

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA MORAIS MISSINA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE DECAVANADATOS COM
CÁTIONS ORGÂNICOS DE INTERESSE BIOLÓGICO

CURITIBA

2022

JULIANA MORAIS MISSINA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE DECAVANADATOS COM
CÁTIONS ORGÂNICOS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Química no curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes (PPGQ)

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Jaísa Fernandes Soares (PPGQ)

Co-orientador: Prof. Dr. Glaucio Valdameri (PPGCF)

Supervisora no exterior: Prof^a. Paola Paoli, *Università degli Studi di Firenze*

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Missina, Juliana Morais.

Síntese, caracterização e aplicações de decavanadatos com cátions orgânicos de interesse biológico. / Juliana Morais Missina. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Giovana Gioppo Nunes.

Coorientadora: Profa. Dra. Jaisa Fernandes Soares.

Coorientador: Prof. Dr. Glaucio Valdameri.

Supervisora: Profa. Paola Paoli.

1. Química. 2. Cátions. 3. Câncer - Tratamento 4. Quimioterapia. I. Nunes, Giovana Gioppo. II. Soares, Jaisa Fernandes. III. Valdameri, Glaucio. IV. Paoli, Paola V. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. VI. Università degli Studi di Firenze. VII. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de JULIANA MORAIS MISSINA intitulada: **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE DECAVANADATOS COM CÁTIONS ORGÂNICOS DE INTERESSE BIOLÓGICO**, sob orientação da Profa. Dra. GIOVANA GIOPPO NUNES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica
01/12/2022 11:56:01.0
GIOVANA GIOPPO NUNES
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
01/12/2022 14:53:23.0
RAFAEL STIELER
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

Assinatura Eletrônica
01/12/2022 20:08:29.0
FERNANDO WYPYCH
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
02/12/2022 11:35:05.0
FERNANDO ROBERTO XAVIER
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica
05/12/2022 10:33:58.0
TATIANA RENATA GOMES SIMÕES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Universo, pois, em meio ao caos, Ele sempre consegue colocar as oportunidades de que precisamos em nosso caminho, e fazer com que o caminho das pessoas de que precisamos cruze o nosso.

Agradeço aos meus pais, Mauro e Maria José, pela vida que tive até aqui. Agradeço por me apoiarem a buscar a Vida que desejo ter a partir de agora.

Agradeço às minhas irmãs, Patrícia e Valéria, pela parceria, pela língua singular que falamos, pelas risadas, pelo apoio em tempos de dor. Sei que vocês sempre estão aí para mim, assim como eu sempre estou aqui para vocês.

Ao meu cunhado, Ricardo, por toda a compreensão ao longo de todos esses anos. Você é família.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Giovana, por ser uma das pessoas imprescindíveis que o Universo colocou em meu caminho nesses últimos anos. Agradeço não apenas pela orientação acadêmica, mas pela orientação de Vida. Você é meu Norte para a Vida que eu quero ter.

Agradeço aos meus co-orientadores, Profa. Dra. Jaísa e Prof. Dr. Glaucio. À Profa. Dra. Jaísa por ter aceitado esta farmacêutica aspirante a química em seu grupo de pesquisa. Ao Prof. Dr. Glaucio por ter sido meu primeiro contato no mundo das células. Agradeço também pelo espaço e material cedidos em seu laboratório para os estudos de inibição da P-gp.

Agradeço às Profas. Paola Paoli e Patrizia Rossi, da Università degli Studi di Firenze (UniFI), pela orientação durante meu doutorado-sanduíche, pelo carinho com que me trataram e pelo apoio durante os tempos de COVID em um país que não era o meu.

Agradeço às Profas. Dras. Shirley Nakagaki e Maria Rita Sierakowski pela avaliação do meu projeto e pela entrevista que foi minha porta de entrada no doutorado. Agradeço à Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski também pela correção do meu primeiro relatório de doutorado.

Agradeço ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin pela correção do meu segundo relatório de doutorado.

Agradeço à Profa. Dra. Tatiana Renata Gomes Simões, Profa. Dra. Dayane Mey Reis e Prof. Dr. Fábio Souza Nunes por avaliarem meu trabalho de qualificação.

Agradeço aos Profs. Drs. Rafael Stieler, Fernando Roberto Xavier, Fernando Wypych e à Profa. Dra. Tatiana Renata Gomes Simões por aceitarem avaliar esta tese de doutorado.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Nunes de Sá pelo apoio sempre que necessário, especialmente para a compra de materiais para o laboratório e assuntos relacionados a cálculos teóricos.

Agradeço ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro pelo treinamento para utilizar o espectrômetro de RPE.

Agradeço ao Dr. Diogo Henrique Kita, à Dra. Ingrid Fátima Zattoni e à Ma. Gisele Alves de Andrade pelos ensaios biológicos com os transportadores ABC.

Agradeço à Isabela Passadore de Souza e Silva, à Luiza Budel e ao Viktor Kalbermatter Boell pela ajuda na síntese e caracterização de alguns dos produtos aqui apresentados durante seus períodos de estágio obrigatório ou estágio de iniciação científica.

Agradeço aos técnicos do laboratório de Difractometria de Raios X de Monocristal da UFPR, Ma. Francielli Sousa Santana Seckler e Grazieli da Rocha, e àqueles da UniFI, Dr. Samuele Ciattini e Dra. Laura Chelazzi, pela coleta de estruturas e por me ensinarem sobre a coleta e refinamento de estruturas.

Agradeço às técnicas do laboratório de RMN do Departamento de Química da UFPR Ma. Ana Carolina Quallio Marques e Dra. Leice Milla Ribeiro de Novais pelas análises de RMN de ^{51}V .

Agradeço ao restante do corpo técnico do Departamento de Química da UFPR pela manutenção dos instrumentos, demais análises, auxílio com documentos e outros assuntos sempre que necessário.

Agradeço aos demais professores do Departamento de Química da UFPR pela contribuição para a minha formação durante toda a minha vida acadêmica.

Agradeço à Dra. Rúbia Bottini pelo auxílio com análises realizadas na UTFPR.

Agradeço à Kahoana, minha irmã “baixinha”, por anos de amizade no laboratório. Por me aguentar nos meus melhores e nos meus piores dias. Agradeço à Rúbia pelas conversas e pelas risadas. Sinto a falta de vocês todos os dias.

Agradeço aos meus amigos do laboratório hoje presentes: Gabriel, Lucas, Heloísa, Bianca, Lorena, Francielli, José, Saritta e Eduardo. Obrigada pela ajuda nos experimentos, na escrita de artigos, na análise de dados e pelos bons cafés com paçoca.

Agradeço aos amigos do laboratório que foram seguir outros caminhos: Maurício, Siddhartha, Guilherme, Luíza, Isabela, Danilo, Lucas, Stephany, Caprici, Patrícia.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Neoplasias Resistentes a Drogas: Arthur, Bruna, Isadora, Júlia, Ingrid, Andrezza, Marina e Anthony pela ajuda no cultivo celular, ensaios de inibição da P-gp e leitura das culturas no citômetro de fluxo.

Agradeço aos amigos que fiz em Florença: Patrizia, Paola, Stella, Davide, Beatrice, Fabio, Mauro, Laura, Samuele, Eva Stella, Magda, Gabriel, Bruno, Chewon, Eva.

À Anne e à Lílian pelos desabafos.

Agradeço aos meus amigos Carla, Rafael e Eduardo, por me acolherem em suas casas nos dias em que eu não aguentava mais.

Agradeço às minhas amigas Gislene e Alessandra e ao meu amigo Cristiano por me ouvirem em longos “podcasts” no WhatsApp e sempre me responderem com mensagens de incentivo e aceitação.

Agradeço aos meus amigos Mariana e Juliano por me darem a honra de ser madrinha do menino maravilhoso que é o Davi e por compreenderem minha ausência nesses últimos meses.

Agradeço ao Ueldon, à Andrezza, ao Matheus, ao Cleverson e ao Israel pelas endorfinas que me deram energia para dias de estudo.

À CAPES, ao programa CAPES-PrInt, ao CNPq, à Fundação Araucária, à UFPR e demais órgãos de fomento pela concessão de bolsas e demais recursos necessários para a realização deste trabalho.

Às demais pessoas que contribuíram de alguma forma para que eu esteja aqui hoje.

MUITO OBRIGADA!

And you can say what is, or fight for it
Close your mind or take a risk
You can say it's mine and clench your fist
Or see each sunrise as a gift

Chris Martin – Up and Up

RESUMO

O decavanadato, $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ ou V_{10} , pertence aos óxidos aniônicos discretos de vanádio conhecidos como polioxovanadatos (POVs). O V_{10} tem uma ampla gama de aplicações em catálise, baterias de alto desempenho, cristalografia de macromoléculas, mineralogia e, principalmente, aplicações medicinais como um agente anticâncer, antidiabético e antimicrobiano. Neste trabalho, dez sais de V_{10} foram preparados, visando a explorar os modos de interação do ânion com cátions orgânicos de relevância biológica. Os contraíons englobaram uma variedade de (poli)aminas, tampões biológicos e corantes fluorescentes usados em estudos citológicos. Adicionalmente, sais de V_{10} contendo complexos de sódio ou cobre(II) foram preparados. Primeiramente, uma nova rota sintética foi desenvolvida para preparar sais de V_{10} usando uma dispersão de V_2O_5 em uma solução aquosa do tampão tris(hidroximetil)aminometano (tris). A reação resultou em cristais puros de $(\text{trisH})_6[V_{10}O_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**), cuja estrutura de raios X de monocristal foi comparada àquela de $(\text{trisH})_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 10H_2O$ (**TrisV₁₀-a**), selecionado dentre uma mistura de cristais obtida a partir da reação com $NaVO_3$. Dois novos sais com complexos de Cu^{II} como contraíons, $[Cu(OH_2)_5(\text{trisH})_2][V_{10}O_{28}] \cdot 6H_2O$ (**CuTrisV₁₀**) e $[Cu(OH_2)_3(2\text{-amp})_2(\text{trisH})_2][V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**CuAmpV₁₀**) foram preparados através de uma extensão dessa metodologia. Em seguida, a influência do material de partida de vanádio também foi investigada na síntese do V_{10} com poliaminas protonadas. A reação com espermina (esp) rendeu os produtos $\{[H_4\text{esp}]_n\{[Na(OH_2)_4]_2V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O\}_n\}$ (**NaEspV₁₀**) ou $(H_4\text{esp})_3[V_{10}O_{28}]_2 \cdot 14H_2O$ (**EspV₁₀**), quando as reações foram feitas com $NaVO_3$ ou NH_4VO_3 , respectivamente. As reações com *N,N'*-dimetiletilenodiamina (dmeda), por sua vez, produziram somente o sal $(H_2\text{dmeda})_3[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**DmedaV₁₀**) puro. **DmedaV₁₀** foi testado juntamente com **TrisV₁₀-b** e $(3\text{-Hpca})_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O \cdot 2(3\text{-pca})$ (**NicoV₁₀**), em que pca = piridinacarboxamida, em sua capacidade de inibir o transportador de membrana celular glicoproteína-P (P-gp), uma proteína de membrana envolvida na resistência de células cancerosas à quimioterapia. Todos os compostos inibiram 45-50% da atividade da P-gp, sendo menos potentes do que o NaV_{10} . Os resultados dos ensaios de inibição e especiação, acompanhada por RMN de ^{51}V , foram discutidos em comparação com outros sais de V_{10} e POVs maiores de valência mista. Os dados apresentados aqui reforçam que o efeito inibitório parece estar relacionado aos agregados polinucleares, e não aos contraíons ou aos produtos da quebra dos POVs em solução. Finalmente, a associação do V_{10} com os corantes catiônicos rodamina B (RB) e azul de metileno (AM) gerou os sais $(\text{RBH})_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**) e $(\text{AM})_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**). As interações entre o V_{10} e os corantes se dão por forças intermoleculares distintas, gerando diferentes padrões em cada sal. A interação entre o V_{10} e os corantes em um ambiente heterogêneo foi estudada usando os sais **CuAmpV₁₀** e $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**2,3-AmpV₁₀**), insolúveis em água. Ambos foram capazes de descolorir o AM em até 85%, sendo ineficazes para a RB, com **2,3-AmpV₁₀** como o mais efetivo. Análises espectroscópicas dos sólidos isolados das reações permitiram avaliar os processos envolvidos para cada sal e sugeriram a existência de ao menos duas vias distintas: troca de cátions e degradação ou adsorção do corante. O presente trabalho abordou muitos aspectos relacionados à química dos POVs, principalmente acerca de estudos sintéticos, estruturais, biológicos e ambientais.

Palavras-chave: Decavanadato; Cátions orgânicos; Rota sintética; Inibição da P-gp; Estudos de especiação; Interação com corantes

ABSTRACT

Decavanadate, $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$ or V_{10} , belongs to the class of discrete vanadium anionic oxides known as polyoxovanadates (POVs). V_{10} has a wide range of applications in catalysis, development of high-performance energy materials, macromolecular crystallography, mineralogy, and, mainly, medicinal applications as an anticancer, antidiabetic and antimicrobial agent. In this work, 10 V_{10} salts were prepared, aiming to explore the modes of interaction of this anion with organic cations of known biological relevance. The organic counterparts addressed a range of (poly)amines, buffers commonly used in biological media and fluorescent dyes used in cytology studies. Additionally, V_{10} salts containing sodium or copper(II) complexes were prepared. Firstly, a novel synthetic approach was developed to prepare V_{10} salts using a V_2O_5 dispersion in an aqueous solution of tris(hydroxymethyl)aminomethane (tris). The reaction gave pure crystals of $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**), whose single-crystal X-ray diffraction structure was compared to $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**), picked out from a mixture of crystals obtained from the reaction with NaVO_3 . Two new salts with Cu^{II} complexes as counterions, $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) and $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})_2](\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**) were prepared using an extension of this methodology. In a second system, the influence of the vanadium starting material was also investigated in the synthesis of V_{10} with protonated polyamines. The reaction with spermine (esp) gave $[\{\text{H}_4\text{esp}\}_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (**NaEspV₁₀**) or $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**), when the reactions were carried out with NaVO_3 or NH_4VO_3 , respectively. The reactions with *N,N'*-dimethylethylenediamine (dmeda), in turn, produced only pure $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**). **DmedaV₁₀** was tested along with **TrisV₁₀-b** and $(3\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(3\text{-pca})$ (**NicoV₁₀**), wherein *pca* = pyridinecarboxamide, in their capacity to inhibit the cell membrane transporter P-glicoprotein (P-gp), which is a membrane protein involved in cancer-cell resistance to chemotherapy. All compounds inhibited *ca.* 45-50% of the P-gp activity and proved to be less potent than the sodium decavanadate salt NaV_{10} . The results of the inhibition and speciation assays, followed by ^{51}V NMR spectroscopy, were discussed in depth by comparison with other V_{10} salts and larger mixed-valence POVs. The set of data presented here reinforces that the inhibitory effect seems to be related to the polynuclear aggregates, leaving the low nuclearity vanadium-containing species and the counterions with a secondary role. Finally, the association of V_{10} with the organic dyes rhodamine B (RB) and methylene blue (AM) gave $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**) and $(\text{AM})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**). The interactions between V_{10} and the dyes is governed by distinct intermolecular forces and structural patterns in each salt. The interaction between V_{10} and the dyes in a heterogeneous environment was studied using the water-insoluble salts **CuAmpV₁₀** and $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**). Both salts were successful in bleaching the AM solution up to 85%, and were ineffective against RB, **2,3-AmpV₁₀** being the most effective. The spectroscopic analyses of the solids isolated after the reactions allowed some insights onto the processes involved for each salt and suggested at least two distinct pathways: cation exchange and dye degradation or adsorption. The present work has tackled many fronts related to the chemistry of POVs, mainly synthetic, structural, biological and environmental approaches.

Keywords: Decavanadate; Organic cations; Synthetic route; P-gp inhibition; Speciation studies; Interaction with dyes

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Etapas das reações de policondensação que ocorrem em meio ácido a partir de unidades tetraédricas $\{MO_4\}$ de V, Nb, Ta, Mo ou W, passando pelo aumento do número de coordenação dos metais para seis (unidades $\{MO_6\}$), e condensação dos octaedros resultantes através de seus vértices, arestas ou faces.36
- FIGURA 2.** Principais classes de POMs denominadas de acordo com os primeiros pesquisadores que descreveram suas estruturas: **a)** *Lindqvist*, incluindo POMs funcionalizados em que R = alquil ou alquilamina; **b)** *Keggin* e **c)** *Wells-Dawson*. ...37
- FIGURA 3.** Exemplos de POVs de diversas nuclearidades com suas respectivas subunidades estruturais. Da esquerda para a direita: tetravanadato, constituído por subunidades tetraédricas $\{VO_4\}$; pentadecavanadato, constituído por subunidades de pirâmide de base quadrada $\{VO_5\}$; decavanadato, constituído por subunidades octaédricas $\{VO_6\}$39
- FIGURA 4.** Representação do ânion decavanadato (V_{10}) **a)** em bola e bastão e **b)** em poliedros, em que os átomos de vanádio(V) ocupam o centro de cada octaedro verde-claro na figura. Esta representação será bastante explorada ao longo desta tese. ...40
- FIGURA 5.** Representação do equilíbrio entre as variadas espécies de vanádio em solução aquosa dependente do pH do meio.41
- FIGURA 6.** **a)** Estrutura do AM. **b)** Solução aquosa do corante evidenciando sua coloração azul. **c)** Macrófagos corados com azul de metileno / eosina. **d)** Efluente industrial não tratado.43
- FIGURA 7.** **a)** Estrutura da RB. **b)** Solução aquosa do corante evidenciando sua coloração rosa forte. **c)** Mosquitos da espécie *Aedes aegypti* marcados com RB (à esquerda) em comparação a mosquitos não marcados (à direita). **d)** Riacho em Kentucky, EUA, contaminado com RB.44
- FIGURA 8.** Esquema de adsorção de AM pelo polioxomolibdato $[(NH_4)_6(Mo_7O_{24})] \cdot 4H_2O$ (AHMT) proposto em meio ácido. TBA = tetrabutilamônio; TBAB = brometo de tetrabutilamônio.46
- FIGURA 9.** **a)** Representação em poliedros de $(NH_4)_2\{[Mn(salen)(H_2O)]_6V_6O_{18}\}(NO_3)_2 \cdot 30H_2O$ evidenciando o hexavanadato cíclico e os complexos Mn-salen coordenados a cada centro de vanádio. **b)** Representação em

poliedros de $K_2[V_{10}O_{16}(OH)_6(CH_3CH_2COO)_6]$ evidenciando o polímero de coordenação formado entre os centros de K e as unidades $\{V_{10}O_{16}\}$	47
FIGURA 10. a) Modos de interação de POMs com resíduos de aminoácidos em cadeias proteicas. Na figura, um HPOM de Keggin é utilizado como modelo. b) Representação de uma vista superior do canal TRPM4 humano contendo oito ânions V_{10} ligados, os quais estão representados como bolas coloridas e destacados pelos círculos vermelhos.	48
FIGURA 11. Semelhança entre os ânions ortovanadato, à esquerda, e ortofosfato, à direita.	49
FIGURA 12. Principais modificações que podem ser feitas à estrutura de decavanadatos encontradas na literatura.	50
FIGURA 13. Exemplos de estruturas de decavanadato com complexos metálicos catiônicos. a) Estrutura do sal $[Mn(H_2O)_6]_2[N(CH_3)_4]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$, evidenciando um dos complexos $Mn(H_2O)_6$ como estrutura discreta representado em bola e bastão. b) Estrutura de $(Me_4N)_2[V_{10}O_{28}\{Mn(H_2O)_5\}_2] \cdot 5H_2O$, evidenciando os complexos $Mn(H_2O)_6$ decorando o ânion decavanadato representados em bola e bastão. Os átomos de hidrogênio e os cátions orgânicos foram removidos de ambas as estruturas para maior ênfase sobre as partes inorgânicas.	51
FIGURA 14. Representação esquemática da interação de $(Metf)_3[V_{10}O_{28}] \cdot 8H_2O$ com a micela reversa proposta a partir de dados de RMN e IV.	52
FIGURA 15. Esquema representativo do tratamento de trofozoítos de <i>Giardia intestinalis</i> e de bactérias <i>Escherichia coli</i> com os compostos $(3-Hpca)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O \cdot 2pca$ (NicoV₁₀) e $(4-pca)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2pca$ (IsoV₁₀).	53
FIGURA 16. Estruturas das poliaminas biogênicas putrescina (1,4-diaminobutano), espermidina (1,8-diamino-4-azaoctano) e espermina (<i>N,N'</i> -bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano).	54
FIGURA 17. Funcionamento de um transportador ABC. Mediante ligação de um substrato (um agente quimioterápico, por exemplo), duas moléculas de adenosina trifosfato (ATP) se ligam ao domínio de ligação ao nucleotídeo (NBD) da proteína, fornecendo energia para que esta mude sua conformação e expulse o substrato para fora do ambiente celular. Mediante a quebra do ATP em adenosina difosfato (ADP), a proteína retorna à sua conformação inicial, pronta para fazer o efluxo do próximo substrato.	55

FIGURA 18. Representação geral de um transportador ABC com seus três domínios: o domínio extracelular, o domínio transmembrana e o domínio intracelular de ligação ao nucleotídeo (ATP). Nesta representação, o inibidor denominado MZ29 (representado à esquerda) encontra-se ligado ao domínio transmembrana da proteína.....56

FIGURA 19. a) Tempos de meia-vida ($\tau_{1/2}$) atribuídos ao ânion decavanadato em diferentes meios e tampões biológicos, temperaturas e pHs. DMEM = meio de Eagle modificado por Dulbecco; soro = soro fisiológico; BHI = infusão cérebro coração; MRB = tampão de respiração mitocondrial; lmi = tampão imidazol; Tris-HCl = tampão tris(hidroximetil)aminometano-HCl; AP = tampão fosfatase alcalina. À extrema direita na figura encontram-se as principais espécies encontradas no meio mediante solubilização do V_{10} . Soluções a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de V_{10} . **b)** Diagrama de distribuição relacionando a predominância das diferentes espécies de íons oxovanadato em diferentes faixas de pH na presença de V_1 aquoso a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. À direita são mostradas as estruturas de $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- / [\text{HVO}_4]^{2-}$ (V_1 e V_1' respectivamente), $[\text{HV}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2'), $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4), $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V_5) e $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}).59

FIGURA 20. a) Representação em elipsoides de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**) com o esquema de numeração dos átomos. Somente as moléculas de água e cátions trisH^+ cristalograficamente independentes são mostrados. **b)** Representação em elipsoides de $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) com o esquema de numeração dos átomos. Somente os cátions trisH^+ cristalograficamente independentes são mostrados. Em ambos as elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade.....85

FIGURA 21. a) Diagrama mostrando o empacotamento cristalino do $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**) ao longo do eixo cristalográfico *a*. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. **b)** Estrutura bidimensional formada por interações do tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ de cátions trisH^+ com ânions V_{10} e moléculas de água na rede cristalina de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**). Esta representação procura evidenciar os octâmeros formados pelas moléculas de água e sua ligação à cadeia unidimensional.86

FIGURA 22. a) Diagrama mostrando o empacotamento cristalino do $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) ao longo do eixo cristalográfico *a*. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. **b)** Ligações de hidrogênio entre os cátions trisH^+ e o ânion V_{10} e contatos intermoleculares do cátion trisH^+ contendo o átomo N(5).....89

FIGURA 23. Representação em elipsoides de **a)** $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e **b)** $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**) mostrando apenas as unidades cristalograficamente independentes com o esquema de numeração dos átomos. As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. 92

FIGURA 24. À esquerda, cela unitária de **CuTrisV₁₀** exibindo $Z = 2$. À direita, estrutura tridimensional expandida do complexo **CuTrisV₁₀**. Todas as entidades químicas estão conectadas por uma intrincada rede de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. 93

FIGURA 25. Segmentos da estrutura em $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) enfatizando as interações entre o decavanadato e os complexos de cobre(II). **a)** Cela unitária evidenciando os planos de deslizamento e os complexos de cobre (com o centro de Cu^{II} em destaque representado como um poliedro) entre eles. **b)** Padrão em zigue-zague encontrado nas interações supramoleculares entre o V_{10} e os complexos de cobre ao longo do eixo b . As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. 93

FIGURA 26. a) Cela unitária do complexo **CuAmpV₁₀** exibindo $Z = 1$. **b)** Ligações de hidrogênio envolvendo o ânion V_{10} como receptor e o cátion trisH^+ , o complexo catiônico de Cu^{II} e a molécula de água desordenada como doadores. **c)** Estrutura tridimensional expandida de **CuAmpV₁₀** procurando evidenciar a presença de canais entre dois complexos de cobre relacionados entre si por simetria. Todas as entidades químicas encontram-se conectadas por uma rede intrincada de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. ... 95

FIGURA 27. Octaedros VO_6 selecionados dos ânions V_{10} e complexos de cobre(II) que definem uma cavidade presente na estrutura de **CuAmpV₁₀**. Os planos que contêm os anéis aromáticos dos ligantes 2-amp encontram-se separados por uma distância de 3,642 Å. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. 96

FIGURA 28. Espectros de IV registrados para os produtos $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**, linha preta), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**, linha vermelha) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**, linha azul). Espectros registrados a partir dos produtos macerados em pastilhas de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza. 97

FIGURA 29. Espectros de espalhamento Raman registrados para (trisH) ₆ [V ₁₀ O ₂₈] (TrisV ₁₀ -b), [Cu(OH ₂) ₅ (trisH)] ₂ [V ₁₀ O ₂₈]·6H ₂ O (CuTrisV ₁₀) e [Cu(OH ₂) ₃ (2-amp)] ₂ (trisH) ₂ [V ₁₀ O ₂₈]·2H ₂ O (CuAmpV ₁₀).	98
FIGURA 30. Curva de análise termogravimétrica obtida para os produtos a) TrisV₁₀-b , b) CuTrisV₁₀ e c) CuAmpV₁₀ , evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. As curvas de TGA estão representadas pelas linhas pretas, e suas derivadas (DTG) estão representadas pelas linhas vermelhas. As curvas de análise termogravimétrica foram obtidas em atmosfera de N ₂ /O ₂ e em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C.....	100
FIGURA 31. Espectros de RPE dos produtos a) CuTrisV₁₀ e b) CuAmpV₁₀ no estado sólido à temperatura ambiente: simulados (linhas vermelhas) e experimentais (linhas pretas). Para CuTrisV₁₀ : g _x = 2,0302, g _y = 2,1233 e g _z = 2,3923, A _x = A _y < 50 MHz e A _z = 464,01 MHz. Para CuAmpV₁₀ : g _⊥ (x,y) = 2,0711 e 2,0746 < g _∥ (z) = 2,2466. Os complexos catiônicos [Cu(H ₂ O) ₅ trisH] ³⁺ (acima) e [Cu(OH ₂) ₃ (2-amp)] ²⁺ (abaixo) e seus comprimentos de ligação selecionados estão representados juntamente a cada espectro à direita.	102
FIGURA 32. Difratoogramas de raios X pó calculados através do refinamento das estruturas de DRX de monocristal (linhas pretas) e difratogramas de pó experimentais obtidos através da análise de amostras maceradas (linhas vermelhas) de DmedaV₁₀ , NaEspV₁₀ e EspV₁₀	105
FIGURA 33. a) Representação em elipsoides de (H ₂ dmeda) ₃ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (DmedaV₁₀) Com o esquema de numeração dos átomos. As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. b) Malha bidimensional em DmedaV ₁₀ formada mediante a interação das cadeias contendo os ânions V ₁₀ ligados às moléculas de água contendo o átomo O(W2) com os cátions H ₂ dmeda ²⁺ não centrossimétricos. A figura é vista ao longo do eixo cristalográfico c. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.	109
FIGURA 34. a) Representação em elipsoides de [{H ₄ esp} _n]{(Na(OH ₂) ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₈ ·6H ₂ O} _n] (NaEspV₁₀). b) Malha bidimensional em NaEspV₁₀ formada pelas ligações de hidrogênio entre o polímero {(Na(OH ₂) ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₈ } ⁴⁻ , o cátion H ₄ esp ⁴⁺ e as moléculas de água. A figura é vista ao longo do eixo cristalográfico c. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. c) Polímero de coordenação unidimensional formado pelos ânions V ₁₀ ligados entre si pelos complexos octaédricos de sódio.	111

FIGURA 35. a) Representação em elipsoides de $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (EspV₁₀). Os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos foram omitidos para maior clareza. b) Empacotamento cristalino de EspV₁₀ visto ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> , destacando-se a molécula de água contendo o átomo O(W1), que não está envolvida em nenhuma ligação de hidrogênio na estrutura. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.	113
FIGURA 36. Acima, dentro do retângulo preto, projeções de Newman representando os ângulos diedros trans (180 °) e gauche (60 °). Abaixo, possíveis conformações da <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina (dmeda). As conformações destacadas pelos retângulos azuis são aquelas encontradas na estrutura de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (DmedaV₁₀).	114
FIGURA 37. Conformações dos cátions $\text{H}_4\text{esp}^{4+}$ nas estruturas cristalinas de NaEspV₁₀ e EspV₁₀ . Ângulos de torção do cátion esperminio em NaEspV₁₀ : $\text{N}(1)\text{--C}(1)\text{--C}(2)\text{--C}(3) = 175,54^\circ$; $\text{C}(1)\text{--C}(2)\text{--C}(3)\text{--N}(2) = 176,24^\circ$; $\text{C}(2)\text{--C}(3)\text{--N}(2)\text{--C}(4) = -166,64^\circ$; $\text{C}(3)\text{--N}(2)\text{--C}(4)\text{--C}(5) = -56,67^\circ$; $\text{N}(2)\text{--C}(4)\text{--C}(5)\text{--C}(5)^i = -177,42^\circ$; $\text{C}(4)\text{--C}(5)\text{--C}(5)^i\text{--C}(4)^i = 180^\circ$	115
FIGURA 38. Cátions amônio alifáticos encontrados na literatura como contraíons para o V_{10} . Os cátions usados neste trabalho encontram-se destacados com o retângulo azul.	116
FIGURA 39. Espectros de absorção no infravermelho dos produtos $[(\text{H}_4\text{esp})_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (NaEspV₁₀ , linha azul) e $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (EspV₁₀ , linha rosa) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e espermina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.	118
FIGURA 40. Espectro de absorção no infravermelho de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (DmedaV₁₀ , linha azul) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.	118
FIGURA 41. Transportadores ABC selecionados neste trabalho. Os sais testados foram efetivos apenas na inibição do transportador glicoproteína P, ou P-gp.	120
FIGURA 42. Representações em poliedros de DmedaV₁₀ , NicoV₁₀ e TrisV₁₀-b com suas respectivas partes orgânicas retratadas no canto superior direito de cada composto.	121

FIGURA 43. Histogramas provenientes das leituras por citometria de fluxo da fluorescência do substrato rodamina 123 a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ mediante os tratamentos das populações de fibroblastos NIH-3T3 com **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b** em comparação com os controles negativo (rodamina 123) e positivo (GF 120918 a $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). 123

FIGURA 44. Gráfico de barras expressando as porcentagens de inibição observadas para cada composto em três diferentes concentrações ($1,0$, $10,0$ e $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 30 min de exposição utilizando rodamina 123 a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ como substrato para o transportador..... 124

FIGURA 45. Acima, espécies de vanádio(V) envolvidas nos espectros de NaV_{10} . Abaixo, espectros de RMN de ^{51}V de NaV_{10} registrados a partir de uma solução a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparada em água e de soluções em DMEM a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparada (0 h) e após 1 h e 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas *i*) em H_2O : $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) **V_A** -424 , **V_B** -500 e **V_C** -515 , $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ (V_1) -560 , $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -573 e $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^-$ (V_4) -578 ; *ii*) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}) **V_A** -420 , **V_B** -495 e **V_C** -512 , $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -558 , $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -572 , $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -577 e $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V_5) -585 126

FIGURA 46. Espectros de RMN de ^{51}V de **DmedaV₁₀** e de **TrisV₁₀-b** registrados a partir de soluções a $0,5$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, em soluções aquosas recém-preparadas, e registrados em DMEM a $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, para a solução recém-preparada (0 h) e após 1 h e 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **DmedaV₁₀** *i*) em H_2O : $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (H_2V_{10}) **V_A** -425 , **V_B** -506 e **V_C** -524 ; *ii*) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}) **V_C** -514 , $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -553 , $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -570 . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **TrisV₁₀-b** *i*) em H_2O : $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (H_2V_{10}) **V_A** -425 , **V_B** -505 e **V_C** -522 , $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ (V_1) -560 ; *ii*) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}) ou $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) **V_A** -425 , **V_B** -498 e **V_C** -514 , $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -560 , $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -572 , $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -577 e $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V_5) -585 128

FIGURA 47. Espectros de RMN de ^{51}V de **NicoV₁₀** e de **IsoV₁₀** registrados a partir de soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparadas em água, e em DMEM a partir da solução fresca e após 1 h e 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **NicoV₁₀** *i*) em H_2O : $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (H_2V_{10}) **V_A** -425 , **V_B** -507 e **V_C** -525 ; *ii*) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}) ou $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) **V_A** -425 , **V_B** -498 e **V_C**

-514, $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -560, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -573, $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -577 e $[V_5O_{15}]^{5-}$ (V_5) -585. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para IsoV₁₀ *i*) em H₂O: $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (H_2V_{10}) **V_A** -425, **V_B** -507 e **V_C** -525; *ii*) em DMEM: $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) **V_A** -425, **V_B** -500 e **V_C** -516, $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -561, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -573, $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -577 e $[V_5O_{15}]^{5-}$ (V_5) -585..... 130

FIGURA 48. Polioxovanadatos selecionados para os ensaios de inibição da P-gp com seus respectivos valores de IC₅₀..... 133

FIGURA 49. Espectros de RMN de ⁵¹V de V₁₄, V₁₅ e V₁₈ registrados a partir de soluções a 1,0 mmol L⁻¹ recém-preparadas em DMEM e após 3 h de incubação a 37 °C. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V₁₄: $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) **V_A** -425, **V_B** -499 e **V_C** -516, $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -560, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -571, $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -575. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V₁₅: $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -559, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -570, $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -575. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V₁₈: $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -557, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -571, $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -577. 135

FIGURA 50. Espectros de RPE de V₁₄, V₁₅ e V₁₈ registrados a partir de soluções a 1,0 mmol L⁻¹ recém-preparadas em DMEM e após 3 h de incubação a 37 °C..... 136

FIGURA 51. Estruturas dos substratos da P-gp utilizados neste trabalho e RB, corante análogo à rodamina 123, mas que não é transportado. **a)** Ensaio de acúmulo intracelular da RB isolada e de **RBV₁₀** em fibroblastos quantificado por citometria de fluxo. **b)** Efeito do NaV₁₀ e de **RBV₁₀** a 50 μmol L⁻¹ na inibição da atividade da P-gp na presença de 5,0 μmol L⁻¹ de cada substrato..... 141

FIGURA 52. Espectros de RMN de ⁵¹V de **RBV₁₀** registrados a partir de soluções a 1,0 mmol L⁻¹ em dmso e em dmso / DMEM recém-preparadas e em DMEM após 3 h de incubação a 37 °C. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas *i*) em dmso: $[HV_{10}O_{28}]^{4-}$ **V_A** -420, **V_B** -500 e **V_C** -522; *ii*) em dmso / DMEM: $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ **V_A** -422, **V_B** -497 e **V_C** -513, $[H_2VO_4]^-$ + $[HVPO_7]^{3-}$ (V_1+PV) -560, $[H_2V_2O_7]^{3-}$ (V_2) -573 e $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4) -579. 142

FIGURA 53. **a)** Representação em elipsoides do ânion V₁₀ e de um dos cátions rodamínio de (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]:2RB·14H₂O (**RBV₁₀**). As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. **b)** Ligações de hidrogênio envolvendo a molécula de água contendo o átomo O(5W), ambos os cátions rodamínio cristalograficamente independentes e a RB zwitteriônica cristalograficamente independente. Os hidrogênios das espécies de RB foram removidos por questões de

clareza, exceto aqueles participantes das ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas laranja. **c)** Ligação de hidrogênio fraca entre a espécie de RB zwitteriônica e o ânion V_{10} . **d)** Ligação de hidrogênio forte entre um dos cátions rodamíno e a espécie zwitteriônica. A figura também mostra a grande distância entre centroides entre dois anéis aromáticos que se posicionam paralelamente um ao outro, não caracterizando interação π - π entre as espécies de RB..... 148

FIGURA 54. Equilíbrio em solução aquosa entre as espécies catiônica (esquerda) e zwitteriônica (direita) da rodamina B. 149

FIGURA 55. a) Representação em elipsoides do ânion decavanadato e um dos cátions AM em $(AMH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**) com o esquema de numeração dos átomos. As elipsoides estão representadas em 50% de probabilidade. **b)** Cella unitária de **AMV₁₀** evidenciando a cavidade ao centro delimitada pelos cátions AM e ânions V_{10} , onde estão concentradas as moléculas de água de cristalização da estrutura. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto aqueles que protonam o ânion V_{10} . **c)** Interações π - π fortes entre os anéis tiazina dos cátions AM. 152

FIGURA 56. a) Vista do empacotamento cristalino em $(AMH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**) ao longo do eixo *a*. **b)** Vista do empacotamento cristalino em **AMV₁₀** intermediária entre os eixos cristalográficos, destacando os padrões de onda formados pelos cátions AM, os quais separam as fileiras de ânions V_{10} alternados com o conjunto de moléculas de água..... 153

FIGURA 57. a) Vista de $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**) ao longo do eixo *a*, evidenciando um ânion V_{10} rodeado por espécies catiônicas e zwitteriônicas de RB. **b)** Vista do empacotamento cristalino em **RBV₁₀** intermediária entre os eixos cristalográficos, destacando as fileiras de ânions V_{10} formadas ao longo do eixo *b* completamente embebidas entre as espécies de RB..... 154

FIGURA 58. Espectro de absorção no infravermelho de $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 15H_2O$ (**AMV₁₀**, linha azul) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e AM (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza. 155

FIGURA 59. Espectro vibracional na região do infravermelho de $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**, linha azul), em comparação aos espectros de

NaV ₁₀ (linha preta) e de RB (linha vermelha). Espectros registrados em pastilhas de KBr. A região de 2800 a 1700 cm ⁻¹ foi omitida para maior clareza.	156
FIGURA 60. Curva de análise termogravimétrica obtida para (RBH) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·2RB·14H ₂ O (RBV₁₀), evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. A curva de TGA está representada pela linha preta, e sua derivada (DTG) está representada pela linha vermelha.	157
FIGURA 61. Curva de análise termogravimétrica obtida para (AM) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·16H ₂ O (AMV₁₀) evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. A curva de TGA está representada pela linha preta, e sua derivada (DTG) está representada pela linha vermelha.	158
FIGURA 62. Difratogramas de raios X de pó calculados através do refinamento das estruturas de DRX de monocristal (linhas pretas) e difratogramas de raios X de pó experimentais obtidos através da análise de amostras maceradas (linhas vermelhas) de RBV₁₀ e de AMV₁₀	159
FIGURA 63. Produtos sintetizados a partir da metodologia detalhada na Parte 1 deste trabalho, partindo-se da solubilização lenta do V ₂ O ₅ em uma solução aquosa do tampão tris. Em destaque pelos retângulos azuis encontram-se o sal com cobre(II) [Cu(OH ₂) ₃ (2-amp)] ₂ (trisH) ₂ [V ₁₀ O ₂₈]·2H ₂ O (CuAmpV₁₀) e o sal (2,3-ampH) ₆ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (2,3-AmpV₁₀), cuja síntese e caracterização serão abordadas nesta Parte. Ambos os sais serão avaliados em relação ao efeito causado mediante contato com soluções aquosas dos corantes AM e RB mais adiante neste trabalho.	160
FIGURA 64. a) Representação em elipsoides (2,3-ampH) ₆ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (2,3-AmpV₁₀). As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. b) Vista de 2,3-AmpV₁₀ ao longo do eixo a destacando o padrão semelhante a onda formado pelos cátions ao longo do eixo c. Destaca-se a alternância entre as 2,3-ampH ⁺ cristalograficamente independentes, em que o cátion contendo os átomos N(1) e N(2) está representado em amarelo, N(3) e N(4) em ciano e N(5) e N(6) em verde.	163
FIGURA 65. Malha bidimensional de 2,3-AmpV₁₀ formada pelas ligações de hidrogênio entre os ânions V ₁₀ e as moléculas de água. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.	163
FIGURA 66. Aminopiridinas encontradas na literatura com suas formas protonadas como contraíons para o V ₁₀ . A aminopiridina usada neste trabalho encontra-se destacada com o retângulo azul.	164

FIGURA 67. Espectro de absorção no infravermelho de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,3-AmpV₁₀ , linha azul) em comparação aos espectros de NaV_{10} (linha preta) e 2-amino-3-metilpiridina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.....	166
FIGURA 68. Acompanhamento da banda de RB a 554 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas das soluções após o contato com $10,0\text{ mg}$ de CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ por até 20 min	168
FIGURA 69. Acompanhamento da banda de RB a 554 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas da solução após o contato com $10,0\text{ mg}$ de 2,3-AmpV₁₀ por até 4 h	169
FIGURA 70. a) Acompanhamento da banda de AM a 664 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas das soluções após o contato com 10 mg de CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ . b) Solução de AM antes do contato com CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ à esquerda e após 20 e 15 min de contato com CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ , respectivamente, à direita.	170
FIGURA 71. Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM após o contato com 10 mg de CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ . Barras de erro que não estão visíveis no gráfico representam valores baixos, encobertos pelos marcadores.	171
FIGURA 72. a) Gráfico das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de $1,0, 2,0, 4,0$ e $10,0\text{ mg}$ de 2,3-AmpV₁₀ em um intervalo de 0 a 15 min . b) Gráfico das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de $2,0, 4,0$ e $10,0\text{ mg}$ de CuAmpV₁₀ em um intervalo de 0 a 20 min . Barras de erro que não estão visíveis nos gráficos representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. c) Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de quantidades decrescentes de CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ em tempos selecionados.....	173
FIGURA 73. a) Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM após o contato com 10 mg de CuAmpV₁₀ ou 2,3-AmpV₁₀ na presença ou ausência de H_2O_2 . Barras de erro que não estão visíveis no gráfico representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. b) Espectro de RMN de ^{51}V feito em uma alíquota do sobrenadante após a reação de CuAmpV₁₀ com H_2O_2 evidenciando o sinal em -689 ppm	174

FIGURA 74. a) Gráfico da eficácia de descoloração de AM por CuAmpV₁₀ em diferentes pHs do meio de reação. b) Gráfico da eficácia de descoloração de AM por 2,3–AmpV₁₀ em pH 3 e pH 6. Barras de erro que não estão visíveis nos gráficos representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. c) Diferentes aspectos das soluções de AM observados mediante contato com 10 mg de CuAmpV₁₀ em diferentes pHs.....	176
FIGURA 75. Espectro de absorção no UV-Vis típico de soluções aquosas de AM exibindo as atribuições das principais bandas.	177
FIGURA 76. À direita, representações das formas monoméricas (com diferentes distribuições de carga) e diméricas do AM encontradas em solução aquosa. À esquerda, representação dos espectros de absorção no UV-Vis dos diferentes agregados de AM encontrados em solução aquosa.....	178
FIGURA 77. Acima, representações das formas reduzida (<i>leuco</i> -azul de metileno) e oxidada do AM. Abaixo, espectros de absorção no UV-Vis comparativos do AM e do <i>leuco</i> -azul de metileno (L-AM) em solução aquosa.....	179
FIGURA 78. Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas de AM com pH ajustado para 6,0 (linha vermelha) e para 3,0 (linha azul) após 15 min de tratamento com 2,3–AmpV₁₀ . Espectros registrados na faixa de 250 a 800 nm.	180
FIGURA 79. Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas de AM com pH ajustado para 6,0 (linha vermelha) e para 3,0 (linha azul) após 15 min de tratamento com CuAmpV₁₀ . Espectros registrados na faixa de 250 a 800 nm.	180
FIGURA 80. Espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para os sólidos isolados das reações de interação entre o AM _(aq) e CuAmpV₁₀ ou 2,3–AmpV₁₀ em pH 6 e 3 comparados aos espectros de CuAmpV₁₀ , 2,3–AmpV₁₀ e AM. As linhas pontilhadas representam bandas referentes ao AM e os asteriscos (*) representam as bandas referentes ao ânion decavanadato, comuns a quase todos os espectros, com a exceção do AM.	182
FIGURA 81. Espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para os sólidos isolados das reações entre o AM _(aq) e CuAmpV₁₀ ou 2,3–AmpV₁₀ em pH 3 comparados ao espectro de AMV₁₀	183
FIGURA 82. a) Espectro de refletância difusa de AMV₁₀ na região de 250 a 800 nm. b) Representação esquemática dos agregados J e H que podem ser formados por dímeros de AM. O agregado H é o tipo encontrado no empacotamento cristalino de AMV₁₀	184

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Espécies de oxovanádio(V) encontradas em solução em meio aquoso, seus pKas (onde couber) e seus deslocamentos químicos (δ) mediante análise por RMN de ^{51}V	59
TABELA 2. Lista de reagentes utilizados em todas as etapas deste trabalho e especificações do fabricante	67
TABELA 3. Composição do meio de cultura DMEM alta glucose	68
TABELA 4. Teores em % m/m de V, C, H e N calculados e experimentais para TrisV_{10-a} e TrisV_{10-b}	82
TABELA 5. Dados cristalográficos e de refinamento para $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TrisV_{10-a}) e $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV_{10-b})	84
TABELA 6. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) selecionados para $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TrisV_{10-a}) e $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV_{10-b}) com desvios-padrão estimados entre parênteses	87
TABELA 7. Somatórios das valências de ligação e ângulos das ligações de hidrogênio dos átomos de oxigênio envolvidos nos produtos $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TrisV_{10-a}) e $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV_{10-b})	88
TABELA 8. Dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV₁₀) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuAmpV₁₀)	91
TABELA 9. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) selecionados para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV₁₀) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuAmpV₁₀) com desvios-padrão estimados entre parênteses	94
TABELA 10. Atribuições tentativas dos espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV_{10-b}), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV₁₀) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuAmpV₁₀)	97
TABELA 11. Atribuições tentativas dos espectros vibracionais de espalhamento Raman registrados para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV_{10-b}), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV₁₀) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuAmpV₁₀)	98

TABELA 12. Teores em % m/m de V, C, H e N calculados e experimentais para DmedaV₁₀ , NaEspV₁₀ e EspV₁₀	104
TABELA 13. Dados cristalográficos e de refinamento para (H ₂ dmeda) ₃ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (DmedaV ₁₀) [{H ₄ esp} _n]{(Na(OH ₂) ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₈ ·6H ₂ O} _n] (NaEspV₁₀) e (H ₄ esp) ₃ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·14H ₂ O (EspV₁₀)	107
TABELA 14. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (H ₂ dmeda) ₃ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (DmedaV₁₀) e [{H ₄ esp} _n]{(Na(OH ₂) ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₈ ·6H ₂ O} _n] (NaEspV₁₀)	107
TABELA 15. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (H ₄ esp) ₃ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·14H ₂ O (EspV₁₀)	108
TABELA 16. Ângulos de torção (°) dos três cátions esperminio independentes em EspV ₁₀	115
TABELA 17. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm ⁻¹) de (H ₂ dmeda) ₃ [V ₁₀ O ₂₈]·4H ₂ O (DmedaV₁₀), [{H ₄ esp} _n]{(Na(OH ₂) ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₈ ·6H ₂ O} _n] (NaEspV₁₀) e (H ₄ esp) ₃ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ ·14H ₂ O (EspV₁₀)	117
TABELA 18. Inibição da P-gp por polioxovanadatos na concentração de 50,0 μmol L ⁻¹	124
TABELA 19. Resumo das espécies de vanádio(V) em equilíbrio em solução aquosa e em meio de cultura DMEM para os sais de decavanadato analisados neste trabalho	131
TABELA 20. Inibição da atividade ATPásica de certas proteínas isoladas por polioxometalatos	138
TABELA 21. Dados cristalográficos e de refinamento para (RBH) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·2RB·14H ₂ O (RBV₁₀) e (AM) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·16H ₂ O (AMV₁₀).....	147
TABELA 22. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (RBH) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·2RB·14H ₂ O (RBV₁₀)	150
TABELA 23. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (AM) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·16H ₂ O (AMV₁₀)	151
TABELA 24. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm ⁻¹) de (AM) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·15H ₂ O (AMV₁₀)	155
TABELA 25. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho de (RBH) ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈]·2RB·14H ₂ O (RBV₁₀)	156
TABELA 26. Teores de V, C, H e N calculados e experimentais para RBV₁₀ e AMV₁₀	159

TABELA 27. Dados cristalográficos e de refinamento para $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (2,3-AmpV₁₀)	161
TABELA 28. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (2,3-AmpV₁₀).....	162
TABELA 29. Sais de decavanadato contendo aminopiridinas como contraíons encontrados na base de dados do CCDC	164
TABELA 30. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm^{-1}) de $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (2,3-AmpV₁₀).....	166
TABELA 31. Valores finais de descoloração das soluções de AM por CuAmpV₁₀ expressas como média aritmética (%) \pm desvio-padrão (DP) nas várias condições de reação empregadas	171
TABELA 32. Valores finais de descoloração das soluções de AM por 2,3-AmpV₁₀ expressas como média aritmética (%) \pm desvio-padrão (DP) nas várias condições de reação empregadas	172

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Ilustração do esquema geral do método adotado para realização dos ensaios de inibição do transportador P-gp.	75
ESQUEMA 2. Ilustração do esquema geral do método adotado para avaliar a interação entre os corantes AM e RB e os sais de decavanadato insolúveis em água 2,3–AmpV₁₀ e CuAmpV₁₀	77
ESQUEMA 3. Proposta sintética para decavanadatos com contraíons orgânicos e complexos de cobre(II) a partir de NaVO ₃ e uma dispersão de V ₂ O ₅ em uma solução aquosa de tris(hidroximetil)aminometano.	90

LISTA DE ABREVIÇÕES

V ₁₀	Decavanadato
POM	Polioxometalato
IPOM	Isopolioxometalato
HPOM	Heteropolioxometalato
POV	Polioxovanadato
POV-VM	Polioxovanadato de valência mista
P-gp	Glicoproteína-P
AM	Azul de metileno
RB	Rodamina B
Tris	Tris(hidroximetil)aminometano
Amp	2-aminopiridina
2,3-amp	2-amino-3-metilpiridina
Dmeda	<i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamina
Esp	Espermina
RMN de ⁵¹ V	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de vanádio
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
IV	Infravermelho
DRX	Difratometria de raios X
UV-Vis	Ultravioleta-visível
DMEM	Meio de Eagle modificado por Dulbecco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1	As bases da química de polioxometalatos (POMs)	35
2.2	O ânion decavanadato e sua variedade de aplicações	40
2.3	Aplicação de POMs para remover corantes orgânicos de meio aquoso	42
2.4	Os POMs são potentes inibidores de proteínas	47
2.5	Associação do decavanadato a entidades catiônicas e formação de sistemas contendo complexos de um segundo metal de transição	49
2.6	O decavanadato como agente auxiliar para o tratamento do câncer	54
2.7	Estudos de identificação das espécies químicas em soluções do decavanadato	56
3	OBJETIVOS	61
3.1	Objetivo geral	61
3.2	Objetivos específicos	61
4	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1	Descrição da aparelhagem e técnicas de análise para caracterização dos produtos	62
4.1.1	Dosagem de vanádio	62
4.1.2	Análise elementar	63
4.1.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier	63
4.1.4	Espectroscopia Raman	63
4.1.5	Análise termogravimétrica (TGA)	63
4.1.6	Difratometria de raios X (DRX) de pó	64
4.1.7	Difratometria de raios X (DRX) de monocristal	64
4.1.8	Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta/visível (UV/Vis)	65

4.1.9	Espectroscopia eletrônica na região do UV/Vis	65
4.1.10	Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{51}V	65
4.1.11	Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	66
4.2	Condições experimentais e generalidades	66
4.3	Reagentes e solventes	66
4.3.1	Preparo do tampão fosfato salino (PBS)	67
4.3.2	Preparo do meio de cultura DMEM alta glucose	68
4.3.3	Linhagem celular utilizada	69
4.3.4	Estoque da cultura de células	69
4.4	Sínteses	69
4.4.1	Síntese de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TrisV₁₀-a)	69
4.4.2	Síntese de $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (TrisV₁₀-b)	70
4.4.3	Síntese de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV₁₀)	70
4.4.4	Síntese de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuAmpV₁₀)	71
4.4.5	Síntese de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (DmedaV₁₀)	71
4.4.6	Síntese de $[\{\text{H}_4\text{esp}\}_n\{\text{Na}(\text{OH}_2)_4\}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (NaEspV₁₀)	72
4.4.7	Síntese de $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (EspV₁₀)	72
4.4.8	Síntese de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,3-AmpV₁₀)	73
4.4.9	Síntese de $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (RBV₁₀)	73
4.4.10	Síntese de $(\text{AM})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (AMV₁₀)	74
4.5	Avaliação do efeito dos POVs sobre a inibição do transportador P-gp	74
4.5.1	Análise das culturas tratadas com DmedaV₁₀ , NicoV₁₀ e TrisV₁₀-b por citometria de fluxo	75
4.6	Estudos de estabilidade dos POVs em solução	76
4.7	Interação entre o decavanadato e corantes orgânicos em meio heterogêneo	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79

5.1 Rotas de síntese de sais de decavanadato com tris(hidroximetil)aminometano (tris)	82
5.1.1 Difractometria de raios X de monocristal de TrisV₁₀-a e TrisV₁₀-b	83
5.2 Preparação de decavanadatos com complexos catiônicos de cobre(II)	90
5.2.1 Difractometria de raios X de monocristal de CuTrisV₁₀ e CuAmpV₁₀	91
5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espalhamento Raman de TrisV₁₀-b, CuTrisV₁₀ e CuAmpV₁₀	96
5.4 Análise termogravimétrica de TrisV₁₀-b, CuTrisV₁₀ e CuAmpV₁₀	99
5.5 Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de CuTrisV₁₀ e CuAmpV₁₀ no estado sólido	101
5.6 Considerações finais sobre o sistema	102
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
6.1 Síntese e caracterização dos sais de decavanadato com poliaminas	104
6.1.1 Difractometria de raios X de monocristal	106
6.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho de DmedaV₁₀ , NaEspV₁₀ e EspV₁₀	117
6.2 Ensaio de inibição da P-gp por sais de V₁₀ e POVs de valência mista	119
6.3 Estudos de estabilidade dos sais de decavanadato em solução	125
6.3.1 Soluções de NaV₁₀ em meio aquoso e DMEM	125
6.3.2 Soluções de DmedaV₁₀ e TrisV₁₀-b em meio aquoso e DMEM	127
6.3.3 Soluções de NicoV₁₀ e IsoV₁₀ em meio aquoso e DMEM	129
6.3.4 Considerações sobre a estabilidade das soluções dos sais de decavanadato	131
6.4 Ensaio de inibição da P-gp por sais de decavanadato e polioxovanadatos de valência mista	132
6.5 Estudos de estabilidade dos POVs de valência mista em solução	134
6.6 Avaliação da atividade ATPásica do NaV₁₀ e do V₁₈	137
6.7 Considerações sobre a permeabilidade celular dos POVs	139

6.8	Considerações finais sobre os sistemas	143
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	146
7.1	Preparação de sais de decavanadato com os corantes catiônicos rodamina B e azul de metileno	146
7.1.1	Difratometria de raios X de monocristal de RBV₁₀ e AMV₁₀	147
7.1.2	Espectroscopia de absorção no IV de RBV₁₀ e AMV₁₀	155
7.1.3	Análise termogravimétrica de RBV₁₀ e AMV₁₀	157
7.1.4	Análise elementar e DRX de pó de RBV₁₀ e AMV₁₀	158
7.2	Interação entre sais de decavanadato no estado sólido e corantes catiônicos em meio aquoso	160
7.2.1	Difratometria de raios X de monocristal de 2,3–AmpV₁₀	161
7.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho de 2,3–AmpV₁₀	165
7.2.3	Considerações sobre a solubilidade de 2,3–AmpV₁₀	166
7.3	Reações de interação dos corantes AM e RB em solução aquosa com os sais CuAmpV₁₀ e 2,3–AmpV₁₀ no estado sólido	167
7.3.1	Efeito da variação da quantidade de CuAmpV₁₀ e 2,3–AmpV₁₀	172
7.3.2	Efeito da adição de peróxido de hidrogênio	173
7.3.3	Efeito da variação do pH	175
7.4	Análise dos sobrenadantes após o contato do AM_(aq) com 2,3–AmpV₁₀ ou CuAmpV₁₀ por espectroscopia eletrônica no UV-Vis	176
7.5	Análise dos sólidos residuais por espectroscopia vibracional no IV após o contato do AM_(aq) com 2,3–AmpV₁₀ ou CuAmpV₁₀	181
7.6	Considerações finais sobre os sistemas	185
8	CONCLUSÕES GERAIS	187
9	PERSPECTIVAS FUTURAS	190
	REFERÊNCIAS	193
	ANEXO 1	212
	ANEXO 2	215

ANEXO 3	223
ANEXO 4	232
ANEXO 5	240
ANEXO 6	249
ANEXO 7	259
ANEXO 8	271
ANEXO 9	288
ANEXO 10	297
ANEXO 11	307
ANEXO 12	334

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, sais de decavanadato ($[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$, V_{10}) foram muito explorados em aplicações de interesse biomédico,¹ mostrando-se ativos em ações antimicrobiana, antidiabética, anticâncer e antiviral. A literatura recente tem focado na identificação dos principais alvos biológicos responsáveis pelas propriedades medicinais deste ânion, tanto *in vitro*, quanto *in vivo*, com destaque para estudos exaustivos dos mecanismos de ação e de caracterização das identidades químicas presentes no meio biológico.

O papel dos cátions em sais contendo o ânion V_{10} tem sido bastante explorado, especialmente o efeito de cátions orgânicos e complexos metálicos catiônicos sobre as propriedades biológicas do V_{10} . Acredita-se que eles tenham um papel modulatório sobre a lipofilicidade do ânion, facilitando sua interação com membranas celulares.^{2, 3} Apesar dos avanços expressivos e do grande número de estruturas já descritas, o desenvolvimento destes estudos ainda tem enfrentado desafios relacionados à síntese desses sais, como o emprego de rotas simples que gerem produtos puros e, principalmente em rendimentos que permitam a sua aplicação.

Em anos recentes surgiu uma variedade de novas aplicações catalíticas,¹ ambientais,⁴ magnéticas,¹ eletroquímicas¹ e na química de materiais.¹ No entanto, a avaliação da remoção de poluentes de meio aquoso,⁵ especialmente de corantes orgânicos por sais de decavanadato, ainda é bastante rara.⁶ Além disso, a literatura carece de propostas fidedignas que modelem a interação entre o ânion e corantes catiônicos.

Esta tese busca contribuir para a química do ânion V_{10} em diferentes frentes que englobam aspectos sintéticos, estruturais, de reatividade e aplicações. Aqui será relatada uma nova estratégia sintética que emprega o conhecido reagente do tampão biológico tris (tris(hidroximetil)aminometano) para solubilizar o pentóxido de vanádio(V). Esta estratégia levou à obtenção de um sal de decavanadato com tris como contraíons e de dois sais de decavanadato com complexos catiônicos de cobre(II).

Também foram sintetizados sais de decavanadato com cátions orgânicos de interesse biológico ou ambiental, como cátions poliamínicos e os corantes catiônicos rodamina B e azul de metileno. A interação do V_{10} com estes corantes foi explorada

em sua reatividade e na descrição estrutural dos produtos. Vale ressaltar que este tipo de estudo é inédito na química dos polioxovanadatos.

Por fim, sais de decavanadato com cátions orgânicos foram testados quanto à sua capacidade de inibir a glicoproteína-P (P-gp), um transportador de membrana responsável pela resistência de certos tipos de câncer à quimioterapia. A atividade inibitória do V_{10} , juntamente com a avaliação de outros polioxovanadatos, foi descrita pela primeira vez pelo nosso grupo de pesquisa durante o desenvolvimento desta tese, e será discutida juntamente com os estudos espectroscópicos que permitiram a identificação das espécies químicas presentes no meio de cultura celular DMEM (Meio de Eagle modificado por Dulbecco).

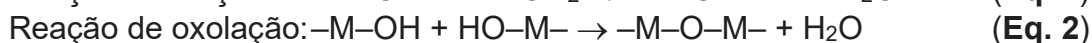
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As bases da química de polioxometalatos (POMs)

Os polioxometalatos (POMs) constituem uma família de ânions poliatômicos discretos geralmente baseados em metais dos grupos 5 e 6, interligados por oxigênios em ponte e contendo grupos oxido (O^{2-}) terminais.⁷ A dureza dos ligantes favorece a obtenção de POMs com os metais em seus estados de oxidação mais altos, em geral de configuração nd^0 ou nd^1 .⁷

A química de POMs teve origem em 1933 mediante a publicação do artigo denominado “*Heteropoly acids and their salts*” por Arthur Rosenheim na revista alemã *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*.^{7, 8} No mesmo ano, James Fargher Kegglin determinou, na Universidade de Manchester, a primeira estrutura cristalográfica de um POM.⁸ Desde então, muitos outros relatos foram surgindo na literatura, gerando uma grande variedade de padrões estruturais e aplicações, que resultam de 600 a 800 artigos científicos publicados ao ano, segundo a base de dados *Web of Science*. Os POMs têm sido atrativos para aplicações em catálise, biotecnologia, nanotecnologia, medicina, cristalografia de macromoléculas, eletroquímica, ciência dos materiais e magnetismo molecular.⁹

Quando sais dos metais dos grupos 5 e 6 em seus estados de oxidação mais altos estão solubilizados em meio aquoso básico, formam-se tetraoxoânions de fórmula geral $[MO_4]^{3-}$ ($M = V^V, Nb^V$ ou Ta^V) e $[M'O_4]^{2-}$ ($M' = Mo^{VI}$ ou W^{VI}). Na presença de ácidos minerais, ocorrem as chamadas reações de olação e oxolação (EQUAÇÕES 1 e 2) que levam à formação de uma grande variedade de espécies oxido e hidróxido desses metais.^{7, 10} Os ligantes oxido terminais são ligados ao íon metálico através de ligações duplas que envolvem interações entre orbitais $p\pi(O)$ e $d\pi(M)$.



A ocorrência de reações de adição e policondensação subsequentes leva à formação de oligometalatos e/ou de polioxometalatos, cuja estrutura e grau de agregação depende de fatores como a concentração do íon metálico, pH, temperatura

e força iônica do meio.⁷ Durante as reações de policondensação os íons metálicos passam de ambientes tetraédricos para octaédricos, o que permite que as unidades $\{MO_6\}$ se combinem umas às outras através dos vértices, arestas ou, mais raramente, através das faces (FIGURA 1).^{7, 11} Nessas configurações, a distância metal-metal diminui na ordem vértices > arestas > faces, aumentando a repulsão eletrostática entre os centros metálicos e diminuindo a estabilidade da estrutura.⁷

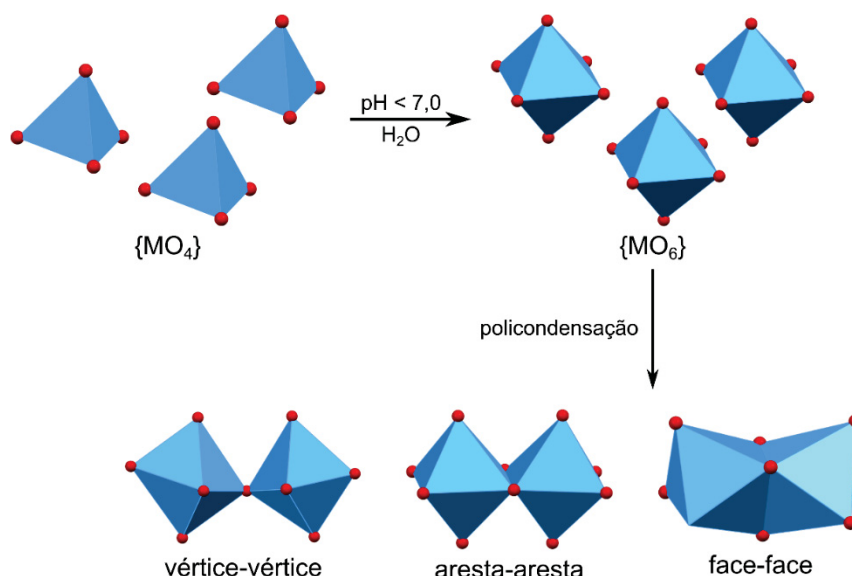
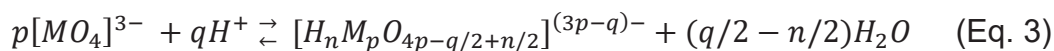
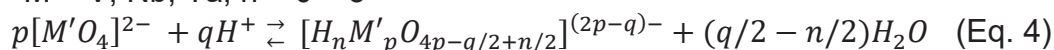


FIGURA 1. Etapas das reações de policondensação que ocorrem em meio ácido a partir de unidades tetraédricas $\{MO_4\}$ de V, Nb, Ta, Mo ou W, passando pelo aumento do número de coordenação dos metais para seis (unidades $\{MO_6\}$), e condensação dos octaedros resultantes através de seus vértices, arestas ou faces.

As reações de automontagem dos POMs contendo um único metal podem ser resumidas pelas seguintes equações iônicas simplificadas:



*M = V, Nb, Ta; n = 0 – 3



*M' = Mo, W; n = 0 – 3

Dessas equações podemos extrair um número importante que é o grau de condensação das estruturas Y, o qual é dado pela razão $Y = (4p - q/2 + n/2)/p$. Essa razão pode variar de $Y = 4,0$, para os íons tetraédricos de partida $[MO_4]^{3-}$ e $[M'O_4]^{2-}$, até $Y = 2,5$, para os óxidos poliméricos V_2O_5 e Nb_2O_5 , por exemplo. Dentro desse intervalo, os menores valores refletem um maior grau de condensação.⁷

A variedade de aplicações dos POMs se deve à possibilidade de modulação da acidez, potencial redox e solubilidade em diferentes meios, o que se consegue através da seleção dos constituintes apropriados e dos contraíons.¹² A classificação dos polioxoânions é difícil, no entanto, em uma visão mais generalista, os POMs são divididos em isopolioxometalatos (IPOMs) e heteropolioxometalatos (HPOMs) de acordo com a presença de apenas uma espécie metálica (IPOM) ou de mais espécies, metálicas ou não, compondo sua estrutura (HPOM).^{7, 11} Exemplos dos principais subtipos estruturais são apresentados na FIGURA 2.

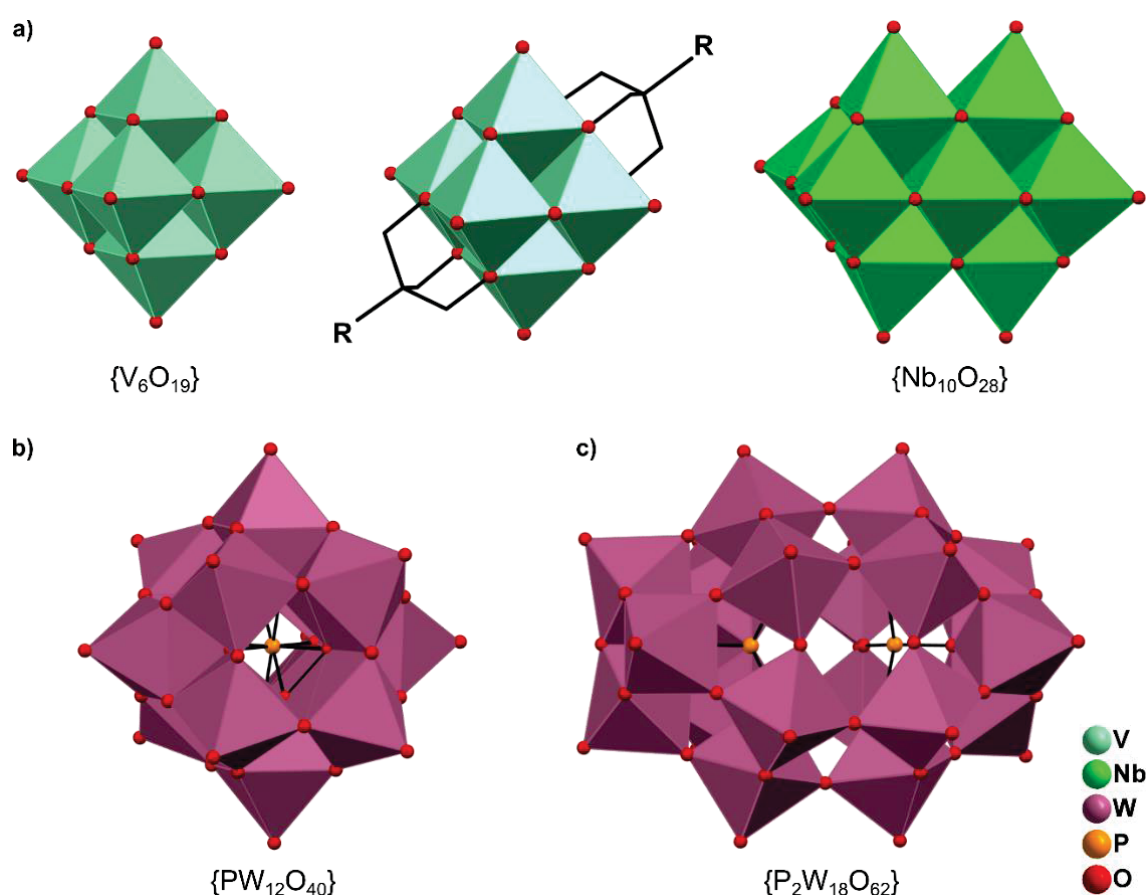


FIGURA 2. Principais classes de POMs denominadas de acordo com os primeiros pesquisadores que descreveram suas estruturas: **a)** *Lindqvist*, incluindo POMs funcionalizados em que R = alquil ou alquilamina; **b)** *Keggin* e **c)** *Wells-Dawson*.

Os polioxometalatos são adicionalmente classificados com base na organização de suas subunidades estruturais e com base na geometria de coordenação do heteroátomo, se houver. Atualmente, são reconhecidas cerca de 10 classes de POMs, as quais são denominadas de acordo com o primeiro ou os primeiros cientistas que elucidaram sua estrutura.^{7, 11} Entretanto, as mais comuns, ilustradas na FIGURA 2, são três:

- ✓ *Lindqvist*: é a principal classe à qual pertencem os IPOMs. Consiste geralmente em seis unidades $\{MO_6\}$ conectadas umas às outras unicamente através de arestas, formando uma estrutura de fórmula geral $[M_6O_{19}]$ com simetria próxima da O_h . A densidade de carga dessa classe de POM é geralmente maior do que das demais. Incluem isopolioxometalatos e polioxometalatos funcionalizados. Ânions do tipo $\{M_{10}O_{28}\}$ são vistos como duas unidades de Lindqvist $\{M_6O_{19}\}$ condensadas.
- ✓ *Keggin*: é formado por quatro subconjuntos octaédricos do tipo $\{M_3O_{13}\}$, unidos através de seus vértices, que encapsulam um heteroátomo E coordenado de forma tetraédrica no centro do POM.
- ✓ *Wells-Dawson*: essa arquitetura de POM possui fórmula geral $[(E^eO_4)_2M_{18}O_{54}]^{(16-2e)-}$, podendo ser vista como duas estruturas de Keggin “abertas”, ou seja, desprovidas de um dos seus subconjuntos $\{M_3O_{13}\}$, unidas através dessa abertura.

Os metais majoritários que compõem a estrutura do POM são geralmente denominados poliátomos ou átomos adendos, e os átomos secundários presentes nas estruturas dos HPOMs são chamados heteroátomos. Dentro da classe dos polioxometalatos, aqueles mais estudados possuem átomos adendos pertencentes ao grupo 6, ou seja, polioxomolibdatos e polioxotungstos. Os POMs constituídos por metais do grupo 5 recebem menos atenção, sendo que, dentre estes, os polioxovanadatos (POVs) são os mais conhecidos.

Ao contrário de polioxotungstos e polioxomolibdatos, os POVs não tendem a formar estruturas de nuclearidade muito elevada, sendo que os maiores POVs existentes contêm entre 30 e 45 átomos de vanádio.¹³⁻¹⁵ Uma diferença marcante entre polioxovanadatos e os demais POMs é que o vanádio tende a formar uma maior variedade de subunidades estruturais com os átomos de oxigênio, sendo as tetraédricas ($\{MO_4\}$), pirâmides de base quadrada ($\{MO_5\}$) e octaédricas ($\{MO_6\}$) as mais comuns (FIGURA 3), ao passo que os POMs constituídos por metais do grupo 6 têm preferência por se organizar majoritariamente em subunidades $\{MO_6\}$.¹⁶

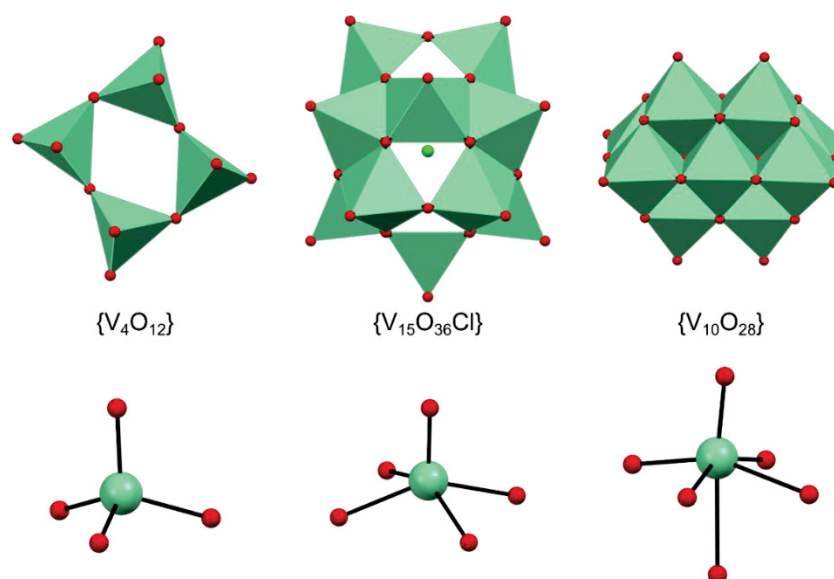


FIGURA 3. Exemplos de POVs de diversas nuclearidades com suas respectivas subunidades estruturais. Da esquerda para a direita: tetranavanadato, constituído por subunidades tetraédricas $\{VO_4\}$; pentadecavanadato, constituído por subunidades de pirâmide de base quadrada $\{VO_5\}$; decavanadato, constituído por subunidades octaédricas $\{VO_6\}$.

Além disso, é muito comum o arranjo de centros de vanádio de diferentes estados de oxidação em uma mesma estrutura, formando os chamados polioxovanadatos de valência mista, contendo átomos de vanádio(IV) e vanádio(V) em diferentes proporções.¹⁶ Exemplos vão desde estruturas de menor nuclearidade, como o hexavanadato $Na_2[V^{IV}_3V^V_3O_{10}\{NH_2C(CH_2O)_3\}_3]$,¹⁷ até estruturas maiores, como o $K_{10}[V^{IV}_{16}V^V_{18}O_{82}]$.¹⁸ A ocorrência de valência mista é uma característica bem mais rara na química de polioxomolibdatos e polioxotungstatos.

A síntese de novos POVs não é tão direta e racional quanto as metodologias sintéticas dos demais POMs, os quais requerem a presença de água em condições ácidas.¹⁶ O principal obstáculo nesse sentido é a alta estabilidade do ânion decavanadato (V_{10}) em pH de 3,0 a 6,0 e sua quebra no ânion ortovanadato, $[VO_4]^{3-}$, em pH acima de 7,0. Dessa forma, a síntese de novos arcabouços de POVs normalmente requer a basificação do meio reacional e altas temperaturas, frequentemente em metodologias hidrotérmicas.¹⁶ O uso de solventes orgânicos também é uma estratégia bastante empregada, mas requer cautela devido ao potencial coordenante de alguns solventes, como dmsO e dmf.¹⁶

As metodologias mais comuns utilizam $[VO_3]^-$ ou V_2O_5 como materiais de partida, mas uma maior variedade estrutural pode ser obtida utilizando-se ânions maiores, como o próprio $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ou o $\{V_{18}O_nX\}$.^{16, 19} Compostos com estruturas do tipo $\{V_{18}O_nX\}$, em que $n = 36-44$ e $X =$ espécie encapsulada, como Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} ,

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , VO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , SH^- , HCOO^- , CO_3^{2-} e H_2O , apresentam uma química hóspede-hospedeiro mais variada em comparação a outros polioxovanadatos.²⁰⁻²⁴ Além disso, um estudo feito por Müller *et al*²⁰ revelou que agregados de alta nuclearidade, como o $\{\text{V}_{18}\text{O}_n\text{X}\}$, apresentam diferentes proporções entre V^{IV} e V^{V} , levando a interessantes propriedades estruturais, espectroscópicas, magnéticas, eletrônicas e catalíticas.

2.2 O ânion decavanadato e sua variedade de aplicações

Dentre os POVs, o ânion decavanadato (V_{10}) é a forma mais estável em condições ácidas (pH de 3,0 a 6,0), decompondo-se nas demais formas oligoméricas em soluções mais ácidas ou básicas. No entanto, tal decomposição, apesar de termodinamicamente favorável, é lenta, o que confere ao V_{10} um tempo de meia-vida longo em condições fisiológicas ($\tau_{1/2}$ de 3 a 15 h dependendo das condições experimentais).^{25, 26}

O V_{10} pode ser visto como um ácido poliprótico de fórmula geral $[\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-x)-}$ que varia seu grau de protonação de 0 a 6 em função do pH do meio e dos seus contraíons (FIGURA 4).² Sua estrutura em formato de gaiola é composta por unidades VO_6 em geometria octaédrica distorcida devido à presença dos grupos oxido (O^{2-}) terminais, em ponte dupla, tripla ou sêxtupla, formando um polioxoânion de alta carga superficial em simetria próxima da D_{2h} .²⁷ O grau de protonação e a posição dos hidrogênios influenciam no arranjo cristalino e na reatividade do decavanadato. Assim, o ânion decavanadato representa o maior IPOM existente somente com ligações aresta-aresta entre suas 10 unidades octaédricas $\{\text{VO}_6\}$.⁷

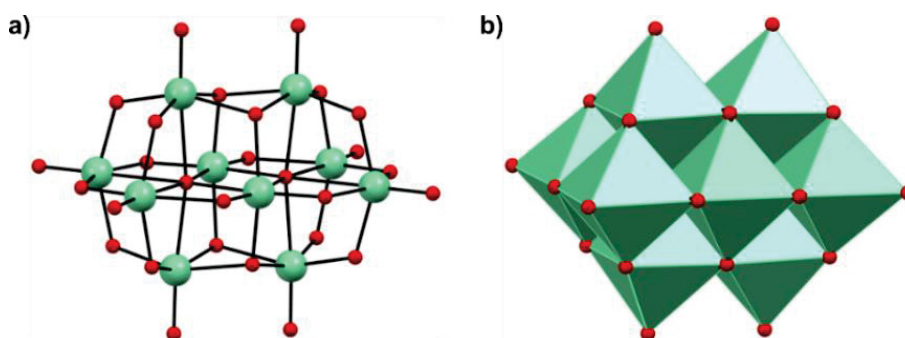


FIGURA 4. Representação do ânion decavanadato (V_{10}) a) em bola e bastão e b) em poliedros, em que os átomos de vanádio(V) ocupam o centro de cada octaedro verde-claro na figura. Esta representação será bastante explorada ao longo desta tese.

A maioria das metodologias utilizadas para sintetizar os decavanadatos emprega sais inorgânicos de vanádio(V), como metavanadatos e ortovanadatos de metais alcalinos ou de amônio, ou o pentóxido de vanádio(V), V_2O_5 , como materiais de partida em solução ou dispersão aquosa.¹⁰ Esses métodos geralmente levam em consideração o equilíbrio entre espécies de vanádio em meio aquoso, resumido na FIGURA 5.

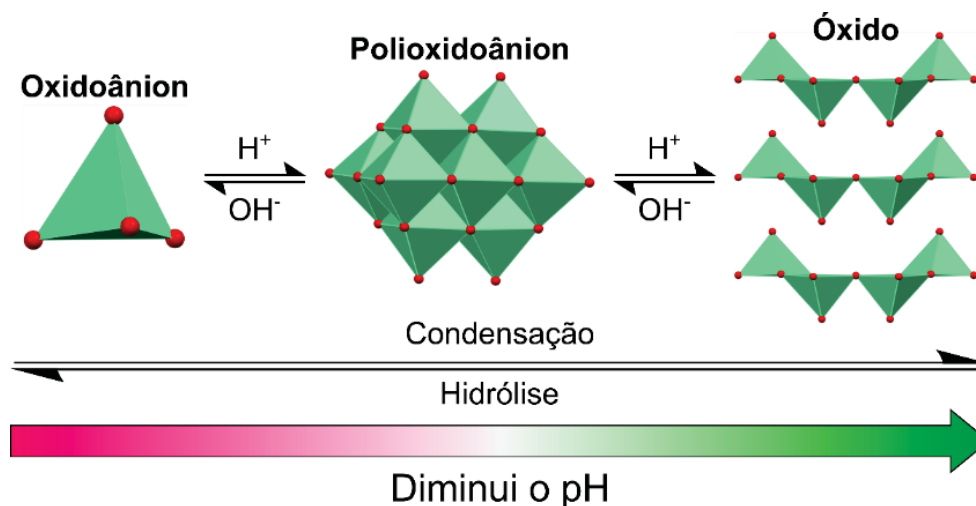
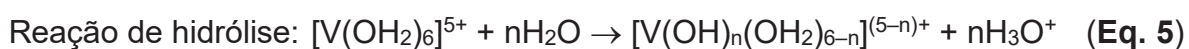


FIGURA 5. Representação do equilíbrio entre as variadas espécies de vanádio em solução aquosa dependente do pH do meio.

Em meio básico o caráter doador σ dos oxigênios ligados ao vanádio predomina devido à crescente desprotonação da espécie de vanádio(V) envolvida e à consequente diminuição da carga parcial do vanádio. Isso aumenta o caráter covalente das ligações V–O e o número de coordenação do centro de vanádio(V) diminui, promovendo reações de hidrólise (EQUAÇÃO 5) com a geração de espécies tetraédricas, como o metavanadato (VO_3^-) e o pirovanadato ($V_2O_7^{4-}$).^{10, 28} À medida em que o pH do meio diminui, espécies de maior nuclearidade são formadas através de reações de oxidação e oxidação, como mostrado na Seção 2.1 nas EQUAÇÕES 1 e 2.²⁸ Em soluções com pH abaixo de 2, há uma predominância de espécies monoméricas catiônicas de vanádio(V), as quais são pouco estáveis e tendem a se condensar para formar óxidos lamelares de vanádio(V), como o V_2O_5 .¹⁰



Entretanto, apesar de amplamente difundidas e de fácil acesso, essas metodologias oferecem algumas desvantagens. As sínteses que partem de sais

simples de vanádio(V), como NaVO_3 e NH_4VO_3 , dependem da acidificação das soluções aquosas dos materiais de partida para a formação do V_{10} . Essa primeira etapa promove a formação em solução dos sais do V_{10} com os cátions de partida, podendo resultar em produtos impuros devido à possibilidade de cristalização desses sais inorgânicos juntamente com o produto de interesse após a adição do cátion orgânico. Já o V_2O_5 é insolúvel em água, o que requer que a reação aconteça com o óxido em dispersão em refluxo ou em condições hidrotérmicas, resultando em baixos rendimentos. Alternativamente podem-se utilizar métodos mais drásticos, como a adição de bases fortes para deslocar o equilíbrio apresentado na FIGURA 5 no sentido da formação do polioxoânion, ou peróxido de hidrogênio para promover a abertura e consequente solubilização do óxido.^{29, 30}

2.3 Aplicação de POMs para remover corantes orgânicos de meio aquoso

Os POMs têm sido estudados para uma ampla gama de aplicações, permeando os campos da farmacologia,¹ catálise,³¹ geração e armazenamento de energia,³² magnetismo,³³ entre muitos outros. Dentre estas, aplicações que exploram as propriedades eletrônicas e catalíticas desses oxoânions são as mais exploradas na literatura.

Uma aplicação bastante explorada pelos estudiosos de polioxometalatos é a eliminação de contaminantes emergentes de corpos aquáticos.⁵ Os contaminantes emergentes são resíduos provenientes de efluentes domésticos, industriais, hospitalares e da agroindústria que podem ser danosos para a saúde humana e de ecossistemas.³⁴ Várias classes de substâncias pertencem a esse grupo de poluentes, dentre elas fármacos, especialmente antibióticos e anti-inflamatórios, hormônios, cosméticos, adoçantes artificiais, microplásticos e corantes.³⁴

Nesse contexto, os polioxometalatos têm apresentado bons resultados em estudos de degradação de corantes catiônicos em soluções aquosas. O azul de metileno (AM) e a rodamina B (RB) são os principais corantes empregados nesses estudos e têm funcionado como bons modelos para testar a capacidade de diversos POMs em removê-los de matrizes aquosas.⁶

O azul de metileno (AM) é um corante pertencente à família das tiazinas (FIGURAS 6a e b), muito empregado em citologia e histologia na coloração de células

e tecidos, especialmente para realçar o núcleo celular.³⁵ Além disso, também é muito usado na medicina para colorir tecido inviável, apto para remoção em cirurgias,³⁶ e também como medicamento para o tratamento de metemoglobinemia³⁷ e como agente hipertensor para tratar a síndrome vasoplégica pós-cirurgias cardíacas e choque séptico (FIGURA 6c).³⁷

Entretanto, apesar desse importante papel citológico e médico, o principal uso do AM atualmente se encontra na indústria têxtil. Ela é uma das mais produtivas no país, consumindo uma grande quantidade de recursos naturais e insumos, como água e fibras em geral, desde o algodão até a fibra sintética. Um dos principais insumos utilizados na indústria têxtil é a água, sendo utilizada em uma quantia de 200 a 270 m³ para produzir uma tonelada do produto têxtil.³⁸ O efluente da indústria têxtil é caracterizado por uma alta carga poluidora de enorme diversidade e complexidade química e pela presença de corantes, devido às etapas de tingimento e estamparia. O AM é um dos maiores contribuintes para a poluição de águas superficiais vindo do efluente não tratado de indústrias têxteis e de papel (FIGURA 6d).³⁹

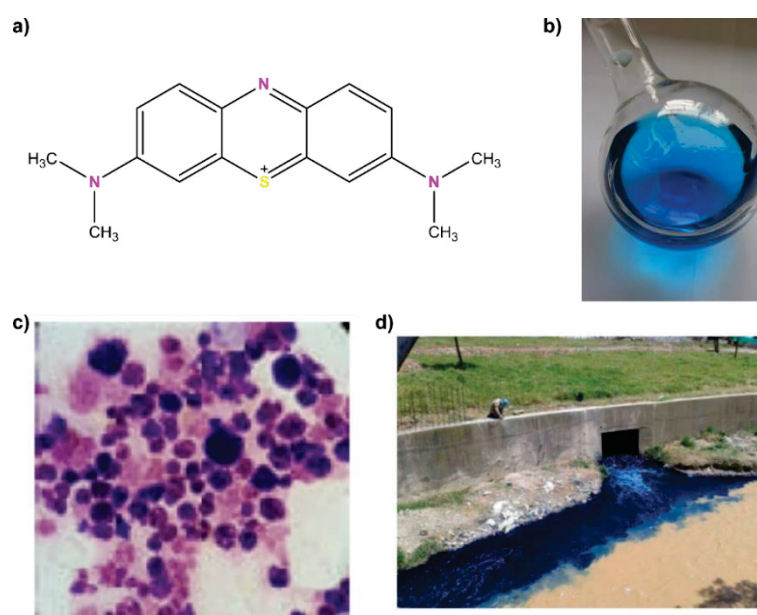


FIGURA 6. a) Estrutura do AM. b) Solução aquosa do corante evidenciando sua coloração azul. c) Macrófagos corados com azul de metileno / eosina. d) Efluente industrial não tratado.

FONTE: HU, X. 2015³⁵ e LIMA, R. S. 2017.⁴⁰

A RB pertence à família dos xantenos (FIGURAS 7a e b) e também é um importante corante para tecidos biológicos, uma vez que interage facilmente com biomoléculas, como proteínas e o DNA (FIGURA 7c).^{41, 42} Entretanto, é um importante

poluente de águas superficiais proveniente principalmente da indústria têxtil e de impressão em papel (FIGURA 7d).⁴³

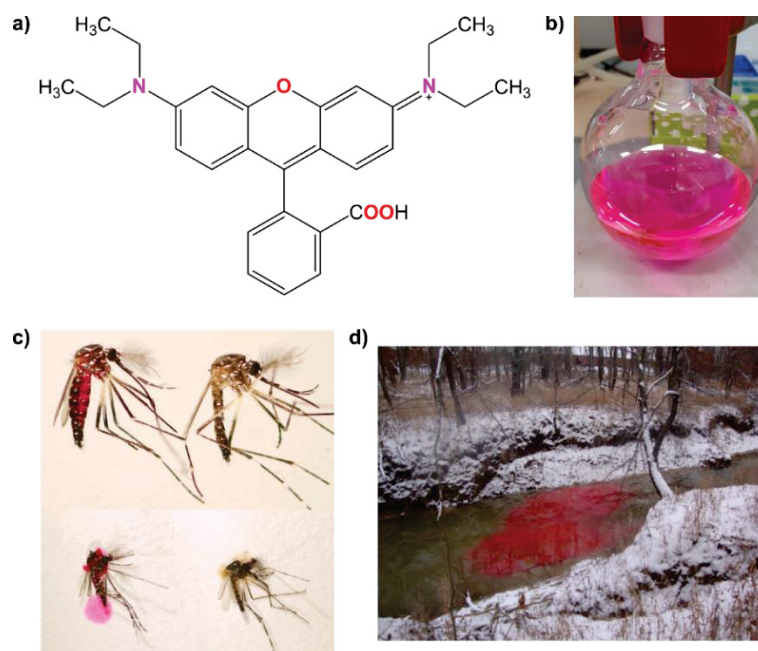


FIGURA 7. a) Estrutura da RB. b) Solução aquosa do corante evidenciando sua coloração rosa forte. c) Mosquitos da espécie *Aedes aegypti* marcados com RB (à esquerda) em comparação a mosquitos não marcados (à direita). d) Riacho em Kentucky, EUA, contaminado com RB.
FONTE: JOHNSON, B. J. 2017⁴² e TRIPATHI, G. N. 2016.⁴⁴

Muitas metodologias podem ser empregadas para a remoção de corantes orgânicos de corpos aquáticos. Dentre elas, processos Fenton, fotodegradação catalítica, adsorção, precipitação, coagulação e biodegradação estão entre as mais descritas.^{6, 45} Para este fim, os POMs atuam principalmente como agentes adsorventes e fotocatalisadores, sendo a maioria das reações realizada de forma heterogênea.^{6, 46}

A remoção de corantes por adsorção é considerada uma excelente alternativa por ser uma técnica simples, de baixo custo, ambientalmente correta e pela relativa facilidade de reciclagem do agente adsorvente.⁶ Por exemplo, o POM $Cs_4H_2PMo_{11}FeO_{40} \cdot 6H_2O$ apresentou-se como um excelente adsorvente seletivo para AM quando testado em uma mistura aquosa de AM, RB e alaranjado de metila, um corante aniônico. A preferência pela adsorção de AM em contraste a RB foi explicada devido ao maior tamanho da RB em relação ao AM, oferecendo impedimento estérico à interação com o POM.^{6, 47} O encapsulamento de POMs em MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) porosos também tem sido uma estratégia bastante empregada. O

compósito $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{MOF-5}$ apresentou 97% e 68% de eficiência de adsorção para AM e RB respectivamente.^{6, 48}

A combinação de POMs com complexos de cobre(II) em sua estrutura é uma estratégia bastante difundida e tem apresentado bons resultados. Por exemplo, o compósito $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}@\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, onde BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato, apresentou uma eficiência de adsorção do AM dependente da temperatura, em que a maior eficácia de $2485,17 \text{ mg g}^{-1}$ foi conseguida à temperatura ambiente.^{6, 49} Um nanomaterial tridimensional de formulação $[\text{Cu}\{(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCS}_2\}_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ apresentou uma capacidade de adsorção de 95% e 64% para AM e RB respectivamente. O material foi facilmente reciclado após lavagem com etanol.^{6, 50} Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)]_2[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}-\{\text{As}_2\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{61}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{dap}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dap})-(\text{H}_2\text{O})_2][\text{As}_2\text{W}_{17}\text{CuO}_{61}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mostraram seletividade pelo AM em misturas aquosas de RB, AM e alaranjado de metila, apresentando capacidades de adsorção de $320,5$ e 360 mg g^{-1} respectivamente.^{6, 51}

Um mecanismo de adsorção de AM na superfície do polioxomolibdato comercial $[(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHMT) foi proposto por Sabarinathan *et al.* Em meio ácido, há um maior grau de protonação do polioxoânion, favorecendo reações de olação que geram uma carga negativa adicional no POM. Essa carga negativa adicional promove a adsorção de cátions AM na superfície do POM, a qual é regenerada para reações de adsorção adicionais na presença de cátions tetrabutilamônio (FIGURA 8).^{6, 52}

O uso de polioxovanadatos para a remoção de corantes é menos frequente, mas alguns trabalhos revelam bons resultados, principalmente através de processos fotocatalíticos. O hexavanadato $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\text{V}_6\text{O}_{18}](\text{NO}_3)_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, onde salen = N,N'-(etileno)bis(salicilidenoiminato) (FIGURA 9a), foi capaz de remover até cerca de 75% de RB após irradiação UV por 90 min, apresentando melhores resultados do que o decavanadato de sódio, $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, e o $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]$. Isso levou os autores a propor que os complexos $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]$ ligados ao hexavanadato atuam como agentes fotossensibilizantes nesse caso.⁵³

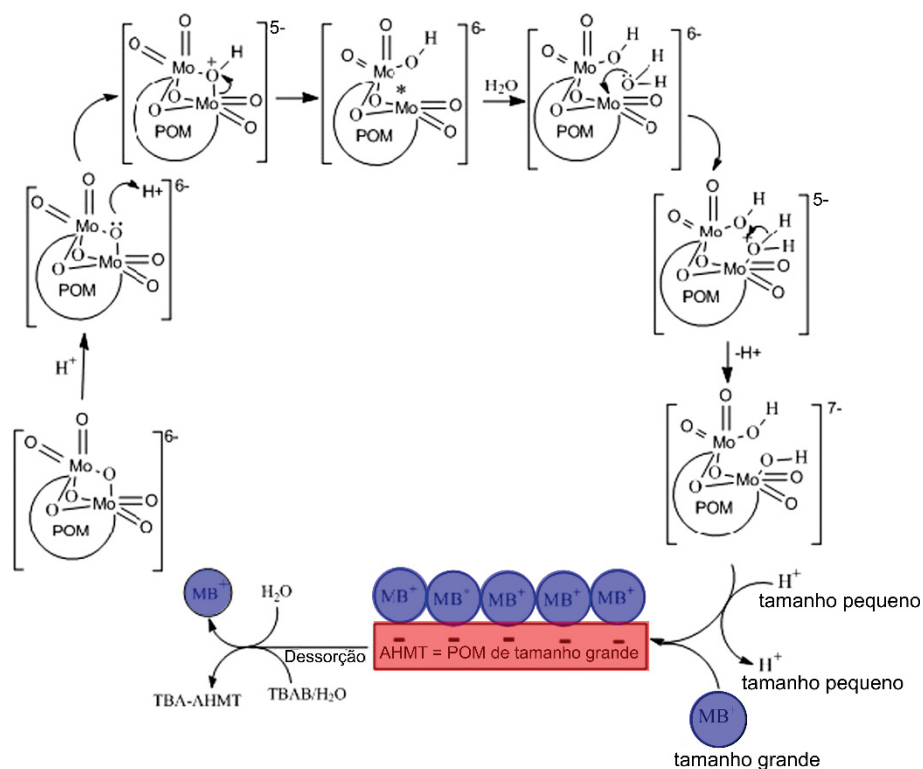


FIGURA 8. Esquema de adsorção de AM pelo polioxomolibdato $[(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHMT) proposto em meio ácido. TBA = tetrabutilamônio; TBAB = brometo de tetrabutilamônio.

FONTE: Adaptado de SABARINATHAN C., 2019.⁵²

Um outro POV, $\text{K}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6]$, um decavanadato de valência mista funcionalizado com ligantes propionato (FIGURA 9b), apresentou atividade fotocatalítica para a degradação de AM, atingindo 93% em 45 min de exposição à radiação UV.⁵⁴ É importante observar que, na grande maioria desses trabalhos envolvendo POMs em geral, a remoção do corante é avaliada apenas através do acompanhamento da absorvância da banda característica do corante por espectroscopia eletrônica. É raro o emprego de outra técnica adicional para caracterizar tanto a solução do corante após o contato com o POM, quanto quaisquer sólidos remanescentes das reações.⁶

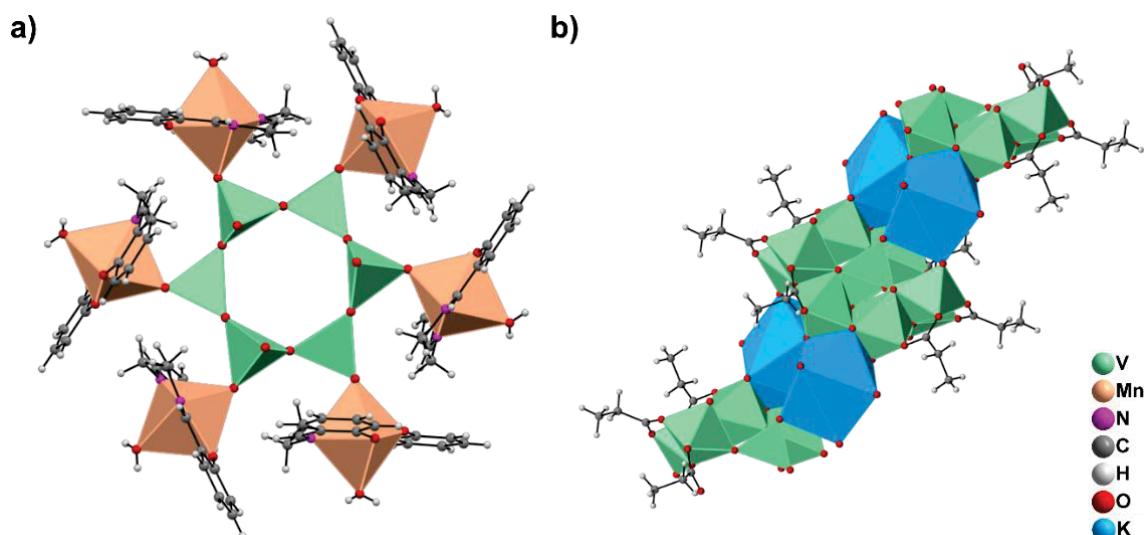


FIGURA 9. a) Representação em poliedros de $(\text{NH}_4)_2[\{\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})\}_6\text{V}_6\text{O}_{18}](\text{NO}_3)_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ evidenciando o hexavanadato cíclico e os complexos Mn-salen coordenados a cada centro de vanádio. b) Representação em poliedros de $\text{K}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6]$ evidenciando o polímero de coordenação formado entre os centros de K e as unidades $\{\text{V}_{10}\text{O}_{16}\}$.

2.4 Os POMs são potentes inibidores de proteínas

Os polioxometalatos também são muito conhecidos por suas atividades biológicas. Características que os tornam interessantes nesse campo são a possibilidade de ajuste de seu formato, tamanho e, conseqüentemente, de sua carga superficial e potencial redox.⁵⁵ Além disso, suas sínteses oferecem uma boa relação custo-benefício, pois são rápidas e empregam materiais de partida de custo relativamente baixo.⁵ Dentre suas propriedades mais estudadas encontram-se seu potencial antiviral,⁵⁶ antibacteriano,⁵⁷ antidiabético⁵⁸ e anticâncer.⁵⁹ Apesar dos resultados promissores na área biomédica, algumas limitações dificultam o avanço dos estudos envolvendo POMs para fases clínicas. Os POMs são termodinamicamente instáveis em pH fisiológico e meio aquoso, quebrando-se em diversas espécies de menor nuclearidade, tornando-se um desafio elucidar seu mecanismo de ação e sua farmacocinética *in vivo*.^{60, 61}

A maioria dos efeitos biológicos atribuídos aos POMs se dá devido à sua capacidade de interação com diversas biomoléculas, como o DNA, RNA e proteínas.⁶⁰ Essa interação se dá de forma tão ordenada que eles são muito usados como agentes facilitadores da cristalização de proteínas e de fragmentos de RNA.⁶² Seus principais modos de interação com as cadeias proteicas são eletrostático, de Van der Waals e através de ligações de hidrogênio (FIGURA 10a).^{5, 55, 62}

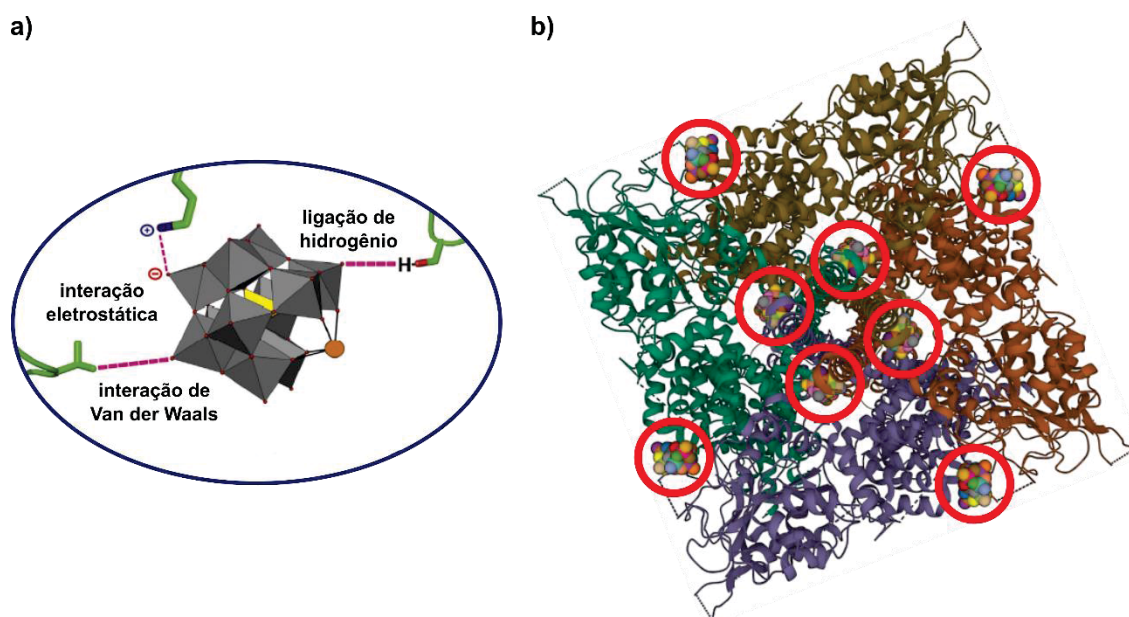


FIGURA 10. a) Modos de interação de POMs com resíduos de aminoácidos em cadeias proteicas. Na figura, um HPOM de Keggin é utilizado como modelo. **b)** Representação de uma vista superior do canal TRPM4 humano contendo oito ânions V_{10} ligados, os quais estão representados como bolas coloridas e destacados pelos círculos vermelhos.

FONTE: Adaptado de BIJELIC, A. 2020.⁶²

Os POMs têm preferência por interagir com regiões ricas em resíduos de aminoácidos básicos, como a lisina e a arginina, ou em resíduos de aminoácidos polares não carregados, como a asparagina e a glutamina.⁶² Um exemplo recente de uma proteína cristalizada com o auxílio de um POM é o canal TRPM4 humano, uma proteína transmembrana que tem papel em impulsos nervosos e no ritmo cardíaco. Sua estrutura cristalina, apresentada na FIGURA 10b, foi elucidada por criomicroscopia eletrônica mediante interação com ânions decavanadato.⁶³

Os polioxovanadatos merecem destaque no âmbito de interações com proteínas. Dada a semelhança entre os íons ortofosfato e ortovanadato (FIGURA 11), acredita-se que o metal tenha um papel regulatório no metabolismo do fosfato, tendo ação sobre muitas enzimas dependentes de fosfato, tais como fosfatases, quinases e ATPases.⁶⁴ No final da década de 1970 descobriu-se, por acaso, que o vanadato é um potente inibidor enzimático, o que foi um marco no estudo das propriedades medicinais de compostos de vanádio.⁶⁵

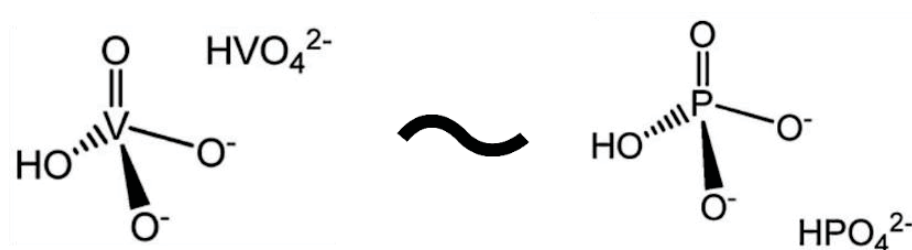


FIGURA 11. Semelhança entre os ânions ortovanadato, à esquerda, e ortofosfato, à direita.

Já na década de 1980 foram encontrados ânions decavanadato em organelas ácidas, denominadas lisossomos, de leveduras que haviam sido previamente tratadas com ortovanadato. Isso levou à proposta de que alguns dos efeitos biológicos que estavam sendo observados mediante tratamento com o ortovanadato poderiam ser, na verdade, atribuídos ao decavanadato.⁶⁶ Desde então o interesse sobre os efeitos farmacológicos do polioxoânion aumentaram consideravelmente, juntamente com o interesse sobre sua interação com seus alvos biológicos.

Atualmente, as principais proteínas-alvo do V_{10} estudadas são a actina, a miosina, proteínas tirosina fosfatases e ATPases do tipo P.^{67, 68} Na vanguarda dos estudos do V_{10} com proteínas encontra-se um trabalho muito recente sobre a proteína *spike* do vírus SARS-CoV-2, responsável pela covid-19. Os autores demonstraram que a ligação do V_{10} a um sítio rico em resíduos de aminoácidos básicos no interior da proteína impediu a fusão do vírus à célula hospedeira, quebrando seu ciclo reprodutor.⁶⁹

2.5 Associação do decavanadato a entidades catiônicas e formação de sistemas contendo complexos de um segundo metal de transição

As propriedades físico-químicas, como distribuição de densidade de carga, solubilidade, lipo ou hidrofobicidade, e também a estabilidade e a atividade desejada para o decavanadato podem ser ajustadas modificando-se os cátions ou ligantes que equilibram a carga do polioxoânion.^{2, 3} A FIGURA 12 resume as principais modificações que podem ser feitas em sais de decavanadato encontradas na literatura.

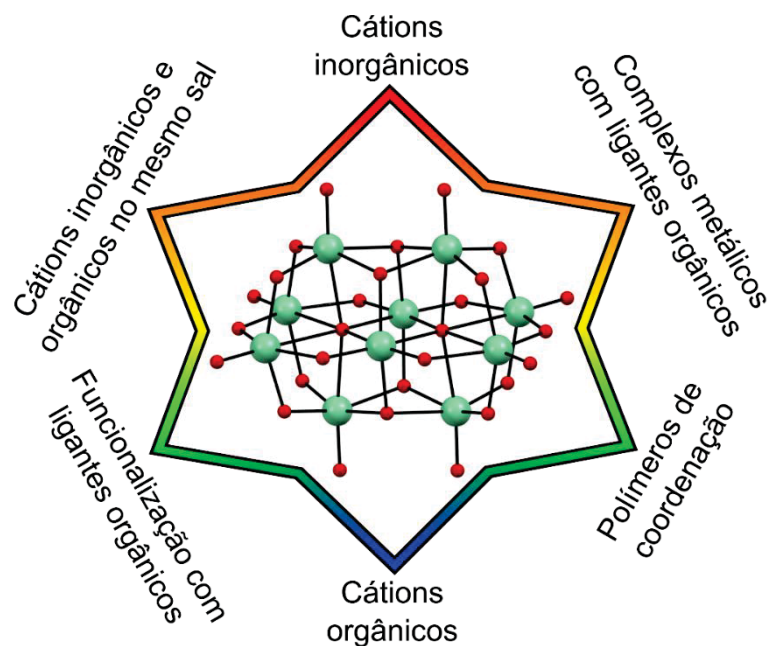


FIGURA 12. Principais modificações que podem ser feitas à estrutura de decavanadatos encontradas na literatura.

Freqüentemente a estratégia se baseia na escolha de cátions orgânicos ou inorgânicos de atividade já conhecida para a finalidade desejada, seja biológica, catalítica, eletroquímica ou outras. De acordo com o CSD (*Cambridge Structural Database*), atualmente existem cerca de 310 trabalhos publicados contendo o decavanadato associado a cátions orgânicos ou complexos catiônicos de metais de transição com ligantes orgânicos. Este número é aproximadamente o dobro daquele encontrado há cinco anos, o que demonstra o interesse crescente pela síntese de novos sais de V_{10} para as mais diversas aplicações.

Dentre os complexos de metais de transição mais comuns associados ao V_{10} encontram-se os metais Mn^{II} ,⁷⁰ Zn^{II} ,⁷¹ Co^{II} ,⁷¹ Ni^{II} ,⁷² Cu^{II} ⁷³ e Ag^I .⁷¹ Metodologias sintéticas que empregam um segundo íon metálico têm produzido sais de decavanadato iônicos, em que as entidades metálicas encontram-se separadas (FIGURA 13a),^{74, 75} sais em que o polioxoânion encontra-se decorado com os complexos metálicos através de seus oxigênios terminais ou em ponte (FIGURA 13b),⁷⁰ ou polímeros heterometálicos.^{76, 77} Entretanto, a racionalização das estratégias de síntese desses produtos é desafiadora, uma vez que as condições que levam à formação de sais discretos, do V_{10} decorado com complexos metálicos ou de polímeros de coordenação não são claras.

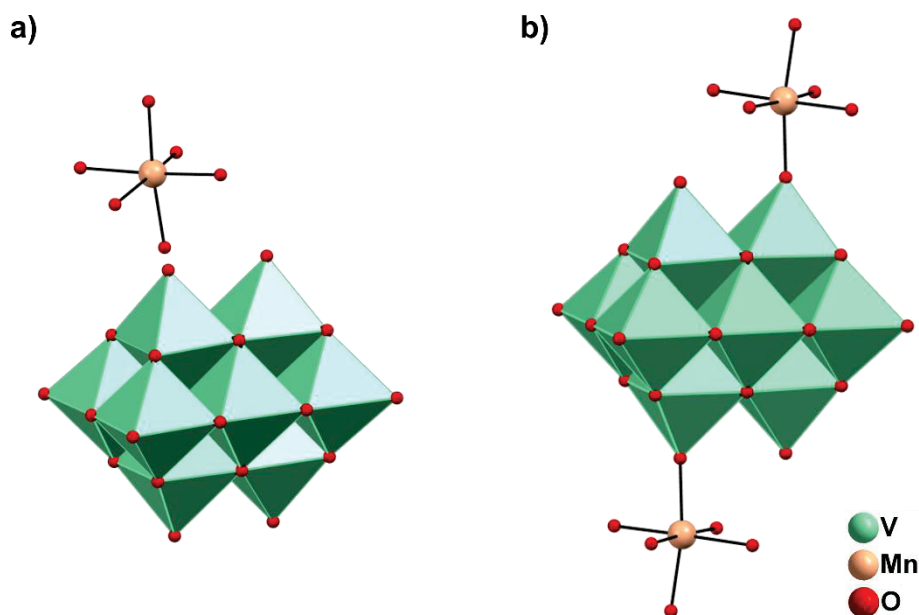


FIGURA 13. Exemplos de estruturas de decavanadato com complexos metálicos catiônicos. **a)** Estrutura do sal $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, evidenciando um dos complexos $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$ como estrutura discreta representado em bola e bastão. **b)** Estrutura de $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, evidenciando os complexos $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$ decorando o ânion decavanadato representados em bola e bastão. Os átomos de hidrogênio e os cátions orgânicos foram removidos de ambas as estruturas para maior ênfase sobre as partes inorgânicas.

A combinação do V_{10} com complexos de Cu^{II} tem produzido estruturas que se enquadram em todas as classes supramencionadas.⁷³⁻⁷⁷ Esses compostos têm sido bastante explorados em aplicações catalíticas, como a oxidação de cicloalcanos,⁷³ oxidação de água⁷⁸ e a formação de ligações C–N para a síntese de aminas primárias.⁷⁹ Contudo, a maioria dos trabalhos encontrados é de síntese e caracterização de novos sais de V_{10} com Cu^{II} , sem a exploração de suas possíveis propriedades.

Já a associação do V_{10} com contraíons orgânicos, em sua grande maioria, avalia o efeito do pK_a da molécula orgânica no grau de protonação do ânion, além da formação de interações intermoleculares sobre o empacotamento cristalino da estrutura como um todo.⁸⁰ Grande parte dos produtos formados contêm cátions com grupamentos amina em sua estrutura, como aminas alifáticas,^{81, 82} cíclicas^{83, 84} e piridinas,^{85, 86} permitindo a formação de extensas malhas de ligações de hidrogênio. Por vezes, a incorporação de metais alcalinos ou alcalino-terrosos provenientes do material de partida, como NaVO_3 ou Na_3VO_4 , ou de bases adicionadas ao meio reacional, como KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre outras, promove a formação de redes supramoleculares bastante complexas. Esses metais podem ser incorporados aos sais na forma de aquocomplexos ou complexos com ligantes orgânicos isolados^{87, 88}

ou ligados ao ânion decavanadato, podendo formar até mesmo polímeros de coordenação.^{89, 90}

Apesar do crescimento nos últimos anos, ainda são poucos os trabalhos que empregam seus produtos para fins biológicos, e a maioria se utiliza de um possível efeito sinérgico entre o cátion de ação conhecida e o ânion decavanadato. Por exemplo, o decavanadato associado à metformina, $(\text{Metf})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, tem sido estudado há pelo menos sete anos quanto ao seu potencial para o tratamento da diabetes tipo I e tipo II.⁹¹⁻⁹⁵ Os resultados têm apontado para uma promissora atividade insulinomimética, com baixa toxicidade e também aumentando a produção de insulina.⁹¹ Recentemente a versatilidade do sal foi demonstrada em um estudo envolvendo seu uso contra células de melanoma humano UACC-62. A toxicidade do sal de metformina com V_{10} foi equivalente àquela do V_{10} isolado, mas 10 vezes maior do que a toxicidade do ortovanadato (V_1).⁶⁷

Muitos estudos têm se utilizado da associação do V_{10} com modelos de micelas reversas,⁹⁶ filmes de langmuir⁹⁷ e balsas lipídicas (*lipid rafts*)⁹⁷ a fim de compreender melhor a interação do ânion com a membrana plasmática de células e avaliar o efeito dos cátions orgânicos neste processo. Nesse sentido, Chatkon e colaboradores estudaram a associação de metformina- V_{10} com a superfície de micelas reversas (FIGURA 14). Estudos espectroscópicos demonstraram que a presença do cátion orgânico mudou a organização das moléculas de água próximas à interface e melhorou a interação do V_{10} com a superfície da micela reversa, sugerindo que o cátion possa auxiliar na captação celular do V_{10} .²

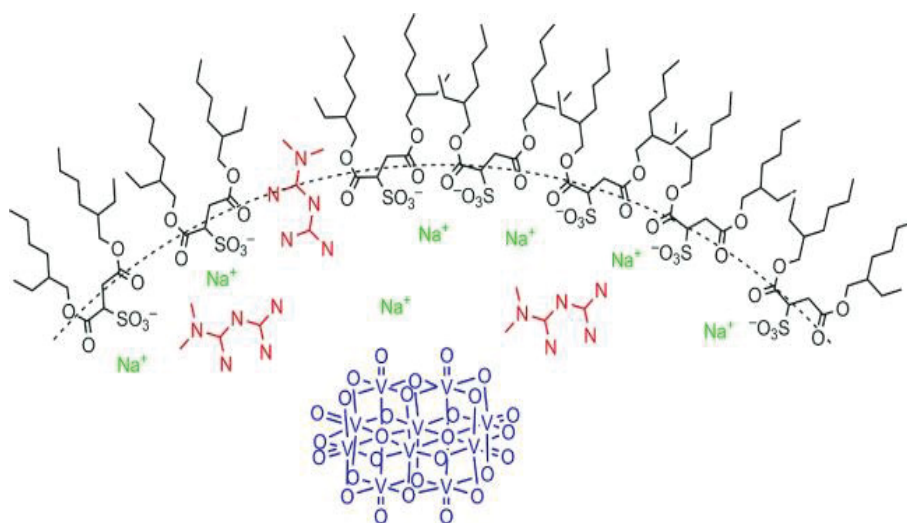


FIGURA 14. Representação esquemática da interação de $(\text{Metf})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com a micela reversa proposta a partir de dados de RMN e IV.

