oxidado, pode seqüestrar vanádio (III) nativo e coordená-lo<sup>4, 8</sup>. Nos vanadócitos, a concentração de “tunicromo” e vanádio são aproximadamente as mesmas, corroborando com o processo descrito anteriormente.

Quanto ao mecanismo de assimilação, presume-se que o vanadato é transportado através da membrana celular dos vanadóforos (vacúolos celulares dos vanadócitos), a qual é permeável a oxianions ( $[H_2VO_4]^-$ ). O vanádio sofre uma redução intracelular, formando cátions ( $V^{3+}$ ,  $[VO]^{2+}$ ) aos quais a membrana celular é impermeável<sup>4, 8</sup> (Figura 2).

O acúmulo de vanádio ocorre pela redução dessa espécie aniônica para as espécies catiônicas  $[VO]^{2+}$  (10%), e  $V^{3+}$  (90%), sendo essa a forma, sob a qual o vanádio é predominantemente armazenado.

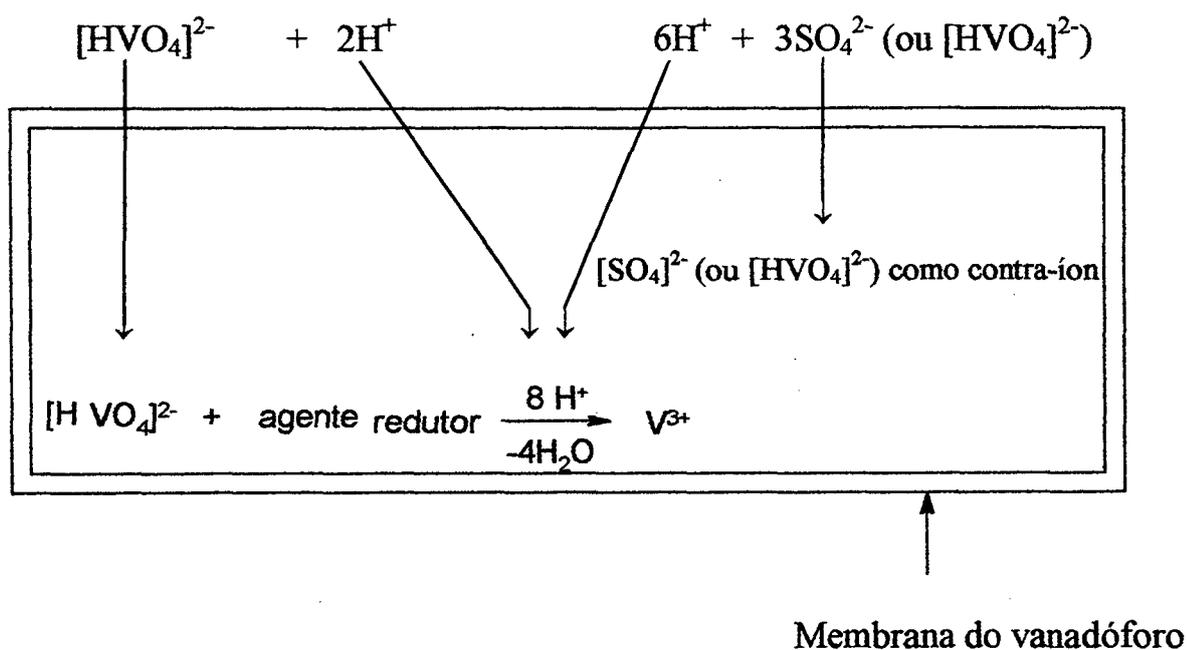


FIGURA 2 – Esquema de assimilação de vanádio nos vanadóforos<sup>15</sup>.

Sabe-se que a estabilidade do vanádio (III), nos vanadócitos e em meios fortemente ácidos, bem como sua complexação com os ligantes polifenólicos denominados “tunicromos”, ainda não são completamente elucidados. Com isso, é de fundamental importância um estudo químico de novos modelos de complexos de vanádio com ligantes adequados (contendo radicais fenólicos, piridínicos e alcóxidos) a fim de obter-se informações estruturais para corroborar com a química do vanádio nos seus diversos estados de oxidação.

## 1.2 – QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO VANÁDIO

A importância biológica do vanádio foi reconhecida, bastante cedo, em 1904, por meio do efeito fungostático sobre o levedo. A concentração

significativa de vanádio nas *Ascídias* (animais marinhos encontrados nas regiões costeiras dos oceanos) despertou o surgimento de propostas para funções biológicas desse elemento.

HENZE<sup>4, 8 e 16</sup> publicou seus estudos sobre o vanádio no sangue de *Ascídias*, em 1911, e supôs que esse elemento tinha provavelmente a função de transportar oxigênio, embora não exista um consenso sobre a função do vanádio em *Ascídias*<sup>8</sup>.

Em 1972, BAYER e KNEIFEL<sup>17</sup> isolaram e caracterizaram o primeiro exemplo de complexo contendo vanádio, o "amavadin"<sup>17, 18 e 19</sup> (Figura 3) do cogumelo venenoso *Amanita muscaria*. Baseado em análise elementar, infravermelho e reatividade química foi proposta a estrutura do "amavadin", na qual o íon vanadilo se encontra coordenado por duas moléculas do ácido N-hidróxi-2,2'-iminodipropiônico (Figura 3). O íon metálico encontra-se pentacoordenado em que cada ligante forma um anel quelato mediante ligações de um oxigênio do carboxilato e o nitrogênio do grupo imino.

Posteriormente, BAYER e colaboradores<sup>17</sup> comprovaram a inexistência da ligação V=O do complexo de vanádio ("amavadin"), isolado do cogumelo venenoso *Amamita Muscaria* por meio dos comprimentos de ligações obtidos por difração de raios-X. O comprimento de ligação V-O, no "Amavadin", é de 1,9 Å, enquanto que no íon vanadilo, é de 1,6 Å, comprovando assim a inexistência do grupo vanadilo nesse composto.

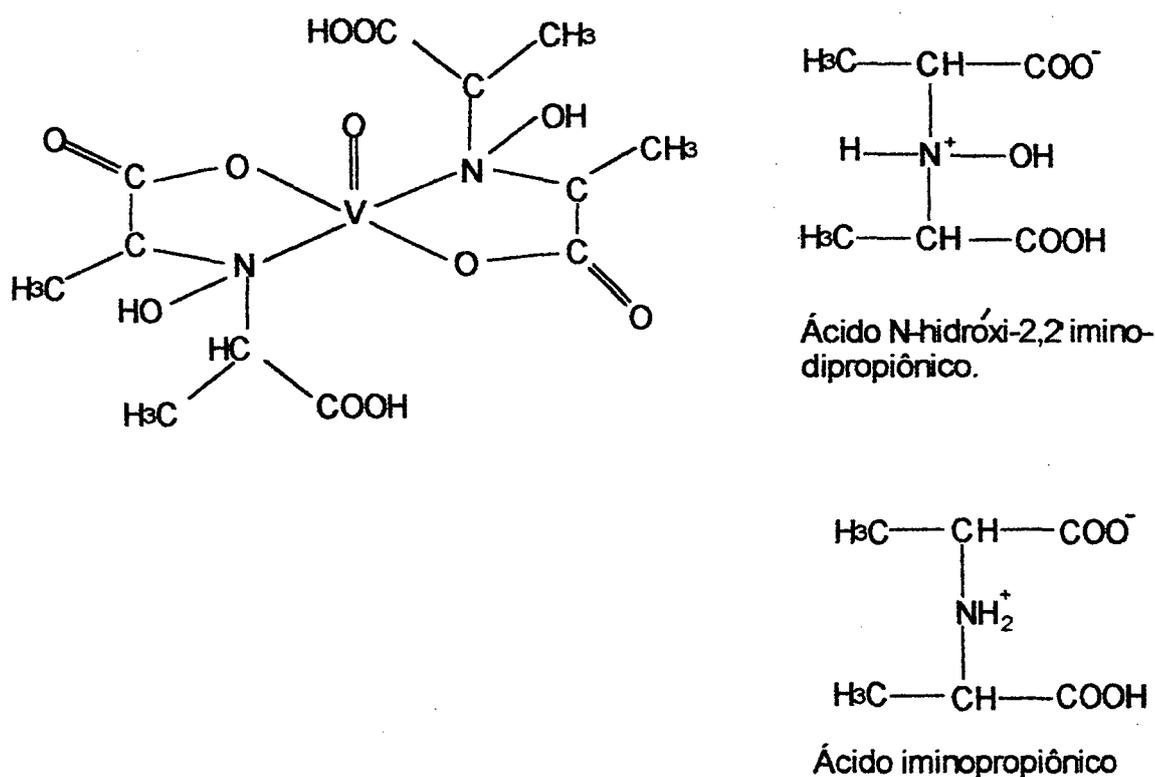


FIGURA 3 – A primeira estrutura proposta por BAYER e KNEIFEL<sup>17</sup> para o "amavadin".

Baseado em espectros de infravermelho, observa-se a inexistência do estiramento  $V=O$  em  $980\text{ cm}^{-1}$ , característico de complexos modelos de  $V(IV)$  análogos ao "amavadin", do ácido N-hidróxi-2,2'iminodipropiônico em que esses compostos apresentam a mesma estabilidade comparada com o amavadin, corroborando assim com os estudos de difração de raios X descritos anteriormente.

BAYER e colaboradores<sup>4</sup> sugeriram uma nova estrutura para o "Amavadin" na qual o centro metálico de  $V(IV)$  está coordenado por duas moléculas do ácido N-hidróxi-iminodipropiônico em que os átomos de nitrogênio e oxigênio do grupo hidróxi-imino coordenam em posição axial, e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos coordenam em posição

equatorial como mostra a Figura 4. Nesse composto, o vanádio(IV) encontra-se com número de coordenação igual a oito sem o grupo oxo.

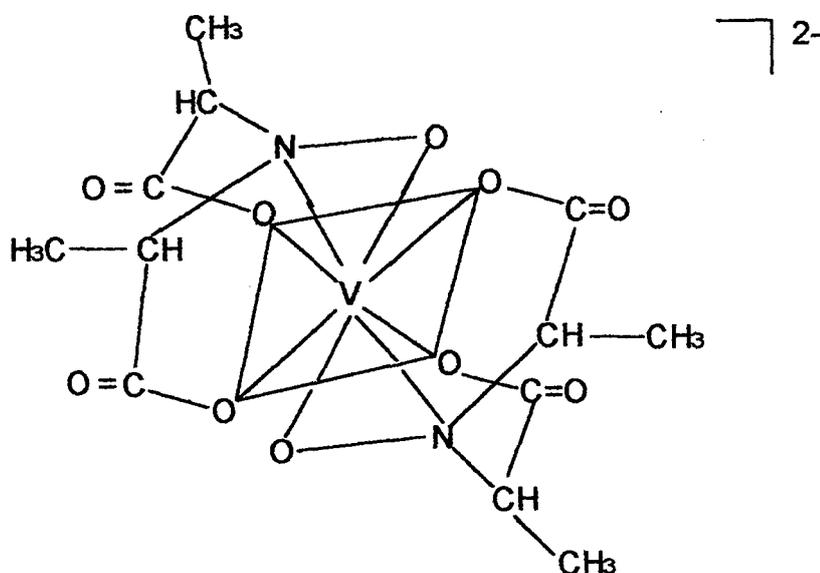


FIGURA 4 – Estrutura proposta para o “amavadin”<sup>4, 18</sup>.

Durante as décadas seguintes, surgiram algumas publicações esporádicas que abordavam as funções bioquímicas do vanádio. Mas, somente a partir de 1977, descobriram que o vanádio atuava como inibidor no fluxo de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , através da parede celular e da enzima ATPase que auxilia nesse processo (bomba sódio-potássio) e, dessa forma, passou a ser considerado como um biometal<sup>8, 20, e 21</sup>.

Em 1988, CARRONDO e colaboradores<sup>22</sup> determinaram a estrutura cristalina do ânion bis(N-hidroxiiminodiacetato)vanádato(IV) que é uma estrutura modelo para a provável estrutura do “amavadin” (Figura 5).

Em 2000, GARNER C. D. e colaboradores<sup>22.1</sup> determinaram a estrutura do ânion do “Amavadin”, isolado do cogumelo venenoso **Amamita Muscaria**, muito semelhante ao modelo proposto por BAYER e colaboradores<sup>4</sup>.

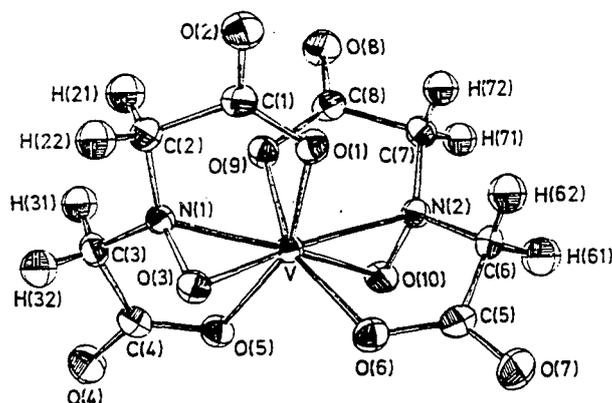


FIGURA 5 – Estrutura do ânion complexo bis(N-hidroxiiminodiacetato) vanadato(IV)<sup>22</sup> que é um composto modelo para o "amavadin".

O V(V) e V(IV) os quais possuem efeitos mais pronunciados no meio fisiológico, inibem algumas atividades biológicas por causa da formação de complexos com uma grande variedade de ligantes biológicos com elevadas constantes de formação<sup>8, 23</sup>.

Potencialmente, ele interage com os grupos amino (-NH<sub>2</sub>), carboxi (CO<sub>2</sub>), fenolato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>), aminoácido (cisteína, metionina) em que os átomos doadores são N, O e S, fazendo parte das proteínas que constituem as enzimas.

Diferentes compostos de vanádio têm sido estudados com respeito à sua atividade citostática. Como exemplo, podemos citar os complexos peroxovanadatos<sup>24</sup> (V) que mostraram atividade antitumoral em certas formas de leucemia<sup>25, 26</sup>, quando são administradas doses de 4,5-11,5 mg·kg<sup>-1</sup> do peso do corpo. Essa atividade antitumoral é provavelmente explicada por meio de um processo redox interno, onde o V(V) é reduzido formando [VO]<sup>2+</sup> e O<sub>2</sub><sup>-</sup>, que é uma forma menos tóxica de vanádio em meio fisiológico<sup>8, 27</sup>.

Uma outra etapa na inibição de carcinomas por vanádio pode ser explicada pela transferência do  $[VO]^{2+}$  pela transferrina aos tecidos neoplásicos, os quais são ricos receptores da transferrina<sup>28, 29, 30, e 31</sup>.

Uma comprovação da atuação do V(IV), na atividade antitumoral, foi demonstrada pela introdução do oxo-sulfato de vanádio (IV) na dieta de ratos, inibindo a formação de câncer de mama<sup>8</sup>.

Muitos efeitos tóxicos do vanádio, em meio fisiológico, estão relacionados com a inibição ou estimulação de enzimas que participam no metabolismo do fosfato.

Os efeitos farmacológicos do vanádio incluem o abaixamento do colesterol, e também o abaixamento dos níveis de açúcar no sangue e efeitos na contração dos vasos sanguíneos<sup>32, 33, 34, 35, 36 e 37</sup>.

Nos últimos anos, identificou-se que o vanádio está presente no sítio ativo de enzimas, como a nitrogenase fomentando assim o interesse pela química bioinorgânica desse elemento.

### **1.3 – PARTICIPACAO DO VANÁDIO EM SÍTIOS ATIVOS DE ENZIMAS**

O vanádio está presente no sítio ativo de algumas enzimas, mostrando assim uma grande importância em sistemas biológicos e também por ser um elemento traço indispensável em muitos organismos<sup>4, 8 e 38</sup>.

Com base nisso, compostos sintetizados com vanádio podem ser utilizados como modelos na investigação do mecanismo da atividade enzimática.

Para esse estudo, observou-se que o vanadato encontra-se coordenado no sítio catalítico da enzima mediante um ou mais nitrogênios oriundos do aminoácido histidina, como ocorre na transferrina<sup>23</sup>. Além disso, a histidina é, sem dúvida, componente do sítio ativo de muitas enzimas e, portanto, as interações entre nitrogênio aromáticos (Py) e vanadatos são de grande interesse.

Entretanto, os íons vanadato V(V),  $[\text{VO}_2]^+$ ,  $[\text{VO}]^{3+}$  e/ou vanadil (IV),  $[\text{VO}]^{2+}$  atuam como potentes inibidores para uma variedade de enzimas, incluindo fosfatases, ATPases, fosfotransferases, etc.<sup>8</sup> e também podem atuar como um forte ativador de outras enzimas.

Na forma aniônica, do vanadato V(V), sua atuação no meio fisiológico é em consequência da similaridade com a estrutura do ânion fosfato que é um componente básico em muitas biomoléculas (como exemplo no ATP) como mostra a Figura 6.

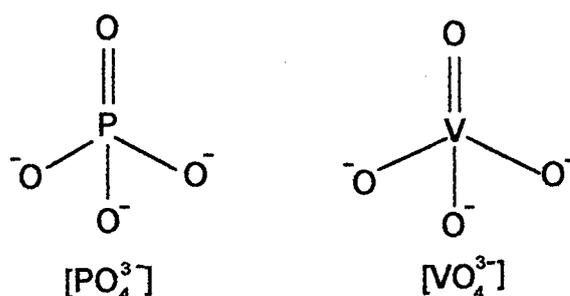


FIGURA 6 – Estrutura dos ânions  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e  $[\text{VO}_4]^{3-}$ .

Três pontos fundamentais diferem o vanadato (V(V)) de um fosfato<sup>8</sup>:

- (1) Em valores de pH fisiológico, existe o monovanadato na forma diprotonada,  $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ , enquanto o fosfato monoprotonado  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  tem duas cargas negativas. Além disso, o vanadato tende a formar oligovanadatos, embora não seja usual em concentrações fisiológicas.
- (2) O vanádio mostra uma pronunciada tendência a usar os orbitais d energeticamente favoráveis para formar compostos com número de coordenação 5, 6, 7 e 8.
- (3) Vanadato V(V) é facilmente reduzido sob condições fisiológicas a estados de oxidação III e IV. Dessa forma, o vanádio pode substituir ou fazer parte de sítios ativos em enzimas e, assim, participar de reações complexas.

Na década de 80, duas enzimas foram isoladas e caracterizadas sendo que no sítio ativo estavam presentes o vanádio a bromoperoxidase (V-BrPO) e a nitrogenase (V-Nase).

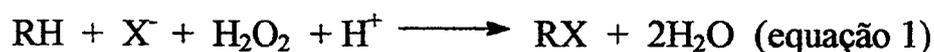
### 1.3.1 – BROMOPEROXIDASE (V-BrPO)

A vanádio bromoperoxidase (V-BrPO) foi isolada tomando-se por base várias espécies de algas marinhas marrons e desempenha importante função na biossíntese de numerosos produtos naturais marinhos halogenados (equação 1)<sup>39, 40, 41, 42 e 43</sup>.

A V-BrPO contém um íon de vanádio(V) por subunidade que foi confirmada pela ausência do sinal de EPR (Electron Paramagnetic Resonance) da enzima natural ( $V^V - d^0$ ) e após redução da enzima, usando ditionito de sódio, observa-se o aparecimento do sinal característico de  $[VO]^{2+}$ .

A remoção do vanádio, usando EDTA e tampão de fosfato da V-BrPO, produz a apo-proteína que é inativa<sup>8</sup>. 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<sup>14</sup>, dessa metaloenzima.

O vanádio é o cofator essencial na V-BrPO e tem como função coordenar e ativar o peróxido de hidrogênio para oxidação dos halogênios<sup>41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 e 49</sup>, de acordo com a reação:



Baseado em estudos extensivos de EPR e EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) um modelo, preliminar de ligação para o sítio ativo, tem sido proposto para essa enzima.

Foi observado que na enzima natural  $V^V$ -BrPO e  $V^{IV}$ -BrPO detectaram-se algumas diferenças nas suas estruturas<sup>4</sup>.

O centro metálico, na bromoperoxidase nativa, possui geometria de coordenação pseudo-octaédrica, de acordo com a Figura 7<sup>50</sup>.

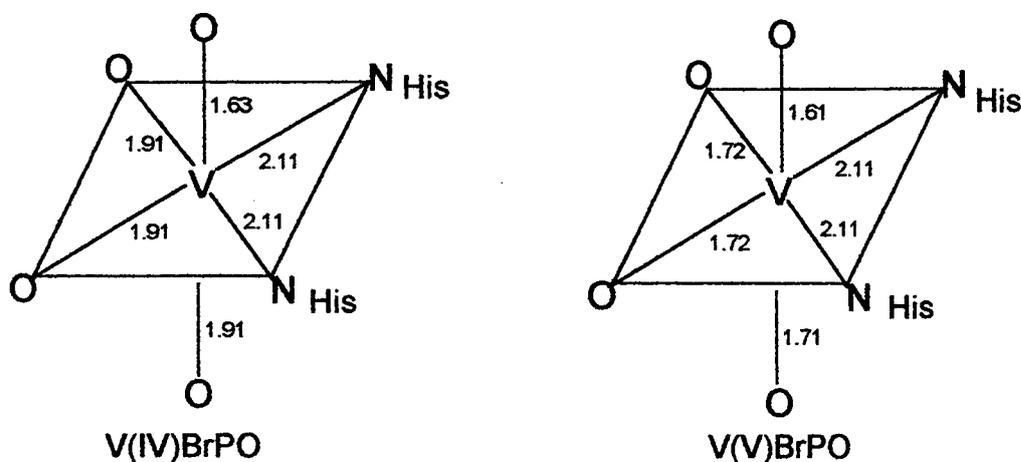


FIGURA 7 – Esquemas mostrando as esferas de coordenação da  $V^{IV}$ -BrPO e  $V^V$ -BrPO com seus respectivos comprimentos de ligação<sup>14, 50</sup>.

Nas esferas de coordenação da  $V^V$ -BrPO e  $V^{IV}$ -BrPO, o vanádio está coordenado por dois nitrogênios, certamente histidínicos, com comprimento de ligações de 2,11Å. E também por três ligações vanádio-oxigênio com distâncias de 1,91Å, ( $V^{IV}$ -BrPO) e 1,72Å ( $V^V$ -BrPO) respectivamente, sendo que esses oxigênios, provavelmente, são oriundos de grupos funcionais fenolatos da tirosina, carboxilatos de ácidos glutâmicos ou ácido aspártico ou, ainda, de grupos alcoolatos, desprotonados da serina ou treonina.

Uma ligação, com comprimento de 1,61Å ( $V^V$ -BrPO) e 1,63Å ( $V^{IV}$ -BrPO) respectivamente, presente nessas enzimas, é atribuída a ligações vanádio oxo terminal ( $V=O$ )<sup>50</sup>.

Dos trabalhos que simulam o centro ativo da Bromoperoxidase, temos os complexos  $[LVO(OEt)(EtOH)]$  na qual  $H_2L = N$ -(2-hidroxifenil)salicilide-

noamina<sup>41</sup>;  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{-pz})_3]\text{VO}(\text{p-bromofenóxido})_2$ ,  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3] = (3,5\text{-dimetilpirazolil})\text{borato}$ <sup>50</sup> com V(V) hexacoordenado (Figura 8).

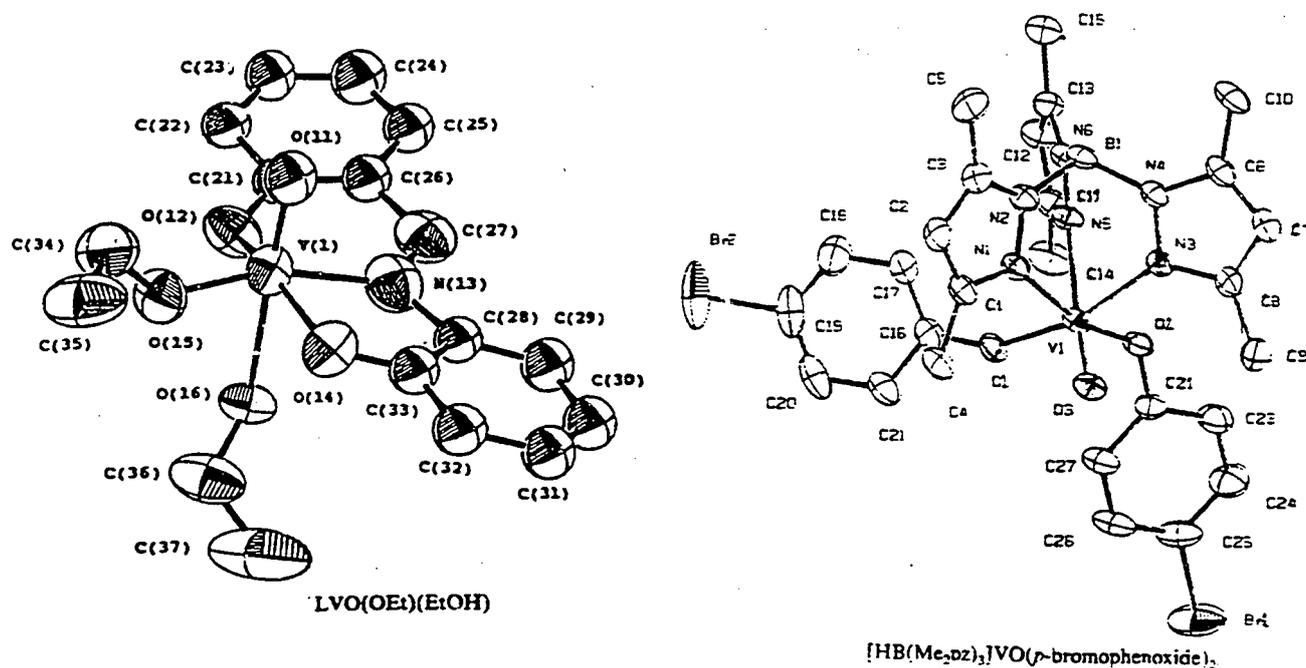
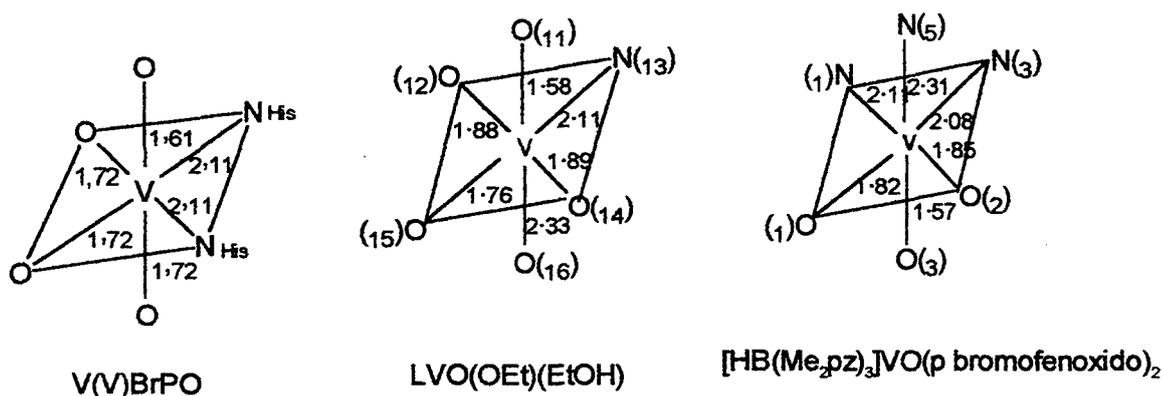


FIGURA 8 – Estrutura dos complexos  $[\text{LVO}(\text{OEt})(\text{EtOH})]^{41}$  e do  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]\text{VO}(\text{p-bromofenóxido})_2^{50}$  que simulam o centro ativo da Bromoperoxidase.

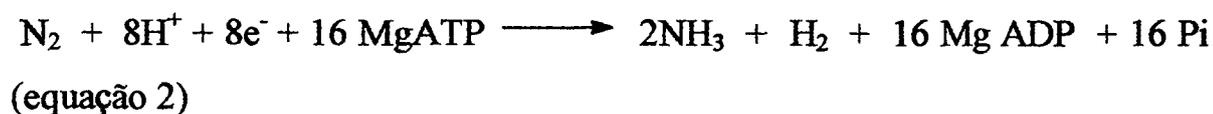
Os esquemas, da página seguinte, mostram as esferas de coordenação da enzima e dos complexos  $[\text{LVO}(\text{OEt})(\text{EtOH})]$  e do  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]\text{VO}(\text{p-bromofenóxido})_2$ , relacionando assim os comprimentos de ligação entre o centro metálico e os átomos doadores, comprovando, desse modo, a similaridade entre a enzima e os modelos propostos.



### 1.3.2 – VANÁDIO-NITROGENASE (V-NASE)

Uma segunda enzima, a nitrogenase<sup>51, 52, 53 e 54</sup>, é responsável pela fixação biológica do nitrogênio molecular. Microorganismos no solo podem assimilar  $N_2$  molecular, reduzindo-o a  $NH_3$  usando a enzima nitrogenase.

A reação global é resumida abaixo em que Pi corresponde a fosfato inorgânico<sup>1</sup>.



A enzima é relativamente não-específica e uma variedade de pequenas moléculas insaturadas são reduzidas também, incluindo  $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4$ ,  $N_2O \rightarrow N_2$  e  $H_2O$ ;  $N_3^- \rightarrow NH_4^+$  e  $N_2$  e  $HCN \rightarrow CH_3NH_2$ <sup>2,4 e 8</sup>.

Todos os substratos são reduzidos em etapas que requerem múltiplos de dois elétrons.

As nitrogenases convencionais, molibdênio-nitrogenases (Mo-Nase) comportam-se como um complexo de duas proteínas; uma que contém molibdênio e ferro, e outra que contém ferro.

A proteína Mo-Fe, componente 1, a qual contém o sítio ativo que é a responsável pela redução do substrato ( $N_2$  e substratos orgânicos), apresenta uma estrutura básica tetrâmera a qual faz parte de uma estrutura polimérica que contém 30-33 átomos de ferro e dois átomos de molibdênio.

A proteína Fe, componente 2, contém quatro átomos de ferro e quatro íons sulfeto que funcionam como redutores da proteína Mo-Fe<sup>4</sup>.

Há poucos anos, com base nas bactérias fixadoras de nitrogênio **Azotobacter Chroococcum** e **Azotobacter Vinelandii**, foi descoberta uma nitrogenase contendo vanádio no centro ativo em vez do molibdênio, na proteína Mo-Fe<sup>2, 4 e 8</sup>. A vanádio nitrogenase (Figura 9)<sup>2</sup> constitui um sistema alternativo que é encontrado em certas bactérias que crescem na presença de vanádio e deficiência de molibdênio.

A reatividade do sistema V-Nase difere dos sistemas, Mo-Nase, convencionais<sup>55</sup>.

A Mo-Nase utiliza 25% do fluxo de elétrons para reduzir dois  $H^+$  a  $H_2$ , enquanto que a V-Nase requer 50% do fluxo de elétrons para reduzir quantidades equivalentes de  $H^+$ <sup>2</sup>.

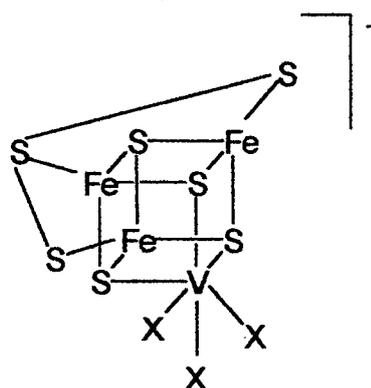
A característica mais evidente da diferença em suas reatividades é na formação do etano e eteno, com base na redução do acetileno.

Quando a redução do acetileno é catalisada pela Mo-Nase, ocorre a produção de eteno, enquanto que na redução catalisada pela V-Nase produz eteno e também etano<sup>8</sup>.

Os mecanismos de atuação da nitrogenase ainda não são conhecidos, contudo, a participação direta dos metais é considerada bastante provável,

principalmente tendo-se em vista o comportamento de vários modelos inorgânicos sintéticos.

Como exemplo de modelos sintéticos para a vanádio-nitrogenase, podemos citar os ânions complexos<sup>56</sup>  $[VFe_3S_4Cl_3(DMF)_3]^-$  e  $[VFe_3S_4Cl_3(bpy)DMF]^-$  na qual bpy = bipyridina em que suas estruturas cristalinas moleculares estão mostradas na Figura 10.



X - Moléculas de solvente, por exemplo DMF.

FIGURA 9 – Representação esquemática da estrutura da Vanádio-Nitrogenase<sup>2</sup>.

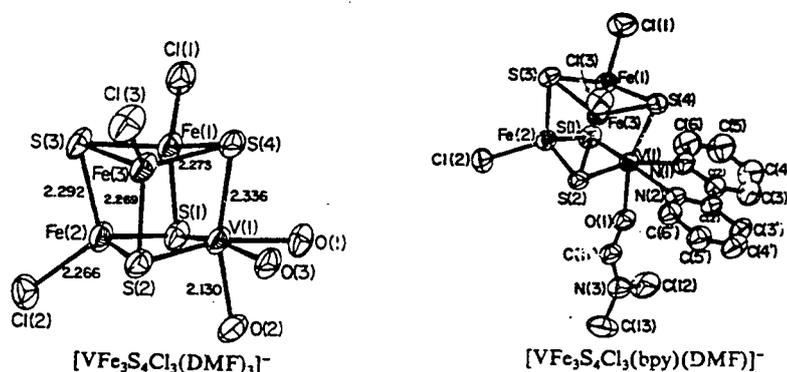


FIGURA 10 – Estrutura dos ânions complexos  $[VFe_3S_4Cl_3(DMF)_3]^-$  e  $[VFe_3S_4Cl_3(bpy)DMF]^-$  em que bpy = bipyridina são complexos modelos para a vanádio-nitrogenase<sup>56</sup>.

### **1.3.3 – VANÁDIO-TRANFERRINA (V-tf)**

A corrente sangüínea dos mamíferos passa através da membrana intestinal na qual os íons de ferro livre são capturados pela proteína chamada transferrina<sup>29, 30 e 31</sup>.

Essa classe de proteína, contendo ferro, pode ser encontrada no leite (lactoferrina), na clara de ovo (ovo-transferrina ou conalbumina) e no plasma sangüíneo (sorotransferrina)<sup>1</sup>.

A transferrina do soro é responsável pelo transporte de ferro para as células, além de manter a concentração desse metal no sangue. Vários estudos espectroscópicos têm sido feitos para investigar a esfera de coordenação dos dois sítios ativos existentes nessa enzima<sup>57</sup>.

Todas as transferrinas são estrutural e quimicamente similares, apresentando aproximadamente 700 resíduos, coordenando dois moles de íons férricos e em algumas situações, pode ligar-se a outros íons de metais de transição, incluindo vanádio (III, IV e V), mantendo a sua atividade biológica.

As vanádio-transferrinas modificadas (V-tf), são provavelmente as responsáveis pelo transporte de vanádio  $V^V$ ,  $V^{IV}$  e  $V^{III}$  em organismos superiores<sup>28</sup>.

Utilizando técnicas espectroscópicas, descobriu-se que a geometria de coordenação do íon férrico, nessa enzima, é octaédrica e que existem pequenas diferenças estruturais entre os dois sítios ativos dessa proteína.

Estudos recentes da estrutura, por difração de raios X, da ferro-transferrina do soro sangüíneo de coelhos e lactoferrina (do leite humano), mostrou que a molécula apresenta uma seqüência de 691 aminoácidos arranjados em dois lobos, cada um deles contendo um átomo de ferro e um íon

carbonato. Cada átomo de ferro localizado nos centros ativos, se encontra ligado a uma histidina, um aspartato, duas tirosinas e um carbonato ou bicarbonato, por tratar-se de meio fisiológico (Figura 11)<sup>1, 58</sup>.

O carbonato, por ser substituído na esfera de coordenação da ferro transferrina por uma molécula de água, como mostra a Figura 13, fica livre no meio e localiza-se entre dois grupos protéicos carregados positivamente.

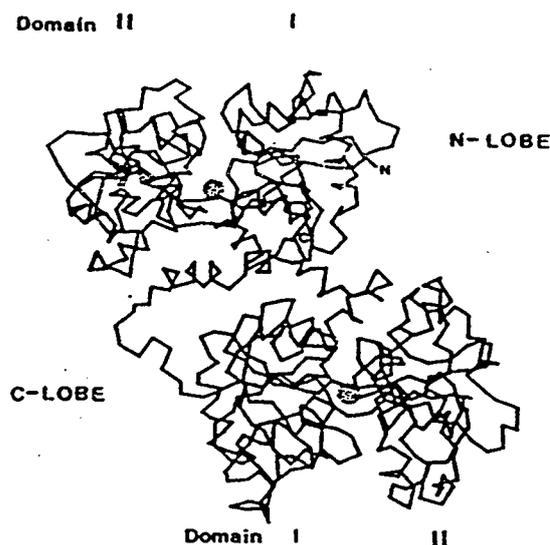


FIGURA 11 – Estrutura da soro transferrina isolada do sangue de coelhos na qual mostra os aminoácidos organizados em dois lobos distintos, com seus respectivos domínios<sup>1</sup>.

Na vanádio transferrina, em que os átomos de ferro são substituídos naturalmente por átomos de vanádio, a esfera de coordenação, desse metal, não é totalmente conhecida, embora a presença de alguns ligantes tenha sido detectada.

Uma proposta de estrutura para a  $[OV^{IV}(tf)]$ , na qual o grupo vanadil se encontra coordenado octaetricamente, tendo na esfera de coordenação em posição equatorial apenas átomos de oxigênio doadores (dois fenolatos (tirosina), uma água e um carbonato ou bicarbonato), baseado em estudos de UV e EPR<sup>28</sup> (Figura 12)

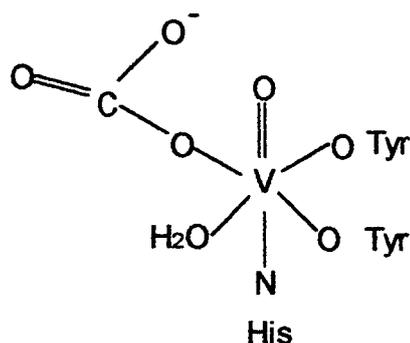


FIGURA 12 – Esquema do sítio ativo, proposto para  $[OV^{IV}(tf)]$  baseado em estudos de UV e EPR<sup>8</sup>.

