

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE GRUPOS RETIRADORES DE
ELÉTRONS EM NOVOS COMPLEXOS DE VANÁDIO (III) E (IV)
COMO MODELOS PARA AS VANÁDIO-TRASFERRINAS**

MAURICIO LANZMASTER

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como
requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Florianópolis, agosto de 1999.

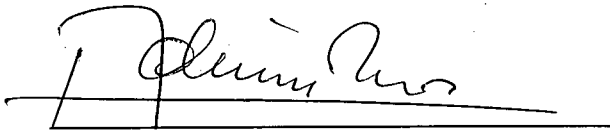
Florianópolis, 04 de agosto de 1999.

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE GRUPOS RETIRADORES DE
ELÉTRONS EM NOVOS COMPLEXOS DE VANÁDIO (III) E (IV)
COMO MODELOS PARA AS VANÁDIO-TRASFERRINAS**

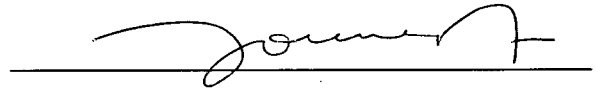
Apresentada por

MAURICIO LANZMASTER

Dissertação julgada e aprovada pelo orientador e membros da banca,
em sua forma final, como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química.



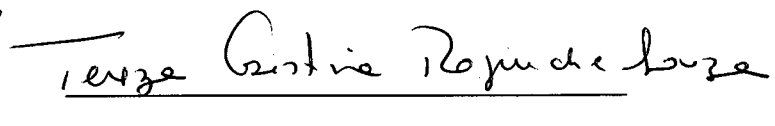
Prof. Dr. Ademir Neves (Orientador)




Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef



Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves



Prof. Dr. Tereza Cristina R. de Souza



Prof. Dr. Valdir Soldi
(Coordenador do Curso)

“Um cientista raramente se inclinará a crer que o curso dos eventos pode ser influenciado pela oração, ou seja, por um desejo dirigido a um ser sobre-natural (...). Por outro lado, todos os que estão seriamente engajados na ciência alcançam a convicção de que as Leis da Natureza manifestam um espírito que é vastamente superior ao Homem, e frente ao qual nós, com nossa modesta força, devemos nos curvar Humildemente.”

Albert Einstein

*À minha família,
pelo esforço a mim dedicado,
permitindo minha caminhada até aqui.*

*À Marciela, pela paciência, carinho
e amor dedicados neste período.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ademir Neves, pela orientação, apoio e estímulo no decorrer da elaboração deste trabalho.

Aos professores do departamento, em especial àqueles que colaboraram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

Ao professor Antônio Sálvio Mangrich, do departamento de química da UFPR, pela colaboração, disposição e amizade.

Aos amigos Stela Maris de Moraes Romanowski e Cláudio Nazari Verani pelo auxílio, sugestões e críticas.

Aos colegas e amigos do laboratório que colaboraram fazendo do ambiente de trabalho um local agradável e propício a discussões e trocas de experiências.

Aos funcionários, colegas e amigos do curso, pelo auxílio, motivação e amizade.

Ao CNPq, PADCT, PRONEX e demais programas e órgãos de fomento que viabilizaram financeiramente a elaboração deste trabalho.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução desse trabalho.

À Deus, pela presença constante.

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas as sínteses e caracterizações de dois novos ligantes hexadentados, N,N',N,N' -bis[(2-hidroxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)]etilenodiamina = $H_2BBRBPEN$ e N,N',N,N' -bis[(2-hidroxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)]etilenodiamina = $H_2BNBPEN$, contendo respectivamente os grupos bromo e nitro inseridos na posição 5 dos anéis fenólicos. A partir desses ligantes foram obtidos os correspondentes complexos mononucleares de vanádio(III) e oxovanádio(IV). Todos os complexos foram completamente caracterizados através de suas estruturas cristalinas por difração de raios-X. Os complexos $[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$ e $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ apresentaram uma ambiente de coordenação octaédrico distorcido contendo dois átomos de oxigênio fenólicos *trans* a dois átomos de nitrogênio do grupo etilenodiamina, formando o plano equatorial. Os dois átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos ocupam as posições axiais, completando a esfera de coordenação. Nos complexos $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BNBPEN)]$, o átomo de oxigênio do grupo oxo ocupa uma posição axial, *trans* a um dos átomos de nitrogênio do grupo etilenodiamina. Os átomos de oxigênio dos grupos fenolato encontram-se coordenados no plano equatorial, *trans* aos átomos de nitrogênio de um dos anéis piridínicos e do grupo etilenodiamina. O anel piridínico restante encontra-se não-coordenado. Em todos os complexos foi possível a observação da influência dos grupos Br e NO_2 nos comprimentos de ligação V-O e V-N. Os estudos espectroscópicos dos complexos $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ permitiram, pela primeira vez, a atribuição da banda de transferência de carga observada nos espectros eletrônicos de complexos de oxovanádio(IV), como sendo um processo TCLM do tipo $O_{\text{fenolato}} \rightarrow OV^{IV}$. Observou-se também uma influência dos grupos Br e NO_2 sobre os parâmetros Hamiltonianos nos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica dos complexos de oxovanádio (IV). Através da análise do comportamento redox dos complexos de vanádio(III) e (IV), observou-se uma correlação linear entre os potenciais de meia-onda e os parâmetros de Hammet para os grupos substituintes (σ_p), demonstrando uma influência direta desses grupos no sobre a densidade eletrônica do centro metálico e conseqüentemente nos potenciais redox desses complexos. A estabilidade dos complexos de vanádio(III) frente a oxidação por O_2 atmosférico, bem como as propriedades espectroscópicas apresentadas pelos complexos de vanádio(III) e (IV) elegem estes compostos como modelos para as transferrinas de vanádio(III) e (IV).

ABSTRACT

In this work, the syntheses and characterization of two new hexadentate ligands N,N',N,N' -bis[(2-hydroxy-5-bromobenzyl)(2-pyridylmethyl)]ethylenediamine = $H_2BBRBPEN$ and N,N',N,N' -bis[(2-hydroxy-5-nitrobenzyl)(2-pyridylmethyl)] ethylenediamine = $H_2BNBPEN$ containing, respectively, the bromo and nitro groups in the fifth position on the phenol rings are presented. The reactions of these ligands with vanadium salts provide the corresponding vanadium (III) and oxovanadium (IV) mononuclear complexes. All complexes were fully characterized by X ray diffraction. The complexes $[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$ and $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ show distorted octahedral geometries. The two phenol oxygen atoms in *trans* position to the ethylenediamine nitrogen atoms comprise the equatorial plane. Completing the vanadium (III) coordination sphere, two pyridine nitrogen atoms are axially coordinated. In the $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ and $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ complexes, the oxygen atom from the oxo group in the axial position is *trans* to one ethylenediamine nitrogen atom. In these complexes, two phenolate oxygen, one pyridine and one amine nitrogen atoms in *cis* position form the equatorial plane. The remaining pyridyl group is uncoordinated. For these complexes, the influence of the Br and NO_2 groups on the bond lengths can be observed. The spectroscopic studies of the $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ and $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ complexes allow us to attribute, for the first time, that the charge transfer transition observed in the electronic spectra of the oxovanadium(IV) complexes represents a LMCT $O_{phenol} \rightarrow OV^{IV}$ process. The influence of the Br and NO_2 groups were also observed in the EPR parameters of the oxovanadium(IV) complexes. The redox properties of the vanadium(III) and (IV) complexes show a linear correlation between $E_{1/2}$ and the Hammett parameters (σ_p), demonstrating a direct influence of the substituent groups on the electronic density of the metal centers and, as a consequence, on the redox process of these complexes. The stability of the vanadium(III) complexes toward O_2 oxidation, as well as the spectroscopic properties presented by the vanadium(III) and (IV) allow us to elect these compounds as model complexes for the vanadium(III) and (IV) transferrins.

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUÇÃO	01
1.1 - Introdução	02
1.2 – Objetivos	08
Capítulo 2: PARTE EXPERIMENTAL	09
2.1 – Materiais, Métodos e Instrumentação	10
2.1.1 – Materiais	10
2.1.2 – Métodos e Instrumentação	10
2.2 – Sínteses	13
2.2.1 – Síntese do precursor <i>N,N'</i> -bis(2-hidroxi-5-bromo) etilenodiimina = H ₂ BBRBIEN	13
2.2.2 - Síntese do precursor <i>N,N'</i> -bis(2-hidroxi-5-bromobenzil) etilenodiamina = H ₂ BBRBEN	14
2.2.3 - Síntese do ligante <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiamina = H ₂ BBRBPEN	15
2.2.4 - Síntese do precursor <i>N,N'</i> -bis(2-hidroxi-5-nitrobenzil) etilenodiimina = H ₂ BNBIEN	17
2.2.5 - Síntese do precursor <i>N,N'</i> -bis(2-hidroxi-5-nitrobenzil) etilenodiamina = H ₂ BNBEN	18
2.2.6 - Síntese do ligante <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiamina = H ₂ BNBPEN	19
2.2.7 - Síntese do complexo hexafluorofosfato de <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiaminavanádio(III) = [V ^{III} (BBRBPEN)]PF ₆	21
2.2.8 - Síntese do complexo hexafluorofosfato de <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiaminavanádio(III) = [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆	23

2.2.9 - Síntese do complexo Oxo <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiaminavanádio(IV) = [OV ^{IV} (BBRPEN)]	25
2.2.10 - Síntese do complexo Oxo <i>N,N',N,N'</i> -bis [(2-hidroxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiaminavanádio(IV) = [OV ^{IV} (BNBPEN)]	26
Capítulo 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1 – Caracterização dos Ligantes	28
3.1.1 – Espectroscopia de Infravermelho	28
3.1.2 – Espectroscopia de ¹ H NMR	32
3.1.3 – Espectroscopia Eletrônica	33
3.2 – Caracterização dos Complexos	35
3.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho	35
3.2.2 – Estrutura Cristalina por Difração de Raios-X	37
3.2.3 – Espectroscopia Eletrônica	43
3.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	49
3.2.5 – Eletroquímica	51
3.2.5 – Espectroeletroquímica	60
Capítulo 4 – CONCLUSÕES	62
Capítulo 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
Anexo 1 – DADOS CRISTALOGRAFICOS	71
1.1 - Estrutura Cristalina do Complexo [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆	72
1.2 - Estrutura Cristalina do Complexo [V ^{III} (BBRPEN)]PF ₆	80
1.3 - Estrutura Cristalina do Complexo [OV ^{IV} (BNBPEN)]	87
1.4 - Estrutura Cristalina do Complexo [OV ^{IV} (BBRPEN)]	94
Anexo 2 - TESTES FARMACOLÓGICOS PRELIMINARES	100
Anexo 3 – GLOSSÁRIO	103
Anexo 4 – FIGURAS	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns	7
Tabela 2	Principais bandas dos espectros de infravermelho dos compostos H ₂ BBRBIEN, H ₂ BBRBEN, H ₂ BBRBPEN, H ₂ BNBIEN, H ₂ BNBEN e H ₂ BNBPEN e suas atribuições	28
Tabela 3	Dados de ¹ H NMR dos ligantes H ₂ BBRBPEN e H ₂ BNBPEN	32
Tabela 4	Máximos de absorvância e absortividades molares dos ligantes H ₂ BBRBPEN e H ₂ BNBPEN obtidos a partir dos espectros eletrônicos	33
Tabela 5	Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆ , [V ^{III} (BBRBPEN)]PF ₆ e [V ^{III} (BBPEN)]PF ₆	38
Tabela 6	Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para os complexos [OV ^{IV} (BNBPEN)], [OV ^{IV} (BBRBPEN)] e [OV ^{IV} (BBPEN)]	41
Tabela 7	Espectros eletrônicos dos compostos de vanádio(III)	44
Tabela 8	Espectros eletrônicos de compostos de oxovanádio(IV)	45
Tabela 9	Parâmetros Hamiltonianos dos complexos [OV ^{IV} (BNBPEN)], [OV ^{IV} (BBRBPEN)], [OV ^{IV} (BBPEN)] ²⁷ e [OV ^{IV} (tranferrina)]	49
Tabela 10	Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆ versus SCE	53
Tabela 11	Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo [V ^{III} (BBRBPEN)]PF ₆ versus SCE	53
Tabela 12	E _{1/2} vs NHE e σ_p para os grupos substituintes	54
Tabela 13	Dados de potencial versus SCE e corrente em função da velocidade de varredura dos complexos [OV ^{IV} (BBRBPEN)] e [OV ^{IV} (BNBPEN)]	57
Tabela 14	E _{1/2} vs NHE e σ_p para os complexos [OV ^{IV} (BBRBPEN)], [OV ^{IV} (BNBPEN)] e [OV ^{IV} (BBPEN)]	58
Tabela 15	Dados cristalográficos para o complexo [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆ .2H ₂ O	73
Tabela 16	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆ .2H ₂ O	74
Tabela 17	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ² x 10 ³) para o complexo [V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆ .2H ₂ O	76
Tabela 18	Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e equivalentes parâmetros de desloca-	

	mento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$	76
Tabela 19	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$	78
Tabela 20	Dados cristalográficos do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	81
Tabela 21	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	82
Tabela 22	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	83
Tabela 23	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	84
Tabela 24	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	85
Tabela 25	Dados cristalográficos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	88
Tabela 26	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	89
Tabela 27	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	90
Tabela 28	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	91
Tabela 29	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	92
Tabela 30	Dados cristalográficos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	95
Tabela 31	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	96
Tabela 32	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	97
Tabela 33	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	98
Tabela 34	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do sítio ativo da lactoferrina humana para o lobo N-terminal. b) Representação da cadeia polipeptídica para o lobo N-terminal. ⁴	3
Figura 2	Estrutura proposta para a $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$	4
Figura 3	Espectro de IR do precursor $H_2BBRBIEN$ em pastilha de KBr	13
Figura 4	Espectro de IR do precursor $H_2BBRBEN$ em pastilha de KBr	14
Figura 5	Espectro de IR do ligante $H_2BBRBPEN$ em pastilha de KBr	16
Figura 6	Espectro de IR do precursor $H_2BNBIEN$ em pastilha de KBr	17
Figura 7	Espectro de IR do precursor H_2BNBEN em pastilha de KBr	18
Figura 8	Espectro de IR do ligante $H_2BNBPEN$ em pastilha de KBr	20
Figura 9	Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]Cl$ em KBr	21
Figura 10	Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]PF_6$ em KBr	22
Figura 11	Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BNBPEN})]Cl$ em KBr	23
Figura 12	Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$ em KBr	24
Figura 13	Espectro de IR do complexo $[O=V^{IV}(\text{BBRBPEN})]$ em KBr	25
Figura 14	Espectro de IR do complexo $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$ em KBr	26
Figura 15	Espectros de IR dos compostos $H_2BBRBIEN$, $H_2BBRBEN$ e $H_2BBRBPEN$	29
Figura 16	Espectros de IR dos compostos $H_2BNBIEN$, H_2BNBEN e $H_2BNBPEN$	30
Figura 17	Desenho esquemático ilustrando os átomos de hidrogênio aromáticos dos ligantes $H_2BBRBPEN$ e $H_2BNBPEN$, onde $X = Br, NO_2$	32
Figura 18	Espectro eletrônico do ligante $H_2BBRBPEN$ em acetonitrila, $7,0 \cdot 10^{-5} M$	33
Figura 19	Espectro eletrônico do ligante $H_2BNBPEN$ em acetonitrila, $5,8 \cdot 10^{-5} M$	34
Figura 20	Espectros de IR dos compostos $H_2BBRBPEN$, $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]Cl$, $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]PF_6$ e $[OV^{IV}(\text{BBRBPEN})]$	35
Figura 21	Espectros de IR dos compostos $H_2BNBPEN$, $[V^{III}(\text{BNBPEN})]$, $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$ e $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$	36
Figura 22	ORTEP simplificado do íon $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]^+$	39
Figura 23	ORTEP simplificado do íon $[V^{III}(\text{BNBPEN})]^+$	39
Figura 24	ORTEP simplificado do complexo $[OV^{IV}(\text{BBRBPEN})]$	42

Figura 25	ORTEP simplificado do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	42
Figura 26	Espectro eletrônico do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$ em acetonitrila	43
Figura 27	Espectro eletrônico do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$ em acetonitrila	43
Figura 28	Espectro eletrônico do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ em diclorometano	47
Figura 29	Espectro eletrônico do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ em diclorometano	48
Figura 30	Espectro de EPR do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ em diclorometano	50
Figura 31	Espectro de EPR do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ em diclorometano	50
Figura 32	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$ com velocidades de varredura variando de 100 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	51
Figura 33	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$ com velocidades de varredura variando de 100 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	52
Figura 34	Correlação entre $E_{1/2}$ e σ_p para: $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$, $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ e $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$	55
Figura 35	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ com velocidades de varredura variando de 50 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	56
Figura 36	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ com velocidades de varredura variando de 50 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	57
Figura 37	Correlação entre $E_{1/2}$ e σ_p para o acoplamento $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$	59
Figura 38	Varição espectral observada para o processo de oxidação eletroquímica do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	61
Figura 39	Varição espectral observada para o processo de oxidação eletroquímica do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	61
Figura 40	ORTEP do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
Figura 41	ORTEP do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$	80
Figura 42	ORTEP do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	87
Figura 43	ORTEP do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	94

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

O Vanádio foi inequivocamente descoberto em 1830 por Sefström na Suécia, e foi assim batizado por causa da deusa escandinava da beleza, Vanadis, devido às ricas cores de seus derivados.¹

A concentração de vanádio na crosta terrestre é de aproximadamente 150 mg/Kg, e é encontrado em mais de 50 espécies minerais. No mar, sua concentração pode variar entre 0,3 e 20 µg/L.¹

O vanádio encontra-se localizado no grupo Vb da primeira série de transição e forma compostos onde atinge os estados de oxidação 0, +2, +3, +4, +5, sendo que os mais estáveis são os estados +4 e +5. Nos sistemas biológicos, encontra-se ligado a grupos como -SH, -SS-, -OH, -N-, -COO- e fosfato, nos estados de oxidação +3, +4 e +5.¹

A importância biológica do vanádio foi reconhecida já em 1904 devido ao seu efeito fungostático em leveduras. Entretanto, o vanádio passou a ser aceito como biometal apenas em 1977, quando se descobriu que era capaz de inibir a ATPase de Na, K. E somente nos últimos anos o vanádio despertou o interesse da química bioinorgânica, quando se tornou clara a presença do vanádio no sítio ativo de enzimas.²

Atualmente, o vanádio é considerado um elemento essencial em muitos processos biológicos. É encontrado nas haloperoxidases presentes em algas marinhas e líquens e nas nitrogenases presentes nas bactéria fixadoras de nitrogênio *Azotobacter chroococcum* e *A. vinelandii*. Em organismos superiores, o vanádio, nos estados de oxidação +3, +4 e +5, encontra-se fortemente ligado às transferrinas, formando as transferrinas modificadas de vanádio, [V(transferrinas)], as quais representam a provável forma de transporte do vanádio nesses organismos.^{2,3}

Transferrina é a denominação genérica de uma classe de proteínas não-heme relacionadas com o transporte e a regulação dos níveis de ferro em vertebrados.⁴ Os vários tipos de transferrinas encontradas em vertebrados são: sorotransferrina (plasma sanguíneo), lactoferrina (leite, fluídos de secreção e leucócitos), ovotransferrina ou conalbumina (clara do ovo) e melanotransferrina (melanomas).⁵ Todas as transferrinas, com possível exceção da melanotransferrina, capturam e solubilizam o ferro controlando os níveis disponíveis do metal.⁵

Através de estudos cristalográficos realizados com a sorotransferrina, conalbumina e lactoferrina pode-se observar que todas as transferrinas são estruturalmente muito semelhantes.^{5, 6, 7, 8} Recentemente a estrutura tridimensional da lactoferrina humana a 2,2 Å foi publicada, confirmando um ambiente de coordenação formado por dois resíduos tirosinato, uma histidina, um aspartato e dois átomos de oxigênio do ânion carbonato, ligado de forma bidentada.⁸

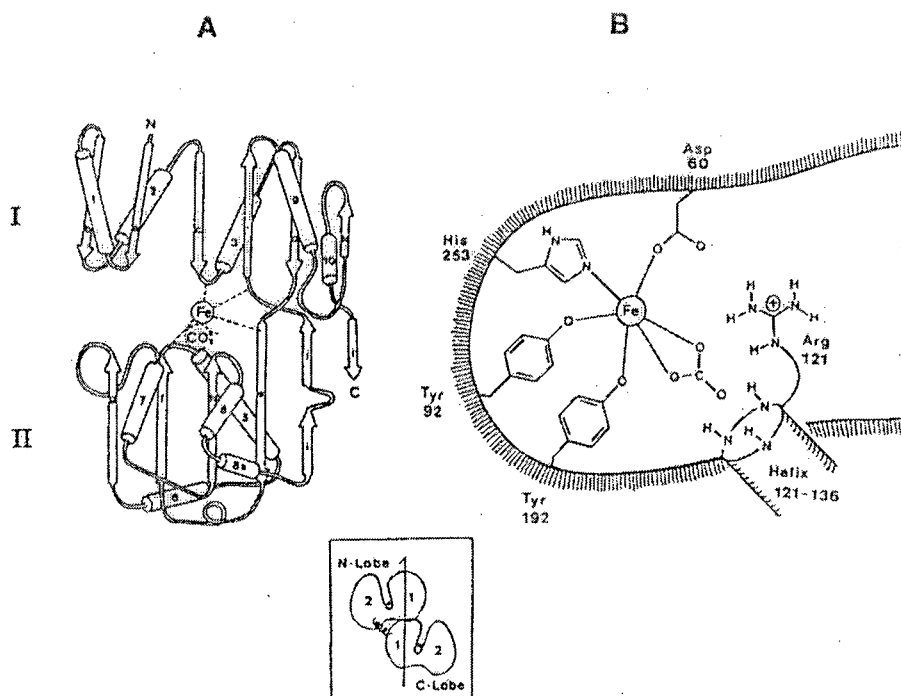


Figura 1. a) Representação esquemática do sítio ativo da lactoferrina humana para o lobo N-terminal. b) Representação da cadeia polipeptídica para o lobo N-terminal.⁴

Além do ferro, as transferrinas podem coordenar-se a muitos outros íons metálicos, como Fe, Mn, Cr, Co, V, alguns dos quais sugere-se que apresentem funções fisiológicas.^{9, 18} O metabolismo do vanádio, tanto em dietas muito pobres quanto em níveis altamente tóxicos, implica na formação de transferrinas de vanádio.⁹ Estudos com determinados complexos do tipo peroxovanadatos tem demonstrado atividade anti-tumoral em certas formas de leucemia. Sugere-se que um processo redox no qual são formados V^{IV} e O₂⁻ seja responsável por essa atividade.¹⁰ A administração de sulfato de vanadilo na dieta de ratos

também mostrou-se capaz de inibir carcinomas mamários induzidos quimicamente, além de que o íon VO^{2+} apresenta menor toxicidade que o V^{V} .¹¹ Propõe-se que a liberação do grupo VO^{2+} para o tecido neoplásico, o qual é particularmente um rico receptor de transferrinas, represente a primeira etapa na inibição de carcinomas pelo vanádio.^{11, 15}

Embora a estrutura da transferrina de ferro já tenha sido elucidada, ainda não se conhece inteiramente o ambiente de coordenação do vanádio nas vanádio-transferrinas. Entretanto, assim como nas transferrinas de ferro, são necessários dois átomos de vanádio para ocupar os sítios de coordenação C e N terminais da apo-transferrina humana. Os dois sítios C e N terminais, não completamente equivalentes da apo-transferrina humana podem ser distinguidos utilizando-se técnicas de ^{51}V NMR (para V^{V}) e EPR (para V^{IV}).^{13, 14, 15}

O espectro de EPR da $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$ (coordenação N-terminal) corresponde a um espectro de vanadilo (VO^{2+}) com geometria octaédrica e consistente com a estrutura proposta na figura 2.¹⁶ A presença de resíduos tirosinato na esfera de coordenação foi confirmada através de espectros UV-diferença, onde dois máximos distintos foram observados, um em 245 nm e outro em 295 nm, consistentes com a perturbação das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis fenólicos, correspondente à desprotonação dos resíduos tirosinato ligados ao metal.¹⁵

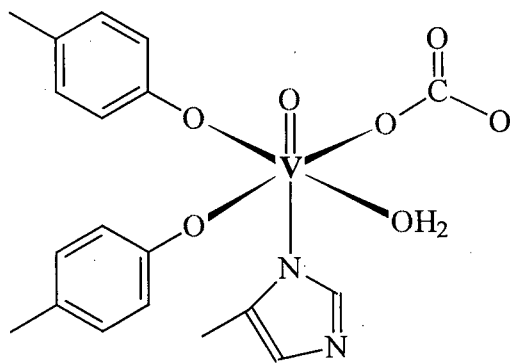


Figura 2. Estrutura proposta para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$

A $[V^{III}(\text{transferrina})]$ pode ser obtida através da reação da apo-transferrina com tricloreto de vanádio (III) (VCl_3), ou pela redução da $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$ com ditionito de sódio. Neste composto, observa-se a presença de uma banda de transferência de carga em 380 nm, comprovando a presença dos resíduos tirosinato coordenados ao vanádio.¹⁷

Um fato importante a ser mencionado é que o íon VO^{2+} quando coordenado à apo-ovotransferrina, não requer o ânion sinérgico carbonato, enquanto que na vanádio sorotransferrina, o ânion CO_3^{2-} é indispensável.¹⁸ Portanto, a presença do íon sinérgico nas transferrinas de vanádio deve ser cuidadosamente avaliada.

Buscando uma melhor compreensão a respeito do sítio de coordenação das transferrinas de vanádio, tem-se utilizado o estudo de compostos modelo de baixo peso molecular com ligantes contendo átomos de oxigênio e nitrogênio doadores, cujas propriedades espectroscópicas sejam comparáveis às apresentadas pelas transferrinas de vanádio.^{21, 27}

Todos os complexos de vanádio(III),^{19, 20, 21} vanádio(IV) não oxo,^{19, 22, 23, 24} vanádio(V) não oxo,^{19, 23} e vanádio(V) oxo⁹ descritos na literatura, em que o vanádio encontra-se ligado a grupos fenolato ou catecolato, apresentam intensas bandas de transferência de carga do tipo ligante→metal. A ausência destas bandas nas transferrinas de vanádio(IV) e (V) indica que o vanádio encontra-se na forma de VO^{2+} e VO^{3+} , respectivamente.^{17, 18}

Apesar do grande número de complexos de vanadilo (VO^{2+}) com ligantes contendo átomos de oxigênio e nitrogênio doadores descritos na literatura,^{2, 9, 25, 26, 27} nenhuma destas espécies exibe as propriedades espectrais (UV-Vis e EPR) observadas na $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$. Entretanto, o complexo $[OV^{IV}(\text{BBPEN})]$ possui propriedades espectroscópicas bastante semelhantes as $[OV^{IV}(\text{transferrinas})]$, representando o melhor modelo sintético para essa proteína.²⁷ O complexo $[OV^{IV}(\text{EHPG})]^-$ também tem sido utilizado como modelo para o sítio de coordenação das transferrinas, porém, suas propriedades espectrais são bastante distintas, provavelmente devido a coordenação de apenas um grupo fenolato.^{18, 28}

Para a $[V^{III}(\text{transferrina})]$, poucos complexos tem sido descritos na literatura como modelos. O complexo de vanádio(III) com o ligante EHPG descrito por Harris e Carrano,¹⁸ é extremamente sensível a oxidação pelo ar. Outros autores argumentam que a coordenação de grupos fenolato não estabilizaria o complexo de V(III) em relação a

oxidação pelo ar. Entretanto, a $[V^{III}(\text{transferrina})]$ é bastante estável sob as mesmas condições experimentais.¹⁷ Recentemente, Neves e colaboradores publicaram a estrutura cristalina do complexo $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$,²¹ o qual apresenta propriedades espectrais bastante similares as observadas na $[V^{III}(\text{transferrina})]$ além de ser estável a oxidação pelo ar, o que o elege como um bom modelo para a metaloproteína.

Na busca de uma melhor compreensão dos efeitos da coordenação de grupos N,O-doadores ao vanádio, visando-se um aperfeiçoamento de modelos sintéticos com o objetivo de mimetizar as propriedades das transferrinas de vanádio, utilizamos o estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes, através da relação de Hammett, nas propriedades desses compostos.

Os efeitos eletrônicos podem ser classificados como efeitos de campo ou indutivo (I^+ e I^-) e efeitos de ressonância (M^+ e M^-), embora dificilmente sejam avaliados individualmente. Um tratamento quantitativo que reúne o efeito resultante desses dois efeitos pode ser obtido através da relação de Hammett.

Para um caso genérico, onde tem-se *m*- e *p*- XC_6H_4Y , Hammett estabeleceu a seguinte equação:

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma\rho$$

onde k_0 é a constante de velocidade ou equilíbrio para $X = H$, k é a constante para um grupo X , ρ é a constante para uma reação sob determinadas condições e σ é uma constante característica do grupo X . Esta equação é denominada equação de Hammett.²⁹

O valor de ρ é considerado 1,00 para a ionização de XC_6H_4COOH em água a 25 °C. Os valores de σ_m e σ_p são calculados para cada grupo (para um grupo X , σ é diferente para as posições *meta* e *para*). Sabendo-se os valores de σ , os valores de ρ podem ser determinados para outras reações a partir das velocidades de dois compostos X -substituídos, se os valores de σ dos grupos X forem conhecidos (na prática, geralmente quatro valores bem espaçados são utilizados para calcular ρ devido ao erro experimental e o tratamento não ser exato). Com os valores de ρ calculados e conhecendo-se os valores de σ para outros grupos, constantes de velocidade (ou equilíbrio) podem ser pré-determinadas para reações que ainda não foram realizadas.

A Equação de Hammett tem sido aplicada também para muitas medidas físicas, incluindo-se frequências no infravermelho e deslocamentos químicos no RMN. Os valores de σ são números que somam os efeitos elétricos totais (ressonância mais campo) de um grupo X quando ligado em um anel benzênico.^{29, 30}

Tabela 1. Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns.²⁹

Grupo	σ_p	σ_m
NH ₂	-0,57	-0,09
OH	-0,38	0,13
OCH ₃	-0,28	0,10
CH ₃	-0,14	-0,06
H	0	0
Ph	0,05	0,05
COO ⁻	0,11	0,02
F	0,15	0,34
Cl	0,24	0,37
Br	0,26	0,37
I	0,28	0,34
CN	0,70	0,61
NO ₂	0,81	0,71

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho foi desenvolvido visando atingir os seguintes objetivos:

– Síntese e caracterização de novos ligantes hexadentados baseados no ligante H_2BBPEN ,^{21, 27} contendo grupos substituintes ligados na posição cinco dos anéis fenólicos.

– Síntese e caracterização dos compostos de vanádio(III) e oxovanádio(IV) com os respectivos ligantes.

– Estudo das propriedades estruturais, eletroquímicas e espectroscópicas destes compostos.

– Comparação das propriedades destes compostos com aquelas apresentadas pelas transferrinas de vanádio, buscando informações que auxiliem na elucidação de seu sítio ativo.

– Comparação entre as propriedades destes compostos com os complexos de vanádio(III) e oxovanádio(IV) com o ligante H_2BBPEN ,²¹ buscando correlacioná-las com os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes através da relação de Hammett.

Capítulo 2:
PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

2.1.1- Materiais

Todos os reagentes e solventes utilizados nos processos de síntese, exceto quando indicado o contrário, foram adquiridos de fonte comercial, com grau de pureza compatível com a utilização.

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando-se solventes de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

As medidas de ^1H NMR foram realizadas em clorofórmio deuterado como solvente e TMS como padrão interno.

2.1.2 – Métodos e Instrumentação

Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (entre 4000 e 400 cm^{-1}) foram realizados com as amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio, em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR 16PC, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Espectroscopia Eletrônica

Os espectros na região entre 200 e 1200 nm foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda-19 acoplado a um microcomputador IBM PC-AT.

Eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR), acoplado a um microcomputador IBM PC/AT.

Os experimentos foram realizados em acetonitrila de grau espectroscópico como solvente e concentração dos complexos da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹, sob atmosfera de argônio analítico, utilizando uma célula eletroquímica com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: SCE. Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio 0,1 mol.L⁻¹ foi utilizado como eletrólito suporte e ferroceno como padrão interno.¹²

Utilizou-se os parâmetros ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} como critérios de reversibilidade do sistema, sendo:

- ΔE_p : diferença de potencial entre os picos catódico e anódico; deve ser de $0,059/n$ para processos reversíveis.

I_{pa}/I_{pc} : relação entre as correntes de pico anódico e catódico, que deve ser $I_{pa}/I_{pc} \cong 1$ para sistemas reversíveis.

Análise Elementar (C, H, N)

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar Perkin-Elmer 2400, na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Espectroeletroquímica

Nestes experimentos foi utilizada como célula uma cubeta de quartzo, com caminho ótico de 1,0 cm e sistema de três eletrodos, de acordo com esquema apresentado por Ceccato, A. S.,³⁵ sendo:

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

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

Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram adquiridos em solução do complexo em diclorometano à 77K. Os dados foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker ESP 300E X-band, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich.

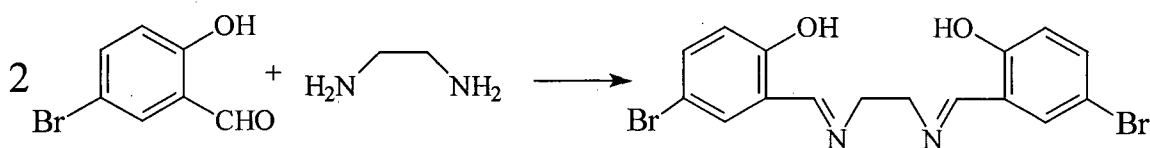
Difração de Raios X de monocristais

As análises cristalográficas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química pelo Prof. Dr. Ivo Vencato. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf Nonius, à temperatura ambiente.

As estruturas foram resolvidas utilizando o programa SHELXS, e refinadas com o SHELXL. As figuras foram criadas com o programa ZORTEP.