FONTE: CHATKON, A. 2013.²

Uma contribuição do nosso grupo de pesquisa ao estudo das propriedades biomédicas de sais de V_{10} é a associação entre o V_{10} e a nicotinamida (vitamina B3, $(3\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(3\text{-pca})$, **NicoV₁₀**), e seu isômero isonicotinamida ($(4\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(4\text{-pca})$, IsoV₁₀, onde pca = piridinacarboxamida). Os compostos foram avaliados em seu efeito sobre a bactéria *Escherichia coli* e o protozoário *Giardia intestinalis* (FIGURA 15). A presença dos cátions orgânicos potencializou em até 4 vezes o efeito da inibição do crescimento de culturas de *E. coli* em relação ao decavanadato de sódio ($[\{\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n]$, NaV₁₀).⁹⁸

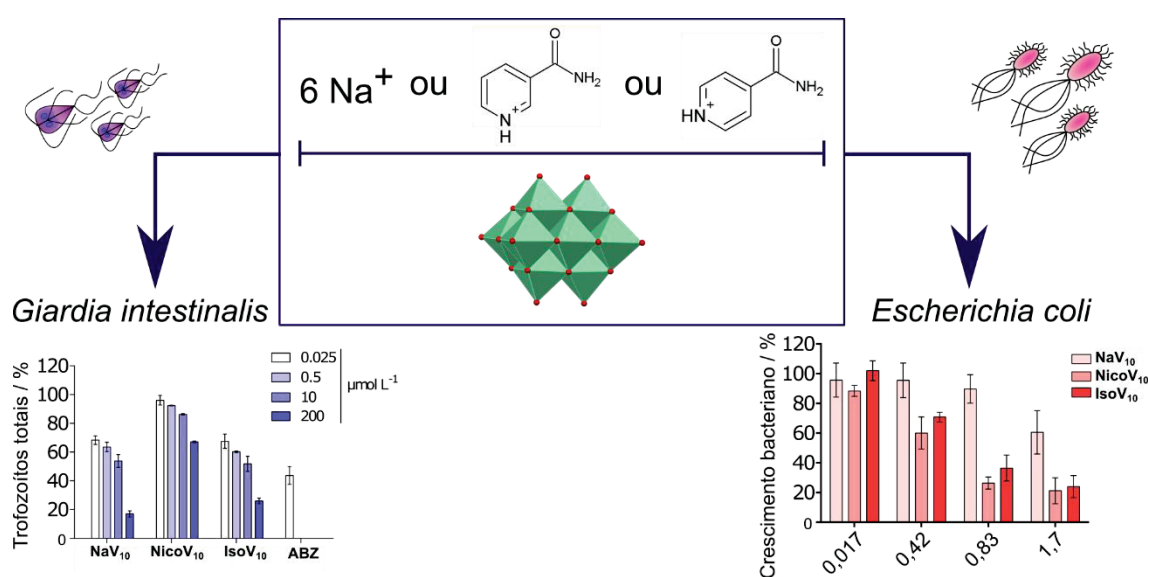


FIGURA 15. Esquema representativo do tratamento de trofozoítos de *Giardia intestinalis* e de bactérias *Escherichia coli* com os compostos $(3\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{pca}$ (**NicoV₁₀**) e $(4\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{pca}$ (IsoV₁₀).

Os compostos apresentados acima também se mostraram eficazes em remover as *Giardia intestinalis* aderidas a superfícies de poliestireno ou a uma monocamada de células renais normais de mamíferos (células Vero), mecanismo importante para a virulência dos parasitas. Além disso, ambos os sais se mostraram menos tóxicos às células Vero do que o medicamento de referência Albendazol, o que é representativo da importância de se avaliar as ações biológicas do V_{10} associado a diferentes cátions orgânicos.⁹⁸

Uma classe de cátions que vem sendo explorada na descrição estrutural dos decavanadatos, mas que ainda foi pouco avaliada em suas aplicações é a das poliaminas. Durante o doutorado-sanduíche buscou-se aliar a química dos decavanadatos com os interesses do grupo da Profa. Paola Paoli (*Università degli*

Studi di Firenze (UniFI), os quais são voltados para o *design* e a caracterização estrutural de substâncias com potencial ação terapêutica, principalmente baseados em compostos poliamínicos. Uma vez que possuem vias de reconhecimento e transporte nas células, as poliaminas são boas candidatas para o desenvolvimento de uma gama de novos agentes terapêuticos, incluindo para fins anticâncer e antimicrobiano.⁹⁹ Exemplos de poliaminas biogênicas são a putrescina, a espermina e a espermidina (FIGURA 16).

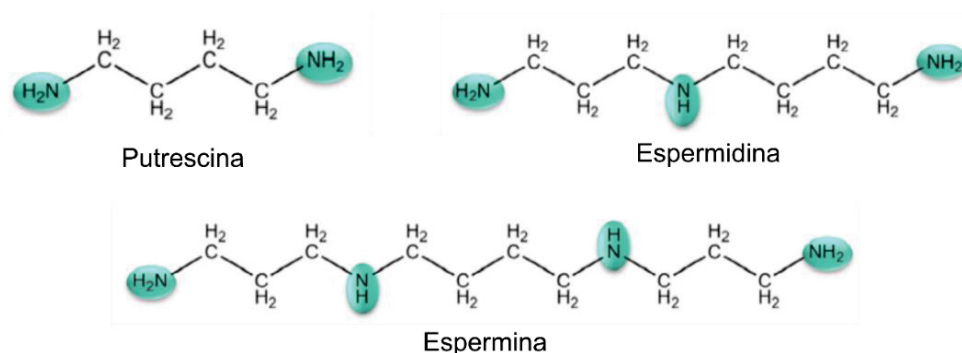


FIGURA 16. Estruturas das poliaminas biogênicas putrescina (1,4-diaminobutano), espermidina (1,8-diamino-4-azaoctano) e espermina (*N,N'*-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano).

FONTE: JASTRZAB, R. (2017).¹⁰⁰

2.6 O decavanadato como agente auxiliar para o tratamento do câncer

Uma das propriedades farmacológicas mais estudadas do ânion V_{10} é sua atividade anticâncer. A maioria dos estudos se utiliza de sais de V_{10} com uma variedade de cátions orgânicos ou inorgânicos, visando a um possível efeito sinérgico entre um cátion de ação biológica conhecida e o ânion decavanadato. Por exemplo, o V_{10} com carnitina como contraíon foi avaliado em sua atividade frente a várias linhagens de células tumorais de murinos e humanos. A atividade do decavanadato contendo o contraíon orgânico foi aumentada de 6 a 10 vezes em relação ao ortovanadato e ao decavanadato de sódio, inibindo seletivamente o crescimento das células cancerosas. A toxicidade específica para células cancerosas, quando comparada a fibroblastos, foi atribuída à alta estabilidade do ânion decavanadato em meio ácido, condição que prevalece em células tumorais.⁹⁰

Mais recentemente, o agente fotossensibilizante iodoBodipy (iodo-boro-dipirrometeno) foi associado ao V_{10} com o objetivo de se testar o sal resultante em terapia fotodinâmica contra o câncer. A IC_{50} (concentração citotóxica a 50% da

população de células) do sal contra células de hepatocarcinoma humano (HepG2) sob irradiação com luz branca foi de $1,49 \mu\text{mol L}^{-1}$, superior àquela do iodoBodipy ou do V_{10} isolados.¹⁰¹ Em outro trabalho recente, um sal de V_{10} com tetrabenzilamônio, $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentou atividade antiproliferativa contra células agressivas de câncer de mama MBA-MB231. Além de impedir a reprodução das células, o sal também se mostrou efetivo contra a migração das mesmas, exibindo potencial antitumoral.⁸²

Entre os grandes desafios no tratamento do câncer, pode-se citar a resistência a múltiplas drogas, a qual é a principal causa das grandes diferenças observadas nos tratamentos entre pacientes com o mesmo tipo de câncer.^{102, 103} As principais proteínas envolvidas nessa resistência são as ABC (*ATP-Binding Cassette*) ATPases. Elas são proteínas de membrana responsáveis pelo transporte de vários produtos endógenos e exógenos, incluindo os quimioterápicos do meio intra para o meio extracelular (FIGURA 17).¹⁰² Nesse sentido, a administração concomitante de quimioterápicos e agentes capazes de inibir esses transportadores ABC tem sido uma estratégia bastante explorada recentemente na busca de tratamentos mais eficazes contra o câncer.¹⁰⁴

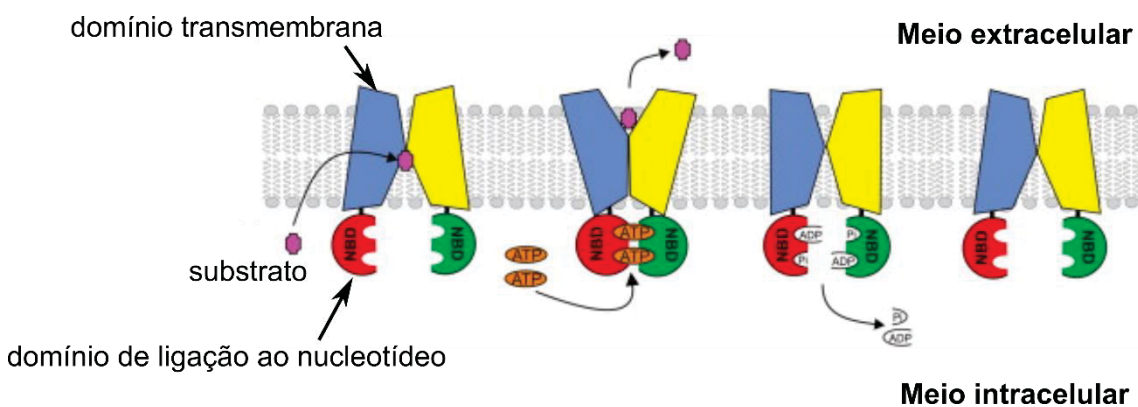


FIGURA 17. Funcionamento de um transportador ABC. Mediante ligação de um substrato (um agente quimioterápico, por exemplo), duas moléculas de adenosina trifosfato (ATP) se ligam ao domínio de ligação ao nucleotídeo (NBD) da proteína, fornecendo energia para que esta mude sua conformação e expulse o substrato para fora do ambiente celular. Mediante a quebra do ATP em adenosina difosfato (ADP), a proteína retorna à sua conformação inicial, pronta para fazer o efluxo do próximo substrato.

Sabe-se que vanadatos em geral são potentes inibidores de enzimas dependentes de fosfato.⁶⁸ Transportadores ABC são ATPases transmembrana compostas basicamente por três partes: *i*) um pequeno domínio extracelular, *ii*) um domínio transmembrana predominantemente hidrofóbico e *iii*) um domínio intracelular, mais hidrofílico, onde se ligam as moléculas de ATP das quais depende o

funcionamento do transportador (FIGURA 18).¹⁰² O domínio de ligação ao nucleotídeo é normalmente conservado entre os diferentes tipos de transportadores ABC, o que significa que suas sequências de resíduos de aminoácidos mudam muito pouco entre uma proteína e outra. Entretanto, o mesmo não ocorre com o domínio transmembrana, o qual apresenta sequências muito diversas entre diferentes transportadores.¹⁰²

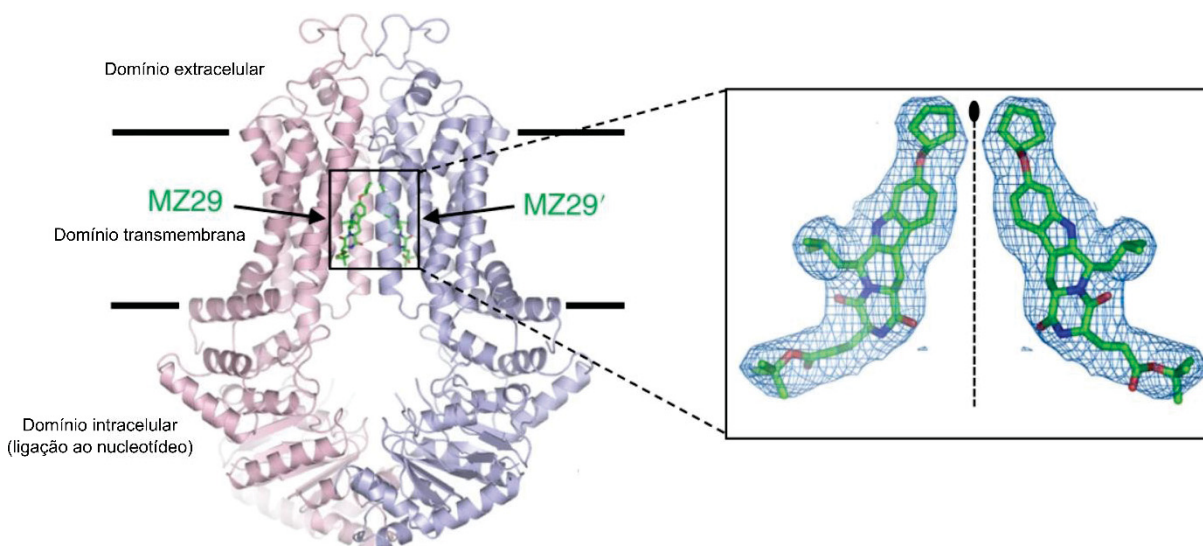


FIGURA 18. Representação geral de um transportador ABC com seus três domínios: o domínio extracelular, o domínio transmembrana e o domínio intracelular de ligação ao nucleotídeo (ATP). Nesta representação, o inibidor denominado MZ29 (representado à esquerda) encontra-se ligado ao domínio transmembrana da proteína.

FONTE: Adaptado de JACKSON, M. S., 2018.¹⁰⁵

A interação do decavanadato com ABC ATPases não é desconhecida: o V_{10} foi três vezes mais eficaz que o VO_4^{3-} na inibição da MutS de *Escherichia coli* e de *Pseudomonas aeruginosa*, uma proteína pertencente à superfamília das ABC ATPases.¹⁰⁶ Um estudo por *docking* molecular apontou que o sítio onde o V_{10} se liga na MutS é estruturalmente semelhante ao de outras proteínas, inclusive de outras ABC ATPases.¹⁰⁶ Isso justifica a realização de mais estudos que envolvam a interação entre o decavanadato e/ou outros polioxovanadatos com essa família de proteínas.

2.7 Estudos de identificação das espécies químicas em soluções do decavanadato

Um dos obstáculos ao se fazer estudos de aplicações biológicas de polioxometalatos é a sua rica química em solução. Especialmente em solução aquosa,

os POMs podem sofrer reações de hidrólise e se quebrar em espécies de menor nuclearidade, ou ainda sofrer reações de condensação adicionais para formar POMs maiores do que a espécie original em estado sólido. Além disso, dependendo da natureza do meio, se oxidante ou redutor, podem surgir espécies do átomo adendo em estados de oxidação diferentes do POM de partida.^{60, 61}

Diversas técnicas têm sido empregadas na tentativa de compreender as espécies formadas a partir da solubilização dos POMs em meio aquoso. Dentre elas, algumas merecem destaque:⁶¹

✓ Potenciometria: foi uma das primeiras técnicas utilizadas para estudar a especiação de POMs. Constantes de formação e coeficientes estequiométricos são calculados para uma espécie em relação a outra, e o resultado final são diagramas de distribuição de diferentes espécies em pHs variando de 1,0 a 14,0. Um exemplo encontra-se na FIGURA 19.

✓ Espectroscopia de ressonância magnética multinuclear (RMN): é uma técnica amplamente utilizada na análise de POVs em solução, dada a abundância de 99,75% do núcleo de ⁵¹V. Pode ser aliada ao RMN de ¹⁷O para ampliar o entendimento sobre o sistema.

✓ Espectrometria de massas com ionização por *electrospray*: é uma técnica muito útil que possui um limite de detecção baixo, podendo ser facilmente utilizada em soluções bastante diluídas. Entretanto, é ideal aliá-la a outras técnicas, pois a ionização da amostra pode levar a quebras adicionais das espécies em solução, levando a interpretações errôneas dos espectros.

✓ Espalhamento de raios X a baixo ângulo: é uma técnica moderna, não destrutiva capaz de atribuir o tamanho, formato, reatividade e interações de espécies em solução com uma resolução de até 1,0 nm. A desvantagem é que normalmente requer radiação síncrotron para a análise das amostras.

Apesar da importância dos estudos dos POMs em solução, esse ainda é um campo que carece de trabalhos mais aprofundados. O grande impedimento encontra-se em interpretar os espectros corretamente, analisar as intensidades e posições dos sinais obtidos e atribuí-los às espécies mais prováveis. Além disso, também é importante realizar os estudos em água e também no meio de cultura utilizado nos ensaios biológicos. Esses meios contêm uma ampla gama de aminoácidos, vitaminas,

sais e tampões que podem interagir de diversas formas com os átomos adendos dos POMs, resultando em equilíbrios diferentes daqueles observados em solução aquosa.

Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa tem oferecido importantes contribuições à compreensão da especiação de POVs em solução aquosa e em diversos meios de cultura tanto de células de mamíferos quanto bacterianos. As principais técnicas empregadas têm sido o RMN de ^{51}V , para observar espécies de vanádio(V), as quais são diamagnéticas, e a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), para estudar espécies de vanádio(IV) e de valência mista.

Em uma de nossas primeiras contribuições, estudos em meio de cultura bacteriano *Luria-Bertani* (LB) dos POVs $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})]$ (V_{15}) e $\text{K}(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (V_{14}) mostraram que o V_{14} se quebra em LB formando predominantemente V_{10} . A predominância do ânion decavanadato no meio foi considerada responsável pela maior toxicidade do V_{14} à bactéria *Escherichia coli*, ao passo que o V_{15} , mais estável no meio, apresentou propriedades quimioprotetoras à bactéria frente ao agente alquilante do DNA dietilsulfóxido.¹⁰⁷ Em outro trabalho, o maior efeito quimioprotetor do $(\text{NH}_4)_2(\text{Me}_4\text{N})_5[\text{V}^{\text{IV}}_{12}\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{42}]\cdot\text{Me}_4\text{NI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{V}_{18\text{I}}$) em comparação ao $[\{\text{K}_6(\text{OH}_2)_{12}\text{V}^{\text{IV}}_{11}\text{V}^{\text{V}}_7\text{O}_{41}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n]$ ($\text{V}_{18\text{P}}$) também foi atribuído à sua grande estabilidade em meio LB, comprovada por RMN de ^{51}V e RPE.¹⁰⁸

O POV mais estudado em solução é o ânion decavanadato. Sua dinâmica de especiação tem sido avaliada por diversas técnicas, em diversos meios biológicos e em temperaturas e pHs diferentes (FIGURA 19a).⁶¹ Mediante a solubilização de um sal de V_{10} , o complexo equilíbrio de espécies de vanádio originado é determinado principalmente pela concentração do metal, pelo pH e pela força iônica do meio (FIGURA 19b).¹⁰⁹ As principais formas encontradas em solução aquosa são $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ / $[\text{HVO}_4]^{2-}$ (V_1 e V_1' respectivamente), $[\text{HV}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2), $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4), $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V_5) e $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}), em diversos estados de protonação.¹⁰⁹ A TABELA 1 mostra as principais espécies de vanádio(V) em meio aquoso e seus deslocamentos químicos em espectros de RMN de ^{51}V .

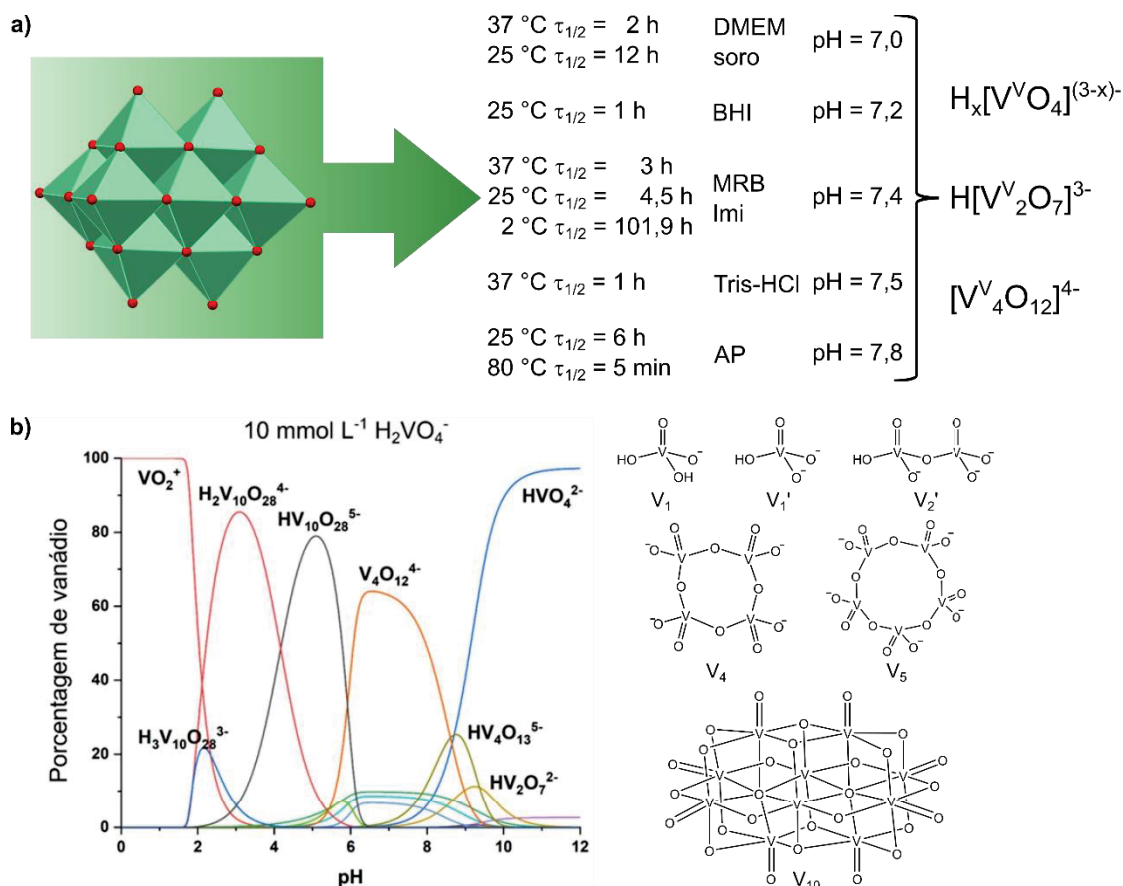


FIGURA 19. a) Tempos de meia-vida ($\tau_{1/2}$) atribuídos ao ânion decavanadato em diferentes meios e tampões biológicos, temperaturas e pHs. DMEM = meio de Eagle modificado por Dulbecco; soro = soro fisiológico; BHI = infusão cérebro coração; MRB = tampão de respiração mitocondrial; Imi = tampão imidazol; Tris-HCl = tampão tris(hidroximetil)aminometano-HCl; AP = tampão fosfatase alcalina. À extrema direita na figura encontram-se as principais espécies encontradas no meio mediante solubilização do V_{10} . Soluções a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de V_{10} . **b)** Diagrama de distribuição relacionando a predominância das diferentes espécies de íons oxovanadato em diferentes faixas de pH na presença de V_1 aquoso a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. À direita são mostradas as estruturas de $[H_2VO_4]^- / [HVO_4]^{2-}$ (V_1 e V_1' respectivamente), $[HV_2O_7]^{3-}$ (V_2'), $[V_4O_{12}]^{4-}$ (V_4), $[V_5O_{15}]^{5-}$ (V_5) e $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (V_{10}).

FONTE: Adaptado de GUMEROVA, N. I. 2020⁶¹ e POSTAL, K. 2021.¹¹⁰

TABELA 1. Espécies de oxovanádio(V) encontradas em solução em meio aquoso, seus pKas (onde couber) e seus deslocamentos químicos (δ) mediante análise por RMN de ^{51}V

Espécie	pKa	$\delta(^{51}\text{V})$, ppm
$[VO_4]^{3-}$		-541
$[HVO_4]^{2-}$	13,4	-539
$[H_2VO_4]^-$	7,91	-560
$[V_2O_7]^{4-}$		-561
$[HV_2O_7]^{3-}$	9,74	-564
$[H_2V_2O_7]^{2-}$	8,29	-573
$[HV_3O_{10}]^{4-}$		~ -570
$[V_4O_{13}]^{6-}$		Entre -566 e -585
$[HV_4O_{13}]^{5-}$	8,9	Entre -566 e -585
$[V_4O_{12}]^{4-}$		-578
$[V_5O_{15}]^{5-}$		-586
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$		-422, -496, -513
$[HV_{10}O_{28}]^{5-}$	6,14	-424, -500, -516
$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$	3,68	-425, -506, -524
$[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$	1,57	-427, -515, -534
$[VO_2]^+$		-545

Alguns estudos apontam que a presença de cátions orgânicos em solução junto ao ânion decavanadato pode alterar sua estabilidade no meio.^{2, 30} Contudo, a escassez de estudos em solução de sais de V_{10} com cátions orgânicos dificulta a comparação dos sistemas com dados da literatura e um aprofundamento maior dos estudos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar sais de decavanadato com diferentes classes de cátions de interesse biológico e/ou ambiental e avaliar padrões estruturais e de reatividade para a compreensão dos mecanismos de ação em diversas aplicações.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar e caracterizar sais de decavanadato com cátions orgânicos nitrogenados por técnicas espectroscópicas e difratométricas.
- ✓ Caracterizar os produtos das reações no estado sólido empregando métodos difratométricos (difratometria de raios X de pó e de monocristal), gravimétricos e por espectroscopia vibracional.
- ✓ Avaliar a capacidade de inibição de transportadores ABC *in vitro*.
- ✓ Estudar a estabilidade dos sais de decavanadato em solução aquosa e no meio de cultura.
- ✓ Sintetizar sais de decavanadato associado aos corantes catiônicos rodamina B e azul de metileno.
- ✓ Avaliar o efeito da interação dos sais de decavanadato com soluções aquosas dos corantes catiônicos rodamina B e azul de metileno e investigar os processos envolvidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Descrição da aparelhagem e técnicas de análise para caracterização dos produtos

As análises de caracterização dos compostos sintetizados foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR), exceto quando citado.

4.1.1 Dosagem de vanádio

4.1.1.1 Titulação redox

O teor de vanádio foi aferido por meio de uma técnica de titulação por oxído-redução descrita na literatura.¹¹¹ Uma solução aquosa de sulfato ferroso amoniacal, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ foi usada como titulante e difenilamina sulfonato de bário, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6\text{S}_2$, foi o indicador redox. As amostras (aproximadamente 40,0 mg) foram digeridas em 40 mL de uma solução aquosa de H_2SO_4 a $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ antes da titulação. Todas as titulações foram feitas em triplicata.

4.1.1.2 Gravimetria

A dosagem de vanádio foi feita por calcinação de 50 a 100 mg dos compostos em um forno do tipo mufla SP Labor SP-1200, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Para todas as amostras, os sólidos resultantes foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e difração de raios X (DRX) de pó. Neste trabalho o pentóxido de vanádio(V) (V_2O_5) foi invariavelmente obtido.

4.1.1.3 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As amostras pesadas (entre 10,0 e 15,0 mg) foram previamente digeridas em 50 mL de uma solução aquosa de HNO_3 a 15%. O teor de vanádio foi determinado

em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Optima 8300 com visão axial e radial no LAMAQ (Laboratório Multiusuários de Análise Química) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

4.1.2 Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras foram analisados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, através de uma técnica de combustão em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II, empregando atmosfera de oxigênio.

4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier

Os espectros de IV foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem MB100 ou em um espectrofotômetro Bruker Vertex 70, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram adquiridos a partir dos compostos macerados em pastilhas de KBr.

4.1.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, o qual foca a radiação incidente em uma área de $1\text{ }\mu\text{m}^2$. Os espectros foram registrados com excitação a laser de He-Ne ($633,120\text{ nm}$) na faixa de 0 a 2750 cm^{-1} com resolução de $0,02\text{ cm}^{-1}$.

4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi feita em um instrumento TGA Q500 da TA Instruments, operado pela Central Analítica do Instituto de Química da

Universidade de São Paulo ou, alternativamente, em um equipamento Netzsch STA449 F3 Jupiter equipado com forno de carvão de silício, localizado no Departamento de Química da UFPR. De 3 a 8 mg de cada amostra foram aquecidos em cadinhos de alumínio de 25 °C a 900 °C com uma rampa de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N_{2(g)}/O_{2(g)}.

4.1.6 Difractometria de raios X (DRX) de pó

Os difratogramas de pó foram obtidos a partir das amostras maceradas em suportes de sílica em um equipamento Shimadzu XRD-7000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com voltagem de 40 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 0,02 s⁻¹ em 2 θ . As varreduras foram feitas de 5 a 50 ° 2 θ .

4.1.7 Difractometria de raios X (DRX) de monocristal

Monocristais dos produtos obtidos foram embebidos em óleo mineral e depositados em um suporte polimérico amorfo sob fluxo de nitrogênio e analisados por difratometria de raios X de monocristal em um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com um detector Photon 100 CMOS, usando radiação Mo-K α ou Cu-K α . Dados de intensidade foram medidos através de varreduras ω e ϕ em cortes finos. O processamento dos dados foi feito usando o programa APEX3.³⁵ As estruturas foram determinadas através das rotinas de fase intrínsecas no programa SHELXT¹¹² e refinadas pelo método de mínimos quadrados de matriz completa, sobre F²'s, no programa SHELXL.¹¹² O refinamento de átomos diferentes de hidrogênio foi feito usando parâmetros térmicos anisotrópicos. Fatores de espalhamento para átomos neutros foram tirados da literatura.¹¹³ Detalhes do processo de refinamento das estruturas de cada um dos produtos encontram-se no ANEXO 1. Todas as tabelas geradas mediante o processo de refinamento para todas as estruturas encontram-se nos ANEXOS 2 ao 11.

4.1.8 Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta/visível (UV/Vis)

O espectro de refletância difusa foi registrado em um espectrofotômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda 1050 equipado com três detectores de PMT/InGaAs/PbS. Cerca de 10,0 mg de amostra sólida foram dispersos em 1,0 mL de óleo mineral e a dispersão resultante foi prensada entre duas superfícies de quartzo. Caso necessário, a amostra foi diluída com a adição de óleo mineral.

4.1.9 Espectroscopia eletrônica na região do UV/Vis

Os espectros UV/Vis foram adquiridos a partir de soluções aquosas em um espectrofotômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda 1050 equipado com três detectores de PMT/InGaAs/PbS. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

4.1.10 Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{51}V

As análises por RMN de ^{51}V empregaram um equipamento Bruker AVANCE 400 a 9,4 T equipado com uma sonda multinuclear de detecção direta (5 mm). O registro dos espectros ocorreu a 303 K com 500 μL de cada amostra, utilizando pulsos de 90°. Os espectros foram registrados com 2048 varreduras, com um intervalo entre ciclos de 0,1 s e tempos de aquisição de 0,218 s, ao longo de uma janela espectral de 714 ppm com frequência de aquisição do núcleo de ^{51}V de 105,25 MHz. VOCl_3 puro em capilar foi utilizado como referência externa para os espectros, fixando-se o sinal em 0,00 ppm. Soluções-estoque das amostras foram feitas em água ou dmsO a 1,0 ou 10,0 mmol L^{-1} e foram diluídas para concentrações finais de 1,0 ou 0,050 mmol L^{-1} em água ou Meio de Eagle Modificado por Dulbecco (DMEM). D_2O a 10% foi utilizado como solvente deuterado apenas para o ajuste do equipamento.

4.1.11 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram registrados nas amostras sólidas pulverizadas, em solução aquosa ou em meio de cultura, a temperatura ambiente e a 77 K. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker EMX-Micro operando em banda X (9,5 GHz). O tratamento dos dados de RPE e a simulação dos espectros foram realizados pelo Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro (DQUI-UFPR) com o auxílio do programa EASYSpin.¹¹⁴

4.2 Condições experimentais e generalidades

Todas as soluções e os materiais utilizados nos ensaios biológicos, como ponteiras, tubos plásticos e frascos de vidro, foram esterilizados em autoclave vertical modelo AV75, Digitale. A água empregada nas reações e ensaios biológicos (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) foi previamente destilada e purificada em um purificador de água MilliQ.

Os ensaios biológicos foram realizados em câmaras de fluxo laminar. As culturas celulares foram mantidas em garrafas de cultivo de acrílico em meio DMEM alta glucose com pH entre 7,2 e 7,4. O meio foi suplementado com soro bovino fetal a 10%, estreptomicina/penicilina a $100 \text{ unidades mL}^{-1}$ e anfotericina a $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$. As células foram incubadas em estufa de cultura ESCO, Modelo CCL-170B-8, a 37°C e 5% de CO_2 .

4.3 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram utilizados conforme recebidos do fabricante. A TABELA 2 lista todos os reagentes e solventes utilizados ao longo deste trabalho.

TABELA 2. Lista de reagentes utilizados em todas as etapas deste trabalho e especificações do fabricante

Nome	Fórmula	Grau de pureza (%)	Fabricante
Metavanadato de sódio	NaVO ₃	98,0	Aldrich
Metavanadato de amônio	NH ₄ VO ₃	99,0	Vetec
Pentóxido de vanádio(V)	V ₂ O ₅	≥ 99,6	Aldrich
Tris(hidroximetil)aminometano (tris)	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	99,0	Aldrich
N,N'-dimetiletilenodiamina (dmeda)	CH ₃ NH(CH ₂) ₂ NHCH ₃	98,0	Aldrich
N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano (espermina, esp)	NH ₂ (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₄ NH(CH ₂) ₃ NH ₂	≥ 97,0	Aldrich
2-amino-3-metilpiridina (2,3-amp)	C ₆ H ₈ N ₂	95,0	Aldrich
Cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-io (azul de metileno, AM)	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	97,0	Aldrich
Cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dimetilamino-3-xantenilideno-dietilamônio) (rodamina B, RB)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	PA	Merck
(7-amino-8-metil-fenotiazin-3-ilideno)-dimetil-amônio (azul de toluidina, AT)	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ S	PA	Merck
Cloreto de 4-[4,4'-bis(dimetilamino)benzidrilideno]ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno]dimetilamônio (cristal violeta, CV)	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl	PA	Honeywell
Cloreto de bis[4-(dimetilamino)fenil]metanimínio (auramina-O, AO)	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ Cl	85,0	Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	PA	Aldrich
Cloreto de potássio	KCl	PA	Aldrich
Fosfato de sódio dibásico	Na ₂ HPO ₄	PA	Aldrich
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	PA	Aldrich
Tripsina			Gibco
Penicilina/Estreptomicina	-	PA	Gibco
Anfotericina	-	PA	Aldrich
Soro bovino fetal (SBF)	-	-	Gibco
DMEM alta glucose	-	-	Gibco
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	PA	Aldrich
Rodamina 123	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₃	PA	Invitrogen
Elacridar (GF 120918)	C ₃₄ H ₃₃ N ₃ O ₅	≥98,0	Aldrich

4.3.1 Preparo do tampão fosfato salino (PBS)

Para o preparo de 1,0 L de tampão solubilizam-se 8,0 g de NaCl, 0,20 g de KCl, 1,14 g de Na₂HPO₄ e 0,19 g de KH₂PO₄ em 1,0 L de água MilliQ sob agitação magnética à temperatura ambiente. O tampão é então submetido à esterilização em autoclave por 30 min, aliqotado para frascos de vidro autoclavados de 200 mL e armazenado a 4 °C.

4.3.2 Preparo do meio de cultura DMEM alta glucose

Solubilizam-se 13,49 g do DMEM alta glucose em pó (vide descrição na TABELA 3) em 1,0 L de água MilliQ à temperatura ambiente sob agitação magnética. À solução resultante são acrescentados 1,344 g de NaHCO_3 sob agitação até sua completa dissolução. O pH do meio é então ajustado para 7,2 a 7,4 com uma solução aquosa de HCl ou NaOH a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O meio é então esterilizado por filtração a vácuo no fluxo laminar em filtro com membrana de tamanho de poro $0,22 \mu\text{m}$.

TABELA 3. Composição do meio de cultura DMEM alta glucose

Componente	Concentração (mg L^{-1})
Glicina	30,0
L-arginina·HCl	84,0
L-cistina·2HCl	63,0
L-glutamina	584,0
L-histidina·HCl·H ₂ O	42,0
L-isoleucina	105,0
L-leucina	105,0
L-lisina·HCl	146,0
L-metionina	30,0
L-fenilalanina	66,0
L-serina	42,0
L-treonina	95,0
L-triptofano	16,0
Sal dissódico de L-tirosina·2H ₂ O	104,0
L-valina	94,0
Cloreto de colina	4,0
D-pantotenato de cálcio	4,0
Ácido fólico	4,0
Niacinamida	4,0
Piridoxina·HCl	4,0
Riboflavina	0,4
Tiamina·HCl	4,0
I-inositol	7,2
CaCl ₂	200,0
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,1
MgSO ₄	97,67
KCl	400,0
NaCl	6400,0
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	125,0
D-glucose	4500,0
Vermelho de fenol	15,0

Antes do uso, o meio foi alíquotado para frascos de vidro autoclavados de 200 mL, suplementado com SBF a 10%, estreptomicina/penicilina a 100 unidades mL^{-1} e anfotericina a $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e armazenado a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3 Linhagem celular utilizada

As células utilizadas nos estudos de inibição do transportador P-gp foram fibroblastos de camundongo transfectados com o gene que codifica para a proteína P-gp (NIH3T3-*ABCB1*). A linhagem celular foi proveniente do *Institut de Biologie et de Chimie des Protéines*, cedida gentilmente pelo Dr. Attilio Di Pietro.

4.3.4 Estoque da cultura de células

Uma cultura celular em garrafa de cultivo média foi tripsinizada e redispersa em 5 mL de DMEM. Essa dispersão de células foi centrifugada a 2500 rpm por 5 min, o sobrenadante foi descartado e o *pellet* resultante foi redisperso em 1,5 mL de meio DMEM, 1,2 mL de SBF e 0,3 mL de dmsO. A dispersão de células resultante foi distribuída em três tubos criogênicos de 1,0 mL e congelada em *freezer* a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h e então transferida para armazenamento em *dewar* de N_2 líquido.

4.4 Sínteses

4.4.1 Síntese de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**)

O NaVO_3 (0,610 g, 5,00 mmol) foi solubilizado em água (20 mL) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solução incolor resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e teve seu pH ajustado para 4,0 com HCl diluído, mudando imediatamente para laranja. Uma solução de 0,360 g (3,00 mmol) de tris(hidroximetil)aminometano (tris) em 10 mL água foi adicionada e o meio reacional permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente por 1 h. A solução laranja resultante recebeu uma sobrecamada de etanol (10 mL) e foi armazenada a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um béquer. Os cristais laranja que se formaram após 3 dias, foram filtrados, lavados com 10 mL de água e foram secos ao ar à temperatura ambiente.

Produto **TrisV₁₀-a**, 0,480 g, solúvel em água e dmsO.

Teores (% m/m) calculados para $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{50}\text{V}_{10}$: V, 31,3; C, 11,8; H, 4,33; N, 3,44.

Obtidos para **TrisV₁₀-a**: V, 30,3; C, 6,37; H, 3,29; N, 1,89.

4.4.2 Síntese de $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**)

Pentóxido de vanádio (V_2O_5 , 0,460 g, 2,50 mmol) foi disperso em 40 mL de água. A essa dispersão foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de tris (0,360 g, 3,00 mmol). O sistema foi agitado à temperatura ambiente por 48 h, quando a dispersão inicial se transformou em uma solução laranja. Esta recebeu uma sobrecamada de isopropanol (10 mL) e foi armazenada a 4 °C em um béquer. Os cristais laranja formados após 2 semanas, foram filtrados, lavados com 10 mL de água a 4 °C e secos ao ar.

Produto **TrisV_{10-b}**, 0,540 g, solúvel em água e dmso.

Rendimento: 63% com base na fórmula $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$.

Teores (% m/m) calculados para $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{46}\text{V}_{10}$: V, 30,1; C, 17,2; H, 4,30; N, 5,00. obtidos para **TrisV_{10-b}**: V, 30,9; C, 17,0; H, 4,20; N, 4,90.

4.4.3 Síntese de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**)

Suspendeu-se 0,460 g (2,5 mmol) de V_2O_5 em 40 mL de água e, em seguida, 10 mL de uma solução aquosa de tris (0,360 g, 3,0 mmol) foram adicionados sob agitação à temperatura ambiente. À solução laranja obtida após 48 h foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,170 g, 1,0 mmol). Após agitação à temperatura ambiente por 14 h, a dispersão alaranjada resultante foi filtrada e o precipitado formado foi descartado. A solução-mãe recebeu uma sobrecamada de isopropanol (10 mL) e foi armazenada a 4 °C em um béquer. Cristais laranja foram isolados após 20 dias.

Produto **CuTrisV₁₀**, 0,520 g, solúvel em água.

Rendimento: 64% com base na fórmula $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Teores (%) calculados para $\text{C}_8\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{50}\text{V}_{10}\text{Cu}_2$: V, 31,5; Cu, 7,90; C, 5,94; H, 3,49; N, 1,73. Teores (%) obtidos para **CuTrisV₁₀**: V, 31,4; Cu, 7,80; C, 6,20; H, 3,51; N, 1,75.

4.4.4 Síntese de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**)

O composto **CuAmpV₁₀** foi sintetizado por uma metodologia análoga àquela usada para produzir **CuTrisV₁₀**, exceto pela adição de 2-amp (103,5 µL, 1,0 mmol) à solução laranja resultante da solubilização do V₂O₅ pelo tris, juntamente com 5 mL de uma solução aquosa de CuCl₂·2H₂O (0,170 g, 1,0 mmol). Após agitação à temperatura ambiente por 48 h, a dispersão esverdeada resultante foi filtrada, o sólido foi descartado e o filtrado recebeu uma sobrecamada de isopropanol (10 mL). Cristais verde-escuros foram isolados após 12 dias de armazenamento a 4 °C em um béquer. Produto **CuAmpV₁₀**, 0,280 g, pouco solúvel em água e demais solventes orgânicos testados.

Rendimento: 33% com base na fórmula $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Teores (%) calculados para C₂₀H₅₆N₆O₄₂V₁₀Cu₂: V, 30,16; Cu, 7,52; C, 14,22; H, 3,34; N, 4,98. Teores (%) obtidos para **CuAmpV₁₀**: V, 30,2; Cu, 7,42; C, 14,30; H, 3,36; N, 4,88.

4.4.5 Síntese de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**)

Solubilizou-se 0,610 g de NaVO₃ (5,0 mmol) em 50 mL de água mediante agitação magnética e aquecimento a 100 °C. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o pH da solução foi ajustado com HCl diluído para 4,0. A coloração laranja da solução resultante indicou a formação do ânion decavanadato *in situ*. Paralelamente, 0,160 µL de *N,N'*-dimetiletilenodiamina (dmeda) (1,5 mmol) foram diluídos em 10 mL de água e a solução resultante foi vertida gota a gota sobre a solução de V₁₀. O sistema foi armazenado à temperatura ambiente em um béquer e cristais laranja já puderam ser observados algumas horas após a mistura. Estes foram isolados por filtração simples e lavados com 10 mL de água a 4 °C.

Produto **DmedaV₁₀**, 0,274 g, solúvel em água a quente.

Rendimento: 42% com base na fórmula $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Teores (% m/m) calculados para C₁₂H₅₀N₆O₃₂V₁₀: C, 11,1; H, 3,88; N, 6,46. Obtidos para **DmedaV₁₀**: C, 10,8; H, 3,74; N, 6,02.

4.4.6 Síntese de $[(H_{4esp})_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O\}_n]$ (**NaEspV₁₀**)

Uma dispersão aquosa (50 mL) com 0,610 g de $NaVO_3$ (5,0 mmol) foi aquecida até a completa solubilização do sólido. Seu pH foi ajustado para 4,0 e a cor laranja indicou a formação do ânion decavanadato. Uma solução com 0,100 g de espermina (0,5 mmol) em 10 mL de água foi gotejada lentamente sobre a solução de decavanadato que estava reservada em um béquer. Um sólido laranja misturado com uma pequena quantidade de cristais incolores começou a precipitar assim que as soluções entram em contato. A mistura de cristais formada após 24 h foi filtrada, lavada com água gelada (10 mL) e seca ao ar.

Produto **NaEspV₁₀**, 0,553 g, pouco solúvel em água e demais solventes orgânicos testados.

Teores (% m/m) calculados para $C_{10}H_{58}N_4Na_2O_{42}V_{10}$: C, 8,22; H, 4,00; N, 3,83. Obtidos para **NaEspV₁₀**: C, 8,61; H, 3,86; N, 3,86.

4.4.7 Síntese de $(H_{4esp})_3[V_{10}O_{28}]_2\cdot 14H_2O$ (**EspV₁₀**)

Uma dispersão de NH_4VO_3 (0,585 g, 5,0 mmol) em 50 mL de água foi levada à fervura até sua completa solubilização. Após ajuste do pH da solução resultante para 4,0 com HCl diluído para a formação de V_{10} , adicionou-se gota a gota 10 mL de uma solução aquosa de espermina (0,100 g, 0,5 mmol), observando-se a imediata precipitação de um sólido laranja. Após 3 dias de armazenamento em um béquer a 4 °C, formaram-se cristais laranja, os quais foram isolados por filtração a vácuo e lavados três vezes com 10 mL de água gelada.

Produto **EspV₁₀**, 0,372 g, pouco solúvel em água e demais solventes orgânicos testados.

Rendimento: 80% com base na fórmula $(H_{4esp})_3[V_{10}O_{28}]_2\cdot 14H_2O$.

Teores (% m/m) calculados para $C_{30}H_{118}N_{12}O_{70}V_{20}$: C, 12,9; H, 4,27; N, 6,03. Obtidos para **EspV₁₀**: C, 12,9; H, 4,20; N, 5,94.

4.4.8 Síntese de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**)

O metavanadato de sódio (NaVO_3 , 0,610 g, 5,00 mmol) foi disperso em 20 mL de água e aquecido a 100 °C sob agitação até entrar completamente em solução. A solução resultante teve seu pH ajustado para 4,0 com HCl diluído a fim de formar V_{10} (solução laranja). Uma solução de 0,302 μL (3,0 mmol) de 2-amino-3-metilpiridina em 10 mL de água foi então lentamente gotejada sobre a solução de decavanadato à temperatura ambiente, observando-se a formação de pequenos cristais, alguns instantes após as soluções de ambos os reagentes entrarem em contato. O sistema foi armazenado à temperatura ambiente em um béquer e os cristais foram posteriormente lavados com 10 mL de água gelada (4 °C) e secos ao ar.

Produto **2,3-AmpV₁₀**, 0,323 g, solúvel em dmsO.

Rendimento: 38% com base na fórmula $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Teores (% m/m) calculados para $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_{32}\text{V}_{10}$: C, 25,7; H, 3,71; N, 9,98. Obtidos para **2,3-AmpV₁₀**: C, 25,8; H, 3,57; N, 9,88.

4.4.9 Síntese de $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**)

O composto $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**) foi preparado seguindo um procedimento desenvolvido pelo aluno de iniciação científica Viktor Kalbermatter Boell.¹¹⁵ Uma dispersão de NaVO_3 (0,609 g, 5,0 mmol) em 30 mL de água foi aquecida a 100 °C por 5 min sob agitação magnética. Após resfriamento à temperatura ambiente, o pH da solução incolor resultante foi ajustado para 4,0 com HCl diluído, resultando em uma solução laranja, a qual foi transferida para um tubo de ensaio com capacidade para 70 mL. Então, uma solução de RB (0,240 g, 0,5 mmol) em 30 mL de água foi adicionada lentamente, formando uma sobrecamada. Após 7 dias, os cristais verde-escuros formados foram filtrados a vácuo, lavados 2 x com 2,0 mL de água gelada e secos sob vácuo.

Produto **RBV₁₀**, 1,17 g, solúvel em dmsO e parcialmente solúvel em água e etanol.

Rendimento: 61% com base na fórmula $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Teores (% m/m) calculados para $\text{C}_{168}\text{H}_{214}\text{N}_{12}\text{O}_{60}\text{V}_{10}$: V, 13,2; C, 52,1; H, 5,57; N, 4,34. Obtidos para **RBV₁₀**: V, 13,0; C, 51,4; H, 5,21; N, 4,37.

4.4.10 Síntese de $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**)

$NaVO_3$ (0,609 g, 5,0 mmol) foi disperso em 30 mL de água e aquecido sob agitação até sua completa dissolução. O pH da solução resultante foi ajustado para 4,0, quando a solução se tornou laranja, coloração típica do ânion decavanadato. Uma solução aquosa de AM (0,096 g, 0,3 mmol) foi acrescentada gota a gota e se difundiu lentamente à solução laranja armazenada em um béquer ao longo de 24 h à temperatura ambiente. Os cristais verde-escuros formados foram filtrados a vácuo, lavados cinco vezes com 2,0 mL de água gelada e secos ao ar.

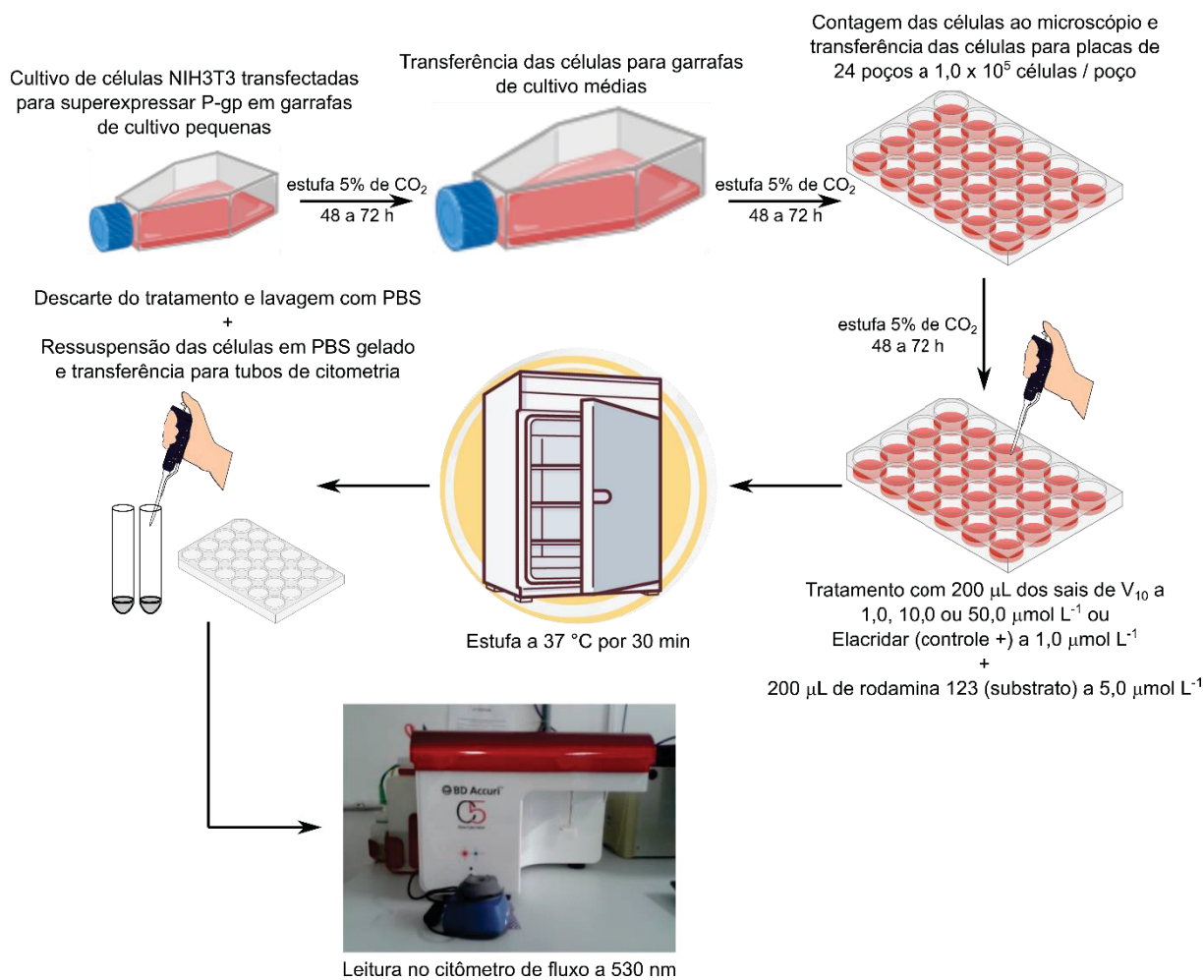
Produto **AMV₁₀**, 0,203 g, pouco solúvel em água e demais solventes orgânicos testados.

Rendimento: 17% com base na fórmula $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$.

Teores (% m/m) calculados para $C_{64}H_{106}N_{12}S_4O_{44}V_{10}$: V, 21,4; C, 32,2; H, 4,48; N, 7,05. Obtidos para **AMV₁₀**: V, 23,8; C, 32,6; H, 3,92; N, 7,03.

4.5 Avaliação do efeito dos POVs sobre a inibição do transportador P-gp

As células NIH3T3-*ABCB1* foram previamente cultivadas em 10 mL de meio DMEM suplementado até atingirem de 70 a 90% de confluência. Em seguida, as células foram inoculadas em placas de cultivo de 24 poços a uma densidade de $1,0 \times 10^5$ células por poço, e incubadas em estufa a 37 °C com 5% de CO_2 por 48 a 72 h. As culturas foram então submetidas ao tratamento com diluições de 50,0, 10,0 e $1,0 \mu mol L^{-1}$ de **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b** em DMEM a partir de soluções-estoque aquosas a $1,0$ ou $0,5 mmol L^{-1}$, ou com o inibidor de referência GF120918 (Elacridar) a $1,0 \mu mol L^{-1}$, juntamente com o substrato-modelo fluorescente rodamina 123 a $5,0 \mu mol L^{-1}$. Após este tratamento, as culturas foram novamente incubadas a 37 °C por 30 min. A seguir o meio de cultura contendo os tratamentos foi descartado e a monocamada de células foi lavada com $400,0 \mu L$ de PBS. Após a adição de $50 \mu L$ de solução de tripsina por poço, a placa foi mantida a 37 °C por 2 a 3 min até as células se desprenderem do fundo dos poços. As células soltas foram então redispersas em $300,0 \mu L$ de PBS gelado e mantidas em banho de gelo até a análise por citometria de fluxo. O ESQUEMA 1 resume o procedimento descrito acima.



ESQUEMA 1. Ilustração do esquema geral do método adotado para realização dos ensaios de inibição do transportador P-gp.

4.5.1 Análise das culturas tratadas com **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b** por citometria de fluxo

As culturas celulares tratadas com os sais de decavanadato ou com o GF120918 foram analisadas através da técnica de citometria de fluxo, em que a leitura da mediana da fluorescência emitida pelo substrato-modelo rodamina 123 determina o grau de inibição da P-gp causada pelos compostos avaliados. Células tratadas somente com rodamina 123 foram usadas como controle negativo, sendo sua mediana de fluorescência tomada como indicativa de 0% de inibição, e as células tratadas com GF120918 foram usadas como controle positivo, sendo sua mediana de fluorescência tomada como indicativa de 100% de inibição. As leituras foram feitas em um citômetro de fluxo FACSCalibur equipado com dois lasers (488 e 635 nm). Foram coletados pelo menos 10.000 eventos em que a emissão da rodamina 123 em 530 nm

foi registrada no canal FL1-H. Os ensaios foram feitos pelo menos em triplicata e os dados foram calculados como a média aritmética dos valores de fluorescência registrados pelo citômetro e o grau de dispersão foi representado pelos respectivos desvios-padrão.

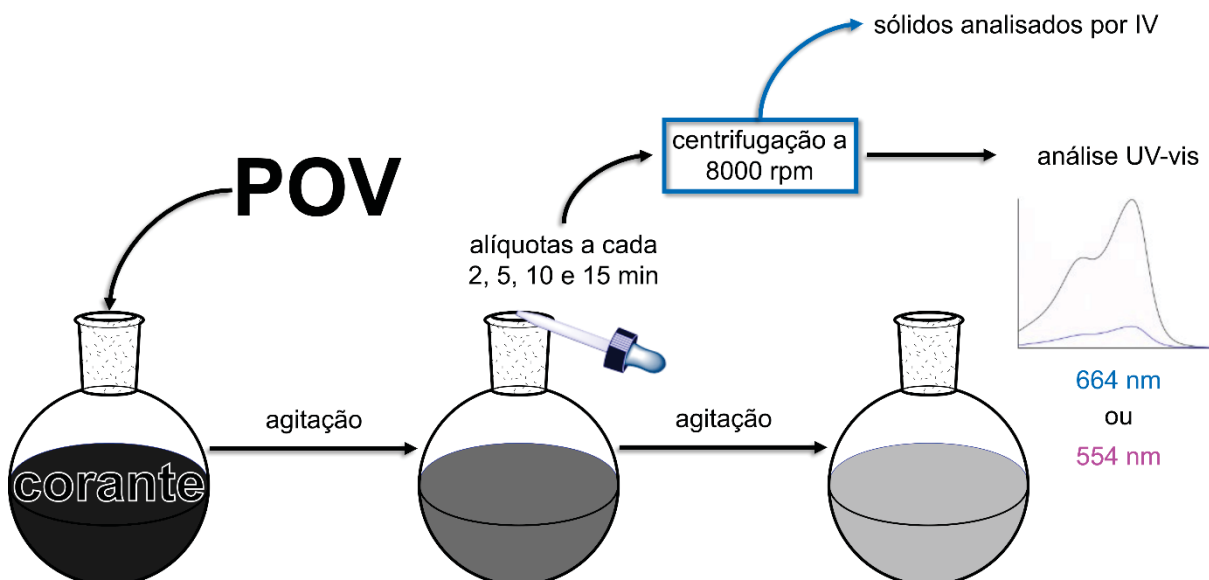
4.6 Estudos de estabilidade dos POVs em solução

Soluções-estoque das amostras foram feitas em água ou dmso a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e foram diluídas para concentrações finais de $1,0$ ou $0,050 \text{ mmol L}^{-1}$ em água, dmso ou Meio de Eagle Modificado por Dulbecco (DMEM). As diluições finais foram analisadas frescas ($t = 0 \text{ h}$) e após incubação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e 3 h . Os POVs de valência mista foram analisados por RPE, para detecção de espécies de vanádio(IV), e por RMN de ^{51}V , para a detecção de espécies de vanádio(V). Os sais de V_{10} foram analisados somente por RMN de ^{51}V . D_2O a 10% foi utilizado como solvente deuterado apenas para o ajuste do equipamento no caso das análises por RMN de ^{51}V .

4.7 Interação entre o decavanadato e corantes orgânicos em meio heterogêneo

Em um experimento típico, $10,0 \text{ mg}$ ($6,0 \text{ } \mu\text{mol}$) de **2,3-AmpV₁₀** ou de **CuAmpV₁₀** foram adicionados diretamente a 50 mL de uma solução aquosa de AM ou RB a 10 mg L^{-1} à temperatura ambiente sob agitação magnética. Alíquotas de aproximadamente 4 mL do meio de reação foram retiradas em $2, 5, 10$ e 15 min após o início da reação. Cada alíquota foi centrifugada a 8000 rpm por 1 min em uma microcentrífuga Smartspin MC-12 Joanlab. O sobrenadante foi removido cuidadosamente e subsequentemente analisado por espectroscopia na região do UV-visível na faixa de 450 a 650 nm para RB e de 550 a 700 nm para AM. O espectro dos corantes na concentração de 10 mg L^{-1} sem a adição de POV foi utilizado como controle negativo. Foi feita a leitura da absorvância da banda em 664 nm para AM e 554 nm para RB. Para o AM também foram testadas quantidades de $1,0, 2,0, 4,0$ ou $6,0 \text{ mg}$ de composto. Todos os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata

e os dados apresentados são referentes à média aritmética dos valores de porcentagem de variação da absorvância registrados e o grau de dispersão foi representado pelos respectivos desvios-padrão. A metodologia empregada nos ensaios encontra-se resumida no ESQUEMA 2.



ESQUEMA 2. Ilustração do esquema geral do método adotado para avaliar a interação entre os corantes AM e RB e os sais de decavanadato insolúveis em água **2,3-AmpV₁₀** e **CuAmpV₁₀**.

A porcentagem de descoloração das soluções aquosas dos corantes promovida por **2,3-AmpV₁₀** e por **CuAmpV₁₀** foi calculada através da fórmula apresentada na EQUAÇÃO 6.

$$\%_{\text{descoloração do corante}} = (A_0 - A)/A_0 \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde: A_0 = absorvância da solução do corante antes da adição do POV e A = absorvância medida em cada tempo desejado (2, 5, 10, 12, 15 e 20 min).

Os sólidos que restaram após a centrifugação das alíquotas e retirada dos sobrenadantes para leitura no UV-Vis foram lavados 2 vezes com água ultrapura e centrifugados a 8.000 rpm por 5 min. O sobrenadante dessas lavagens foi retirado e descartado e os sólidos foram secos à temperatura ambiente e posteriormente analisados por IV.

Alternativamente, a interação entre os POVs e os corantes em meio aquoso foi testada adicionando-se 1,0 mL de H₂O₂ ao meio de reação, e também em uma faixa

de pH de 2,0 a 10,0, em que o pH da solução do corante foi ajustado com HCl ou NaOH diluídos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento desta tese buscou-se contribuir para o entendimento dos modos de interação do ânion decavanadato com cátions orgânicos de relevância biológica conhecida. Durante o estudo, trabalhou-se com uma gama de classes orgânicas que variam tanto em composição quanto em suas aplicações. Os compostos aqui preparados foram detalhadamente caracterizados no estado sólido e, quando possível, em solução. As classes abordadas vão desde a interação do polioxoânion com compostos endógenos do organismo de mamíferos, como as poliaminas, com tampões comumente empregados em meio biológico e com corantes fluorescentes utilizados em estudos de citologia. Adicionalmente, prepararam-se compostos de V_{10} contendo complexos de sódio ou cobre(II).

Os diferentes sistemas foram desenvolvidos em uma escala cronológica que não corresponde à ordem de apresentação dos dados nesta tese. Diante da diversidade de sistemas sintéticos desenvolvidos, dos estudos de reatividade e de interação com alvos específicos (químicos ou biológicos) e dos níveis de complexidade alcançados, optou-se por apresentar a seção de Resultados e Discussão em três partes distintas conforme apresentado abaixo:

Parte 1: Síntese de sais de decavanadato com tris(hidroximetil)aminometano (tris)

A Seção 5.1 descreverá os estudos de reatividade de diferentes oxidocompostos de vanádio(V) com o tampão comumente empregado em ensaios biológicos tris(hidroximetil)aminometano (tris), abordando a influência destes e das condições de síntese para a natureza e pureza dos produtos **TrisV₁₀-a** e **TrisV₁₀-b** isolados. A seguir será apresentada uma metodologia desenvolvida neste trabalho, que permitiu a preparação de dois novos sais (**CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**) contendo complexos de cobre(II) como contraíons (Seção 5.2).

Parte 2: Síntese e emprego de sais de decavanadatos com poliaminas e estudos de inibição da atividade da glicoproteína P

Na Seção 6.1 serão apresentados os estudos de interação do decavanadato com as poliaminas dmeda e espermina, que levaram à obtenção de três novos sais

de decavanadato (**DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**). Será discutida ainda a influência do material de partida empregado, seguida do estudo de estabilidade dos POVs em solução aquosa.

Na Seção 6.2 serão apresentados os resultados dos estudos da atividade inibitória da atividade da proteína transmembrana P-gp de sais de decavanadato que foram preparados em bom rendimento, alto grau de pureza e solúveis em água. Para tais estudos foram selecionados os compostos **TrisV_{10-b}** e **DmedaV₁₀** e o composto $(3\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(3\text{-pca})$ (**NicoV₁₀**), onde pca = piridinacarboxamida, anteriormente empregado em estudos de atividade antimicrobiana por nosso grupo de pesquisa. Os resultados de inibição serão comparados com aqueles gerados por outros polioxovanadatos de valência mista, com o decavanadato de sódio e com **RBV₁₀**, preparado neste trabalho.

Finalmente, a Seção 6.3 abordará a identificação das espécies químicas presentes no meio de cultura Dulbecco modificado (DMEM) por RMN de ⁵¹V e a estabilidade das mesmas durante o curso dos experimentos. A discussão dos resultados levará em conta a identificação das múltiplas espécies de vanádio presentes em solução aquosa de maneira a auxiliar no entendimento do efeito apresentado pelos decavanadatos e pelos outros polioxovanadatos avaliados em estudos do grupo.

Parte 3: *Interação entre o ânion decavanadato e corantes catiônicos em meio homogêneo e em meio heterogêneo*

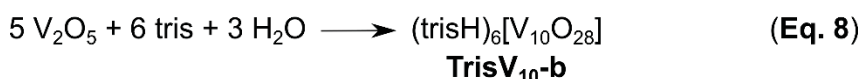
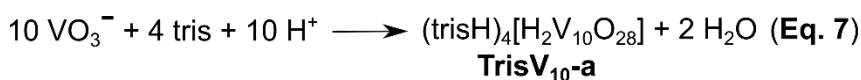
Esta seção descreverá inicialmente a síntese e caracterização de dois sais de decavanadato com corantes catiônicos: **RBV₁₀** e **AMV₁₀** (Seção 7.1). Na sequência será descrita a síntese e caracterização do sal de decavanadato com 2-amino-3-metilpiridina (**2,3-AmpV₁₀**, Seção 7.2). O contato entre os sais de decavanadato contendo aminopiridinas **2,3-AmpV₁₀** e **CuAmpV₁₀** no estado sólido com soluções aquosas dos corantes rodamina B (RB) e azul de metileno (AM) causou a descoloração da solução de AM, ao passo que a solução de RB permaneceu intacta (Seção 7.3). Diante de resultados distintos em função do corante avaliado, as reações entre **2,3-AmpV₁₀** e **CuAmpV₁₀** e o AM foram avaliadas em diversas condições. Análises por espectroscopia eletrônica dos sobrenadantes das soluções de AM e dos sólidos remanescentes por espectroscopia vibracional após o contato com os sais

permitiram propor a existência de pelo menos dois modos de interação entre o AM e o V_{10} em diferentes condições.

PARTE 1

5.1 Rotas de síntese de sais de decavanadato com tris(hidroximetil)aminometano (tris)

Uma ampla gama de rotas sintéticas tem sido empregada a fim de se obter compostos de decavanadato contendo contraíons orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho, sais de V_{10} contendo cátions trisH^+ foram sintetizados usando dois materiais de partida e duas metodologias diferentes (Equações 7 e 8).



A adição de uma solução aquosa de tris a uma solução de NaVO_3 produziu uma mistura de cristais contendo $[\text{trisH}]_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV_{10-a}**) e o sal $[\{\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (NaV_{10}),⁷¹ confirmado por coleta de cela unitária (dados não mostrados), mesmo após muitas tentativas de ajustar as condições experimentais (TABELA 4). Uma vez que a pureza obtida de **TrisV_{10-a}** foi baixa, somente sua caracterização por DRX de monocristal será apresentada. Por outro lado, a simples adição de uma solução aquosa de tris a uma dispersão de V_2O_5 levou a lenta solubilização do óxido, produzindo uma solução laranja que rendeu cristais puros de (**TrisV_{10-b}**) com bom rendimento e alto grau de pureza.

TABELA 4. Teores em % m/m de V, C, H e N calculados e experimentais para **TrisV_{10-a}** e **TrisV_{10-b}**

	V	C	H	N
Determinado para TrisV_{10-a}	30,3	6,37	3,29	1,89
Calculado para $[\text{trisH}]_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	31,3	11,8	4,33	3,44
Determinado para TrisV_{10-b}	30,9	17,0	4,20	4,90
Calculado para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$	30,1	17,2	4,30	5,00

Apesar do V_2O_5 ser comumente utilizado como material de partida, sua baixa solubilidade em água, de apenas 374 ppm, tem sido apontada na literatura como um dos problemas do uso deste óxido, pois frequentemente são relatados baixos rendimentos de síntese e, não raramente, misturas de produtos difíceis de separar. Nas condições empregadas nesta tese, a solução aquosa de tris (Eq. 8) foi capaz de

solubilizar 9080 ppm do óxido, ou seja, uma solubilidade 24 vezes maior do que em água pura, e em torno de 2 vezes maior do que no líquido iônico cloreto de colina-ureia na razão molar de 1 para 2, um solvente eutético profundo.¹¹⁶

Entre os tampões biológicos comuns, o tris é considerado não inocente devido a sua potencial capacidade de coordenação aos cátions de metais de transição. De fato, existem estudos de ^{51}V NMR prévios que mostram que diferentes espécies podem ser formadas em solução, e que o tris atua como ligante tridentado. As tentativas de isolar estes compostos de um meio de reação tamponado Tris-HCl, pH 7,5, feitas pelo nosso grupo de pesquisa, sempre resultaram na formação de produtos impuros e de baixa cristalinidade (dados não mostrados). Em adição, análises por RMN de ^{51}V em soluções de tris pH 7,6 e 9,0 mostraram que, nessas condições, o tris se coordena efetivamente ao vanádio(V),^{117, 118} resultando em uma variedade de ésteres de vanadato com diferentes geometrias e proporções de V : tris.¹¹⁸

Durante a síntese de **TrisV₁₀-b** o pH da mistura de reação não foi ajustado e este foi gradativamente diminuindo de 8 para 6 após 3 h, condição que favoreceu a solubilização do V_2O_5 e que rendeu uma solução laranja límpida, após dois dias em agitação. A coloração laranja é um indicativo da formação do ânion decavanadato e o pH da mistura de reação sugere que este esteja completamente desprotonado (pKa de $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ variando de 5,5 a 6).^{96, 118} Em pH = 6, o tris está protonado na forma de trisH^+ (pKa = 8,07 a 25 °C), favorecendo a formação do sal $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ com 63% de rendimento, em vez de polioxovanadatos funcionalizados, como relatado para outros álcoois tripédicos.¹¹⁹⁻¹²¹

5.1.1 Difratomia de raios X de monocristal de **TrisV₁₀-a** e **TrisV₁₀-b**

As estruturas cristalinas dos produtos $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**) e $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) são compostas por ânions V_{10} e cátions orgânicos trisH^+ . Elas diferem uma da outra em relação à presença de moléculas de água de cristalização em **TrisV₁₀-a**, ao grau de protonação do polioxoânion e ao número de cátions trisH^+ que equilibram sua carga, característica esta que foi determinada pelo pH de cada meio reacional (FIGURA 20a). A TABELA 5 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento para **TrisV₁₀-a** e **TrisV₁₀-b**.

TABELA 5. Dados cristalográficos e de refinamento para (trisH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·10H₂O (**TrisV_{10-a}**) e (trisH)₆[V₁₀O₂₈] (**TrisV_{10-b}**)

	TrisV_{10-a}	TrisV_{10-b}
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₇₀ N ₄ O ₅₀ V ₁₀	C ₂₄ H ₇₂ N ₆ O ₄₆ V ₁₀
Massa molar / g mol ⁻¹	1628,16	1690,27
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1	Monoclínico, <i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10,4309(7)	10,3934(6)
<i>b</i> / Å	11,0433(8)	16,3523(11)
<i>c</i> / Å	13,5205(10)	15,9974(10)
<i>α</i> / °	76,258(3)	90
<i>β</i> / °	71,873(3)	91,132(2)
<i>γ</i> / °	65,063(2)	90
Temperatura / K	100(2)	300(2)
Comprimento de onda / Å	0,71073	0,71073
Volume / Å ³	1331,90(17)	2718,3(3)
Z	1	2
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	1,797	1,761
F(000)	824	1712
Faixa de coleta de dados / °	3,0 a 27,5	3,2 a 27,0
Completeza até <i>θ</i> / %	99,8	99,8
Número de reflexões coletadas / independentes	60077 / 6114 [R _{int} = 0,040]	128196 / 5923 [R _{int} = 0,094]
Dados / restrições / parâmetros	6114 / 19 / 461	5923 / 7 / 510
Qualidade de ajuste no F ²	1,066	1,033
R (dados observados)	R ₁ = 0,024, wR ₂ = 0,058	R ₁ = 0,034, wR ₂ = 0,074
R (todos os dados)	R ₁ = 0,032, wR ₂ = 0,061	R ₁ = 0,054, wR ₂ = 0,079
Maior densidade eletrônica residual no mapa de diferença (pico e buraco) / e.Å ⁻³	0,43 e -0,33	1,72 e -0,53
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao C(1)	Próximo ao H(12F)

$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0268 * P)^2 + 1,2699 * P]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ para **TrisV_{10-a}**
 $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0324 * P)^2 + 4,1605 * P]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ para **TrisV_{10-b}**

A unidade estrutural comum a ambos os complexos é o ânion [H_nV₁₀O₂₈]⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻, o qual consiste em dez centros de vanádio(V) em ambientes de coordenação octaédricos, conectados uns aos outros através de grupos oxido (O²⁻) coordenados em pontes duplas, triplas ou sêxtuplas (μ₂, μ₃ e μ₆, respectivamente). Os ângulos e comprimentos de ligação dos polioxoânions estão dentro da faixa encontrada na literatura,^{80, 122} com comprimentos de ligação V–O médios variando da seguinte forma: V–O_{terminal} = 1,62 Å, V–μ₂-O = 1,85 Å, V–μ₂-OH (**TrisV_{10-a}**) = 1,89 Å, V–μ₃-O = 1,98 Å e V–μ₆-O = 2,23 Å. Distâncias V–O maiores, na ordem de 2,3 Å, são comuns na química de óxidos de vanádio (TABELA 6).⁷⁰

O composto **TrisV_{10-a}** cristaliza no sistema cristalino triclínico *P*-1 e a unidade assimétrica contém metade de um ânion [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻, 2 cátions trisH⁺ e 5 moléculas de água. O ânion V₁₀ encontra-se no meio da cela unitária e é completamente circundado por moléculas de água e cátions trisH⁺ em uma extensa rede de ligações

de hidrogênio que define uma malha tridimensional, com todos os ânions V_{10} alinhados em cada camada (FIGURA 21a).

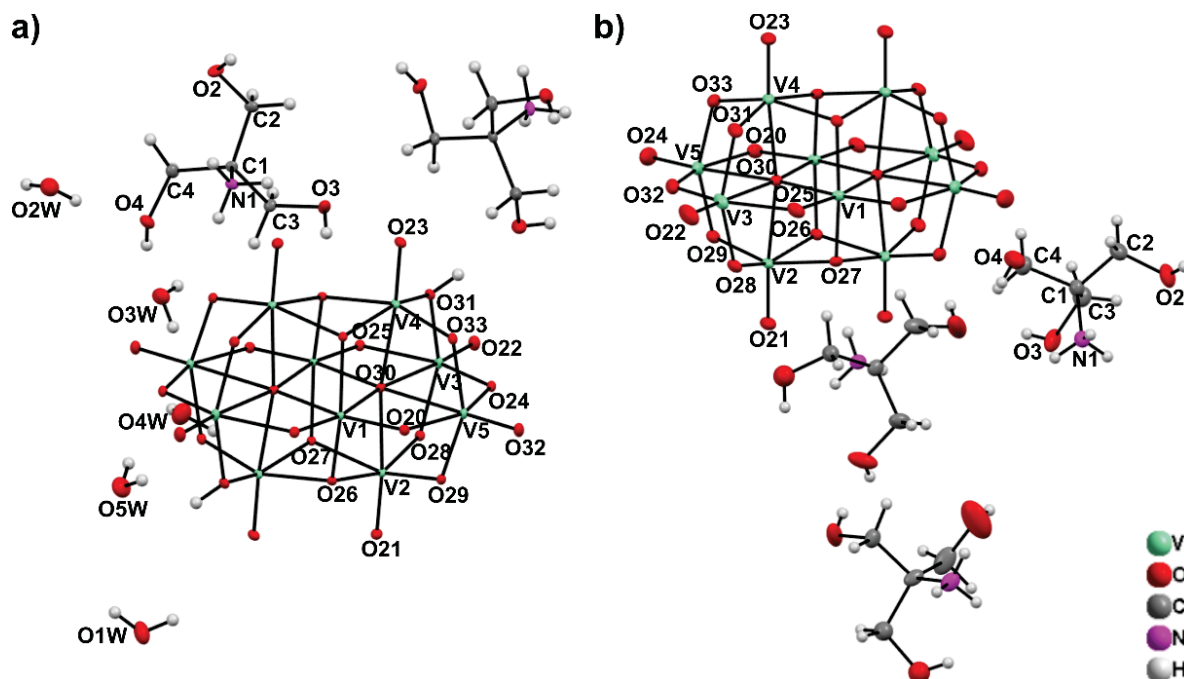


FIGURA 20. a) Representação em elipsoides de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV_{10-a}**) com o esquema de numeração dos átomos. Somente as moléculas de água e cátions trisH^+ cristalograficamente independentes são mostrados. b) Representação em elipsoides de $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**) com o esquema de numeração dos átomos. Somente os cátions trisH^+ cristalograficamente independentes são mostrados. Em ambos as elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade.

Duas ligações de hidrogênio fortes, $\text{N}(5)\text{--H}(2\text{N}5)\cdots\text{O}(32)$ (1,93(3) Å, 169(2) °) e $\text{O}(8)\text{--H}(8)\cdots\text{O}(28)$ (1,87(2) Å, 177 °), definem uma cadeia unidimensional do tipo $C_2^2(13)$ contendo o V_{10} e dois trisH^+ ao longo da diagonal (1,0,1) da face ac (FIGURA 21b). Ligações de hidrogênio fortes envolvendo $\text{N}(1)\text{--H}(2\text{N}1)\cdots\text{O}(29)$ e $\text{O}(3)\text{--H}(3)\cdots\text{O}(26)$ conectam cada uma dessas cadeias unidimensionais ao longo do eixo a , ajudando a construir a malha bidimensional na face ac .

A estrutura cristalina do **TrisV_{10-a}** contém anéis de água octaméricos gerados a partir de interações $\text{O--H}\cdots\text{O}$ do tipo $R_6^6(16)$ e ligados à estrutura supramolecular através de outros anéis $R_6^4(20)$ formados por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água contendo os átomos de oxigênio $\text{O}(3\text{W})$ e $\text{O}(4\text{W})$ e os oxigênios $\text{O}(2)$ e $\text{O}(3)$ de um dos cátions trisH^+ . Essa estrutura de anéis está disposta entre as cadeias unidimensionais descritas no parágrafo anterior, e se liga a elas por meio do cátion trisH^+ participante do anel e da molécula de água contendo o átomo $\text{O}(2\text{W})$ (FIGURA 21b).

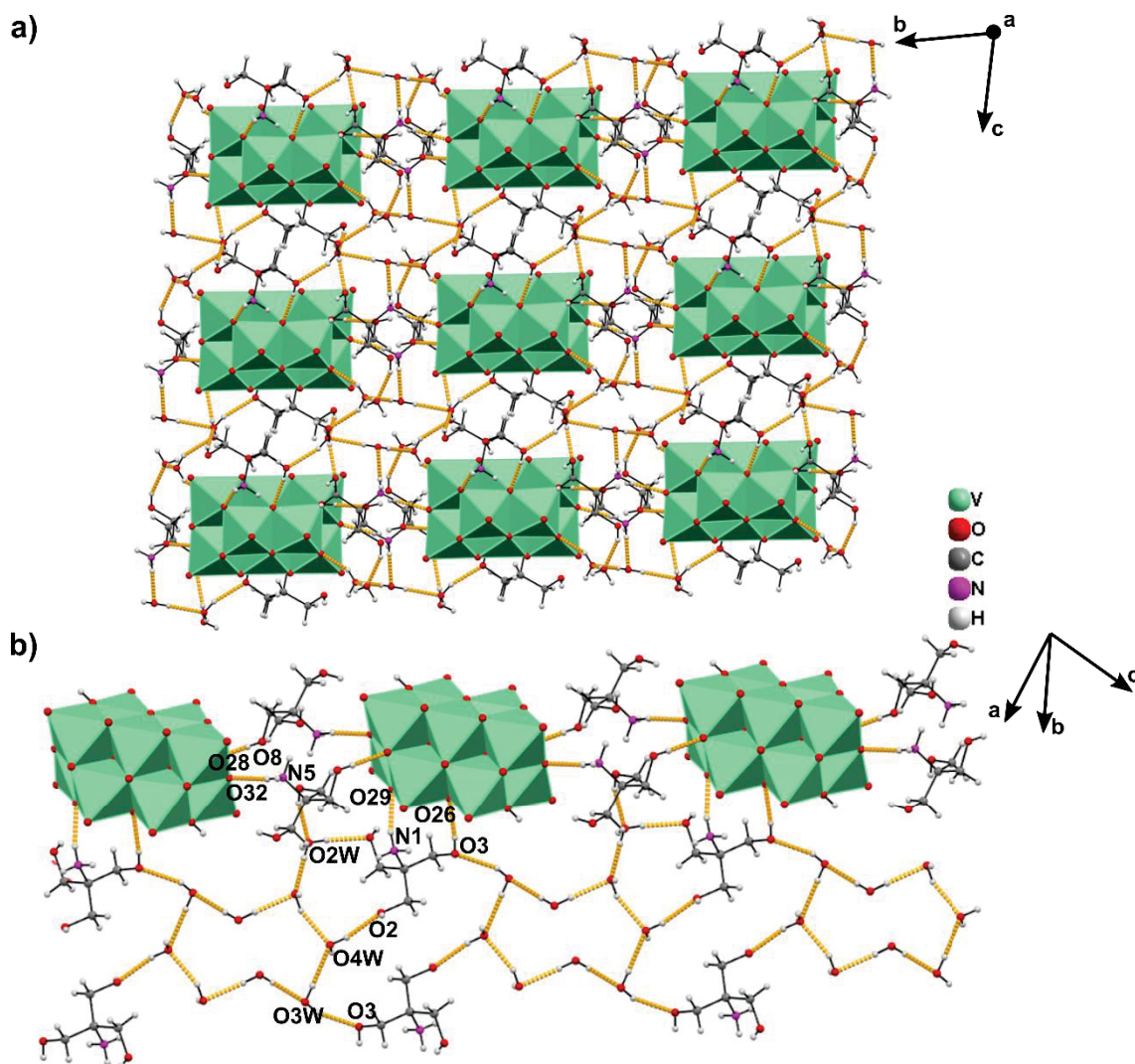


FIGURA 21. a) Diagrama mostrando o empacotamento cristalino do $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**) ao longo do eixo cristalográfico *a*. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. b) Estrutura bidimensional formada por interações do tipo O–H···O e N–H···O de cátions trisH^+ com ânions V_{10} e moléculas de água na rede cristalina de $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV₁₀-a**). Esta representação procura evidenciar os octâmeros formados pelas moléculas de água e sua ligação à cadeia unidimensional.

O surgimento de anéis de água não é inédito na química supramolecular de decavanadatos e eles podem ser vistos especialmente em estruturas com alto teor de hidratação.^{123, 124} Eles podem ser formados por estruturas cíclicas contendo somente moléculas de água¹²³ ou contendo moléculas de água e contraíons.¹²⁴ Recentemente, os compostos $(\text{dmapH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{dmapH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (dmapH = dimetilaminopiridínio) foram isolados mediante o armazenamento da solução-mãe a 25 °C e 10 °C, respectivamente. Neste último, as moléculas de água formam anéis penta e hexaméricos envolvidos na estabilização da rede tridimensional.¹²³ No composto $[\text{4-ampH}]_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{HV}_{10}\text{O}_{28}\}][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, o aquocomplexo de sódio

participa de um anel pentamérico em formato de halter juntamente com moléculas de água presente na estrutura supramolecular do complexo.¹²⁴

TABELA 6. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (trisH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·10H₂O (**TrisV₁₀-a**) e (trisH)₆[V₁₀O₂₈] (**TrisV₁₀-b**) com desvios-padrão estimados entre parênteses

Comprimentos de ligação			
TrisV ₁₀ -a		TrisV ₁₀ -b	
V(1)–O(25)#1	1,6846(12)	V(1)–O(25)	1,6763(19)
V(1)–O(26)	1,9175(12)	V(1)–O(26)	1,9346(17)
V(3)–O(25)	2,0424(12)	V(3)–O(25)	2,080(2)
V(3)–O(30)	2,3428(12)	V(3)–O(30)	2,3209(18)
V(3)–O(32)	1,8306(12)	V(3)–O(32)	1,804(2)
V(4)–O(23)	1,6129(12)	V(4)–O(23)	1,6192(18)
V(4)–O(31)	1,8725(12)	V(4)–O(31)	1,803(2)
V(4)–O(26)#1	2,0141(12)	V(4)–O(26)	2,0010(18)
Ângulos			
O(25)#1–V(1)–O(26)	97,81(5)	O(25)–V(1)–O(26)	98,64(8)
O(25)#1–V(1)–O(30)#1	87,69(5)	O(25)–V(1)–O(30)	88,34(8)
O(26)–V(1)–O(27)#1	155,72(5)	O(26)–V(1)–O(27)	155,34(8)
O(32)–V(3)–O(28)	91,45(5)	O(32)–V(3)–O(28)	92,15(8)
O(22)–V(3)–O(32)	103,24(6)	O(22)–V(3)–O(32)	104,42(11)
O(32)–V(3)–O(31)	91,29(5)	O(32)–V(3)–O(31)	91,99(9)
O(23)–V(4)–O(30)	174,67(5)	O(23)–V(4)–O(30)	174,29(9)
V(2)–O(27)–V(4)#1	101,01(5)	V(2)–O(27)–V(4)#1	100,77(8)
V(1)–O(30)–V(3)	170,02(6)	V(1)#1–O(30)–V(3)	169,52(9)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 –x+1, –y+1, –z+1

O produto **TrisV₁₀-b**, por sua vez, cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial *P2₁/n*. Se localiza ao longo de um centro cristalográfico de inversão, sendo que um V₁₀ coincide com o centro da cela unitária e 1/8 de um V₁₀ se localiza nos vértices, totalizando duas moléculas de (trisH)₆[V₁₀O₂₈] (**TrisV₁₀-b**) por cela unitária (FIGURA 20b).

Como esperado, o comprimento de ligação V(4)–O(31) igual a 1,803(2) Å no V₁₀ completamente desprotonado em **TrisV₁₀-b** é menor do que a distância de 1,872(1) Å observada na ligação equivalente no sítio protonado do ânion [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ em **TrisV₁₀-a**. Dessa forma, a fim de confirmar o sítio de protonação em **TrisV₁₀-a**, foi calculado o somatório das valências de ligação (SVL) para alguns dos átomos de oxigênio em ponte μ₃–O e μ₂–O da estrutura, dado pela fórmula $\Sigma^S = \Sigma(d/1,791)^{-5,1}$ (d = distâncias V–O, S = número de ligações, e o valor de 1,791 no denominador é usado estritamente para ligações V–O).¹²⁵ Os valores de SVL dos átomos selecionados encontram-se na TABELA 7.

TABELA 7. Somatórios das valências de ligação e ângulos das ligações de hidrogênio dos átomos de oxigênio envolvidos nos produtos $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV_{10-a}**) e $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**)

Átomo	SVL (TrisV_{10-a})	Ângulo da ligação de hidrogênio (TrisV_{10-a})	SVL (TrisV_{10-b})	Ângulo da ligação de hidrogênio (TrisV_{10-b})
O(20)	1,864	–	1,889	C(11)-H(11A)⋯O(20) = 143°
O(25)	1,877	C(4)-H(4B)⋯O(25) = 157°	1,869	–
O(28)	1,708	O(8)-H(8)⋯O(28) = 176°	1,771	N(5)-H(2N5)⋯O(28) = 138°
O(29)	1,755	N(1)-H(2N1)⋯O(29) = 161°	1,715	O(2)-H(2)⋯O(29) = 177°
O(31)	1,511	O(31)-H(31)⋯O(6) = 175°	1,714	O(4)-H(4)⋯O(31) = 176°
O(32)	1,767	N(5)-H(2N5)⋯O(32) = 169°	1,826	–
O(33)	1,743	O(5W)-H(1W5)⋯O(33) = 156°	1,651	O(11)-H(11)⋯O(33) = 175°
O(26)	1,811	O(3)-H(3)⋯O(26) = 172°	1,809	O(10)-H(10)⋯O(26) = 158°
O(27)	1,866	O(2)-H(2)⋯O(27) = 167°	1,785	N(9)-H(2N9)⋯O(27) = 167°

SVL = Somatório das valências de ligação (do inglês BVS – *Bond Valence Sum*)

O valor de valência encontrado para o átomo O(31) em **TrisV_{10-a}**, na ordem de 1,5, muito menor do que os valores de valência encontrados para os demais oxigênios do tipo $\mu_3\text{-O}$ e $\mu_2\text{-O}$, indica que a valência desse oxigênio, que deveria ser o mais próximo possível de 2, está sendo adicionalmente dividida com outro átomo que não o vanádio, confirmando, assim, que o O(31), juntamente com seu par O(31ⁱ), gerado por simetria, é o sítio protonado. Assim, a protonação do ânion decavanadato no **TrisV_{10-a}** ocorreu nos átomos de oxigênio em ponte dupla O(31) e O(31ⁱ), de basicidade intermediária, e não nos sítios mais básicos do polioxoânion (os oxigênios em ponte tripla).⁸⁰

Tanto na estrutura cristalina do **TrisV_{10-a}** quanto do **TrisV_{10-b}** os átomos de oxigênio em ponte com os menores valores de SVL participam geralmente das ligações de hidrogênio mais fortes, como visto na TABELA 7. A malha de ligações de hidrogênio distribui a densidade eletrônica ao longo da rede cristalina e ajuda a equilibrar a valência total dos átomos mais deficientes em elétrons.¹²⁶ Os átomos O(29), O(31) e O(33) no **TrisV_{10-b}**, por exemplo, exibem valores de SVL de 1,715, 1,714 e 1,651, respectivamente, bastante abaixo da valência esperada de 2, e participam de ligações de hidrogênio cujos ângulos são maiores do que 175°, o que caracteriza interações fortes.

A estrutura tridimensional do **TrisV_{10-b}** é estabilizada por uma complexa rede de ligações de hidrogênio envolvendo os ânions $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ completamente desprotonados e os trisH^+ , em que os cátions orgânicos são os únicos doadores de densidade eletrônica de interações do tipo O–H⋯O, N–H⋯O e C–H⋯O. Uma visualização ao longo do eixo cristalográfico a mostra camadas alternadas de ânions V_{10} orientados ortogonalmente em relação um ao outro (FIGURA 22a). O V_{10} localizado no centro de inversão está conectado aos outros ânions V_{10} ao longo do

eixo *a* através de uma grande rede de ligações de hidrogênio que envolve os cátions trisH^+ que contêm os átomos N(9) e N(1) (FIGURA 22b). Já o trisH^+ que contém o átomo N(5) interage fortemente com outros cátions, apresentando ligações de hidrogênio bastante fracas com o V_{10} (FIGURA 22b).

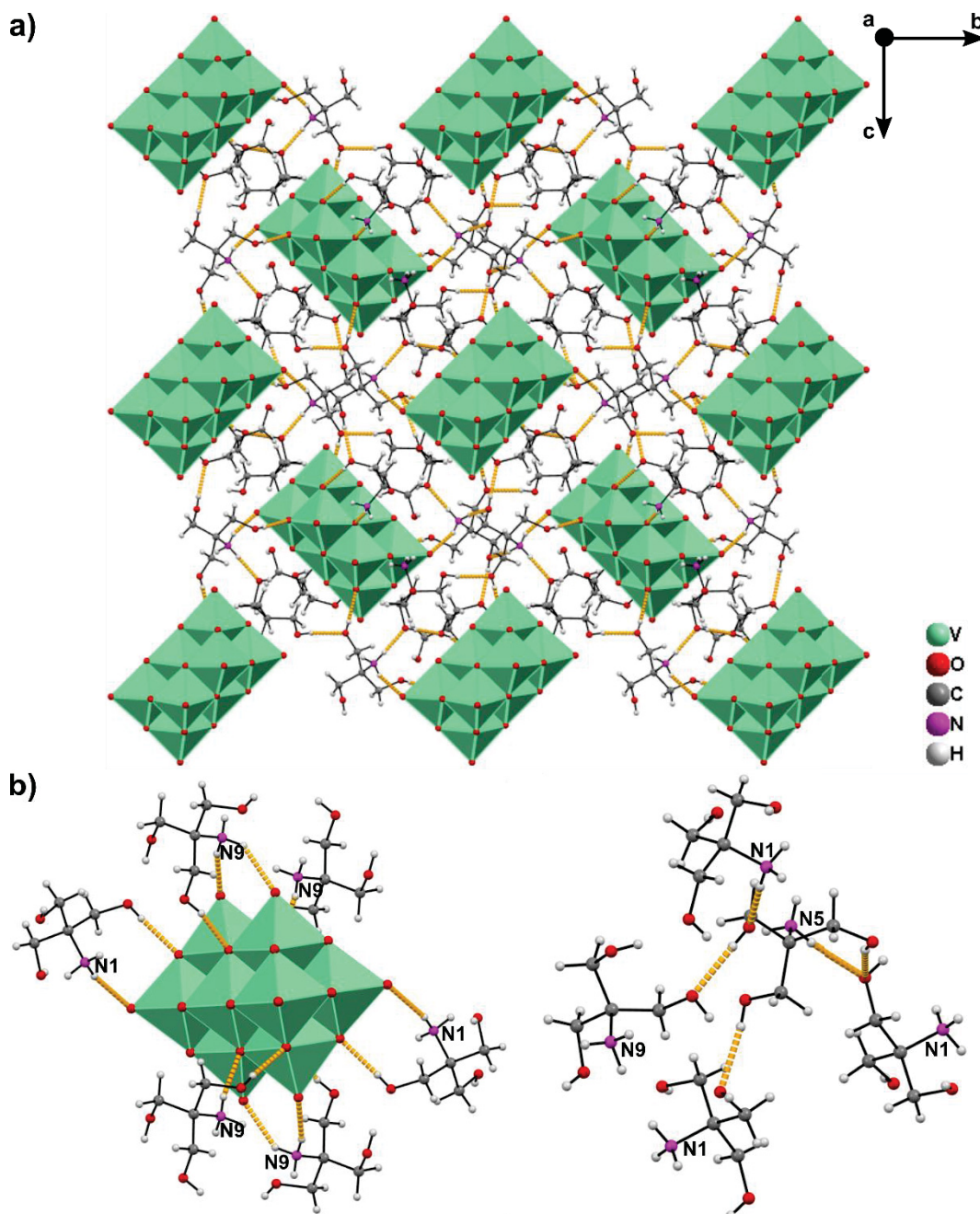


FIGURA 22. a) Diagrama mostrando o empacotamento cristalino do $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) ao longo do eixo cristalográfico *a*. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. **b)** Ligações de hidrogênio entre os cátions trisH^+ e o ânion V_{10} e contatos intermoleculares do cátion trisH^+ contendo o átomo N(5).

5.2.1 Difractometria de raios X de monocristal de **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**

A análise por difratometria de raios X de monocristal de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) revelou um ânion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ completamente desprotonado juntamente com dois complexos catiônicos mononucleares de cobre(II) e seis moléculas de água de cristalização (FIGURA 23). O cobre(II) no cátion $[(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{trisH}))^{3+}]$ apresenta quatro ligantes aquo que ocupam o plano equatorial. Um quinto ligante aquo e um ligante trisH⁺ coordenado através do oxigênio O(2) de um dos grupos hidroxila completam a geometria octaédrica ao redor do Cu^{II} distorcida pelo efeito Jahn-Teller. Os dados cristalográficos e de refinamento para **CuTrisV₁₀** e para **CuAmpV₁₀** encontram-se na TABELA 8. Os principais comprimentos e ângulos de ligação estão representados na TABELA 9.

TABELA 8. Dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**)

	CuTrisV₁₀	CuAmpV₁₀
Fórmula empírica	C ₈ H ₅₆ N ₂ O ₅₀ V ₁₀ Cu ₂	C ₂₀ H ₅₆ N ₆ O ₄₂ V ₁₀ Cu ₂
Massa molar / g mol ⁻¹	1617,02	1689,18
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Triclínico, <i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10,1240(3)	10,6095(5)
<i>b</i> / Å	14,1401(5)	10,8867(5)
<i>c</i> / Å	16,6837(6)	13,1588(7)
<i>α</i> / °	90	67,971(2)
<i>β</i> / °	102,238(2)	70,075(2)
<i>γ</i> / °	90	63,512(2)
Temperatura / K	200(2)	299(2)
Comprimento de onda / Å	1,54178	0,71073
Volume / Å ³	2334,07(14)	1233,14(11)
Z	2	1
Coeficiente de absorção / mm ⁻¹	18,186	2,766
F(000)	1612	842
Faixa de coleta de dados / °	4,7 a 79,0	3,0 a 27,5
Completeza até <i>θ</i> / %	100	99,8
Número de reflexões coletadas / independentes	167920 / 5035 [R _{int} = 0,073]	61633 / 5642 [R _{int} = 0,041]
Dados / restrições / parâmetros	5035 / 3 / 437	5642 / 0 / 486
Qualidade de ajuste no F ²	1,066	1,066
R (dados observados)	R ₁ = 0,026, wR ₂ = 0,058	R ₁ = 0,022, wR ₂ = 0,053
R (todos os dados)	R ₁ = 0,034, wR ₂ = 0,060	R ₁ = 0,031, wR ₂ = 0,056
Maior densidade eletrônica residual no mapa de diferença (pico e buraco) / e.Å ⁻³	0,43 e -0,56	0,33 e -0,57
Localização do maior pico de diferença	Na ligação C(1)–N(1)	Próximo ao O(4W)

$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0291 * \text{P})^2 + 2,1662 * \text{P}]^{-1}$, onde P = $(\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$ para **CuTrisV₁₀**

$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0254 * \text{P})^2 + 0,9221 * \text{P}]^{-1}$, onde P = $(\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$ para **CuAmpV₁₀**

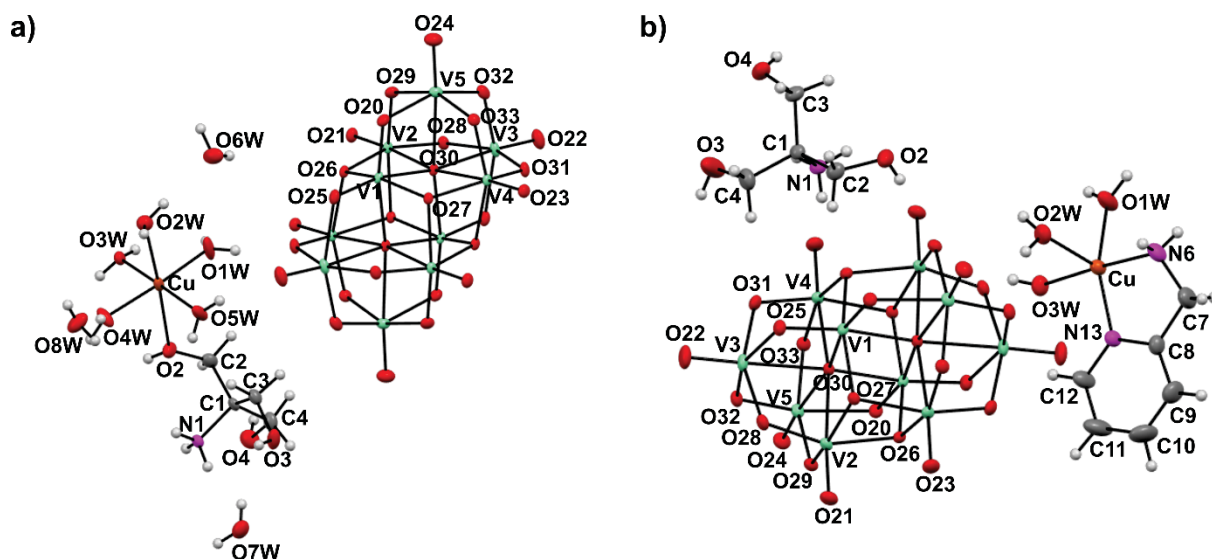


FIGURA 23. Representação em elipsoides de **a)** $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e **b)** $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**) mostrando apenas as unidades cristalograficamente independentes com o esquema de numeração dos átomos. As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade.

O produto **CuTrisV₁₀** cristaliza no sistema monoclinico, grupo centrossimétrico $P2_1/n$, com os ânions V_{10} localizados sobre o centro de inversão e em cada vértice da cela unitária (FIGURA 24). O V_{10} central e os dois complexos catiônicos estão posicionados entre dois planos de deslizamento (*glide planes*), enquanto os outros ânions estão orientados ortogonalmente e se alinham em camadas paralelas acima e abaixo desses planos (FIGURA 25a). Cada V_{10} interage com os cátion-complexos através de ligações de hidrogênio que envolvem os oxigênios terminais e em ponte $\text{O}(3\text{W})\text{-H}(1\text{W3})\cdots\text{O}(33)$ (μ_2), $\text{O}(4\text{W})\text{-H}(2\text{W4})\cdots(\text{O}23)$ (terminal), $\text{N}(1)\text{-H}(2\text{N1})\cdots\text{O}(28)$ (μ_2), $\text{O}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(27)$ (μ_3), formando uma estrutura em zigue-zague ao longo do eixo b (FIGURA 25b). A estrutura cristalina é estabilizada por um complexo padrão de ligações de hidrogênio que também envolve as três moléculas de água de cristalização independentes.

A estrutura de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**) foi determinada no grupo espacial triclinico $P-1$, com $Z = 1$. Cada ânion decavanadato interage eletrostaticamente com dois cátions trisH^+ e dois cátions $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]^{2+}$ nos quais o ambiente de coordenação em volta do íon Cu^{II} é de uma pirâmide de base quadrada distorcida. O centro de cobre encontra-se coordenado a um ligante 2-amp quelante bidentado neutro e três ligantes aquo, os quais ocupam a posição apical e duas das posições basais (FIGURA 23).

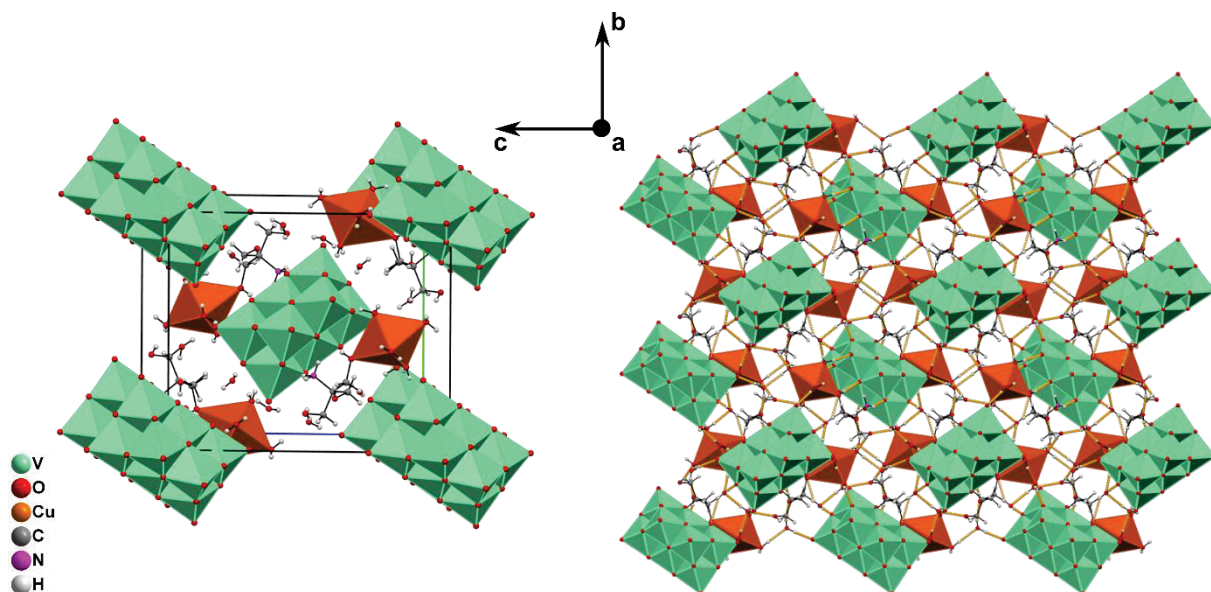


FIGURA 24. À esquerda, cela unitária de CuTrisV_{10} exibindo $Z = 2$. À direita, estrutura tridimensional expandida do complexo CuTrisV_{10} . Todas as entidades químicas estão conectadas por uma intrincada rede de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

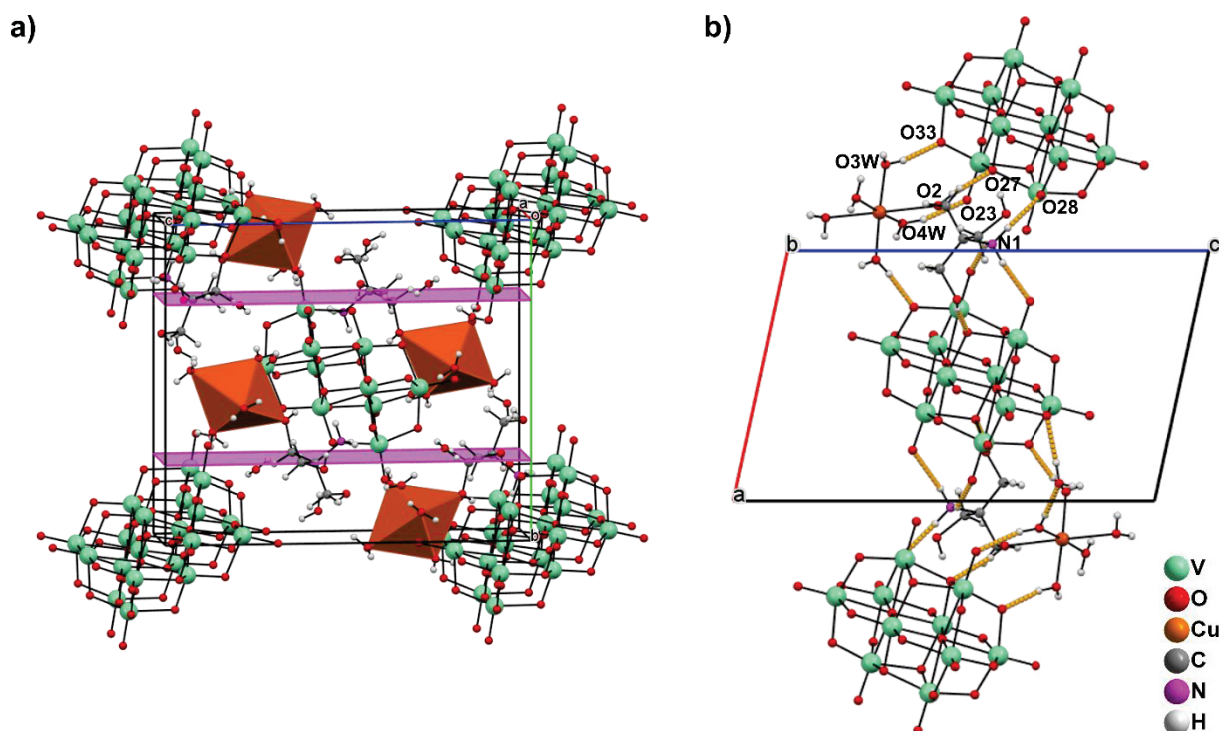


FIGURA 25. Segmentos da estrutura em $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CuTrisV_{10}) enfatizando as interações entre o decavanadato e os complexos de cobre(II). **a)** Cela unitária evidenciando os planos de deslizamento e os complexos de cobre (com o centro de Cu^{II} em destaque representado como um poliedro) entre eles. **b)** Padrão em zigue-zague encontrado nas interações supramoleculares entre o V_{10} e os complexos de cobre ao longo do eixo b . As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

TABELA 9. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para [Cu(OH₂)₅(trisH)]₂[V₁₀O₂₈]·6H₂O (**CuTrisV₁₀**) e [Cu(OH₂)₃(2-amp)]₂(trisH)₂[V₁₀O₂₈]·2H₂O (**CuAmpV₁₀**) com desvios-padrão estimados entre parênteses

<i>Comprimentos de ligação</i>				
CuTrisV₁₀		CuAmpV₁₀		
V(1)–O(25)	1,6804(16)	V(1)–O(25)	1,6815(13)	
V(1)–O(26)	1,9422(14)	V(1)–O(26)	1,9434(12)	
V(3)–O(25)	2,0439(16)	V(3)–O(25)#1	2,0467(14)	
V(3)–O(30)#1	2,3397(15)	V(3)–O(30)	2,3289(12)	
V(3)–O(32)	1,8456(17)	V(3)–O(32)	1,8620(14)	
V(4)–O(23)	1,6216(15)	V(4)–O(23)	1,6115(13)	
V(4)–O(31)	1,8192(16)	V(4)–O(31)	1,8315(14)	
V(4)–O(26)	1,9980(15)	V(4)–O(26)#1	2,0079(13)	
C(1)–N(1)	1,496(3)	C(1)–N(1)	1,491(3)	
C(1)–C(2)	1,528(3)	C(1)–C(2)	1,534(3)	
C(2)–O(2)	1,425(3)	C(2)–O(2)	1,412(3)	
Cu–O(2W)	2,4335(19)	Cu–N(6)	1,9825(19)	
Cu–O(4W)	1,9607(19)	Cu–O(2W)	2,2045(16)	
		C(8)–N(13)	1,342(3)	
		C(7)–C(8)	1,493(3)	
<i>Ângulos</i>				
O(25)–V(1)–O(26)	97,05(7)	O(25)–V(1)–O(26)	96,71(6)	
O(25)–V(1)–O(30)#1	87,94(7)	O(25)–V(1)–O(30)#1	87,59(6)	
O(26)–V(1)–O(27)	155,41(6)	O(26)–V(1)–O(27)	155,44(5)	
O(32)–V(3)–O(28)	90,73(7)	O(32)–V(3)–O(28)	90,17(6)	
O(22)–V(3)–O(32)	103,07(8)	O(22)–V(3)–O(32)	102,82(7)	
O(32)–V(3)–O(31)	91,15(7)	O(32)–V(3)–O(31)	91,67(6)	
O(22)–V(3)–O(31)	101,47(8)	O(22)–V(3)–O(31)	103,53(7)	
O(33)–V(4)–O(31)	95,29(7)	O(33)–V(4)–O(31)	94,37(6)	
O(31)–V(4)–O(26)	89,27(7)	O(31)–V(4)–O(26)#1	89,23(6)	
O(23)–V(4)–O(30)#1	175,80(7)	O(23)–V(4)–O(30)	174,26(6)	
V(2)–O(27)–V(4)#1	100,41(6)	V(2)#1–O(27)–V(4)	100,24(6)	
V(1)–O(30)–V(3)#1	171,06(8)	V(1)#1–O(30)–V(3)	86,97(4)	
V(3)–O(32)–V(5)	114,28(8)	V(3)–O(32)–V(5)	112,87(7)	
N(1)–C(1)–C(2)	107,25(19)	N(1)–C(1)–C(2)	106,53(16)	
O(2)–C(2)–C(1)	111,7(2)	O(2)–C(2)–C(1)	109,91(17)	
O(3W)–Cu–O(1W)	86,51(8)	C(8)–N(13)–Cu	114,76(14)	
O(3W)–Cu–O(5W)	176,01(8)	N(6)–Cu–N(13)	82,68(8)	
O(1W)–Cu–O(5W)	92,56(9)	O(1W)–Cu–O(3W)	91,68(7)	
O(3W)–Cu–O(2W)	95,92(7)	N(13)–Cu–O(2W)	109,33(7)	
O(5W)–Cu–O(4W)	91,19(9)	N(13)–C(8)–C(7)	116,2(2)	

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 –x+1, –y+1, –z+1

Duas moléculas de água completam a cela unitária da estrutura e estão envolvidas em uma extensa rede de ligações de hidrogênio em conjunto com as partes iônicas (FIGURA 26). Interações de hidrogênio de força mediana envolvem os grupos hidroxila dos cátions trisH⁺ O(2)–H(2)···O(29) (O···O distância doador-receptor = 2,718(2) Å, 174(3)°) e os ligantes aquo dos complexos de cobre(II), como O(2W)–H(1W2)···O(28) (O···O distância doador-receptor = 2,657(2) Å, 172(3)°), com o V₁₀ como receptor de ligações de hidrogênio em ambos os casos. A ligação de hidrogênio mais forte do composto ocorre entre o trisH⁺ e a molécula de água de

crystalização desordenada ($\text{O}(3)\text{--H}(3)\cdots\text{O}(4\text{WA})$, ($\text{O}(3)\text{--H}(3)\cdots\text{O}(4\text{WB})$), apresentando distâncias doador-receptor $\text{O}\cdots\text{O}$ de 2,449(15) Å e 2,606(6) Å, e ângulos doador-hidrogênio-receptor $\text{D--H}\cdots\text{A}$ de 164(4)° e 163(3)°, respectivamente.