No estado de oxidação +5, o  $[VO_2]^+$  é indicado como íon mais provável, coordenado à transferrina. A falta de uma banda de transferência de carga, na V-transferrina natural, entre o fenolato e o vanádio(V) elimina a possibilidade das espécies  $V^{5+}$  ou  $[VO]^{3+}$ <sup>28</sup>.

O complexo  $[OV^{IV}(bbpen)]$  em que  $bbpen = N,N'$ -bis(hidroxibenzil)- $N,N'$ -bis(2-piridilmetil)etilenodiamina, foi publicado como um potente modelo da esfera de coordenação do sítio ativo da  $[OV^{IV}tf]$  conforme mostra a Figura 14<sup>28</sup>.

Muito pouco é conhecido sobre a vanádio(III)-transferrina a qual é surpreendentemente estável na presença do oxigênio atmosférico<sup>59</sup>.

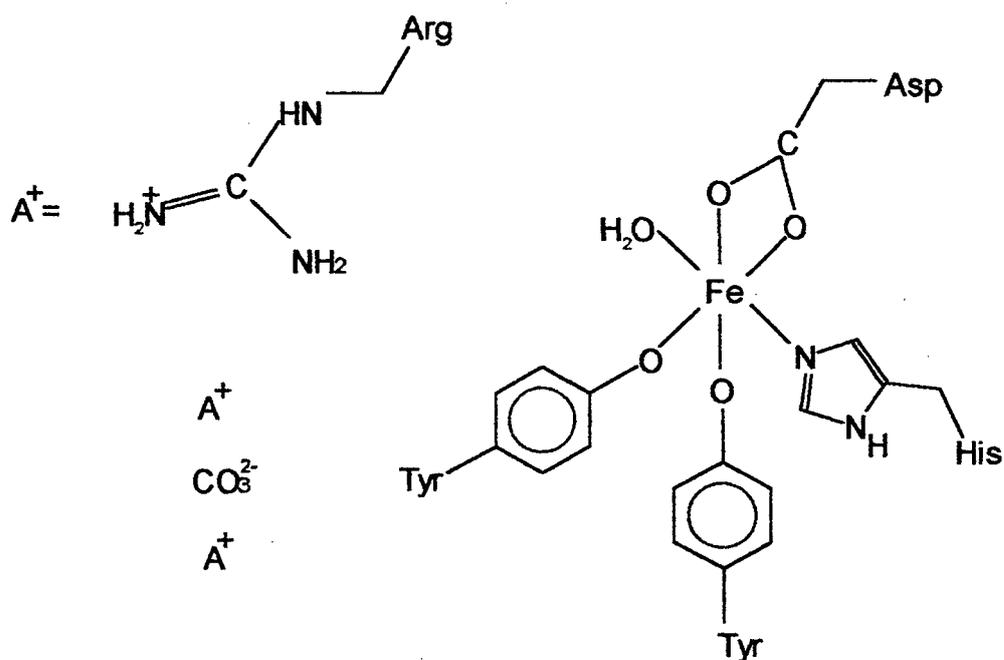


FIGURA 13 – Representação esquemática do sítio ativo da soro transferrina de coelhos, em que mostra o ânion  $[\text{CO}_3]^{2-}$  não-coordenado ao íon férrico e interagindo com os resíduos da arginina presente no meio<sup>1</sup>.

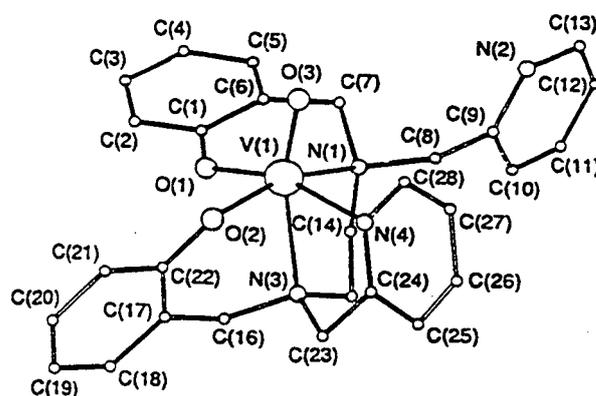


FIGURA 14 – Estrutura do complexo  $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{bbpen})]$  em que  $\text{bbpen} = \text{N,N}'\text{-bis(hidroxibenzil)-N,N}'\text{-bis(2piridilmetil)etilenodiamina}$  é um modelo sintético para a  $\text{V(IV)}$  transferrina<sup>28</sup>.

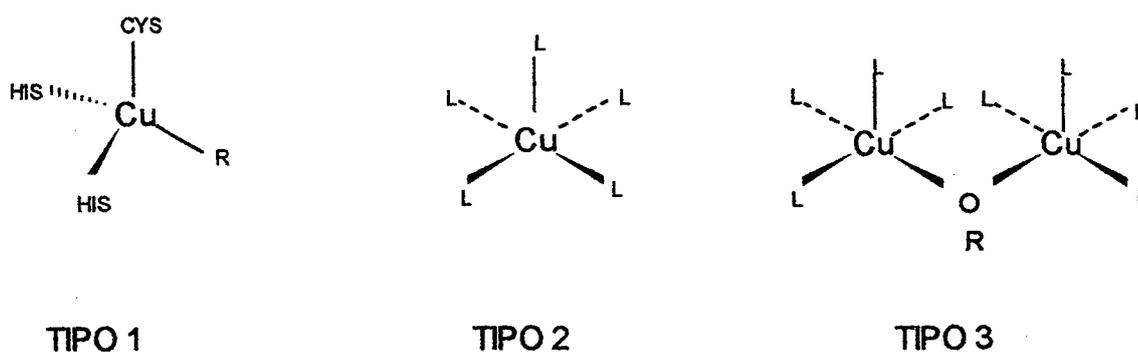
## **1.4 – COBRE NO MEIO AMBIENTE**

O cobre é essencial à vida, e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu. É a terceira maior quantidade de um metal de transição, inferior ao Fe(4g) e ao Zn (2g).

Embora pequenas quantidades de Cu sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação são da ordem de 4 a 5 mg de Cu, e em animais a deficiência desse metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado. Dessa forma, o animal passa a sofrer de anemia. O Cu liga-se a proteínas do organismo, como metaloproteínas, ou como enzimas.

Dependendo da esfera de coordenação e da geometria dos centros de cobre, essas metaloenzimas podem ser classificadas em: tipo 1, tipo 2 e tipo 3 de acordo com o esquema abaixo (Figura 15)<sup>1, 2</sup>.

As metaloproteínas de cobre do tipo 1 possuem a função de transportar elétrons e são conhecidas como as proteínas azuis de cobre. As metaloproteínas de cobre do tipo 2 possuem a função de ativar o oxigênio em conjunto com outras enzimas orgânicas. As metaloproteínas de cobre do tipo 3 são dímeras, possuindo um ligante em ponte entre os dois átomos de cobre e atuam como transportadoras de oxigênio.



Onde: R = Met (Azurina, plastocianina, lacase)  
L = ligantes contendo O ou N.

FIGURA 15 – Esferas de coordenação e geometria dos centros de cobre, em metaloenzimas do tipo 1, tipo 2 e tipo 3<sup>1,2</sup>.

Entre os exemplos, estão várias oxidases e proteínas azuis. Eles incluem:

- Amino oxidase (responsáveis pela oxidação de aminas) – tipo 2
- Ascorbato oxidases (oxidação do ácido ascórbico) – tipo 1
- Galactose oxidase (oxidação do grupo -OH a grupo -CHO no monossacarídeo galactose) – tipo 2<sup>60, 61</sup>.

O cobre também é importante em:

- Dopamina-hidroxilase que afeta a função cerebral – tipo 2.
- Tirosinase que afeta a pigmentação da pele – tipo 3.
- Ceruloplasmina que exerce um papel no metabolismo do Fe – tipo 1.

As biomoléculas de cobre são responsáveis, principalmente, pelo transporte de oxigênio e de elétrons. Existe um grande interesse dos químicos em estudar modelos para reproduzir em laboratório compostos similares com o objetivo elucidar o mecanismo de atuação dessas moléculas.

Abordaremos aqui a galactose oxidase, que é uma enzima, em que o cobre é responsável pelo transporte de elétrons em sistemas biológicos.

### 1.4.1 – GALACTOSE OXIDASE (Goase)

A Galactose Oxidase (Goase)<sup>62, 63 e 64</sup> é uma metaloenzima extracelular secretada pelos fungos *Dactylium Dendroides*<sup>65</sup>, apresentando um único centro metálico de cobre. Catalisa reações redox entre álcool primário e O<sub>2</sub> produzindo aldeído e água oxigenada, de acordo com a equação abaixo:



Mediante estudos espectroscópicos e bioquímicos, observou-se que a enzima, no seu processo catalítico, fornece dois elétrons, sendo um deles proveniente de um radical livre protéico formado que é um componente essencial na atividade dessa biomolécula. A estabilização desse radical livre na galactose oxidase bem como sua atuação se encontram em estudo<sup>66</sup>.

A geometria de coordenação do sítio ativo da galactose oxidase, em pH 4,5, é piramidal de base quadrada<sup>66, 67</sup>. Em posição axial, encontra-se coordenado um aminoácido terminal que é o Tyr495 e na base da pirâmide, encontram-se os aminoácidos His496, His581, Tyr272 e um íon acetato (Figura 16).

A estrutura da galactose oxidase revela uma modificação biológica móvel da Tyr 272 equatorial a qual é covalentemente ligada por um tioéster com o átomo de enxofre da cisteína 228 situada adjacente ao sítio em estudo.

Esse aminoácido interage ainda com um triptofano aromático localizado numa cadeia lateral, o qual está situado na superfície da proteína e tem a função, provavelmente, de potencializar a ação do radical móvel.

O radical móvel tirosil/ânion tirosinato, combinado com o centro metálico que sofre a transição  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , participam no processo de transferência de dois elétrons (equação 3).

Em pH 7,0, o íon acetato, presente na esfera de coordenação do íon cobre, é substituído por uma molécula de água. Isso provoca uma distorção na geometria de coordenação de piramidal quadrática para tetraédrica distorcida. Por causa do comprimento de ligação entre o oxigênio da molécula de água e o íon  $\text{Cu}^{2+}$  ser de 2,8 Å, isso favorece a eliminação dessa molécula principalmente quando o sítio ativo da enzima sofre algum processo de transferência de elétrons.

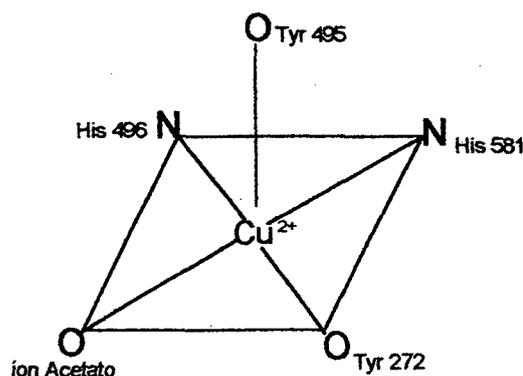
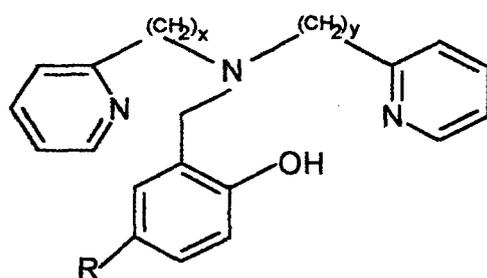


FIGURA 16 – Esquema mostrando a esfera de coordenação do íon cobre (II) na galactose oxidase<sup>67</sup> em pH 4,5.

Ligantes, contendo nitrogênio piridínico e oxigênio fenólico, têm sido usados na síntese inorgânica para simular modelos para grupos histidínicos e tirosina, respectivamente, nos complexos formados com cobre. Como

exemplo podemos ter o 2-bis[2-(2-piridil)etil]aminometil-4-nitrofenol]<sup>65</sup> = HL. Ligantes desse tipo são mostrados na Figura 17.

ADAMS, H. e. colaboradores.<sup>65</sup> sintetizaram alguns complexos, tais como, [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O e [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et, que reproduzem o centro ativo da galactose oxidase.



R = H  
 x = 1, y = 2  
 R = NO<sub>2</sub>  
 x = 1, y = 2  
 x = y = 2  
 x = y = 1

FIGURA 17 – Estrutura de ligantes que podem ser utilizados na síntese de modelos para a galactose oxidase<sup>65</sup>.

A Figura 18 mostra as esferas de coordenação da enzima e dos complexos [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O<sup>65</sup> e [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et<sup>65</sup>, relacionando assim os comprimentos de ligação entre o centro metálico e os ligantes e a similaridade entre a enzima e os modelos propostos.



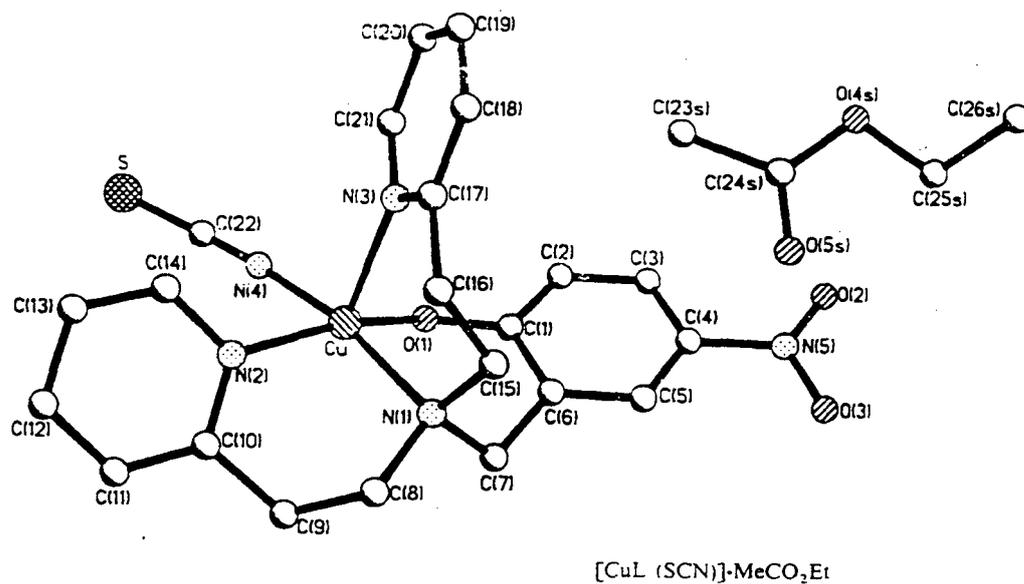
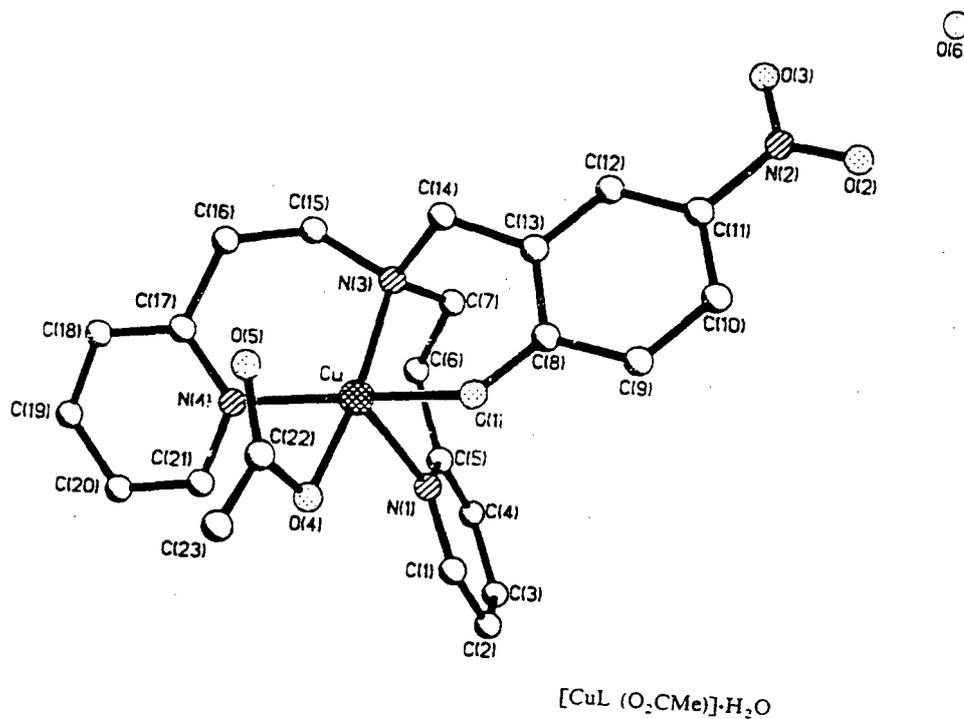


FIGURA 19 - Estrutura dos complexos [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O e [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et que imitam o centro ativo da galactose oxidase<sup>65</sup>.

## **1.5 – OBJETIVOS**

1 – Sintetizar e caracterizar os ligantes tpen, Htpn, tpbn e H<sub>3</sub>bbppnol, contendo grupos piridínicos, fenólicos e aminas que podem atuar como sítios doadores em muitas biomoléculas naturais.

2 – Sintetizar e caracterizar novos complexos de vanádio III, IV, V e de cobre II mono e/ou multinucleares com estes ligantes.

3 – Sintetizar complexos modelos que simulem, estruturalmente, o sítio ativo de biomoléculas que possuem vanádio ou cobre como centro metálico.

## **CAPITULO 2: PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **2.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Os dados de difração dos complexos 1, 2, 3 e 4 foram coletados a temperatura ambiente, com um difratômetro automático de quatro círculos, CAD-4 ENRAF-NONIUS, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação MoK $\alpha$ .

Os dados de difração do complexo 5 foram coletados com um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, STOE-IPDS (Image Plate Detector System), dotado de um monocromador de grafite e radiação MoK $\alpha$ .

#### **2.1.2 – LINHA DE ALTO-VÁCUO**

A eliminação dos solventes foram feitos em linha de alto-vácuo de difusão a óleo, duplo estágio, Vacuubrand 10<sup>-3</sup> mm Hg (UFSM).

### **2.2 – PROCEDIMENTOS GERAIS**

#### **2.2.1 – SÍNTESE DOS LIGANTES**

### **2.2.1.1 – Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina) = tpen**

Esse composto foi sintetizado com base em alterações descritas na literatura<sup>68, 69</sup>.

Adicionou-se 1 mL de etilenodiamina (15 mmol) a uma solução de 10 g de cloridrato de 2-(clorometil)piridina (61 mmol) em 86 mL de H<sub>2</sub>O. Essa solução foi previamente neutralizada com NaOH.

A solução inicial foi aquecida (70°C), e adicionou-se lentamente por um período de 1 hora, mais NaOH (19,8 mL, 10 Mol/L; 198 mmol) de forma que o pH da solução não ultrapassasse 10.

Extraiu-se a solução vermelha obtida, com clorofórmio e secou-se com sulfato de magnésio anidro.

Removeu-se o solvente, utilizando-se evaporação rotatória, obtendo-se um óleo avermelhado, ao qual se adicionou um excesso de éter de petróleo, formando um precipitado branco o qual foi filtrado e lavado, primeiramente, com água gelada e após com éter de petróleo.

Ponto de fusão: 68°C . I.V. (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{(s)}$  (C-H) – 2804 (F);  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) – 1585 (MF), 1560 (M),  $\delta$  (C-H)Py (fora do plano) – 750 (MF).

Rendimento experimental: 30%.

### **2.2.1.2 – Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil-2-ol-1,3-propanodiamina) = Htppn**

Dissolveu-se 1,37 g (15 mmol) de 1,3-diamino-2-hidroxiopropano em 10 mL de água e adicionou-se a uma solução de 10 g (61 mmol) cloridrato de 2-(clorometil)piridina em 3 mL de água.

Essa solução foi previamente neutralizada com NaOH. A solução foi aquecida (70°C) e adicionou-se lentamente, por um período de 1h30min., mais NaOH (24,2 mL, 5 Mol/L; 121 mmol) de forma que o pH da solução não ultrapasse 8,0.

Extraiu-se a solução vermelha obtida com diclorometano e secou-se a solução com sulfato de magnésio anidro.

Removeu-se o solvente, utilizando evaporação rotatória, a 40°C, obtendo-se um óleo avermelhado.

I.V. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : banda larga em 3422,1(F) indica OH;  $\nu_{(s)}$  (C-H) - 2810 (F);  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) - 1586 (MF), 1562 (M),  $\delta$  (C-H)Py (fora do plano) - 750 (MF); R-OH -  $\nu$  (C-O) - 1240 (F).

Rendimento experimental: 60%.

### **2.2.1.3 – Síntese do (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-butano-diamina) = tpbn**

Dissolveu-se 2,68 g (30 mmol) de 1,4-diaminobutano, em 86 mL de água e adicionou-se a 20 g (122 mmol) de cloridrato de 2-(clorometil)piridina em 6 mL de água.

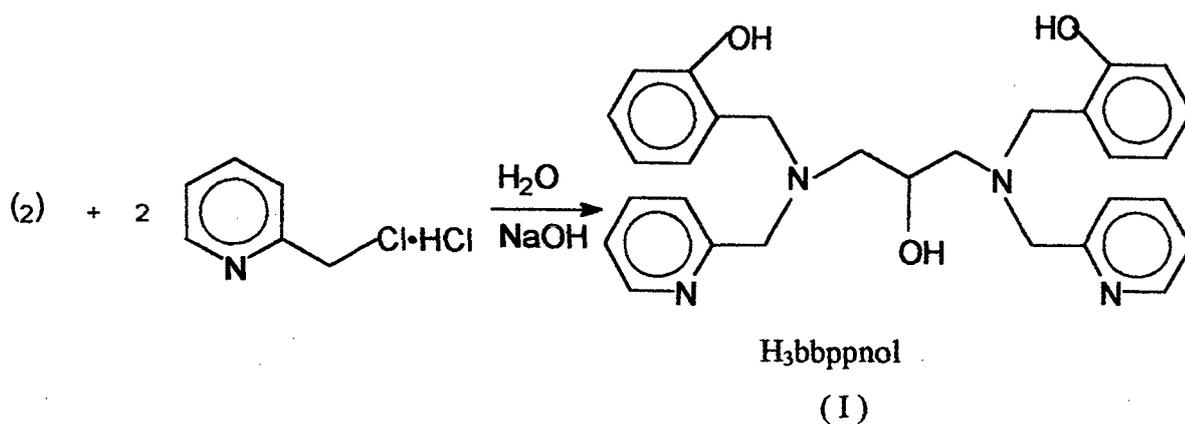
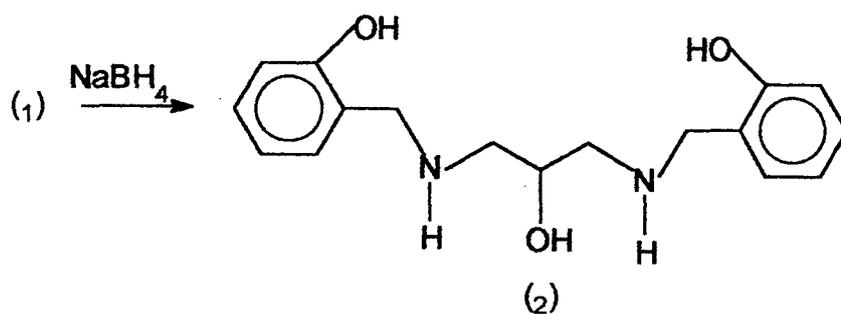
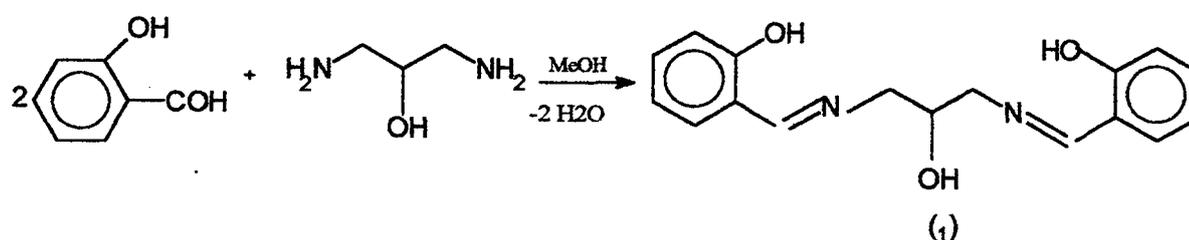
Essa solução foi previamente neutralizada com NaOH. O meio reacional foi aquecido a 70°C e adicionou-se, lentamente, por um período de 1 hora, mais 39,6 mL de NaOH 10 Mol/L; (39,6 mmol) de forma que o pH da

solução não ultrapasse a 8,0. Observou-se o aparecimento de um precipitado branco.

Filtrou-se o produto e lavou-se com água. Ponto de fusão: 121°C . I.V. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{(s)}$  (C-H) – 2800 (F);  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) – 1585 (MF), 1563 (F),  $\delta$  (C-H)Py (fora do plano) – 760 (MF).

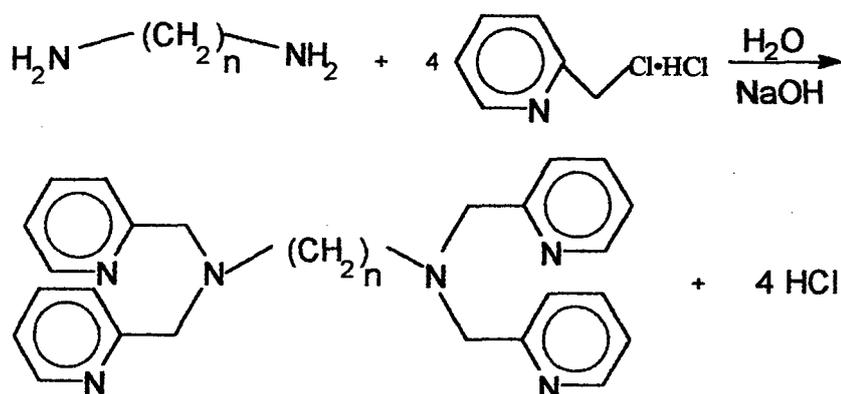
Rendimento experimental: 40%

**2.2.1.4 – Síntese do ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)]-1,3-diamino-2-hidroxiopropano = H<sub>3</sub>bbppnol<sup>58, 70</sup>**



A síntese foi efetuada com procedimento similar ao utilizado para a ligante H<sub>2</sub>bbpen, descrito na literatura<sup>70</sup>, substituindo-se a etilenodiamina por 1,3-diamino-2-hidroxipropano. I.V. (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (O-H) – 3000 (F);  $\nu$  (C-H) 2800(M);  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) – 1575 (M), 1558 (F),  $\delta$  (O-H) 1360;  $\nu$  (C-O phOH) – 1240;  $\delta$  (C-H)Py – 750 (MF);  $\delta$  (OH R-OH) 1160 (M).

### 2.2.1.5 – Esquema geral de obtenção dos ligantes tpen, Htppn e tpbn



$n = 2$ , tpen

$n = 3$ , (2-OH) Htppn

$n = 4$ , tpbn

## 2.2.2 – SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

### 2.2.2.1 – Síntese do Cloreto de dioxo [N,N,N',N',-tetrakis-(2-piridilmetil) etilenodiamina]-vanádio(V) Monoidratado (1)

Dissolveu-se 0,12 g (0,70 mmol) de VCl<sub>3</sub> em 20 mL de acetonitrila anidra, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Aqueceu-se a mistura, em banho-maria, até obtenção do VCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> de coloração verde, sensível à umidade.

Paralelamente, dissolveu-se 0,30 g (0,70 mmol) de tpen em 15 mL de THF, e adicionou-se lentamente sobre a solução anterior. Na solução resultante, foi adicionada uma sobrecamada de DMF. Após alguns dias, observou-se a formação de cristais com formas de losangos de coloração amarela.

### **2.2.2.2 – Síntese do Iodeto de bis-*cis*-dioxo [N, N, N', N'-tetrakis(2-piridilmetil)-1,3-diamino-2- $\mu$ (hidróxi)-propanolato]-vanádio (V) diidratado (2)**

Dissolveu-se 0,15 g (0,953 mmol) de  $VCl_3$ , em 25 mL de acetonitrila seca, sob atmosfera de  $N_2$ . A solução foi aquecida até o aparecimento de uma coloração esverdeada.

Dissolveu-se 0,41 g (0,903 mmol) de Htpn em 15 mL de tetraidrofurano seco. Adicionou-se essa solução à inicial lentamente. O sistema reacional foi aquecido, sob atmosfera de  $N_2$  por uma hora, obtendo-se um produto microcristalino de coloração violeta.

Filtrou-se o produto e lavou-se com éter de petróleo. O composto sintetizado foi aquecido em uma mistura de metanol/água (1:1) com 0,20 g (1,33 mmol) de NaI ao ar e precipitou um pó de coloração amarela.

Cristais adequados para difração de raios X foram obtidos pela evaporação da solução do complexo em metanol.

Ponto de Fusão: decompõe-se. I.V. (KBr,  $cm^{-1}$ ) : banda larga em 3400(MF) indica  $H_2O$ ;  $\nu_{(s)}$  (C-H) – 2810 (F);  $\nu$  (C=C) e  $\nu$  (C=N) – 1590 (MF), 1560 (f),  $\delta$  (C-H)Py (fora do plano) – 760 (MF);  $\nu$  (V=O) 970.1 (M) e 910.0 (f).

### **2.2.2.3 – Síntese do Hexafluorofosfato de acetilacetonato[tetrakis-2(piridilmetil) 1,4-butildiamina] bis oxovanádio(IV) (3)**

Preparou-se uma solução contendo 0,53 g (1,90 mmol) de VO(acac)<sub>2</sub> e 0,45 g (0,99 mmol) de tpbm em 20 mL de metanol. A solução com coloração esverdeada foi aquecida a 50°C e sob agitação, adicionou-se 0,2 g (1,20 mmol) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Deixou-se a solução em repouso por 24 horas à temperatura ambiente.

Filtrou-se o produto microcristalino, de coloração violeta, lavou-se com metanol gelado e, posteriormente, com éter etílico e deixou-se secar ao ar.

Cristais adequados para difração de raios X foram obtidos pela evaporação da solução do complexo em metanol.

Ponto de fusão: 278°C. I.V. (KBr, cm<sup>-1</sup>) : banda larga em 3402(MF) indica OH; ν (V=O) – 968,1 (M); ν(V-O-V) – 717,1 (M); δ (C-H)Py (fora do plano) - 760 (MF); δ (OH) 1380 (F); PF<sub>6</sub><sup>-</sup> – 830 (MF).

### **2.2.2.4 – Síntese do Cloreto de di-μ-oxo-bis{(di-oxo)-μ-hidróxi-[N, N'-bis(2-hidróxibenzil)-N, N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidróxi propano] vanádio(IV) diidratado (4)**

Dissolveu-se 0,31 g (1,9 mmol) de VCl<sub>3</sub> em 25 mL de acetonitrila anidra, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A solução foi aquecida até o aparecimento de uma coloração esverdeada.

Dissolveu-se 0,48 g (0,99 mmol) de H<sub>3</sub>bbppnol em 15 mL de acetonitrila anidra, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Adicionou-se essa solução à inicial, aquecendo o sistema, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, por 20 minutos, e foi obtido um pó de coloração amarela esverdeada.

Hidrolisou-se o produto sintetizado, e dissolveu-se em metanol/propanol-2 (4:1), na presença do ar, formando uma solução violeta intensa. Após 3 dias de repouso a temperatura ambiente, obteve-se cristais de coloração violeta escuras adequados para difração de raios X.

Ponto de fusão: Decompõe-se acima 354°C. I.V. (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν<sub>(s)</sub> (C-H) - 2870 (M); ν (C=O) 1569 (MF), 1530 (MF), ν (V=O) - 970 (MF); δ (C-H)Py (fora do plano) - 760 (MF).

#### **2.2.2.5 – Síntese do Bis(cloro-perclorato) - N, N, N', N' tetrakis-(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina cobre(II) (5)**

Preparou-se uma solução de 0,31 g (2,30 mmol) de CuCl<sub>2</sub> e 0,40 g (0,88 mmol) de tpbn, dissolvendo-se em metanol. Agitou-se a solução obtida por 15 minutos e um sólido verde azulado precipitou. Filtrou-se o produto e lavou-se com metanol gelado. Dissolveu-se o composto sintetizado em água e adicionou-se 0,15 g (1,08 mmol) de KClO<sub>4</sub> e foi obtida uma solução de coloração azulada. Deixou-se a solução em repouso por cinco dias e foram obtidos cristais de coloração azulada adequados para a análise cristalográfica por difração de raios X.

Ponto de Fusão: 310°C; I.V. (KBr, cm<sup>-1</sup>) : ν<sub>(s)</sub> (C-H) - 2800 (M); ν (C=C) e ν (C=N) - 1572,2 (MF), 1469,3 (MF), 1439,5 (MF); ν Cu-OCIO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 1115,3 (MF); 1061,9 (MF); ν<sub>s</sub> (C-H) - 2800 (M); ν (C=C) e ν (C=N) 1572,2, 1469,3, 1439,5; δ (C-H)Py (fora do plano) - 774,03 (MF).

## CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Cloreto de Dioxo[N,N,N',N'-tetrakis-(2-piridilmetil)etilenodiamina]vanádio(V) monoidratado [VO<sub>2</sub>(tpen)]Cl·H<sub>2</sub>O (1)

O complexo [VO<sub>2</sub>(tpen)]Cl·H<sub>2</sub>O (1) cristaliza em uma mistura de tetraidrofurano e dimetilformamida, na forma de losangos amarelados.

Um monocristal foi isolado em um fio de vidro e submetido à difração em um difratômetro de quatro círculos CAD-4 Enraf-Nonius dotado de monocromador de grafite e radiação de MoK $\alpha$ .

Os parâmetros da cela unitária foram obtidos por meio do refinamento pelo método dos mínimos quadrados da indexação de 25 reflexões coletadas em diferentes quadrantes da esfera de Ewald.

Para a coleta dos dados, foi utilizado o método de varredura de intensidades  $\omega/\theta$ -scan.

Após as correções de Lorentz e de polarização dos dados de difração e feita a média com as reflexões simetricamente equivalentes, resultaram 4147 reflexões independentes com o índice de consistência interna  $R_{int} = 0,017$  para o refinamento da estrutura cristalina /molecular.

O complexo (1) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2/n$  (número 13 – *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup>, reunindo duas fórmulas elementares na cela unitária. Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue  $2/m$ . A classe integral das

reflexões  $h$ ,  $k$ ,  $l$  coletadas não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um Tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária.

A Tabela 1 reúne a condição de reflexão observada vinculada ao tipo de Bravais bem como as condições de reflexão observadas para as classes zonais e seriais, vinculadas aos operadores de simetria cristalográficos  $2$  e  $n$ .

TABELA 1 – Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial monoclinico  $P2/n$  do complexo (1).

Classe	Reflexão	Condição geral observada	Informação	Direção cristalográfica
$hkl$ (integral)	$h + k + l$	Nenhuma	Tipo de Bravais $P$	
$h0l$ (zonal)	$h + l$	$2n$	$n$	(010)
$h00$ (serial)	$h$	$2n$	$2$	(100)
$00l$ (serial)	$l$	$2n$	$2$	(001)

As condições de reflexão observadas e os correspondentes operadores de simetria identificados (Tabela 1) levam ao grupo não-padrão  $P2/n$  (número 13 – *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup>.

A solução da estrutura decorreu com Métodos Diretos<sup>72</sup>, e foi refinada com base no quadrado dos fatores estruturais e a técnica da matriz completa/mínimos quadrados (minimização sobre  $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$ , em que  $w$  envolve a equação de ponderação mencionada abaixo).

Todos os átomos, incluindo os de hidrogênio, foram localizados com base nos mapas das densidades eletrônicas envolvendo Fourier-diferenças.

Os átomos não-hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

O refinamento final da estrutura incluiu um fator de correção de extinção isotrópico.

Os fatores de espalhamento atômico foram assumidos com o programa VAXSDP (versão 3.0)<sup>72.1</sup>. O refinamento final, incluindo 174 parâmetros, levou ao índice de discordância da estrutura  $R = 4,80\%$  e ao índice de discordância ponderada  $wR = 5,20\%$  com a equação de ponderação,  $w = 1/[s^2(F_o^2)]$ . Mais detalhes quanto à coleta de dados e ao refinamento da estrutura cristalina e molecular podem ser obtidos na Tabela 2.

As representações gráficas envolveram o programa Diamond<sup>74</sup>.

A Tabela 3 relaciona todos os parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides.

TABELA 2 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses.