2.2 - SÍNTESES

2.2.1 – Síntese do precursor *N,N'*-bis(2-hidróxi-5-bromo)etilenodiimina = $H_2BRRBIEN$



Em 50 mL de tetrahydrofurano foram dissolvidos 10,0 g (50 mmol) de 5-bromosalicilaldeído, sob agitação e a temperatura ambiente. Adicionou-se gota a gota 1,7 mL (25 mmol) de etilenodiamina, formando-se imediatamente um precipitado amarelo microcristalino, que após 15 minutos de agitação foi filtrado e lavado com metanol gelado seguido de éter etílico. Obteve-se 10,3 g do produto, com rendimento de 97%. Ponto de fusão: 194 °C.

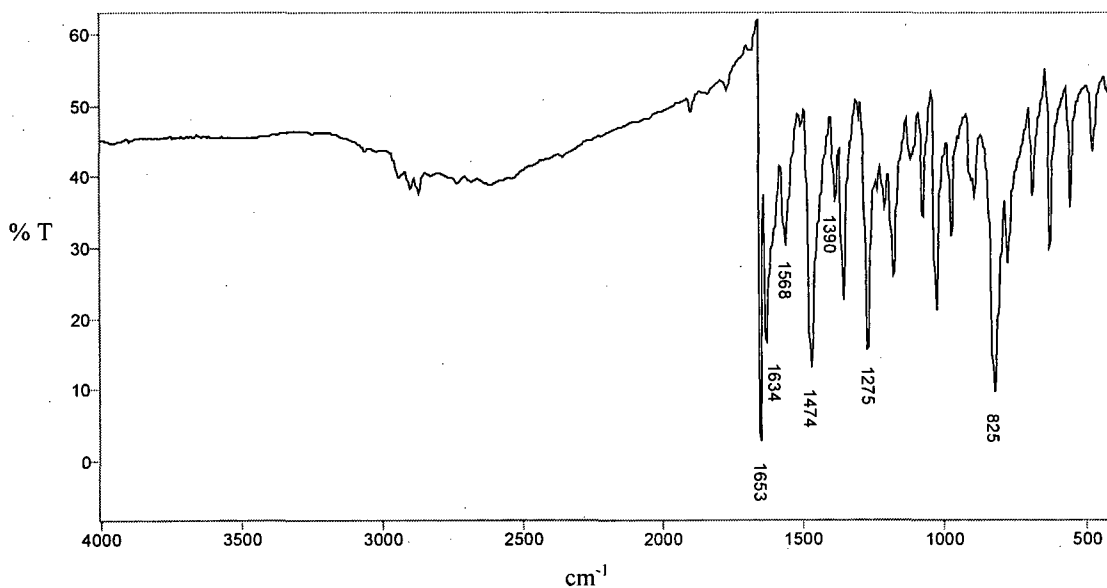
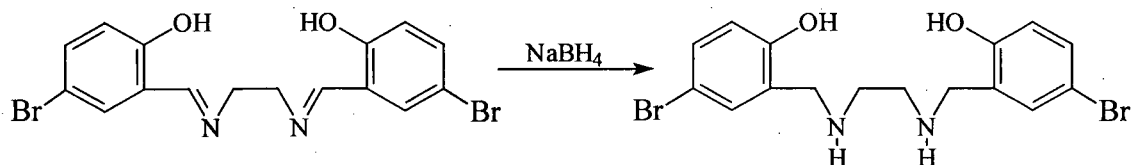


Figura 3. Espectro de IR do precursor $H_2BRRBIEN$ em KBr.

2.2.2 - Síntese do precursor *N,N'*-bis(2-hidróxi-5-bromobenzil)etilenodiamina = H₂BBRBEN



Em uma solução contendo 40 mL de tetrahidrofurano e 20 mL de metanol, adicionou-se 10,0 g (23,5 mmol) da imina H₂BBRBIEN, seguidos de 1,0 g (26,5 mmol) de borohidreto de sódio em pequenas porções. Deixou-se a reação sob agitação até a solução tornar-se incolor. Então evaporou-se o solvente e adicionou-se metanol sobre o sólido precipitado no balão, que foi filtrado e lavado com água, seguido de metanol e éter etílico. Obteve-se 7,1 g do produto, com rendimento de 70%. Ponto de fusão: 128 °C.

Análise Elementar de CHN para C₁₆H₁₈N₂O₂Br₂ (430,14 g.mol⁻¹):

% calculados: C_{44,68} H_{4,22} N_{6,51} % obtidos: C_{44,90} H_{4,32} N_{6,51}

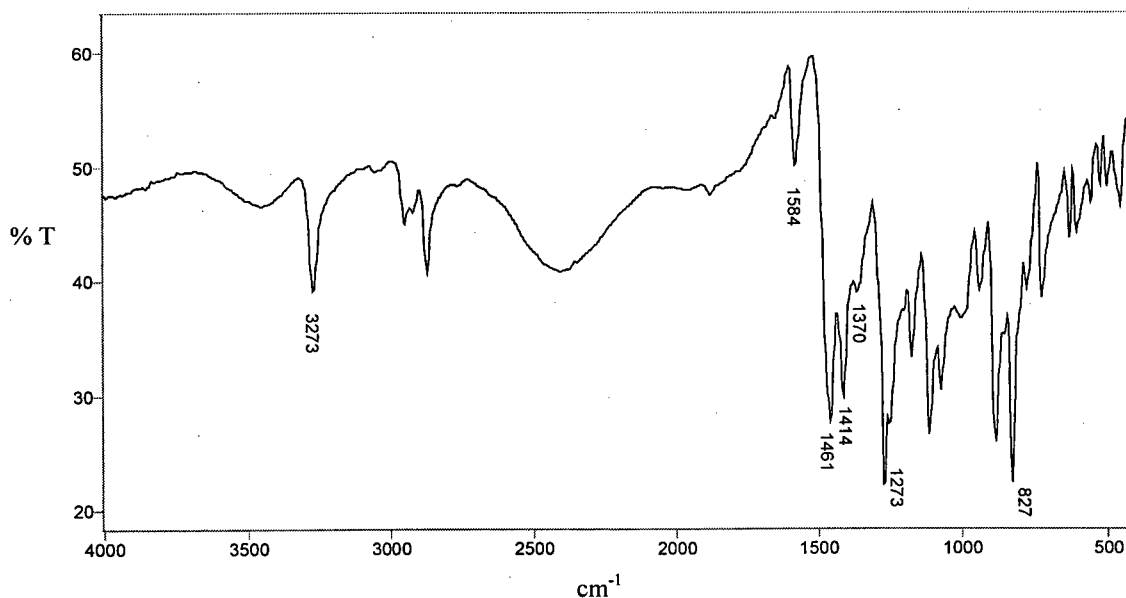
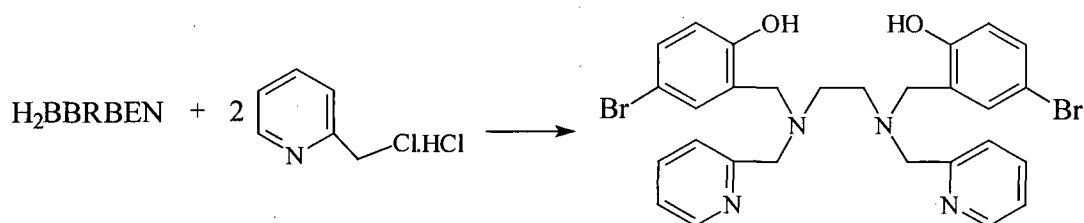


Figura 4. Espectro de IR do precursor H₂BBRBEN em KBr.

2.2.3 - Síntese do ligante N,N',N,N' -bis[(2-hidróxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiamina – $H_2BBRBPEN$



O ligante $H_2BBRBPEN$ foi preparado de acordo com modificações no procedimento sintético descrito na literatura para o análogo H_2BBPEN .²¹ Em um balão de 125 mL contendo 80 mL de solução tetrahidrofurano/água (1:1), dissolveu-se 4,6 g (28 mmol) de 2-(clorometil)piridina hidrocloreto. Adicionou-se carbonato de sódio em pequenas porções, até a neutralização do hidrocloreto, evidenciada pelo surgimento de uma coloração rosada. O restante do carbonato (num total de 5,0 g = 50,0 mmol) foi misturado a 4,1 g (9,5 mmol) da amina, e a mistura adicionada em pequenas porções à reação, que foi então aquecida a 80 °C por 12 horas, sob agitação. Após esse período, o tetrahidrofurano foi evaporado a pressão reduzida em um evaporador rotatório, restando ao final a fase aquosa e um óleo vermelho aderido às paredes do balão. A fase aquosa foi separada por decantação e ao óleo restante adicionou-se uma solução de 2-propanol/acetato de etila (1:1), sob agitação manual, até a solubilização completa do óleo. Essa solução foi resfriada a -30 °C por 48 horas, resultando na precipitação de 3,5 g do produto, com rendimento de 60%, que foi purificado por recristalização em uma solução de acetona/metanol (9:1). Ponto de fusão: 170 °C.

Análise Elementar de CHN para $C_{28}H_{28}N_4O_2Br_2$ ($612,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

% calculados: $C_{55,08} H_{4,63} N_{9,18}$ % obtidos: $C_{54,86} H_{4,73} N_{8,99}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 8,56 (d, 2H); 7,54 (t, 2H); 7,26-7,17 (m, 4H); 7,09 (d, 2H); 6,98 (d, 2H); 6,69 (d, 2H); 3,72 (s, 4H); 3,63 (s, 4H); 2,68 (s, 4H).

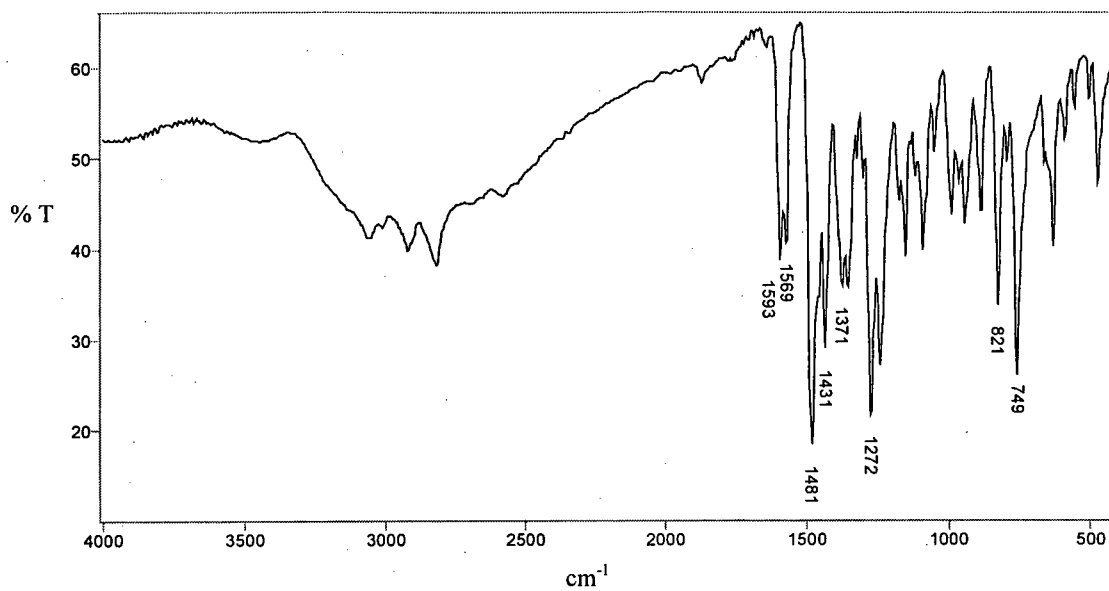
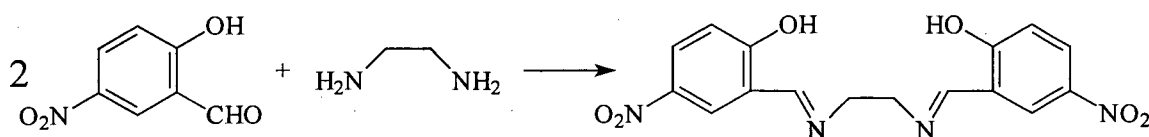


Figura 5. Espectro de IR do ligante H₂BBRBPEN em KBr.

2.2.4 - Síntese do precursor *N,N'*-bis(2-hidróxi-5-nitrobenzil)etilenodiimina = **H₂BNBIEN**



Em um becker contendo 30 mL de tetrahidrofurano foram dissolvidos 2,5g (15 mmol) de 5-nitrosalicilaldeído. Sobre esta solução adicionou-se lentamente 0,7 mL (10 mmol) de etilenodiamina, formando-se um precipitado amarelo. Após de 10 minutos sob agitação, o precipitado foi filtrado e lavado com tetrahidrofurano seguido de éter etílico. Obteve-se 2,5g do produto, com um rendimento de 93 %. Ponto de fusão: 277-280 °C seguido de decomposição.

Análise Elementar de CHN para $C_{16}H_{14}N_4O_6$ (362,25 g.mol⁻¹):

% calculados: $C_{53,63} H_{3,94} N_{15,64}$

% obtidos: $C_{52,34} H_{3,74} N_{14,94}$

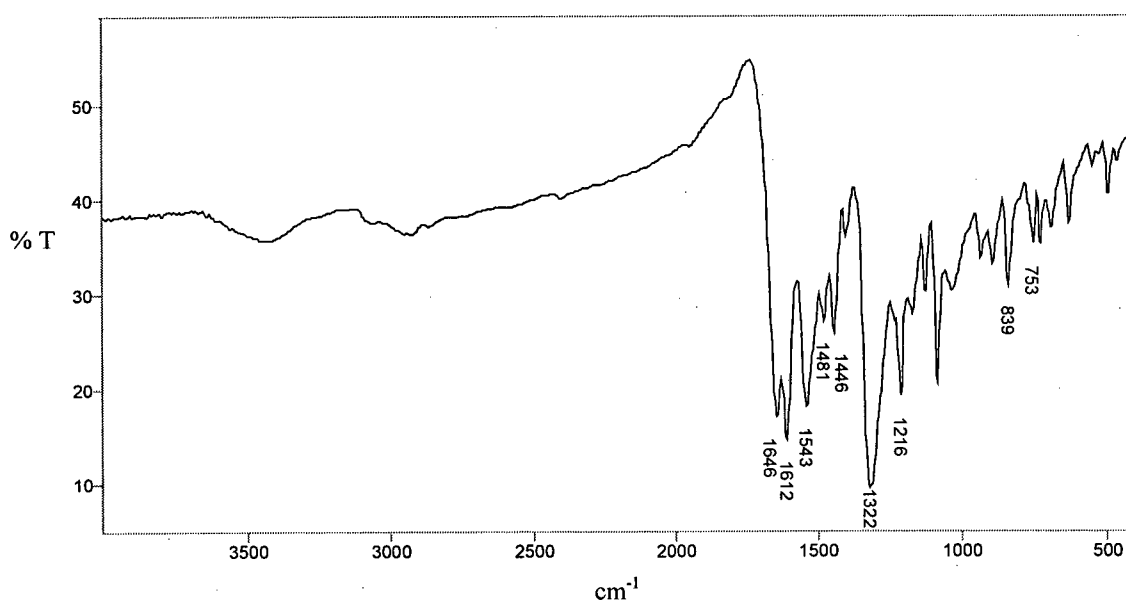
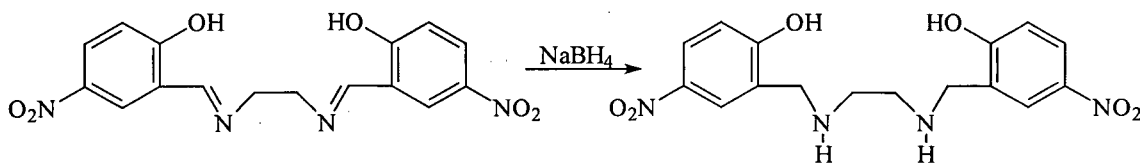


Figura 6. Espectro de IR do precursor H₂BNBIEN em KBr.

2.2.5 - Síntese do precursor *N,N'*-bis(2-hidróxi-5-nitrobenzil)etilenodiamina = **H₂BNBEN**



Em um Becker contendo 80 ml de uma solução tetrahydrofurano/metanol (1:1) adicionou-se 2,5 g (7,0 mmol) da imina H₂BNBIEN, formando-se uma suspensão. Em pequenas porções adicionou-se 0,6 g (16,0 mmol) de borohidreto de sódio, deixando-se reagir por 2 horas. A mistura foi aquecida até 60 °C e imediatamente resfriada até a temperatura ambiente. O sólido amarelo foi filtrado e lavado com água seguido de metanol gelado, obtendo-se 1,5 g do produto. À solução restante adicionou-se 10 mL de HCl 1,0 M (até pH entre 5-6), o que provocou a precipitação de mais 0,8 g do produto, obtendo-se um total de 2,3 g da amina, com rendimento de 90 %. Ponto de fusão: 212 °C.

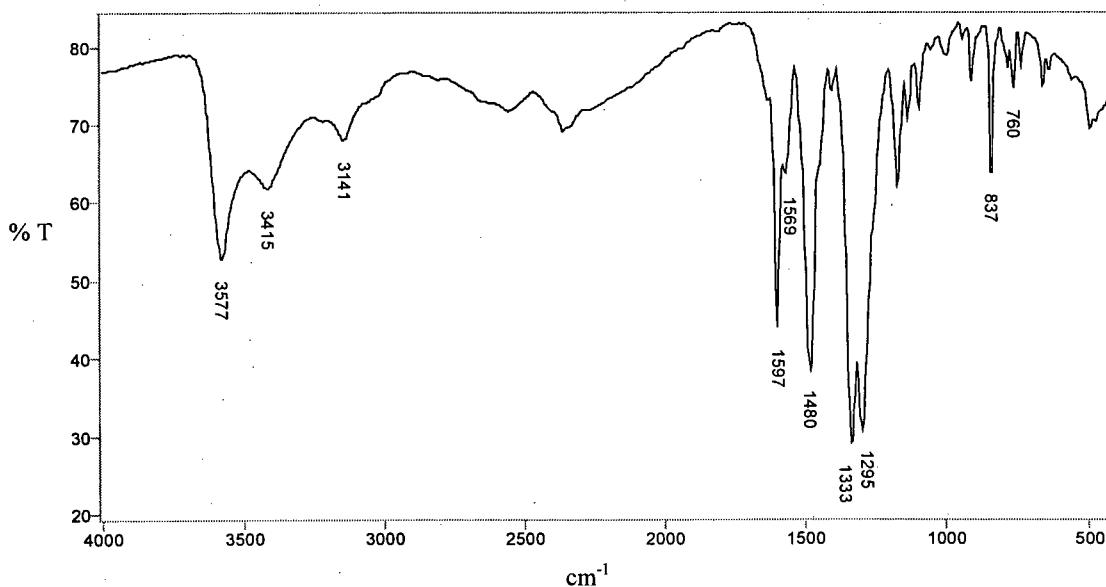
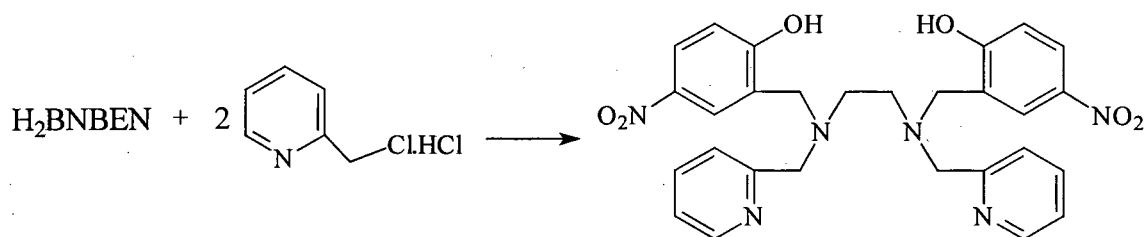


Figura 7. Espectro de IR do precursor H₂BNBEN em KBr.

2.2.6 - Síntese do ligante N,N',N,N' -bis[(2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)] etilenodiamina = $H_2BNBPEN$



O ligante $H_2BNBPEN$ foi preparado de acordo com modificações no procedimento sintético descrito na literatura para o análogo H_2BBPEN .²¹ Em um becker de 50 mL pesou-se 3,0 g (8,3 mmol) do precursor $H_2BNBPEN$, sobre o qual adicionou-se 17,0 mL de NaOH 1,0 M (17,0 mmol) e 10 mL de água, sob agitação, formando-se uma solução de cor laranja. Em um balão de 125 mL adicionou-se 3,3 g (20 mmol) de 2-(clorometil)piridina hidrocloreto e 10 mL de água, sob agitação, formando uma solução límpida e incolor. Sobre esta solução adicionou-se lentamente 19,5 mL (19,5 mmol) de NaOH 1,0 M, formando-se uma suspensão branca e, ao final da neutralização, observou-se o surgimento de uma coloração rosa, indicando o ponto de neutralização completa do hidrocloreto. Sobre esta mistura adicionou-se a solução do precursor preparada anteriormente e um excesso de 1,0 mL (1,0 mmol) de NaOH 1,0 M. Essa mistura foi aquecida a uma temperatura de 75 °C durante 5 horas. Após esse período, o aquecimento foi desligado deixando-se a reação apenas sob agitação por mais 15 horas. Observou-se a formação de uma grande quantidade de precipitado que foi filtrado e lavado com água seguido de metanol gelado e por último éter etílico, obtendo 3,7 g do produto, com um rendimento de 80 %. Ponto de Fusão: 156 °C.

Análise elemental de CHN para $C_{28}H_{28}N_6O_6$ (544,57 g.mol⁻¹):

% calculados: $C_{61,76}$ $H_{5,18}$ $N_{15,43}$ % obtidos: $C_{61,52}$ $H_{5,10}$ $N_{15,51}$

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8,56 (d, 2H); 8,05 (dd, 2H); 7,83 (d, 2H); 7,69 (t, 2H); 7,28-7,22 (m, 2H); 7,08 (d, 2H); 6,79 (d, 2H); 3,77 (s, 4H); 3,72 (s, 4H); 2,71 (s, 4H).

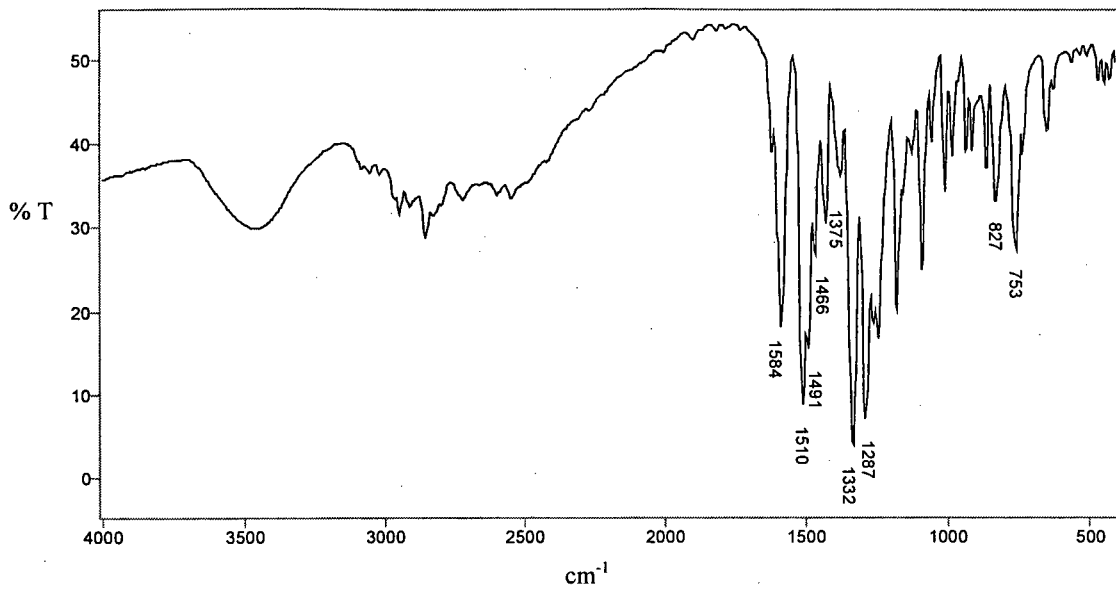
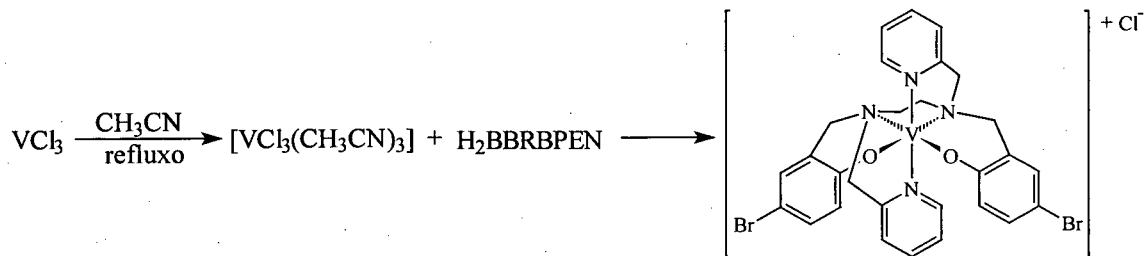


Figura 8. Espectro de IR do ligante H₂BNBPEN em KBr.

2.2.7 - Síntese do complexo hexafluorofosfato de N,N',N,N' -bis[(2-hidróxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)]etilenodiaminavanádio(III) = $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]PF_6$



Em um balão contendo 30 mL de acetonitrila seca, sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,32 g (2,0 mmol) de VCl_3 , que foi refluxado por 15 minutos formando uma solução verde límpida. Sobre esta solução adicionou-se 1,2 g (2,0 mmol) do ligante $H_2BBRBPEN$, formando-se após alguns minutos, um precipitado verde-musgo. Após 10 minutos sob refluxo, a reação foi resfriada e o precipitado filtrado e lavado com tetrahidrofurano seguido de éter etílico, obtendo-se 1,0 g (1,4 mmol) de complexo. Rendimento: 72 %.

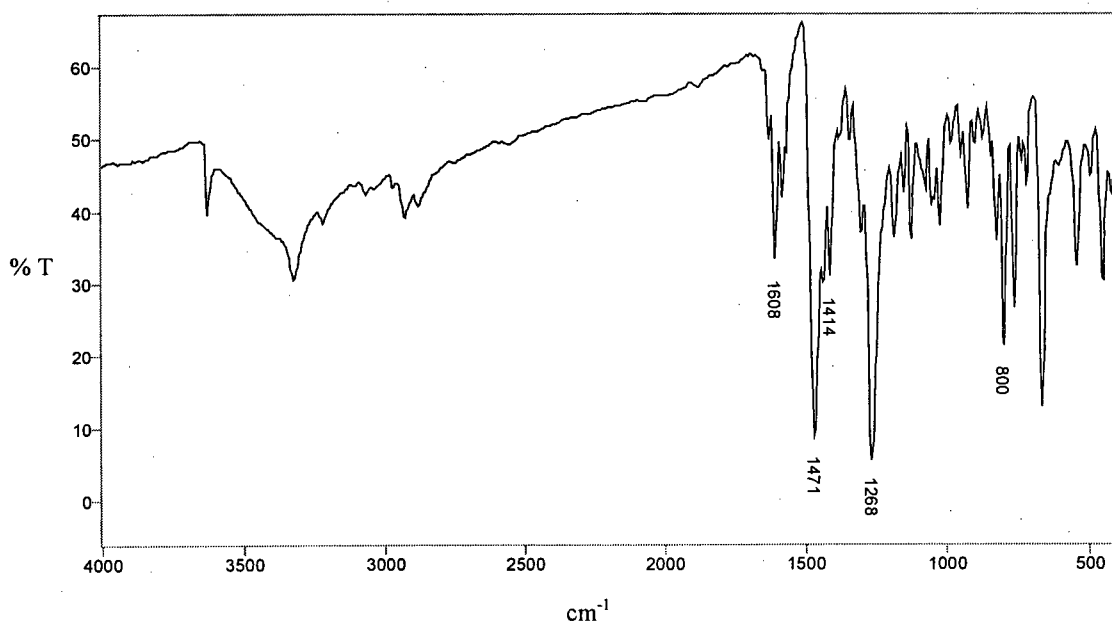
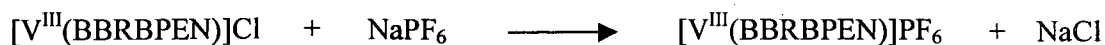


Figura 9. Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]Cl$ em KBr.



À uma solução contendo 30 mL de metanol, 5 mL de água e 0,5 mL de trietilamina, previamente purgada com argônio, adicionou-se 1,0 g (1,4 mmol) do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{Cl}$ e 0,34 g (2,0 mmol) de NaPF_6 . Essa mistura foi refluxada sob atmosfera de argônio por 30 minutos, resfriada a temperatura ambiente e o precipitado filtrado e lavado com água, metanol e éter etílico, obtendo-se 0,9 g (1,2 mmol) do produto. Rendimento: 79%.

Análise Elementar de CHN para $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{V}\text{PF}_6$ ($806,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

% calculados: $\text{C}_{41,79} \text{H}_{3,26} \text{N}_{6,97}$ % obtidos: $\text{C}_{41,74} \text{H}_{2,97} \text{N}_{6,45}$

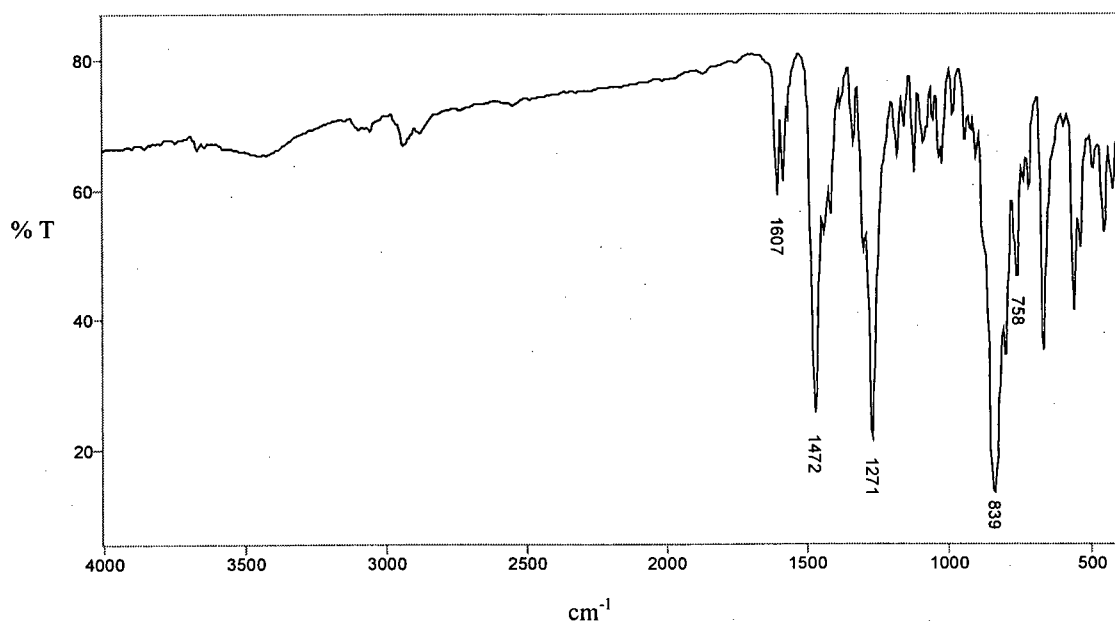
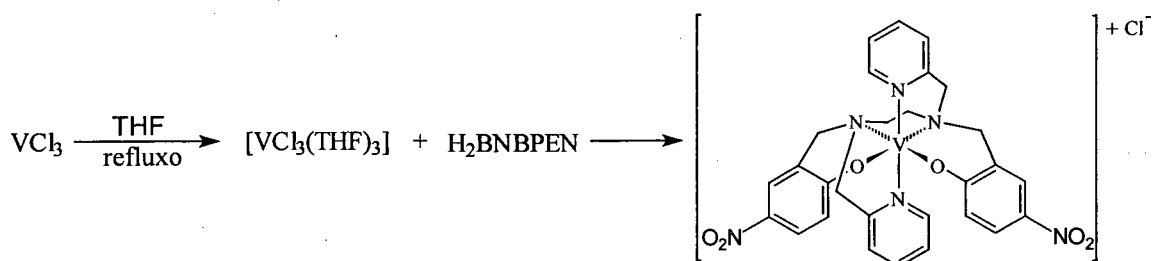


Figura 10. Espectro de IR do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$ em KBr.

2.2.8 - Síntese do complexo hexafluorfosfato de *N,N',N,N'*-bis[(2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)etilenodiaminavanádio(III)] = $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$



Em um balão contendo 40 mL de tetrahydrofurano seco, sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,32 g (2,0 mmol) de VCl_3 , que foi refluxado por 15 minutos formando uma solução rosa. Em outro balão contendo 60 mL de tetrahydrofurano seco adicionou-se 1,1 g (2,0 mmol) do ligante $H_2\text{BNBPEN}$ formando uma suspensão, que foi purgada com argônio durante 10 minutos. Essa suspensão foi transferida para o balão reacional sob pressão de argônio. Após refluxar por 10 minutos, a reação foi resfriada e o precipitado filtrado e lavado com tetrahydrofurano seguido de éter etílico, obtendo-se 1,1 g (1,7 mmol) de complexo. Rendimento: 87%.