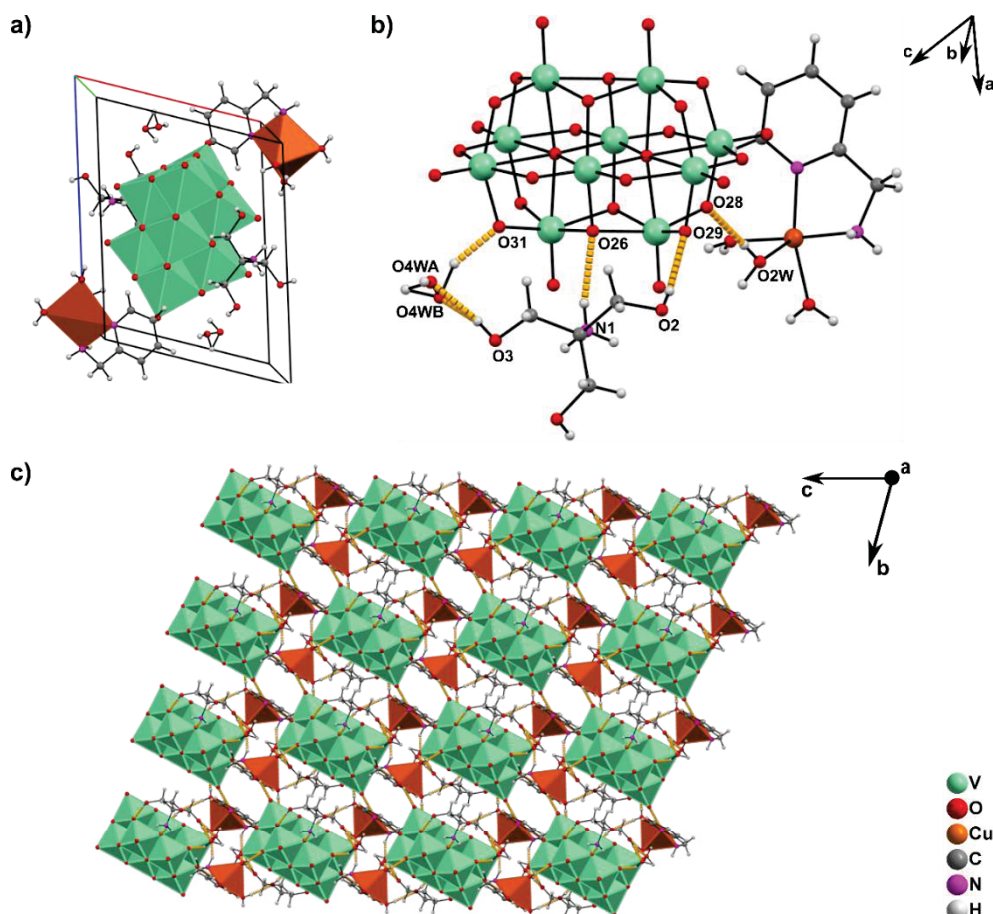


FIGURA 26. a) Cella unitária do complexo **CuAmpV₁₀** exibindo $Z = 1$. b) Ligações de hidrogênio envolvendo o ânion V_{10} como receptor e o cátion trisH^+ , o complexo catiônico de Cu^{II} e a molécula de água desordenada como doadores. c) Estrutura tridimensional expandida de **CuAmpV₁₀** procurando evidenciar a presença de canais entre dois complexos de cobre relacionados entre si por simetria. Todas as entidades químicas encontram-se conectadas por uma rede intrincada de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

No empacotamento cristalino expandido (FIGURA 26) em **CuAmpV₁₀**, todos os decavanadatos encontram-se alinhados ao longo do eixo c . Pares do complexo catiônico $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2^{2+}$ (relacionados entre si por simetria) encontram-se arranjados em torno dos vértices da cela, e as bases da pirâmide de base quadrada de cada par se sobrepõem. Tal configuração dá origem a uma estrutura tridimensional porosa, definindo cavidades que apresentam uma distância de 3,642 Å entre os planos que contêm os anéis aromáticos de dois ligantes 2-amp relacionados entre si por simetria (FIGURA 27).

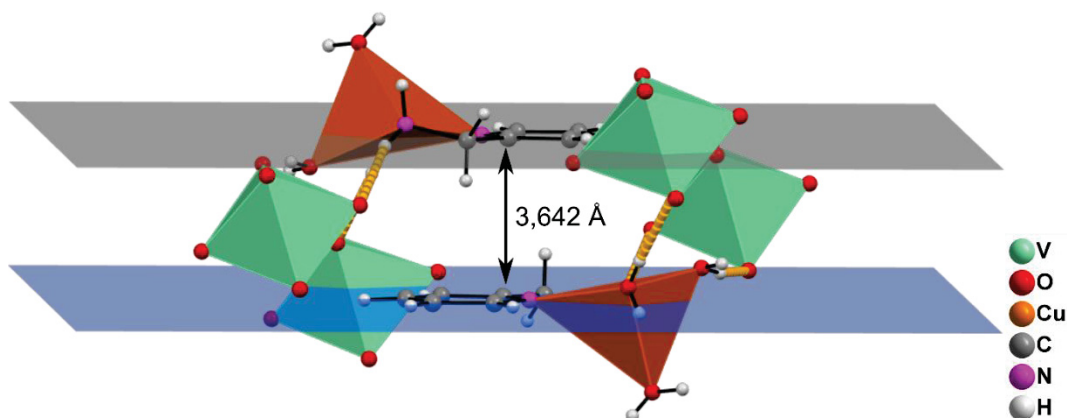


FIGURA 27. Octaedros VO_6 selecionados dos ânions V_{10} e complexos de cobre(II) que definem uma cavidade presente na estrutura de **CuAmpV₁₀**. Os planos que contêm os anéis aromáticos dos ligantes 2-amp encontram-se separados por uma distância de 3,642 Å. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

Um composto de decavanadato, $[\{Cu(2-amp)_2(H_2O)\}_2H_2V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$, com o complexo de cobre(II) coordenado ao V_{10} , foi descrito previamente.¹²⁸ Esse derivado de V_{10} difere de **CuAmpV₁₀** pelo fato de ser neutro, o complexo de cobre(II) é hexacoordenado e apresenta dois ligantes 2-amp. Os fatores que determinam a ligação do complexo ao ânion decavanadato através de uma ligação $V_{10}-O-M$ ou seu arranjo como contraíon para o polioxoânion, equilibrando forças eletrostáticas, ainda não são compreendidos. Essas variações estruturais podem surgir devido à natureza dos reagentes e as proporções estequiométricas de 2-amp : Cu aplicadas em cada síntese.

5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espalhamento Raman de **TrisV₁₀-b**, **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho de **TrisV₁₀-b**, **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀** (FIGURA 28, TABELA 10) apresentam as vibrações características do ânion decavanadato na região abaixo de 1000 cm^{-1} .¹²⁹ As bandas em 955 cm^{-1} (**TrisV₁₀-b**) e 941 cm^{-1} (**CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**) são atribuídas a $\nu(V=O)$. As bandas na faixa de 840 a cerca de 600 cm^{-1} indicam as vibrações de estiramento e deformação angular da ligação $V-O-V$. A região acima de 3000 cm^{-1} apresenta uma série de bandas alargadas relativas a $\nu(O-H)$ e $\nu(N-H)$ dos cátions $trisH^+$ e moléculas de água de cristalização. Outras vibrações relacionadas ao tris são observadas na região entre 1600 e 1000 cm^{-1} , correspondentes a $\delta(N-H)$, $\nu(C-C)$, $\delta(O-H)$, $\nu(C-N)$,

e $\nu(\text{C}-\text{O})$.¹³⁰ O espectro de **CuAmpV₁₀** também apresenta um conjunto de bandas relacionadas ao anel piridínico da 2-amp entre 1600 e 1000 cm^{-1} .¹³¹

TABELA 10. Atribuições tentativas dos espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3(2\text{-amp})_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**)

Atribuição tentativa	TrisV _{10-b}	CuTrisV ₁₀	CuAmpV ₁₀
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3392	-	3496, 3277, 3236 e 3151
$\nu(\text{N}-\text{H})$ ou $\nu(\text{C}-\text{H})$	3126	3070	3088
$\delta(\text{NH}_2)$	1593	1583	1581
$\delta(\text{O}-\text{H})$	1498	1485, 1458	1481, 1433
$\delta(\text{CH}_2)$	1375	1371	1375
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1269	1294	1284
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1593 e 1194	1583, 1190 e 1140	1581 e 1153
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1059	1054	1063
$\nu(\text{V}=\text{O})$	955	941	941
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}$ e $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	841, 737, 600 e 449	839, 744, 590 e 455	835, 736 e 578

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{s} = estiramento simétrico, δ = deformação angular no plano.

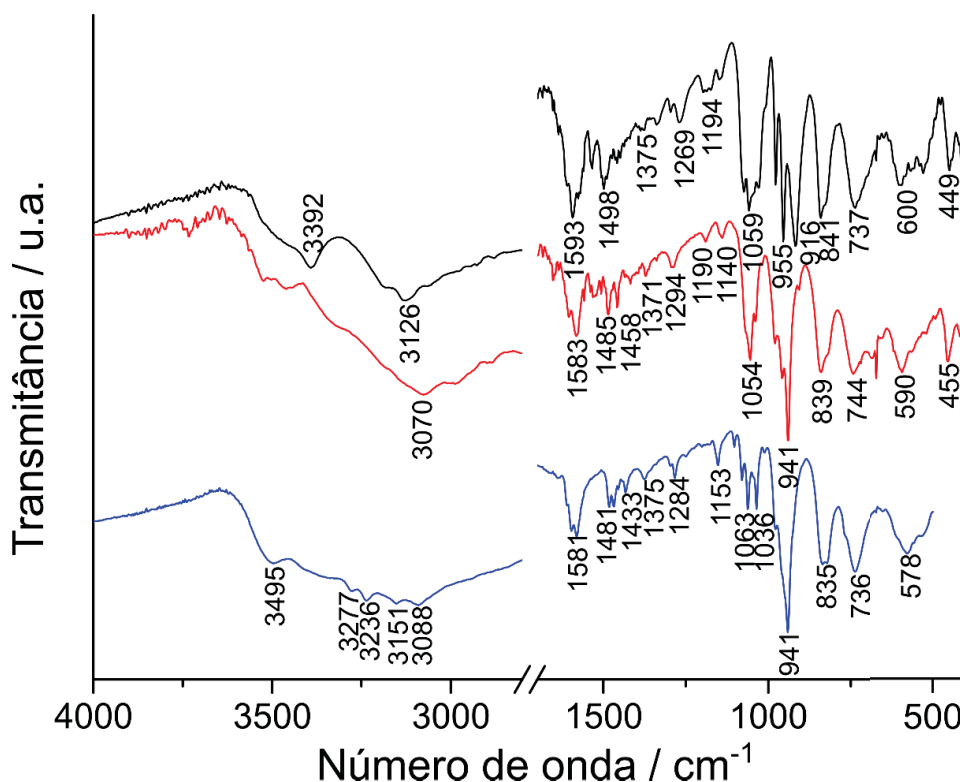


FIGURA 28. Espectros de IV registrados para os produtos $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**, linha preta), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**, linha vermelha) e $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3(2\text{-amp})_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**, linha azul). Espectros registrados a partir dos produtos macerados em pastilhas de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.

Todos os produtos mostram bandas características do contraíon trisH^+ nos espectros de espalhamento Raman (FIGURA 29, TABELA 11), atribuídas a $\delta(\text{N}-\text{H})$

em 1585 cm^{-1} (**TrisV₁₀-b**), 1580 cm^{-1} (**CuTrisV₁₀**) e 1572 cm^{-1} (**CuAmpV₁₀**), assim como as vibrações de estiramento e deformação angular da cadeia carbônica em torno de 1400 cm^{-1} e abaixo de 900 cm^{-1} .¹³⁰ As bandas do V₁₀ podem ser observadas em 984 cm^{-1} (**TrisV₁₀-b**), 993 cm^{-1} (**CuTrisV₁₀**) e 990 cm^{-1} (**CuAmpV₁₀**), relacionadas a $\nu(\text{V}=\text{O})$, e bandas alargadas na faixa de $970\text{--}760\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a ν_{as} , ν_{s} e $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$.¹²⁹ O produto **CuAmpV₁₀** também apresenta bandas de baixa intensidade atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel}}$, $\beta(\text{CH})$, $\eta(\text{CH})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{anel}}$ do ligante 2-amp no intervalo de $1570\text{--}1034\text{ cm}^{-1}$.¹³¹

TABELA 11. Atribuições tentativas dos espectros vibracionais de espalhamento Raman registrados para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3(2\text{-amp})_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**)

Atribuições tentativas	TrisV ₁₀ -b	CuTrisV ₁₀	CuAmpV ₁₀
$\delta(\text{N}-\text{H})$ ou $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel}}$	1585	1580	1572
$\delta(\text{CH}_2)$	1460	1488, 1441	1437
$\beta(\text{CH})$	-	-	1290, 1261
$\eta(\text{CH})$	-	-	1150
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1054	1057	1054
$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{anel}}$	-	-	1034
$\delta(\text{CCC})$	880 – 760	928 – 760	836
$\tau(\text{CO})$	594, 529	588, 535	580, 501
Vibrações da cadeia carbônica	459	459	453
$\nu(\text{V}=\text{O})$	984	993	990
ν_{as} , ν_{s} e $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	957 – 760	973 – 760	961, 836

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{s} = estiramento simétrico, δ = deformação angular no plano, τ = deformação fora do plano (*twisting*), β = deformação no plano, η = deformação fora do plano.

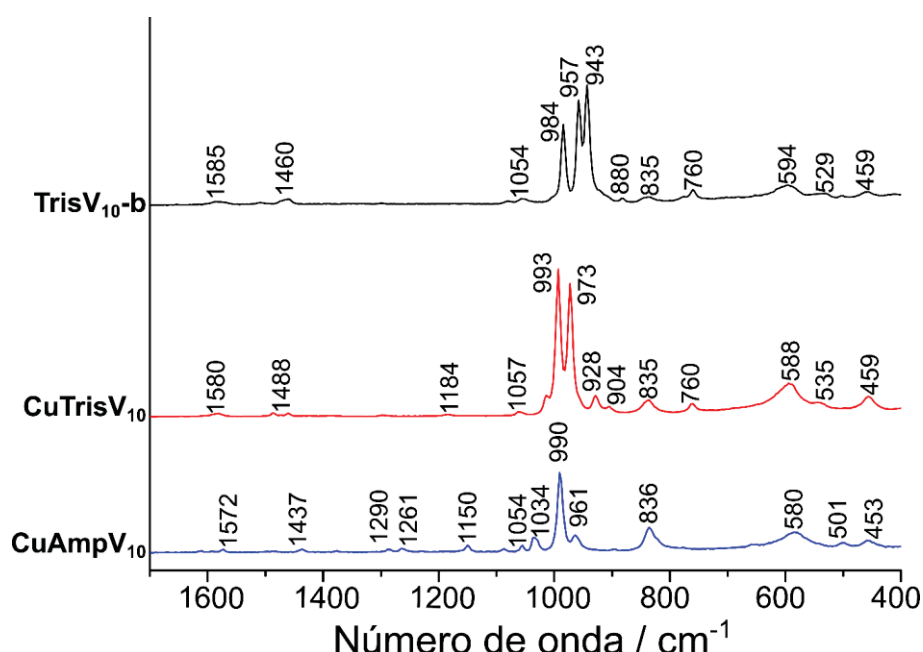


FIGURA 29. Espectros de espalhamento Raman registrados para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_5(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3(2\text{-amp})_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**).

5.4 Análise termogravimétrica de **TrisV₁₀-b**, **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**

A curva de análise termogravimétrica de **TrisV₁₀-b** (FIGURA 30a) apresentou três etapas de perda de massa com término em 206, 374 e 508 °C, correspondentes à decomposição térmica dos cátions trisH⁺ para formar CO₂, NO e H₂O.¹³² A perda de 47,2% da massa está próximo ao valor esperado para a perda de seis cátions trisH⁺ (valor calculado de 43,36%). A perda de massa em diferentes etapas, em vez da decomposição térmica esperada em cerca de 300 °C,¹³² é uma consequência da extensa rede de ligações de hidrogênio entre os cátions trisH⁺, entre cada cátion com o V₁₀ e dos rearranjos moleculares que ocorrem após as primeiras perdas de massa. A análise por IV do sólido tratado acima de 600 °C corresponde ao V₂O₅.

As curvas de análise termogravimétrica dos compostos contendo Cu^{II} estão apresentadas na FIGURA 30b e c. Para **CuTrisV₁₀**, a perda de 21% de massa observada até 178 °C corresponde à perda de 16 moléculas de água: seis do retículo cristalino e dez coordenadas a cada complexo [(Cu(H₂O)₅(trisH)]³⁺ (valor calculado de 17,83%). As últimas etapas que se estendem até 430 °C são mais complexas e podem corresponder à perda dos dois ligantes trisH⁺ (valor calculado de 15,11%) seguida pela oxidação do produto para formar mais de um óxido de vanádio e/ou cobre. Para **CuAmpV₁₀**, a primeira etapa, que ocorre até 138 °C, foi atribuída à perda das moléculas de água de cristalização e dos ligantes aquo dos centros de cobre(II), sendo que o valor experimental de 8,8% apresenta boa correspondência com o valor calculado de 8,53%. A perda concomitante dos ligantes 2-amp e dos cátions trisH⁺ ocorreu nas três etapas seguintes, de 138 a 472 °C (valor experimental de 29,9% vs. valor calculado de 27,26%) devido à presença de fortes ligações de hidrogênio envolvendo o trisH⁺ e o V₁₀ (por exemplo, O(2)-H(2)···O(29), 176(4) °) e ao efeito quelante do ligante 2-amp.

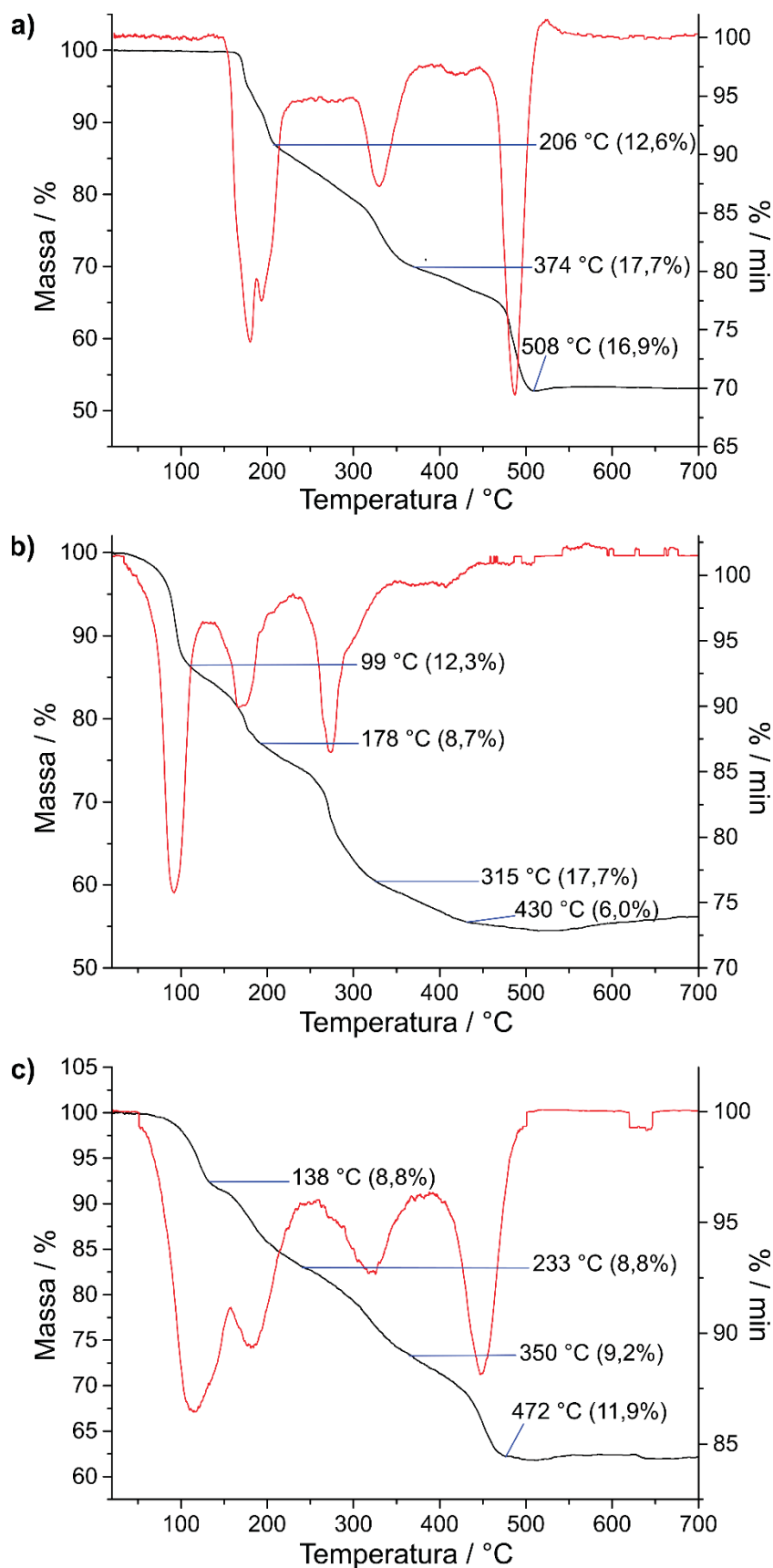


FIGURA 30. Curva de análise termogravimétrica obtida para os produtos **a) TrisV₁₀**-**b) CuTrisV₁₀** e **c) CuAmpV₁₀**, evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. As curvas de TGA estão representadas pelas linhas pretas, e suas derivadas (DTG) estão representadas pelas linhas vermelhas. As curvas de análise termogravimétrica foram obtidas em atmosfera de N₂/O₂ e em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

5.5 Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀** no estado sólido

Os espectros de RPE em banda X de amostras pulverizadas de **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀** à temperatura ambiente são característicos de espécies mononucleares de Cu^{II}. A ausência de sinais adicionais indica que o vanádio(V) não sofreu processos de redução. Os espectros de **CuTrisV₁₀** exibiram três das quatro linhas esperadas de desdobramento hiperfino do Cu^{II} ($S = 1/2$, $I = 3/2$), como visto na FIGURA 31a.¹³³ Os simulados valores do fator g ($g_x = 2,0302$, $g_y = 2,1233$ e $g_z = 2,3923$) obtidos para **CuTrisV₁₀** sugeriram uma distorção rômbrica da geometria octaédrica devido à combinação da coordenação do tris e do efeito Jahn-Teller dinâmico.^{133, 134} Nesse sentido, a análise de DRX de monocristal do complexo [Cu(H₂O)₅trisH]³⁺ mostra que os comprimentos de ligação no eixo z (média de 2,514 Å) são mais longos do que aqueles observados no plano xy, sendo a ligação Cu–O(4W) (1,9607(19) Å) um pouco mais longa do que as demais ligações Cu–OH₂ (aproximadamente 1,940 Å). A rombicidade do complexo no estado sólido também pode ser observada nos ângulos de ligação O(3W)–Cu–O(1W) (86,51(8)°), O(1W)–Cu–O(5W) (92,56(9)°) e O(3W)–Cu–O(2W) (95,92(7)°) e também foi associada à extensa rede de ligações de hidrogênio que envolve todos os ligantes.

Parâmetros simulados para o espectro de **CuAmpV₁₀**, ($g_{\perp}(x,y) = 2,0711$ e $2,0746 < g_{\parallel}(z) = 2,2466$) refletem a simetria axial do tensor g que se origina a partir de uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida encontrada na unidade [Cu(OH₂)₃(2–amp)]²⁺ ($\tau = 0,33$).¹³³ A ausência de desdobramento hiperfino foi associada à retirada de densidade eletrônica pelo anel piridínico do ligante 2–amp através da ligação Cu–N (FIGURA 31b).¹³⁵

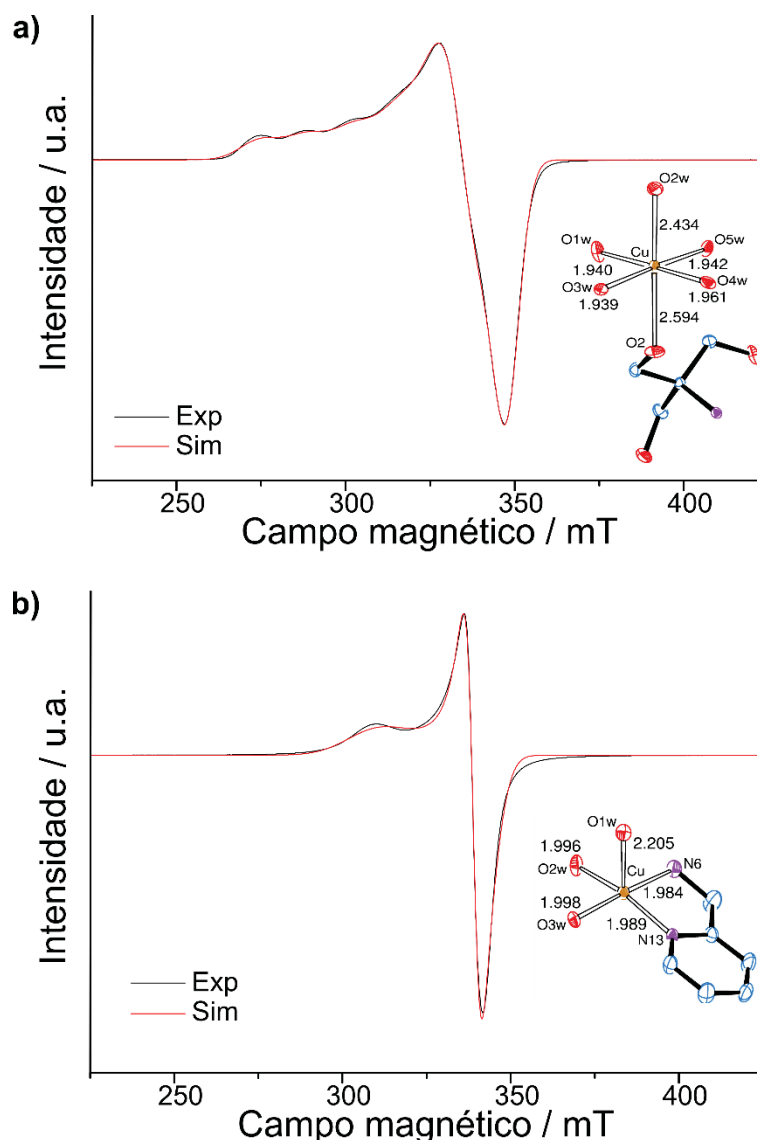


FIGURA 31. Espectros de RPE dos produtos a) **CuTrisV₁₀** e b) **CuAmpV₁₀** no estado sólido à temperatura ambiente: simulados (linhas vermelhas) e experimentais (linhas pretas). Para **CuTrisV₁₀**: $g_x = 2,0302$, $g_y = 2,1233$ e $g_z = 2,3923$, $A_x = A_y < 50$ MHz e $A_z = 464,01$ MHz. Para **CuAmpV₁₀**: $g_{\perp}(x,y) = 2,0711$ e $2,0746 < g_{\parallel}(z) = 2,2466$. Os complexos catiônicos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{trisH}]^{3+}$ (acima) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]^{2+}$ (abaixo) e seus comprimentos de ligação selecionados estão representados juntamente a cada espectro à direita.

5.6 Considerações finais sobre o sistema

Uma nova rota para a síntese de sais de decavanadato foi desenvolvida, a qual consistiu na solubilização branda do óxido V_2O_5 em uma solução aquosa do tampão tris. A nova rota gerou o produto $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, **TrisV₁₀-b**, obtido puro e em bom rendimento, em oposição ao sal $[\text{trisH}]_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, **TrisV₁₀-a**, sintetizado a partir de NaVO_3 e obtido como uma mistura do produto de interesse com cristais de

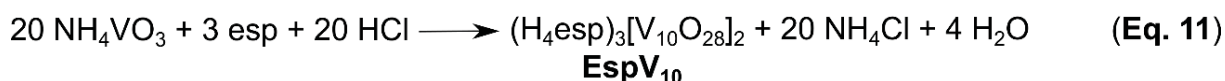
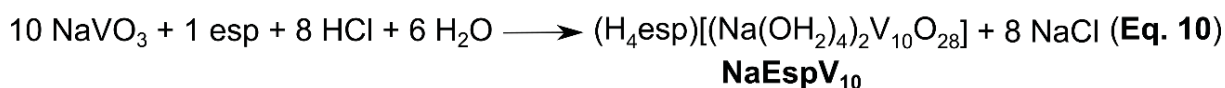
decavanadato de sódio, cuja presença foi evidenciada por análises de cela unitária por DRX de monocristal. A metodologia que gerou **TrisV₁₀-b** foi derivada com sucesso para a síntese dos sais $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**) e $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**), abrindo caminho para a obtenção de derivados de V₁₀ com outros metais de transição através de uma rota simples, sem a utilização de reagentes e solventes danosos à saúde e ao meio-ambiente. Os estudos dos novos produtos no estado sólido ajudaram a elucidar as interações entre o decavanadato e o tampão tris e outros compostos relacionados. Mudanças dramáticas no empacotamento cristalino foram observadas mediante a variação do grau de hidratação dos sais, dando origem a associações distintas entre o polioxoânion e os demais constituintes da rede.

PARTE 2

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese e caracterização dos sais de decavanadato com poliaminas

Inicialmente os materiais de partida escolhidos para estas sínteses foram o NaVO_3 e as poliaminas dmeda e espermina, dando origem a dois produtos muito diferentes entre si. A primeira síntese produziu um sal simples hidratado de V_{10} com $\text{H}_2\text{dmeda}^{2+}$, $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**, EQUAÇÃO 9).



Os resultados de análise elementar apresentados na TABELA 12 apontam para a pureza do produto que foi obtido em 42% de rendimento. O padrão de DRX de pó registrado também apresentou boa correspondência com o obtido a partir do DRX de monocristal (ver discussão abaixo e FIGURA 32).

TABELA 12. Teores em % m/m de V, C, H e N calculados e experimentais para **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**

	C	H	N
Determinado para DmedaV₁₀	10,8	3,74	6,02
Calculado para $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11,1	3,88	6,46
Determinado para NaEspV₁₀	8,61	3,86	3,86
Calculado para $[(\text{H}_4\text{esp})_m\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$	8,22	4,00	3,83
Determinado para EspV₁₀	12,9	4,20	5,94
Calculado para $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	12,9	4,27	6,03

A estrutura cristalográfica de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi publicada recentemente junto a 36 outros óxidos de metais de transição associados a diversas aminas.⁸¹ Cristais de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos acidentalmente na tentativa de se isolar um seleneto de vanádio com a $\text{H}_2\text{dmeda}^{2+}$ como contraíon, não havendo relato do rendimento, pureza ou qualquer outra caracterização adicional. O artigo relata ainda uma sistemática de análise de interações intermoleculares,

baseada em dados de difração de raios X de monocristal disponíveis no CCDC de 3725 óxidos com 325 aminas diferentes, além das estruturas de novos membros da classe. A rede neural artificial treinada foi capaz de prever a dimensionalidade das estruturas (0D, 1D, 2D e 3D) com 71 a 95% de precisão. As discussões feitas no artigo em questão não são similares àquela realizada nesta tese, pois os trabalhos possuem enfoques distintos.

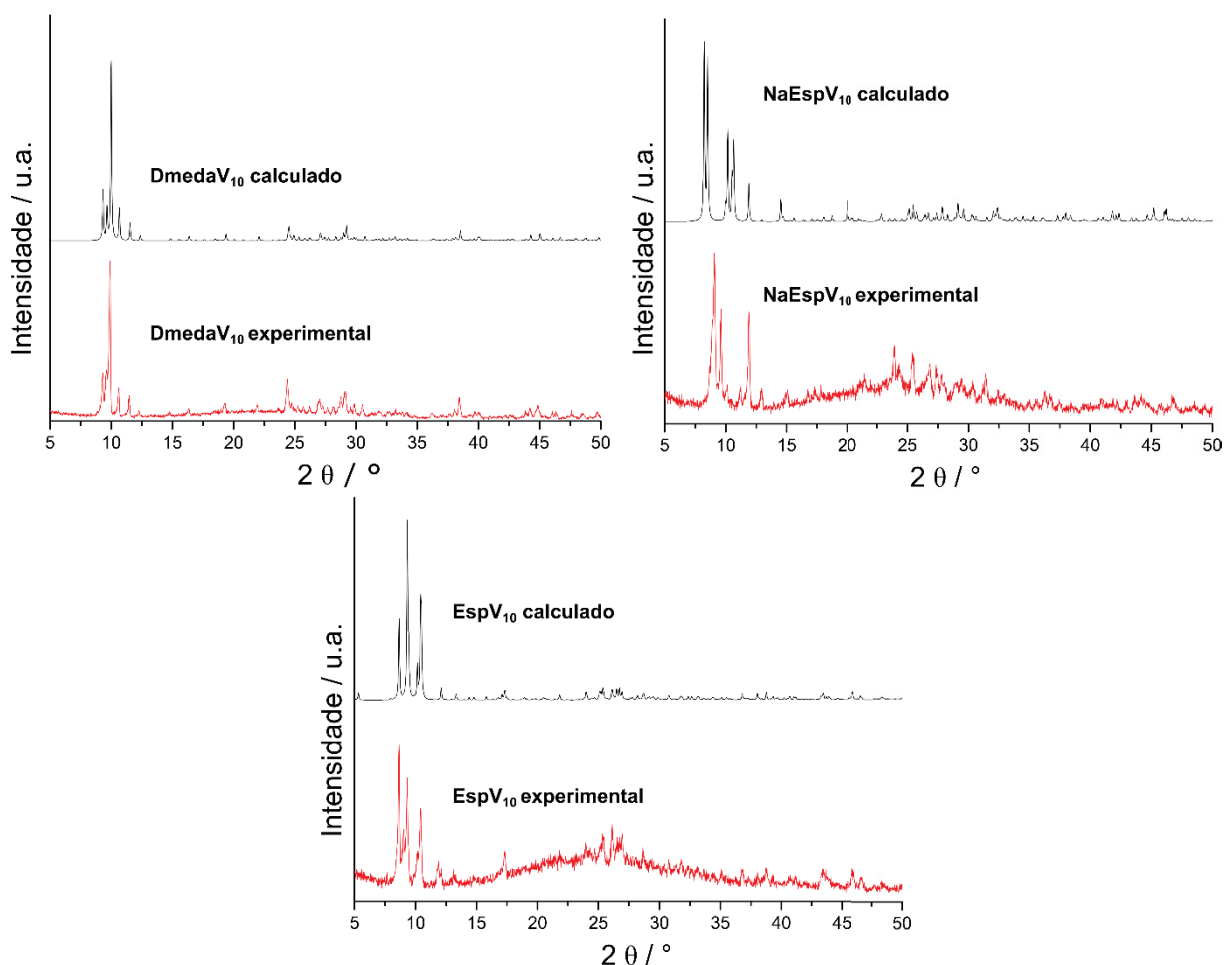


FIGURA 32. Difratogramas de raios X pó calculados através do refinamento das estruturas de DRX de monocristal (linhas pretas) e difratogramas de pó experimentais obtidos através da análise de amostras maceradas (linhas vermelhas) de **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**.

A mesma metodologia que gerou **DmedaV₁₀** empregando a poliamina espermina (EQUAÇÃO 10) resultou em cristais laranja misturados com uma pequena quantidade de cristais incolores. Como os dois sólidos foram insolúveis em água, dmsO e demais solventes testados, estes foram isolados por catação. Os teores de C, H e N obtidos para os cristais laranja (**NaEspV₁₀**, TABELA 12) foram compatíveis com os esperados para a formulação $[(H_4esp)_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O\}_n]$, a qual incorporou os cátions sódio na sua estrutura. O difratograma de raios X de pó da

mistura de cristais macerados antes da separação por catação mostra um perfil bastante distinto daquele esperado para cristais puros de **NaEspV₁₀**, como mostrado na FIGURA 32. Os cristais incolores que foram separados por catação foram analisados por espectroscopia no infravermelho. Os cristais incolores apresentam algumas bandas de baixa intensidade típicas da espermina, como em 1683, 1610, 1494 e 1394 cm^{-1} . Entretanto, bandas muito intensas e alargadas na região de 700 a 1000 cm^{-1} podem ser um indício de formação de algum produto de espermina com um vanadato simples, como o VO_3^- .

Os resultados apresentados acima nos levaram a questionar qual seria o produto formado se um material de partida com outro contraíon fosse utilizado. Dessa forma, foi feita uma síntese utilizando o NH_4VO_3 , onde a solução-mãe laranja recebeu a adição lenta de uma solução aquosa de espermina, formando cristais laranja de $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**, EQUAÇÃO 11) com 80% de rendimento. A pureza foi sugerida pelo difratograma de raios X de pó e comprovada pela microanálise (TABELA 12 e FIGURA 32).

6.1.1 Difractometria de raios X de monocristal

Como esperado, em todos os produtos com as poliaminas o V_{10} está presente e apresenta os comprimentos de ligação e ângulos típicos encontrados na literatura para o polioxoânion. Os comprimentos das ligações V–O variam na seguinte ordem: $\text{V}-\mu_6\text{-O}$ (2,086 a 2,339 Å) > $\text{V}-\mu_3\text{-O}$ (1,892 a 2,042 Å) > $\text{V}-\mu_2\text{-O}$ (1,677 a 2,076 Å) > $\text{V}=\text{O}$ (1,595 a 1,620 Å). Os dados cristalográficos e de refinamento de **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀** se encontram na TABELA 13 e comprimentos e ângulos de ligação selecionados encontram-se nas TABELAS 14 e 15.

TABELA 13. Dados cristalográficos e de refinamento para $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**) $\{[\text{H}_4\text{esp}]_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n\}$ (**NaEspV₁₀**) e $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**)

	DmedaV₁₀	NaEspV₁₀	EspV₁₀
Fórmula empírica	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 3(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2),$ 4(H ₂ O)	$[\text{Na}(\text{OH}_2)_4]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28},$ (C ₁₀ H ₃₀ N ₄), 6(H ₂ O)	2(V ₁₀ O ₂₈), 3(C ₁₀ H ₃₀ N ₄), 14(H ₂ O)
Massa molar / g mol ⁻¹	1299,98	1461,98	2786,12
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Triclínico, P-1	Triclínico, P-1
a / Å	20,3876(11)	10,1356(18)	11,2691(6)
b / Å	10,4574(5)	11,1491(18)	19,0745(9)
c / Å	19,6966(9)	11,672(2)	22,1586(11)
α / °	90	93,431(8)	69,500(2)
β / °	111,630(2)	110,559(8)	79,371(2)
γ / °	90	108,504(7)	87,026(2)
Temperatura / K	100(2)	100(2)	237(2)
Comprimento de onda / Å	0,71073	1,54178	0,71073
Volume / Å ³	3903,6(3)	1149,1(4)	4384,4(4)
Z	4	1	4
Coefficiente de absorção / mm ⁻¹	2,390	17,551	2,148
F(000)	2600	734	3208
Faixa de coleta de dados / °	2,224 a 34,404	4,262 a 72,700	2,618 a 28,410
Completeza até θ / %	99,6	99,8	99,9
Número de reflexões coletadas / independentes	55221 / 8074 [R _{int} = 0,064]	28529 / 4545 [R _{int} = 0,091]	248010 / 21884 [R _{int} = 0,075]
Dados / restrições / parâmetros	8074 / 2 / 346	4545 / 21 / 364	21884 / 37 / 1419
Qualidade de ajuste no F ²	1,030	1,065	1,079
R (dados observados)	R ₁ = 0,041, wR ₂ = 0,086	R ₁ = 0,052 wR ₂ = 0,148	R ₁ = 0,054, wR ₂ = 0,123
R (todos os dados)	R ₁ = 0,061, wR ₂ = 0,098	R ₁ = 0,060, wR ₂ = 0,159	R ₁ = 0,093, wR ₂ = 0,142
Maior densidade eletrônica residual no mapa de diferença (pico e buraco) / e.Å ⁻³	0,77 e -0,83	0,63 e -0,90	1,77 e -1,14
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O(7)	Próximo ao O(W1)	Próximo ao V(11)

$w = 1 / [\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0267\text{P})^2 + 22,9506\text{P}]$ onde $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2) / 3$ para **DmedaV₁₀**

$w = 1 / [\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,1023\text{P})^2 + 1,0625\text{P}]$ onde $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2) / 3$ para **NaEspV₁₀**

$w = 1 / [\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0426\text{P})^2 + 21,8705\text{P}]$ onde $\text{P} = (\text{F}_o^2 + 2\text{F}_c^2) / 3$ para **EspV₁₀**

TABELA 14. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**) e $\{[\text{H}_4\text{esp}]_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n\}$ (**NaEspV₁₀**)

	Comprimentos de ligação	
	DmedaV₁₀	NaEspV₁₀
V(2)–O(6)	1,614(2)	1,615(3)
V(3)–O(8)	1,599(2)	1,603(3)
V(2)–O(2)	1,820(2)	1,806(3)
V(1)–O(5)	2,040(2)	2,077(3)
V(5)–O(5)	1,707(2)	1,690(3)
V(3)–O(7)	1,906(2)	1,873(3)
V(4)–O(11)	1,979(2)	2,002(3)
V(2)–O(13)	2,003(2)	2,000(3)
V(1)–O(14)	2,311(2)	2,332(3)
V(2)–O(14)	2,244(2)	2,243(3)

Continuação da TABELA 14

Na(1)–O(6)	-	2,420(3)
Na(1)–O(8)	-	2,479(3)
Na(1)–O(W6)	-	2,446(4)
Na(1)–O(W7)	-	2,322(4)
<i>Ângulos</i>		
V(1)–O(2)–V(2)	114,54(8)	114,84(14)
V(3)#1–O(12)–V(5)	110,92(8)	110,91(14)
V(2)#1–O(11)–V(4)	100,50(7)	100,45(12)
V(1)–O(14)–V(2)	86,11(5)	85,33(9)
V(1)–O(14)–V(3)	83,49(5)	82,38(9)
V(2)–O(14)–V(4)	170,15(8)	168,92(13)
O(1)–V(1)–O(2)	100,72(8)	101,47(14)
O(2)–V(2)–O(7)	94,78(7)	95,71(13)
O(3)–V(3)–O(12)#1	156,18(7)	156,78(12)
O(11)–V(4)–O(14)	76,10(6)	75,72(11)
O(5)–V(5)–O(14)#1	166,40(7)	166,78(12)
O(6)–Na(1)–O(W4)	-	90,92(12)
O(6)–Na(1)–O(W7)	-	163,21(14)
V(2)–O(6)–Na(1)	-	166,00(17)
V(3)–O(8)–Na(1)#2	-	161,01(18)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1/2, -y+1/2, -z+1 (**DmedaV₁₀**); #1 -x,-y+1,-z+1, #2 -x+1,-y+1,-z+1 (**NaEspV₁₀**)

TABELA 15. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (H₄esp)₃[V₁₀O₂₈]₂·14H₂O (**EspV₁₀**)

<i>Comprimentos de ligação</i>			
V(2)–O(6)	1,615(3)	V(12)–O(34)	1,609(3)
V(3)–O(8)	1,601(3)	V(13)–O(36)	1,599(3)
V(2)–O(2)	1,804(3)	V(12)–O(30)	1,815(3)
V(1)–O(5)	2,061(3)	V(11)–O(33)	2,006(3)
V(5)–O(5)	1,682(3)	V(15)–O(33)	1,704(3)
V(3)–O(7)	1,857(3)	V(13)–O(35)	1,858(3)
V(4)–O(11)	2,018(3)	V(14)–O(39)	2,042(3)
V(2)–O(13)	1,999(3)	V(12)–O(41)	1,996(3)
V(1)–O(14)	2,295(3)	V(11)–O(42)	2,314(3)
V(2)–O(14)	2,224(3)	V(12)–O(42)	2,262(3)
<i>Ângulos</i>			
V(1)–O(2)–V(2)	113,21(16)	V(11)–O(30)–V(12)	115,10(17)
V(5)–O(12)–V(9)	111,24(15)	V(15)–O(40)–V(19)	108,47(14)
V(8)–O(11)–V(4)	100,99(13)	V(18)–O(39)–V(14)	99,10(12)
V(1)–O(14)–V(2)	85,58(10)	V(11)–O(42)–V(12)	86,88(10)
V(1)–O(14)–V(3)	83,27(10)	V(11)–O(42)–V(13)	83,36(10)
V(2)–O(14)–V(4)	169,57(15)	V(12)–O(42)–V(14)	169,58(14)
O(1)–V(1)–O(2)	102,14(16)	O(29)–V(11)–O(30)	101,28(18)
O(2)–V(2)–O(7)	95,59(15)	O(30)–V(12)–O(35)	94,07(15)
O(3)–V(3)–O(20)	155,77(13)	O(31)–V(13)–O(48)	155,82(13)
O(11)–V(4)–O(14)	75,74(11)	O(39)–V(14)–O(42)	75,04(11)
O(5)–V(5)–O(14)	87,54(13)	O(33)–V(15)–O(42)	86,88(13)

6.1.1.1 Estrutura de **DmedaV₁₀**

DmedaV₁₀ cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *C2/c* e a cela unitária é composta por quatro fórmulas unitárias do composto (*Z* = 4). A unidade

assimétrica contém a metade de um ânion $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, um cátion e meio H_2dmeda^{2+} e duas moléculas de água. A outra metade da estrutura é gerada por um centro de inversão localizado na ligação CH_2-CH_2 do cátion contendo o átomo N(3) e outro centro de inversão entre os átomos V(1) e V(1)' do ânion $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, resultando na fórmula unitária $[H_2dmeda]_3[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (FIGURA 33a).

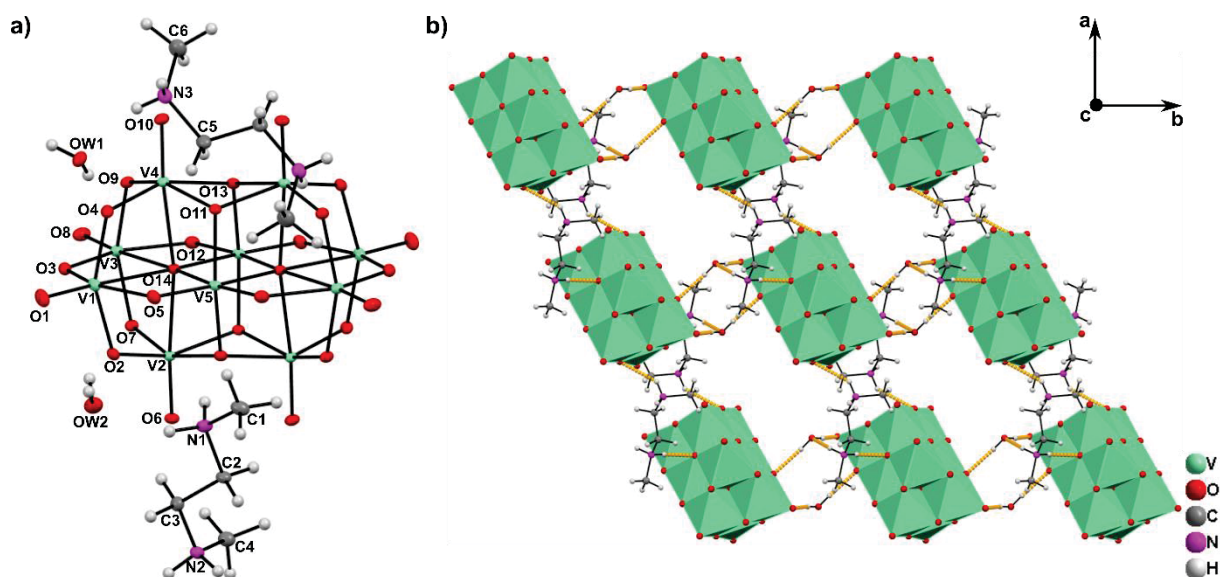


FIGURA 33. a) Representação em elipsoides de $(H_2dmeda)_3[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**DmedaV₁₀**) Com o esquema de numeração dos átomos. As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. b) Malha bidimensional em **DmedaV₁₀** formada mediante a interação das cadeias contendo os ânions V_{10} ligados às moléculas de água contendo o átomo O(W2) com os cátions H_2dmeda^{2+} não centrossimétricos. A figura é vista ao longo do eixo cristalográfico c. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

Em **DmedaV₁₀**, as moléculas de água atuam tanto como receptoras quanto como doadoras de ligação de hidrogênio forte ou moderada com os oxigênios em ponte dupla (μ_2-O) de dois V_{10} , estabelecendo uma cadeia unidimensional ao longo do eixo b (FIGURA 33b). Os cátions H_2dmeda^{2+} atuam unicamente como doadores de ligações de hidrogênio na rede cristalina. A estrutura bidimensional se forma paralelamente à face ab unindo as cadeias unidimensionais através de ligações de hidrogênio fortes que envolvem um dos cátions H_2dmeda^{2+} (não centrossimétrico), três oxigênios (μ_2-O) e um (μ_3-O) do V_{10} e o oxigênio O(W2) da molécula de água. Finalmente, a água contendo o átomo O(W1) participa da formação da rede tridimensional através de ligações de hidrogênio fortes, juntamente com o cátion H_2dmeda^{2+} contendo o átomo N(3) (centrossimétrico).

Os cátions centrossimétricos em **DmedaV₁₀** se posicionam alinhados paralelamente ao eixo cristalográfico c , ao passo que aqueles contendo os átomos

N(1) e N(2) se alinham ao eixo cristalográfico *a*, o que significa que as partes orgânicas estão posicionadas ortogonalmente umas às outras no retículo cristalino. Essa ortogonalidade é uma característica relativamente comum entre sais contendo o V₁₀ e ao menos duas cadeias de poliaminas alifáticas cristalograficamente independentes, e é visível até mesmo quando há um alto grau de desordem estrutural, como em (H₃N(CH₂)₆NH₃)₂[H₂V₁₀O₂₈]·2H₂O,¹³⁶ [Me₂HN(CH₂)₂NHMe₂]₃[V₁₀O₂₈]·4H₂O¹³⁷ e (C₄H₁₄N₂)₃[V₁₀O₂₈]·5H₂O.¹³⁸

6.1.1.2 Estrutura de **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**

Os dois produtos contendo cátions espermínio cristalizam no sistema cristalino triclinico, grupo espacial *P*-1. O composto adquirido partindo-se de NaVO₃, $[\{H_4esp\}_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O\}_n]$ (**NaEspV₁₀**), contém ânions [V₁₀O₂₈]⁶⁻ completamente desprotonados decorados com complexos tetra-aquo sódio, formando um polímero de fórmula geral $\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\}_n^{4-}$, que tem sua carga balanceada por cátions espermínio tetraprotonados (H₄esp⁴⁺) (FIGURA 34a). Seis moléculas de água de cristalização completam a cela unitária de **NaEspV₁₀**, que tem Z = 1.

Em **NaEspV₁₀** os complexos de sódio tetra-aquo possuem geometria octaédrica distorcida, em que duas posições de coordenação equatoriais são ocupadas pelos oxigênios terminais O(6) e O(8)* de dois V₁₀ adjacentes, formando, assim, um polímero de coordenação unidimensional ao longo do eixo cristalográfico *a* (FIGURA 34c). Os cátions participam das ligações de hidrogênio mais fortes da malha supramolecular de **NaEspV₁₀**, as quais ajudam a construir a malha bidimensional da estrutura ao longo da face *bc* (FIGURA 34b). A estrutura supramolecular do sal é composta por uma rede tridimensional bastante complexa, uma vez que o produto contém diversas moléculas de água, tanto como solventes de cristalização quanto como ligantes do sódio, que funcionam como doadoras e receptoras de ligações de hidrogênio.

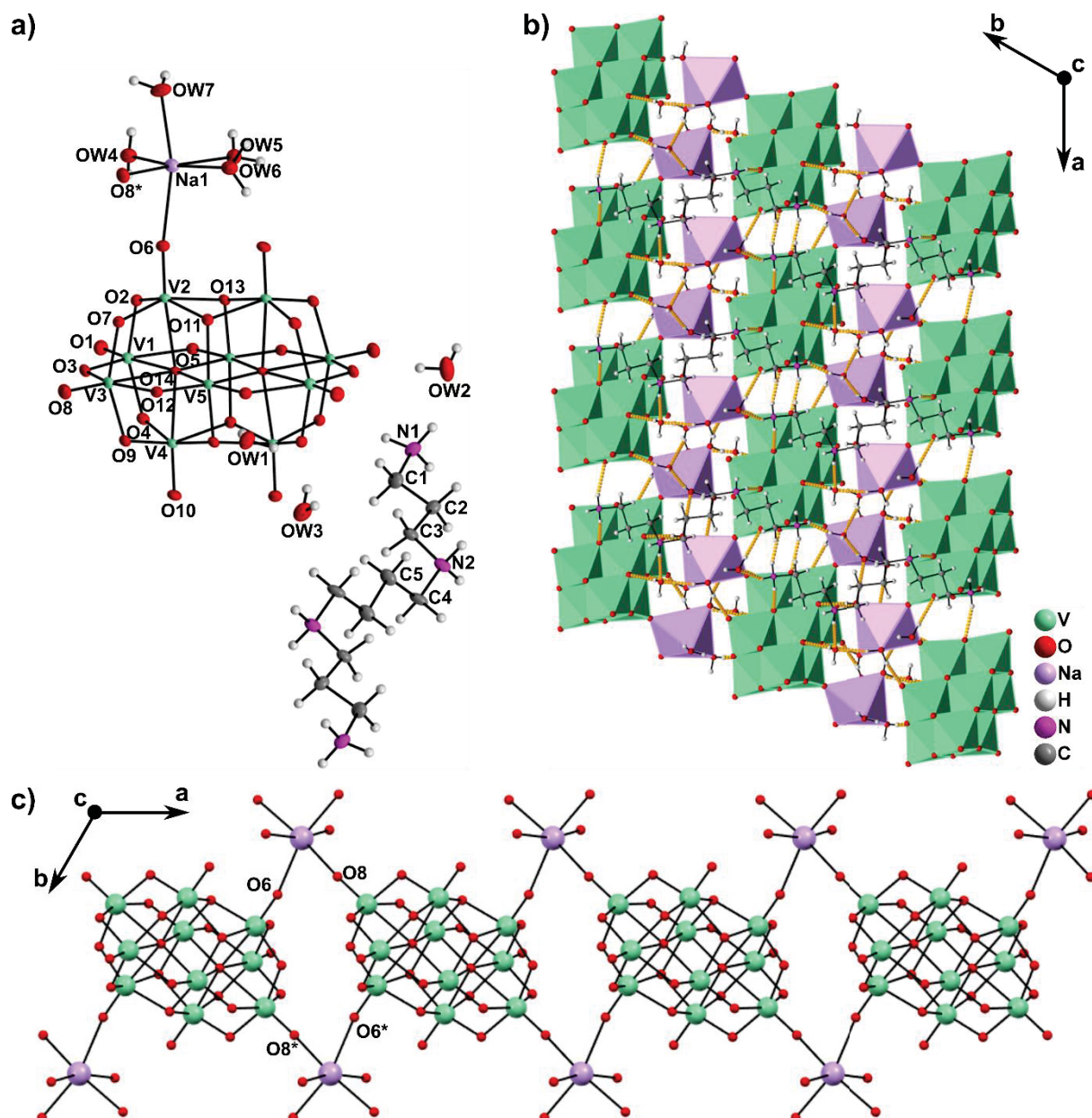


FIGURA 34. a) Representação em elipsoides de $[\{H_4esp\}_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O\}_n]$ (**NaEspV₁₀**). b) Malha bidimensional em **NaEspV₁₀** formada pelas ligações de hidrogênio entre o polímero $\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\}_n^{4-}$, o cátion H_4esp^{4+} e as moléculas de água. A figura é vista ao longo do eixo cristalográfico c. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas. c) Polímero de coordenação unidimensional formado pelos ânions V_{10} ligados entre si pelos complexos octaédricos de sódio.

Uma busca na base cristalográfica do CCDC revelou outras estruturas contendo polímeros de coordenação com o ânion decavanadato e complexos de outros metais. A maioria envolve complexos de Cu^{II} com poliaminas macrocíclicas^{73, 139} ou alifáticas,¹²⁷ e também contendo ligantes pirazol.¹⁴⁰ Uma outra estrutura polimérica foi encontrada envolvendo um complexo de prata com um ligante de cadeia longa, $[Ag(btx)]_4H_2V_{10}O_{28}\cdot 2H_2O$ (btx = 1,4-bis(triazol-1-ilmetil)benzeno).¹⁴¹ Os polímeros encontrados formam tanto cadeias unidimensionais,^{127, 139} alternando o

complexo metálico e o polioxoânion, quanto estruturas bidimensionais,^{73, 140, 141} como aquela encontrada em **NaEspV₁₀**.

Não é raro que o cátion Na⁺ do material de partida seja incorporado à estrutura do produto de interesse com o ânion V₁₀. Outros dois exemplos também com cátions contendo ao menos um grupamento amina são {(Me₃NCH₂CH(OH)CH₂COOH)₂}{Na₄(H₂O)₁₆[V₁₀O₂₈]}·MeOH (V₁₀ com carnitínio) e Na₄{(HOCH₂CH₂)₃NH₂}₂[V₁₀O₂₈]·6H₂O (V₁₀ com trietanolamônio). No primeiro, quatro complexos de sódio tetra-aquo condensados fazem ponte entre os ânions V₁₀, formando um polímero unidimensional que cresce no sentido da diagonal da cela unitária.⁹⁰ Já no segundo, os cátions trietanolamônio funcionam como ligantes para os cátions Na⁺, os quais, por sua vez, completam sua esfera de coordenação de geometria octaédrica ligando-se aos polioxoânions, constituindo uma malha bidimensional com um padrão semelhante a uma onda.⁸⁹

Já o sal de V₁₀ feito a partir da reação entre NH₄VO₃ e espermina resultou em uma estrutura composta por dois ânions V₁₀, três cátions esperminio tetraprotonados H₄esp⁴⁺ e 14 moléculas de água, constituindo a fórmula unitária (H₄esp)₃[V₁₀O₂₈]₂·14H₂O (**EspV₁₀**, FIGURA 35a).

Na rede cristalina de **EspV₁₀** os ânions decavanadato se posicionam longitudinalmente ao longo da diagonal da cela unitária, repetindo-se paralelamente ao longo do eixo *b*. Os cátions H₄esp⁴⁺ se dispõem quase paralelamente aos ânions V₁₀, posicionando-se entre os polioxoânions também ao longo da diagonal da cela. Moléculas de água separam os V₁₀ ao longo do eixo cristalográfico *b* (FIGURA 35b).

A malha tridimensional em **EspV₁₀** é bastante complexa devido ao grande número de entidades doadoras e receptoras de ligações de hidrogênio. Os cátions H₄esp⁴⁺ atuam unicamente como doadores de ligações de hidrogênio, ao passo que as moléculas de água atuam tanto como doadoras quanto receptoras e os ânions V₁₀ são exclusivamente receptores de ligações de hidrogênio. Destaca-se a molécula de água contendo o átomo O(W1), a qual não está envolvida em interações com nenhuma das espécies presentes no sal, permanecendo livre na rede cristalina.

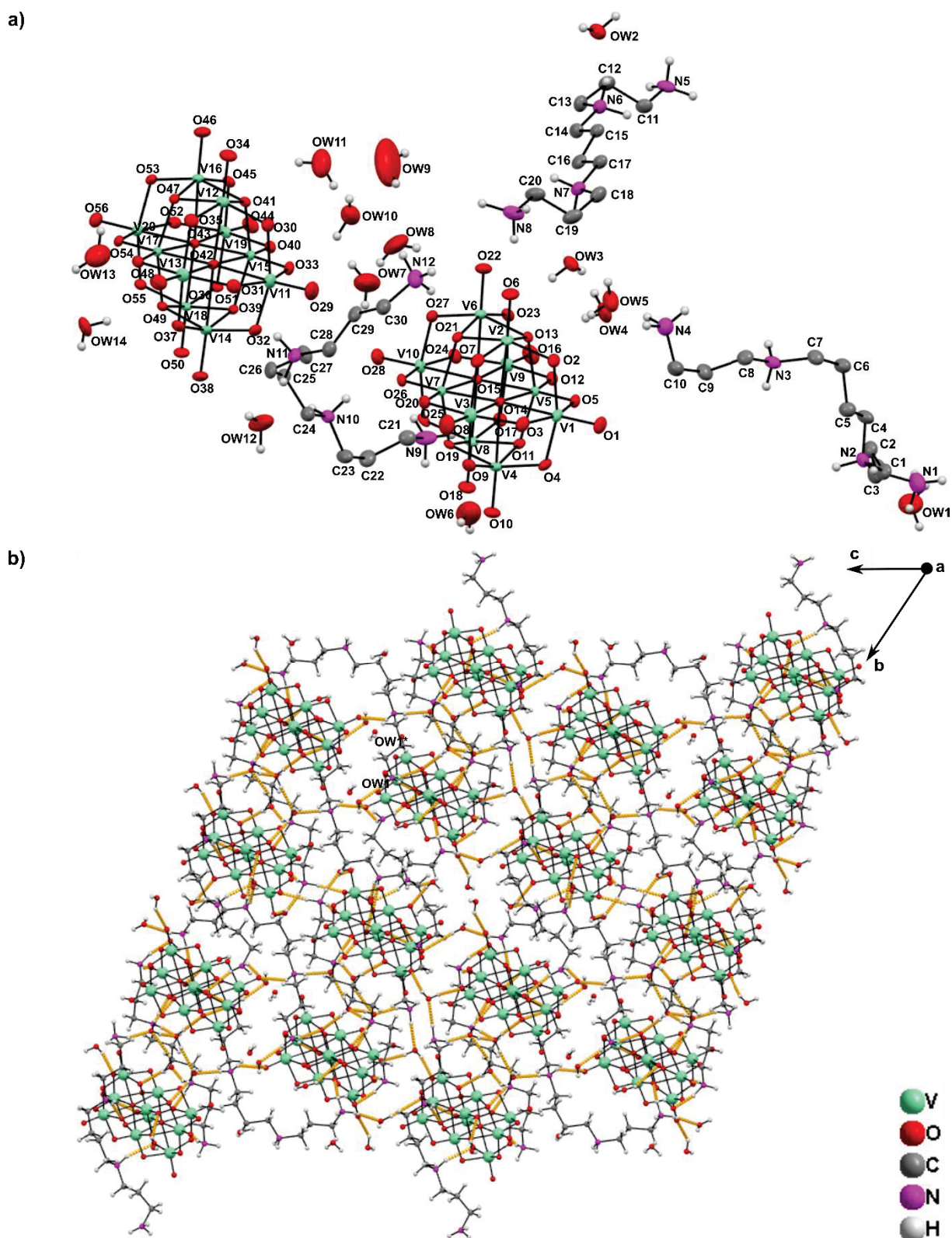


FIGURA 35. a) Representação em elipsoides de $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**). Os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos foram omitidos para maior clareza. b) Empacotamento cristalino de **EspV₁₀** visto ao longo do eixo cristalográfico *a*, destacando-se a molécula de água contendo o átomo O(W1), que não está envolvida em nenhuma ligação de hidrogênio na estrutura. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

6.1.1.3 Análise da conformação adotada pelos cátions poliamônio

Em poliaminas de cadeia longa os átomos de carbono podem adotar diferentes conformações definidas pela sequência dos ângulos diédricos, como exemplificado na FIGURA 36. Em **DmedaV₁₀** os cátions $\text{H}_2\text{meda}^{2+}$ diferem em sua conformação geral adotando a sequência de ângulos diédricos $+60,3(3)^\circ / 180^\circ / -60,3(3)^\circ$ e descrevendo uma conformação + gauche / trans / - gauche para o cátion centrossimétrico, e $-76,6(2)^\circ / +175,0(2)^\circ / +159,2(2)^\circ$, descrevendo uma conformação - gauche / trans / trans para o outro cátion.

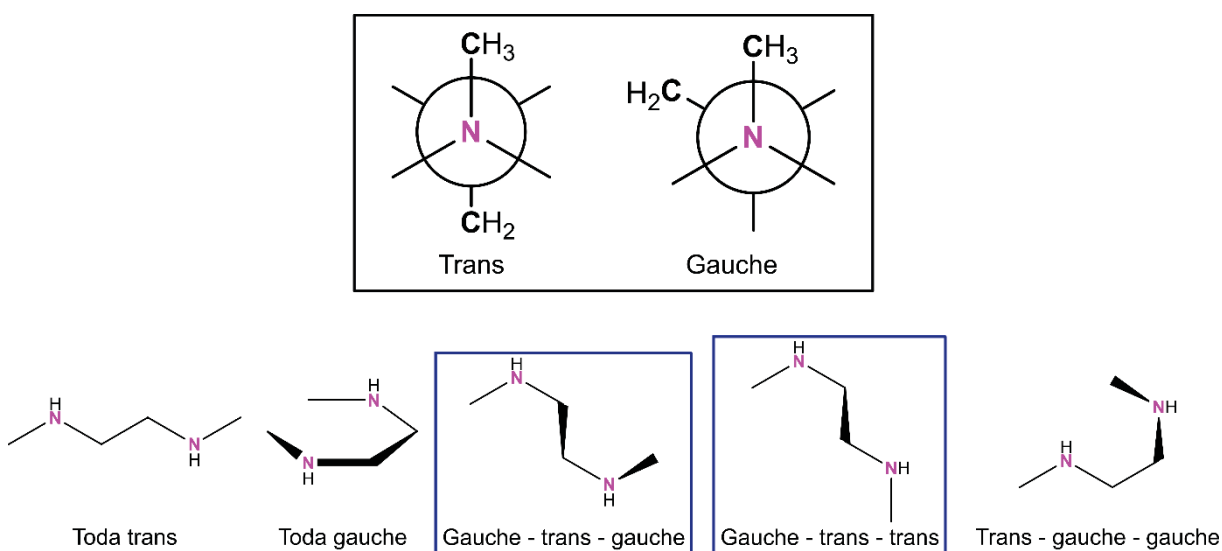


FIGURA 36. Acima, dentro do retângulo preto, projeções de Newman representando os ângulos diédricos trans (180°) e gauche (60°). Abaixo, possíveis conformações da N,N' -dimetiletilenodiamina (dmeda). As conformações destacadas pelos retângulos azuis são aquelas encontradas na estrutura de $(\text{H}_2\text{meda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**).

A conformação dos cátions $\text{H}_4\text{esp}^{4+}$ em **NaEspV₁₀** é quase totalmente trans, com a exceção do ângulo de torção $\text{C}(3)\text{--N}(2)\text{--C}(4)\text{--C}(5) = -56,7(5)^\circ$, valor que o classifica como gauche (FIGURA 37). Algo semelhante ocorre com os cátions $\text{H}_4\text{esp}^{4+}$ na estrutura de **EspV₁₀**, os quais em sua maior parte adotam uma conformação trans para seus ângulos de torção (FIGURA 37, TABELA X). Isso é uma característica comum em vários outros sais de decavanadato com cátions poliamônio de cadeia longa, em que uma conformação quase toda trans para os cátions parece levar a uma maior estabilização da rede cristalina como um todo.^{136, 142-144} Apenas nas estruturas de $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{12})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ os cátions têm preferência por adotar uma conformação quase toda gauche.^{145, 146}

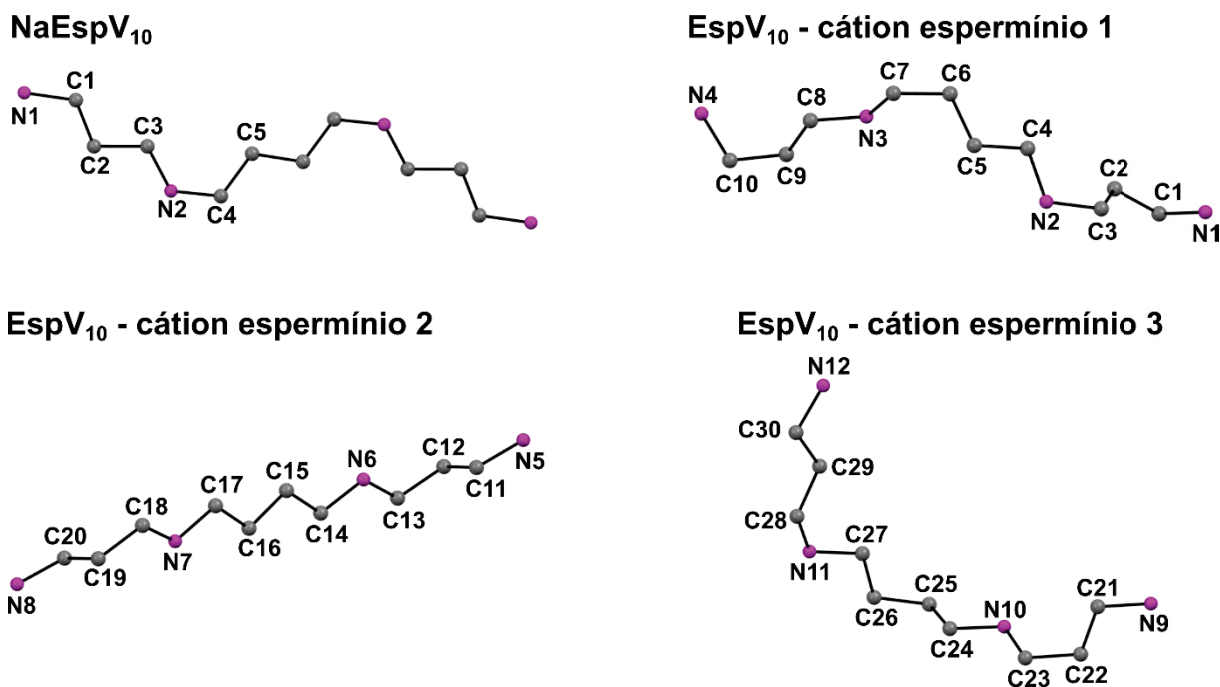


FIGURA 37. Conformações dos cátions $H_4\text{esp}^{4+}$ nas estruturas cristalinas de **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**. Ângulos de torção do cátion espermidinio em **NaEspV₁₀**: $N(1)-C(1)-C(2)-C(3) = 175,54^\circ$; $C(1)-C(2)-C(3)-N(2) = 176,24^\circ$; $C(2)-C(3)-N(2)-C(4) = -166,64^\circ$; $C(3)-N(2)-C(4)-C(5) = -56,67^\circ$; $N(2)-C(4)-C(5)-C(5)^i = -177,42^\circ$; $C(4)-C(5)-C(5)^i-C(4)^j = 180^\circ$.

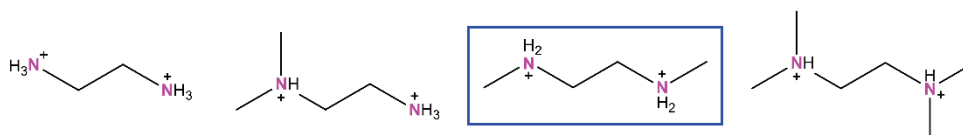
TABELA 16. Ângulos de torção ($^\circ$) dos três cátions espermidinio independentes em **EspV₁₀**

Cátion espermidinio 1		Cátion espermidinio 2		Cátion espermidinio 3	
Átomos envolvidos	Ângulos	Átomos envolvidos	Ângulos	Átomos envolvidos	Ângulos
$N(1)-C(1)-C(2)-C(3)$	$-55,50^\circ$	$N(5)-C(11)-C(12)-C(13)$	$174,08^\circ$	$N(9)-C(21)-C(22)-C(23)$	$-174,65^\circ$
$C(1)-C(2)-C(3)-N(2)$	$-154,73^\circ$	$C(11)-C(12)-C(13)-N(6)$	$64,81^\circ$	$C(21)-C(22)-C(23)-N(10)$	$74,16^\circ$
$C(2)-C(3)-N(2)-C(4)$	$-59,29^\circ$	$C(12)-C(13)-N(6)-C(14)$	$-173,15^\circ$	$C(22)-C(23)-N(10)-C(24)$	$-176,91^\circ$
$C(3)-N(2)-C(4)-C(5)$	$-172,67^\circ$	$C(13)-N(6)-C(14)-C(15)$	$-177,27^\circ$	$C(23)-N(10)-C(24)-C(25)$	$-169,28^\circ$
$N(2)-C(4)-C(5)-C(6)$	$-169,39^\circ$	$N(6)-C(14)-C(15)-C(16)$	$-167,81^\circ$	$N(10)-C(24)-C(25)-C(26)$	$-168,29^\circ$
$C(4)-C(5)-C(6)-C(7)$	$165,67^\circ$	$C(14)-C(15)-C(16)-C(17)$	$179,33^\circ$	$C(24)-C(25)-C(26)-C(27)$	$78,19^\circ$
$C(5)-C(6)-C(7)-N(3)$	$-76,22^\circ$	$C(15)-C(16)-C(17)-N(7)$	$172,38^\circ$	$C(25)-C(26)-C(27)-N(11)$	$-170,01^\circ$
$C(6)-C(7)-N(3)-C(8)$	$175,47^\circ$	$C(16)-C(17)-N(7)-C(18)$	$174,07^\circ$	$C(26)-C(27)-N(11)-C(28)$	$166,97^\circ$
$C(7)-N(3)-C(8)-C(9)$	$-167,07^\circ$	$C(17)-N(7)-C(18)-C(19)$	$171,77^\circ$	$C(27)-N(11)-C(28)-C(29)$	$48,52^\circ$
$N(3)-C(8)-C(9)-C(10)$	$179,46^\circ$	$N(7)-C(18)-C(19)-C(20)$	$-63,28^\circ$	$N(11)-C(28)-C(29)-C(30)$	$168,94^\circ$
$C(8)-C(9)-C(10)-N(4)$	$70,09^\circ$	$C(18)-C(19)-C(20)-N(8)$	$-170,42^\circ$	$C(28)-C(29)-C(30)-N(12)$	$167,79^\circ$

O estudo da conformação dos cátions poliamônio em sais de decavanadato pode auxiliar na compreensão de como o V_{10} interage com proteínas. Sabe-se que o polioxoânion tem preferência por interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio com resíduos de aminoácidos mais básicos, como lisina, arginina e histidina, causando mudanças conformacionais nos resíduos envolvidos e, conseqüentemente, em toda a estrutura terciária da proteína.^{62, 67} Tais alterações geralmente levam à inibição da atividade de enzimas e transportadores celulares, um mecanismo importante para os efeitos farmacológicos atribuídos ao V_{10} , como sua ação anticâncer e antidiabética.⁶⁷

As estruturas aqui descritas para **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀** são inéditas, mas existem outras na literatura contendo o ânion V₁₀ com poliaminas protonadas, especialmente diaminas alifáticas de cadeia curta, como o etilenodiamônio^{87, 147} e seus derivados dimetilados, como o próprio **DmedaV₁₀**,⁸¹ e tetrametilados.¹³⁷ Estas também são muito utilizadas na síntese de sais de V₁₀ contendo outros cátions metálicos, em que a etilenodiamina encontra-se diprotonada em sua forma catiônica^{87, 88, 148} ou como ligante para os outros íons metálicos^{76, 149, 150} no sal. Sais de V₁₀ com poliaminas de cadeia mais longa também existem, mas em menor número e normalmente contendo apenas dois grupamentos amônio.^{136, 144, 145}

Cátions etilenodiamônio



Cátions poliamônio de cadeia mais longa

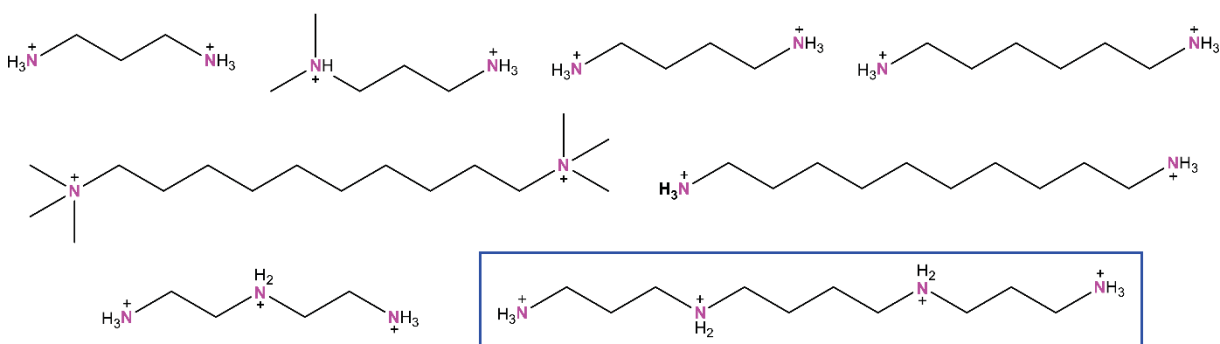


FIGURA 38. Cátions amônio alifáticos encontrados na literatura como contraíons para o V₁₀. Os cátions usados neste trabalho encontram-se destacados com o retângulo azul.

A contribuição deste trabalho em relação aos sais de V₁₀ com poliaminas já existentes na literatura está na síntese do primeiro sal de decavanadato com uma poliamina alifática contendo quatro grupamentos amina na cadeia (FIGURA 38). A variedade estrutural desses sais e a análise de suas estruturas supramoleculares contribui cada vez mais para a compreensão da química dos POVs no estado sólido. Além disso, essas estruturas com poliaminas podem auxiliar a elucidar as interações entre os POVs e proteínas, uma vez que eles são conhecidos por suas intervenções na atividade de enzimas dependentes de fosfato e são agentes que facilitam a cristalização de proteínas.

6.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho de **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**

Devido ao fato de tanto **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀** serem constituídos por sais de decavanadato com poliaminas alifáticas, seus espectros de absorção no infravermelho são bastante semelhantes (FIGURAS 39 e 40 e TABELA 16). Nos espectros de **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀** (FIGURA 39) as bandas referentes ao ânion decavanadato ($\nu(\text{V}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O})$, $\nu_{\text{sim}}(\text{V}-\text{O})$ e $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$) são bastante intensas na região de 1000 a 550 cm^{-1} .¹²⁹ Entretanto, as bandas referentes aos cátions esperminio são de intensidade tão baixa que não foi possível identificá-las principalmente na região de 1300 a 1000 cm^{-1} ,¹⁵¹ onde normalmente se encontram as bandas de deformação dos grupamentos amina e da cadeia carbônica. Os espectros de ambos os produtos diferem principalmente na região de 3600 a 3200 cm^{-1} , em que as vibrações $\nu(\text{N}-\text{H})$ dos grupamentos amina e $\nu(\text{O}-\text{H})$ das moléculas de água de cristalização são bastante evidentes no espectro de **EspV₁₀**, porém não são identificáveis no espectro de **NaEspV₁₀**.

Inicialmente, como o espectro de **NaEspV₁₀** foi o primeiro a ser obtido, pensava-se que essa baixa intensidade das bandas da parte orgânica podia ser devido à presença da extensa cadeia polimérica formada pelos polioxoânions e os complexos de sódio, além da baixa pureza obtida inicialmente para o produto. Entretanto, como no espectro de **EspV₁₀**, o qual foi obtido com bom grau de pureza e não apresenta cadeias poliméricas em sua estrutura, as vibrações da parte orgânica também são de baixa intensidade, conclui-se que isto é uma característica inerente aos sais de espermina com V₁₀.

TABELA 17. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm^{-1}) de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**), $[\{\text{H}_4\text{esp}\}_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (**NaEspV₁₀**) e $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**)

Atribuição tentativa	DmedaV₁₀	NaEspV₁₀	EspV₁₀
$\nu(\text{O}-\text{H})$ e $\nu(\text{N}-\text{H})$	3576, 3422 e 3250	-	3416
$\nu(\text{C}-\text{C})$	3074 e 2974	-	2928
$\delta(\text{N}-\text{H})$	1618	1614	1616
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1462	1464	1462
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1037	-	-
$\nu(\text{V}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}-\text{N})$	945	930	955
$\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O})$, $\nu_{\text{sim}}(\text{V}-\text{O})$, $\delta(\text{N}-\text{H})$ e $\delta(\text{C}-\text{H})$	802 e 727	806 e 725	827 e 737
$\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	602	596	554

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{sim} = estiramento simétrico e δ = deformação dentro ou fora do plano

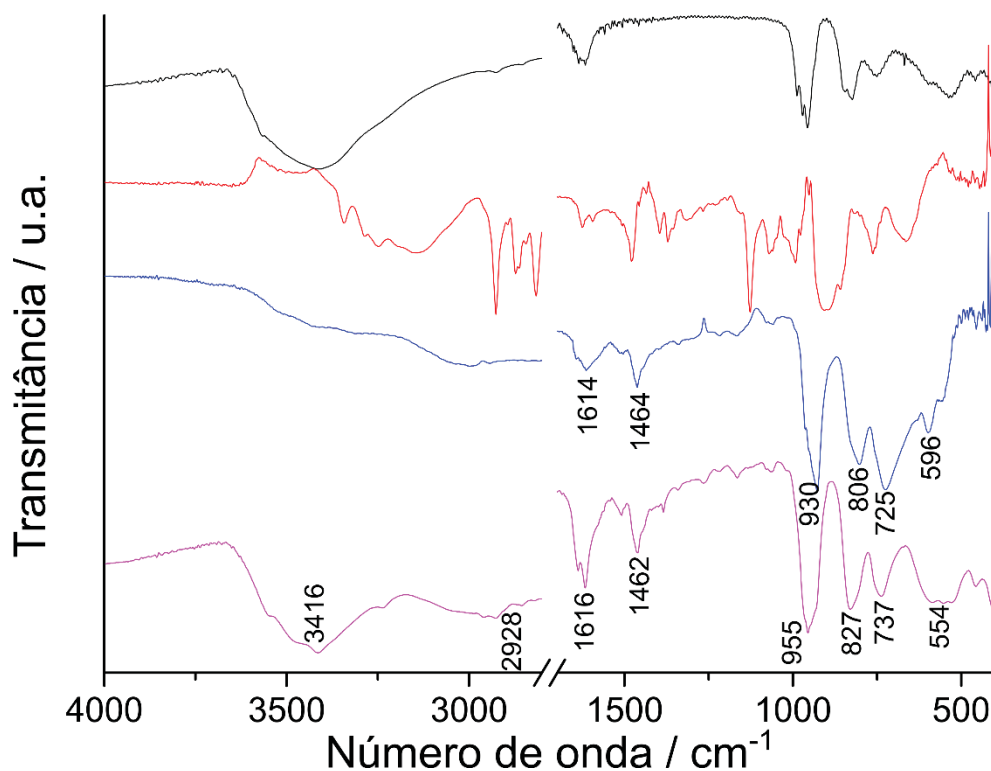


FIGURA 39. Espectros de absorção no infravermelho dos produtos $[(\text{H}_4\text{esp})_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (**NaEspV₁₀**, linha azul) e $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**, linha rosa) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e espermina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.

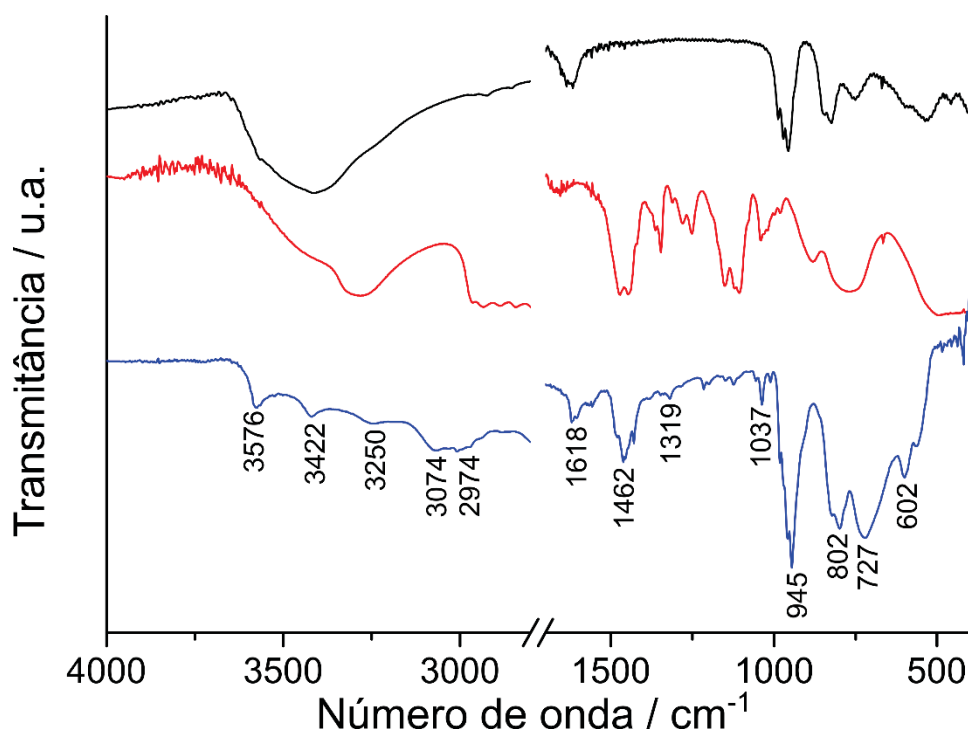


FIGURA 40. Espectro de absorção no infravermelho de $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**, linha azul) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e *N,N'*-dimetiletlenodiamina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.

O espectro de **DmedaV₁₀** (FIGURA 40) apresenta várias bandas pertencentes aos cátions orgânicos. Embora elas sejam geralmente de baixa intensidade, são ainda visíveis no espectro. Em 3576 cm⁻¹ está a vibração $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água presentes na estrutura e as vibrações em 3422 e 3250 cm⁻¹ se referem a $\nu(\text{N-H})$ dos grupamentos amina. Outras bandas referentes aos grupamentos amina estão em 1618, 1462, 1037, 945, 802 e 727 cm⁻¹, pertencentes a $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$ e $\delta(\text{N-H})$, as duas últimas também se confundindo com as vibrações de $\nu(\text{V=O})$ terminais e $\nu(\text{V-O-V})$ do ânion decavanadato na mesma região.¹²⁹ As bandas relativas à cadeia carbônica dos cátions H₂dmeda encontram-se na região de 3000 a 2800 cm⁻¹, correspondentes a $\nu(\text{C-C})$, em 1462, 802 e 727, correspondentes a $\delta(\text{C-H})$.¹⁵²

6.2 Ensaios de inibição da P-gp por sais de V₁₀ e POVs de valência mista

Muitos estudos na literatura comparam os efeitos biológicos do ortovanadato ($[\text{VO}_4]^{3-}$ ou V₁), um clássico inibidor de ATPases, e do ânion decavanadato.¹⁵³ Frequentemente o que se observa é que o V₁₀ apresenta maior atividade do que o V₁ frente a diversos sistemas, agindo também por vias diferentes daquelas apresentadas pelo V₁.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, nosso grupo de pesquisa testou o Na₃VO₄ (ortovanadato ou V₁) e o $[\{\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (NaV₁₀),¹⁵⁴ quanto ao seu potencial inibitório da ABCG2, MRP1 e P-gp, as quais são os transportadores ABC mais comuns expressados em vários tipos de células cancerosas (FIGURA 41).¹⁵⁵ A hipótese inicial era de que os vanadatos, sendo compostos bastante hidrofílicos, teriam preferência por se ligar ao domínio de ligação ao nucleotídeo dos transportadores, inibindo os três transportadores de forma inespecífica.

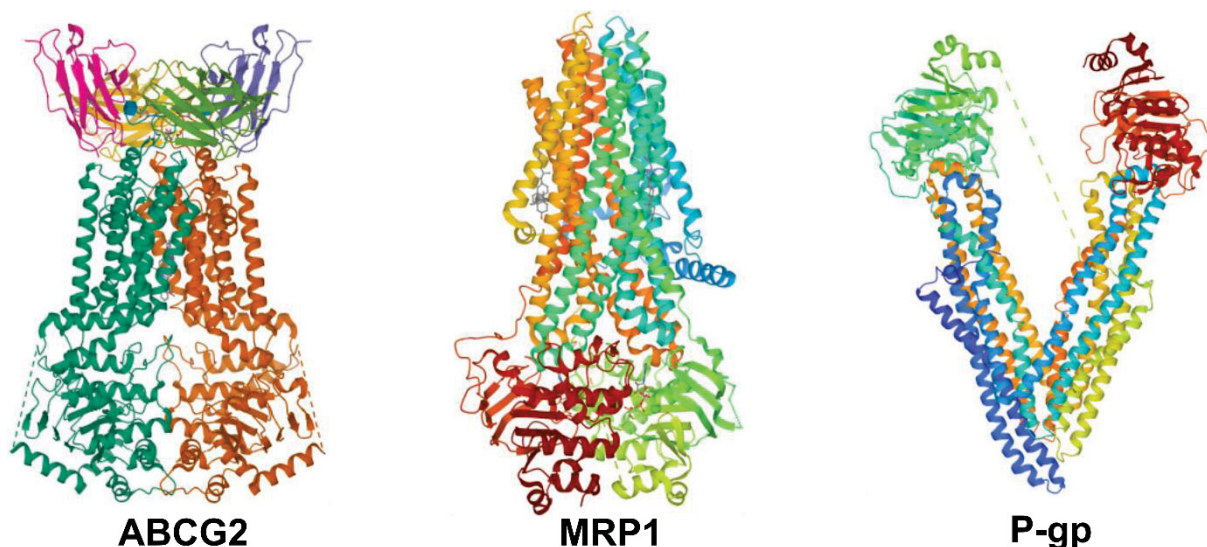


FIGURA 41. Transportadores ABC selecionados neste trabalho. Os sais testados foram efetivos apenas na inibição do transportador glicoproteína P, ou P-gp.

A hipótese supramencionada não se confirmou, e os compostos inibiram especificamente a proteína P-gp. O V_{10} apresentou-se como um inibidor mais potente, atingindo até 88% de inibição na maior concentração utilizada nos ensaios ($50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), ao passo que o V_1 alcançou apenas cerca de 22% de inibição na mesma concentração.³⁰ Em comparação com outros POVs avaliados pelo grupo observou-se que o NaV_{10} e o POV de valência mista V_{18} , $(\text{NH}_4)_2(\text{Me}_4\text{N})_5[\text{V}_{18}\text{O}_{42}] \cdot \text{Me}_4\text{NI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, apresentaram melhor atividade inibitória do que dois outros POVs de valência mista: V_{14} , $\text{K}(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{PO}_4)] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ e V_{15} , $(\text{Me}_4\text{N})_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]$ (TABELA 17).³⁰ Tendo em vista a maior capacidade inibitória do V_{10} , procurou-se avaliar o efeito de diferentes cátions junto ao decavanadato sobre a atividade de inibição da P-gp.

Nesse sentido, foram avaliados três sais de decavanadato com cátions orgânicos: $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) e $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**), sintetizados e caracterizados durante o doutorado, e $(3\text{-Hpca})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(3\text{-pca})$ (**NicoV₁₀**), onde pca = piridinacarboxamida, sintetizado e caracterizado durante o mestrado (FIGURA 42 e TABELA 17). Esses sais foram selecionados devido à sua boa solubilidade em água e por permitirem avaliar estruturas que pertencem a classes químicas alifáticas ou aromáticas: *i*) diamina com grupos amina secundários em **DmedaV₁₀**, *ii*) anel piridinico e amida em **NicoV₁₀**, *iii*) amina primária e poliálcool em **TrisV₁₀-b**.

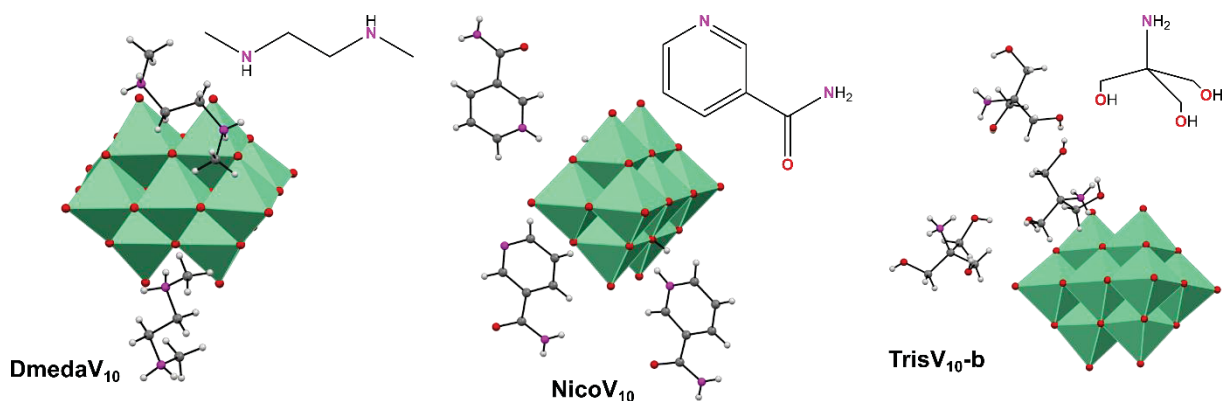


FIGURA 42. Representações em poliedros de DmedaV₁₀, NicoV₁₀ e TrisV₁₀-b com suas respectivas partes orgânicas retratadas no canto superior direito de cada composto.

Os ensaios foram realizados com fibroblastos NIH-3T3 transfectados para superexpressar a proteína P-gp em sua membrana (ver Seção 4.5). As células foram tratadas com soluções dos sais de V₁₀ nas concentrações de 1,0, 10,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ou com o controle GF 120918. A seguir foi adicionada o substrato modelo rodamina 123 e as dispersões foram incubadas por 30 minutos. A atividade inibitória foi avaliada por citometria de fluxo após as culturas celulares serem redispersas em tampão PBS.

Os histogramas apresentados na FIGURA 43 são referentes às leituras da fluorescência do substrato-modelo rodamina 123 feitas por citometria de fluxo. Quanto mais à direita se posiciona o pico do histograma, maior a fluorescência detectada pelo citômetro, indicando que há uma maior quantidade de rodamina 123 dentro das células devido à inibição da P-gp. O controle negativo foi composto por uma amostragem de células tratadas somente com o substrato e sua fluorescência foi considerada como 0% de inibição. O controle positivo consistiu em uma população de células tratadas com o inibidor de referência GF 120918, sendo a sua fluorescência considerada como 100% de inibição. Observa-se na figura que conforme aumenta a concentração dos compostos utilizados para tratar as culturas celulares, seus respectivos histogramas se deslocam mais para a direita, indicando um maior percentual de inibição da P-gp.

Em comparação com o experimento realizado com o NaV₁₀, a presença dos cátions orgânicos diminuiu o efeito inibitório do V₁₀. A porcentagem de inibição da P-gp causada por **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b** foi cerca de duas vezes menor do que aquela apresentada por NaV₁₀ a 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (FIGURA 44 e TABELA 17), apontando para que o efeito seja causado pela interação do polioxovanadato com a P-gp. Todos os sais testados apresentaram aproximadamente o mesmo nível de

inibição na concentração máxima utilizada de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, ou seja, entre 45 e 55% de inibição da P-gp.

Comparando-se os dados de **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b** com os obtidos para os sais **RBV₁₀**, descrito neste trabalho na Seção 7,1, e IsoV₁₀, (4-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2(4-pca),⁹⁸ observou-se que o percentual de inibição da P-gp encontra-se em uma faixa estreita que variou entre 45 e 62% (TABELA 17). Embora, possa ser observado um claro papel dos cátions orgânicos na diminuição da atividade inibitória da P-gp em comparação com o NaV₁₀, os resultados ainda não permitem uma clara distinção entre as classes de cátions observadas.

A influência dos cátions para a atividade biológica do V₁₀ ainda é controverso e pode variar com o modelo biológico estudado. Por exemplo, o sal (Metf)₃[V₁₀O₂₈]·8H₂O (Metf-V₁₀) tem mostrado excelentes resultados em modelos murinos de diabetes tipos 1 e 2, exibindo melhor atividade do que a metformina e o V₁₀ separados. O composto tem apresentado efeitos tanto insulino-miméticos quanto potencializadores da ação da insulina, e seus efeitos vão além do aumento da captação da glicose sanguínea.^{91, 92} O Metf-V₁₀ também tem ajudado a melhorar os efeitos da síndrome metabólica associada à diabetes, auxiliando no metabolismo de carboidratos e lipídios nos ratos.^{95, 158} Entretanto, o Metf-V₁₀ apresentou um efeito antiproliferativo contra células de melanoma humano UACC-62 equivalente ao NaV₁₀.⁶⁷ Além disso, (Metf)₃[V₁₀O₂₈]·8H₂O também apresentou menor efeito inibitório frente à Ca²⁺-ATPase. Para Metf-V₁₀ a IC₅₀ (concentração que inibe a proteína-alvo em 50%) foi cerca de seis vezes menor do que aquela descrita para NaV₁₀ ($87,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ vs. $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$).⁶⁷

Um efeito dicotômico de sais de V₁₀ com cátions orgânicos já foi reportado em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa. Os compostos (3-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2H₂O·2(3-pca) (**NicoV₁₀**) e (4-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2(4-pca) (IsoV₁₀) mostraram uma atividade antibacteriana cerca de três vezes maior contra a *Escherichia coli* do que o NaV₁₀. Já contra o parasita intestinal *Giardia intestinalis* NaV₁₀ mostrou maior toxicidade, sendo efetivo tanto na inviabilização dos parasitas quanto na prevenção de sua adesão a uma monocamada de células de mamífero, um mecanismo essencial para a virulência da *Giardia*.⁹⁸

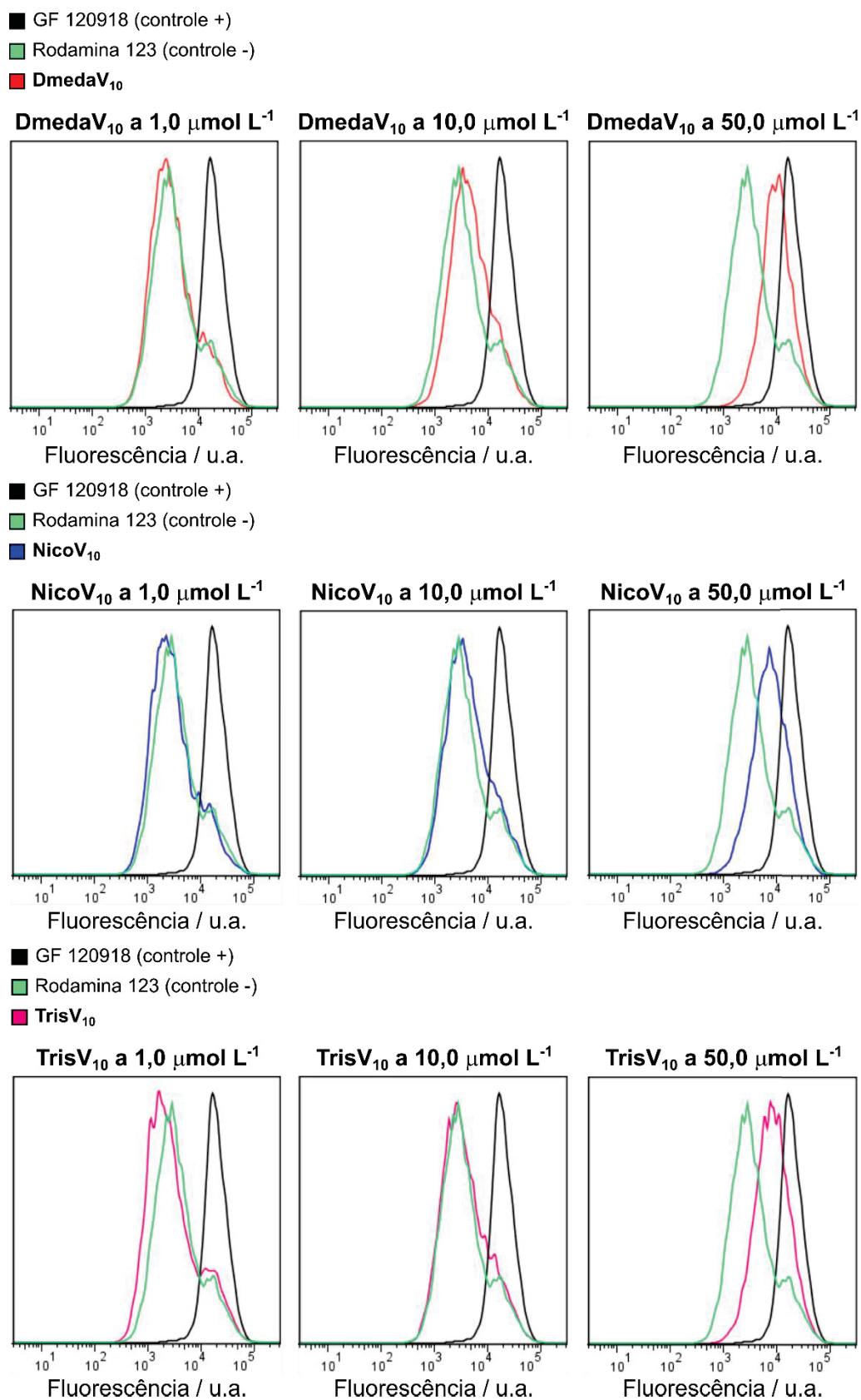


FIGURA 43. Histogramas provenientes das leituras por citometria de fluxo da fluorescência do substrato rodamina 123 a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ mediante os tratamentos das populações de fibroblastos NIH-3T3 com **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀**-b em comparação com os controles negativo (rodamina 123) e positivo (GF 120918 a $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$).

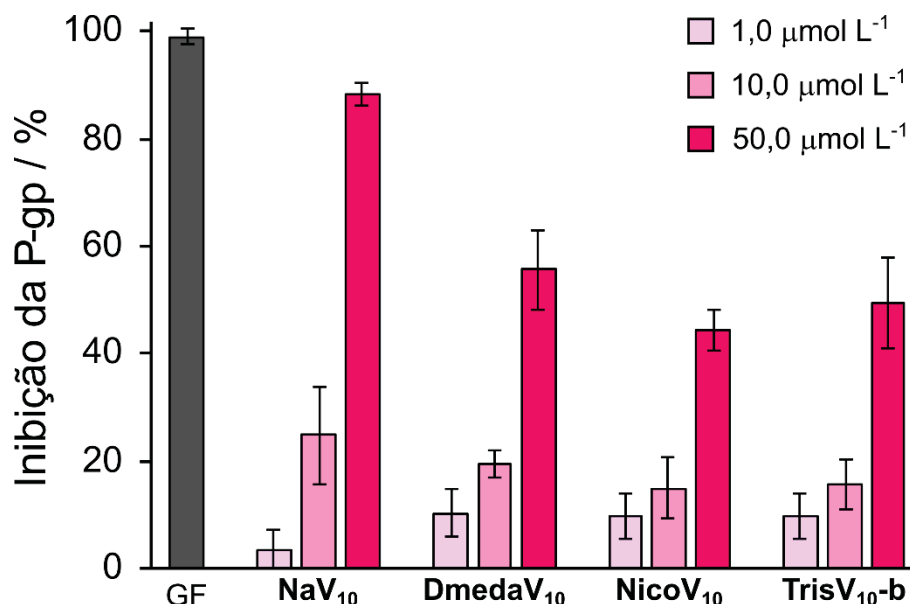


FIGURA 44. Gráfico de barras expressando as porcentagens de inibição observadas para cada composto em três diferentes concentrações (1,0, 10,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) após 30 min de exposição utilizando rodamina 123 a 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ como substrato para o transportador.

TABELA 18. Inibição da P-gp por polioxovanadatos na concentração de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$

Sal de decavanadato	Inibição da P-gp (%) \pm DP *	Referência
V ₁	21,64 \pm 1,03	30, 156, 157
NaV ₁₀	88,44 \pm 2,16	30, 156, 157
DmedaV₁₀	55,61 \pm 7,29	Este trabalho
NicoV₁₀	44,54 \pm 3,84	Este trabalho e ¹⁵⁷
TrisV₁₀-b	49,37 \pm 8,52	Este trabalho
IsoV ₁₀	51,47 \pm 6,50	¹⁵⁷
RBV₁₀	62,15 \pm 11,94	30, 156
V ₁₄	71,05 \pm 10,99	30, 157
V ₁₅	60,04 \pm 8,48	30, 157
V ₁₈	88,53 \pm 0,43	30, 157

* Média aritmética e o desvio padrão calculados a partir de três resultados independentes.

Onde: Na₃VO₄ (V₁) [Na₆(H₂O)₂₀V₁₀O₂₈·4H₂O]_n (NaV₁₀), (H₂dmeda)₃[V₁₀O₂₈]_n·4H₂O (**DmedaV₁₀**), (3-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]_n·2H₂O·2(3-pca) (**NicoV₁₀**), (trisH)₆[V₁₀O₂₈]_n (**TrisV₁₀-b**), (4-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]_n·2(4-pca) (IsoV₁₀), (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]_n·2(RB)₂·14H₂O (**RBV₁₀**), K(NH₄)₄[H₆V₁₄O₃₈(PO₄)]_n·11H₂O (V₁₄), (Me₄N)₆[V₁₅O₃₆Cl] (V₁₅) e (NH₄)₂(Me₄N)₅[V₁₈O₄₂]_n·Me₄Nl·5H₂O (V₁₈).

Exemplos do papel dos cátions orgânicos para a atividade biológica do V₁₀ já são documentados; no entanto, estudos que buscam explorar as correlações estrutura/atividade ainda são raros. Para uma melhor compreensão será preciso investigar não somente o efeito biológico da parte orgânica separadamente, mas também o efeito que ela exerce sobre a estabilidade do polioxoânion, bem como a possibilidade da potencialização do efeito pela combinação entre as partes orgânica e inorgânica.

6.3 Estudos de estabilidade dos sais de decavanadato em solução

Estudos de estabilidade de POMs em solução e em condições fisiológicas, assim como a definição dos equilíbrios químicos durante o curso dos experimentos pode auxiliar no entendimento das diferentes atividades observadas. O ânion decavanadato não é estável em meio fisiológico, no entanto sua cinética de decomposição pode ser influenciada pela interação do V_{10} com os componentes dos diferentes meios de cultura.⁶¹

Os estudos apresentados a seguir foram realizados por espectroscopia de RMN de ^{51}V com $[\{Na_6(H_2O)_{20}V_{10}O_{28} \cdot 4H_2O\}_n]$ (NaV_{10}), $(H_2dmeda)_3[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**DmedaV₁₀**), $(trisH)_6[V_{10}O_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**), $(3-Hpca)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O \cdot 2(3-pca)$ (**NicoV₁₀**) e $(4-Hpca)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2(4-pca)$ (**IsoV₁₀**) em solução aquosa e no meio de cultura DMEM. A estabilidade das espécies presentes em solução foi acompanhada por até 3 h, tempo máximo empregado nos ensaios de inibição da P-gp. Todos os espectros foram registrados para soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dos compostos, com a exceção de **DmedaV₁₀**, cujo espectro em água foi registrado a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e o espectro em DMEM, a $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, dada a sua baixa solubilidade em meio aquoso. O pH das soluções aquosas de **DmedaV₁₀** e **TrisV₁₀-b** foi ajustado para 4,0 previamente ao registro do espectro em água e antes da sua diluição em DMEM. Ao longo do texto, somente serão mencionadas as espécies formadas em solução, seus respectivos deslocamentos químicos podendo ser encontrados na legenda das figuras correspondentes.

6.3.1 Soluções de NaV_{10} em meio aquoso e DMEM

O espectro de NaV_{10} em solução aquosa é mostrado na FIGURA 45 e apresenta os três sinais esperados para o ânion V_{10} , com deslocamentos químicos típicos do V_{10} monoprotonado, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, correspondentes aos três ambientes químicos diferentes para os centros de vanádio(V): **V_A** (vanádios centrais), **V_B** (vanádios equatoriais) e **V_C** (vanádios axiais), conforme demonstrado na FIGURA 45. O perfil espectral está de acordo com o relatado para soluções aquosas deste oxoânion.^{61, 159} Além dos sinais do V_{10} , estão presentes no espectro sinais atribuídos a $[H_2VO_4]^-$ (V_1), $[HV_2O_7]^{3-}$ (V_2) e $[V_4O_{12}]^-$ (V_4) em -560 , -573 e -578 ppm

respectivamente, evidenciando a presença de diferentes vanadatos(V) em equilíbrio, típica de soluções de decavanadatos em pH = 7.^{61, 159}

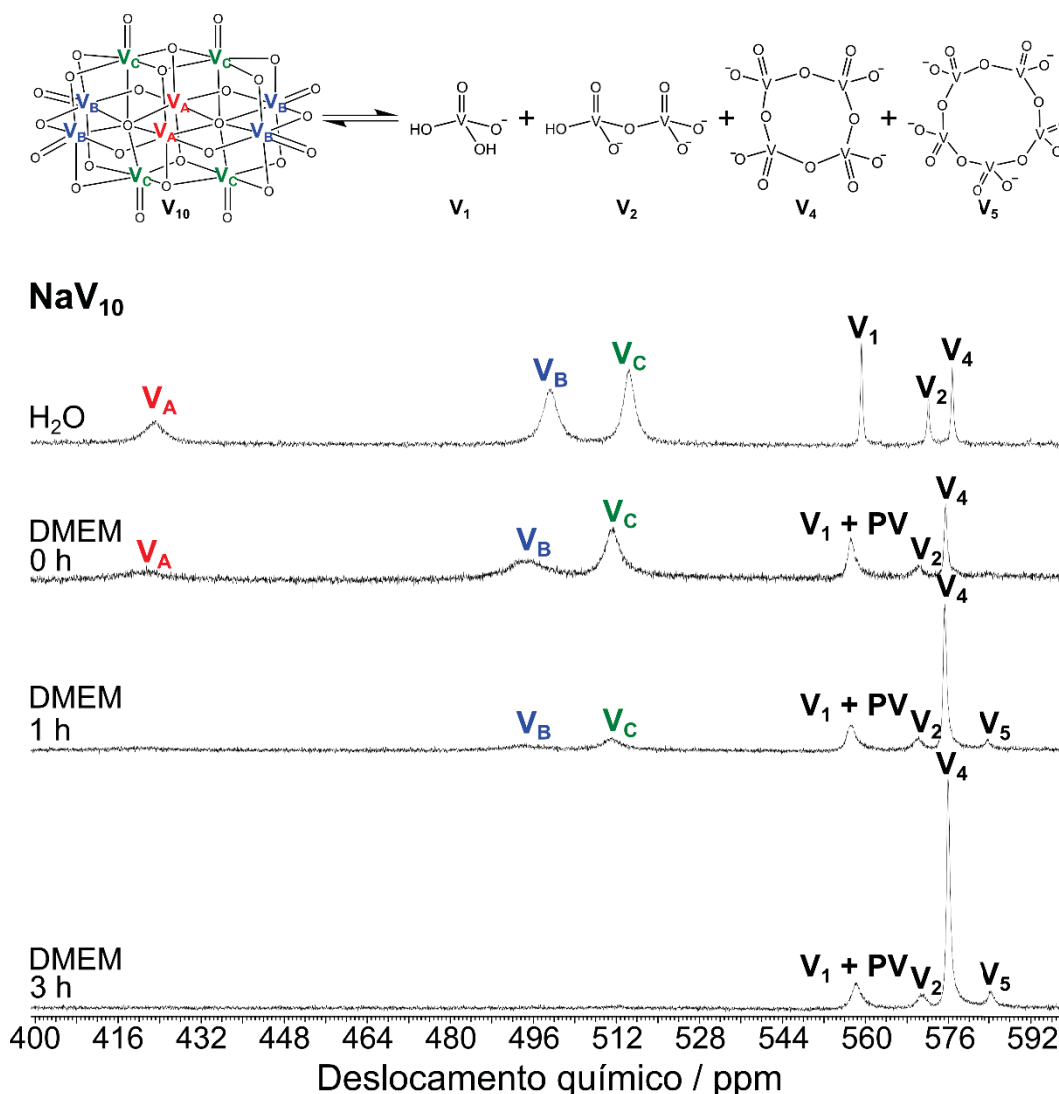


FIGURA 45. Acima, espécies de vanádio(V) envolvidas nos espectros de NaV_{10} . Abaixo, espectros de RMN de ^{51}V de NaV_{10} registrados a partir de uma solução a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparada em água e de soluções em DMEM a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparada (0 h) e após 1 h e 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas *i*) em H_2O : $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) V_A -424, V_B -500 e V_C -515, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ (V_1) -560, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -573 e $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^-$ (V_4) -578; *ii*) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V_{10}) V_A -420, V_B -495 e V_C -512, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ ($\text{V}_1 + \text{PV}$) -558, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -572, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -577 e $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V_5) -585.

Na solução de NaV_{10} em DMEM recém-preparada, o espectro apresenta os três sinais atribuídos ao ânion decavanadato desprotonado, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. Além deles, também é visível um sinal alargado referente a $\text{V}_1 + \text{PV}$, espécie gerada pelo rápido equilíbrio entre o V_1 (H_2VO_4^-) e o complexo de vanádio com fosfato ($\text{PV} = \text{HVPO}_7^{3-}$),¹⁶⁰ comum em meios de cultivo celular tratados com vanádio. Além disso, também se observam sinais referentes a V_2 e a V_4 , evidenciando uma extensa quebra do

polioxoânion assim que entra em contato com o meio de cultura.^{61, 159} A hidrólise da espécie $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ continua consistentemente ao longo das três horas de experimento, havendo ainda a formação de uma pequena quantidade de V_5 a partir de 1 h. Após a terceira hora de experimento não é mais possível identificar sinais do V_{10} e o V_4 se torna a espécie predominante.

6.3.2 Soluções de **DmedaV₁₀** e **TrisV_{10-b}** em meio aquoso e DMEM

Os espectros de RMN de ^{51}V mostrados na FIGURA 46 apontam para uma maior estabilidade de **DmedaV₁₀** e **TrisV_{10-b}** em solução aquosa. No espectro de ambos os sais somente se observam os três sinais referentes aos vanádios do V_{10} duplamente protonado, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$.^{61, 159} O espectro de **TrisV_{10-b}**, por sua vez, também apresenta um sinal de baixa intensidade referente à espécie V_1 , indicando que há uma quebra parcial de pequena quantidade do V_{10} em solução aquosa.^{61, 159}

Na solução recém-preparada em DMEM (FIGURA 46), o espectro de **TrisV₁₀** apresenta os três sinais atribuídos a **V_A**, **V_B** e **V_C** do decavanadato. Porém, é difícil atribuí-los definitivamente ao ânion monoprotonado ou completamente protonado, dado que os deslocamentos químicos dos sinais ocorrem em posições intermediárias entre as duas espécies. Isso pode indicar que há um equilíbrio entre as espécies $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ e $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ no meio de cultura. Também se observa o sinal alargado de V_1+PV . Sinais correspondentes a V_2 e a V_4 estão presentes apenas a partir da primeira hora de incubação a 37 °C. Durante o curso do experimento, os sinais do V_{10} diminuem de intensidade gradativamente até desaparecerem completamente no espectro de 3 h, restando apenas os sinais pertencentes às espécies de menor nuclearidade supramencionadas e à espécie V_5 . Digno de nota é o aumento de intensidade pronunciado da espécie V_4 , indicando que este é o principal oligômero de vanádio presente no meio após 3 h.

O espectro da solução aquosa recém-preparada de **DmedaV₁₀** apresenta sinais de baixa intensidade, entretanto o sinal na região esperada para o **V_C** de $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ e outro sinal relativo a V_1+PV puderam ser observados. Ao longo do tempo o sinal do V_{10} desaparece completamente e restam apenas os sinais de V_1+PV e de V_2 . Não são visíveis sinais referentes a outras espécies de vanádio (FIGURA 46).