Fórmula	$[\text{VO}_2(\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6)]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Mol	560,96
Temperatura	293K
Radiação empregada (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71069$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2/n$ (Número 13 <i>International Tables for Crystallography</i> <sup>71</sup> )
$a$ (Å)	13,010(3)

## Continuação da Tabela 2.

$b$ (Å)	7,687(1)
$c$ (Å)	13,412(2)
$\beta$	103,63(2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1303,6(5)
Número de fórmulas elementares ( $Z$ )	2
Densidade (calculada) (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,429
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,5091
Dimensões do cristal (mm)	1,35 x 0,60 x 0,10
Cor do cristal	Amarelo
Varredura em $\theta$ (coleta)	9 – 14°
Índices de variação	$h = 0 \rightarrow 19$ $k = 0 \rightarrow 11$ $l = -20 \rightarrow 20$
Número de reflexões coletadas	5399
Número de reflexões únicas	4187 ( $R_{int} = 0,017$ )
Número de reflexões observadas	3987
Crítério para observação	[ $I > 3.0 \sigma(I)$ ]
Difratômetro	Enraf-Nonius CAD4
Correção de absorção	DIFABS <sup>75, 76</sup>
Coefficiente de extinção	$1,5591 \times 10^{-8}$ ; Zachariasen (1963) <sup>77</sup>
Reflexões/restrições/parâmetros	3827 / 0 / 174
Índices de discordância	$R = 4,8\%$ $wR = 5,2\%$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	+ 0,878/ - 0,913

TABELA 3 – Coordenadas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos  $B_{eq}^* \text{Å}^2$  para os átomos na estrutura do complexo (1) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

Átomos	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
V	0,750	0,39021(7)	0,250	2,122(8)
Cl	0,750	0,3323(1)	0,750	4,13(2)
O(1)	0,7132(1)	0,5139(2)	0,3326(1)	3,29(3)
O(2)	0,9538(2)	0,1370(3)	0,7056(2)	5,30(5)
N(1)	0,7432(1)	0,1486(2)	0,3555(1)	2,01(3)
N(11)	0,9071(1)	0,3477(2)	0,3361(1)	2,29(3)
N(22)	0,5933(2)	-0,1667(3)	0,4097(2)	3,05(4)
C(1)	0,8229(2)	0,1911(3)	0,4512(1)	2,39(3)
C(2)	0,6364(1)	0,1305(3)	0,3785(2)	2,33(3)
C(3)	0,7749(2)	-0,0098(3)	0,3070(1)	2,16(3)
C(11)	0,9208(2)	0,2621(3)	0,4254(1)	2,18(3)
C(12)	1,0196(2)	0,2471(2)	0,4921(2)	2,78(4)
C(13)	1,1059(2)	0,3202(4)	0,4646(2)	3,22(4)
C(14)	1,0926(2)	0,4058(4)	0,3724(2)	3,16(4)
C(15)	0,9916(2)	0,4192(2)	0,3104(2)	2,79(4)
C(21)	0,6270(1)	-0,0133(3)	0,4521(2)	2,33(3)
C(22)	0,6514(2)	0,0123(4)	0,5574(2)	3,43(5)
C(23)	0,6444(2)	-0,1267(5)	0,6207(2)	4,30(6)
C(24)	0,6139(2)	-0,2860(4)	0,5780(2)	4,37(5)
C(25)	0,5877(2)	-0,2993(4)	0,4728(2)	4,02(5)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i \cdot a_j)$$

### 3.2 – Discussão da estrutura cristalina molecular de (1)

Os cristais amarelos do complexo (1) com hábito cristalino na forma de losangos, consistem-se de cátions mononucleares  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]^+$  e os íons cloretos não-coordenados ao centro metálico. O complexo inclui uma molécula de água como solvato de cristalização.

O complexo (1) foi a primeira espécie catiônica, à qual o grupo  $[\text{VO}_2]^+$  está coordenado exclusivamente por quatro átomos de nitrogênio pertencentes a um ligante neutro (tpen)<sup>78</sup>.

A simetria cristalográfica local do complexo (1) é 2, em que o íon metálico V(V) ocupa uma posição especial na cela elementar envolvendo as coordenadas cristalográficas (3/4 y 1/4) (Tabela 3), ou seja, localizado sobre o eixo de rotação 2 pertencente ao grupo espacial  $P2/n$ .

A projeção da molécula do complexo (1), com a respectiva simbologia dos átomos, encontra-se representada na Figura 20.

No cátion  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]^+$ , o íon vanádio(V) possui uma geometria de coordenação octaédrica distorcida na qual o fragmento  $[\text{VO}_2]^+$  apresenta ambos átomos de oxigênio na configuração *cis* esperada. Em posição *trans* a estes, encontram-se os átomos de nitrogênio amínicos do ligante tpen.

A esfera de coordenação do átomo de vanádio é completada por dois átomos de nitrogênio piridínicos, enquanto que outros dois grupos piridínicos pertencentes ao ligante tpen permanecem não-coordenados (Figura 21).

A molécula do complexo (1) tem um eixo de rotação secundário  $C_2$  imposto cristalograficamente, o qual passa através do centro de vanádio e do centro da ligação C(3) - C(3'), Figura 20.

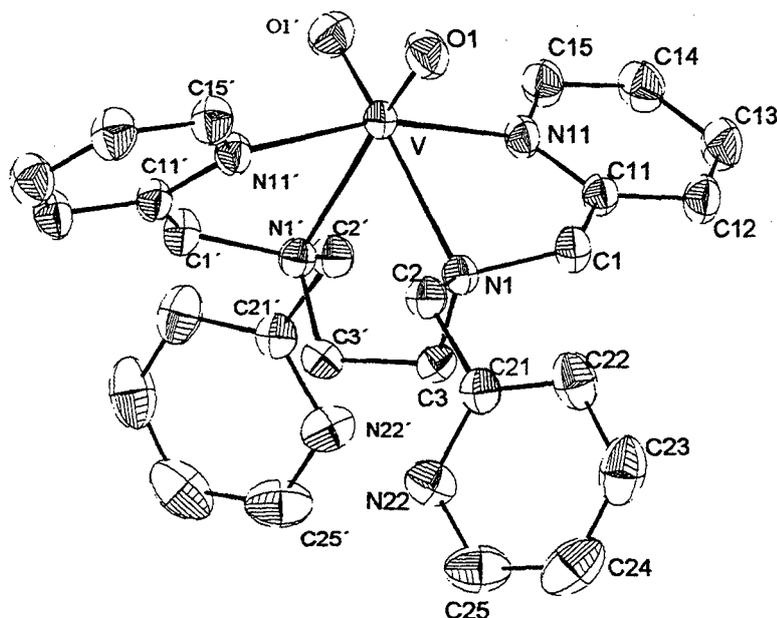
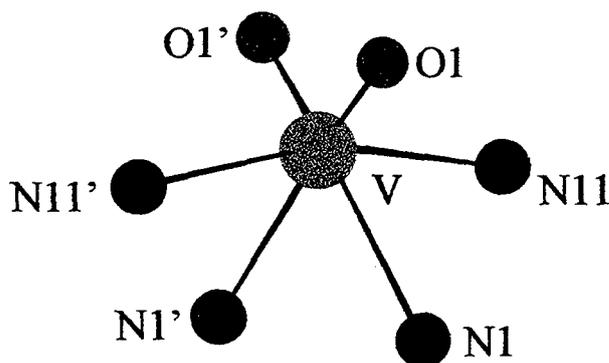


FIGURA 20 – Projeção<sup>74</sup> da estrutura do cátion do complexo (1). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio. Os átomos equivalentes são gerados pelo operador de simetria  $3/2 - x, y, 1/2 - z$ . Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade.



N11 e N11' – piridínicos.

N1 e N1' – amínico.

O1 e O1' – oxoligante.

FIGURA 21 – Projeção<sup>74</sup> da esfera de coordenação do íon de vanádio(V) no complexo (1). Os átomos equivalentes simbolizados por apóstrofes são gerados pelo operador de simetria  $3/2 - x, y, 1/2 - z$ .

Considerando que os raios covalentes dos átomos de vanádio e oxigênio são de 1,310 e 0,660 Å<sup>72</sup>, respectivamente e que os comprimentos de ligações V-O(1), no composto em estudo, são de 1,615(2) Å, caracteriza-se assim uma ligação múltipla, conforme já discutido previamente por SCHEIDT, TSAI & HOARD<sup>79, 80</sup> em 1971 e por HAZELL e colaboradores em 2001<sup>81</sup>.

Em 1993, MOKRY, L. M. e CARRANO, C. J.<sup>82</sup> publicaram o composto (N-(3-metil-6-tert-butilsalicileno)-N'-metiletilenodiaminato) dioxo - vanádio(V) (Figura 22) que apresenta comprimentos de ligações V-O na ordem de 1,634(3) e 1,605(3) Å, muito próximas do valor encontrado para o complexo (1).

É importante salientar que o comprimento de ligação V=O no complexo (1) é 0,025 Å menor que o valor médio encontrado na literatura para complexos octaédricos *cis*-VO<sub>2</sub> similares. Essa diminuição no comprimento de ligação V=O, provavelmente, se deve à presença da espécie catiônica vanadato(V) no complexo (1).

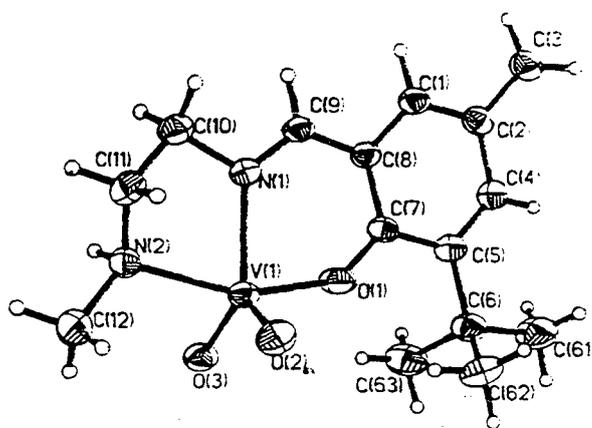


FIGURA 22 – Estrutura do complexo (N-(3-metil-6-tert-butilsalicileno)-N'-metiletilenodiaminato)dioxovanádio (V)<sup>82</sup>.

No complexo (1) os comprimentos de ligações V-N11, nitrogênio piridínico, e V-N1, nitrogênio amínico, são respectivamente 2,123(2) e 2,349(2) Å.

Considerando-se os raios covalentes dos átomos de vanádio e nitrogênio como 1,310 Å e 0,70Å<sup>72</sup> respectivamente, observa-se que o comprimento de ligação V-N11 (piridínico) situa-se na faixa esperada para essa classe de ligação, envolvendo derivados de piridina. Entretanto, o comprimento de ligação V-N1 (amínico) com 2,349(2) Å é significativamente maior que a soma dos raios covalentes citados, o que pode ser explicado pela presença do V-O em posição *trans* a ligação metal nitrogênio amínico, inferindo-se assim um efeito *trans* determinado pela ligação V=O.

Em 1983 KOJIMA, O. e colaboradores<sup>83</sup> publicaram o composto Li[VO<sub>2</sub>(S-peida)]·2 CH<sub>3</sub>OH, (S-peida<sup>2-</sup> = (S)-{[1-(2-piridil)etil]imino} diacetato) que possui uma ligação V-N (piridínico) de 2,106(3) Å, corroborando assim com o valor encontrado para o composto em estudo.

A distorção da coordenação octaédrica do complexo (1) pode também ser observada mediante análise dos ângulos de ligação envolvendo o centro metálico e os átomos coordenados.

Os valores dos ângulos O1-V-N11, O1-V-N1 e N1-V-N11 são 96,92(8)°, 89,61(8)° e 73,68(7)° respectivamente, comprovando a distorção na geometria octaédrica do centro metálico.

No fragmento [VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, com uma configuração *cis*, o ângulo observado O(1)-V-O(1') é de 107,90(2)°, significativamente, maior que o ângulo ideal de 90°. O ângulo oposto a este, N(1)-V-N(1') é agudo e tem um valor de 75,52(1)°.

O ângulo observado para o fragmento O(1)-V-O(1'), no complexo (1), aproxima-se do valor encontrado em outros compostos como  $\text{NH}_4[\text{VO}_2\text{edtaH}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $107,1^\circ$ ) e o  $\text{Na}_3[\text{VO}_2(\text{edta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $107,0^\circ$ ) (SCHEIDT, 1971)<sup>79, 80</sup>, Figura 23.

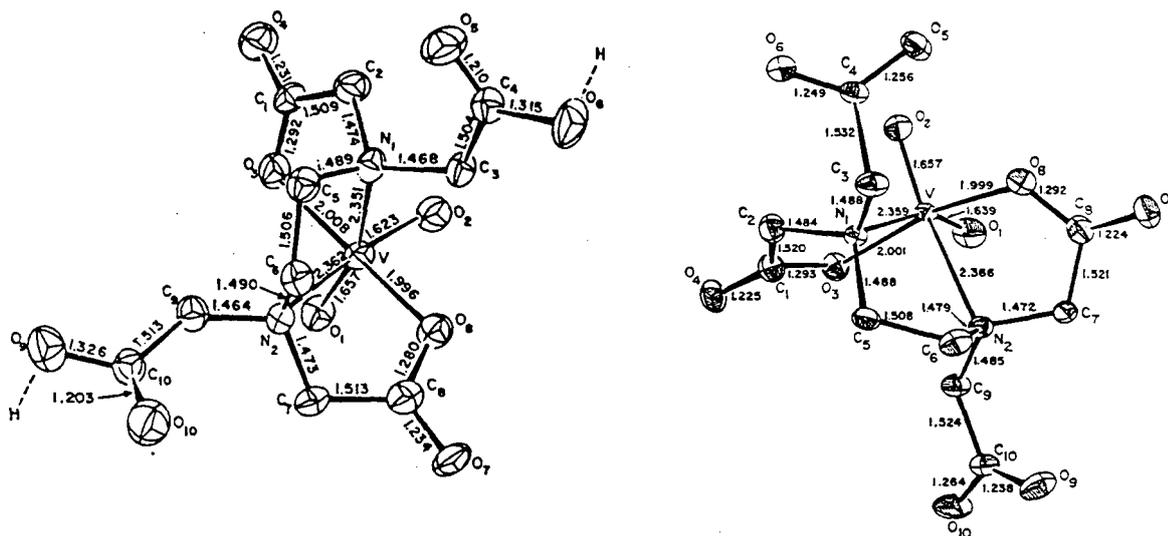


FIGURA 23 – Projeção dos ânions complexos  $[\text{VO}_2\text{edtaH}_2]^{3-}$  e  $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$   
79, 80

Também NEVES, WALZ, WIEGHARDT, NUBER & WEISS<sup>84</sup> em 1988, obtiveram complexos com fragmentos *cis*- $[\text{VO}_2]^+$  com ângulos de ligação situados entre  $104$  e  $106^\circ$ , mostrando que o valor encontrado para o complexo em estudo é compatível com o valor encontrado na literatura.

Em compostos, que apresentam o grupamento  $[\text{VO}_2]^+$ , é consistente considerar um decréscimo da densidade eletrônica do centro metálico o que proporciona um aumento na ordem de ligação V-O e, conseqüentemente, um

encurtamento no comprimento de ligação V-O. Tais observações concordam com um aumento do ângulo O(1)-V-O(1'), como observado em (1).

A estrutura do cátion complexo  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]^+$  apresenta três anéis com cinco membros, resultantes da coordenação do átomo metálico pelo ligante multidentado.

Esses anéis unem-se por meio de arestas em comum determinadas pelas ligações V-N(1') e V-N(1), respectivamente.

O anel V-N1'-C3'-C3-N1, formado pela queelação dos átomos de nitrogênio do fragmento da etilenodiamina, apresenta uma conformação distorcida, observando-se um ângulo de torção N(1)-C(3)-C(3)'-N(1)' de  $28,1^\circ$ . Em consequência disso, os dois átomos de carbono da ponte etileno estão deslocados por  $0,35(2)$  Å em sentidos opostos ao plano N1'-V-N1.

A soma dos ângulos internos do anel V-N1'-C3'-C3-N1 é de  $514,6^\circ$ . Tal valor está de acordo com a distorção apresentada por esse anel, bem como está em excelente concordância com o valor encontrado na literatura para o ânion  $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$  em que a soma dos ângulos internos de um dos anéis, é de  $515,0^\circ$  (SCHEIDT, 1971)<sup>79, 80</sup>.

Os dois anéis, com cinco membros simetricamente equivalentes, V-N11'-C11'-C1'-N1' e V-N11-C11-C1-N1 no complexo (1), são formados, envolvendo como sítios de coordenação os nitrogênio piridínicos e nitrogênio amínicos.

A soma dos ângulos internos desses anéis ( $521,2^\circ$ ), demonstra que estes apresentam um significativo desvio da planaridade. Tal observação concorda com o ângulo N(1)-V-N(11) de  $73,68(7)^\circ$ , significativamente menor que o ângulo ideal de  $90,0^\circ$  para uma geometria de coordenação octaédrica.

Nos ânions  $[\text{VO}_2(\text{edtaH}_2)]^-$  e  $[\text{VO}_2(\text{edta})]^{3-}$  (SCHEIDT, 1971)<sup>79, 80</sup>, os anéis com cinco membros presentes possuem somas dos ângulos internos, semelhantes aos encontrados no cátion complexo  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]^+$ .

Uma característica interessante, para a compreensão da estrutura de (1) é a observação dos ângulos interplanares entre os anéis que compõem a estrutura do complexo (1) bem como o valor desvio médio quadrático da planaridade (RMS) dos átomos que compõem cada anel presente no cátion complexo (1).

A Tabela 4 mostra o desvio médio quadrático da planaridade dos átomos, componentes dos anéis, presentes na estrutura do cátion complexo  $[\text{VO}_2(\text{tpen})]^+$ .

TABELA 4 – Desvio médio quadrático da planaridade (RMS) (Å) dos átomos componentes dos anéis presentes na estrutura molecular do cátion complexo (1).

Anel	RMS (Å)
N(11)-C(15)-C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	0,0053
N(11)-C(11)-C(1)-N(1)-V	0,2229
V-N(1)-C(3)-C(3')-N(1')	0,3593
V-N(1')-C(1')-C(11')-N(11')	0,4171
N(22)-C(21)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,0113

Operador de simetria para os átomos equivalentes: 3/2-x, y, 1/2-z

A Tabela 4 demonstra mediante os valores de RMS que os anéis piridínicos podem ser considerados planos.

Os anéis quelantes de cinco membros, presentes na estrutura do complexo (1), apresentam valores RMS que variam entre 0,2229 e 0,4171 Å, (Tabela 4), demonstrando que os estes possuem uma deformação, corroborando a observação dos valores obtidos da soma dos ângulos internos deles.

Seguindo a mesma idéia, será analisada a coplanaridade dos anéis relacionando os ângulos interplanares entre eles mencionados na Tabela 5.

Os ângulos interplanares dos anéis, que compõem a estrutura do complexo (1), demonstram a ocorrência de uma distorção angular do planos que contém os anéis de cinco membros quelatos, comprovando assim a distorção na geometria octaédrica do centro metálico V(V).

TABELA 5 – Ângulos interplanares (°) entre os anéis componentes da estrutura do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses.

Anéis	Ângulo Interplanar
N(11)-C(15)-C(14)-C(13)-C(12)-C(11) e N(11)-C(11)-C(1)-N(1)-V	10,73(9)
N(11)-C(11)-C(1)-N(1)-V e V-N(1)-C(3)-C(3')-N(1')	36,99(5)
V-N(1)-C(3)-C(3')-N(1') e V-N(1')-C(1')-C(11')-N(11')	58,77(6)
V-N(1')-C(1')-C(11')-N(11') e N(11')-C(15')-C(14')-C(13')-C(12')-C(11')	25,55(12)
N(11)-C(15)-C(14)-C(13)-C(12)-C(11) e N(11')-C(15')-C(14')-C(13')-C(12')-C(11')	63,03(5)

Continuação da Tabela 5.

N(22) C(21) C(22) C(23) C(24) C(25) e	
N(22') C(21') C(22') C(23') C(24') C(25')	27,81(4)
Operador de simetria para os átomos equivalentes: $3/2-x, y, 1/2-z$	

As Tabelas 6 e 7 apresentam respectivamente os principais comprimentos e ângulos de ligação, obtidos na solução da estrutura do complexo (1).

TABELA 6 – Principais comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (1). Desvios-padrão entre parênteses.

V – O(1)	1,615(2)
V – N(1)	2,349(2)
V – N(11)	2,123(2)

TABELA 7– Principais ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (1).

O(1) – V – O (1 <sup>i</sup> )	107,90(2)	O(1) – V – N(11 <sup>i</sup> )	93,48(1)
O(1) – V – N(1)	89,61(8)	N(1) – V – N(1 <sup>i</sup> )	75,52(1)
O(1) – V – N(11)	96,92(8)	N(1) – V – N(11 <sup>i</sup> )	92,16(7)
N(1) – V – N(11)	73,68(7)	N(11) – V – N(11 <sup>i</sup> )	162,3(1)
O(1) – V – N(1 <sup>i</sup> )	159,67(1)		

Operador de simetria para os átomos equivalentes: (i)  $3/2-x, y, 1/2-z$

Na Figura 24, está representada a projeção da cela elementar monoclínica do complexo (1) na direção  $[0\ 0\ 1]$  com suas duas fórmulas elementares.

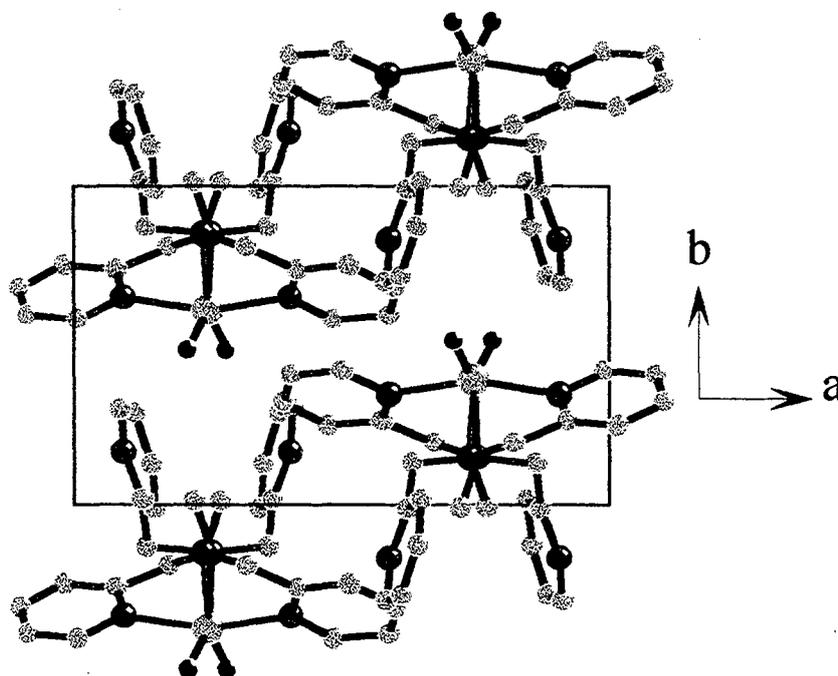


FIGURA 24 – Disposição das fórmulas elementares do complexo (1) na cela unitária<sup>74</sup> na direção  $[001]$ .

Os operadores de simetria<sup>71</sup>, contidos na cela unitária monoclínica, estão esquematizados na Figura 25, assim como uma projeção da cela unitária na direção  $[010]$ .

Nessa projeção, observa-se a disposição de seis moléculas do complexo (1), mostrando o plano e translação-reflexão  $n$  na diagonal da cela elementar.

Para mostrar o plano de translação-reflexão  $n$ , considerou-se a molécula 1, na Figura 25, que está abaixo do plano do papel, e por meio de uma operação de translação-reflexão gerou-se a molécula 2 que esta acima do plano do papel, operação esta, comprovada mediante o desaparecimento da ligação C3-C3' na molécula 2.

Pode-se observar também nesta direção [010], os eixos de rotação secundários, 2, paralelos ao eixo cristalográfico  $b$  (perpendicular ao plano do papel). Para comprovar tal operação, considerou-se a molécula 1, Figura 25, que por meio de um eixo de rotação 2, gerou-se a molécula 5 mostrando a existência da referida operação de simetria na cela elementar em estudo.

Nesta projeção (Figura 25) evidenciaram-se os centros de inversão em  $(1/2a, 1/2c)$  e nos vértices da cela unitária. Como exemplo, para demonstrar essa operação de simetria, considerou-se que a molécula 1, gera através do centro de inversão situado no vértice da cela elementar, a molécula 4.

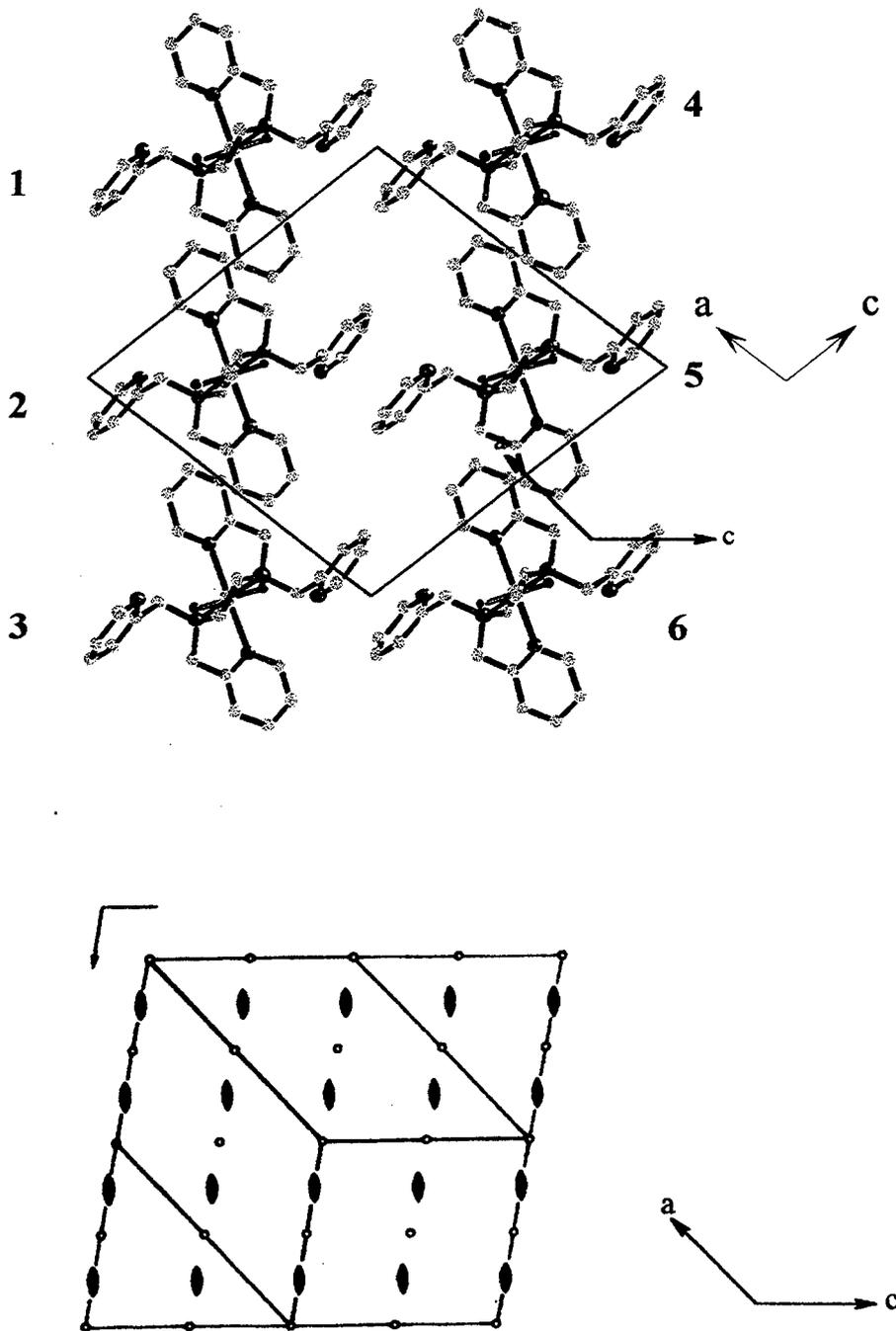


FIGURA 25 – Projeção<sup>71, 74</sup> da cela elementar do complexo (1) na direção  $[0 1 0]$  evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $P2/n$ .

**3.3 – Dados e determinação da estrutura cristalina do Iodeto de bis-cis-dioxo [N, N, N', N'-tetrakis(2-piridilmetil)-1,3-diamino-2- $\mu$ -(hidróxi)-propanolato]vanádio (V) diidrata-do [(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(tppn)]I·2H<sub>2</sub>O (2)**

O complexo (2) cristaliza em metanol, na forma de placas trapezoidais amarelo-claras estáveis ao ar.

Um monocristal, adequado à difração de raios X, foi isolado em um fio de vidro e submetido à coleta de dados em um difratômetro automático de quatro círculos CAD-4 ENRAF NONIUS dotado de monocromador de grafite.

Os parâmetros da cela elementar foram obtidos tomando por base 25 reflexos com ângulos de reflexão em diferentes quadrantes da esfera de Ewald, com intensidades adequadas.

Utilizando-se o método de varredura entre  $\omega/2\theta$ -scan, foram coletadas as intensidades de difração sem observância de perda significativa de intensidade das reflexões de controle.

Após a redução dos dados, procedendo-se às correções de polarização e de Lorenz e ao cálculo da média das reflexões simetricamente equivalentes, restaram 4380 reflexões independentes com o índice de consistência interna  $R_{int} = 0,028$  e com intensidades adequadas para o refinamento da estrutura.

A solução da estrutura envolveu o sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup> empregando-se os Métodos Diretos e o programa SHELX86<sup>73</sup>.

Por meio de sucessivas sínteses de Fourier diferenciais, as posições de todos os átomos não-hidrogenóides foram localizadas na cela elementar. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram definidas com base na geometria

completa da molécula obtida após o refinamento final isotrópico dos parâmetros térmicos de todos os átomos não-hidrogenóides e refinados isotropicamente na forma de grupo atrelados aos respectivos átomos não-hidrogenóides.

Para o refinamento anisotrópico dos fatores de temperatura dos átomos não-hidrogenóides, foi efetuada uma correção de absorção (DIFABS)<sup>75, 76</sup>.

O refinamento final da estrutura molecular incluiu um fator isotrópico de extinção<sup>77</sup>.

Um último ciclo de refinamento não mostrou nenhuma densidade eletrônica residual que pudesse ser adicionada ao modelo estrutural, levando assim aos índices finais de discordância  $R = 4,24\%$  e  $wR = 5,16\%$ .

Os gráficos moleculares foram obtidos com a utilização do programa SCHAKAL<sup>85</sup>.

Mais detalhes, quanto à coleta de dados e ao refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo (2), podem ser observados na Tabela 8.

A Tabela 9 relaciona todos as coordenadas cristalográficas e os parâmetros térmicos isotrópicos dos átomos não-hidrogenóides do complexo (2).

TABELA 8 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (2). Desvios-padrão entre parentêses.

Fórmula	$[V_2O_4(C_{27}H_{29}N_6 O)]I \cdot 2H_2O$
Mol	782,38
Temperatura	293K
Radiação empregada (Å)	MoK $\alpha$ ; $\lambda = 0,71073$
Sistema Cristalino	Monoclínico

## Continuação da Tabela 8.

Grupo Espacial	$P2_1/c$
$a$ (Å)	15,369(4)
$b$ (Å)	14,399(7)
$c$ (Å)	13,772(3)
$\beta$	90,88(7)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	3047(3)
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Densidade calculada (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,705
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,65
Dimensões do cristal (mm)	0,30 x 0,20 x 0,15
Cor do cristal	Amarelo
Varredura em $\theta$ (coleta)	12 – 18,0°
Índices de variação	$h = 0 \rightarrow 15, k = 0 \rightarrow 16, l = -17 \rightarrow 17$
Número de reflexões coletadas	5222
Número de reflexões observadas	4177
Número de reflexões únicas	4380 [ $R_{int} = 0,028$ ]
Critério para observação	[ $I > 3.0 \sigma(I)$ ]
Difratômetro	Enraf-Nonius CAD4
Correção de absorção	DIFABS <sup>75, 76</sup>
Coefficiente de extinção	4,657(3) x 10 <sup>-8</sup> Zachariasen (1963) <sup>77</sup>
Reflexões/restrições/parâmetros	4177 / 0 / 389
Índice de discordância	$R = 4,24\%$ $wR = 5,16\%$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	+ 0,74 / - 0,72

TABELA 9 – Coordenadas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos  $B_{eq}^*$  ( $\text{\AA}^2$ ) para os átomos não-hidrogenóides na estrutura do complexo (2) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

Átomos	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
I	0,30242(3)	0,38482(4)	0,05607(4)	4,26(1)
V(1)	0,38539(7)	-0,17838(8)	0,20864(8)	3,09(2)
V(2)	0,15124(7)	-0,23569(7)	0,21657(8)	3,04(2)
O(1)	0,4903(3)	-0,1761(3)	0,1973(3)	4,2(1)
O(2)	0,3462(3)	-0,2041(3)	0,1027(3)	4,2(1)
O(3)	0,1438(3)	-0,3117(3)	-0,3038(3)	4,2(1)
O(4)	0,1787(3)	-0,2936(3)	-0,1216(3)	3,8(1)
O(5)	0,2514(3)	-0,1647(3)	0,2613(3)	3,01(8)
O(W1)	0,1333(5)	-1,0111(5)	0,6749(9)	13,9(3)
O(W2)	0,3625(9)	0,3147(8)	0,4161(9)	16,5(4)
N(1)	0,3992(3)	-0,1398(3)	0,3684(4)	2,8(1)
N(2)	0,0874(3)	-0,1247(4)	0,3102(4)	3,2(1)
N(11)	0,3864(3)	-0,3063(4)	0,2822(4)	3,2(1)
N(21)	0,3755(3)	-0,0325(4)	0,2088(4)	3,3(1)
N(31)	0,0147(3)	-0,2484(4)	0,1885(4)	3,4(1)
N(41)	0,1280(3)	-0,1064(4)	0,1200(4)	3,4(1)
C(1)	0,4534(4)	-0,2149(5)	0,4098(5)	3,4(1)
C(2)	0,4430(4)	-0,0480(5)	0,3684(5)	3,6(1)
C(3)	0,3131(4)	-0,1366(4)	0,4181(4)	3,2(1)
C(4)	0,2423(4)	-0,1086(5)	0,3460(4)	3,3(1)
C(5)	0,1536(4)	-0,1203(5)	0,3899(4)	3,4(1)
C(6)	0,0716(5)	-0,0331(5)	0,2637(5)	4,1(2)

Continuação da Tabela 9.

C(7)	0,0046(4)	-0,1683(5)	0,3408(5)	3,9(1)
C(11)	0,4229(4)	-0,3060(4)	0,3716(5)	3,1(1)
C(12)	0,4344(4)	-0,3881(5)	0,4246(5)	4,0(1)
C(13)	0,4073(5)	-0,4708(5)	0,3823(6)	4,6(2)
C(14)	0,3681(5)	-0,4692(5)	0,2915(5)	4,5(2)
C(15)	0,3586(4)	-0,3862(5)	0,2435(5)	3,6(1)
C(21)	0,4071(4)	0,0120(5)	0,2883(5)	3,4(1)
C(22)	0,4046(4)	0,1085(5)	0,2939(5)	3,9(1)
C(23)	0,3689(5)	0,1585(5)	0,2193(6)	4,4(2)
C(24)	0,3354(5)	0,1129(5)	0,1397(5)	4,6(2)
C(25)	0,3401(4)	0,0173(5)	0,1366(5)	3,9(1)
C(31)	-0,0390(4)	-0,2114(5)	0,2534(5)	3,6(1)
C(32)	-0,1283(5)	-0,2168(6)	0,2416(6)	4,7(2)
C(33)	-0,1616(5)	-0,2633(7)	0,1615(6)	5,6(2)
C(34)	-0,1058(5)	-0,3033(6)	-0,3033(6)	4,9(2)
C(35)	-0,0186(4)	-0,2937(5)	0,1122(5)	3,9(1)
C(41)	0,0975(4)	-0,0288(5)	0,1598(5)	3,7(1)
C(42)	0,0886(7)	0,0516(6)	0,1059(6)	6,1(2)
C(43)	0,1083(8)	0,0524(6)	0,0119(7)	7,5(3)
C(44)	0,1430(7)	-0,0263(6)	-0,0316(6)	6,1(2)
C(45)	0,1511(5)	-0,1043(5)	0,0252(5)	4,4(2)

$$B_{eq} = (8\pi^2 / 3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

### 3.4 – Discussão da estrutura cristalina de (2)

O complexo (2) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>71</sup>), com quatro fórmulas elementares na cela elementar.

A estrutura cristalina inclui ainda duas moléculas de água, por molécula do complexo, como solvatos de cristalização.

A Figura 26 mostra o cátion binuclear do complexo (2), em que dois fragmentos  $[VO_2]^+$  são coordenados pelo ligante  $[tppn]^-$ . Nessa projeção foi suprimido o ânion iodeto que atua como contra-íon e as duas moléculas de água que funcionam como solvatos de cristalização bem como os átomos de hidrogênio.

Os átomos de vanádio (V), no complexo (2), possuem geometria de coordenação octaédrica distorcida e estão ligados através de uma ponte  $\mu_2$ -alcoolato, como mostra a Figura 26.

A esfera de coordenação, em torno de cada centro metálico do complexo (2), inclui um átomo de nitrogênio amínico, dois átomos de nitrogênio dos grupos piridínicos, e um átomo de oxigênio que atua como ponte ( $\mu_2$ -alcoolato) entre os dois centros metálicos, todos pertencentes ao ligante  $[tppn]^-$ . Dois oxoligantes terminais completam a esfera de coordenação de cada centro metálico.

O ligante  $[tppn]^-$  apresenta dois grupamentos tridentados (cada parte com um átomo de nitrogênio amínico e dois átomos nitrogênio piridínicos) que adotam configurações diferentes ao redor dos centros de vanádio(V) no complexo (2). Por causa das características complexantes do ligante  $[tppn]^-$ , os

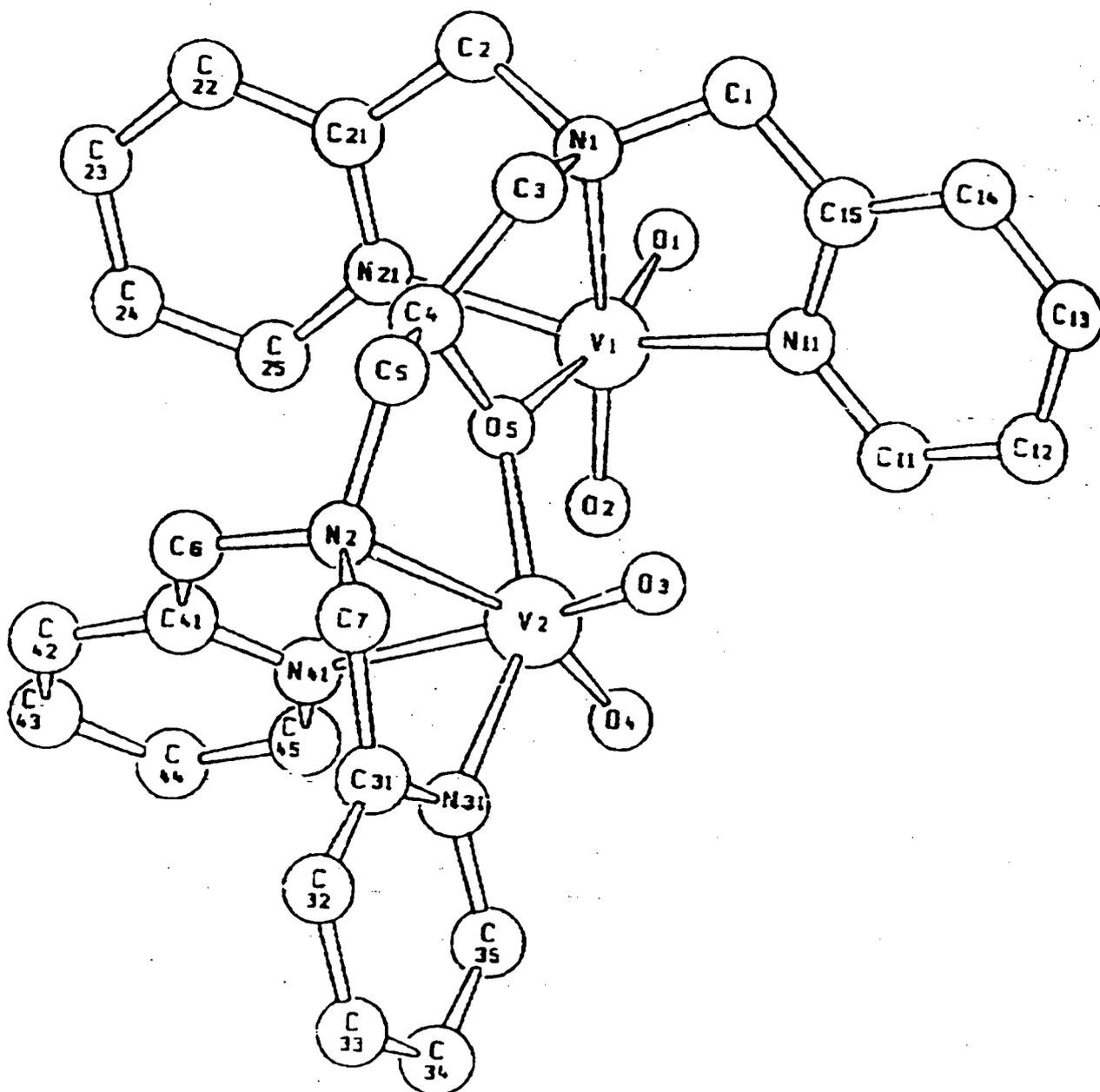


FIGURA 26 – Projeção<sup>85</sup> da estrutura molecular do cátion complexo de (2).

grupamentos  $[\text{VO}_2]^+$ , possuem uma configuração *cis* em relação aos oxoligantes terminais.