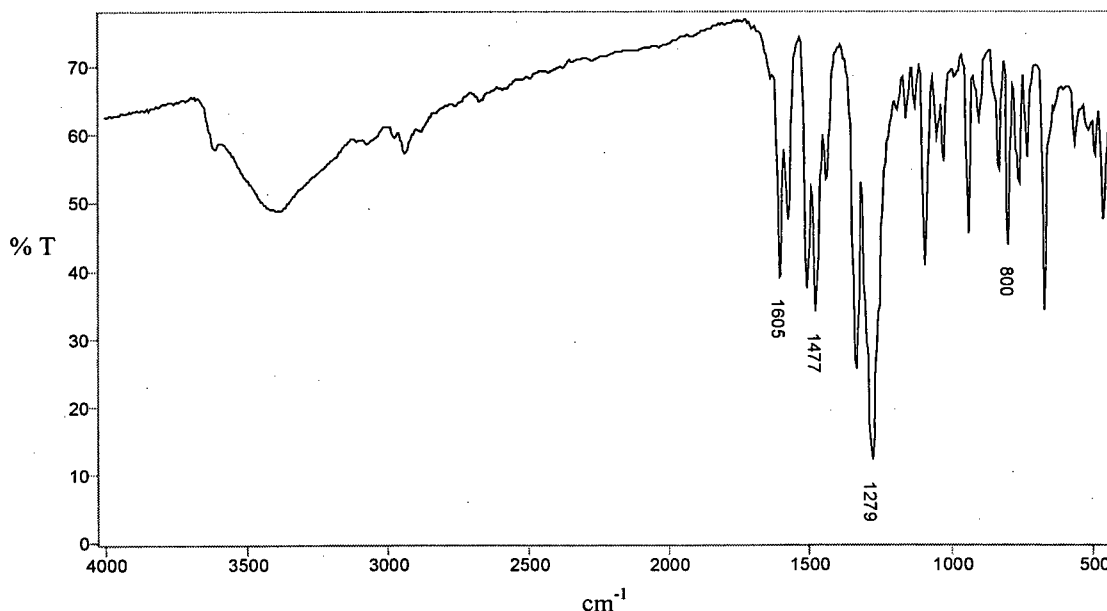
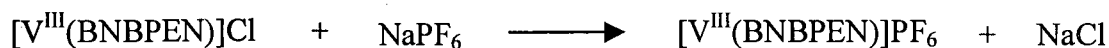


Figura 11. Espectro de IR do complexo $[V^{III}(\text{BNBPEN})]Cl$ em KBr.



Em uma solução contendo 30 mL de metanol, 5 mL de água e 0,5 mL de trietilamina, previamente purgada com argônio, adicionou-se 1,0 g (1,6 mmol) do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{Cl}$ e 0,34 g (2,0 mmol) de NaPF_6 . Essa mistura foi refluxada sob atmosfera de argônio por 30 minutos, resfriada a temperatura ambiente e o precipitado filtrado e lavado com água, metanol e éter etílico, obtendo-se 0,9 g (1,2 mmol) do produto. Rendimento: 76 %.

Análise Elementar de CHN para $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_6\text{VPF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($756,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

% calculados: $\text{C}_{44,46} \text{H}_{3,73} \text{N}_{11,11}$ % obtidos: $\text{C}_{45,05} \text{H}_{3,95} \text{N}_{11,18}$

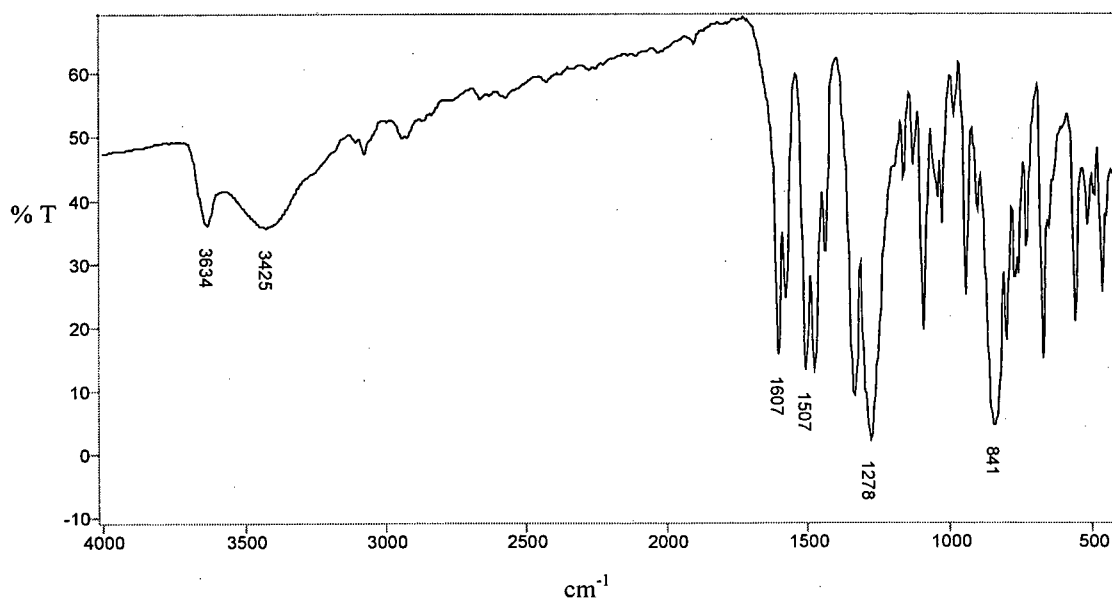
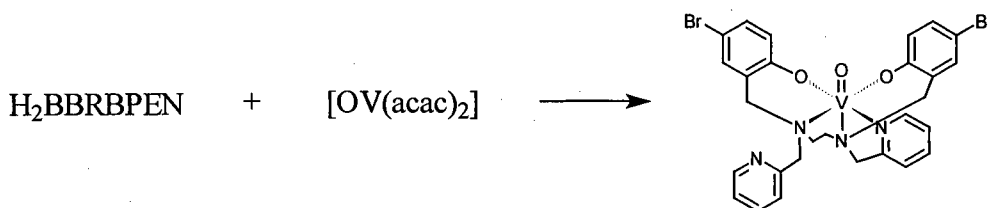


Figura 12. Espectro de IR do complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$ em KBr.

2.2.9 - Síntese do complexo Oxo N,N',N,N' -bis[(2-hidróxi-5-bromobenzil)(2-piridilmetil)]etilenodiaminavanádio(IV) = $[OV^{IV}(\text{BBRBPEN})]$



Em um Becker contendo 30 mL de metanol e 10 mL de acetona dissolveu-se 0,30 g (1,0 mmol) de $[\text{OV}^{IV}(\text{acac})_2]$, sob agitação, e adicionou-se 0,64 g (1,0 mmol) do ligante $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ que ficou em suspensão. A mistura foi aquecida à temperatura de ebulição do solvente, assumindo gradativamente uma coloração vermelha. Após a redução do volume da reação à metade, a mistura foi resfriada e o precipitado filtrado e lavado com metanol seguido de éter etílico, obtendo-se 0,63 g do produto, com rendimento de 95%. O complexo foi recristalizado em acetona, obtendo-se cristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X de monocristal. No entanto, a exposição prolongada dos cristais ao ar provoca perda de uma molécula de acetona incorporada ao retículo cristalino provocando amortização.

Análise Elementar para $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{Br}_2\text{V}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (753,38 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

% calculados: $\text{C}_{49,42}$ $\text{H}_{4,55}$ $\text{N}_{7,44}$ % obtidos: $\text{C}_{48,36}$ $\text{H}_{4,39}$ $\text{N}_{7,63}$

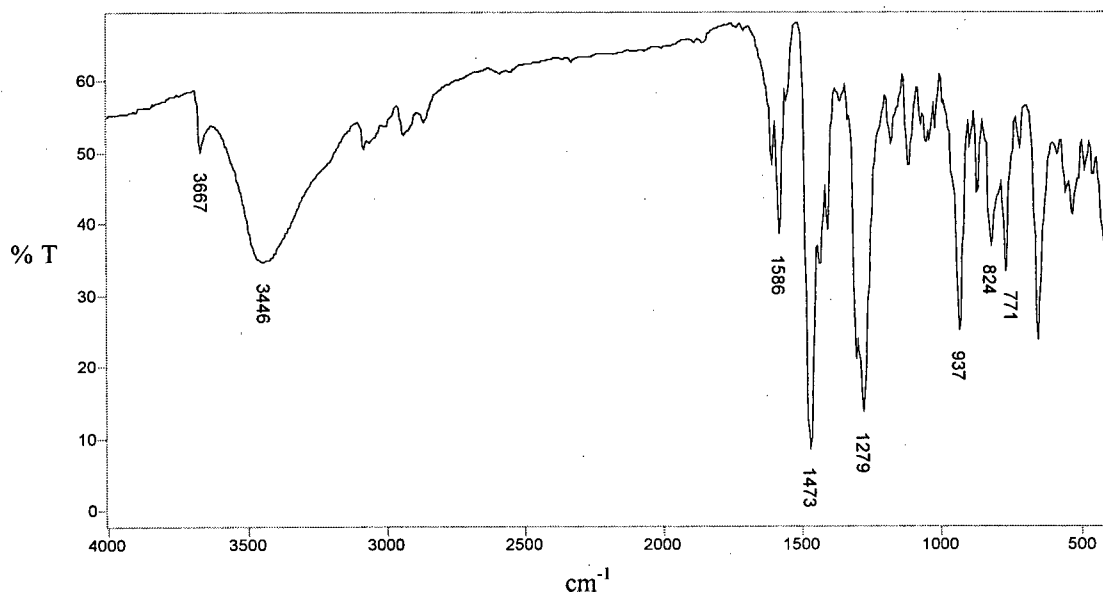
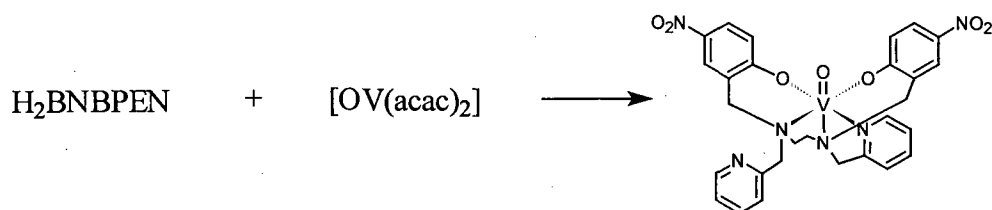


Figura 13. Espectro de IR do complexo $[\text{OV}^{IV}(\text{BBRBPEN})]$ em KBr.

2.2.10 - Síntese do complexo Oxo N,N',N,N' -bis[(2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)]etilenodiaminavanádio(IV) = $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$



Em um becker contendo 40 mL de metanol dissolveu-se 0,25 g (0,8 mmol) de $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{acac})_2]$, sob agitação, e adicionou-se 0,38 g (0,7 mmol) do ligante H_2BNBPEN que ficou em suspensão. A mistura foi aquecida a temperatura de ebulição do solvente, assumindo gradativamente uma coloração vermelha, e foi mantida nessas condições até a evaporação do solvente à metade do volume inicial. Após o resfriamento, o precipitado foi filtrado e lavado com metanol seguido de éter etílico, obtendo-se 0,40 g do produto, com rendimento de 95%. A recristalização do complexo em uma mistura de acetona e etanol absoluto produziu cristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X de monocristal

Análise Elementar para $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_7\text{V}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($685,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

% calculados: $\text{C}_{54,31} \text{H}_{5,00} \text{N}_{12,26}$ % obtidos: $\text{C}_{54,11} \text{H}_{5,02} \text{N}_{12,05}$

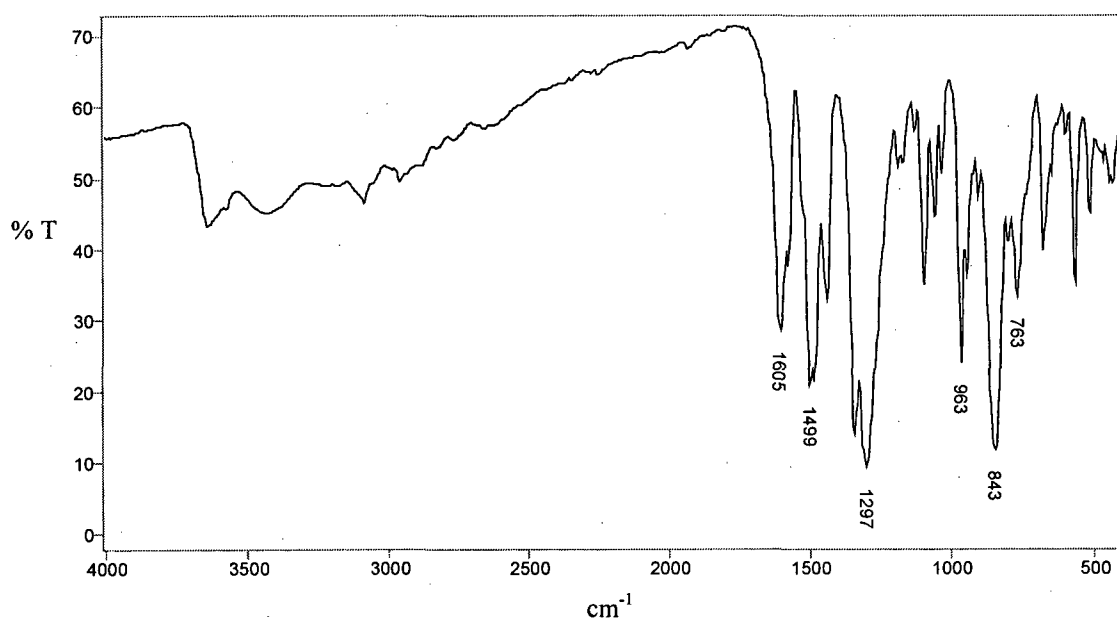


Figura 14. Espectro de IR do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ em KBr.

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

3.1.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Todas as etapas sintéticas tiveram seus produtos caracterizados por espectroscopia de infravermelho. As principais bandas foram tentativamente atribuídas (tabela 2) e utilizadas para acompanhar a formação dos compostos obtidos em cada etapa de sintética.

Tabela 2. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos compostos H₂BBRBIEN, H₂BBRBEN, H₂BBRBPEN, H₂BNBIEN, H₂BNBEN e H₂BNBPEN e suas atribuições.

Atribuição	H ₂ BBRBIEN (cm ⁻¹)	H ₂ BBRBEN (cm ⁻¹)	H ₂ BBRBPEN (cm ⁻¹)	H ₂ BNBIEN (cm ⁻¹)	H ₂ BNBEN (cm ⁻¹)	H ₂ BNBPEN (cm ⁻¹)
v(N-H) amina	-	3273	-	-	3141	-
v(C=N) imina	1653 1634	-	-	1648	-	-
v(C=C), (C=N) e (N=O) ₂ assim.	1568 1474	1584 1461 1414	1593 1569 1481 1431	1610 1540 1480 1446	1597 1569 1480	1584 1510 1491 1446 1429
δ(O-H)	1361	1370	1371	1402	1401	1375
v(C-O) e (N-O) ₂ sim.	1275	1273	1272	1322 1216	1333 1295	1332 1287
δ(C-H) aromat.	825 776	827 776	820 756	838 754	837 759	827 753

As iminas, H₂BBRBIEN e H₂BNBIEN, apresentam uma banda intensa em torno de 1647 cm⁻¹, característica do estiramento da ligação C=N. A redução dessas iminas com borohidreto de sódio originou as correspondentes aminas, H₂BBRBEN e H₂BNBEN, cujo espectro de IR mostra o desaparecimento desta banda e o surgimento de uma nova banda na região de 3200cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação N-H de aminas secundárias. Esta banda apresenta uma forte dependência em relação a formação de ligações de

hidrogênio, podendo apresentar um alargamento, deslocamento e até mesmo não aparecer no espectro, provocando uma falsa impressão de que o produto analisado não contém o grupo amina. Esse efeito possivelmente pode ser provocado por ligações de hidrogênio inter- ou intramoleculares, presença de solventes de cristalização, forma cristalina e umidade na amostra e/ou no KBr utilizado para obtenção das pastilhas. Os mesmos fatores provavelmente ocasionaram a ausência do estiramento da ligação *O-H* dos grupos fenólicos, que deveriam ser observados na região de 3500 cm^{-1} .

Os ligantes, $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ e H_2BNBPEN , e suas respectivas aminas diferem em seus espectros basicamente pela ausência da banda referente ao estiramento da ligação *N-H* e aparecimento de bandas características das ligações *C=N*, *C=C* e *C-H* dos anéis piridínicos, que provocam uma sobreposição e/ou alargamento das bandas referentes aos anéis fenólicos.

Pode-se observar, comparando-se os espectros mostrados nas figuras 15 e 16, a diferença entre as intensidades das bandas na região de 830 e 760 cm^{-1} (δ *C-H* fora do plano). Nos espectros das iminas e das aminas, a banda em 830 cm^{-1} é bem mais intensa, enquanto que no espectro dos ligantes ocorre uma inversão e a banda em 760 cm^{-1} torna-se mais intensa, o que caracteriza a presença dos anéis piridínicos.

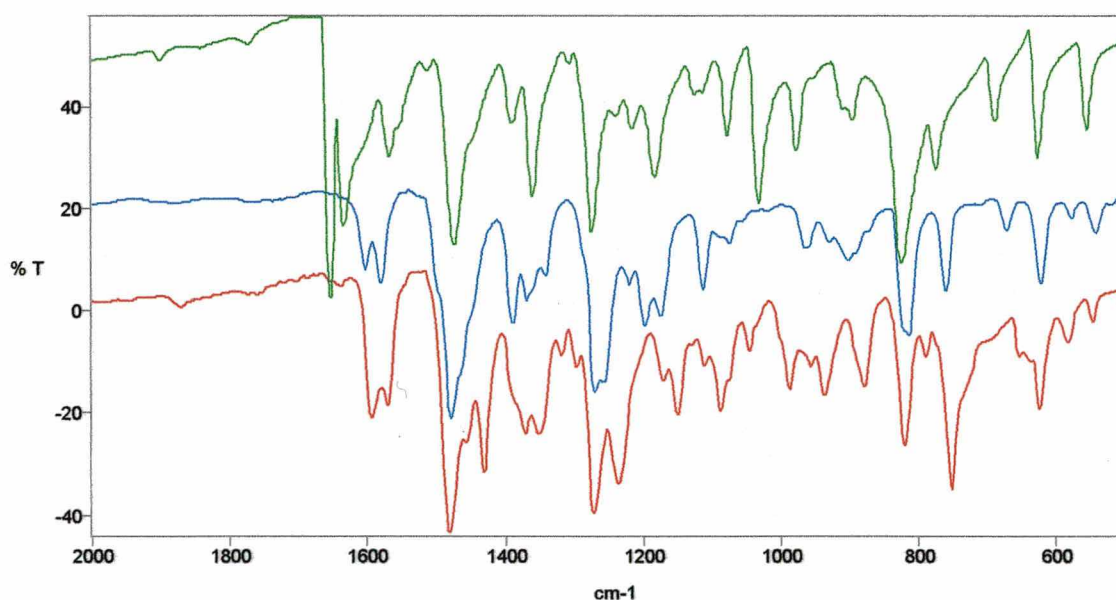


Figura 15. Espectros de IR dos compostos (—) $\text{H}_2\text{BBRBIEN}$, (—) H_2BBRBEN e (—) $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$.

Na região de 1380 cm^{-1} observa-se a presença de uma banda de baixa intensidade característica da deformação angular fora do plano da ligação O-H dos grupos fenólicos. Na imina H_2BNBIEN e na amina H_2BNBEN essa banda apresenta-se deslocada para maior energia (1402 e 1401 cm^{-1} respectivamente), possivelmente devido aos efeitos eletrônicos dos grupos nitro.

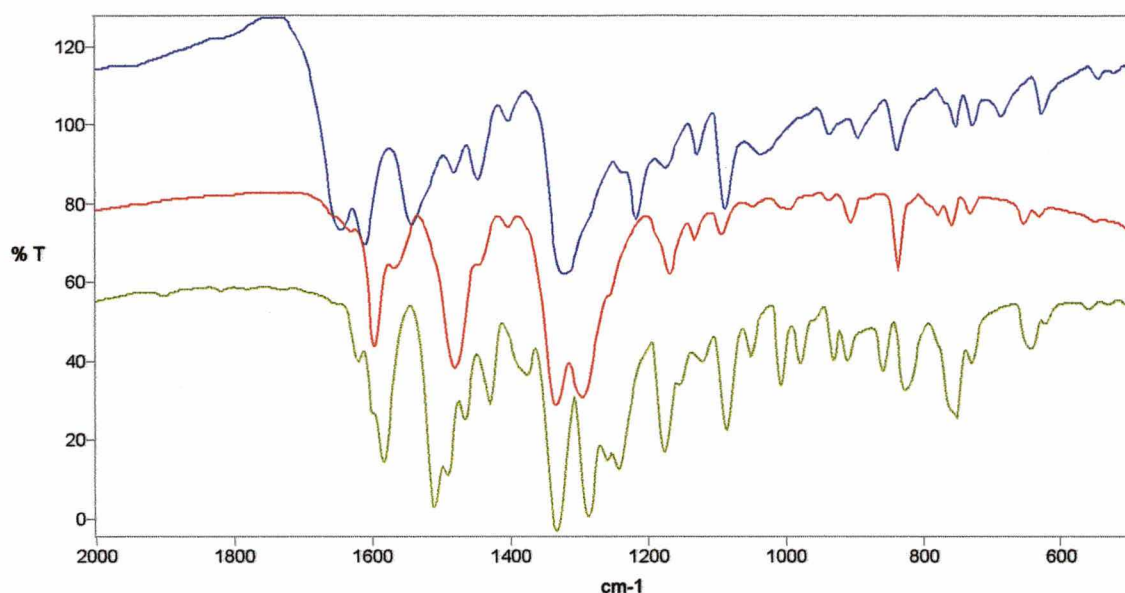


Figura 16. Espectros de IR dos compostos (—) H_2BNBIEN , (—) H_2BNBEN e (—) H_2BNBPEN .

Nos compostos contendo o grupo $-\text{NO}_2$ (H_2BNBIEN , H_2BNBEN e H_2BNBPEN), duas bandas de forte intensidade são observadas, na mesma região que as bandas das ligações $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}-\text{O}$, o que dificulta sua atribuição. No nitrobenzeno, essas bandas ocorrem em 1523 cm^{-1} (estiramento assimétrico $(\text{N}-\text{O})_2$ arom.) e 1347 cm^{-1} (estiramento simétrico $(\text{N}-\text{O})_2$ arom.); entretanto, devido a forte ressonância nos sistemas aromáticos contendo o grupo NO_2 e grupos doadores de elétrons nas posições *orto* ou *para*, a vibração simétrica sofre um deslocamento para menor número de onda e tem um aumento de intensidade.³¹ Por analogia com os espectros dos compostos contendo $-\text{Br}$ no lugar do $-\text{NO}_2$, a banda referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ foi atribuída como sendo a observada em menor número de onda (1287 cm^{-1} para o H_2BNBPEN) e a banda em

1332 cm^{-1} ao estiramento simétrico $(N-O)_2$, deslocada em 15 cm^{-1} para menor número de onda em relação ao nitrobenzeno, o que concorda com a presença do grupo doador $-OH$ em posição *para* ao grupo $-NO_2$. Também por analogia, atribuiu-se a banda em 1510 cm^{-1} à vibração assimétrica do grupo $(N-O)_2$, deslocada 8 cm^{-1} para menor número de onda em relação a mesma banda no nitrobenzeno e com menor intensidade que a vibração simétrica, concordando com o efeito de ressonância do grupo $-OH$ no anel.

3.1.2 – Espectroscopia de ^1H NMR

Os espectros de ^1H NMR dos ligantes $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ e H_2BNBPEN demonstram que as proporções de prótons obtidas confirmam o número total de átomos de hidrogênio encontrados em suas respectivas análises elementares. Os deslocamentos químicos dos prótons mostrados na figura 17, assim como suas prováveis atribuições, são apresentados na tabela 3.

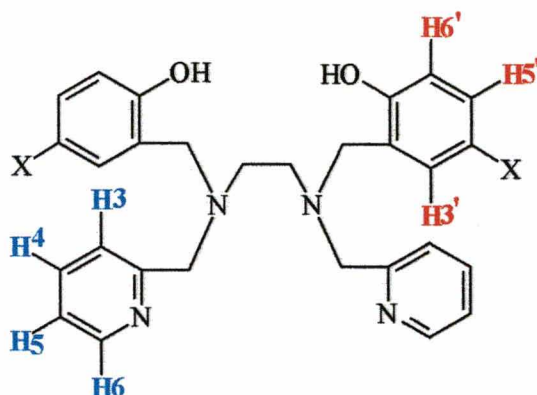


Figura 17. Desenho esquemático ilustrando os átomos de hidrogênio aromáticos dos ligantes $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ e H_2BNBPEN , onde $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2$, respectivamente.

Tabela 3. Dados de ^1H NMR dos ligantes $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ e H_2BNBPEN .

Ligante	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Número de H	Atribuição
$\text{H}_2\text{BBRBPEN}$	8,56	d	4,77	2	H6
	7,64	dt	7,57	2	H4
	7,26-7,17	m	-	4	2H5, 2H5'
	7,09	d	7,65	2	H3
	6,98	d	1,94	2	H3'
	6,69	d	8,71	2	H6'
	3,72	s	-	4	-CH ₂ - (py)
	3,63	s	-	4	-CH ₂ - (ph)
	2,68	s	-	4	-NCH ₂ CH ₂ N-
H_2BNBPEN	8,56	d	4,71	2	H6
	8,05	dd	8,85/2,71	2	H5'
	7,83	d	2,74	2	H3'
	7,69	t	7,53	2	H4
	7,28-7,22	m	-	2	H5
	7,08	d	7,80	2	H3
	6,79	d	8,96	2	H6'
	3,77	s	-	4	-CH ₂ - (ph)
	3,72	s	-	4	-CH ₂ - (py)
	2,71	s	-	4	-NCH ₂ CH ₂ N-

3.1.3 – Espectroscopia Eletrônica

Os espectros de absorção dos ligantes $H_2BBRBPEN$ e $H_2BNBPEN$, registrados na faixa de 200 a 400 nm, podem ser visualizados nas figuras 18 e 19, respectivamente. As intensas absorções observadas são atribuídas a transições intraligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis fenólicos e piridínicos. A presença do grupo $-NO_2$ no ligante $H_2BNBPEN$ provoca o surgimento de uma banda em 323 nm de alto coeficiente de absorvidade molar, devido a transição $\pi_{ph} \rightarrow NO_2$. Nenhuma transição é observada na região do visível.

Tabela 4. Máximos de absorvância e absortividades molares dos ligantes $H_2BBRBPEN$ e $H_2BNBPEN$ obtidos a partir dos correspondentes espectros eletrônicos.

COMPOSTO	$\lambda_{m\acute{a}x}$, nm (ϵ , mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
$H_2BBRBPEN$	230 (19000); 259 (7000); 285 (4850)
$H_2BNBPEN$	231 (15500); 260 (8300); 323 (21000)

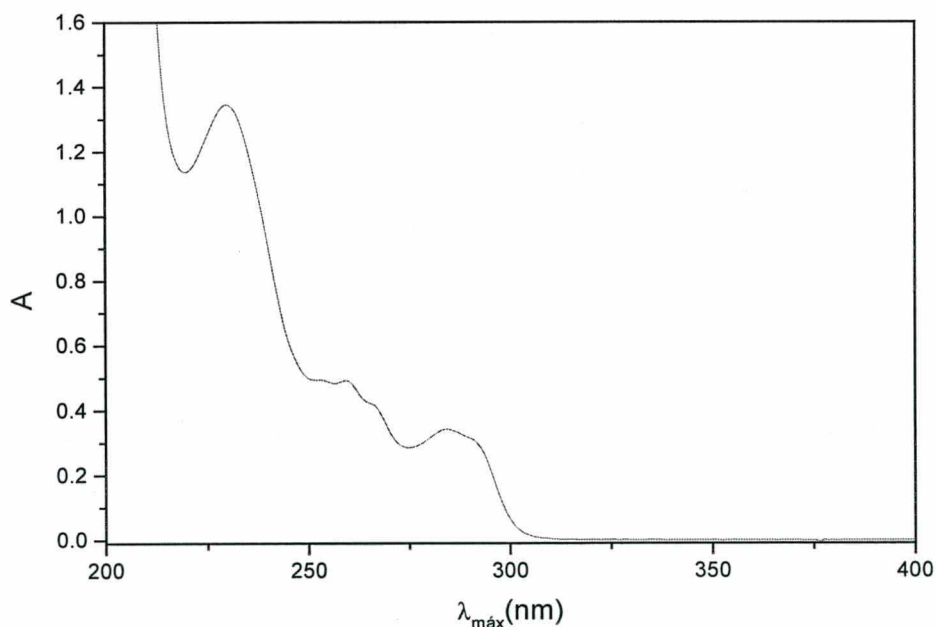


Figura 18. Espectro eletrônico do ligante $H_2BBRBPEN$ em acetonitrila, $7,0 \cdot 10^{-5}$ M.

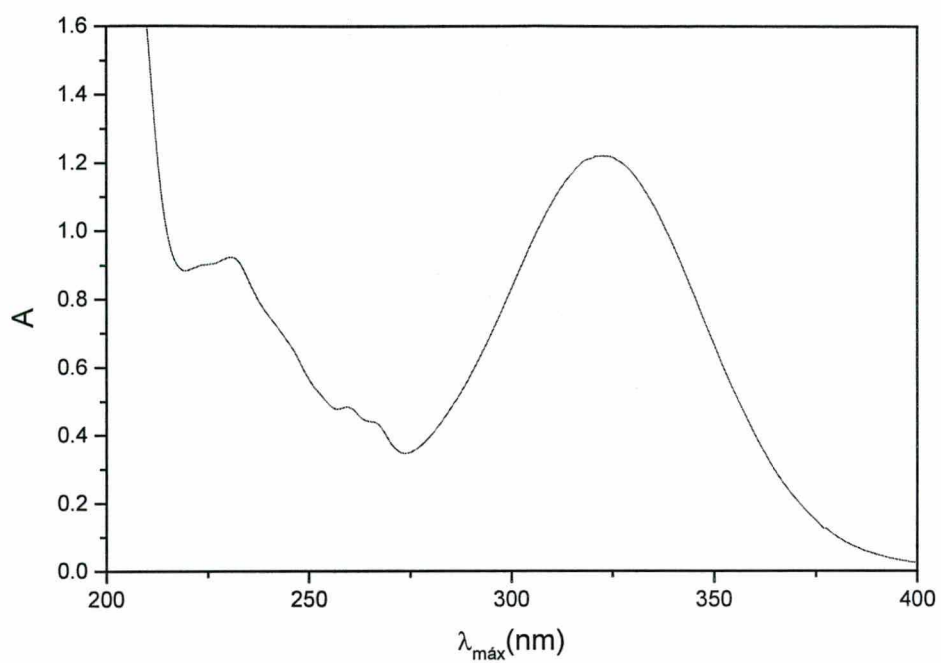


Figura 19. Espectro eletrônico do ligante H₂BNBPEN em acetonitrila, 5,8.10⁻⁵ M.

3.2 – CARACTERIZAÇÕES DOS COMPLEXOS

3.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos complexos de vanádio(III) e oxovanádio(IV) são bastante semelhantes aos espectros dos respectivos ligantes (figuras 20 e 21).

Uma das evidências da coordenação do ligante ao metal é o desaparecimento da banda em 1386 e 1375 cm^{-1} ($\delta\text{ O-H}$), observada no espectro dos ligantes $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$ e H_2BNBPEN , respectivamente, o que também demonstra que os grupos fenólicos estão ligados ao vanádio na forma de fenolato (desprotonados).

Nos espectros dos complexos $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$ pode-se observar o surgimento de uma intensa banda em 839 e 841 cm^{-1} , respectivamente, referente ao estiramento $P\text{-F}$ do contra-íon hexafluorofosfato (PF_6^-).

Nos compostos de oxovanádio(IV), observa-se o surgimento de uma banda de média intensidade em 937 e 963 cm^{-1} para os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ respectivamente, que caracteriza a presença da ligação $\text{O}=\text{V}^{\text{IV}}$.

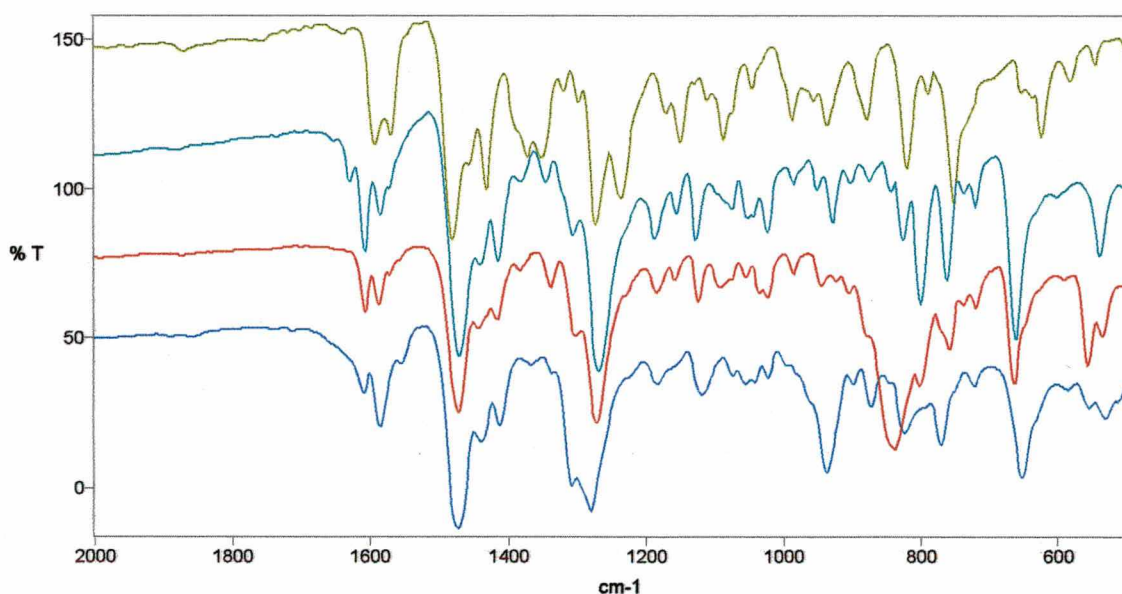


Figura 20. Espectros de IR dos compostos (—) $\text{H}_2\text{BBRBPEN}$, (—) $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{Cl}$, (—) $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$ e (—) $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$.