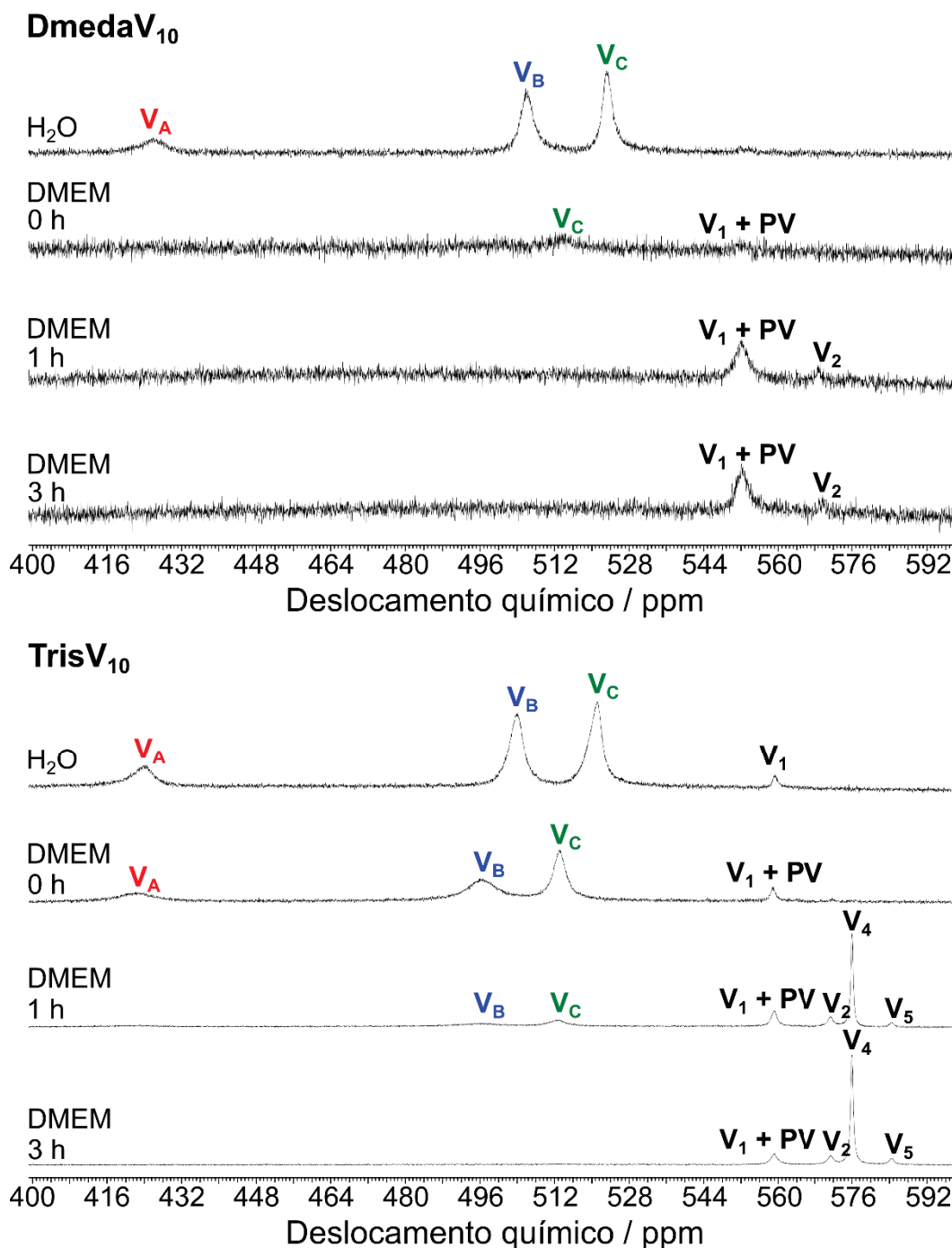


FIGURA 46. Espectros de RMN de ^{51}V de **DmedaV₁₀** e de **TrisV₁₀-b** registrados a partir de soluções a 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente, em soluções aquosas recém-preparadas, e registrados em DMEM a 50,0 μmol L⁻¹ e 1,0 mmol L⁻¹, respectivamente, para a solução recém-preparada (0 h) e após 1 h e 3 h de incubação a 37 °C. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **DmedaV₁₀** *i*) em H₂O: [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ (H₂V₁₀) **V_A** -425, **V_B** -506 e **V_C** -524; *ii*) em DMEM: [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (V₁₀) **V_C** -514, [H₂VO₄]⁻ + [HVPO₇]³⁻ (V₁+PV) -553, [H₂V₂O₇]³⁻ (V₂) -570. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **TrisV₁₀-b** *i*) em H₂O: [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ (H₂V₁₀) **V_A** -425, **V_B** -505 e **V_C** -522, [H₂VO₄]⁻ (V₁) -560; *ii*) em DMEM: [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (V₁₀) ou [HV₁₀O₂₈]⁵⁻ (HV₁₀) **V_A** -425, **V_B** -498 e **V_C** -514, [H₂VO₄]⁻ + [HVPO₇]³⁻ (V₁+PV) -560, [H₂V₂O₇]³⁻ (V₂) -572, [V₄O₁₂]⁴⁻ (V₄) -577 e [V₅O₁₅]⁵⁻ (V₅) -585.

O espectro de **DmedaV₁₀** em DMEM aponta para a importância da concentração de vanádio no meio para o perfil de equilíbrio entre as espécies. Após apenas 1 h de incubação do sal a 50,0 μmol L⁻¹ em DMEM a 37 °C não há mais

indícios de decavanadato no meio, o que corrobora relatos da literatura sobre o menor $\tau_{1/2}$ do ânion em concentrações na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$ (FIGURA 46).^{61, 161} Em solução aquosa tamponada (pH = 7,4), o $\tau_{1/2}$ do V_{10} decresce pela metade quando a solução é analisada na concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em comparação com aquela a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.¹⁶¹ Ainda, diferentemente de todos os demais espectros, no caso de **DmedaV₁₀** a principal espécie formada ao longo do tempo é V_1 , e não V_4 (FIGURA 46). Isso se dá devido à concentração de vanádio em solução ser muito pequena para formar oligômeros de maior nuclearidade.⁶¹

6.3.3 Soluções de **NicoV₁₀** e **IsoV₁₀** em meio aquoso e DMEM

Por sua vez, os espectros de RMN de ^{51}V obtidos para **NicoV₁₀** e **IsoV₁₀** em solução aquosa apresentam apenas os sinais característicos da espécie $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (FIGURA 47), indicando que a estrutura do POV se mantém estável em solução aquosa.

Já em DMEM, **IsoV₁₀** e **NicoV₁₀** apresentam perfis espectrais diferenciados (FIGURA 47). Na solução recém-preparada, em ambos os sais ocorre a quebra da espécie $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ em $V_1 + \text{PV}$.¹⁶⁰ A partir de 1 h, entretanto, a quebra do polioxoânion é mais extensa para **NicoV₁₀**, surgindo, além de $V_1 + \text{PV}$, sinais atribuídos a V_2 , V_4 e V_5 . Os sinais do V_{10} desaparecem gradativamente, restando apenas os sinais referentes aos demais oligômeros de vanádio ao final do experimento. Já nos espectros de **IsoV₁₀** após 1 h de incubação a 37°C , apesar do aparecimento das espécies V_2 e V_4 , os sinais do V_{10} continuam presentes ao longo das 3 h de experimento, indicando que a quebra do polioxoânion é apenas parcial.

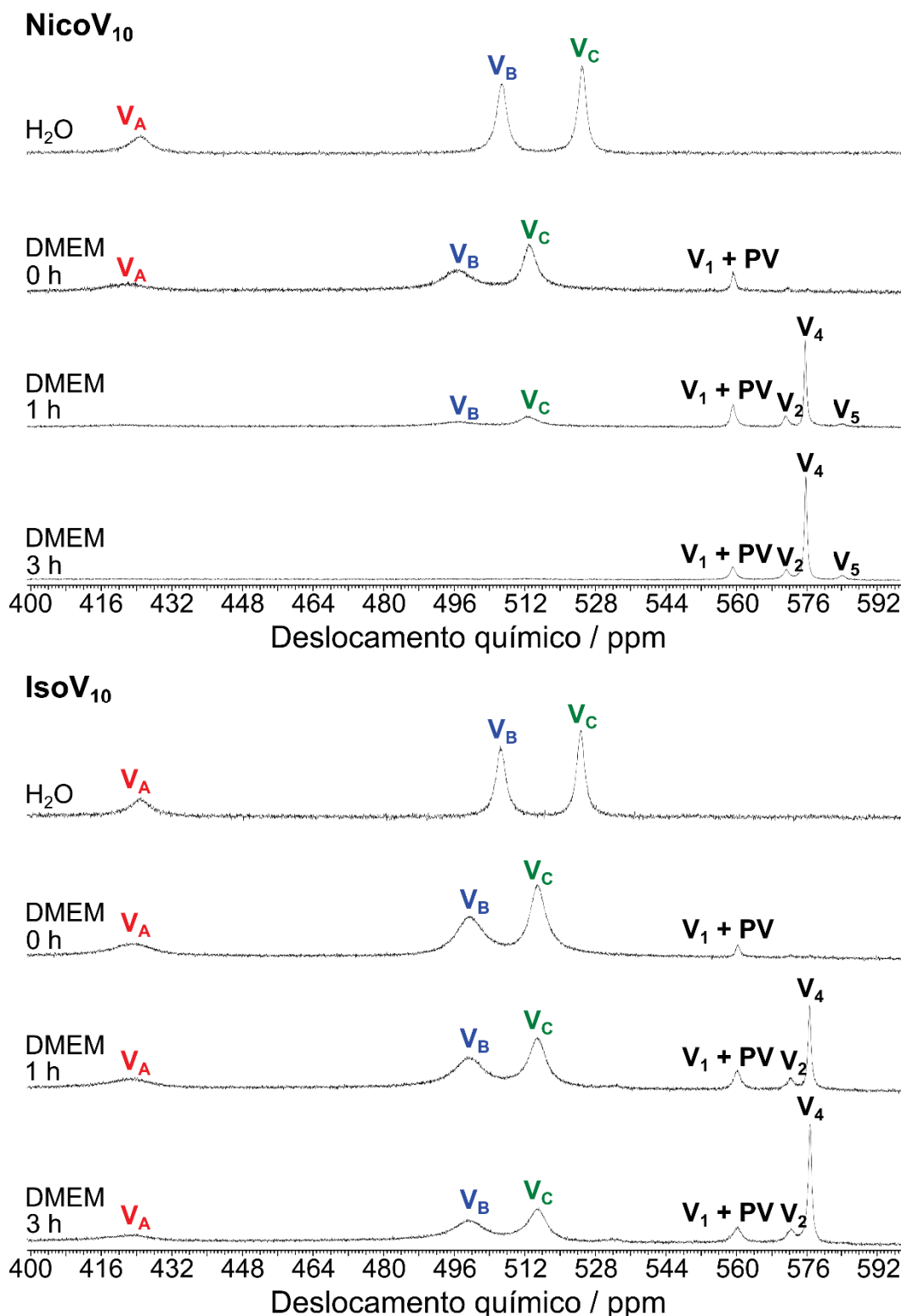


FIGURA 47. Espectros de RMN de ^{51}V de **NicoV₁₀** e de **IsoV₁₀** registrados a partir de soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparadas em água, e em DMEM a partir da solução fresca e após 1 h e 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **NicoV₁₀** i) em H₂O: $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (H₂V₁₀) **V_A** -425, **V_B** -507 e **V_C** -525; ii) em DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (V₁₀) ou $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV₁₀) **V_A** -425, **V_B** -498 e **V_C** -514, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V₁+PV) -560, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V₂) -573, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V₄) -577 e $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V₅) -585. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para **IsoV₁₀** i) em H₂O: $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (H₂V₁₀) **V_A** -425, **V_B** -507 e **V_C** -525; ii) em DMEM: $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV₁₀) **V_A** -425, **V_B** -500 e **V_C** -516, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V₁+PV) -561, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V₂) -573, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V₄) -577 e $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ (V₅) -585.

6.3.4 Considerações sobre a estabilidade das soluções dos sais de decavanadato

A TABELA 18 apresenta uma compilação dos principais dados de RMN de ^{51}V apresentados nesta Seção. Os deslocamentos químicos relatados para as diferentes soluções dos sais de decavanadato foram comparados entre as soluções recém-preparadas e após 3 h de incubação a 37 °C.

TABELA 19. Resumo das espécies de vanádio(V) em equilíbrio em solução aquosa e em meio de cultura DMEM para os sais de decavanadato analisados neste trabalho

Composto	H ₂ O	DMEM 0 h	DMEM 3 h
NaV ₁₀	HV ₁₀ , V ₁ , V ₂ e V ₄	V ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ e V ₄	V ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ , V ₄ e V ₅
DmedaV₁₀	H ₂ V ₁₀	V ₁₀ e V ₁ + PV	V ₁ + PV e V ₂
TrisV₁₀-b	H ₂ V ₁₀ e V ₁	V ₁₀ ou HV ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ e V ₄	V ₁₀ ou HV ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ , V ₄ e V ₅
NicoV₁₀	H ₂ V ₁₀	V ₁₀ ou HV ₁₀ e V ₁ + PV	V ₁₀ ou HV ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ , V ₄ e V ₅
IsoV ₁₀	H ₂ V ₁₀	HV ₁₀ e V ₁ + PV	HV ₁₀ , V ₁ + PV, V ₂ e V ₄

NaV₁₀ = [{Na₆(H₂O)₂₀V₁₀O₂₈·4H₂O}]_n, **DmedaV₁₀** = (H₂dmeda)₃[V₁₀O₂₈]·4H₂O, **TrisV₁₀-b** = (trisH)₆[V₁₀O₂₈], **NicoV₁₀** = (3-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2H₂O·2(3-pca) e IsoV₁₀ = (4-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2(4-pca)

É nítida a maior estabilidade do V₁₀ em soluções aquosas simples em água na presença dos cátions orgânicos em relação ao NaV₁₀ (TABELA 18). Por outro lado, mediante incubação em DMEM, o perfil de especiação do polioxoânion em NaV₁₀ é bastante semelhante àquele registrado para **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b**, ou seja, o V₁₀ encontra-se praticamente ausente já após 1 h de experimento. Comparativamente, apesar de apresentar quebra, na presença de cátions isonicotinamídio sinais de V₁₀ permanecem ao longo das 3 h de experimento, sugerindo uma maior estabilidade do ânion no sal IsoV₁₀. Estes resultados confirmam não só que a estabilidade do V₁₀ varia na presença de diferentes cátions, mas também que existe uma mudança na composição das espécies que formadas em solução.

Uma estabilidade semelhante àquela mostrada por IsoV₁₀ foi relatada para o sal de V₁₀ com metformina, (Metf)₃[V₁₀O₂₈]·8H₂O. Em um estudo realizado em uma solução em DMEM a 1,0 mmol L⁻¹, o sal apresentou quebra nas espécies V₁, V₂ e V₄ imediatamente ao entrar em contato com o meio. Entretanto, assim como para IsoV₁₀, sinais do ânion decavanadato ainda eram detectáveis ao longo do tempo, sendo atribuído um tempo de meia-vida de 11 h para o POV na presença do cátion metformina.⁹⁴

Com exceção de **DmedaV₁₀**, os demais sais de V₁₀ analisados neste trabalho formam predominantemente a espécie V₄ ao longo do tempo. Isso está de acordo com a tendência observada em outros estudos de V₁₀ em diferentes meios e tampões, em que o principal oligômero de vanádio observado em solução também foi o V₄.⁶¹ No entanto, não se pode afirmar que o V₄ é, de fato, a espécie responsável pelos efeitos biológicos observados.

Apesar de termos acompanhado as soluções por RMN de ⁵¹V por até 3 h, durante os ensaios de inibição da P-gp as células permaneceram em contato com os sais de V₁₀ por somente 30 min, tempo em que ainda se observam sinais de V₁₀ nos espectros dos sais. Além disso, na presença das células e proteínas de interesse os oxovanadatos podem apresentar equilíbrios distintos. Um exemplo é o isolamento e cristalização da proteína NTPDase2 (nucleosídeo trifosfato difosfohidrolase 2 de *Rattus norvegicus*) ligada a um ânion decavanadato quando, na verdade, ela havia sido previamente tratada com ortovanadato de sódio (Na₃VO₄).¹⁶²

Em outro estudo, foi encontrado V₁₀ em lisossomos de leveduras que haviam entrado em contato com uma solução de ortovanadato.⁶⁶ Dessa forma, mesmo não sendo a espécie predominante ao se avaliar um efeito biológico, o V₁₀ ainda pode se formar se o pH e a concentração de vanádio no meio forem favoráveis.

6.4 Ensaios de inibição da P-gp por sais de decavanadato e polioxovanadatos de valência mista

Os resultados apresentados acima sugerem que a atividade de inibição da P-gp está relacionada ao V₁₀. Diante disto, buscou-se aprofundar os estudos de modo a avaliar a influência da estrutura de diferentes POVs disponíveis no laboratório no que diz respeito a nuclearidade dos POVs (10, 14, 15 e 18 centros de vanádio), variação no estado de oxidação do metal (proporção entre V^{IV} e V^V) e presença de um ânion encapsulado (cloreto, iodeto ou fosfato). Foram avaliados o K(NH₄)₄[H₆V^V₁₂V^{IV}₂O₃₈(PO₄)]·11H₂O (V₁₄),¹⁰⁷ o (Me₄N)₆[V^V₈V^{IV}₇O₃₆Cl] (V₁₅)^{107, 163} e o (NH₄)₂(Me₄N)₅[V^V₆V^{IV}₁₂O₄₂I]·Me₄NI·5H₂O (V₁₈),¹⁰⁸ todos em comparação com o [Na₆(H₂O)₂₀V₁₀O₂₈·4H₂O]_n (NaV₁₀). O V₁₄, o V₁₅ e o V₁₈ são POVs de valência mista (POV-VM), ou seja, contêm vanádio(IV) e (V) em sua estrutura. Os POVs abordados a partir desta seção foram avaliados em sua capacidade inibitória das ABC ATPases

pelo Dr. Diogo Henrique Kita, pela Dra. Ingrid Fátima Zattoni e pela Ma. Gisele Alves de Andrade em colaboração com o Prof. Dr. Glaucio Valdameri. À doutoranda Juliana Morais Missina couberam os estudos da estabilidade em solução dos polioxoânions.

Os ensaios foram realizados com fibroblastos NIH-3T3 transfectados para superexpressar a proteína P-gp em sua membrana, seguindo um protocolo similar ao descrito acima (ver Seção 4.5). No entanto, para determinação da IC_{50} (concentração que inibe a atividade da proteína em 50%) as concentrações dos POVs variaram de 10,0 a 250,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Todos os compostos avaliados foram solúveis em água e as soluções estoque foram preparadas imediatamente antes do uso e diluídas em meio DMEM.^{30, 156, 157} Novamente, a atividade inibitória foi determinada por citometria de fluxo.

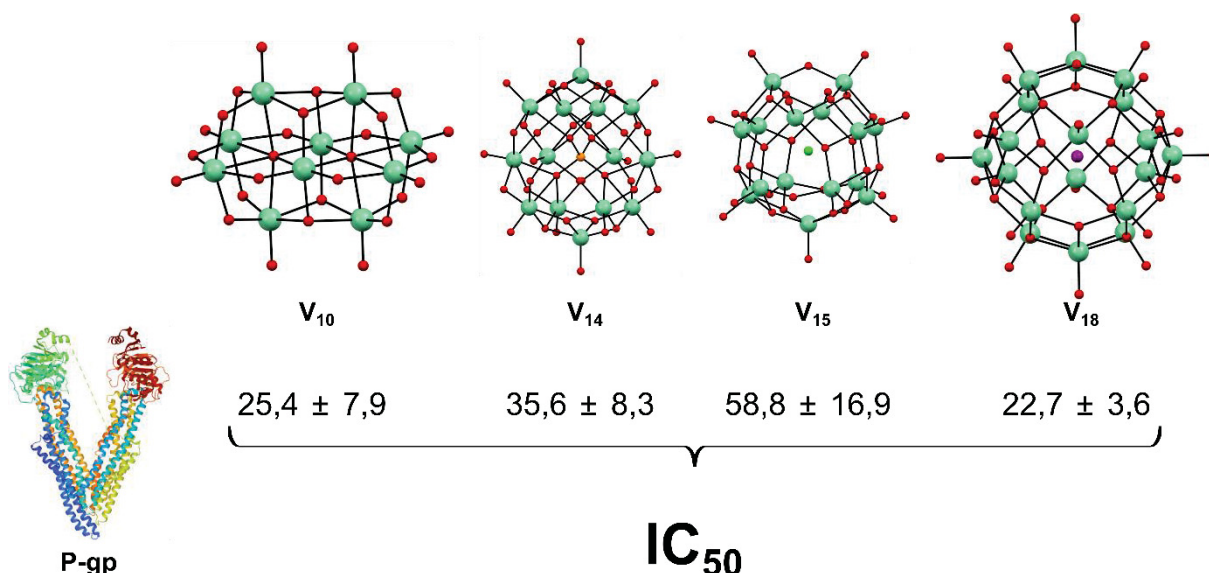


FIGURA 48. Polioxovanadatos selecionados para os ensaios de inibição da P-gp com seus respectivos valores de IC_{50} .

Todos os compostos foram seletivamente ativos na inibição da P-gp, contrariando a hipótese inicial de que eles poderiam inibir os três transportadores de forma inespecífica através da interação com sítios hidrofílicos. O V₁₄ e o V₁₅ apresentaram uma IC_{50} de $35,64 \pm 8,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $58,84 \pm 16,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente, ao passo que o NaV₁₀ e o V₁₈ exibiram uma IC_{50} de $25,4 \pm 7,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $22,7 \pm 3,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (FIGURA 48), mostrando-se os inibidores mais potentes.^{30, 156}

É interessante notar que existe uma variação da atividade inibitória dentro da classe dos POVs-VM, a qual não pôde ser diretamente correlacionada com o número

de centros de vanádio na estrutura. Adicionalmente, o efeito não parece estar relacionado ao estado de oxidação dos centros de vanádio, uma vez que o V_{10} , composto unicamente por centros de vanádio(V), apresentou efeito semelhante àquele do POV-VM pseudoesférico V_{18} . As hipóteses levantadas são que a atividade possa ser atribuída ao polioxoânion intacto, ou a outras espécies de menor nuclearidade que sejam formadas no meio de cultura.

6.5 Estudos de estabilidade dos POVs de valência mista em solução

O V_{14} , o V_{15} e o V_{18} são POVs-VM e, por isso, os estudos de especiação foram realizados por RMN de ^{51}V , para observar a formação de espécies de V^V no meio, e por RPE, para observar a formação de espécies de V^{IV} no meio. Os estudos foram feitos em soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dos compostos em meio de cultura DMEM, acompanhando-se a dinâmica das soluções frescas ($t = 0 \text{ h}$) e após 3 h de incubação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

O equilíbrio entre diferentes oligômeros de vanádio em solução depende de vários fatores, destacando-se o solvente utilizado, a temperatura, o pH e a concentração de vanádio em solução.⁶¹ Diferentemente do observado para os sais de decavanadato apresentados na Seção 6.3, os POVs-VM apresentados nesta seção apresentam uma quebra inexpressiva em oligômeros de vanádio(V) quando em contato com o meio DMEM, evidenciada pela baixa intensidade dos sinais observados por RMN de ^{51}V (FIGURA 49).

Os três POVs-VM formam as mesmas espécies em solução: $V_1 + PV$, V_2 e V_4 ,^{61, 159} cujos sinais são detectados imediatamente ao entrar em contato com o meio e permanecem com a mesma intensidade mesmo após as 3 h de experimento. Observa-se a formação de uma pequena quantidade do ânion V_{10} apenas para a solução de V_{14} recém-preparada, sendo que seus sinais já se encontram ausentes após 3 h de incubação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

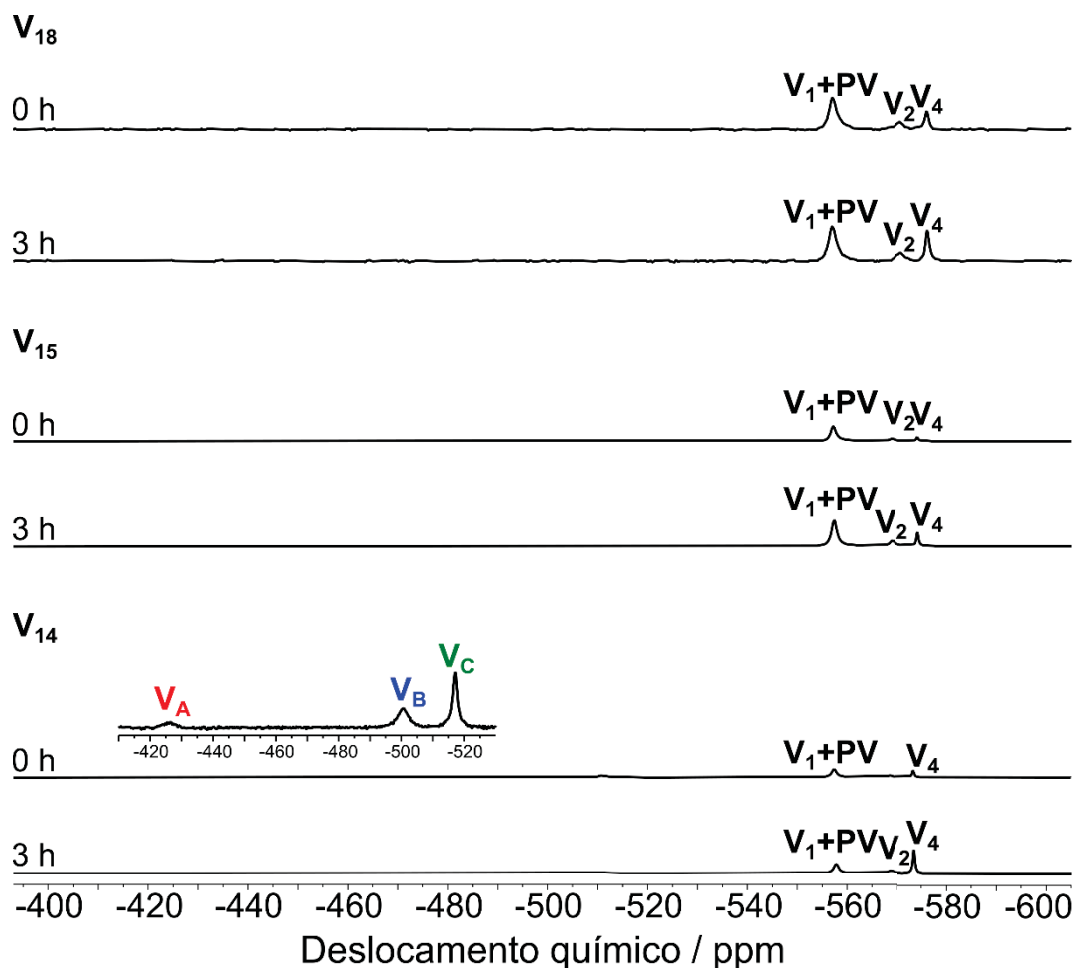


FIGURA 49. Espectros de RMN de ^{51}V de V_{14} , V_{15} e V_{18} registrados a partir de soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparadas em DMEM e após 3 h de incubação a 37°C . Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V_{14} : $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (HV_{10}) V_A -425, V_B -499 e V_C -516, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -560, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -571, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -575. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V_{15} : $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -559, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -570, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -575. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas para V_{18} : $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (V_1+PV) -557, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (V_2) -571, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (V_4) -577.

Os espectros de RPE do V_{14} mostram um sinal alargado referente a uma espécie polinuclear ($g = 1,98$ e $\Delta_{pp} = 320 \text{ G}$), o qual aumenta em intensidade no período de 3 h. Esse aumento de intensidade pode indicar que o agregado se quebra em outras espécies polinucleares de vanádio(IV) (FIGURA 50).^{110, 164} O V_{15} também apresenta um sinal alargado atribuído a uma espécie polinuclear de valência mista ($g = 1,97$ e $\Delta_{pp} = 362 \text{ G}$) sobreposto ao espectro hiperfino de espécies mononucleares de vanádio(IV) (FIGURA 50).^{110, 164}

Quando o estudo é feito no meio de cultura ou tampão utilizado nos ensaios biológicos, o amplo espectro de componentes desses meios pode interagir com o vanádio de diversas formas, mudando completamente o perfil de espécies presentes em solução.⁶¹ O espectro do V_{15} reflete uma possível interação com o meio de cultura,

em que a espécie mononuclear de vanádio(IV) poderia ser tanto o complexo de oxovanádio(IV), $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ quanto um produto formado entre as espécies de vanádio(IV) liberadas após a quebra do POV-VM e componentes do meio.¹¹⁰ Diferentemente do V_{14} e do V_{15} , o espectro de RPE do V_{18} apresenta apenas uma linha com perfil hiperfino que aumenta em intensidade ao longo das 3 h de experimento (FIGURA 50). Seu perfil difere daquele apresentado pela espécie $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, indicando que há reação entre a espécie de V^{IV} formada mediante a quebra do V_{18} e os componentes do DMEM.

A maior estabilidade em DMEM apresentada pelos POV-VMs de valência mista em relação ao V_{10} e seus sais com cátions orgânicos sugere que, neste caso, o efeito de inibição do transportador maior ou menor observado é provavelmente decorrente da própria estrutura dos POV-VMs, e não de seus produtos de especiação.

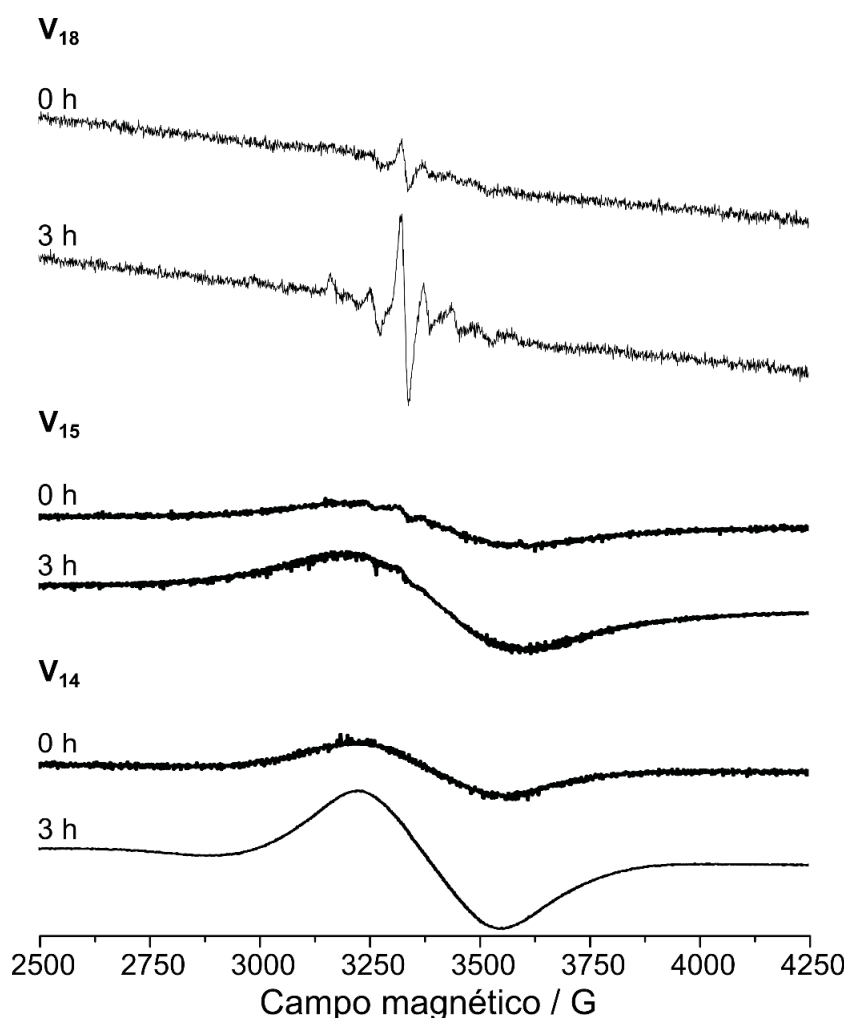


FIGURA 50. Espectros de RPE de V_{14} , V_{15} e V_{18} registrados a partir de soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ recém-preparadas em DMEM e após 3 h de incubação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.6 Avaliação da atividade ATPásica do NaV₁₀ e do V₁₈

Uma vez que o NaV₁₀ e o V₁₈ mostraram os melhores potenciais inibitórios em relação à atividade de transporte da P-gp, para buscar compreender melhor seu sítio de ação eles também foram testados quanto à inibição da atividade ATPásica da P-gp. Para fins de comparação, a atividade ATPásica da ABCG2 também foi avaliada. Este ensaio foi feito mediante a preparação de membranas de células High-Five (células ovarianas da lagarta do repolho) transfectadas para superexpressar a P-gp ou a ABCG2. Essas membranas foram incubadas a 37 °C por 20 min com quantidades crescentes dos POVs (de 0,05 a 2,5 mmol L⁻¹) na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de ATP. A reação foi interrompida com 100 µL de tampão SDS, 400 µL de solução P_i (ácido sulfúrico, água, molibdato de amônio e tartrato de potássio e antimônio), para o desenvolvimento de coloração roxa e 200 µL de ácido ascórbico a 1,0%. A porcentagem de inibição da atividade ATPásica foi feita através de leitura colorimétrica por espectrofotometria a 880 nm.^{30, 156}

Ambos os compostos foram capazes de inibir a atividade ATPásica da P-gp com uma IC₅₀ de 1,26 µmol L⁻¹. Isso é indicativo de que o sítio ativo dos POVs realmente se encontra no domínio de ligação ao nucleotídeo da proteína, onde ocorre a ligação ao ATP. O ensaio feito em membranas com superexpressão de ABCG2 também resultou na inibição da atividade ATPásica deste transportador, porém com afinidades cerca de 10 vezes menores (IC₅₀ de 9,38 µmol L⁻¹ para o V₁₀ e 11,23 µmol L⁻¹ para o V₁₈).³⁰ Essa diferença significativa de inibição da atividade ATPásica da P-gp e da ABCG2 pelos compostos somada à grande atividade inibitória do transporte de substratos da P-gp e ausência de inibição do transporte da ABCG2 sugerem que o domínio de ligação ao nucleotídeo não é o único alvo de ligação dos POVs e a inibição da atividade dos transportadores ocorre por mecanismos bastante complexos.³⁰

Ensaio de inibição enzimática e de ligação a proteínas por vanadatos, principalmente V₁ e V₁₀, são geralmente feitos utilizando-se proteínas isoladas, em sua maioria ATPases.¹⁶⁵ Isso representa uma vantagem deste trabalho, o qual avalia a atividade dos vanadatos não em proteínas isoladas, mas nos transportadores expressos na membrana de células metabolicamente ativas, o que propicia um resultado mais próximo da realidade. O uso de POVs volumosos e de valência mista

está crescendo, mas apenas poucos exemplos se encontram disponíveis, como a interação do fosfotetradecavanadato (PV₁₄) com as Na⁺/K⁺ e Ca²⁺-ATPases,¹⁶⁶ e do MnV₁₁O₃₃⁵⁻ e MnV₁₃O₃₈⁷⁻ com a Ca²⁺-ATPase.¹⁶⁷ A inibição da atividade ATPásica também tem sido explorada com uma variedade de polioxotungstatos (POTs),¹⁶⁸ como mostrado na TABELA 19. No entanto, as diferenças nas proteínas utilizadas e nos protocolos empregados nos estudos tornam as comparações um tanto ambíguas, devendo-se ter cautela ao efetuá-las.

Os valores de IC₅₀ para a atividade ATPásica da P-gp obtidos para NaV₁₀ e V₁₈ (1,26 μmol L⁻¹) estão próximos aos menores valores encontrados na literatura para PV₁₄ em relação à Na⁺/K⁺-ATPase (1,4 μmol L⁻¹)¹⁶⁶ e também para os POTs [H₁₀Se₂W₂₉O₁₀₃]¹⁴⁻ e [α-P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ (0,3 e 0,6 μmol L⁻¹) na inibição da Ca²⁺-ATPase.¹⁶⁸ É importante ressaltar que os valores de IC₅₀ da atividade ATPásica de POVs em estudos com proteínas isoladas estão abaixo de 60,0 μmol L⁻¹,^{106, 166, 169} ao passo que uma maior variedade de valores de IC₅₀ (de 0,3 a 200,0 μmol L⁻¹) foi encontrada para POTs,¹⁶⁸ sugerindo que o efeito desta classe de POMs é mais dependente da sua composição, formato e carga.

TABELA 20. Inibição da atividade ATPásica de certas proteínas isoladas por polioxometalatos

Proteína inibida	Polioxometalato	IC ₅₀ em μmol L ⁻¹ ^a	Referência
P-gp ATPase ^b	V ₁₀ e V ₁₈	1,26 e 1,26	30
ABCG2 ATPase ^c	V ₁₀ e V ₁₈	9,38 e 11,23	30
Ca ²⁺ -ATPase	V ₁₀ , PV ₁₄ , MnV ₁₁ e MnV ₁₃	15, 5, 58 e 31, respectivamente	166, 167, 169, 170
Ca ²⁺ -ATPase	Se ₂ W ₂₉ , P ₂ W ₁₈ , CoW ₁₁ Ti, SiW ₉ , As ₂ W ₁₉ , P ₂ W ₁₂ , W ₂₂ e TeW ₆	0,3, 0,6, 4, 16, 28, 11, 68 e 200	168
MutS ATPase	V ₁₀	9	106
Na ⁺ /K ⁺ -ATPase	PV ₁₄	1,4	166

^a IC₅₀ = Concentração que causa 50% de inibição, expressa por polioxoânion. ^b P-gp em membranas preparadas a partir de células High-Five transfectadas para superexpressar P-gp. ^c ABCG2 em membranas preparadas a partir de células High-Five transfectadas para superexpressar ABCG2. [H_xV₁₀O₂₈]^{6-x} (V₁₀); [V₁₈O₄₂]⁷⁻ (V₁₈); [PV₁₄O₄₂]⁹⁻ (PV₁₄); [MnV₁₁O₃₃]⁵⁻ (MnV₁₁); [MnV₁₃O₃₈]⁷⁻ (MnV₁₃); [H₁₀Se₂W₂₉O₁₀₃]¹⁴⁻ (Se₂W₂₉); [α-P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ (P₂W₁₈); [CoW₁₁TiO₄₀]⁸⁻ (CoW₁₁Ti); [α-SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ (SiW₉); [As₂W₁₉O₆₇(H₂O)]¹⁴⁻ (As₂W₁₉); [α-H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻ (P₂W₁₂); [H₄W₂₂O₇₄]¹²⁻ (W₂₂) e [TeW₆O₂₄]⁶⁻ (TeW₆).

Uma vez que o ensaio de inibição da atividade ATPásica da P-gp resultou em uma grande afinidade do NaV₁₀ e do V₁₈ pela ligação ao domínio de ligação ao nucleotídeo do transportador, o qual se encontra na parte interna da célula, a próxima hipótese a ser avaliada é que os POVs entram na célula de alguma forma. Assim, foi realizado um ensaio de inibição da atividade transportadora da P-gp ao longo do tempo, acompanhando-se a inibição da proteína por 30 min, 1 h e 3 h. A exposição

das células aos compostos por 30 min representa o mesmo protocolo utilizado para todos os demais experimentos descritos no restante deste trabalho.

O aumento do tempo de exposição aos POVs por até 3 h aumentou significativamente a porcentagem de inibição da P-gp, o que é facilmente observado no ensaio com $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NaV_{10} , cujo efeito inibitório passou de 29% com 30 min de exposição para 88% após 3 h. Esse efeito sugere que os compostos necessitam de mais de 30 min para entrar na célula, provavelmente devido ao seu grande tamanho e à sua baixa hidrofobicidade, característica contrária àquela observada na maioria dos inibidores de transportadores ABC, os quais costumam interagir com o domínio transmembrana da proteína, rico em aminoácidos hidrofóbicos. Outra possibilidade pode estar relacionada à quebra do V_{10} no meio de cultura em oligômeros de menor nuclearidade ao longo das 3 h do experimento (vide estudos de especificação adiante).

Para confirmar que os POVs não estariam interagindo com algum sítio externo da P-gp, novamente as células expostas ao V_{10} e V_{18} foram acompanhadas por 30 min, 1 h e 3 h, porém lavando-se as monocamadas duas vezes com tampão PBS antes da incubação com o substrato (rodamina 123). Os níveis de inibição foram bastante semelhantes com ou sem a lavagem, confirmando que os POVs estariam agindo em um sítio intracelular. Uma figura mostrando os gráficos de porcentagem de inibição completos para NaV_{10} e V_{18} encontra-se no ANEXO 12.

6.7 Considerações sobre a permeabilidade celular dos POVs

Atualmente, sabe-se que POMs são, de fato, capazes de penetrar na membrana celular.^{59, 171} Porém, o mecanismo que esses ânions volumosos utilizam para fazê-lo permanece controverso. A teoria mais amplamente aceita envolve o reconhecimento do POM por um receptor sequestrador na superfície externa da célula e a subsequente endocitose do ânion.⁵⁹ Também se sabe que, apesar de sua grande densidade de carga negativa, os POVs têm uma grande afinidade por superfícies lipofílicas e são capazes de interagir com a bicamada lipídica de uma membrana celular.^{97, 164} Por exemplo, demonstrou-se recentemente que POVs de diferentes nuclearidades são capazes de interagir com a membrana lipídica de células de ovário

de hamster chinês (células CHO),¹⁶⁴ uma possível etapa inicial para sua internalização.

Além disso, há outras evidências que sugerem que os POVs atravessam a membrana celular, como a interação do V_{10} com o sítio citosólico do canal TRPM4⁶³ e seu efeito sobre membranas mitocôndricas.^{26, 27} Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de quebra dos POVs no meio de cultura para a formação de novas espécies ativas de menor nuclearidade (vide estudos de especiação adiante).

Portanto, a fim de avaliar o potencial dos POVs de atravessar membranas celulares, um sal de decavanadato com rodamina B, que será descrito na Seção 7.1, $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**), foi empregado a fim de avaliar uma possível captação intracelular do V_{10} por citometria de fluxo. A rodamina B foi selecionada dada a sua habilidade de atravessar a membrana, mas, ao contrário do substrato utilizado nos experimentos – a rodamina 123 –, não ser transportada pela P-gp. A hipótese levantada seria a de que, se a fluorescência da RB fosse detectada dentro da célula, o V_{10} também teria entrado na célula junto à RB dada sua forte interação eletrostática com o corante.

Primeiramente procurou-se confirmar o fato de que a RB não era transportada pela P-gp. A RB penetra no interior da célula geralmente por transporte passivo, difundindo-se pela membrana celular de acordo com o gradiente osmótico. A FIGURA 51a mostra a alta fluorescência medida pelo citômetro ao se tratar os fibroblastos principalmente com $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que evidencia o acúmulo do corante no meio intracelular e sugerindo a ausência de seu transporte para fora da célula pela P-gp. Uma segunda cultura celular foi tratada com o composto **RBV₁₀** (FIGURA 51a) e a fluorescência medida foi equivalente àquela da RB isolada, sugerindo que o ânion V_{10} não impede o acúmulo de RB pela célula e levantando a hipótese de que o V_{10} poderia estar entrando no ambiente intracelular juntamente com seu contraíon, a RB.³⁰

Como o ensaio de inibição da atividade ATPásica da P-gp por NaV_{10} e V_{18} mostraram que o sítio de ação desses POVs se encontra provavelmente no domínio citosólico da proteína, **RBV₁₀** também foi testado quanto ao seu potencial de inibição da P-gp. Pode-se ver na FIGURA 51b que, na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, **RBV₁₀** é um inibidor tão potente quanto o V_{10} somente com cátions Na^+ para ambos os substratos utilizados no estudo. Este resultado sugere uma possível internalização do V_{10} pela célula juntamente com a RB, no entanto mais estudos precisam ser realizados para elucidar o papel da rodamina B neste processo.³⁰

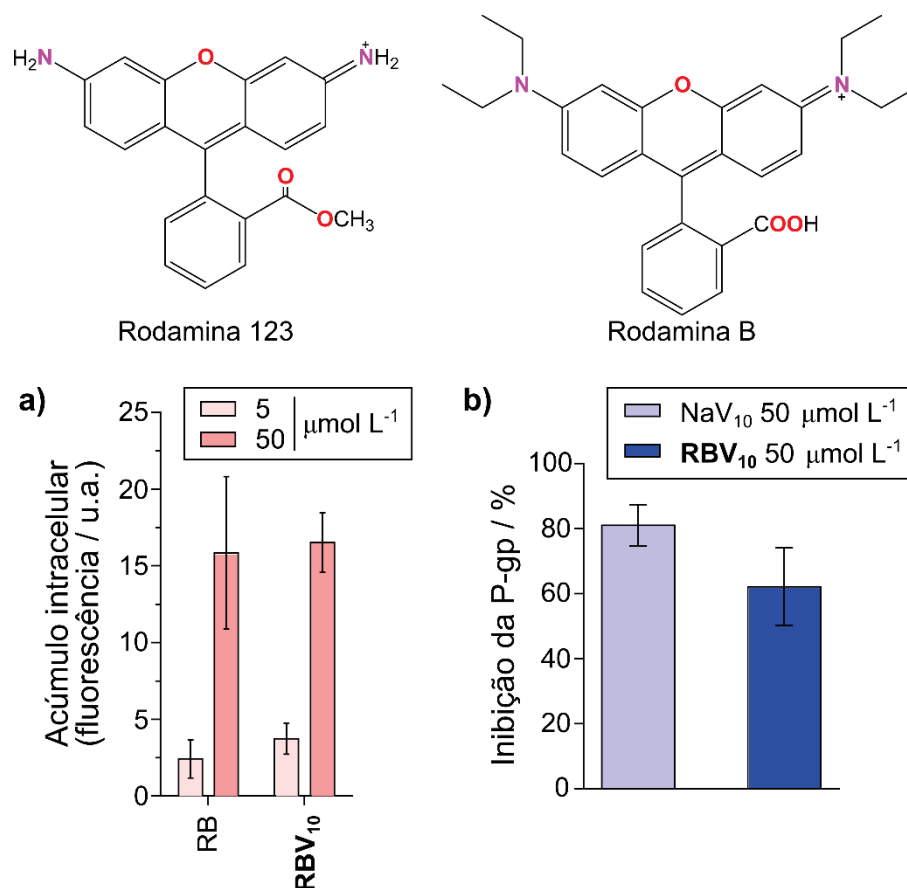


FIGURA 51. Estruturas dos substratos da P-gp utilizados neste trabalho e RB, corante análogo à rodamina 123, mas que não é transportado. **a)** Ensaio de acúmulo intracelular da RB isolada e de **RBV₁₀** em fibroblastos quantificado por citometria de fluxo. **b)** Efeito do NaV₁₀ e de **RBV₁₀** a 50 μmol L⁻¹ na inibição da atividade da P-gp na presença de 5,0 μmol L⁻¹ de cada substrato.

Assim como foi feito para todos os demais POVs empregados nos ensaios de inibição apresentados neste capítulo, a estabilidade de **RBV₁₀** também foi analisada por RMN de ⁵¹V para procurarmos compreender melhor as espécies envolvidas nos efeitos biológicos observados. O composto foi analisado a partir de uma solução a 1,0 mmol L⁻¹ em dmsO e de uma solução 1,0 mmol L⁻¹ em uma mistura 1 : 9 de dmsO / DMEM. Os espectros em dmsO e em DMEM foram registrados a partir das soluções recém-preparadas e um segundo espectro em DMEM também foi obtido após 3 h de incubação em estufa a 37 °C.

O composto mostrou-se bastante estável em dmsO, apresentando somente sinais do ânion decavanadato, correspondentes a **VA**, **VB** e **VC** (FIGURA 52).^{61, 159} Como o dmsO não é um solvente prótico, analisar o grau de protonação do V₁₀ presente na solução não é trivial; contudo, os deslocamentos químicos apresentados por cada sinal, principalmente por **VB** e **VC**, que são mais susceptíveis a protonações e interações com o meio, provavelmente correspondem à espécie [HV₁₀O₂₈]⁵⁻.^{61, 159}

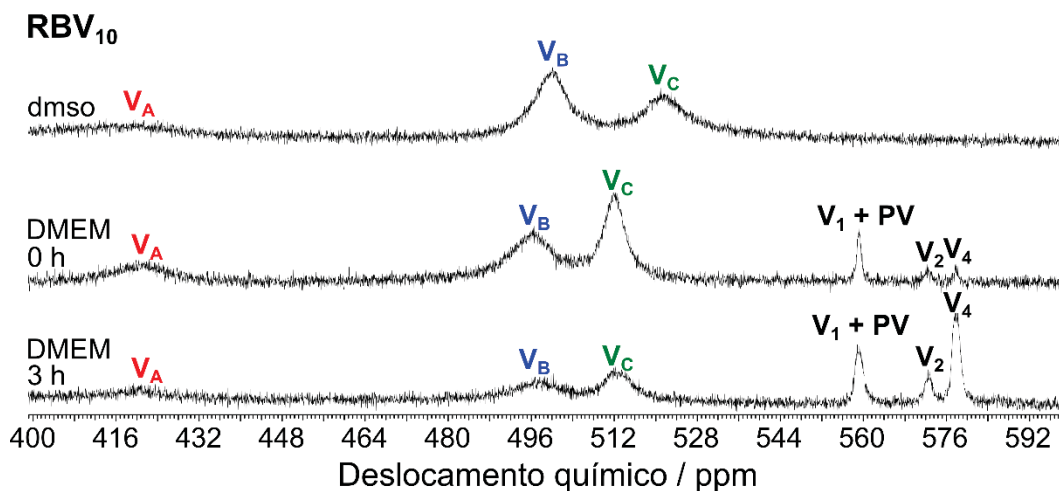


FIGURA 52. Espectros de RMN de ^{51}V de **RBV**₁₀ registrados a partir de soluções a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em dmsO e em dmsO / DMEM recém-preparadas e em DMEM após 3 h de incubação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Deslocamentos químicos (ppm) e espécies observadas i) em dmsO: $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ **V_A** -420, **V_B** -500 e **V_C** -522; ii) em dmsO / DMEM: $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ **V_A** -422, **V_B** -497 e **V_C** -513, $[\text{H}_2\text{VO}_4]^- + [\text{HVPO}_7]^{3-}$ (**V₁+PV**) - 560, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7]^{3-}$ (**V₂**) -573 e $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ (**V₄**) -579.

O espectro registrado para **RBV**₁₀ recém-preparado na mistura dmsO / DMEM acusou um maior número de espécies de vanádio(V), sugerindo quebra do polioxoânion quando em contato com o meio de cultura (FIGURA 52). Estão presentes os sinais referentes à espécie $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, além de **V₁+PV**, **V₂** e **V₄**.^{61, 159} Os sinais dessas espécies de menor nuclearidade sofrem um discreto aumento de intensidade ao longo do tempo, ao passo que os sinais do **V₁₀** diminuem, indicando que a quebra do polioxoânion é lenta quando em contato com o meio DMEM.

Esses resultados não são inesperados, uma vez que o pH do DMEM (7,4) está acima da faixa em que o **V₁₀** é estável (de 3,0 a 6,0) e onde há um equilíbrio entre vários oligômeros de V^{V} . Entretanto, nas soluções de **RBV**₁₀, de forma semelhante ao ocorrido para as soluções de **IsoV**₁₀, há uma clara influência dos cátions na estabilização da estrutura do polioxoânion, especialmente em DMEM, o que pode sugerir uma maior contribuição do **V₁₀** intacto para a inibição da P-gp. Esse efeito do cátion aqui observado é uma importante contribuição no sentido de corroborar observações existentes na literatura de que os cátions orgânicos são importantes tanto na estabilização dos POVs em solução quanto na melhora do efeito biológico avaliado.

Ao se observar os espectros de RMN de ^{51}V de todos os sais de **V₁₀** com cátions orgânicos avaliados neste capítulo em dmsO, no caso de **RBV**₁₀, e em água, no caso de **TrisV**_{10-b}, **DmedaV**₁₀, **NicoV**₁₀ e **IsoV**₁₀, todos os cinco sais em questão são mais estáveis nos respectivos solventes empregados para sua solubilização (FIGURAS 46,

47 e 52) do que em DMEM, onde já se observa alguma quebra do polioxoânion imediatamente ao entrar em contato com o meio (FIGURAS 46, 47 e 52). Esse fato vai ao encontro de alguns estudos que mostram que o tempo de meia-vida ($\tau_{1/2}$) do decavanadato em DMEM a 37 °C é de 2 h, ao passo que este $\tau_{1/2}$ aumenta para até 12 h na presença de soro fisiológico simples em temperatura ambiente.⁶¹ Meios de cultura com uma composição diversa podem acelerar ainda mais essa quebra do ânion ou retardá-la consideravelmente. Em infusão cérebro-coração, muito utilizada para o cultivo de fungos como leveduras, o ânion decavanadato se espezia mais rapidamente, apresentando um $\tau_{1/2}$ menor do que 1 h.¹⁷² Já em meio de Schneider para insetos o V_{10} mostra-se muito mais estável, com quebra de apenas 0,06 equivalente-molar após 2 h de incubação.¹⁷²

6.8 Considerações finais sobre os sistemas

Nesta parte desenvolveu-se a síntese e caracterização de sais de decavanadato com poliaminas. O primeiro sal, $(H_2dmeda)_3[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**DmedaV₁₀**), utilizou a poliamina sintética *N,N'*-dimetiletilenodiamina (dmeda) como contraíon. O produto teve sua estrutura publicada recentemente,⁸¹ porém sem menção a outras técnicas de caracterização e sem uma descrição detalhada de sua estrutura cristalina. Dois outros sais, $[(H_4esp)_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O\}_n]$ (**NaEspV₁₀**) e $(H_4esp)_3[V_{10}O_{28}]_2 \cdot 14H_2O$ (**EspV₁₀**), empregaram a poliamina endógena espermina como contraíon. No desenvolvimento da estratégia sintética de **NaEspV₁₀** e de **EspV₁₀** ficou clara a importância do material de partida selecionado para as sínteses. Ao se partir de $NaVO_3$, os cátions Na^+ foram incorporados ao produto na forma de complexos tetraaquo, os quais decoraram os ânions V_{10} formando um polímero de coordenação bidimensional. Por outro lado, ao eliminar os íons Na^+ do meio reacional partindo-se de NH_4VO_3 , o sal formado apresentou unidades discretas de V_{10} e cátions esperminio, sem evidências da presença de NH_4^+ no produto final. Ainda não estão claras as condições que levam à incorporação de elementos dos materiais de partida aos sais de decavanadato. Rotas de síntese que partem de outros materiais podem levar à obtenção de sais diversos e ainda serão investigadas no laboratório. Infelizmente,

NaEspV₁₀ e **EspV₁₀** foram insolúveis em água e demais solventes testados, o que impossibilitou seu uso para os fins biológicos descritos neste trabalho.

Há um grande interesse na literatura de polioxovanadatos pelo estudo de suas interações com proteínas, especialmente do ânion V₁₀, que é um conhecido inibidor de proteínas dependentes de fosfato, sendo muitas vezes mais potente do que o ortovanadato ou V₁. Entretanto, pouco se sabe sobre a influência da presença de cátions orgânicos sobre as propriedades inibitórias do V₁₀.

Uma contribuição deste trabalho nesse quesito foi a avaliação dos sais **DmedaV₁₀** e **TrisV₁₀-b** junto ao **NicoV₁₀**, (3-Hpca)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2H₂O·2(3-pca) (pca = piridinacarboxamida), quanto ao seu potencial inibitório da glicoproteína P (P-gp), uma proteína de membrana envolvida na resistência de células cancerosas a agentes quimioterápicos. Pôde-se observar, neste caso, que a presença dos cátions orgânicos diminuiu a atividade, sendo cerca de duas vezes menor do que aquela do V₁₀ isolado ([{Na₆(H₂O)₂₀V₁₀O₂₈·4H₂O}_n], NaV₁₀) e do POV de valência mista (NH₄)₂(Me₄N)₅[V₁₈O₄₂]·Me₄Nl·5H₂O (V₁₈).

Também foram feitas considerações sobre o sítio de ação dos POVs na P-gp. O NaV₁₀ e o V₁₈ promoveram uma potente inibição da atividade ATPásica da P-gp, com uma IC₅₀ de 1,26 μmol L⁻¹, sugerindo que pelo menos um de seus sítios de interação com a proteína seja no seu domínio intracelular. Além disso, a detecção da fluorescência proveniente da RB do sal (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2RB·14H₂O (**RBV₁₀**) aliada ao seu efeito inibitório semelhante ao dos demais sais de V₁₀ com cátions orgânicos avaliados aqui também sugerem que a inibição da P-gp pelos POVs dependa de uma internalização dos compostos pela célula.

Para compreender melhor a dinâmica dos POVs em solução e em meio biológico, foram feitos estudos espectroscópicos por RMN de ⁵¹V e por RPE, onde necessário. Estudos em solução envolvendo polioxovanadatos em geral associados a cátions orgânicos são raros na literatura. Até onde sabemos, o presente trabalho é um dos primeiros a apresentar estudos de especiação envolvendo sais de decavanadato com cátions orgânicos, atrás somente do trabalho envolvendo a associação do V₁₀ com a metformina, um sistema que já vem sendo bastante estudado. Algumas respostas importantes puderam ser obtidas sobre os papéis de diferentes cátions junto ao V₁₀, como a maior estabilidade do ânion perante alguns cátions (**RBV₁₀** e **IsoV₁₀**) em relação a outros (**DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀** e **TrisV₁₀-b**). Interessantemente, no caso de POVs de valência mista, o efeito parece ser

principalmente dependente da própria estrutura do POV, uma vez que eles se mostraram mais estáveis em DMEM. Já no caso dos sais de V_{10} , ainda não está claro se o efeito biológico é decorrente do próprio V_{10} ou de seus produtos de especiação, principalmente do V_4 , que é a espécie formada majoritariamente ao longo do tempo mediante a solubilização dos sais de V_{10} . A literatura de polioxometalatos em geral sempre reforça a necessidade de analisar a dinâmica dos POMs em solução, especialmente para aplicações biológicas. Este trabalho corrobora essa necessidade ao apontar para a existência de diversos equilíbrios dos POVs em solução, os quais foram dependentes de diversos fatores, como *i)* a nuclearidade dos POVs analisados; *ii)* o estado de oxidação dos centros de vanádio nas estruturas; *iii)* a presença de cátions orgânicos no sal; *iv)* o solvente utilizado (água, dmsou ou DMEM); e *v)* a concentração da solução analisada.

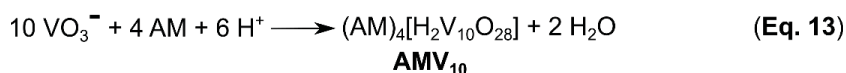
PARTE 3

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Preparação de sais de decavanadato com os corantes catiônicos rodamina B e azul de metileno

Corantes catiônicos, como rodamina 123, rodamina B, cristal violeta, azul de metileno e azul de toluidina, são comumente empregados como marcadores colorimétricos e/ou fluorescentes em diversos ensaios biológicos.^{30, 35, 173} De maior interesse para este trabalho são a rodamina B e o azul de metileno.

Visando a aplicação nos ensaios de inibição da P-gp, foram preparados dois sais inéditos de V₁₀: *i*) utilizando rodamina B (RB), resultando no produto (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2(RB)₂·14H₂O (**RBV₁₀**), e *ii*) utilizando azul de metileno (AM), resultando no sal (AM)₄[H₂V₁₀O₂₈]·16H₂O (**AMV₁₀**). As EQUAÇÕES 12 e 13 ilustram o processo de obtenção dos sais.



Os dois sais foram obtidos de forma semelhante, mediante a adição lenta de soluções aquosas de RB ou de AM a uma solução aquosa de NaV₁₀, preparado *in situ* através da acidificação de uma solução de NaVO₃, resultando na precipitação imediata de um pó. Na busca por cristais que pudessem ser analisados por DRX de monocristal, diversas condições foram variadas nas tentativas de síntese, dentre elas a quantidade de cada corante, a quantidade de vanádio, vidraria empregada e velocidade de mistura. A proporção RB : V mais favorável foi 0,5 : 5 e a proporção AM : V mais apropriada foi de 0,3 : 5. Análises subsequentes mostraram que tanto os precipitados quanto os cristais verde-escuros obtidos se tratavam dos sais de interesse **RBV₁₀** e **AMV₁₀**; portanto, apenas as caracterizações referentes aos produtos cristalinos serão mostradas daqui em diante.

Como descrito na Seção 6.7, **RBV₁₀** foi primeiramente empregado em ensaios de inibição da P-gp. A detecção da fluorescência da RB associada à inibição da P-gp

causada pelo V_{10} após tratamento dos fibroblastos com **RBV₁₀** ajudou a levantar a hipótese de que os POVs pudessem permear a membrana celular e exercer sua atividade inibitória dentro das células. O AM é bastante explorado quanto a suas propriedades biológicas e medicinais, inclusive como agente antiparasitário e anticâncer.^{39, 174, 175} O corante também se mostrou inibidor da P-gp, inibindo em cerca de 40% a resistência da linhagem de eritroleucemia humana Lucena-1 ao agente quimioterápico vincristina.^{176, 177} Neste trabalho, o POV **AMV₁₀** foi insolúvel em água, dmso e demais solventes testados, inviabilizando o estudo de sua atividade inibitória frente à P-gp.

7.1.1 Difratometria de raios X de monocristal de **RBV₁₀** e **AMV₁₀**

A TABELA 20 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento das estruturas de **RBV₁₀** e **AMV₁₀**. A análise por DRX de monocristal mostrou que o sal de RB com V_{10} cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$. A unidade assimétrica consiste em dois cátions rodamina protonados (RBH^+), uma espécie zwitteriônica neutra (RB), metade de um ânion decavanadato duplamente protonado e sete moléculas de água. A outra metade da estrutura se forma através de um centro de inversão localizado no meio do polioxoânion, resultando na formulação $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**), mostrada na FIGURA 53a.

TABELA 21. Dados cristalográficos e de refinamento para $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**) e $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**)

	RBV₁₀	AMV₁₀
Fórmula empírica	$4(C_{28}H_{31}N_2O_3), H_2O_{28}V_{10}, 2(C_{28}H_{30}N_2O_3), 14(H_2O)$	$C_{64}H_{106}N_{12}S_4O_{44}V_{10}$
Massa molar / $g\ mol^{-1}$	3870,90	2385,24
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, $P-1$	Triclinico, $P-1$
$a / \text{Å}$	10,7676(6)	12,191(2)
$b / \text{Å}$	19,8422(11)	13,127(2)
$c / \text{Å}$	21,7160(13)	15,490(3)
$\alpha / ^\circ$	105,658(3)	90,928(6)
$\beta / ^\circ$	101,234(3)	101,169(6)
$\gamma / ^\circ$	92,497(3)	108,869(6)
Temperatura / K	233	300(2)
Comprimento de onda / Å	0,71073	0,71073
Volume / Å^3	4359,1(4)	2292,9(7)
Z	1	1
Coefficiente de absorção / mm^{-1}	0,602	1,160
F(000)	2016	1220
Faixa de coleta de dados / $^\circ$	2,6 a 24,5	2,539 a 28,604

Continuação da TABELA 20

Completeza até θ / %	99,9	99,9
Número de reflexões coletadas / independentes	142473 / 14495 [$R_{\text{int}} = 0,144$]	60077 / 11584 ($R_{\text{int}} = 0,3396$)
Dados / restrições / parâmetros	14495 / 6 / 1153	11584 / 0 / 654
Qualidade de ajuste no F^2	1,018	1,024
R (dados observados)	$R_1 = 0,056$, $wR_2 = 0,144$	$R_1 = 0,1022$, $wR_2 = 0,1700$
R (todos os dados)	$R_1 = 0,108$, $wR_2 = 0,162$	$R_1 = 0,2396$, $wR_2 = 0,2150$
Maior densidade eletrônica residual no mapa de diferença (pico e buraco) / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,73 e $-0,54$	0,587 e $-0,854$
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O7W	Próximo ao O1W

Para **RBV**₁₀: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0944 \cdot P)^2]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Para **AMV**₁₀: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0750P)^2 + 4,6188P]$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

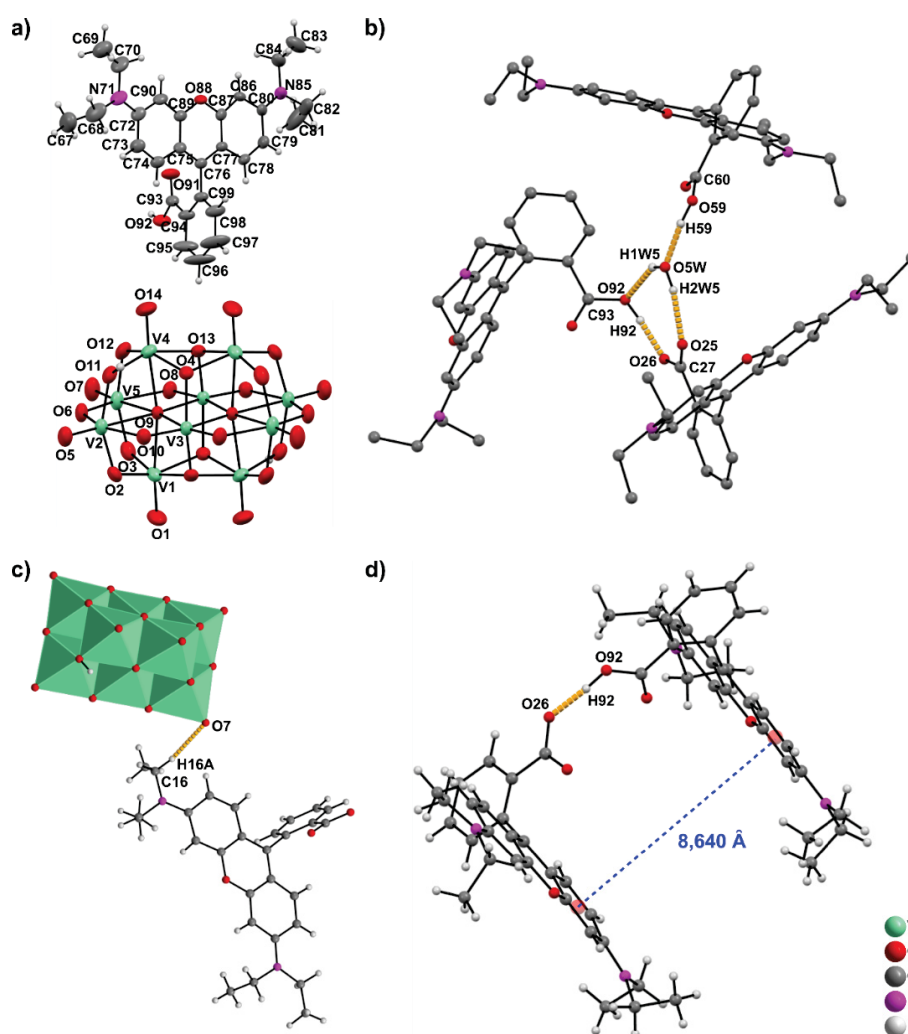


FIGURA 53. a) Representação em elipsoides do ânion V₁₀ e de um dos cátions rodamínio de (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2RB·14H₂O (**RBV**₁₀). As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. b) Ligações de hidrogênio envolvendo a molécula de água contendo o átomo O(5W), ambos os cátions rodamínio cristalograficamente independentes e a RB zwitteriônica cristalograficamente independente. Os hidrogênios das espécies de RB foram removidos por questões de clareza, exceto aqueles participantes das ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas laranja. c) Ligação de hidrogênio fraca entre a espécie de RB zwitteriônica e o ânion V₁₀. d) Ligação de hidrogênio forte entre um dos cátions rodamínio e a espécie zwitteriônica. A figura também mostra a grande distância entre centroides entre dois anéis aromáticos que se posicionam paralelamente um ao outro, não caracterizando interação π - π entre as espécies de RB.

O ânion decavanadato apresenta comprimentos e ângulos de ligação típicos de acordo com outros decavanadatos reportados na literatura (TABELA 21).⁸⁰ Embora a desordem cristalográfica em torno das moléculas de água tenha impossibilitado a localização de seus átomos de hidrogênio no mapa diferencial, os resultados da análise elementar (Seção 3.2.8) confirmam a formulação $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ proposta para **RBV**₁₀. A única molécula de água ordenada na estrutura de **RBV**₁₀ atua como doadora de uma ligação de hidrogênio com um cátion RB^+ cristalograficamente independente ($O(5W)-H(1W5) \cdots O(92) = 2,08(3) \text{ \AA}, 148(5)^\circ$) e de outra ligação de hidrogênio com a RB neutra ($O(5W)-H(2W5) \cdots O(25) = 1,91(2), 167(6)^\circ$, FIGURA 53b). A mesma molécula de água também atua como receptora de uma ligação de hidrogênio forte ($O(59)-H(59) \cdots O(5W) = 1,63(2) \text{ \AA}, 172(6)^\circ$) com o outro cátion RB^+ cristalograficamente independente.

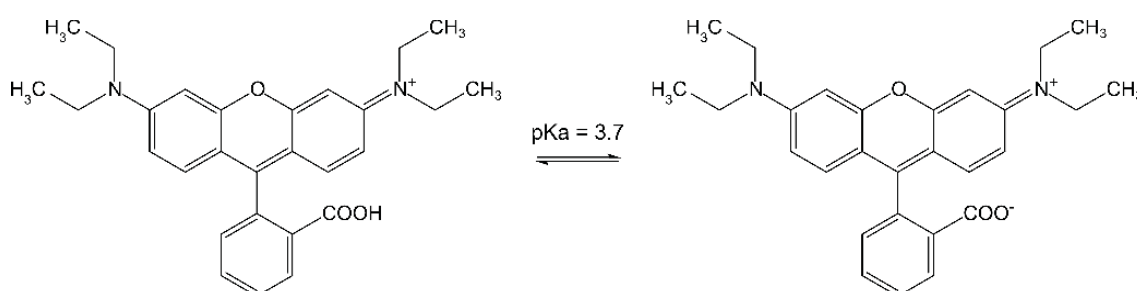


FIGURA 54. Equilíbrio em solução aquosa entre as espécies catiônica (esquerda) e zwitteriônica (direita) da rodamina B.

Em relação às rodaminas, durante a reação o pH foi ajustado para 4, favorecendo a forma catiônica em relação à espécie zwitteriônica ($pK_a = 3,7$),¹⁷⁸ como confirmado pela análise de DRX (FIGURA 54). Na espécie neutra, pode-se inferir a ressonância do grupamento carboxila devido aos comprimentos de ligação carbono-oxigênio bastante semelhantes ($O(25)-C(27) = 1,228(5) \text{ \AA}$, $O(26)-C(27) = 1,273(5) \text{ \AA}$). Em contraste, nos cátions RBH^+ esses comprimentos de ligação são bastante diferentes ($O(91)-C(93) = 1,197(5) \text{ \AA}$, $O(92)-C(93) = 1,314(5) \text{ \AA}$).

No caso do sal de V_{10} com AM, foram realizadas dezenas de tentativas de obtenção de um cristal adequado para análise por DRX de monocristal. A grande maioria das sínteses resultou em material cristalino que fica aderido às paredes da vidraria; no entanto, apesar de serem verde-brilhantes aciculares, uma análise mais detalhada ao microscópio evidenciava que os cristais possuíam uma das três dimensões muito pequena, não resultando em padrões de difração adequados. Um

conjunto de dados completo satisfatório para uma análise estrutural foi finalmente obtido ao se realizar uma síntese com os reagentes extremamente diluídos, utilizando NH_4VO_3 como material de partida em uma proporção de 0,42 mmol NH_4VO_3 : 0,0085 mmol AM. Os dados gerados a partir do cristal analisado permitiram identificar o ânion decavanadato, os cátions AM e os oxigênios das moléculas de água presentes na rede cristalina. Até o momento ainda não foi possível modelar os hidrogênios das moléculas de água de cristalização.

TABELA 22. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**)

<i>Comprimentos de ligação</i>				
V(1)–O(1)	1.603(3)	V(3)–O(4)	1.970(3)	
V(4)–O(14)	1.595(3)	V(4)–O(4)#1	2.069(3)	
V(3)–O(10)	1.688(3)	V(5)–O(9)#1	2.312(3)	
V(1)–O(2)	1.794(3)	V(3)–O(9)	2.062(3)	
V(2)–O(6)	1.819(3)	V(3)–O(9)#1	2.129(2)	
V(4)–O(12)	1.743(3)	C(68)–N(71)	1.446(7)	
V(2)–O(11)	1.913(3)	C(93)–C(94)	1.492(6)	
V(5)–O(8)	2.010(3)	O(91)–C(93)	1.197(5)	
V(3)–O(13)	1.902(3)	O(92)–C(93)	1.314(5)	
<i>Ângulos</i>				
O(1)–V(1)–O(2)	104.26(15)	V(1)–O(2)–V(2)	115.64(14)	
O(2)–V(1)–O(13)#1	91.92(12)	C(6)–N(5)–C(2)	120.9(4)	
O(2)–V(1)–O(4)	154.88(12)	O(91)–C(93)–C(94)	122.8(4)	
O(1)–V(1)–O(9)#1	174.13(14)	O(92)–C(93)–C(94)	113.7(4)	
O(13)–V(4)–O(9)#1	76.91(10)			

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

A estrutura cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P-1$. Sua unidade assimétrica é composta por dois cátions azul de metileno, oito moléculas de água e metade de um ânion decavanadato, protonado em dois dos oxigênios em ponte tripla. Uma operação de inversão dá origem à formulação $(\text{AMH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**, FIGURA 55a). A TABELA 22 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação selecionados para **AMV₁₀**.

Em uma vista da cela unitária de **AMV₁₀**, observa-se que dois ânions V_{10} e quatro cátions azul de metileno delimitam uma cavidade onde estão inseridas as 16 moléculas de água da estrutura (FIGURA 55b). Os cátions, por sua vez, formam uma coluna composta por interações $\pi-\pi$ fortes de dois tipos: *i*) levemente deslocada entre dois cátions AM cristalograficamente independentes, com uma distância de 3,766 Å entre as centroides dos anéis tiazina de cada cátion; *ii*) face a face entre dois cátions AM relacionados entre si por inversão, com uma distância de 3,640 Å entre as centroides dos dois anéis tiazina (FIGURA 55c). A coluna de cátions AM se estende

ao longo da diagonal da cela, na direção (1,1,1). A pequena diferença de deslocamento existente entre os dois tipos de interações π - π mencionados faz com que os cátions adotem um padrão semelhante a uma onda no empacotamento cristalino de **AMV**₁₀ (FIGURA 56b).

TABELA 23. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (AM)₄[H₂V₁₀O₂₈]·16H₂O (**AMV**₁₀)

<i>Comprimentos de ligação</i>			
V(1)–O(1)	1,598(5)	V(3)–O(7)	2,051(5)
V(3)–O(8)	1,592(5)	V(5)–O(7)#1	2,074(5)
V(4)–O(9)	1,880(5)	V(4)–O(14)#1	2,273(5)
V(3)–O(9)	1,790(5)	V(2)–O(14)	2,089(5)
V(4)–O(6)#1	2,047(5)	C(1)–N(1)	1,467(10)
V(2)–O(6)	1,674(5)	C(3)–N(1)	1,330(9)
V(4)–O(11)	1,893(5)	C(9)–S(1)	1,733(7)
V(5)–O(11)	1,880(5)	C(10)–N(3)	1,322(9)
V(2)–O(13)	1,899(5)	C(10)–C(11)	1,436(11)
<i>Ângulos</i>			
V(1)–O(2)–V(2)	111,6(2)	O(8)–V(3)–O(9)	104,2(2)
V(1)–O(5)–V(5)	116,0(3)	O(5)–V(5)–O(7)#1	154,6(2)
V(2)–O(13)–V(3)#1	107,5(2)	O(5)–V(1)–O(14)#1	76,79(18)
V(3)–O(7)–V(5)#1	98,3(2)	C(1)–N(1)–C(2)	116,4(7)
V(2)–O(14)–V(4)#1	87,82(17)	C(7)–S(1)–C(9)	103,5(4)
V(2)–O(14)–V(1)#1	169,7(2)	C(4)–C(5)–C(6)	122,5(7)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+1, -z+2

A malha tridimensional de **AMV**₁₀ na FIGURA 56 diferencia-se bastante daquela observada para **RBV**₁₀ (FIGURA 57), o que pode ser entendido através das interações intermoleculares encontradas nas duas estruturas. Na estrutura de **AMV**₁₀ não foram encontradas ligações de hidrogênio envolvendo os cátions e o polioxoânion. As fortes interações π - π entre os cátions ao longo da diagonal da cela unitária resulta em um padrão de empacotamento em ondas, que define a organização dos ânions V₁₀ e das cavidades preenchidas pelas moléculas de água (FIGURA 56b).

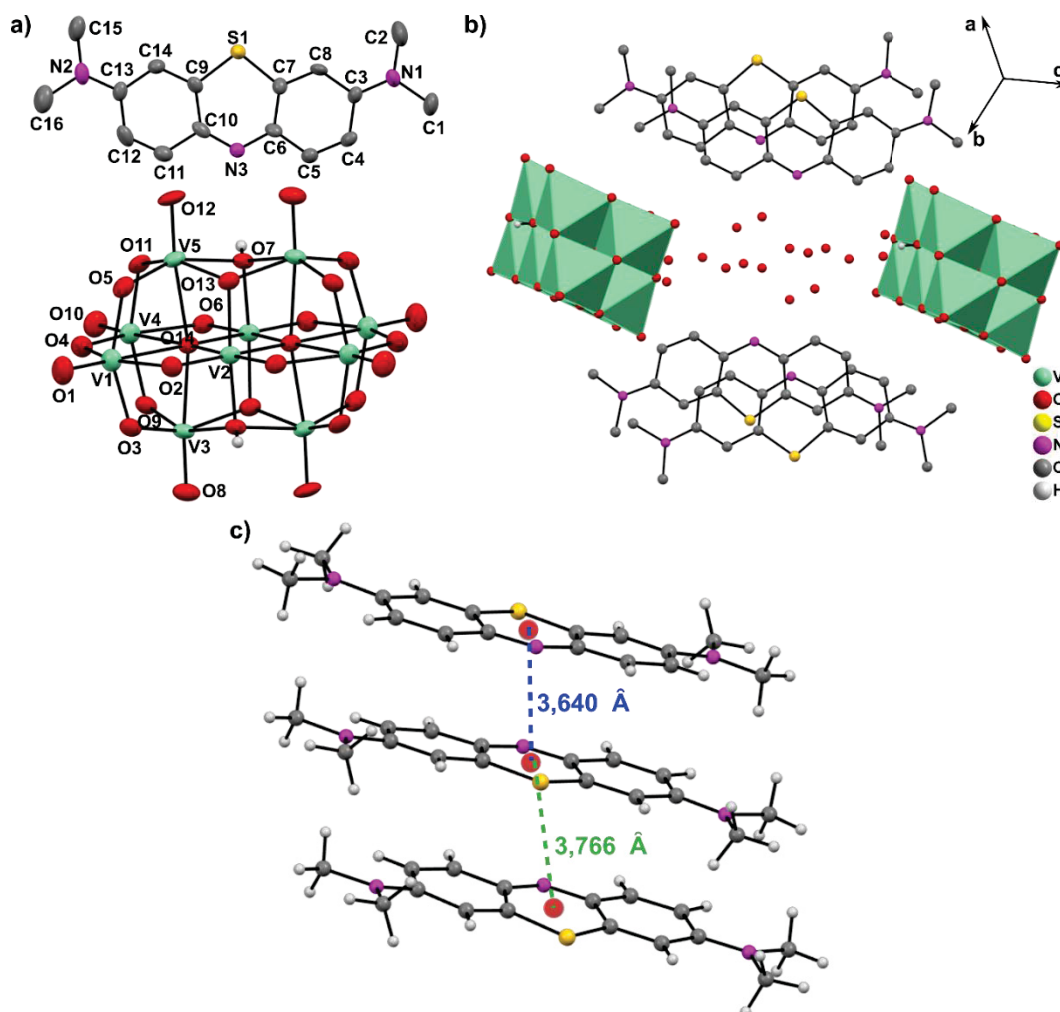


FIGURA 55. a) Representação em elipsóides do ânion decavanadato e um dos cátions AM em $(AMH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (AMV_{10}) com o esquema de numeração dos átomos. As elipsóides estão representadas em 50% de probabilidade. b) Cella unitária de AMV_{10} evidenciando a cavidade ao centro delimitada pelos cátions AM e ânions V_{10} , onde estão concentradas as moléculas de água de cristalização da estrutura. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, exceto aqueles que protonam o ânion V_{10} . c) Interações π - π fortes entre os anéis tiazina dos cátions AM.

Em RBV_{10} os ânions decavanadato se organizam em fileiras ao longo do eixo cristalográfico b ; porém os demais componentes do arranjo cristalino – moléculas de água, RB catiônicas e RB zwitteriônicas – adotam um padrão de empacotamento definido pela presença de ligações de hidrogênio entre a molécula de água contendo o átomo O(5W) e as espécies de RB (FIGURAS 53c e 57). Foi encontrada apenas uma ligação de hidrogênio forte entre duas RB ($O(92)-H(92) \cdots O(26) = 1,58 \text{ \AA}, 172^\circ$, FIGURA 53d). Embora exista um certo alinhamento entre as RB, a distância entre centroides de 8,640 Å não caracteriza a ocorrência de interação π - π (FIGURA 53d). Assim, as espécies de RB se espalham ao longo da estrutura cristalina, ocupando os espaços ao redor dos ânions decavanadato (FIGURA 57).

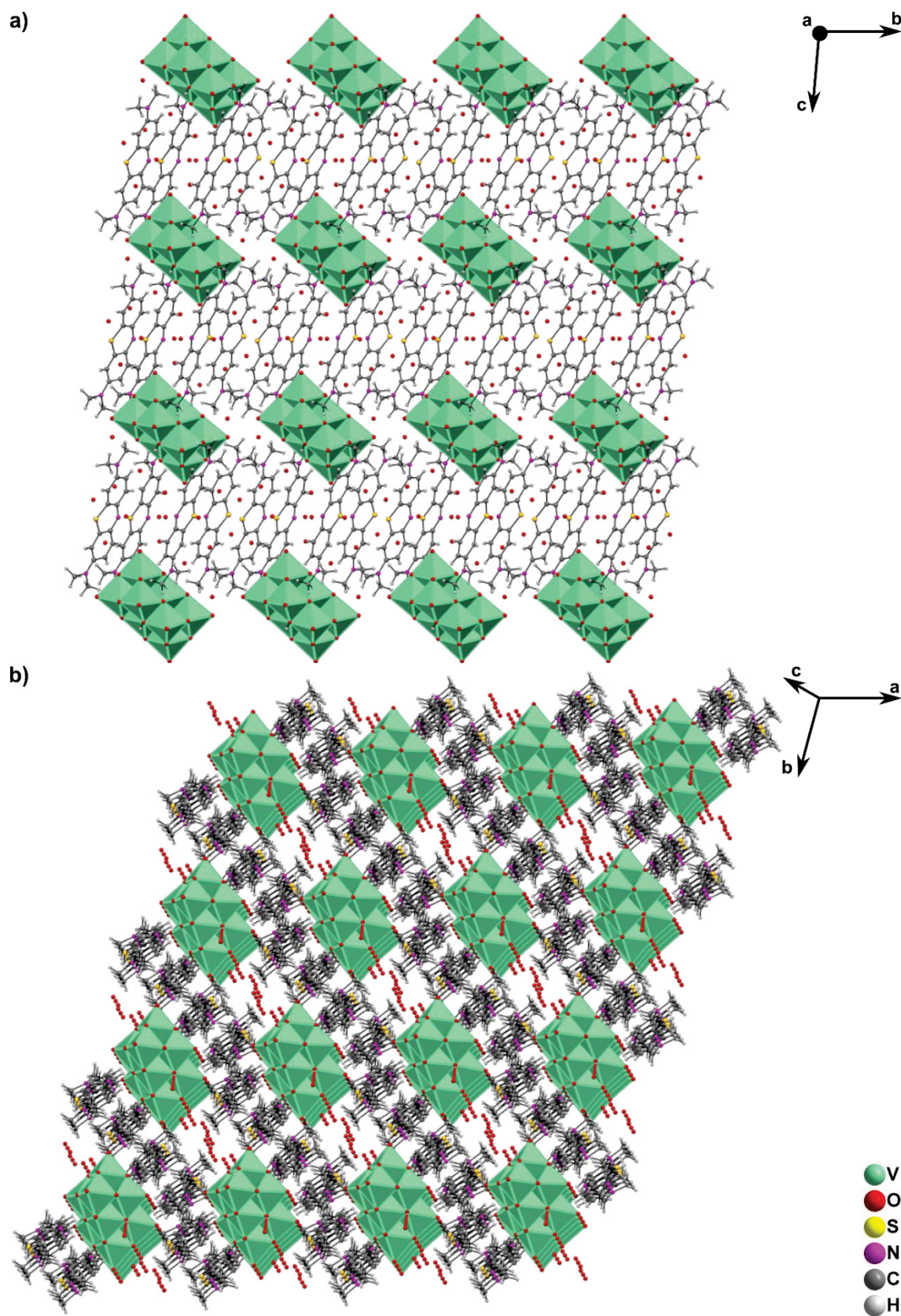


FIGURA 56. a) Vista do empacotamento cristalino em $(\text{AMH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (AMV_{10}) ao longo do eixo a . b) Vista do empacotamento cristalino em AMV_{10} intermediária entre os eixos cristalográficos, destacando os padrões de onda formados pelos cátions AM, os quais separam as fileiras de ânions V_{10} alternados com o conjunto de moléculas de água.

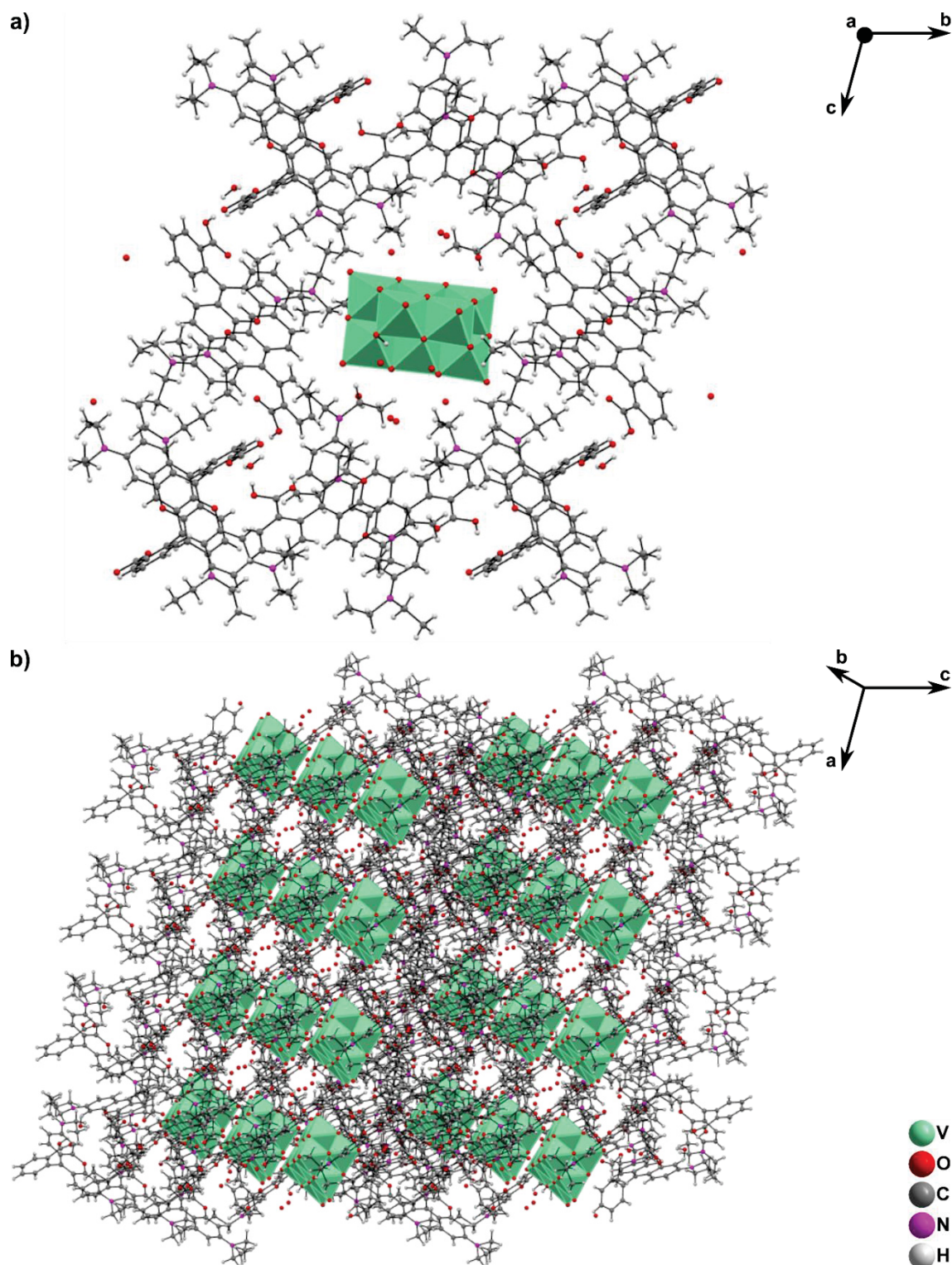


FIGURA 57. a) Vista de $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (RBV_{10}) ao longo do eixo a , evidenciando um ânion V_{10} rodeado por espécies catiônicas e zwitteriônicas de RB. b) Vista do empacotamento cristalino em RBV_{10} intermediária entre os eixos cristalográficos, destacando as fileiras de ânions V_{10} formadas ao longo do eixo b completamente embebidas entre as espécies de RB.

7.1.2 Espectroscopia de absorção no IV de **RBV₁₀** e **AMV₁₀**

O espectro vibracional de **AMV₁₀** apresentou bandas compatíveis com o corante e com o V₁₀ (FIGURA 58 e TABELA 23). A região de 1600 a 1000 cm⁻¹ contém predominantemente vibrações características do AM, com $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ em 1599 e 1221 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{S}^+)$ em 1489 e 1356 cm⁻¹, $\delta(\text{C}-\text{H})$ em 1441, 1392, 1252 e 1178 cm⁻¹, $\delta(\text{C}-\text{N})$ em 1153 cm⁻¹ e $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ em 1040 cm⁻¹.¹⁷⁹ A região abaixo de 1000 cm⁻¹ contém vibrações típicas do ânion decavanadato em 964 cm⁻¹ ($\nu(\text{V}=\text{O})$), 831, 760 e 607 cm⁻¹ (ν_{as} , ν_{s} , $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$, respectivamente).¹²⁹

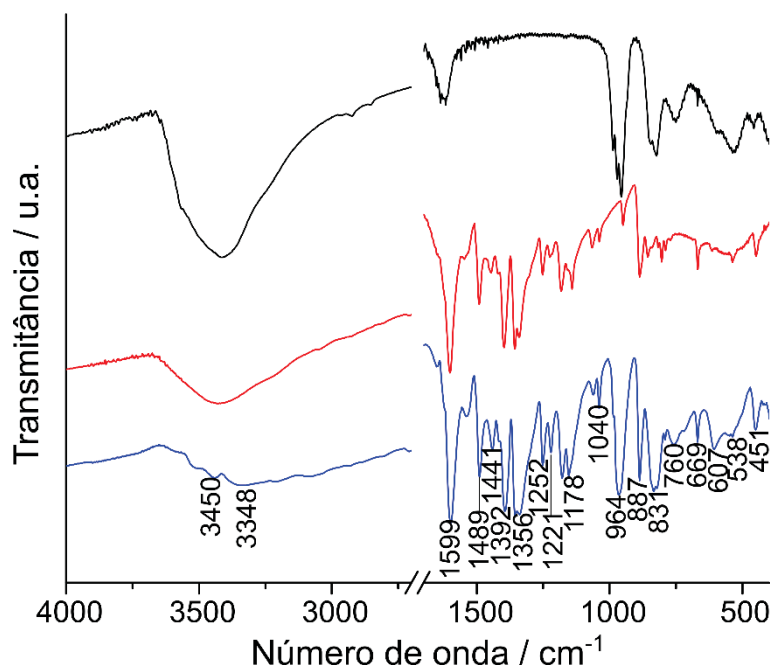


FIGURA 58. Espectro de absorção no infravermelho de $(\text{AM})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**, linha azul) em comparação com NaV_{10} (linha preta) e AM (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm⁻¹ foi omitida para maior clareza.

TABELA 24. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm⁻¹) de $(\text{AM})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**)

Atribuição tentativa	AMV₁₀
$\nu(\text{O}-\text{H})$ e $\nu(\text{N}-\text{H})$	3450 e 3348
$\nu(\text{C}=\text{N})$ ou $\nu(\text{C}-\text{C})$	1599 e 1221
$\nu(\text{C}=\text{S}^+)$	1489 e 1356
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1441, 1392, 1252 e 1178
$\delta(\text{C}-\text{N})$	1153
$\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$	1040
$\nu(\text{V}=\text{O})$	964
$\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O})$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{V}-\text{O})$	831 e 760
$\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	607

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{sim} = estiramento simétrico e δ = deformação dentro ou fora do plano

Assim como o espectro de absorção no IV de **AMV₁₀** apresenta vibrações características do corante e do ânion decavanadato, o espectro vibracional de **RBV₁₀** (FIGURA 59 e TABELA 24) mostra bandas características de decavanadato na região de 750 a 980 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{V-O})$, $\nu(\text{V-O-V})$, $\delta(\text{V-O-V})$ e $\nu(\text{V=O})$.¹²⁹ Os modos vibracionais correspondentes às partes orgânicas são de maior intensidade e aparecem principalmente na região de 1649 a 1074 cm^{-1} . Eles são referentes a $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-N})$ e vibrações do anel aromático,¹⁸⁰ enquanto os modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{O-H})$ das moléculas de água são vistos em 3437 e 1649 cm^{-1} , respectivamente.

TABELA 25. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho de $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**)

Atribuição tentativa	Número de onda (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{O-H})$	3437 e 1649
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-N})$	1589, 1468, 1413, 1336, 1275, 1180, 1132, 1074
$\nu(\text{V=O})$	972
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{V-O-V})$	825, 756

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{sim} = estiramento simétrico e δ = deformação dentro ou fora do plano

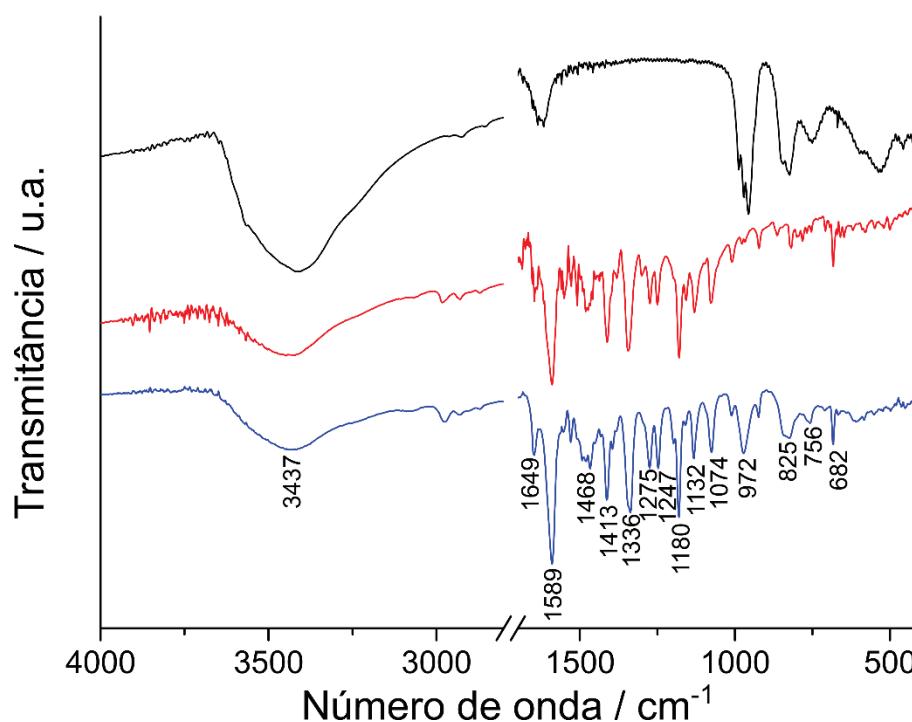


FIGURA 59. Espectro vibracional na região do infravermelho de $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**, linha azul), em comparação aos espectros de NaV_{10} (linha preta) e de RB (linha vermelha). Espectros registrados em pastilhas de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.

7.1.3 Análise termogravimétrica de **RBV**₁₀ e **AMV**₁₀

A curva de análise termogravimétrica de **RBV**₁₀, apresentada na FIGURA 60, mostra uma perda de massa contínua de 20 a 505 °C, com quatro eventos térmicos bem definidos. As 14 moléculas de água da estrutura cristalina são perdidas em duas etapas até 200 °C, totalizando 7,17%, valor bastante próximo ao de 6,44% calculado para a estrutura. O evento térmico seguinte, referente à perda de 13,17% de massa, se estende até 368 °C e corresponde à perda de uma das moléculas de RB do produto (valor calculado = 12,37%). O último evento térmico observado na curva se refere à perda de uma grande quantidade de massa, referente às cinco unidades de RB restantes no produto (valor experimental = 54,59% vs. valor calculado = 61,85%). Essa curva é semelhante àquela relatada para a rodamina B isolada.¹⁸¹

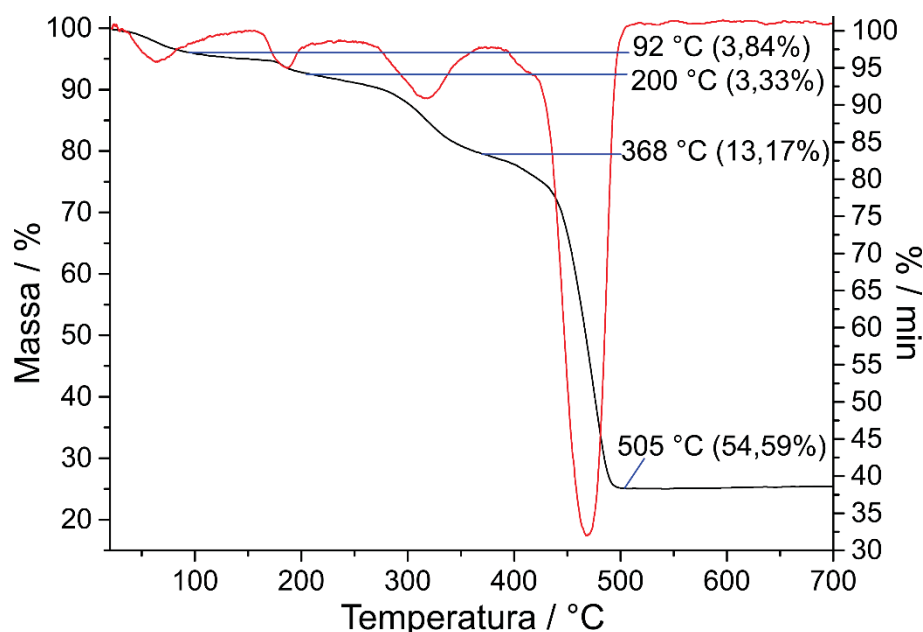


FIGURA 60. Curva de análise termogravimétrica obtida para $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV**₁₀), evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. A curva de TGA está representada pela linha preta, e sua derivada (DTG) está representada pela linha vermelha.

De acordo com a curva de análise termogravimétrica registrada para **AMV**₁₀, ilustrada na FIGURA 61, a perda de todas as moléculas de água de cristalização se dá até 80 °C (valor experimental = 11,15% vs. valor calculado = 12,16%). Essa baixa temperatura de evaporação das moléculas de água pode ser devido à sua localização dentro de uma cavidade na malha cristalina de **AMV**₁₀. Apesar de não ter sido possível posicionar os átomos de H nas moléculas de água durante o processo de refinamento

da estrutura, aparentemente elas não fazem ligações de hidrogênio com o V_{10} nem com os cátions AM, o que justificaria sua perda em baixas temperaturas.

Já os cátions AM são perdidos em duas etapas. A primeira, até $466\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde à perda de $14,48\%$ de massa, referente a um cátion AM (valor calculado = $13,41\%$). O evento térmico seguinte, que se estende até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, é referente à perda dos corantes catiônicos restantes, totalizando $38,07\%$ de perda de massa, bastante próximo ao valor calculado de $40,23\%$ relativo à perda de três cátions AM.

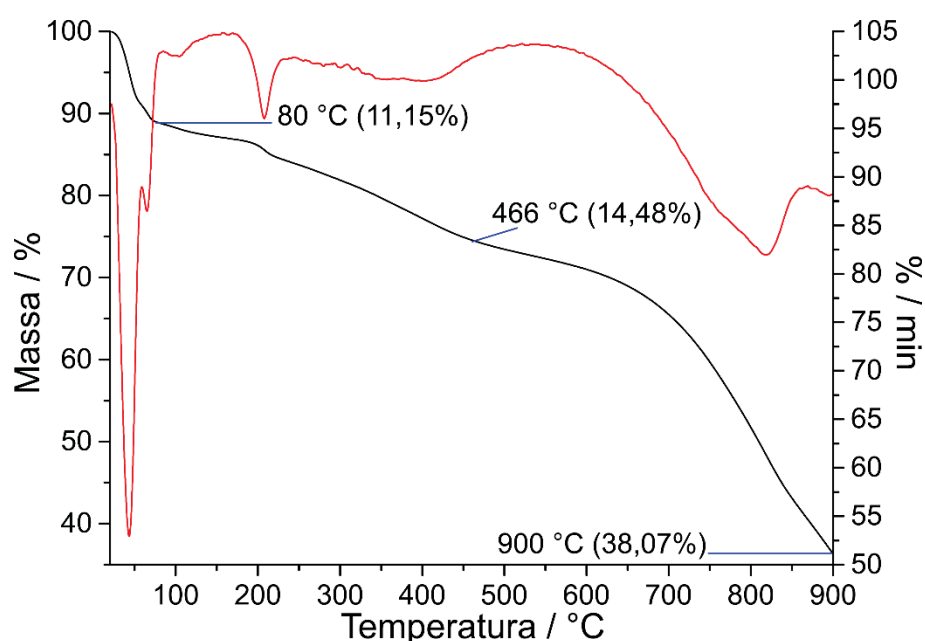


FIGURA 61. Curva de análise termogravimétrica obtida para $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**) evidenciando as etapas de perda de massa, delimitadas ao final de cada evento térmico. A curva de TGA está representada pela linha preta, e sua derivada (DTG) está representada pela linha vermelha.

7.1.4 Análise elementar e DRX de pó de **RBV₁₀** e **AMV₁₀**

A análise elementar de ambos os produtos foi compatível com suas respectivas formulações: $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$ para **RBV₁₀** e $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ para **AMV₁₀** (TABELA 24). Os difratogramas de pó de amostras maceradas de **RBV₁₀** e de **AMV₁₀** apresentam perfis bastante compatíveis com aqueles calculados através das estruturas obtidas por DRX de monocristal, o que sugere um alto grau de pureza para ambos os produtos (FIGURA 62).

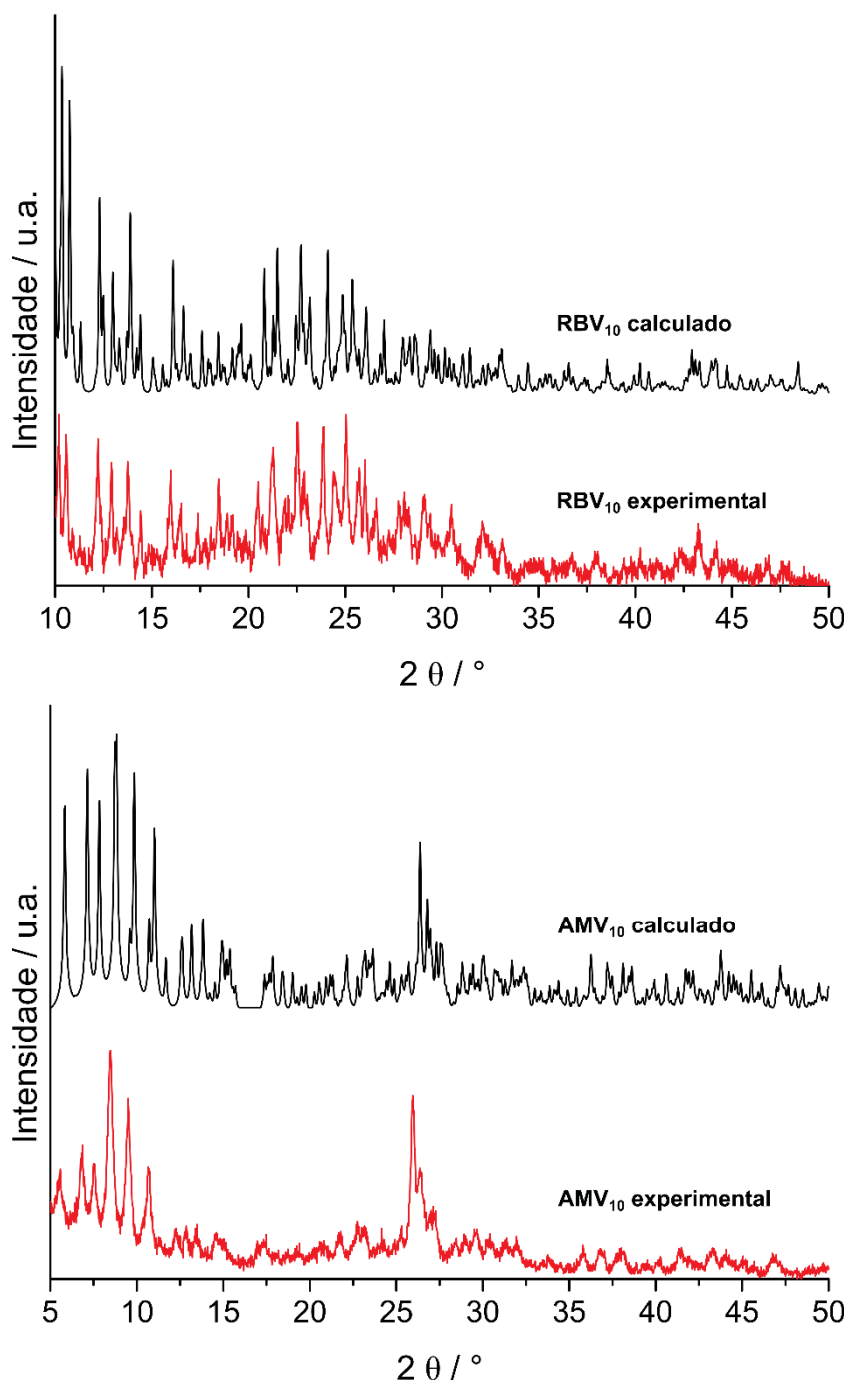


FIGURA 62. Difratoogramas de raios X de pó calculados através do refinamento das estruturas de DRX de monocristal (linhas pretas) e difratoogramas de raios X de pó experimentais obtidos através da análise de amostras maceradas (linhas vermelhas) de **RBV₁₀** e de **AMV₁₀**.

TABELA 26. Teores de V, C, H e N calculados e experimentais para **RBV₁₀** e **AMV₁₀**

Produtos	Teores (% m/m)			
	V	C	H	N
Calculados para $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2RB \cdot 14H_2O$	13,2	52,1	5,57	4,34
Obtidos para RBV₁₀	13,0	51,4	5,21	4,37
Calculados para $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$	21,4	32,2	4,48	7,05
Obtidos para AMV₁₀	23,8	32,6	3,92	7,03

7.2 Interação entre sais de decavanadato no estado sólido e corantes catiônicos em meio aquoso

Recentemente o sal de V_{10} com 2-aminopiridina $[2\text{-ampH}]_6[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ foi descrito como capaz de descolorir soluções de AM por um mecanismo que envolve a troca de cátions entre o sal e a solução do corante. Muitos dos trabalhos que empregam POMs na remoção de corantes atestam para a importância da presença de um heterometal, principalmente cobre(II), pois pode levar a mecanismos de degradação do corante envolvendo espécies radicalares.⁶ Assim, procuramos avaliar os efeitos da interação de soluções aquosas de RB e AM com o sal de decavanadato com cobre(II) $[Cu(OH_2)_3(2\text{-amp})]_2(trisH)_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**CuAmpV₁₀**, FIGURA 63), descrito na Seção 5.2, e com um sal de V_{10} com um cátion orgânico semelhante àquele utilizado em **CuAmpV₁₀**.

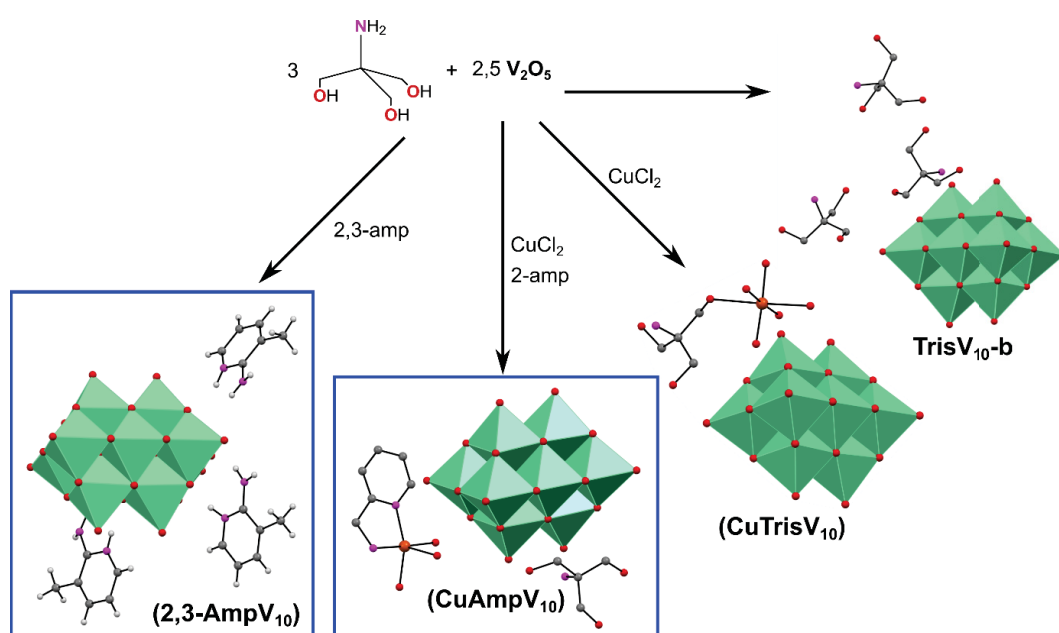
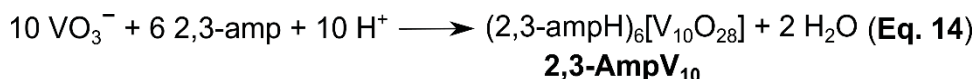


FIGURA 63. Produtos sintetizados a partir da metodologia detalhada na Parte 1 deste trabalho, partindo-se da solubilização lenta do V_2O_5 em uma solução aquosa do tampão tris. Em destaque pelos retângulos azuis encontram-se o sal com cobre(II) $[Cu(OH_2)_3(2\text{-amp})]_2(trisH)_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**CuAmpV₁₀**) e o sal $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**2,3-AmpV₁₀**), cuja síntese e caracterização serão abordadas nesta Parte. Ambos os sais serão avaliados em relação ao efeito causado mediante contato com soluções aquosas dos corantes AM e RB mais adiante neste trabalho.

A molécula de escolha foi a 2-amino-3-metilpiridina (2,3-amp). O sal $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**2,3-AmpV₁₀**) foi isolado tanto de rotas partindo da acidificação de uma solução aquosa de $NaVO_3$ (EQUAÇÃO 14) quanto de **TrisV₁₀-b** (FIGURA 63). Como o rendimento e a pureza do produto advindo de ambas as rotas foram

satisfatórios, a metodologia partindo de NaVO_3 foi escolhida para a produção de novos lotes por ser mais rápida.



7.2.1 Difractometria de raios X de monocristal de **2,3-AmpV₁₀**

O produto $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-ampV₁₀**), onde $2,3\text{-ampH}^+$ corresponde ao cátion 2-amino-3-metilpiridínio, cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Seis cátions $2,3\text{-ampH}^+$ protonados no nitrogênio do anel piridínico, um ânion decavanadato completamente desprotonado e quatro moléculas de água de cristalização compõem a fórmula unitária do composto (FIGURA 64a), contendo duas unidades de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por cela unitária ($Z = 2$). Os dados cristalográficos de coleta e refinamento de **2,3-ampV₁₀** estão contidos na TABELA 26.

TABELA 27. Dados cristalográficos e de refinamento para $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**)

	2,3-AmpV₁₀
Fórmula empírica	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 6(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2), 4(\text{H}_2\text{O})$
Massa molar / g mol^{-1}	1684,37
Sistema cristalino, grupo especial	Monoclinico, $P2_1/c$
$a / \text{Å}$	8,9000(14)
$b / \text{Å}$	15,256(3)
$c / \text{Å}$	21,368(4)
$\alpha / ^\circ$	-
$\beta / ^\circ$	94,206(5)
$\gamma / ^\circ$	-
Temperatura / K	100(2)
Comprimento de onda / Å	0,71073
Volume / Å^3	2893,5(9)
Z	2
Coeficiente de absorção / mm^{-1}	1,640
F(000)	1696
Faixa de coleta de dados / $^\circ$	2,6 a 27,7
Completeza até $\theta / \%$	99,9
Número de reflexões coletadas / independentes	141673 / 6708 [$R_{\text{int}} = 0,162$]
Dados / restrições / parâmetros	6708 / 19 / 445
Qualidade de ajuste no F^2	1,158
R (dados observados)	$R_1 = 0,0567, wR_2 = 0,1395$
R (todos os dados)	$R_1 = 0,0932, wR_2 = 0,1744$
Maior densidade eletrônica residual no mapa de diferença (pico e buraco) / e.Å^{-3}	1,263 e -0,987
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao H17A

$$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0577\text{P})^2 + 11,4849\text{P}]^{-1} \text{ onde } \text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$$

O ânion decavanadato apresenta ângulos e comprimentos de ligação típicos, que estão de acordo com aqueles de outros decavanadatos encontrados na literatura (TABELA 27).⁸⁰ Os cátions 2-amino-3-metilpiridínio encontram-se organizados em trímeros, em que cada anel piridínico interage com o outro por meio de interações π - π , com distâncias entre centroides de 3,553 e 3,596 Å. Uma terceira interação π - π mais fraca, com distância centroide-centroide = 4,321 Å, permite o alinhamento dos cátions em um padrão que se assemelha a uma onda ao longo do eixo cristalográfico *c* (FIGURA 64b). A parte mais hidrofílica dos cátions, ou seja, seus grupamentos amina, está voltada para o ânion decavanadato, formando uma espécie de corredor hidrofóbico no qual, curiosamente, estão inseridas as moléculas de água de cristalização.