Os comprimentos de ligação V1-O1 [1,624(3) Å], V1-O2 [1,614(3) Å], V2-O3 [1,631(3) Å] e V2-O4 [1,612(3) Å] sugerem ligações com ordem dois entre esses átomos, uma vez que são menores que a soma dos raios covalentes<sup>72</sup> (1,910 Å) dos átomos de vanádio e oxigênio.

Outros complexos dotados do fragmento  $[\text{VO}_2]^+$  corroboram os aspectos estruturais observados no complexo (2). Nesse contexto, SCHEIDT, W. R.<sup>79, 80</sup>. Reportaram, em 1971, o complexo  $\text{NH}_4[\text{O}_2\text{VAH}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (A = etilenodiamino-tetracético) (Figura 23), incluindo os comprimentos de ligação V=O de 1,623(2) Å e 1,657(2) Å, vinculados ao fragmento  $[\text{VO}_2]^+$ , enquanto que KNOPP e colaboradores<sup>86</sup> observaram os comprimentos de ligação V=O de 1,642(3) e 1,653(3) Å no grupamento  $[\text{VO}_2]^+$  presente no complexo  $[\text{L}_2\text{V}_2\text{O}_5]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , (L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano).

O átomo V(1) do complexo (2) é coordenado pelos átomos N1 (amínico), N11 e N21 (piridínicos) de modo meridional, enquanto que o vanádio(2) é coordenado pelos átomos N2(amínico), N31 e N41 (piridínicos), em um arranjo facial (Figura 26).

Essa forma diferenciada de coordenação aos centros metálicos do complexo (2) é esperada em consequência do efeito estérico dos grupamentos  $[\text{VO}_2]^+$  posicionados perpendicularmente um em relação ao outro e unidos pela ponte  $\mu_2$ -oxo, comprovando assim a inexistência de um centro de inversão posicionado sobre o oxigênio da ponte  $\mu_2$ -oxo, favorecendo os modos diferentes de coordenação do ligante [tpn]<sup>-</sup> aos cátions V(1) e V(2).

Os valores encontrados no complexo (2), para os comprimentos de ligação V-N(amínico), são de 2,275(4) Å para V1-N1 e 2,284(3) Å para V2-

N2. Tais ligações são *trans* aos grupos oxos (O2 e O4) e mostram um pequeno efeito no aumento da ligação vanádio-nitrogênio, provavelmente, em consequência do nitrogênio amínico estar ligado a outros três átomos de carbonos (pertencentes a anéis adjacentes), tornando os átomos de nitrogênio (N1 e N2) rigidamente presos, impedindo assim a expansão do comprimento de ligação V-N *trans* aos grupos oxoligantes como seria o esperado.

A influência *trans* do grupo oxo é observada no comprimento de ligação V-N41(piridínico) que é de 2,313(3) Å, maior que a soma dos raios covalentes dos átomos de vanádio e nitrogênio que são de 1,310 Å e 0,70 Å<sup>72</sup> respectivamente. Esse aumento significativo no comprimento de ligação V-N41 é por causa do átomo de nitrogênio piridínico estar com maior grau de liberdade, em relação aos átomos de nitrogênio N1 e N2, dessa forma, sofre maior influência *trans* do oxoligante.

KOJIMA e colaboradores<sup>83</sup> em 1983 encontraram no complexo [VO<sub>2</sub>(S-peida)]·2CH<sub>3</sub>OH comprimentos de ligação V-N (piridínico) na ordem de 2,1069(3) Å muito semelhante ao valor encontrado no complexo (2).

A geometria de coordenação dos centros metálicos, vanádio(V) no complexo (2) é octaédrica distorcida. Essa distorção pode ser comprovada, para o íon V(1), observando-se os ângulos de ligação O1-V1-O2 [106,0(1)°], O1-V1-O5 [164,9(1)°], O1-V1-N1 [90,6(1)°], O1-V1-N11 [93,7(1)°], O1-V1-N21 [93,1(1)°] apreciavelmente desviados dos valores ideais 90° e 180°.

Considerando o centro metálico V(2), no complexo (2), pode-se observar que os ângulos de ligação O3-V2-O4 [105,8(1)°], O3-V2-N2 [91,1(1)°], O3-V2-N31 [89,8(1)°], e O3-V2-N41 [162,2(1)°] desviam-se também dos valores ideais 90° e 180° comprovando-se assim, analogamente ao átomo V(1), a distorção da geometria octaédrica.

O cátion do complexo (2) contém um núcleo  $(O_2V^V-OR-V^VO_2)^+$  o qual já se encontra descrito na literatura, para outros compostos, sem, contudo, ter sido caracterizado cristalograficamente.

KNOPP e colaboradores<sup>86</sup> em 1990 publicaram o complexo  $[L_2V_2O_4(\mu-O)]$  (L = 1, 4, 7-trimetil 1, 4, 7-triazociclononano) que possui o grupamento  $(O_2V-O-VO_2)$  linear (Figura 27).

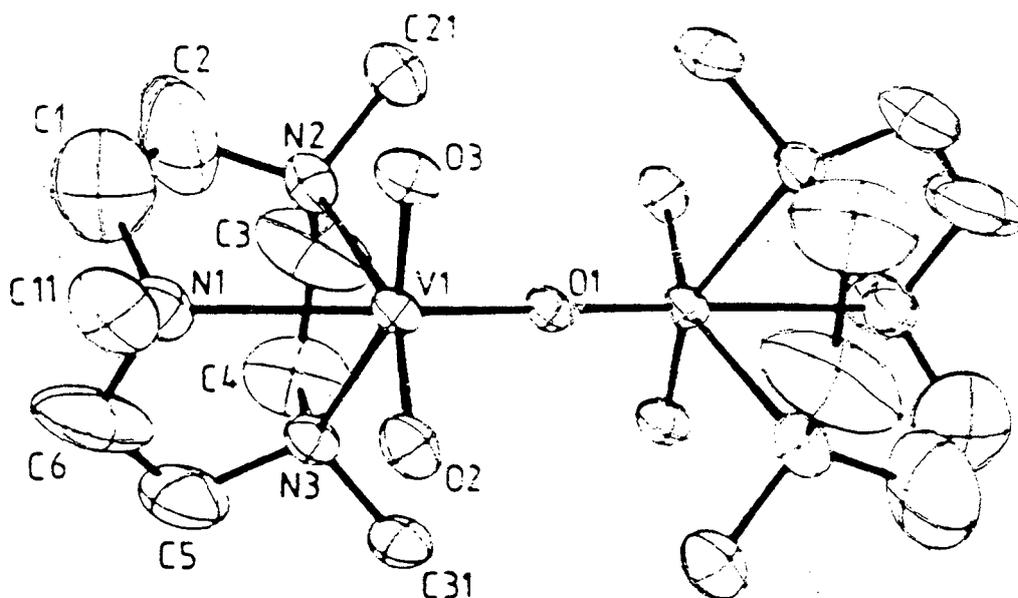


FIGURA – 27 Projeção da estrutura do complexo  $[L_2V_2O_5] \cdot 14H_2O$ <sup>86</sup>.

A ponte  $\mu_2$ -alcoxo, no complexo (2), fica caracterizada entre os dois centros de vanádio(V) pela distância  $V^V \cdots V^V$  de 3,690(3) Å e o ângulo V1-O5-V2 de 126,2(1)°.

Os comprimentos de ligação de V- $\mu_2$ -alcoxo no complexo (2) diferem significativamente; a distância de ligação V(1)-O(5) é de 0,264(2) Å maior

que a distância V(2)-O(5), comprovando assim a forte influência do grupo oxo terminal, V(1)-O(1) que é muito maior que do grupo piridil V(2)-N(31).

A estrutura também apresenta duas ligações de hidrogênio envolvendo as duas moléculas de água de cristalização O(W1) e O(W2), sendo estas comprovadas pelos comprimentos de ligação [O(W1)···O(4<sup>i</sup>) e O(W2)···O(1<sup>ii</sup>) = 2,772(14) Å].

Os expoentes (i) e (ii) nos átomos O(4<sup>i</sup>) e O(1<sup>ii</sup>) representam o operador de simetria  $i = x, -1/2 + y, -1/2 + z$  e  $ii = -x + 1; 1/2 + y; 1/2 - z$  em relação às coordenadas x, y e z dos átomos de oxigênio respectivamente.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os principais comprimentos e ângulos de ligação, respectivamente, obtidos na solução da estrutura do complexo (2).

TABELA 10 – Principais comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2).

V(1) – O(1)	1,624(3)	V(2) – O(4)	1,612(3)
V(1) – O(2)	1,614(3)	V(2) – O(5)	1,940(2)
V(1) – O(5)	2,204(2)	V(2) – N(2)	2,284(3)
V(1) – N(1)	2,275(4)	V(2) – N(3)	2,136(3)
V(1) – N(11)	2,103(3)	V(2) – N(41)	2,313(3)
V(1) – N(21)	2,106(3)	V(1)···V(2)	3,690(3)
V(2) – O(3)	1,631(3)		

TABELA 11 – Principais ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2).

O(1) – V(1) – O(2)	106,0(1)	O(3) – V(2) – O(4)	105,8(1)
O(1) – V(1) – O(5)	164,9(5)	O(3) – V(2) – O(5)	100,7(1)
O(1) – V(1) – N(1)	90,6(1)	O(3) – V(2) – N(2)	91,1(1)
O(1) – V(1) – N(11)	93,7(1)	O(3) – V(2) – N(31)	89,8(1)
O(1) – V(1) – N(21)	93,1(1)	O(3) – V(2) – N(41)	162,2(1)
V(1) – O(5) – V(2)	126,2(1)		

**3.5 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Hexafluorofosfato de acetilacetato [N, N, N', N'tetrakis-(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina]bis oxovanádio (IV) [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(tpbn)(acac)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (3)**

O complexo (3) cristaliza, a partir de uma solução metanólica, na forma de placas violetas, estáveis ao ar.

Um monocristal adequado foi isolado em um capilar de Mark e submetido à difração de raios X em um difratômetro automático de quatro círculos Enraf Nonius CAD-4 dotado de radiação MoK $\alpha$  e monocromador de grafite.

Os parâmetros de cela unitária foram obtidos por meio do refinamento pelo método dos mínimos quadrados da indexação de 25 reflexões coletadas em diferentes quadrantes da esfera de Ewald.

Para a coleta dos dados de difração, foi utilizado o método de varredura de intensidades  $\omega/\theta$ -scan.

Após as correções de Lorenz e de polarização dos dados de difração e a média das reflexões simetricamente equivalentes, resultaram 4476 reflexões únicas com um índice de consistência interna  $R_{int} = 0,020$  para o refinamento da estrutura cristalina/molecular.

O complexo (3) cristaliza, no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P(-1)$  (número 2 na *International Tables for Crystallography*<sup>71</sup>) reunindo duas fórmulas elementares na cela unitária. Esse grupo espacial é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue (-1).

A solução da estrutura decorreu com Métodos Diretos<sup>72</sup> e foi refinada com base no quadrados dos fatores estruturais e a técnica da matriz

completa/mínimos quadrados (minimização sobre  $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$ , em que  $w$  envolve a equação de ponderação mencionada abaixo).

Todos os átomos, incluindo os de hidrogênio, foram obtidos com base nos mapas das densidades eletrônicas envolvendo Fourier-diferenças.

Os átomos não-hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos e os de hidrogênio com parâmetros térmicos isotrópicos .

O refinamento final da estrutura inclui um fator de correção de extinção secundária.

A densidade residual máxima de  $+1,535 \text{ e}/\text{Å}^3$  no mapa da densidade eletrônica diferencial, foi localizada na área do  $\text{PF}_6$ . A distância média P-F é de  $1,5514 \text{ Å}$ , entretanto a ligação P-F6 [ $1,474(5) \text{ Å}$ ] possibilita uma alternância nas possibilidades de ligações entre os átomos de P e de F, indicando uma desordem do ânion  $\text{PF}_6^-$  na rede cristalina. Neste trabalho, concentramos a atenção na estrutura do cátion complexo de (3) sem discutir a desordem do ânion  $\text{PF}_6^-$ . A desordem do ânion  $\text{PF}_6^-$  não exerce influência na estrutura do cátion complexo em (3).

Os fatores de espalhamento atômico foram assumidos com o programa VAXSDP (versão 3.0). O refinamento final, incluindo 299 parâmetros, levou ao índice de discordância da estrutura  $R = 8,62\%$  e ao índice de discordância ponderada  $wR = 8,6\%$  com a equação de ponderação,  $w = 1/[\sigma(F_o^2)]$ . Mais detalhes, quanto à coleta de dados e ao refinamento da estrutura cristalina e molecular, podem ser obtidos com a Tabela 12.

As representações gráficas envolveram os programas ZORTEP<sup>87</sup> e Diamond<sup>74</sup>.

A Tabela 13 relaciona as coordenadas cristalográficas e os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides.

TABELA 12 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (3). Desvios-padrão entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{38}H_{46}F_{12}N_6O_2P_2V_2$
Mol	1074,62
Temperatura	296 K
Radiação empregada (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P(-1)$
$a$ (Å)	9,352(2)
$b$ (Å)	9,783(1)
$c$ (Å)	13,371(9)
$\alpha$	71,64(3)°
$\beta$	80,29(3)°
$\gamma$	84,30(2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1143,0(8)
Número de fórmulas elementares (Z)	1
Densidade (calculada) (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,561
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,579
Dimensões do cristal (mm)	0,40 x 0,30 x 0,15
Cor do cristal	Violeta
Varredura em $\theta$ (coleta)	3,03 – 25,92°
Índices de variação	$h = -11 \rightarrow 11$ $k = -12 \rightarrow 12$ $l = -16 \rightarrow 16$
Número de reflexões coletadas	8952
Número de reflexões únicas	4476 ( $R_{int} = 0,020$ )
Número de reflexões observadas	3993

## Continuação da Tabela 12.

Critério para observação	[I > 3 $\sigma$ (I)]
Difratômetro	Enraf-Nonius CAD4
Coefficiente de extinção	0,000(3)
Reflexões/restrições/parâmetros	4476/ 0 /299
Índice de discordância	R = 8,62%    wR = 8,6%
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	+ 1,535 / -0,714

TABELA 13 – Coordenadas atômicas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos ( $B_{eq}^* \text{Å}^2$ ) para os átomos não-hidrogenóides na estrutura do complexo (3) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

Átomo	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
V	0,36190(8)	0,88200(7)	0,19885(5)	3,93(1)
O1	0,4652(3)	0,9307(3)	0,3014(2)	4,41(7)
O2	0,3094(3)	1,0906(3)	0,1420(2)	4,51(7)
O3	0,4938(4)	0,8557(4)	0,1144(3)	6,10(9)
N1	0,1422(3)	0,8626(3)	0,3163(2)	2,91(6)
N11	0,3686(3)	0,6664(3)	0,3025(2)	3,59(7)
N21	0,2023(4)	0,8419(3)	0,1170(2)	4,26(8)
C1	0,0289(4)	0,9243(4)	0,2453(3)	3,47(8)
C2	0,1185(4)	0,7070(4)	0,3721(3)	3,29(7)
C3	0,1396(4)	0,9448(4)	0,3933(3)	3,01(7)
C4	-0,0075(4)	0,9632(4)	0,4589(2)	3,03(7)
C12	0,2565(4)	0,6182(4)	0,3785(3)	3,25(7)
C13	0,2648(5)	0,4849(4)	0,4553(3)	4,38(9)

## Continuação da Tabela 13.

C14	0,3902(5)	0,3997(5)	0,4528(4)	5,4(1)
C15	0,5041(5)	0,4485(5)	0,3734(4)	5,5(1)
C16	0,4906(5)	0,5823(5)	0,3012(4)	4,7(1)
C22	0,0621(5)	0,8662(4)	0,1513(3)	4,15(9)
C23	-0,0498(5)	0,8424(5)	0,1014(3)	5,2(1)
C24	-0,0057(6)	0,7939(5)	0,0126(3)	6,6(1)
C25	0,1360(7)	0,7714(5)	-0,0228(3)	6,9(1)
C26	0,2374(7)	0,7962(5)	0,0318(3)	6,0(1)
C31	0,6208(6)	1,0494(6)	0,3618(5)	7,8(2)
C32	0,5165(4)	1,0520(5)	0,2866(4)	5,2(1)
C33	0,4820(5)	1,1797(5)	0,2128(4)	5,7(1)
C34	0,3782(5)	1,1946(5)	0,1460(4)	5,3(1)
C35	0,3396(6)	1,3406(5)	0,072195)	6,8(2)
P	0,9372(1)	0,4040(1)	0,2661(9)	4,36(2)
F1	0,8620(3)	0,5471(3)	0,2877(3)	7,10(8)
F2	1,0079(5)	0,2655(3)	0,2395(3)	8,8(1)
F3	0,8035(5)	0,4075(5)	0,2058(3)	13,8(1)
F4	1,0455(5)	0,3902(5)	0,3403(4)	13,6(1)
F5	0,8398(4)	0,3121(4)	0,3676(3)	9,1(1)
F6	1,0258(5)	0,4937(4)	0,1689(4)	21,4(1)

$$*B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

### 3.6 – Discussão da estrutura do complexo (3)

O complexo (3) cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P(-1)$  (número 2 na *International Tables for Crystallography*<sup>71</sup>), centrossimétrico e inclui duas fórmulas elementares na cela unitária ( $Z = 1$ ).

O complexo (3) constitui-se de um cátion dinuclear de vanádio(IV) e de dois ânions hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ). Todos os átomos ocupam posições cristalográficas gerais na cela elementar.

A Figura 28 mostra a projeção do cátion dinuclear de vanádio (IV) do complexo (3) com a respectiva simbologia dos átomos. Os átomos simetricamente equivalentes da molécula são gerados pela operação de simetria de inversão definida por  $-x, -y + 2, -z + 1$ . Para maior clareza, foram excluídas as simbologias para identificar os átomos de hidrogênio.

No cátion do complexo (3), ocorre um centro de inversão entre os átomos de carbono C4 e C4A, sendo possível gerar a estrutura completa do cátion por meio da inversão das coordenadas dos átomos constituintes da parte assimétrica deste.

O cátion, do complexo em estudo, compõe-se de dois fragmentos  $[\text{V}=\text{O}]^{2+}$  em que cada centro de vanádio(IV) apresenta uma geometria de coordenação octaédrica fortemente distorcida. O átomo de vanádio encontra-se deslocado por 0,065 Å do plano equatorial do poliedro de coordenação na direção do oxoligante.

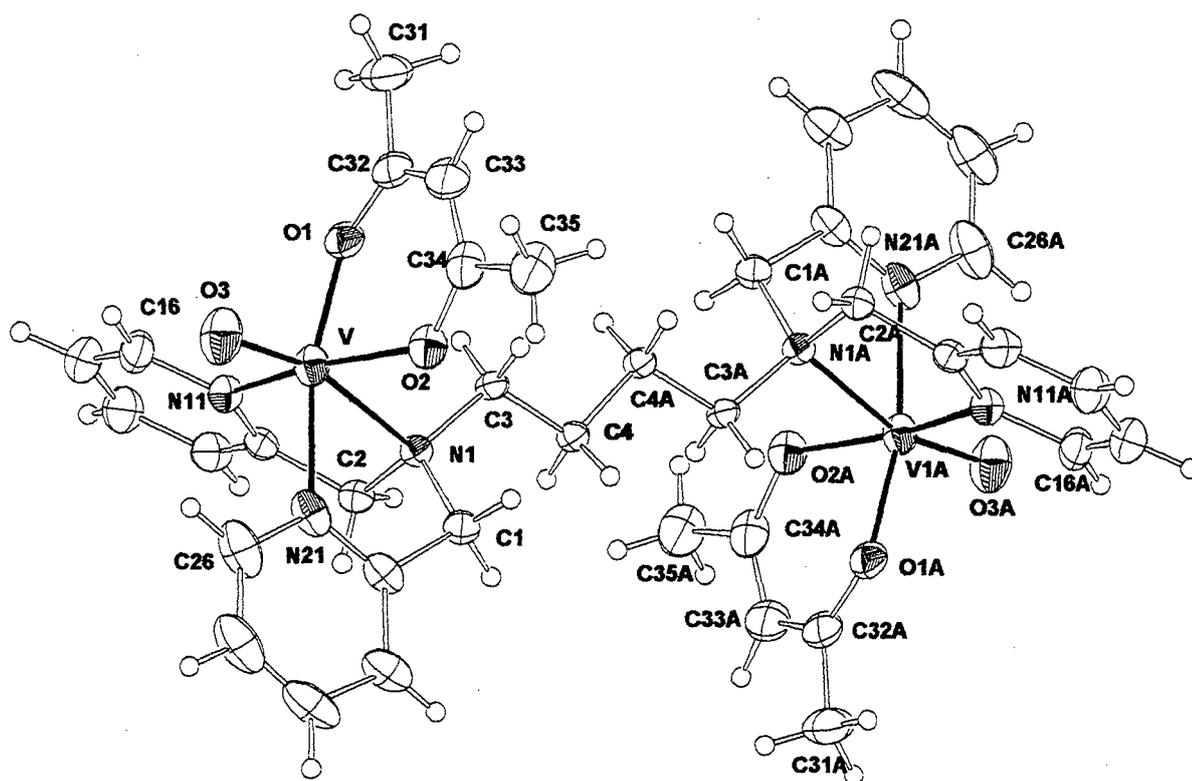


FIGURA 28 – Projeção ZORTEP<sup>87</sup> da estrutura do cátion complexo  $[V_2O_2(tpbn)(acac)_2]^{2+}$ . Para maior clareza, foram excluídos os ânions  $(PF_6)^-$ . Os átomos equivalentes A da parte assimétrica são gerados pela operação de simetria  $-x, -y + 2, -z + 1$ . Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade.

A esfera de coordenação do átomo de vanádio é formada pelos átomos de nitrogênio N1, N11 e N21 (um nitrogênio amínico e dois nitrogênios piridínicos respectivamente) do ligante tpbn [N, N, N', N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-butanodiamina], ocupando uma face trigonal no octaedro como mostra a Figura 29. Essa geometria de coordenação repete-se para o átomo equivalente V1A, incluindo os átomos N1A, N11A e N21A respectivamente.

As outras três posições de coordenação da átomo de vanádio são ocupadas pelos átomos de oxigênio O1 e O2, oriundos do ligante acac (acetilacetato) e O3 do grupamento oxo (Figura 29). A coordenação análoga

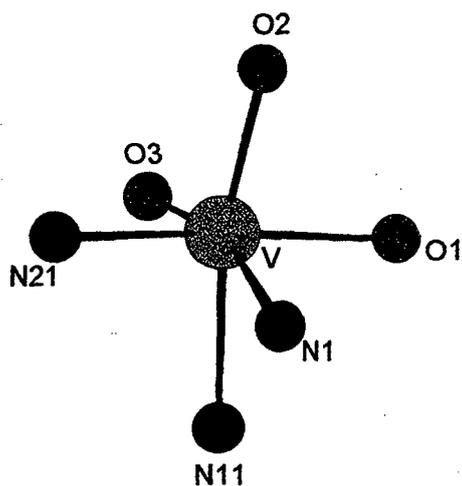
ocorre com o átomo equivalente V1A, incluindo os átomos O1A, O2A e O3A respectivamente.

É importante destacar que a estrutura do cátion de (3) apresenta a orientação geométrica *anti* paralelo dos grupos vanadilo  $[V=O]^{2+}$ , determinada pela flexibilidade de rearranjo molecular imposta pela cadeia saturada  $[-CH_2-]_4$  no ligante tpbn.

Curiosamente, ao se reduzir para dois o número de membros  $[-CH_2-]$  da cadeia central do ligante multidentado, como no ligante tpen, o arranjo geométrico dos grupos vanadilo  $[V=O]^{2+}$ , juntamente com as pontes  $\mu-OH$ , mudam para *syn*, conforme a estrutura do cátion dinuclear de vanádio(IV) no complexo binuclear  $[V_2O_2(\mu-OH)_2(tpen)]I_2 \cdot 4H_2O$ <sup>88</sup> observada na Figura 30.

A causa provável está no fato de que o grupamento central derivado da etilenodiamina, com uma distância apropriada dos átomos de nitrogênio amínicos, permite a inclusão de dois ligantes  $\mu_2$ -hidroxi entre os grupos  $[V=O]^{2+}$ , levando à formação de dois anéis com sete membros (V2-O3-V1-N1- C1-C2-N4) e (V2-O4-V1-N1-C1-C2-N4) respectivamente (Figura 30).

Esses anéis, com dois átomos de vanádio em comum, evidenciam uma relativa rigidez, impondo, provavelmente uma estabilização termodinâmica do cátion dinuclear com os grupos  $[V=O]^{2+}$  em posição *syn* como consequência de um menor grau de distorção do que o fragmento central (-N4-C2-C1-N1-), se esse estivesse envolvido em uma configuração *anti* dos grupos  $[V=O]^{2+}$ .



N1 (amínico)

N11, N21 (piridínico)

O1, O2 (acac) e O3 (oxo)

FIGURA 29 – Projeção<sup>74</sup> da esfera de coordenação do íon de vanádio(IV) na parte assimétrica do cátion binuclear do complexo (3).

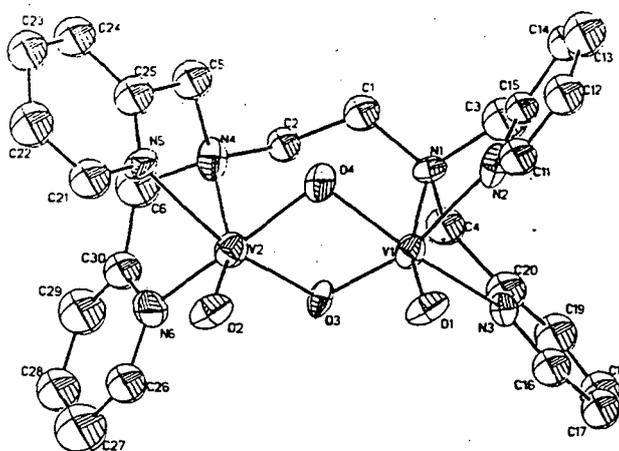


FIGURA 30 – Projeção da estrutura do cátion do complexo binuclear  $[V_2O_2(\mu-OH)_2(tpen)]I_2 \cdot 4H_2O$ <sup>88</sup>.

No complexo (3), os comprimentos das ligações (Tabela 14) V-N11 e V-N21, envolvendo os nitrogênios piridínicos são 2,129(3) Å e 2,126(3) Å, respectivamente, aproximam-se da soma dos raios covalentes dos átomos que fazem parte das ligações (V – 1,31 Å e N – 0,70 Å)<sup>73</sup>.

Comprimentos de ligação semelhantes são encontrados nos complexos  $[V_2O_2(\mu-OH)_2(tpen)]_2 \cdot 4H_2O$ <sup>88</sup>, Figura 30 e  $V^{IV}OCl(Hbpb)]_2 \cdot 2MeNO_2$ <sup>89</sup> Figura 31, os quais apresentam ligação V-N (piridínicos) entre 2,115(2) e 2,16(2) Å muito semelhante aos valores obtidos no complexo (3).

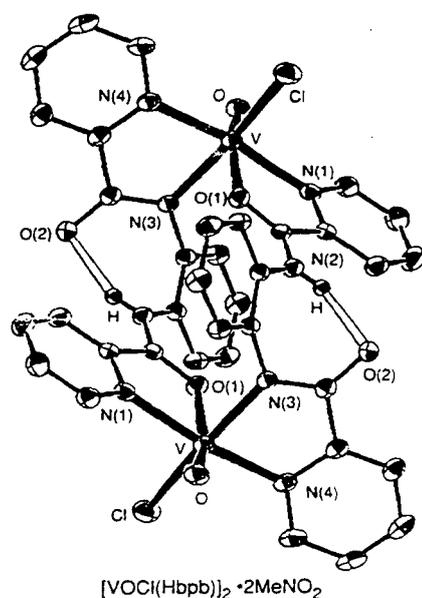


FIGURA 31 – Projeção da estrutura do complexo binuclear  $V^{IV}OCl(Hbpb)]_2 \cdot 2MeNO_2$ <sup>89</sup>.

No complexo (3), o comprimento de ligação V-N(1) (amínico) é de 2,351(2) Å, e é significativamente 0,22 Å maior que a ligação V-N (piridínico) (média 2,127(3) Å) em consequência do forte efeito trans do grupo oxo V=O3 [1,585(3) Å] localizada *trans*, ao fragmento V-N(1).

O ligante acetilacetonato (acac) coordena-se ao centro metálico do complexo (3), formando um anel quelato de seis membros (V-O1-C32-C33-C34-O2), sendo que o átomo de oxigênio O1 ocupa uma posição equatorial e o oxigênio O2 ocupa uma posição axial na esfera de coordenação do V(1) Figura 28.

Esse tipo de coordenação do ligante acac é encontrado no complexo V(bpy)(acac)(Cl<sub>4</sub>cat) descrito por SIMPSON e colaboradores<sup>90</sup>, em 1992.

Os oxigênio O1 e O2, pertencentes ao ligante acac, ligam-se aos centros metálicos V(IV), no complexo (3), com comprimentos de ligação V-O1 e V-O2 de 1,998(3) e 1,984(2) Å respectivamente.

MIKURIYA, M. e colaboradores<sup>91</sup> publicaram a estrutura cristalina molecular do complexo [V<sub>2</sub>(VO)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>O]<sub>6</sub>. Nesse complexo os átomos de oxigênio O1 e O2, pertencentes ao ligante acac, ligam-se aos centros metálicos com comprimentos de ligação V-O1 e V-O2 de 1,998(3) e 1,984(2) Å, respectivamente, muito semelhante ao valor encontrado no complexo (3).

Analisando no complexo (3), os ângulos de ligação (Tabela 15) O3-V-N1 [163,4(1)°]; O1-V-N21 [164,7(2)°] e O2-V-N11 [161,3(2)°] são significativamente menores que 180° demonstrando a distorção da geometria octaédrica de coordenação do centro metálico, Figura 29. O mesmo sucede-se com o fragmento V1A gerado por simetria com base no fragmento V.

Observando os ângulos de ligação nos planos equatoriais e axiais dos ambientes de coordenação dos centros metálicos, V e V1A apresentam um significativo desvio do ângulo ideal de 90° confirmando a deformação na geometria de coordenação octaédrica desses cátions metálicos.

TABELA 14 – Principais comprimentos de ligação (Å) do complexo (3), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

V – O1	1,998(3)	V – N1	2,351(2)
V – O2	1,984(2)	V – N11	2,129(3)
V – O3	1,585(3)	V – N21	2,126(3)

Operador de simetria  $-x, -y + 2, -z + 1$ .

TABELA 15 – Principais ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), do complexo (3), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

O1 – V – O2	87,7(7)	O3 – V – N11	94,9(1)
O1 – V – O3	101,4(1)	O3 – V – N21	93,9(1)
O1 – V – N1	91,2(1)	N1 – V – N11	75,09(9)
O1 – V – N11	86,0(2)	N1 – V – N21	73,9(1)
O1 – V – N21	164,7(2)	N11 – V – N21	93,5(2)
O2 – V – O3	103,6(1)	V – O1 – C32	125,0(3)
O2 – V – N1	87,44(9)	V – O2 – C34	126,5(3)
O2 – V – N11	161,3(2)	V – N1 – C1	104,3(2)
O2 – V – N21	87,9(1)	V – N1 – C2	108,6(2)
O3 – V – N1	163,4(1)	V – N1 – C3	112,2(2)

Operador de simetria  $-x, -y + 2, -z + 1$ .

Um aspecto interessante, para a compreensão da estrutura, é o estudo do ângulo interplanar entre os anéis que compõem a estrutura cristalina do complexo (3), bem como o valor desvio médio quadrático dos átomos que compõem cada anel.

A Tabela 16 mostra os valores do RMS dos átomos, em cada anel, que está presente na estrutura do complexo (3).

Observando os valores do RMS na Tabela 16, os anéis de cinco membros, formados pelos grupos 2-piridilmetil, e o centro metálico do complexo (3) são rígidos e desviam substancialmente da planaridade. Isso também é comprovado pela soma dos ângulos internos, dos anéis N11-V-N1-C2-C12 e N21-V-N1-C1-C22, sendo de 533,6° e 522,0° respectivamente.

TABELA 16 – Desvio médio quadrático (RMS) (Å) dos átomos componentes dos anéis presentes na estrutura do complexo (3).

Anel	RMS
V-O2-C34-C33-C32-O1	0,126
V-N1-C1-C22-N21	0,214
V-N1-C2-C12-N11	0,111
N11-C12-C13-C14-C15-C16	0,009
N21-C22-C23-C24-C25-C26	0,004

Os anéis piridínicos, N11-C12-C13-C14-C15-C16 e N21-C22-C23-C24-C25-C26, possuem valores de RMS pequenos (Tabela 16) e indicam que esses sistemas cíclicos são praticamente planos.

Podemos analisar a coplanaridade entre os anéis que estão presentes na estrutura do complexo (3).

A Tabela 17 mostra os ângulos interplanares entre os anéis componentes da estrutura do complexo (3).

Observa-se que o ângulo interplanar entre os anéis V-O2-C34-C33-C32-O1 e V-N1-C1-C22-N21 é de 86,8(11)°, mostrando assim a ortogonalidade entre eles. Esse desvio da coplanaridade pode estar sendo

influenciado pela presença do grupamento metila do ligante acac que afetaria estericamente outros fragmentos, forçando esse anel a adquirir uma posição espacial que minimize tal repulsão.

TABELA 17 – Ângulos interplanares ( $^{\circ}$ ) entre os anéis componentes da estrutura do complexo (3). Desvios-padrão entre parênteses.

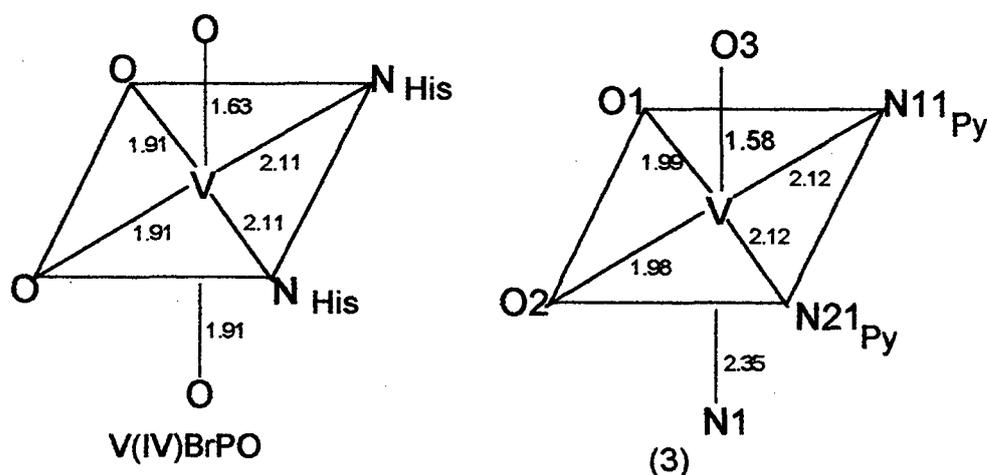
Anéis	Ângulo Interplanar ( $^{\circ}$ )
V-O2-C34-C33-C32-O1 e V-N1-C1-C22-N21	86,8(11)
V-N1-C1-C22-N21 e N21-C22-C23-C24-C25-C26	11,6(22)
N21-C22-C23-C24-C25-C26 e V-N1-C2-C12-N11	89,0(12)
V-N1-C2-C12-N11 e N11-C12-C13-C14-C15-C16	8,9(2)
N21-C22-C23-C24-C25-C26 e N11-C12-C13-C14-C15-C16	80,2(13)

Para finalizar o estudo da coplanaridade dos anéis, observa-se que os grupamentos piridínicos são quase coplanares com os anéis de cinco membros (ângulos interplanares de  $8,9(2)^{\circ}$  e  $11,6(22)^{\circ}$ ) presentes na estrutura do complexo em estudo, Tabela 17 e Figura 28.

Na Figura 32, está representada a cela elementar triclinica do complexo (3) na direção  $[0\ 1\ 0]$  com uma fórmula elementar. Nessa projeção, temos representadas duas fórmulas do complexo (3), sendo que na parte superior da cela, temos uma metade da estrutura de (3) fora da cela e a outra metade dentro da cela, completando assim uma unidade. Isso se repete na parte

inferior da cela, completando assim uma fórmula elementar dentro da cela unitária do complexo (3).