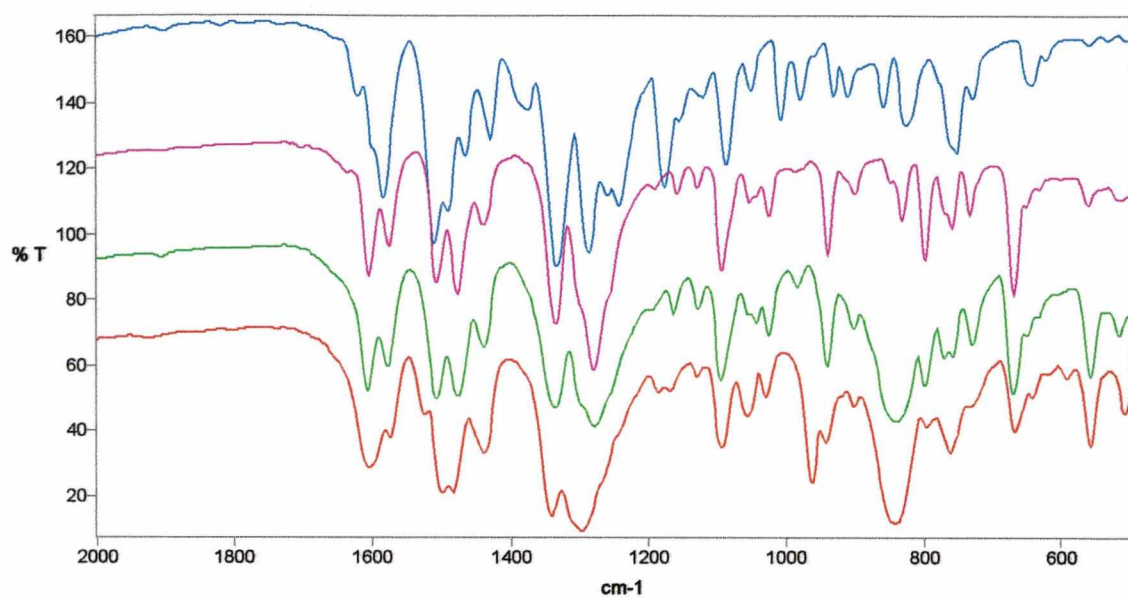


Figura 21. Espectros de IR dos compostos (—) H_2BNBPEN , (—) $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{Cl}$ (—) $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$ e (—) $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$.

3.2.2 – Estrutura Cristalina por Difração de Raios-X

As estruturas cristalinas dos complexos $[V^{III}(\text{BBRPEN})]PF_6$ e $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$ são semelhantes a estrutura do análogo $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$,²¹ cujas diferenças consistem na presença dos grupos $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{H}$, respectivamente, ligados na posição 5 dos anéis fenólicos, e nas variações de comprimentos e ângulos de ligação provocadas por esses grupos. Os principais comprimentos e ângulos de ligação desses complexos são mostrados na tabela 5.

O íon $V(\text{III})$ encontra-se coordenado em um ambiente octaédrico distorcido, no qual as duas metades do ligante hexadentado estão dispostas em um arranjo facial (*fac*- N_2O), onde dois grupos fenolato e dois átomos de nitrogênio amínicos, coordenados em posições *cis*, formam o plano equatorial da molécula. Os dois anéis piridínicos restantes, coordenados de forma *trans* entre si, completam a esfera de coordenação.

Embora não tenha sido possível correlacionar diretamente comprimentos e ângulos de ligação com os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes, observou-se uma tendência que concorda com os efeitos esperados. De acordo com esses efeitos, seria esperado um aumento dos comprimentos da ligação $V\text{-O}$ a medida que diminui a densidade eletrônica sobre os grupamentos fenólicos, provocada pelo aumento do efeito retirador de elétrons dos grupos substituintes. Observa-se que para o complexo $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$, a distância $V\text{-O}$ média é de 1,900 Å, onde os grupos substituintes $-\text{NO}_2$ apresentam o maior efeito retirador de elétrons. Para o complexo $[V^{III}(\text{BBRPEN})]PF_6$, cujos substituintes $-\text{Br}$ apresentam um efeito retirador muito menor que o $-\text{NO}_2$, a distância média $V\text{-O}$ cai para 1,888 Å, valor semelhante ao apresentado para o complexo $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$, 1,887 Å, que contém $-\text{H}$ como substituinte cujos efeitos eletrônicos são considerados nulos. Observa-se também um efeito contrário nas ligações $V\text{-N}$ das aminas, $\text{N}(1)$ e $\text{N}(2)$, cujos valores médios são de 2,202, 2,210 e 2,231 Å para os complexos $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$, $[V^{III}(\text{BBRPEN})]PF_6$ e $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$,²¹ respectivamente, devido ao “efeito *trans*” dos grupamentos fenólicos.

Foram também observadas variações entre alguns ângulos de ligação, que chegam a uma diferença de 19 ° entre os complexos $[V^{III}(\text{BBRPEN})]PF_6$ e $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$ para o ângulo $\text{N}(41)\text{-V}\text{-N}(1)$ e por conseqüência no ângulo $\text{O}(2)\text{-V}\text{-N}(41)$. Entretanto, os ângulos $\text{O}(1)\text{-V}\text{-N}(1)$, $\text{O}(2)\text{-V}\text{-N}(2)$, $\text{N}(41)\text{-V}\text{-N}(2)$, $\text{N}(31)\text{-V}\text{-N}(1)$ e $\text{N}(1)\text{-V}\text{-N}(2)$,

pertencentes aos anéis de 5 e 6 membros formados com o vanádio, praticamente não sofreram alterações. Esses fatores evidenciam que as distorções observadas através das significativas diferenças de alguns ângulos, entre os três complexos, possam estar sendo causados por efeitos de empacotamento, e que possivelmente também possam estar influenciando, numa escala menos significativa, os comprimentos das ligações V-O e V-N, não permitindo uma correlação direta entre os efeitos eletrônicos e estruturais.

Tabela 5. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação para os complexos $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$, $[V^{III}(\text{BBRBPEN})]PF_6$ e $[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$.²¹

Comprim./Ângulo	$[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6$	$[V^{III}(\text{BBRBPEN})]PF_6$	$[V^{III}(\text{BBPEN})]PF_6$
V-O(1)	1,896(3)	1,884(4)	1,884(3)
V-O(2)	1,905(3)	1,893(4)	1,891(3)
V-N(1)	2,201(3)	2,208(5)	2,238(4)
V-N(2)	2,203(3)	2,212(5)	2,225(4)
V-N(31)	2,130(3)	2,151(5)	2,144(4)
V-N(41)	2,134(3)	2,145(5)	2,139(4)
O(1)-V-O(2)	111,4(1)	107,6(2)	111,5(1)
O(1)-V-N(31)	88,0(1)	88,0(2)	90,4(2)
O(2)-V-N(31)	86,5(1)	89,3(2)	85,3(2)
O(1)-V-N(41)	86,2(1)	86,8(2)	85,1(2)
O(2)-V-N(41)	87,3(1)	99,7(2)	86,7(1)
N(31)-V-N(41)	169,4(1)	170,6(2)	168,6(1)
O(1)-V-N(1)	88,5(1)	88,5(2)	88,9(1)
O(2)-V-N(1)	154,2(1)	159,1(2)	153,1(1)
N(31)-V-N(1)	77,6(1)	77,7(2)	76,8(1)
N(41)-V-N(1)	111,1(1)	94,3(2)	113,4(1)
O(1)-V-N(2)	154,3(1)	159,9(2)	151,5(1)
O(2)-V-N(2)	88,1(1)	87,7(2)	89,5(1)
N(31)-V-N(2)	110,6(1)	105,6(2)	111,0(1)
N(41)-V-N(2)	77,8(1)	77,6(2)	77,0(1)
N(1)-V-N(2)	78,8(1)	80,2(2)	78,5(2)

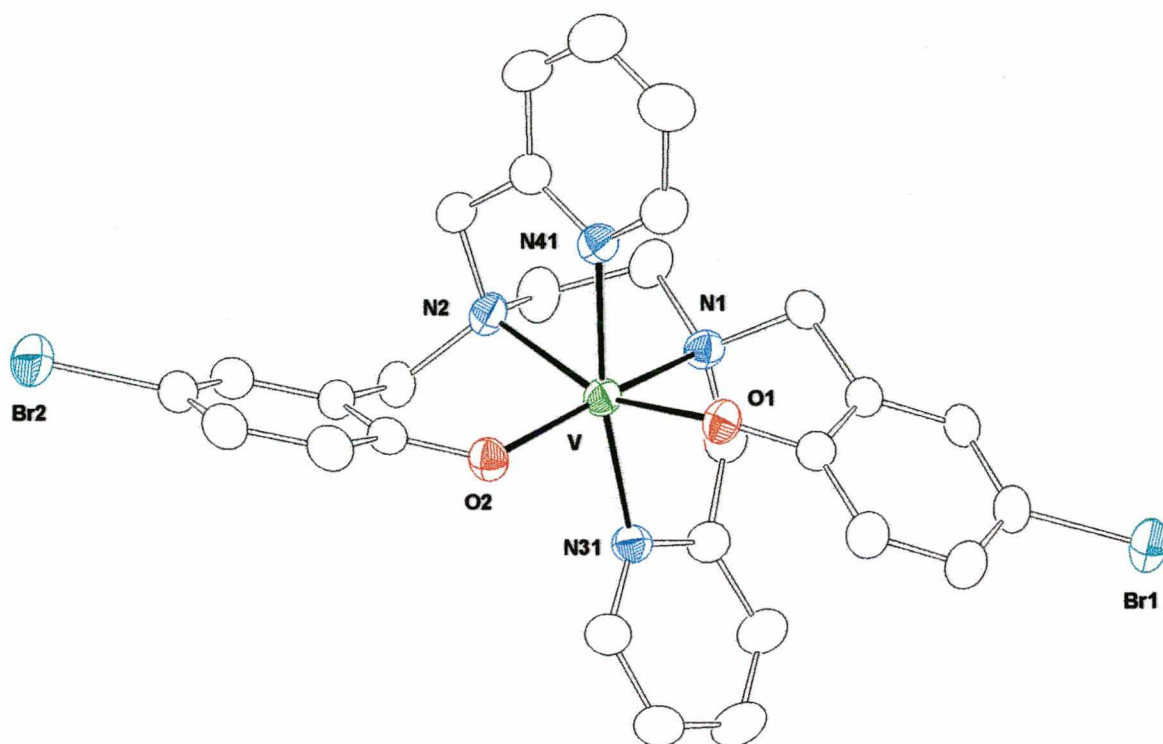


Figura 22. ORTEP simplificado do íon $[V^{III}(\text{BBRPEN})]^+$.

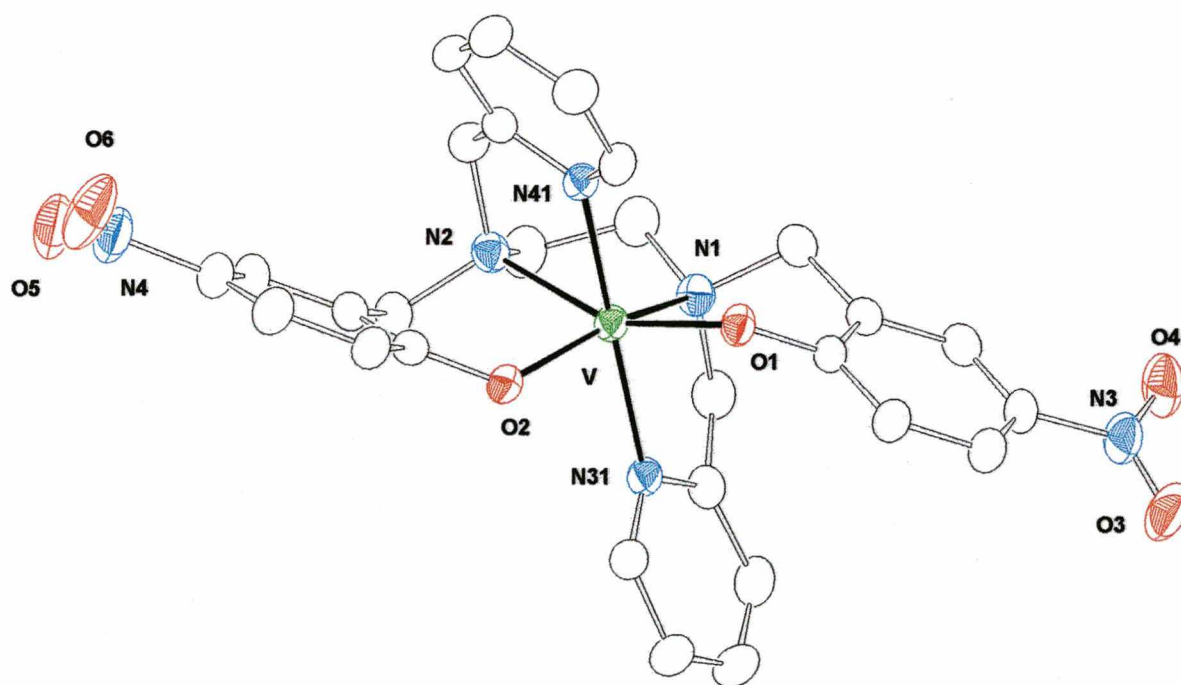


Figura 23. ORTEP simplificado do íon $[V^{III}(\text{BNBPEN})]^+$.

Os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ apresentam estruturas cristalinas idênticas, em relação a esfera de coordenação, ao complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$.²⁷

As principais diferenças, em termos de comprimentos e ângulos de ligação entre os três complexos, podem ser observadas na tabela 6. Nesses complexos, o íon V^{IV} encontra-se coordenado em um ambiente octaédrico significativamente distorcido, no qual dois átomos de oxigênio fenólicos encontram-se coordenados de forma *cis* entre si e *trans* a dois átomos de nitrogênio, um piridínico e um do grupo etilenodiamina, formando o plano equatorial. O segundo nitrogênio do grupo etilenodiamina, coordenado axialmente de forma *trans* ao grupo oxo terminal, completa a esfera de coordenação, enquanto o anel piridínico restante permanece não coordenado. Esta forma de coordenação do grupo etilenodiamina não é usual, uma vez que para a maioria destes complexos os dois átomos de nitrogênio amínicos normalmente estão coordenados em posições *cis* em relação a ligação $\text{O}=\text{V}$.²⁸ Este fato provavelmente ocorre devido à tensão provocada pelos anéis de cinco membros, dos quais o anel V-N-C-C-N formado pelo grupo etilenodiamina é mais flexível (dois átomos de carbono sp^3) que os correspondentes anéis formados com os grupos piridínicos (um carbono sp^2 e um carbono sp^3), os quais requerem ângulos de “mordida” menores.

Assim como nos complexos de vanádio(III), foi observada uma tendência dos comprimentos de ligação V-O(fenolato) serem influenciados pelo efeitos eletrônicos dos substituintes, de maneira que essas ligações sofrem um aumento em seu comprimento a medida que aumenta o efeito retirador de elétrons do substituinte. No complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, a distância média V-O(fenolato) é de 1,958 Å, 0,017 Å maior que no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e 0,035 Å maior que no $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$. Uma relação contrária pode ser observada para a ligação V-N(1), nitrogênio amínico *trans* ao grupo oxo, cujo comprimento diminui a medida que aumenta o comprimento das ligações V-O(fenolato). Essa ligação é de 2,277 Å para o complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, 2,288 Å para $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e 2,307 Å para $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$. Uma correlação direta entre os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes com a estrutura cristalina provavelmente não seja possível devido aos efeitos de empacotamento, que podem provocar distorções na molécula influenciando nos comprimentos e ângulos da primeira esfera de coordenação, assim como para os complexos de vanádio(III). Entretanto, os dados discutidos acima permitem afirmar que os fatores eletrônicos têm uma influência significativa nas

propriedades estruturais dos complexos de vanádio(III) e oxovanádio(IV), e conseqüentemente nas demais propriedades dependentes da estrutura desses compostos.

Tabela 6. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação para os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$.²⁷

Comprim./Ângulo	$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$	$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$
V-O(1)	1,976(4)	1,956(4)	1,926(3)
V-O(2)	1,941(4)	1,926(4)	1,920(2)
V-O(3)	1,605(4)	1,612(4)	1,606(2)
V-N(1)	2,277(5)	2,288(5)	2,307(2)
V-N(2)	2,220(5)	2,238(5)	2,208(3)
V-N(31)	2,141(5)	2,154(5)	2,164(2)
O(3)-V-O(2)	107,8(2)	108,2(2)	105,9(1)
O(3)-V-O(1)	104,6(2)	104,5(2)	106,8(1)
O(2)-V-O(1)	83,6(2)	84,0(2)	88,5(1)
O(3)-V-N(31)	91,7(2)	92,4(2)	92,3(1)
O(2)-V-N(31)	159,0(2)	158,2(2)	161,8(1)
O(1)-V-N(31)	84,2(2)	84,1(2)	85,5(1)
O(3)-V-N(2)	91,2(2)	91,2(2)	94,1(1)
O(2)-V-N(2)	87,3(2)	87,0(2)	85,6(1)
O(1)-V-N(2)	163,5(2)	163,7(2)	159,0(1)
N(31)-V-N(2)	100,1(2)	99,9(2)	94,0(1)
O(3)-V-N(1)	160,3(2)	160,5(2)	163,2(1)
O(2)-V-N(1)	87,8(2)	87,0(2)	88,9(1)
O(1)-V-N(1)	88,7(2)	88,9(2)	81,0(1)
N(31)-V-N(1)	75,0(2)	74,6(2)	73,3(1)
N(2)-V-N(1)	77,2(2)	77,1(2)	78,7(1)

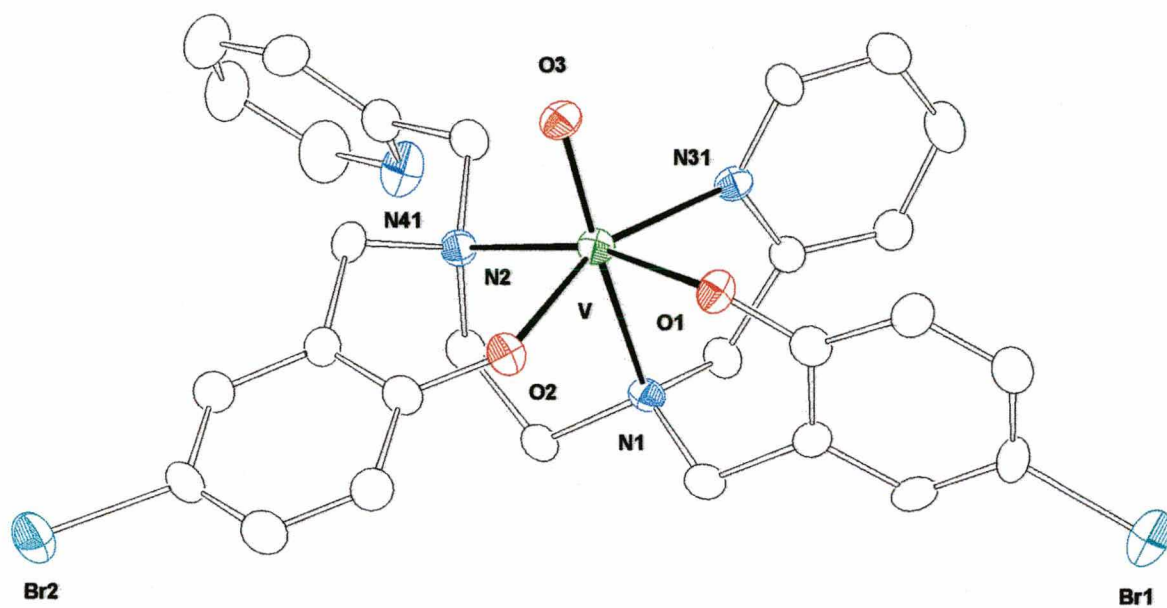


Figura 24. ORTEP simplificado do complexo $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$.

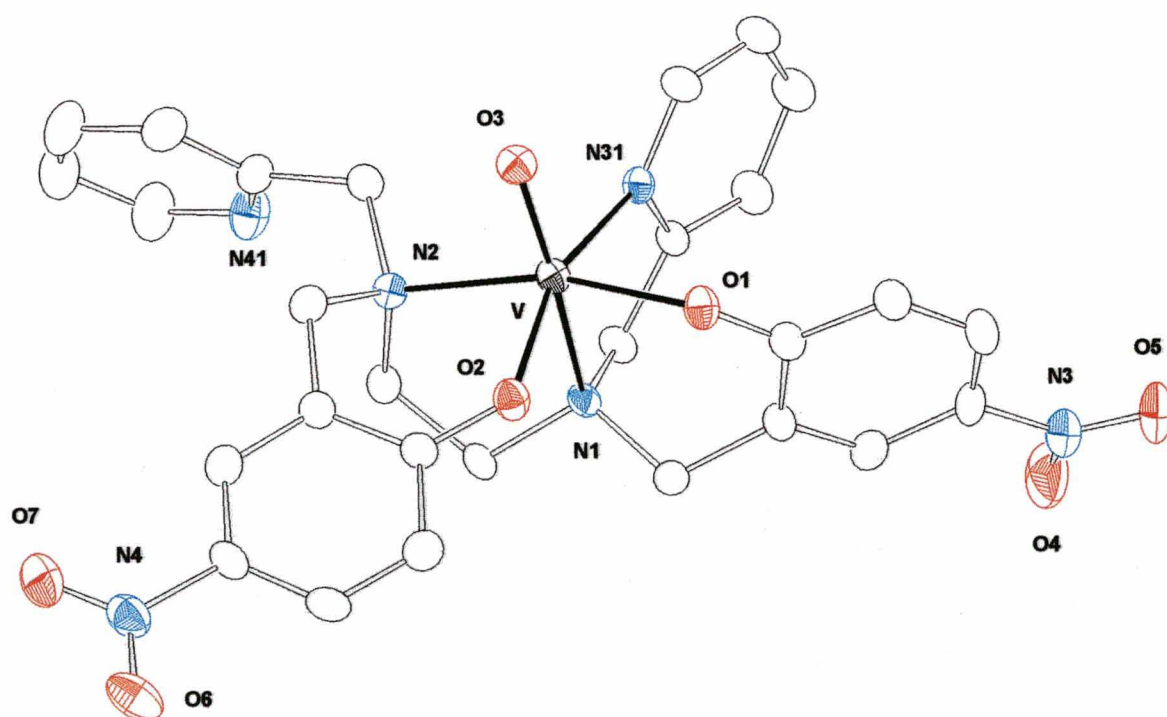


Figura 25. ORTEP simplificado do complexo $[OV^{IV}(BNBPEN)]$.

3.2.3 – Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos dos complexos de vanádio(III) medidos em acetonitrila apresentam três bandas, como mostram as figuras 26 e 27, cujos valores e atribuições são mostrados na tabela 7.

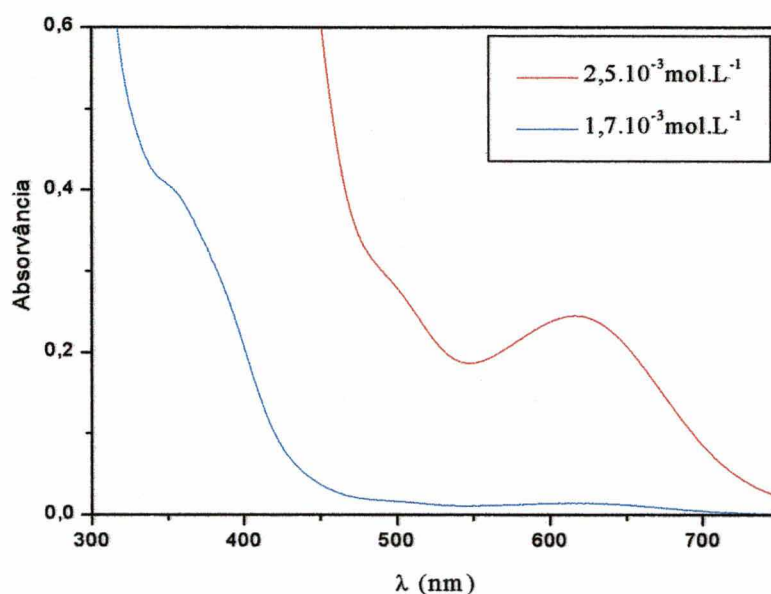


Figura 26. Espectro eletrônico do complexo $[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$ em acetonitrila.

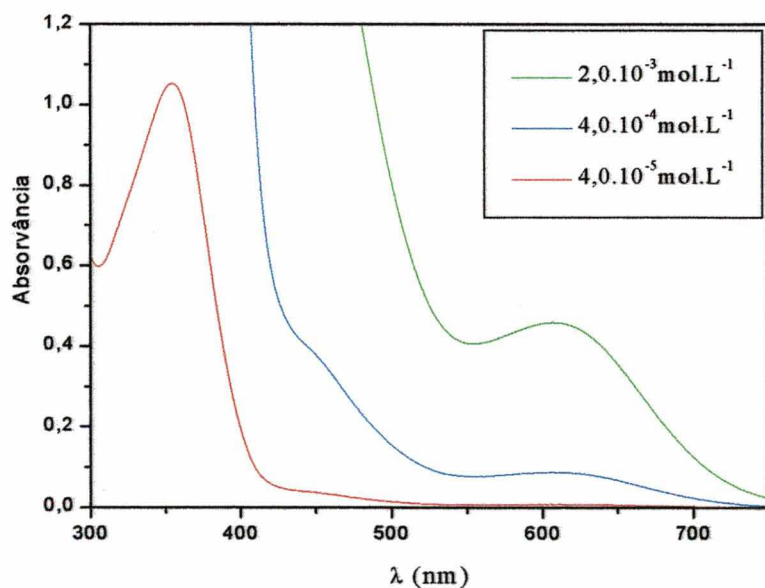


Figura 27. Espectro eletrônico do complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ em acetonitrila.

Tabela 7. Espectros eletrônicos dos compostos de vanádio(III).

COMPOSTO	$\lambda_{\text{máx}}$, nm (ϵ , mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
[V ^{III} (BNBPEN)]PF ₆	606 (230); 438 (1050); 354 (26250)
[V ^{III} (BBRBPEN)]PF ₆	616 (90); 486 (119); 346 (2412).
[V ^{III} (BBPEN)]PF ₆ ²¹	612 (76); 385 (ombro); 348 (2280)
[V ^{III} (transferrina)] ³²	637 (65); 444 (ombro); 380 (~1000)

Complexos de vanádio(III) com simetria octaédrica distorcida podem apresentar três transições eletrônicas, sendo que a transição em maior energia, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$, dificilmente é observada por estar frequentemente encoberta pelas intensas transições de transferência de carga.^{32, 33}

As bandas em menor energia (616 e 486 nm) observadas no complexo [V^{III}(BBRBPEN)]PF₆ são atribuídas às transições ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ e ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, respectivamente, e podem ser comparadas às apresentadas pelo complexo [V^{III}(BBPEN)]PF₆, reportado por *Neves, A.* e colaboradores, e pela [V^{III}(transferrina)].^{21, 32} Essas transições sofrem um pequeno deslocamento batocrômico de seus $\lambda_{\text{máx}}$ em relação ao [V^{III}(BBPEN)]PF₆, aproximando-se do espectro apresentado pela [V^{III}(transferrina)].³² Já o complexo [V^{III}(BNBPEN)]PF₆ apresenta um deslocamento hipsocrômico das correspondentes transições, além de um significativo aumento nos coeficientes de absorvidade molar. Uma intensa absorção também é observada em 354 nm para o [V^{III}(BNBPEN)]PF₆, cujo valor de ϵ é extremamente mais elevado se comparado as absorções em 346 e 348 nm para os compostos [V^{III}(BBRBPEN)]PF₆ e [V^{III}(BBPEN)]PF₆, que são atribuídas aos processos de transferência de carga do tipo ligante→metal ($\pi_{\text{fenolato}} \rightarrow V^{\text{III}}$).^{18, 21} A intensidade desproporcional desta banda pode ser justificada pela superposição da banda referente a transição $\pi_{\text{ph}} \rightarrow NO_2$ devido a presença dos grupos cromóforos -NO₂ em ressonância com o anel.

Baseando-se na semelhança entre as propriedades espectroscópicas dos compostos de vanádio(III) acima discutidos e da [V^{III}(transferrina)], sugere-se que na enzima o vanádio esteja coordenado em um ambiente octaédrico distorcido contendo uma seqüência de ligantes doadores do tipo N₄O₂, sendo dois átomos de oxigênio de resíduos tirosinato, um nitrogênio imidazólico e outros três nitrogênios possivelmente provenientes de

aminoácidos do tipo histidina e arginina, substituindo o ânion carbonato presente na lactoferrina humana.⁽³⁴⁾

Os espectros eletrônicos dos complexos de oxovanádio(IV) foram registrados em diclorometano, na região entre 1200 e 300 nm. Os dados obtidos através dos espectros mostrados nas figuras 28 e 29 estão listados na tabela 8.

Tabela 8. Espectros eletrônicos de compostos de oxovanádio(IV).

COMPOSTO	$\lambda_{\text{máx}}$, nm (ϵ , mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
[OV ^{IV} (BNBPEN)]	880 (107); 540 (625); 480 (ombro, 730); 380 (33500)
[OV ^{IV} (BBRBPEN)]	923 (57); 532 (ombro, 81); 405 (1340)
[OV ^{IV} (BBPEN)] ²⁷	925(75); 870 (70); 555(125); 405(940)
[OV ^{IV} (transferrina)] ¹⁷	926(25); 800(15); 592(25)

Os espectros eletrônicos dos complexos de oxovanádio(IV) apresentam, em geral, três transições d-d nas regiões de 900-625, 690-520 e 470-320 nm com coeficientes de extinção molar menores que 100 mol⁻¹.L.cm⁻¹. De acordo com o esquema proposto por *Balhausen e Gray*,³⁸ estas bandas são atribuídas às transições $d_{xy} \rightarrow d_{xz}d_{yz}$, $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ e $d_{xy} \rightarrow d_z^2$ para uma simetria C_{4v}. Em compostos com simetria menor que C_{4v} pode ocorrer um desdobramento dos orbitais d_{xz} e d_{yz} , originando uma transição d-d adicional em menor energia.

Nos complexos [OV^{IV}(BNBPEN)] e [OV^{IV}(BBRBPEN)], cujos espectros eletrônicos são apresentados nas figuras 28 e 29, observa-se a presença de uma banda alargada em 880 e 923 nm, respectivamente, que sugere uma sobreposição das transições $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ e $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$. No complexo [OV^{IV}(BBPEN)], pode-se observar a presença das duas bandas, em 925 e 870 nm, demonstrando o desdobramento dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .²⁷ É importante ressaltar que estas transições também são observadas no espectro da [OV^{IV}(transferrina)].¹⁷

A transição em maior energia ($d_{xy} \rightarrow d_z^2$) dificilmente pode ser observada, devido a sua baixa intensidade, sendo consequentemente encoberta pelas bandas de transferência de

carga, como é o caso dos compostos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$.²⁷ Entretanto, o complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ apresenta uma banda em 480 nm que está ausente nos espectros dos demais compostos e possivelmente pode decorrer dessa transição. Nesse caso, o complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ seria um raro exemplo de complexo de oxovanádio(IV) onde pode-se observar as quatro transições eletrônicas possíveis para um composto com simetria menor que C_{4v} .

Todos os complexos de oxovanádio(IV) discutidos acima apresentam em seu espectro uma forte absorção entre 405 e 380 nm, que é atribuída a processos de transferência de carga do tipo ligante \rightarrow metal, bastante incomum para compostos de oxovanádio(IV), e que deve ocorrer como resultado da estrutura extremamente distorcida destes compostos. O elevado coeficiente de absorvidade molar observado no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ para essa transição ($100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), semelhante ao que ocorre com o complexo de vanádio(III) com o mesmo ligante, deve-se possivelmente a superposição da banda referente a transição $\pi_{\text{ph}} \rightarrow \text{NO}_2$ devido a presença dos grupos cromóforos $-\text{NO}_2$ em ressonância com o anel, como discutido anteriormente para o $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})\text{PF}_6]$. Observando-se o comportamento dessa banda nos complexos aqui discutidos (tabela 8), percebe-se um deslocamento hipsocrômico da transição de transferência de carga quando aumenta-se o efeito retirador de elétrons dos substituintes, assim como um aumento do comprimento de ligação V-O(fenolato) também é observado nessas condições. Esse comportamento permite afirmar que a transição em maior energia observada nos complexos de oxovanádio(IV) trata-se de um processo de transferência de carga do tipo O(fenolato) \rightarrow V(IV). Uma possível atribuição a um processo N \rightarrow V(IV) pode ser contestada observando-se os comprimentos de ligação entre N(1)-V, que diminuem a medida que a banda de transferência de carga é deslocada para maior energia. Nesse caso, um deslocamento batocrômico da transição seria esperado, o que não ocorre. A medida que aumenta a distância de ligação, como é observado para a ligação O(fenolato)-V, a transição de transferência de carga fica dificultada, sendo necessária maior energia para que esse processo ocorra, o que resulta num deslocamento hipsocrômico da banda referente a esta transição.

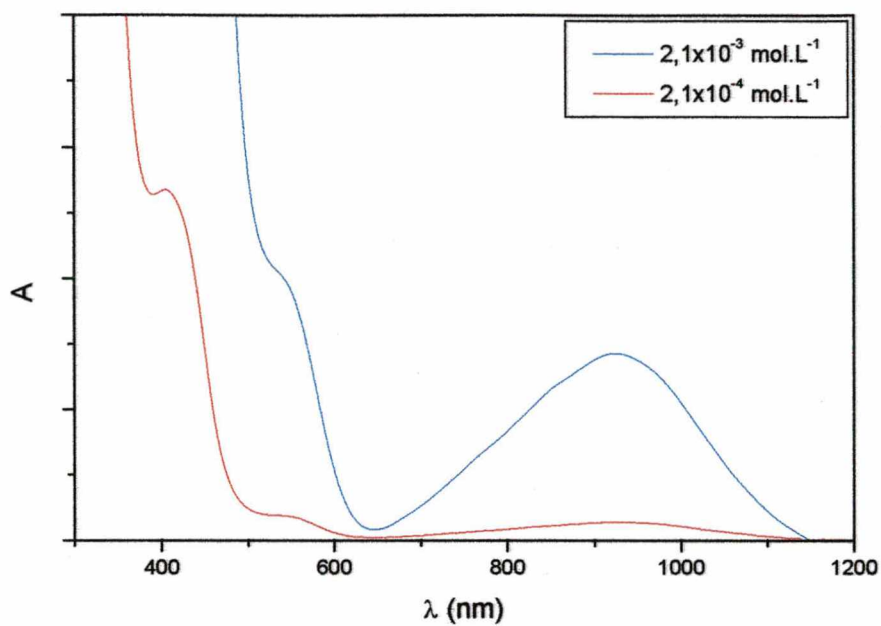


Figura 28. Espectro eletrônico do complexo $[OV^{IV}(\text{BBRPEN})]$ em diclorometano.