TABELA 28. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para (2,3-ampH)₆[V₁₀O₂₈]·4H₂O (2,3-AmpV₁₀)

<i>Comprimentos de ligação</i>			
V(1)–O(1)	1,601(4)	V(3)–O(7)	1,930(3)
V(2)–O(6)	1,616(3)	V(2)–O(9)#1	2,053(3)
V(1)–O(2)	1,900(4)	V(4)–O(9)	1,987(3)
V(2)–O(2)	1,788(3)	V(1)–O(14)	2,337(3)
V(1)–O(3)	2,075(3)	V(3)–O(14)	2,103(3)
V(3)–O(3)	1,677(3)	C(6)–N(1)	1,356(7)
V(1)–O(4)	1,874(4)	C(4)–C(5)	1,506(8)
V(4)–O(4)	1,812(3)		
<i>Ângulos</i>			
V(3)–O(8)–V(5)#1	109,45(16)	V(3)–O(14)–V(5)	170,97(16)
V(4)–O(11)–V(5)	114,32(16)	O(2)–V(2)–O(6)	102,40(18)
V(2)–O(7)–V(3)	106,17(15)	O(9)–V(4)–O(11)	154,57(14)
V(2)–O(7)–V(4)#1	100,55(14)	O(11)–V(5)–O(14)	77,89(12)
V(1)–O(14)–V(3)	88,34(11)	N(1)–C(6)–N(2)	117,6(5)
V(1)–O(14)–V(4)	84,95(11)	C(5)–N(4)–C(6)	119,3(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

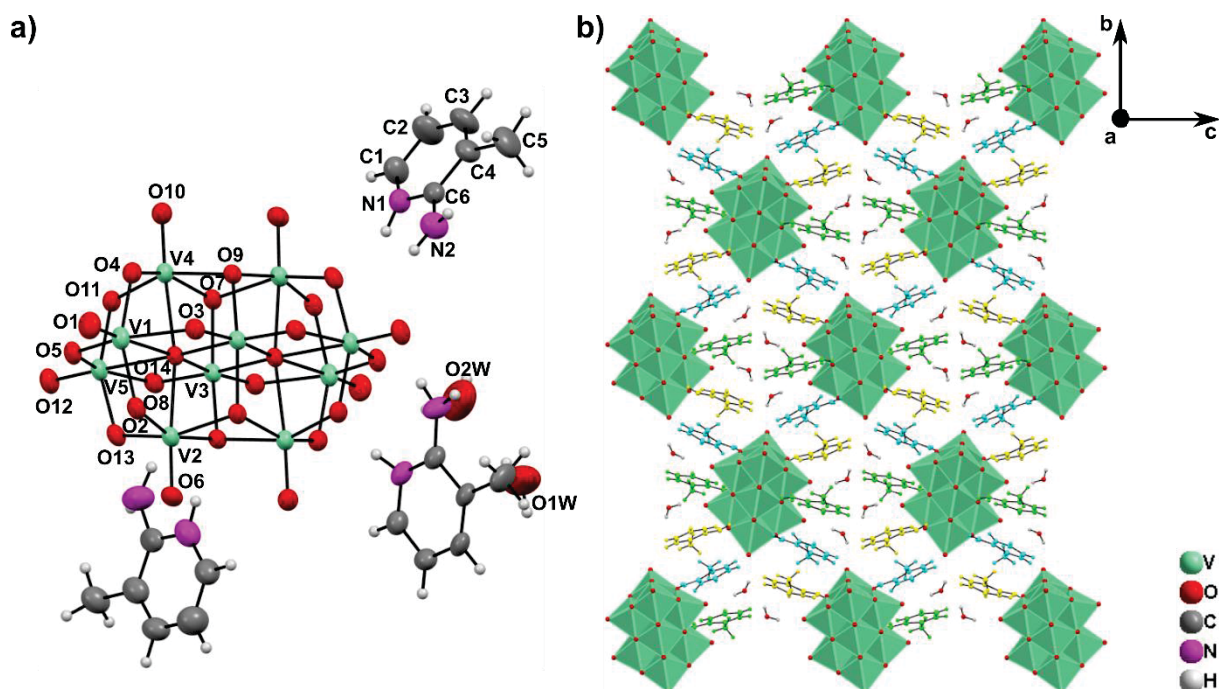


FIGURA 64. a) Representação em elipsoides $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**). As elipsoides estão representadas com 50% de probabilidade. b) Vista de **2,3-AmpV₁₀** ao longo do eixo *a* destacando o padrão semelhante a onda formado pelos cátions ao longo do eixo *c*. Destaca-se a alternância entre as 2,3-ampH⁺ cristalograficamente independentes, em que o cátion contendo os átomos N(1) e N(2) está representado em amarelo, N(3) e N(4) em ciano e N(5) e N(6) em verde.

Outra característica marcante desta estrutura é que as águas de cristalização não interagem com os cátions e formam ligações de hidrogênio relativamente fracas com o ânion (FIGURA 65). Ligações de hidrogênio fracas envolvendo moléculas de água são raras na química supramolecular de decavanadatos, visto que elas normalmente permeiam a rede cristalina.

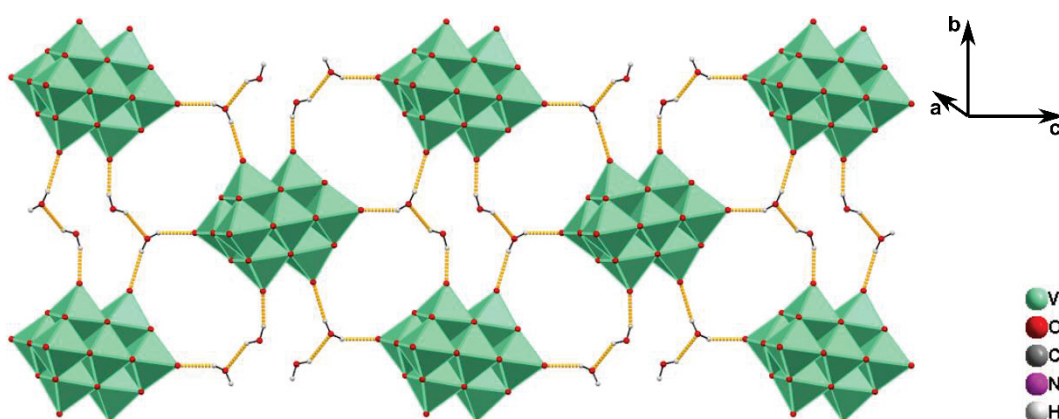


FIGURA 65. Malha bidimensional de **2,3-AmpV₁₀** formada pelas ligações de hidrogênio entre os ânions V_{10} e as moléculas de água. As ligações de hidrogênio estão representadas por linhas pontilhadas amarelas.

As aminopiridinas têm sido bastante empregadas como contraíons para o V_{10} , tanto de forma isolada^{85, 123, 182, 183} quanto como ligantes em complexos metálicos

catiônicos^{4, 124, 128} (FIGURA 66 e TABELA 28). Destaca-se a variedade no número de moléculas de água de cristalização encontradas nessas estruturas, o que promove a construção de diversas redes supramoleculares distintas.^{85, 123, 124} O padrão de ondas formado pela extensa rede de interações π - π entre os anéis piridínicos presente em **2,3-AmpV₁₀** se repete em outras estruturas, como em [4-dmampH]₆[V₁₀O₂₈] \cdot 16H₂O, onde dmampH = dimetilaminopiridínio,¹²³ e também com aminopirimidinas, como em [2-ampymH]₆[V₁₀O₂₈] \cdot 5H₂O, onde 2-ampymH = cátion 2-aminopirimidínio.¹⁸⁴ O número de moléculas de água na estrutura parece ser um fator importante, uma vez que o mesmo sal de V₁₀ com 4-dmampH, porém monoidratado, não apresenta a rede de interações π - π .¹²³

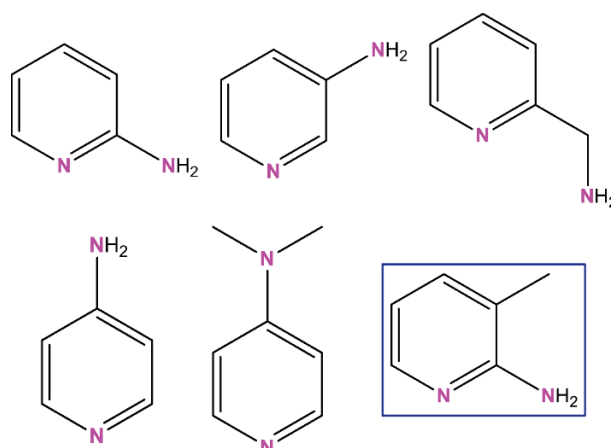


FIGURA 66. Aminopiridinas encontradas na literatura com suas formas protonadas como contraíons para o V₁₀. A aminopiridina usada neste trabalho encontra-se destacada com o retângulo azul.

TABELA 29. Sais de decavanadato contendo aminopiridinas como contraíons encontrados na base de dados do CCDC

Tipo de cátion	Formulação do sal	Referência
2-aminopiridina	[2-ampH] ₆ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 2H ₂ O	86, 183
	[{Cu(2-amp) ₂ (H ₂ O) ₂ } ₂ H ₂ V ₁₀ O ₂₈] \cdot 4H ₂ O	128
3-aminopiridina	[{Co(3-amp)(H ₂ O) ₅ }] ₂ [3-ampH] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 6H ₂ O	124
	[3-ampH] ₆ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 2H ₂ O	85
4-aminopiridina	[4-dmampH] ₄ [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] \cdot 5H ₂ O*	182
	[4-ampH] ₁₀ [{Na(H ₂ O) ₆ }{HV ₁₀ O ₂₈ }] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 15H ₂ O	124
	[{4-ampH} ₆ {Co(H ₂ O) ₆ }] ₃ [V ₁₀ O ₂₈] ₂ \cdot 14H ₂ O	124
	[{4-ampH} ₁₀ {Zn(H ₂ O) ₆ }] ₂ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 10H ₂ O	124
	[4-dmampH] ₆ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 16H ₂ O	123
	[4-dmampH] ₆ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot H ₂ O	123
	[4-dmampH] ₄ (NH ₄) ₂ [V ₁₀ O ₂₈] \cdot 8H ₂ O	185

*dmampH = cátion dimetilaminopiridínio

O padrão de onda em uma estrutura unidimensional formada por interações π - π entre anéis aromáticos face a face deslocados entre si é recorrente na rede cristalina de decavanadatos com cátions aminopiridínio. A estabilidade conferida por esse

arranjo estrutural se reflete também em sais contendo outros metais, como em $[(4\text{-ampH})_6\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}_3][\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.¹²⁴ Este trabalho adiciona um membro inédito à família de decavanadatos com aminopiridinas, a qual carece de mais espécies orgânicas com grupos metila a fim de se estudar a sua influência sobre a rede supramolecular dos sais.

7.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho de **2,3-AmpV₁₀**

No espectro vibracional de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**) (FIGURA 67 e TABELA 29) podem-se ver as bandas típicas do ânion decavanadato em 947, 839, 737, 594 e 453 cm^{-1} , correspondentes, respectivamente, a $\nu(\text{V}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O})$ e $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$.¹²⁹ Como o produto encontra-se tetraidratado, as bandas na região de 3500 a 3200 cm^{-1} são alargadas, podendo corresponder ao estiramento assimétrico das ligações O–H da água ou das ligações N–H dos cátions 2-amino-3-metilpiridínio. A vibração relativa a $\delta(\text{O}-\text{H})$ das moléculas de água está em 1653 cm^{-1} , banda que também pode corresponder a $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anel}}$ e $\delta(\text{N}-\text{H})$, juntamente com aquela em 1566 cm^{-1} . As bandas referentes à deformação do grupo metila ligado ao anel piridínico dos cátions estão em 1470, 1387, 1362 e 1304 cm^{-1} . Finalmente, as vibrações referentes ao anel piridínico podem ser encontradas em 1252, 839, 737 e 538 cm^{-1} .¹⁸⁶

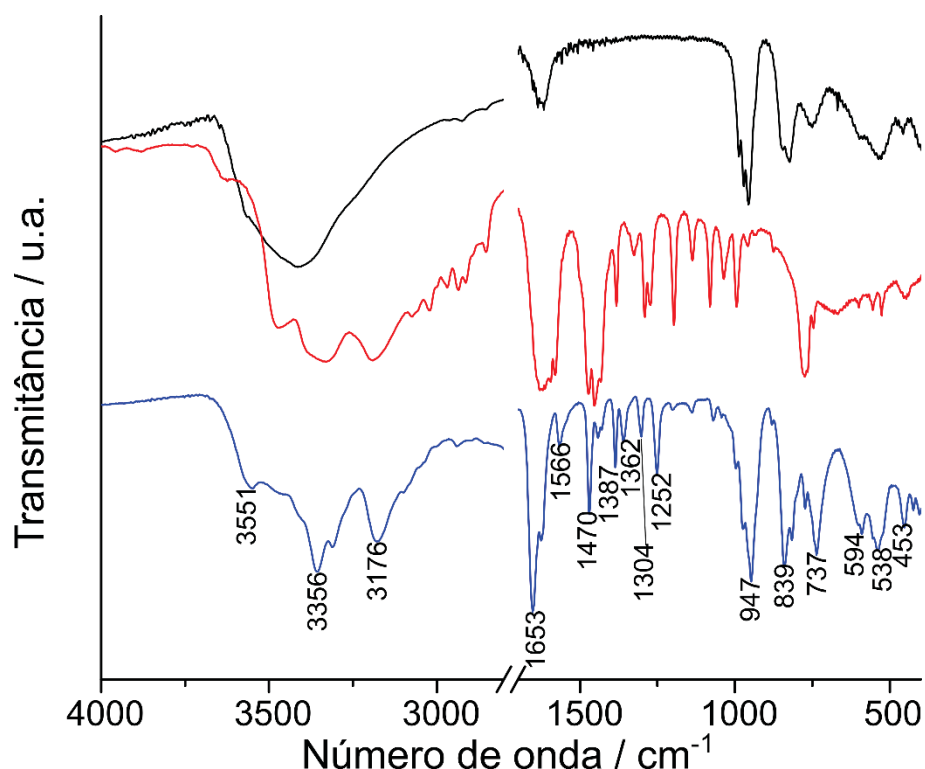


FIGURA 67. Espectro de absorção no infravermelho de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**, linha azul) em comparação aos espectros de NaV_{10} (linha preta) e 2-amino-3-metilpiridina (linha vermelha). Espectros registrados em pastilha de KBr. A região de 2800 a 1700 cm^{-1} foi omitida para maior clareza.

TABELA 30. Atribuições tentativas do espectro de absorção no infravermelho (cm^{-1}) de $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**)

Atribuição tentativa	2,3-AmpV₁₀
$\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{N-H})$	3551, 3356 e 3176
$\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$, $\delta(\text{N-H})$ ou $\delta(\text{O-H})_{\text{água}}$	1653
$\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$ e $\delta(\text{N-H})$	1566
$\delta(\text{CH}_3)$	1470, 1387, 1362 e 1304
$\nu(\text{C=N})$	1252
$\nu(\text{V=O})$	947
$\nu_{\text{as}}(\text{V-O})$ $\nu_{\text{sim}}(\text{V-O})$ e $\delta(\text{C-H})$	839 e 737
$\delta(\text{V-O-V})$	594 e 453
$\delta(\text{C-N-C})$	538

ν = estiramento, ν_{as} = estiramento assimétrico, ν_{sim} = estiramento simétrico e δ = deformação dentro ou fora do plano

7.2.3 Considerações sobre a solubilidade de **2,3-AmpV₁₀**

O produto **2,3-AmpV₁₀** foi insolúvel em água e solúvel apenas em dmsO. Um estudo recente a respeito das tendências de solubilidade de sais de polioxometalatos correlaciona a solubilidade dos sais em água à densidade de carga do polioxoânion e dos cátions: sais em que o ânion possua alta densidade de carga e os cátions possuam baixa densidade de carga são solúveis em água. O oposto também é

verdadeiro: ânions com baixa densidade de carga associados a cátions com alta densidade de carga também são solúveis. Dessa forma, procuramos correlacionar os produtos $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV₁₀-b**) e $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**) em relação à sua solubilidade, uma vez que ambos se tratam de sais com seis cátions que possuem tamanhos semelhantes e densidades de carga semelhantes.

Em ambos os produtos o ânion decavanadato encontra-se desprotonado, o que lhe confere uma carga -6 e uma densidade de carga $-0,16$. Em **TrisV₁₀-b** cada cátion trisH^+ possui uma densidade de carga $+0,05$, muito semelhante àquela dos cátions $2,3\text{-ampH}$ em **2,3-AmpV₁₀**, a qual tem o valor de $+0,06$, ambos os cátions, portanto, possuindo uma densidade de carga cerca de três vezes menor do que aquela do V_{10} em cada produto. Nesta situação, em que o ânion possui uma alta densidade de carga e o cátion, baixa, esperaríamos que os dois sais fossem solúveis em água; no entanto, isso é verdadeiro apenas para **TrisV₁₀-b**.³

Embora seja um parâmetro interessante e fácil de se avaliar, é evidente que a densidade de cargas não é suficiente para explicar a solubilidade dos sais de polioxometalatos. Dessa forma, é importante avaliar também as interações supramoleculares presentes nos sais.³ Apesar da ausência de moléculas de água, a presença de vários grupamentos álcool torna a malha de ligações de hidrogênio de **TrisV₁₀-b** mais complexa e mais robusta do que em **2,3-AmpV₁₀**. Contudo, a extensa rede de interações $\pi\text{-}\pi$ entre os anéis piridínicos em **2,3-AmpV₁₀** forma uma coluna hidrofóbica que separa os V_{10} uns dos outros e torna difícil a entrada de moléculas de água provenientes do solvente que possam solvatar os cátions e os ânions para solubilizar o composto. Assim, o desenvolvimento de novos sais de V_{10} e de polioxometalatos em geral e o estudo de suas estruturas supramoleculares é de grande importância para se racionalizar a síntese de produtos que sejam mais ou menos solúveis em água dependendo do propósito desejado.

7.3 Reações de interação dos corantes AM e RB em solução aquosa com os sais **CuAmpV₁₀** e **2,3-AmpV₁₀** no estado sólido

Na Seção 7.1 foi visto que a interação entre uma solução aquosa de decavanadato, formada a partir da acidificação de uma solução de NaVO_3 , e os corantes RB e AM, também em solução aquosa, resultou na formação dos sais de V_{10}

com os respectivos corantes, $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{RB} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**) e $(\text{AMH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**). Em função desse resultado em solução aquosa, decidimos avaliar a interação entre o ânion decavanadato e os corantes em meio heterogêneo, ou seja, um sal de V₁₀ no estado sólido, insolúvel em água, em contato com soluções aquosas de RB e de AM. Portanto, os sais $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**) e $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**), insolúveis em água, foram selecionados para serem testados quanto ao efeito da sua interação com soluções aquosas dos corantes AM e RB. De início, a massa dos POVs foi fixada em 10,0 mg e a reação com as soluções de cada um dos corantes na concentração de 10,0 mg L⁻¹ foi acompanhada por até 20 min, seguindo a variação na intensidade das bandas em 554 nm (RB) e 664 nm (AM).

Os ensaios com os dois corantes revelaram comportamentos distintos. Em relação à RB, a interação com os sais de V₁₀ não promoveu alteração de cor da solução, visto que não houve diminuição da intensidade da banda em 554 nm, correspondente à transição $\pi-\pi^*$ do grupamento xanteno,¹⁷⁸ como apresentado na FIGURA 68. Para avaliar se alguma mudança de cor aconteceria ao longo do tempo, a reação na presença **2,3-AmpV₁₀** foi acompanhada por até 4 h. Ainda assim, não se observou mudança de intensidade da banda a 554 nm (FIGURA 69).

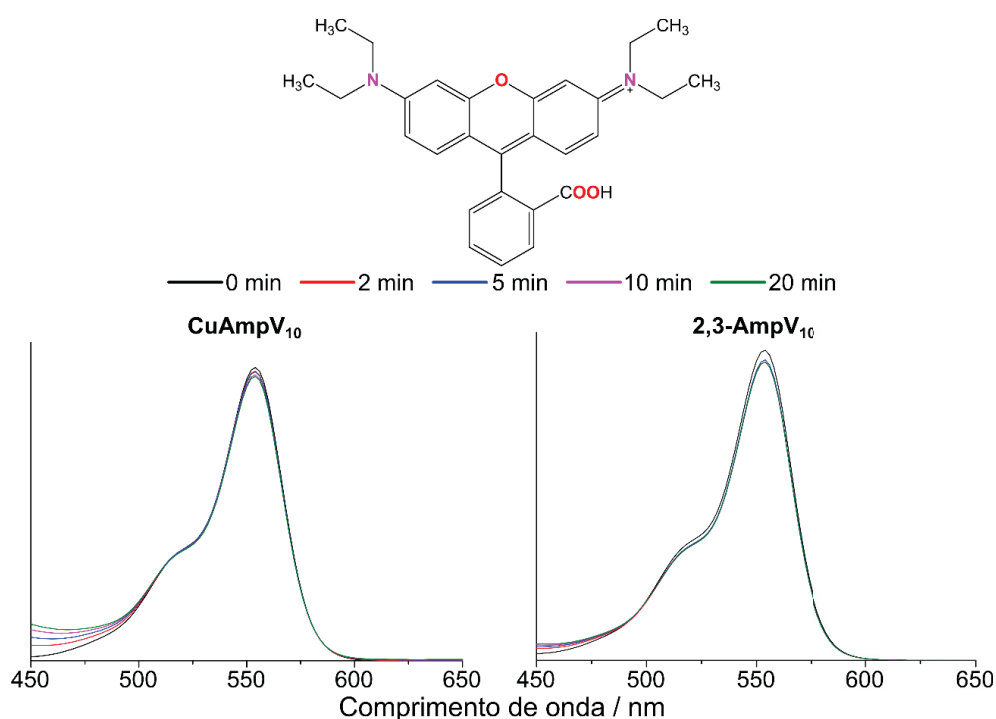


FIGURA 68. Acompanhamento da banda de RB a 554 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas das soluções após o contato com 10,0 mg de **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀** por até 20 min.

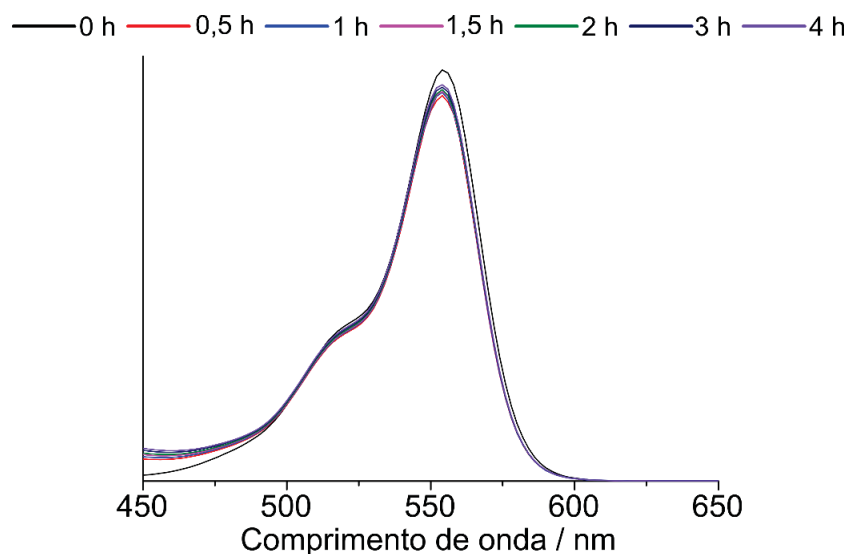


FIGURA 69. Acompanhamento da banda de RB a 554 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas da solução após o contato com 10,0 mg de **2,3-AmpV₁₀** por até 4 h.

Por outro lado, mediante contato da solução de AM com 10 mg de **CuAmpV₁₀** ou de **2,3-AmpV₁₀** o efeito observado foi uma diminuição drástica na coloração da solução. Na presença de **CuAmpV₁₀**, observa-se uma descoloração gradual do AM, a qual atinge o máximo de 84% após 20 min de reação (FIGURA 70). O efeito é ainda mais pronunciado na presença de **2,3-AmpV₁₀**, em que já se observam 85% de descoloração após apenas 2 min de reação. Ao longo do restante do experimento não há alteração de cor adicional pronunciada, atingindo-se um máximo de 90% em 15 min (FIGURA 71). A reação com **CuAmpV₁₀** produz um material floculado azul-escuro em dispersão, ao passo que ao final da reação com **2,3-AmpV₁₀** observa-se apenas um sólido alaranjado no fundo do balão. O aspecto visual dos sólidos sugere que os sais estejam atuando por vias diferentes.

Após constatar que a presença de **CuAmpV₁₀** e **2,3-AmpV₁₀** provoca alteração de cor apenas em meio aquoso contendo AM, procurou-se variar uma série de condições nas reações com AM para avaliar a atividade dos POVs. Portanto, o efeito de **CuAmpV₁₀** e **2,3-AmpV₁₀** sobre soluções aquosas de AM também foi testado em diferentes pHs, na presença de peróxido de hidrogênio e utilizando menores quantidades dos sais no meio reacional. As TABELAS 30 e 31 resumem os resultados obtidos ao final de cada condição de reação. O efeito da acidificação do meio para pH 3,0 também foi avaliado para a RB; no entanto, nenhuma mudança foi observada após 15 min. Apenas o AM foi então selecionado para dar continuidade ao trabalho.

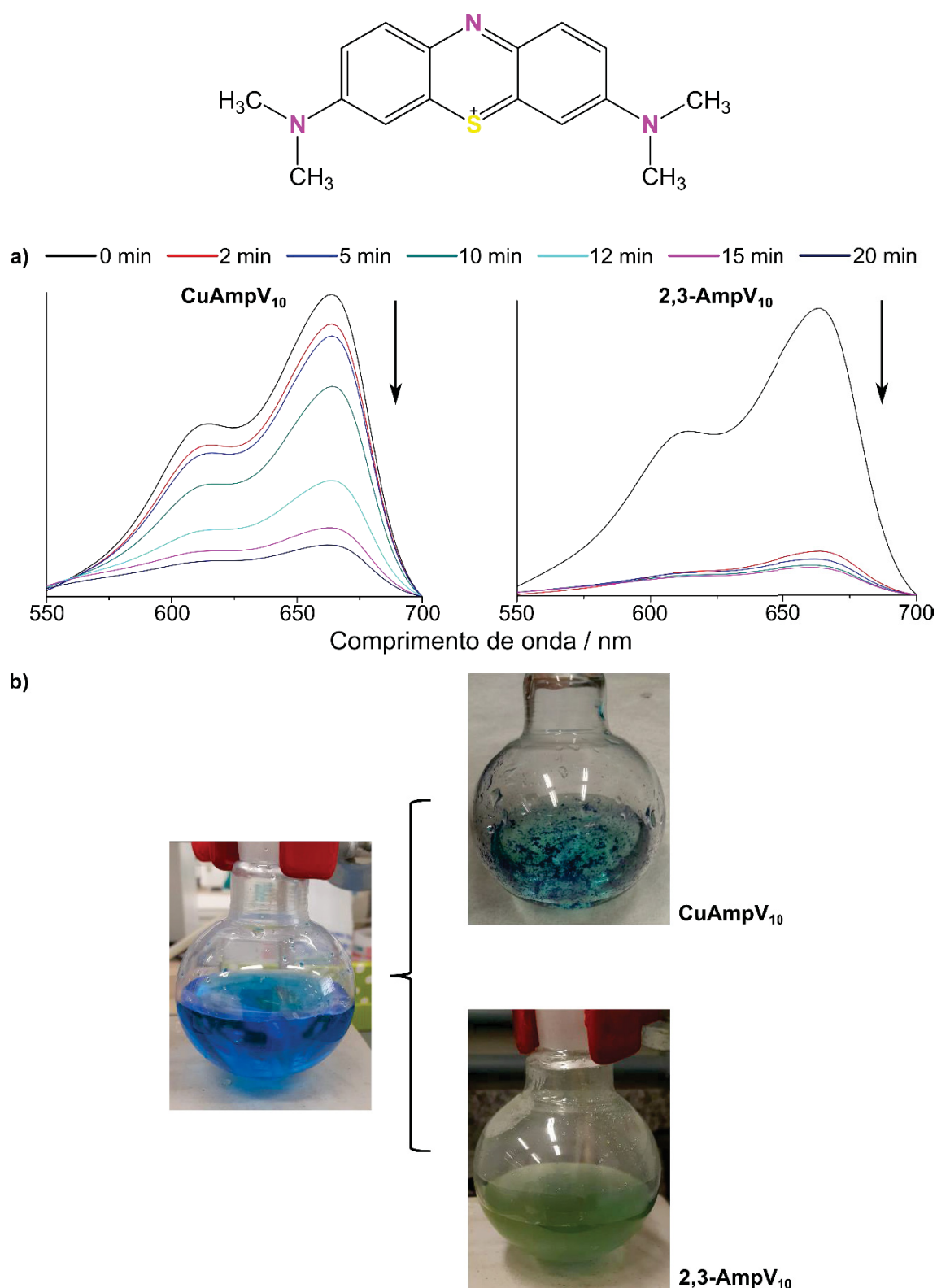


FIGURA 70. a) Acompanhamento da banda de AM a 664 nm em espectros de UV-Vis obtidos de alíquotas das soluções após o contato com 10 mg de **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀**. b) Solução de AM antes do contato com **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀** à esquerda e após 20 e 15 min de contato com **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀**, respectivamente, à direita.

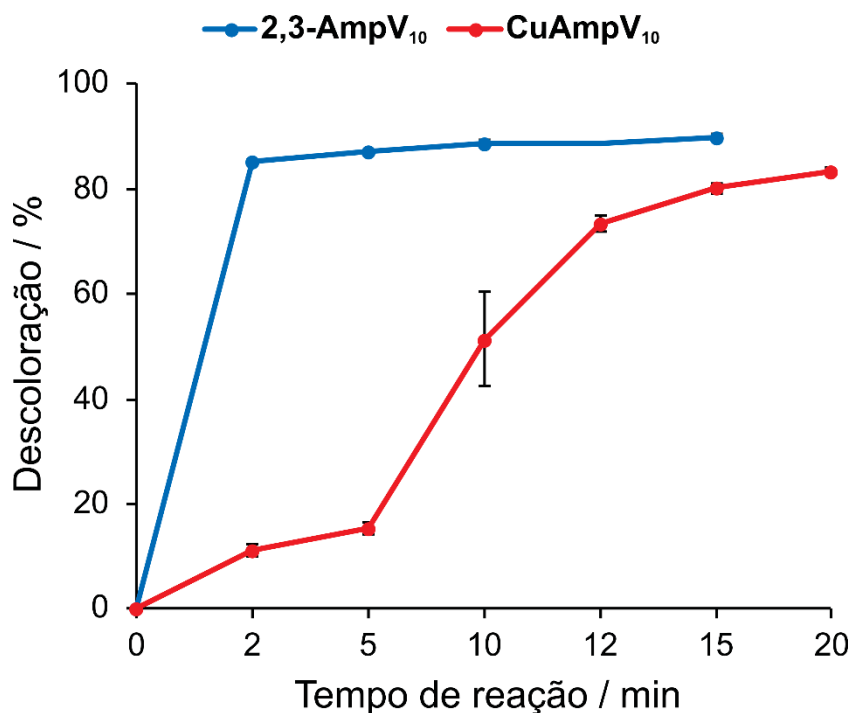


FIGURA 71. Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM após o contato com 10 mg de **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀**. Barras de erro que não estão visíveis no gráfico representam valores baixos, encobertos pelos marcadores.

TABELA 31. Valores finais de descoloração das soluções de AM por **CuAmpV₁₀** expressas como média aritmética (%) \pm desvio-padrão (DP) nas várias condições de reação empregadas

Condições de reação	Tempo de reação (min)	Descoloração (%) \pm DP
<i>Investigação geral</i>		
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	20	83,52 \pm 0,71
<i>Menores quantidades</i>		
4,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	20	80,19 \pm 0,22
2,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	20	49,84 \pm 1,66
<i>Presença de peróxido</i>		
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ + 1,0 mL de H ₂ O ₂ 35%	10	96,40 \pm 0,04
<i>Varição de pH com HCl ou NaOH diluídos</i>		
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 2	15	91,38 \pm 1,69
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 3	15	93,18 \pm 0,73
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 5	15	84,75 \pm 0,67
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 6	15	80,11 \pm 0,10
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 9	15	21,89 \pm 4,09
10,0 mg de CuAmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 10	15	16,07 \pm 1,82

TABELA 32. Valores finais de descoloração das soluções de AM por **2,3–AmpV₁₀** expressas como média aritmética (%) ± desvio-padrão (DP) nas várias condições de reação empregadas

Condições de reação	Tempo de reação (min)	Descoloração (%) ± DP
<i>Investigação geral</i>		
10,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	15	89,88±0,57
<i>Menores quantidades</i>		
4,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	15	86,54±1,48
2,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	15	82,67±0,24
1,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹	15	32,10±2,05
<i>Presença de peróxido</i>		
10,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ + 1,0 mL de H ₂ O ₂ 35%	10	90,50±0,64
<i>Variação de pH com HCl diluído</i>		
10,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 3	15	93,18±0,73
10,0 mg de 2,3–AmpV₁₀ + AM _(aq) a 10,0 mg L ⁻¹ pH 6	15	89,88±0,57

7.3.1 Efeito da variação da quantidade de **CuAmpV₁₀** e **2,3–AmpV₁₀**

Considerando que 10,0 mg de **CuAmpV₁₀** e **2,3–AmpV₁₀** provocaram uma grande diminuição da banda em 664 nm do AM – principalmente no caso de **2,3–AmpV₁₀** –, ambos os sais foram testados em quantidades decrescentes de 4,0 até 1,0 mg, mantendo-se a concentração de AM a 10,0 mg L⁻¹ (FIGURA 72). A eficiência de **2,3–AmpV₁₀** permaneceu praticamente inalterada mesmo ao se utilizar 4 mg, com um máximo de 86% após 15 min. A velocidade de descoloração do AM diminuiu a partir de 2,0 mg, mas ainda alcançando um máximo acima de 80% após 15 min de reação. Uma queda abrupta da eficiência de **2,3–AmpV₁₀** foi registrada apenas com o uso de 1,0 mg, com apenas 32% de diminuição da banda em 15 min (FIGURA 72a e c). Este resultado foi melhor do que o observado para **CuAmpV₁₀**, o qual teve um máximo de descoloração de 66% a 4,0 mg e de somente 18% a 2,0 mg (FIGURA 72b e c).

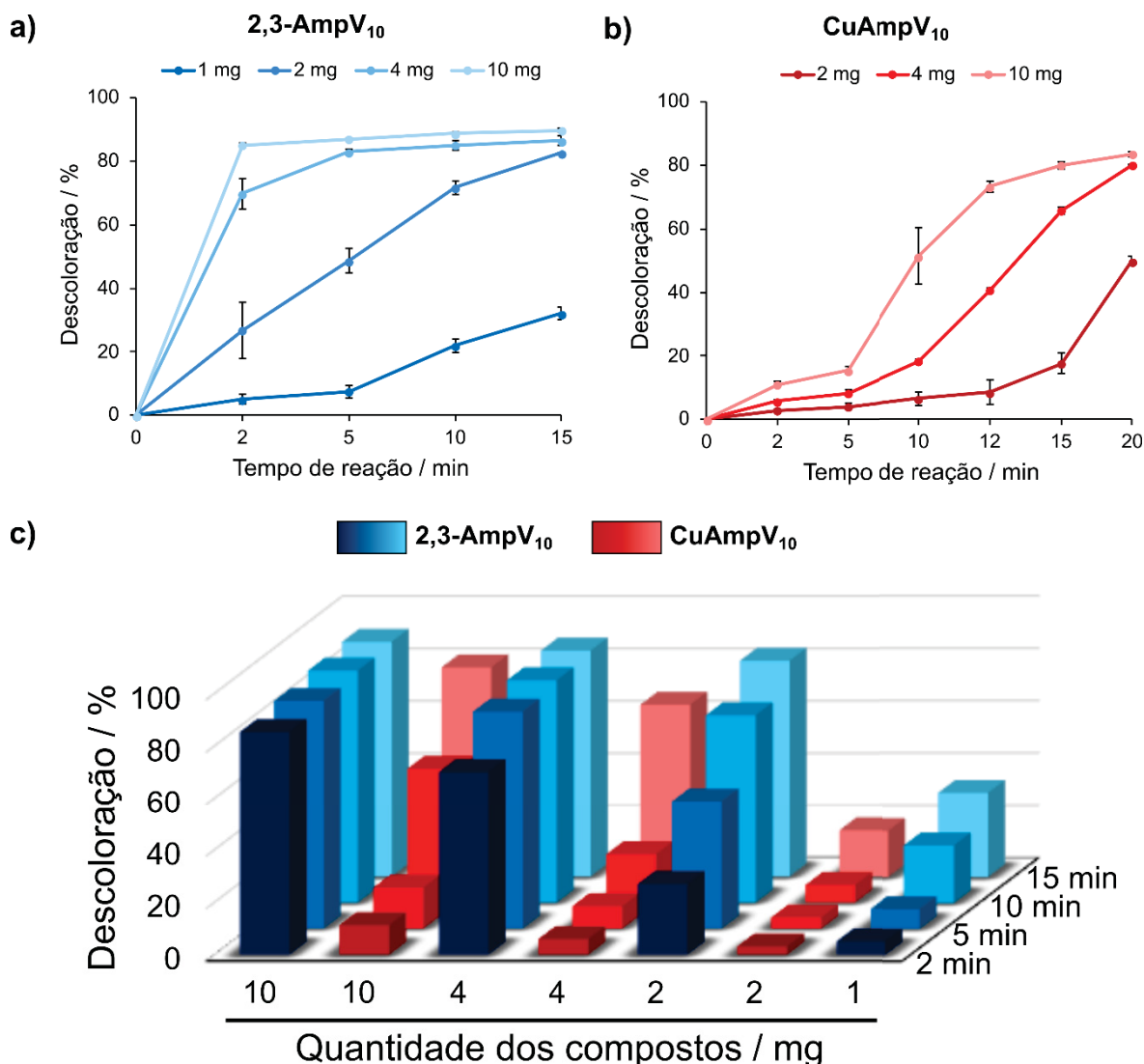


FIGURA 72. a) Gráfico das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de 1,0, 2,0, 4,0 e 10,0 mg de **2,3-AmpV₁₀** em um intervalo de 0 a 15 min. b) Gráfico das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de 2,0, 4,0 e 10,0 mg de **CuAmpV₁₀** em um intervalo de 0 a 20 min. Barras de erro que não estão visíveis nos gráficos representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. c) Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM na presença de quantidades decrescentes de **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀** em tempos selecionados.

7.3.2 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio

Muitos dos trabalhos que empregam polioxometalatos na remoção de corantes orgânicos utilizam um agente oxidante ou redutor adicional no meio reacional a fim de potencializar o efeito do composto.¹⁸⁷¹⁸⁹ Dessa forma, procuramos avaliar o efeito da adição de 1,0 mL de H₂O₂ ao meio de reação previamente à adição de **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀**. A quantidade dos sais foi fixada em 10,0 mg e a concentração da solução de AM foi mantida a 10,0 mg L⁻¹.

Como visto na FIGURA 73a, a adição do agente oxidante aumentou bastante a eficiência de **CuAmpV₁₀**, que passou de 11% para 93% de descoloração já nos primeiros 2 min de reação, atingindo um máximo de 96% após 10 min. O resultado sugere que possa estar ocorrendo uma degradação do corante por via radicalar. Para **2,3–AmpV₁₀** a presença do H₂O₂ praticamente não influenciou na eficácia do composto, a qual permaneceu em um máximo de 90% após 10 min em contato com o corante (FIGURA 73a).

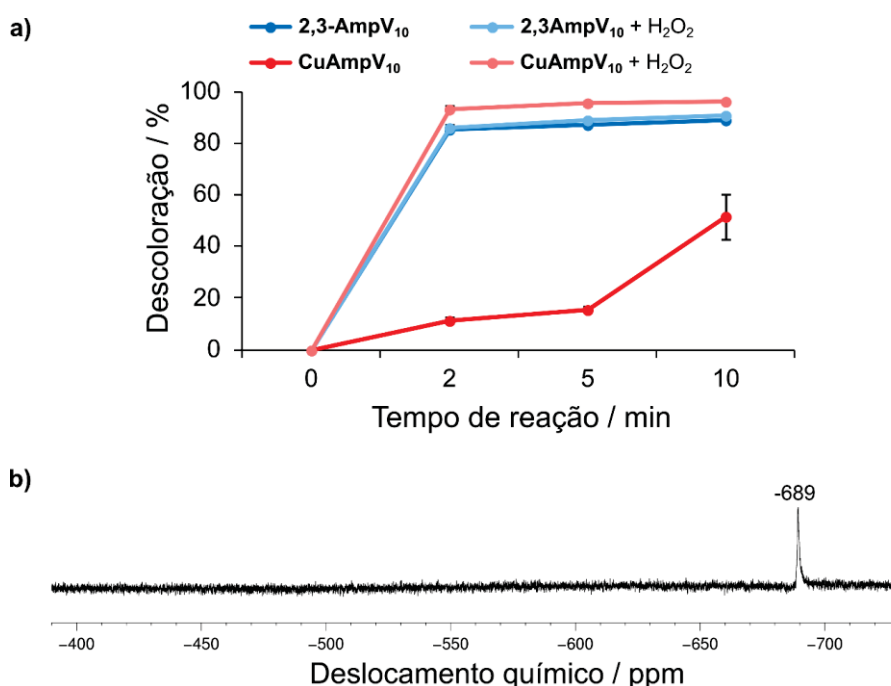


FIGURA 73. a) Gráfico comparativo das eficiências de descoloração de soluções aquosas de AM após o contato com 10 mg de **CuAmpV₁₀** ou **2,3–AmpV₁₀** na presença ou ausência de H₂O₂. Barras de erro que não estão visíveis no gráfico representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. **b)** Espectro de RMN de ⁵¹V feito em uma alíquota do sobrenadante após a reação de **CuAmpV₁₀** com H₂O₂ evidenciando o sinal em -689 ppm.

A análise de RMN de ⁵¹V de uma alíquota do sobrenadante ao final das reações com **CuAmpV₁₀** e com H₂O₂ revelou a presença de um sinal de baixa intensidade em -689 ppm, referente ao peroxovanadato mononuclear [H₂VO₂(O₂)₂],¹⁵⁹ podendo indicar a ocorrência de uma degradação do AM por um mecanismo oxidativo (FIGURA 73b). Uma análise de RMN de ⁵¹V do sobrenadante das reações sem a presença do H₂O₂ resultou em um espectro silencioso (dados não mostrados).

7.3.3 Efeito da variação do pH

A interação entre **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀** e o AM em solução aquosa, caracterizada pela diminuição da banda a 664 nm avaliada por espectroscopia por UV-Vis, também foi avaliada em uma faixa de pH que variou de 2 a 10 (FIGURA 74). Como a interação de **CuAmpV₁₀** com o AM na ausência de H₂O₂ se dá de forma mais lenta, realizamos uma série de reações de descoloração de AM com o sal contendo o complexo de cobre(II) em uma ampla faixa de pH (de 2 a 10) a fim de estabelecer uma condição otimizada para o uso do composto. O que se observou foi uma relação inversa entre o pH do meio e a velocidade da reação; ou seja, quanto maior o pH do meio, mais lenta a descoloração do AM promovida por **CuAmpV₁₀**. Dessa forma, em meio mais ácido (pHs 2 e 3) atingiu-se uma descoloração de cerca de 87% já nos dois primeiros minutos de reação. Essa eficácia diminuiu para 12% em 2 min em pH ligeiramente ácido (5 e 6), mas ainda alcançando um máximo de aproximadamente 82% após 15 min. Em meio básico (pHs 9 e 10) a interação entre o sal de decavanadato e o corante é dificultada, com uma diminuição da banda do corante de apenas 16% em 15 min de reação em pH 10 (FIGURA 74a).

Os estudos com **2,3-AmpV₁₀** foram realizados em pHs 3 e 6. Em pH 3 houve um aumento da porcentagem de descoloração no tempo, porém não muito pronunciado, dada a excelente performance do composto em condições sem ajuste de pH (pH = 6, normal da solução de AM, FIGURA 74b). É importante ressaltar que as reações com **CuAmpV₁₀** continuaram produzindo um sólido azul-escuro, ao passo que a reação com **2,3-AmpV₁₀** em pH 6 produziu um sólido laranja e, em pH 3, um sólido azul-esverdeado.

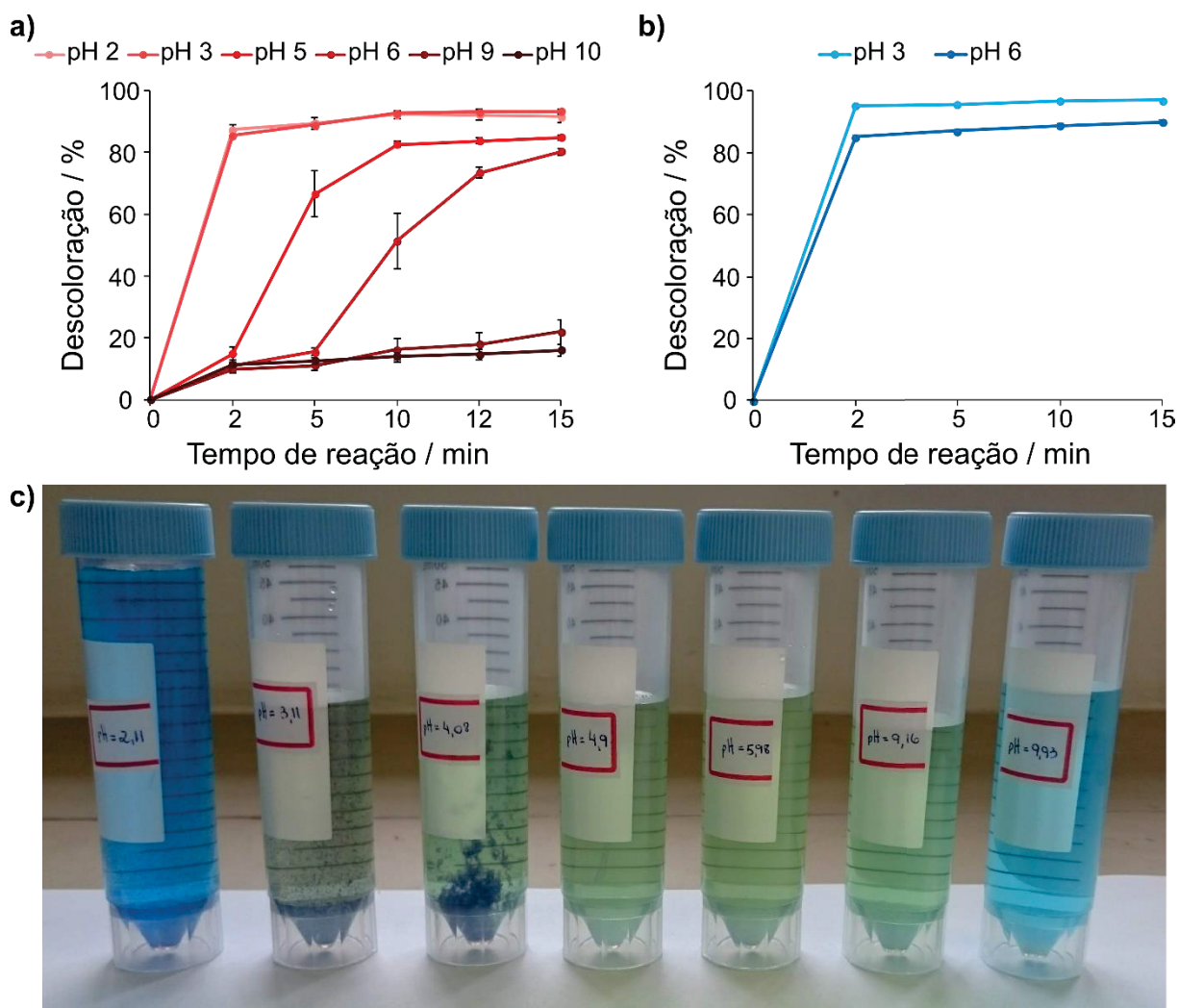


FIGURA 74. a) Gráfico da eficácia de descoloração de AM por **CuAmpV₁₀** em diferentes pHs do meio de reação. b) Gráfico da eficácia de descoloração de AM por **2,3-AmpV₁₀** em pH 3 e pH 6. Barras de erro que não estão visíveis nos gráficos representam valores baixos, encobertos pelos marcadores. c) Diferentes aspectos das soluções de AM observados mediante contato com 10 mg de **CuAmpV₁₀** em diferentes pHs.

7.4 Análise dos sobrenadantes após o contato do AM_(aq) com 2,3-AmpV₁₀ ou CuAmpV₁₀ por espectroscopia eletrônica no UV-Vis

O espectro de absorção na faixa do UV-Vis de soluções aquosas de AM normalmente apresenta duas bandas bastante características: a primeira, em 292 nm, corresponde à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos; a segunda, em 664 nm, corresponde à transição $n-\pi^*$ dos pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio e enxofre do anel central para o sistema π dos anéis aromáticos do AM. Esta última possui um ombro em 610 nm referente à transição vibrônica 0–1 (FIGURA 75).^{39, 190}

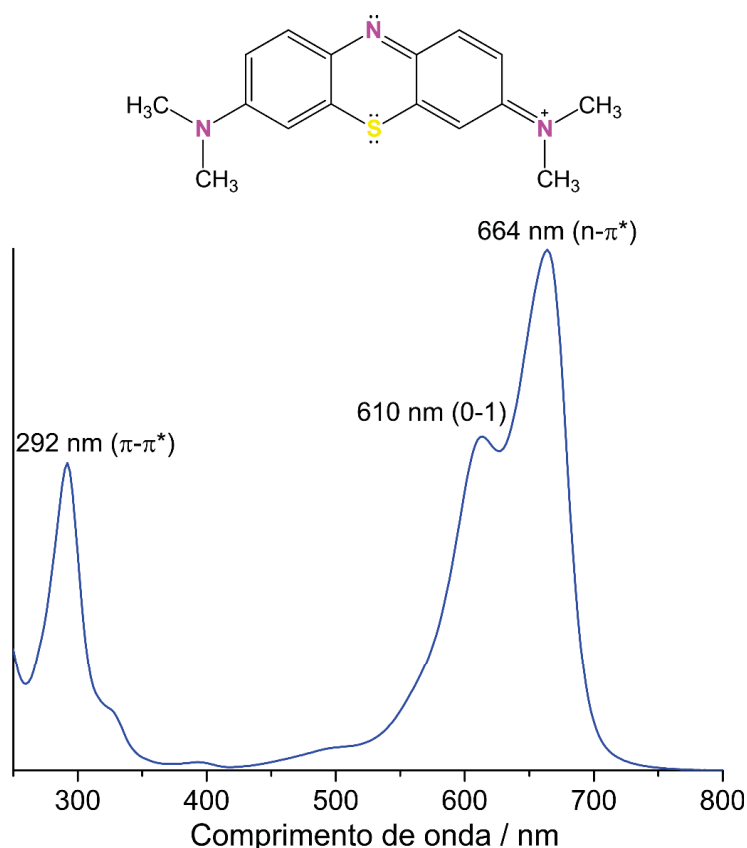


FIGURA 75. Espectro de absorção no UV-Vis típico de soluções aquosas de AM exibindo as atribuições das principais bandas.

O perfil espectral exibido na FIGURA 75 é típico de soluções aquosas diluídas de AM, com concentração abaixo de 20 ppm, como é o caso das soluções empregadas nos estudos detalhados neste capítulo (soluções a 10,0 mg L⁻¹ ou 10 ppm).¹⁹⁰ A intensidade e energia das bandas do AM no UV-Vis são bastante sensíveis tanto à localização da carga positiva do corante catiônico quanto ao grau de agregação dos cátions AM, o qual pode formar dímeros, trímeros e até mesmo tetrâmeros em solução (FIGURA 76).^{191, 192} A formação de agregados maiores do que dímeros é mais comumente observada em soluções mais concentradas, acima de 70 ppm.^{191, 192}

A temperatura da solução¹⁹¹ e a polaridade do solvente empregado também têm influência sobre a formação de agregados e, conseqüentemente, sobre o perfil espectral das soluções de AM. Por exemplo, ambientes polares e próticos podem causar um deslocamento hipsocrômico da banda referente à transição n-π* do AM.¹⁹³

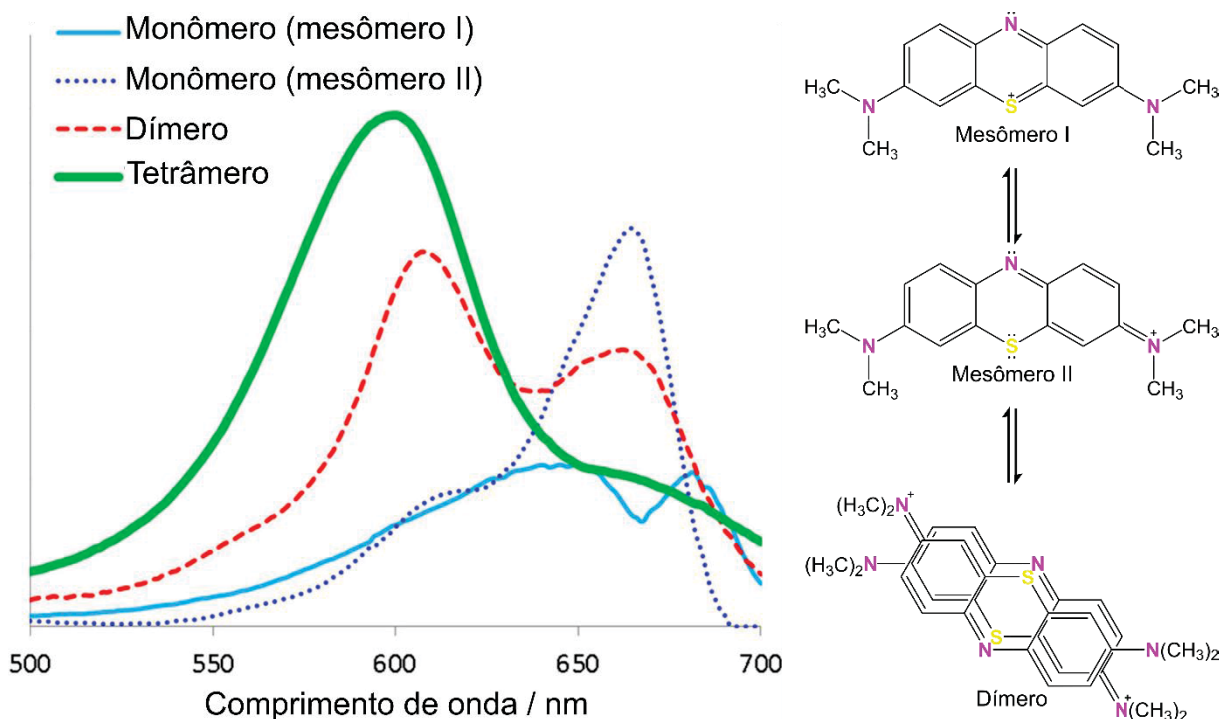


FIGURA 76. À direita, representações das formas monoméricas (com diferentes distribuições de carga) e diméricas do AM encontradas em solução aquosa. À esquerda, representação dos espectros de absorção no UV-Vis dos diferentes agregados de AM encontrados em solução aquosa.

FONTE: Adaptado de FERNÁNDEZ-PÉREZ, A. 2020.¹⁹²

O AM é um conhecido indicador de reações de óxido-redução, sendo muito usado em diversos tipos de sensores.¹⁹⁴⁻¹⁹⁷ Sua forma oxidada (catiônica) apresenta coloração azul, ao passo que sua forma reduzida, protonada no nitrogênio do anel tiazínico central, é neutra e incolor, conhecida como *leuco*-azul de metileno. Os espectros de absorção no UV-Vis de ambas as formas são bastante diferentes entre si, sendo que a forma *leuco* absorve somente na região do ultravioleta, com duas bandas características em 314 nm e em 256 nm (FIGURA 77).^{39, 198}

Dessa forma, ao realizar estudos de descoloração de soluções aquosas de AM e outros corantes redox-sensíveis, é importante analisar toda a faixa do UV-Visível das soluções a fim de avaliar se a perda de cor causada pelo composto de interesse pode ser devida à degradação do corante ou a um simples processo redox, sendo a descoloração proveniente da presença de espécies *leuco* dos corantes em questão.

Uma rápida análise dos trabalhos que empregam POMs para esse fim revela que raramente se analisa a faixa completa do UV-Visível nesses estudos, focando-se apenas na diminuição da banda a 664 nm.⁶ Outros trabalhos que empregam nanopartículas de Fe e outros metais ou óxidos metálicos levam em consideração o espectro completo do AM, avaliando também a formação de espécies reduzidas do corante.¹⁹⁹⁻²⁰³

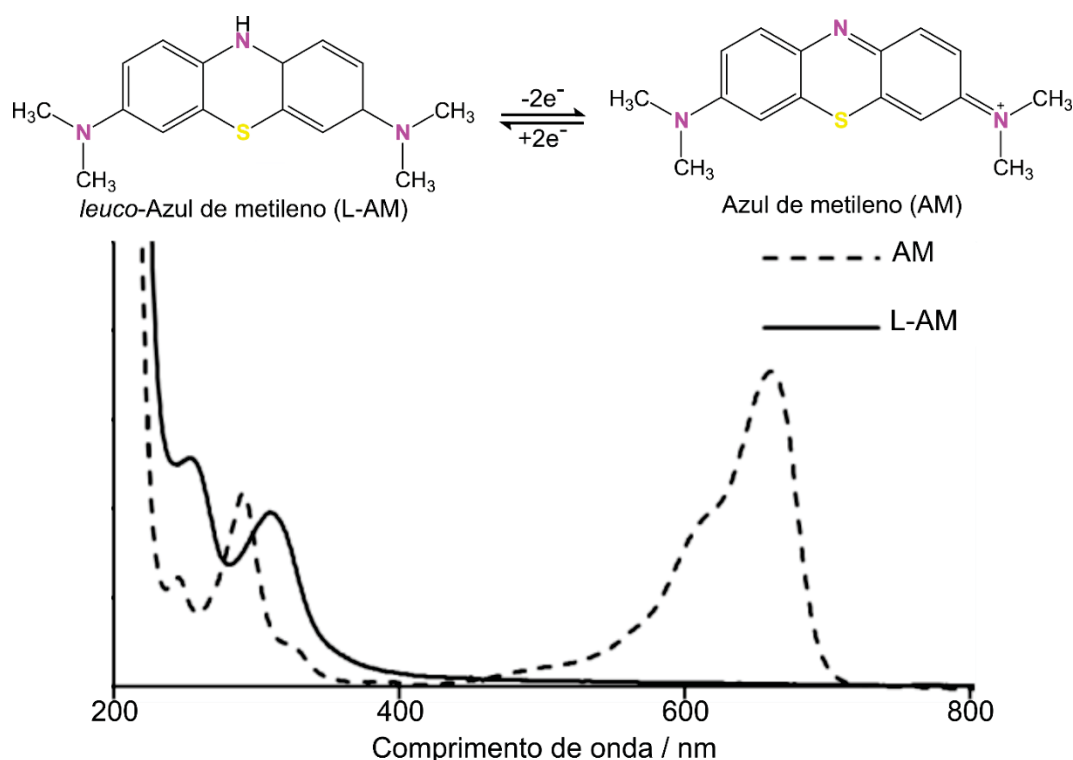


FIGURA 77. Acima, representações das formas reduzida (*leuco*-azul de metileno) e oxidada do AM. Abaixo, espectros de absorção no UV-Vis comparativos do AM e do *leuco*-azul de metileno (L-AM) em solução aquosa.

FONTE: Adaptado de WALES, D. J. 2010.¹⁹⁴

Ao se considerar o espectro completo das soluções de AM tratadas com **2,3-AmpV₁₀** e com **CuAmpV₁₀**, podemos observar perfis diferentes entre cada tratamento. Os espectros registrados após 15 min em contato com **2,3-AmpV₁₀** em pH 3 e pH 6 são bastante semelhantes entre si (FIGURA 78). Observa-se a queda de intensidade da banda em 664 nm, juntamente com seu ombro em 610 nm. Aparentemente, não se observam bandas relativas à espécie reduzida *leuco*-azul de metileno, mas há um aumento de intensidade da banda em 292 nm, aumento este que é mais proeminente mediante o tratamento em pH 3.

Já os espectros de 250 a 800 nm registrados após 15 min de tratamento com **CuAmpV₁₀** apresentam perfis diferentes daqueles observados mediante contato com **2,3-AmpV₁₀**. Além disso, os espectros das soluções em pH 6 e 3 também são diferentes entre si, especialmente na faixa do visível (FIGURA 79).

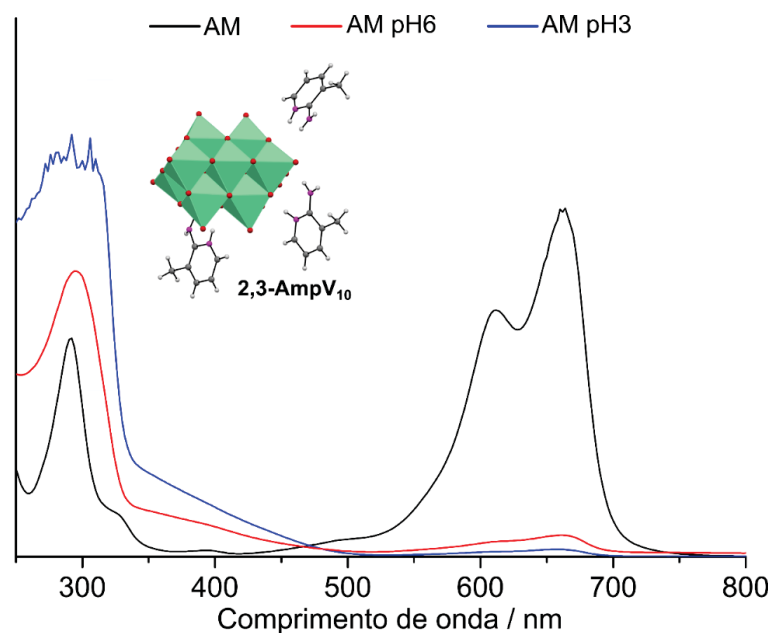


FIGURA 78 Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas de AM com pH ajustado para 6,0 (linha vermelha) e para 3,0 (linha azul) após 15 min de tratamento com **2,3-AmpV₁₀**. Espectros registrados na faixa de 250 a 800 nm.

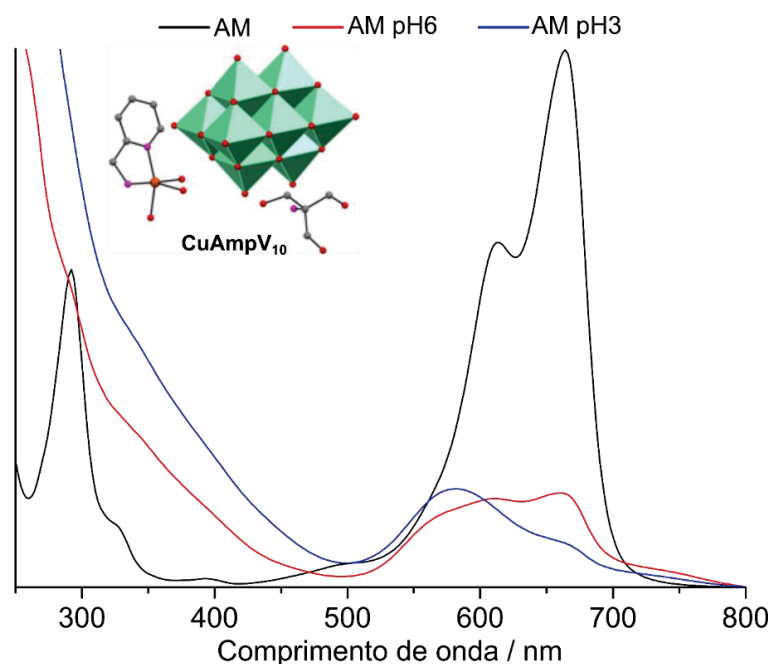


FIGURA 79. Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas de AM com pH ajustado para 6,0 (linha vermelha) e para 3,0 (linha azul) após 15 min de tratamento com **CuAmpV₁₀**. Espectros registrados na faixa de 250 a 800 nm.

A região do UV no espectro da solução aquosa de AM tratada com **CuAmpV₁₀** também não apresenta bandas pertencentes à forma reduzida do AM. Entretanto, as bandas na região do visível mudam seu perfil após 15 min em contato com **CuAmpV₁₀**. Além da diminuição de intensidade da banda em 664 nm responsável pela coloração azul do corante, há o surgimento de uma segunda banda de menor

intensidade com máximo de absorção em aproximadamente em 580 nm, a qual aponta para a formação de agregados diméricos do AM em solução.

Em pH 6 há uma aparente mistura de espécies mono- e diméricas do AM na solução após o contato com **CuAmpV₁₀**; já em pH 3 os agregados diméricos parecem ser a espécie predominante que resta em solução após 15 min (FIGURA 79).

Apesar de o máximo da banda de agregados diméricos de AM se encontrar tipicamente em torno de 600 nm com um ombro em 656 nm,¹⁹¹ ela é bastante sensível ao ambiente, podendo sofrer deslocamentos de acordo com a concentração de AM, a força iônica e a temperatura do meio, e mediante interação com outras espécies.^{192, 204} Por exemplo, a intercalação de AM em géis lamelares de V₂O₅ gerou espectros de absorção no UV-Vis com uma banda em 562 nm que foi atribuída à organização dos cátions AM em dímeros entre as lamelas do óxido.²⁰⁴

7.5 Análise dos sólidos residuais por espectroscopia vibracional no IV após o contato do AM_(aq) com 2,3–AmpV₁₀ ou CuAmpV₁₀

Para compreender melhor os processos envolvidos nas reações de interação entre os sais **2,3–AmpV₁₀** ou **CuAmpV₁₀** e as soluções aquosas de AM, os sólidos que restaram em dispersão ao final das reações com e sem ajuste de pH foram lavados, secos e analisados por espectroscopia vibracional no infravermelho. Como apresentado na FIGURA 80, os sólidos isolados das reações em pH 6 apresentam espectros vibracionais com perfis bastante semelhantes aos respectivos sais de partida, **CuAmpV₁₀** e **2,3–AmpV₁₀**. Já os espectros dos sólidos azulados isolados das reações em meio ácido (pH = 3,0) apresentam bandas referentes ao corante AM e também bandas típicas do ânion decavanadato.

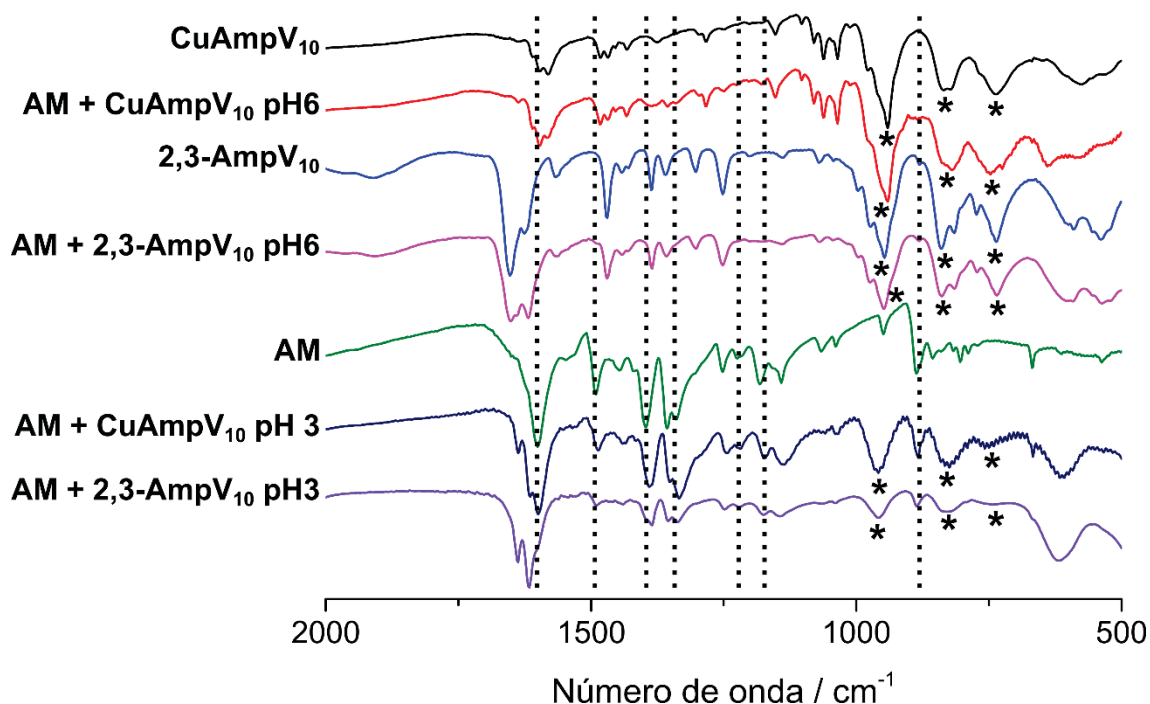


FIGURA 80. Espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para os sólidos isolados das reações de interação entre o $\text{AM}_{(\text{aq})}$ e CuAmpV_{10} ou $2,3\text{-AmpV}_{10}$ em pH 6 e 3 comparados aos espectros de CuAmpV_{10} , $2,3\text{-AmpV}_{10}$ e AM. As linhas pontilhadas representam bandas referentes ao AM e os asteriscos (*) representam as bandas referentes ao ânion decavanadato, comuns a quase todos os espectros, com a exceção do AM.

Uma comparação entre os espectros vibracionais na região do IV dos sólidos obtidos a partir das reações em pH 3 com CuAmpV_{10} e $2,3\text{-AmpV}_{10}$ e o espectro no IV de AMV_{10} (FIGURA 80) revelou perfis muito semelhantes entre si. Estes resultados sugerem que a remoção do corante pode se dar por processos distintos e concorrentes nos dois pHs testados. Em meio ácido, o processo predominante parece ser a troca de cátions, onde a maior acidez do meio pode facilitar a solubilização de CuAmpV_{10} e $2,3\text{-AmpV}_{10}$ em água, ainda que em pouca quantidade. O V_{10} então disponível em solução pode formar um produto contendo o corante, que precipita na forma do sal AMV_{10} (FIGURA 81). A remoção de corantes catiônicos de soluções aquosas por troca de cátions é uma estratégia que já havia sido descrita para os sais $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_{12}[(\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl})_6(1,4\text{-ndc})_{12}]$ (ndc = dicarboxilato de naftaleno)²⁰⁵ e $[2\text{-ampH}]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁸³ em que o primeiro composto foi eficiente também para a remoção de RB e cristal violeta.

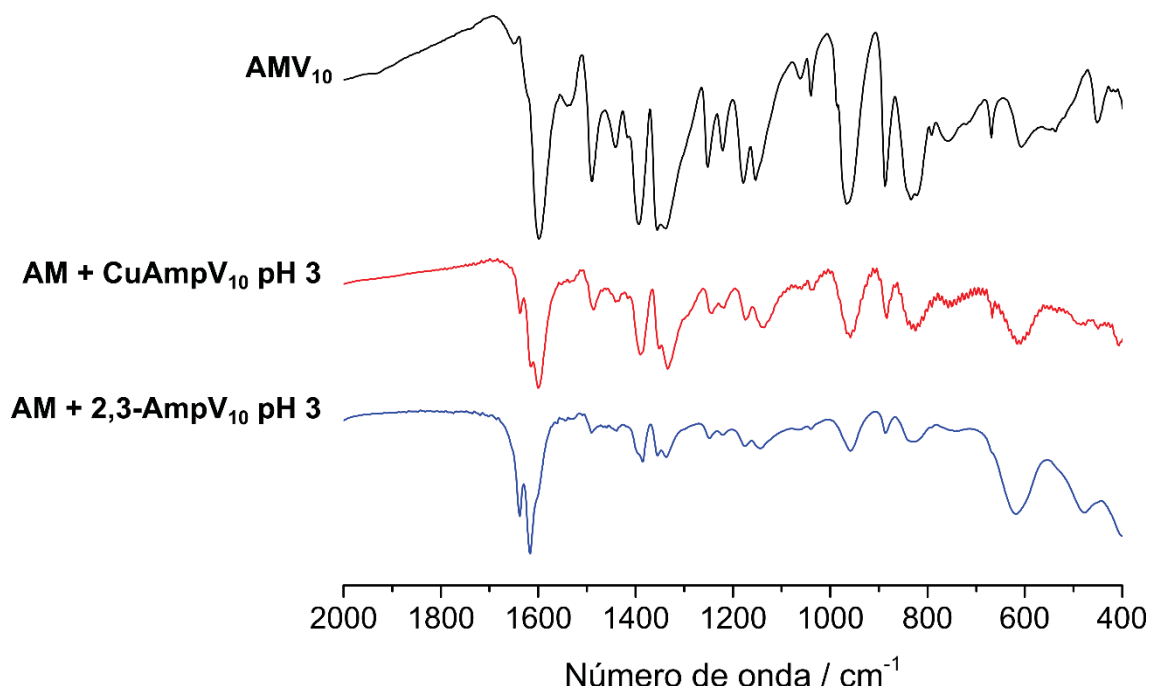


FIGURA 81. Espectros vibracionais na região do infravermelho registrados para os sólidos isolados das reações entre o $\text{AM}_{(\text{aq})}$ e CuAmpV_{10} ou 2,3-AmpV_{10} em pH 3 comparados ao espectro de AMV_{10} .

Tendo em vista que CuAmpV_{10} promove a formação de dímeros de AM em solução, ao contrário de 2,3-AmpV_{10} , que não favorece a agregação do AM (Seção 7.4), buscou-se compreender melhor a interação entre os cátions AM em AMV_{10} (produto resultante das reação em pH 3) por refletância difusa no UV-Vis. O espectro ilustrado na FIGURA 82a mostra uma banda bastante alargada, com máximo em 664 nm, que se estende de 450 nm até a região do infravermelho próximo.

Como já discutido em mais detalhes na Seção 7.4, o monômero de AM possui uma banda típica com máximo em 664 nm. Conforme os cátions AM se agregam, o máximo da banda se desloca para regiões de maior energia, chegando a 600 nm mediante a formação de tetrâmeros. A agregação de monômeros de AM pode se dar de duas formas retratadas na FIGURA 82b: *i*) face-a-face, formando os chamados agregados H, cujas bandas no UV-Vis tendem a sofrer sucessivos deslocamentos hipsocrômicos; e *ii*) cabeça-cauda ou lado-a-lado, formando os chamados agregados J, que apresentam transições eletrônicas de energia mais baixa, com deslocamentos batocrômicos.^{206, 207}

No caso de AMV_{10} , seu espectro de refletância difusa é decorrente da extensa agregação face-a-face apresentada pelos cátions AM no empacotamento cristalino do sal. A grande quantidade de agregados H que formam o padrão de onda descrito na

Seção 7.1 FIGURA 56b pode ser responsável pelo alargamento da banda na região de 450 a 800 nm.

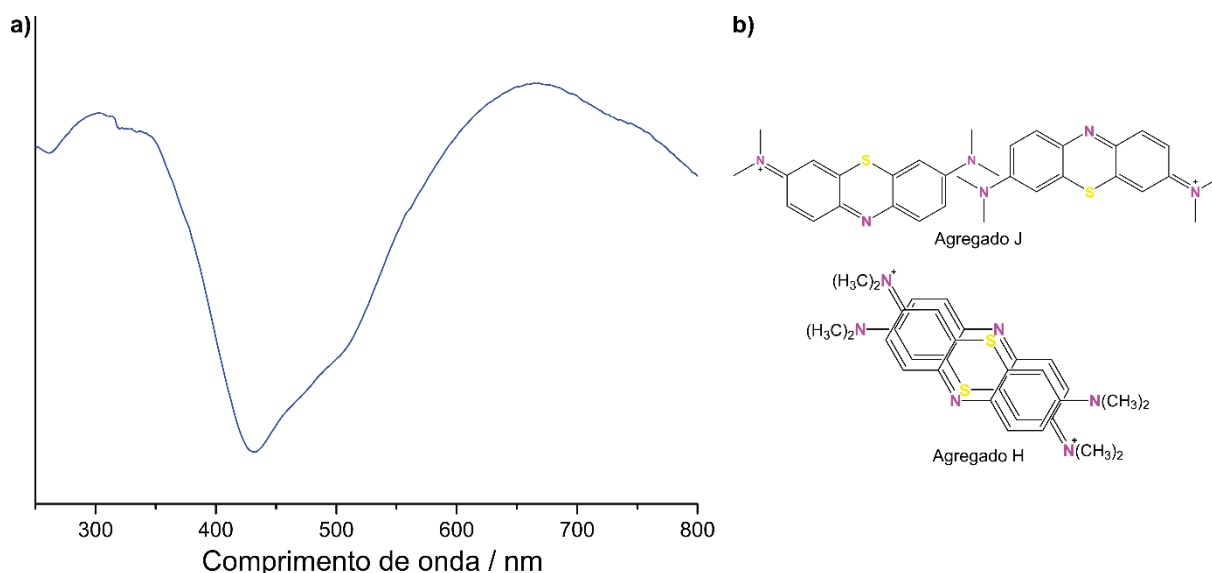


FIGURA 82. a) Espectro de refletância difusa de **AMV₁₀** na região de 250 a 800 nm. b) Representação esquemática dos agregados J e H que podem ser formados por dímeros de AM. O agregado H é o tipo encontrado no empacotamento cristalino de **AMV₁₀**.

Já em pH 6, a recuperação dos sais de decavanadato após a reação com AM, evidenciada pelos perfis dos espectros de IV dos sólidos isolados (FIGURA 80), sugere que a troca de cátions não é o principal procedimento envolvido na reação em meio próximo à neutralidade. Um processo oxidativo de degradação do AM foi descrito para o polímero de coordenação {[Ag(bpe)]₄V₆O₁₇]_n,²⁰⁸ porém com uma menor eficiência do que aquela observada para **CuAmpV₁₀** ou **2,3-AmpV₁₀**. O polímero (20 mg) foi capaz de degradar apenas 74,2% do AM em solução em 90 min.²⁰⁸ Os compostos [(pdc)V(O)]₂(μ₂-O) (pdc = 2,6-piridinadicarboxilato)²⁰⁹ e K₂[V₁₀O₁₆(OH)₆(CH₃CH₂CO₂)₆]·20H₂O⁵⁴ também foram capazes de degradar o AM, porém através de um processo fotocatalítico, com irradiação ultravioleta, atingindo até 100% de degradação após 3 h de irradiação.⁵⁴ Neste trabalho, o mecanismo de descoloração do AM em pH 6 ainda não está claro; porém, hipóteses que ainda estão em estudo são a ocorrência de um processo de adsorção¹⁸³ ou a quebra do sistema de ligações π do corante.³⁹

7.6 Considerações finais sobre os sistemas

Muitos ensaios biológicos se utilizam de corantes orgânicos para que os resultados possam ser analisados por técnicas colorimétricas ou fluorimétricas. Muitos complexos metálicos, incluindo POMs, podem interagir com esses corantes e precipitar na forma de sais. Neste capítulo analisamos como o ânion V_{10} interage com RB e AM através da síntese e caracterização dos sais $(RBH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2(RB)_2 \cdot 14H_2O$ (**RBV₁₀**) e $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**). Enquanto os cátions AM se organizam em um empilhamento π - π com padrão de ondas em **AMV₁₀**, em **RBV₁₀** não há interações π - π entre os cátions, sendo que o empacotamento cristalino se constrói principalmente através de ligações de hidrogênio entre os cátions e com moléculas de água de cristalização.

A grande variedade estrutural dos polioxometalatos, com a possibilidade de formar estruturas de diversos tamanhos, contendo heteroátomos ou heterometais, de caráter poroso ou lamelar, tem levado a um aumento dos seus estudos voltados à remoção de corantes de solução aquosa. Entretanto, nessa área, há uma carência de estudos cristalográficos que aprofundem os modos interação dos corantes com os polioxometalatos. Os sais de V_{10} com aminopiridinas $[Cu(OH_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**CuAmpV₁₀**) e $(2,3\text{-ampH})_6[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**2,3-AmpV₁₀**) foram sintetizados através da metodologia descrita na primeira parte desta tese, ou seja, através da lenta solubilização de V_2O_5 em uma solução aquosa do tampão tris. Por serem insolúveis em água, foram utilizados em ensaios de adsorção dos corantes RB e AM. Ambos os sais foram eficazes na remoção de AM em uma série de condições, mas principalmente em meio ácido e na presença de H_2O_2 .

Estudos dos sobrenadantes restantes das reações mostraram que **2,3-AmpV₁₀** parece atuar de forma diversa do sal contendo cobre(II), o qual atua por um mecanismo de floculação e favorece a formação de agregados diméricos do AM em solução. As reações também ocorrem por diferentes vias em meio ácido (pH 3) e em condições próximas da neutralidade. Em pH 6 há uma possível promoção da quebra de ligações π do sistema de anéis aromáticos do AM, levando à perda de cor. Em análises por UV-Vis de 250 a 800 nm não há evidências da ocorrência de reações redox, levando à formação da espécie reduzida incolor do AM, *leuco*-AM. Já em pH 3 a diminuição da banda do AM em 664 nm ocorre por troca de cátions, levando à

precipitação de **AMV₁₀**, insolúvel em água. Estes e outros ensaios de interação entre POVs insolúveis em água e outros corantes em solução aquosa, como cristal violeta, azul de toluidina e auramina-O, estão em andamento a fim de buscar uma melhor compreensão sobre os processos envolvidos na remoção de cor das soluções.

8 CONCLUSÕES GERAIS

As sínteses do decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ são normalmente realizadas adaptando-se procedimentos descritos na literatura que se baseiam no equilíbrio entre as diferentes espécies de oxovanádio(V) que são geradas com a variação do pH do meio.¹⁰ Uma grande variedade de rotas sintéticas tem sido empregada a fim de se obter compostos contendo o ânion decavanadato com contraíons orgânicos e inorgânicos. Algumas das rotas sintéticas mais simples utilizam $NaVO_3$ ou NH_4VO_3 como materiais de partida; entretanto, de acordo com a nossa experiência, esses materiais podem resultar em produtos impuros, misturados com cristais de decavanadato de sódio ou de amônio. Ainda existe a possibilidade de incorporação do cátion sódio na forma de cátion complexos, decorando a estrutura através de ligação química com o V_{10} ou formando redes poliméricas.

Com base nessas dificuldades, foi desenvolvida neste trabalho uma nova rota sintética para produzir novos sais de decavanadato a partir da solubilização lenta de V_2O_5 em uma solução aquosa do tampão tris. Além de, em alguns casos, resultar em produtos mais puros e com melhor rendimento, a nova metodologia também se mostrou útil para produzir sais de V_{10} com outros metais de transição, como foi o caso de **CuTrisV₁₀** e **CuAmpV₁₀**.

Apesar de muito útil, a metodologia de **TrisV₁₀-b** nem sempre é necessária. Os produtos **DmedaV₁₀** e **2,3-AmpV₁₀** foram obtidos puros e com bom rendimento partindo-se de $NaVO_3$. Tentativas feitas empregando a rota a partir de tris e V_2O_5 produziram exatamente os mesmos produtos com o mesmo rendimento e a mesma pureza. Dessa forma, a metodologia de tris- V_2O_5 é uma alternativa barata e de fácil acesso, mas que não é imprescindível para substituir as metodologias clássicas mais comuns na literatura.

Boa parte do doutorado-sanduíche feito na UniFI consistiu no aprendizado da técnica de difratometria de raios X de monocristal, desde a escolha do cristal até o refinamento das estruturas. Assim, as estruturas de **DmedaV₁₀**, **NaEspV₁₀**, **EspV₁₀**, **2,3-AmpV₁₀** e **AMV₁₀** foram refinadas pela própria doutoranda, que, à exceção de **2,3-AmpV₁₀**, também selecionou e coletou os cristais.

Os produtos obtidos até o momento mostraram grande potencial de aplicação tanto para fins biológicos quanto ambientais. **DmedaV₁₀**, **NicoV₁₀**, **TrisV₁₀** e **RBV₁₀** mostraram-se bons inibidores seletivos da P-gp, contrariando a hipótese inicial de que

os POVs poderiam ser pan-inibidores de todos os transportadores ABC testados. Entretanto, sua capacidade inibitória cerca de duas vezes menor do que a apresentada pelo NaV_{10} e pelo V_{18} mostra um claro efeito dos cátions orgânicos na diminuição da atividade biológica desejada. Os resultados desses ensaios também apontaram para pouca ou nenhuma especificidade em relação ao cátion orgânico que forma o sal com o V_{10} , já que todos os sais testados apresentaram níveis semelhantes de inibição, com valores entre 45 e 62% a $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A nuclearidade dos POVs também pareceu ser um fator importante, porém ainda não compreendido, pois os POVs com o menor (NaV_{10}) e o maior (V_{18}) número de centros de vanádio apresentaram os melhores resultados de inibição (IC_{50} de 25,4 e 22,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$), ao passo que os POVs de tamanho intermediário, V_{14} e V_{15} , foram menos eficazes (IC_{50} de 35,6 e 58,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Os estudos de especiação em solução e no meio de cultura DMEM acompanhados por RMN de ^{51}V e por RPE, onde cabível, suportaram a ideia difundida na literatura de que diferentes cátions associados a POVs modificam a estabilidade da sua estrutura em solução. Todos os sais de V_{10} com cátions orgânicos avaliados apresentaram-se estáveis em meio aquoso ou dmso em relação ao NaV_{10} . No entanto, como estudos de cinética de decomposição do V_{10} não foram realizados, não é possível estabelecer nenhuma relação entre o tipo de estrutura ou grupo funcional do cátion com a estabilidade do agregado.

Em meio de cultura DMEM o resultado foi diferente, provavelmente devido à maior complexidade dos componentes, dentre os quais se encontram aminoácidos, vitaminas e sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os cátions rodamínio e isonicotinamídio dos sais **RBV** $_{10}$ e **IsoV** $_{10}$ tiveram um maior efeito estabilizador da estrutura do V_{10} , que era detectável mesmo após 3 h de experimento. Já para **DmedaV** $_{10}$, **NicoV** $_{10}$ e **TrisV** $_{10}$ o polioxoânion apresentou o mesmo perfil de quebra que em NaV_{10} e nenhum sinal de V_{10} pôde ser detectado após 3 h. A baixa concentração aplicada nos estudos com **DmedaV** $_{10}$ ($50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ vs. $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os demais POVs) pode ter sido um fator determinante, pois baixas quantidades de vanádio no meio não favorecem a formação do V_{10} .

Muitas técnicas utilizadas em ensaios biológicos com POVs se utilizam de corantes, como a citometria de fluxo ou o teste de viabilidade celular MTT. A maioria desses corantes é catiônica e poderia interagir com o POV, interferindo nos resultados

observados nos ensaios. Para explorar a interação entre os corantes catiônicos e o V_{10} em solução aquosa sintetizamos e caracterizamos dois sais inéditos de decavanadato, **RBV₁₀** e **AMV₁₀**. Os dois sais apresentaram cristais de baixa qualidade, cuja coleta, refinamento e análise por DRX de monocristal somente foi possível após inúmeras tentativas de obtenção de cristais adequados.

A interação entre o V_{10} e os corantes na estrutura cristalina de cada produto foi bastante distinta. Uma longa cadeia em formato de onda composta por interações π - π fortes entre os cátions AM define o empacotamento da estrutura em **AMV₁₀**. Os ânions decavanadatos se posicionam entre essas cadeias de AM, intercalados com cavidades onde estão inseridas as águas de cristalização. Já em **RBV₁₀** os cátions rodamínio interagem com as rodaminas zwitteriônicas e as moléculas de água através de ligações de hidrogênio. Não há proximidade suficiente entre os anéis aromáticos das espécies de RB que possibilite o surgimento de interações π - π .

Dado que a interação entre o V_{10} em meio aquoso, formado pela acidificação de uma solução de $NaVO_3$, e os corantes AM e RB resultou na formação de sais de decavanadato com os corantes, procurou-se testar a interação dos corantes com sais de decavanadato em meio aquoso heterogêneo. Assim, foi avaliada a interação entre os sais de V_{10} insolúveis em água **CuAmpV₁₀** e **2,3-AmpV₁₀**, que contém um contraíon semelhante ao ligante do cobre(II) em **CuAmpV₁₀**, com os corantes AM e RB em solução aquosa. O resultado observado foi a descoloração da solução de AM, evidenciada pela diminuição da banda em 664 nm acompanhada por espectroscopia no UV-Vis, ao passo que nenhuma mudança de cor foi observada para RB. Também ficou evidente que o processo de interação com o corante foi diferente para cada sal. A eficiência de descoloração do **CuAmpV₁₀** mostrou-se bastante sensível ao pH do meio e à presença de peróxido em comparação àquela do **2,3-AmpV₁₀**.

Uma análise mais cuidadosa dos espectros no UV-Vis do sobrenadante das reações com cada um dos sais mostrou que o **CuAmpV₁₀** foi capaz de alterar o grau de agregação dos cátions AM em solução, promovendo sua interação em dímeros, ao passo que **2,3-AmpV₁₀** não apresentou esse efeito, sendo visível apenas a diminuição da intensidade da banda da forma monomérica do AM. A análise por IV do sólido em dispersão após as reações revelou perfis espectrais diferentes para as reações em pH 6 e em pH 3. O meio ácido promoveu uma reação de troca de cátions, com precipitação do sal **AMV₁₀**. Já o sólido isolado da reação em pH 6 mostrou um

perfil espectral idêntico aos respectivos sais de partida. Mais análises serão necessárias para compreender os processos envolvidos, mas um provável mecanismo é a quebra do sistema de ligações π que dá a coloração azul à solução do corante.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Recentemente, ânions volumosos com cargas deslocalizadas, como clusters de borato e polioxometalatos, foram classificados como estruturas caotrópicas e inseridos na série iônica de Hofmeister.²¹⁰ Esta série, primeiramente idealizada em 1888, classifica a influência relativa de íons sobre o comportamento físico de uma ampla gama de processos aquosos, variando desde a organização de coloides até o dobramento de proteínas. Em ânions caotrópicos, a interação íon-dipolo com o solvente é menos direcional e, portanto, o processo de dessolvatação quando ocorrem ligações químicas ou de hidrogênio com macromoléculas, como lipídios ou proteínas, não provoca grandes mudanças na organização das moléculas de água ao redor, reduzindo o déficit entrópico.²¹¹ A classificação dos POMs como ânions caotrópicos ou supercaotrópicos, ou, ainda, se deveriam ser classificados como pequenos coloides devido à sua tendência em formar aglomerados em meio aquoso, ainda é um assunto controverso na literatura.²¹²

Os efeitos pronunciados dos POVs sobre proteínas talvez possam ser atribuídos em parte a suas propriedades caotrópicas. Muitos estudos biológicos relacionados ao decavanadato na literatura, como a associação do V_{10} com modelos de micelas reversas,⁹⁶ filmes de Langmuir⁹⁷ e jangadas lipídicas (*lipid rafts*),⁹⁷ poderiam ser avaliados em termos da caotropicidade do polioxoânion. Entretanto, mais estudos sobre o comportamento do V_{10} em dispersões coloidais, emulsões e interfaces se fazem necessários. A avaliação do efeito dos cátions orgânicos junto ao V_{10} nesses sistemas também seria de grande importância.

Durante o curso deste trabalho, foram sintetizados alguns sais de V_{10} que se apresentaram insolúveis em água e até mesmo em outros solventes menos polares e apróticos. Dois exemplos foram os sais com cátions poliamônio **NaEspV₁₀** e **EspV₁₀**. A dificuldade em solubilizar sais de decavanadatos com poliaminas contendo mais de dois grupamentos amina na cadeia não é incomum. Um dos trabalhos pioneiros no

estudo da interação de sais orgânicos de V_{10} com membranas biológicas partiu da observação de que um sal de V_{10} com cátions metformínio, $[(CH_3)_2NC(NH_2)^+NC(NH_2)_2]_3[H_3O^+]_3[V_{10}O_{28}]^{6-} \cdot 3H_2O$, não se solubilizava em água, mas era prontamente solúvel em um líquido composto por micelas reversas de bis(2-etilhexil)sulfossuccinato em uma mistura de água/isooctano ou água/ciclohexano.² A estratégia de tentar solubilizar **NaEspV₁₀**, **EspV₁₀** e outros sais que se mostrarem insolúveis em água em emulsões água/óleo ou óleo/água poderá ser futuramente explorada, visando a avaliar como esses sais de V_{10} se comportam nas emulsões.

Os estudos por RMN de ^{51}V dos POVs utilizados nos ensaios de inibição da P-gp mostraram que a maioria dos POVs se quebra em solução para formar predominantemente a espécie $[V_4O_{12}]^{4-}$ ou V_4 . Seria interessante sintetizar sais de V_4 para testá-los em novos ensaios biológicos. Entretanto, o ele não é uma espécie fácil de isolar a partir de soluções aquosas, visto que há uma mistura de outras espécies de vanádio(V) nas mesmas condições em que o V_4 se forma. Sínteses de sais de V_4 normalmente partem de condições solvotérmicas, tornando-as onerosas tanto em questões financeiras quanto de tempo.

Em relação aos estudos de interação de sais de V_{10} com soluções aquosas de corantes catiônicos, já estão em andamento reações com outros corantes, como o azul de toluidina, o cristal violeta e a auramina-O. Além disso, outros POVs estão sendo testados, como sais de V_{10} contendo complexos catiônicos de outros metais de transição como contraíons, sais de V_{10} com outros cátions orgânicos e POVs de maior nuclearidade e de valência mista, como o V_{15} . Novas técnicas de caracterização deverão ser empregadas, como o RMN de ^{51}V , espectrometria de massas, microscopia eletrônica e DRX de pó, a fim de melhor averiguar as formas de interação que estão sendo promovidas em cada caso.

O presente trabalho trouxe luz a algumas questões comuns na literatura. Ainda são raros estudos que avaliam o papel de cátions orgânicos sobre efeitos biológicos do V_{10} a nível molecular, como sua interação com proteínas. Também existem poucos trabalhos que exploram a maior ou menor estabilização do polioxoânion em solução na presença de cátions orgânicos. Estudos envolvendo a descoloração de soluções de corantes orgânicos por POMs normalmente são explicados por mecanismos de adsorção ou fotodegradação, não havendo uma análise mais detalhada do sobrenadante resultante ou do sólido remanescente. Além disso, essa área carece de estudos utilizando sais de V_{10} . Essas e outras questões foram abordadas durante

estes últimos anos no curso deste trabalho e seus desdobramentos já estão em andamento sob os cuidados de novos alunos e em outras frentes de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. AURELIANO, M. et al. Polyoxovanadates with emerging biomedical activities. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 447, p. 214143, 2021.
2. CHATKON, A. et al. Counterion Affects Interaction with Interfaces: The Antidiabetic Drugs Metformin and Decavanadate. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 10-11, p. 1859-1868, 2013.
3. MISRA, A. et al. Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 2, p. 596-612, 2020.
4. MISSINA, J. M. et al. Accessing decavanadate chemistry with tris(hydroxymethyl)aminomethane, and evaluation of methylene blue bleaching. **Polyhedron**, v. 180, p. 114414, 2020.
5. AURELIANO, M. The Future Is Bright for Polyoxometalates. **BioChem**, v. 2, n. 1, p. 8-26, 2022.
6. D'CRUZ, B.; AMIN, M. O.; AL-HETLANI, E. Polyoxometalate-Based Materials for the Removal of Contaminants from Wastewater: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 30, p. 10960-10977, 2021.
7. LUNK, H.-J.; HARTL, H. The fascinating polyoxometalates. **ChemTexts**, v. 7, n. 4, p. 26, 2021.
8. POPE, MICHAEL T.; SADAKANE, M.; KORTZ, U. Celebrating Polyoxometalate Chemistry. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 3-4, p. 340-342, 2019.
9. GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 0112, 2018.
10. HAYASHI, Y. Hetero and lacunary polyoxovanadate chemistry: Synthesis, reactivity and structural aspects. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 19, p. 2270-2280, 2011.
11. MCALLISTER, J.; MIRAS, H. N. Building Block Libraries and Structural Considerations in the Self-assembly of Polyoxometalate and Polyoxothiometalate Systems. In: SONG, Y.-F. (Ed.). **Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-29. ISBN 978-3-319-75904-3.
12. KAMATA, K.; SUGAHARA, K. Base Catalysis by Mono- and Polyoxometalates. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 345, 2017.

13. XU, N. et al. From Octahedral to Icosahedral Metal–Organic Polyhedra Assembled from Two Types of Polyoxovanadate Clusters. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 14, p. 4649-4653, 2019.
14. HAYASHI, Y. Coordination Chemistry of Polyoxovanadates as Inorganic Ligands. **Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry**, v. 66, p. 12-25, 2015.
15. GREINER, S. et al. A General Access Route to High-Nuclearity, Metal-Functionalized Molecular Vanadium Oxides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 61, n. 9, p. e202114548, 2022.
16. DOPTA, J.; MAHNKE, L. K.; BENSCH, W. New pronounced progress in the synthesis of group 5 polyoxometalates. **CrystEngComm**, v. 22, n. 19, p. 3254-3268, 2020.
17. WU, P. et al. Structural and Magnetical Studies of Mixed-Valence Hexavanadate Hybrids: How Organic Ligands Affect the Magnetism of Polyoxometalates? **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 4347-4351, 2021.
18. YANG, K. et al. First high-nuclearity mixed-valence polyoxometalate with hierarchical interconnected Zn²⁺ migration channels as an advanced cathode material in aqueous zinc-ion battery. **Nano Energy**, v. 74, p. 104851, 2020.
19. CHAKRABORTY, S. et al. Atomically precise vanadium-oxide clusters. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 5, p. 1293-1318, 2021.
20. MÜLLER, A. et al. Polyoxovanadates: High-Nuclearity Spin Clusters with Interesting Host–Guest Systems and Different Electron Populations. Synthesis, Spin Organization, Magnetochemistry, and Spectroscopic Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 23, p. 5239-5250, 1997.
21. WUTKOWSKI, A. et al. A New Mixed-Valent High Nuclearity Polyoxovanadate Cluster Based on the {V₁₈O₄₂} Archetype. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 637, n. 14-15, p. 2198-2204, 2011.
22. MULKAPURI, S.; KURAPATI, S. K.; DAS, S. K. Carbonate encapsulation from dissolved atmospheric CO₂ into a polyoxovanadate capsule. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 24, p. 8773-8781, 2019.
23. KHAN, M. I.; YOHANNES, E.; DOEDENS, R. J. [M₃V₁₈O₄₂(H₂O)₁₂(XO₄)]·24 H₂O (M=Fe, Co; X=V, S): Metal Oxide Based Framework Materials Composed of Polyoxovanadate Clusters. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 9, p. 1292-1294, 1999.

24. YAMASE, T.; SUZUKI, M.; OHTAKA, K. Structures of photochemically prepared mixed-valence polyoxovanadate clusters: oblong [V18O44(N3)]14⁻, superkeggin [V18O42(PO4)]11⁻ and doughnut-shaped [V12B32O84Na4]15⁻ anions. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 14, p. 2463-2472, 1997.
25. AURELIANO, M. et al. Characterization of decavanadate and decaniobate solutions by Raman spectroscopy. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 17, p. 7391-7399, 2016.
26. AURELIANO, M.; OHLIN, C. A. Decavanadate in vitro and in vivo effects: facts and opinions. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 137, p. 123-130, 2014.
27. AURELIANO, M.; CRANS, D. C. Decavanadate (V10 O28 6-) and oxovanadates: oxometalates with many biological activities. **J Inorg Biochem**, v. 103, n. 4, p. 536-46, 2009.
28. LIVAGE, J. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. **Materials (Basel)**, v. 3, n. 8, p. 4175-4195, 2010.
29. PACIGOVÁ, S. et al. Hexakis[3-(aminocarbonyl)pyridinium] decavanadate(V) dihydrate. **Acta Crystallogr C**, v. 63, n. Pt 9, p. m419-22, 2007.
30. KITA, D. H. et al. Polyoxovanadates as new P-glycoprotein inhibitors: insights into the mechanism of inhibition. **FEBS Letters**, v. 596, n. 3, p. 381-399, 2022.
31. SAMANIYAN, M. et al. Heterogeneous Catalysis by Polyoxometalates in Metal–Organic frameworks. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 11, p. 10174-10191, 2019.
32. HORN, M. R. et al. Polyoxometalates (POMs): from electroactive clusters to energy materials. **Energy & Environmental Science**, v. 14, n. 4, p. 1652-1700, 2021.
33. CLEMENTE-JUAN, J. M.; CORONADO, E.; GAITA-ARIÑO, A. Magnetic polyoxometalates: from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 22, p. 7464-7478, 2012.
34. MONTAGNER, C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, 2017.
35. HU, X. et al. A Simple and Efficient Method for Preparing Cell Slides and Staining without Using Cyto centrifuge and Cytoclips. **Int J Cell Biol**, v. 2015, p. 813216, 2015.
36. DORAFSHAR, A. H. et al. Guided surgical debridement: staining tissues with methylene blue. **J Burn Care Res**, v. 31, n. 5, p. 791-4, 2010.

37. GINIMUGE, P. R.; JYOTHI, S. D. Methylene blue: revisited. **J Anaesthesiol Clin Pharmacol**, v. 26, n. 4, p. 517-20, 2010.
38. RAMOS, M. D. N. et al. A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102273, 2021.
39. KHAN, I. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.
40. LIMA, R. S. D. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.)reativado por reação de fenton**. 2017. Dissertação (Mestrado). Engenharia química, Universidade Federal de Alagoas
41. DUBUISSON, E. et al. Rhodamine B nanocrystals: elaborations, characterizations and functionalizations for biosensing applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 179-188, 2014.
42. JOHNSON, B. J. et al. Use of rhodamine B to mark the body and seminal fluid of male *Aedes aegypti* for mark-release-recapture experiments and estimating efficacy of sterile male releases. **PLOS Neglected Tropical Diseases**, v. 11, n. 9, p. e0005902, 2017.
43. THAKUR, A.; KAUR, H. Response surface optimization of Rhodamine B dye removal using paper industry waste as adsorbent. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 175-186, 2017.
44. TRIPATHI, G. N. **SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY IN GROUNDWATER DISCHARGE AND CONTAMINANT FLUXES ALONG A CHANNELIZED STREAM IN WESTERN KENTUCKY**. 2013. Doctoral Dissertation (Doctor of Philosophy (PhD)). Earth and Environmental Sciences (Geology), University of Kentucky
45. LI, C. et al. Kinetics, thermodynamics, and isotherm study on the removal of methylene blue dye by adsorption via copper modified activated carbon. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 4, p. 2231-2250, 2018.
46. LAI, S. Y. et al. Photocatalytic remediation of organic waste over Keggin-based polyoxometalate materials: A review. **Chemosphere**, v. 263, p. 128244, 2021.
47. RABBANI, M.; SEGHATOLESLAMI, Z. S.; RAHIMI, R. Selective adsorption of organic dye methylene blue by $Cs_4H_2PMo_{11}FeO_{40} \cdot 6H_2O$ in presence of methyl orange and Rhodamine-B. **Journal of Molecular Structure**, v. 1146, p. 113-118, 2017.

48. LIU, X. et al. Selective adsorption of cationic dyes from aqueous solution by polyoxometalate-based metal–organic framework composite. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 517-524, 2016.
49. LIU, X. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 986-993, 2015.
50. FARHADI, S. et al. First organic–inorganic hybrid nanomaterial constructed from a Keggin-type polyoxometallate and a copper-dithiocarbamate complex: Sonochemical synthesis, crystal structure and its adsorption performance for organic dye pollutants. **Polyhedron**, v. 126, p. 227-238, 2017.
51. LIU, L. et al. One-step synthesis of two Wells–Dawson arsenotungstate hybrids via M–O–M bridges for efficient adsorption and selective separation of organic pollutants. **CrystEngComm**, v. 19, n. 37, p. 5653-5661, 2017.
52. SABARINATHAN, C. et al. Development of methylene blue removal methodology by adsorption using molecular polyoxometalate: Kinetics, Thermodynamics and Mechanistic Study. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 315-326, 2019.
53. WU, Q. et al. A hexa-{MnIII–Schiff-base}-decorated cyclic polyoxovanadate as photocatalyst for dye degradation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 22, p. 137-140, 2012.
54. WANG, K. et al. A propionate-functionalized polyoxovanadate $K_2[V_{10}O_{16}(OH)_6(CH_3CH_2CO_2)_6] \cdot 20H_2O$: As catalyst for degradation of methylene blue. **Journal of Molecular Structure**, v. 1195, p. 184-188, 2019.
55. PAUL, T. J. et al. Investigating Polyoxometalate–Protein Interactions at Chemically Distinct Binding Sites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 29, p. 7219-7232, 2018.
56. YAMASE, T. Polyoxometalates active against tumors, viruses, and bacteria. **Prog Mol Subcell Biol**, v. 54, p. 65-116, 2013.
57. BIJELIC, A.; AURELIANO, M.; ROMPEL, A. The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. **Chemical Communications**, v. 54, n. 10, p. 1153-1169, 2018.
58. ILYAS, Z. et al. Antidiabetic potential of polyoxotungstates: in vitro and in vivo studies. **Metallomics**, v. 6, n. 8, p. 1521-6, 2014.

59. BIJELIC, A.; AURELIANO, M.; ROMPEL, A. Polyoxometalates as Potential Next-Generation Metallodrugs in the Combat Against Cancer. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 58, n. 10, p. 2980-2999, 2019.
60. ČOLOVIĆ, M. B. et al. Polyoxometalates in Biomedicine: Update and Overview. **Curr Med Chem**, v. 27, n. 3, p. 362-379, 2020.
61. GUMEROVA, N. I.; ROMPEL, A. Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 21, p. 7568-7601, 2020.
62. BIJELIC, A.; ROMPEL, A. The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 299, p. 22-38, 2015.
63. WINKLER, P. A. et al. Electron cryo-microscopy structure of a human TRPM4 channel. **Nature**, v. 552, n. 7684, p. 200-204, 2017.
64. PESSOA, J. C.; ETCHEVERRY, S.; GAMBINO, D. Vanadium compounds in medicine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 301-302, p. 24-48, 2015.
65. THOMPSON, K. H.; ORVIG, C. Vanadium in diabetes: 100 years from Phase 0 to Phase I. **J Inorg Biochem**, v. 100, n. 12, p. 1925-35, 2006.
66. WILLSKY, G. R.; WHITE, D. A.; MCCABE, B. C. Metabolism of added orthovanadate to vanadyl and high-molecular-weight vanadates by *Saccharomyces cerevisiae*. **J Biol Chem**, v. 259, n. 21, p. 13273-81, 1984.
67. DE SOUSA-COELHO, A. L. et al. Decavanadate and metformin-decavanadate effects in human melanoma cells. **J Inorg Biochem**, v. 235, p. 111915, 2022.
68. AURELIANO, M.; FRAQUEZA, G.; OHLIN, C. A. Ion pumps as biological targets for decavanadate. **Dalton Trans**, v. 42, n. 33, p. 11770-7, 2013.
69. FAVRE, D. et al. Decavanadate interactions with the elements of the SARS-CoV-2 spike protein highlight the potential role of electrostatics in disrupting the infectivity cycle. **J Inorg Biochem**, v. 234, p. 111899, 2022.
70. FRANCO, M. P. et al. Crystal structures of two deca-vanadates(V) with penta-aqua-manganese(II) pendant groups: $(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallogr E Crystallogr Commun**, v. 71, n. Pt 2, p. 146-50, 2015.
71. YERRA, S.; DAS, S. K. Organic free decavanadate based materials: Inorganic linkers to obtain extended structures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1146, p. 23-31, 2017.

72. HIGAMI, T.; HASHIMOTO, M.; OKEYA, S. [Ni(H₂O)₆]₂[Na(H₂O)₃]₂[V₁₀O₂₈].4H₂O, bis(nickel hexahydrate) bis(sodium trihydrate) decavanadate tetrahydrate. **Acta Crystallogr C**, v. 58, n. Pt 10, p. i144-6, 2002.
73. MARTÍN-CABALLERO, J. et al. A Robust Open Framework Formed by Decavanadate Clusters and Copper(II) Complexes of Macrocyclic Polyamines: Permanent Microporosity and Catalytic Oxidation of Cycloalkanes. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 4970-4979, 2016.
74. IYER, A. K. et al. Ligand mediated valence fluctuation of copper in new hybrid materials constructed from decavanadate and a Cu(1,10-phenanthroline) complex. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 5, p. 2153-2160, 2014.
75. DU, L.; FANG, R.-B.; ZHAO, Q.-H. Bis(trimethyl-ene-diammonium) hexa-aqua-copper(II) deca-vanadate heptahydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 62, n. 2, p. m360-m362, 2006.
76. VENEGAS-YAZIGI, D. et al. A Novel Coordination Polymer Based on Decavanadate Units Linked by Copper(II) Ethylenediamine Complexes. **Macromolecular Symposia**, v. 304, n. 1, p. 80-86, 2011.
77. KLIŠTINCOVÁ, L.; RAKOVSKÝ, E.; SCHWENDT, P. Decavanadate ion as bridging ligand. Synthesis and crystal structure of (NH₄)₂[Cu₂(NH₃CH₂CH₂COO)₄(V₁₀O₂₈)]·10H₂O. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1140-1142, 2008.
78. BUVAILO, H. I. et al. Facile one-pot synthesis of hybrid compounds based on decavanadate showing water oxidation activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 119, p. 108111, 2020.
79. HUANG, X. et al. Imidazole-directed fabrication of three polyoxovanadate-based copper frameworks as efficient catalysts for constructing C–N bonds. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 31, p. 10970-10976, 2020.
80. BOŠNJAKOVIĆ-PAVLOVIĆ, N.; PRÉVOST, J.; SPASOJEVIĆ-DE BIRÉ, A. Crystallographic Statistical Study of Decavanadate Anion Based-Structures: Toward a Prediction of Noncovalent Interactions. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 9, p. 3778-3789, 2011.
81. KIYOTA, Y. et al. Porous Layered Inorganic–Organic Hybrid Frameworks Constructed from Polyoxovanadate and Bolaamphiphiles. **Crystal Growth & Design**, v. 21, n. 12, p. 7230-7239, 2021.

82. KSIKSI, R. et al. Synthesis and characterization of a tetra-(benzylammonium) dihydrogen decavanadate dihydrate compound inhibiting MDA-MB-231 human breast cancer cells proliferation and migration. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131929, 2022.
83. LOUATI, M. et al. Synthesis, structural, spectroscopic and thermal studies of a decavanadate complex $(C_4NH_{10})_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131764, 2022.
84. ZHAI, H. et al. Synthesis, crystal structure, and thermal property of a novel supramolecular assembly: $(NH_4)_2(C_8H_{10}N_4O_2)_4 [H_4V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$, constructed from decavanadate and caffeine. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 34, n. 8, p. 541-548, 2004.
85. RAO, A. S. et al. Polyoxometalates: Toward new materials. **Journal of Chemical Sciences**, v. 123, n. 2, p. 229-239, 2011.
86. GONG, Y. et al. Synthesis, crystal structure and calcination of three novel complexes based on 2-aminopyridine and polyoxometalates. **Journal of Molecular Structure**, v. 784, n. 1, p. 228-238, 2006.
87. CORREIA, I. et al. Structural studies of decavanadate compounds with organic molecules and inorganic ions in their crystal packing. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 15, p. 4476-4487, 2004.
88. LI, G. B. et al. Bis(ethylenediammonium) decaaquadisodium decavanadate, $(C_2H_{10}N_2)_2[Na_2(H_2O)_{10}][V_{10}O_{28}]$. **Acta Crystallogr C**, v. 60, n. Pt 12, p. m612-4, 2004.
89. CHENG, M. et al. Synthesis, structure and antitumor studies of a novel decavanadate complex with a wavelike two-dimensional network. **Polyhedron**, v. 155, p. 313-319, 2018.
90. GALANI, A. et al. Two novel compounds of vanadium and molybdenum with carnitine exhibiting potential pharmacological use. **J Inorg Biochem**, v. 142, p. 109-17, 2015.
91. TREVIÑO, S. et al. Metforminium Decavanadate as a Potential Metallopharmaceutical Drug for the Treatment of Diabetes Mellitus. **Oxid Med Cell Longev**, v. 2016, p. 6058705, 2016.
92. TREVIÑO, S. et al. Hypoglycemic, lipid-lowering and metabolic regulation activities of metforminium decavanadate $(H_2Metf)_3 [V_{10}O_{28}] \cdot 8H_2O$ using

hypercaloric-induced carbohydrate and lipid deregulation in Wistar rats as biological model. **J Inorg Biochem**, v. 147, p. 85-92, 2015.

93. SÁNCHEZ-LARA, E. et al. Decavanadate Salts of Cytosine and Metformin: A Combined Experimental-Theoretical Study of Potential Metallodrugs Against Diabetes and Cancer. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 2018.

94. SILVA-NOLASCO, A. M. et al. Kinetic Studies of Sodium and Metforminium Decavanadates Decomposition and In Vitro Cytotoxicity and Insulin- Like Activity. **Inorganics**, v. 8, n. 12, p. 67, 2020.

95. TREVIÑO, S.; GONZÁLEZ-VERGARA, E. Metformin-decavanadate treatment ameliorates hyperglycemia and redox balance of the liver and muscle in a rat model of alloxan-induced diabetes. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 45, p. 17850-17862, 2019.

96. CRANS, D. C. et al. Does anion-cation organization in Na⁺-containing X-ray crystal structures relate to solution interactions in inhomogeneous nanoscale environments: Sodium-decavanadate in solid state materials, minerals, and microemulsions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 344, p. 115-130, 2017.

97. AL-QATATI, A. et al. Raft localization of Type I Fcε receptor and degranulation of RBL-2H3 cells exposed to decavanadate, a structural model for V₂O₅. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 33, p. 11912-11920, 2013.

98. MISSINA, J. M. et al. Effects of Decavanadate Salts with Organic and Inorganic Cations on Escherichia coli, Giardia intestinalis, and Vero Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 11930-11941, 2018.

99. BLANCHET, M.; BORSELLI, D.; BRUNEL, J. M. Polyamine derivatives: a revival of an old neglected scaffold to fight resistant Gram-negative bacteria? **Future Med Chem**, v. 8, n. 9, p. 963-73, 2016.

100. JASTRZAB, R. et al. Complexes of polyamines and their derivatives as living system active compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 351, p. 32-44, 2017.

101. GU, Y. et al. Polyoxovanadate-iodobodipy supramolecular assemblies: new agents for high efficiency cancer photochemotherapy. **Chemical Communications**, v. 56, n. 19, p. 2869-2872, 2020.

102. MOHAMMAD, I. S.; HE, W.; YIN, L. Understanding of human ATP binding cassette superfamily and novel multidrug resistance modulators to overcome MDR. **Biomed Pharmacother**, v. 100, p. 335-348, 2018.

103. SINGH, M. S. et al. MDR in cancer: Addressing the underlying cellular alterations with the use of nanocarriers. **Pharmacological Research**, v. 126, p. 2-30, 2017.
104. WANG, J. et al. Novel strategies to prevent the development of multidrug resistance (MDR) in cancer. **Oncotarget**, v. 8, n. 48, p. 84559-84571, 2017.
105. JACKSON, S. M. et al. Structural basis of small-molecule inhibition of human multidrug transporter ABCG2. **Nature Structural & Molecular Biology**, v. 25, n. 4, p. 333-340, 2018.
106. PEZZA, R. J. et al. Vanadate inhibits the ATPase activity and DNA binding capability of bacterial MutS. A structural model for the vanadate-MutS interaction at the Walker A motif. **Nucleic Acids Res**, v. 30, n. 21, p. 4700-8, 2002.
107. POSTAL, K. et al. Chemoprotective activity of mixed valence polyoxovanadates against diethylsulphate in E. coli cultures: insights from solution speciation studies. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114955-114968, 2016.
108. POSTAL, K. et al. Stability in solution and chemoprotection by octadecavanadates(IV/V) in E. coli cultures. **J Inorg Biochem**, v. 219, p. 111438, 2021.
109. GORZSÁS, A.; ANDERSSON, I.; PETTERSSON, L. Speciation in aqueous vanadate–ligand and peroxovanadate–ligand systems. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, n. 4, p. 517-526, 2009.
110. POSTAL, K. **SÍNTESE, ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO EM SOLUÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOLÓGICA DE POLIOXOVANADATOS PSEUDOESFÉRICOS**. 2021. 208 Tese de doutorado (Doutorado). Departamento de química, Universidade Federal do Paraná
111. WANG, D.; KUNG, H. H.; BARTEAU, M. A. Identification of vanadium species involved in sequential redox operation of VPO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, n. 2, p. 203-213, 2000.
112. SHELDRIK, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallogr A Found Adv**, v. 71, n. Pt 1, p. 3-8, 2015.
113. **International tables for X-ray crystallography**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
114. STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42-55, 2006.