Os operadores de simetria<sup>71</sup>, contidos na cela unitária triclinica, grupo espacial  $P(-1)$ , estão esquematizados na Figura 33. Assim é possível observar os centros de inversão existentes nos vértices, centro de arestas e centro geométrico da cela elementar, uma vez que esta é centro simétrica.



Os esquemas acima mostram as esferas de coordenação da  $V^{IV}$ -BrPO e do complexo (3), relacionando assim os comprimentos de ligação entre o centro metálico e os átomos doadores, comprovando, desse modo, a similaridade entre a enzima e o modelo proposto.

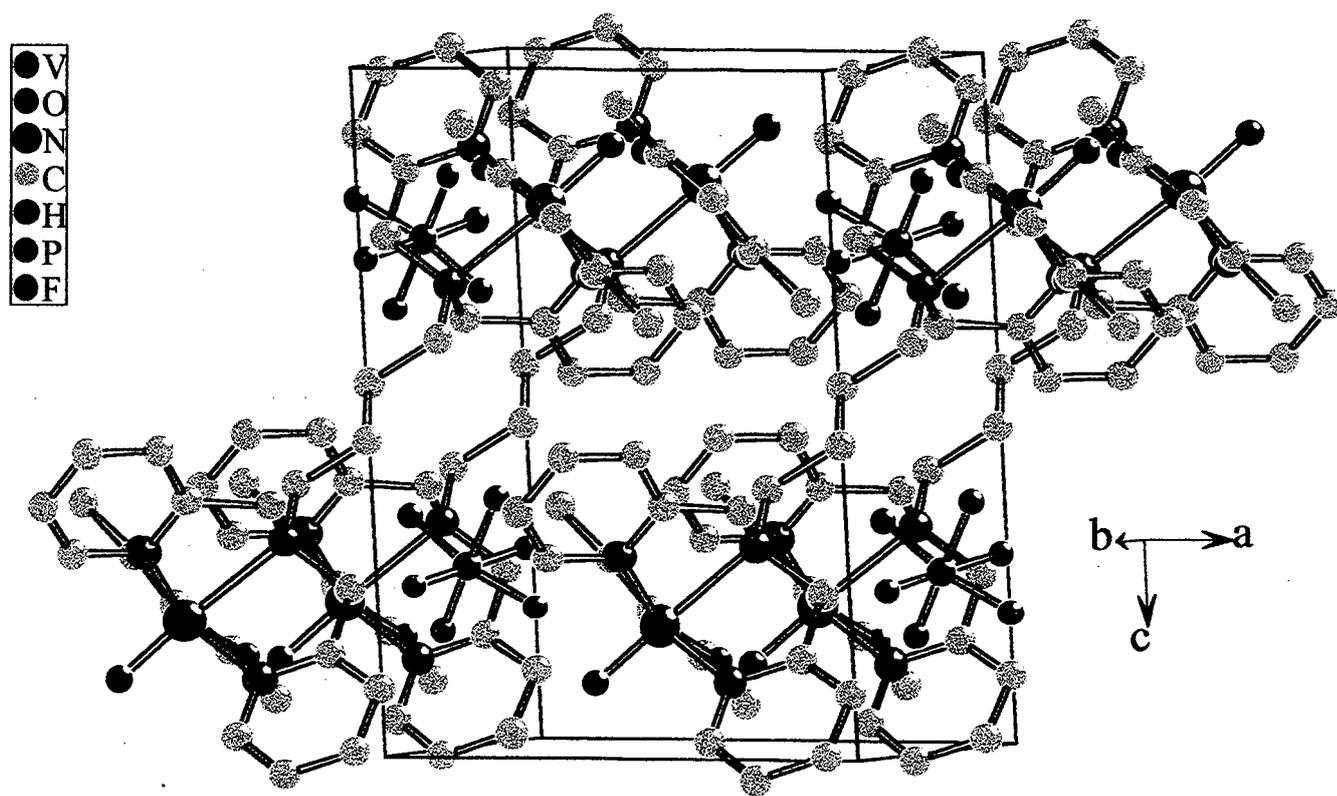


FIGURA 32 – Projeção<sup>74</sup> do conteúdo da cela elementar do complexo (3).

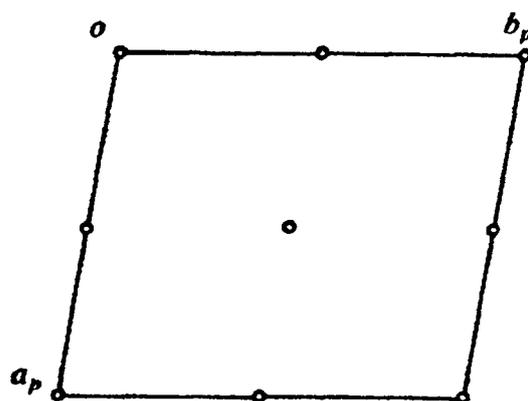
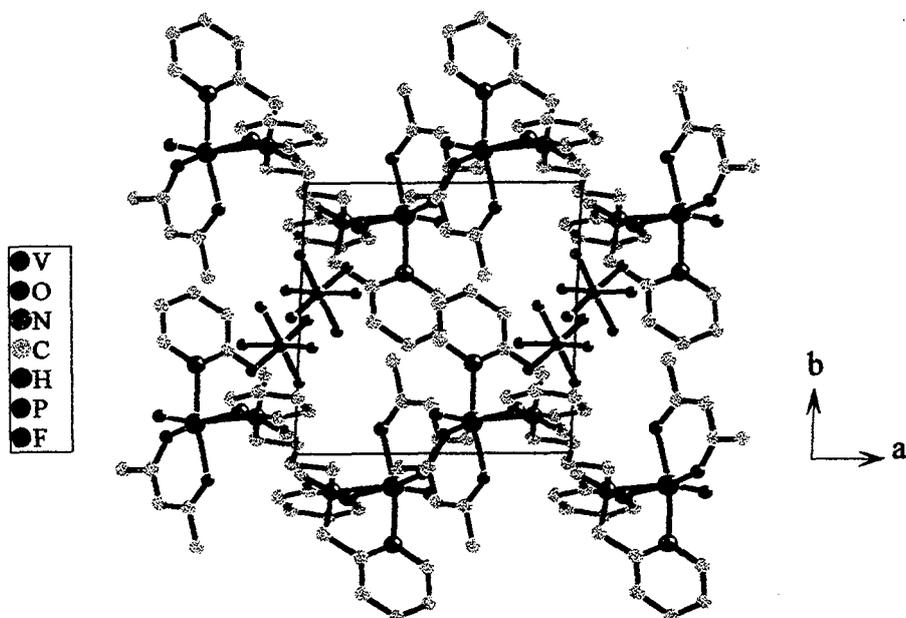


FIGURA 33 – Representação dos operadores de simetria do sistema triclinico, grupo espacial  $P(-1)$ , e projeção<sup>71, 75</sup> da cela elementar do complexo (3) na direção  $[0\ 0\ 1]$ .

**3.7 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina molecular do complexo Cloreto de di- $\mu$ -oxo-bis{(di-oxo)-  $\mu$ - hidróxi-[N, N'-bis(2- hidróxibenzil)-N, N'-bis(2-metilpiridil)-1,3diamino-hidróxipropano]}vanádio(V)**  
 **$\{(VO)_2[C_{29}H_{29}N_4O_3](\mu_2-O)_2\}_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  (4)**

O complexo (4) cristaliza em uma mistura de metanol/ isopropanol na proporção de 1:4 na forma estável ao ar livre, com habito cristalino em forma de placas.

Um monocristal de coloração violeta-escura foi fixado em um fio de vidro e submetido à difração em um difratômetro automático de quatro círculos CAD4 Enraf-Nonius dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação  $MoK\alpha$ .

Os parâmetros de cela unitária foram obtidos por meio do refinamento pelo método dos mínimos quadrados da indexação de 25 reflexões coletadas em diferentes quadrantes da esfera de Ewald.

Para a coleta dos dados de difração, foi utilizado o método de varredura de intensidades  $\omega/\theta$ -scan.

Após as correções de Lorentz e de polarização dos dados de difração, e feita a média das reflexões simetricamente equivalentes, resultaram 5717 reflexões independentes. O índice de consistência interna observado, ( $R_{int} = 0,000$ ), resulta do fato das reflexões coletadas pertencerem a um quadrante da esfera de Ewald.

O complexo (4) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 - *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup>,

reunindo duas fórmulas elementares na cela unitária. Esse grupo espacial centrossimétrico apresenta uma simetria de Laue  $2/m$ .

A Tabela 18 reúne as condições de reflexões observadas, vinculadas ao tipo de Bravais, bem como as condições de reflexões observadas para as classes zonais e seriais, vinculadas aos operadores de simetria cristalográficos  $2_1$  e  $n$ .

A classe integral das reflexões  $h, k, l$  coletadas não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um Tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária.

TABELA 18 – Condições sistemáticas de reflexões para o grupo espacial  $P2_1/c$ , referente à cela elementar do complexo (4).

Classe	Reflexão	Condição geral observada	Informação	Direção cristalográfica
$hkl$ (integral)	$h + k + l$	Nenhuma	Tipo de Bravais $P$	
$h0l$ (zonal)	$l$	$2n$	$c$	(010)
$0k0$ (serial)	$k$	$2n$	$2_1$	(010)
$00l$ (serial)	$l$	$2n$	$2_1$	(001)

A solução da estrutura decorreu com Métodos Diretos<sup>73</sup>, e foi refinada com base no quadrado dos fatores estruturais e a técnica da matriz completa/mínimos quadrados (minimização sobre  $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$ , em que  $w$  envolve a equação de ponderação mencionada abaixo).

Todos os átomos não-hidrogenóides, foram obtidos valendo-se dos mapas das densidades eletrônicas envolvendo Fourier-diferenças.

Os átomos não-hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram definidas com base na geometria da molécula incluindo o refinamento final isotrópico dos parâmetros térmicos de todos os átomos não-hidrogenóides refinados isotropicamente na forma de grupos atrelados aos respectivos átomos não-hidrogenóides.

O refinamento final da estrutura, incluiu um fator de correção de extinção isotrópico<sup>77</sup>.

Os fatores de espalhamento atômicos foram assumidos com o programa SHELXL-97<sup>73</sup>. O refinamento final, incluindo 389 parâmetros, levou ao índice de discordância da estrutura  $R = 8,95\%$  e ao índice de discordância ponderada  $wR = 23,27\%$  com a equação de ponderação,  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0,0447P)^2 + 0.00001P]$  onde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Mais detalhes quanto à coleta de dados e ao refinamento da estrutura cristalina e molecular podem ser obtidos com a Tabela 19.

As representações gráficas envolveram os programas ZORTEP<sup>87</sup> e Diamond<sup>74</sup>.

A Tabela 20 relaciona todos os parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides.

TABELA 19 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (4). Desvios-padrão entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{58}H_{46}Cl_2N_8O_{14}V_4$
Mol	1353,68
Temperatura	296(2)K
Radiação empregada (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a$ (Å)	12,578(4)
$b$ (Å)	13,517(4)
$c$ (Å)	19,506(9)
$\beta$	108,395(13)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	3147,0(19)
Número de fórmulas elementares (Z)	2
Densidade (calculada) (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,429
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,729
Dimensões do cristal (mm)	0,30 x 0,25 x 0,15
Cor do cristal	Violeta escuro
Varredura em $\theta$ (coleta)	3,01 – 26,92°
Índices de variação	$h = 0 \rightarrow 16, k = 0 \rightarrow 17$ $l = -24 \rightarrow 23$
Número de reflexões coletadas	7015
Número de reflexões únicas	5717 ( $R_{int} = 0,0000$ )
Critério para observação	[ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]
Difratômetro	Enraf-Nonius CAD4
Coefficiente de extinção	0,0020(7)

## Continuação da Tabela 19

Reflexões/restrições/parâmetros	5717 / 0 / 389
Índice de discordância	$R = 8,95\%$ $wR = 23,27\%$
Densidade eletrônica residual ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	+ 1,078 / - 0,590

TABELA 20 – Coordenadas cristalográficas dos átomos e parâmetros de deslocamento vibracionais térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides,  $U(\text{eq})^a$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$ ) para o complexo (4). Desvio-padrão entre parênteses.

ÁTOMO	x	y	z	$U(\text{eq})$
V(1)	8351(1)	9169(1)	298(1)	29(1)
V(2)	8696(1)	10378(1)	-1248(1)	29(1)
O(1)	10000(5)	8779(4)	656(3)	30(1)
O(2)	6812(5)	9119(5)	-63(3)	38(1)
O(3)	7325(5)	9981(5)	-1847(3)	38(2)
O(4)	8421(5)	10025(5)	875(3)	39(2)
O(5)	9424(5)	9637(4)	-1558(3)	36(1)
O(12)	8581(5)	9796(4)	-460(3)	34(1)
N(1)	8293(6)	7699(5)	-286(4)	34(2)
N(5)	7763(6)	11694(5)	-1007(4)	33(2)
N(16)	8218(6)	8044(6)	1056(4)	34(2)
C(26)	6019(8)	8528(7)	-503(5)	41(2)
N(36)	8658(6)	11452(6)	-2084(4)	36(2)
C(46)	6243(8)	10215(7)	-1955(5)	39(2)
C(2)	9425(8)	7670(7)	-355(5)	36(2)
C(3)	10283(7)	7874(6)	368(5)	31(2)

## Continuação da Tabela 20.

C(4)	8572(8)	12034(7)	-296(5)	37(2)
C(10)	8117(10)	6827(7)	123(5)	46(3)
C(11)	8133(8)	7093(7)	876(5)	38(2)
C(12)	8047(10)	6349(9)	1348(6)	57(3)
C(13)	8027(10)	6638(11)	2030(6)	67(4)
C(14)	8108(11)	7605(10)	2216(6)	62(3)
C(15)	8221(9)	8279(8)	1729(5)	46(3)
C(20)	7424(9)	7739(7)	-1024(5)	41(2)
C(21)	6265(8)	7843(7)	-962(5)	39(2)
C(22)	5408(10)	7279(9)	-1387(6)	58(3)
C(23)	4329(11)	7366(10)	-1358(7)	72(4)
C(24)	4098(10)	8082(11)	-904(7)	70(4)
C(25)	4935(8)	8638(9)	-467(6)	54(3)
C(30)	7540(9)	12516(7)	-1554(5)	42(2)
C(31)	824(8)	12362(7)	-2057(5)	38(2)
C(32)	8338(9)	13098(8)	-2518(6)	49(3)
C(33)	8835(10)	12921(10)	-3020(6)	64(3)
C(34)	9207(10)	11967(9)	-3097(6)	57(3)
C(35)	9131(8)	11275(8)	-2608(5)	46(3)
C(40)	6688(8)	11388(7)	-885(5)	41(2)
C(41)	5882(8)	10887(7)	-1536(5)	42(2)
C(42)	4735(9)	11047(9)	-1690(6)	55(3)
C(43)	3952(9)	10561(9)	-2248(7)	63(3)
C(44)	4307(10)	9885(9)	-2668(7)	63(3)
C(45)	5461(9)	9707(8)	-2517(6)	56(3)

Continuação da Tabela 20.

Cl(1)	1088(4)	4808(3)	1310(3)	117(2)
O(200)	1295(10)	5557(7)	-10164(8)	123(4)

<sup>a</sup>U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U<sub>ij</sub> ortogonalizado.

### 3.8 – Discussão da estrutura cristalina do complexo (4)

O complexo (4) cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial centrossimétrico  $P2_1/c$  (número 14 da *International Tables for Crystallography*<sup>71</sup>), com quatro fórmulas elementares na cela unitária.

A Figura 34 apresenta a projeção da estrutura molecular com a respectiva nomenclatura atômica do complexo (4).

A estrutura do complexo (4) compõe-se de quatro centros de vanádio (V), de dois ligantes [bbpnol]<sup>3-</sup>, incluindo duas pontes ( $\mu_2$ -alcoolato) e duas pontes ( $\mu_2$ -oxo) entre fragmentos V=O. A estrutura cristalina inclui ainda dois ânions cloreto e duas moléculas de água como solvatos de cristalização. Sua simetria local é (-1), Figura 34.

A parte assimétrica do complexo em estudo é gerada por meio do operador de simetria (-1), incluindo as translações de Bravais por 2 unidades de cela *a* na direção [100] e 2 unidades de cela *b* na direção [010] resultando -*x* + 2, -*y* + 2, -*z*.

Exemplificando-se a geometria de coordenação do átomo V1, as posições equatoriais envolvem os átomos O1 ( $\mu_2$ -alcoxo), O2 (fenolato), O12 ( $\mu_2$ -oxo) e N16 (piridila), enquanto que as posições axiais encontram-se identificadas pelos átomos O4(oxo-terminal) e N1(amínico), Figura 34.

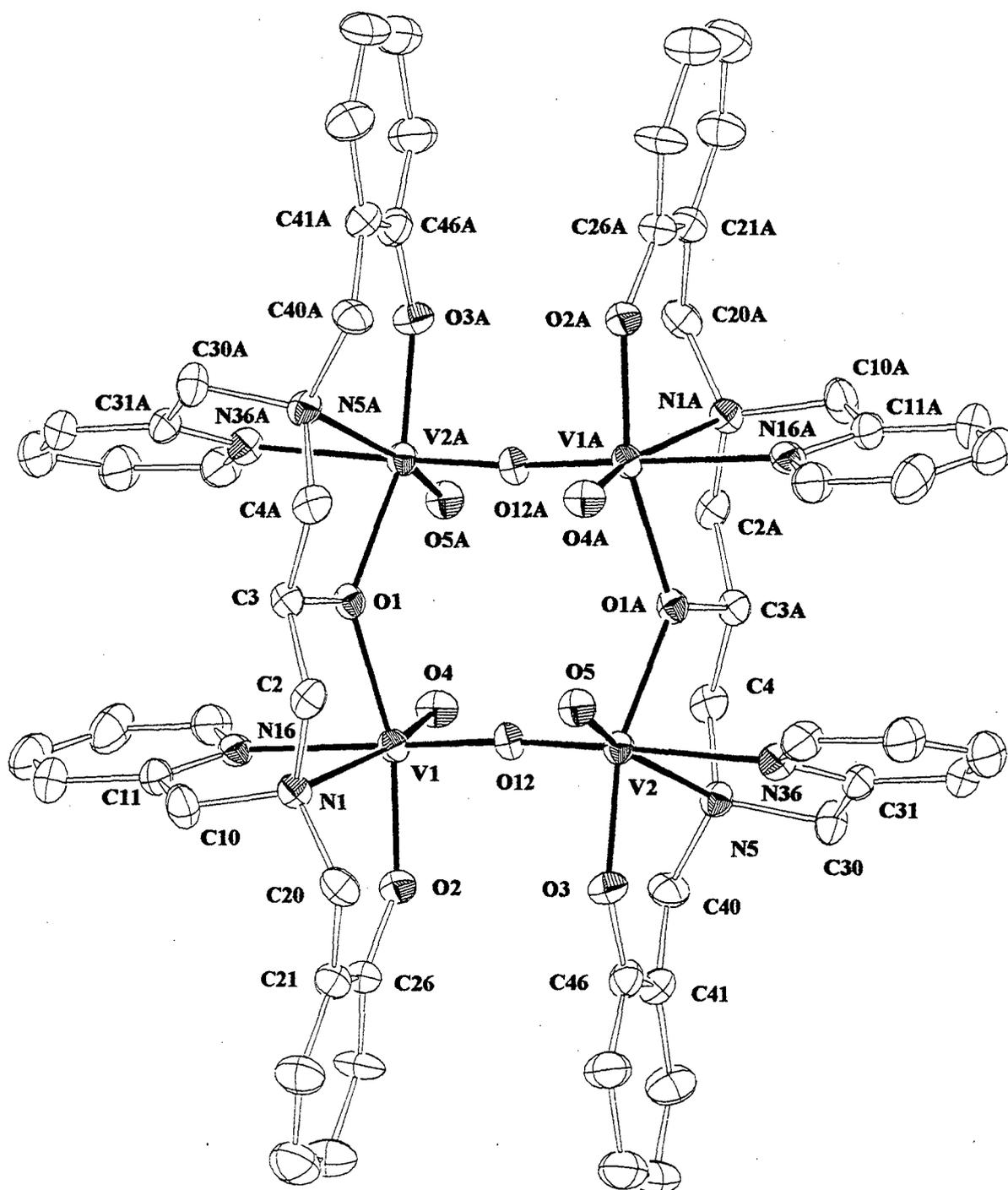


FIGURA 34 – Projeção<sup>87</sup> da estrutura com a nomenclatura dos átomos do complexo (4). Os átomos equivalentes da parte assimétrica são gerados por meio do operador de simetria  $-x + 2, -y + 2, -z$  em relação às coordenadas  $x, y$  e  $z$ . Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade.

A soma dos raios covalentes para ligações simples V-N é de 2,010 Å<sup>73</sup>. Os comprimentos de ligação V1-N16, 2,164(7) Å e V2-N36 2,172(7) Å, que envolvem os nitrogênios piridínicos no complexo em estudo, sugerem uma ligação de caráter covalente simples. Esses valores estão de acordo com aqueles observados para o mesmo tipo de ligação vanádio nitrogênio piridínico no complexo [VO<sub>2</sub>(tpen)]Cl·H<sub>2</sub>O.

Considerando as ligações V1-N1, 2,279(7) Å e V2-N5, 2,260(7) Å no complexo (4), que envolvem os nitrogênios amínicos, observa-se uma expansão, em média de 0,259 Å, com relação ao valor esperado de 2,010 Å. Tal observação pode ser explicada pela presença dos dois grupos oxo, O4 e O5, em posição *trans* a essas ligações.

As ligações V1-O2 (1,840(6) Å) e V2-O3 (1,831(6) Å), envolvendo o oxigênio do grupamento fenolato do ligante H<sub>3</sub>bbpnol e o centro metálico no complexo (4), estão de acordo com o valor correspondente à soma dos raios covalentes dos átomos de vanádio e oxigênio de 1,97 Å<sup>73</sup>.

PECORARO, V. L. e colaboradores<sup>92</sup>, em 1989, observou no complexo [VO(Salicilidroximato)-(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>3</sub> um comprimento de ligação V-O, de 1,850 Å para um grupamento fenolato, valor este, muito semelhante ao encontrado no complexo em estudo, Figura 35.

Considerando os comprimentos de ligação envolvendo o centro metálico e os átomos de oxigênio do grupamento ponte alcoolato, V1-O1, 2,038(6) Å e V2-O1A, 2,031(6) Å, observa-se que estes estão de acordo com valores descritos na literatura, como no complexo dímero (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Figura 36) de DJORDJEVIC, C. e colaboradores<sup>93</sup> em 1995, com 2,030 Å em média.

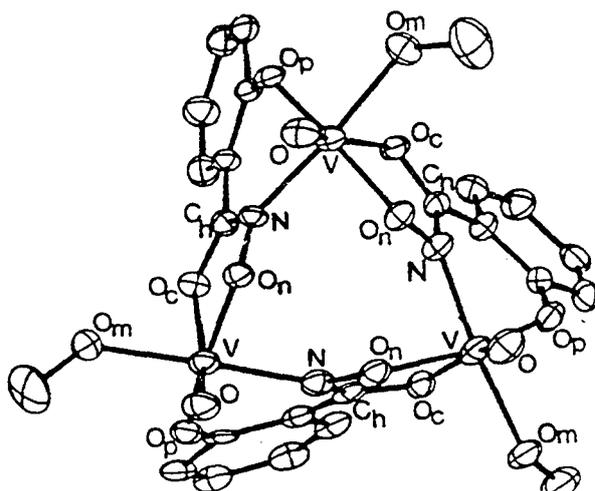


FIGURA 35 – Estrutura do complexo  $[\text{VO}(\text{Salicilidroximato})-(\text{CH}_3\text{OH})]_3$ <sup>92</sup>.

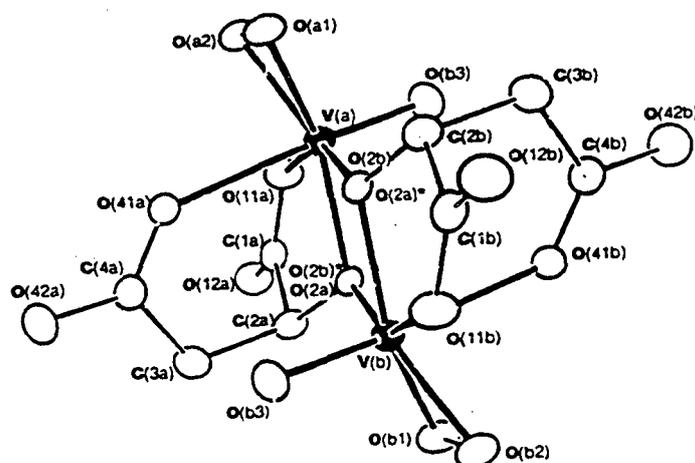


FIGURA 36 – Estrutura do ânion dímico  $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)]_2$ <sup>2-93</sup>.

Os comprimentos de ligação V1-O4 (1,597(6) Å) e V2-O5 (1,599(6) Å), que correspondem aos grupos oxos terminais V=O do complexo (4), também concordam com valores encontrados na literatura.

CARRANO, C. J. e colaboradores<sup>94</sup>, em 1990, sintetizaram o complexo  $\{[\text{VO}(\text{SALAMHP})]_2\text{O}\}$ , em que SALAMHP = 2-(salicilidenoamino)-2-metil-1-hidroxiopropano, Figura 37, onde os comprimentos de ligação dos grupos oxo terminais são de 1,591 Å, em média, muito semelhantes aos valores obtidos no composto em estudo.

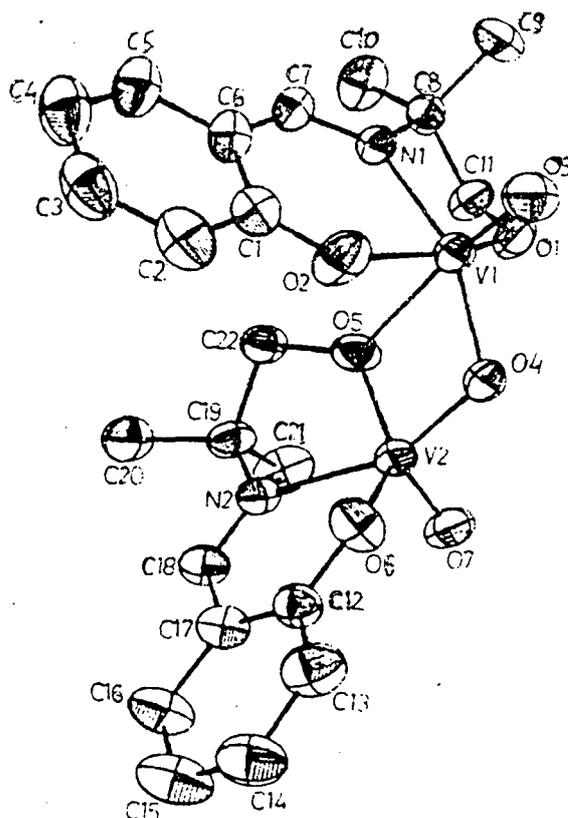


FIGURA 37 – Estrutura do complexo  $\{[\text{VO}(\text{SALAMHP})]_2\text{O}\}$ <sup>94</sup>.

A Tabela 21 apresenta os principais comprimentos de ligação no complexo (4).

TABELA 21 – Principais comprimentos de ligação (Å) no complexo (4), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

V(1)-O(4)	1,597(6)	V(2)-O(5)	1,599(6)
V(1)-O(12)	1,806(6)	V(2)-O(12)	1,773(6)
V(1)-O(2)	1,840(6)	V(2)-O(3)	1,831(6)
V(1)-O(1)	2,038(6)	V(2)-O(1)#1	2,031(6)
V(1)-N(16)	2,164(7)	V(2)-N(36)	2,172(7)
V(1)-N(1)	2,279(7)	V(2)-N(5)	2,260(7)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes #1:  $-x + 2, -y + 2, -z$

A distorção da geometria, de coordenação dos átomos metálicos V(V), está evidenciada nos ângulos interatômicos observados nos eixos axiais dos octaedros distorcidos. Esses ângulos N16-V1-O12 e O12-V2-N36, de  $163,0(3)^\circ$  e  $163,5(3)^\circ$  respectivamente, desviam-se em média  $17^\circ$  dos ângulos ideais de  $180^\circ$ , Figura 34.

Considerando ainda os ângulos de ligação (Tabela 22) O4-V1-O12 [ $104,5(3)^\circ$ ], O4-V1-O2 [ $96,6(3)^\circ$ ], O4-V1-O1 [ $97,0(3)^\circ$ ], O4-V1-N16 [ $91,5(3)^\circ$ ] para o centro metálico V1, esses valores desviam do ângulo ideal de  $90^\circ$  também mostrando a distorção na geometria octaédrica do vanádio (V).

Os ângulos de ligação O5-V2-O12 [ $105,2(3)^\circ$ ], O5-V2-O3 [ $96,4(3)^\circ$ ], O5-V2-O1 [ $96,3(3)^\circ$ ], O5-V2-N36 [ $90,9(3)^\circ$ ], demonstram também a distorção da geometria de coordenação octaédrica para o centro metálico V2.

A Tabela 22 apresenta os principais ângulos de ligação no complexo (4).

TABELA 22 – Principais ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), do complexo (4) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

O(4)-V(1)-O(12)	104,5(3)	O(5)-V(2)-O(1)	96,3(3)
O(4)-V(1)-O(2)	96,6(3)	O(5)-V(2)-N(36)	90,9(3)
O(4)-V(1)-O(1)	97,0(3)	V(2)#1-O(1)-V(1)	127,1(3)
O(4)-V(1)-N(16)	91,5(3)	C(26)-O(2)-V(1)	137,8(6)
O(12)-V(1)-N(16)	163,0(3)	C(46)-O(3)-V(2)	137,0(6)
O(2)-V(1)-N(16)	86,4(3)	V(2)-O(12)-V(1)	175,3(4)
O5-V2-O12	105,2(3)	O5-V2-O3	96,4(3)
O(2)-V(1)-N(1)	85,0(3)	O12-V2-N36	163,5(3)

Operação de simetria para gerar átomos equivalentes #1:  $-x + 2, -y + 2, -z$ .

O complexo (4) apresenta-se na forma de um anel de oito membros levemente distorcido (RMS = 0,3570 Å), incluindo quatro centros V=O nas direções axiais como demonstra a Figura 38.

As pontes ( $\mu_2$ -oxo) são assimétricas<sup>95</sup>, com comprimentos de ligação de V1-O12 [1,806(6) Å] e V2-O12 [1,773(6) Å]. As pontes ( $\mu_2$ -alcoolato) também são assimétricas: V1-O1 [2,038(6) Å] e V2-O1A [2,031(6) Å] o que pode ser observado na Figura 38.

KUMAGAI e colaboradores<sup>96</sup>, em 1996, sintetizaram o complexo tetrâmico  $[V_4O_4(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-O})_2(\text{OEt})_4(\text{phen})_2]$ , Figura 39, em que os centros metálicos apresentam valência mista (vanádio(IV) e (V)) observa-se que, nesse composto, os comprimentos de ligação da ponte  $\mu$ -oxo são também assimétricos, envolvendo V (V)-O o valor de 1,670(3) Å e V(IV)-O o valor de 1,962(3) Å respectivamente.

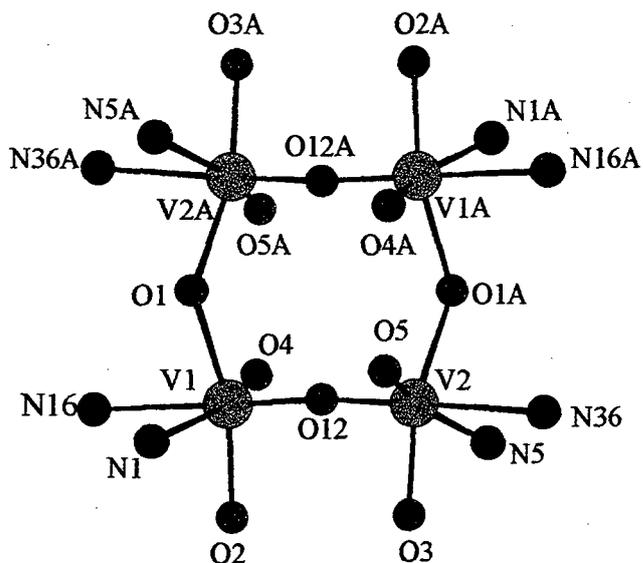


FIGURA 38 – Representação<sup>74</sup> do anel de oito membros formado pelos quatro centros metálicos e pelas ponte ( $\mu_2$ -oxo) e ( $\mu_2$ -alcoolato) do complexo (4).

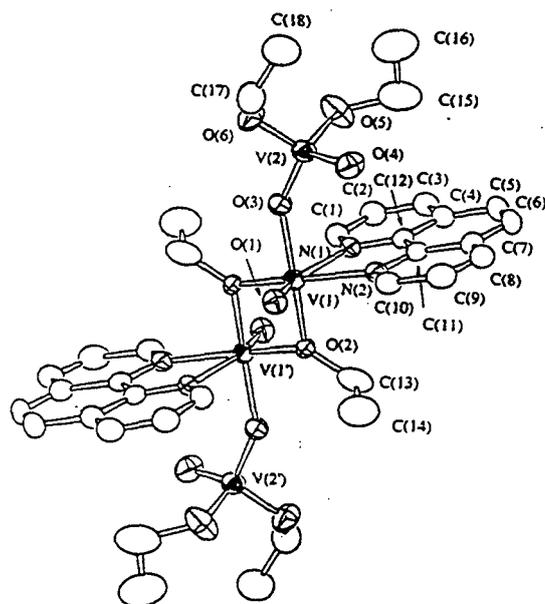


FIGURA 39 – Estrutura do complexo  $[V_4O_4(\mu\text{-OEt})_2(\mu\text{-O})_2(\text{OEt})_4(\text{phen})_2]$ <sup>96</sup>.

Os ângulos (Tabela 22) envolvidos nas pontes ( $\mu_2$ -oxo) são V1-O12-V2 [175,3(4) $^\circ$ ] e ( $\mu_2$ -alcoolato) V1-O1-V2A [127,1(3) $^\circ$ ] demonstram grande desvio do ângulo ideal de 180 $^\circ$  entre os átomos formadores do anel V1-O1-V2A-O12A-V1A-O1A-V2-O12, evidenciando um grande desvio da planaridade para este.

Uma característica interessante, para a compreensão da estrutura é a análise do ângulo interplanar entre os anéis que compõem a estrutura do complexo (4).

A Figura 40 mostra a parte assimétrica do complexo (4), e podemos observar que os ambientes de dos íons V1 e V2 são diferentes. O íon V1 possui número de coordenação igual a seis, enquanto que o íon V2 possui número de coordenação igual a cinco sendo que a sexta posição de coordenação é ocupada pelo átomo O1A que é gerado por (-1), completando o número de coordenação seis de V2 no complexo (4).

Podemos observar que os anéis V1-O2-C26-C21-C20-N1; V1-N1-C2-C3-O1; V2-O3-C46-C41-C40-N5 e V2-O1A-C3A-C4-N5, que se posicionam equatorialmente em relação aos dois centros metálicos relativamente distorcidos, tem valores de RMS de 0,2407 Å, 0,2154, Å, 0,2251 Å e 0,2179 Å respectivamente.

Os anéis quelatos V1-N1-C10-C11-N16 e V2-N5-C30-C31-N36, posicionados axialmente em relação aos dois centros metálicos, são praticamente planos com RMS de 0,0260 e 0,0645 Å, respectivamente e estão em média a 85 $^\circ$  em relação aos anéis posicionados equatorialmente ligados aos íons V1 e V2.

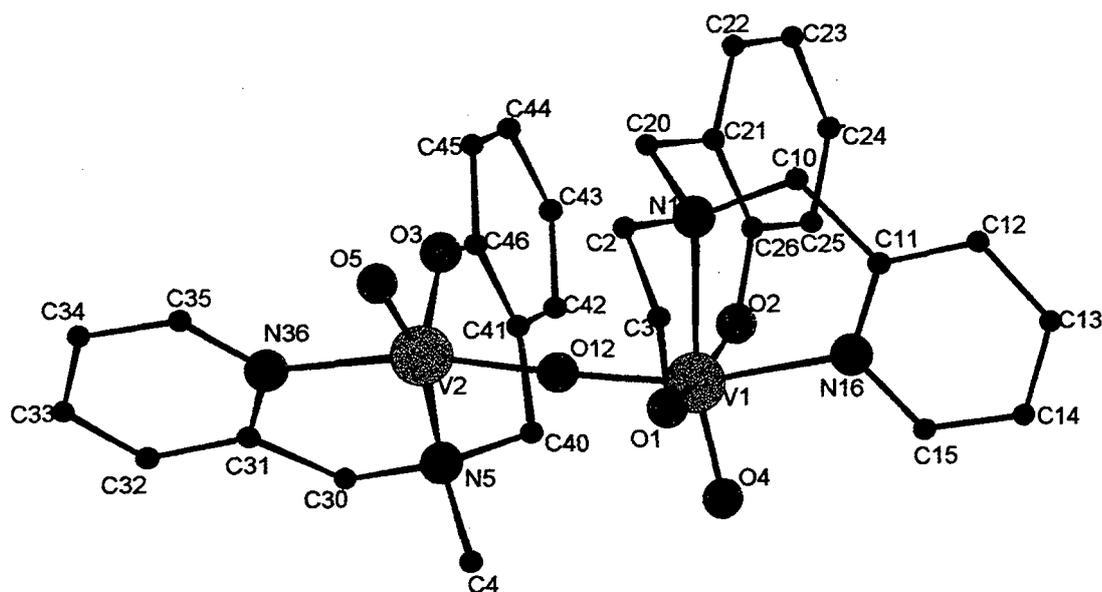


FIGURA 40 – Representação<sup>74</sup> da parte assimétrica do cátion do complexo (4).

Comparando o plano dos anéis N16-C11-C12-C13-C14-C15 e V1-N16-C11-C10-N1 com o plano dos anéis N36-C31-C32-C33-C34-C35 e V2-N5-C30-C31-N36, observa-se que ocorre uma torção de aproximadamente,  $34,5^\circ$  de um plano em relação ao outro, no complexo (4), provavelmente em consequência dos diferentes ambientes de coordenação dos íons V1 e V2 mencionados anteriormente.