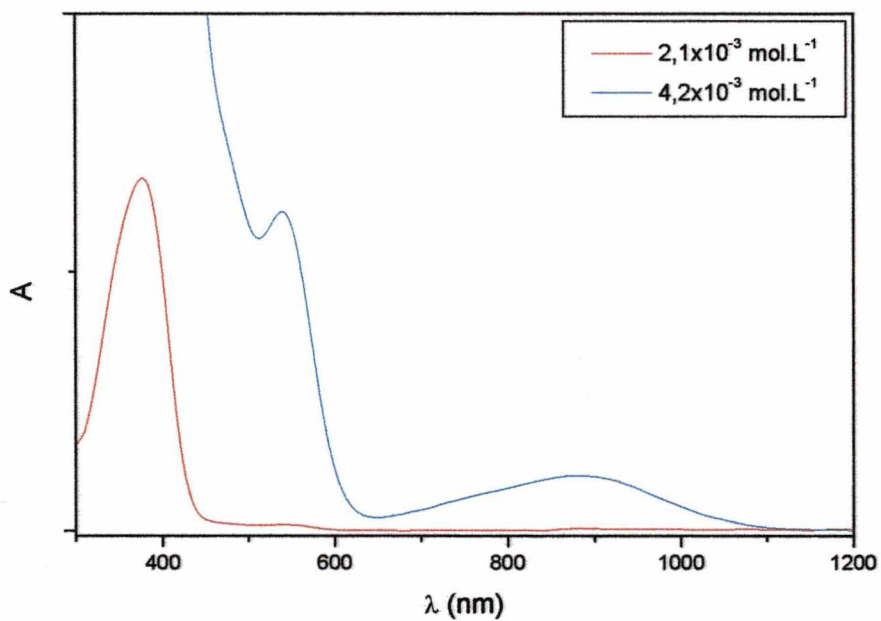


Figura 29. Espectro eletrônico do complexo $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$ em diclorometano.

Exceto pelas bandas de transferência de carga e pela transição em 480 nm apresentada pelo complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, as propriedades espectroscópicas dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ permitem considerá-los como bons modelos para as propriedades espectroscópicas da $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$. A partir desse fato, sugere-se que na $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$, o vanádio encontra-se num ambiente de coordenação octaédrico distorcido contendo uma seqüência de átomos doadores do tipo N_3O_3 , sendo um oxigênio do grupo oxo ($\text{O}=\text{V}$), dois oxigênios de resíduos tirosinato e um nitrogênio histidinico, como observado na estrutura da ferro-lactoferrina humana.⁸ As duas posições remanescentes possivelmente estão ocupadas por dois nitrogênios provenientes de resíduos histidina e arginina.³⁴

3.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR em banda X dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ foram obtidos em solução de diclorometano a 77K, e são apresentados nas figuras 30 e 31, juntamente com os respectivos espectros simulados.

Complexos de oxovanádio(IV) exibem um espectro de oito linhas largamente espaçadas devido ao acoplamento do elétron desemparelhado com momento nuclear do ^{51}V ($I=7/2$). Este acoplamento anisotrópico, que é sensível ao ambiente de coordenação do íon metálico, é maior quando o campo magnético aplicado está alinhado, ou quase alinhado, com o eixo da curta ligação $\text{O}=\text{V}$.¹⁴ Os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ apresentam espectros axiais ($A_x = A_y$; $g_x = g_y$) bastante semelhantes com os parâmetros Hamiltonianos observados no espectro da $[\text{OV}(\text{transferrina})]$ (tabela 9). Considerando-se que as propriedades espectrais de EPR de complexos de oxovanádio(IV) normalmente podem ser utilizadas para indicar a presença de grupos funcionais coordenados ao vanádio, pode-se concluir que esses complexos representam modelos biomiméticos para as propriedades de EPR da $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$. Portanto, pode-se sugerir uma coordenação equatorial do tipo N_2O_2 para a $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$, que estaria de acordo com as propriedades espectroscópicas dos modelos apresentados neste trabalho.

Tabela 9. Parâmetros **A** e **g** (10^{-4} cm^{-1}) dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$ ²⁷ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$ ¹⁴.

Complexo	A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z	simetria
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	58,0	58,0	163,5	1,983	1,983	1,943	axial
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$	59,0	59,0	164,5	1,982	1,982	1,940	axial
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$	61,9	58,4	180,1	1,970	1,977	1,938	rômbica
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$ A	56,6	56,6	168	1,973	1,973	1,938	axial
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{transferrina})]$ B	60,9	60,9	172,4	1,977	1,977	1,937	axial

Comparando-se os valores dos parâmetros Hamiltonianos entre os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$, mostrados na tabela 9, observa-se um aumento dos valores de **A** e uma diminuição dos valores de **g**, a medida que

o efeito retirador de elétrons dos grupos substituintes diminui, o que aponta uma influência dos efeitos eletrônicos desses grupos nas propriedades de EPR.

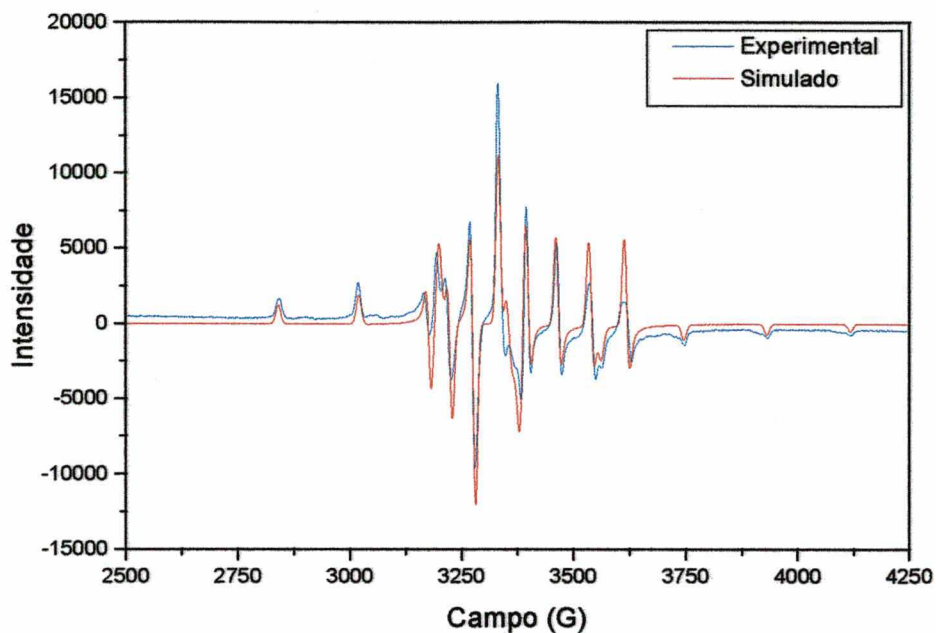


Figura 30. Espectro de EPR do complexo $[OV^{IV}(\text{BBRBPEN})]$ em diclorometano.

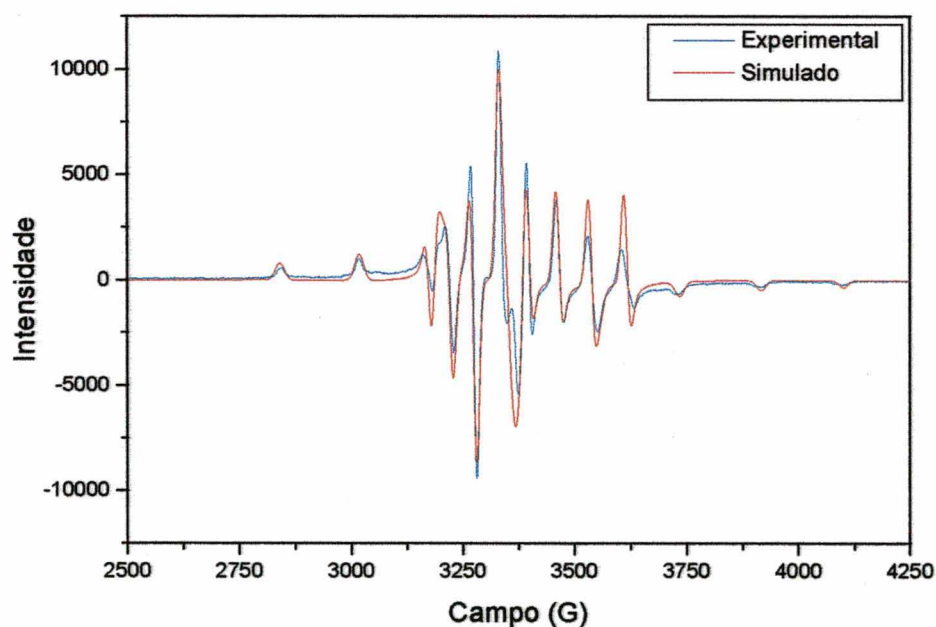


Figura 31. Espectro de EPR do complexo $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$ em diclorometano.

3.2.5 – Eletroquímica

O estudo do comportamento redox dos complexos $[V^{III}(BBRPEN)PF_6]$ e $[V^{III}(BNBPEN)PF_6]$ foi realizado através de voltametria cíclica, na faixa de potencial de $-2,0$ a $+2,0$ Volts vs SCE.

Os voltamogramas cíclicos dos dois complexos, mostrados nas figuras 32 e 33 foram registrados com velocidade de varredura entre 100 e 500 mV/s e mostram três ondas, atribuídas aos processos de transferência de um elétron, de acordo com o esquema:

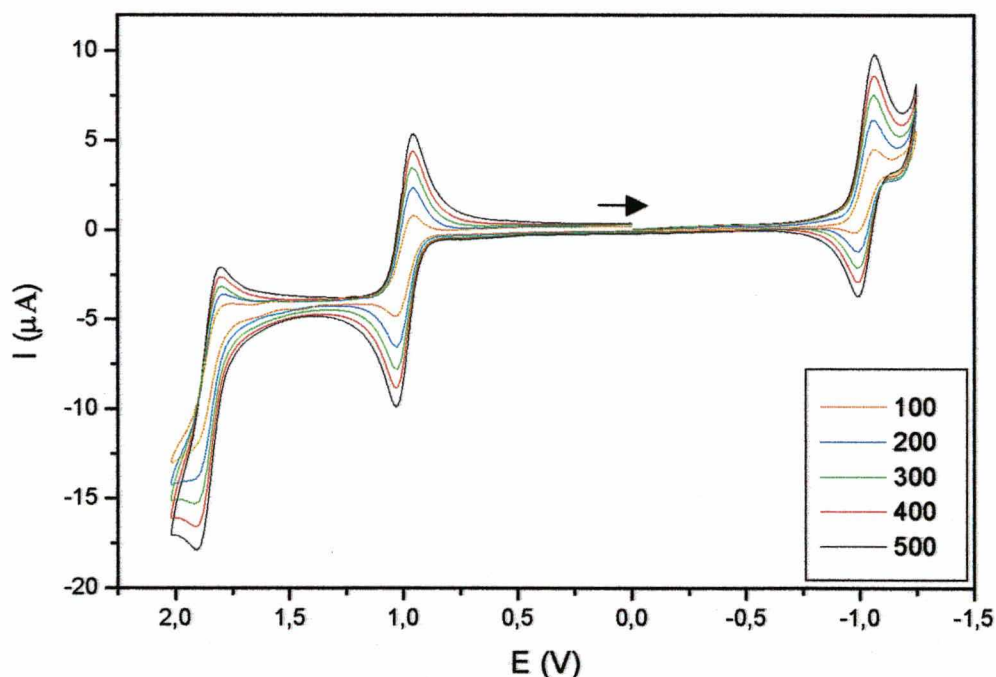
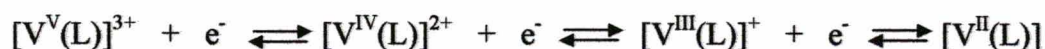


Figura 32. Voltamogramas cíclicos do complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ com velocidades de varredura variando de 100 a 500 $mV \cdot s^{-1}$. $Fc^{0/+}$: $E_{1/2} = 296$ mV vs SCE.

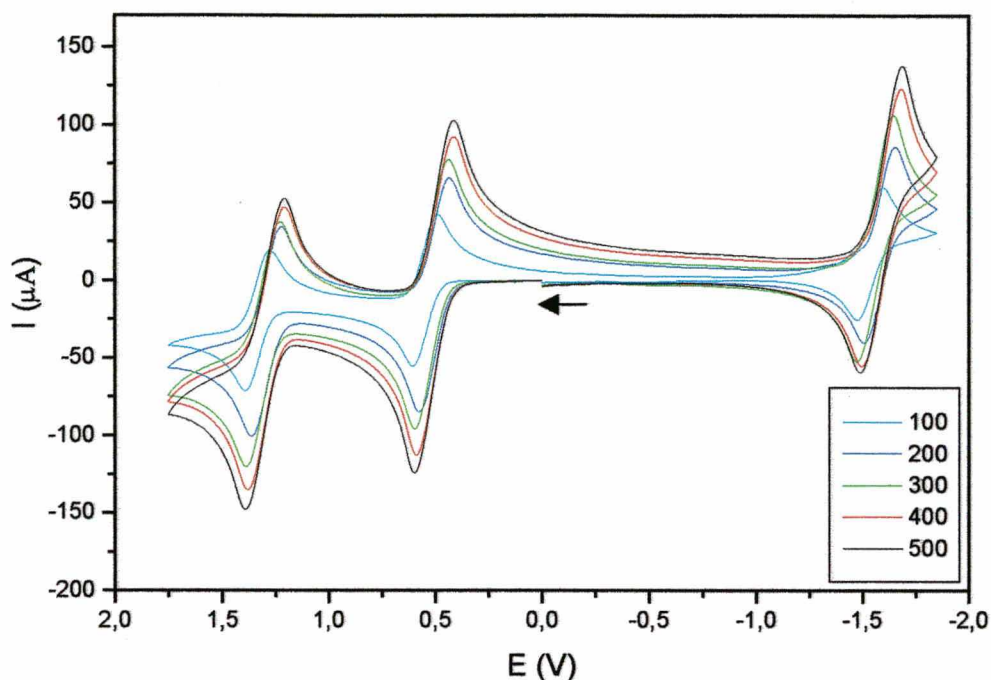


Figura 33. Voltamogramas cíclicos do complexo $[V^{III}(BBRPEN)]PF_6$ com velocidades de varredura variando de 100 a 500 $mV \cdot s^{-1}$. $Fc^{0/+}$: $E_{1/2} = 310$ mV vs SCE.

De acordo com os dados obtidos através dos voltamogramas para o complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ (tabela 10), a onda referente ao par redox V^{IV}/V^{III} refere-se a um processo reversível enquanto que as duas ondas restantes constituem processos quase-reversíveis. O mesmo comportamento pode ser observado para o complexo $[V^{III}(BBRPEN)]PF_6$ (tabela 11), embora ocorra uma maior tendência à irreversibilidade em relação ao complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$, devido aos desvios observados nos potenciais de pico, além da dependência de ΔE_p com a variação na velocidade de varredura. Contudo, pode-se afirmar que os estados de oxidação de +2 a +5 são acessíveis, muito provavelmente sem que ocorram modificações nas esferas de coordenação em ambos os complexos.

Tabela 10. Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ versus SCE.

Par Redox	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
V ^{IV} /V ^V	100	1796	1916	1856	120	-7,0	8,3	0,84
	200	1793	1919	1856	126	-8,9	10,7	0,83
	300	1796	1917	1856	121	-10,4	12,8	0,81
	400	1797	1916	1856	119	-11,8	14,7	0,80
	500	1797	1915	1856	118	-13,4	16,5	0,81
V ^{III} /V ^{IV}	100	952	1036	994	84	-5,2	5,6	1,08
	200	954	1027	990	73	-7,4	7,5	0,99
	300	960	1025	992	65	-8,9	8,9	1,00
	400	957	1027	992	70	-10,1	10,0	0,99
	500	953	1031	992	78	-11,4	11,2	1,02
V ^{II} /V ^{III}	100	-1067	-972	-1019	95	-3,7	5,3	0,70
	200	-1064	-992	-1028	72	-5,3	7,1	0,75
	300	-1061	-985	-1023	76	-6,5	9,5	0,68
	400	-1061	-990	-1025	71	-7,6	10,9	0,70
	500	-1063	-989	-1026	74	-8,7	12,5	0,70

 Tabela 11. Dados de potencial e corrente em função da velocidade de varredura dos voltamogramas cíclicos do complexo $[V^{III}(BBRPEN)]PF_6$ versus SCE.

Par Redox	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}
V ^{IV} /V ^V	100	1458	1304	1381	154	4,4	4,8	0,9
	200	1444	1293	1368	151	6,3	6,9	0,9
	300	1458	1282	1370	176	7,6	8,4	0,9
	400	1466	1286	1376	180	8,7	9,5	0,9
	500	1481	1284	1382	197	9,5	10,5	0,9
V ^{III} /V ^{IV}	100	644	516	580	128	36	41	0,9
	200	646	500	573	146	55	56	0,9
	300	655	486	570	169	62	63	0,9
	400	665	482	574	183	72	72	1,0
	500	675	480	578	195	79	79	1,0
V ^{II} /V ^{III}	100	-1434	-1629	-1532	195	29	34	0,9
	200	-1436	-1650	-1543	214	42	46	0,9
	300	-1428	-1688	-1558	260	53	73	0,7
	400	-1414	-1682	-1548	268	56	85	0,7
	500	-1410	-1651	-1530	241	60	95	0,6

Comparando-se os potenciais dos complexos mostrados na tabela 12, observa-se um deslocamento anódico do $E_{1/2}$, do complexo $[V^{III}(BMBPEN)]PF_6$ para o complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$. Esse fato está de acordo com uma variação da densidade eletrônica dos grupos fenolato sobre o vanádio, provocada pelos grupos doadores/retiradores de elétrons inseridos na posição *para* aos átomos de oxigênio fenólicos. Os efeitos destes grupos foram quantificados através do parâmetro de Hammet para grupos *para*-substituídos (σ_p),²⁹ o que possibilitou uma correlação quantitativa entre os efeitos eletrônicos dos grupos substituintes e dos potenciais redox dos complexos.

Tabela 12. $E_{1/2}$ vs NHE e σ_p para os grupos substituintes.

COMPLEXOS	Grupo substituinte	σ_p	$E_{1/2} V^V/V^{IV}$ vs NHE	$E_{1/2} V^{IV}/V^{III}$ vs NHE	$E_{1/2} V^{III}/V^{II}$ vs NHE
$V^{III}(BMBPEN)]PF_6$ ³⁵	-CH ₃	-0,14	1,37 V	0,61 V	-1,43 V
$[V^{III}(BBPEN)]PF_6$ ²¹	-H	0,00	1,51 V	0,67 V	-1,39 V
$[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$	-Br	0,26	1,55 V	0,78 V	-1,31 V
$[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$	-NO ₂	0,81	1,96 V	1,03 V	-0,99 V

A figura 34 mostra correlações lineares ($R = 0,99$) efetivas entre σ_p e $E_{1/2}$ para os acoplamentos V^V/V^{IV} , V^{IV}/V^{III} e V^{III}/V^{II} , cujas inclinações das retas praticamente não se alteram, o que sugere que os efeitos eletrônicos sobre o metal independem de seu estado de oxidação e que podem ser avaliados em uma ampla faixa de potencial. O maior deslocamento catódico do potencial do complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$ em relação aos demais complexos reflete uma maior capacidade retiradora de elétrons dos grupos substituintes $-NO_2$, o que provoca uma diminuição da basicidade e conseqüentemente da capacidade doadora σ dos grupos fenólicos. Na prática, esses efeitos podem ser observados pela maior dificuldade na estabilização de altos estados de oxidação, já que é necessário um potencial mais positivo para atingir o estado de oxidação +5 do vanádio, por exemplo. Em contrapartida, esses efeitos facilitam a estabilização do estado de oxidação +2, visto que é necessária a aplicação de um potencial menos negativo para atingir este estado de oxidação. Da mesma forma, este complexo em seu estado de oxidação original (+3), é mais

estável a oxidação por oxigênio atmosférico, em relação aos demais complexos. Já os efeitos de grupos doadores de elétrons promovem um efeito contrário na estabilização do centro metálico, favorecendo estados de oxidação mais elevados. Os complexos tornam-se mais susceptíveis a oxidação, como é observado no complexo $[V^{III}(\text{BMBPEN})]PF_6$,³⁵ cujo potencial aplicado para atingir o estado de oxidação +5 é o menor em relação aos demais complexos.

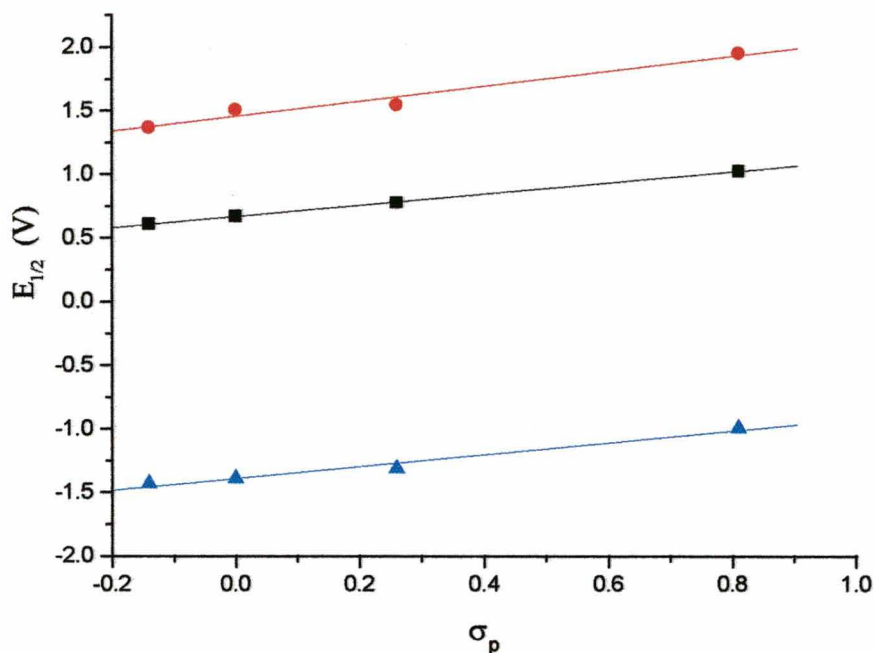
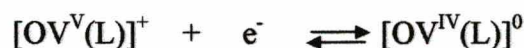


Figura 34. Correlação entre $E_{1/2}$ e σ_p para: V^V/V^{IV} (●), V^{IV}/V^{III} (■) e V^{III}/V^{II} (▲).

De modo geral, os potenciais redox relativamente elevados para os acoplamentos V^{IV}/V^{III} e os baixos potenciais dos pares V^{III}/V^{II} , justificam o fato dos ligantes $H_2\text{BBRPEN}$ e $H_2\text{BNBPEN}$ estabilizarem preferencialmente o estado de oxidação +3 do vanádio em seus respectivos complexos, da mesma forma que os ligantes $H_2\text{BBPEN}$ e $H_2\text{BMBPEN}$.^{21, 35}

Os complexos de oxovanádio(IV) também tiveram seu comportamento redox avaliado através da técnica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de 0,0 a 1,5 V vs SCE. Os voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, com velocidades de varredura variando entre 50 e 500 mV/s (figuras 35 e 36), apresentam uma onda reversível de acordo com o processo de transferência de um elétron como mostrado no esquema abaixo:



Os dados obtidos através dos voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ são apresentados na tabela 14, e demonstram que a onda referente ao par redox $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ é um processo reversível.

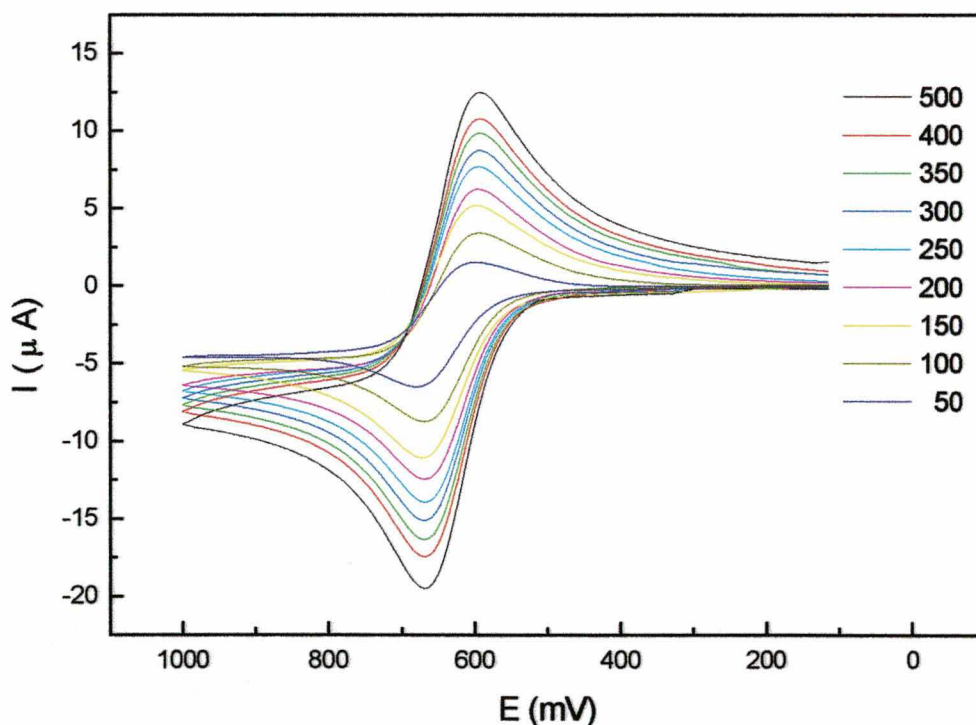


Figura 35. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$ com velocidades de varredura variando de 100 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{Fc}^{0/+}$: $E_{1/2} = 609$ mV vs SCE.

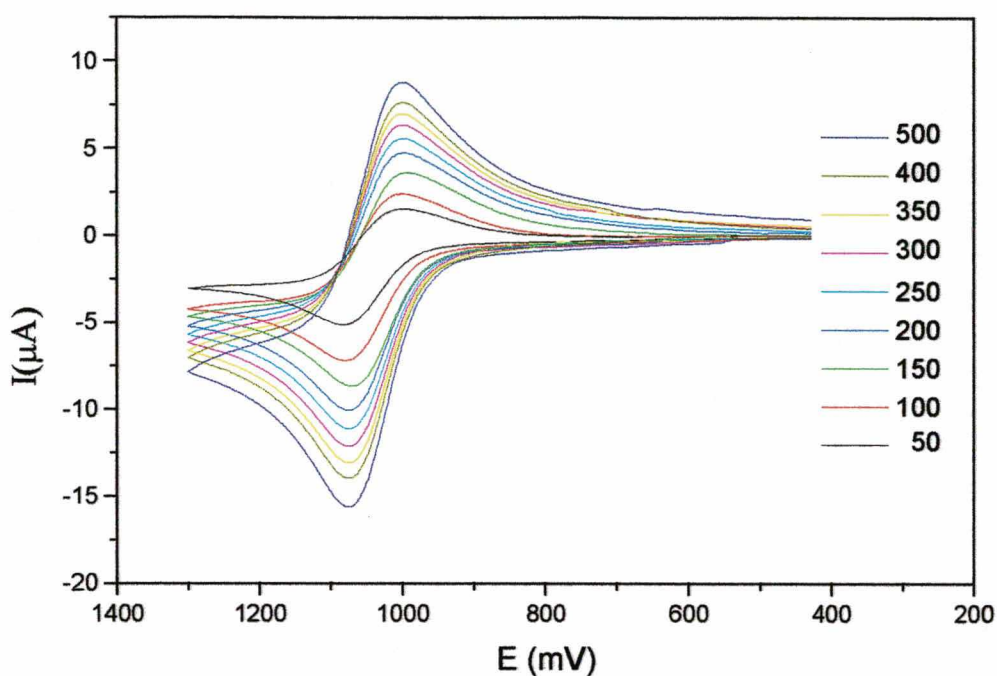


Figura 36. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ com velocidades de varredura variando de 100 a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. $\text{Fc}^{0/+}$: $E_{1/2} = 729 \text{ mV vs SCE}$.

Tabela 13. $E_{1/2}$ vs NHE e σ_p para os complexos $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$, $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ e $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$.²⁷

COMPLEXOS	Grupo substituinte	σ_p	$E_{1/2} \text{ V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ vs NHE
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]$	-H	0,00	-110 mV
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$	-Br	0,26	23 mV
$[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$	$-\text{NO}_2$	0,81	307 mV

Tabela 14. Dados de potencial versus SCE e corrente em função da velocidade de varredura dos complexos $[OV^{IV}(BBRPEN)]$ e $[OV^{IV}(BNBPEN)]$.

Complexo	Veloc. (mV.s ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE _p	E _{1/2} (mV)	I _{pa} (mV)	I _{pc} (mV)	I _{pa} /I _{pc}
[OV ^{IV} (BBRPEN)]	50	680	600	80	640	-6,0	5,4	1,1
	100	670	594	76	632	-8,6	7,9	1,1
	150	672	598	74	635	-10,2	9,4	1,1
	200	668	594	74	631	-11,7	10,7	1,1
	250	668	594	74	631	-12,7	12,0	1,1
	300	670	592	78	631	-14,7	13,4	1,1
	350	668	592	76	630	-15,8	14,5	1,1
	400	668	592	76	630	-16,1	15,2	1,1
	500	668	592	76	630	-18,6	17,5	1,1
[OV ^{IV} (BNBPEN)]	50	1084	996	86	1040	-4,5	4,0	1,1
	100	1078	998	80	1038	-5,7	4,1	1,1
	150	1070	990	80	1030	-7,8	6,9	1,1
	200	1074	996	78	1035	-9,0	7,7	1,2
	250	1072	998	74	1035	-10,2	8,5	1,2
	300	1074	998	76	1036	-11,0	9,3	1,2
	350	1074	998	76	1036	-12,3	10,3	1,2
	400	1076	1000	76	1038	-12,7	11,2	1,1
	500	1074	996	78	1035	-14,2	12,6	1,1

Da mesma maneira como discutido anteriormente para os complexos de vanádio(III), pode-se avaliar os efeitos dos grupos substituintes no comportamento redox dos complexos de oxovanádio(IV), como mostra a tabela 13.

Observa-se um deslocamento anódico do potencial do complexo $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ em relação aos demais complexos, causado pela diminuição da densidade eletrônica sobre o vanádio. Esse fato pode ser justificado pela diminuição da capacidade doadora dos grupos fenolato, em virtude do forte efeito retirador de elétrons dos substituintes $-NO_2$. Observa-se, portanto, uma maior dificuldade em atingir o estado de oxidação +5, sendo necessário a aplicação de um potencial mais positivo (anódico) para tanto.

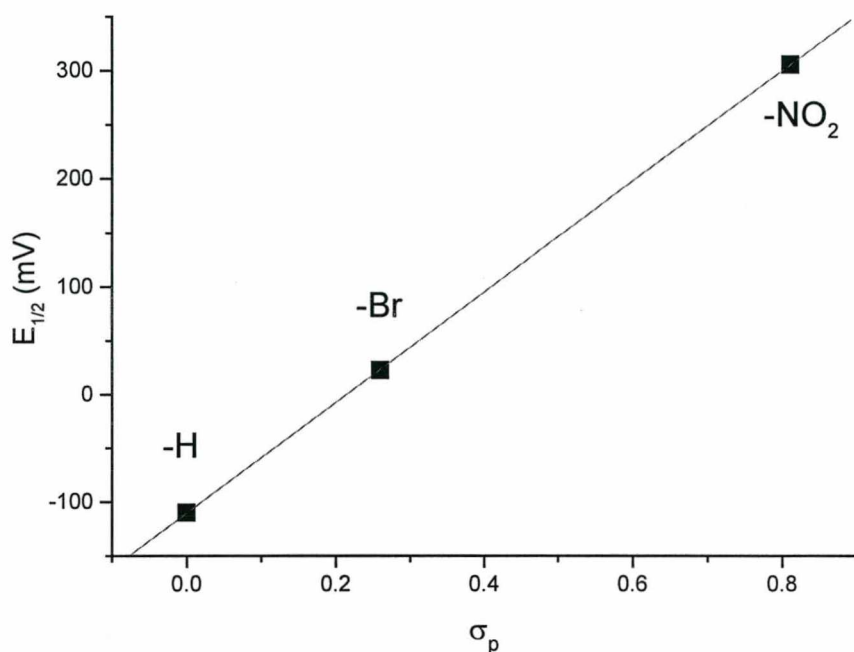


Figura 37. Correlação entre $E_{1/2}$ e σ_p para o acoplamento V^{IV}/V^V dos complexos $[OV^{IV}(BNBPEN)]$, $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BBPEN)]$ ²⁷.

Uma correlação linear ($R=1$) pode ser observada no gráfico entre $E_{1/2}$ e σ_p (figura 37) para os complexos $[OV^{IV}(BNBPEN)]$, $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BBPEN)]$ ²⁷, demonstrando que os efeitos eletrônicos provocados pelos grupos substituintes exercem uma influência direta e quantitativa sobre o centro metálico, como foi observado para os correspondentes complexos de vanádio(III) discutidos anteriormente.

Os potenciais relativamente baixos para os complexos apresentados na tabela 13 demonstram a capacidade dos ligantes $H_2BBRBPEN$ e $H_2BNBPEN$ estabilizarem o elevado estado de oxidação +4 do vanádio e permitirem que o estado de oxidação +5 seja facilmente atingido.

Além disso, a alta estabilidade desses complexos em solução, bem como a excelente reversibilidade, permite que os complexos $[OV^{IV}(BBRBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ sejam utilizados como padrões internos para referenciar medidas voltamétricas em meio orgânico, tal como o conhecido padrão ferroceno.¹²

3.2.5 – Espectroeletróquímica

Através da técnica de espectroeletróquímica, os complexos de oxovanádio(IV) foram oxidados eletroquimicamente aos respectivos complexos de oxovanádio(V) e caracterizados espectroscopicamente através da leitura do espectro eletrônico na faixa de 280 a 900 nm.

No complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$, foram aplicados potenciais na faixa de 10 a 85 mV vs $\text{Fc}^{0/+}$, obtendo-se os espectros mostrados na figura 38, onde pode-se observar o surgimento da banda em 595 nm característica do processo de transferência de carga $\text{O}_{\text{fenolato}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$.^{36, 37} Também observa-se um aumento na intensidade da banda em 395 nm, atribuída ao processo de transferência de carga ligante \rightarrow metal, caracterizando assim a formação da espécie $[\text{OV}^{\text{V}}(\text{BBRPEN})]^+$.

A variação espectral do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$ foi observada através da aplicação de potenciais na faixa de 240 a 770 mV vs $\text{Fc}^{0/+}$, cujos espectros são mostrados na figura 39. Da mesma forma como no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRPEN})]$, o surgimento de uma banda atribuída ao processo de transferência de carga $\text{O}_{\text{fenolato}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$ pode ser observada, com máximo de absorção em 549 nm. Entretanto, observou-se um decréscimo na absorvância da banda em 380 nm (atribuída a sobreposição dos processos de transferência de carga ligante \rightarrow metal e transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis fenólicos no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$) e o surgimento de uma nova banda em 310 nm.

Esses fatos, aliados à ampla faixa de potencial aplicado em que observou-se alguma variação espectral do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, muito além do potencial redox do processo $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ determinado através do estudo voltamétrico (307 mV vs $\text{Fc}^{0/+}$), sugerem que um segundo processo esteja ocorrendo, possivelmente relacionado a presença dos grupos nitro. Assim, a banda em 310 nm é tentativamente atribuída as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis fenólicos, deslocada para maior energia possivelmente pela diminuição da densidade de carga sobre o grupo fenolato, devido ao aumento do estado de oxidação do vanádio. Dessa forma, a atribuição da banda resultante em 380 nm como sendo um processo de transferência de carga ligante \rightarrow metal, encoberto pelas transições do ligante no complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$, pode ser reforçada.

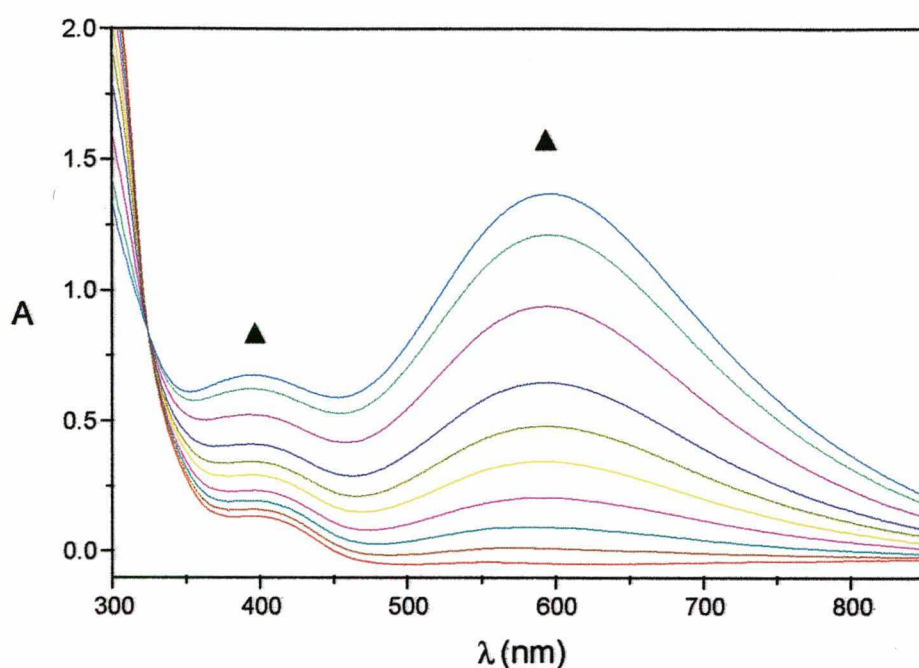


Figura 38. Variação espectral observada para o processo de oxidação eletroquímica do complexo $[OV^{IV}(\text{BBRBPEN})]$ em acetonitrila.

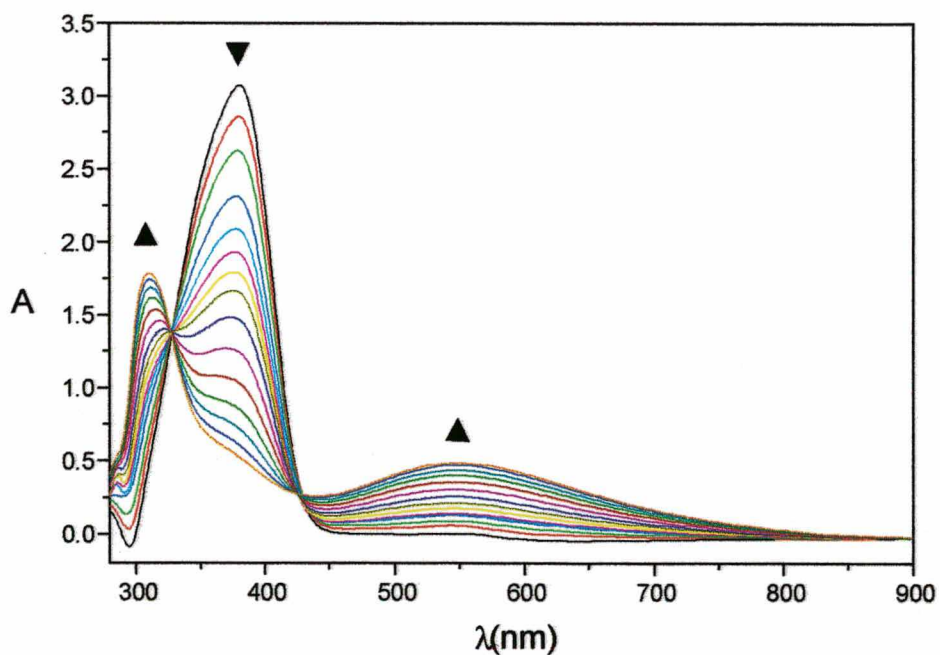


Figura 39. Variação espectral observada para o processo de oxidação eletroquímica do complexo $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$ em acetonitrila.

Capítulo 3:
CONCLUSÕES

Os ligantes $H_2BBRPEN$ e $H_2BNBPEN$ foram sintetizados a partir de modificações da rota sintética descrita para o ligante H_2BBPEN ,²¹ que não se mostrou adequada para a obtenção destes compostos. Isso se deve certamente a grande influência provocada pelos grupos bromo e nitro nas propriedades físico-químicas dos compostos precursores, e conseqüentemente em suas reatividades.

Os complexos $[OV^{IV}(BNBPEN)]$ e $[OV^{IV}(BBRPEN)]$ foram sintetizados utilizando-se como composto de partida $[OV^{IV}(acac)_2]$ ao invés de $OV^{IV}(SO_4).5H_2O$, como descrito para a síntese do complexo $[OV^{IV}(BBPEN)]$,²⁷ evitando assim a formação do intermediário binuclear $[V_2O_2(BBPEN)(\mu-SO_4)]$.

As estruturas cristalinas dos complexos de vanádio (III) descritas no presente trabalho são similares a estrutura apresentada pelo composto $[V^{III}(BBPEN)]PF_6$.²¹ Entretanto, observou-se uma influência dos grupos bromo e nitro nos comprimentos de ligação V-O e V-N. O mesmo foi observado para os compostos de vanádio(IV) quando comparados ao complexo $[OV^{IV}(BBPEN)]$,²⁷ comprovando a influência dos grupos substituintes nas propriedades estruturais.

A semelhança entre as propriedades espectroscópicas (espectroscopia eletrônica) dos complexos de vanádio(III) e da $[V^{III}(\text{transferrina})]$ elegem estes compostos como bons modelos para esta metaloproteína, e permitem propor uma coordenação do tipo N_4O_2 ao centro de vanádio(III).

Os complexos de oxovanádio(IV), cujas propriedades espectroscópicas (UV-Vis e EPR), com exceção da banda de transferência de carga do espectro eletrônico, são similares as apresentadas pela $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$, também podem ser considerados bons modelos para a proteína, e permitem propor uma coordenação equatorial do tipo N_2O_2 ao vanádio(IV).

Através da espectroscopia eletrônica, observou-se uma influência dos efeitos eletrônicos dos substituintes no processo de transferência de carga ligante→metal nos complexos de oxovanádio(IV). Juntamente com a observação das alterações nas propriedades estruturais, foi possível, pela primeira vez, a atribuição deste processo de

transferência de carga a uma transição do tipo $O_{\text{fenolato}} \rightarrow OV^{IV}$ em compostos de oxovanádio(IV) com ligantes contendo grupamentos fenólicos, amínicos e piridínicos.

Os complexos de vanádio(III) mostraram-se estáveis frente a oxidação por oxigênio atmosférico demonstrando a capacidade de estabilização do estado de oxidação +3 do vanádio pelos grupos fenolato, o que reafirma a estabilidade da $[V^{III}(\text{transferrina})]$ nas mesmas condições, contrariando afirmações contrárias na literatura.^{15, 18}

Uma correlação linear entre os potenciais redox e σ_p (parâmetro de Hammet) foi obtida tanto para os complexos de vanádio(III) como para os compostos de oxovanádio(IV), o que demonstra uma influência direta e quantitativa dos efeitos eletrônicos de grupos substituintes sobre a densidade eletrônica no vanádio, fato este de extrema importância no aperfeiçoamento e planejamento de compostos modelo.

Assim como para a $[OV^{IV}(\text{transferrina})]$, espera-se que os compostos de oxovanádio(IV) descritos neste trabalho possam apresentar alguma atividade anti-tumoral.

Testes preliminares do complexo $[OV^{IV}(\text{BNBPEN})]$ na atividade anti-fúngica em fungos leveduriformes revelaram uma pequena atividade sinérgica em relação a Anfotericina B contra o fungo *Candida albicans*.

Capítulo 6:
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – STOECKER, B. J., HOPKINS, L. L. **Vanadium**. Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements, Earl Trienden NY: 239-255 (1984).
- 2 – REHDER, D. **The Bioinorganic Chemistry of Vanadium**. Angew. Chem. 30: 148-167 (1991).
- 3 – LIPPARD, S. J., BERG, J. M. **Principles of Bioinorganic Chemistry**. University Science Books (1994).
- 4 – VOGEL, H. J.; ARAMINI, J. M.; SAPONJA, J. A. **Spectroscopy Studies of the Interaction of Aluminum (III) with Transferrins**. Coordination Chemistry Reviews, 149: 193 - 229 (1996).
- 5 - LINDLEY, P. F.; BAILEY, S.; EVANS, R. W.; GARRAT, R.C.; GORINSKY, B.; HASNAIN, S.; HORSBURGH, C.; JHOTI, H.; MYDIN, A.; SARRA, R.; WATSON, J. L. **Molecular Structure of Serum Transferrin at 3.3 Å Resolution**. Biochemistry, 27: 5804 - 5812 (1988).
- 6 - DEWAN, J. C.; MIKAMI, B.; HIROSE, M.; SACCHETTINI, J. C. Biochemistry, 32: 11963 - 11968 (1993).
- 7 - ANDERSON, B. F.; BAKER, H. M.; DODSON, E. J.; NORRIS, RUMBALL, S. V.; WATERS, J. M.; G. E.; BAKER, E. N. **Structure of human lactoferrin at 3.2 Å resolution**. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 84: 1769 - 1773 (1987).
- 8 - BAKER, E. N.; HARIDAS, M.; ANDERSON, B. F. **Structure of Human Diferric Lactoferrin Refined at 2.2 Å Resolution**, Acta Crystal., D51: 629 - 646 (1995).
- 9- BUTLER, A. and CARRANO, C. J. **Coordination chemistry of vanadium in biological systems**. Coordination Chemistry Reviews, 109: 61-105 (1991).

- 10 – DJORDJEVIC, C. and WAMPLER, G. L. *J. Inorg. Biochem.*, 25: 51 (1985)
- 11 – THOMPSON, H. J., CHASTEEN, N. D. and MEEKER, L. D. **Dietary vanadyl(IV) sulfate inhibits chemically-induced mammary carcinogenesis.** *Carcinogenesis*, 5: 849-851 (1984).
- 12 - GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. **Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements.** *Inorg. Chem.*, 19, 2854 - 2855 (1980).
- 13 – BUTLER, A. and ECKERT, H. **^{51}V NMR as a Probe of Vanadium(V) Coordination to Human Apotransferrin.** *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 2802-2809 (1989).
- 14 – CHASTEEN, N. D. **Vanadyl(IV) EPR Spin Probes. Inorganic and Biochemical Aspects.** *Biol. Magn. Reson.*, 3: 53-119 (1981).
- 15 - SMITH, Clyde A., AINSCOUGH, Eric W. and BRODIE, Andrew M. **Complexes of human lactoferrin with vanadium in oxidation states +3, +4 and +5.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*: 1121-1126 (1995).
- 16 - CHASTEEN, D. N., LORD, E. M., THOMPSON, H. J. and GRADY, J. K. **Vanadium complexes of transferrin and ferritin in the rat,** *Bioch. Bioph. Acta*, 884: 84-92 (1986).
- 17 - BERTINI, Ivano, LUCHINAT, C and MESSORI, L., **Spectral Characterization of vanadium-transferrin systems.** *J. Inorg. Biochemistry*, 25: 57-60 (1985).
- 18 – HARRIS, W. R. and CARRANO, C. J. **Binding of vanadate to human serum transferrin.** *J. Inorg. Bioch.*, 22:201-218 (1984).

- 19 – AUERBACH, U., DELLA VEDOVA, B. S. P. C., WIEGHARDT, K., NUBER, B. and WEISS, J. **Syntheses and characterization of stable pseudo-octahedral tris-phenolato complexes of vanadium-(III), -(IV) and -(V).** *J Chem. Soc. Chem. Comm.:* 1004-1006 (1990).
- 20 – COOPER, S. R., KOH, Y. B. and RAYMOND, K. N. **Synthetic, structural and physical studies of bis(triethylammonium)tris(catecholato)vanadate(IV), potassium bis(catecholato)oxovanadate(IV) and potassium tris(catecholato)oxovanadate(III).** *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 5092-5102 (1982).
- 21 - NEVES, A., CECCATO, A. S., NUBER, B. and WEISS, J. **A new N,O-donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex.** *Inorg. Chim. Acta*, 187: 119-121 (1991).
- 22 – HAWKINS, C. J. and KABANOS, T. A. **Synthesis and characterization of (catecholato)bis(β -diketonato)vanadium(IV).** *Inorg. Chem.*, 28: 1084-1087 (1989).
- 23 – KABANOS, T. A., SLAWIN, A., M., Z., WILLIAMS, D. J. and WOOLINS, J. D. **New non-oxo vanadium-(IV) and -(V) complexes.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.:* 1423-1427 (1992).
- 24 - NEVES, A., CECCATO, A., S., VENCATO, I., MASCARENHAS, Y. P. and ERASMUS-BUHR, C. **Synthesis, structure and electrochemical characterization of a new non-oxo vanadium(IV) complex.** *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, 8: 652-654 (1992).
- 25 - NEVES, A., ROMANOWSKI, S., VENCATO, I. and MANGRICH, A. S. **A new unsymmetrical N,O-donor hexadentate ligand. Synthesis, structure and properties of its first vanadyl(IV) complex.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.:* 617-621 (1998).

- 26 - NEVES, A., TAMANINI, M., CORREIA, V. R. and VENCATO, I. **Synthesis of a new phenolate-1-methylimidazole hexadentate ligand and the crystal structure of it's first vanadyl complex.** J. Braz. Chem. Soc., 8: 519-522 (1997).
- 27 - NEVES, A., CECCATO, A. S., ERASMUS-BUHR, C., GEHRING, S., HAASE, W., PAULUS, H., NASCIMENTO, O., R. and BATISTA, A. A. **Synthesis, structure and properties of a new vanadyl-phenolate derivative as a model for the vanadium (IV) transferrins.** J. Chem. Soc., Chemical Communications, 23: 1782-1784 (1993).
- 28 - RAYMOND, K. N., PECORARO, V. L., HARRIS, W. R., and CARRANO, C. J. **Siderophilin metal coordination. Difference ultraviolet spectroscopy of di-, tri-, and tetravalent metal ions with ethylenebis[*o*-hydroxyphenyl]glycine].** Biochemistry, 20: 7033-7039 (1981).
- 29 – MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.** 4th Edition: 273-286 (1992).
- 30 – MORRISON, R. and BOYD, R. **Química Orgânica.** Fundação Calouste Gulbenkian, 10^a edição: 954-955 (1993).
- 31 – SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, C. G. and MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** John Wiley & Sons, 5th Ed., (1991).
- 32 - BERTINI, I., CANTI, G. and LUCHINAT, C. **Preparation and Characterization of the vanadium-(III) derivative of transferrin.** Inorg. Chim. Acta, 67: L21-L23 (1982).
- 33 - LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy.** Elsevier, 2nd Ed., (1984)

- 34 - BAKER, E. N., ANDERSON, B. F., BAKER, H. M., HARIDAS, M., NORRIS, G. E., RUMBALL, S. V. and SMITH, C.e A. **Metal and anion binding sites in lactoferrin and related proteins.** Pure and Appl. Chem., 62(6): 1067-1070 (1990).
- 35 – CECCATO, A. **Síntese, Estrutura Cristalina, Eletroquímica e Propriedades Espectroscópicas de Novos Compostos de Vanádio, de Importância Bioinorgânica.** Tese de Doutorado, UFSC (1993).
- 36 – CORNMAN, C. R., KAMP, J. and PECORARO, V. Inorg. Chem., 31: 1992 (1981).
- 37 – BONADIES, J. A. and CARRANO, J. J. Am. Chem. Soc., 108: 4088 (1986).
- 38 - BALHAUSEN, C. J. and Gray, H. B., Inorg. Chem., 1: 111 (1962)

Anexo 1:
DADOS CRISTALOGRAFICOS

1.1 - Estrutura Cristalina do Complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6$

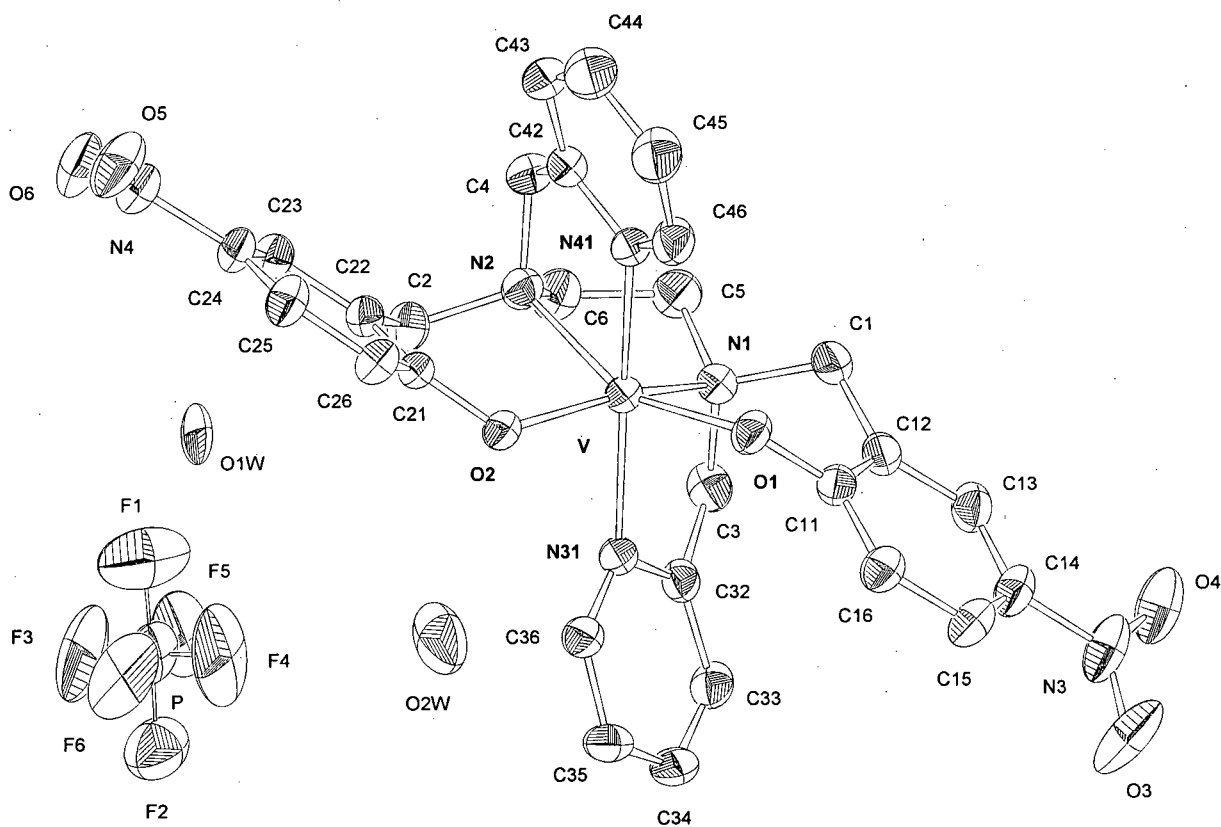


Figura 40. ORTEP do complexo $[V^{III}(BNBPEN)]PF_6 \cdot 2H_2O$

Tabela 15. Dados cristalográficos para o complexo $[V^{III}(\text{BNBPEN})]PF_6 \cdot 2H_2O$

Fórmula molecular	$C_{28} H_{28} F_6 N_6 O_7 P V$
Peso molecular	$756,47 \text{ g.mol}^{-1}$
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	R-3 [no. 148]
a, b,c	$34,599(5), 34,599(5), 14,342(3) \text{ \AA}$
α, β, δ	$90, 90, 120^\circ$
Volume	$14869(4) \text{ \AA}^3$
Z	18
Densidade calculada	$1,521 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficiente de absorção	$0,436 \text{ mm}^{-1}$
Tamanho do cristal	$0,35 \times 0,32 \times 0,30 \text{ mm}$
Comprimento de onda	$0,71073 \text{ \AA}$
Temperatura	$293(2) \text{ K}$
Correção por absorção ($T_{\text{máx}}, T_{\text{mín}}$)	Gaussiana (0,9906, 0,9829)
F(000)	6948
Faixa de ângulo para coleta de dados	$2,83 \text{ a } 24,97^\circ$
Método de refinamento	Mínimos quadrados / matriz completa F^2
Faixa de índices	$-41 \leq h \leq 20, 0 \leq k \leq 41, 0 \leq l \leq 17$
Fator de concordância em F^2	1,084
Reflexões coletadas	6690
Reflexões únicas	4971 [R(int) = 0.0199]
Restrições aplicadas	0
Parâmetros refinados	452
Índices finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0,0580 \quad wR2=0,1552$
Índices (todos os dados)	$R1=0,0728 \quad wR2=0,1680$
Coefficiente de extinção	$0,00033(6)$
Picos máximo e mínimo	$0,374 \text{ e } -0,536 \text{ e. \AA}^{-3}$

Tabela 16. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo [V^{III}(BNBPEN)]PF₆.2H₂O

V-O(1)	1.896(3)	N(41)-C(42)	1.343(5)
V-O(2)	1.905(3)	N(41)-C(46)	1.344(5)
V-N(31)	2.130(3)	C(42)-C(43)	1.382(6)
V-N(41)	2.134(3)	C(43)-C(44)	1.373(6)
V-N(1)	2.201(3)	C(44)-C(45)	1.373(6)
V-N(2)	2.203(3)	C(45)-C(46)	1.375(6)
O(1)-C(11)	1.330(4)	P-F(2)	1.540(5)
O(2)-C(21)	1.332(4)	P-F(5)	1.548(5)
O(3)-N(3)	1.228(5)	P-F(6)	1.555(6)
O(4)-N(3)	1.223(5)	P-F(1)	1.580(5)
O(5)-N(4)	1.222(6)	P-F(3)	1.587(5)
O(6)-N(4)	1.219(6)	P-F(4)	1.588(5)
N(1)-C(5)	1.492(5)		
N(1)-C(1)	1.500(5)	O(1)-V-O(2)	111.39(12)
N(1)-C(3)	1.506(5)	O(1)-V-N(31)	87.98(12)
N(2)-C(6)	1.483(5)	O(2)-V-N(31)	86.49(12)
N(2)-C(2)	1.497(5)	O(1)-V-N(41)	86.24(12)
N(2)-C(4)	1.507(5)	O(2)-V-N(41)	87.34(12)
N(3)-C(14)	1.460(5)	N(31)-V-N(41)	169.38(13)
N(4)-C(24)	1.457(6)	O(1)-V-N(1)	88.49(12)
C(1)-C(12)	1.484(6)	O(2)-V-N(1)	154.16(13)
C(2)-C(22)	1.492(6)	N(31)-V-N(1)	77.59(13)
C(3)-C(32)	1.485(6)	N(41)-V-N(1)	111.12(13)
C(4)-C(42)	1.500(6)	O(1)-V-N(2)	154.28(12)
C(5)-C(6)	1.516(6)	O(2)-V-N(2)	88.13(12)
C(11)-C(16)	1.387(6)	N(31)-V-N(2)	110.59(12)
C(11)-C(12)	1.399(5)	N(41)-V-N(2)	77.81(12)
C(12)-C(13)	1.393(5)	N(1)-V-N(2)	78.81(12)
C(13)-C(14)	1.380(6)	C(11)-O(1)-V	128.5(2)
C(14)-C(15)	1.375(6)	C(21)-O(2)-V	128.7(2)
C(15)-C(16)	1.381(6)	C(5)-N(1)-C(1)	108.2(3)
C(21)-C(26)	1.398(6)	C(5)-N(1)-C(3)	109.7(3)
C(21)-C(22)	1.402(6)	C(1)-N(1)-C(3)	109.7(3)
C(22)-C(23)	1.384(6)	C(5)-N(1)-V	109.3(2)
C(23)-C(24)	1.376(6)	C(1)-N(1)-V	109.2(2)
C(24)-C(25)	1.380(7)	C(3)-N(1)-V	110.7(2)
C(25)-C(26)	1.383(6)	C(6)-N(2)-C(2)	108.3(3)
N(31)-C(32)	1.339(5)	C(6)-N(2)-C(4)	109.6(3)
N(31)-C(36)	1.345(5)	C(2)-N(2)-C(4)	108.9(3)
C(32)-C(33)	1.394(6)	C(6)-N(2)-V	109.6(2)
C(33)-C(34)	1.369(8)	C(2)-N(2)-V	109.7(3)
C(34)-C(35)	1.370(8)	C(4)-N(2)-V	110.7(2)
C(35)-C(36)	1.376(6)	O(4)-N(3)-O(3)	123.0(4)

O(4)-N(3)-C(14)	119.2(4)	C(32)-N(31)-V	117.8(3)
O(3)-N(3)-C(14)	117.8(4)	C(36)-N(31)-V	121.6(3)
O(6)-N(4)-O(5)	123.2(5)	N(31)-C(32)-C(33)	121.3(4)
O(6)-N(4)-C(24)	118.4(5)		
O(5)-N(4)-C(24)	118.5(5)	N(31)-C(32)-C(3)	115.3(4)
C(12)-C(1)-N(1)	111.8(3)	C(33)-C(32)-C(3)	123.2(4)
C(22)-C(2)-N(2)	112.0(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.5(5)
C(32)-C(3)-N(1)	112.4(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.3(5)
C(42)-C(4)-N(2)	111.8(3)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(5)
N(1)-C(5)-C(6)	108.5(4)	N(31)-C(36)-C(35)	122.8(4)
N(2)-C(6)-C(5)	108.4(3)	C(42)-N(41)-C(46)	118.0(3)
O(1)-C(11)-C(16)	120.8(4)	C(42)-N(41)-V	117.3(3)
O(1)-C(11)-C(12)	119.0(3)	C(46)-N(41)-V	121.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)	120.2(3)	N(41)-C(42)-C(43)	122.2(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.1(4)	N(41)-C(42)-C(4)	114.8(3)
C(13)-C(12)-C(1)	121.6(4)	C(43)-C(42)-C(4)	122.9(4)
C(11)-C(12)-C(1)	119.3(3)	C(44)-C(43)-C(42)	118.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	119.1(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119.7(4)
C(15)-C(14)-C(13)	122.4(4)	C(44)-C(45)-C(46)	118.6(4)
C(15)-C(14)-N(3)	119.3(4)	N(41)-C(46)-C(45)	122.8(4)
C(13)-C(14)-N(3)	118.3(4)	F(2)-P-F(5)	89.8(4)
C(14)-C(15)-C(16)	118.4(4)	F(2)-P-F(6)	92.3(4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.7(4)	F(5)-P-F(6)	177.3(4)
O(2)-C(21)-C(26)	120.6(4)	F(2)-P-F(1)	178.6(4)
O(2)-C(21)-C(22)	119.5(4)	F(5)-P-F(1)	88.9(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.9(4)	F(6)-P-F(1)	88.9(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.7(4)	F(2)-P-F(3)	90.1(3)
C(23)-C(22)-C(2)	121.7(4)	F(5)-P-F(3)	88.8(3)
C(21)-C(22)-C(2)	118.6(4)	F(6)-P-F(3)	89.5(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119.3(4)	F(1)-P-F(3)	89.4(3)
C(23)-C(24)-C(25)	122.2(4)	F(2)-P-F(4)	90.2(3)
C(23)-C(24)-N(4)	118.6(5)	F(5)-P-F(4)	89.1(3)
C(25)-C(24)-N(4)	119.2(4)	F(6)-P-F(4)	92.6(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.0(4)	F(1)-P-F(4)	90.4(3)
C(25)-C(26)-C(21)	120.0(4)	F(3)-P-F(4)	177.9(3)
C(32)-N(31)-C(36)	118.4(4)		

Tabela 17. Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8212	9159	978	63
H(1B)	7880	8966	1822	63
H(2A)	8632	10552	4322	63
H(2B)	8370	10606	3487	63
H(3A)	8630	10242	1152	71
H(3B)	8386	9862	412	71
H(4A)	8410	9514	4148	64
H(4B)	8387	9837	4886	64
H(5A)	8838	9791	1915	72
H(5B)	8513	9449	2660	72
H(6A)	8942	10142	3391	72
H(6B)	8790	10372	2644	72
H(13)	7844	8957	-481	63
H(15)	6654	8876	-843	68
H(16)	6649	9051	714	60
H(23)	8341	10589	5790	67
H(25)	7027	10092	6170	72
H(26)	6898	9890	4610	63
H(33)	8156	10324	-553	81
H(34)	7691	10620	-678	95
H(35)	7276	10604	604	87
H(36)	7322	10274	1956	68
H(43)	7812	9232	5891	65
H(44)	7078	8668	6043	73
H(45)	6612	8446	4755	71
H(46)	6886	8806	3360	60

Tabela 18. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$

	x	y	z	U(eq)
V	7701(1)	9684(1)	2652(1)	39(1)
O(1)	7243(1)	9215(1)	1948(2)	45(1)
O(2)	7475(1)	9991(1)	3368(2)	47(1)
O(3)	6976(2)	8781(2)	-2290(2)	93(1)
O(4)	7502(1)	8638(1)	-1994(2)	87(1)
O(5)	8156(2)	10750(2)	7334(3)	97(1)
O(6)	7461(2)	10311(2)	7628(3)	118(2)

N(1)	8193(1)	9644(1)	1745(2)	47(1)
N(2)	8296(1)	9985(1)	3553(2)	46(1)
N(3)	7245(2)	8766(1)	-1755(3)	67(1)
N(4)	7776(2)	10480(2)	7091(3)	80(1)
C(1)	7987(1)	9186(1)	1326(3)	52(1)
C(2)	8354(2)	10406(1)	3979(3)	52(1)
C(3)	8344(2)	9988(2)	982(3)	59(1)
C(4)	8251(1)	9668(1)	4322(3)	54(1)
C(5)	8585(1)	9718(2)	2317(3)	60(1)
C(6)	8698(1)	10099(2)	2988(3)	60(1)
C(11)	7245(1)	9117(1)	1051(3)	41(1)
C(12)	7610(1)	9095(1)	697(3)	44(1)
C(13)	7607(2)	8979(1)	-234(3)	53(1)
C(14)	7247(2)	8898(1)	-787(3)	53(1)
C(15)	6890(2)	8927(2)	-453(3)	57(1)
C(16)	6890(1)	9034(1)	474(3)	50(1)
C(21)	7543(1)	10106(1)	4265(3)	46(1)
C(22)	7979(1)	10318(1)	4621(3)	47(1)
C(23)	8053(2)	10445(1)	5549(3)	56(1)
C(24)	7695(2)	10356(2)	6109(3)	58(1)
C(25)	7263(2)	10149(2)	5776(3)	60(1)
C(26)	7187(2)	10026(2)	4847(3)	53(1)
N(31)	7774(1)	10125(1)	1542(2)	46(1)
C(32)	8020(2)	10142(1)	806(3)	51(1)
C(33)	7989(2)	10322(2)	-43(3)	67(1)
C(34)	7711(2)	10495(2)	-118(3)	80(2)
C(35)	7464(2)	10483(2)	638(3)	73(1)
C(36)	7497(2)	10290(1)	1450(3)	57(1)
N(41)	7502(1)	9215(1)	3767(2)	43(1)
C(42)	7772(1)	9331(1)	4514(3)	45(1)
C(43)	7621(2)	9138(2)	5379(3)	54(1)
C(44)	7185(2)	8805(2)	5469(3)	61(1)
C(45)	6907(2)	8675(2)	4707(3)	60(1)
C(46)	7075(1)	8890(1)	3873(3)	50(1)
P	9853(1)	11248(1)	2387(2)	106(1)
F(1)	9560(2)	11045(2)	3292(4)	166(2)
F(2)	10146(2)	11441(2)	1511(4)	197(3)
F(3)	10272(2)	11550(2)	3027(5)	173(2)
F(4)	9438(1)	10932(2)	1751(4)	158(2)
F(5)	9978(2)	10877(2)	2431(4)	167(2)
F(6)	9729(2)	11622(2)	2394(7)	236(4)
O(1W)	10241(4)	10911(6)	4677(10)	189(6)
O(2W)	9693(4)	10617(4)	97(8)	145(4)