115. BOELL, V. K. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DECAVANADATO CONTENDO RODAMINA B COMO CONTRAÍÓN**. Universidade Federal do Paraná, p.41. 2016
116. BILLIK, P.; ANTAL, P.; GYEPES, R. Product of dissolution of V₂O₅ in the choline chloride–urea deep eutectic solvent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 60, p. 37-40, 2015.
117. CRANS, D. C.; SHIN, P. K. Spontaneous and reversible interaction of vanadium(V) oxyanions with amine derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1797-1806, 1988.
118. TRACEY, A. S.; GRESSER, M. J. Vanadium(V) oxyanions: interactions of vanadate with 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane and with the buffer tris(hydroxymethyl)aminomethane. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 1269-1275, 1988.
119. KHAN, M. I. et al. Polyoxo alkoxides of vanadium: the structures of the decanuclear vanadium(IV) clusters [V₁₀O₁₆{CH₃CH₂C(CH₂O)₃]₄⁴⁻ and [V₁₀O₁₃{CH₃CH₂C(CH₂O)₃]₅. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 9, p. 3341-3346, 1992.
120. KHAN, M. I. et al. Polyoxo alkoxide clusters of vanadium: structural characterization of the decavanadate core in the "fully reduced" vanadium(IV) species [V₁₀O₁₆{(OCH₂)₃CCH₂CH₃]₄⁴⁻ and [V₁₀O₁₄(OH)₂{(OCH₂)₃CCH₂OH}₄]₂⁻ and in the mixed-valence clusters [V^{IV}₈V^V₂O₁₆{(OCH₂)₃CR}₄]₂⁻ (R = -CH₂CH₃, -CH₃). **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 672-680, 1993.
121. NACHTIGALL, O. et al. Functional polyoxometalates from solvothermal reactions of VOSO₄ with tripodal alkoxides – a study on the reactivity of different "tris" derivatives. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 2, p. 509-516, 2017.
122. EVANS, H. T., JR. The Molecular Structure of the Isopoly Complex Ion, Decavanadate (V₁₀O₂₈₆⁻). **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 967-977, 1966.
123. SÁNCHEZ-LARA, E. et al. Synthesis and 3D Network Architecture of 1- and 16-Hydrated Salts of 4-Dimethylaminopyridinium Decavanadate, (DMAPH)₆[V₁₀O₂₈]_nH₂O. **Crystals**, v. 6, n. 6, p. 65, 2016.
124. AMANCHI, S. R.; DAS, S. K. A Versatile Polyoxovanadate in Diverse Cation Matrices: A Supramolecular Perspective. **Front Chem**, v. 6, p. 469, 2018.
125. KLEMPERER, W. G.; SHUM, W. Charge distribution in large polyoxoanions: determination of protonation sites in vanadate (V₁₀O₂₈₆⁻) by oxygen-17 nuclear

magnetic resonance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 10, p. 3544-3545, 1977.

126. HAWTHORNE, F. The Role of OH and H₂O in oxide and oxysalt minerals. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 201, 1992.

127. PAVLIUK, M. V. et al. Decavanadates decorated with [Cu(en)₂]²⁺: Convenient synthetic route, crystal structures and analysis of vibrational spectra. **Polyhedron**, v. 81, p. 597-606, 2014.

128. BARTOŠOVÁ, L. et al. Synthesis and crystal structure of two copper(II) complexes with coordinated decavanadate ion. **Polyhedron**, v. 31, n. 1, p. 565-569, 2012.

129. FROST, R. L. et al. Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 5, p. 829-834, 2005.

130. SCHROETTER-DIRKS, S.; BOUGEARD, D. Vibrational spectra of tris(hydroxymethyl)aminomethane hydrogenhalides TRISH⁺X⁻, (HOH₂C)₃C-NH₃⁺·X⁻ (X=F, Cl, Br, I). **Journal of Molecular Structure**, v. 661-662, p. 109-119, 2003.

131. JOSE, S. P.; MOHAN, S. Vibrational spectra and normal co-ordinate analysis of 2-aminopyridine and 2-amino picoline. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 1, p. 240-245, 2006.

132. BAUERMANN, L. P.; BILL, J.; ALDINGER, F. Bio-friendly Synthesis of ZnO Nanoparticles in Aqueous Solution at Near-Neutral pH and Low Temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 11, p. 5182-5185, 2006.

133. HATHAWAY, B. J.; BILLING, D. E. The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 5, n. 2, p. 143-207, 1970.

134. HITCHMAN, M. A.; SIMMONS, C. J.; STRATEMEIER, H. EPR of two Cu²⁺ complexes showing dynamic Jahn-Teller effects. **Applied Magnetic Resonance**, v. 19, n. 1, p. 121-131, 2000.

135. CARTER, E. et al. Structure determination of bound nitrogen-based adducts with copper(II) acetylacetonato; an EPR, ENDOR and DFT study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11445-11454, 2015.

136. RAKOVSKÝ, E.; ZÚRKOVÁ, L.; MAREK, J. 1,6-Hexanediammonium Dihydrogendecavanadate Dihydrate, $(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. **Crystal Research and Technology**, v. 36, n. 3, p. 339-344, 2001.
137. SARKAR, A.; PAL, S. Decavanadates with $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ and $[\text{Me}_2\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2]^{2+}$: Variation in protonation state and self-assembly. **Polyhedron**, v. 27, n. 17, p. 3472-3476, 2008.
138. ZHU, C.-Y. et al. Tris(N,N-dimethyl-ethane-1,2-diammonium) deca-vanadate(V) penta-hydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 63, n. 2, p. m547-m549, 2007.
139. OU, G.-C. et al. Vanadium polyoxoanion-bridged macrocyclic metal complexes: from one-dimensional to three-dimensional structures. **Dalton Transactions**, n. 1, p. 71-76, 2009.
140. THOMAS, J. et al. Copper pyrazole directed crystallization of decavanadates: synthesis and characterization of $\{\text{Cu}(\text{pz})\}_4\{\{\text{Cu}(\text{pz})_3\}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\}$ and $(\text{Hpz})_2\{\{\text{Cu}(\text{pz})_4\}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **CrystEngComm**, v. 11, n. 4, p. 625-631, 2009.
141. QI, Y. et al. Two organic-inorganic poly(pseudo-rotaxane)-like composite solids constructed from polyoxovanadates and silver organonitrogen polymers. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2640-2645, 2009.
142. RAKOVSKÝ, E.; ŽÚRKOVÁ, L.; MAREK, J. Synthesis, Crystal Structure, and IR Spectroscopic Characterization of 1,6-Hexanediammonium Dihydrogendecavanadate. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v. 133, n. 3, p. 277-283, 2002.
143. GYEPES, R.; RAKOVSKÝ, E. Butane-1,4-diammonium deca-vanadate(V) hexa-hydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 62, 2006.
144. ZHU, C.-Y. et al. Tris[(3-aminopropyl)dimethylammonium] decavanadate(V) hexahydrate. **Acta Crystallographica Section E-structure Reports Online - ACTA CRYSTALLOGR E-STRUCT REP**, v. 63, 2007.
145. GYEPES, R.; RAKOVSKÝ, E. Butane-1,4-diammonium dihydrogendeca-vanadate(V). **Acta Crystallographica Section E**, v. 62, n. 8, p. m1820-m1822, 2006.
146. ZHU, C.-Y. et al. Tris(propane-1,3-diammonium) deca-vanadate 5.5-hydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 62, n. 11, p. m3092-m3095, 2006.
147. LI, Y.-T. et al. Synthesis, crystal structures and anticancer activities of two decavanadate compounds. **Transition Metal Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 597-603, 2010.

148. KHAN, M. I.; TABUSSUM, S.; ZHENG, C. Synthesis and Characterization of Decavanadates: X-Ray Crystal Structures of $(\text{H}_3\text{O}_6)_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}[\text{dbnd}]\text{Co}$, Ni) and $\text{Na}[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2.5[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1773-1790, 2000.
149. PANG, H. et al. An Unusual Chain Structure of Decavanadates $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ Linked by $\text{Zn}(\text{en})_2$ Units. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 67, n. 9, p. 855-859, 2012.
150. AN, L. et al. A New 1D Polyoxovanadate $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}][\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{H}_3\text{BO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Containing the Rarely Non-condensed Boric acid. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 67, n. 9, p. 860-864, 2012.
151. BERTOLUZZA, A. et al. Raman and infrared spectra of spermidine and spermine and their hydrochlorides and phosphates as a basis for the study of the interactions between polyamines and nucleic acids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 14, n. 6, p. 386-394, 1983.
152. SEGAL, L.; EGGERTON, F. V. Infrared Spectra of Ethylenediamine and the Dimethylethylenediamines. **Applied Spectroscopy**, v. 15, n. 4, p. 116-117, 1961.
153. AURELIANO, M. Decavanadate Toxicology and Pharmacological Activities: V_{10} or V_1 , Both or None? **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2016, p. 6103457, 2016.
154. YERRA, S.; TRIPURAMALLU, B. K.; DAS, S. K. Decavanadate-based discrete compound and coordination polymer: Synthesis, crystal structures, spectroscopy and nano-materials. **Polyhedron**, v. 81, p. 147-153, 2014.
155. CHOI, Y. H.; YU, A. M. ABC transporters in multidrug resistance and pharmacokinetics, and strategies for drug development. **Curr Pharm Des**, v. 20, n. 5, p. 793-807, 2014.
156. KITA, D. H. **STUDY OF THE MECHANISM OF NEW INHIBITORS DERIVED FROM INDENO[1,2-b]INDOLES, CHROMONES AND POLYOXOVANADATES OF PGLYCOPROTEIN AND ABCG2 TRANSPORTERS**. 2021. 131 Tese de doutorado (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná
157. ANDRADE, G. A. D. **ESTUDO DE POLIOXOVANADATOS SOBRE TRANSPORTADORES ABC**. 2019. 82 Dissertação de mestrado (Mestrado). Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná

158. DIAZ, A. et al. Metforminium Decavanadate (MetfDeca) Treatment Ameliorates Hippocampal Neurodegeneration and Recognition Memory in a Metabolic Syndrome Model. **Neurochemical Research**, v. 46, n. 5, p. 1151-1165, 2021.
159. REHDER, D.; POLENOVA, T.; BÜHL, M. Vanadium-51 NMR. **Annual reports on NMR spectroscopy**, v. 62, p. 49-114, 2007.
160. SMART, N. et al. Decavanadate Inhibits Mycobacterial Growth More Potently Than Other Oxovanadates. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, 2018.
161. CSERMELY, P. et al. ^{51}V -n.m.r. analysis of the binding of vanadium(V) oligoanions to sarcoplasmic reticulum. **Biochem J**, v. 230, n. 3, p. 807-15, 1985.
162. ZEBISCH, M. et al. Crystallographic evidence for a domain motion in rat nucleoside triphosphate diphosphohydrolase (NTPDase) 1. **J Mol Biol**, v. 415, n. 2, p. 288-306, 2012.
163. NUNES, G. G. et al. Synthesis, characterization and chemoprotective activity of polyoxovanadates against DNA alkylation. **J Inorg Biochem**, v. 108, p. 36-46, 2012.
164. ALTHUMAIRY, D. et al. Polyoxometalates function as indirect activators of a G protein-coupled receptor. **Metallomics**, v. 12, n. 7, p. 1044-1061, 2020.
165. AMBUDKAR, S. V. et al. Partial purification and reconstitution of the human multidrug-resistance pump: characterization of the drug-stimulatable ATP hydrolysis. **Proc Natl Acad Sci U S A**, v. 89, n. 18, p. 8472-6, 1992.
166. FRAQUEZA, G. et al. Inhibition of Na^+/K^+ and Ca^{2+} -ATPase activities by phosphotetradecavanadate. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 197, p. 110700, 2019.
167. MARQUES-DA-SILVA, D. et al. Polyoxovanadate inhibition of Escherichia coli growth shows a reverse correlation with Ca^{2+} -ATPase inhibition. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 45, p. 17577-17587, 2019.
168. GUMEROVA, N. et al. The P-type ATPase inhibiting potential of polyoxotungstates. **Metallomics**, v. 10, n. 2, p. 287-295, 2018.
169. FRAQUEZA, G. et al. Decavanadate, decaniobate, tungstate and molybdate interactions with sarcoplasmic reticulum Ca^{2+} -ATPase: quercetin prevents cysteine oxidation by vanadate but does not reverse ATPase inhibition. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 41, p. 12749-12758, 2012.
170. AURELIANO, M.; MDEIRA, V. M. Interactions of vanadate oligomers with sarcoplasmic reticulum Ca^{2+} -ATPase. **Biochim Biophys Acta**, v. 1221, n. 3, p. 259-71, 1994.

171. SAKAMOTO, A.; UNOURA, K.; NABIKA, H. Molecular Scale Insights into Activity of Polyoxometalate as Membrane-Targeting Nanomedicine from Single-Molecule Observations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 2, p. 1404-1411, 2018.
172. TURNER, T. L. et al. Inhibitory effects of decavanadate on several enzymes and *Leishmania tarentolae* in vitro. **J Inorg Biochem**, v. 108, p. 96-104, 2012.
173. VAN MEERLOO, J.; KASPERS, G. J.; CLOOS, J. Cell sensitivity assays: the MTT assay. **Methods Mol Biol**, v. 731, p. 237-45, 2011.
174. LU, G. et al. Efficacy and safety of methylene blue in the treatment of malaria: A systematic review. **BMC Medicine**, v. 16, 2018.
175. SANCHALA, D. et al. Anticancer activity of methylene blue via inhibition of heat shock protein 70. **Biomed Pharmacother**, v. 107, p. 1037-1045, 2018.
176. TRINDADE, G. S. et al. Methylene blue reverts multidrug resistance: sensitivity of multidrug resistant cells to this dye and its photodynamic action. **Cancer Lett**, v. 151, n. 2, p. 161-7, 2000.
177. RUMJANEK, V. et al. Multidrug resistance in tumour cells: characterisation of the multidrug resistant cell line K562-Lucena 1. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, 2001.
178. WANG, P.; CHENG, M.; ZHANG, Z. On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 308-316, 2014.
179. OVCHINNIKOV, O. V. et al. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 181-189, 2016.
180. REFAT, M.; KILLA, H.; EL-SAYED, M. Y. IR, ¹H-NMR, UV-Vis and thermal studies on the Rhodamine 6G charge-transfer complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 25, 2011.
181. QIU, S. et al. Thermochemical studies of Rhodamine B and Rhodamine 6G by modulated differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1611-1618, 2016.
182. GONZALEZ VERGARA, E. et al. One-dimensional supramolecular chain based on [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ units decorated with 4-dimethylaminopyridinium ions: An experimental and theoretical characterization. **New Journal of Chemistry**, v. 43, 2019.

183. NASLHAJIAN, H. et al. A new decavanadate polyoxovanadate nanocluster: synthesis, characterization and rapid adsorption of methylene blue. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 70, n. 17, p. 2940-2949, 2017.
184. GARCÍA-GARCÍA, A. et al. 2-Aminopyrimidinium Decavanadate: Experimental and Theoretical Characterization, Molecular Docking, and Potential Antineoplastic Activity. **Inorganics**, v. 9, n. 9, p. 67, 2021.
185. SÁNCHEZ-LARA, E. et al. A New Dicationic Ring [(Water)₆–(Ammonium)₂] Acts as a Building Block for a Supramolecular 3D Assembly of Decavanadate Clusters and 4-(N,N-dimethylamino)pyridinium Ions. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 3, p. 901-912, 2015.
186. SUNDARAGANESAN, N.; MEGANATHAN, C.; KURT, M. Molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-5-methyl pyridine and 2-amino-6-methyl pyridine by density functional methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 891, n. 1, p. 284-291, 2008.
187. FINDIK, M. et al. Self-assembly of a new building block of {BMo₁₂O₄₀} with excellent catalytic activity for methylene blue. **Polyhedron**, v. 160, p. 229-237, 2019.
188. LEI, P. et al. Degradation of Dye Pollutants by Immobilized Polyoxometalate with H₂O₂ under Visible-Light Irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 21, p. 8466-8474, 2005.
189. WANG, Y.-F. et al. A series of germanotungstate-based 3d-4f heterometallic compounds with visible-light induced photocatalytic, electrochemical and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 961-969, 2019.
190. HEGER, D.; JIRKOVSKÝ, J.; KLÁN, P. Aggregation of Methylene Blue in Frozen Aqueous Solutions Studied by Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 30, p. 6702-6709, 2005.
191. FERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; VALDÉS-SOLÍS, T.; MARBÁN, G. Visible light spectroscopic analysis of Methylene Blue in water; the resonance virtual equilibrium hypothesis. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 448-456, 2019.
192. FERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; MARBÁN, G. Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? **ACS Omega**, v. 5, n. 46, p. 29801-29815, 2020.
193. TAFULO, P. A. R.; QUEIRÓS, R. B.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 2, p. 295-300, 2009.

194. WALES, D. et al. Integrated planar Bragg grating oxygen sensor. 2010.
195. FARJAMI, E. et al. DNA interactions with a Methylene Blue redox indicator depend on the DNA length and are sequence specific. **Analyst**, v. 135, n. 6, p. 1443-1448, 2010.
196. DUAN, R.; FANG, X.; WANG, D. A Methylene Blue Assisted Electrochemical Sensor for Determination of Drug Resistance of Escherichia coli. **Front Chem**, v. 9, p. 689735, 2021.
197. CREMER, C. et al. Leucomethylene blue probe detects a broad spectrum of reactive oxygen and nitrogen species. **RSC Advances**, v. 11, n. 51, p. 32295-32299, 2021.
198. LEE, S.-K.; MILLS, A. Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue. **Chemical Communications**, n. 18, p. 2366-2367, 2003.
199. PEGU, R. et al. Oxalate capped iron nanomaterial: from methylene blue degradation to bis(indolyl)methane synthesis. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p. 33446-33456, 2014.
200. BLANK, O.; DAVIOUD-CHARVET, E.; ELHABIRI, M. Interactions of the antimalarial drug methylene blue with methemoglobin and heme targets in Plasmodium falciparum: a physico-biochemical study. **Antioxid Redox Signal**, v. 17, n. 4, p. 544-54, 2012.
201. WANG, X.-Q. et al. Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO2. **MATEC Web Conf.**, v. 238, p. 03006, 2018.
202. ZOU, Y. et al. Photodegradation of methylene blue in the visible spectrum: An efficient W⁶⁺ ion doped anatase titania photocatalyst via a solvothermal method. **Vacuum**, v. 126, p. 63-69, 2016.
203. YU, X. et al. Controllable preparation, characterization and performance of Cu₂O thin film and photocatalytic degradation of methylene blue using response surface methodology. **Materials Research Bulletin**, v. 64, p. 410-417, 2015.
204. ACKERMANS, B.; SCHOONHEYDT, R. A.; RUIZ-HITZKY, E. Intercalation of Methylene Blue into vanadium pentoxide gels. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 22, p. 4479-4484, 1996.
205. TAO, Y. et al. Polyoxovanadate-Based Metal–Organic Octahedron Based on 1,4-Naphthalenedicarboxylic Acid. **Israel Journal of Chemistry**, v. 59, n. 3-4, p. 306-310, 2019.

206. BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1, p. 58-73, 2006.
207. MILOSEVIC, M. et al. Diffuse reflectance spectra of methylene blue adsorbed on different types of clay samples. **Clay Minerals**, v. 51, p. 81-96, 2016.
208. XIN, X. et al. Synthesis and characterization of Ag-ligand modified polyoxovanadates with three-dimensional structures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 278-284, 2019.
209. BATRICE, R. J. et al. Template-free cyclic hexavanadate: Synthesis, characterization, solid-state structure, and solution-state dynamics. **Polyhedron**, v. 169, p. 266-277, 2019.
210. NASKAR, B. et al. Nanometer-Size Polyoxometalate Anions Adsorb Strongly on Neutral Soft Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 36, p. 20985-20992, 2015.
211. SOLÉ-DAURA, A.; POBLET, J. M.; CARBÓ, J. J. Structure–Activity Relationships for the Affinity of Chaotropic Polyoxometalate Anions towards Proteins. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 26, p. 5799-5809, 2020.
212. DRUMMOND, C.; PÉREZ-FUENTES, L.; BASTOS-GONZÁLEZ, D. Can Polyoxometalates Be Considered as Superchaotropic Ions? **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 47, p. 28744-28752, 2019.

ANEXO 1

Detalhes de refinamento para $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**TrisV_{10-a}**): Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono dos cátions trisH^+ foram incluídos em posições calculadas com $U(\text{iso})$ definido a $1,2 \cdot U(\text{eq})$ dos átomos de carbono de origem. Todos os outros átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença. Restrições de distância DFIX foram aplicadas para melhorar o refinamento isotrópico de todos os átomos de hidrogênio das moléculas de água, do ânion decavanadato e dos grupos hidroxila das entidades catiônicas. Foi observada desordem nos átomos de hidrogênio H(1W2) e H(2W2) ligados a O(1W), apresentando fatores de ocupação de 0,6 e 0,4 respectivamente.

Detalhes de refinamento para $(\text{trisH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (**TrisV_{10-b}**): A estrutura de **TrisV_{10-b}** apresentou desordem em dois dos três cátions trisH^+ cristalograficamente independentes nos átomos de carbono metilênicos (C(8A), C(8B); C(12A), C(12B)) e, conseqüentemente, nos átomos de hidrogênio ligados a eles (H(8A1), H(8A2), H(8B1), H(8B2); H(12A), H(12B), H(12D), H(12E)). Também há desordem nos átomos de oxigênio dos grupos hidroxila (O(8A), O(8B); O(12A), O(12B)) e nos átomos de hidrogênio correspondentes (H(8A), H(8B), H(12C) e H(12F)). Uma melhora no refinamento da desordem foi obtida através do uso da restrição de distância SADI em todos os átomos de carbono e oxigênio pertencentes aos grupos desordenados. Os átomos diferentes de hidrogênio envolvidos na desordem foram mantidos isotrópicos, levando a um melhor resultado do refinamento. Os átomos de hidrogênio H(8A1), H(8A2), H(8B1), H(8B2), H(12A), H(12B), H(12D) e H(12E), ligados aos átomos de carbono metilênicos desordenados C(8A), C(8B), C(12A) e C(12B), foram incluídos em posições calculadas com $U(\text{iso})$ definido a $1,2 \cdot U(\text{eq})$ do átomo de carbono de origem. Os átomos de hidrogênio H(8A), H(8B), H(12C) e H(12F), ligados aos átomos de oxigênio desordenados O(8A), O(8B), O(12A) e O(12B) dos grupos hidroxila, foram incluídos em posições calculadas, com $U(\text{iso})$ definido a $1,5 \cdot U(\text{eq})$ do átomo de oxigênio de origem. Os demais átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença e foram refinados livremente, exceto pelo hidrogênio H(7) ligado ao O(7) de uma hidroxila, ao qual uma restrição de distância DFIX foi aplicada.

Detalhes de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**): A estrutura de **CuTrisV₁₀** não apresentou nenhuma desordem e todos os átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença e refinados livremente. Restrições de distância DFIX foram aplicadas somente aos átomos de hidrogênio ligados a O(2W), O(3W) e O(5W), os quais pertencem a três das cinco moléculas de água ligadas ao centro de cobre(II).

Detalhes de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**): A estrutura de **CuAmpV₁₀** apresentou desordem nos átomos de oxigênio e hidrogênio da molécula de água de cristalização. As partes A e B do O(4W) foram refinadas anisotropicamente com fatores de ocupação de 0,7 e 0,3 respectivamente. Por sua vez, os átomos H(1W4), H(2W4) e H(3W4) foram refinados isotropicamente e livremente, com fatores de ocupação de 0,8, 0,6, e 0,4. Os demais átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença e refinados livremente.

Detalhes de refinamento para $(2,3\text{-ampH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2,3-AmpV₁₀**): Os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram calculados em posições idealizadas, exceto por aqueles ligados aos átomos de carbono metílicos C(5) e C(11). Todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio dos grupos amina e piridina foram localizados no mapa de diferença. Restrições de distância DFIX foram aplicadas aos átomos O(1W), H(1W1), H(2W1), O(2W), H(1W2), H(2W2), N(3) e H(1N3). Restrições de distância DANG foram aplicadas aos átomos H(1W1), H(2W1), H(1W2), H(2W2), H(17A), H(2N6), H(5A) e H(2N2). Fatores térmicos $U(\text{iso}) = 1,5 \cdot U(\text{eq})$ foram aplicados aos átomos de hidrogênio pertencentes às moléculas de água e $U(\text{iso}) = 1,2 \cdot U(\text{eq})$, aos átomos de hidrogênio pertencentes aos átomos de nitrogênio.

Detalhes de refinamento para $(\text{AM})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**AMV₁₀**): Os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram localizados no mapa de diferença, com a exceção dos hidrogênios pertencentes a átomos de carbono metílicos, os quais foram calculados em posições idealizadas. Ainda não foi possível localizar os átomos de hidrogênio pertencentes às 16 moléculas de água da estrutura.

Detalhes de refinamento para $(\text{RBH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2(\text{RB})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**RBV₁₀**): Os átomos diferentes de hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Todos os átomos de hidrogênio foram calculados em posições idealizadas com $U(\text{iso})$ definido a $1,2 \cdot U(\text{eq})$ ou, para os hidrogênios pertencentes aos carbonos metílicos, $1,5 \cdot U(\text{eq})$ dos átomos de carbono de origem, exceto para aqueles pertencentes aos cátions (H59 e H92), a uma molécula de água de cristalização (H1W5 e H2W5) e ao ânion decavanadato (H11). Esses átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença e restrições de distância DFIX e DANG foram aplicadas a eles.

Detalhes de refinamento para $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**): Todos os átomos de hidrogênio foram localizados no mapa de diferença. A restrição de distância DFIX foi aplicada somente aos átomos H(1W2) e H(2W2). Fatores térmicos $U(\text{iso}) = 1,5 \cdot U(\text{eq})$ foram aplicados aos átomos de hidrogênio metílicos e àqueles pertencentes às moléculas de água e $U(\text{iso}) = 1,2 \cdot U(\text{eq})$, aos átomos de hidrogênio metilênicos e àqueles ligados aos átomos de nitrogênio.

Detalhes de refinamento para $[\{\text{H}_4\text{esp}\}_n\{(\text{Na}(\text{OH}_2)_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n]$ (**NaEspV₁₀**): Todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram calculados em posições idealizadas. Restrições de distância DFIX e DANG foram aplicadas a todos os hidrogênios pertencentes a moléculas de água, exceto a H(1W4), H(2W4), H(1W7) e H(2W7). A restrição DFIX também foi aplicada a H(2N1), H(3N1) e H(1N2). DANG foi aplicada a H(2W5), H(1W6) e H(2W6) para afastá-los do íon Na(1). Fatores térmicos $U(\text{iso}) = 1,2 \cdot U(\text{eq})$ foram aplicados a todos os átomos de hidrogênio localizados no mapa de diferença.

Detalhes de refinamento para $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**): Todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram calculados em posições idealizadas. Restrições de distância DFIX Todos os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram calculados em posições idealizadas. A restrição de distância DFIX foi aplicada a H(2N1) e a H(3N9) e DANG foi aplicada a H(2N1). Os átomos de hidrogênio H(1W2), H(2W2), H(1W3), H(2W3), H(1W4), H(2W4), H(1W5) e H(2W5) de moléculas de água foram localizados no mapa de diferença, assim como o átomo H(1N1). Ainda não foi possível localizar os outros dois hidrogênios pertencentes a N(1) ou às outras 10 moléculas de água restantes na estrutura.

ANEXO 2

TABELA A1. Dados cristalográficos e de refinamento para $(\text{trisH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TrisV₁₀-a)

Fórmula empírica	$\text{H}_2\text{O}_{28}\text{V}_{10}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{12}$, $\text{H}_{20}\text{O}_{10}$
Peso molecular	1628,16
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
Dimensões da cela	$a = 10,4309(7)$ Å $\alpha = 76,258(3)^\circ$ $b = 11,0433(8)$ Å $\beta = 71,873(3)^\circ$ $c = 13,5205(10)$ Å $\gamma = 65,063(2)^\circ$
Volume	$1331,90(17)$ Å ³
Z, Densidade calculada	1, 2,030 Mg/m ³
F(000)	824
Coeficiente de absorção	$1,797$ mm ⁻¹
Cor do cristal, formato	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	$0,393 \times 0,259 \times 0,124$ mm ³
Faixa de coleta de dados	$3,0$ a $27,5^\circ$
Índices limitantes	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$
Completeza até $\theta = 25,2^\circ$	99,8 %
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes
Transmissão máxima e mínima	0,7457 e 0,6310
Reflexões coletadas / únicas	60077 / 6114 [R(int) = 0,040]
Número de reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$]	5285
Estrutura determinada por:	Métodos de fase intrínseca, em SHELXT
Método de refinamento	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	6114 / 19 / 461
Qualidade de ajuste em F ²	1,066
Índices R finais(dados observados)	$R_1 = 0,024$, $wR_2 = 0,058$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,032$, $wR_2 = 0,061$
Reflexões ponderadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0268 \cdot P)^2 + 1,2699 \cdot P]^{-1}$ onde $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coeficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	$0,43$ e $-0,33$ e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao C(1)

TABELA A2. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado

	X	y	z	U(eq)
V(1)	45347(3)	66290(3)	49611(2)	44,5(6)
V(2)	78115(3)	47054(3)	41642(2)	55,8(7)
V(3)	68938(3)	36279(3)	26739(2)	70,7(7)
V(4)	36082(3)	54764(3)	34890(2)	64,7(7)
V(5)	60191(3)	66831(3)	26060(2)	61,9(7)
O(20)	48595(12)	76934(12)	38750(9)	76(2)
O(21)	93278(12)	44332(12)	44188(9)	87(2)
O(22)	77191(13)	25672(12)	18476(10)	110(2)
O(23)	20811(13)	57561(12)	32470(9)	90(2)
O(24)	61865(13)	78744(12)	17061(9)	100(2)
O(25)	63927(12)	24502(11)	40303(9)	69(2)
O(26)	64216(12)	59259(12)	52507(9)	59(2)
O(27)	71355(12)	34682(11)	53162(9)	57(2)
O(28)	83749(12)	35130(12)	32338(9)	72(2)
O(29)	75985(12)	61775(12)	31815(9)	70(2)
O(30)	56122(12)	50629(11)	39796(9)	63(2)
O(31)	49043(13)	40815(12)	26854(10)	78(2)
O(32)	68841(12)	52201(12)	18732(9)	74(2)
O(33)	41537(12)	67478(12)	26103(9)	76(2)
C(1)	16011(18)	13216(16)	58683(13)	77(3)
C(2)	7368(19)	10278(18)	52926(14)	104(3)
C(3)	31561(18)	10719(17)	52239(14)	101(3)
C(4)	15890(20)	4723(18)	69414(14)	114(3)
N(1)	8929(17)	27717(15)	60394(13)	82(3)
O(2)	-7213(14)	12876(13)	58978(11)	122(3)
O(3)	32012(14)	19707(13)	42702(10)	122(3)
O(4)	20242(15)	9722(14)	76085(11)	144(3)
C(5)	18185(19)	45452(18)	10795(14)	106(3)
C(6)	28330(20)	52890(20)	8640(15)	167(4)
C(7)	2773(19)	55782(18)	10915(14)	129(4)
C(8)	18415(19)	36031(18)	21122(14)	115(3)
N(5)	23112(17)	36952(17)	2152(12)	114(3)
O(6)	42901(16)	43871(17)	8147(12)	214(3)
O(7)	1764(15)	63970(14)	1048(10)	150(3)
O(8)	11541(14)	27029(13)	21673(10)	127(3)
O(1W)	51852(17)	88141(17)	95656(13)	244(3)
O(2W)	-2520(17)	12933(15)	94034(12)	209(3)
O(3W)	49967(16)	-4992(15)	74311(12)	184(3)
O(4W)	75063(17)	99(16)	74207(13)	247(3)
O(5W)	72013(17)	15543(17)	89141(13)	242(3)

TABELA A3. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(25)#	11,6846(12)	N(1)-H(2N1)	0,88(2)
V(1)-O(20)	1,6909(12)	N(1)-H(3N1)	0,92(2)
V(1)-O(26)	1,9175(12)	O(2)-H(2)	0,765(16)
V(1)-O(27)#1	1,9417(11)	O(3)-H(3)	0,780(16)
V(1)-O(30)#1	2,0974(12)	O(4)-H(4)	0,795(19)
V(1)-O(30)	2,1305(12)	C(5)-N(5)	1,500(2)
V(2)-O(21)	1,6122(12)	C(5)-C(6)	1,518(2)
V(2)-O(29)	1,8194(12)	C(5)-C(7)	1,527(2)
V(2)-O(28)	1,8266(12)	C(5)-C(8)	1,530(2)
V(2)-O(27)	1,9768(12)	C(6)-O(6)	1,414(2)
V(2)-O(26)	2,0111(12)	C(7)-O(7)	1,429(2)
V(2)-O(30)	2,2420(11)	C(8)-O(8)	1,429(2)
V(3)-O(22)	1,5919(12)	N(5)-H(1N5)	0,92(3)
V(3)-O(32)	1,8306(12)	N(5)-H(2N5)	0,89(3)
V(3)-O(28)	1,8688(12)	N(5)-H(3N5)	0,90(3)
V(3)-O(31)	1,9144(12)	O(6)-H(6C1)	0,797(17)
V(3)-O(25)	2,0424(12)	O(6)-H(6C2)	0,836(19)
V(3)-O(30)	2,3428(12)	O(7)-H(7)	0,834(18)
V(4)-O(23)	1,6129(12)	O(8)-H(8)	0,801(17)
V(4)-O(33)	1,7796(12)	O(1W)-H(1W1)	0,84(2)
V(4)-O(31)	1,8725(12)	O(1W)-H(2W1)	0,809(18)
V(4)-O(27)#1	1,9804(12)	O(2W)-H(1W2)	0,845(19)
V(4)-O(26)#1	2,0141(12)	O(2W)-H(2W2)	0,83(2)
V(4)-O(30)	2,2208(11)	O(2W)-H(3W2)	0,865(18)
V(5)-O(24)	1,5946(12)	O(3W)-H(1W3)	0,789(18)
V(5)-O(32)	1,8389(12)	O(3W)-H(2W3)	0,815(19)
V(5)-O(29)	1,8566(12)	O(4W)-H(1W4)	0,875(18)
V(5)-O(33)	1,9150(12)	O(4W)-H(2W4)	0,875(18)
V(5)-O(20)	2,0326(12)	O(5W)-H(1W5)	0,837(18)
V(5)-O(30)	2,3242(12)	O(5W)-H(2W5)	0,85(2)
O(31)-H(31)	0,82(2)	C(1)-N(1)	1,495(2)
C(3)-O(3)	1,430(2)	C(1)-C(3)	1,524(2)
C(4)-O(4)	1,424(2)	C(1)-C(2)	1,526(2)
N(1)-H(1N1) 0,84(2)		C(1)-C(4)	1,529(2)
		C(2)-O(2)	1,426(2)
O(25)#1-V(1)-O(20)	107,52(6)	V(1)-O(20)-V(5)	111,05(6)
O(25)#1-V(1)-O(26)	97,81(5)	V(1)#1-O(25)-V(3)	111,09(6)
O(20)-V(1)-O(26)	97,69(5)	V(1)-O(26)-V(2)	107,42(5)
O(25)#1-V(1)-O(27)#1	96,85(5)	V(1)-O(26)-V(4)#1	106,77(5)
O(20)-V(1)-O(27)#1	96,22(5)	V(2)-O(26)-V(4)#1	98,69(5)
O(26)-V(1)-O(27)#1	155,72(5)	V(1)#1-O(27)-V(2)	107,38(5)
O(25)#1-V(1)-O(30)#1	87,69(5)	V(1)#1-O(27)-V(4)#1	107,09(5)
O(20)-V(1)-O(30)#1	164,74(5)	V(2)-O(27)-V(4)#1	101,01(5)
O(26)-V(1)-O(30)#1	80,99(5)	V(2)-O(28)-V(3)	114,80(6)
O(27)#1-V(1)-O(30)#1	80,37(5)	V(2)-O(29)-V(5)	114,19(6)
O(25)#1-V(1)-O(30)	165,39(5)	V(1)#1-O(30)-V(1)	102,27(5)
O(20)-V(1)-O(30)	87,04(5)	V(1)#1-O(30)-V(4)	93,89(4)
O(26)-V(1)-O(30)	80,98(5)	V(1)-O(30)-V(4)	92,92(4)
O(27)#1-V(1)-O(30)	79,97(5)	V(1)#1-O(30)-V(2)	93,33(4)
O(30)#1-V(1)-O(30)	77,73(5)	V(1)-O(30)-V(2)	92,78(4)
O(21)-V(2)-O(29)	102,50(6)	V(4)-O(30)-V(2)	169,65(6)
O(21)-V(2)-O(28)	102,44(6)	V(1)#1-O(30)-V(5)	170,45(6)
O(29)-V(2)-O(28)	95,18(5)	V(1)-O(30)-V(5)	87,22(4)
O(21)-V(2)-O(27)	99,43(6)	V(4)-O(30)-V(5)	86,63(4)
O(29)-V(2)-O(27)	155,49(5)	V(2)-O(30)-V(5)	85,03(4)
O(28)-V(2)-O(27)	90,63(5)	V(1)#1-O(30)-V(3)	87,65(4)
O(21)-V(2)-O(26)	99,53(5)	V(1)-O(30)-V(3)	170,02(6)

O(29)-V(2)-O(26)	88,73(5)	V(4)-O(30)-V(3)	87,39(4)
O(28)-V(2)-O(26)	156,25(5)	V(2)-O(30)-V(3)	85,50(4)
O(27)-V(2)-O(26)	76,91(5)	V(5)-O(30)-V(3)	82,84(4)
O(21)-V(2)-O(30)	174,41(5)	V(4)-O(31)-V(3)	112,77(6)
O(29)-V(2)-O(30)	81,28(5)	V(4)-O(31)-H(31)	111(4)
O(28)-V(2)-O(30)	81,15(5)	V(3)-O(31)-H(31)	116(4)
O(27)-V(2)-O(30)	76,11(4)	V(3)-O(32)-V(5)	114,59(6)
O(26)-V(2)-O(30)	76,30(4)	V(4)-O(33)-V(5)	115,11(6)
O(22)-V(3)-O(32)	103,24(6)	N(1)-C(1)-C(3)	107,61(14)
O(22)-V(3)-O(28)	103,36(6)	N(1)-C(1)-C(2)	108,96(14)
O(32)-V(3)-O(28)	91,45(5)	C(3)-C(1)-C(2)	111,23(14)
O(22)-V(3)-O(31)	101,27(6)	N(1)-C(1)-C(4)	108,03(14)
O(32)-V(3)-O(31)	91,29(5)	C(3)-C(1)-C(4)	110,91(14)
O(28)-V(3)-O(31)	153,88(5)	C(2)-C(1)-C(4)	109,99(14)
O(22)-V(3)-O(25)	102,10(6)	O(2)-C(2)-C(1)	110,52(14)
O(32)-V(3)-O(25)	154,63(5)	O(3)-C(3)-C(1)	111,96(14)
O(28)-V(3)-O(25)	84,05(5)	O(4)-C(4)-C(1)	111,37(14)
O(31)-V(3)-O(25)	82,42(5)	C(1)-N(1)-H(1N1)	112,7(16)
O(22)-V(3)-O(30)	175,50(6)	C(1)-N(1)-H(2N1)	110,1(14)
O(32)-V(3)-O(30)	81,08(5)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	108(2)
O(28)-V(3)-O(30)	77,62(5)	C(1)-N(1)-H(3N1)	111,1(14)
O(31)-V(3)-O(30)	77,17(5)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	106(2)
O(25)-V(3)-O(30)	73,56(4)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	109(2)
O(23)-V(4)-O(33)	102,44(6)	C(2)-O(2)-H(2)	110,5(17)
O(23)-V(4)-O(31)	101,89(6)	C(3)-O(3)-H(3)	109,2(18)
O(33)-V(4)-O(31)	95,02(6)	C(4)-O(4)-H(4)	113(3)
O(23)-V(4)-O(27)#1	99,20(5)	N(5)-C(5)-C(6)	108,46(15)
O(33)-V(4)-O(27)#1	91,98(5)	N(5)-C(5)-C(7)	109,53(14)
O(31)-V(4)-O(27)#1	155,76(5)	C(6)-C(5)-C(7)	108,64(15)
O(23)-V(4)-O(26)#1	99,68(6)	N(5)-C(5)-C(8)	107,37(15)
O(33)-V(4)-O(26)#1	156,54(5)	C(6)-C(5)-C(8)	112,51(15)
O(31)-V(4)-O(26)#1	87,98(5)	C(7)-C(5)-C(8)	110,28(14)
O(27)#1-V(4)-O(26)#1	76,76(5)	O(6)-C(6)-C(5)	111,56(16)
O(23)-V(4)-O(30)	174,67(5)	O(7)-C(7)-C(5)	112,19(14)
O(33)-V(4)-O(30)	81,52(5)	O(8)-C(8)-C(5)	110,52(14)
O(31)-V(4)-O(30)	81,17(5)	C(5)-N(5)-H(1N5)	112,6(16)
O(27)#1-V(4)-O(30)	76,95(4)	C(5)-N(5)-H(2N5)	112,3(16)
O(26)#1-V(4)-O(30)	75,95(4)	H(1N5)-N(5)-H(2N5)	107(2)
O(24)-V(5)-O(32)	102,18(6)	C(5)-N(5)-H(3N5)	112,3(16)
O(24)-V(5)-O(29)	103,64(6)	H(1N5)-N(5)-H(3N5)	104(2)
O(32)-V(5)-O(29)	92,91(5)	H(2N5)-N(5)-H(3N5)	108(2)
O(24)-V(5)-O(33)	101,50(6)	C(6)-O(6)-H(6C1)	131(2)
O(32)-V(5)-O(33)	89,05(5)	C(6)-O(6)-H(6C2)	106(4)
O(29)-V(5)-O(33)	153,76(5)	H(6C1)-O(6)-H(6C2)	108(4)
O(24)-V(5)-O(20)	101,66(6)	C(7)-O(7)-H(7)	114(2)
O(32)-V(5)-O(20)	155,91(5)	C(8)-O(8)-H(8)	112,0(19)
O(29)-V(5)-O(20)	84,77(5)	H(1W1)-O(1W)-H(2W1)	116(5)
O(33)-V(5)-O(20)	82,90(5)	H(1W2)-O(2W)-H(2W2)	97(5)
O(24)-V(5)-O(30)	175,72(5)	H(1W2)-O(2W)-H(3W2)	119(4)
O(32)-V(5)-O(30)	81,43(5)	H(2W2)-O(2W)-H(3W2)	103(5)
O(29)-V(5)-O(30)	78,31(5)	H(1W3)-O(3W)-H(2W3)	108(4)
O(33)-V(5)-O(30)	76,12(5)	H(1W4)-O(4W)-H(2W4)	110(3)
O(20)-V(5)-O(30)	74,61(4)	H(1W5)-O(5W)-H(2W5)	102(5)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A4. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	48,9(13)	44,7(13)	40,0(13)	-5,5(10)	-7,1(10)	-20,1(10)
V(2)	45,5(13)	74,0(14)	49,1(14)	-6,6(11)	-5,8(10)	-28,0(11)
V(3)	90,6(14)	70,1(14)	47,0(14)	-18,0(11)	3,7(11)	-34,8(11)
V(4)	54,8(13)	96,8(14)	46,5(14)	-6,0(11)	-16,7(10)	-30,7(11)
V(5)	74,9(13)	67,8(14)	40,4(13)	0,4(10)	-8,1(10)	-31,8(11)
O(20)	86(6)	72(6)	72(6)	-3(5)	-22(5)	-33(5)
O(21)	69(5)	109(6)	86(6)	-10(5)	-16(5)	-38(5)
O(22)	137(6)	99(6)	84(6)	-27(5)	-6(5)	-41(5)
O(23)	74(6)	127(6)	78(6)	-25(5)	-24(5)	-34(5)
O(24)	133(6)	99(6)	70(6)	4(5)	-19(5)	-56(5)
O(25)	74(5)	59(6)	68(6)	-6(4)	-15(4)	-23(4)
O(26)	62(5)	62(5)	61(6)	-12(4)	-15(4)	-29(4)
O(27)	53(5)	63(5)	52(6)	-8(4)	-10(4)	-21(4)
O(28)	67(5)	85(6)	63(6)	-20(5)	-3(4)	-30(5)
O(29)	74(5)	87(6)	56(6)	-10(4)	-8(4)	-40(5)
O(30)	56(5)	68(6)	66(6)	-10(5)	-9(4)	-26(4)
O(31)	78(6)	103(6)	58(6)	-26(5)	-11(4)	-35(5)
O(32)	77(5)	91(6)	52(6)	-2(5)	-11(4)	-38(5)
O(33)	77(5)	87(6)	57(6)	-1(5)	-17(4)	-26(5)
C(1)	87(8)	44(8)	97(8)	-21(6)	-24(6)	-16(6)
C(2)	111(8)	97(8)	123(9)	-35(7)	-34(7)	-41(7)
C(3)	86(8)	96(8)	110(8)	-17(7)	-16(6)	-28(6)
C(4)	146(8)	87(8)	116(9)	2(7)	-43(7)	-50(7)
N(1)	76(7)	68(7)	107(8)	-23(6)	-32(6)	-18(6)
O(2)	80(6)	99(6)	182(7)	21(5)	-56(5)	-32(5)
O(3)	170(6)	126(6)	100(6)	-19(5)	-10(5)	-99(5)
O(4)	172(7)	168(7)	126(7)	3(5)	-81(5)	-75(6)
C(5)	125(8)	154(9)	56(8)	-8(7)	-19(6)	-72(7)
C(6)	191(9)	268(11)	97(9)	1(8)	-34(7)	-152(8)
C(7)	142(9)	142(9)	88(8)	-4(7)	-24(7)	-47(7)
C(8)	112(8)	159(9)	80(8)	3(7)	-20(6)	-69(7)
N(5)	98(7)	164(8)	63(7)	-15(6)	-3(6)	-44(7)
O(6)	161(7)	348(10)	159(8)	5(7)	-38(6)	-139(7)
O(7)	180(7)	160(7)	123(7)	25(5) -	66(5)	-78(6)
O(8)	95(6)	125(6)	135(7)	-16(5)	10(5)	-45(5)
O(1W)	247(8)	276(8)	144(8)	-11(6)	-53(6)	-40(7)
O(2W)	206(8)	205(8)	214(8)	-27(6)	-62(6)	-64(6)
O(3W)	181(7)	205(8)	176(7)	-73(6)	-30(6)	-66(6)
O(4W)	268(8)	171(8)	269(9)	1(6)	-40(7)	-85(7)
O(5W)	265(8)	223(8)	226(8)	51(7)	-128(7)	-73(7)

TABELA A5. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(2A)	727	1599	4607	12	1
H(2B)	1211	74	5161	12	1
H(3A)	3713	1186	5645	12	1
H(3B)	3628	133	5057	12	1
H(4A)	596	479	7274	14	1
H(4B)	2257	-470	6850	14	1
H(6A)	2775	5884	191	20	1
H(6B)	2515	5860	1426	20	1
H(7A)	-400	5103	1270	15	1
H(7B)	-25	6162	1643	15	1
H(8A)	2861	3080	2165	14	1
H(8B)	1328	4141	2708	14	1
H(31)	4730(70)	4220(60)	2110(30)	180(30)	1
H(1N1)	10(30)	2990(20)	6357(18)	15(6)	1
H(2N1)	1350(20)	2950(20)	6403(18)	15(6)	1
H(3N1)	910(20)	3320(20)	5410(20)	18(6)	1
H(1N5)	1620(30)	3380(30)	210(20)	27(7)	1
H(2N5)	2510(30)	4140(20)	-410(20)	23(6)	1
H(3N5)	3100(30)	2950(30)	283(19)	24(6)	1
H(2)	-1250(20)	1907(18)	5640(16)	10(5)	1
H(3)	3360(20)	2570(20)	4348(18)	17(6)	1
H(4)	2850(20)	570(40)	7640(40)	105(16)	1
H(6C1)	4660(30)	3592(18)	820(20)	13(7)	0,8
H(6C2)	4800(50)	4730(50)	320(30)	29(15)	0,5
H(7)	200(40)	7150(20)	80(30)	61(11)	1
H(8)	313(19)	2980(30)	2470(20)	32(7)	1
H(1W1)	4470(40)	8680(60)	9990(40)	170(30)	1
H(2W1)	5150(40)	9000(30)	8957(16)	55(10)	1
H(1W2)	520(30)	1110(50)	8920(30)	40(13)	0,6
H(2W2)	-30(70)	540(30)	9770(40)	22(16)	0,4
H(3W2)	-1050(30)	1390(40)	9270(30)	82(13)	1
H(1W3)	5390(30)	-1050(30)	7040(20)	54(10)	1
H(2W3)	5500(40)	-60(40)	7320(40)	114(18)	1
H(1W4)	8030(30)	370(30)	6895(19)	50(9)	1
H(2W4)	7960(30)	-863(18)	7520(20)	48(9)	1
H(1W5)	6780(40)	2240(30)	8540(30)	74(12)	1
H(2W5)	7290(80)	930(60)	8600(60)	140(30)	0,7

TABELA A6. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(25)#1-V(1)-O(20)-V(5)	178,73(6)	V(2)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-87,20(7)
(26)-V(1)-O(20)-V(5)	77,99(6)	V(5)-V(4)-O(31)-V(3)	37,40(6)
O(27)#1-V(1)-O(20)-V(5)	-82,05(6)	O(22)-V(3)-O(32)-V(5)	-179,01(7)
O(30)#1-V(1)-O(20)-V(5)	-6,0(2)	O(28)-V(3)-O(32)-V(5)	-74,93(7)
O(30)-V(1)-O(20)-V(5)	-2,49(6)	O(31)-V(3)-O(32)-V(5)	79,09(7)
V(3)#1-V(1)-O(20)-V(5)	-179,73(2)	O(25)-V(3)-O(32)-V(5)	4,19(16)
O(21)-V(2)-O(28)-V(3)	-175,61(7)	O(30)-V(3)-O(32)-V(5)	2,30(6)
O(29)-V(2)-O(28)-V(3)	-71,57(7)	V(1)#1-V(3)-O(32)-V(5)	2,90(8)
O(27)-V(2)-O(28)-V(3)	84,59(7)	V(2)-V(3)-O(32)-V(5)	-44,13(5)
O(26)-V(2)-O(28)-V(3)	27,09(17)	O(24)-V(5)-O(32)-V(3)	-179,97(7)
O(30)-V(2)-O(28)-V(3)	8,75(6)	O(29)-V(5)-O(32)-V(3)	75,40(7)
V(4)#1-V(2)-O(28)-V(3)	84,04(7)	O(33)-V(5)-O(32)-V(3)	-78,41(7)
V(5)-V(2)-O(28)-V(3)	-40,24(6)	O(20)-V(5)-O(32)-V(3)	-8,29(16)
O(22)-V(3)-O(28)-V(2)	176,04(7)	O(30)-V(5)-O(32)-V(3)	-2,31(6)
O(32)-V(3)-O(28)-V(2)	72,07(7)	V(1)-V(5)-O(32)-V(3)	-2,97(8)
O(31)-V(3)-O(28)-V(2)	-23,83(16)	V(2)-V(5)-O(32)-V(3)	44,53(5)
O(25)-V(3)-O(28)-V(2)	-82,90(7)	V(4)-V(5)-O(32)-V(3)	-48,17(5)
O(30)-V(3)-O(28)-V(2)	-8,47(6)	O(23)-V(4)-O(33)-V(5)	-176,55(6)
V(1)#1-V(3)-O(28)-V(2)	-52,27(5)	O(31)-V(4)-O(33)-V(5)	-73,19(7)
V(5)-V(3)-O(28)-V(2)	40,29(6)	O(27)#1-V(4)-O(33)-V(5)	83,58(7)
O(21)-V(2)-O(29)-V(5)	174,40(6)	O(26)#1-V(4)-O(33)-V(5)	23,33(17)
O(28)-V(2)-O(29)-V(5)	70,41(7)	O(30)-V(4)-O(33)-V(5)	7,09(6)
O(27)-V(2)-O(29)-V(5)	-32,61(16)	V(2)#1-V(4)-O(33)-V(5)	82,67(7)
O(26)-V(2)-O(29)-V(5)	-86,12(6)	N(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-60,56(18)
O(30)-V(2)-O(29)-V(5)	-9,79(6)	C(3)-C(1)-C(2)-O(2)	-179,03(14)
V(4)#1-V(2)-O(29)-V(5)	-85,48(7)	C(4)-C(1)-C(2)-O(2)	57,69(18)
V(3)-V(2)-O(29)-V(5)	39,12(5)	N(1)-C(1)-C(3)-O(3)	-54,96(18)
O(24)-V(5)-O(29)-V(2)	-174,38(7)	C(2)-C(1)-C(3)-O(3)	64,32(18)
O(32)-V(5)-O(29)-V(2)	-71,09(7)	C(4)-C(1)-C(3)-O(3)	-172,92(14)
O(33)-V(5)-O(29)-V(2)	22,67(15)	N(1)-C(1)-C(4)-O(4)	-45,11(18)
O(20)-V(5)-O(29)-V(2)	84,86(7)	C(3)-C(1)-C(4)-O(4)	72,61(18)
O(30)-V(5)-O(29)-V(2)	9,53(6)	C(2)-C(1)-C(4)-O(4)	-163,93(14)
V(1)-V(5)-O(29)-V(2)	54,24(5)	N(5)-C(5)-C(6)-O(6)	-59,45(19)
V(3)-V(5)-O(29)-V(2)	-39,49(5)	C(7)-C(5)-C(6)-O(6)	-178,44(15)
V(4)-V(5)-O(29)-V(2)	10,32(8)	C(8)-C(5)-C(6)-O(6)	59,2(2)
O(23)-V(4)-O(31)-V(3)	173,55(7)	N(5)-C(5)-C(7)-O(7)	-56,40(19)
O(33)-V(4)-O(31)-V(3)	69,70(7)	C(6)-C(5)-C(7)-O(7)	61,91(19)
O(27)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-36,52(16)	C(8)-C(5)-C(7)-O(7)	-174,35(14)
O(26)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-86,98(7)	N(5)-C(5)-C(8)-O(8)	-47,18(18)
O(30)-V(4)-O(31)-V(3)	-10,90(6)	C(6)-C(5)-C(8)-O(8)	-166,44(15)
		C(7)-C(5)-C(8)-O(8)	72,10(18)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A7. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(4)-H(4B)...O(25)#2	0,99	2,40	3,337(2)	157,0
C(6)-H(6B)...O(23)	0,99	2,34	3,184(2)	142,1
O(31)-H(31)...O(6)	0,82(2)	1,89(2)	2,7096(19)	175(6)
N(1)-H(1N1)...O(23)#3	0,84(2)	2,01(2)	2,7978(19)	156(2)
N(1)-H(2N1)...O(29)#1	0,88(2)	2,00(2)	2,8434(19)	161(2)
N(1)-H(3N1)...O(21)#4	0,92(2)	2,22(2)	2,936(2)	134,7(19)
N(5)-H(1N5)...O(7)#5	0,92(3)	1,95(3)	2,806(2)	153(2)
N(5)-H(2N5)...O(32)#6	0,89(3)	1,93(3)	2,807(2)	169(2)
N(5)-H(3N5)...O(1W)#1	0,90(3)	2,03(3)	2,928(2)	176(2)
O(1W)-H(1W1)...O(5W)#7	0,84(2)	1,97(2)	2,804(2)	175(6)
O(1W)-H(2W1)...O(3W)#8	0,809(18)	2,042(18)	2,851(2)	179(3)
O(2W)-H(1W2)...O(4)	0,845(19)	1,96(2)	2,787(2)	167(5)
O(2W)-H(3W2)...O(5W)#4	0,865(18)	1,953(19)	2,817(2)	177(4)
O(2W)-H(2W2)...O(2W)#9	0,83(2)	2,02(2)	2,848(3)	171(6)
O(3W)-H(1W3)...O(3)#2	0,789(18)	2,08(2)	2,824(2)	158(3)
O(3W)-H(2W3)...O(4W)	0,815(19)	2,17(3)	2,895(2)	148(5)
O(4W)-H(1W4)...O(2)#10	0,875(18)	1,980(19)	2,846(2)	170(3)
O(4W)-H(2W4)...O(8)#2	0,875(18)	1,847(18)	2,720(2)	175(3)
O(5W)-H(1W5)...O(33)#1	0,837(18)	1,95(2)	2,7391(19)	156(4)
O(5W)-H(2W5)...O(4W)	0,85(2)	2,00(4)	2,805(2)	158(7)
O(3)-H(3)...O(26)#1	0,780(16)	1,985(17)	2,7593(17)	172(2)
O(2)-H(2)...O(27)#4	0,765(16)	1,909(16)	2,6589(17)	167(2)
O(4)-H(4)...O(3W)	0,795(19)	2,00(2)	2,790(2)	169(5)
O(6)-H(6C2)...O(6)#6	0,836(19)	1,84(2)	2,669(3)	173(6)
O(7)-H(7)...O(2W)#3	0,834(18)	2,03(2)	2,822(2)	158(3)
O(8)-H(8)...O(28)#4	0,801(17)	1,867(17)	2,6661(17)	176(3)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+1,-y,-z+1; #3 -x,-y+1,-z+1; #4 x-1,y,z; #5 -x,-y+1,-z; #6 -x+1,-y+1,-z; #7 -x+1,-y+1,-z+2; #8 x,y+1,z; #9 -x,-y,-z+2; #10 x+1,y,z

ANEXO 3

TABELA A8. Dados cristalográficos e de refinamento para (trisH)₆[V₁₀O₂₈] (TrisV₁₀-b)

Fórmula empírica	O ₂₈ V ₁₀ , 6(C ₄ H ₁₂ NO ₃)
Peso molecular	1690,27
Temperatura	300(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária	a = 10,3934(6) Å α = 90 °
	b = 16,3523(11) Å β = 91,132(2) °
	c = 15,9974(10) Å γ = 90 °
Volume	2718,3(3) Å ³
Z, densidade calculada	2, 2,065 Mg/m ³
F(000)	1712
Coeficiente de absorção	1,761 mm ⁻¹
Cor do cristal, formato	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,152 x 0,125 x 0,106 mm
Faixa de coleta de dados	3,17 a 27 °,
Índices limitantes	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Completeza até θ = 25,2 °	99,8 %
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes
Transmissão máxima e mínima	0,7455 e 0,7080
Reflexões coletadas	128169
Número de reflexões únicas	5923 [R(int) = 0,094]
Número de reflexões observadas [I > 2σ(I)]	4646
Método de refinamento	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	5923 / 7 / 510
Qualidade de ajuste em F ²	1,033
Índices R finais (dados observados)	R ₁ = 0,034, wR ₂ = 0,074
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,054, wR ₂ = 0,079
Coeficiente de extinção	n/a
Reflexões ponderadas	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0324*P) ² + 4,1605*P] ⁻¹ onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Maior diferença entre pico e buraco	1,72 e -0,53 e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao H(12F)

TABELA A9. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^4$). $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	$U(\text{eq})$	F.O.
V(1)	46991(4)	57227(3)	43059(3)	101,5(10)	1
V(2)	29618(4)	55087(3)	58847(3)	113,1(10)	1
V(3)	48209(4)	69792(3)	57399(3)	169,7(12)	1
V(4)	71430(4)	58186(3)	54898(3)	128,3(11)	1
V(5)	53772(4)	56377(3)	70411(3)	167,4(12)	1
O(20)	44424(17)	55580(12)	32759(11)	162(4)	1
O(21)	14313(17)	54042(12)	60206(12)	179(4)	1
O(22)	46880(20)	79544(13)	57245(14)	282(5)	1
O(23)	86759(17)	59164(12)	53580(12)	188(4)	1
O(24)	56640(20)	55874(15)	80214(12)	301(5)	1
O(25)	45443(17)	67294(11)	44741(12)	172(4)	1
O(26)	65579(16)	56618(11)	43014(11)	113(4)	1
O(27)	29855(15)	54045(11)	46420(11)	112(4)	1
O(28)	31244(16)	66015(11)	58007(12)	150(4)	1
O(29)	36190(16)	54401(12)	69550(11)	153(4)	1
O(30)	50499(15)	55753(11)	55893(11)	111(4)	1
O(31)	65780(17)	68613(12)	54664(12)	178(4)	1
O(32)	51487(17)	67359(12)	68232(12)	195(4)	1
O(33)	70747(17)	57001(12)	66197(11)	177(4)	1
C(1)	76420(30)	43589(18)	101196(17)	187(6)	1
C(2)	67650(30)	45180(20)	108570(20)	242(7)	1
C(3)	80270(30)	51480(20)	96860(20)	253(7)	1
C(4)	69620(30)	37870(20)	95000(20)	244(7)	1
N(1)	88430(20)	39527(17)	104352(17)	189(5)	1
O(2)	74590(20)	49226(14)	115031(15)	275(5)	1
O(3)	90970(20)	50192(15)	91552(15)	304(6)	1
O(4)	66550(20)	30165(14)	98474(15)	268(5)	1
C(5)	144890(30)	23916(18)	79708(18)	208(6)	1
C(6)	134020(30)	19270(20)	75320(18)	213(6)	1
C(7)	142540(40)	32960(20)	79870(20)	361(9)	1
C(8A)*	157620(50)	20950(40)	75290(40)	263(14)	0,649(7)
O(8A)*	168620(30)	23810(20)	79780(20)	334(12)	0,649(7)
C(8B)*	157990(90)	23730(70)	76500(70)	280(30)	0,351(7)
O(8B)*	160770(80)	15450(50)	75420(50)	520(30)	0,351(7)
N(5)	145370(30)	21062(19)	88605(17)	218(6)	1
O(6)	133550(20)	21238(15)	66721(13)	300(5)	1
O(7)	132520(40)	34318(19)	85490(20)	671(10)	1
C(9)	94770(30)	36028(18)	66657(17)	183(6)	1
C(10)	108170(30)	36140(20)	70620(20)	257(7)	1
C(11)	84950(30)	38940(20)	72980(20)	316(8)	1
C(12A)*	89460(60)	27860(30)	63570(30)	206(15)	0,574(7)
O(12A)*	94620(40)	25590(30)	55850(20)	324(14)	0,574(7)
C(12B)*	93510(100)	27240(50)	63080(50)	320(20)	0,426(7)
O(12B)*	84700(60)	27200(40)	55930(40)	410(20)	0,426(7)
N(9)	94510(30)	41827(16)	59456(16)	167(5)	1
O(10)	117500(20)	33602(16)	64752(16)	341(6)	1
O(11)	86900(30)	47243(18)	75220(15)	406(7)	1

*Átomos com desordem refinados isotropicamente

TABELA A10. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(25)	1,6763(19)	C(3)-H(3B)	0,94(4)
V(1)-O(20)	1,6857(18)	C(4)-O(4)	1,417(4)
V(1)-O(26)	1,9346(17)	C(4)-H(4A)	0,97(4)
V(1)-O(27)	1,9416(17)	C(4)-H(4B)	0,90(4)
V(1)-O(30)	2,0920(17)	N(1)-H(1N1)	0,88(4)
V(1)-O(30)#1	2,1447(18)	N(1)-H(2N1)	0,86(4)
V(1)-V(3)	3,0803(7)	N(1)-H(3N1)	0,88(4)
V(1)-V(5)#1	3,0972(7)	O(2)-H(2)	0,71(4)
V(2)-O(21)	1,6188(18)	O(3)-H(3)	0,74(3)
V(2)-O(28)	1,8001(19)	O(4)-H(4)	0,74(4)
V(2)-O(29)	1,8342(18)	C(5)-C(8B)*	1,464(9)
V(2)-O(27)	1,9959(18)	C(5)-N(5)	1,498(4)
V(2)-O(26)#1	2,0019(18)	C(5)-C(7)	1,499(5)
V(2)-O(30)	2,2328(16)	C(5)-C(6)	1,522(4)
V(2)-V(4)#1	3,0901(6)	C(5)-C(8A)*	1,587(6)
V(2)-V(5)	3,0961(6)	C(6)-O(6)	1,413(4)
V(2)-V(3)	3,0962(7)	C(6)-H(6A)	0,98(3)
V(3)-O(22)	1,601(2)	C(6)-H(6B)	0,97(4)
V(3)-O(32)	1,804(2)	C(7)-O(7)	1,407(5)
V(3)-O(28)	1,8726(18)	C(7)-H(7A)	1,03(4)
V(3)-O(31)	1,8961(18)	C(7)-H(7B)	0,89(3)
V(3)-O(25)	2,080(2)	C(8A)*-O(8A)*	1,418(6)
V(3)-O(30)	2,3209(18)	C(8B)*-O(8B)*	1,397(11)
V(3)-V(5)	3,0712(7)	N(5)-H(1N5)	0,87(4)
V(3)-V(4)	3,1023(6)	N(5)-H(2N5)	0,85(4)
V(4)-O(23)	1,6192(18)	N(5)-H(3N5)	0,79(4)
V(4)-O(31)	1,803(2)	O(6)-H(6)	0,74(4)
V(4)-O(33)	1,8206(19)	O(7)-H(7)	0,80(2)
V(4)-O(26)	2,0010(18)	C(9)-N(9)	1,492(4)
V(4)-O(27)#1	2,0154(18)	C(9)-C(10)	1,519(4)
V(4)-O(30)	2,2203(17)	C(9)-C(12A)*	1,523(6)
V(5)-O(24)	1,593(2)	C(9)-C(11)	1,527(4)
V(5)-O(32)	1,844(2)	C(9)-C(12B)*	1,552(9)
V(5)-O(29)	1,8582(18)	C(10)-O(10)	1,425(4)
V(5)-O(33)	1,9038(18)	C(10)-H(10A)	0,82(3)
V(5)-O(20)#1	2,030(2)	C(10)-H(10B)	0,96(3)
V(5)-O(30)	2,3430(17)	C(11)-O(11)	1,417(5)
C(1)-N(1)	1,493(4)	C(11)-H(11A)	0,91(3)
C(1)-C(3)	1,522(4)	C(11)-H(11B)	0,90(4)
C(1)-C(4)	1,526(4)	C(12A)*-O(12A)*	1,406(7)
C(1)-C(2)	1,527(4)	C(12B)*-O(12B)*	1,451(9)
C(2)-O(2)	1,414(4)	N(9)-H(1N9)	0,89(4)
C(2)-H(2A)	0,97(3)	N(9)-H(2N9)	0,82(4)
C(2)-H(2B)	0,95(3)	N(9)-H(3N9)	0,84(4)
C(3)-O(3)	1,427(4)	O(10)-H(10)	0,82(4)
C(3)-H(3A)	0,92(4)	O(11)-H(11)	0,76(4)
O(25)-V(1)-O(20)	107,46(10)	V(1)#1-O(30)-V(4)	93,73(7)
O(25)-V(1)-O(26)	98,64(8)	V(1)-O(30)-V(2)	93,56(6)
O(20)-V(1)-O(26)	97,29(8)	V(1)#1-O(30)-V(2)	93,00(7)
O(25)-V(1)-O(27)	97,31(8)	V(4)-O(30)-V(2)	169,02(9)
O(20)-V(1)-O(27)	95,71(8)	V(1)-O(30)-V(3)	88,38(7)
O(26)-V(1)-O(27)	155,34(8)	V(1)#1-O(30)-V(3)	169,52(9)
O(25)-V(1)-O(30)	88,34(8)	V(4)-O(30)-V(3)	86,15(6)
O(20)-V(1)-O(30)	164,16(8)	V(2)-O(30)-V(3)	85,65(6)
O(26)-V(1)-O(30)	80,97(7)	V(1)-O(30)-V(5)	170,72(9)
O(27)-V(1)-O(30)	80,82(7)	V(1)#1-O(30)-V(5)	87,16(6)
O(25)-V(1)-O(30)#1	166,23(8)	V(4)-O(30)-V(5)	86,56(6)

O(20)-V(1)-O(30)#1	86,27(8)	V(2)-O(30)-V(5)	85,12(6)
O(26)-V(1)-O(30)#1	80,18(7)	V(3)-O(30)-V(5)	82,37(6)
O(27)-V(1)-O(30)#1	79,86(7)	V(4)-O(31)-V(3)	113,95(10)
O(30)-V(1)-O(30)#1	77,92(7)	V(3)-O(32)-V(5)	114,69(10)
O(21)-V(2)-O(28)	102,05(9)	V(4)-O(33)-V(5)	114,32(9)
O(21)-V(2)-O(29)	102,53(9)	N(1)-C(1)-C(3)	107,8(2)
O(28)-V(2)-O(29)	95,55(9)	N(1)-C(1)-C(4)	108,7(2)
O(21)-V(2)-O(27)	98,99(8)	C(3)-C(1)-C(4)	110,2(3)
O(28)-V(2)-O(27)	90,42(8)	N(1)-C(1)-C(2)	108,8(2)
O(29)-V(2)-O(27)	155,90(8)	C(3)-C(1)-C(2)	112,0(3)
O(21)-V(2)-O(26)#1	99,65(9)	C(4)-C(1)-C(2)	109,2(2)
O(28)-V(2)-O(26)#1	156,06(8)	O(2)-C(2)-C(1)	109,9(2)
O(29)-V(2)-O(26)#1	89,48(8)	O(2)-C(2)-H(2A)	110,6(17)
O(27)-V(2)-O(26)#1	76,24(7)	C(1)-C(2)-H(2A)	109,9(18)
O(21)-V(2)-O(30)	174,47(9)	O(2)-C(2)-H(2B)	112,4(19)
O(28)-V(2)-O(30)	80,95(7)	C(1)-C(2)-H(2B)	107,0(19)
O(29)-V(2)-O(30)	81,66(7)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107(3)
O(27)-V(2)-O(30)	76,24(6)	O(3)-C(3)-C(1)	111,2(3)
O(26)#1-V(2)-O(30)	76,64(7)	O(3)-C(3)-H(3A)	111(2)
O(22)-V(3)-O(32)	104,42(11)	C(1)-C(3)-H(3A)	110(2)
O(22)-V(3)-O(28)	104,38(10)	O(3)-C(3)-H(3B)	110(2)
O(32)-V(3)-O(28)	92,15(8)	C(1)-C(3)-H(3B)	110(2)
O(22)-V(3)-O(31)	100,42(10)	H(3A)-C(3)-H(3B)	104(3)
O(32)-V(3)-O(31)	91,99(9)	O(4)-C(4)-C(1)	113,2(3)
O(28)-V(3)-O(31)	152,95(8)	O(4)-C(4)-H(4A)	110(2)
O(22)-V(3)-O(25)	99,81(10)	C(1)-C(4)-H(4A)	108(2)
O(32)-V(3)-O(25)	155,74(9)	O(4)-C(4)-H(4B)	107(2)
O(28)-V(3)-O(25)	82,74(8)	C(1)-C(4)-H(4B)	109(2)
O(31)-V(3)-O(25)	82,57(8)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109(3)
O(22)-V(3)-O(30)	173,07(9)	C(1)-N(1)-H(1N1)	110(2)
O(32)-V(3)-O(30)	82,17(8)	C(1)-N(1)-H(2N1)	110(2)
O(28)-V(3)-O(30)	77,16(7)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	116(3)
O(31)-V(3)-O(30)	76,96(7)	C(1)-N(1)-H(3N1)	109(2)
O(25)-V(3)-O(30)	73,57(7)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	108(3)
O(23)-V(4)-O(31)	102,99(9)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	103(3)
O(23)-V(4)-O(33)	101,39(9)	C(2)-O(2)-H(2)	111(3)
O(31)-V(4)-O(33)	95,87(9)	C(3)-O(3)-H(3)	115(3)
O(23)-V(4)-O(26)	99,81(9)	C(4)-O(4)-H(4)	113(3)
O(31)-V(4)-O(26)	90,50(8)	C(8B)*-C(5)-N(5)	108,2(5)
O(33)-V(4)-O(26)	155,85(8)	C(8B)*-C(5)-C(7)	100,3(5)
O(23)-V(4)-O(27)#1	98,49(9)	N(5)-C(5)-C(7)	107,0(3)
O(31)-V(4)-O(27)#1	156,24(8)	C(8B)*-C(5)-C(6)	121,0(5)
O(33)-V(4)-O(27)#1	89,68(8)	N(5)-C(5)-C(6)	107,0(2)
O(26)-V(4)-O(27)#1	75,82(7)	C(7)-C(5)-C(6)	112,4(3)
O(23)-V(4)-O(30)	174,29(9)	N(5)-C(5)-C(8A)*	108,4(3)
O(31)-V(4)-O(30)	81,48(7)	C(7)-C(5)-C(8A)*	116,5(3)
O(33)-V(4)-O(30)	81,51(7)	C(6)-C(5)-C(8A)*	105,1(3)
O(26)-V(4)-O(30)	76,43(7)	O(6)-C(6)-C(5)	110,2(2)
O(27)#1-V(4)-O(30)	76,51(7)	O(6)-C(6)-H(6A)	109(2)
O(24)-V(5)-O(32)	104,92(11)	O(6)-C(6)-H(6B)	106(2)
O(24)-V(5)-O(29)	103,22(10)	C(5)-C(6)-H(6B)	113(2)
O(32)-V(5)-O(29)	91,86(8)	H(6A)-C(6)-H(6B)	105(3)
O(24)-V(5)-O(33)	101,24(9)	O(7)-C(7)-C(5)	106,9(3)
O(32)-V(5)-O(33)	89,87(9)	O(7)-C(7)-H(7A)	104(2)
O(29)-V(5)-O(33)	154,14(8)	C(5)-C(7)-H(7A)	114(2)
O(24)-V(5)-O(20)#1	100,36(10)	O(7)-C(7)-H(7B)	112(2)
O(32)-V(5)-O(20)#1	154,59(8)	C(5)-C(7)-H(7B)	108(2)
O(29)-V(5)-O(20)#1	84,81(8)	H(7A)-C(7)-H(7B)	112(3)
O(33)-V(5)-O(20)#1	82,66(8)	O(8A)*-C(8A)*-C(5)	110,2(4)
O(24)-V(5)-O(30)	174,02(10)	O(8B)*-C(8B)*-C(5)	105,0(7)

O(32)-V(5)-O(30)	80,75(8)	C(5)-N(5)-H(1N5)	109(3)
O(29)-V(5)-O(30)	78,20(7)	C(5)-N(5)-H(2N5)	113(2)
O(33)-V(5)-O(30)	76,62(7)	H(1N5)-N(5)-H(2N5)	104(3)
O(20)#1-V(5)-O(30)	73,90(7)	C(5)-N(5)-H(3N5)	113(2)
O(24)-V(5)-V(3)	137,17(9)	H(1N5)-N(5)-H(3N5)	111(4)
O(32)-V(5)-V(3)	32,26(6)	H(2N5)-N(5)-H(3N5)	108(3)
O(29)-V(5)-V(3)	84,39(6)	C(6)-O(6)-H(6)	107(3)
O(33)-V(5)-V(3)	83,40(6)	C(7)-O(7)-H(7)	102(5)
O(20)#1-V(5)-V(3)	122,40(5)	N(9)-C(9)-C(10)	108,5(2)
O(30)-V(5)-V(3)	48,51(5)	N(9)-C(9)-C(12A)*	107,8(3)
O(24)-V(5)-V(2)	135,94(8)	C(10)-C(9)-C(12A)*	117,9(4)
O(32)-V(5)-V(2)	81,57(6)	N(9)-C(9)-C(11)	108,1(2)
O(29)-V(5)-V(2)	32,78(6)	C(10)-C(9)-C(11)	109,8(3)
O(33)-V(5)-V(2)	122,56(6)	C(12A)*-C(9)-C(11)	104,2(3)
O(20)#1-V(5)-V(2)	82,12(5)	N(9)-C(9)-C(12B)*	107,7(4)
O(30)-V(5)-V(2)	45,94(4)	C(10)-C(9)-C(12B)*	103,6(4)
V(3)-V(5)-V(2)	60,268(15)	C(11)-C(9)-C(12B)*	118,7(5)
O(24)-V(5)-V(1)#1	130,52(9)	O(10)-C(10)-C(9)	110,6(3)
O(32)-V(5)-V(1)#1	124,51(6)	O(10)-C(10)-H(10A)	111(2)
O(29)-V(5)-V(1)#1	79,15(6)	C(9)-C(10)-H(10A)	111(2)
O(33)-V(5)-V(1)#1	78,65(6)	O(10)-C(10)-H(10B)	108,7(19)
O(20)#1-V(5)-V(1)#1	30,16(5)	C(9)-C(10)-H(10B)	108,6(19)
O(30)-V(5)-V(1)#1	43,76(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	106(3)
V(3)-V(5)-V(1)#1	92,266(18)	O(11)-C(11)-C(9)	111,9(3)
V(2)-V(5)-V(1)#1	61,706(14)	O(11)-C(11)-H(11A)	114(2)
V(1)-O(20)-V(5)#1	112,62(10)	C(9)-C(11)-H(11A)	109(2)
V(1)-O(25)-V(3)	109,71(10)	O(11)-C(11)-H(11B)	103(2)
V(1)-O(26)-V(4)	105,94(8)	C(9)-C(11)-H(11B)	112(2)
V(1)-O(26)-V(2)#1	107,56(8)	H(11A)-C(11)-H(11B)	107(3)
V(4)-O(26)-V(2)#1	101,06(8)	O(12A)*-C(12A)*-C(9)	112,0(4)
V(1)-O(27)-V(2)	106,40(8)	O(12B)*-C(12B)*-C(9)	110,0(6)
V(1)-O(27)-V(4)#1	107,23(8)	C(9)-N(9)-H(1N9)	113(2)
V(2)-O(27)-V(4)#1	100,77(8)	C(9)-N(9)-H(2N9)	111(3)
V(2)-O(28)-V(3)	114,91(9)	H(1N9)-N(9)-H(2N9)	109(3)
V(2)-O(29)-V(5)	113,96(9)	C(9)-N(9)-H(3N9)	112(3)
V(1)-O(30)-V(1)#1	102,08(7)	H(1N9)-N(9)-H(3N9)	100(3)
V(1)-O(30)-V(4)	93,50(7)	H(2N9)-N(9)-H(3N9)	111(4)
C(5)-C(6)-H(6A)	113(2)	C(10)-O(10)-H(10)	112(3)
		C(11)-O(11)-H(11)	107(3)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

*Átomos com desordem refinados isotropicamente

TABELA A11. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	86(2)	117(2)	102(2)	23(2)	10(2)	13(2)
V(2)	79(2)	138(2)	123(2)	-25(2)	20(2)	1(2)
V(3)	176(2)	120(2)	216(3)	-37(2)	65(2)	-10(2)
V(4)	86(2)	162(2)	138(2)	-40(2)	16(2)	-24(2)
V(5)	142(2)	258(3)	102(2)	-38(2)	5(2)	6(2)
O(20)	152(9)	224(11)	110(9)	42(8)	10(7)	21(8)
O(21)	119(9)	190(10)	230(11)	-37(8)	36(8)	-11(7)
O(22)	311(11)	147(11)	392(13)	-42(10)	129(10)	-12(9)
O(23)	103(9)	246(11)	217(11)	-58(9)	31(7)	-29(8)
O(24)	239(11)	527(16)	138(10)	-32(10)	-7(8)	21(10)
O(25)	178(9)	134(10)	206(10)	33(8)	57(8)	28(8)
O(26)	100(8)	118(9)	123(9)	-7(7)	21(7)	0(7)
O(27)	80(8)	147(10)	107(9)	16(7)	-3(7)	9(7)
O(28)	129(9)	139(10)	182(10)	-19(8)	36(7)	19(7)
O(29)	127(9)	216(11)	117(9)	-10(8)	25(7)	13(8)
O(30)	91(8)	139(10)	103(9)	-5(7)	9(7)	-5(7)
O(31)	143(9)	167(10)	226(11)	-47(8)	50(8)	-41(8)
O(32)	163(9)	224(11)	198(11)	-83(8)	25(8)	-35(8)
O(33)	130(9)	269(11)	131(9)	-47(8)	-5(7)	-9(8)
C(1)	211(14)	185(15)	165(14)	0(12)	6(11)	4(11)
C(2)	228(15)	273(18)	229(16)	-18(13)	58(12)	-1(13)
C(3)	304(17)	228(17)	227(17)	32(14)	7(13)	-31(14)
C(4)	257(16)	239(17)	235(17)	-24(13)	-22(13)	-39(13)
N(1)	194(12)	211(14)	164(13)	-4(11)	23(10)	-16(11)
O(2)	407(13)	256(13)	165(12)	-21(10)	87(10)	-10(10)
O(3)	335(13)	445(16)	130(12)	-11(10)	25(10)	-146(11)
O(4)	239(11)	178(12)	389(14)	-23(10)	67(10)	-3(10)
C(5)	189(14)	247(16)	187(15)	100(12)	-34(11)	-65(12)
C(6)	260(15)	226(17)	151(14)	24(12)	-19(12)	-26(13)
C(7)	540(20)	211(18)	330(20)	118(15)	-145(17)	-96(16)
N(5)	252(14)	195(15)	206(14)	73(11)	-44(11)	-27(12)
O(6)	430(14)	310(13)	158(11)	-28(10)	-50(10)	159(11)
O(7)	1120(30)	315(17)	590(20)	126(15)	224(19)	294(18)
C(9)	192(13)	222(15)	133(14)	49(12)	-11(11)	-19(11)
C(10)	194(15)	320(20)	253(17)	79(16)	-4(13)	63(14)
C(11)	195(16)	560(20)	197(17)	140(16)	43(13)	38(15)
N(9)	153(12)	192(14)	155(13)	34(10)	1(10)	0(10)
O(10)	234(11)	343(14)	449(15)	215(12)	138(10)	102(11)
O(11)	437(15)	549(18)	230(13)	-73(12)	-72(11)	265(13)

TABELA A12. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(8A1)	15776	1502	7507	32	0,649(7)
H(8A2)	15772	2301	6961	32	0,649(7)
H(8A)	16653	2529	8446	50	0,649(7)
H(8B1)	15842	2664	7123	34	0,351(7)
H(8B2)	16400	2621	8046	34	0,351(7)
H(8B)	15763	1387	7097	78	0,351(7)
H(12A)	9146	2366	6768	25	0,574(7)
H(12B)	8017	2823	6300	25	0,574(7)
H(12C)	10220	2431	5653	49	0,574(7)
H(12D)	10189	2529	6140	38	0,426(7)
H(12E)	9036	2359	6736	38	0,426(7)
H(12F)	7734	2648	5753	62	0,426(7)
H(1N1)	8660(30)	3600(20)	10830(20)	35(10)	1
H(2N1)	9270(30)	3760(20)	10020(20)	33(10)	1
H(3N1)	9360(30)	4330(20)	10650(20)	30(10)	1
H(1N5)	15110(40)	2400(30)	9140(30)	48(12)	1
H(2N5)	13840(40)	2190(20)	9110(20)	31(10)	1
H(3N5)	14690(30)	1640(20)	8900(20)	21(9)	1
H(1N9)	9760(30)	4680(20)	6070(20)	34(10)	1
H(2N9)	8720(40)	4230(20)	5750(20)	33(10)	1
H(3N9)	9970(40)	4050(30)	5570(30)	47(12)	1
H(2A)	6420(30)	4006(19)	11056(18)	15(7)	1
H(2B)	6060(30)	4830(20)	10651(19)	22(8)	1
H(3A)	8210(30)	5540(20)	10080(20)	28(9)	1
H(3B)	7320(30)	5360(20)	9380(20)	33(10)	1
H(4A)	7520(30)	3720(20)	9030(20)	33(9)	1
H(4B)	6220(30)	4020(20)	9330(20)	32(10)	1
H(6A)	12560(30)	2030(20)	7770(20)	30(9)	1
H(6B)	13510(30)	1340(20)	7560(20)	34(10)	1
H(7A)	15010(40)	3630(20)	8240(20)	42(10)	1
H(7B)	14040(30)	3460(20)	7470(20)	25(9)	1
H(10A)	10990(30)	4060(20)	7260(20)	23(10)	1
H(10B)	10840(30)	3240(20)	7530(20)	22(8)	1
H(11A)	7690(30)	3780(20)	7100(20)	23(8)	1
H(11B)	8590(30)	3630(20)	7790(20)	39(10)	1
H(2)	7210(30)	4820(20)	11900(20)	29(11)	1
H(3)	8920(30)	4960(20)	8710(20)	27(11)	1
H(4)	7160(40)	2710(30)	9780(30)	45(13)	1
H(6)	12890(30)	2470(20)	6620(20)	27(10)	1
H(7)	13120(70)	3910(15)	8490(40)	130(30)	1
H(10)	12230(40)	3740(30)	6340(30)	55(14)	1
H(11)	8210(40)	4970(30)	7260(30)	44(13)	1

TABELA A13. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(25)-V(1)-O(20)-V(5)#1	179,08(9)	O(31)-V(3)-O(32)-V(5)	-77,86(11)
O(26)-V(1)-O(20)-V(5)#1	77,60(10)	O(25)-V(3)-O(32)-V(5)	-1,6(3)
O(27)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-81,39(10)	O(30)-V(3)-O(32)-V(5)	-1,32(9)
O(30)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-5,0(3)	V(1)-V(3)-O(32)-V(5)	-1,57(13)
O(30)#1-V(1)-O(20)-V(5)#1	-1,98(9)	V(2)-V(3)-O(32)-V(5)	45,12(8)
V(3)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-179,90(4)	V(4)-V(3)-O(32)-V(5)	-47,37(8)
O(20)-V(1)-O(25)-V(3)	179,13(8)	O(24)-V(5)-O(32)-V(3)	179,38(11)
O(26)-V(1)-O(25)-V(3)	-80,37(9)	O(29)-V(5)-O(32)-V(3)	-76,41(11)
O(27)-V(1)-O(25)-V(3)	80,76(9)	O(33)-V(5)-O(32)-V(3)	77,78(11)
O(30)-V(1)-O(25)-V(3)	0,24(9)	O(20)#1-V(5)-O(32)-V(3)	5,4(2)
O(30)#1-V(1)-O(25)-V(3)	3,6(4)	O(30)-V(5)-O(32)-V(3)	1,32(9)
V(5)#1-V(1)-O(25)-V(3)	-179,91(4)	V(2)-V(5)-O(32)-V(3)	-45,20(8)
O(21)-V(2)-O(28)-V(3)	174,31(11)	V(1)#1-V(5)-O(32)-V(3)	1,69(13)
O(29)-V(2)-O(28)-V(3)	70,21(11)	O(23)-V(4)-O(33)-V(5)	176,04(11)
O(27)-V(2)-O(28)-V(3)	-86,41(10)	O(31)-V(4)-O(33)-V(5)	71,49(11)
O(26)#1-V(2)-O(28)-V(3)	-31,1(3)	O(26)-V(4)-O(33)-V(5)	-33,0(3)
O(30)-V(2)-O(28)-V(3)	-10,41(9)	O(27)#1-V(4)-O(33)-V(5)	-85,36(11)
V(4)#1-V(2)-O(28)-V(3)	-85,24(11)	O(30)-V(4)-O(33)-V(5)	-8,96(10)
V(5)-V(2)-O(28)-V(3)	38,85(9)	V(2)#1-V(4)-O(33)-V(5)	-84,73(11)
O(22)-V(3)-O(28)-V(2)	-176,81(11)	V(3)-V(4)-O(33)-V(5)	39,70(9)
O(32)-V(3)-O(28)-V(2)	-71,32(11)	N(1)-C(1)-C(2)-O(2)	51,0(3)
O(31)-V(3)-O(28)-V(2)	27,3(2)	C(3)-C(1)-C(2)-O(2)	-68,1(3)
O(25)-V(3)-O(28)-V(2)	84,87(11)	C(4)-C(1)-C(2)-O(2)	169,6(3)
O(30)-V(3)-O(28)-V(2)	10,14(9)	N(1)-C(1)-C(3)-O(3)	44,7(3)
V(5)-V(3)-O(28)-V(2)	-39,26(9)	C(4)-C(1)-C(3)-O(3)	-73,8(3)
V(1)-V(3)-O(28)-V(2)	53,96(9)	C(2)-C(1)-C(3)-O(3)	164,4(3)
V(4)-V(3)-O(28)-V(2)	10,24(13)	N(1)-C(1)-C(4)-O(4)	57,9(3)
O(21)-V(2)-O(29)-V(5)	-174,42(11)	C(3)-C(1)-C(4)-O(4)	175,9(3)
O(28)-V(2)-O(29)-V(5)	-70,74(11)	C(2)-C(1)-C(4)-O(4)	-60,7(3)
O(27)-V(2)-O(29)-V(5)	32,9(3)	C(8B)*-C(5)-C(6)-O(6)	-51,5(6)
O(26)#1-V(2)-O(29)-V(5)	85,81(10)	N(5)-C(5)-C(6)-O(6)	-176,0(3)
O(30)-V(2)-O(29)-V(5)	9,24(10)	C(7)-C(5)-C(6)-O(6)	66,8(3)
V(4)#1-V(2)-O(29)-V(5)	85,20(11)	C(8A)*-C(5)-C(6)-O(6)	-60,9(4)
V(3)-V(2)-O(29)-V(5)	-39,48(9)	C(8B)*-C(5)-C(7)-O(7)	-159,2(5)
O(24)-V(5)-O(29)-V(2)	177,05(12)	N(5)-C(5)-C(7)-O(7)	-46,3(4)
O(32)-V(5)-O(29)-V(2)	71,25(11)	C(6)-C(5)-C(7)-O(7)	70,9(4)
O(33)-V(5)-O(29)-V(2)	-22,3(3)	C(8A)*-C(5)-C(7)-O(7)	-167,8(3)
O(20)#1-V(5)-O(29)-V(2)	-83,50(11)	N(5)-C(5)-C(8A)*-O(8A)*	-56,0(5)
O(30)-V(5)-O(29)-V(2)	-8,90(9)	C(7)-C(5)-C(8A)*-O(8A)*	64,7(5)
V(3)-V(5)-O(29)-V(2)	39,83(9)	C(6)-C(5)-C(8A)*-O(8A)*	-170,1(4)
V(1)#1-V(5)-O(29)-V(2)	-53,56(9)	N(5)-C(5)-C(8B)*-O(8B)*	72,9(8)
O(23)-V(4)-O(31)-V(3)	-172,78(10)	C(7)-C(5)-C(8B)*-O(8B)*	-175,1(7)
O(33)-V(4)-O(31)-V(3)	-69,63(11)	C(6)-C(5)-C(8B)*-O(8B)*	-51,0(9)
O(26)-V(4)-O(31)-V(3)	87,03(10)	N(9)-C(9)-C(10)-O(10)	-60,8(3)
O(27)#1-V(4)-O(31)-V(3)	33,0(3)	C(12A)*-C(9)-C(10)-O(10)	62,1(4)
O(30)-V(4)-O(31)-V(3)	10,84(10)	C(11)-C(9)-C(10)-O(10)	-178,7(3)
V(2)#1-V(4)-O(31)-V(3)	86,25(11)	C(12B)-C(9)-C(10)-O(10)	53,5(5)
O(22)-V(3)-O(31)-V(4)	176,03(12)	N(9)-C(9)-C(11)-O(11)	-53,2(3)
O(32)-V(3)-O(31)-V(4)	70,97(12)	C(10)-C(9)-C(11)-O(11)	65,0(3)
O(28)-V(3)-O(31)-V(4)	-27,7(2)	C(12A)*-C(9)-C(11)-O(11)	-167,7(3)
O(25)-V(3)-O(31)-V(4)	-85,30(11)	C(12B)*-C(9)-C(11)-O(11)	-176,1(4)
O(30)-V(3)-O(31)-V(4)	-10,52(9)	N(9)-C(9)-C(12A)*-O(12A)*	45,0(6)
V(5)-V(3)-O(31)-V(4)	38,61(9)	C(10)-C(9)-C(12A)*-O(12A)*	-78,2(5)
V(1)-V(3)-O(31)-V(4)	-54,40(9)	C(11)-C(9)-C(12A)*-O(12A)*	159,8(4)
V(2)-V(3)-O(31)-V(4)	-10,95(13)	N(9)-C(9)-C(12B)*-O(12B)*	-37,4(8)
O(22)-V(3)-O(32)-V(5)	-179,15(11)	C(10)-C(9)-C(12B)*-O(12B)*	-152,2(6)
O(28)-V(3)-O(32)-V(5)	75,40(11)	C(11)-C(9)-C(12B)*-O(12B)*	85,7(7)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

*Átomos com desordem refinados isotropicamente

TABELA A14. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(8A^a)*-H(8A^a)...O(4)#2	0,82	2,38	3,177(4)	164,4
O(12A^a)*-H(12C^a)...O(4)#3	0,82	2,12	2,753(5)	133,9
O(2)-H(2)...O(29)#4	0,71(4)	2,09(4)	2,793(3)	177(4)
O(3)-H(3)...O(11)	0,74(3)	1,95(4)	2,682(3)	172(4)
O(4)-H(4)...O(31)#5	0,74(4)	1,95(4)	2,689(3)	176(5)
O(6)-H(6)...O(10)	0,74(4)	1,89(4)	2,636(3)	178(4)
O(7)-H(7)...O(2)#6	0,80(2)	2,00(2)	2,791(4)	170(7)
O(10)-H(10)...O(26)#7	0,82(4)	1,92(4)	2,698(3)	158(4)
O(11)-H(11)...O(33)	0,76(4)	1,96(4)	2,711(3)	175(4)
C(11)-H(11A)...O(20)#1	0,91(3)	2,52(3)	3,295(4)	143(3)
N(1)-H(1N1)...O(6)#8	0,88(4)	1,82(4)	2,704(4)	178(3)
N(1)-H(2N1)...O(22)#5	0,86(4)	2,10(4)	2,924(3)	161(3)
N(1)-H(3N1)...O(3)#6	0,88(4)	1,94(4)	2,791(4)	160(3)
N(5)-H(1N5)...O(4)#2	0,87(4)	2,20(4)	3,069(4)	174(4)
N(5)-H(2N5)...O(28)#5	0,85(4)	2,27(4)	2,947(3)	138(3)
N(5)-H(3N5)...O(21)#5	0,79(4)	2,33(4)	2,967(4)	138(3)
N(5)-H(3N5)...O(23)#9	0,79(4)	2,36(3)	2,951(3)	132(3)
N(9)-H(1N9)...O(21)#2	0,89(4)	2,11(4)	2,869(3)	142(3)
N(9)-H(2N9)...O(27)#1	0,82(4)	1,96(4)	2,767(3)	167(4)
N(9)-H(3N9)...O(23)#7	0,84(4)	2,07(4)	2,886(3)	163(4)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x+1,y,z; #3 x+1/2,-y+1/2,z-1/2; #4 -x+1,-y+1,-z+2; #5 -x+3/2,y-1/2,-z+3/2; #6 -x+2,-y+1,-z+2; #7 -x+2,-y+1,-z+1; #8 x-1/2,-y+1/2,z+1/2; #9 -x+5/2,y-1/2,-z+3/2

*Átomos com desordem refinados isotropicamente

ANEXO 4

TABELA A15. Dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_5(\text{trisH})]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**CuTrisV₁₀**)

Fórmula empírica	$\text{O}_{28}\text{V}_{10}, 2(\text{C}_4\text{H}_{22}\text{CuNO}^+), 6(\text{H}_2\text{O})$
Peso molecular	1617,02
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	1,54178 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	$a = 10,1240(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,1401(5) \text{ Å}$ $\beta = 102,238(2)^\circ$ $c = 16,6837(6) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2334,07(14) Å ³
Z, densidade calculada	2, 2,301 Mg/m ³
F(000)	1612
Coefficiente de absorção	18,186 mm ⁻¹
Cor do cristal, formato	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,232 x 0,149 x 0,092 mm
Faixa de coleta de dados	4,7 a 79,0 °
Índices limitantes	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 19
Completeza até $\theta = 67,7^\circ$	100,0 %
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes
Transmissão máxima e mínima	0,7543 e 0,4308
Reflexões coletadas / únicas	167920 / 5035 [R(int) = 0,073]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	4391
Estrutura determinada por:	Métodos de fase intrínseca, em SHELXT
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F^2
Dados / restrições / parâmetros	5035 / 3 / 437
Qualidade de ajuste no F^2	1,066
Índices R finais (dados observados)	$R_1 = 0,026, wR_2 = 0,058$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,034, wR_2 = 0,060$
Reflexões ponderadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0291 \cdot \text{P})^2 + 2,1662 \cdot \text{P}]^{-1}$ onde $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	0,43 e -0,56 e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Na ligação C(1)-N(1)

TABELA A16. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
Cu	65329(3)	95779(2)	30191(2)	144,9(8)
O(1W)	70960(20)	84361(14)	36434(13)	281(5)
O(2W)	63138(19)	103999(15)	42658(12)	224(4)
O(3W)	84406(17)	98416(13)	31206(11)	153(3)
O(4W)	60870(20)	107659(14)	24165(12)	241(4)
O(5W)	46323(18)	92493(15)	28592(12)	239(4)
C(1)	54780(20)	74973(16)	8965(14)	139(4)
C(4)	55700(30)	65063(18)	5623(17)	216(5)
C(2)	67870(20)	77923(19)	14817(16)	203(5)
C(3)	42700(20)	75699(19)	13035(16)	190(5)
N(1)	52590(20)	81665(15)	1860(13)	126(4)
O(2)	67991(18)	87778(13)	16632(11)	230(4)
O(3)	30402(17)	73808(13)	7306(12)	229(4)
O(4)	64680(20)	64813(14)	114(12)	266(4)
V(1)	49665(3)	59311(2)	55887(2)	84,5(8)
V(2)	23303(4)	52246(3)	43657(2)	91,2(8)
V(3)	37802(4)	70728(3)	40360(2)	132,3(9)
V(4)	64741(4)	59630(3)	41008(2)	90,5(8)
V(5)	38119(4)	53224(3)	29307(2)	126,2(9)
O(20)	54914(15)	59832(11)	66184(9)	132(3)
O(21)	8264(15)	49486(11)	44456(10)	142(3)
O(22)	33771(17)	81655(12)	38918(11)	218(4)
O(23)	79753(15)	62508(11)	39895(10)	137(3)
O(24)	34147(17)	50805(13)	19732(10)	218(4)
O(25)	44458(15)	70259(11)	52806(10)	133(3)
O(26)	67396(14)	60090(10)	53215(9)	97(3)
O(27)	32112(14)	53870(10)	55616(9)	95(3)
O(28)	22333(15)	65047(11)	42591(9)	124(3)
O(29)	22555(15)	49747(12)	32833(9)	140(3)
O(30)	55174(14)	44873(10)	56620(9)	90(3)
O(31)	56354(15)	71065(11)	40411(10)	131(3)
O(32)	34024(15)	65806(11)	29876(10)	153(3)
O(33)	56704(15)	55961(11)	30782(9)	125(3)
O(6W)	64400(20)	92323(16)	56140(13)	269(4)
O(7W)	47980(20)	67899(14)	-14426(15)	261(4)
O(8W)	43040(20)	121120(16)	26582(15)	304(5)

TABELA A17. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

Cu-O(1W)	1,9403(19)	V(1)-O(20)	1,6889(15)
Cu-O(2W)	2,4335(19)	V(1)-O(27)	1,9282(15)
Cu-O(3W)	1,9389(17)	V(1)-O(26)	1,9422(14)
Cu-O(4W)	1,9607(19)	V(1)-O(30)	2,1130(15)
Cu-O(5W)	1,9421(18)	V(1)-O(30)#1	2,1238(15)
O(1W)-H(1W1)	0,78(4)	V(2)-O(21)	1,6044(15)
O(1W)-H(2W1)	0,83(4)	V(2)-O(28)	1,8194(16)
O(2W)-H(1W2)	0,78(3)	V(2)-O(29)	1,8259(16)
O(2W)-H(2W2)	0,794(19)	V(2)-O(26)#1	1,9983(15)
O(3W)-H(1W3)	0,804(18)	V(2)-O(27)	2,0186(15)
O(3W)-H(2W3)	0,75(3)	V(2)-O(30)#1	2,2269(14)
O(4W)-H(1W4)	0,73(4)	V(3)-O(22)	1,6032(17)
O(4W)-H(2W4)	0,85(4)	V(3)-O(32)	1,8456(17)
O(5W)-H(1W5)	0,829(19)	V(3)-O(28)	1,8665(15)
O(5W)-H(2W5)	0,71(4)	V(3)-O(31)	1,8769(15)
C(1)-N(1)	1,496(3)	V(3)-O(25)	2,0439(16)
C(1)-C(4)	1,518(3)	V(3)-O(30)#1	2,3397(15)
C(1)-C(3)	1,524(3)	V(4)-O(23)	1,6216(15)
C(1)-C(2)	1,528(3)	V(4)-O(33)	1,8037(16)
C(4)-O(4)	1,423(3)	V(4)-O(31)	1,8192(16)
C(4)-H(4A)	1,01(3)	V(4)-O(27)#1	1,9967(15)
C(4)-H(4B)	0,94(3)	V(4)-O(26)	1,9980(15)
C(2)-O(2)	1,425(3)	V(4)-O(30)#1	2,2283(14)
C(2)-H(2A)	0,95(3)	V(5)-O(24)	1,5995(17)
C(2)-H(2B)	0,91(3)	V(5)-O(32)	1,8338(17)
C(3)-O(3)	1,425(3)	V(5)-O(29)	1,8611(15)
C(3)-H(3A)	0,97(3)	V(5)-O(33)	1,8852(15)
C(3)-H(3B)	0,95(3)	V(5)-O(20)#1	2,0607(16)
N(1)-H(1N1)	0,86(3)	V(5)-O(30)#1	2,3174(15)
N(1)-H(2N1)	0,90(3)	O(6W)-H(1W6)	0,75(4)
N(1)-H(3N1)	0,83(4)	O(6W)-H(2W6)	0,86(4)
O(2)-H(2)	0,81(3)	O(7W)-H(1W7)	0,84(4)
O(3)-H(3)	0,75(3)	O(7W)-H(2W7)	0,77(4)
O(4)-H(4)	0,86(4)	O(8W)-H(1W8)	0,86(4)
V(1)-O(25)	1,6804(16)	O(8W)-H(2W8)	0,67(5)
O(3W)-Cu-O(1W)	86,51(8)	O(26)#1-V(2)-O(27)	75,89(6)
O(3W)-Cu-O(5W)	176,01(8)	O(21)-V(2)-O(30)#1	175,00(7)
O(1W)-Cu-O(5W)	92,56(9)	O(28)-V(2)-O(30)#1	81,30(6)
O(3W)-Cu-O(4W)	89,82(8)	O(29)-V(2)-O(30)#1	81,40(6)
O(1W)-Cu-O(4W)	176,11(9)	O(26)#1-V(2)-O(30)#1	75,88(6)
O(5W)-Cu-O(4W)	91,19(9)	O(27)-V(2)-O(30)#1	76,73(6)
O(3W)-Cu-O(2W)	95,92(7)	O(22)-V(3)-O(32)	103,07(8)
O(1W)-Cu-O(2W)	90,47(8)	O(22)-V(3)-O(28)	104,30(8)
O(5W)-Cu-O(2W)	87,97(8)	O(32)-V(3)-O(28)	90,73(7)
O(4W)-Cu-O(2W)	88,64(8)	O(22)-V(3)-O(31)	101,47(8)
Cu-O(1W)-H(1W1)	127(3)	O(32)-V(3)-O(31)	91,15(7)
Cu-O(1W)-H(2W1)	117(2)	O(28)-V(3)-O(31)	153,02(7)
H(1W1)-O(1W)-H(2W1)	108(4)	O(22)-V(3)-O(25)	101,68(8)
Cu-O(2W)-H(1W2)	111(3)	O(32)-V(3)-O(25)	155,24(7)
Cu-O(2W)-H(2W2)	110(3)	O(28)-V(3)-O(25)	83,87(6)
H(1W2)-O(2W)-H(2W2)	110(4)	O(31)-V(3)-O(25)	83,23(7)
Cu-O(3W)-H(1W3)	113(2)	O(22)-V(3)-O(30)#1	175,65(8)
Cu-O(3W)-H(2W3)	107(3)	O(32)-V(3)-O(30)#1	80,85(6)
H(1W3)-O(3W)-H(2W3)	115(3)	O(28)-V(3)-O(30)#1	77,34(6)
Cu-O(4W)-H(1W4)	122(3)	O(31)-V(3)-O(30)#1	76,40(6)
Cu-O(4W)-H(2W4)	125(3)	O(25)-V(3)-O(30)#1	74,39(6)
H(1W4)-O(4W)-H(2W4)	109(4)	O(23)-V(4)-O(33)	102,11(7)
Cu-O(5W)-H(1W5)	121(2)	O(23)-V(4)-O(31)	102,04(7)
Cu-O(5W)-H(2W5)	119(3)	O(33)-V(4)-O(31)	95,29(7)
H(1W5)-O(5W)-H(2W5)	120(4)	O(23)-V(4)-O(27)#1	100,07(7)

N(1)-C(1)-C(4)	107,64(19)	O(33)-V(4)-O(27)#1	90,27(7)
N(1)-C(1)-C(3)	108,19(18)	O(31)-V(4)-O(27)#1	155,49(6)
C(4)-C(1)-C(3)	110,08(19)	O(23)-V(4)-O(26)	100,47(7)
N(1)-C(1)-C(2)	107,25(19)	O(33)-V(4)-O(26)	155,47(6)
C(4)-C(1)-C(2)	112,0(2)	O(31)-V(4)-O(26)	89,27(7)
C(3)-C(1)-C(2)	111,5(2)	O(27)#1-V(4)-O(26)	76,39(6)
O(4)-C(4)-C(1)	110,9(2)	O(23)-V(4)-O(30)#1	175,80(7)
O(4)-C(4)-H(4A)	111,1(16)	O(33)-V(4)-O(30)#1	80,91(6)
C(1)-C(4)-H(4A)	108,7(17)	O(31)-V(4)-O(30)#1	80,46(6)
O(4)-C(4)-H(4B)	110(2)	O(27)#1-V(4)-O(30)#1	76,88(6)
C(1)-C(4)-H(4B)	107(2)	O(26)-V(4)-O(30)#1	76,09(6)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109(3)	O(24)-V(5)-O(32)	104,33(9)
O(2)-C(2)-C(1)	111,7(2)	O(24)-V(5)-O(29)	102,05(8)
O(2)-C(2)-H(2A)	110,6(18)	O(32)-V(5)-O(29)	91,38(7)
C(1)-C(2)-H(2A)	107,7(18)	O(24)-V(5)-O(33)	101,95(8)
O(2)-C(2)-H(2B)	111,5(17)	O(32)-V(5)-O(33)	91,40(7)
C(1)-C(2)-H(2B)	107,6(17)	O(29)-V(5)-O(33)	154,34(7)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107(2)	O(24)-V(5)-O(20)#1	99,62(8)
O(3)-C(3)-C(1)	111,0(2)	O(32)-V(5)-O(20)#1	156,05(7)
O(3)-C(3)-H(3A)	108,4(17)	O(29)-V(5)-O(20)#1	83,98(7)
C(1)-C(3)-H(3A)	109,0(17)	O(33)-V(5)-O(20)#1	83,18(6)
O(3)-C(3)-H(3B)	112,6(18)	O(24)-V(5)-O(30)#1	173,92(8)
C(1)-C(3)-H(3B)	106,7(18)	O(32)-V(5)-O(30)#1	81,71(6)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109(2)	O(29)-V(5)-O(30)#1	78,25(6)
C(1)-N(1)-H(1N1)	114,3(18)	O(33)-V(5)-O(30)#1	76,93(6)
C(1)-N(1)-H(2N1)	111,4(19)	O(20)#1-V(5)-O(30)#1	74,34(6)
H(1N1)-N(1)-H(2N1)	106(3)	V(1)-O(20)-V(5)#1	109,99(8)
C(1)-N(1)-H(3N1)	111(2)	V(1)-O(25)-V(3)	110,80(8)
H(1N1)-N(1)-H(3N1)	105(3)	V(1)-O(26)-V(4)	107,51(7)
H(2N1)-N(1)-H(3N1)	108(3)	V(1)-O(26)-V(2)#1	107,32(7)
C(2)-O(2)-H(2)	105(2)	V(4)-O(26)-V(2)#1	101,06(6)
C(3)-O(3)-H(3)	106(3)	V(1)-O(27)-V(4)#1	106,48(7)
C(4)-O(4)-H(4)	110(3)	V(1)-O(27)-V(2)	106,29(7)
O(25)-V(1)-O(20)	106,36(8)	V(4)#1-O(27)-V(2)	100,41(6)
O(25)-V(1)-O(27)	97,62(7)	V(2)-O(28)-V(3)	114,67(8)
O(20)-V(1)-O(27)	97,52(7)	V(2)-O(29)-V(5)	113,64(8)
O(25)-V(1)-O(26)	97,05(7)	V(1)-O(30)-V(1)#1	102,08(6)
O(20)-V(1)-O(26)	97,14(7)	V(1)-O(30)-V(2)#1	93,98(6)
O(27)-V(1)-O(26)	155,41(6)	V(1)#1-O(30)-V(2)#1	93,07(5)
O(25)-V(1)-O(30)	165,84(7)	V(1)-O(30)-V(4)#1	92,79(5)
O(20)-V(1)-O(30)	87,76(7)	V(1)#1-O(30)-V(4)#1	93,78(6)
O(27)-V(1)-O(30)	81,17(6)	V(2)#1-O(30)-V(4)#1	169,16(8)
O(26)-V(1)-O(30)	79,79(6)	V(1)-O(30)-V(5)#1	87,91(5)
O(25)-V(1)-O(30)#1	87,94(7)	V(1)#1-O(30)-V(5)#1	169,99(7)
O(20)-V(1)-O(30)#1	165,67(7)	V(2)#1-O(30)-V(5)#1	85,52(5)
O(27)-V(1)-O(30)#1	81,16(6)	V(4)#1-O(30)-V(5)#1	86,28(5)
O(26)-V(1)-O(30)#1	79,76(6)	V(1)-O(30)-V(3)#1	171,06(8)
O(30)-V(1)-O(30)#1	77,93(6)	V(1)#1-O(30)-V(3)#1	86,86(5)
O(21)-V(2)-O(28)	102,57(7)	V(2)#1-O(30)-V(3)#1	85,58(5)
O(21)-V(2)-O(29)	101,18(8)	V(4)#1-O(30)-V(3)#1	86,42(5)
O(28)-V(2)-O(29)	96,08(7)	V(5)#1-O(30)-V(3)#1	83,16(5)
O(21)-V(2)-O(26)#1	99,73(7)	V(4)-O(31)-V(3)	115,64(8)
O(28)-V(2)-O(26)#1	155,04(7)	V(5)-O(32)-V(3)	114,28(8)
O(29)-V(2)-O(26)#1	90,45(7)	V(4)-O(33)-V(5)	114,85(8)
O(21)-V(2)-O(27)	100,01(7)	H(1W6)-O(6W)-H(2W6)	107(3)
O(28)-V(2)-O(27)	89,24(7)	H(1W7)-O(7W)-H(2W7)	109(4)
O(29)-V(2)-O(27)	156,44(6)	H(1W8)-O(8W)-H(2W8)	117(5)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A18. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	89(2)	152(2)	192(2)	60(1)	27(1)	-18(1)
O(1W)	125(9)	217(10)	509(13)	202(9)	87(8)	6(8)
O(2W)	180(10)	284(10)	215(10)	5(8)	56(8)	-11(8)
O(3W)	136(8)	169(9)	164(9)	32(7)	53(7)	-31(7)
O(4W)	286(10)	238(10)	252(10)	115(8)	177(8)	114(8)
O(5W)	112(9)	363(11)	231(10)	152(9)	13(7)	-26(8)
C(1)	129(11)	136(11)	152(11)	57(9)	30(9)	12(9)
C(4)	208(13)	160(12)	298(14)	34(11)	93(11)	33(10)
C(2)	127(12)	272(14)	200(13)	51(11)	12(10)	10(10)
C(3)	178(12)	201(13)	202(13)	57(11)	68(10)	5(10)
N(1)	118(10)	119(10)	146(10)	28(8)	38(8)	28(8)
O(2)	234(9)	280(10)	200(9)	-28(8)	100(8)	-116(8)
O(3)	113(8)	137(9)	430(12)	49(8)	42(8)	28(7)
O(4)	247(10)	277(10)	299(11)	15(8)	112(8)	110(8)
V(1)	70,4(17)	80,5(18)	116,3(18)	-31,7(14)	50,8(14)	-19,6(13)
V(2)	57,3(17)	104,8(18)	123,5(19)	0,3(14)	46,4(13)	-9,1(13)
V(3)	111,5(18)	105,4(19)	201,8(21)	46,0(15)	82,5(15)	12,4(14)
V(4)	65,2(17)	105,5(19)	115,7(18)	-1,9(14)	52,7(13)	-21,8(13)
V(5)	82,4(18)	200,1(20)	101,7(19)	-2,5(15)	32,1(14)	-7,0(15)
O(20)	123(7)	154(8)	128(8)	-43(6)	50(6)	-24(6)
O(21)	104(7)	146(8)	192(8)	-7(6)	65(6)	-18(6)
O(22)	197(9)	160(9)	331(10)	78(7)	135(8)	44(7)
O(23)	103(7)	171(8)	152(8)	0(6)	60(6)	-29(6)
O(24)	167(9)	349(10)	145(8)	-8(7)	49(7)	-5(7)
O(25)	122(7)	101(7)	194(8)	-19(6)	74(6)	-12(6)
O(26)	76(7)	99(7)	130(7)	-11(6)	53(6)	-20(6)
O(27)	88(7)	90(7)	118(7)	-8(6)	49(6)	-4(6)
O(28)	89(7)	127(8)	167(8)	21(6)	53(6)	12(6)
O(29)	82(7)	207(8)	129(8)	-5(6)	20(6)	-10(6)
O(30)	61(7)	98(7)	126(7)	-9(6)	51(6)	-14(5)
O(31)	119(7)	105(7)	190(8)	23(6)	82(6)	-7(6)
O(32)	102(7)	199(8)	173(8)	59(7)	67(6)	12(6)
O(33)	102(7)	167(8)	122(8)	0(6)	59(6)	-6(6)
O(6W)	266(10)	264(11)	255(11)	-30(9)	4(8)	89(9)
O(7W)	164(9)	278(11)	332(12)	-25(9)	37(9)	-29(8)
O(8W)	198(10)	316(12)	396(13)	-171(10)	61(9)	-18(8)

TABELA A19. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1N1)	4510(30)	8088(19)	-159(17)	17(7)	1
H(2N1)	5910(30)	8110(20)	-100(18)	28(8)	1
H(3N1)	5250(30)	8720(30)	340(20)	35(9)	1
H(2A)	6870(30)	7430(20)	1967(18)	26(8)	1
H(2B)	7490(30)	7630(19)	1245(16)	16(7)	1
H(3A)	4370(30)	7110(20)	1740(18)	23(7)	1
H(3B)	4290(30)	8190(20)	1530(18)	27(8)	1
H(4A)	4630(30)	6290(20)	282(18)	27(8)	1
H(4B)	5890(30)	6110(20)	1020(20)	37(9)	1
H(2)	7270(30)	9010(20)	1384(19)	28(8)	1
H(3)	2660(30)	7840(20)	680(20)	32(9)	1
H(4)	7210(40)	6210(30)	240(20)	63(13)	1
H(1W1)	6640(40)	8010(30)	3710(30)	64(13)	1
H(2W1)	7860(40)	8230(20)	3630(20)	42(10)	1
H(1W2)	6410(30)	10060(20)	4640(20)	34(10)	1
H(2W2)	5590(30)	10650(30)	4200(30)	65(14)	1
H(1W3)	8600(30)	10110(20)	2726(15)	35(9)	1
H(2W3)	8810(30)	9390(20)	3220(20)	29(9)	1
H(1W4)	5560(40)	11080(30)	2490(20)	53(13)	1
H(2W4)	6240(40)	10890(30)	1940(30)	58(12)	1
H(1W5)	4070(30)	9480(20)	2477(17)	44(10)	1
H(2W5)	4410(40)	8970(30)	3160(20)	52(13)	1
H(1W6)	6720(30)	8750(30)	5570(20)	34(10)	1
H(2W6)	6950(40)	9490(30)	6040(20)	47(11)	1
H(1W7)	5110(40)	7080(30)	-1800(20)	52(12)	1
H(2W7)	5360(40)	6700(30)	-1060(20)	40(11)	1
H(1W8)	3480(40)	11940(30)	2480(20)	47(11)	1
H(2W8)	4420(50)	12410(30)	2980(30)	74(17)	1