Os anéis fenílicos terminais C21-C22-C23-C24-C25-C26 e C41-C42-C43-C44-C45-C46 são praticamente planos, com RMS de  $0,011\text{Å}$  e  $0,004\text{Å}$  respectivamente. Tais anéis possuem um ângulo de torção de  $13.3(7)^\circ$  entre si.

Na Tabela 23, podemos observar os valores dos ângulos interplanares, bem como o RMS dos anéis que estão presentes na parte assimétrica do cátion do complexo (4).

TABELA 23 – Ângulos interplanares (°) e RMS(Å) entre os anéis presentes na parte assimétrica do complexo (4). Desvios-padrão entre parênteses.

Anéis	Ângulos interplanares	RMS
V1-O2-C26-C21-C20-N1 e	88,6(3)	0,2407
V1-N1-C10-C11-N16		0,0260
V1-N1-C10-C11-N16 e	34,5(4)	0,0260
V2-N5-C30-C31-N36		0,0645
V1-N1-C10-C11-N16 e	87,4(3)	0,0260
V1-N1-C2-C3-O1		0,2179
V1-N1-C2-C3-O1 e	8,8(4)	0,2154
O1-C3-C4A-N5A-V2A		0,2179
V2-O3-C46-C41-C40-N5 e	86,7(3)	0,2251
V2-N5-C30-C31-N36		0,0645
V1-O2-C26-C21-C20-N1 e	5,94(4)	0,2407
V1-N1-C2-C3-O1		0,2154
V1-N1-C10-C11-N16 e	0,37(4)	0,0260
N16-C11-C12-C13-C14-C15		0,0086
V1-O2-C26-C21-C20-N1 e	14,3(5)	0,2407
C21-C22-C23-C24-C25-C26		0,0113
V2-N5-C30-C31-N36 e	85,7(3)	0,0645
V2-N5-C4-C3A-O1A		0,2179

Continuação da Tabela 23.

V2-O3-C46-C41-C40-N5 e	5,13(4)	0,2251
V2-O1A-C3A-C4-N5		0,2179
V2-N5-C30-C31-N36 e	7,8(7)	0,0645
N36-C31-C32-C33-C34-C35		0,0198
V2-O3-C46-C41-C40-N5 e	8,5(6)	0,2251
C41-C42-C43-C44-C45-C46		0,0038

A Figura 41 mostra a cela unitária monoclinica do complexo (4), em que podem ser observadas duas fórmulas elementares no seu interior. Para melhor visualização do conteúdo da cela estão demonstradas apenas o esqueleto do anel de oito membros que está presente na estrutura do complexo (4).

Nessa projeção, observa-se que os oito vértices da cela elementar estão ocupadas por uma unidade do complexo (4) e os centros das faces na direção do eixo  $c$ .

Os operadores de simetria, contidos na cela unitária monoclinica,  $P2_1/c$ , estão esquematizados nas Figuras 42, 43 e 44, e é possível observar os elementos  $2_1$  sobre a diagonal  $ac$  bem como o plano de translação-reflexão  $c$  na direção de  $b$  e também os centros de inversão nos centros das arestas e no centro da cela elementar.

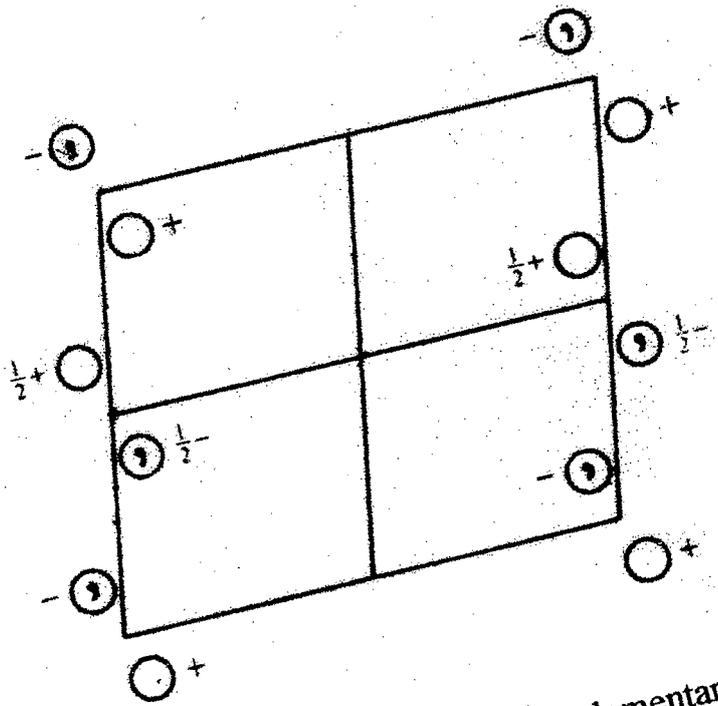
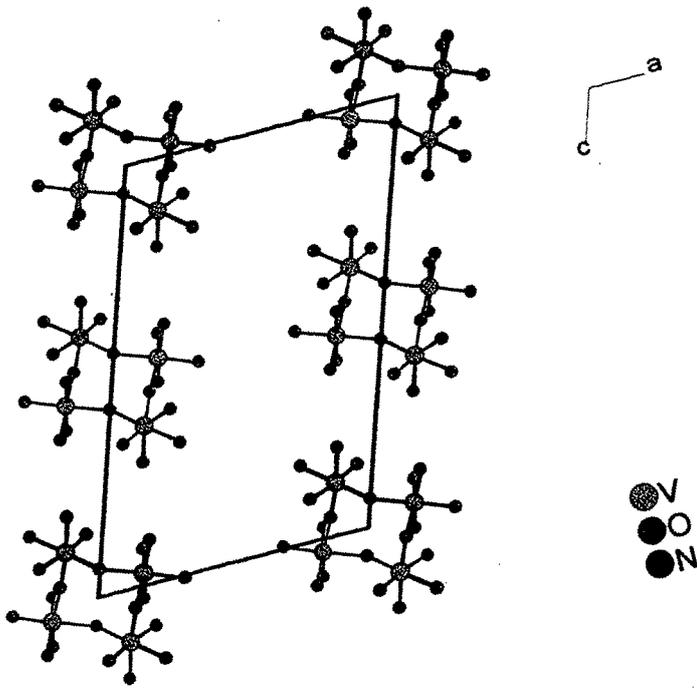


FIGURA 41 - Projecção<sup>74</sup> do conteúdo da cela elementar do complexo (4).

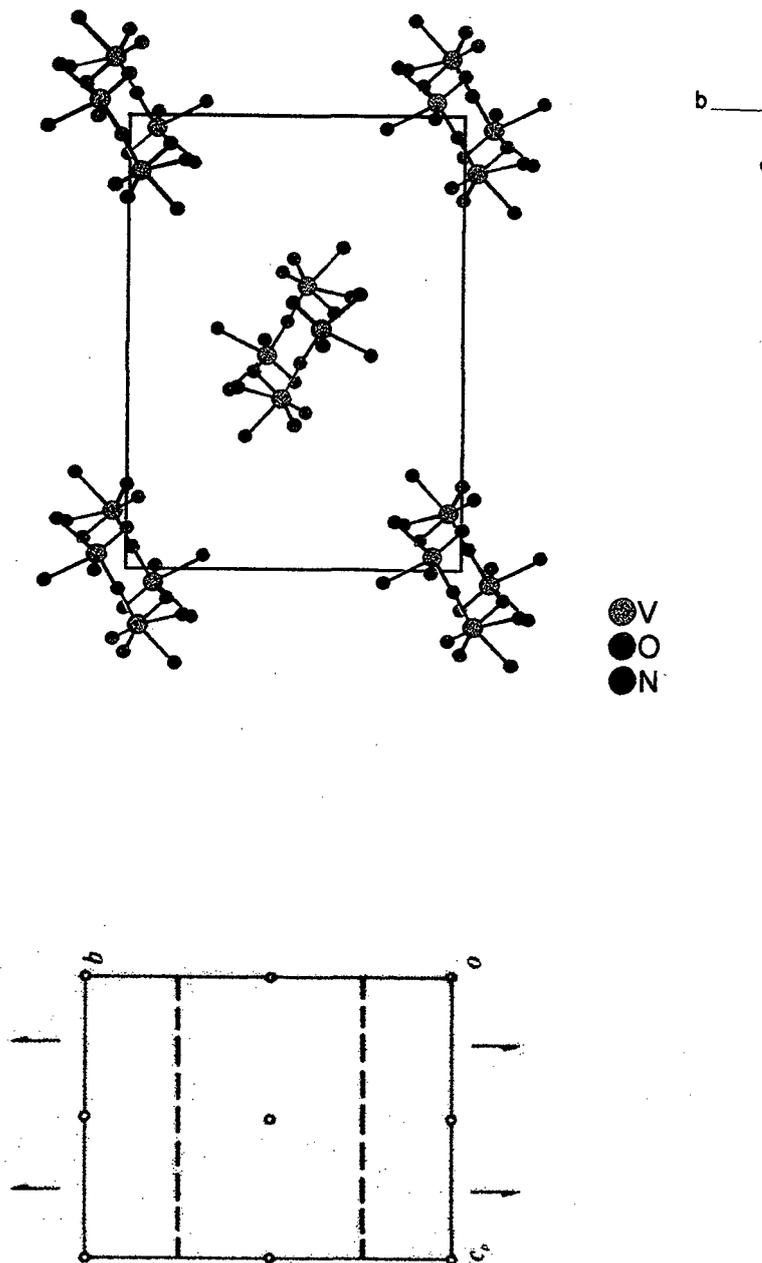


FIGURA 42 – A cela elementar do composto (4) na direção [1 0 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $P2_1/c$ .

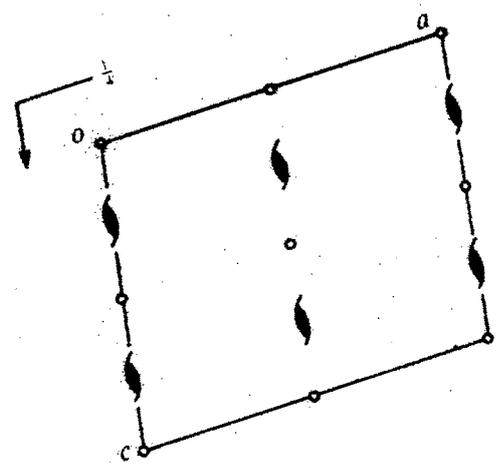
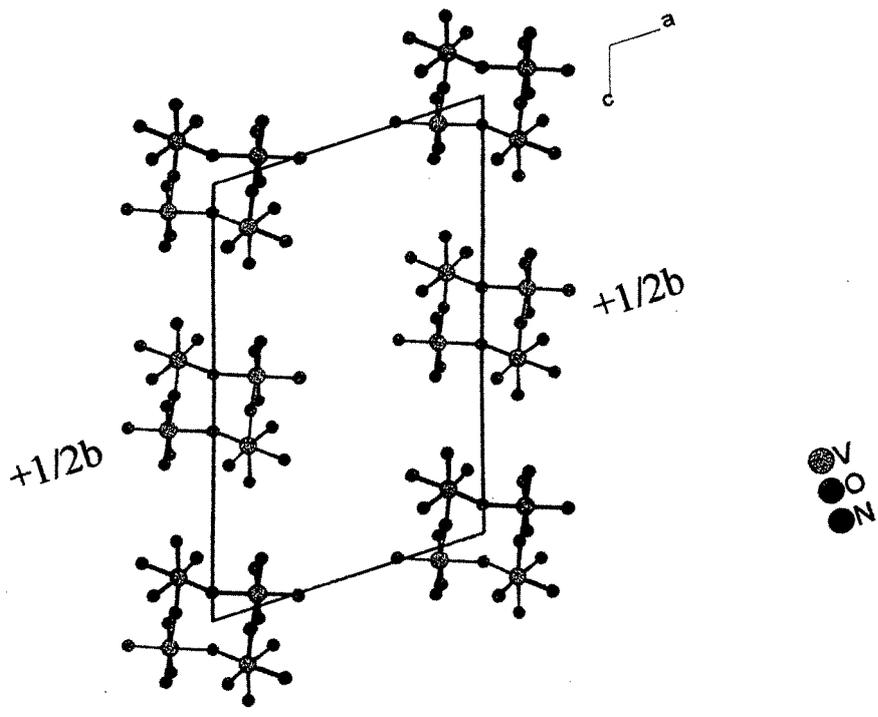


FIGURA 43 - A cela elemental do composto (4) na direção [0 1 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $P2_1/c$ .

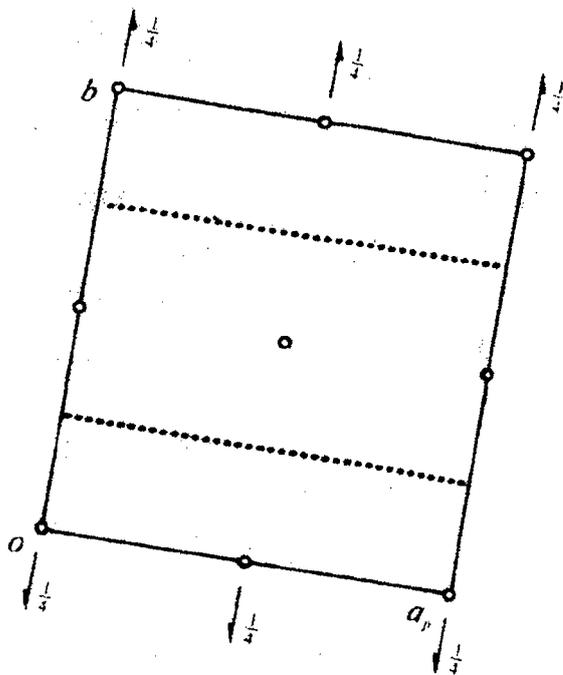
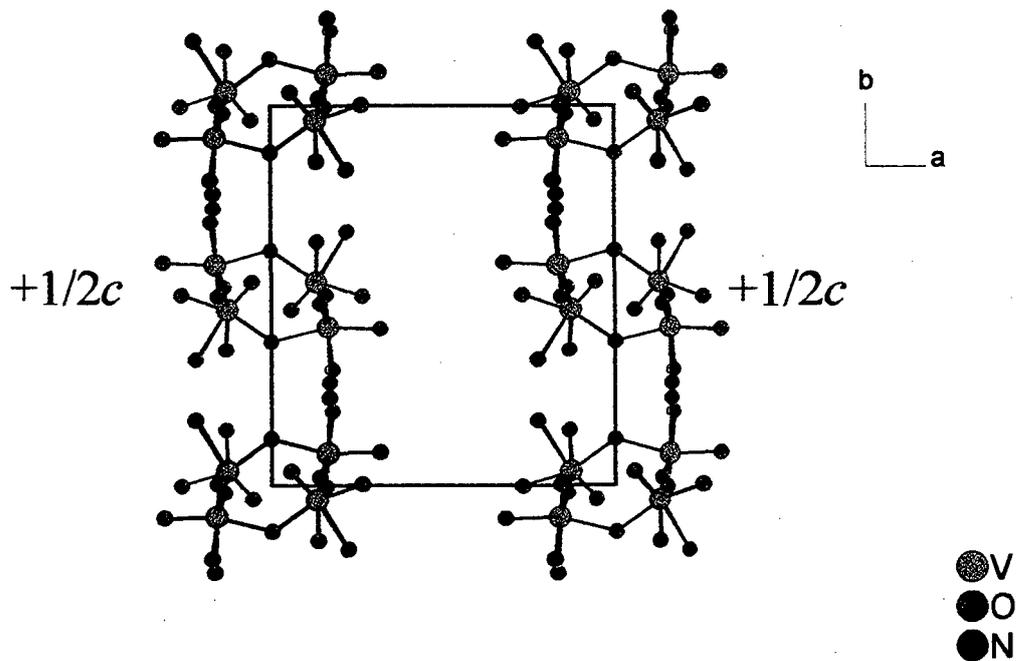


FIGURA 44 – A cela elementar do composto (4) na direção  $[0\ 0\ 1]$  evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $P2_1/c$ .

**3.9 – Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do Bis(cloro-perclorato) N, N, N', N' tetrakis-(2-piridilmetil) 1,4-butildiamina cobre(II)**  
**[Cu<sub>2</sub>tpbnCl<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (5)**

O complexo (5) foi sintetizado em metanol. Cristais adequados para a análise estrutural, por difração de raios X, foram obtidos diretamente do meio reacional apresentando habito cristalino na forma de placas, de coloração azul-clara. Um monocristal foi isolado em um fio de vidro e submetido à difração em um difratômetro automático STOE-IPDS<sup>97</sup> (*Image Plate Detector System*) dotado de detector de área, e monocromador de grafite.

Em consequência do pequeno volume do monocristal medido (aproximadamente  $10^{-3}\text{mm}^3$ ), a coleta de dados de difração foi necessariamente efetuada em um sistema dotado de detector de área. Esse equipamento permite um tempo maior de exposição do monocristal em cada orientação, pois o sistema é dotado de um detector de área com contagem de pulsos pontuais que permite uma resolução adequada do grande número de reflexões com fraca intensidade observadas com monocristais de pequeno volume em relação à intensidade de fundo.

Os parâmetros de cela unitária foram obtidos por meio do refinamento pelo método dos mínimos quadrados relativos à indexação de 25 reflexões coletadas em diferentes quadrantes da esfera de Ewald.

Para a coleta dos dados de difração, foi utilizado o método de varredura de intensidades  $\omega/\theta$ -scan.

Após as correções de Lorentz e de polarização dos dados de difração, e feita a média das reflexões simetricamente equivalentes, resultaram 2058

reflexões únicas com um índice de consistência interna  $R_{int} = 0,0751$ , e com intensidades adequadas para o refinamento da estrutura cristalina /molecular.

O complexo cristaliza, no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbca* ( número 61 – *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup>, reunindo quatro fórmulas elementares na cela unitária.

A classe integral das reflexões *h, k, l* coletadas não apresenta uma sistemática na condição de reflexão, deduzindo-se um Tipo de Bravais *P* para a cela unitária.

A solução da estrutura decorreu com Métodos Diretos<sup>73</sup> e foi refinada com base no quadrado dos fatores estruturais e a técnica da matriz completa/mínimos quadrados (minimização sobre  $\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$ , em que *w* envolve a equação de ponderação mencionada abaixo).

Todos os átomos, incluindo os de hidrogênio, foram obtidos com base nos mapas das densidades eletrônicas, envolvendo Fourier-diferenças.

Os átomos não-hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos e os de hidrogênio com parâmetros térmicos isotrópicos.

O refinamento final da estrutura, incluiu um fator de correção de extinção isotrópico.

Os fatores de espalhamento atômico foram assumidos com o programa SHELXL-97<sup>73</sup>. O refinamento final, incluindo 281 parâmetros, levou ao índice de discordância da estrutura  $R = 3,87\%$  e ao índice de discordância ponderado  $wR = 7,12\%$  com a equação de ponderação,  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0447P)^2 + 0.00001P]$  em que  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Mais detalhes quanto à coleta de dados e ao refinamento da estrutura cristalina e molecular podem ser obtidos com a Tabela 24.

As representações gráficas envolveram os programas ZORTEP<sup>87</sup> e Diamond<sup>74</sup>.

A Tabela 25 apresenta as coordenadas cristalográficas e os parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides.

TABELA 24 – Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura do complexo (5). Desvios-padrão entre parênteses.

Fórmula Empírica	$C_{28}H_{32}C_{24}Cu_2 N_6O_8$
Mol	849,48
Temperatura	293(2) (K)
Radiação empregada (Å)	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i> (número 61 – <i>International Tables for Crystallography</i> ).
<i>a</i> (Å)	10,9490(9)
<i>b</i> (Å)	15,1670(9)
<i>c</i> (Å)	20,4890(17)
Volume (Å <sup>3</sup> )	3402,5(4)
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Densidade (calculada) (Mg·m <sup>-3</sup> )	1,658
Coefficiente de absorção (mm <sup>-1</sup> )	1,621
Dimensões do cristal (mm <sup>3</sup> )	< 10 <sup>-3</sup>
Cor do cristal	Azul-claro
Varredura em $\theta$ (coleta)	3,83 – 25,88°
Índices de variação	$h = -13 \rightarrow 10$ , $k = -17 \rightarrow 16$ , $l = -23 \rightarrow 7$
Número de reflexões coletadas	4045
Número de reflexões únicas	2058 ( $R_{int} = 0,0751$ )

## Continuação da Tabela 24.

Critério para observação	[I>2.0 $\sigma(I)$ ]
Difratômetro	STOE-IPDS <sup>97</sup>
Reflexões/restrições/parâmetros	2058 / 0 / 281
Índice de discordância	$R = 3,87\%$ $wR = 7,12\%$
Densidade eletrônica residual (e $\text{\AA}^{-3}$ )	+ 0,217 / - 0,222

TABELA 25 – Coordenadas ( $10^{-4}$ ) e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos  $U_{eq}$   $\text{\AA}^2$  ( $10^{-3}$ ) para os átomos na estrutura do complexo (5). Desvios-padrão entre parênteses.

ÁTOMOS	x	y	z	$U_{(eq)}$
Cu	1053(1)	1129(1)	529(1)	32(1)
Cl(1)	-927(1)	786(1)	571(1)	46(1)
Cl(2)	899(2)	3240(2)	1444(1)	53(1)
O(1)	898(4)	2752(4)	848(3)	56(2)
O(2)	182(7)	4009(6)	1349(5)	105(3)
O(3)	332(7)	2693(7)	1926(6)	102(3)
O(4)	2093(6)	3448(7)	1607(7)	132(5)
N(2)	1113(4)	1569(4)	-382(3)	31(2)
N(1)	2905(3)	1317(3)	466(4)	28(2)
N(3)	1505(4)	758(4)	1431(4)	33(2)
C(1)	3431(6)	467(5)	215(6)	34(2)
C(2)	4809(6)	414(6)	171(7)	42(3)
C(3)	3084(6)	2045(6)	-10(5)	33(2)
C(4)	3326(5)	1532(7)	1127(5)	35(2)

Continuação da Tabela 25.

C(5)	2175(5)	1965(5)	-555(5)	34(2)
C(6)	2394(7)	2269(7)	-1160(6)	53(3)
C(7)	1504(9)	2180(10)	-1630(9)	59(4)
C(8)	398(7)	1773(7)	-1468(7)	56(3)
C(9)	252(6)	1474(6)	-859(6)	39(2)
C(10)	2617(5)	1044(6)	1627(5)	37(2)
C(11)	3009(8)	921(7)	2255(5)	54(3)
C(12)	2300(10)	495(9)	2700(8)	66(4)
C(13)	1184(11)	189(10)	2500(8)	65(4)
C(14)	818(7)	328(6)	1863(6)	50(3)

### 3.10 – Discussão da estrutura cristalina molecular de (5)

A projeção da molécula de (5) com a respectiva simbologia dos átomos, encontra-se representada na Figura 45.

O complexo (5) apresenta uma estrutura cristalina no sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbca* (número 61 – *International Tables for Crystallography*)<sup>71</sup>.

O grupo espacial centrossimétrico apresenta a simetria de Laue  $2/m\ 2/m\ 2/m$  e a cela unitária inclui quatro fórmulas elementares do complexo binuclear e nenhum átomo se encontra em uma posição cristalográfica especial.

O complexo (5) possui um centro de inversão localizado entre os átomos C2A e C2, sendo possível gerar a outra metade da molécula por

operações de inversão das coordenadas dos átomos constituintes da parte assimétrica. Os átomos gerados pela operação de simetria  $-x + 1, -y, -z$  geram a parte simétrica da molécula em que os átomos são representados pela simbologia usual mais a letra A.

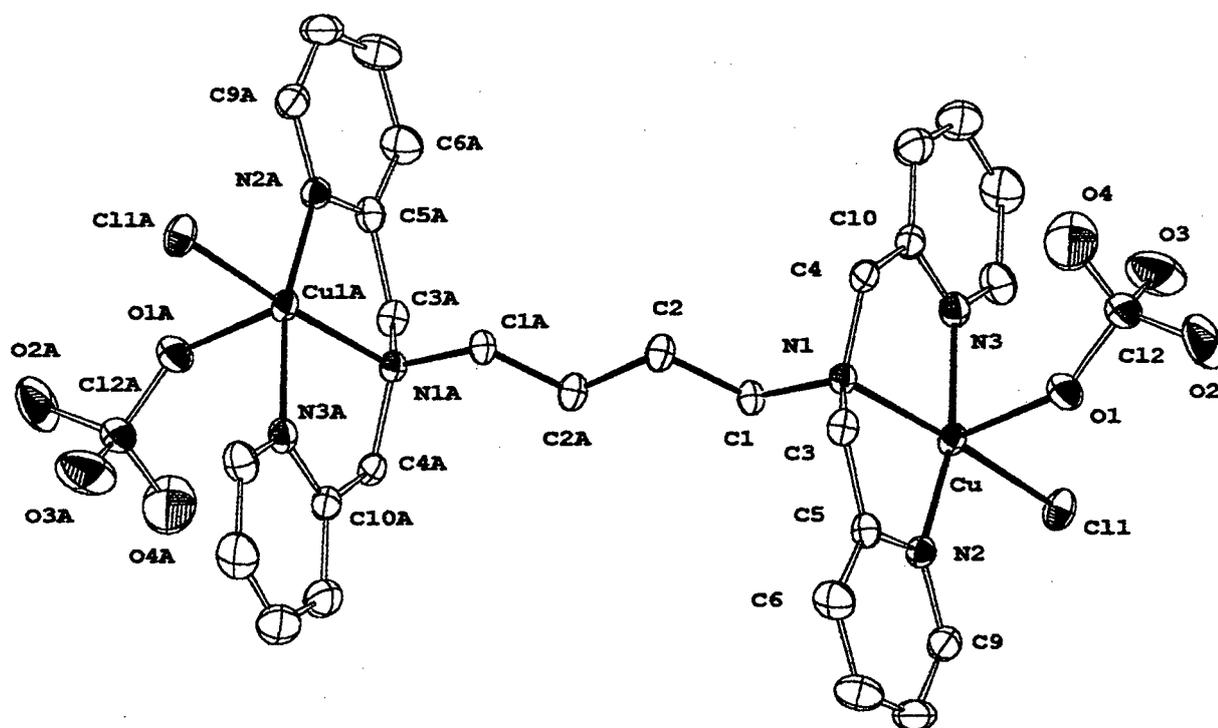


FIGURA 45 – Projeção ZORTEP<sup>87</sup> da estrutura do complexo (5). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio. Elipsóides térmicos em um nível de 30% de probabilidade. Os átomos equivalentes são gerados pela operação de simetria  $-x + 1, -y, -z$ .

Como podemos observar na Figura 45, o complexo é formado por uma molécula do ligante neutro tpbn e por dois íons de Cu(II) e para manter a eletroneutralidade do sistema, a esfera de coordenação dos centros metálicos são completados por dois ânions cloretos e dois ânions percloratos, contrabalançando as quatro cargas formais positivas oriundas dos dois íons Cu(II).

As moléculas do complexo (5) apresentam um arranjo estrutural estendido<sup>98</sup> nas três direções do espaço tridimensional por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares, envolvendo átomos de oxigênio O3 do ânion perclorato e hidrogênio H8 ligado ao C8 pertencente ao anel piridínico. Essa ligação C8-H8...O3 possui um comprimento de ligação de 2,598(3) Å e os ângulos de ligação O3...H8-C8 de 121,77(4)° e Cl2-O3...H8 121,87(2)° como mostra a Figura 46.

Uma outra forma de um arranjo estrutural estendido<sup>98</sup> envolve as ligações intermoleculares nas quais ocorre a ocupação da sexta posição de coordenação do íon Cu(II) por um Cl1 de uma molécula adjacente. Essa interação Cu...Cl1 possui um comprimento de 3,679(4) Å e ângulos Cu-Cl1...Cu de 101,4(6)° e Cl1-Cu...Cl1 de 78,6(2)° (Figura 46).

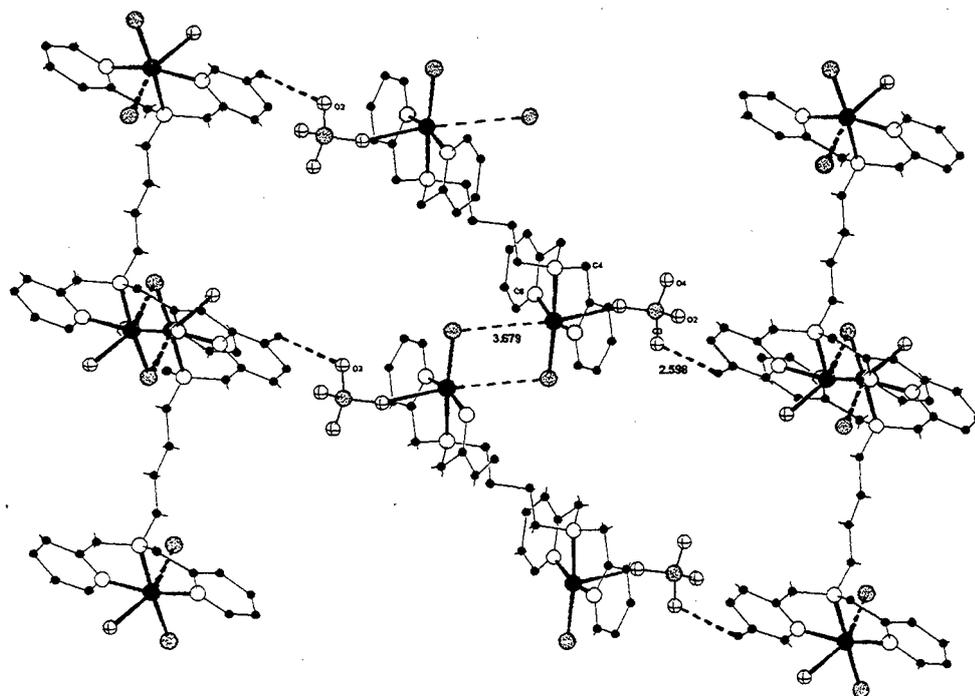


FIGURA 46 – Projeção<sup>74</sup> do arranjo estrutural estendido<sup>98</sup> do complexo (5) destacando-se as ligações intermoleculares C8-H8...O3 e Cl1...Cu.

O íon Cu(II) possui uma configuração eletrônica externa  $3d^9$  que o faz sofrer distorção de Jahn-Teller, produzindo uma grande influência nos comprimentos de ligação na sua esfera de coordenação.

Na Figura 47, está representada a projeção<sup>74</sup> da cela elementar na direção [010], mostrando o arranjo estrutural estendido<sup>98</sup> do complexo (5) por meio das ligações intermoleculares C8-H8...O3 e Cl1...Cu.

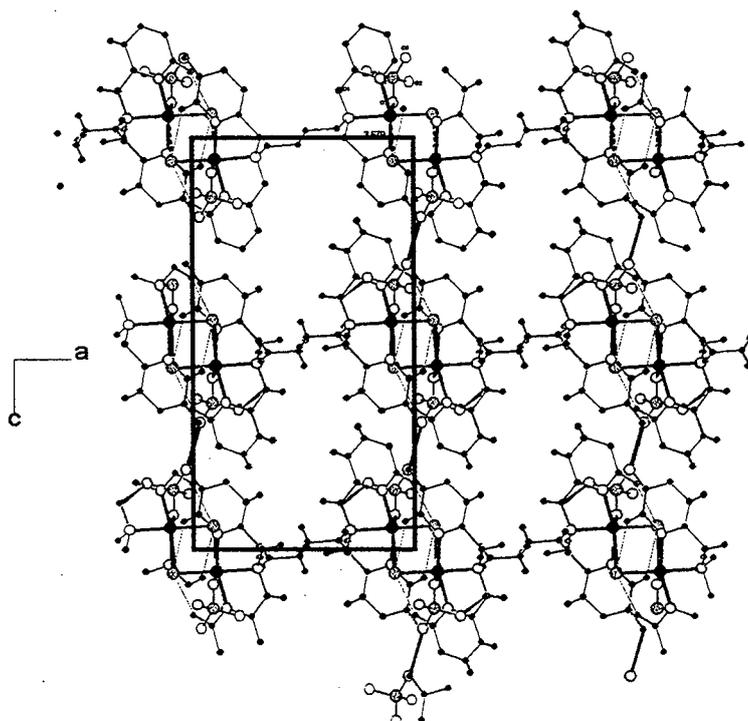


FIGURA 47 – Projeção<sup>74</sup> da cela elementar do arranjo estrutural estendido<sup>98</sup> do complexo (5) com a representação da polimerização na direção [010].

Uma das geometrias de coordenação, mais comuns, do íon Cu(II) é a octaédrica, sendo que na sua esfera de coordenação, o octaédro formado sofre uma distorção típica na qual ocorre um aumento do comprimento de ligação ao longo de um eixo de rotação de ordem quatro, obtendo-se assim quatro ligações curtas e duas longas.

Os centros metálicos no complexo (5) possuem geometria de coordenação pseudo piramidal de base quadrada, em que a base da pirâmide é composta por três nitrogênios, dois piridínicos e um amínico e ainda um ânion cloreto. A posição apical é ocupada por um oxigênio, oriundo do ânion perclorato, Figura 48.

Considerando que a soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e nitrogênio é de  $1,98 \text{ \AA}^{73}$ , e que os comprimentos das ligações Cu-N2 e Cu-N3 são de  $1,983(7) \text{ \AA}$  e  $1,994(8) \text{ \AA}$ , respectivamente, pode-se constatar a existência de duas interações fortes entre o ligante tbpn e o centro metálico.

O comprimento de ligação Cu-N1 é de  $2,051(4) \text{ \AA}$  maior que o valor esperado para a soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos. Esse valor é explicado, considerando-se o efeito do ânion cloreto ligado em posição *trans* a essa ligação.

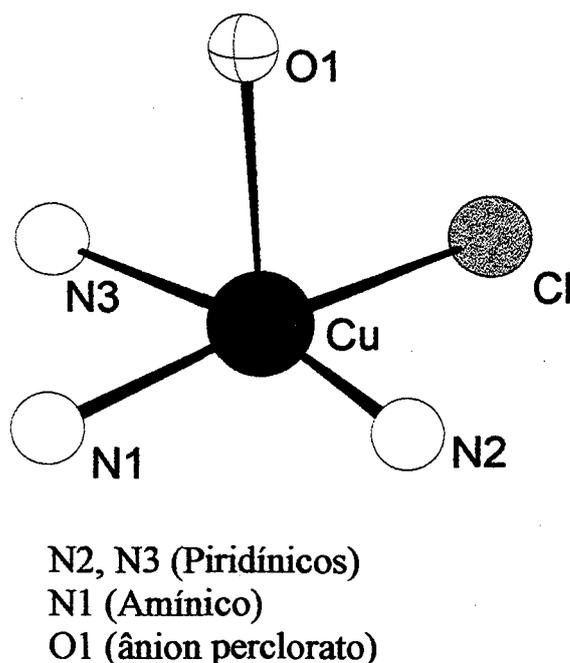


FIGURA 48 – Projeção<sup>74</sup> da esfera de coordenação dos íons cobre(II) na parte assimétrica do complexo (5).

Considerando que os raios covalentes dos átomos de cobre e oxigênio são 1,28 e 0,66 Å<sup>73</sup> e que o comprimento de Cu-O1 é de 2,551(6) Å, pode-se constatar que o ânion perclorato encontra-se fracamente coordenado ao centro metálico.

Os átomos doadores N1, N2, N3 e Cl1, ao redor do centro metálico, do complexo em estudo, formam um arranjo praticamente planar, isto é comprovado pelo valor do RMS do íon Cu(II) de 0,053 Å.

O número de coordenação cinco, com geometria piramidal com base quadrada já foi observada por ADAMS e colaboradores<sup>65</sup> nos complexos [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O e [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et, HL = 2-bis[2-(2-piridil)etil]-aminometil-4-nitrofenol]<sup>65</sup> (Figura 19).

A Tabela 26 permite comparar as distâncias cobre-nitrogênio e cobre-oxigênio nos complexo obtidos por ADAMS, H. e colaboradores<sup>65</sup> e aquelas observadas no complexo (5).

TABELA 26 – Principais distâncias interatômicas (Å) para os complexos [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O,<sup>65</sup> [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et<sup>65</sup> e o complexo em estudo Cu<sub>2</sub>tbpnCl<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Desvios-padrão entre parênteses.

[CuL(O <sub>2</sub> CMe)]·H <sub>2</sub> O		[CuL(SCN)]·MeCO <sub>2</sub> Et		Cu <sub>2</sub> tbpnCl <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
Cu-O(4)	1,970(2)	Cu-O(1)	1,938(4)	Cu-N(2)	1,983(7)
Cu-O(1)	1,982(3)	Cu-N(4)	2,012(6)	Cu-N(3)	1,994(8)
Cu-N(4)	2,046(3)	Cu-N(2)	2,026(5)	Cu-N(1)	2,051(4)
Cu-N(3)	2,085(3)	Cu-N(1)	2,100(4)	Cu-Cl(1)	2,2318(14)
Cu-N(1)	2,265(3)	Cu-N(3)	2,205(5)	Cu-O(1)	2,551(6)

Observa-se que nos três complexos da Tabela 26, as distâncias cobre-ligante variam significativamente, assumindo valores na faixa de 1,970(2) a 2,265(3) Å no complexo [CuL(O<sub>2</sub>CMe)]·H<sub>2</sub>O; de 1,938(4) a 2,205(5) Å no [CuL(SCN)]·MeCO<sub>2</sub>Et e de 1,983(7) a 2,551(6) Å no complexo (5).

Nas Tabelas 27 e 28, apresentam-se os principais comprimentos e ângulos de ligação, obtidos na solução da estrutura do complexo (5).

TABELA 27 – Principais comprimentos de ligação (Å) do complexo (5), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

Cu – N(2)	1,983(7)	Cu – Cl(1)	2,2318(14)
Cu – N(3)	1,994(8)	Cu – O(1)	2,551(6)
Cu – N(1)	2,051(4)	Cu...Cl1	3,679(4)
O3...H8	2,598(3)		

TABELA 28 – Principais ângulos de ligação (°), do complexo (5) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

N(2) – Cu – N(3)	163,54(19)	N(2) – Cu – Cl(1)	98,41(15)
N(2) – Cu – N(1)	82,0(2)	N(3) – Cu – Cl(1)	98,03(15)
N(3) – Cu – N(1)	81,5(2)	N(1) – Cu – Cl(1)	174,29(16)
Cl(1) ···Cu – Cl(1)	78,6(2)	O3...H8-C8	121,77(4)
Cl2-O3...H8	121,87(5)	Cu...Cl1...Cu	101,4(6)

Uma característica interessante para a compreensão da estrutura é análise do ângulo interplanar entre os anéis piridínicos N3–C10–C11–C12–C13–C14 (RMS de 0,006 Å) e N2–C5–C6–C7–C8–C9 (RMS de 0,006 Å) sendo de 2,03°, indicando que os dois anéis são praticamente planares.