Tabela 19. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BNBPEN})]\text{PF}_6$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	44(1)	39(1)	32(1)	1(1)	1(1)	19(1)
O(1)	49(2)	45(2)	34(1)	-3(1)	2(1)	18(1)
O(2)	59(2)	54(2)	34(1)	-2(1)	-2(1)	32(1)
O(3)	128(3)	132(4)	39(2)	-16(2)	-11(2)	79(3)
O(4)	102(3)	106(3)	62(2)	-30(2)	6(2)	60(3)
O(5)	113(3)	131(4)	65(2)	-47(2)	-33(2)	74(3)
O(6)	113(4)	219(6)	43(2)	-24(3)	-1(2)	100(4)
N(1)	45(2)	49(2)	45(2)	-1(2)	3(2)	22(2)
N(2)	47(2)	41(2)	45(2)	0(2)	2(2)	18(2)
N(3)	89(3)	73(3)	40(2)	-8(2)	6(2)	40(2)
N(4)	102(4)	118(4)	46(2)	-29(3)	-19(3)	74(3)
C(1)	55(3)	54(3)	54(2)	-7(2)	0(2)	33(2)
C(2)	57(3)	40(2)	49(2)	-4(2)	-3(2)	16(2)
C(3)	59(3)	58(3)	50(2)	4(2)	16(2)	21(2)
C(4)	58(3)	51(2)	53(2)	-3(2)	-13(2)	28(2)
C(5)	47(2)	74(3)	62(3)	-8(2)	0(2)	32(2)
C(6)	39(2)	65(3)	62(3)	-5(2)	-1(2)	15(2)
C(11)	52(2)	36(2)	32(2)	0(2)	2(2)	19(2)
C(12)	52(2)	41(2)	42(2)	-1(2)	2(2)	25(2)
C(13)	63(3)	51(2)	48(2)	-2(2)	8(2)	32(2)
C(14)	74(3)	53(3)	34(2)	-7(2)	3(2)	32(2)
C(15)	68(3)	69(3)	43(2)	-10(2)	-7(2)	42(3)
C(16)	54(2)	62(3)	39(2)	-3(2)	2(2)	32(2)
C(21)	63(3)	42(2)	37(2)	2(2)	1(2)	29(2)
C(22)	57(3)	39(2)	43(2)	-3(2)	-3(2)	22(2)
C(23)	67(3)	52(3)	47(2)	-11(2)	-10(2)	29(2)
C(24)	76(3)	70(3)	38(2)	-10(2)	-5(2)	44(3)
C(25)	71(3)	78(3)	40(2)	-2(2)	6(2)	44(3)
C(26)	59(3)	60(3)	41(2)	-2(2)	-3(2)	31(2)
N(31)	60(2)	40(2)	33(2)	2(1)	2(2)	22(2)
C(32)	59(3)	40(2)	44(2)	-1(2)	4(2)	16(2)
C(33)	90(4)	57(3)	39(2)	3(2)	10(2)	24(3)
C(34)	122(5)	72(3)	45(3)	9(2)	-10(3)	49(4)
C(35)	104(4)	72(3)	52(3)	0(2)	-17(3)	51(3)
C(36)	78(3)	54(3)	43(2)	-3(2)	-6(2)	38(2)
N(41)	52(2)	41(2)	33(2)	1(1)	-1(1)	21(2)
C(42)	59(3)	39(2)	40(2)	-2(2)	-5(2)	27(2)
C(43)	80(3)	55(3)	37(2)	1(2)	-8(2)	40(3)
C(44)	80(3)	55(3)	36(2)	13(2)	4(2)	26(3)
C(45)	64(3)	52(3)	48(3)	12(2)	9(2)	18(2)
C(46)	54(3)	46(2)	39(2)	-1(2)	-1(2)	17(2)
P	70(1)	90(1)	146(2)	15(1)	32(1)	30(1)

Anexo 1. DADOS CRISTALOGRAFICOS

F(1)	130(4)	135(4)	168(4)	-36(3)	62(3)	17(3)
F(2)	107(3)	234(6)	174(5)	69(5)	64(3)	29(4)
F(3)	95(3)	137(4)	248(6)	-79(4)	-7(3)	29(3)
F(4)	75(3)	180(5)	170(4)	27(4)	6(3)	28(3)
F(5)	208(6)	140(4)	196(5)	-28(4)	-11(4)	120(4)
F(6)	150(5)	134(4)	452(12)	52(6)	53(6)	92(4)
O(1W)	146(11)	296(19)	175(12)	-37(12)	-27(9)	148(13)
O(2W)	192(12)	113(8)	130(9)	6(7)	-14(8)	74(8)

1.2 - Estrutura Cristalina do Complexo $[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$

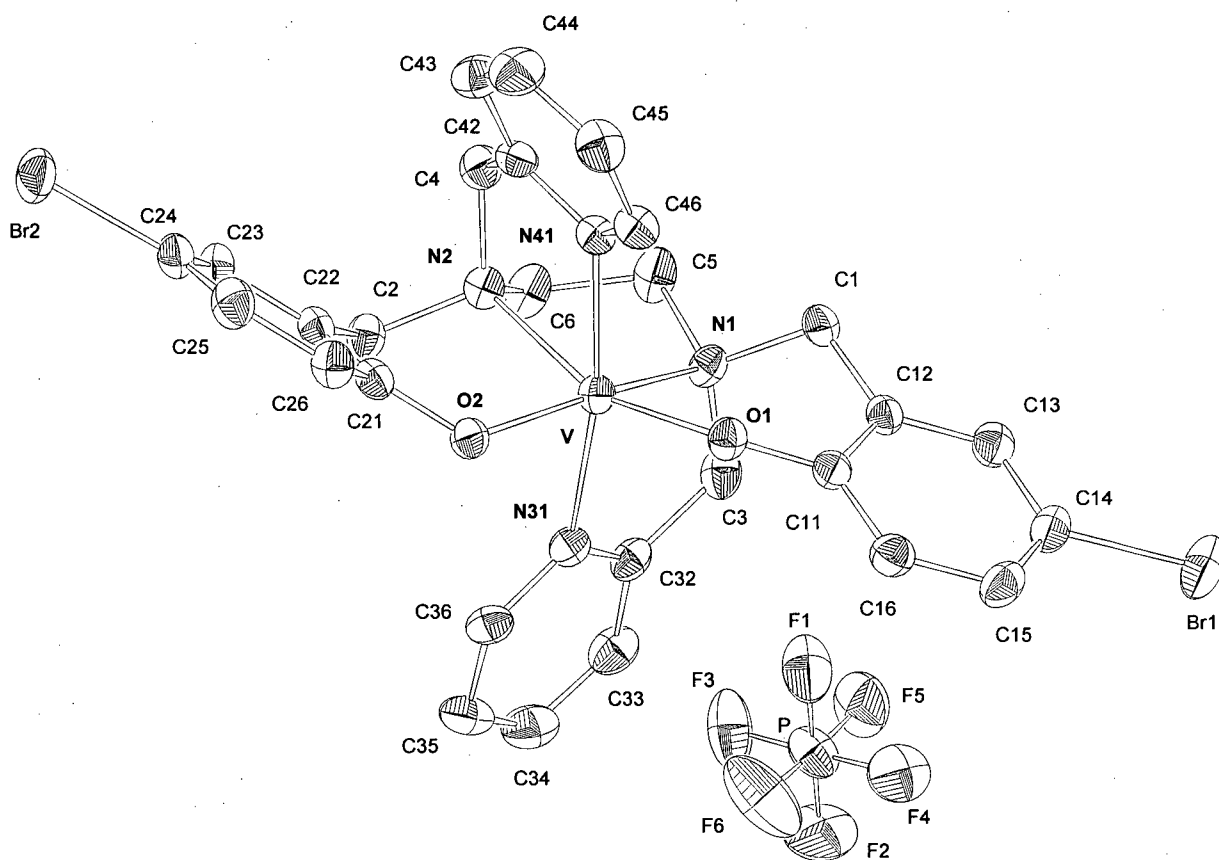


Figura 41. ORTEP do complexo $[V^{III}(BBRBPEN)]PF_6$

Tabela 20. Dados cristalográficos do complexo $[V^{III}(\text{BBRBPEN})\text{PF}_6]$

Fórmula molecular	$\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{Br}_2 \text{F}_6 \text{N}_4 \text{O}_2 \text{P V}$
Peso molecular	806,26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c [n° 14]
a, b, c	10,063(2), 22,029(4), 14,725(3) Å
α, β, δ	90, 109,40(3), 90 $^\circ$
Volume	3078,8(11) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,739 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Coefficiente de absorção	3,040 mm^{-1}
Tamanho do cristal	0,33 x 0,20 x 0,05 mm
Comprimento de onda	0,71073 Å
Temperatura	293(2) K
Correção por absorção ($T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$)	psi-scan (0,98674, 0,57979)
F(000)	1600
Faixa de ângulo para coleta de dados	2,15 a 25,01 $^\circ$
Método de refinamento	Mínimos quadrados / matriz completa F^2
Faixa de índices	$-11 \leq h \leq 0, -26 \leq k \leq 0, -16 \leq l \leq 17$
Fator de concordância em F^2	1,000
Reflexões coletadas	5856
Reflexões únicas	5411 [$R(\text{int}) = 0,0343$]
Restrições aplicadas	0
Parâmetros refinados	398
Índices finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0,0488$ $wR2=0,1151$
Índices (todos os dados)	$R1=0,1504$ $wR2=0,1447$
Coefficiente de extinção	0,00029(3)
Picos máximo e mínimo	0,813 e $-0,673 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tabela 21. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo [V^{III}(BBRBPEN)]PF₆

Br(1)-C(14)	1.909(6)	P-F(1)	1.512(5)
Br(2)-C(24)	1.917(6)	P-F(6)	1.514(6)
V-O(1)	1.884(4)	P-F(3)	1.529(5)
V-O(2)	1.893(4)	P-F(5)	1.555(6)
V-N(41)	2.145(5)	P-F(4)	1.571(5)
V-N(31)	2.151(5)	P-F(2)	1.582(5)
V-N(1)	2.208(5)		
V-N(2)	2.212(5)	O(1)-V-O(2)	107.57(17)
O(1)-C(11)	1.336(7)	O(1)-V-N(41)	86.82(18)
O(2)-C(21)	1.335(7)	O(2)-V-N(41)	99.71(18)
N(1)-C(5)	1.487(7)	O(1)-V-N(31)	88.00(18)
N(1)-C(3)	1.494(7)	O(2)-V-N(31)	89.33(19)
N(1)-C(1)	1.497(7)	N(41)-V-N(31)	170.60(19)
N(2)-C(6)	1.491(8)	O(1)-V-N(1)	88.53(17)
N(2)-C(4)	1.491(8)	O(2)-V-N(1)	159.09(18)
N(2)-C(2)	1.497(7)	N(41)-V-N(1)	94.29(18)
C(1)-C(12)	1.508(8)	N(31)-V-N(1)	77.73(19)
C(2)-C(22)	1.487(8)	O(1)-V-N(2)	159.91(19)
C(3)-C(32)	1.487(8)	O(2)-V-N(2)	87.69(18)
C(4)-C(42)	1.483(9)	N(41)-V-N(2)	77.57(19)
C(5)-C(6)	1.514(9)	N(31)-V-N(2)	105.58(18)
C(11)-C(16)	1.381(8)	N(1)-V-N(2)	80.22(17)
C(11)-C(12)	1.409(8)	C(11)-O(1)-V	128.4(4)
C(12)-C(13)	1.375(8)	C(21)-O(2)-V	132.8(4)
C(13)-C(14)	1.386(9)	C(5)-N(1)-C(3)	110.4(5)
C(14)-C(15)	1.374(9)	C(5)-N(1)-C(1)	109.6(5)
C(15)-C(16)	1.388(9)	C(3)-N(1)-C(1)	109.1(5)
C(21)-C(26)	1.395(8)	C(5)-N(1)-V	107.3(4)
C(21)-C(22)	1.399(8)	C(3)-N(1)-V	111.1(4)
C(22)-C(23)	1.375(8)	C(1)-N(1)-V	109.2(3)
C(23)-C(24)	1.375(9)	C(6)-N(2)-C(4)	110.5(5)
C(24)-C(25)	1.364(9)	C(6)-N(2)-C(2)	109.5(5)
C(25)-C(26)	1.389(9)	C(4)-N(2)-C(2)	110.8(5)
N(31)-C(36)	1.329(7)	C(6)-N(2)-V	107.5(3)
N(31)-C(32)	1.350(7)	C(4)-N(2)-V	110.7(4)
C(32)-C(33)	1.372(9)	C(2)-N(2)-V	107.7(4)
C(33)-C(34)	1.371(10)	N(1)-C(1)-C(12)	110.8(5)
C(34)-C(35)	1.362(10)	C(22)-C(2)-N(2)	113.0(5)
C(35)-C(36)	1.371(9)	C(32)-C(3)-N(1)	111.9(5)
N(41)-C(42)	1.337(7)	C(42)-C(4)-N(2)	113.5(5)
N(41)-C(46)	1.350(8)	N(1)-C(5)-C(6)	108.3(5)
C(42)-C(43)	1.382(9)	N(2)-C(6)-C(5)	110.0(5)
C(43)-C(44)	1.365(10)	O(1)-C(11)-C(16)	121.8(6)
C(44)-C(45)	1.356(10)	O(1)-C(11)-C(12)	119.5(5)
C(45)-C(46)	1.382(9)	C(16)-C(11)-C(12)	118.7(6)

C(13)-C(12)-C(11)	120.4(6)	C(35)-C(34)-C(33)	118.6(7)
C(13)-C(12)-C(1)	121.0(6)	C(34)-C(35)-C(36)	119.6(7)
C(11)-C(12)-C(1)	118.5(5)	N(31)-C(36)-C(35)	122.2(7)
C(12)-C(13)-C(14)	119.3(6)	C(42)-N(41)-C(46)	118.5(6)
C(15)-C(14)-C(13)	121.6(6)	C(42)-N(41)-V	117.5(4)
C(15)-C(14)-Br(1)	119.7(5)	C(46)-N(41)-V	123.8(4)
C(13)-C(14)-Br(1)	118.7(5)	N(41)-C(42)-C(43)	121.4(6)
C(14)-C(15)-C(16)	118.7(6)	N(41)-C(42)-C(4)	117.5(6)
C(11)-C(16)-C(15)	121.3(6)	C(43)-C(42)-C(4)	121.1(6)
O(2)-C(21)-C(26)	121.5(6)	C(44)-C(43)-C(42)	119.2(7)
O(2)-C(21)-C(22)	120.1(6)	C(45)-C(44)-C(43)	120.4(7)
C(26)-C(21)-C(22)	118.4(6)	C(44)-C(45)-C(46)	118.3(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.4(6)	N(41)-C(46)-C(45)	122.2(7)
C(23)-C(22)-C(2)	120.4(5)	F(1)-P-F(6)	93.5(4)
C(21)-C(22)-C(2)	119.2(5)	F(1)-P-F(3)	89.4(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119.9(6)	F(6)-P-F(3)	89.9(4)
C(25)-C(24)-C(23)	121.5(6)	F(1)-P-F(5)	89.5(4)
C(25)-C(24)-Br(2)	120.4(5)	F(6)-P-F(5)	177.0(4)
C(23)-C(24)-Br(2)	118.1(5)	F(3)-P-F(5)	89.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.1(6)	F(1)-P-F(4)	93.6(3)
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(6)	F(6)-P-F(4)	91.0(4)
C(36)-N(31)-C(32)	118.5(5)	F(3)-P-F(4)	176.9(4)
C(36)-N(31)-V	121.4(4)	F(5)-P-F(4)	89.2(4)
C(32)-N(31)-V	115.4(4)	F(1)-P-F(2)	176.3(4)
N(31)-C(32)-C(33)	121.2(6)	F(6)-P-F(2)	90.2(4)
N(31)-C(32)-C(3)	115.7(5)	F(3)-P-F(2)	91.4(3)
C(33)-C(32)-C(3)	123.0(6)	F(5)-P-F(2)	86.8(3)
C(34)-C(33)-C(32)	119.7(7)	F(4)-P-F(2)	85.6(3)

Tabela 22. Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5913	207	8351	60
H(1B)	4807	673	7723	60
H(2A)	9320	-132	5694	62
H(2B)	9646	462	6316	62
H(3A)	6355	1246	6282	69
H(3B)	5680	1468	7043	69
H(4A)	7589	-964	6344	71
H(4B)	9214	-974	6900	71

H(5A)	5103	346	6129	76
H(5B)	5801	-189	6834	76
H(6A)	6662	-194	5532	79
H(6B)	7182	479	5762	79
H(13)	4506	1523	8609	63
H(15)	7760	2279	10673	78
H(16)	9237	1532	10440	68
H(23)	11340	-687	5874	69
H(25)	14367	-886	8420	79
H(26)	13119	-271	9130	71
H(33)	6913	2457	7349	79
H(34)	8997	2968	8100	97
H(35)	11084	2434	8516	84
H(36)	11040	1401	8345	68
H(43)	7497	-1823	7466	80
H(44)	7070	-2033	8873	97
H(45)	7443	-1300	10040	87
H(46)	8277	-363	9780	68

Tabela 23. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	4754(1)	2558(1)	9879(1)	76(1)
Br(2)	13955(1)	-1352(1)	6479(1)	90(1)
V	8806(1)	374(1)	8099(1)	43(1)
O(1)	8608(4)	635(2)	9266(3)	49(1)
O(2)	10754(4)	269(2)	8314(3)	49(1)
N(1)	6591(5)	637(2)	7360(3)	47(1)
N(2)	8398(5)	-125(2)	6730(3)	49(1)
C(1)	5802(6)	607(3)	8061(4)	50(2)
C(2)	9562(7)	24(3)	6345(4)	52(2)
C(3)	6493(7)	1266(3)	6965(4)	58(2)
C(4)	8330(7)	-791(3)	6885(5)	59(2)
C(5)	5985(7)	193(3)	6571(5)	63(2)
C(6)	7033(7)	99(4)	6046(5)	66(2)
C(11)	7773(7)	1071(3)	9405(4)	48(2)
C(12)	6336(6)	1080(3)	8838(4)	46(2)
C(13)	5457(7)	1521(3)	8977(5)	53(2)
C(14)	6002(8)	1963(3)	9671(5)	58(2)
C(15)	7406(8)	1975(3)	10218(5)	65(2)

C(16)	8285(7)	1526(3)	10076(4)	56(2)
C(21)	11470(7)	-99(3)	7924(5)	49(2)
C(22)	10944(6)	-232(3)	6940(4)	46(2)
C(23)	11692(7)	-600(3)	6529(5)	57(2)
C(24)	12960(7)	-840(3)	7089(6)	58(2)
C(25)	13506(7)	-721(3)	8051(6)	66(2)
C(26)	12758(7)	-351(3)	8473(5)	59(2)
N(31)	8998(5)	1312(2)	7758(3)	46(1)
C(32)	7780(7)	1628(3)	7456(4)	49(2)
C(33)	7761(8)	2246(3)	7565(5)	66(2)
C(34)	8998(10)	2552(3)	7993(6)	80(2)
C(35)	10228(9)	2233(3)	8259(5)	70(2)
C(36)	10195(7)	1615(3)	8145(4)	57(2)
N(41)	8290(5)	-518(2)	8462(3)	47(1)
C(42)	8059(6)	-948(3)	7787(5)	51(2)
C(43)	7625(7)	-1524(3)	7934(6)	67(2)
C(44)	7387(9)	-1650(4)	8775(6)	81(2)
C(45)	7609(8)	-1219(3)	9467(5)	72(2)
C(46)	8088(6)	-656(3)	9299(5)	57(2)
P	1970(2)	3509(1)	920(1)	59(1)
F(1)	784(7)	3917(3)	339(5)	173(3)
F(2)	3280(5)	3116(2)	1525(4)	118(2)
F(3)	1836(7)	3148(3)	8(4)	150(2)
F(4)	2191(6)	3866(3)	1883(4)	137(2)
F(5)	3046(7)	3940(3)	697(4)	172(3)
F(6)	985(7)	3067(4)	1162(5)	181(3)

Tabela 24. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{V}^{\text{III}}(\text{BBRBPEN})]\text{PF}_6$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	85(1)	68(1)	90(1)	-13(1)	50(1)	11(1)
Br(2)	70(1)	73(1)	138(1)	-24(1)	50(1)	60(1)
V	44(1)	44(1)	41(1)	-5(1)	13(1)	-2(1)
O(1)	56(3)	50(3)	42(2)	-4(2)	18(2)	4(2)
O(2)	41(2)	58(3)	47(2)	-4(2)	11(2)	1(2)
N(1)	45(3)	48(3)	43(3)	-9(2)	9(2)	-5(2)
N(2)	49(3)	46(3)	51(3)	-8(2)	14(3)	6(2)
C(1)	41(3)	52(4)	60(4)	-6(3)	20(3)	-6(3)
C(2)	62(4)	56(4)	43(3)	-1(3)	26(3)	4(3)
C(3)	62(4)	60(4)	51(4)	-3(3)	19(3)	3(4)
C(4)	61(4)	51(4)	71(5)	-19(3)	30(4)	-9(3)
C(5)	48(4)	71(5)	60(4)	-26(4)	3(3)	1(3)

C(6)	51(4)	93(6)	47(4)	-21(4)	6(3)	7(4)
C(11)	57(4)	48(4)	43(4)	-3(3)	23(3)	-5(3)
C(12)	52(4)	48(4)	43(3)	-4(3)	22(3)	-4(3)
C(13)	46(4)	58(4)	61(4)	-6(3)	26(3)	-1(3)
C(14)	67(5)	57(4)	61(4)	0(4)	38(4)	6(4)
C(15)	77(5)	65(5)	60(4)	-16(4)	31(4)	-2(4)
C(16)	54(4)	68(5)	44(4)	-12(3)	12(3)	-3(4)
C(21)	50(4)	41(4)	61(4)	5(3)	26(3)	-3(3)
C(22)	53(4)	44(4)	46(4)	-2(3)	24(3)	-1(3)
C(23)	57(4)	52(4)	67(4)	-2(3)	26(4)	-5(4)
C(24)	51(4)	48(4)	82(5)	-4(4)	31(4)	1(3)
C(25)	44(4)	59(4)	97(6)	9(4)	23(4)	7(3)
C(26)	52(4)	64(5)	61(4)	8(4)	16(3)	0(4)
N(31)	49(3)	45(3)	44(3)	-2(2)	16(2)	-5(3)
C(32)	62(4)	44(4)	41(3)	5(3)	17(3)	-1(3)
C(33)	78(5)	47(4)	69(5)	1(4)	20(4)	3(4)
C(34)	106(7)	42(4)	96(6)	-4(4)	36(5)	-4(5)
C(35)	73(5)	62(5)	78(5)	-11(4)	29(4)	-19(4)
C(36)	61(5)	55(4)	53(4)	-3(3)	18(3)	-9(4)
N(41)	43(3)	45(3)	48(3)	-2(3)	9(2)	1(2)
C(42)	36(3)	48(4)	66(4)	-3(3)	11(3)	3(3)
C(43)	62(5)	45(4)	88(6)	-10(4)	16(4)	-3(3)
C(44)	89(6)	53(5)	95(6)	13(5)	23(5)	2(4)
C(45)	79(5)	64(5)	69(5)	23(4)	19(4)	-2(4)
C(46)	54(4)	56(4)	50(4)	6(3)	4(3)	8(3)
P	65(1)	52(1)	64(1)	-1(1)	26(1)	8(1)
F(1)	161(6)	159(6)	158(5)	14(5)	-3(4)	101(5)
F(2)	101(4)	90(4)	136(4)	-1(3)	3(3)	23(3)
F(3)	174(6)	158(6)	112(4)	-75(4)	38(4)	10(4)
F(4)	168(5)	143(5)	98(4)	-37(4)	40(3)	38(4)
F(5)	152(5)	205(7)	136(5)	57(5)	18(4)	-86(5)
F(6)	125(5)	269(9)	152(5)	31(6)	49(4)	-95(6)

1.3 - Estrutura Cristalina do Complexo [OV^{IV}(BNBPEN)]

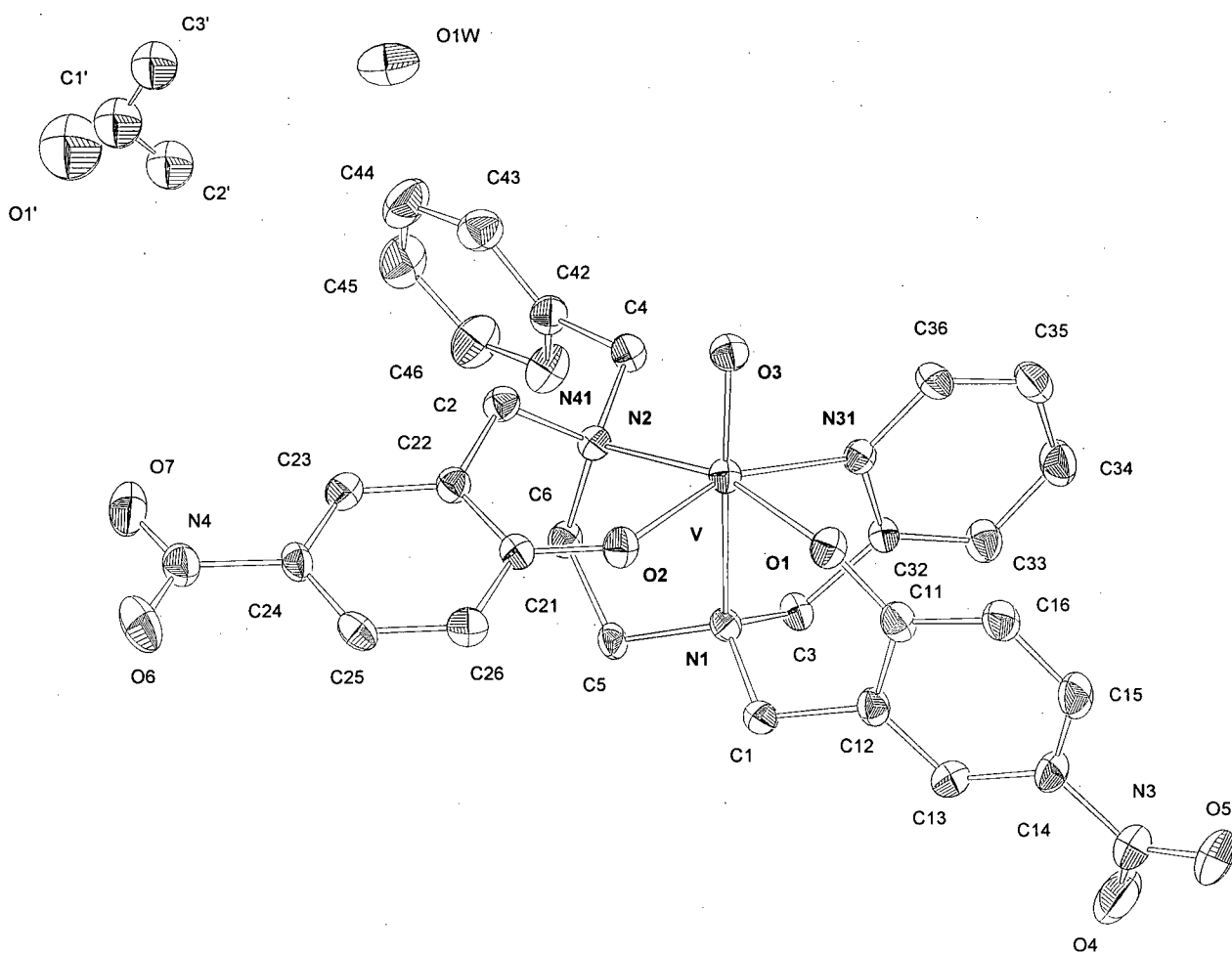


Figura 42. ORTEP do complexo [OV^{IV}(BNBPEN)]

Tabela 25. Dados cristalográficos do complexo [OV^{IV}(BNBPEN)]

Fórmula molecular	C ₃₁ H ₃₄ N ₆ O ₉ V
Peso molecular	685,58 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c [n ^o 14]
a, b, c	12,819(3), 13,559(3), 18,572(4) Å
α, β, δ	90, 102,61(3), 90 ^o
Volume	3150,2(12) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,446 g.cm ⁻³
Coeficiente de absorção	0,379 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,42 x 0,42 x 0,13 mm
Comprimento de onda	0,71073 Å
Temperatura	293(2) K
Correção por absorção (T _{máx} , T _{mín})	psi-scan (0,9990, 0,9505)
F(000)	1428
Faixa de ângulo para coleta de dados	2,47 a 24,98 ^o
Método de refinamento	Mínimos quadrados / matriz completa F ²
Faixa de índices	-14 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 0, -22 ≤ l ≤ 0
Fator de concordância em F ²	1,079
Reflexões coletadas	5699
Reflexões únicas	5516 [R(int) = 0,0431]
Restrições aplicadas	0
Parâmetros refinados	410
Índices finais [I > 2σ(I)]	R1=0,0714 wR2=0,1736
Índices (todos os dados)	R1=0,1452 wR2=0,2248
Picos máximo e mínimo	1,366 e -0,808 e.Å ⁻³

Tabela 26. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do complexo [OV^{IV}(BNBPEN)]

V-O(3)	1.605(4)	C(32)-C(33)	1.387(8)
V-O(2)	1.941(4)	C(33)-C(34)	1.377(9)
V-O(1)	1.976(4)	C(34)-C(35)	1.368(10)
V-N(31)	2.141(5)	C(35)-C(36)	1.371(9)
V-N(2)	2.220(5)	O(1')-C(1')	1.06(2)
V-N(1)	2.277(5)	C(1')-C(3')	1.48(2)
O(1)-C(11)	1.309(7)	C(1')-C(2')	1.58(2)
O(2)-C(21)	1.315(7)		
O(4)-N(3)	1.235(9)	O(3)-V-O(2)	107.8(2)
O(5)-N(3)	1.223(8)	O(3)-V-O(1)	104.57(19)
O(6)-N(4)	1.226(7)	O(2)-V-O(1)	83.58(17)
O(7)-N(4)	1.223(8)	O(3)-V-N(31)	91.7(2)
N(1)-C(3)	1.477(7)	O(2)-V-N(31)	159.04(18)
N(1)-C(1)	1.483(7)	O(1)-V-N(31)	84.18(17)
N(1)-C(5)	1.492(7)	O(3)-V-N(2)	91.27(19)
N(2)-C(2)	1.506(7)	O(2)-V-N(2)	87.30(17)
N(2)-C(6)	1.509(7)	O(1)-V-N(2)	163.52(18)
N(2)-C(4)	1.512(7)	N(31)-V-N(2)	100.12(17)
N(3)-C(14)	1.448(9)	O(3)-V-N(1)	160.30(19)
N(4)-C(24)	1.448(8)	O(2)-V-N(1)	87.80(17)
C(2)-C(22)	1.499(8)	O(1)-V-N(1)	88.69(17)
C(1)-C(12)	1.503(8)	N(31)-V-N(1)	74.97(17)
C(4)-C(42)	1.516(8)	N(2)-V-N(1)	77.23(16)
C(3)-C(32)	1.484(7)	C(11)-O(1)-V	128.1(4)
C(6)-C(5)	1.506(8)	C(21)-O(2)-V	134.3(4)
C(21)-C(22)	1.416(8)	C(3)-N(1)-C(1)	110.0(4)
C(21)-C(26)	1.418(8)	C(3)-N(1)-C(5)	112.2(4)
C(22)-C(23)	1.373(8)	C(1)-N(1)-C(5)	108.9(4)
C(23)-C(24)	1.387(9)	C(3)-N(1)-V	111.6(3)
C(24)-C(25)	1.387(9)	C(1)-N(1)-V	108.6(3)
C(25)-C(26)	1.378(9)	C(5)-N(1)-V	105.4(3)
C(11)-C(16)	1.415(8)	C(2)-N(2)-C(6)	111.7(4)
C(11)-C(12)	1.421(9)	C(2)-N(2)-C(4)	107.7(4)
C(12)-C(13)	1.376(8)	C(6)-N(2)-C(4)	109.4(4)
C(13)-C(14)	1.396(9)	C(2)-N(2)-V	106.8(3)
C(14)-C(15)	1.374(10)	C(6)-N(2)-V	113.1(3)
C(15)-C(16)	1.365(9)	C(4)-N(2)-V	107.9(3)
N(41)-C(46)	1.330(8)	O(5)-N(3)-O(4)	122.6(7)
N(41)-C(42)	1.339(8)	O(5)-N(3)-C(14)	119.2(8)
C(42)-C(43)	1.394(9)	O(4)-N(3)-C(14)	118.2(6)
C(43)-C(44)	1.395(10)	O(7)-N(4)-O(6)	123.0(6)
C(44)-C(45)	1.374(12)	O(7)-N(4)-C(24)	118.0(6)
C(45)-C(46)	1.365(11)	O(6)-N(4)-C(24)	119.0(6)
N(31)-C(32)	1.348(7)	C(22)-C(2)-N(2)	115.4(5)
N(31)-C(36)	1.357(7)	N(1)-C(1)-C(12)	112.9(5)