TABELA A20. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

N(1)-C(1)-C(4)-O(4)	47,9(3)	V(1)#1-V(5)-O(29)-V(2)	53,61(7)
C(3)-C(1)-C(4)-O(4)	165,6(2)	V(3)-V(5)-O(29)-V(2)	-39,47(8)
C(2)-C(1)-C(4)-O(4)	-69,7(3)	V(4)-V(5)-O(29)-V(2)	9,45(11)
N(1)-C(1)-C(2)-O(2)	50,3(3)	O(23)-V(4)-O(31)-V(3)	173,95(9)
C(4)-C(1)-C(2)-O(2)	168,2(2)	O(33)-V(4)-O(31)-V(3)	70,35(9)
C(3)-C(1)-C(2)-O(2)	-67,9(3)	O(27)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-32,0(2)
N(1)-C(1)-C(3)-O(3)	56,7(3)	O(26)-V(4)-O(31)-V(3)	-85,50(9)
C(4)-C(1)-C(3)-O(3)	-60,6(3)	O(30)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-9,49(8)
C(2)-C(1)-C(3)-O(3)	174,4(2)	V(2)#1-V(4)-O(31)-V(3)	-84,74(9)
O(25)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-179,08(7)	V(5)-V(4)-O(31)-V(3)	38,95(7)
O(27)-V(1)-O(20)-V(5)#1	80,66(8)	O(22)-V(3)-O(31)-V(4)	-174,72(9)
O(26)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-79,54(8)	O(32)-V(3)-O(31)-V(4)	-71,14(9)
O(30)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-0,13(7)	O(28)-V(3)-O(31)-V(4)	22,7(2)
O(30)#1-V(1)-O(20)-V(5)#1	-3,1(3)	O(25)-V(3)-O(31)-V(4)	84,68(9)
V(3)-V(1)-O(20)-V(5)#1	-178,93(3)	O(30)#1-V(3)-O(31)-V(4)	9,17(8)
O(20)-V(1)-O(25)-V(3)	179,86(7)	V(1)-V(3)-O(31)-V(4)	53,91(7)
O(27)-V(1)-O(25)-V(3)	-79,95(8)	V(5)-V(3)-O(31)-V(4)	-39,25(7)
O(26)-V(1)-O(25)-V(3)	80,26(8)	V(2)-V(3)-O(31)-V(4)	8,69(11)
O(30)-V(1)-O(25)-V(3)	4,1(3)	O(24)-V(5)-O(32)-V(3)	-179,27(9)
O(30)#1-V(1)-O(25)-V(3)	0,85(7)	O(29)-V(5)-O(32)-V(3)	77,93(9)
V(5)#1-V(1)-O(25)-V(3)	178,84(3)	O(33)-V(5)-O(32)-V(3)	-76,56(9)
O(21)-V(2)-O(28)-V(3)	-173,69(9)	O(20)#1-V(5)-O(32)-V(3)	-0,3(2)
O(29)-V(2)-O(28)-V(3)	-70,78(9)	O(30)#1-V(5)-O(32)-V(3)	0,02(7)
O(26)#1-V(2)-O(28)-V(3)	33,5(2)	V(1)#1-V(5)-O(32)-V(3)	-0,17(11)
O(27)-V(2)-O(28)-V(3)	86,22(9)	V(2)-V(5)-O(32)-V(3)	46,55(7)
O(30)#1-V(2)-O(28)-V(3)	9,53(8)	V(4)-V(5)-O(32)-V(3)	-46,14(7)
V(4)#1-V(2)-O(28)-V(3)	85,14(9)	O(22)-V(3)-O(32)-V(5)	178,06(9)
V(5)-V(2)-O(28)-V(3)	-39,24(7)	O(28)-V(3)-O(32)-V(5)	-77,07(9)
O(22)-V(3)-O(28)-V(2)	174,96(10)	O(31)-V(3)-O(32)-V(5)	76,01(9)
O(32)-V(3)-O(28)-V(2)	71,27(9)	O(25)-V(3)-O(32)-V(5)	-0,2(2)
O(31)-V(3)-O(28)-V(2)	-22,7(2)	O(30)#1-V(3)-O(32)-V(5)	-0,02(7)
O(25)-V(3)-O(28)-V(2)	-84,52(9)	V(1)-V(3)-O(32)-V(5)	-0,58(11)
O(30)#1-V(3)-O(28)-V(2)	-9,19(8)	V(2)-V(3)-O(32)-V(5)	-46,33(7)
V(1)-V(3)-O(28)-V(2)	-53,86(7)	O(23)-V(4)-O(33)-V(5)	-173,83(9)
V(5)-V(3)-O(28)-V(2)	39,24(7)	O(31)-V(4)-O(33)-V(5)	-70,29(9)
O(21)-V(2)-O(29)-V(5)	174,61(9)	O(27)#1-V(4)-O(33)-V(5)	85,81(9)
O(28)-V(2)-O(29)-V(5)	70,48(9)	O(26)-V(4)-O(33)-V(5)	29,6(2)
O(26)#1-V(2)-O(29)-V(5)	-85,39(9)	O(30)#1-V(4)-O(33)-V(5)	9,15(8)
O(27)-V(2)-O(29)-V(5)	-31,7(2)	V(2)#1-V(4)-O(33)-V(5)	84,20(9)
O(30)#1-V(2)-O(29)-V(5)	-9,74(8)	O(24)-V(5)-O(33)-V(4)	177,20(10)
V(4)#1-V(2)-O(29)-V(5)	-85,02(10)	O(32)-V(5)-O(33)-V(4)	72,24(9)
V(3)-V(2)-O(29)-V(5)	39,27(8)	O(29)-V(5)-O(33)-V(4)	-23,9(2)
O(24)-V(5)-O(29)-V(2)	-176,75(10)	O(20)#1-V(5)-O(33)-V(4)	-84,36(9)
O(32)-V(5)-O(29)-V(2)	-71,79(9)	O(30)#1-V(5)-O(33)-V(4)	-8,92(8)
O(33)-V(5)-O(29)-V(2)	24,3(2)	V(1)#1-V(5)-O(33)-V(4)	-53,31(7)
O(20)#1-V(5)-O(29)-V(2)	84,65(9)	V(2)-V(5)-O(33)-V(4)	-8,44(11)
O(30)#1-V(5)-O(29)-V(2)	9,45(8)	V(3)-V(5)-O(33)-V(4)	40,07(7)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A21. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N1)...O(23)#2	0,86(3)	2,09(3)	2,838(3)	145(2)
N(1)-H(2N1)...O(28)#3	0,90(3)	1,95(3)	2,813(2)	159(3)
N(1)-H(3N1)...O(21)#4	0,83(4)	2,12(4)	2,867(3)	151(3)
C(3)-H(3A)...O(32)	0,97(3)	2,59(3)	3,416(3)	143(2)
C(4)-H(4B)...O(3W)#5	0,94(3)	2,31(3)	3,231(3)	165(3)
O(2)-H(2)...O(27)#3	0,81(3)	2,02(3)	2,816(2)	172(3)
O(3)-H(3)...O(26)#2	0,75(3)	1,90(3)	2,646(2)	169(3)
O(4)-H(4)...O(2W)#5	0,86(4)	1,93(4)	2,773(3)	170(4)
O(1W)-H(1W1)...O(31)	0,78(4)	1,79(4)	2,565(2)	171(4)
O(1W)-H(2W1)...O(7W)#6	0,83(4)	2,00(4)	2,788(3)	161(3)
O(2W)-H(1W2)...O(6W)	0,78(3)	1,99(4)	2,771(3)	173(3)
O(2W)-H(2W2)...O(6W)#7	0,794(19)	2,15(3)	2,885(3)	153(4)
O(3W)-H(1W3)...O(33)#8	0,804(18)	1,801(19)	2,591(2)	167(3)
O(3W)-H(2W3)...O(7W)#6	0,75(3)	1,96(3)	2,705(3)	177(4)
O(4W)-H(1W4)...O(8W)	0,73(4)	1,99(4)	2,712(3)	170(4)
O(4W)-H(2W4)...O(23)#8	0,85(4)	1,96(4)	2,796(2)	166(4)
O(5W)-H(1W5)...O(29)#4	0,829(19)	1,780(19)	2,606(2)	175(4)
O(5W)-H(2W5)...O(22)	0,71(4)	2,10(4)	2,803(3)	168(4)
O(6W)-H(1W6)...O(3)#6	0,75(4)	2,07(4)	2,781(3)	161(4)
O(6W)-H(2W6)...O(24)#6	0,86(4)	2,01(4)	2,857(3)	169(3)
O(7W)-H(1W7)...O(8W)#9	0,84(4)	2,02(4)	2,852(3)	173(4)
O(7W)-H(2W7)...O(4)	0,77(4)	1,93(4)	2,682(3)	167(4)
O(8W)-H(1W8)...O(32)#4	0,86(4)	1,97(4)	2,825(3)	177(4)
O(8W)-H(2W8)...O(20)#7	0,67(5)	2,37(5)	2,941(3)	145(5)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x-1/2,-y+3/2,z-1/2; #3 x+1/2,-y+3/2,z-1/2; #4 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; #5 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2; #6 x+1/2,-y+3/2,z+1/2; #7 -x+1,-y+2,-z+1; #8 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2; #9 -x+1,-y+2,-z

ANEXO 5

TABELA A22. Dados cristalográficos e de refinamento para $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_3(2\text{-amp})]_2(\text{trisH})_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CuAmpV₁₀**)

Fórmula empírica	$\text{O}_{28}\text{V}_{10}, 2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{CuN}_2\text{O}_3), 2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3), 2\text{H}_2\text{O}$	
Peso molecular	1687,39	
Temperatura	299(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1	
Dimensões da cela unitária	$a = 10,6095(5)$ Å	$\alpha = 67,971(2)^\circ$
	$b = 10,8867(5)$ Å	$\beta = 70,075(2)^\circ$
	$c = 13,1588(7)$ Å	$\gamma = 63,512(2)^\circ$
Volume	$1233,14(11)$ Å ³	
Z, densidade calculada	1, 2,272 Mg/m ³	
F(000)	840	
Coeficiente de absorção	$2,766$ mm ⁻¹	
Cor do cristal, formato	Verde-escuro, paralelepípedo	
Tamanho do cristal	0,195 x 0,130 x 0,047 mm	
Faixa de coleta de dados	3,0 a 27,5 °	
Índices limitantes	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$	
Completeza até $\theta = 25,2^\circ$	99,8 %	
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0,7456 e 0,6645	
Reflexões coletadas / únicas	61646 / 5643 [R(int) = 0,041]	
Número de reflexões observadas	(I > 2 σ _I) 4826	
Estrutura determinada por:	Métodos de fase intrínseca, em SHELXT	
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	5643 / 9 / 473	
Qualidade de ajuste no F ²	1,060	
Índices R finais (dados observados)	$R_1 = 0,023, wR_2 = 0,057$	
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,033, wR_2 = 0,059$	
Reflexões ponderadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0268 * P)^2 + 1,1747 * P]^{-1}$ onde $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2) / 3$	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e buraco	0,71 e -0,70 e.Å ⁻³	
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O(4W)	

TABELA A23. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
V(1)	55757(3)	34359(3)	47446(3)	94,4(7)
V(2)	25422(3)	46391(4)	62691(3)	117,0(8)
V(3)	39920(4)	50180(4)	77688(3)	153,9(8)
V(4)	70084(3)	38974(4)	62533(3)	122,5(8)
V(5)	50574(4)	21100(4)	73111(3)	125,8(8)
O(20)	57012(14)	18649(14)	57111(11)	133(3)
O(21)	9252(15)	48633(16)	62948(12)	188(3)
O(22)	33921(18)	56007(18)	88560(13)	268(4)
O(23)	86239(15)	36600(16)	62425(12)	196(3)
O(24)	52724(16)	4998(15)	80469(12)	197(3)
O(25)	61279(15)	31312(15)	34733(12)	151(3)
O(26)	35221(14)	41465(14)	48055(11)	110(3)
O(27)	73448(13)	35106(14)	47998(11)	108(3)
O(28)	22877(14)	52997(15)	74277(11)	148(3)
O(29)	32121(14)	27580(14)	70249(11)	134(3)
O(31)	59390(15)	46886(15)	74300(12)	155(3)
O(32)	43325(15)	30812(15)	83774(11)	154(3)
O(30)	47945(13)	43691(14)	60958(11)	103(3)
O(33)	68946(14)	21433(14)	70236(11)	136(3)
Cu	-10235(3)	82037(3)	93173(2)	196,5(7)
O(1W)	-30998(19)	84960(20)	96189(17)	326(4)
O(2W)	-3400(20)	64266(19)	85869(14)	251(4)
O(3W)	-10960(20)	95210(20)	77786(15)	242(4)
C(1)	21950(20)	17380(20)	45507(18)	168(4)
C(2)	30680(20)	9190(30)	54760(20)	219(5)
C(3)	10930(30)	10720(30)	47630(20)	229(5)
C(4)	32200(30)	17750(30)	34120(20)	295(5)
C(7)	230(40)	71420(40)	113460(20)	420(7)
C(8)	10110(30)	78240(30)	104522(19)	251(5)
C(9)	21600(30)	78880(30)	106730(20)	397(7)
C(10)	30340(30)	85150(30)	98180(30)	450(8)
C(11)	27540(30)	90610(40)	87620(30)	476(8)
C(12)	15830(30)	89860(30)	85930(20)	355(6)
O(2)	22000(20)	12270(20)	64988(14)	286(4)
O(3)	24840(30)	26540(30)	25386(17)	603(7)
O(4)	1917(19)	17544(19)	39688(15)	253(4)
N(1)	14310(20)	32304(19)	46456(17)	170(4)
N(6)	-8970(30)	69420(30)	108546(18)	273(5)
N(13)	7070(20)	83860(20)	94273(15)	205(4)
O(4W)	38370(50)	41990(40)	10280(20)	1024(13)

TABELA A24. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(25)	1,6812(14)	O(3W)-H(1W3)	0,73(3)
V(1)-O(20)	1,6854(14)	O(3W)-H(2W3)	0,76(4)
V(1)-O(27)	1,9412(13)	C(1)-N(1)	1,491(3)
V(1)-O(26)	1,9432(13)	C(1)-C(4)	1,520(3)
V(1)-O(30)	2,1166(13)	C(1)-C(2)	1,534(3)
V(1)-O(30)#	1 2,1363(13)	C(1)-C(3)	1,534(3)
V(2)-O(21)	1,6116(14)	C(2)-O(2)	1,411(3)
V(2)-O(28)	1,8120(14)	C(2)-H(2A)	0,96(3)
V(2)-O(29)	1,8286(14)	C(2)-H(2B)	0,94(3)
V(2)-O(26)	1,9975(14)	C(3)-O(4)	1,422(3)
V(2)-O(27)#1	2,0063(14)	C(3)-H(3A)	0,92(3)
V(2)-O(30)	2,2138(13)	C(3)-H(3B)	0,98(3)
V(3)-O(22)	1,5981(15)	C(4)-O(3)	1,403(3)
V(3)-O(31)	1,8508(14)	C(4)-H(4A)	1,01(2)
V(3)-O(32)	1,8625(14)	C(4)-H(4B)	0,93(4)
V(3)-O(28)	1,8763(14)	C(7)-N(6)	1,463(4)
V(3)-O(25)#1	2,0470(14)	C(7)-C(8)	1,494(4)
V(3)-O(30)	2,3288(13)	C(7)-H(7A)	1,00(4)
V(4)-O(23)	1,6111(14)	C(7)-H(7B)	0,99(4)
V(4)-O(31)	1,8325(14)	C(8)-N(13)	1,341(3)
V(4)-O(33)	1,8328(14)	C(8)-C(9)	1,381(4)
V(4)-O(27)	1,9920(14)	C(9)-C(10)	1,367(4)
V(4)-O(26)#1	2,0080(13)	C(9)-H(9)	0,90(4)
V(4)-O(30)	2,2360(13)	C(10)-C(11)	1,370(4)
V(5)-O(24)	1,6072(14)	C(10)-H(10)	0,92(3)
V(5)-O(32)	1,8249(14)	C(11)-C(12)	1,376(4)
V(5)-O(33)	1,8692(14)	C(11)-H(11)	0,94(4)
V(5)-O(29)	1,8824(14)	C(12)-N(13)	1,343(3)
V(5)-O(20)	2,0614(14)	C(12)-H(12)	0,93(3)
V(5)-O(30)	2,3292(13)	O(2)-H(2)	0,71(3)
Cu-N(6)	1,983(2)	O(3)-H(3)	0,85(4)
Cu-N(13)	1,9896(18)	O(4)-H(4)	0,75(3)
Cu-O(1W)	1,9964(18)	N(1)-H(1N1)	0,82(3)
Cu-O(3W)	1,9978(17)	N(1)-H(2N1)	0,86(3)
Cu-O(2W)	2,2050(17)	N(1)-H(3N1)	0,88(3)
O(1W)-H(1W1)	0,88(4)	N(6)-H(1N6)	0,80(4)
O(1W)-H(2W1)	0,71(4)	N(6)-H(2N6)	0,87(4)
O(2W)-H(1W2)	0,76(3)	O(4W)-H(1W4)	0,83(2)
O(2W)-H(2W2)	0,88(3)	O(4W)-H(2W4)	0,82(2)
O(25)-V(1)-O(20)	107,58(7)	V(1)-O(30)-V(2)	93,23(5)
O(25)-V(1)-O(27)	97,41(6)	V(1)#1-O(30)-V(2)	93,11(5)
O(20)-V(1)-O(27)	97,28(6)	V(1)-O(30)-V(4)	93,09(5)
O(25)-V(1)-O(26)	96,68(6)	V(1)#1-O(30)-V(4)	93,60(5)
O(20)-V(1)-O(26)	97,48(6)	V(2)-O(30)-V(4)	169,59(7)
O(27)-V(1)-O(26)	155,45(6)	V(1)-O(30)-V(3)	170,61(7)
O(25)-V(1)-O(30)	165,17(6)	V(1)#1-O(30)-V(3)	86,97(5)
O(20)-V(1)-O(30)	87,25(6)	V(2)-O(30)-V(3)	86,40(5)
O(27)-V(1)-O(30)	80,54(5)	V(4)-O(30)-V(3)	86,02(4)
O(26)-V(1)-O(30)	80,70(5)	V(1)-O(30)-V(5)	88,09(5)
O(25)-V(1)-O(30)#1	87,59(6)	V(1)#1-O(30)-V(5)	169,49(7)
O(20)-V(1)-O(30)#1	164,83(6)	V(2)-O(30)-V(5)	86,46(4)
O(27)-V(1)-O(30)#1	80,60(5)	V(4)-O(30)-V(5)	85,49(4)
O(26)-V(1)-O(30)#1	80,02(5)	V(3)-O(30)-V(5)	82,53(4)
O(30)-V(1)-O(30)#1	77,58(5)	V(4)-O(33)-V(5)	113,69(7)
O(21)-V(2)-O(28)	102,56(7)	N(6)-Cu-N(13)	82,68(8)
O(21)-V(2)-O(29)	100,74(7)	N(6)-Cu-O(1W)	90,36(9)
O(28)-V(2)-O(29)	95,17(6)	N(13)-Cu-O(1W)	157,59(8)

O(21)-V(2)-O(26)	98,96(7)	N(6)-Cu-O(3W)	177,15(8)
O(28)-V(2)-O(26)	156,27(6)	N(13)-Cu-O(3W)	94,70(7)
O(29)-V(2)-O(26)	90,51(6)	O(1W)-Cu-O(3W)	91,68(8)
O(21)-V(2)-O(27)#1	100,14(7)	N(6)-Cu-O(2W)	93,51(9)
O(28)-V(2)-O(27)#1	89,50(6)	N(13)-Cu-O(2W)	109,38(8)
O(29)-V(2)-O(27)#1	157,04(6)	O(1W)-Cu-O(2W)	92,24(8)
O(26)-V(2)-O(27)#1	76,89(5)	O(3W)-Cu-O(2W)	88,40(8)
O(21)-V(2)-O(30)	175,72(6)	Cu-O(1W)-H(1W1)	121(2)
O(28)-V(2)-O(30)	80,96(6)	Cu-O(1W)-H(2W1)	121(3)
O(29)-V(2)-O(30)	81,22(5)	H(1W1)-O(1W)-H(2W1)	112(4)
O(26)-V(2)-O(30)	77,17(5)	Cu-O(2W)-H(1W2)	119(2)
O(27)#1-V(2)-O(30)	77,33(5)	Cu-O(2W)-H(2W2)	105(2)
O(22)-V(3)-O(31)	103,46(8)	H(1W2)-O(2W)-H(2W2)	110(3)
O(22)-V(3)-O(32)	102,80(8)	Cu-O(3W)-H(1W3)	128(2)
O(31)-V(3)-O(32)	91,68(6)	Cu-O(3W)-H(2W3)	120(3)
O(22)-V(3)-O(28)	101,97(8)	H(1W3)-O(3W)-H(2W3)	103(3)
O(31)-V(3)-O(28)	153,40(6)	N(1)-C(1)-C(4)	107,47(18)
O(32)-V(3)-O(28)	90,18(6)	N(1)-C(1)-C(2)	106,53(17)
O(22)-V(3)-O(25)#1	100,62(7)	C(4)-C(1)-C(2)	109,32(19)
O(31)-V(3)-O(25)#1	84,37(6)	N(1)-C(1)-C(3)	109,70(18)
O(32)-V(3)-O(25)#1	156,53(6)	C(4)-C(1)-C(3)	114,84(19)
O(28)-V(3)-O(25)#1	83,44(6)	C(2)-C(1)-C(3)	108,67(18)
O(22)-V(3)-O(30)	175,13(7)	O(2)-C(2)-C(1)	109,91(18)
O(31)-V(3)-O(30)	77,38(5)	O(2)-C(2)-H(2A)	111,0(15)
O(32)-V(3)-O(30)	81,92(5)	C(1)-C(2)-H(2A)	110,6(15)
O(28)-V(3)-O(30)	76,63(5)	O(2)-C(2)-H(2B)	107,3(17)
O(25)#1-V(3)-O(30)	74,64(5)	C(1)-C(2)-H(2B)	111,2(17)
O(23)-V(4)-O(31)	102,62(7)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107(2)
O(23)-V(4)-O(33)	103,10(7)	O(4)-C(3)-C(1)	114,25(19)
O(31)-V(4)-O(33)	94,36(6)	O(4)-C(3)-H(3A)	112,0(15)
O(23)-V(4)-O(27)	99,81(7)	C(1)-C(3)-H(3A)	108,5(15)
O(31)-V(4)-O(27)	155,20(6)	O(4)-C(3)-H(3B)	106,7(16)
O(33)-V(4)-O(27)	90,74(6)	C(1)-C(3)-H(3B)	104,5(16)
O(23)-V(4)-O(26)#1	98,71(7)	H(3A)-C(3)-H(3B)	111(2)
O(31)-V(4)-O(26)#1	89,22(6)	O(3)-C(4)-C(1)	111,5(2)
O(33)-V(4)-O(26)#1	156,52(6)	O(3)-C(4)-H(4A)	105,5(13)
O(27)-V(4)-O(26)#1	76,97(5)	C(1)-C(4)-H(4A)	111,8(13)
O(23)-V(4)-O(30)	174,30(7)	O(3)-C(4)-H(4B)	112(2)
O(31)-V(4)-O(30)	80,22(5)	C(1)-C(4)-H(4B)	106(2)
O(33)-V(4)-O(30)	81,49(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	110(3)
O(27)-V(4)-O(30)	76,56(5)	N(6)-C(7)-C(8)	110,7(2)
O(26)#1-V(4)-O(30)	76,27(5)	N(6)-C(7)-H(7A)	114(2)
O(24)-V(5)-O(32)	102,70(7)	C(8)-C(7)-H(7A)	112(2)
O(24)-V(5)-O(33)	102,10(7)	N(6)-C(7)-H(7B)	106(2)
O(32)-V(5)-O(33)	93,10(6)	C(8)-C(7)-H(7B)	108(2)
O(24)-V(5)-O(29)	101,76(7)	H(7A)-C(7)-H(7B)	106(3)
O(32)-V(5)-O(29)	90,96(6)	N(13)-C(8)-C(9)	122,0(2)
O(33)-V(5)-O(29)	154,26(6)	N(13)-C(8)-C(7)	116,2(2)
O(24)-V(5)-O(20)	100,91(7)	C(9)-C(8)-C(7)	121,9(2)
O(32)-V(5)-O(20)	156,32(6)	C(10)-C(9)-C(8)	119,2(2)
O(33)-V(5)-O(20)	83,74(6)	C(10)-C(9)-H(9)	120(2)
O(29)-V(5)-O(20)	82,40(6)	C(8)-C(9)-H(9)	120(2)
O(24)-V(5)-O(30)	174,56(7)	C(9)-C(10)-C(11)	119,3(3)
O(32)-V(5)-O(30)	82,68(6)	C(9)-C(10)-H(10)	123(2)
O(33)-V(5)-O(30)	78,24(5)	C(11)-C(10)-H(10)	118(2)
O(29)-V(5)-O(30)	77,08(5)	C(10)-C(11)-C(12)	119,1(3)
O(20)-V(5)-O(30)	73,69(5)	C(10)-C(11)-H(11)	123(2)
O(24)-V(5)-V(2)	134,11(5)	C(12)-C(11)-H(11)	118(2)
O(32)-V(5)-V(2)	81,65(4)	N(13)-C(12)-C(11)	122,2(2)
O(33)-V(5)-V(2)	123,47(4)	N(13)-C(12)-H(12)	117,5(18)

O(29)-V(5)-V(2)	32,45(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120,2(18)
O(20)-V(5)-V(2)	80,63(4)	C(2)-O(2)-H(2)	111(3)
O(30)-V(5)-V(2)	45,22(3)	C(4)-O(3)-H(3)	110(3)
V(3)-V(5)-V(2)	60,387(11)	C(3)-O(4)-H(4)	111(3)
V(1)-V(5)-V(2)	60,940(11)	C(1)-N(1)-H(1N1)	108,7(18)
V(4)-V(5)-V(2)	91,015(12)	C(1)-N(1)-H(2N1)	111,2(18)
V(1)-O(20)-V(5)	110,97(7)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	111(3)
V(1)-O(25)-V(3)#1	110,80(7)	C(1)-N(1)-H(3N1)	110,1(19)
V(1)-O(26)-V(2)	106,02(6)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	111(3)
V(1)-O(26)-V(4)#1	107,56(6)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	105(3)
V(2)-O(26)-V(4)#1	99,99(6)	C(7)-N(6)-Cu	112,08(16)
V(1)-O(27)-V(4)	106,95(6)	C(7)-N(6)-H(1N6)	104(2)
V(1)-O(27)-V(2)#1	106,29(6)	Cu-N(6)-H(1N6)	114(2)
V(4)-O(27)-V(2)#1	100,24(6)	C(7)-N(6)-H(2N6)	104(3)
V(2)-O(28)-V(3)	114,99(7)	Cu-N(6)-H(2N6)	105(3)
V(2)-O(29)-V(5)	114,02(7)	H(1N6)-N(6)-H(2N6)	117(4)
V(4)-O(31)-V(3)	115,46(7)	C(8)-N(13)-C(12)	118,2(2)
V(5)-O(32)-V(3)	112,84(7)	C(8)-N(13)-Cu	114,82(15)
V(1)-O(30)-V(1)#1	102,41(5)	C(12)-N(13)-Cu	126,95(16)
		H(1W4)-O(4W)-H(2W4)	104(6)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A25. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	101,2(15)	82,7(15)	94,7(16)	-24,1(12)	-27,1(12)	-24,3(12)
V(2)	84,6(15)	138,7(17)	102,1(16)	-7,2(13)	-21,2(12)	-38,0(13)
V(3)	195,5(18)	158,0(18)	93,2(17)	-44,4(13)	-28,6(13)	-44,1(14)
V(4)	111,7(16)	154,2(17)	101,6(16)	1,5(13)	-50,3(12)	-57,0(13)
V(5)	135,9(16)	107,6(16)	107,2(16)	5,4(13)	-38,6(13)	-39,6(13)
O(20)	147(7)	101(7)	139(7)	-22(5)	-38(5)	-36(5)
O(21)	120(7)	210(8)	202(8)	-3(6)	-47(6)	-66(6)
O(22)	352(9)	267(9)	155(8)	-107(7)	-44(7)	-53(7)
O(23)	155(7)	244(8)	199(8)	-14(6)	-84(6)	-84(6)
O(24)	220(8)	145(7)	182(8)	21(6)	-59(6)	-70(6)
O(25)	173(7)	144(7)	131(7)	-52(6)	-31(6)	-41(6)
O(26)	110(6)	111(7)	116(7)	-21(5)	-35(5)	-43(5)
O(27)	86(6)	103(6)	109(6)	-25(5)	-21(5)	-16(5)
O(28)	133(7)	162(7)	108(7)	-37(6)	-6(5)	-33(6)
O(29)	119(6)	139(7)	127(7)	-7(5)	-29(5)	-52(5)
O(31)	186(7)	181(7)	123(7)	-35(6)	-66(6)	-66(6)
O(32)	173(7)	163(7)	97(7)	-17(6)	-28(5)	-52(6)
O(30)	97(6)	105(6)	91(6)	-20(5)	-22(5)	-28(5)
O(33)	128(7)	127(7)	125(7)	1(5)	-54(5)	-32(5)
Cu	191,2(13)	222,6(14)	158,7(14)	5,4(11)	-52,5(10)	-95,0(11)
O(1W)	202(9)	467(12)	211(9)	53(8)	-69(8)	-136(8)
O(2W)	190(8)	281(9)	240(9)	-124(7)	-7(7)	-33(7)
O(3W)	270(9)	208(9)	191(9)	1(7)	-101(7)	-46(8)
C(1)	180(10)	144(10)	187(10)	-53(8)	-48(8)	-51(8)
C(2)	213(11)	177(11)	259(12)	-44(9)	-105(9)	-36(9)
C(3)	259(12)	205(12)	274(13)	-44(10)	-105(10)	-109(10)
C(4)	312(13)	326(14)	224(12)	-107(11)	8(10)	-115(11)
C(7)	473(17)	650(20)	181(13)	17(14)	-71(12)	-346(16)
C(8)	289(12)	281(12)	171(11)	-20(9)	-82(9)	-102(10)
C(9)	478(17)	495(18)	288(14)	25(13)	-226(13)	-235(14)
C(10)	396(16)	509(18)	530(19)	64(15)	-285(14)	-264(14)
C(11)	400(16)	590(20)	425(17)	167(15)	-172(14)	-358(16)
C(12)	347(14)	462(16)	241(13)	129(12)	-133(11)	-262(13)
O(2)	411(10)	337(10)	190(9)	-30(7)	-70(7)	-233(9)
O(3)	578(14)	1090(20)	244(11)	144(12)	-164(10)	-600(15)
O(4)	177(8)	314(10)	294(9)	-137(8)	-74(7)	-49(7)
N(1)	154(9)	143(9)	218(10)	-50(8)	-56(8)	-44(7)
N(6)	264(11)	305(12)	195(10)	23(9)	-34(9)	-140(10)
N(13)	216(9)	228(10)	160(9)	16(8)	-67(7)	-105(8)
O(4W)	1880(40)	1350(30)	480(17)	383(18)	-620(20)	-1360(30)

TABELA A26. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1N1)	2030(30)	3550(30)	4590(20)	22(7)	1
H(2N1)	810(30)	3270(30)	5260(30)	28(7)	1
H(3N1)	930(30)	3750(30)	4120(30)	35(8)	1
H(1N6)	-1650(40)	7090(40)	11290(30)	49(10)	1
H(2N6)	-440(40)	6090(40)	10780(30)	72(13)	1
H(2A)	3910(30)	1150(30)	5270(20)	21(6)	1
H(2B)	3390(30)	-70(30)	5590(20)	30(7)	1
H(3A)	570(30)	1040(30)	5490(20)	21(6)	1
H(3B)	1680(30)	100(30)	4670(20)	31(7)	1
H(4A)	3950(30)	2190(20)	3330(20)	16(6)	1
H(4B)	3680(40)	840(40)	3370(30)	66(11)	1
H(7A)	540(40)	6260(40)	11880(30)	77(12)	1
H(7B)	-640(50)	7810(50)	11800(40)	85(14)	1
H(9)	2370(40)	7460(40)	11360(30)	67(11)	1
H(10)	3840(40)	8550(40)	9910(30)	56(10)	1
H(11)	3330(40)	9480(40)	8140(30)	60(10)	1
H(12)	1390(30)	9330(30)	7880(30)	40(8)	1
H(2)	2440(30)	1630(30)	6660(30)	38(10)	1
H(3)	2910(40)	3220(40)	2080(30)	68(12)	1
H(4)	-560(40)	2180(40)	4220(30)	49(10)	1
H(1W1)	-3470(40)	7920(40)	10180(30)	60(11)	1
H(2W1)	-3490(40)	8850(40)	9190(30)	47(11)	1
H(1W2)	430(30)	6150(30)	8270(30)	40(9)	1
H(2W2)	-950(30)	6720(30)	8150(30)	49(10)	1
H(1W3)	-1630(30)	10230(30)	7610(20)	27(8)	1
H(2W3)	-870(40)	9220(40)	7280(30)	54(12)	1
H(1W4)	3710(60)	4780(40)	420(30)	61(16)	0,7
H(2W4)	4110(70)	4560(60)	1320(50)	22(17)	0,4

TABELA A27. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(25)-V(1)-O(20)-V(5)	179,71(6)	V(1)#1-V(3)-O(31)-V(4)	-53,33(7)
O(27)-V(1)-O(20)-V(5)	79,52(7)	V(2)-V(3)-O(31)-V(4)	-7,75(10)
O(26)-V(1)-O(20)-V(5)	-80,81(7)	O(30)-V(4)-O(33)-V(5)	-9,36(7)
O(30)-V(1)-O(20)-V(5)	-0,57(7)	V(2)#1-V(4)-O(33)-V(5)	-84,13(8)
O(30)#1-V(1)-O(20)-V(5)	-1,4(3)	V(3)-V(4)-O(33)-V(5)	39,22(6)
V(3)#1-V(1)-O(20)-V(5)	-179,96(3)	O(24)-V(5)-O(33)-V(4)	-176,48(8)
O(20)-V(1)-O(25)-V(3)#1	179,70(6)	O(32)-V(5)-O(33)-V(4)	-72,79(8)
O(27)-V(1)-O(25)-V(3)#1	-80,21(7)	O(29)-V(5)-O(33)-V(4)	25,90(19)
O(26)-V(1)-O(25)-V(3)#1	79,64(7)	O(20)-V(5)-O(33)-V(4)	83,66(8)
O(30)-V(1)-O(25)-V(3)#1	0,8(3)	O(30)-V(5)-O(33)-V(4)	9,07(7)
O(30)#1-V(1)-O(25)-V(3)#1	-0,01(7)	V(3)-V(5)-O(33)-V(4)	-39,82(7)
V(5)-V(1)-O(25)-V(3)#1	-179,97(3)	V(1)-V(5)-O(33)-V(4)	53,09(6)
O(21)-V(2)-O(28)-V(3)	173,32(8)	V(2)-V(5)-O(33)-V(4)	9,25(10)
O(29)-V(2)-O(28)-V(3)	71,09(8)	N(1)-C(1)-C(2)-O(2)	46,7(2)
O(26)-V(2)-O(28)-V(3)	-32,10(19)	C(4)-C(1)-C(2)-O(2)	162,57(19)
O(27)#1-V(2)-O(28)-V(3)	-86,40(8)	C(3)-C(1)-C(2)-O(2)	-71,4(2)
O(30)-V(2)-O(28)-V(3)	-9,15(7)	N(1)-C(1)-C(3)-O(4)	62,8(3)
V(4)#1-V(2)-O(28)-V(3)	-85,49(8)	C(4)-C(1)-C(3)-O(4)	-58,3(3)
V(5)-V(2)-O(28)-V(3)	39,58(7)	C(2)-C(1)-C(3)-O(4)	178,94(19)
O(22)-V(3)-O(28)-V(2)	-175,95(9)	N(1)-C(1)-C(4)-O(3)	-57,7(3)
O(31)-V(3)-O(28)-V(2)	21,29(19)	C(2)-C(1)-C(4)-O(3)	-173,0(2)
O(32)-V(3)-O(28)-V(2)	-72,82(8)	C(3)-C(1)-C(4)-O(3)	64,6(3)
O(25)#1-V(3)-O(28)-V(2)	84,54(8)	N(6)-C(7)-C(8)-N(13)	13,0(4)
O(30)-V(3)-O(28)-V(2)	8,82(7)	N(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-167,8(3)
V(5)-V(3)-O(28)-V(2)	-40,19(7)	N(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1,4(5)
V(1)#1-V(3)-O(28)-V(2)	53,85(7)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	179,4(3)
V(4)-V(3)-O(28)-V(2)	8,32(10)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,2(5)
O(21)-V(2)-O(29)-V(5)	-173,94(8)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1,1(6)
O(28)-V(2)-O(29)-V(5)	-70,08(8)	C(10)-C(11)-C(12)-N(13)	-0,4(5)
O(26)-V(2)-O(29)-V(5)	86,84(8)	C(8)-C(7)-N(6)-Cu	-20,2(3)
O(27)#1-V(2)-O(29)-V(5)	30,94(19)	C(9)-C(8)-N(13)-C(12)	2,1(4)
O(30)-V(2)-O(29)-V(5)	9,91(7)	C(7)-C(8)-N(13)-C(12)	-178,7(3)
V(4)#1-V(2)-O(29)-V(5)	85,96(8)	C(9)-C(8)-N(13)-Cu	-178,7(2)
V(3)-V(2)-O(29)-V(5)	-38,76(6)	C(7)-C(8)-N(13)-Cu	0,5(3)
O(24)-V(5)-O(29)-V(2)	175,90(8)	C(11)-C(12)-N(13)-C(8)	-1,2(4)
O(32)-V(5)-O(29)-V(2)	72,71(8)	C(11)-C(12)-N(13)-Cu	179,7(2)
O(33)-V(5)-O(29)-V(2)	-26,46(19)	O(24)-V(5)-O(32)-V(3)	179,05(8)
O(20)-V(5)-O(29)-V(2)	-84,48(8)	O(33)-V(5)-O(32)-V(3)	75,91(8)
O(30)-V(5)-O(29)-V(2)	-9,55(7)	O(29)-V(5)-O(32)-V(3)	-78,66(8)
V(3)-V(5)-O(29)-V(2)	39,32(6)	O(20)-V(5)-O(32)-V(3)	-5,58(19)
V(1)-V(5)-O(29)-V(2)	-53,76(6)	O(30)-V(5)-O(32)-V(3)	-1,82(7)
V(4)-V(5)-O(29)-V(2)	-10,06(10)	V(1)-V(5)-O(32)-V(3)	-2,80(10)
O(23)-V(4)-O(31)-V(3)	-176,30(8)	V(4)-V(5)-O(32)-V(3)	44,53(6)
O(33)-V(4)-O(31)-V(3)	-71,83(8)	V(2)-V(5)-O(32)-V(3)	-47,48(6)
O(27)-V(4)-O(31)-V(3)	29,47(19)	O(22)-V(3)-O(32)-V(5)	-179,39(8)
O(26)#1-V(4)-O(31)-V(3)	84,94(8)	O(31)-V(3)-O(32)-V(5)	-75,18(8)
O(30)-V(4)-O(31)-V(3)	8,74(7)	O(28)-V(3)-O(32)-V(5)	78,29(8)
V(2)#1-V(4)-O(31)-V(3)	83,04(8)	O(25)#1-V(3)-O(32)-V(5)	4,5(2)
V(5)-V(4)-O(31)-V(3)	-40,28(7)	O(30)-V(3)-O(32)-V(5)	1,82(7)
O(22)-V(3)-O(31)-V(4)	176,44(9)	V(1)#1-V(3)-O(32)-V(5)	2,77(10)
O(32)-V(3)-O(31)-V(4)	72,85(8)	V(2)-V(3)-O(32)-V(5)	47,59(6)
O(28)-V(3)-O(31)-V(4)	-20,91(19)	V(4)-V(3)-O(32)-V(5)	-44,38(6)
O(25)#1-V(3)-O(31)-V(4)	-83,96(8)	O(23)-V(4)-O(33)-V(5)	174,10(8)
O(30)-V(3)-O(31)-V(4)	-8,48(7)	O(31)-V(4)-O(33)-V(5)	70,06(8)
V(5)-V(3)-O(31)-V(4)	40,66(7)	O(27)-V(4)-O(33)-V(5)	-85,65(8)
		O(26)#1-V(4)-O(33)-V(5)	-28,1(2)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A28. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N1)···O(26)	0,82(3)	2,09(3)	2,901(2)	168(3)
N(1)-H(2N1)···O(23)#2	0,86(3)	2,17(3)	2,955(3)	152(2)
N(1)-H(3N1)···O(21)#3	0,88(3)	1,97(3)	2,764(2)	149(3)
N(6)-H(1N6)···O(29)#4	0,80(4)	2,28(4)	3,037(3)	158(3)
N(6)-H(2N6)···O(2W)#4	0,87(4)	2,37(4)	3,171(3)	155(4)
O(2)-H(2)···O(29)	0,71(3)	2,01(3)	2,717(2)	176(4)
O(3)-H(3)···O(4W)	0,85(4)	1,71(4)	2,558(3)	171(4)
O(4)-H(4)···O(27)#2	0,75(3)	2,10(3)	2,853(2)	176(4)
O(1W)-H(1W1)···O(32)#4	0,88(4)	1,95(4)	2,805(2)	166(3)
O(1W)-H(2W1)···O(24)#5	0,71(4)	2,10(4)	2,777(2)	161(4)
O(2W)-H(1W2)···O(28)	0,76(3)	1,90(3)	2,657(2)	173(3)
O(2W)-H(2W2)···O(3)#3	0,88(3)	1,87(3)	2,742(3)	170(3)
O(3W)-H(1W3)···O(33)#5	0,73(3)	2,02(3)	2,751(2)	176(3)
O(3W)-H(2W3)···O(4)#3	0,76(4)	2,04(4)	2,800(3)	175(4)
O(4W)-H(1W4)···O(22)#6	0,83(2)	1,99(3)	2,780(3)	160(5)
O(4W)-H(2W4)···O(31)#1	0,82(2)	2,08(3)	2,840(3)	156(6)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x-1,y,z; #3 -x,-y+1,-z+1; #4 -x,-y+1,-z+2; #5 x-1,y+1,z; #6 x,y,z-1

ANEXO 6

TABELA A29. Dados cristalográficos e de refinamento para (2,3–ampH)₆[V₁₀O₂₈].4H₂O (2,3–AmpV₁₀)

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₆₂ N ₁₂ O ₃₂ V ₁₀
Peso molecular	1684,37
Temperatura	301(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2(1)/c
Dimensões da cela unitária	a = 8,9000(14) Å α = 90,00(0) ° b = 15,256(3) Å β = 94,206(5) ° c = 21,368(4) Å γ = 90,00(0) °
Volume	2893,5(9) Å ³
Z, densidade calculada	2, 1,933 Mg/m ³
F(000)	1696
Coefficiente de absorção	1,640 mm ⁻¹
Cor do cristal, formato	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	0,258 x 0,125 x 0,108 mm
Faixa de coleta de dados	2,6 a 27,7 °
Índices limitantes	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27
Completeza até θ = 25,2°	99,9 %
Correção de absorção	Nenhuma
Transmissão máxima e mínima	0,843 e 0,677
Reflexões coletadas / únicas	141673 / 6708 [R(int) = 0,162]
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	4810
Estrutura determinada por:	Métodos duplos, em SHELXS
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	6708 / 32 / 463
Qualidade de ajuste no F ²	1,148
Índices R finais (dados observados)	R ₁ = 0,056, wR ₂ = 0,138
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,093, wR ₂ = 0,173
Reflexões ponderadas:	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0577*P) ² + 11,4849*P] ⁻¹ onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	1,24 e -0,98 e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao átomo H17A

TABELA A30. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
V(1)	46540(9)	46673(6)	65872(4)	315(2)
V(2)	55067(8)	34035(5)	55348(4)	276(2)
V(3)	32826(8)	49542(5)	52277(4)	244(2)
V(4)	56260(9)	62887(5)	58485(4)	286(2)
V(5)	78371(9)	47346(5)	61415(4)	296(2)
O(1)	38490(40)	45290(30)	72259(18)	425(9)
O(2)	46340(30)	35100(20)	62582(15)	306(7)
O(3)	27740(30)	47970(20)	59598(15)	290(7)
O(4)	46970(30)	58920(20)	65198(15)	312(7)
O(5)	66480(40)	46060(20)	68069(16)	328(7)
O(6)	54940(40)	23550(20)	54264(17)	358(8)
O(7)	36420(30)	37400(20)	50330(15)	271(7)
O(8)	16650(30)	50750(20)	47675(15)	293(7)
O(9)	37260(30)	61980(20)	53027(15)	278(7)
O(10)	56560(40)	73310(20)	59769(17)	354(8)
O(11)	75320(30)	59450(20)	61418(15)	302(7)
O(12)	95290(40)	46570(20)	64615(18)	386(8)
O(13)	74580(30)	35870(20)	58815(16)	315(7)
O(14)	55360(30)	48640(20)	55933(14)	251(6)
C(1)	84690(70)	15770(40)	63800(30)	536(16)
C(2)	91040(80)	8400(50)	66300(40)	720(20)
C(3)	106820(80)	8480(40)	67860(40)	646(19)
C(4)	115370(70)	15570(40)	66930(30)	501(15)
C(5)	132080(80)	15810(50)	68670(40)	690(20)
C(6)	108110(60)	23170(40)	64370(30)	385(11)
C(7)	86330(60)	78240(40)	69120(30)	425(12)
C(8)	93910(60)	84950(40)	72070(30)	437(13)
C(9)	109480(60)	84020(40)	73280(20)	409(12)
C(10)	117130(60)	76790(40)	71610(20)	372(11)
C(11)	133730(70)	75670(50)	72980(40)	606(18)
C(12)	108610(60)	69920(40)	68520(20)	376(11)
C(13)	25650(70)	83240(40)	56220(30)	527(15)
C(14)	17930(90)	90860(50)	56620(40)	730(20)
C(15)	2130(70)	90650(40)	55020(30)	534(15)
C(16)	-4930(70)	83300(40)	53080(30)	514(15)
C(17)	-21480(70)	83350(40)	51150(40)	567(16)
C(18)	3050(70)	75400(40)	52850(30)	464(14)
N(1)	93000(50)	22930(30)	62960(20)	417(10)
N(2)	115160(60)	30560(40)	63370(30)	503(12)
N(3)	93610(50)	71020(30)	67400(20)	405(10)
N(4)	114780(60)	62510(30)	66700(30)	506(13)
N(5)	18410(60)	75800(40)	54410(30)	537(13)
N(6)	-2030(70)	67590(40)	51350(30)	614(15)
O(1W)	46600(140)	54610(50)	94860(40)	1400(30)
O(2W)	43430(150)	43200(60)	85400(40)	1670(40)

* - U(iso) ($\text{Å}^2 \times 10^4$)

TABELA A31. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,601(4)	C(4)-C(5)	1,506(8)
V(1)-O(5)	1,804(3)	C(5)-H(5A)	0,95(2)
V(1)-O(4)	1,874(4)	C(5)-H(5B)	0,95(2)
V(1)-O(2)	1,900(4)	C(5)-H(5C)	0,95(2)
V(1)-O(3)	2,075(3)	C(6)-N(2)	1,316(7)
V(1)-O(14)	2,337(3)	C(6)-N(1)	1,356(7)
V(1)-V(5)	3,0560(12)	C(7)-N(3)	1,343(7)
V(1)-V(4)	3,0917(12)	C(7)-C(8)	1,354(8)
V(1)-V(3)	3,0985(12)	C(7)-H(7)	0,9300
V(1)-V(2)	3,0986(12)	C(8)-C(9)	1,398(8)
V(2)-O(6)	1,616(3)	C(8)-H(8)	0,9300
V(2)-O(2)	1,788(3)	C(9)-C(10)	1,359(8)
V(2)-O(13)	1,858(3)	C(9)-H(9)	0,9300
V(2)-O(7)	1,977(3)	C(10)-C(12)	1,427(7)
V(2)-O(9)#1	2,053(3)	C(10)-C(11)	1,494(8)
V(2)-O(14)	2,232(3)	C(11)-H(11A)	0,96(2)
V(2)-V(4)#1	3,0881(12)	C(11)-H(11B)	0,95(2)
V(2)-V(5)	3,1164(11)	C(11)-H(11C)	0,96(2)
V(3)-O(3)	1,677(3)	C(12)-N(4)	1,326(7)
V(3)-O(8)	1,693(3)	C(12)-N(3)	1,349(7)
V(3)-O(7)	1,930(3)	C(13)-N(5)	1,347(9)
V(3)-O(9)	1,943(3)	C(13)-C(14)	1,356(10)
V(3)-O(14)	2,103(3)	C(13)-H(13)	0,9300
V(3)-O(14)#1	2,128(3)	C(14)-C(15)	1,422(10)
V(3)-V(5)#1	3,0578(12)	C(14)-H(14)	0,9300
V(4)-O(10)	1,613(4)	C(15)-C(16)	1,337(9)
V(4)-O(4)	1,812(3)	C(15)-H(15)	0,9300
V(4)-O(11)	1,841(3)	C(16)-C(18)	1,401(8)
V(4)-O(9)	1,987(3)	C(16)-C(17)	1,501(8)
V(4)-O(7)#1	2,038(3)	C(17)-H(17A)	0,9600
V(4)-O(14)	2,240(3)	C(17)-H(17B)	0,9600
V(4)-V(5)	3,1153(12)	C(17)-H(17C)	0,9600
V(5)-O(12)	1,611(3)	C(18)-N(6)	1,306(8)
V(5)-O(5)	1,844(4)	C(18)-N(5)	1,384(8)
V(5)-O(13)	1,860(4)	N(1)-H(1N1)	0,88(2)
V(5)-O(11)	1,867(3)	N(2)-H(1N2)	0,87(2)
V(5)-O(8)#1	2,044(3)	N(2)-H(2N2)	0,87(2)
V(5)-O(14)	2,292(3)	N(3)-H(1N3)	0,88(2)
C(1)-N(1)	1,339(8)	N(4)-H(1N4)	0,88(2)
C(1)-C(2)	1,351(9)	N(4)-H(2N4)	0,88(2)
C(1)-H(1)	0,9300	N(5)-H(1N5)	0,89(2)
C(2)-C(3)	1,419(10)	N(6)-H(1N6)	0,87(2)
C(2)-H(2)	0,9300	N(6)-H(2N6)	0,88(2)
C(3)-C(4)	1,346(9)	O(1W)-H(1W1)	0,87(2)
C(3)-H(3)	0,9300	O(1W)-H(2W1)	0,87(2)
C(4)-C(6)	1,418(8)	O(2W)-H(1W2)	0,88(2)
		O(2W)-H(2W2)	0,88(2)
O(1)-V(1)-O(5)	105,34(18)	O(13)-V(5)-O(11)	155,23(14)
O(1)-V(1)-O(4)	102,08(18)	O(12)-V(5)-O(8)#1	98,79(17)
O(5)-V(1)-O(4)	92,66(15)	O(5)-V(5)-O(8)#1	157,54(14)
O(1)-V(1)-O(2)	101,57(18)	O(13)-V(5)-O(8)#1	84,11(14)
O(5)-V(1)-O(2)	91,76(15)	O(11)-V(5)-O(8)#1	84,32(14)
O(4)-V(1)-O(2)	153,83(15)	O(12)-V(5)-O(14)	174,31(17)
O(1)-V(1)-O(3)	99,97(17)	O(5)-V(5)-O(14)	82,03(13)
O(5)-V(1)-O(3)	154,68(15)	O(13)-V(5)-O(14)	78,04(12)
O(4)-V(1)-O(3)	82,83(13)	O(11)-V(5)-O(14)	77,89(12)
O(2)-V(1)-O(3)	82,20(13)	O(8)#1-V(5)-O(14)	75,52(12)

O(1)-V(1)-O(14)	173,05(16)	O(12)-V(5)-V(1)	136,37(14)
O(5)-V(1)-O(14)	81,58(13)	O(5)-V(5)-V(1)	32,70(10)
O(4)-V(1)-O(14)	77,99(13)	O(13)-V(5)-V(1)	84,80(10)
O(2)-V(1)-O(14)	77,18(13)	O(11)-V(5)-V(1)	83,98(10)
O(3)-V(1)-O(14)	73,11(12)	O(8)#1-V(5)-V(1)	124,84(9)
O(1)-V(1)-V(5)	138,86(14)	O(14)-V(5)-V(1)	49,33(8)
O(5)-V(1)-V(5)	33,52(11)	O(12)-V(5)-V(3)#1	130,25(14)
O(4)-V(1)-V(5)	85,30(10)	O(5)-V(5)-V(3)#1	126,08(10)
O(2)-V(1)-V(5)	84,25(10)	O(13)-V(5)-V(3)#1	79,69(10)
O(3)-V(1)-V(5)	121,16(10)	O(11)-V(5)-V(3)#1	79,02(10)
O(14)-V(1)-V(5)	48,05(7)	O(8)#1-V(5)-V(3)#1	31,46(8)
O(1)-V(1)-V(4)	134,41(16)	O(14)-V(5)-V(3)#1	44,05(8)
O(5)-V(1)-V(4)	82,38(11)	V(1)-V(5)-V(3)#1	93,38(3)
O(4)-V(1)-V(4)	32,36(10)	O(12)-V(5)-V(4)	134,27(14)
O(2)-V(1)-V(4)	123,37(11)	O(5)-V(5)-V(4)	81,13(11)
O(3)-V(1)-V(4)	80,59(9)	O(13)-V(5)-V(4)	123,92(10)
O(14)-V(1)-V(4)	46,20(8)	O(11)-V(5)-V(4)	32,59(9)
V(5)-V(1)-V(4)	60,89(3)	O(8)#1-V(5)-V(4)	83,02(9)
O(1)-V(1)-V(3)	130,36(14)	O(14)-V(5)-V(4)	45,89(8)
O(5)-V(1)-V(3)	124,30(12)	V(1)-V(5)-V(4)	60,12(3)
O(4)-V(1)-V(3)	78,22(10)	V(3)#1-V(5)-V(4)	62,15(3)
O(2)-V(1)-V(3)	78,00(10)	O(12)-V(5)-V(2)	134,51(14)
O(3)-V(1)-V(3)	30,39(9)	O(5)-V(5)-V(2)	81,34(11)
O(14)-V(1)-V(3)	42,72(7)	O(13)-V(5)-V(2)	33,04(9)
V(5)-V(1)-V(3)	90,78(3)	O(11)-V(5)-V(2)	123,54(10)
V(4)-V(1)-V(3)	60,92(3)	O(8)#1-V(5)-V(2)	83,20(9)
O(1)-V(1)-V(2)	133,28(16)	O(14)-V(5)-V(2)	45,67(8)
O(5)-V(1)-V(2)	82,43(12)	V(1)-V(5)-V(2)	60,26(3)
O(4)-V(1)-V(2)	123,85(11)	V(3)#1-V(5)-V(2)	62,80(3)
O(2)-V(1)-V(2)	31,73(10)	V(4)-V(5)-V(2)	91,20(3)
O(3)-V(1)-V(2)	79,59(10)	V(2)-O(2)-V(1)	114,28(17)
O(14)-V(1)-V(2)	45,90(8)	V(3)-O(3)-V(1)	110,86(16)
V(5)-V(1)-V(2)	60,84(3)	V(4)-O(4)-V(1)	114,03(18)
V(4)-V(1)-V(2)	91,99(3)	V(1)-O(5)-V(5)	113,78(17)
V(3)-V(1)-V(2)	60,53(3)	V(3)-O(7)-V(2)	106,17(15)
O(6)-V(2)-O(2)	102,40(18)	V(3)-O(7)-V(4)#1	106,82(15)
O(6)-V(2)-O(13)	101,69(16)	V(2)-O(7)-V(4)#1	100,55(14)
O(2)-V(2)-O(13)	95,41(15)	V(3)-O(8)-V(5)#1	109,45(16)
O(6)-V(2)-O(7)	100,54(16)	V(3)-O(9)-V(4)	105,99(14)
O(2)-V(2)-O(7)	92,56(14)	V(3)-O(9)-V(2)#1	107,20(15)
O(13)-V(2)-O(7)	154,14(14)	V(4)-O(9)-V(2)#1	99,68(14)
O(6)-V(2)-O(9)#1	99,62(16)	V(4)-O(11)-V(5)	114,32(16)
O(2)-V(2)-O(9)#1	156,94(15)	V(2)-O(13)-V(5)	113,87(16)
O(13)-V(2)-O(9)#1	86,69(14)	V(3)-O(14)-V(3)#1	101,57(13)
O(7)-V(2)-O(9)#1	76,70(13)	V(3)-O(14)-V(2)	92,13(12)
O(6)-V(2)-O(14)	174,95(16)	V(3)#1-O(14)-V(2)	95,05(12)
O(2)-V(2)-O(14)	82,25(14)	V(3)-O(14)-V(4)	92,48(11)
O(13)-V(2)-O(14)	79,65(13)	V(3)#1-O(14)-V(4)	93,65(12)
O(7)-V(2)-O(14)	77,10(12)	V(2)-O(14)-V(4)	169,14(16)
O(9)#1-V(2)-O(14)	75,53(12)	V(3)-O(14)-V(5)	170,97(16)
O(6)-V(2)-V(4)#1	90,86(13)	V(3)#1-O(14)-V(5)	87,46(11)
O(2)-V(2)-V(4)#1	132,99(11)	V(2)-O(14)-V(5)	87,07(11)
O(13)-V(2)-V(4)#1	126,05(11)	V(4)-O(14)-V(5)	86,84(11)
O(7)-V(2)-V(4)#1	40,46(10)	V(3)-O(14)-V(1)	88,34(11)
O(9)#1-V(2)-V(4)#1	39,37(9)	V(3)#1-O(14)-V(1)	170,05(15)
O(14)-V(2)-V(4)#1	84,46(8)	V(2)-O(14)-V(1)	85,36(11)
O(6)-V(2)-V(1)	136,09(14)	V(4)-O(14)-V(1)	84,95(11)
O(2)-V(2)-V(1)	33,99(11)	V(5)-O(14)-V(1)	82,62(10)
O(13)-V(2)-V(1)	83,59(11)	N(1)-C(1)-C(2)	120,9(6)
O(7)-V(2)-V(1)	89,50(10)	N(1)-C(1)-H(1)	119,6

O(9)#1-V(2)-V(1)	124,27(10)	C(2)-C(1)-H(1)	119,6
O(14)-V(2)-V(1)	48,74(8)	C(1)-C(2)-C(3)	117,7(6)
V(4)#1-V(2)-V(1)	121,33(3)	C(1)-C(2)-H(2)	121,2
O(6)-V(2)-V(5)	134,58(13)	C(3)-C(2)-H(2)	121,2
O(2)-V(2)-V(5)	84,22(11)	C(4)-C(3)-C(2)	122,2(6)
O(13)-V(2)-V(5)	33,08(10)	C(4)-C(3)-H(3)	118,9
O(7)-V(2)-V(5)	124,26(10)	C(2)-C(3)-H(3)	118,9
O(9)#1-V(2)-V(5)	85,19(9)	C(3)-C(4)-C(6)	117,9(6)
O(14)-V(2)-V(5)	47,26(8)	C(3)-C(4)-C(5)	122,8(6)
V(4)#1-V(2)-V(5)	117,37(3)	C(6)-C(4)-C(5)	119,3(6)
V(1)-V(2)-V(5)	58,90(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	112(9)
O(3)-V(3)-O(8)	106,33(16)	C(4)-C(5)-H(5B)	104(9)
O(3)-V(3)-O(7)	97,13(15)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109(5)
O(8)-V(3)-O(7)	97,25(14)	C(4)-C(5)-H(5C)	108(9)
O(3)-V(3)-O(9)	97,46(15)	H(5A)-C(5)-H(5C)	113(5)
O(8)-V(3)-O(9)	95,80(14)	H(5B)-C(5)-H(5C)	110(5)
O(7)-V(3)-O(9)	156,82(14)	N(2)-C(6)-N(1)	117,6(5)
O(3)-V(3)-O(14)	87,68(14)	N(2)-C(6)-C(4)	123,6(5)
O(8)-V(3)-O(14)	165,98(15)	N(1)-C(6)-C(4)	118,7(5)
O(7)-V(3)-O(14)	81,31(12)	N(3)-C(7)-C(8)	120,8(5)
O(9)-V(3)-O(14)	81,39(12)	N(3)-C(7)-H(7)	119,6
O(3)-V(3)-O(14)#1	166,10(14)	C(8)-C(7)-H(7)	119,6
O(8)-V(3)-O(14)#1	87,56(14)	C(7)-C(8)-C(9)	117,6(5)
O(7)-V(3)-O(14)#1	81,22(13)	C(7)-C(8)-H(8)	121,2
O(9)-V(3)-O(14)#1	80,29(13)	C(9)-C(8)-H(8)	121,2
O(14)-V(3)-O(14)#1	78,43(13)	C(10)-C(9)-C(8)	122,9(5)
O(3)-V(3)-V(5)#1	145,41(11)	C(10)-C(9)-H(9)	118,6
O(8)-V(3)-V(5)#1	39,08(11)	C(8)-C(9)-H(9)	118,6
O(7)-V(3)-V(5)#1	89,44(10)	C(9)-C(10)-C(12)	117,3(5)
O(9)-V(3)-V(5)#1	88,70(10)	C(9)-C(10)-C(11)	123,3(5)
O(14)-V(3)-V(5)#1	126,91(9)	C(12)-C(10)-C(11)	119,4(5)
O(14)#1-V(3)-V(5)#1	48,48(8)	C(10)-C(11)-H(11A)	108(9)
O(3)-V(3)-V(1)	38,75(11)	C(10)-C(11)-H(11B)	116(9)
O(8)-V(3)-V(1)	145,06(12)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108(5)
O(7)-V(3)-V(1)	90,37(10)	C(10)-C(11)-H(11C)	110(9)
O(9)-V(3)-V(1)	89,82(10)	H(11A)-C(11)-H(11C)	106(4)
O(14)-V(3)-V(1)	48,93(9)	H(11B)-C(11)-H(11C)	108(5)
O(14)#1-V(3)-V(1)	127,36(8)	N(4)-C(12)-N(3)	118,7(5)
V(5)#1-V(3)-V(1)	175,79(3)	N(4)-C(12)-C(10)	122,9(5)
O(10)-V(4)-O(4)	101,42(17)	N(3)-C(12)-C(10)	118,4(5)
O(10)-V(4)-O(11)	102,66(16)	N(5)-C(13)-C(14)	120,4(6)
O(4)-V(4)-O(11)	95,63(15)	N(5)-C(13)-H(13)	119,8
O(10)-V(4)-O(9)	99,86(15)	C(14)-C(13)-H(13)	119,8
O(4)-V(4)-O(9)	91,33(14)	C(13)-C(14)-C(15)	117,5(7)
O(11)-V(4)-O(9)	154,57(14)	C(13)-C(14)-H(14)	121,2
O(10)-V(4)-O(7)#1	100,14(16)	C(15)-C(14)-H(14)	121,2
O(4)-V(4)-O(7)#1	156,89(14)	C(16)-C(15)-C(14)	121,8(6)
O(11)-V(4)-O(7)#1	87,67(14)	C(16)-C(15)-H(15)	119,1
O(9)-V(4)-O(7)#1	76,82(13)	C(14)-C(15)-H(15)	119,1
O(10)-V(4)-O(14)	175,64(15)	C(15)-C(16)-C(18)	120,3(6)
O(4)-V(4)-O(14)	81,85(14)	C(15)-C(16)-C(17)	120,7(6)
O(11)-V(4)-O(14)	79,76(13)	C(18)-C(16)-C(17)	119,0(6)
O(9)-V(4)-O(14)	77,07(12)	C(16)-C(17)-H(17A)	109,5
O(7)#1-V(4)-O(14)	76,23(12)	C(16)-C(17)-H(17B)	109,5
O(10)-V(4)-V(2)#1	90,75(13)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109,5
O(4)-V(4)-V(2)#1	132,27(11)	C(16)-C(17)-H(17C)	109,5
O(11)-V(4)-V(2)#1	126,66(11)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109,5
O(9)-V(4)-V(2)#1	40,96(10)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109,5
O(7)#1-V(4)-V(2)#1	38,99(9)	N(6)-C(18)-N(5)	114,7(6)
O(14)-V(4)-V(2)#1	84,90(8)	N(6)-C(18)-C(16)	128,7(6)

O(10)-V(4)-V(1)	134,71(14)	N(5)-C(18)-C(16)	116,6(6)
O(4)-V(4)-V(1)	33,61(11)	C(1)-N(1)-C(6)	122,7(5)
O(11)-V(4)-V(1)	83,33(11)	C(1)-N(1)-H(1N1)	130(8)
O(9)-V(4)-V(1)	89,21(10)	C(6)-N(1)-H(1N1)	106(8)
O(7)#1-V(4)-V(1)	125,08(10)	C(6)-N(2)-H(1N2)	136(9)
O(14)-V(4)-V(1)	48,85(8)	C(6)-N(2)-H(2N2)	115(9)
V(2)#1-V(4)-V(1)	121,76(3)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	103(5)
O(10)-V(4)-V(5)	135,51(12)	C(7)-N(3)-C(12)	123,0(5)
O(4)-V(4)-V(5)	84,53(11)	C(7)-N(3)-H(1N3)	113(10)
O(11)-V(4)-V(5)	33,09(10)	C(12)-N(3)-H(1N3)	121(10)
O(9)-V(4)-V(5)	124,25(10)	C(12)-N(4)-H(1N4)	125(10)
O(7)#1-V(4)-V(5)	85,94(9)	C(12)-N(4)-H(2N4)	125(10)
O(14)-V(4)-V(5)	47,27(8)	H(1N4)-N(4)-H(2N4)	110(5)
V(2)#1-V(4)-V(5)	117,72(3)	C(13)-N(5)-C(18)	123,3(5)
V(1)-V(4)-V(5)	58,99(3)	C(13)-N(5)-H(1N5)	116(10)
O(12)-V(5)-O(5)	103,67(17)	C(18)-N(5)-H(1N5)	120(10)
O(12)-V(5)-O(13)	101,59(17)	C(18)-N(6)-H(1N6)	133(10)
O(5)-V(5)-O(13)	91,63(16)	C(18)-N(6)-H(2N6)	105(9)
O(12)-V(5)-O(11)	101,77(17)	H(1N6)-N(6)-H(2N6)	109(5)
O(5)-V(5)-O(11)	90,75(15)	H(1W1)-O(1W)-H(2W1)	114(6)
		H(1W2)-O(2W)-H(2W2)	115(6)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A32. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	305(4)	378(5)	258(4)	36(3)	-3(3)	8(3)
V(2)	264(4)	271(4)	287(4)	42(3)	-24(3)	-2(3)
V(3)	214(4)	254(4)	260(4)	22(3)	-8(3)	3(3)
V(4)	278(4)	290(4)	281(4)	4(3)	-41(3)	1(3)
V(5)	250(4)	330(4)	296(4)	39(3)	-61(3)	6(3)
O(1)	410(20)	550(20)	329(19)	38(17)	65(15)	-10(17)
O(2)	283(16)	333(18)	298(17)	72(14)	-8(13)	-11(13)
O(3)	267(15)	306(17)	296(17)	33(14)	25(13)	-18(13)
O(4)	294(16)	341(18)	297(17)	-15(14)	-9(13)	8(13)
O(5)	306(17)	376(19)	292(17)	48(14)	-48(13)	9(14)
O(6)	387(18)	270(17)	410(20)	23(15)	-30(15)	17(14)
O(7)	233(15)	270(16)	303(16)	29(13)	-25(12)	-28(12)
O(8)	232(15)	288(17)	355(18)	30(14)	-5(13)	-4(12)
O(9)	257(15)	274(16)	297(17)	9(13)	-23(12)	18(12)
O(10)	353(18)	333(19)	366(19)	-5(15)	-49(14)	-18(14)
O(11)	265(16)	314(17)	315(17)	-3(14)	-53(13)	-21(13)
O(12)	289(17)	440(20)	410(20)	63(17)	-83(14)	-2(15)
O(13)	252(15)	344(18)	343(18)	63(15)	-22(13)	43(13)
O(14)	221(15)	272(16)	256(15)	16(13)	-17(12)	9(12)
C(1)	440(30)	500(40)	650(40)	40(30)	-110(30)	-60(30)
C(2)	660(40)	450(40)	1010(60)	150(40)	-130(40)	-110(30)
C(3)	660(40)	390(40)	850(50)	140(30)	-110(40)	70(30)
C(4)	420(30)	450(30)	610(40)	-30(30)	-60(30)	130(30)
C(5)	440(40)	740(50)	850(50)	70(40)	-120(30)	160(30)
C(6)	440(30)	370(30)	340(30)	-10(20)	0(20)	40(20)
C(7)	390(30)	490(30)	380(30)	-40(30)	-20(20)	0(20)
C(8)	500(30)	410(30)	390(30)	-60(20)	0(20)	70(20)
C(9)	490(30)	420(30)	300(30)	-60(20)	-70(20)	-60(20)
C(10)	410(30)	430(30)	270(20)	-70(20)	-30(20)	-40(20)
C(11)	400(30)	710(50)	680(40)	-270(40)	-140(30)	-50(30)
C(12)	390(30)	430(30)	310(30)	-60(20)	20(20)	-40(20)
C(13)	490(30)	580(40)	510(40)	-40(30)	0(30)	120(30)
C(14)	700(50)	640(50)	820(60)	-70(40)	0(40)	0(40)
C(15)	590(40)	440(30)	570(40)	-10(30)	80(30)	100(30)
C(16)	540(30)	540(40)	480(30)	70(30)	100(30)	70(30)
C(17)	450(30)	520(40)	730(50)	50(30)	10(30)	30(30)
C(18)	640(40)	450(30)	310(30)	60(20)	80(20)	70(30)
N(1)	420(20)	410(30)	410(30)	10(20)	-55(19)	0(20)
N(2)	450(30)	480(30)	580(30)	70(20)	90(20)	-40(20)
N(3)	430(20)	450(30)	340(20)	-90(20)	-7(19)	-60(20)
N(4)	480(30)	460(30)	580(30)	-200(20)	50(20)	10(20)
N(5)	530(30)	570(30)	510(30)	80(30)	50(20)	90(20)
N(6)	850(40)	420(30)	600(40)	-10(30)	190(30)	-30(30)
O(1W)	2490(110)	610(40)	1050(60)	-90(40)	-250(70)	170(60)
O(2W)	3070(140)	1110(70)	730(50)	10(50)	-410(70)	40(80)

TABELA A33. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1)	7442	1587	6264	64	1
H(2)	8527	346	6698	86	1
H(3)	11140	346	6958	77	1
H(7)	7595	7865	6828	51	1
H(8)	8893	8998	7324	52	1
H(9)	11483	8856	7531	49	1
H(13)	3601	8315	5719	63	1
H(14)	2278	9603	5788	87	1
H(15)	-344	9576	5535	64	1
H(17A)	-2465	7756	4990	85	1
H(17B)	-2696	8522	5462	85	1
H(17C)	-2343	8732	4770	85	1
H(5A)	13470(170)	2040(70)	7160(50)	250	1
H(5B)	13640(160)	1700(100)	6480(40)	250	1
H(5C)	13510(160)	1020(40)	7020(70)	250	1
H(11A)	13540(160)	7030(60)	7530(60)	250	1
H(11B)	13870(150)	8030(70)	7530(60)	250	1
H(11C)	13850(150)	7490(100)	6910(40)	250	1
H(1N1)	9020(130)	2840(30)	6210(80)	250	1
H(1N2)	11290(130)	3550(60)	6140(80)	250	1
H(2N2)	12480(50)	3000(90)	6300(80)	250	1
H(1N3)	8840(160)	6790(90)	6460(60)	250	1
H(1N4)	10980(140)	5790(60)	6520(80)	250	1
H(2N4)	12450(40)	6150(100)	6690(80)	250	1
H(1N5)	2410(160)	7110(70)	5380(90)	250	1
H(1N6)	180(110)	6230(40)	5190(80)	250	1
H(2N6)	-1140(70)	6750(60)	5250(80)	250	1
H(1W1)	5100(200)	5340(100)	9150(50)	250	1
H(2W1)	4740(190)	6010(40)	9600(80)	250	1
H(1W2)	4020(180)	3830(70)	8690(80)	250	1
H(2W2)	3770(160)	4530(100)	8220(60)	250	1

TABELA A34. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	173,31(18)	V(1)-V(4)-O(11)-V(5)	39,59(16)
O(13)-V(2)-O(2)-V(1)	70,06(18)	O(12)-V(5)-O(11)-V(4)	-176,3(2)
O(7)-V(2)-O(2)-V(1)	-85,30(17)	O(5)-V(5)-O(11)-V(4)	-72,13(19)
O(9)#1-V(2)-O(2)-V(1)	-24,2(4)	O(13)-V(5)-O(11)-V(4)	23,4(5)
O(14)-V(2)-O(2)-V(1)	-8,69(16)	O(8)#1-V(5)-O(11)-V(4)	85,92(18)
V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)	-83,63(19)	O(14)-V(5)-O(11)-V(4)	9,55(16)
V(5)-V(2)-O(2)-V(1)	38,88(14)	V(1)-V(5)-O(11)-V(4)	-40,08(16)
O(8)-V(3)-O(3)-V(1)	-178,63(16)	V(3)#1-V(5)-O(11)-V(4)	54,55(15)
O(7)-V(3)-O(3)-V(1)	81,63(17)	V(2)-V(5)-O(11)-V(4)	8,0(2)
O(9)-V(3)-O(3)-V(1)	-80,32(17)	O(6)-V(2)-O(13)-V(5)	-174,58(19)
O(14)-V(3)-O(3)-V(1)	0,69(16)	O(2)-V(2)-O(13)-V(5)	-70,7(2)
O(14)#1-V(3)-O(3)-V(1)	-0,6(7)	O(7)-V(2)-O(13)-V(5)	36,6(4)
V(5)#1-V(3)-O(3)-V(1)	-178,92(7)	O(9)#1-V(2)-O(13)-V(5)	86,27(19)
O(10)-V(4)-O(4)-V(1)	-173,10(18)	O(14)-V(2)-O(13)-V(5)	10,38(17)
O(11)-V(4)-O(4)-V(1)	-68,94(19)	V(4)#1-V(2)-O(13)-V(5)	85,66(19)
O(9)-V(4)-O(4)-V(1)	86,57(18)	V(1)-V(2)-O(13)-V(5)	-38,77(16)
O(7)#1-V(4)-O(4)-V(1)	28,4(4)	O(12)-V(5)-O(13)-V(2)	175,6(2)
O(14)-V(4)-O(4)-V(1)	9,83(16)	O(5)-V(5)-O(13)-V(2)	71,33(19)
V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)	85,27(19)	O(11)-V(5)-O(13)-V(2)	-24,0(5)
V(5)-V(4)-O(4)-V(1)	-37,72(14)	O(8)#1-V(5)-O(13)-V(2)	-86,57(18)
O(1)-V(1)-O(4)-V(4)	177,57(19)	O(14)-V(5)-O(13)-V(2)	-10,17(16)
O(5)-V(1)-O(4)-V(4)	71,27(19)	V(1)-V(5)-O(13)-V(2)	39,31(16)
O(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-28,2(4)	V(3)#1-V(5)-O(13)-V(2)	-55,08(15)
O(3)-V(1)-O(4)-V(4)	-83,71(18)	V(4)-V(5)-O(13)-V(2)	-9,1(2)
O(14)-V(1)-O(4)-V(4)	-9,54(15)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-1,5(12)
V(5)-V(1)-O(4)-V(4)	38,53(15)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,2(13)
V(3)-V(1)-O(4)-V(4)	-53,24(14)	C(2)-C(3)-C(4)-C(6)	0,7(12)
V(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-11,4(2)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	178,9(8)
O(1)-V(1)-O(5)-V(5)	179,3(2)	C(3)-C(4)-C(6)-N(2)	178,4(7)
O(4)-V(1)-O(5)-V(5)	-77,4(2)	C(5)-C(4)-C(6)-N(2)	0,1(10)
O(2)-V(1)-O(5)-V(5)	76,8(2)	C(3)-C(4)-C(6)-N(1)	-0,2(9)
O(3)-V(1)-O(5)-V(5)	1,4(5)	C(5)-C(4)-C(6)-N(1)	-178,5(6)
O(14)-V(1)-O(5)-V(5)	0,06(17)	N(3)-C(7)-C(8)-C(9)	-0,5(9)
V(4)-V(1)-O(5)-V(5)	-46,62(16)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0,3(9)
V(3)-V(1)-O(5)-V(5)	0,2(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(12)	-0,2(8)
V(2)-V(1)-O(5)-V(5)	46,42(16)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-178,9(6)
O(12)-V(5)-O(5)-V(1)	179,9(2)	C(9)-C(10)-C(12)-N(4)	-179,5(6)
O(13)-V(5)-O(5)-V(1)	-77,7(2)	C(11)-C(10)-C(12)-N(4)	-0,7(9)
O(11)-V(5)-O(5)-V(1)	77,6(2)	C(9)-C(10)-C(12)-N(3)	0,4(8)
O(8)#1-V(5)-O(5)-V(1)	0,7(5)	C(11)-C(10)-C(12)-N(3)	179,2(6)
O(14)-V(5)-O(5)-V(1)	-0,06(18)	N(5)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,5(11)
V(3)#1-V(5)-O(5)-V(1)	0,7(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1,3(11)
V(4)-V(5)-O(5)-V(1)	46,35(16)	C(14)-C(15)-C(16)-C(18)	3,1(10)
V(2)-V(5)-O(5)-V(1)	-46,24(16)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-177,2(7)
O(3)-V(3)-O(8)-V(5)#1	-179,73(16)	C(15)-C(16)-C(18)-N(6)	176,8(7)
O(7)-V(3)-O(8)-V(5)#1	-80,08(17)	C(17)-C(16)-C(18)-N(6)	-2,9(10)
O(9)-V(3)-O(8)-V(5)#1	80,72(17)	C(15)-C(16)-C(18)-N(5)	-3,1(9)
O(14)-V(3)-O(8)-V(5)#1	3,1(7)	C(17)-C(16)-C(18)-N(5)	177,2(6)
O(14)#1-V(3)-O(8)-V(5)#1	0,75(16)	C(2)-C(1)-N(1)-C(6)	2,1(11)
V(1)-V(3)-O(8)-V(5)#1	178,77(7)	N(2)-C(6)-N(1)-C(1)	-179,8(6)
O(10)-V(4)-O(11)-V(5)	173,99(19)	C(4)-C(6)-N(1)-C(1)	-1,1(9)
O(4)-V(4)-O(11)-V(5)	70,9(2)	C(8)-C(7)-N(3)-C(12)	0,7(9)
O(9)-V(4)-O(11)-V(5)	-34,2(4)	N(4)-C(12)-N(3)-C(7)	179,3(6)
O(7)#1-V(4)-O(11)-V(5)	-86,14(19)	C(10)-C(12)-N(3)-C(7)	-0,6(8)
O(14)-V(4)-O(11)-V(5)	-9,71(17)	C(14)-C(13)-N(5)-C(18)	0,4(10)
V(2)#1-V(4)-O(11)-V	-85,41(19)	N(6)-C(18)-N(5)-C(13)	-178,6(6)
		C(16)-C(18)-N(5)-C(13)	1,3(9)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A35. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N1)...O(13)	0,88(2)	1,90(8)	2,675(6)	146(12)
N(2)-H(2N2)...O(2)#2	0,87(2)	2,07(7)	2,877(6)	152(14)
N(3)-H(1N3)...O(11)	0,88(2)	1,83(7)	2,664(5)	158(17)
N(4)-H(1N4)...O(12)	0,88(2)	2,15(6)	3,002(6)	162(16)
N(4)-H(2N4)...O(4)#2	0,88(2)	2,09(4)	2,957(6)	168(17)
N(5)-H(1N5)...O(9)	0,89(2)	1,84(3)	2,724(6)	175(18)
O(1W)-H(1W1)...O(2W)	0,87(2)	2,11(14)	2,667(12)	121(14)
O(1W)-H(2W1)...O(6)#3	0,87(2)	2,07(7)	2,900(8)	160(17)
O(2W)-H(1W2)...O(10)#4	0,88(2)	2,40(9)	3,206(10)	153(17)
O(2W)-H(2W2)...O(1)	0,88(2)	2,14(14)	2,828(9)	135(17)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x+1,y,z; #3 -x+1,y+1/2,-z+3/2; #4 -x+1,y-1/2,-z+3/2

ANEXO 7

TABELA A36. Dados cristalográficos e de refinamento para $(AM)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$ (**AMV₁₀**)

Fórmula empírica	$C_{64}H_{106}N_{12}O_{44}S_4V_{10}$	
Peso molecular	2385,24	
Temperatura	300(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1	
Dimensões da cela unitária	a = 12,191(2) Å	$\alpha = 90,928(6)^\circ$
	b = 13,127(2) Å	$\beta = 101,169(6)^\circ$
	c = 15,490(3) Å	$\gamma = 108,869(6)^\circ$
Volume	2292,9(7) Å ³	
Z, densidade calculada	1, 1,727 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	1,160 mm ⁻¹	
F(000)	1220	
Cor do cristal, formato	Verde, placa	
Tamanho do cristal	0,363 x 0,116 x 0,034 mm	
Faixa de coleta de dados	2,539 a 28,604 °	
Índices limitantes	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas / únicas	93915 / 11584 [R(int) = 0,3396]	
Completeza até $\theta = 25,242$	99,9 %	
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0,7457 e 0,6879	
Método de refinamento	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	11584 / 0 / 654	
Qualidade de ajuste no F ²	1,024	
Índices R finais (dados observados) ($I > 2\sigma_I$)	R ₁ = 0,1022, wR ₂ = 0,1700	
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,2396, wR ₂ = 0,2150	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e buraco	0,587 e -0,854 e.Å ⁻³	
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O1W	

TABELA A37. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
V(1)	3799(1)	2273(1)	9389(1)	30(1)
V(2)	5241(1)	4210(1)	10761(1)	23(1)
V(3)	2588(1)	3970(1)	9666(1)	26(1)
V(4)	3472(1)	3777(1)	7946(1)	28(1)
V(5)	6050(1)	4004(1)	8999(1)	28(1)
O(1)	3468(5)	1003(4)	9475(3)	42(1)
O(2)	4715(4)	2852(4)	10650(3)	29(1)
O(3)	2570(4)	2568(4)	9757(3)	28(1)
O(4)	3216(4)	2380(4)	8226(3)	33(1)
O(5)	5364(4)	2641(4)	9168(3)	30(1)
O(6)	5914(4)	4576(4)	11822(3)	26(1)
O(7)	3695(4)	4355(4)	10890(3)	24(1)
O(8)	1376(4)	3922(4)	9932(3)	36(1)
O(9)	2250(4)	3876(4)	8485(3)	29(1)
O(10)	2872(5)	3662(4)	6921(3)	39(1)
O(11)	5062(4)	3958(4)	7893(3)	28(1)
O(12)	7268(4)	4045(4)	8737(4)	41(1)
O(13)	6604(4)	4448(4)	10269(3)	26(1)
O(14)	5581(4)	5848(3)	10576(3)	23(1)
C(1)	9650(8)	4623(7)	1248(5)	49(2)
C(2)	10923(10)	3592(9)	1904(7)	77(3)
N(1)	10026(5)	4047(6)	1990(4)	39(2)
C(3)	9622(6)	4021(6)	2731(5)	29(2)
C(4)	8783(6)	4531(6)	2834(5)	29(2)
C(5)	8393(6)	4507(6)	3604(5)	30(2)
C(6)	8804(6)	3997(5)	4332(5)	27(2)
C(7)	9637(6)	3483(5)	4226(5)	28(2)
C(8)	10021(7)	3502(6)	3457(5)	31(2)
S(1)	10193(2)	2823(2)	5066(1)	37(1)
N(3)	8358(5)	4031(4)	5049(4)	25(1)
C(9)	9469(6)	2962(6)	5897(5)	27(2)
C(10)	8649(6)	3557(6)	5763(5)	29(2)
C(11)	8133(7)	3640(7)	6508(6)	36(2)
C(12)	8374(7)	3189(7)	7261(6)	39(2)
C(13)	9148(6)	2561(6)	7358(5)	29(2)
C(14)	9706(7)	2486(7)	6655(5)	33(2)
N(2)	9344(6)	2069(5)	8095(4)	39(2)
C(15)	10074(7)	1379(7)	8161(6)	50(2)
C(16)	8857(8)	2228(7)	8876(6)	61(3)
C(17)	4387(9)	9674(7)	1124(6)	57(3)
C(18)	3183(8)	10646(7)	1671(6)	53(2)
N(4)	3861(6)	9895(5)	1834(4)	36(2)
C(19)	3965(6)	9429(6)	2593(5)	31(2)
C(20)	4597(8)	8675(7)	2739(6)	41(2)
C(21)	4746(7)	8235(7)	3508(6)	38(2)
C(22)	4267(6)	8471(5)	4231(5)	28(2)
C(23)	3598(6)	9184(5)	4076(5)	27(2)
C(24)	3481(7)	9658(6)	3293(5)	33(2)
S(2)	2935(2)	9518(2)	4877(1)	36(1)
N(6)	4481(5)	8002(5)	4976(4)	35(2)
C(25)	3313(6)	8787(5)	5729(5)	30(2)
C(26)	4049(7)	8163(6)	5682(5)	35(2)
C(27)	4315(7)	7621(7)	6442(6)	40(2)
C(28)	3898(8)	7706(7)	7175(6)	42(2)
C(29)	3145(7)	8319(6)	7224(5)	36(2)

C(30)	2870(8)	8860(7)	6475(6)	42(2)
N(5)	2689(6)	8386(6)	7938(5)	46(2)
C(31)	1873(9)	9012(9)	7964(7)	72(3)
C(32)	2970(9)	7846(9)	8739(6)	67(3)
O(1W)	742(8)	1120(8)	10519(7)	138(4)
O(2W)	5410(6)	4954(6)	6367(4)	66(2)
O(3W)	6628(5)	5222(5)	5006(4)	62(2)
O(4W)	6797(6)	7483(6)	5034(5)	80(2)
O(5W)	6597(6)	6792(6)	7593(5)	71(2)
O(6W)	8212(8)	8434(7)	6707(7)	121(3)
O(7W)	9989(10)	9815(10)	5973(8)	172(5)
O(8W)	12185(7)	11251(5)	6448(5)	85(2)

TABELA A38. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,598(5)	N(3)-C(10)	1,322(9)
V(1)-O(4)	1,829(5)	C(9)-C(14)	1,365(10)
V(1)-O(3)	1,848(5)	C(9)-C(10)	1,444(10)
V(1)-O(5)	1,911(5)	C(10)-C(11)	1,436(11)
V(1)-O(2)	2,048(5)	C(11)-C(12)	1,342(12)
V(1)-O(14)#1	2,331(4)	C(11)-H(11)	0,79(7)
V(1)-V(4)	3,0597(18)	C(12)-C(13)	1,430(12)
V(1)-V(2)	3,0918(19)	C(12)-H(12)	0,77(6)
V(1)-V(3)	3,1096(19)	C(13)-N(2)	1,340(9)
V(1)-V(5)	3,1168(18)	C(13)-C(14)	1,409(11)
V(2)-O(6)	1,674(5)	C(14)-H(14)	0,84(7)
V(2)-O(2)	1,681(5)	N(2)-C(15)	1,453(11)
V(2)-O(13)	1,899(5)	N(2)-C(16)	1,487(11)
V(2)-O(7)	2,000(5)	C(15)-H(15A)	0,9600
V(2)-O(14)	2,089(4)	C(15)-H(15B)	0,9600
V(2)-O(14)#1	2,108(5)	C(15)-H(15C)	0,9600
V(2)-V(4)#1	3,0637(18)	C(16)-H(16A)	0,9600
V(2)-V(5)	3,1133(17)	C(16)-H(16B)	0,9600
V(3)-O(8)	1,592(5)	C(16)-H(16C)	0,9600
V(3)-O(9)	1,790(5)	C(17)-N(4)	1,446(10)
V(3)-O(3)	1,842(5)	C(17)-H(17A)	0,9600
V(3)-O(13)#1	1,981(5)	C(17)-H(17B)	0,9600
V(3)-O(7)	2,051(5)	C(17)-H(17C)	0,9600
V(3)-O(14)#1	2,273(5)	C(18)-N(4)	1,474(10)
V(3)-V(4)	3,0984(18)	C(18)-H(18A)	0,9600
V(4)-O(10)	1,597(5)	C(18)-H(18B)	0,9600
V(4)-O(4)	1,832(5)	C(18)-H(18C)	0,9600
V(4)-O(9)	1,880(5)	N(4)-C(19)	1,338(9)
V(4)-O(11)	1,893(5)	C(19)-C(24)	1,402(11)
V(4)-O(6)#1	2,047(5)	C(19)-C(20)	1,434(12)
V(4)-O(14)#1	2,322(5)	C(20)-C(21)	1,338(12)
V(5)-O(12)	1,598(5)	C(20)-H(20)	0,66(8)
V(5)-O(5)	1,762(5)	C(21)-C(22)	1,431(11)
V(5)-O(11)	1,880(5)	C(21)-H(21)	0,78(7)
V(5)-O(13)	1,965(5)	C(22)-N(6)	1,339(9)
V(5)-O(7)#1	2,074(5)	C(22)-C(23)	1,423(10)
V(5)-O(14)#1	2,275(5)	C(23)-C(24)	1,377(10)
O(7)-H(7A)	0,64(18)	C(23)-S(2)	1,727(7)
C(1)-N(1)	1,467(10)	C(24)-H(24)	0,84(7)
C(1)-H(1A)	0,9600	S(2)-C(25)	1,723(7)
C(1)-H(1B)	0,9600	N(6)-C(26)	1,343(10)
C(1)-H(1C)	0,9600	C(25)-C(30)	1,380(12)
C(2)-N(1)	1,431(11)	C(25)-C(26)	1,408(11)
C(2)-H(2A)	0,9600	C(26)-C(27)	1,423(11)
C(2)-H(2B)	0,9600	C(27)-C(28)	1,348(12)
C(2)-H(2C)	0,9600	C(27)-H(27)	0,94(9)
N(1)-C(3)	1,330(9)	C(28)-C(29)	1,413(12)
C(3)-C(8)	1,412(10)	C(28)-H(28)	0,81(8)
C(3)-C(4)	1,422(10)	C(29)-N(5)	1,344(10)
C(4)-C(5)	1,364(10)	C(29)-C(30)	1,412(11)
C(4)-H(4)	0,96(7)	C(30)-H(30)	0,82(8)
C(5)-C(6)	1,412(10)	N(5)-C(32)	1,478(11)
C(5)-H(5)	1,00(7)	N(5)-C(31)	1,486(12)
C(6)-N(3)	1,333(9)	C(31)-H(31A)	0,9600
C(6)-C(7)	1,420(10)	C(31)-H(31B)	0,9600
C(7)-C(8)	1,360(10)	C(31)-H(31C)	0,9600
C(7)-S(1)	1,727(7)	C(32)-H(32A)	0,9600
C(8)-H(8)	0,79(6)	C(32)-H(32B)	0,9600

S(1)-C(9)	1,733(7)	C(32)-H(32C)	0,9600
O(1)-V(1)-O(4)	104,3(3)	O(14)#1-V(5)-V(1)	48,17(11)
O(1)-V(1)-O(3)	102,2(3)	V(2)-V(5)-V(1)	59,51(4)
O(4)-V(1)-O(3)	93,1(2)	V(2)-O(2)-V(1)	111,6(2)
O(1)-V(1)-O(5)	101,6(3)	V(3)-O(3)-V(1)	114,9(2)
O(4)-V(1)-O(5)	90,2(2)	V(1)-O(4)-V(4)	113,4(3)
O(3)-V(1)-O(5)	154,3(2)	V(5)-O(5)-V(1)	116,0(3)
O(1)-V(1)-O(2)	100,3(2)	V(2)-O(6)-V(4)#1	110,4(2)
O(4)-V(1)-O(2)	155,3(2)	V(2)-O(7)-V(3)	107,2(2)
O(3)-V(1)-O(2)	84,1(2)	V(2)-O(7)-V(5)#1	106,7(2)
O(5)-V(1)-O(2)	82,3(2)	V(3)-O(7)-V(5)#1	98,3(2)
O(1)-V(1)-O(14)#1	173,5(2)	V(2)-O(7)-H(7A)	104(10)
O(4)-V(1)-O(14)#1	82,06(19)	V(3)-O(7)-H(7A)	129(10)
O(3)-V(1)-O(14)#1	78,45(18)	V(5)#1-O(7)-H(7A)	110(10)
O(5)-V(1)-O(14)#1	76,79(18)	V(3)-O(9)-V(4)	115,2(3)
O(2)-V(1)-O(14)#1	73,30(17)	V(5)-O(11)-V(4)	114,0(2)
O(1)-V(1)-V(4)	137,7(2)	V(2)-O(13)-V(5)	107,4(2)
O(4)-V(1)-V(4)	33,33(15)	V(2)-O(13)-V(3)#1	107,5(2)
O(3)-V(1)-V(4)	85,09(15)	V(5)-O(13)-V(3)#1	104,5(2)
O(5)-V(1)-V(4)	83,80(15)	V(2)-O(14)-V(2)#1	101,84(19)
O(2)-V(1)-V(4)	122,04(14)	V(2)-O(14)-V(3)#1	91,58(18)
O(14)#1-V(1)-V(4)	48,75(11)	V(2)#1-O(14)-V(3)#1	96,15(18)
O(1)-V(1)-V(2)	130,6(2)	V(2)-O(14)-V(5)#1	96,94(17)
O(4)-V(1)-V(2)	124,94(16)	V(2)#1-O(14)-V(5)#1	90,44(17)
O(3)-V(1)-V(2)	80,32(15)	V(3)#1-O(14)-V(5)#1	167,9(2)
O(5)-V(1)-V(2)	76,91(15)	V(2)-O(14)-V(4)#1	87,82(17)
O(2)-V(1)-V(2)	30,36(13)	V(2)#1-O(14)-V(4)#1	170,3(2)
O(14)#1-V(1)-V(2)	42,95(11)	V(3)#1-O(14)-V(4)#1	84,81(16)
V(4)-V(1)-V(2)	91,68(5)	V(5)#1-O(14)-V(4)#1	87,01(16)
O(1)-V(1)-V(3)	134,6(2)	V(2)-O(14)-V(1)#1	169,7(2)
O(4)-V(1)-V(3)	82,16(17)	V(2)#1-O(14)-V(1)#1	88,16(16)
O(3)-V(1)-V(3)	32,50(14)	V(3)#1-O(14)-V(1)#1	84,98(15)
O(5)-V(1)-V(3)	123,50(15)	V(5)#1-O(14)-V(1)#1	85,16(16)
O(2)-V(1)-V(3)	82,50(14)	V(4)#1-O(14)-V(1)#1	82,25(15)
O(14)#1-V(1)-V(3)	46,72(11)	N(1)-C(1)-H(1A)	109,5
V(4)-V(1)-V(3)	60,29(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	109,5
V(2)-V(1)-V(3)	63,45(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109,5
O(1)-V(1)-V(5)	132,1(2)	N(1)-C(1)-H(1C)	109,5
O(4)-V(1)-V(5)	81,93(15)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109,5
O(3)-V(1)-V(5)	125,10(15)	H(1B)-C(1)-H(1C)	109,5
O(5)-V(1)-V(5)	30,52(14)	N(1)-C(2)-H(2A)	109,5
O(2)-V(1)-V(5)	79,67(13)	N(1)-C(2)-H(2B)	109,5
O(14)#1-V(1)-V(5)	46,67(11)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109,5
V(4)-V(1)-V(5)	61,64(4)	N(1)-C(2)-H(2C)	109,5
V(2)-V(1)-V(5)	60,19(4)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109,5
V(3)-V(1)-V(5)	93,17(5)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109,5
O(6)-V(2)-O(2)	106,8(2)	C(3)-N(1)-C(2)	121,7(7)
O(6)-V(2)-O(13)	98,9(2)	C(3)-N(1)-C(1)	121,7(7)
O(2)-V(2)-O(13)	99,5(2)	C(2)-N(1)-C(1)	116,4(7)
O(6)-V(2)-O(7)	95,5(2)	N(1)-C(3)-C(8)	121,6(7)
O(2)-V(2)-O(7)	94,2(2)	N(1)-C(3)-C(4)	121,6(7)
O(13)-V(2)-O(7)	156,3(2)	C(8)-C(3)-C(4)	116,9(7)
O(6)-V(2)-O(14)	88,0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120,5(7)
O(2)-V(2)-O(14)	164,7(2)	C(5)-C(4)-H(4)	118(4)
O(13)-V(2)-O(14)	81,84(19)	C(3)-C(4)-H(4)	122(4)
O(7)-V(2)-O(14)	80,00(19)	C(4)-C(5)-C(6)	122,5(7)
O(6)-V(2)-O(14)#1	165,9(2)	C(4)-C(5)-H(5)	118(4)
O(2)-V(2)-O(14)#1	86,9(2)	C(6)-C(5)-H(5)	120(4)
O(13)-V(2)-O(14)#1	81,93(18)	N(3)-C(6)-C(5)	116,8(7)

O(7)-V(2)-O(14)#1	79,57(19)	N(3)-C(6)-C(7)	126,3(7)
O(14)-V(2)-O(14)#1	78,17(19)	C(5)-C(6)-C(7)	116,9(7)
O(6)-V(2)-V(4)#1	38,76(16)	C(8)-C(7)-C(6)	120,7(7)
O(2)-V(2)-V(4)#1	145,48(17)	C(8)-C(7)-S(1)	118,1(6)
O(13)-V(2)-V(4)#1	90,64(15)	C(6)-C(7)-S(1)	121,2(5)
O(7)-V(2)-V(4)#1	88,94(15)	C(7)-C(8)-C(3)	122,6(7)
O(14)-V(2)-V(4)#1	49,22(13)	C(7)-C(8)-H(8)	124(5)
O(14)#1-V(2)-V(4)#1	127,37(13)	C(3)-C(8)-H(8)	113(5)
O(6)-V(2)-V(1)	144,74(16)	C(7)-S(1)-C(9)	103,5(4)
O(2)-V(2)-V(1)	38,01(16)	C(10)-N(3)-C(6)	122,4(6)
O(13)-V(2)-V(1)	91,42(15)	C(14)-C(9)-C(10)	123,0(7)
O(7)-V(2)-V(1)	87,49(15)	C(14)-C(9)-S(1)	117,3(6)
O(14)-V(2)-V(1)	127,01(14)	C(10)-C(9)-S(1)	119,7(6)
O(14)#1-V(2)-V(1)	48,89(12)	N(3)-C(10)-C(11)	118,8(7)
V(4)#1-V(2)-V(1)	175,32(6)	N(3)-C(10)-C(9)	126,9(7)
O(6)-V(2)-V(5)	135,88(16)	C(11)-C(10)-C(9)	114,3(7)
O(2)-V(2)-V(5)	85,07(16)	C(12)-C(11)-C(10)	123,2(9)
O(13)-V(2)-V(5)	37,04(14)	C(12)-C(11)-H(11)	115(6)
O(7)-V(2)-V(5)	126,52(16)	C(10)-C(11)-H(11)	121(6)
O(14)-V(2)-V(5)	87,10(13)	C(11)-C(12)-C(13)	121,2(8)
O(14)#1-V(2)-V(5)	46,95(12)	C(11)-C(12)-H(12)	125(5)
V(4)#1-V(2)-V(5)	120,00(5)	C(13)-C(12)-H(12)	114(5)
V(1)-V(2)-V(5)	60,30(4)	N(2)-C(13)-C(14)	121,2(7)
O(8)-V(3)-O(9)	104,2(2)	N(2)-C(13)-C(12)	121,1(7)
O(8)-V(3)-O(3)	102,2(2)	C(14)-C(13)-C(12)	117,7(7)
O(9)-V(3)-O(3)	95,5(2)	C(9)-C(14)-C(13)	120,6(8)
O(8)-V(3)-O(13)#1	100,9(2)	C(9)-C(14)-H(14)	112(5)
O(9)-V(3)-O(13)#1	91,8(2)	C(13)-C(14)-H(14)	126(5)
O(3)-V(3)-O(13)#1	153,2(2)	C(13)-N(2)-C(15)	120,4(7)
O(8)-V(3)-O(7)	99,6(2)	C(13)-N(2)-C(16)	121,8(7)
O(9)-V(3)-O(7)	154,6(2)	C(15)-N(2)-C(16)	117,8(7)
O(3)-V(3)-O(7)	87,8(2)	N(2)-C(15)-H(15A)	109,5
O(13)#1-V(3)-O(7)	75,1(2)	N(2)-C(15)-H(15B)	109,5
O(8)-V(3)-O(14)#1	173,9(2)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109,5
O(9)-V(3)-O(14)#1	81,09(19)	N(2)-C(15)-H(15C)	109,5
O(3)-V(3)-O(14)#1	80,12(18)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109,5
O(13)#1-V(3)-O(14)#1	75,57(17)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109,5
O(7)-V(3)-O(14)#1	74,72(18)	N(2)-C(16)-H(16A)	109,5
O(8)-V(3)-V(4)	137,31(19)	N(2)-C(16)-H(16B)	109,5
O(9)-V(3)-V(4)	33,31(15)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109,5
O(3)-V(3)-V(4)	84,04(15)	N(2)-C(16)-H(16C)	109,5
O(13)#1-V(3)-V(4)	88,12(14)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109,5
O(7)-V(3)-V(4)	122,97(14)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109,5
O(14)#1-V(3)-V(4)	48,26(12)	N(4)-C(17)-H(17A)	109,5
O(8)-V(3)-V(1)	134,6(2)	N(4)-C(17)-H(17B)	109,5
O(9)-V(3)-V(1)	83,39(17)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109,5
O(3)-V(3)-V(1)	32,62(14)	N(4)-C(17)-H(17C)	109,5
O(13)#1-V(3)-V(1)	123,79(14)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109,5
O(7)-V(3)-V(1)	86,13(15)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109,5
O(14)#1-V(3)-V(1)	48,30(11)	N(4)-C(18)-H(18A)	109,5
V(4)-V(3)-V(1)	59,06(4)	N(4)-C(18)-H(18B)	109,5
O(10)-V(4)-O(4)	104,1(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109,5
O(10)-V(4)-O(9)	102,1(3)	N(4)-C(18)-H(18C)	109,5
O(4)-V(4)-O(9)	91,3(2)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109,5
O(10)-V(4)-O(11)	101,1(2)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109,5
O(4)-V(4)-O(11)	91,3(2)	C(19)-N(4)-C(17)	121,8(7)
O(9)-V(4)-O(11)	155,2(2)	C(19)-N(4)-C(18)	121,7(7)
O(10)-V(4)-O(6)#1	99,8(2)	C(17)-N(4)-C(18)	116,5(7)
O(4)-V(4)-O(6)#1	156,0(2)	N(4)-C(19)-C(24)	122,1(7)
O(9)-V(4)-O(6)#1	83,6(2)	N(4)-C(19)-C(20)	121,5(7)

O(11)-V(4)-O(6)#1	84,0(2)	C(24)-C(19)-C(20)	116,4(8)
O(10)-V(4)-O(14)#1	173,6(2)	C(21)-C(20)-C(19)	122,0(8)
O(4)-V(4)-O(14)#1	82,27(19)	C(21)-C(20)-H(20)	118(9)
O(9)-V(4)-O(14)#1	78,00(18)	C(19)-C(20)-H(20)	120(9)
O(11)-V(4)-O(14)#1	77,90(18)	C(20)-C(21)-C(22)	122,2(8)
O(6)#1-V(4)-O(14)#1	73,75(17)	C(20)-C(21)-H(21)	114(6)
O(10)-V(4)-V(1)	137,4(2)	C(22)-C(21)-H(21)	123(5)
O(4)-V(4)-V(1)	33,29(16)	N(6)-C(22)-C(23)	126,5(7)
O(9)-V(4)-V(1)	83,49(15)	N(6)-C(22)-C(21)	117,6(7)
O(11)-V(4)-V(1)	85,22(15)	C(23)-C(22)-C(21)	116,0(7)
O(6)#1-V(4)-V(1)	122,74(14)	C(24)-C(23)-C(22)	121,3(7)
O(14)#1-V(4)-V(1)	49,00(11)	C(24)-C(23)-S(2)	117,4(6)
O(10)-V(4)-V(2)#1	130,6(2)	C(22)-C(23)-S(2)	121,2(6)
O(4)-V(4)-V(2)#1	125,22(16)	C(23)-C(24)-C(19)	122,0(8)
O(9)-V(4)-V(2)#1	78,29(15)	C(23)-C(24)-H(24)	117(5)
O(11)-V(4)-V(2)#1	80,07(15)	C(19)-C(24)-H(24)	120(5)
O(6)#1-V(4)-V(2)#1	30,80(13)	C(25)-S(2)-C(23)	102,3(4)
O(14)#1-V(4)-V(2)#1	42,96(11)	C(22)-N(6)-C(26)	121,6(7)
V(1)-V(4)-V(2)#1	91,94(5)	C(30)-C(25)-C(26)	121,4(8)
O(10)-V(4)-V(3)	133,6(2)	C(30)-C(25)-S(2)	116,3(6)
O(4)-V(4)-V(3)	82,46(16)	C(26)-C(25)-S(2)	122,3(6)
O(9)-V(4)-V(3)	31,52(15)	N(6)-C(26)-C(25)	126,0(7)
O(11)-V(4)-V(3)	124,82(15)	N(6)-C(26)-C(27)	117,5(8)
O(6)#1-V(4)-V(3)	81,06(13)	C(25)-C(26)-C(27)	116,5(8)
O(14)#1-V(4)-V(3)	46,93(11)	C(28)-C(27)-C(26)	122,1(9)
V(1)-V(4)-V(3)	60,65(4)	C(28)-C(27)-H(27)	115(6)
V(2)#1-V(4)-V(3)	61,04(4)	C(26)-C(27)-H(27)	123(6)
O(12)-V(5)-O(5)	104,9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	121,7(8)
O(12)-V(5)-O(11)	102,5(2)	C(27)-C(28)-H(28)	117(6)
O(5)-V(5)-O(11)	95,4(2)	C(29)-C(28)-H(28)	121(6)
O(12)-V(5)-O(13)	100,3(2)	N(5)-C(29)-C(30)	120,4(8)
O(5)-V(5)-O(13)	93,4(2)	N(5)-C(29)-C(28)	122,7(8)
O(11)-V(5)-O(13)	152,5(2)	C(30)-C(29)-C(28)	116,9(8)
O(12)-V(5)-O(7)#1	99,4(2)	C(25)-C(30)-C(29)	121,3(9)
O(5)-V(5)-O(7)#1	154,6(2)	C(25)-C(30)-H(30)	120(6)
O(11)-V(5)-O(7)#1	86,3(2)	C(29)-C(30)-H(30)	119(6)
O(13)-V(5)-O(7)#1	74,9(2)	C(29)-N(5)-C(32)	122,1(8)
O(12)-V(5)-O(14)#1	173,4(2)	C(29)-N(5)-C(31)	121,7(7)
O(5)-V(5)-O(14)#1	81,16(19)	C(32)-N(5)-C(31)	116,2(8)
O(11)-V(5)-O(14)#1	79,34(18)	N(5)-C(31)-H(31A)	109,5
O(13)-V(5)-O(14)#1	76,33(18)	N(5)-C(31)-H(31B)	109,5
O(7)#1-V(5)-O(14)#1	74,23(17)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109,5
O(12)-V(5)-V(2)	135,2(2)	N(5)-C(31)-H(31C)	109,5
O(5)-V(5)-V(2)	78,11(16)	H(31A)-C(31)-H(31C)	109,5
O(11)-V(5)-V(2)	121,94(15)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109,5
O(13)-V(5)-V(2)	35,60(13)	N(5)-C(32)-H(32A)	109,5
O(7)#1-V(5)-V(2)	79,47(14)	N(5)-C(32)-H(32B)	109,5
O(14)#1-V(5)-V(2)	42,60(12)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109,5
O(12)-V(5)-V(1)	138,1(2)	N(5)-C(32)-H(32C)	109,5
O(5)-V(5)-V(1)	33,43(16)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109,5
O(11)-V(5)-V(1)	83,78(14)	H(32B)-C(32)-H(32C)	109,5
O(13)-V(5)-V(1)	89,45(13)		

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

TABELA A39. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	38(1)	25(1)	28(1)	7(1)	7(1)	10(1)
V(2)	26(1)	26(1)	18(1)	10(1)	7(1)	11(1)
V(3)	19(1)	34(1)	24(1)	6(1)	8(1)	7(1)
V(4)	33(1)	32(1)	17(1)	4(1)	6(1)	10(1)
V(5)	29(1)	34(1)	28(1)	4(1)	14(1)	16(1)
O(1)	60(4)	27(3)	37(3)	7(2)	9(3)	11(3)
O(2)	33(3)	28(3)	25(3)	8(2)	8(2)	9(2)
O(3)	28(3)	30(3)	25(3)	9(2)	10(2)	6(2)
O(4)	38(3)	32(3)	25(3)	6(2)	11(2)	6(2)
O(5)	40(3)	29(3)	28(3)	5(2)	11(2)	18(2)
O(6)	31(3)	30(3)	21(3)	8(2)	8(2)	14(2)
O(7)	20(2)	34(3)	18(3)	5(2)	6(2)	7(2)
O(8)	24(3)	56(3)	31(3)	10(3)	9(2)	13(2)
O(9)	24(3)	34(3)	25(3)	5(2)	7(2)	4(2)
O(10)	48(3)	47(3)	20(3)	3(2)	0(2)	17(3)
O(11)	37(3)	36(3)	15(3)	6(2)	12(2)	16(2)
O(12)	34(3)	60(4)	40(3)	2(3)	22(3)	24(3)
O(13)	28(3)	33(3)	21(3)	6(2)	8(2)	13(2)
O(14)	26(2)	25(3)	22(3)	7(2)	9(2)	11(2)
C(1)	52(5)	63(6)	35(5)	23(4)	14(4)	20(5)
C(2)	100(8)	107(9)	56(7)	40(6)	51(6)	56(7)
N(1)	36(4)	62(5)	29(4)	15(3)	15(3)	24(3)
C(3)	26(4)	34(4)	27(4)	10(3)	5(3)	10(3)
C(4)	24(4)	27(4)	38(5)	12(4)	5(3)	10(3)
C(5)	27(4)	34(4)	31(5)	5(3)	5(3)	14(3)
C(6)	28(4)	22(4)	34(5)	-2(3)	10(3)	10(3)
C(7)	34(4)	26(4)	24(4)	2(3)	7(3)	10(3)
C(8)	26(4)	41(5)	39(5)	9(4)	14(4)	22(4)
S(1)	43(1)	52(1)	31(1)	14(1)	16(1)	31(1)
N(3)	23(3)	27(3)	26(3)	3(3)	6(3)	9(3)
C(9)	18(3)	31(4)	28(4)	1(3)	7(3)	3(3)
C(10)	23(4)	30(4)	32(5)	-10(3)	9(3)	4(3)
C(11)	34(5)	40(5)	40(5)	1(4)	10(4)	17(4)
C(12)	26(4)	55(6)	31(5)	0(4)	11(4)	4(4)
C(13)	27(4)	30(4)	23(4)	4(3)	1(3)	2(3)
C(14)	36(5)	38(5)	33(5)	6(4)	8(4)	22(4)
N(2)	36(4)	54(4)	22(4)	6(3)	7(3)	9(3)
C(15)	47(5)	56(6)	38(5)	18(4)	7(4)	7(5)
C(16)	64(6)	57(6)	49(6)	16(5)	11(5)	5(5)
C(17)	87(7)	45(5)	58(6)	16(5)	31(6)	36(5)
C(18)	70(6)	47(5)	47(6)	10(4)	19(5)	22(5)
N(4)	48(4)	32(4)	33(4)	4(3)	9(3)	20(3)
C(19)	28(4)	23(4)	37(5)	-3(3)	3(4)	3(3)
C(20)	45(5)	33(5)	43(6)	4(4)	13(4)	9(4)
C(21)	35(5)	28(5)	53(6)	2(4)	2(4)	17(4)
C(22)	21(4)	23(4)	38(5)	1(3)	-1(3)	9(3)
C(23)	26(4)	23(4)	32(4)	1(3)	6(3)	7(3)
C(24)	39(5)	33(4)	32(5)	0(4)	4(4)	21(4)
S(2)	41(1)	39(1)	33(1)	8(1)	5(1)	20(1)
N(6)	29(3)	33(4)	41(4)	2(3)	-1(3)	9(3)
C(25)	29(4)	23(4)	29(4)	1(3)	-8(3)	7(3)
C(26)	35(4)	19(4)	40(5)	7(3)	-6(4)	4(3)
C(27)	31(4)	35(5)	49(6)	9(4)	-4(4)	11(4)
C(28)	43(5)	35(5)	42(6)	14(4)	-4(4)	11(4)
C(29)	34(4)	32(4)	36(5)	7(4)	1(4)	7(4)

C(30)	45(5)	41(5)	38(6)	0(4)	1(4)	17(5)
N(5)	52(4)	53(5)	36(4)	9(4)	2(4)	28(4)
C(31)	80(8)	84(8)	50(7)	1(6)	13(6)	25(7)
C(32)	68(7)	91(8)	38(6)	17(6)	0(5)	28(6)
O(1W)	113(7)	152(9)	146(9)	88(8)	40(7)	29(7)
O(2W)	67(4)	97(5)	44(4)	28(4)	32(3)	29(4)
O(3W)	69(4)	82(5)	60(4)	27(4)	34(4)	45(4)
O(4W)	80(5)	75(5)	82(6)	4(4)	-1(4)	36(4)
O(5W)	83(5)	83(5)	65(5)	34(4)	33(4)	40(4)
O(6W)	121(7)	112(7)	147(9)	36(6)	47(7)	49(6)
O(7W)	130(9)	188(12)	161(11)	-49(9)	-9(8)	32(8)
O(8W)	96(6)	50(4)	109(7)	-3(4)	20(5)	25(4)