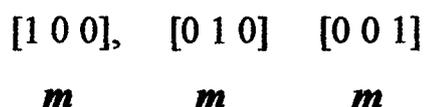
Para finalizar, observa-se que os dois anéis quelatos pertencentes à esfera de coordenação dos íons Cu(II) são praticamente coplanares entre si e com os anéis piridínicos terminais. Tal afirmação é evidenciada pelos ângulos interplanares e os valores dos RMS observados, Tabela 29.

TABELA 29 – Ângulos interplanares ( $^{\circ}$ ) entre os anéis presentes e o valor do RMS ( $\text{\AA}$ ) de cada anel da parte assimétrica da estrutura do (5). Desvios-padrão entre parênteses.

Anéis	Ângulos	RMS
N3-C10-C11-C12-C13-C14 e Cu-N3-C10-C4-N1	7,40(45)	0,006 e 0,168
Cu-N3-C10-C4-N1 e Cu-N2-C5-C3-N1	12,89(33)	0,168 e 0,172
N2-C5-C6-C7-C8-C9 e Cu-N2-C5-C3-N1	11,17(42)	0,006 e 0,172
N3-C10-C11-C12-C13-C14 e N2-C5-C6-C7-C8-C9	2,03(21)	0,006 e 0,006

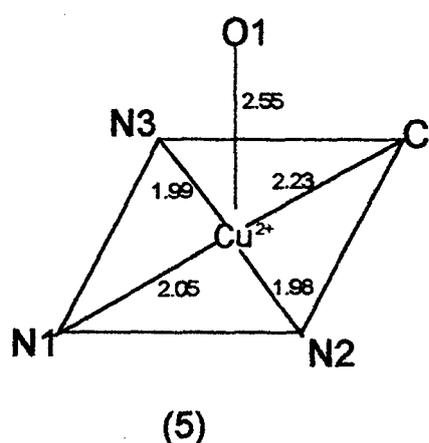
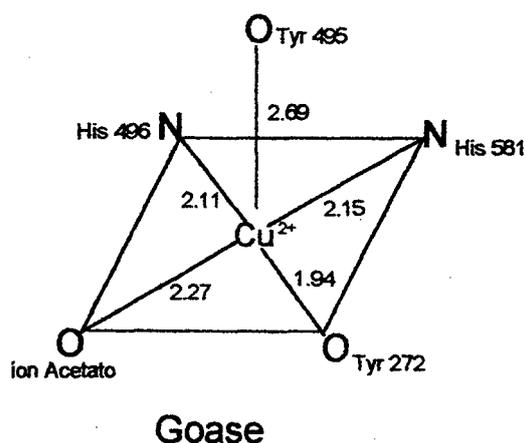
Na Figura 49, estão ilustradas as quatro fórmulas elementares do complexo (5) contidas na cela unitária ortorrômbica.

No sistema ortorrômbico, as direções fundamentais de observação para a composição da simetria da cela elementar são [1 0 0], [0 1 0] e [0 0 1]. Nessas direções, são observados três planos especulares *m*, que compõem o grupo de Laue *mmm*, correspondentes aos grupos espaciais ortorrômbicos:



Esses três planos especulares foram identificados nas direções de observação  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  e  $[0\ 0\ 1]$  bem como os eixos de rotação secundários 2 nestas direções, corroborando assim com a simetria  $2/m\ 2/m\ 2/m$  da rede tridimensional determinante da classe ortorrômbica.

As Figuras 50, 51 e 52 estão representadas as três projeções da cela elementar ortorrômbica do complexo (5) contidas nas direções de observação  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  e  $[0\ 0\ 1]$  respectivamente. Nessas Figuras, também estão representados os operadores de simetria do grupo espacial  $Pbca$ . Para melhor entendimento, foram representadas somente as esferas de coordenação dos centros metálicos, mostrando assim os planos de translação-reflexão, eixos secundários de rotação-translação e centro de inversão característicos nesse grupo espacial,  $Pbca$ .



Os esquemas acima mostram as esferas de coordenação da Goase do complexo (5), relacionando assim os comprimentos de ligação entre o centro

metálico e os átomos doadores, comprovando, desse modo parcial, a similaridade entre a enzima e o modelo proposto.

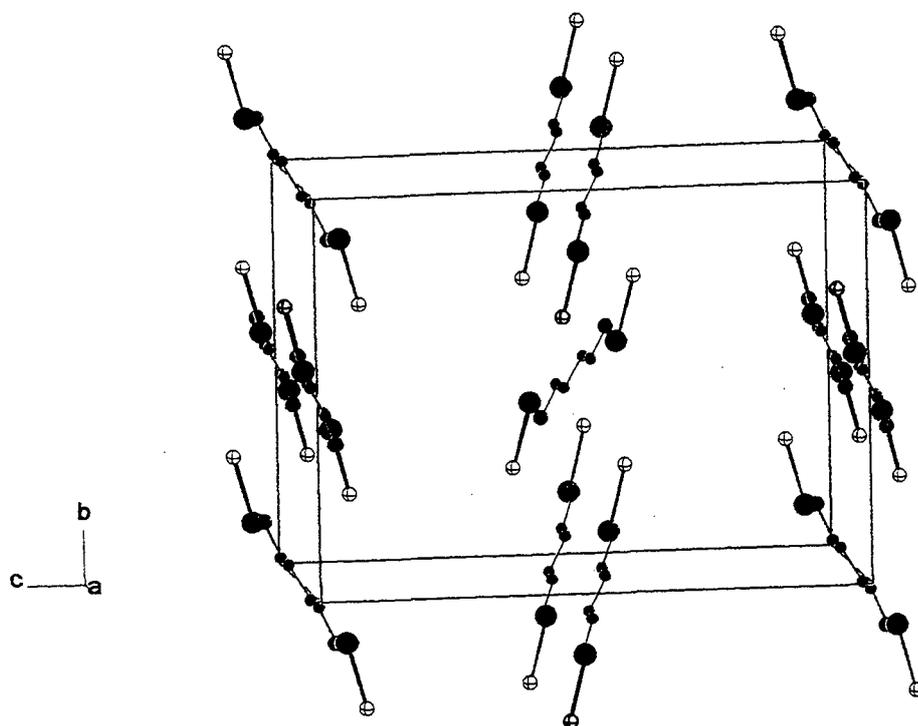


FIGURA 49 – Projeção<sup>74</sup> da cela elementar do complexo (5) com a representação do conteúdo com quatro fórmulas moleculares.

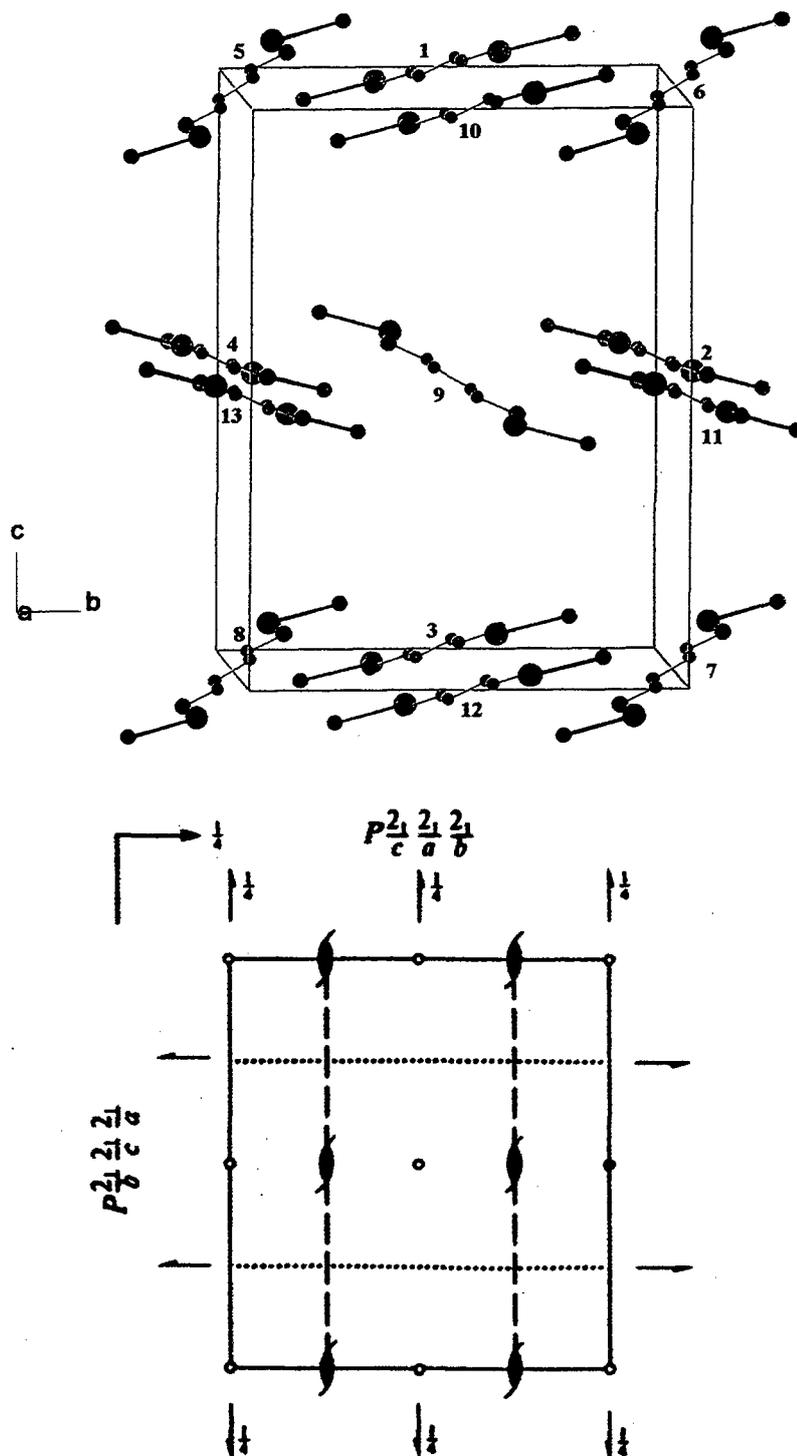


FIGURA 50 – A cela elementar do composto (5) nas direções [1 0 0] evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial *Pbca*.

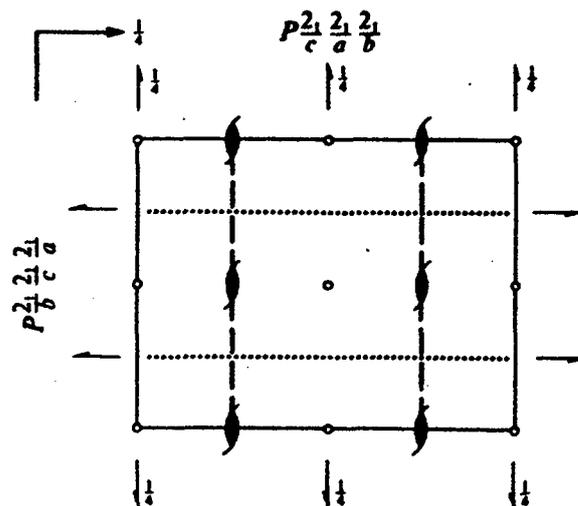
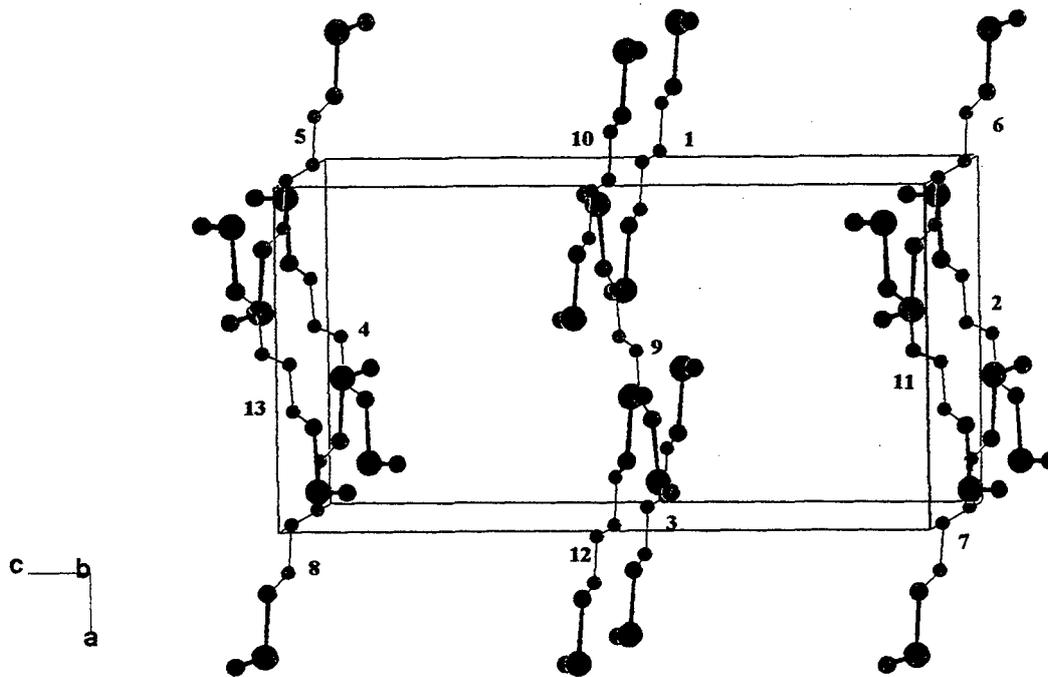


FIGURA 51 – A cela elemental do composto (5) nas direções  $[0\ 1\ 0]$  evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $Pbca$ .

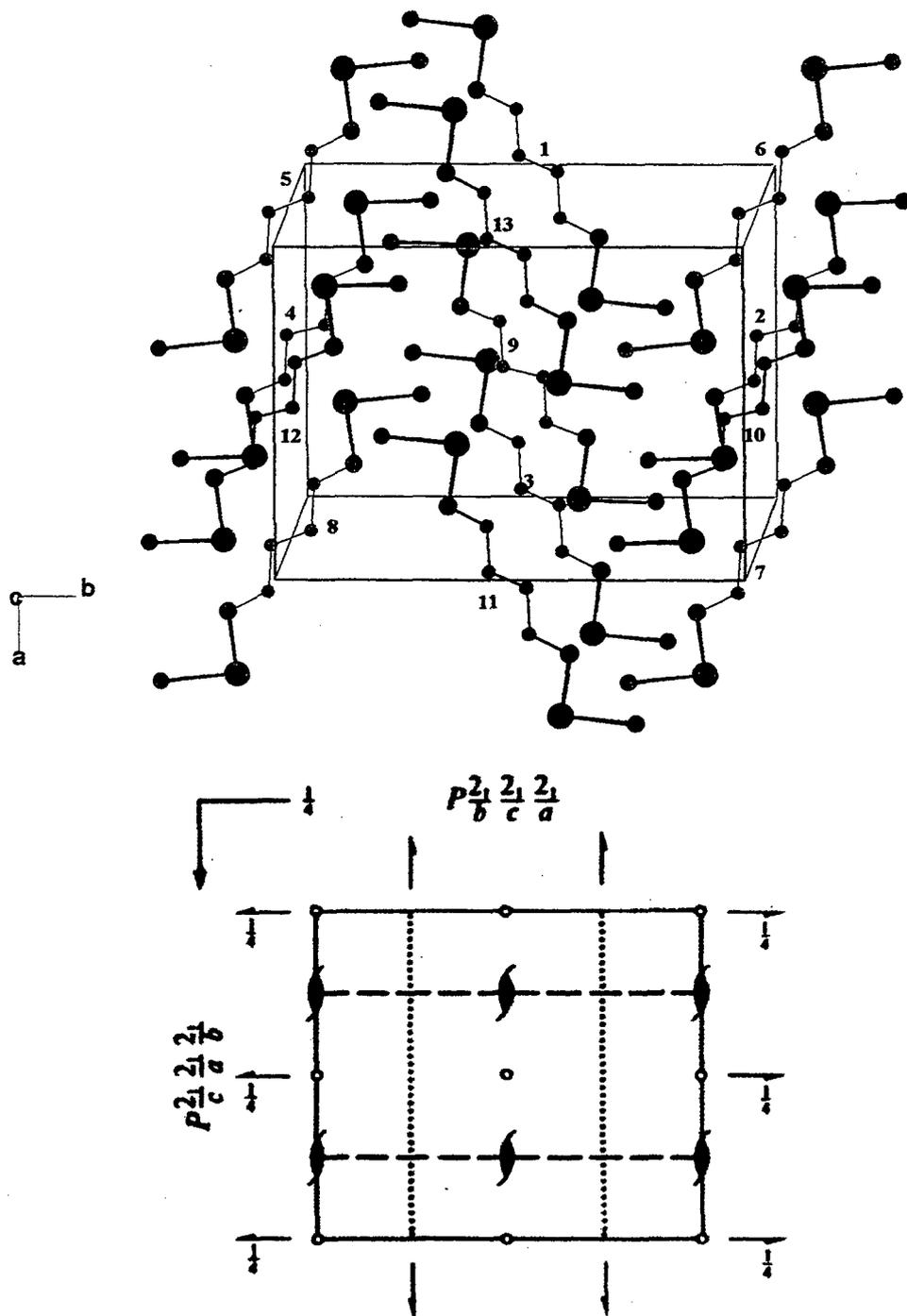


FIGURA 52 – A cela elemental do composto (5) nas direções  $[0\ 0\ 1]$  evidenciando os operadores de simetria do grupo espacial  $Pbca$ .

## CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos inicialmente apresentados na página 31, para este trabalho, e levando em consideração os resultados obtidos, conclui-se que:

1 – Os compostos mono-, bi- e tetranucleares de vanádio e o composto polímero de cobre(II), sintetizados neste trabalho, fornecem subsídios importantes para a compreensão da química desses metais, bem como de metaloenzimas que os contêm como centros metálicos.

2 – Os ligantes tpen, Htpn, tpbn e H<sub>3</sub>bbppnol podem ser utilizados como ligantes quelatos multidentados para sintetizar novos complexos de interesse bioinorgânico, pois apresentam grupos piridínicos, fenólicos (tirosina) e amínicos (arginina, histidina) que podem atuar como sítios doadores em muitas biomoléculas naturais.

3 – Foi possível a elucidação estrutural dos complexos [VO<sub>2</sub>(tpen)]Cl·H<sub>2</sub>O (**1**), [(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(tpn)]I·2H<sub>2</sub>O (**2**), [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(tpbn)(acac)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**3**), {(VO)<sub>2</sub>[C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>-N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>](μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**4**) e Cu<sub>2</sub>tpbnCl<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**5**) por meio da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios X.

4 – O complexo (**1**) foi a primeira espécie catiônica, em que o grupo *cis*[VO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> está coordenado exclusivamente por quatro átomos de nitrogênio pertencentes a um ligante neutro (tpen)<sup>78</sup>.

5 – Os complexos (1) e (2), que possuem V(V), com base de dados da literatura, são candidatos que podem atuar como inibidores no fluxo de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , através da parede celular e da enzima ATPase que auxilia nesse processo (bomba sódio-potássio).

6 – O cátion do complexo (2) contém um núcleo  $(\text{O}_2\text{V}^{\text{v}}-\text{OR}-\text{V}^{\text{v}}\text{O}_2)^+$  o qual já se encontra descrito na literatura para outros compostos, sem, contudo, ter sido caracterizado cristalograficamente.

7 – O complexo (3) possui comprimentos de ligação V-O e V-N similares aos valores encontrados para a bromoperoxidase reduzida e o ligante tbpn presente no complexo (3) possui grupos piridínicos que simulam os grupos imidazóis, que estão, provavelmente coordenados nesta metaloenzima.

8 – De acordo com a literatura, complexos tetranucleares, como o (4), podem ser responsáveis pelos efeitos tóxicos de vanadatos observados em humanos e plantas e podem ser considerados também como uma espécie ativa em sistemas biológicos.

9 – O complexo (5) é um exemplo que pode servir de modelo que simula estruturalmente o sítio da Galactose Oxidase.

## GLOSSÁRIO

DMF – N, N-dimetilformamida

Py – Piridina

bpy – Bipyridina

EPR – Electron Paramagnetic Resonance

EXAFS – Extended X Ray Absorption Fine Structure

UV – Ultravioleta

THF – Tetraidrofurano

tpen – N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina

Htpn – N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil-2-ol-1,3-propanodiamina)

tpbn – N, N, N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-butanodiamina

H<sub>3</sub>bbppnol – N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)]-1,3-diamino  
-2-hidroxipropano

Å – Angstrom

ATP – Trifosfato de adenosina

ADP – Difosfato de adenosina

*R* – Índice de discordância

*R<sub>w</sub>* – Índice de discordância ponderado

*F<sub>o</sub>* – Fatores estruturais observados

*F<sub>c</sub>* – Fatores estruturais calculados

*Z* – Número de fórmulas elementares na cela elementar

*h k l* – Índices de Miller

*a b c* – Eixos cristalográficos

*a\* b\* c\** – Eixos cristalográficos recíprocos

*α β γ* – Ângulos entre eixos cristalográficos

V-BrPO – Bromoperoxidase

V-Nase – Vanádio nitrogenase

V-tf – Vanádio-tranferrina

Goase – Galactose Oxidase

HB(Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub> – (3,5-dimetilpirazolil)borato

edta – Ácidoetilenodiaminotetracético

Pi – Fosfato inorgânico

BBPEN – N,N'-bis(hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-piridilmetil)etilenodiamina

L – Ligante

His – Histidina

Tyr – Tirosina

acac – Acetilacetato

ORTEP – Oak Ridge Thermal Elipsoid Programm

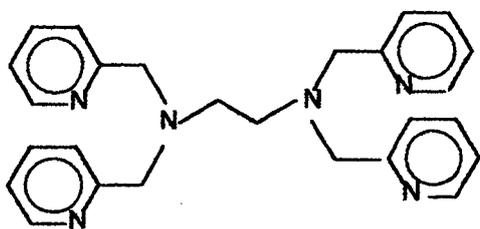
RMS – Desvio médio quadrático da planaridade.

F – Fraca

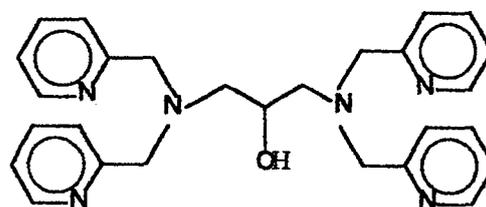
M – Média

MF – Muito forte

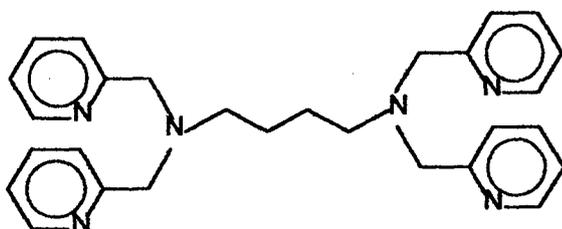
**ANEXO 1 : Estrutura dos ligantes tpen , Htppn, tpbn e H<sub>3</sub>bbppnol**



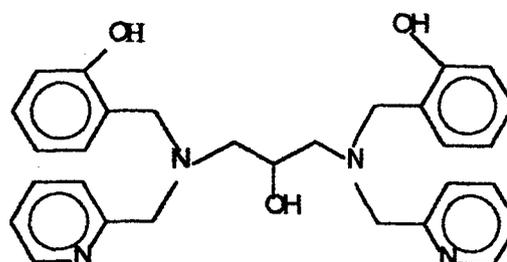
tpen



Htppn



tpbn

H<sub>3</sub>bbppnol

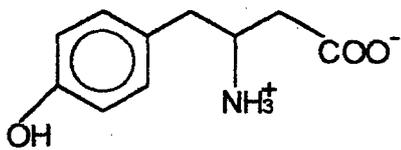
tpen – N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina.

Htppn – N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil-2-ol-1,3-propanodiamina)

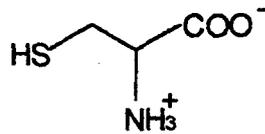
tpbn – N, N, N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)1,4-butanodiamina.

H<sub>3</sub>bbppnol – N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)]-1,3-diamino-2-hidroxipropano.

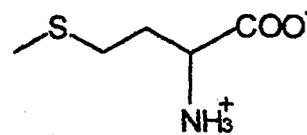
**ANEXO 2: Estruturas de alguns aminoácidos que atuam com ligantes em complexos nos sistemas biológicos**



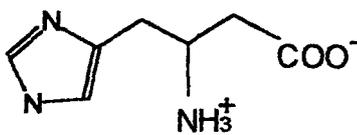
Tirosina (Tyr)



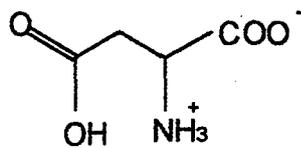
Cisteina (Cys)



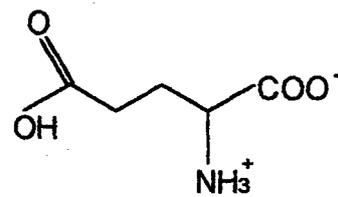
Metionina (Met)



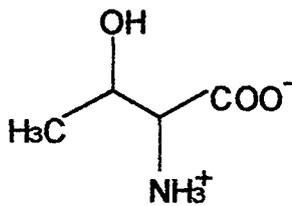
Histidina (His)



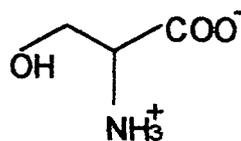
Acido Aspartico (Asp)



Acido Glutamico (Glu)



Treonina (Thr)



Serina (Ser)

**ANEXO 3 – Tabelas complementares dos complexos (1), (2), (3), (4) e (5)**

[VO<sub>2</sub>(tpen)]Cl·H<sub>2</sub>O (1)

TABELA 1 – Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvio-padrão entre parênteses, do complexo (1).

V – O(1)	1,615(2)	C(2) – C(21)	1,507(3)
V – N(1)	2,349(2)	C(11) – C(12)	1,387(3)
V – N(11)	2,123(2)	C(12) – C(13)	1,381(3)
N(1) – C(1)	1,484(3)	C(13) – C(14)	1,375(4)
N(1) – C(2)	1,499(3)	C(14) – C(15)	1,384(3)
N(1) – C(3)	1,485(3)	C(21) – C(22)	1,387(3)
N(11) – C(11)	1,342(3)	C(22) – C(23)	1,381(4)
N(11) – C(15)	1,344(3)	C(23) – C(24)	1,371(5)
N(22) – C(21)	1,338(3)	C(24) – C(25)	1,375(5)
N(22) – C(25)	1,338(4)	C(3) – C(3 <sup>i</sup> )	1,513(4)
C(1) – C(11)	1,499(3)		

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: (i)  $3/2 - x, y, 1/2 - z$ .

TABELA 2 – Ângulos de ligação (°), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (1).

O(1) – V – N(1)	89,61(8)	N(22) – C(21) – C(22)	122,1(2)
O(1) – V – N(11)	96,92(8)	C(2) – C(21) – C(22)	121,9(2)

## Continuação da Tabela 2.

N(1) – V – N(11)	73,68(7)	C(21) – C(22) – C(23)	119,0(3)
V – N(1) – C(1)	103,2(1)	C(22) – C(23) – C(24)	119,3(3)
V – N(1) – C(2)	111,4(1)	C(23) – C(24) – C(25)	118,1(3)
V – N(1) – C(3)	109,3(1)	N(22) – C(25) – C(24)	123,8(3)
C(1) – N(1) – C(2)	109,6(2)	N(1) – C(1) – C(11)	109,9(2)
C(1) – N(1) – C(3)	110,5(2)	N(1) – C(2) – C(21)	115,1(2)
C(2) – N(1) – C(3)	112,5(2)	N(11) – C(11) – C(1)	116,3(2)
V – N(11) – C(11)	118,1(1)	N(11) – C(11) – C(12)	121,6(3)
V – N(11) – C(15)	122,6(2)	C(1) – C(11) – C(12)	122,0(2)
C(11) – N(11) – C(15)	119,0(2)	O(1) – V – O(1 <sup>i</sup> )	107,90(2)
C(21) – N(22) – C(25)	117,7(2)	O(1) – V – N(1 <sup>h</sup> )	159,67(1)
C(11) – C(12) – C(13)	118,8(2)	O(1) – V – N(11 <sup>i</sup> )	93,48(1)
C(12) – C(13) – C(14)	119,8(2)	N(1) – V – N(1 <sup>h</sup> )	75,52(1)
C(13) – C(14) – C(15)	118,4(2)	N(1) – V – N(11 <sup>i</sup> )	92,16(7)
N(11) – C(15) – C(14)	122,3(2)	N(11) – V – N(11 <sup>i</sup> )	162,3(1)
N(22) – C(21) – C(2)	116,0(2)	N(1) – C(3) – C(3 <sup>i</sup> )	110,2(2)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: (i)  $3/2 - x$ ,  
 $y, 1/2 - z$ .

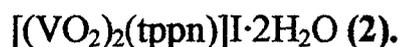


TABELA 1 – Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2).

V(1) – O(1)	1,624(3)	V(2) – O(4)	1,612(3)
V(1) – O(2)	1,614(3)	V(2) – O(5)	1,940(2)
V(1) – O(5)	2,204(2)	V(2) – N(2)	2,284(3)
V(1) – N(1)	2,275(4)	V(2) – N(3)	2,136(3)
V(1) – N(11)	2,103(3)	V(2) – N(41)	2,313(3)
V(1) – N(21)	2,106(3)	V(1)····V(2)	3,690(3)
V(2) – O(3)	1,631(3)		

TABELA 2 – Ângulos de ligação (°), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (2).

O(1) – V(1) – O(2)	106,0(1)	O(3) – V(2) – O(4)	105,8(1)
O(1) – V(1) – O(5)	164,9(5)	O(3) – V(2) – O(5)	100,7(1)
O(1) – V(1) – N(1)	90,6(1)	O(3) – V(2) – N(2)	91,1(1)
O(1) – V(1) – N(11)	93,7(1)	O(3) – V(2) – N(31)	89,8(1)
O(1) – V(1) – N(21)	93,1(1)	O(3) – V(2) – N(41)	162,2(1)
O(2) – V(1) – O(5)	88,9(1)	O(4) – V(2) – O(5)	108,3(1)
O(2) – V(1) – N(1)	163,4(1)	O(4) – V(2) – N(2)	161,1(1)
O(2) – V(1) – N(11)	103,6(1)	O(4) – V(2) – N(31)	94,5(1)
O(2) – V(1) – N(21)	101,7(1)	O(4) – V(2) – N(41)	89,4(1)
O(5) – V(1) – N(1)	74,6(1)	O(5) – V(2) – N(2)	78,3(2)
O(5) – V(1) – N(11)	85,4(2)	O(5) – V(2) – N(31)	151,1(1)
O(5) – V(1) – N(21)	80,9(1)	O(5) – V(2) – N(41)	82,7(1)

## Continuação da Tabela 2.

N(1) – V(1) – N(11)	75,4(1)	N(2) – V(2) – N(31)	74,5(1)
N(1) – V(1) – N(21)	76,2(1)	N(2) – V(2) – N(41)	72,4(1)
N(11) – V(1) – N(21)	150,9(1)	V(1) – O(5) – V(2)	126,2(1)



TABELA 1 – Coordenadas e parâmetros de temperatura equivalentes isotrópicos para os átomos de hidrogênio na estrutura cristalina do complexo (3).

Atomos	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
H11	0,0291	1,0274	0,2218	5,0
H12	-0,0658	0,8974	0,2836	5,0
H13	0,1823	0,4524	0,5097	5,0
H14	0,3989	0,3074	0,5067	5,0
H15	0,5921	0,3890	0,3686	5,0
H16	0,5725	0,6183	0,2468	5,0
H21	0,0580	0,6728	0,3347	5,0
H22	0,0687	0,6964	0,4426	5,0
H23	-0,1527	0,8586	0,1278	5,0
H24	-0,0788	0,7754	-0,0244	5,0
H25	0,1650	0,7397	-0,0848	5,0
H26	0,3403	0,7793	0,0075	5,0
H31	0,1727	1,0390	0,3542	5,0
H32	0,2064	0,8972	0,4416	5,0
H41	-0,0456	0,8746	0,4946	5,0
H42	-0,0730	1,0191	0,4125	5,0
H311	0,7146	1,0777	0,3245	5,0
H312	0,5859	1,1139	0,4033	5,0
H313	0,6313	0,9544	0,4110	5,0
H331	0,5315	1,2640	0,2076	5,0
H351	0,3011	1,4067	0,1110	5,0

Continuação da Tabela 1.

H352	0,4218	1,3812	0,0227	5,0
H353	0,2659	1,3332	0,0314	5,0

TABELA 2 – Parâmetros térmicos anisotrópicos, com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (3).

Átomos	U(1, 1)	U(2, 2)	U(3, 3)	U(1, 2)	U(1, 3)	U(2, 3)
V	0,0504(4)	0,0501(3)	0,0043(3)	-0,0074(3)	-0,0074(3)	0,0131(2)
O1	0,039(1)	0,055(1)	0,073(2)	-0,009(1)	-0,004(1)	-0,020(1)
O2	0,056(2)	0,050(1)	0,056(1)	-0,006(1)	0,005(1)	-0,009(1)
O3	0,079(2)	0,077(2)	-0,003(2)	-0,0018(2)	-0,015(1)	-0,015(1)
N1	0,041(1)	0,041(1)	0,030(1)	-0,003(1)	-0,008(1)	-0,011(1)
N11	0,047(2)	0,045(1)	0,046(1)	-0,000(1)	-0,007(1)	-0,018(1)
N21	0,078(2)	0,049(2)	0,033(1)	0,000(2)	-0,006(1)	-0,013(1)
C1	0,048(2)	0,050(2)	0,035(1)	0,001(2)	-0,015(1)	-0,012(1)
C2	0,044(2)	0,044(2)	0,036(2)	-0,006(1)	-0,002(1)	-0,012(1)
C3	0,034(2)	0,048(2)	0,036(1)	-0,003(1)	-0,006(1)	-0,0016(1)
C4	0,033(2)	0,050(2)	0,035(1)	-0,002(1)	-0,006(1)	-0,016(1)
C12	0,045(2)	0,044(2)	0,038(1)	-0,005(1)	-0,010(1)	-0,017(1)
C13	0,060(2)	0,052(2)	0,054(2)	-0,005(2)	-0,013(2)	-0,012(2)
C14	0,072(3)	0,051(2)	0,077(3)	0,007(2)	-0,024(2)	-0,011(2)
C15	0,060(3)	0,061(2)	0,088(3)	0,014(2)	-0,020(2)	-0,026(2)
C16	0,051(2)	0,060(2)	0,072(2)	0,004(2)	-0,006(2)	-0,027(2)
C22	0,081(2)	0,043(2)	0,035(2)	-0,008(2)	-0,022(2)	-0,005(1)

## Continuação da Tabela 2.

C23	0,103(3)	0,054(2)	0,047(2)	-0,014(2)	-0,042(2)	-0,005(2)
C24	0,155(4)	0,053(2)	0,051(2)	-0,021(2)	-0,053(2)	-0,006(2)
C25	0,157(5)	0,066(3)	0,043(2)	-0,004(3)	-0,023(3)	-0,020(2)
C26	0,125(4)	0,064(2)	0,037(2)	0,003(3)	-0,008(2)	-0,019(2)
C31	0,065(3)	0,084(3)	0,160(4)	-0,017(2)	-0,047(3)	-0,033(3)
C32	0,037(2)	0,067(2)	0,093(3)	-0,015(2)	0,004(2)	-0,027(2)
C33	0,054(2)	0,058(2)	0,103(3)	-0,018(2)	-0,005(2)	-0,017(2)
C34	0,056(2)	0,049(2)	0,077(3)	-0,010(2)	0,023(2)	-0,010(2)
C35	0,074(3)	0,055(3)	0,108(4)	-0,011(2)	0,009(3)	-0,005(3)
P	0,0668(6)	0,0469(5)	0,0547(5)	-0,0043(5)	-0,0116(5)	0,0172(4)
F1	0,085(2)	0,065(1)	0,122(2)	-0,007(1)	-0,007(1)	-0,038(1)
F2	0,180(3)	0,063(2)	0,091(2)	0,026(2)	-0,022(2)	-0,030(1)
F3	0,210(3)	0,209(3)	0,171(2)	0,080(3)	-0,129(2)	-0,127(2)
F4	0,143(3)	0,171(3)	0,258(3)	0,016(2)	-0,120(2)	-0,100(2)
F5	0,104(2)	0,090(2)	0,124(3)	0,002(2)	-0,008(2)	0,004(2)
F6	0,281(3)	0,083(2)	0,254(3)	0,069(2)	0,215(2)	0,069(2)

TABELA 3 – Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (3).

V – O1	1,998(3)	C1 – C22	1,512(4)
V – O2	1,984(2)	C2 – C12	1,482(4)
V – O3	1,585(3)	C3 – C4	1,529(4)
V – N1	2,351(2)	C12 – C13	1,3878(5)
V – N11	2,129(3)	C13 – C14	1,371(5)

## Continuação da Tabela 3.

V – N21	2,126(3)	C14 – C15	1,376(6)
O1 – C32	1,268(4)	C15 – C16	1,369(6)
O2 – C34	1,276(5)	C22 – C23	1,405(5)
N1 – C1	1,479(4)	C23 – C24	1,398(6)
N1 – C2	1,489(4)	C24 – C25	1,351(7)
N1 – C3	1,489(4)	C25 – C26	1,372(7)
N11 – C12	1,338(4)	C31 – C32	1,508(6)
N11 – C16	1,340(4)	C32 – C33	1,374(6)
N21 – C22	1,338(5)	C33 – C34	1,395(6)
N21 – C26	1,330(4)	C34 – C35	1,509(6)
P – F1	1,598(2)	P – F4	1,522(5)
P – F2	1,555(3)	P – F5	1,579(4)
P – F3	1,578(5)	P – F6	1,474(5)

Operador de simetria -x, -y +2, -z + 1.