N(2)-C(4)-C(42)	116.4(5)	C(13)-C(14)-N(3)	118.1(7)
N(1)-C(3)-C(32)	110.4(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(6)
C(5)-C(6)-N(2)	111.8(4)	C(15)-C(16)-C(11)	120.7(6)
N(1)-C(5)-C(6)	111.2(5)	C(46)-N(41)-C(42)	118.2(6)
O(2)-C(21)-C(22)	122.4(5)	N(41)-C(42)-C(43)	122.2(6)
O(2)-C(21)-C(26)	118.3(5)	N(41)-C(42)-C(4)	116.1(6)
C(22)-C(21)-C(26)	119.3(5)	C(43)-C(42)-C(4)	121.7(6)
C(23)-C(22)-C(21)	118.9(6)	C(42)-C(43)-C(44)	117.9(7)
C(23)-C(22)-C(2)	119.4(5)	C(45)-C(44)-C(43)	119.2(7)
C(21)-C(22)-C(2)	121.6(5)	C(46)-C(45)-C(44)	118.8(7)
C(22)-C(23)-C(24)	120.8(6)	N(41)-C(46)-C(45)	123.6(8)
C(23)-C(24)-C(25)	121.5(5)	C(32)-N(31)-C(36)	118.4(5)
C(23)-C(24)-N(4)	119.8(6)	C(32)-N(31)-V	119.1(4)
C(25)-C(24)-N(4)	118.7(6)	C(36)-N(31)-V	120.7(4)
C(26)-C(25)-C(24)	118.7(6)	N(31)-C(32)-C(33)	121.0(5)
C(25)-C(26)-C(21)	120.7(6)	N(31)-C(32)-C(3)	116.3(5)
O(1)-C(11)-C(16)	120.3(6)	C(33)-C(32)-C(3)	122.7(5)
O(1)-C(11)-C(12)	121.6(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.5(6)
C(16)-C(11)-C(12)	118.0(6)	C(35)-C(34)-C(33)	119.7(6)
C(13)-C(12)-C(11)	120.5(6)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(6)
C(13)-C(12)-C(1)	120.7(6)	N(31)-C(36)-C(35)	122.6(6)
C(11)-C(12)-C(1)	118.8(5)	O(1')-C(1')-C(3')	145(2)
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(6)	O(1')-C(1')-C(2')	106(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.7(6)	C(3')-C(1')-C(2')	108.8(15)
C(15)-C(14)-N(3)	120.2(6)		

Tabela 27. Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1117	444	11330	45
H(1B)	-1415	-658	11472	45
H(2A)	3224	1126	12568	43
H(2B)	2518	2025	12707	43
H(3A)	243	-1160	13042	46
H(3B)	-960	-1275	12651	46
H(4A)	2345	1239	13818	49
H(4B)	1834	184	13821	49
H(5A)	633	-95	11486	42
H(5B)	547	-1160	11811	42
H(6A)	1804	-821	12816	46
H(6B)	2274	-391	12174	46

H(13)	-3107	-858	11727	54
H(15)	-4540	1316	12617	65
H(16)	-3028	2258	12742	54
H(23)	3600	1403	11421	48
H(25)	1352	2038	9672	58
H(26)	90	2019	10379	51
H(33)	-1674	-1257	13778	52
H(34)	-1985	-361	14778	60
H(35)	-1269	1227	14982	62
H(36)	-253	1846	14217	48
H(43)	4261	1397	13909	56
H(44)	5929	634	14172	76
H(45)	6007	-1085	14210	79
H(46)	4461	-1966	14009	77
H(1W)	1340	7480	8620	72
H(2W)	2090	6800	8890	72
H'O	7710	1760	8740	235
H(2'1)	6451	2861	9060	114
H(2'2)	5753	2471	9624	114
H(3'1)	7014	504	10255	234
H(3'2)	5834	822	9930	234
H(3'3)	6535	1452	10552	234

Tabela 28. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$

	x	y	z	U(eq)
V	234(1)	1446(1)	12712(1)	31(1)
Br(1)	-5191(1)	-691(1)	12063(1)	82(1)
Br(2)	3653(1)	1785(1)	9912(1)	65(1)
O(1)	328(3)	1805(3)	11736(2)	39(1)
O(2)	-1257(3)	1852(3)	12399(2)	37(1)
O(3)	775(3)	2320(3)	13250(2)	39(1)
N(1)	-235(4)	-112(4)	12271(3)	31(1)
N(2)	1813(4)	692(4)	12799(3)	33(1)
C(1)	-1240(5)	-16(5)	11701(3)	37(2)
C(2)	2501(5)	1384(5)	12469(3)	36(2)
C(3)	-410(5)	-797(5)	12851(3)	38(2)
C(4)	2308(5)	585(5)	13598(3)	41(2)
C(5)	646(5)	-460(5)	11932(3)	35(2)
C(6)	1710(5)	-312(5)	12443(4)	38(2)
C(11)	-2121(5)	1288(5)	12322(3)	39(2)

C(12)	-2159(5)	340(5)	11998(3)	39(2)
C(13)	-3083(6)	-228(5)	11933(3)	45(2)
C(14)	-3957(5)	122(6)	12168(4)	51(2)
C(15)	-3943(6)	1068(6)	12468(4)	54(2)
C(16)	-3036(5)	1627(5)	12540(4)	45(2)
C(21)	1079(5)	1754(5)	11344(3)	35(2)
C(22)	2143(5)	1535(5)	11660(3)	35(2)
C(23)	2889(5)	1542(5)	11219(4)	40(2)
C(24)	2592(6)	1750(5)	10485(4)	43(2)
C(25)	1552(6)	1920(5)	10169(4)	48(2)
C(26)	803(5)	1913(5)	10596(4)	43(2)
N(31)	-331(4)	691(4)	13568(3)	31(1)
C(32)	-739(5)	-224(5)	13450(3)	31(2)
C(33)	-1377(5)	-629(5)	13881(4)	43(2)
C(34)	-1574(6)	-91(6)	14473(4)	50(2)
C(35)	-1147(6)	847(6)	14595(4)	51(2)
C(36)	-537(5)	1211(5)	14134(4)	40(2)
N(41)	3443(5)	-865(5)	13812(3)	51(2)
C(42)	3406(5)	128(6)	13782(3)	41(2)
C(43)	4315(5)	707(6)	13922(3)	47(2)
C(44)	5308(6)	256(7)	14083(4)	63(2)
C(45)	5354(6)	-757(7)	14108(4)	66(2)
C(46)	4420(7)	-1276(6)	13979(4)	64(2)
O(1W)	1632(4)	7107(4)	9028(3)	60(2)
O'	7801(10)	1453(9)	9304(6)	196(5)
C(1')	6928(11)	1701(10)	9556(7)	124(4)
C(2')	6332(8)	2397(8)	9402(5)	95(3)
C(3')	6542(10)	1060(10)	10127(7)	156(5)

Tabela 29. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BNBPEN})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	35(1)	24(1)	34(1)	0(1)	7(1)	2(1)
Br(1)	48(1)	104(1)	95(1)	-17(1)	16(1)	-27(1)
Br(2)	72(1)	77(1)	57(1)	-4(1)	34(1)	-12(1)
O(1)	41(3)	38(3)	40(3)	4(2)	12(2)	5(2)
O(2)	28(2)	29(2)	50(3)	2(2)	4(2)	7(2)
O(3)	46(3)	23(2)	46(3)	-5(2)	9(2)	-8(2)
N(1)	36(3)	27(3)	29(3)	-3(3)	9(2)	2(3)
N(2)	30(3)	40(3)	28(3)	3(3)	4(2)	1(3)

C(1)	39(4)	40(4)	32(4)	-4(3)	5(3)	5(3)
C(2)	29(4)	40(4)	39(4)	6(3)	5(3)	-3(3)
C(3)	42(4)	33(4)	42(4)	-3(3)	16(3)	1(3)
C(4)	40(4)	44(4)	39(4)	-2(3)	12(3)	2(3)
C(5)	39(4)	32(4)	38(4)	-6(3)	16(3)	3(3)
C(6)	34(4)	37(4)	45(4)	-4(3)	10(3)	9(3)
C(11)	39(4)	39(5)	36(4)	3(3)	5(3)	10(4)
C(12)	33(4)	48(5)	32(4)	-3(4)	1(3)	-1(3)
C(13)	48(5)	44(5)	37(4)	-7(4)	-1(4)	-10(4)
C(14)	29(4)	76(6)	50(5)	-2(4)	11(4)	-12(4)
C(15)	40(5)	75(6)	49(5)	-4(4)	12(4)	4(4)
C(16)	40(4)	36(5)	60(5)	-10(4)	11(4)	3(4)
C(21)	47(4)	26(4)	35(4)	4(3)	12(3)	2(3)
C(22)	40(4)	31(4)	35(4)	5(3)	10(3)	-6(3)
C(23)	42(4)	35(4)	42(4)	0(3)	10(3)	4(3)
C(24)	56(5)	43(5)	37(4)	-2(4)	24(4)	-7(4)
C(25)	59(5)	52(5)	33(4)	11(4)	8(4)	2(4)
C(26)	40(4)	46(5)	40(4)	6(4)	2(3)	7(4)
N(31)	33(3)	24(3)	33(3)	-2(3)	3(2)	0(3)
C(32)	30(4)	32(4)	30(4)	3(3)	4(3)	5(3)
C(33)	45(4)	38(4)	48(5)	-6(4)	14(4)	-8(3)
C(34)	54(5)	54(5)	47(5)	13(4)	22(4)	0(4)
C(35)	52(5)	59(6)	47(5)	-13(4)	17(4)	0(4)
C(36)	42(4)	40(5)	41(4)	-1(4)	17(4)	3(3)
N(41)	40(4)	50(4)	61(4)	24(3)	3(3)	3(3)
C(42)	36(4)	50(5)	35(4)	7(4)	7(3)	7(4)
C(43)	45(5)	53(5)	36(4)	5(4)	-4(3)	1(4)
C(44)	42(5)	76(7)	69(6)	5(5)	4(4)	-2(5)
C(45)	37(5)	84(7)	76(6)	15(5)	9(4)	7(5)
C(46)	58(6)	57(6)	76(6)	27(5)	10(5)	17(5)
O(1W)	63(4)	69(4)	49(3)	19(3)	14(3)	17(3)

1.4 - Estrutura Cristalina do Complexo [OV^{IV}(BBRBPEN)]

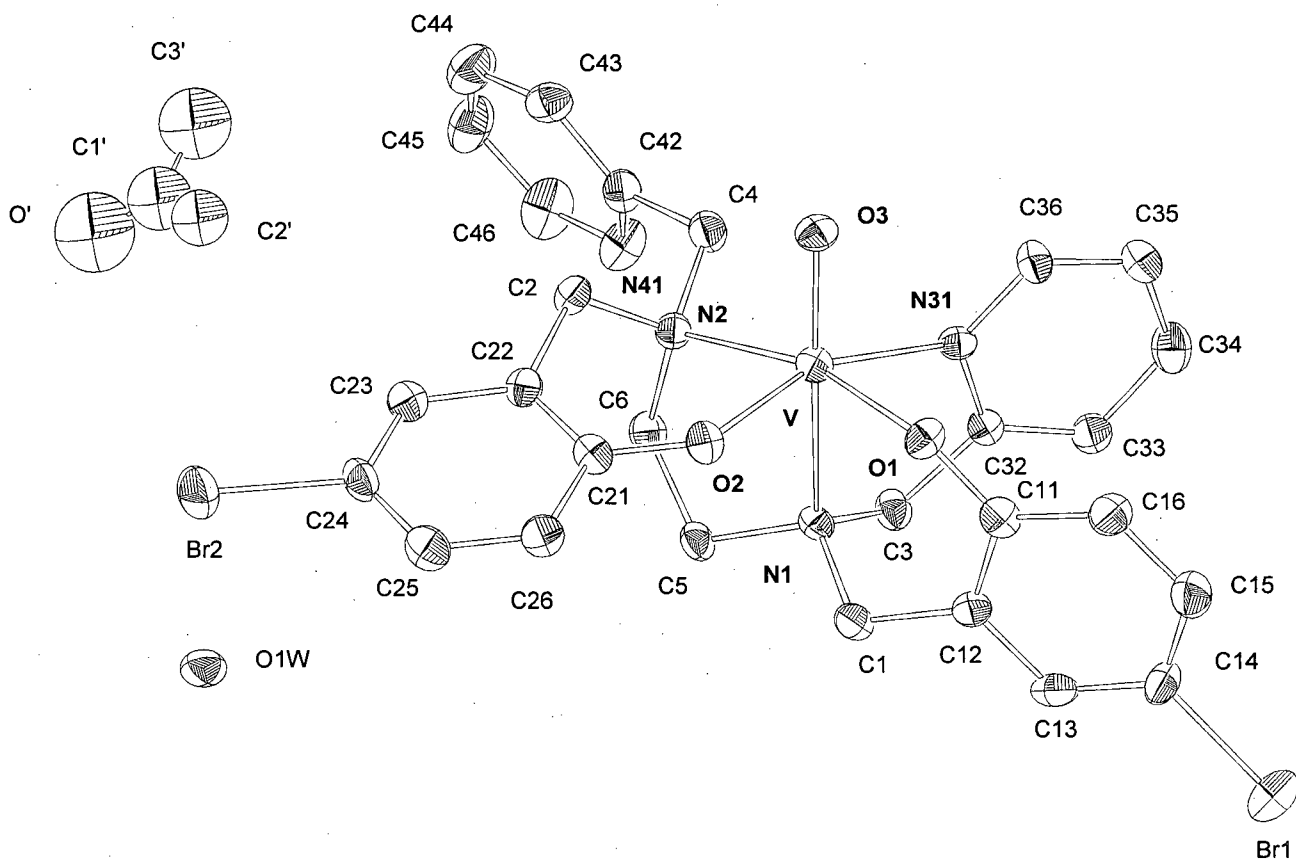


Figura 43. ORTEP do complexo [OV^{IV}(BBRBPEN)]

Tabela 30. Dados cristalográficos do complexo [OV^{IV}(BBRBPEN)]

Fórmula molecular	C ₃₁ H ₃₄ Br ₂ N ₄ O ₅ V
Peso molecular	753,38 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c [no. 14]
a, b,c	12,812(3), 13,452(3), 18,821(4) Å
α, β,δ	90,102,05(3), 90 °
Volume	3172,3(12) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,577 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	2,877 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,39 x 0,25 x 0,25 mm
Comprimento de onda	0,71073 Å
Temperatura	293(2) K
Correção por absorção (T _{máx} , T _{mín})	psi-scan (0,91938, 0,84808)
F(000)	1524
Faixa de ângulo para coleta de dados	2,33 a 24,97 °
Método de refinamento	Mínimos quadrados / matriz completa F ²
Faixa de índices	-14 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 0, -22 ≤ l ≤ 0
Fator de concordância em F ²	1,027
Reflexões coletadas	5758
Reflexões únicas	5575 [R(int) = 0.0739]
Restrições aplicadas	0
Parâmetros refinados	377
Índices finais [I>2σ(I)]	R1=0,0564 wR2=0,1266
Índices (todos os dados)	R1=0,1848 wR2=0,1598
Picos máximo e mínimo	0,645 e -0,638 e.Å ⁻³

Tabela 31. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do complexo [OV^{IV}(BBRBPEN)]

V-O(3)	1.612(4)	C(45)-C(46)	1.363(10)
V-O(2)	1.926(4)	O'-C(1')	1.345(14)
V-O(1)	1.956(4)	C(1')-C(2')	1.206(13)
V-N(31)	2.154(5)	C(1')-C(3')	1.538(15)
V-N(2)	2.238(5)		
V-N(1)	2.288(5)	O(3)-V-O(2)	108.2(2)
Br(1)-C(14)	1.898(7)	O(3)-V-O(1)	104.5(2)
Br(2)-C(24)	1.905(6)	O(2)-V-O(1)	83.96(18)
O(1)-C(21)	1.331(7)	O(3)-V-N(31)	92.4(2)
O(2)-C(11)	1.324(8)	O(2)-V-N(31)	158.24(19)
N(1)-C(3)	1.481(7)	O(1)-V-N(31)	84.08(18)
N(1)-C(5)	1.483(7)	O(3)-V-N(2)	91.2(2)
N(1)-C(1)	1.499(7)	O(2)-V-N(2)	87.02(18)
N(2)-C(6)	1.500(8)	O(1)-V-N(2)	163.68(18)
N(2)-C(2)	1.503(7)	N(31)-V-N(2)	99.85(18)
N(2)-C(4)	1.513(8)	O(3)-V-N(1)	160.5(2)
C(1)-C(12)	1.484(8)	O(2)-V-N(1)	87.01(17)
C(2)-C(22)	1.510(8)	O(1)-V-N(1)	88.87(18)
C(3)-C(32)	1.497(8)	N(31)-V-N(1)	74.64(18)
C(4)-C(42)	1.507(9)	N(2)-V-N(1)	77.08(18)
C(5)-C(6)	1.509(8)	C(21)-O(1)-V	135.4(4)
C(11)-C(16)	1.397(9)	C(11)-O(2)-V	127.9(4)
C(11)-C(12)	1.411(9)	C(3)-N(1)-C(5)	111.4(5)
C(12)-C(13)	1.393(9)	C(3)-N(1)-C(1)	110.0(5)
C(13)-C(14)	1.371(9)	C(5)-N(1)-C(1)	109.7(5)
C(14)-C(15)	1.391(10)	C(3)-N(1)-V	111.8(3)
C(15)-C(16)	1.366(9)	C(5)-N(1)-V	106.2(3)
C(21)-C(26)	1.395(8)	C(1)-N(1)-V	107.6(4)
C(21)-C(22)	1.400(9)	C(6)-N(2)-C(2)	112.2(5)
C(22)-C(23)	1.391(8)	C(6)-N(2)-C(4)	109.8(5)
C(23)-C(24)	1.382(9)	C(2)-N(2)-C(4)	108.0(5)
C(24)-C(25)	1.359(9)	C(6)-N(2)-V	112.4(4)
C(25)-C(26)	1.375(9)	C(2)-N(2)-V	106.7(4)
N(31)-C(32)	1.337(7)	C(4)-N(2)-V	107.5(3)
N(31)-C(36)	1.347(8)	C(12)-C(1)-N(1)	112.9(5)
C(32)-C(33)	1.379(8)	N(2)-C(2)-C(22)	114.7(5)
C(33)-C(34)	1.396(9)	N(1)-C(3)-C(32)	110.1(5)
C(34)-C(35)	1.375(10)	C(42)-C(4)-N(2)	116.4(5)
C(35)-C(36)	1.372(9)	N(1)-C(5)-C(6)	110.6(5)
N(41)-C(42)	1.338(9)	N(2)-C(6)-C(5)	112.8(5)
N(41)-C(46)	1.344(9)	O(2)-C(11)-C(16)	121.0(6)
C(42)-C(43)	1.380(9)	O(2)-C(11)-C(12)	121.2(6)
C(43)-C(44)	1.385(9)	C(16)-C(11)-C(12)	117.8(6)
C(44)-C(45)	1.364(10)	C(13)-C(12)-C(11)	119.1(6)

C(13)-C(12)-C(1)	121.1(6)	C(32)-N(31)-V	119.4(4)
C(11)-C(12)-C(1)	119.7(6)	C(36)-N(31)-V	119.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	121.4(7)	N(31)-C(32)-C(33)	121.7(6)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(7)	N(31)-C(32)-C(3)	115.9(5)
C(13)-C(14)-Br(1)	119.1(6)	C(33)-C(32)-C(3)	122.3(6)
C(15)-C(14)-Br(1)	120.6(5)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(7)
C(16)-C(15)-C(14)	118.8(7)	C(35)-C(34)-C(33)	118.4(7)
C(15)-C(16)-C(11)	122.7(7)	C(36)-C(35)-C(34)	118.8(7)
O(1)-C(21)-C(26)	119.4(6)	N(31)-C(36)-C(35)	123.1(7)
O(1)-C(21)-C(22)	121.9(6)	C(42)-N(41)-C(46)	116.4(6)
C(26)-C(21)-C(22)	118.7(6)	N(41)-C(42)-C(43)	122.3(7)
C(23)-C(22)-C(21)	118.3(6)	N(41)-C(42)-C(4)	116.1(6)
C(23)-C(22)-C(2)	120.1(6)	C(43)-C(42)-C(4)	121.6(7)
C(21)-C(22)-C(2)	121.4(6)	C(42)-C(43)-C(44)	119.7(7)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(6)	C(45)-C(44)-C(43)	118.4(8)
C(25)-C(24)-C(23)	120.8(6)	C(46)-C(45)-C(44)	118.4(8)
C(25)-C(24)-Br(2)	119.8(5)	N(41)-C(46)-C(45)	124.8(8)
C(23)-C(24)-Br(2)	119.4(5)	C(2')-C(1')-O'	129.8(14)
C(24)-C(25)-C(26)	18.9(6)	C(2')-C(1')-C(3')	108.9(13)
C(25)-C(26)-C(21)	122.0(6)	O'-C(1')-C(3')	121.3(13)
C(32)-N(31)-C(36)	118.4(5)		

Tabela 32. Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1117	444	11330	45
H(1B)	-1415	-658	11472	45
H(2A)	3224	1126	12568	43
H(2B)	2518	2025	12707	43
H(3A)	243	-1160	13042	46
H(3B)	-960	-1275	12651	46
H(4A)	2345	1239	13818	49
H(4B)	1834	184	13821	49
H(5A)	633	-95	11486	42
H(5B)	547	-1160	11811	42
H(6A)	1804	-821	12816	46
H(6B)	2274	-391	12174	46
H(13)	-3107	-858	11727	54
H(15)	-4540	1316	12617	65

H(16)	-3028	2258	12742	54
H(23)	3600	1403	11421	48
H(25)	1352	2038	9672	58
H(26)	90	2019	10379	51
H(33)	-1674	-1257	13778	52
H(34)	-1985	-361	14778	60
H(35)	-1269	1227	14982	62
H(36)	-253	1846	14217	48
H(43)	4261	1397	13909	56
H(44)	5929	634	14172	76
H(45)	6007	-1085	14210	79
H(46)	4461	-1966	14009	77
H(1W)	1340	7480	8620	72
H(2W)	2090	6800	8890	72
H'O	7710	1760	8740	235
H(2'1)	6451	2861	9060	114
H(2'2)	5753	2471	9624	114
H(3'1)	7014	504	10255	234
H(3'2)	5834	822	9930	234
H(3'3)	6535	1452	10552	234

Tabela 33. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e equivalentes parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$

	x	y	z	U(eq)
V	234(1)	1446(1)	12712(1)	31(1)
Br(1)	-5191(1)	-691(1)	12063(1)	82(1)
Br(2)	3653(1)	1785(1)	9912(1)	65(1)
O(1)	328(3)	1805(3)	11736(2)	39(1)
O(2)	-1257(3)	1852(3)	12399(2)	37(1)
O(3)	775(3)	2320(3)	13250(2)	39(1)
N(1)	-235(4)	-112(4)	12271(3)	31(1)
N(2)	1813(4)	692(4)	12799(3)	33(1)
C(1)	-1240(5)	-16(5)	11701(3)	37(2)
C(2)	2501(5)	1384(5)	12469(3)	36(2)
C(3)	-410(5)	-797(5)	12851(3)	38(2)
C(4)	2308(5)	585(5)	13598(3)	41(2)
C(5)	646(5)	-460(5)	11932(3)	35(2)
C(6)	1710(5)	-312(5)	12443(4)	38(2)
C(11)	-2121(5)	1288(5)	12322(3)	39(2)
C(12)	-2159(5)	340(5)	11998(3)	39(2)

C(13)	-3083(6)	-228(5)	11933(3)	45(2)
C(14)	-3957(5)	122(6)	12168(4)	51(2)
C(15)	-3943(6)	1068(6)	12468(4)	54(2)
C(16)	-3036(5)	1627(5)	12540(4)	45(2)
C(21)	1079(5)	1754(5)	11344(3)	35(2)
C(22)	2143(5)	1535(5)	11660(3)	35(2)
C(23)	2889(5)	1542(5)	11219(4)	40(2)
C(24)	2592(6)	1750(5)	10485(4)	43(2)
C(25)	1552(6)	1920(5)	10169(4)	48(2)
C(26)	803(5)	1913(5)	10596(4)	43(2)
N(31)	-331(4)	691(4)	13568(3)	31(1)
C(32)	-739(5)	-224(5)	13450(3)	31(2)
C(33)	-1377(5)	-629(5)	13881(4)	43(2)
C(34)	-1574(6)	-91(6)	14473(4)	50(2)
C(35)	-1147(6)	847(6)	14595(4)	51(2)
C(36)	-537(5)	1211(5)	14134(4)	40(2)
N(41)	3443(5)	-865(5)	13812(3)	51(2)
C(42)	3406(5)	128(6)	13782(3)	41(2)
C(43)	4315(5)	707(6)	13922(3)	47(2)
C(44)	5308(6)	256(7)	14083(4)	63(2)
C(45)	5354(6)	-757(7)	14108(4)	66(2)
C(46)	4420(7)	-1276(6)	13979(4)	64(2)
O(1W)	1632(4)	7107(4)	9028(3)	60(2)
O'	7801(10)	1453(9)	9304(6)	196(5)
C(1')	6928(11)	1701(10)	9556(7)	124(4)
C(2')	6332(8)	2397(8)	9402(5)	95(3)
C(3')	6542(10)	1060(10)	10127(7)	156(5)

Tabela 34. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) do complexo $[\text{OV}^{\text{IV}}(\text{BBRBPEN})]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V	35(1)	24(1)	34(1)	0(1)	7(1)	2(1)
Br(1)	48(1)	104(1)	95(1)	-17(1)	16(1)	-27(1)
Br(2)	72(1)	77(1)	57(1)	-4(1)	34(1)	-12(1)
O(1)	41(3)	38(3)	40(3)	4(2)	12(2)	5(2)
O(2)	28(2)	29(2)	50(3)	2(2)	4(2)	7(2)
O(3)	46(3)	23(2)	46(3)	-5(2)	9(2)	-8(2)
N(1)	36(3)	27(3)	29(3)	-3(3)	9(2)	2(3)
N(2)	30(3)	40(3)	28(3)	3(3)	4(2)	1(3)
C(1)	39(4)	40(4)	32(4)	-4(3)	5(3)	5(3)
C(2)	29(4)	40(4)	39(4)	6(3)	5(3)	-3(3)

C(3)	42(4)	33(4)	42(4)	-3(3)	16(3)	1(3)
C(4)	40(4)	44(4)	39(4)	-2(3)	12(3)	2(3)
C(5)	39(4)	32(4)	38(4)	-6(3)	16(3)	3(3)
C(6)	34(4)	37(4)	45(4)	-4(3)	10(3)	9(3)
C(11)	39(4)	39(5)	36(4)	3(3)	5(3)	10(4)
C(12)	33(4)	48(5)	32(4)	-3(4)	1(3)	-1(3)
C(13)	48(5)	44(5)	37(4)	-7(4)	-1(4)	-10(4)
C(14)	29(4)	76(6)	50(5)	-2(4)	11(4)	-12(4)
C(15)	40(5)	75(6)	49(5)	-4(4)	12(4)	4(4)
C(16)	40(4)	36(5)	60(5)	-10(4)	11(4)	3(4)
C(21)	47(4)	26(4)	35(4)	4(3)	12(3)	2(3)
C(22)	40(4)	31(4)	35(4)	5(3)	10(3)	-6(3)
C(23)	42(4)	35(4)	42(4)	0(3)	10(3)	4(3)
C(24)	56(5)	43(5)	37(4)	-2(4)	24(4)	-7(4)
C(25)	59(5)	52(5)	33(4)	11(4)	8(4)	2(4)
C(26)	40(4)	46(5)	40(4)	6(4)	2(3)	7(4)
N(31)	33(3)	24(3)	33(3)	-2(3)	3(2)	0(3)
C(32)	30(4)	32(4)	30(4)	3(3)	4(3)	5(3)
C(33)	45(4)	38(4)	48(5)	-6(4)	14(4)	-8(3)
C(34)	54(5)	54(5)	47(5)	13(4)	22(4)	0(4)
C(35)	52(5)	59(6)	47(5)	-13(4)	17(4)	0(4)
C(36)	42(4)	40(5)	41(4)	-1(4)	17(4)	3(3)
N(41)	40(4)	50(4)	61(4)	24(3)	3(3)	3(3)
C(42)	36(4)	50(5)	35(4)	7(4)	7(3)	7(4)
C(43)	45(5)	53(5)	36(4)	5(4)	-4(3)	1(4)
C(44)	42(5)	76(7)	69(6)	5(5)	4(4)	-2(5)
C(45)	37(5)	84(7)	76(6)	15(5)	9(4)	7(5)
C(46)	58(6)	57(6)	76(6)	27(5)	10(5)	17(5)
O(1W)	63(4)	69(4)	49(3)	19(3)	14(3)	17(3)

Anexo 2:
TESTES FARMACOLÓGICOS
PRELIMINARES

TESTES PRELIMINARES DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Estudos preliminares foram realizados quanto a ação sinérgica do complexo [OV^{IV}(BNBPEN)] na atividade antifúngica da Anfotericina B.

Os ensaios consistiram na determinação da concentração inibitória mínima (CIM) empregando-se as técnicas de microtitulação em caldo com meio Yeast Nitrogen Base suplementado e Muller Hinton caldo. Os microorganismos empregados nesta avaliação foram os fungos leveduriformes *Candida parapsilosis* (ATCC 22019), *Candida albicans* (paciente aidético do HUSM) e *Cryptococcus neoformans* (paciente aidético do HUSM).

Padrão (Anfotericina B):

- *Cryptococcus neoformans*: 0,25 µg/mL
- *Candida parapsilosis*: 0,25 µg/mL
- *Candida albicans*: 0,25 µg/mL

[OV^{IV}(BNBPEN)]

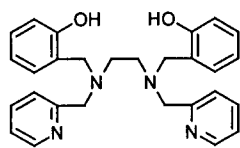
- *Cryptococcus neoformans*: 0,25 µg/mL
- *Candida parapsilosis*: 0,50 µg/mL
- *Candida albicans*: **0,125 µg/mL**

Observou-se portanto, uma pequena atividade sinérgica do complexo [OV^{IV}(BNBPEN)] na atividade antifúngica da Anfotericina B no combate a *Candida albicans*.

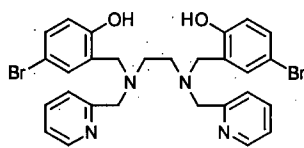
Anexo 3:
GLOSSÁRIO

- ϵ - coeficiente de absorvidade molar
- λ - comprimento de onda
- δ - deformação angular (IR)
- ΔE_p – diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
- $^1\text{H NMR}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Próton
- Å – ângstrom
- A – tensor A (EPR)
- s – singleto
- d – dubleto
- dd – duplo dubleto
- t – tripleto
- dt – duplo tripleto
- m – multiplete
- $E_{1/2}$ – potencial de meia-onda
- EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica
- E_{pa} – potencial de pico anódico
- E_{pc} – potencial de pico catódico
- Fc – ferroceno (padrão interno para eletroquímica)
- $\text{Fc}^{+/0}$ - par redox [ferrocínio]⁺/[ferroceno]⁰
- g – tensor g (EPR)
- I_{pa} – corrente de pico anódico
- I_{pc} – corrente de pico catódico
- IR - infravermelho
- NHE – eletrodo normal de hidrogênio
- SCE – Eletrodo Saturado de Calomelano
- TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
- TCLM – Transferência de Carga Ligante→Metal
- TMS – tetrametilsilano
- UV-Vis – espectro na região entre 200 e 800 nm

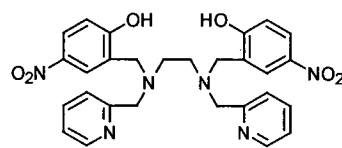
Anexo 4: FIGURAS



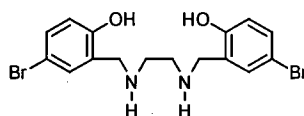
H₂BBPEN



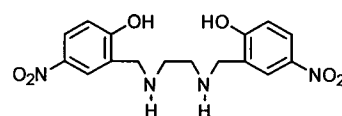
H₂BBRPEN



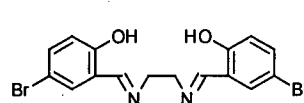
H₂BNBPEN



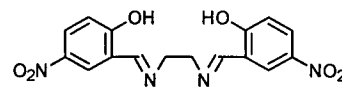
H₂BBRBEN



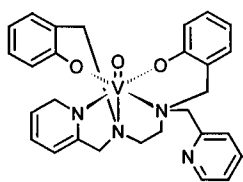
H₂BNBEN



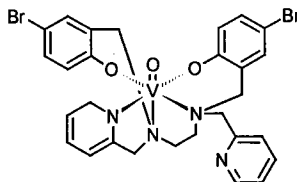
H₂BBRBIEN



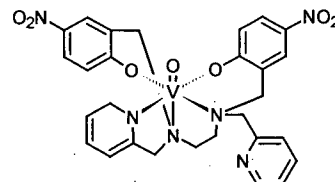
H₂BNBIEN



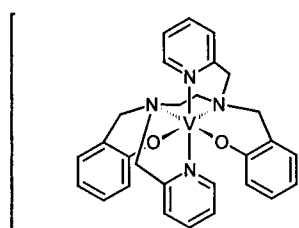
[OV^{IV}(BBPEN)]



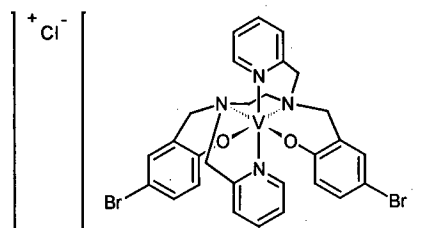
[OV^{IV}(BBRPEN)]



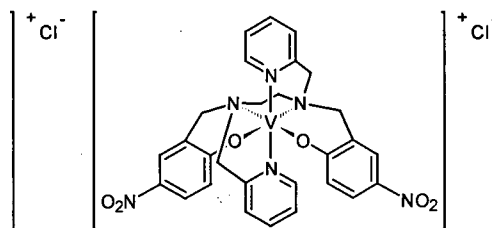
[OV^{IV}(BNBPEN)]



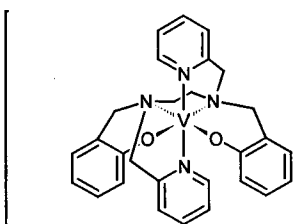
[V^{III}(BBPEN)]Cl



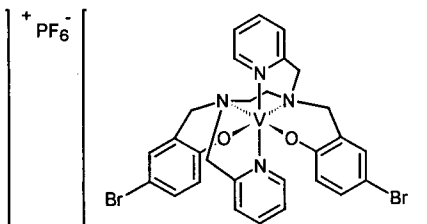
[V^{III}(BBRPEN)]Cl



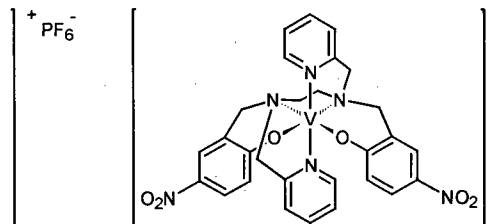
[V^{III}(BNBPEN)]Cl



[V^{III}(BBPEN)]PF₆



[V^{III}(BBRPEN)]PF₆



[V^{III}(BNBPEN)]PF₆