TABELA 4 – Ângulos de ligação ( $^{\circ}$ ), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (3).

O1 – V – O2	87,7(7)	V – N11 – C16	120,7(2)
O1 – V – O3	101,4(1)	C12 – N11 – C16	118,5(4)
O1 – V – N1	91,2(1)	V – N21 – C22	118,7(2)
O1 – V – N11	86,0(2)	V – N21 – C26	122,2(3)
O1 – V – N21	164,7(2)	C22 – N21 – C26	119,1(4)
O2 – V – O3	103,6(1)	N1 – C1 – C22	108,2(3)
O2 – V – N1	87,44(9)	N1 – C2 – C12	112,3(3)
O2 – V – N11	161,3(2)	N1 – C3 – C4	116,2(2)

## Continuação da Tabela 4.

O2 – V – N21	87,9(1)	N11 – C12 – C2	117,3(3)
O3 – V – N1	163,4(1)	C2 – C12 – C13	120,9(3)
O3 – V – N11	94,9(1)	C12 – C13 – C14	119,4(4)
O3 – V – N21	93,9(1)	C13 – C14 – C15	118,9(4)
N1 – V – N11	75,09(9)	C14 – C15 – C16	119,0(4)
N1 – V – N21	73,9(1)	N11 – C16 – C15	73,9(1)
N11 – V – N21	93,5(2)	N21 – C22 – C1	116,8(3)
V – O1 – C32	125,0(3)	C1 – C22 – C23	121,0(4)
V – O2 – C34	126,5(3)	C22 – C23 – C24	115,9(4)
V – N1 – C1	104,3(2)	C23 – C24 – C25	121,9(4)
V – N1 – C2	108,6(2)	C24 – C25 – C26	118,0(4)
V – N1 – C3	112,2(2)	O1 – C32 – C31	114,1(4)
C1 – N1 – C2	109,6(2)	O1 – C32 – C33	126,2(5)
C1 – N1 – C3	110,5(2)	C31 – C32 – C33	119,7(4)
C2 – N1 – C3	111,5(2)	C32 – C33 – C34	123,7(4)
V – N11 – C12	120,3(2)	C33 – C34 – C35	120,5(4)
F1 – P – F2	178,4(2)	F3 – P – F4	169,1(2)
F1 – P – F3	85,6(2)	F3 – P – F5	85,4(2)
F1 – P – F4	91,7(2)	F3 – P – F6	94,4(3)
F1 – P – F5	88,8(2)	F4 – P – F5	84,0(2)
F1 – P – F6	89,5(2)	F4 – P – F6	96,2(3)
F2 – P – F3	92,9(2)	F5 – P – F6	178,3(2)
F2 – P – F4	89,9(4)		
F2 – P – F5	91,6(2)		

Operador de simetria  $-x, -y + 2, -z + 1$ .



TABELA 1 – Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  dos átomos não-hidrogenóides para o complexo (4). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem à expressão  $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ . Desvio-padrão entre parênteses.

ÁTOMOS	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V(1)	33(1)	27(1)	29(1)	-2(1)	12(1)	-2(1)
V(2)	30(1)	26(1)	30(1)	0(1)	11(1)	2(1)
O(1)	34(3)	24(3)	35(3)	-3(2)	13(3)	1(3)
O(2)	34(4)	41(3)	35(3)	2(3)	6(3)	-2(3)
O(3)	29(4)	43(4)	38(3)	-4(3)	7(3)	4(3)
O(4)	38(4)	42(4)	39(4)	-9(3)	13(3)	1(3)
O(5)	39(4)	31(3)	39(3)	-8(3)	15(3)	4(3)
O(12)	40(4)	30(3)	34(3)	1(2)	15(3)	-2(3)
N(1)	35(4)	34(4)	34(4)	-1(3)	12(3)	-3(3)
N(5)	31(4)	33(4)	37(4)	0(3)	14(3)	7(3)
N(16)	28(4)	41(4)	32(4)	4(3)	11(3)	-2(3)
C(26)	32(5)	43(6)	42(5)	3(4)	4(4)	-6(4)
N(36)	40(4)	29(4)	-1(3)	12(3)	12(3)	1(4)
C(46)	39(6)	34(5)	45(4)	4(4)	14(4)	7(4)
C(2)	45(6)	29(5)	36(5)	-4(4)	15(4)	10(4)
C(3)	33(5)	28(4)	35(4)	-4(4)	14(4)	3(4)
C(4)	38(6)	36(5)	40(5)	-8(4)	16(4)	8(4)
C(10)	63(7)	31(5)	42(6)	0(4)	13(5)	-11(5)
C(11)	37(6)	40(5)	39(5)	9(4)	13(4)	-2(4)
C(12)	62(8)	48(6)	57(7)	19(6)	13(6)	3(6)

## Continuação da Tabela 1.

C(13)	58(8)	94(10)	51(7)	35(7)	20(6)	7(7)
C(14)	65(8)	80(9)	44(6)	22(6)	23(6)	16(7)
C(15)	46(6)	57(7)	38(5)	7(5)	17(5)	-1(5)
C(20)	44(6)	41(5)	39(5)	-11(4)	16(5)	-10(5)
C(21)	38(6)	39(5)	-4(4)	9(4)	9(4)	-4(4)
C(22)	48(7)	63(7)	56(7)	-16(6)	8(6)	-11(6)
C(23)	59(9)	67(9)	78(9)	-16(7)	7(7)	-16(7)
C(24)	39(7)	89(10)	77(9)	-14(8)	14(7)	-2(7)
C(25)	25(5)	66(7)	63(7)	-18(6)	5(5)	-13(5)
C(30)	51(6)	31(5)	47(5)	10(4)	21(5)	12(5)
C(31)	39(6)	38(5)	31(5)	8(4)	2(4)	-1(4)
C(32)	45(7)	43(6)	54(6)	15(5)	7(5)	3(5)
C(33)	58(8)	76(9)	59(7)	31(7)	23(6)	-3(7)
C(34)	55(7)	79(8)	40(6)	22(6)	21(5)	-1(6)
C(35)	40(6)	61(7)	41(5)	9(5)	20(5)	5(5)
C(40)	27(5)	47(6)	55(6)	-3(5)	19(5)	0(4)
C(41)	35(5)	38(5)	49(5)	5(5)	8(4)	8(5)
C(42)	34(6)	70(8)	66(7)	-1(6)	22(6)	15(6)
C(43)	27(6)	75(9)	83(9)	0(7)	11(6)	-6(6)
C(44)	45(7)	63(8)	73(8)	-5(6)	6(6)	-6(6)
C(45)	40(6)	54(7)	65(7)	-7(6)	5(5)	1(5)
Cl(1)	128(4)	99(3)	110(3)	-45(3)	18(3)	-22(3)
O(200)	117(10)	56(6)	195(13)	-1(7)	46(9)	14(6)

TABELA 2 – Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamento para o complexo (4). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem à expressão  $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ .

ÁTOMOS	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9486	8163	-702	44
H(2B)	9561	7025	-528	44
H(3)	10279	7330	699	38
H(4A)	8334	12668	-163	45
H(4B)	8585	11561	80	45
H(10A)	8699	6344	151	55
H(10B)	7402	6526	-134	55
H(12)	8004	5686	1215	68
H(13)	7957	6164	2359	80
H(14)	8057	7804	2668	74
H(15)	8306	8941	1867	55
H(22)	5555	6825	-1704	69
H(23)	3763	6955	-1635	86
H(24)	3366	8176	-904	84
H(25)	4790	9087	-146	64
H(32)	8056	13725	-2482	59
H(33)	8932	13431	-3315	76
H(34)	9496	11810	-3468	68
H(35)	9419	10647	-2635	55
H(42)	4491	11493	-1409	66
H(43)	3192	10685	-2343	76
H(44)	3787	9555	-3045	76

Continuação da Tabela 2.

H(45)	5705	9250	-2791	67
-------	------	------	-------	----

TABELA 3 – Comprimentos de ligação (Å), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (4).

V(1) – O(4)	1,597(6)	N(36) – C(35)	1,358(11)
V(1) – O(12)	1,806(6)	C(46) – C(41)	1,390(13)
V(1) – O(2)	1,840(6)	C(45) – C(45)	1,400(14)
V(1) – O(1)	2,038(6)	C(2) – C(3)	1,506(12)
V(1) – N(16)	2,164(7)	C(3) – C(4)#1	1,496(12)
V(1) – N(1)	2,279(7)	C(4) – C(3)#1	1,496(12)
V(2) – O(5)	1,599(6)	C(10) – C(11)	1,506(12)
V(2) – O(12)	1,773(6)	C(11) – C(12)	1,391(13)
V(2) – O(3)	1,831(6)	C(12) – C(13)	1,394(16)
V(2) – O(1)#1	2,031(6)	C(13) – C(14)	1,352(17)
V(2) – N(36)	2,172(7)	C(14) – C(15)	1,355(14)
V(2) – N(5)	2,260(7)	C(20) – C(21)	1,507(13)
O(1) – C(3)	1,437(9)	C(21) – C(22)	1,367(14)
O(1) – V(2)#1	2,031(6)	C(22) – C(23)	1,382(16)
O(2) – C(26)	1,353(11)	C(23) – C(24)	1,403(17)
O(3) – C(46)	1,348(11)	C(24) – C(25)	1,354(15)
N(1) – C(2)	1,473(11)	C(30) – C(31)	1,525(13)
N(1) – C(10)	1,477(11)	C(31) – C(32)	1,373(13)
N(1) – C(20)	1,509(12)	C(32) – C(33)	1,339(15)
N(5) – C(40)	1,503(11)	C(33) – C(34)	1,397(17)

## Continuação da Tabela 3.

N(5) – C(30)	1,505(11)	C(34) – C(35)	1,360(13)
N(5) – C(4)	1,509(11)	C(40) – C(41)	1,512(14)
N(16) – C(11)	1,328(12)	C(41) – C(42)	1,394(13)
N(16) – C(15)	1,350(11)	C(42) – C(43)	1,382(16)
C(26) – C(21)	1,389(13)	C(43) – C(44)	1,391(16)
C(26) – C(25)	1,395(13)	C(44) – C(45)	1,407(15)
N(36) – C(31)	1,344(11)		

Operação de simetria usada para gerar os átomos equivalentes:

#1 -x +2, -y+2, -z

TABELA 4 – Ângulos de ligação (°), com os respectivos desvios-padrão entre parênteses, do complexo (4).

O(4)-V(1)-O(12)	104,5(3)	C(11)-N(16)-V(1)	121,1(6)
O(4)-V(1)-O(2)	96,6(3)	C(15)-N(16)-V(1)	121,5(7)
O(12)-V(1)-O(2)	97,1(3)	O(2)-C(26)-C(21)	122,1(9)
O(4)-V(1)-O(1)	97,0(3)	O(2)-C(26)-C(25)	116,2(9)
O(12)-V(1)-O(1)	89,6(3)	C(21)-C(26)-C(25)	121,6(9)
O(2)-V(1)-O(1)	162,9(3)	C(31)-N(36)-C(35)	117,4(8)
O(4)-V(1)-N(16)	91,5(3)	C(31)-N(36)-V(2)	119,9(6)
O(12)-V(1)-N(16)	163,0(3)	C(35)-N(36)-V(2)	122,4(7)
O(2)-V(1)-N(16)	86,4(3)	O(3)-C(46)-C(41)	124,3(9)
O(1)-V(1)-N(16)	82,7(3)	O(3)-C(46)-C(45)	115,6(8)
O(4)-V(1)-N(1)	165,8(3)	C(41)-C(46)-C(45)	120,1(9)
O(12)-V(1)-N(1)	89,3(3)	N(1)-C(2)-C(3)	109,7(7)
O(2)-V(1)-N(1)	85,0(3)	O(1)-C(3)-C(4)#1	109,3(7)

## Continuação da Tabela 4.

O(1)-V(1)-N(1)	79,3(3)	O(1)-C(3)-C(2)	109,2(7)
N(16)-V(1)-N(1)	74,4(3)	C(4)#1-C(3)-C(2)	110,7(7)
O(5)-V(2)-O(12)	105,2(3)	C(3)#1-C(4)-N(5)	109,2(7)
O(5)-V(2)-O(3)	96,4(3)	N(1)-C(10)-C(11)	112,2(8)
O(12)-V(2)-O(3)	96,0(3)	N(16)-C(11)-C(12)	122,7(9)
O(5)-V(2)-O(1)#1	96,3(3)	N(16)-C(11)-C(10)	117,7(8)
O(12)-V(2)-O(1)#1	91,6(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119,6(9)
O(3)-V(2)-O(1)#1	162,9(3)	C(11)-C(12)-C(13)	117,3(11)
O(5)-V(2)-N(36)	90,9(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120,3(11)
O(12)-V(2)-N(36)	163,5(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118,6(11)
O(3)-V(2)-N(36)	85,6(3)	N(16)-C(15)-C(14)	123,7(11)
O(1)#1-V(2)-N(36)	82,8(3)	C(21)-C(20)-N(1)	110,7(7)
O(5)-V(2)-N(5)	165,6(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118,0(10)
O(12)-V(2)-N(5)	88,8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119,8(9)
O(3)-V(2)-N(5)	85,3(3)	C(26)-C(21)-C(20)	122,2(8)
O(1)#1-V(2)-N(5)	79,6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121,6(11)
N(36)-V(2)-N(5)	74,9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119,1(11)
C(3)-O(1)-V(2)#1	116,4(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120,4(12)
C(3)-O(1)-V(1)	115,9(5)	C(24)-C(25)-C(26)	119,1(11)
V(2)#1-O(1)-V(1)	127,1(3)	N(5)-C(30)-C(31)	109,8(7)
C(26)-O(2)-V(1)	137,8(6)	N(36)-C(31)-C(32)	121,4(9)
C(46)-O(3)-V(2)	137,0(6)	N(36)-C(31)-C(30)	117,6(8)
V(2)-O(12)-V(1)	175,3(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120,7(9)
C(2)-N(1)-C(10)	110,0(8)	C(33)-C(32)-C(31)	120,6(11)
C(2)-N(1)-C(20)	110,0(7)	C(32)-C(33)-C(34)	119,5(10)

## Continuação da Tabela 4.

C(10)-N(1)-C(20)	110,9(7)	C(35)-C(34)-C(33)	117,4(10)
C(2)-N(1)-V(1)	100,9(5)	N(36)-C(35)-C(34)	123,5(10)
C(10)-N(1)-V(1)	114,3(5)	N(5)-C(40)-C(41)	112,9(8)
C(20)-N(1)-V(1)	110,2(5)	C(46)-C(41)-C(42)	118,8(10)
C(40)-N(5)-C(30)	109,9(7)	C(46)-C(41)-C(40)	121,9(9)
C(40)-N(5)-C(4)	108,5(7)	C(42)-C(41)-C(40)	119,0(9)
C(30)-N(5)-C(4)	110,3(7)	C(43)-C(42)-C(41)	121,8(10)
C(40)-N(5)-V(2)	111,6(5)	C(42)-C(43)-C(44)	119,7(11)
C(30)-N(5)-V(2)	115,3(5)	C(43)-C(44)-C(45)	119,3(11)
C(4)-N(5)-V(2)	100,8(5)	C(46)-C(45)-C(44)	120,2(11)
C(11)-N(16)-C(15)	117,5(8)		

Operação de simetria usada para gerar os átomos equivalentes:

#1 -x +2, -y+2, -z

Cu<sub>2</sub>tpbnCl<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5)

TABELA 1 – Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo (5). Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem à expressão:  $-2\pi^2[h^2k(a^*)^2U_{11} + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ . Desvio-padrão entre parênteses.

ÁTOMO	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	23(1)	35(1)	37(1)	4(1)	4(1)	2(1)
Cl(1)	27(1)	49(1)	62(2)	4(1)	5(1)	-4(1)
Cl(2)	64(1)	56(2)	38(2)	-13(1)	-7(1)	17(1)
O(1)	69(3)	57(4)	41(5)	-10(3)	-2(3)	16(3)
O(2)	155(6)	76(7)	83.(10)	-8(6)	3(5)	73(5)
O(3)	126(6)	118(9)	61.(10)	12(7)	-7(5)	6(5)
O(4)	75(4)	138(9)	184.(15)	-84(8)	-25(5)	-11(4)
N(2)	31(2)	29(3)	31(5)	-3(3)	1(3)	4(2)
N(1)	26(2)	24(4)	33(5)	0(3)	1(2)	0(2)
N(3)	32(2)	37(4)	31(6)	7(4)	10(2)	3(2)
C(1)	27(3)	29(6)	46(7)	-9(5)	3(4)	-4(3)
C(2)	30(3)	39(7)	56(9)	6(6)	5(4)	1(3)
C(3)	32(4)	30(6)	38(6)	-4(4)	6(3)	0(3)
C(4)	23(3)	43(6)	39(6)	-2(5)	-4(3)	5(3)
C(5)	34(3)	34(5)	34(6)	3(5)	11(3)	4(3)
C(6)	57(5)	48(7)	55(10)	-1(6)	7(4)	-8(4)
C(7)	94(9)	67(9)	16(12)	20(7)	0(5)	-5(5)
C(8)	57(4)	48(7)	64(12)	-9(6)	-16(5)	5(4)
C(9)	42(4)	35(6)	41(8)	-6(5)	-4(4)	2(3)
C(10)	30(3)	44(5)	38(7)	3(5)	4(3)	10(3)

## Continuação da Tabela 1.

C(11)	52(5)	72(8)	39(8)	8(5)	2(4)	11(5)
C(12)	73(7)	96(11)	31(10)	16(7)	-6(5)	23(6)
C(13)	78(8)	63(9)	54(12)	17(8)	10(6)	7(6)
C(14)	51(5)	41(6)	57(9)	4(5)	16(4)	2(3)

TABELA 2 – Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamento vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-4}$ ) para o complexo (5). Desvios-padrão entre parênteses.

ÁTOMO	x	y	z	$U_{(eq)}$
H(1A)	3030(5)	310(5)	-80(4)	12(18)
H(1B)	3130(5)	-50(5)	420(4)	24(17)
H(2A)	5130(5)	900(5)	-80(4)	28(19)
H(2B)	5070(5)	400(5)	540(4)	20(19)
H(3A)	3030(5)	2480(5)	200(4)	14(19)
H(3B)	3970(6)	2090(4)	-100(5)	35(18)
H(4A)	3260(5)	2110(5)	1120(4)	20(2)
H(4B)	4080(5)	1390(4)	1170(4)	21(16)
H(6)	3050(8)	2610(7)	-1330(7)	90(4)
H(7)	1540(5)	2290(6)	-1930(6)	30(3)
H(8)	-270(6)	1710(5)	-1930(6)	50(2)
H(9)	-420(6)	1200(5)	-690(5)	40(2)
H(11)	3620(7)	1130(6)	2360(6)	60(3)
H(12)	2550(7)	340(6)	2990(6)	40(3)
H(13)	980(9)	-150(8)	2580(7)	70(5)
H(14)	0(6)	270(6)	1590(5)	50(2)

TABELA 3 – Comprimentos de ligação (Å), do complexo (5) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

Cu – N(2)	1,983(7)	N(3) – C(14)	1,332(12)
Cu – N(3)	1,994(8)	N(3) – C(10)	1,354(9)
Cu – N(1)	2,051(4)	C(1) – C(2)	1,513(9)
Cu – Cl(1)	2,2318(14)	C(2) – C(2)#1	1,497(19)
Cu – O(1)	2,551(6)	C(3) – C(5)	1,500(13)
Cl(2) – O(4)	1,386(6)	C(4) – C(10)	1,482(13)
Cl(2) – O(2)	1,420(7)	C(5) – C(6)	1,345(15)
Cl(2) – O(3)	1,431(11)	C(6) – C(7)	1,378(19)
Cl(2) – O(1)	1,429(7)	C(7) – C(8)	1,399(14)
N(2) – C(9)	1,365(11)	C(8) – C(9)	1,338(16)
N(2) – C(5)	1,356(8)	C(10) – C(11)	1,369(13)
N(1) – C(4)	1,468(11)	C(11) – C(12)	1,361(17)
N(1) – C(3)	1,486(11)	C(12) – C(13)	1,369(19)
N(1) – C(1)	1,503(10)	C(13) – C(14)	1,38(2)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 -x + 1, -y, -z.

TABELA 4 – Ângulos de ligação (°), do complexo (5) com os respectivos desvios-padrão entre parênteses.

O(1) – Cu – Cl(1)	98,68(13)	C(3) – N(1) – Cu	106,0(4)
O(1) – Cu – N(2)	85,34(24)	C(1) – N(1) – Cu	106,4(4)
O(1) – Cu – N(1)	87,02(19)	C(14) – N(3) – C(10)	117,9(8)

## Continuação da Tabela 4.

O(1) – Cu – N(3)	92,95(25)	C(14) – N(3) – Cu	127,9(6)
N(2) – Cu – N(3)	163,54(19)	C(10) – N(3) – Cu	114,0(5)
N(2) – Cu – N(1)	82,0(2)	N(1) – C(1) – C(2)	116,6(6)
N(3) – Cu – N(1)	81,5(2)	C(2)#1 – C(2) – C(1)	110,5(9)
N(2) – Cu – Cl(1)	98,41(15)	N(1) – C(3) – C(5)	109,9(6)
N(3) – Cu – Cl(1)	98,03(15)	N(1) – C(4) – C(10)	111,2(6)
N(1) – Cu – Cl(1)	174,29(16)	N(2) – C(5) – C(6)	123,1(8)
O(4) – Cl(2) – O(2)	111,6(6)	N(2) – C(5) – C(3)	114,2(8)
O(4) – Cl(2) – O(3)	112,0(7)	C(6) – C(5) – C(3)	122,7(7)
O(2) – Cl(2) – O(3)	109,3(5)	C(7) – C(6) – C(5)	119,0(9)
O(4) – Cl(2) – O(1)	109,0(5)	C(6) – C(7) – C(8)	119,3(14)
O(2) – Cl(2) – O(1)	107,9(5)	C(9) – C(8) – C(7)	118,4(10)
O(3) – Cl(2) – O(1)	106,8(6)	N(2) – C(9) – C(8)	123,3(8)
C(9) – N(2) – C(5)	116,9(8)	N(3) – C(10) – C(11)	121,1(7)
C(9) – N(2) – Cu	128,0(6)	N(3) – C(10) – C(4)	115,3(7)
C(5) – N(2) – Cu	115,0(5)	C(11) – C(10) – C(4)	123,6(7)
C(4) – N(1) – C(3)	113,5(6)	C(12) – C(11) – C(10)	121,1(10)
C(4) – N(1) – C(1)	112,7(7)	C(11) – C(12) – C(13)	118,0(13)
C(3) – N(1) – C(1)	111,2(7)	C(12) – C(13) – C(14)	119,4(12)
C(4) – N(1) – Cu	106,5(4)	N(3) – C(14) – C(13)	122,5(10)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 -x + 1, -

y, -z.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – COWAN, J. A.; Inorganic Biochemistry: An Introduction; VCH Publishers, Inc.; New York, 1993.
- 2 – KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B.; Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life na Introduction na Guide; John Wiley & Sons; New York, 1996.
- 3 – TOMA, H. E.; Química Bioinorganica; Secretaria-geral da Organização dos Estados Americanos; Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Washington; 1984.
- 4 – BUTLER, A.; CARRANO, C. J.; J. Coordination Chemistry Reviews; **109** (1991) 61-105.
- 5 – FRANK, P.; HODGSON, K. O.; Inorganic Chemistry; **39** (2000) 6018-6027.
- 6 – UEKI, T.; UYAMA, T.; YAMAMOTO, K.; KANAMORI, K.; MICHIBATA, H.; Biochimica et Biophysica Acta-gene Structure and Expression; **1494** (2000) 83-90.
- 7 – FRANK, P.; HEDMAN, B.; HODGSON, K. O.; Inorganic Chemistry; **38** (1999) 260-270.
- 8 – REHDER, D.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; **30** (1991) 148-167.

- 9 – Pifferi C.; Picchi M. P.; Cini R.; Polyhedron; **19** (2000) 69-76.
- 10 – Rehder, D.; Coordination Chemistry Reviews; **182** (1999) 297-322.
- 11 – SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.; LANGFORD, C. H.; Inorganic Chemistry; Second Edition; Ed. W. H. Freeman and Company; New York; 1994.
- 12 – COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; Advanced Inorganic Chemistry; Fifth Edition; Ed. John, W. & Sons, Inc.; New York, 1988.
- 13 – TINCU, J. A.; CRAIG A. G.; TAYLOR S. W.; Biochemical and Biophysical Research Communications; **270** (2000) 421-424.
- 14 – CECCATO, A. S.; Tese de Doutorado; UFSC, 1993.
- 15 – WILKINSON, S. G.; GILLARD, R. D.; McCLEVERTY, J. A.; Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds; Vol. 3; Pergamon Press; Great Britain; 1989.
- 16 – HENZE, M.; HOPPE-SEYLER'S; Z. Physiol. Chem. **72** (1911) 494.
- 17 – BAYER, E.; KNEIFEL, H.; Z. Naturforsch; **27** (1972) 207.
- 18 – ARMSTRONG, E. M.; COLLISON D.; ERTOK, N.; GARNER, C. D.; Talanta; **53** (2000) 75-87.

19 – BERRY, R. E.; ARMSTRONG E. M.; BEDDOES R. L.; COLLISON O.; ERTOK, S. N.; HELLIWELL M.; GARNER C. D.; Angewandte Chemie; **38** (1999) 795-797.

20 – CANTLEY, L. C. Jr.; JOSEPHSON, L.; WARNER, R.; YANAGISAWA, M.; LECHENE, C.; GUIDOTTI, G.; J. Biol. Chem.; **252** (1977) 7421.

21 – JOSEPHSON, L.; CANTLEY, L.C. Jr.; Biochemistry; **16** (1977) 4572.

22 – CARRONDO, M. A. F. C. T.; DUARTE, M. T. L. S. D.; PESSOA, J. C.; SILVA, J. A. L.; SILVA, J. J. R. F. ; VAZ, C. T. A.; VILLAS-BOAS, L. F.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 1158-1159.

22.1 – GARNER, C. D.; ARMSTRONG, E. M.; BERRY, R. E.; BEDDOES, R. L.; COLLISON, D.; COONEY, J. J. A.; ERTOK, S. N.; HELLIWELL, M.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000) 17-20.

23 – HAMBLEY, T. W.; JUDD, R. J.; LAY, P. A.; Inorg Chem.; **31** (1992); 343-345.

24 – GERBASE, A. E.; MARTINELLE, M.; FAGUNDES L. G.; STEFANI, V.; DA SILVA S. J.; Journal of Coordination Chemistry; **47** (1999) 451-458.

25 – DONG, Y.; NARLA, R. K.; SUDBECK, E.; UCKUN, F. M.; Journal of Inorganic Biochemistry; **78** (2000) 321-330.

- 26 – NARLA, R. K.; DONG, Y.; D'CRUZ, O. J.; NAVARA, C.; UCKUM, F. M.; Clinical Cancer Research; **6** (2000) 1546-1556.
- 27 – BARAN, E. J.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000) 1–10.
- 28 – NEVES, A.; CECCATO, A. S.; BUHR, C. E.; GEHRING, S.; HAASE, W.; PAULUS, H.; NASCIMENTO, O. R.; BATISTA, A. A.; J. Chem. Soc. Chem. Commum.; (1993) 1782-1784.
- 29 – HARDING, M. M.; MOKDSI G.; Current Medicinal Chemistry; **7** (2000) 1289-1303.
- 30 – CECCATO, A. S.; NEVES, A.; BRITO, M. A.; DRECHSEL, S. M.; MANGRICH, A. S.; WERNER, R.; HAASE, W.; BORTOLUZZI, A. J.; Journal of The Chemical Society - Dalton Transactions; **10** (2000)1573-1577.
- 31 – NEVES, A.;ROMANOWSKI, S. M.; BORTOLUZZI, A. J.; MANGRICH, A. S.; Inorganica Chimica Acta; **313** (2001) 137-148.
- 32 – THOMPSON, K. H.; ORVIG, C.; Jounal of the Chemical Society - Dalton Transactions; **17** (2000) 2885-2892.
- 33 – THOMPSON, K. H.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C.; Chem. Rev.; **99** (1999) 2561-2571.
- 34 – GOLDWASER, I.; GEFEL, D.; GERSHONOV, E.; FRIDKIN, M.; SHECHTER, Y.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000) 21-26.

35 – WOO, L.; YUEN, V. G.; THOMPSON, K. H.; MCNEILL, J. H.; ORVIG, C.; J. Bioinorg. Chem.; **76** (1999) 251–257.

36 – CRANS, D. C.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000) 123-131.

37 – REUL, B. A.; AMIN, S. S.; BUCHET, J. P.; ONEMBA, L. N.; CRANS, D. C.; BRICHARD, S. M.; British Journal of Pharmacology; **126** (1999) 467–477.

38 – BOYD, D. W.; KUSTIN, K.; Adv. Inorg. Biochem.; **6** (1985) 311-365.

39 – CARRANO, C. J.; MOHAN, M.; HOLMES, S. M.; ROSA, R. DE L.; BUTLER, A.; CHARNOCK, J. M.; GARNER, C. D.; Inorg. Chem.; **33** (1994) 646-655.

40 – CORNMAN, C. R.; KAMPF, J.; LAH, M. S.; PECORARO, V. L.; Inorganic Chem.; **31** (1992); 2035-2043.

41 – CLAGUE, M. J.; KEDER, N. L.; BUTLER, A.; Inorg. Chem.; **32** (1993); 4754-4761.

42 – MEISTER, G. E.; BUTLER, A.; Inorg. Chem.; **33** (1994) 3269-3275.

43 – WEVAND, M.; HECHT, H. J.; KIESS, M.; LIAUD, M. F.; VILTER, H.; SCHOMBURG, D.; Journal of Molecular Biology; **293** (1999) 595-611.

44 – REYNOLDS, M. S.; STEINBERG, M. J.; JAZDZEWSKI, B. A.; Journal of Inorganic Biochemistry; **74** (1999) 275-277.

- 45 – BUTLER, A.; Coordination Chemistry Reviews; **187** (1999) 17-35.
- 46 – BHATTACHARYA, S.; GHOSH, T.; SUR, K. R.; Journal of the Indian Chemical Society; **77** (2000) 59-61.
- 47 – SANGEETHA, N. R.; KAVITA, V.; WOCADLO, S.; POWELL, A. K.; PAL, S.; Journal of Coordination chemistry; **51** (2000) 55-66.
- 48 – REHDER, D.; SCHULZ KE C.; DAV H.; MEINKE C.; HANSS J.; EPPLE M.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000)115-121.
- 49 – RAJAK, K. K.; MONDAL S.; RATH, S. P.; Polyhedron; **19** (2000) 931-936.
- 50 – HOLMES, S.; CARRANO, C. J.; Inorg. Chem.; **30** (1991) 1231-1235.
- 51 – ZHU, H. P.; LIU, Q. T.; CHEN, C. N.; Chinese Journal of Structural Chemistry; **20** (2001) 19-23.
- 52 – ZHU, H. P.; LIU, Q. T.; CHEN, C. N.; WU, D. X.; Inorganica Chimica Acta; **306** (2000) 131-136.
- 53 – REHDER, D.; Journal of Inorganic Biochemistry; **80** (2000) 133-136.
- 54 – RUTTIMANN, J. C.; STAPLES C. R.; RANGARAJ, P.; SHAH, V. K.; LUDDEN, P. W.; Journal of Biological Chemistry; **274** (1999) 18087-18092.

- 55 – HOWARD, J. B.; REES, D. C.; Chem. Rev.; **96** (7) (1996) 2965-2982.
- 56 – KOVACS, J. A.; HOLM, R. H.; Inorg. Chem.; **26** (1987) 711-718.
- 57 – ROTTMAN, G. A.; DOI, K.; ZAK, O.; AASA, R.; AISEN, P.; J. Am. Chem. Soc.; **111** (1989), 8613-8618.
- 58 – ERTHAL, S. M. D.; Tese de Doutorado; UFSC; 1994.
- 59 – BERTINI, J. G. C.; CANTI, G.; LUCHINAT, C.; Inorg. Chim. Acta; **67** (1982) L21 - L23.
- 60 – NEVES, A.; ROSSI, L. M.; HORN, A. J.; VENCATO, I.; BORTOLUZZI, A. J.; ZUCCO, C.; MANGRICH, A. S.; Inorganic Chemistry Communications; **2** (1999) 334-337.
- 61 – NEVES, A.; VERANI, C. N.; BRITO, M. A.; VENCATO, I.; MANGRICH, A. S.; OLIVA, G.; SOUZA, D. D. H. F.; BATISTA, A. A.; Inorganica Chimica Acta; **290** (1999) 207-212.
- 62 – VAIDYANATHAN, M.; PALANIANDAVAR, M.; Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences; **112** (2000)223-238.
- 63 – ITOH, S.; TAKI, M.; KUMEI, H.; TAKAYAMA S.; NAGATOMO, S.; KITAGAWA, T.; SAKURADA, N.; ARAKAWA R.; FUKUZUMI, S.; Inorganic Chemistry; **39** (2000) 3708-3710.

- 64 – ROTH LISBERGER, U.; CARBONI, P.; International Journal of Quantum Chemistry; **73** (1999) 209–218.
- 65 – ADAMS, H.; BAILEY, N. A.; BARBARIN, C. O. R.; FENTON, D. E.; HE, Q. Y.; J. Chem. Soc. Dalton Trans.; (1995) 2323-2331.
- 66 – WHITTAKER, M. M.; CHUANG, Y. Y.; WHITTAKER, J. W.; J. Am. Chem. Soc.; **115** (1993) 10029-10035.
- 67 – ITO, N.; PHILLIPS, S. E. V.; STEVENS, C.; OGEL, Z. B.; MCPHERSON, M. J.; KEEN, J. N.; YADAV, K. D. S.; KNOWLES, P. F.; Letters to Nature; **350** (1991) 87-90.
- 68 – TOFTLUND, H.; ANDERSEN, S. Y.; Acta Chemica Scandinavica A; **35** (1981) 575-585.
- 69 – LUZ, D.; FRANCO, C. V.; VENCATO, I.; NEVES, A.; MASCARENHAS, Y. P.; J. Coord. Chem.; **26** (1992) 269-283.
- 70 – NEVES, A.; ERTAHAL, S. M. D.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.; Inorg. Chim. Acta; **197** (1992) 121-124.
- 71 – HAHN, T.; International Tables for Crystallography; Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> Ed., International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1987).

72 – SHELDRIK, G. M.; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Götting, Germany (1990).

72.1 – FRENZ, B. A.; The Enraf-Nonius CAD-4 SDP - a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. Computing in Crystallography; edited by H.Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld & G. C. Bassi, pp. 64-71. Delf Univ. Press.

73 – SHELDRIK, G. M.; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Götting, Germany (1997).

74 – BRANDENBURG, K., DIAMOND – Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.1A. for Windows95, Germany, (1995).

75 – Structure Determination Package VAXSDP, Version 3.0 (1986) Von B. A. Frenz & Associates, Inc. College station, Texas 77840, USA und ENRAF-NONIUS, Delft, Holland.

76 – WALKER, N.; STUART, U. D.; Acta Crystallogr.; **A36**, (1983) 158 .

77 – ZACHARIASEN, W. H.; Acta Crystallogr.; **16** (1963) 1139.

78 – MANDEL, J.B.; DOUGLAS, B. E.; Inorganica Chimica Acta; **155** (1989) 55-69.

79 – SCHEIDT, W. R.; COLLINS, D. M.; HOARD, J. L.; Journal of the American Chemical Society; **93** (1971) 3873-3877.

- 80 – SCHEIDT, W. R.; COUNTRYMAN, R.; HOARD, J. L.; Journal of the American Chemical Society; **93** (1971) 3878-3882.
- 81 – HAZELL, A.; LUND, P.; SAUGBJERG, A.; Acta Crystallographica Section c – Crystal Structure Communications; **57**(2001) 257–259.
- 82 – MOKRY, L. M.; CARRANO, C. J.; Inorg. Chem.; **32** (1993) 6119-6121.
- 83 – KOJIMA A.; OKAZAKI, K.; OOI, S.; SAITO, K.; Inorg. Chem.; **22** (1983) 1168-1174.
- 84 – NEVES, A.; WALZ, W.; WIEGHARDT, K.; NUBER, B.; WEISS, J.; Inorg. Chem.; **27** (1988) 2484-2489.
- 85 – KELLER, E.; SCHAKAL - Fortranprogramm zur Darstellung von Kristallstrukturen, Freiburg, 1996.
- 86 – KNOPP, P.; WIEGHARDT, K.; NUBER, B. WEISS, J.; SHELDRIK, W. S.; Inorg. Chem.; **29** (1990) 363-371.
- 87 – ZSOLNAI, L. AND PRITZKOW, H.; ZORTEP – Program for personal computer, University of Heidelberg, Germany, 1996.
- 88 – NEVES, A.; WIEGHARDT, K.; Inorganica Chimica Acta; **150** (1988) 183-187.

- 89 – VLAHOS, A. T.; KABANOS, T. A.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A.; Chem. Commun.; (1997) 269-270.
- 90 – SIMPSON, C. L.; PIERPONT, C. G.; Inorg. Chem.; **31** (1992) 4308-4313.
- 91 – MIKURIYA, M.; KOTERA, T.; ADACHI, F.; BANDOW, S.; Chem. Lett.; **945** (1993).
- 92 – PECORARO, V.; Inorganica Chimica Acta; **155** (1989) 171-173.
- 93 – DJORDJEVIC, C.; RENSLO, M. L.; SINN, E.; Inorganica Chimica Acta; **233** (1995) 97-102.
- 94 – CARRANO, C. J.; NUNN, C. M.; QUAN, R.; BONADIES, J. A.; PECORARO, V. L.; Inorg. Chem.; **29** (1990) 944-951.
- 95 – MONDAL, S.; GHOSH, P.; CHAKRAVORTY, A.; Inorg. Chem.; **36** (1997) 59-63.
- 96 – KUMAGAI, H.; ENDO, M.; KAWATA, S.; KITAGAWA, S.; Acta Cryst.; **C52** (1996) 1943-1945.
- 97 – IPDS – Image Plate Automatic Four Cycle Diffractometer System, STOE, Darmstadt, Germany.
- 98 – TANDON, S. S.; THOMPSON, L. K.; BRIDSON, J. N.; BENELLI, C.; Inorg. Chem.; **34** (1995) 5507-5515.