TABELA A40. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(7A)	3610(170)	4150(150)	11260(120)	240(90)
H(1A)	10035	4550	777	74
H(1B)	8806	4322	1044	74
H(1C)	9862	5374	1439	74
H(2A)	11097	3689	1326	115
H(2B)	11628	3947	2342	115
H(2C)	10646	2835	1985	115
H(4)	8510(60)	4940(50)	2380(40)	26(19)
H(5)	7830(60)	4890(60)	3650(50)	36
H(8)	10560(50)	3320(50)	3400(40)	12(18)
H(11)	7750(60)	4020(60)	6520(50)	30(20)
H(12)	8090(60)	3210(50)	7660(40)	20(20)
H(14)	10110(60)	2080(60)	6610(50)	30(20)
H(15A)	10121	1093	8728	75
H(15B)	9728	795	7705	75
H(15C)	10856	1794	8092	75
H(16A)	9090	1811	9335	91
H(16B)	9158	2979	9086	91
H(16C)	8007	1996	8712	91
H(17A)	4216	10082	638	86
H(17B)	5230	9875	1327	86
H(17C)	4064	8917	934	86
H(18A)	3210	10895	1094	80
H(18B)	2374	10279	1707	80
H(18C)	3523	11251	2108	80
H(20)	4780(80)	8500(80)	2410(60)	49
H(21)	5020(60)	7770(60)	3500(50)	20(20)
H(24)	3060(60)	10060(50)	3230(40)	20(20)
H(27)	4800(80)	7180(70)	6480(60)	60(30)
H(28)	4060(70)	7360(60)	7570(50)	40(30)
H(30)	2460(70)	9240(70)	6500(60)	50(30)
H(31A)	1644	8964	8525	108
H(31B)	2268	9754	7884	108
H(31C)	1181	8720	7501	108
H(32A)	2560	7989	9173	101
H(32B)	2722	7081	8592	101
H(32C)	3809	8116	8974	101

TABELA A41. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	177,6(2)	O(14)#1-V(2)-O(13)-V(3)#1	95,1(2)
O(13)-V(2)-O(2)-V(1)	-80,0(3)	V(4)#1-V(2)-O(13)-V(3)#1	-32,64(19)
O(7)-V(2)-O(2)-V(1)	80,5(3)	V(1)-V(2)-O(13)-V(3)#1	143,16(18)
O(14)-V(2)-O(2)-V(1)	13,7(9)	V(5)-V(2)-O(13)-V(3)#1	112,0(3)
O(14)#1-V(2)-O(2)-V(1)	1,2(2)	C(2)-N(1)-C(3)-C(8)	-2,7(12)
V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)	174,72(11)	C(1)-N(1)-C(3)-C(8)	-177,5(7)
V(5)-V(2)-O(2)-V(1)	-45,8(2)	C(2)-N(1)-C(3)-C(4)	176,2(8)
O(8)-V(3)-O(3)-V(1)	174,4(3)	C(1)-N(1)-C(3)-C(4)	1,4(11)
O(9)-V(3)-O(3)-V(1)	68,6(3)	N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-179,1(7)
O(13)#1-V(3)-O(3)-V(1)	-36,5(6)	C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0,2(11)
O(7)-V(3)-O(3)-V(1)	-86,2(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,9(11)
O(14)#1-V(3)-O(3)-V(1)	-11,4(2)	C(4)-C(5)-C(6)-N(3)	179,8(7)
V(4)-V(3)-O(3)-V(1)	37,3(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1,2(11)
O(1)-V(1)-O(3)-V(3)	-175,5(3)	N(3)-C(6)-C(7)-C(8)	179,7(7)
O(4)-V(1)-O(3)-V(3)	-70,1(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0,8(10)
O(5)-V(1)-O(3)-V(3)	26,9(6)	N(3)-C(6)-C(7)-S(1)	-0,5(10)
O(2)-V(1)-O(3)-V(3)	85,2(3)	C(5)-C(6)-C(7)-S(1)	-179,4(5)
O(14)#1-V(1)-O(3)-V(3)	11,1(2)	C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0,1(11)
V(4)-V(1)-O(3)-V(3)	-37,7(2)	S(1)-C(7)-C(8)-C(3)	-180,0(6)
V(2)-V(1)-O(3)-V(3)	54,8(2)	N(1)-C(3)-C(8)-C(7)	178,7(7)
V(5)-V(1)-O(3)-V(3)	12,2(3)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-0,2(11)
O(1)-V(1)-O(4)-V(4)	179,6(3)	C(8)-C(7)-S(1)-C(9)	-178,8(6)
O(3)-V(1)-O(4)-V(4)	76,1(3)	C(6)-C(7)-S(1)-C(9)	1,4(7)
O(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-78,4(3)	C(5)-C(6)-N(3)-C(10)	178,1(6)
O(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-6,7(7)	C(7)-C(6)-N(3)-C(10)	-0,8(11)
O(14)#1-V(1)-O(4)-V(4)	-1,7(2)	C(7)-S(1)-C(9)-C(14)	178,2(6)
V(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-4,2(4)	C(7)-S(1)-C(9)-C(10)	-1,3(6)
V(3)-V(1)-O(4)-V(4)	45,5(2)	C(6)-N(3)-C(10)-C(11)	179,6(7)
V(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-48,9(2)	C(6)-N(3)-C(10)-C(9)	0,9(11)
O(10)-V(4)-O(4)-V(1)	-178,8(3)	C(14)-C(9)-C(10)-N(3)	-179,2(7)
O(9)-V(4)-O(4)-V(1)	-76,0(3)	S(1)-C(9)-C(10)-N(3)	0,4(10)
O(11)-V(4)-O(4)-V(1)	79,3(3)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	2,1(10)
O(6)#1-V(4)-O(4)-V(1)	1,3(7)	S(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-178,4(5)
O(14)#1-V(4)-O(4)-V(1)	1,7(2)	N(3)-C(10)-C(11)-C(12)	-179,9(7)
V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)	0,6(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1,0(11)
V(3)-V(4)-O(4)-V(1)	-45,6(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1,8(13)
O(12)-V(5)-O(5)-V(1)	-174,5(3)	C(11)-C(12)-C(13)-N(2)	-176,8(7)
O(11)-V(5)-O(5)-V(1)	-70,0(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	3,7(11)
O(13)-V(5)-O(5)-V(1)	83,9(3)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0,2(11)
O(7)#1-V(5)-O(5)-V(1)	22,9(7)	S(1)-C(9)-C(14)-C(13)	-179,8(6)
O(14)#1-V(5)-O(5)-V(1)	8,3(2)	N(2)-C(13)-C(14)-C(9)	177,8(7)
V(2)-V(5)-O(5)-V(1)	51,5(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-2,7(11)
O(2)-V(2)-O(6)-V(4)#1	-177,4(2)	C(14)-C(13)-N(2)-C(15)	-4,4(10)
O(13)-V(2)-O(6)-V(4)#1	79,8(2)	C(12)-C(13)-N(2)-C(15)	176,1(7)
O(7)-V(2)-O(6)-V(4)#1	-81,3(2)	C(14)-C(13)-N(2)-C(16)	173,9(7)
O(14)-V(2)-O(6)-V(4)#1	-1,6(2)	C(12)-C(13)-N(2)-C(16)	-5,6(11)
O(14)#1-V(2)-O(6)-V(4)#1	-12,4(10)	C(17)-N(4)-C(19)-C(24)	178,5(7)
V(1)-V(2)-O(6)-V(4)#1	-174,84(11)	C(18)-N(4)-C(19)-C(24)	-2,7(11)
V(5)-V(2)-O(6)-V(4)#1	82,1(3)	C(17)-N(4)-C(19)-C(20)	-0,6(11)
O(8)-V(3)-O(9)-V(4)	-174,4(3)	C(18)-N(4)-C(19)-C(20)	178,1(7)
O(3)-V(3)-O(9)-V(4)	-70,3(3)	N(4)-C(19)-C(20)-C(21)	177,3(8)
O(13)#1-V(3)-O(9)-V(4)	83,8(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-1,9(12)
O(7)-V(3)-O(9)-V(4)	26,2(7)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	1,3(13)
O(14)#1-V(3)-O(9)-V(4)	8,7(2)	C(20)-C(21)-C(22)-N(6)	-179,1(8)
V(1)-V(3)-O(9)-V(4)	-40,0(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1,3(11)
O(10)-V(4)-O(9)-V(3)	178,0(3)	N(6)-C(22)-C(23)-C(24)	177,0(7)
O(4)-V(4)-O(9)-V(3)	73,2(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-3,4(10)
O(11)-V(4)-O(9)-V(3)	-22,7(6)	N(6)-C(22)-C(23)-S(2)	-1,1(10)
O(6)#1-V(4)-O(9)-V(3)	-83,3(3)	C(21)-C(22)-C(23)-S(2)	178,5(5)

O(14)#1-V(4)-O(9)-V(3)	-8,6(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	3,0(11)
V(1)-V(4)-O(9)-V(3)	40,8(2)	S(2)-C(23)-C(24)-C(19)	-178,9(6)
V(2)#1-V(4)-O(9)-V(3)	-52,6(2)	N(4)-C(19)-C(24)-C(23)	-179,5(7)
O(12)-V(5)-O(11)-V(4)	174,8(3)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-0,3(11)
O(5)-V(5)-O(11)-V(4)	68,2(3)	C(24)-C(23)-S(2)-C(25)	-178,9(6)
O(13)-V(5)-O(11)-V(4)	-39,9(5)	C(22)-C(23)-S(2)-C(25)	-0,7(6)
O(7)#1-V(5)-O(11)-V(4)	-86,3(3)	C(23)-C(22)-N(6)-C(26)	0,7(11)
O(14)#1-V(5)-O(11)-V(4)	-11,7(2)	C(21)-C(22)-N(6)-C(26)	-178,8(7)
V(2)-V(5)-O(11)-V(4)	-11,2(3)	C(23)-S(2)-C(25)-C(30)	-178,0(6)
V(1)-V(5)-O(11)-V(4)	36,8(2)	C(23)-S(2)-C(25)-C(26)	3,1(7)
O(10)-V(4)-O(11)-V(5)	-175,0(3)	C(22)-N(6)-C(26)-C(25)	2,1(11)
O(4)-V(4)-O(11)-V(5)	-70,3(3)	C(22)-N(6)-C(26)-C(27)	179,5(7)
O(9)-V(4)-O(11)-V(5)	25,6(6)	C(30)-C(25)-C(26)-N(6)	177,0(7)
O(6)#1-V(4)-O(11)-V(5)	86,2(3)	S(2)-C(25)-C(26)-N(6)	-4,2(10)
O(14)#1-V(4)-O(11)-V(5)	11,5(2)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-0,4(11)
V(1)-V(4)-O(11)-V(5)	-37,5(2)	S(2)-C(25)-C(26)-C(27)	178,4(5)
V(2)#1-V(4)-O(11)-V(5)	55,3(2)	N(6)-C(26)-C(27)-C(28)	-178,2(7)
V(3)-V(4)-O(11)-V(5)	11,4(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0,6(11)
O(6)-V(2)-O(13)-V(5)	177,3(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1,6(13)
O(2)-V(2)-O(13)-V(5)	68,5(3)	C(27)-C(28)-C(29)-N(5)	177,8(8)
O(7)-V(2)-O(13)-V(5)	-55,8(6)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-1,4(12)
O(14)-V(2)-O(13)-V(5)	-96,0(2)	C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	0,5(12)
O(14)#1-V(2)-O(13)-V(5)	-16,9(2)	S(2)-C(25)-C(30)-C(29)	-178,4(6)
V(4)#1-V(2)-O(13)-V(5)	-144,62(19)	N(5)-C(29)-C(30)-C(25)	-178,9(7)
V(1)-V(2)-O(13)-V(5)	31,18(19)	C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	0,4(12)
O(6)-V(2)-O(13)-V(3)#1	-70,7(3)	C(30)-C(29)-N(5)-C(32)	-179,0(8)
O(2)-V(2)-O(13)-V(3)#1	-179,5(2)	C(28)-C(29)-N(5)-C(32)	1,8(12)
O(7)-V(2)-O(13)-V(3)#1	56,2(6)	C(30)-C(29)-N(5)-C(31)	0,9(12)
O(14)-V(2)-O(13)-V(3)#1	16,0(2)	C(28)-C(29)-N(5)-C(31)	-178,3(8)

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

ANEXO 8

TABELA A42. Dados cristalográficos e de refinamento para (RBH)₄[H₂V₁₀O₂₈]·2(RB)₂·14H₂O (RBV₁₀)

Fórmula empírica	4(C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃), H ₂ O ₂₈ V ₁₀ , 2(C ₂₈ H ₃₀ N ₂ O ₃), 14(H ₂ O)	
Peso molecular	3870,90	
Temperatura	233(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1	
Dimensões da cela unitária	a = 10,7676(6) Å	α = 105,658(3) °
	b = 19,8422(11) Å	β = 101,234(3) °
	c = 21,7160(13) Å	γ = 92,497(3) °
Volume	4359,1(4) Å ³	
Z, densidade calculada	1, 1,475 Mg/m ³	
F(000)	2016	
Coeficiente de absorção	0,602 mm ⁻¹	
Cor do cristal, formato	Verde, prisma	
Tamanho do cristal	0,218 x 0,113 x 0,046 mm	
Faixa de coleta de dados	2,6 a 24,5 °	
Índices limitantes	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 25	
Completeza até θ = 24,5 °	99,9 %	
Correção de absorção	Semiempírica a partir de equivalentes	
Transmissão máxima e mínima	0,7453 e 0,6736	
Reflexões coletadas / únicas	142473 / 14495 [R(int) = 0,144]	
Número de reflexões observadas (I > 2σ _I)	8958	
Estrutura determinada por:	Métodos duplos, em SHELXT	
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²	
Dados / restrições / parâmetros	14495 / 6 / 1153	
Qualidade de ajuste no F ²	1,018	
Índices R finais (dados observados)	R ₁ = 0,056, wR ₂ = 0,144	
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,108, wR ₂ = 0,162	
Reflexões ponderadas:	w = [σ ² (F _o ²) + (0,0944 * P) ²] onde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença entre pico e buraco	0,73 e -0,54 e.Å ⁻³	
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O7W	

TABELA A43. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
V(1)	32710(7)	59263(4)	47774(4)	334(2)
V(2)	57917(7)	64097(4)	44685(3)	303(2)
V(3)	49032(6)	51582(3)	57600(3)	242(2)
V(4)	74174(7)	56584(4)	54323(4)	348(2)
V(5)	55312(8)	67205(4)	58965(4)	345(2)
O(1)	17910(30)	60223(17)	45727(17)	509(9)
O(2)	40240(30)	63635(14)	43029(14)	353(7)
O(3)	38120(30)	66374(15)	55463(15)	383(7)
O(4)	31580(20)	52528(14)	53297(13)	285(6)
O(5)	61430(30)	68413(15)	39936(14)	417(8)
O(6)	59160(30)	70689(14)	52507(14)	348(7)
O(7)	57120(30)	73999(15)	65156(14)	476(9)
O(8)	51080(30)	59608(14)	62975(13)	320(7)
O(9)	46800(20)	43239(12)	49269(12)	227(6)
O(10)	45020(30)	45829(14)	61536(13)	306(7)
O(11)	74180(30)	61294(16)	47803(15)	345(7)
O(12)	72220(30)	64040(15)	60360(14)	378(7)
O(13)	66510(30)	50089(14)	58247(13)	299(7)
O(14)	88900(30)	55515(18)	56089(17)	535(9)
C(1)	70860(70)	122820(40)	128530(30)	1010(30)
C(2)	74040(70)	119240(30)	122340(30)	751(19)
C(3)	71810(60)	103930(30)	125330(30)	650(16)
C(4)	62400(40)	108060(20)	122350(20)	380(11)
N(5)	67930(40)	112225(19)	118714(17)	373(9)
C(6)	68940(40)	109280(20)	112490(20)	316(10)
C(7)	75220(40)	113080(20)	109030(20)	376(11)
C(8)	76580(40)	110100(20)	102870(20)	357(11)
C(9)	71680(40)	103140(20)	99390(20)	278(9)
C(10)	72990(40)	99660(20)	93000(20)	273(9)
C(11)	67860(40)	92620(20)	90256(19)	281(9)
C(12)	68530(40)	88500(20)	83960(20)	330(10)
C(13)	63990(40)	81560(20)	81650(20)	362(11)
C(14)	58500(40)	78060(20)	85600(20)	320(10)
C(15)	69490(50)	64610(30)	76900(30)	555(14)
C(16)	56200(50)	66780(20)	77010(20)	417(12)
C(17)	36350(50)	66520(30)	86750(30)	607(15)
C(18)	50570(50)	67150(20)	87570(20)	437(12)
N(19)	55030(40)	71065(18)	83491(17)	369(9)
C(20)	57120(40)	82190(20)	91700(20)	326(10)
C(21)	61710(40)	89130(20)	93904(19)	275(9)
O(22)	60400(30)	92634(14)	100005(13)	287(6)
C(23)	65320(40)	99490(20)	102811(19)	258(9)
C(24)	63890(40)	102380(20)	109076(19)	268(9)
O(25)	56710(30)	107724(16)	87520(16)	435(8)
O(26)	63280(30)	115010(16)	82359(15)	389(7)
C(27)	64880(40)	110330(20)	85380(20)	305(10)
C(28)	77950(40)	107860(20)	86182(19)	287(9)
C(29)	86880(40)	110410(20)	83340(20)	383(11)
C(30)	98820(50)	108170(30)	83740(20)	480(13)
C(31)	102240(50)	103330(30)	87100(30)	541(14)
C(32)	93490(40)	100760(30)	90050(20)	417(12)
C(33)	81330(40)	102920(20)	89630(20)	301(10)
C(34)	-26310(80)	146110(40)	72540(30)	1060(30)
C(35)	-20500(80)	139690(30)	70850(30)	980(30)
C(36)	-34010(60)	123530(40)	67810(30)	890(20)

C(37)	-36170(50)	130370(30)	72380(30)	641(16)
N(38)	-24460(40)	135200(20)	75180(20)	570(12)
C(39)	-17190(40)	135860(20)	81030(20)	366(11)
C(40)	-18780(40)	130820(20)	84430(20)	374(11)
C(41)	-11180(40)	131260(20)	90270(20)	334(10)
C(42)	-1290(40)	136870(20)	93430(20)	278(9)
C(43)	6770(40)	137640(20)	99441(19)	263(9)
C(44)	16300(40)	143390(20)	101960(20)	285(9)
C(45)	25310(40)	144670(20)	107910(20)	352(11)
C(46)	34590(40)	150090(20)	109950(20)	373(11)
C(47)	35720(40)	154830(20)	106170(20)	376(11)
C(48)	66040(50)	158330(30)	114210(30)	697(17)
C(49)	53980(50)	161790(30)	114520(20)	504(13)
C(50)	40220(60)	170580(30)	104160(30)	671(17)
C(51)	47870(50)	164340(30)	103810(30)	551(15)
N(52)	45130(40)	160110(20)	108141(19)	461(10)
C(53)	26720(40)	153720(20)	100270(20)	340(10)
C(54)	17450(40)	148200(20)	98327(19)	278(9)
O(55)	9220(30)	147420(14)	92466(13)	324(7)
C(56)	60(40)	141810(20)	89940(20)	286(9)
C(57)	-7380(40)	141350(20)	83930(20)	384(11)
O(58)	21590(40)	127787(18)	94419(19)	579(10)
O(59)	20380(40)	117477(18)	96416(18)	523(9)
C(60)	17850(40)	124060(20)	97310(20)	350(10)
C(61)	10290(40)	126310(20)	102410(20)	327(10)
C(62)	8810(40)	122140(30)	106510(20)	403(11)
C(63)	2780(40)	124460(30)	111550(20)	486(13)
C(64)	-2130(50)	130850(30)	112640(20)	462(13)
C(65)	-920(40)	134900(30)	108560(20)	390(11)
C(66)	5410(40)	132780(20)	103440(20)	300(10)
C(67)	-9720(70)	82200(40)	70840(40)	900(20)
C(68)	-17330(50)	82530(30)	64300(30)	695(18)
C(69)	2930(60)	73060(30)	56420(30)	702(17)
C(70)	-8780(50)	76700(30)	54650(30)	597(15)
N(71)	-9490(40)	83190(19)	59760(20)	447(10)
C(72)	-3480(40)	89400(20)	60070(20)	371(11)
C(73)	-4350(40)	95640(20)	64920(20)	394(11)
C(74)	1550(40)	101880(20)	65200(20)	344(10)
C(75)	9160(40)	102570(20)	60760(20)	298(10)
C(76)	15780(40)	108890(20)	60880(20)	278(9)
C(77)	22910(40)	108830(20)	56224(19)	281(9)
C(78)	29790(40)	114840(20)	55770(20)	325(10)
C(79)	36960(50)	114460(20)	51270(20)	392(11)
C(80)	38200(50)	107950(20)	46800(20)	365(11)
C(81)	63990(70)	116690(40)	46030(50)	1110(30)
C(82)	51420(60)	114050(30)	41560(30)	675(19)
C(83)	37570(60)	98710(40)	31800(30)	790(20)
C(84)	47590(50)	101020(30)	38050(20)	493(13)
N(85)	45610(40)	107670(20)	42478(19)	476(11)
C(86)	31300(40)	101880(20)	47110(20)	335(10)
C(87)	23970(40)	102420(20)	51620(20)	312(10)
O(88)	17470(30)	96307(14)	51525(13)	338(7)
C(89)	10150(40)	96290(20)	56000(20)	309(10)
C(90)	4280(40)	89930(20)	55640(20)	363(11)
O(91)	37650(30)	110177(17)	69794(16)	492(9)
O(92)	42530(30)	119168(17)	78753(16)	459(8)
C(93)	34970(40)	115460(20)	73250(20)	326(10)
C(94)	22670(40)	118460(20)	71680(20)	354(11)
C(95)	19690(50)	124250(30)	76140(30)	647(18)
C(96)	8770(50)	127240(30)	74690(40)	950(30)

C(97)	560(50)	124480(30)	68650(40)	890(20)
C(98)	3110(50)	118610(20)	64320(30)	513(14)
C(99)	14140(40)	115490(20)	65730(20)	318(10)
O(1W)	15410(40)	57240(30)	61460(20)	1058(17)
O(2W)	-480(70)	63990(40)	70620(30)	1620(30)
O(3W)	91790(40)	57740(40)	40090(20)	1480(30)
O(4W)	42270(60)	49730(30)	75140(20)	1260(20)
O(5W)	34720(50)	114000(20)	88340(20)	761(13)
O(6W)	9920(140)	51600(70)	76010(70)	4200(120)
O(7W)*	77600(200)	61180(130)	30900(120)	5210(130)

* - U(iso) ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

TABELA A44. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,603(3)	C(32)-C(33)	1,390(6)
V(1)-O(2)	1,794(3)	C(34)-C(35)	1,434(9)
V(1)-O(3)	1,843(3)	C(35)-N(38)	1,561(8)
V(1)-O(13)#1	1,977(3)	C(36)-C(37)	1,506(8)
V(1)-O(4)	2,036(3)	C(37)-N(38)	1,469(7)
V(1)-O(9)#1	2,290(3)	N(38)-C(39)	1,326(6)
V(1)-V(4)#1	3,0882(11)	C(39)-C(57)	1,404(6)
V(1)-V(2)	3,0931(10)	C(39)-C(40)	1,416(6)
V(1)-V(5)	3,0994(11)	C(41)-C(42)	1,429(6)
V(2)-O(5)	1,594(3)	C(42)-C(43)	1,385(6)
V(2)-O(6)	1,819(3)	C(42)-C(56)	1,412(6)
V(2)-O(2)	1,860(3)	C(43)-C(44)	1,414(6)
V(2)-O(11)	1,913(3)	C(43)-C(66)	1,482(5)
V(2)-O(10)#1	2,036(3)	C(44)-C(54)	1,409(6)
V(2)-O(9)#1	2,308(2)	C(44)-C(45)	1,410(6)
V(2)-V(3)#1	3,0504(10)	C(45)-C(46)	1,352(6)
V(2)-V(5)	3,0656(10)	C(46)-C(47)	1,422(6)
V(3)-O(8)	1,677(3)	C(47)-N(52)	1,342(5)
V(3)-O(10)	1,688(3)	C(47)-C(53)	1,405(6)
V(3)-O(13)	1,902(3)	C(48)-C(49)	1,500(7)
V(3)-O(4)	1,970(3)	C(49)-N(52)	1,466(6)
V(3)-O(9)	2,062(3)	C(50)-C(51)	1,511(8)
V(3)-O(9)#1	2,129(2)	C(51)-N(52)	1,479(6)
V(3)-V(5)	3,0656(10)	C(53)-C(54)	1,366(6)
V(3)-V(4)	3,1174(10)	C(54)-O(55)	1,368(5)
V(4)-O(14)	1,595(3)	O(55)-C(56)	1,369(5)
V(4)-O(12)	1,743(3)	C(56)-C(57)	1,369(6)
V(4)-O(11)	1,895(3)	O(58)-C(60)	1,193(5)
V(4)-O(13)	1,960(3)	O(59)-C(60)	1,317(5)
V(4)-O(4)#1	2,069(3)	O(59)-H(59)	0,91(2)
V(4)-O(9)#1	2,246(3)	C(60)-C(61)	1,486(6)
V(4)-V(5)	3,0994(11)	C(61)-C(66)	1,385(6)
V(4)-H(11)	2,13(9)	C(61)-C(62)	1,395(6)
V(5)-O(7)	1,600(3)	C(62)-C(63)	1,364(7)
V(5)-O(6)	1,828(3)	C(63)-C(64)	1,374(7)
V(5)-O(3)	1,841(3)	C(64)-C(65)	1,367(6)
V(5)-O(12)	1,947(3)	C(65)-C(66)	1,396(6)
V(5)-O(8)	2,010(3)	C(67)-C(68)	1,514(9)
V(5)-O(9)#1	2,312(3)	C(68)-N(71)	1,446(7)
O(11)-H(11)	0,90(2)	C(69)-C(70)	1,516(8)
C(1)-C(2)	1,453(8)	C(70)-N(71)	1,472(6)
C(2)-N(5)	1,455(6)	N(71)-C(72)	1,345(5)
C(3)-C(4)	1,491(7)	C(72)-C(73)	1,412(6)
C(4)-N(5)	1,467(5)	C(72)-C(90)	1,412(6)
N(5)-C(6)	1,348(5)	C(73)-C(74)	1,348(6)
C(6)-C(24)	1,396(6)	C(74)-C(75)	1,410(6)
C(6)-C(7)	1,431(6)	C(75)-C(76)	1,406(6)
C(7)-C(8)	1,348(6)	C(75)-C(89)	1,412(6)
C(8)-C(9)	1,405(6)	C(76)-C(77)	1,382(6)
C(9)-C(23)	1,411(5)	C(76)-C(99)	1,486(6)
C(9)-C(10)	1,412(6)	C(77)-C(78)	1,412(6)
C(10)-C(11)	1,402(6)	C(77)-C(87)	1,415(6)
C(10)-C(33)	1,489(6)	C(78)-C(79)	1,348(6)
C(11)-C(12)	1,409(6)	C(79)-C(80)	1,421(6)
C(11)-C(21)	1,416(6)	C(80)-N(85)	1,337(6)
C(12)-C(13)	1,363(6)	C(80)-C(86)	1,412(6)
C(13)-C(14)	1,433(6)	C(81)-C(82)	1,482(10)
C(14)-N(19)	1,349(5)	C(82)-N(85)	1,466(6)

C(14)-C(20)	1,396(6)	C(83)-C(84)	1,506(8)
C(15)-C(16)	1,514(7)	C(84)-N(85)	1,459(6)
C(16)-N(19)	1,468(5)	C(86)-C(87)	1,358(6)
C(17)-C(18)	1,502(7)	C(87)-O(88)	1,366(5)
C(18)-N(19)	1,457(6)	O(88)-C(89)	1,366(5)
C(20)-C(21)	1,365(6)	C(89)-C(90)	1,363(6)
C(21)-O(22)	1,358(5)	O(91)-C(93)	1,197(5)
O(22)-C(23)	1,365(5)	O(92)-C(93)	1,314(5)
C(23)-C(24)	1,368(5)	O(92)-H(92)	0,90(2)
O(25)-C(27)	1,228(5)	C(93)-C(94)	1,492(6)
O(26)-C(27)	1,273(5)	C(94)-C(95)	1,383(6)
C(27)-C(28)	1,503(6)	C(94)-C(99)	1,392(6)
C(28)-C(29)	1,385(6)	C(95)-C(96)	1,361(8)
C(28)-C(33)	1,406(6)	C(96)-C(97)	1,385(9)
C(29)-C(30)	1,372(6)	C(97)-C(98)	1,361(7)
C(30)-C(31)	1,378(7)	C(98)-C(99)	1,382(6)
C(31)-C(32)	1,387(6)	O(5W)-H(1W5)	0,818(19)
		O(5W)-H(2W5)	0,84(2)
O(1)-V(1)-O(2)	104,26(15)	O(12)-V(5)-V(4)	30,87(8)
O(1)-V(1)-O(3)	102,85(16)	O(8)-V(5)-V(4)	79,68(9)
O(2)-V(1)-O(3)	94,18(13)	O(9)#1-V(5)-V(4)	46,27(7)
O(1)-V(1)-O(13)#1	100,71(15)	V(2)-V(5)-V(4)	62,24(2)
O(2)-V(1)-O(13)#1	91,92(12)	V(3)-V(5)-V(4)	60,75(2)
O(3)-V(1)-O(13)#1	153,35(13)	V(1)-V(5)-V(4)	93,48(3)
O(1)-V(1)-O(4)	99,64(14)	V(1)-O(2)-V(2)	115,64(14)
O(2)-V(1)-O(4)	154,88(12)	V(5)-O(3)-V(1)	114,58(15)
O(3)-V(1)-O(4)	87,91(12)	V(3)-O(4)-V(1)	107,90(12)
O(13)#1-V(1)-O(4)	75,98(11)	V(3)-O(4)-V(4)#1	106,22(12)
O(1)-V(1)-O(9)#1	174,13(14)	V(1)-O(4)-V(4)#1	97,57(12)
O(2)-V(1)-O(9)#1	80,41(11)	V(2)-O(6)-V(5)	114,38(14)
O(3)-V(1)-O(9)#1	80,13(11)	V(3)-O(8)-V(5)	112,16(14)
O(13)#1-V(1)-O(9)#1	75,36(10)	V(3)-O(9)-V(3)#1	101,25(10)
O(4)-V(1)-O(9)#1	75,29(10)	V(3)-O(9)-V(4)#1	97,07(10)
O(1)-V(1)-V(4)#1	89,85(12)	V(3)#1-O(9)-V(4)#1	90,86(9)
O(2)-V(1)-V(4)#1	130,05(10)	V(3)-O(9)-V(1)#1	91,65(10)
O(3)-V(1)-V(4)#1	129,51(9)	V(3)#1-O(9)-V(1)#1	94,22(10)
O(13)#1-V(1)-V(4)#1	38,14(8)	V(4)#1-O(9)-V(1)#1	168,87(12)
O(4)-V(1)-V(4)#1	41,61(8)	V(3)-O(9)-V(2)#1	88,36(9)
O(9)#1-V(1)-V(4)#1	84,39(6)	V(3)#1-O(9)-V(2)#1	170,36(13)
O(1)-V(1)-V(2)	136,96(12)	V(4)#1-O(9)-V(2)#1	88,78(9)
O(2)-V(1)-V(2)	32,83(9)	V(1)#1-O(9)-V(2)#1	84,55(9)
O(3)-V(1)-V(2)	83,55(9)	V(3)-O(9)-V(5)#1	171,02(13)
O(13)#1-V(1)-V(2)	87,71(8)	V(3)#1-O(9)-V(5)#1	87,22(9)
O(4)-V(1)-V(2)	123,27(8)	V(4)#1-O(9)-V(5)#1	85,68(9)
O(9)#1-V(1)-V(2)	47,98(6)	V(1)#1-O(9)-V(5)#1	84,69(9)
V(4)#1-V(1)-V(2)	118,98(3)	V(2)#1-O(9)-V(5)#1	83,14(8)
O(1)-V(1)-V(5)	135,44(13)	V(3)-O(10)-V(2)#1	109,63(14)
O(2)-V(1)-V(5)	83,15(10)	V(4)-O(11)-V(2)	113,55(15)
O(3)-V(1)-V(5)	32,69(9)	V(4)-O(11)-H(11)	92(6)
O(13)#1-V(1)-V(5)	123,20(8)	V(2)-O(11)-H(11)	124(6)
O(4)-V(1)-V(5)	85,28(8)	V(4)-O(12)-V(5)	114,17(15)
O(9)#1-V(1)-V(5)	47,96(6)	V(3)-O(13)-V(4)	107,62(13)
V(4)#1-V(1)-V(5)	119,13(3)	V(3)-O(13)-V(1)#1	107,32(13)
V(2)-V(1)-V(5)	59,35(2)	V(4)-O(13)-V(1)#1	103,35(13)
O(5)-V(2)-O(6)	104,67(14)	C(1)-C(2)-N(5)	119,7(5)
O(5)-V(2)-O(2)	102,72(15)	N(5)-C(4)-C(3)	112,5(4)
O(6)-V(2)-O(2)	91,17(14)	C(6)-N(5)-C(2)	120,9(4)
O(5)-V(2)-O(11)	100,94(15)	C(6)-N(5)-C(4)	120,7(4)
O(6)-V(2)-O(11)	90,33(14)	C(2)-N(5)-C(4)	117,7(4)

O(2)-V(2)-O(11)	155,09(12)	N(5)-C(6)-C(24)	121,8(4)
O(5)-V(2)-O(10)#1	100,09(13)	N(5)-C(6)-C(7)	121,7(4)
O(6)-V(2)-O(10)#1	155,20(12)	C(24)-C(6)-C(7)	116,5(4)
O(2)-V(2)-O(10)#1	84,62(12)	C(8)-C(7)-C(6)	122,0(4)
O(11)-V(2)-O(10)#1	83,66(12)	C(7)-C(8)-C(9)	122,2(4)
O(5)-V(2)-O(9)#1	173,76(13)	C(8)-C(9)-C(23)	115,4(4)
O(6)-V(2)-O(9)#1	81,32(10)	C(8)-C(9)-C(10)	125,1(4)
O(2)-V(2)-O(9)#1	78,62(11)	C(23)-C(9)-C(10)	119,5(4)
O(11)-V(2)-O(9)#1	77,04(11)	C(11)-C(10)-C(9)	118,3(4)
O(10)#1-V(2)-O(9)#1	73,89(10)	C(11)-C(10)-C(33)	119,8(4)
O(5)-V(2)-V(3)#1	131,50(11)	C(9)-C(10)-C(33)	121,1(4)
O(6)-V(2)-V(3)#1	123,82(9)	C(10)-C(11)-C(12)	124,4(4)
O(2)-V(2)-V(3)#1	79,07(9)	C(10)-C(11)-C(21)	120,2(4)
O(11)-V(2)-V(3)#1	79,48(9)	C(12)-C(11)-C(21)	115,4(4)
O(10)#1-V(2)-V(3)#1	31,41(7)	C(13)-C(12)-C(11)	122,1(4)
O(9)#1-V(2)-V(3)#1	42,50(6)	C(12)-C(13)-C(14)	121,3(4)
O(5)-V(2)-V(5)	137,56(11)	N(19)-C(14)-C(20)	122,3(4)
O(6)-V(2)-V(5)	32,90(8)	N(19)-C(14)-C(13)	120,8(4)
O(2)-V(2)-V(5)	83,16(9)	C(20)-C(14)-C(13)	116,9(4)
O(11)-V(2)-V(5)	84,68(9)	N(19)-C(16)-C(15)	112,7(4)
O(10)#1-V(2)-V(5)	122,35(8)	N(19)-C(18)-C(17)	113,1(4)
O(9)#1-V(2)-V(5)	48,48(6)	C(14)-N(19)-C(18)	122,8(4)
V(3)#1-V(2)-V(5)	90,94(3)	C(14)-N(19)-C(16)	122,0(4)
O(5)-V(2)-V(1)	134,23(12)	C(18)-N(19)-C(16)	115,1(4)
O(6)-V(2)-V(1)	82,19(9)	C(21)-C(20)-C(14)	120,6(4)
O(2)-V(2)-V(1)	31,53(8)	O(22)-C(21)-C(20)	116,2(4)
O(11)-V(2)-V(1)	124,51(9)	O(22)-C(21)-C(11)	120,3(4)
O(10)#1-V(2)-V(1)	81,53(8)	C(20)-C(21)-C(11)	123,4(4)
O(9)#1-V(2)-V(1)	47,47(7)	C(21)-O(22)-C(23)	120,8(3)
V(3)#1-V(2)-V(1)	61,14(2)	O(22)-C(23)-C(24)	115,7(3)
V(5)-V(2)-V(1)	60,43(2)	O(22)-C(23)-C(9)	120,8(4)
O(8)-V(3)-O(10)	106,85(13)	C(24)-C(23)-C(9)	123,5(4)
O(8)-V(3)-O(13)	97,60(13)	C(23)-C(24)-C(6)	120,5(4)
O(10)-V(3)-O(13)	98,20(13)	O(25)-C(27)-O(26)	125,4(4)
O(8)-V(3)-O(4)	94,64(13)	O(25)-C(27)-C(28)	119,3(4)
O(10)-V(3)-O(4)	96,69(13)	O(26)-C(27)-C(28)	115,3(4)
O(13)-V(3)-O(4)	157,08(12)	C(29)-C(28)-C(33)	118,8(4)
O(8)-V(3)-O(9)	164,81(12)	C(29)-C(28)-C(27)	119,3(4)
O(10)-V(3)-O(9)	88,08(11)	C(33)-C(28)-C(27)	122,0(4)
O(13)-V(3)-O(9)	82,62(11)	C(30)-C(29)-C(28)	121,9(4)
O(4)-V(3)-O(9)	80,56(11)	C(29)-C(30)-C(31)	119,9(4)
O(8)-V(3)-O(9)#1	86,26(11)	C(30)-C(31)-C(32)	119,2(5)
O(10)-V(3)-O(9)#1	166,81(12)	C(31)-C(32)-C(33)	121,5(4)
O(13)-V(3)-O(9)#1	81,06(11)	C(32)-C(33)-C(28)	118,7(4)
O(4)-V(3)-O(9)#1	80,47(10)	C(32)-C(33)-C(10)	115,3(4)
O(9)-V(3)-O(9)#1	78,75(10)	C(28)-C(33)-C(10)	126,0(4)
O(8)-V(3)-V(2)#1	145,81(10)	C(34)-C(35)-N(38)	105,9(7)
O(10)-V(3)-V(2)#1	38,96(9)	N(38)-C(37)-C(36)	112,6(5)
O(13)-V(3)-V(2)#1	90,30(8)	C(39)-N(38)-C(37)	124,1(4)
O(4)-V(3)-V(2)#1	90,39(8)	C(39)-N(38)-C(35)	119,2(4)
O(9)-V(3)-V(2)#1	49,15(7)	C(37)-N(38)-C(35)	116,6(4)
O(9)#1-V(3)-V(2)#1	127,89(7)	N(38)-C(39)-C(57)	121,5(4)
O(8)-V(3)-V(5)	37,40(9)	N(38)-C(39)-C(40)	120,6(4)
O(10)-V(3)-V(5)	144,21(10)	C(57)-C(39)-C(40)	117,9(4)
O(13)-V(3)-V(5)	90,69(8)	C(41)-C(40)-C(39)	121,4(4)
O(4)-V(3)-V(5)	87,33(8)	C(40)-C(41)-C(42)	122,1(4)
O(9)-V(3)-V(5)	127,55(7)	C(43)-C(42)-C(56)	119,9(4)
O(9)#1-V(3)-V(5)	48,87(7)	C(43)-C(42)-C(41)	124,9(4)
V(2)#1-V(3)-V(5)	176,35(3)	C(56)-C(42)-C(41)	115,2(4)
O(8)-V(3)-V(4)	83,88(10)	C(42)-C(43)-C(44)	119,1(4)

O(10)-V(3)-V(4)	134,96(10)	C(42)-C(43)-C(66)	122,1(4)
O(13)-V(3)-V(4)	36,81(8)	C(44)-C(43)-C(66)	118,8(4)
O(4)-V(3)-V(4)	126,56(8)	C(54)-C(44)-C(45)	115,7(4)
O(9)-V(3)-V(4)	87,45(7)	C(54)-C(44)-C(43)	119,6(4)
O(9)#1-V(3)-V(4)	46,09(7)	C(45)-C(44)-C(43)	124,8(4)
V(2)#1-V(3)-V(4)	119,40(3)	C(46)-C(45)-C(44)	122,3(4)
V(5)-V(3)-V(4)	60,16(2)	C(45)-C(46)-C(47)	121,3(4)
O(14)-V(4)-O(12)	104,92(17)	N(52)-C(47)-C(53)	121,5(4)
O(14)-V(4)-O(11)	100,40(16)	N(52)-C(47)-C(46)	121,1(4)
O(12)-V(4)-O(11)	95,02(14)	C(53)-C(47)-C(46)	117,4(4)
O(14)-V(4)-O(13)	101,92(15)	N(52)-C(49)-C(48)	112,7(4)
O(12)-V(4)-O(13)	93,58(13)	N(52)-C(51)-C(50)	113,3(4)
O(11)-V(4)-O(13)	153,10(12)	C(47)-N(52)-C(49)	122,8(4)
O(14)-V(4)-O(4)#1	98,10(15)	C(47)-N(52)-C(51)	122,1(4)
O(12)-V(4)-O(4)#1	156,20(13)	C(49)-N(52)-C(51)	114,9(4)
O(11)-V(4)-O(4)#1	86,58(12)	C(54)-C(53)-C(47)	120,1(4)
O(13)-V(4)-O(4)#1	75,59(11)	C(53)-C(54)-O(55)	116,3(4)
O(14)-V(4)-O(9)#1	172,31(15)	C(53)-C(54)-C(44)	123,3(4)
O(12)-V(4)-O(9)#1	82,76(12)	O(55)-C(54)-C(44)	120,3(4)
O(11)-V(4)-O(9)#1	78,96(11)	C(54)-O(55)-C(56)	120,6(3)
O(13)-V(4)-O(9)#1	76,91(10)	C(57)-C(56)-O(55)	116,1(4)
O(4)#1-V(4)-O(9)#1	74,22(10)	C(57)-C(56)-C(42)	123,4(4)
O(14)-V(4)-V(1)#1	89,73(13)	O(55)-C(56)-C(42)	120,5(4)
O(12)-V(4)-V(1)#1	132,10(10)	C(56)-C(57)-C(39)	119,9(4)
O(11)-V(4)-V(1)#1	127,40(10)	C(60)-O(59)-H(59)	113(4)
O(13)-V(4)-V(1)#1	38,52(8)	O(58)-C(60)-O(59)	123,0(4)
O(4)#1-V(4)-V(1)#1	40,82(7)	O(58)-C(60)-C(61)	124,6(4)
O(9)#1-V(4)-V(1)#1	84,71(7)	O(59)-C(60)-C(61)	112,4(4)
O(14)-V(4)-V(5)	139,63(14)	C(66)-C(61)-C(62)	119,5(4)
O(12)-V(4)-V(5)	34,96(10)	C(66)-C(61)-C(60)	120,4(4)
O(11)-V(4)-V(5)	84,00(10)	C(62)-C(61)-C(60)	120,0(4)
O(13)-V(4)-V(5)	88,63(9)	C(63)-C(62)-C(61)	120,1(5)
O(4)#1-V(4)-V(5)	122,26(8)	C(62)-C(63)-C(64)	121,3(4)
O(9)#1-V(4)-V(5)	48,05(6)	C(65)-C(64)-C(63)	118,8(5)
V(1)#1-V(4)-V(5)	119,48(3)	C(64)-C(65)-C(66)	121,6(5)
O(14)-V(4)-V(3)	137,07(13)	C(61)-C(66)-C(65)	118,7(4)
O(12)-V(4)-V(3)	79,54(10)	C(61)-C(66)-C(43)	123,3(4)
O(11)-V(4)-V(3)	122,01(10)	C(65)-C(66)-C(43)	118,0(4)
O(13)-V(4)-V(3)	35,56(8)	N(71)-C(68)-C(67)	113,2(5)
O(4)#1-V(4)-V(3)	79,52(8)	N(71)-C(70)-C(69)	112,6(5)
O(9)#1-V(4)-V(3)	43,06(6)	C(72)-N(71)-C(68)	122,0(4)
V(1)#1-V(4)-V(3)	60,47(2)	C(72)-N(71)-C(70)	122,1(4)
V(5)-V(4)-V(3)	59,09(2)	C(68)-N(71)-C(70)	116,0(4)
O(14)-V(4)-H(11)	86(2)	N(71)-C(72)-C(73)	121,9(4)
O(12)-V(4)-H(11)	118,5(15)	N(71)-C(72)-C(90)	121,2(4)
O(11)-V(4)-H(11)	25,0(13)	C(73)-C(72)-C(90)	116,9(4)
O(13)-V(4)-H(11)	144(2)	C(74)-C(73)-C(72)	122,0(4)
O(4)#1-V(4)-H(11)	69(2)	C(73)-C(74)-C(75)	122,2(4)
O(9)#1-V(4)-H(11)	91(2)	C(76)-C(75)-C(74)	125,0(4)
V(1)#1-V(4)-H(11)	107,7(18)	C(76)-C(75)-C(89)	119,5(4)
V(5)-V(4)-H(11)	108,2(14)	C(74)-C(75)-C(89)	115,5(4)
V(3)-V(4)-H(11)	130(3)	C(77)-C(76)-C(75)	119,1(4)
O(7)-V(5)-O(6)	103,83(14)	C(77)-C(76)-C(99)	122,1(4)
O(7)-V(5)-O(3)	102,66(16)	C(75)-C(76)-C(99)	118,7(4)
O(6)-V(5)-O(3)	92,06(13)	C(76)-C(77)-C(78)	124,4(4)
O(7)-V(5)-O(12)	100,30(16)	C(76)-C(77)-C(87)	120,0(4)
O(6)-V(5)-O(12)	89,49(13)	C(78)-C(77)-C(87)	115,6(4)
O(3)-V(5)-O(12)	155,90(13)	C(79)-C(78)-C(77)	122,1(4)
O(7)-V(5)-O(8)	100,65(13)	C(78)-C(79)-C(80)	121,5(4)
O(6)-V(5)-O(8)	155,31(12)	N(85)-C(80)-C(86)	122,0(4)

O(3)-V(5)-O(8)	85,64(12)	N(85)-C(80)-C(79)	120,6(4)
O(12)-V(5)-O(8)	83,01(12)	C(86)-C(80)-C(79)	117,4(4)
O(7)-V(5)-O(9)#1	174,46(13)	N(85)-C(82)-C(81)	113,3(5)
O(6)-V(5)-O(9)#1	81,05(11)	N(85)-C(84)-C(83)	113,4(4)
O(3)-V(5)-O(9)#1	79,57(11)	C(80)-N(85)-C(84)	121,9(4)
O(12)-V(5)-O(9)#1	76,92(11)	C(80)-N(85)-C(82)	122,0(4)
O(8)-V(5)-O(9)#1	74,35(10)	C(84)-N(85)-C(82)	116,0(4)
O(7)-V(5)-V(2)	136,55(11)	C(87)-C(86)-C(80)	119,8(4)
O(6)-V(5)-V(2)	32,72(9)	C(86)-C(87)-O(88)	116,1(4)
O(3)-V(5)-V(2)	84,38(9)	C(86)-C(87)-C(77)	123,5(4)
O(12)-V(5)-V(2)	84,00(9)	O(88)-C(87)-C(77)	120,5(4)
O(8)-V(5)-V(2)	122,73(8)	C(87)-O(88)-C(89)	120,3(3)
O(9)#1-V(5)-V(2)	48,38(6)	C(90)-C(89)-O(88)	116,2(4)
O(7)-V(5)-V(3)	131,07(11)	C(90)-C(89)-C(75)	123,2(4)
O(6)-V(5)-V(3)	124,94(9)	O(88)-C(89)-C(75)	120,6(4)
O(3)-V(5)-V(3)	81,06(9)	C(89)-C(90)-C(72)	120,2(4)
O(12)-V(5)-V(3)	78,38(9)	C(93)-O(92)-H(92)	120(3)
O(8)-V(5)-V(3)	30,44(8)	O(91)-C(93)-O(92)	123,4(4)
O(9)#1-V(5)-V(3)	43,91(6)	O(91)-C(93)-C(94)	122,8(4)
V(2)-V(5)-V(3)	92,29(3)	O(92)-C(93)-C(94)	113,7(4)
O(7)-V(5)-V(1)	135,29(14)	C(95)-C(94)-C(99)	119,5(4)
O(6)-V(5)-V(1)	81,88(9)	C(95)-C(94)-C(93)	119,9(4)
O(3)-V(5)-V(1)	32,73(9)	C(99)-C(94)-C(93)	120,6(4)
O(12)-V(5)-V(1)	124,26(9)	C(96)-C(95)-C(94)	120,9(5)
O(8)-V(5)-V(1)	83,03(8)	C(95)-C(96)-C(97)	119,6(5)
O(9)#1-V(5)-V(1)	47,36(7)	C(98)-C(97)-C(96)	120,2(5)
V(2)-V(5)-V(1)	60,22(2)	C(97)-C(98)-C(99)	120,9(5)
V(3)-V(5)-V(1)	63,39(2)	C(98)-C(99)-C(94)	118,9(4)
O(7)-V(5)-V(4)	131,17(14)	C(98)-C(99)-C(76)	117,1(4)
O(6)-V(5)-V(4)	81,85(10)	C(94)-C(99)-C(76)	123,9(4)
O(3)-V(5)-V(4)	125,83(9)	H(1W5)-O(5W)-H(2W5)	101(4)

* - U(iso) (Å² x 10⁴)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A45. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	294(4)	331(4)	424(5)	174(4)	83(4)	78(3)
V(2)	388(4)	254(4)	258(4)	87(3)	45(3)	-30(3)
V(3)	294(4)	220(4)	197(4)	52(3)	33(3)	-14(3)
V(4)	244(4)	387(5)	367(5)	97(4)	-7(3)	-58(3)
V(5)	502(5)	235(4)	275(4)	44(3)	94(4)	-50(3)
O(1)	322(18)	560(20)	730(20)	309(19)	115(17)	171(16)
O(2)	427(18)	292(16)	354(17)	159(13)	18(14)	61(14)
O(3)	490(20)	296(16)	418(18)	113(14)	196(15)	102(14)
O(4)	229(15)	310(16)	332(16)	123(13)	52(13)	28(12)
O(5)	570(20)	363(18)	334(17)	142(14)	93(15)	-63(15)
O(6)	489(19)	239(15)	314(17)	76(13)	99(14)	-44(13)
O(7)	780(30)	307(17)	312(18)	23(14)	164(17)	-61(16)
O(8)	427(18)	261(15)	230(15)	16(12)	68(13)	-45(13)
O(9)	272(15)	189(14)	201(14)	51(11)	18(11)	-11(11)
O(10)	392(17)	296(16)	220(15)	80(12)	44(13)	-13(13)
O(11)	353(18)	341(17)	334(17)	77(14)	102(14)	-69(14)
O(12)	396(18)	387(18)	283(16)	57(14)	3(14)	-143(14)
O(13)	268(15)	326(16)	272(15)	117(13)	-47(12)	-24(12)
O(14)	260(18)	690(20)	620(20)	241(19)	-48(16)	-54(16)
C(1)	1020(60)	840(50)	850(50)	-300(40)	220(40)	-110(40)
C(2)	1040(50)	520(40)	560(40)	-120(30)	320(40)	-220(30)
C(3)	810(40)	710(40)	510(30)	270(30)	160(30)	220(30)
C(4)	410(30)	420(30)	300(30)	60(20)	130(20)	30(20)
N(5)	430(20)	330(20)	310(20)	16(17)	93(18)	-6(17)
C(6)	260(20)	360(30)	340(30)	90(20)	106(19)	64(19)
C(7)	390(30)	280(20)	410(30)	10(20)	110(20)	-30(20)
C(8)	330(30)	390(30)	380(30)	110(20)	130(20)	0(20)
C(9)	230(20)	330(20)	290(20)	114(19)	57(18)	33(18)
C(10)	220(20)	350(20)	290(20)	133(19)	57(18)	102(18)
C(11)	290(20)	310(20)	250(20)	91(19)	53(18)	86(19)
C(12)	360(30)	410(30)	250(20)	130(20)	70(20)	60(20)
C(13)	430(30)	360(30)	270(20)	50(20)	60(20)	70(20)
C(14)	290(20)	340(30)	300(20)	80(20)	5(19)	-5(19)
C(15)	590(40)	610(40)	420(30)	80(30)	50(30)	200(30)
C(16)	540(30)	400(30)	250(20)	20(20)	50(20)	-50(20)
C(17)	540(40)	710(40)	630(40)	290(30)	150(30)	-30(30)
C(18)	550(30)	350(30)	410(30)	130(20)	80(20)	30(20)
N(19)	470(20)	330(20)	280(20)	40(17)	87(18)	-7(18)
C(20)	310(20)	380(30)	280(20)	100(20)	43(19)	30(20)
C(21)	230(20)	320(20)	270(20)	84(19)	43(18)	55(18)
O(22)	313(16)	278(16)	267(16)	58(13)	87(13)	6(13)
C(23)	190(20)	300(20)	280(20)	86(19)	5(17)	35(17)
C(24)	230(20)	310(20)	280(20)	107(19)	70(18)	51(18)
O(25)	305(17)	480(20)	630(20)	286(17)	192(16)	35(15)
O(26)	374(18)	399(18)	430(19)	188(16)	75(15)	25(14)
C(27)	300(20)	290(20)	270(20)	22(19)	40(19)	-44(19)
C(28)	250(20)	310(20)	240(20)	14(18)	40(18)	-53(18)
C(29)	350(30)	450(30)	360(30)	140(20)	60(20)	0(20)
C(30)	320(30)	710(40)	480(30)	220(30)	200(20)	-40(30)
C(31)	290(30)	790(40)	590(30)	220(30)	180(30)	100(30)
C(32)	360(30)	540(30)	430(30)	220(20)	130(20)	140(20)
C(33)	260(20)	330(20)	300(20)	70(20)	82(19)	8(19)
C(34)	1270(70)	1190(60)	560(40)	180(40)	-110(40)	440(50)
C(35)	1310(60)	630(40)	620(40)	-10(30)	-480(40)	230(40)
C(36)	640(40)	1090(60)	610(40)	-160(40)	10(30)	-320(40)

C(37)	520(30)	860(40)	420(30)	130(30)	-100(30)	-20(30)
N(38)	610(30)	640(30)	360(20)	160(20)	-130(20)	-80(20)
C(39)	360(30)	400(30)	300(30)	60(20)	0(20)	60(20)
C(40)	280(20)	420(30)	360(30)	40(20)	30(20)	10(20)
C(41)	350(30)	340(20)	330(30)	130(20)	70(20)	0(20)
C(42)	250(20)	280(20)	290(20)	50(19)	67(19)	40(18)
C(43)	260(20)	290(20)	270(20)	100(18)	93(18)	63(18)
C(44)	280(20)	270(20)	290(20)	60(19)	47(19)	29(18)
C(45)	340(30)	390(30)	340(30)	130(20)	50(20)	70(20)
C(46)	330(30)	450(30)	300(20)	50(20)	40(20)	10(20)
C(47)	370(30)	320(30)	380(30)	-20(20)	110(20)	10(20)
C(48)	560(40)	690(40)	730(40)	-10(30)	150(30)	70(30)
C(49)	450(30)	490(30)	430(30)	-80(20)	90(20)	-90(20)
C(50)	980(50)	440(30)	610(40)	60(30)	340(40)	-100(30)
C(51)	580(30)	540(30)	470(30)	50(30)	160(30)	-230(30)
N(52)	410(20)	480(20)	400(20)	-3(19)	77(19)	-140(20)
C(53)	420(30)	290(20)	310(20)	80(20)	100(20)	50(20)
C(54)	320(20)	250(20)	240(20)	9(18)	71(19)	65(19)
O(55)	366(17)	273(16)	309(17)	101(13)	0(14)	-18(13)
C(56)	260(20)	280(20)	300(20)	48(19)	65(19)	52(18)
C(57)	510(30)	350(30)	300(30)	130(20)	40(20)	40(20)
O(58)	760(30)	440(20)	750(30)	300(20)	450(20)	199(19)
O(59)	650(20)	430(20)	570(20)	189(18)	230(20)	170(18)
C(60)	310(30)	330(30)	390(30)	110(20)	40(20)	10(20)
C(61)	220(20)	370(30)	350(30)	110(20)	-27(19)	-57(19)
C(62)	310(30)	460(30)	490(30)	260(20)	40(20)	-20(20)
C(63)	350(30)	700(40)	490(30)	370(30)	40(20)	-80(30)
C(64)	390(30)	650(40)	370(30)	170(30)	120(20)	10(30)
C(65)	340(30)	480(30)	350(30)	130(20)	70(20)	10(20)
C(66)	230(20)	390(30)	270(20)	120(20)	20(18)	-19(19)
C(67)	1170(60)	820(50)	1020(60)	460(40)	650(50)	220(40)
C(68)	420(30)	520(40)	1210(60)	260(40)	320(40)	-60(30)
C(69)	650(40)	510(40)	940(50)	170(30)	200(40)	130(30)
C(70)	590(40)	340(30)	730(40)	80(30)	0(30)	-130(30)
N(71)	320(20)	320(20)	640(30)	80(20)	80(20)	-84(17)
C(72)	220(20)	330(30)	490(30)	90(20)	-10(20)	-27(19)
C(73)	300(30)	380(30)	530(30)	110(20)	160(20)	30(20)
C(74)	290(20)	300(20)	420(30)	60(20)	90(20)	60(20)
C(75)	260(20)	280(20)	300(20)	41(19)	12(19)	16(18)
C(76)	260(20)	260(20)	290(20)	46(18)	18(18)	77(18)
C(77)	340(20)	240(20)	260(20)	51(18)	54(19)	92(18)
C(78)	420(30)	220(20)	340(20)	70(19)	80(20)	66(19)
C(79)	530(30)	310(30)	420(30)	170(20)	200(20)	80(20)
C(80)	530(30)	340(30)	290(20)	150(20)	140(20)	200(20)
C(81)	680(50)	700(50)	2360(100)	860(60)	660(60)	240(40)
C(82)	950(50)	560(40)	880(50)	430(30)	670(40)	340(30)
C(83)	800(40)	1090(50)	450(40)	100(30)	150(30)	530(40)
C(84)	610(30)	520(30)	450(30)	170(30)	260(30)	290(30)
N(85)	720(30)	400(20)	460(20)	200(20)	340(20)	270(20)
C(86)	500(30)	280(20)	230(20)	34(18)	100(20)	150(20)
C(87)	370(30)	280(20)	290(20)	109(19)	10(20)	70(20)
O(88)	485(19)	217(15)	272(16)	-6(12)	96(14)	30(13)
C(89)	300(20)	280(20)	300(20)	45(19)	0(20)	61(19)
C(90)	360(30)	260(20)	360(30)	-10(20)	-30(20)	10(20)
O(91)	480(20)	420(20)	440(20)	-59(16)	-12(16)	234(16)
O(92)	370(20)	430(20)	420(20)	-64(16)	-18(16)	66(16)
C(93)	360(30)	260(20)	330(30)	30(20)	80(20)	10(20)
C(94)	250(20)	280(20)	450(30)	-50(20)	100(20)	27(19)
C(95)	340(30)	510(30)	770(40)	-320(30)	80(30)	30(30)
C(96)	420(40)	650(40)	1280(60)	-500(40)	60(40)	230(30)

C(97)	350(30)	590(40)	1320(60)	-310(40)	-50(40)	280(30)
C(98)	360(30)	390(30)	640(40)	-60(30)	20(30)	130(20)
C(99)	300(20)	250(20)	390(30)	17(19)	130(20)	58(19)
O(1W)	670(30)	1690(50)	880(30)	270(30)	390(30)	450(30)
O(2W)	2150(70)	1760(60)	690(40)	-80(40)	530(40)	-670(50)
O(3W)	430(30)	3020(90)	710(30)	100(40)	140(20)	20(40)
O(4W)	1810(60)	1210(40)	650(30)	40(30)	440(40)	-390(40)
O(5W)	840(30)	830(30)	1000(40)	590(30)	560(30)	530(30)
O(6W)	4090(190)	3590(160)	4240(180)	2820(150)	-2570(160)	-2260(150)

TABELA A46. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1A)	6169	12285	12793	152	1
H(1B)	7484	12762	13003	152	1
H(1C)	7391	12038	13176	152	1
H(2A)	8325	11895	12319	90	1
H(2B)	7225	12227	11944	90	1
H(3A)	7532	10088	12193	98	1
H(3B)	6763	10110	12749	98	1
H(3C)	7862	10712	12850	98	1
H(4A)	5525	10483	11937	46	1
H(4B)	5906	11122	12582	46	1
H(7)	7849	11779	11112	45	1
H(8)	8095	11277	10084	43	1
H(12)	7222	9060	8126	40	1
H(13)	6448	7902	7739	43	1
H(15A)	7537	6874	7769	83	1
H(15B)	6954	6139	7266	83	1
H(15C)	7206	6230	8029	83	1
H(16A)	5395	6946	7383	50	1
H(16B)	5015	6255	7565	50	1
H(17A)	3369	7106	8876	91	1
H(17B)	3380	6310	8884	91	1
H(17C)	3239	6501	8212	91	1
H(18A)	5448	6951	9217	52	1
H(18B)	5339	6243	8648	52	1
H(20)	5299	8018	9431	39	1
H(24)	5948	9971	11110	32	1
H(29)	8471	11376	8109	46	1
H(30)	10465	10995	8171	58	1
H(31)	11040	10178	8740	65	1
H(32)	9585	9749	9238	50	1
H(34A)	-3550	14508	7140	158	1
H(34B)	-2378	14923	7015	158	1
H(34C)	-2360	14836	7720	158	1
H(35A)	-1122	14065	7176	118	1
H(35B)	-2352	13720	6619	118	1
H(36A)	-3029	12448	6437	134	1
H(36B)	-4208	12066	6589	134	1
H(36C)	-2828	12105	7024	134	1
H(37A)	-4251	13267	6998	77	1
H(37B)	-3961	12939	7594	77	1
H(40)	-2528	12710	8258	45	1
H(41)	-1242	12776	9234	40	1
H(45)	2484	14165	11055	42	1
H(46)	4040	15074	11395	45	1
H(48A)	6405	15326	11271	104	1
H(48B)	7160	15964	11852	104	1
H(48C)	7028	15984	11118	104	1
H(49A)	4979	16027	11762	60	1
H(49B)	5609	16690	11619	60	1
H(50A)	3128	16895	10241	101	1
H(50B)	4309	17343	10161	101	1
H(50C)	4139	17339	10869	101	1
H(51A)	4605	16132	9929	66	1
H(51B)	5695	16602	10503	66	1
H(53)	2708	15678	9766	41	1

H(57)	-592	14471	8175	46	1
H(62)	1197	11771	10580	48	1
H(63)	197	12164	11432	58	1
H(64)	-625	13240	11614	55	1
H(65)	-444	13923	10922	47	1
H(67A)	-528	7800	7020	136	1
H(67B)	-1543	8206	7376	136	1
H(67C)	-359	8633	7273	136	1
H(68A)	-2327	7826	6235	83	1
H(68B)	-2237	8656	6503	83	1
H(69A)	1050	7630	5729	105	1
H(69B)	323	6898	5281	105	1
H(69C)	256	7158	6029	105	1
H(70A)	-870	7784	5054	72	1
H(70B)	-1640	7346	5394	72	1
H(73)	-919	9543	6804	47	1
H(74)	55	10591	6846	41	1
H(78)	2936	11923	5870	39	1
H(79)	4123	11861	5107	47	1
H(81A)	6330	11710	5050	167	1
H(81B)	6673	12127	4568	167	1
H(81C)	7015	11343	4483	167	1
H(82A)	4566	11774	4228	81	1
H(82B)	5244	11306	3703	81	1
H(83A)	2929	9812	3282	118	1
H(83B)	3940	9428	2908	118	1
H(83C)	3759	10225	2946	118	1
H(84A)	4767	9736	4032	59	1
H(84B)	5594	10150	3697	59	1
H(86)	3177	9747	4420	40	1
H(90)	540	8588	5244	44	1
H(95)	2529	12614	8022	78	1
H(96)	680	13115	7777	114	1
H(97)	-679	12666	6754	107	1
H(98)	-271	11665	6032	62	1
H(1W5)	3460(50)	11640(20)	8580(20)	65(19)	1
H(2W5)	4210(30)	11270(30)	8850(30)	80(20)	1
H(11)	7790(80)	5780(30)	4540(40)	180(40)	1
H(59)	2490(50)	11600(30)	9330(20)	80(20)	1
H(92)	4980(30)	11750(30)	8030(20)	61(17)	1

TABELA A47. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(1)-V(1)-O(2)-V(2)	175,67(18)	C(36)-C(37)-N(38)-C(39)	-96,9(6)
O(3)-V(1)-O(2)-V(2)	71,27(18)	C(36)-C(37)-N(38)-C(35)	82,2(7)
O(13)#1-V(1)-O(2)-V(2)	-82,77(16)	C(34)-C(35)-N(38)-C(39)	-89,8(7)
O(4)-V(1)-O(2)-V(2)	-22,7(4)	C(34)-C(35)-N(38)-C(37)	91,0(6)
O(9)#1-V(1)-O(2)-V(2)	-7,97(15)	C(37)-N(38)-C(39)-C(57)	-169,0(5)
V(4)#1-V(1)-O(2)-V(2)	-82,21(18)	C(35)-N(38)-C(39)-C(57)	11,9(7)
V(5)-V(1)-O(2)-V(2)	40,44(14)	C(37)-N(38)-C(39)-C(40)	13,6(8)
O(5)-V(2)-O(2)-V(1)	-178,28(17)	C(35)-N(38)-C(39)-C(40)	-165,5(5)
O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	-72,96(17)	N(38)-C(39)-C(40)-C(41)	177,6(5)
O(11)-V(2)-O(2)-V(1)	20,3(4)	C(57)-C(39)-C(40)-C(41)	0,1(7)
O(10)#1-V(2)-O(2)-V(1)	82,56(16)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	1,4(7)
O(9)#1-V(2)-O(2)-V(1)	7,95(15)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	179,5(4)
V(3)#1-V(2)-O(2)-V(1)	51,31(14)	C(40)-C(41)-C(42)-C(56)	-1,2(6)
V(5)-V(2)-O(2)-V(1)	-40,98(14)	C(56)-C(42)-C(43)-C(44)	-0,2(6)
O(7)-V(5)-O(3)-V(1)	176,17(16)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	179,0(4)
O(6)-V(5)-O(3)-V(1)	71,50(16)	C(56)-C(42)-C(43)-C(66)	177,4(4)
O(12)-V(5)-O(3)-V(1)	-21,9(4)	C(41)-C(42)-C(43)-C(66)	-3,4(6)
O(8)-V(5)-O(3)-V(1)	-83,88(16)	C(42)-C(43)-C(44)-C(54)	-0,2(6)
O(9)#1-V(5)-O(3)-V(1)	-9,01(14)	C(66)-C(43)-C(44)-C(54)	-177,9(4)
V(2)-V(5)-O(3)-V(1)	39,65(13)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-178,2(4)
V(3)-V(5)-O(3)-V(1)	-53,57(13)	C(66)-C(43)-C(44)-C(45)	4,1(6)
V(4)-V(5)-O(3)-V(1)	-9,9(2)	C(54)-C(44)-C(45)-C(46)	-1,1(6)
O(1)-V(1)-O(3)-V(5)	-176,07(16)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	177,0(4)
O(2)-V(1)-O(3)-V(5)	-70,41(17)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0,1(7)
O(13)#1-V(1)-O(3)-V(5)	32,3(4)	C(45)-C(46)-C(47)-N(52)	-178,4(4)
O(4)-V(1)-O(3)-V(5)	84,52(16)	C(45)-C(46)-C(47)-C(53)	0,9(6)
O(9)#1-V(1)-O(3)-V(5)	9,08(14)	C(53)-C(47)-N(52)-C(49)	174,5(4)
V(4)#1-V(1)-O(3)-V(5)	83,29(17)	C(46)-C(47)-N(52)-C(49)	-6,3(7)
V(2)-V(1)-O(3)-V(5)	-39,30(13)	C(53)-C(47)-N(52)-C(51)	-9,9(7)
O(5)-V(2)-O(6)-V(5)	178,95(17)	C(46)-C(47)-N(52)-C(51)	169,3(4)
O(2)-V(2)-O(6)-V(5)	75,48(17)	C(48)-C(49)-N(52)-C(47)	94,5(6)
O(11)-V(2)-O(6)-V(5)	-79,65(17)	C(48)-C(49)-N(52)-C(51)	-81,4(6)
O(10)#1-V(2)-O(6)-V(5)	-4,2(4)	C(50)-C(51)-N(52)-C(47)	87,9(6)
O(9)#1-V(2)-O(6)-V(5)	-2,82(15)	C(50)-C(51)-N(52)-C(49)	-96,2(5)
V(3)#1-V(2)-O(6)-V(5)	-2,1(2)	N(52)-C(47)-C(53)-C(54)	178,4(4)
V(1)-V(2)-O(6)-V(5)	45,17(14)	C(46)-C(47)-C(53)-C(54)	-0,9(6)
O(7)-V(5)-O(6)-V(2)	-179,86(18)	C(47)-C(53)-C(54)-O(55)	-178,8(4)
O(3)-V(5)-O(6)-V(2)	-76,29(18)	C(47)-C(53)-C(54)-C(44)	-0,1(6)
O(12)-V(5)-O(6)-V(2)	79,65(17)	C(45)-C(44)-C(54)-C(53)	1,1(6)
O(8)-V(5)-O(6)-V(2)	7,8(4)	C(43)-C(44)-C(54)-C(53)	-177,1(4)
O(9)#1-V(5)-O(6)-V(2)	2,82(15)	C(45)-C(44)-C(54)-O(55)	179,7(4)
V(3)-V(5)-O(6)-V(2)	4,2(2)	C(43)-C(44)-C(54)-O(55)	1,5(6)
V(1)-V(5)-O(6)-V(2)	-45,09(14)	C(53)-C(54)-O(55)-C(56)	176,3(4)
V(4)-V(5)-O(6)-V(2)	49,63(14)	C(44)-C(54)-O(55)-C(56)	-2,4(5)
O(10)-V(3)-O(8)-V(5)	-177,89(14)	C(54)-O(55)-C(56)-C(57)	-177,5(4)
O(13)-V(3)-O(8)-V(5)	81,12(16)	C(54)-O(55)-C(56)-C(42)	2,0(5)
O(4)-V(3)-O(8)-V(5)	-79,45(16)	C(43)-C(42)-C(56)-C(57)	178,9(4)
O(9)-V(3)-O(8)-V(5)	-8,7(6)	C(41)-C(42)-C(56)-C(57)	-0,5(6)
O(9)#1-V(3)-O(8)-V(5)	0,66(15)	C(43)-C(42)-C(56)-O(55)	-0,7(6)
V(2)#1-V(3)-O(8)-V(5)	-177,01(6)	C(41)-C(42)-C(56)-O(55)	-180,0(4)
V(4)-V(3)-O(8)-V(5)	46,87(13)	O(55)-C(56)-C(57)-C(39)	-178,6(4)
O(8)-V(3)-O(10)-V(2)#1	179,21(14)	C(42)-C(56)-C(57)-C(39)	1,9(7)
O(13)-V(3)-O(10)-V(2)#1	-80,23(15)	N(38)-C(39)-C(57)-C(56)	-179,1(4)
O(4)-V(3)-O(10)-V(2)#1	82,29(15)	C(40)-C(39)-C(57)-C(56)	-1,6(7)
O(9)-V(3)-O(10)-V(2)#1	2,03(14)	O(58)-C(60)-C(61)-C(66)	9,9(7)
O(9)#1-V(3)-O(10)-V(2)#1	5,6(6)	O(59)-C(60)-C(61)-C(66)	-172,0(4)
V(5)-V(3)-O(10)-V(2)#1	177,02(6)	O(58)-C(60)-C(61)-C(62)	-165,6(5)
V(4)-V(3)-O(10)-V(2)#1	-82,44(16)	O(59)-C(60)-C(61)-C(62)	12,5(6)
O(14)-V(4)-O(11)-V(2)	-176,41(18)	C(66)-C(61)-C(62)-C(63)	-1,0(6)

O(12)-V(4)-O(11)-V(2)	-70,22(17)	C(60)-C(61)-C(62)-C(63)	174,5(4)
O(13)-V(4)-O(11)-V(2)	37,9(4)	C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	1,1(7)
O(4)#1-V(4)-O(11)-V(2)	85,96(16)	C(62)-C(63)-C(64)-C(65)	0,2(7)
O(9)#1-V(4)-O(11)-V(2)	11,38(14)	C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	-1,5(7)
V(1)#1-V(4)-O(11)-V(2)	85,87(17)	C(62)-C(61)-C(66)-C(65)	-0,3(6)
V(5)-V(4)-O(11)-V(2)	-36,99(14)	C(60)-C(61)-C(66)-C(65)	-175,8(4)
V(3)-V(4)-O(11)-V(2)	10,6(2)	C(62)-C(61)-C(66)-C(43)	178,6(4)
O(14)-V(4)-O(12)-V(5)	174,20(16)	C(60)-C(61)-C(66)-C(43)	3,0(6)
O(11)-V(4)-O(12)-V(5)	72,03(16)	C(64)-C(65)-C(66)-C(61)	1,6(6)
O(13)-V(4)-O(12)-V(5)	-82,46(15)	C(64)-C(65)-C(66)-C(43)	-177,4(4)
O(4)#1-V(4)-O(12)-V(5)	-20,9(4)	C(42)-C(43)-C(66)-C(61)	82,3(5)
O(9)#1-V(4)-O(12)-V(5)	-6,15(14)	C(44)-C(43)-C(66)-C(61)	-100,1(5)
V(1)#1-V(4)-O(12)-V(5)	-82,26(18)	C(42)-C(43)-C(66)-C(65)	-98,8(5)
V(3)-V(4)-O(12)-V(5)	-49,64(12)	C(44)-C(43)-C(66)-C(65)	78,8(5)
C(1)-C(2)-N(5)-C(6)	168,3(6)	C(67)-C(68)-N(71)-C(72)	-80,3(6)
C(1)-C(2)-N(5)-C(4)	-21,2(9)	C(67)-C(68)-N(71)-C(70)	101,5(6)
C(3)-C(4)-N(5)-C(6)	83,0(5)	C(69)-C(70)-N(71)-C(72)	84,9(6)
C(3)-C(4)-N(5)-C(2)	-87,5(6)	C(69)-C(70)-N(71)-C(68)	-96,9(6)
C(2)-N(5)-C(6)-C(24)	175,5(5)	C(68)-N(71)-C(72)-C(73)	0,8(7)
C(4)-N(5)-C(6)-C(24)	5,3(6)	C(70)-N(71)-C(72)-C(73)	178,9(4)
C(2)-N(5)-C(6)-C(7)	-4,7(7)	C(68)-N(71)-C(72)-C(90)	179,2(5)
C(4)-N(5)-C(6)-C(7)	-174,9(4)	C(70)-N(71)-C(72)-C(90)	-2,7(7)
N(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178,1(4)	N(71)-C(72)-C(73)-C(74)	-179,3(4)
C(24)-C(6)-C(7)-C(8)	-2,1(6)	C(90)-C(72)-C(73)-C(74)	2,3(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1,5(7)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	-1,2(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(23)	-0,3(6)	C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	-178,6(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-178,7(4)	C(73)-C(74)-C(75)-C(89)	0,2(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	178,2(4)	C(74)-C(75)-C(76)-C(77)	-179,9(4)
C(23)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,1(6)	C(89)-C(75)-C(76)-C(77)	1,4(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(33)	7,9(6)	C(74)-C(75)-C(76)-C(99)	-4,1(6)
C(23)-C(9)-C(10)-C(33)	-170,3(4)	C(89)-C(75)-C(76)-C(99)	177,2(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-179,6(4)	C(75)-C(76)-C(77)-C(78)	179,0(4)
C(33)-C(10)-C(11)-C(12)	-9,2(6)	C(99)-C(76)-C(77)-C(78)	3,2(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(21)	-0,8(6)	C(75)-C(76)-C(77)-C(87)	-2,9(6)
C(33)-C(10)-C(11)-C(21)	169,5(4)	C(99)-C(76)-C(77)-C(87)	-178,7(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	176,4(4)	C(76)-C(77)-C(78)-C(79)	177,8(4)
C(21)-C(11)-C(12)-C(13)	-2,5(6)	C(87)-C(77)-C(78)-C(79)	-0,4(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1,2(7)	C(77)-C(78)-C(79)-C(80)	-1,4(7)
C(12)-C(13)-C(14)-N(19)	-174,4(4)	C(78)-C(79)-C(80)-N(85)	-178,4(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(20)	4,8(6)	C(78)-C(79)-C(80)-C(86)	2,1(7)
C(20)-C(14)-N(19)-C(18)	-5,3(6)	C(86)-C(80)-N(85)-C(84)	-3,6(7)
C(13)-C(14)-N(19)-C(18)	173,8(4)	C(79)-C(80)-N(85)-C(84)	176,9(4)
C(20)-C(14)-N(19)-C(16)	178,4(4)	C(86)-C(80)-N(85)-C(82)	171,7(5)
C(13)-C(14)-N(19)-C(16)	-2,4(6)	C(79)-C(80)-N(85)-C(82)	-7,8(7)
C(17)-C(18)-N(19)-C(14)	92,6(5)	C(83)-C(84)-N(85)-C(80)	86,7(6)
C(17)-C(18)-N(19)-C(16)	-90,9(5)	C(83)-C(84)-N(85)-C(82)	-88,9(6)
C(15)-C(16)-N(19)-C(14)	82,8(5)	C(81)-C(82)-N(85)-C(80)	88,3(6)
C(15)-C(16)-N(19)-C(18)	-93,8(5)	C(81)-C(82)-N(85)-C(84)	-96,1(6)
N(19)-C(14)-C(20)-C(21)	174,5(4)	N(85)-C(80)-C(86)-C(87)	179,6(4)
C(13)-C(14)-C(20)-C(21)	-4,7(6)	C(79)-C(80)-C(86)-C(87)	-0,9(6)
C(14)-C(20)-C(21)-O(22)	-177,2(4)	C(80)-C(86)-C(87)-O(88)	179,1(4)
C(14)-C(20)-C(21)-C(11)	1,1(6)	C(80)-C(86)-C(87)-C(77)	-1,0(6)
C(10)-C(11)-C(21)-O(22)	1,9(6)	C(76)-C(77)-C(87)-C(86)	-176,6(4)
C(12)-C(11)-C(21)-O(22)	-179,2(3)	C(78)-C(77)-C(87)-C(86)	1,6(6)
C(10)-C(11)-C(21)-C(20)	-176,3(4)	C(76)-C(77)-C(87)-O(88)	3,3(6)
C(12)-C(11)-C(21)-C(20)	2,6(6)	C(78)-C(77)-C(87)-O(88)	-178,5(4)
C(20)-C(21)-O(22)-C(23)	176,2(3)	C(86)-C(87)-O(88)-C(89)	178,0(4)
C(11)-C(21)-O(22)-C(23)	-2,1(5)	C(77)-C(87)-O(88)-C(89)	-1,9(5)
C(21)-O(22)-C(23)-C(24)	-177,3(3)	C(87)-O(88)-C(89)-C(90)	-178,3(4)
C(21)-O(22)-C(23)-C(9)	1,2(5)	C(87)-O(88)-C(89)-C(75)	0,3(5)

C(8)-C(9)-C(23)-O(22)	-178,5(4)	C(76)-C(75)-C(89)-C(90)	178,5(4)
C(10)-C(9)-C(23)-O(22)	-0,1(6)	C(74)-C(75)-C(89)-C(90)	-0,3(6)
C(8)-C(9)-C(23)-C(24)	-0,1(6)	C(76)-C(75)-C(89)-O(88)	0,0(6)
C(10)-C(9)-C(23)-C(24)	178,3(4)	C(74)-C(75)-C(89)-O(88)	-178,8(4)
O(22)-C(23)-C(24)-C(6)	177,8(3)	O(88)-C(89)-C(90)-C(72)	-180,0(4)
C(9)-C(23)-C(24)-C(6)	-0,6(6)	C(75)-C(89)-C(90)-C(72)	1,4(6)
N(5)-C(6)-C(24)-C(23)	-178,5(4)	N(71)-C(72)-C(90)-C(89)	179,2(4)
C(7)-C(6)-C(24)-C(23)	1,7(6)	C(73)-C(72)-C(90)-C(89)	-2,3(6)
O(25)-C(27)-C(28)-C(29)	175,2(4)	O(91)-C(93)-C(94)-C(95)	174,6(5)
O(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-3,8(6)	O(92)-C(93)-C(94)-C(95)	-5,5(6)
O(25)-C(27)-C(28)-C(33)	-3,6(6)	O(91)-C(93)-C(94)-C(99)	-5,8(7)
O(26)-C(27)-C(28)-C(33)	177,4(4)	O(92)-C(93)-C(94)-C(99)	174,2(4)
C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	0,9(7)	C(99)-C(94)-C(95)-C(96)	-2,4(9)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-177,9(4)	C(93)-C(94)-C(95)-C(96)	177,2(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0,9(8)	C(94)-C(95)-C(96)-C(97)	-0,4(11)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0,1(8)	C(95)-C(96)-C(97)-C(98)	3,1(12)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0,6(8)	C(96)-C(97)-C(98)-C(99)	-2,9(11)
C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	-0,6(7)	C(97)-C(98)-C(99)-C(94)	0,0(8)
C(31)-C(32)-C(33)-C(10)	179,5(4)	C(97)-C(98)-C(99)-C(76)	176,7(5)
C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	-0,2(6)	C(95)-C(94)-C(99)-C(98)	2,7(7)
C(27)-C(28)-C(33)-C(32)	178,6(4)	C(93)-C(94)-C(99)-C(98)	-177,0(4)
C(29)-C(28)-C(33)-C(10)	179,7(4)	C(95)-C(94)-C(99)-C(76)	-173,8(5)
C(27)-C(28)-C(33)-C(10)	-1,5(6)	C(93)-C(94)-C(99)-C(76)	6,5(7)
C(11)-C(10)-C(33)-C(32)	-73,6(5)	C(77)-C(76)-C(99)-C(98)	97,5(5)
C(9)-C(10)-C(33)-C(32)	96,5(5)	C(75)-C(76)-C(99)-C(98)	-78,2(5)
C(11)-C(10)-C(33)-C(28)	106,5(5)	C(77)-C(76)-C(99)-C(94)	-85,9(5)
C(9)-C(10)-C(33)-C(28)	-83,5(5)	C(75)-C(76)-C(99)-C(94)	98,3(5)

* - U(iso) ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A48. Ligações de hidrogênio em \AA e $^\circ$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(16)-H(16A)...O(7)	0,98	2,37	3,281(6)	154,2
C(24)-H(24)...O(25)#2	0,94	2,35	3,246(5)	159,2
O(5W)-H(1W5)...O(92)	0,818(19)	2,08(3)	2,803(5)	148(5)
O(5W)-H(2W5)...O(25)	0,84(2)	1,91(2)	2,736(5)	167(6)
O(11)-H(11)...O(3W)	0,90(2)	2,06(7)	2,760(6)	134(8)
O(59)-H(59)...O(5W)	0,91(2)	1,63(2)	2,536(5)	172(6)
O(92)-H(92)...O(26)	0,90(2)	1,58(2)	2,472(4)	172(5)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+1,-y+2,-z+2

ANEXO 9

TABELA A49. Dados cristalográficos e de refinamento para $(\text{H}_2\text{dmeda})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**DmedaV₁₀**)

Fórmula empírica	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}, 3(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2), 4(\text{H}_2\text{O})$
Peso molecular	1299,98
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária	$a = 20,3876(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,4574(5) \text{ \AA}$ $\beta = 111,630(2)^\circ$ $c = 19,6966(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3903,6(3) \text{ \AA}^3$
Z, densidade calculada	4, 2,212 Mg/m ³
F(000)	2600
Coefficiente de absorção	2,390 mm ⁻¹
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0,71073 \text{ \AA}
Cor do cristal, formato	Amarelo, prisma
Tamanho do cristal	0,300 x 0,250 x 0,200 mm
Faixa de coleta de dados	2,224 a 34,404 °
Índices limitantes	-31 ≤ h ≤ 31, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 31
Completeza até $\theta = 25,242$	99,6 %
Correção de absorção	Psi-scan
Reflexões coletadas	55221
Número de reflexões únicas	8074 [R(int) = 0,064]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	6394
Estrutura determinada por:	Métodos duplos, em SHELXS
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	8074 / 2 / 346
Qualidade de ajuste no F ²	1,030
Índices R finais (dados observados)	$R_1 = 0,041, wR_2 = 0,086$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,061, wR_2 = 0,098$
Reflexões ponderadas:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0267P)^2 + 22,9506P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	0,77 e -0,83 e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O(7)

TABELA A50. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(eq)	F.O.
V(1)	16823(2)	49181(4)	38183(2)	113(1)	1
V(2)	11545(2)	31670(4)	47876(2)	87(1)	1
V(3)	12048(2)	21733(4)	33057(2)	102(1)	1
V(4)	27922(2)	28952(4)	37818(2)	92(1)	1
V(5)	27717(2)	39493(3)	52600(2)	83(1)	1
O(1)	14722(9)	63383(17)	35022(10)	185(3)	1
O(2)	11133(8)	47366(15)	43751(9)	113(3)	1
O(3)	10728(8)	38988(16)	30882(9)	122(3)	1
O(4)	24438(8)	45087(16)	35414(9)	120(3)	1
O(5)	24536(8)	53366(15)	48002(9)	120(3)	1
O(6)	5588(8)	32430(16)	51444(9)	128(3)	1
O(7)	6759(8)	23506(15)	39214(8)	105(3)	1
O(8)	6759(9)	15060(18)	25799(9)	168(3)	1
O(9)	20261(8)	21057(16)	31006(8)	115(3)	1
O(10)	33882(9)	27828(17)	34303(9)	139(3)	1
O(11)	33826(8)	34732(15)	47765(8)	91(3)	1
O(12)	34021(8)	43761(15)	60609(9)	117(3)	1
O(13)	20142(8)	37250(15)	56273(8)	93(3)	1
O(14)	20379(8)	29585(15)	43744(8)	92(3)	1
N(1)	19940(11)	59998(19)	62911(11)	131(3)	1
N(2)	3327(10)	53940(20)	66636(11)	128(3)	1
C(1)	27361(13)	62820(20)	67642(15)	172(4)	1
C(2)	15539(12)	56490(20)	67230(13)	134(4)	1
C(3)	7831(12)	58510(20)	62603(13)	137(4)	1
C(4)	2658(13)	39760(20)	66673(14)	165(4)	1
N(3)	47465(11)	54497(19)	39963(11)	138(3)	1
C(5)	46612(12)	52420(20)	47112(13)	153(4)	1
C(6)	49398(15)	42930(30)	36680(15)	203(5)	1
OW1	33617(9)	62645(17)	33229(10)	143(3)	1
OW2	15158(11)	76687(19)	50537(11)	201(4)	1

* - U(iso) ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

TABELA A51. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,6064(18)	V(5)-O(14)	2,1048(16)
V(1)-O(3)	1,8523(17)	V(5)-O(14)#1	2,1079(16)
V(1)-O(4)	1,8749(16)	N(1)-C(1)	1,485(3)
V(1)-O(2)	1,8768(16)	N(1)-C(2)	1,492(3)
V(1)-O(5)	2,0402(17)	N(1)-H(1N1)	0,86(3)
V(1)-O(14)	2,3106(16)	N(1)-H(2N1)	0,95(3)
V(1)-V(5)	3,0616(5)	N(2)-C(4)	1,489(3)
V(1)-V(3)	3,0792(6)	N(2)-C(3)	1,497(3)
V(1)-V(2)	3,1097(5)	N(2)-H(1N2)	0,90(3)
V(1)-V(4)	3,1178(5)	N(2)-H(2N2)	0,90(3)
V(2)-O(6)	1,6138(16)	C(1)-H(1A)	0,95(4)
V(2)-O(2)	1,8196(16)	C(1)-H(1B)	0,98(4)
V(2)-O(7)	1,8342(16)	C(1)-H(1C)	0,94(4)
V(2)-O(11)#1	1,9932(16)	C(2)-C(3)	1,513(3)
V(2)-O(13)	2,0026(15)	C(2)-H(2A)	1,01(3)
V(2)-O(14)	2,2439(15)	C(2)-H(2B)	0,98(3)
V(2)-V(4)#1	3,0537(5)	C(3)-H(3A)	0,94(3)
V(3)-O(8)	1,5990(17)	C(3)-H(3B)	0,98(3)
V(3)-O(3)	1,8512(17)	C(4)-H(4A)	1,03(4)
V(3)-O(9)	1,8630(16)	C(4)-H(4B)	1,01(3)
V(3)-O(7)	1,9057(16)	C(4)-H(4C)	0,98(4)
V(3)-O(12)#1	2,0215(17)	N(3)-C(6)	1,492(3)
V(3)-O(14)	2,3139(16)	N(3)-C(5)	1,497(3)
V(3)-V(5)#1	3,0605(5)	N(3)-H(1N3)	0,80(3)
V(3)-V(4)	3,1122(5)	N(3)-H(2N3)	0,94(3)
V(4)-O(10)	1,6093(16)	C(5)-C(5)#2	1,517(5)
V(4)-O(4)	1,8242(17)	C(5)-H(5A)	0,96(3)
V(4)-O(9)	1,8374(16)	C(5)-H(5B)	0,96(3)
V(4)-O(11)	1,9785(16)	C(6)-H(6A)	0,98(4)
V(4)-O(13)#1	2,0105(16)	C(6)-H(6B)	1,02(4)
V(4)-O(14)	2,2482(15)	C(6)-H(6C)	0,94(4)
V(5)-O(12)	1,6868(16)	OW1-H(1W1)	0,77(4)
V(5)-O(5)	1,7067(16)	OW1-H(2W1)	0,78(4)
V(5)-O(11)	1,8923(15)	OW2-H(1W2)	0,880(18)
V(5)-O(13)	1,9461(15)	OW2-H(2W2)	0,856(18)
O(1)-V(1)-O(3)	102,96(9)	O(14)-V(4)-V(2)#1	85,10(4)
O(1)-V(1)-O(4)	103,27(8)	O(10)-V(4)-V(3)	135,97(6)
O(3)-V(1)-O(4)	91,90(7)	O(4)-V(4)-V(3)	83,34(5)
O(1)-V(1)-O(2)	100,72(8)	O(9)-V(4)-V(3)	33,01(5)
O(3)-V(1)-O(2)	90,76(7)	O(11)-V(4)-V(3)	123,92(5)
O(4)-V(1)-O(2)	154,60(7)	O(13)#1-V(4)-V(3)	86,01(4)
O(1)-V(1)-O(5)	99,86(8)	O(14)-V(4)-V(3)	47,88(4)
O(3)-V(1)-O(5)	157,15(7)	V(2)#1-V(4)-V(3)	119,292(15)
O(4)-V(1)-O(5)	83,87(7)	O(10)-V(4)-V(1)	136,80(7)
O(2)-V(1)-O(5)	83,93(7)	O(4)-V(4)-V(1)	33,06(5)
O(1)-V(1)-O(14)	174,84(8)	O(9)-V(4)-V(1)	83,85(5)
O(3)-V(1)-O(14)	82,02(6)	O(11)-V(4)-V(1)	87,23(5)
O(4)-V(1)-O(14)	77,68(6)	O(13)#1-V(4)-V(1)	123,21(5)
O(2)-V(1)-O(14)	77,70(6)	O(14)-V(4)-V(1)	47,69(4)
O(5)-V(1)-O(14)	75,13(6)	V(2)#1-V(4)-V(1)	119,671(15)
O(1)-V(1)-V(5)	131,61(7)	V(3)-V(4)-V(1)	59,241(12)
O(3)-V(1)-V(5)	125,41(5)	O(12)-V(5)-O(5)	106,31(8)
O(4)-V(1)-V(5)	78,40(5)	O(12)-V(5)-O(11)	97,14(7)
O(2)-V(1)-V(5)	79,51(5)	O(5)-V(5)-O(11)	98,54(7)
O(5)-V(1)-V(5)	31,75(5)	O(12)-V(5)-O(13)	96,88(7)
O(14)-V(1)-V(5)	43,39(4)	O(5)-V(5)-O(13)	95,81(7)
O(1)-V(1)-V(3)	136,71(7)	O(11)-V(5)-O(13)	156,23(7)

O(3)-V(1)-V(3)	33,75(5)	O(12)-V(5)-O(14)	165,73(7)
O(4)-V(1)-V(3)	83,53(5)	O(5)-V(5)-O(14)	87,92(7)
O(2)-V(1)-V(3)	84,75(5)	O(11)-V(5)-O(14)	81,49(6)
O(5)-V(1)-V(3)	123,43(5)	O(13)-V(5)-O(14)	80,20(6)
O(14)-V(1)-V(3)	48,30(4)	O(12)-V(5)-O(14)#1	87,14(7)
V(5)-V(1)-V(3)	91,675(14)	O(5)-V(5)-O(14)#1	166,40(7)
O(1)-V(1)-V(2)	132,78(7)	O(11)-V(5)-O(14)#1	81,40(6)
O(3)-V(1)-V(2)	81,54(5)	O(13)-V(5)-O(14)#1	80,23(6)
O(4)-V(1)-V(2)	123,72(5)	O(14)-V(5)-O(14)#1	78,60(7)
O(2)-V(1)-V(2)	32,16(5)	O(12)-V(5)-V(3)#1	38,09(6)
O(5)-V(1)-V(2)	82,22(5)	O(5)-V(5)-V(3)#1	144,32(6)
O(14)-V(1)-V(2)	46,05(4)	O(11)-V(5)-V(3)#1	90,71(5)
V(5)-V(1)-V(2)	62,135(12)	O(13)-V(5)-V(3)#1	88,57(5)
V(3)-V(1)-V(2)	60,874(12)	O(14)-V(5)-V(3)#1	127,64(4)
O(1)-V(1)-V(4)	135,28(7)	O(14)#1-V(5)-V(3)#1	49,05(4)
O(3)-V(1)-V(4)	82,91(5)	O(12)-V(5)-V(1)	145,29(6)
O(4)-V(1)-V(4)	32,06(5)	O(5)-V(5)-V(1)	38,98(6)
O(2)-V(1)-V(4)	123,72(5)	O(11)-V(5)-V(1)	90,42(5)
O(5)-V(1)-V(4)	81,67(5)	O(13)-V(5)-V(1)	88,90(5)
O(14)-V(1)-V(4)	46,02(4)	O(14)-V(5)-V(1)	48,95(4)
V(5)-V(1)-V(4)	60,813(12)	O(14)#1-V(5)-V(1)	127,54(4)
V(3)-V(1)-V(4)	60,289(12)	V(3)#1-V(5)-V(1)	176,133(16)
V(2)-V(1)-V(4)	91,890(14)	V(2)-O(2)-V(1)	114,54(8)
O(6)-V(2)-O(2)	103,40(8)	V(3)-O(3)-V(1)	112,49(8)
O(6)-V(2)-O(7)	101,55(8)	V(4)-O(4)-V(1)	114,88(8)
O(2)-V(2)-O(7)	94,78(7)	V(5)-O(5)-V(1)	109,27(8)
O(6)-V(2)-O(11)#1	99,65(8)	V(2)-O(7)-V(3)	113,92(8)
O(2)-V(2)-O(11)#1	154,86(7)	V(4)-O(9)-V(3)	114,50(8)
O(7)-V(2)-O(11)#1	90,29(7)	V(5)-O(11)-V(4)	107,80(7)
O(6)-V(2)-O(13)	101,31(7)	V(5)-O(11)-V(2)#1	107,73(7)
O(2)-V(2)-O(13)	89,33(7)	V(4)-O(11)-V(2)#1	100,50(7)
O(7)-V(2)-O(13)	155,14(7)	V(5)-O(12)-V(3)#1	110,92(8)
O(11)#1-V(2)-O(13)	76,33(6)	V(5)-O(13)-V(2)	107,52(7)
O(6)-V(2)-O(14)	175,07(7)	V(5)-O(13)-V(4)#1	107,66(7)
O(2)-V(2)-O(14)	80,61(6)	V(2)-O(13)-V(4)#1	99,09(7)
O(7)-V(2)-O(14)	80,81(6)	V(5)-O(14)-V(5)#1	101,40(6)
O(11)#1-V(2)-O(14)	75,92(6)	V(5)-O(14)-V(2)	94,12(6)
O(13)-V(2)-O(14)	75,68(6)	V(5)#1-O(14)-V(2)	92,26(6)
O(6)-V(2)-V(4)#1	90,13(6)	V(5)-O(14)-V(4)	91,81(6)
O(2)-V(2)-V(4)#1	129,88(5)	V(5)#1-O(14)-V(4)	94,27(6)
O(7)-V(2)-V(4)#1	129,87(5)	V(2)-O(14)-V(4)	170,15(8)
O(11)#1-V(2)-V(4)#1	39,57(4)	V(5)-O(14)-V(1)	87,67(6)
O(13)-V(2)-V(4)#1	40,55(5)	V(5)#1-O(14)-V(1)	170,89(8)
O(14)-V(2)-V(4)#1	85,06(4)	V(2)-O(14)-V(1)	86,11(5)
O(6)-V(2)-V(1)	136,44(6)	V(4)-O(14)-V(1)	86,29(5)
O(2)-V(2)-V(1)	33,30(5)	V(5)-O(14)-V(3)	171,01(8)
O(7)-V(2)-V(1)	83,62(5)	V(5)#1-O(14)-V(3)	87,47(6)
O(11)#1-V(2)-V(1)	123,72(4)	V(2)-O(14)-V(3)	86,92(5)
O(13)-V(2)-V(1)	86,56(5)	V(4)-O(14)-V(3)	86,02(5)
O(14)-V(2)-V(1)	47,84(4)	V(1)-O(14)-V(3)	83,49(5)
V(4)#1-V(2)-V(1)	119,734(15)	C(1)-N(1)-C(2)	112,26(19)
O(8)-V(3)-O(3)	103,05(9)	C(1)-N(1)-H(1N1)	109(2)
O(8)-V(3)-O(9)	98,82(8)	C(2)-N(1)-H(1N1)	106(2)
O(3)-V(3)-O(9)	93,00(7)	C(1)-N(1)-H(2N1)	107,8(19)
O(8)-V(3)-O(7)	104,96(8)	C(2)-N(1)-H(2N1)	109,4(19)
O(3)-V(3)-O(7)	89,10(7)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	112(3)
O(9)-V(3)-O(7)	155,00(7)	C(4)-N(2)-C(3)	113,32(18)
O(8)-V(3)-O(12)#1	100,67(8)	C(4)-N(2)-H(1N2)	108(2)
O(3)-V(3)-O(12)#1	156,18(7)	C(3)-N(2)-H(1N2)	109(2)
O(9)-V(3)-O(12)#1	85,40(7)	C(4)-N(2)-H(2N2)	112(2)

O(7)-V(3)-O(12)#1	82,76(7)	C(3)-N(2)-H(2N2)	107(2)
O(8)-V(3)-O(14)	174,34(8)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	108(3)
O(3)-V(3)-O(14)	81,95(6)	N(1)-C(1)-H(1A)	110(2)
O(9)-V(3)-O(14)	78,09(6)	N(1)-C(1)-H(1B)	108(2)
O(7)-V(3)-O(14)	77,55(6)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109(3)
O(12)#1-V(3)-O(14)	74,46(6)	N(1)-C(1)-H(1C)	110(2)
O(8)-V(3)-V(5)#1	131,57(7)	H(1A)-C(1)-H(1C)	108(3)
O(3)-V(3)-V(5)#1	125,38(5)	H(1B)-C(1)-H(1C)	112(3)
O(9)-V(3)-V(5)#1	79,87(5)	N(1)-C(2)-C(3)	109,36(19)
O(7)-V(3)-V(5)#1	78,65(5)	N(1)-C(2)-H(2A)	107,6(18)
O(12)#1-V(3)-V(5)#1	30,98(5)	C(3)-C(2)-H(2A)	110,8(18)
O(14)-V(3)-V(5)#1	43,48(4)	N(1)-C(2)-H(2B)	107,0(19)
O(8)-V(3)-V(1)	136,67(7)	C(3)-C(2)-H(2B)	112,3(19)
O(3)-V(3)-V(1)	33,77(5)	H(2A)-C(2)-H(2B)	110(3)
O(9)-V(3)-V(1)	84,59(5)	N(2)-C(3)-C(2)	109,88(18)
O(7)-V(3)-V(1)	83,41(5)	N(2)-C(3)-H(3A)	110(2)
O(12)#1-V(3)-V(1)	122,64(5)	C(2)-C(3)-H(3A)	109,9(19)
O(14)-V(3)-V(1)	48,21(4)	N(2)-C(3)-H(3B)	106,7(19)
V(5)#1-V(3)-V(1)	91,680(14)	C(2)-C(3)-H(3B)	109,8(19)
O(8)-V(3)-V(4)	131,21(6)	H(3A)-C(3)-H(3B)	110(3)
O(3)-V(3)-V(4)	83,09(5)	N(2)-C(4)-H(4A)	112(2)
O(9)-V(3)-V(4)	32,50(5)	N(2)-C(4)-H(4B)	107(2)
O(7)-V(3)-V(4)	123,65(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109(3)
O(12)#1-V(3)-V(4)	82,92(5)	N(2)-C(4)-H(4C)	109(2)
O(14)-V(3)-V(4)	46,11(4)	H(4A)-C(4)-H(4C)	111(3)
V(5)#1-V(3)-V(4)	62,321(12)	H(4B)-C(4)-H(4C)	108(3)
V(1)-V(3)-V(4)	60,470(12)	C(6)-N(3)-C(5)	115,5(2)
O(10)-V(4)-O(4)	103,85(8)	C(6)-N(3)-H(1N3)	108(2)
O(10)-V(4)-O(9)	103,09(8)	C(5)-N(3)-H(1N3)	104(2)
O(4)-V(4)-O(9)	94,66(7)	C(6)-N(3)-H(2N3)	108(2)
O(10)-V(4)-O(11)	99,67(8)	C(5)-N(3)-H(2N3)	110(2)
O(4)-V(4)-O(11)	90,63(7)	H(1N3)-N(3)-H(2N3)	112(3)
O(9)-V(4)-O(11)	154,62(7)	N(3)-C(5)-C(5)#2	111,4(2)
O(10)-V(4)-O(13)#1	99,74(8)	N(3)-C(5)-H(5A)	106,5(19)
O(4)-V(4)-O(13)#1	154,72(7)	C(5)#2-C(5)-H(5A)	111(2)
O(9)-V(4)-O(13)#1	88,67(7)	N(3)-C(5)-H(5B)	109(2)
O(11)-V(4)-O(13)#1	76,48(6)	C(5)#2-C(5)-H(5B)	108,7(19)
O(10)-V(4)-O(14)	174,21(7)	H(5A)-C(5)-H(5B)	111(3)
O(4)-V(4)-O(14)	80,33(6)	N(3)-C(6)-H(6A)	108(2)
O(9)-V(4)-O(14)	80,35(6)	N(3)-C(6)-H(6B)	111(2)
O(11)-V(4)-O(14)	76,10(6)	H(6A)-C(6)-H(6B)	110(3)
O(13)#1-V(4)-O(14)	75,53(6)	N(3)-C(6)-H(6C)	108(2)
O(10)-V(4)-V(2)#1	89,12(6)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109(3)
O(4)-V(4)-V(2)#1	130,55(5)	H(6B)-C(6)-H(6C)	110(3)
O(9)-V(4)-V(2)#1	129,03(5)	H(1W1)-OW1-H(2W1)	111(4)
O(11)-V(4)-V(2)#1	39,92(5)	H(1W2)-OW2-H(2W2)	106(3)
O(13)#1-V(4)-V(2)#1	40,36(4)	O(14)-V(4)-V(2)#1	85,10(4)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A52. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	98(2)	100(2)	143(2)	24(1)	47(1)	6(1)
V(2)	73(1)	105(2)	92(2)	-7(1)	40(1)	-2(1)
V(3)	83(2)	137(2)	89(2)	-15(1)	35(1)	-13(1)
V(4)	77(2)	120(2)	91(2)	5(1)	44(1)	-3(1)
V(5)	79(1)	75(1)	103(2)	-14(1)	44(1)	-12(1)
O(1)	155(8)	146(8)	259(9)	90(7)	83(7)	26(6)
O(2)	98(7)	112(7)	130(7)	11(5)	46(5)	18(5)
O(3)	95(7)	153(7)	121(7)	24(6)	45(5)	10(6)
O(4)	104(7)	137(7)	135(7)	41(6)	62(6)	1(5)
O(5)	116(7)	82(6)	161(7)	1(5)	50(6)	-1(5)
O(6)	103(7)	166(7)	134(7)	-5(6)	68(6)	7(6)
O(7)	92(6)	122(7)	106(7)	-8(5)	44(5)	-15(5)
O(8)	114(7)	258(9)	135(8)	-49(6)	50(6)	-37(6)
O(9)	94(7)	162(7)	94(7)	-12(5)	42(5)	-10(6)
O(10)	114(7)	202(8)	124(7)	5(6)	71(6)	0(6)
O(11)	66(6)	111(7)	102(7)	-2(5)	40(5)	-9(5)
O(12)	111(7)	114(7)	131(7)	-30(5)	51(6)	-21(5)
O(13)	92(6)	91(6)	104(7)	-26(5)	44(5)	-13(5)
O(14)	80(6)	112(7)	92(6)	-4(5)	42(5)	-3(5)
N(1)	163(9)	99(8)	162(9)	-24(7)	96(7)	-14(7)
N(2)	103(8)	155(9)	123(8)	-15(7)	39(7)	14(7)
C(1)	144(10)	155(10)	233(12)	-41(9)	88(9)	-24(8)
C(2)	123(9)	140(9)	165(10)	0(8)	82(8)	0(7)
C(3)	141(9)	134(9)	139(10)	13(8)	53(8)	-1(8)
C(4)	158(10)	153(10)	197(11)	-17(8)	82(9)	-17(8)
N(3)	126(8)	116(8)	168(9)	6(7)	50(7)	-11(7)
C(5)	135(9)	163(10)	185(11)	31(8)	85(8)	-1(8)
C(6)	230(12)	146(10)	232(12)	-11(9)	85(10)	11(9)
OW1	142(7)	169(8)	122(7)	18(6)	52(6)	-34(6)
OW2	244(9)	173(8)	209(9)	-20(7)	112(7)	-8(7)

TABELA A53. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1N1)	1985(16)	5350(30)	6023(17)	16	1
H(2N1)	1804(17)	6740(30)	6009(17)	16	1
H(1N2)	-102(17)	5730(30)	6452(17)	15	1
H(2N2)	520(17)	5710(30)	7118(18)	15	1
H(1A)	3002(18)	6480(30)	6469(19)	26	1
H(1B)	2935(18)	5520(40)	7055(19)	26	1
H(1C)	2753(18)	6990(40)	7060(20)	26	1
H(2A)	1703(16)	6210(30)	7169(17)	16	1
H(2B)	1660(17)	4760(30)	6871(17)	16	1
H(3A)	667(17)	5410(30)	5814(17)	16	1
H(3B)	688(17)	6760(30)	6170(17)	16	1
H(4A)	718(18)	3550(30)	7015(19)	25	1
H(4B)	-135(18)	3780(30)	6836(19)	25	1
H(4C)	138(18)	3660(30)	6166(19)	25	1
H(1N3)	4365(18)	5680(30)	3727(18)	17	1
H(2N3)	5093(17)	6080(30)	4049(17)	17	1
H(5A)	4285(17)	4630(30)	4622(18)	18	1
H(5B)	4538(17)	6040(30)	4872(17)	18	1
H(6A)	4896(19)	4510(40)	3170(20)	30	1
H(6B)	5443(19)	4010(40)	3970(20)	30	1
H(6C)	4618(19)	3630(40)	3650(20)	30	1
H(1W1)	3230(18)	6420(30)	2910(20)	21	1
H(2W1)	3110(18)	5790(30)	3407(19)	21	1
H(1W2)	1834(16)	8240(30)	5060(20)	30	1
H(2W2)	1520(20)	7110(30)	4735(16)	30	1

TABELA A54. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	-173,79(9)	O(14)#1-V(5)-O(5)-V(1)	-8,7(4)
O(7)-V(2)-O(2)-V(1)	-70,70(9)	V(3)#1-V(5)-O(5)-V(1)	-176,68(3)
O(11)#1-V(2)-O(2)-V(1)	30,3(2)	O(6)-V(2)-O(7)-V(3)	176,42(9)
O(13)-V(2)-O(2)-V(1)	84,75(9)	O(2)-V(2)-O(7)-V(3)	71,68(9)
O(14)-V(2)-O(2)-V(1)	9,15(8)	O(11)#1-V(2)-O(7)-V(3)	-83,67(9)
V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)	84,56(9)	O(13)-V(2)-O(7)-V(3)	-27,1(2)
O(1)-V(1)-O(2)-V(2)	176,04(10)	O(14)-V(2)-O(7)-V(3)	-7,98(8)
O(3)-V(1)-O(2)-V(2)	72,70(9)	V(4)#1-V(2)-O(7)-V(3)	-83,58(9)
O(4)-V(1)-O(2)-V(2)	-23,3(2)	V(1)-V(2)-O(7)-V(3)	40,25(7)
O(5)-V(1)-O(2)-V(2)	-85,03(9)	O(10)-V(4)-O(9)-V(3)	-175,58(9)
O(14)-V(1)-O(2)-V(2)	-8,97(8)	O(4)-V(4)-O(9)-V(3)	-70,17(10)
V(5)-V(1)-O(2)-V(2)	-53,24(7)	O(11)-V(4)-O(9)-V(3)	31,2(2)
V(3)-V(1)-O(2)-V(2)	39,45(8)	O(13)#1-V(4)-O(9)-V(3)	84,73(9)
V(4)-V(1)-O(2)-V(2)	-9,28(11)	O(14)-V(4)-O(9)-V(3)	9,18(8)
O(8)-V(3)-O(3)-V(1)	-175,39(9)	V(2)#1-V(4)-O(9)-V(3)	84,74(10)
O(9)-V(3)-O(3)-V(1)	-75,62(9)	V(1)-V(4)-O(9)-V(3)	-38,88(8)
O(7)-V(3)-O(3)-V(1)	79,46(9)	O(8)-V(3)-O(9)-V(4)	175,84(10)
O(12)#1-V(3)-O(3)-V(1)	9,8(2)	O(3)-V(3)-O(9)-V(4)	72,14(10)
O(14)-V(3)-O(3)-V(1)	1,90(8)	O(7)-V(3)-O(9)-V(4)	-22,2(2)
V(5)#1-V(3)-O(3)-V(1)	4,09(11)	O(12)#1-V(3)-O(9)-V(4)	-84,04(9)
V(4)-V(3)-O(3)-V(1)	-44,61(7)	O(14)-V(3)-O(9)-V(4)	-8,98(8)
O(1)-V(1)-O(3)-V(3)	179,45(9)	V(5)#1-V(3)-O(9)-V(4)	-53,29(8)
O(4)-V(1)-O(3)-V(3)	75,37(9)	V(1)-V(3)-O(9)-V(4)	39,40(8)
O(2)-V(1)-O(3)-V(3)	-79,37(9)	O(12)-V(5)-O(11)-V(4)	179,84(8)
O(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-3,3(2)	O(5)-V(5)-O(11)-V(4)	-72,41(9)
O(14)-V(1)-O(3)-V(3)	-1,91(8)	O(13)-V(5)-O(11)-V(4)	54,11(19)
V(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-1,73(11)	O(14)-V(5)-O(11)-V(4)	14,18(7)
V(2)-V(1)-O(3)-V(3)	-48,46(7)	O(14)#1-V(5)-O(11)-V(4)	93,84(8)
V(4)-V(1)-O(3)-V(3)	44,53(7)	V(3)#1-V(5)-O(11)-V(4)	142,18(6)
O(10)-V(4)-O(4)-V(1)	175,93(9)	V(1)-V(5)-O(11)-V(4)	-34,12(6)
O(9)-V(4)-O(4)-V(1)	71,21(10)	O(12)-V(5)-O(11)-V(2)#1	72,16(9)
O(11)-V(4)-O(4)-V(1)	-83,95(9)	O(5)-V(5)-O(11)-V(2)#1	179,92(8)
O(13)#1-V(4)-O(4)-V(1)	-25,6(2)	O(13)-V(5)-O(11)-V(2)#1	-53,57(19)
O(14)-V(4)-O(4)-V(1)	-8,16(8)	O(14)-V(5)-O(11)-V(2)#1	-93,50(8)
V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)	-83,10(10)	O(14)#1-V(5)-O(11)-V(2)#1	-13,83(7)
V(3)-V(4)-O(4)-V(1)	40,15(8)	V(3)#1-V(5)-O(11)-V(2)#1	34,50(6)
O(1)-V(1)-O(4)-V(4)	-177,19(10)	V(1)-V(5)-O(11)-V(2)#1	-141,80(6)
O(3)-V(1)-O(4)-V(4)	-73,40(10)	O(5)-V(5)-O(12)-V(3)#1	176,93(8)
O(2)-V(1)-O(4)-V(4)	22,4(2)	O(11)-V(5)-O(12)-V(3)#1	-81,97(9)
O(5)-V(1)-O(4)-V(4)	84,08(9)	O(13)-V(5)-O(12)-V(3)#1	78,79(9)
O(14)-V(1)-O(4)-V(4)	8,01(8)	O(14)-V(5)-O(12)-V(3)#1	1,6(3)
V(5)-V(1)-O(4)-V(4)	52,41(8)	O(14)#1-V(5)-O(12)-V(3)#1	-1,01(8)
V(3)-V(1)-O(4)-V(4)	-40,65(8)	V(1)-V(5)-O(12)-V(3)#1	176,85(3)
V(2)-V(1)-O(4)-V(4)	7,70(12)	C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	159,24(19)
O(12)-V(5)-O(5)-V(1)	-179,93(8)	C(4)-N(2)-C(3)-C(2)	-76,6(2)
O(11)-V(5)-O(5)-V(1)	79,99(8)	N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	175,04(18)
O(13)-V(5)-O(5)-V(1)	-81,00(8)	C(6)-N(3)-C(5)-C(5)#2	60,3(3)
O(14)-V(5)-O(5)-V(1)	-1,08(8)		

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

TABELA A55. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N1)···O(13)	0,86(3)	1,88(3)	2,722(2)	168(3)
N(1)-H(2N1)···OW2	0,95(3)	2,00(3)	2,861(3)	149(3)
N(2)-H(1N2)···O(2)#3	0,90(3)	2,16(3)	2,907(3)	140(3)
N(2)-H(1N2)···O(7)#3	0,90(3)	2,30(3)	3,062(3)	142(3)
N(2)-H(2N2)···O(3)#4	0,90(3)	1,87(3)	2,753(3)	167(3)
C(2)-H(2A)···O(9)#4	1,01(3)	2,45(3)	3,447(3)	170(3)
N(3)-H(1N3)···OW1	0,80(3)	2,00(3)	2,774(3)	163(3)
N(3)-H(2N3)···O(7)#5	0,94(3)	1,86(3)	2,787(3)	167(3)
C(5)-H(5A)···O(11)	0,96(3)	2,31(3)	3,238(3)	160(3)
OW1-H(1W1)···O(9)#6	0,77(4)	2,00(4)	2,762(2)	170(4)
OW1-H(2W1)···O(4)	0,78(4)	1,99(4)	2,766(2)	175(4)
OW2-H(1W2)···O(5)#7	0,880(18)	2,024(19)	2,899(3)	173(4)
OW2-H(2W2)···O(1)	0,856(18)	2,53(2)	3,329(3)	156(3)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x, -y+1, -z+1$; #4 $x, -y+1, z+1/2$; #5 $x+1/2, y+1/2, z$; #6 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #7 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$

ANEXO 10

TABELA A56. Dados cristalográficos e de refinamento para $[(H_4esp)_n\{(Na(OH_2)_4)_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O\}_n]$ (**NaEspV₁₀**)

Fórmula empírica	$[Na(OH_2)_4]_2V_{10}O_{28}, (C_{10}H_{30}N_4), 6(H_2O)$
Peso molecular	1461,98
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
Dimensões da cela unitária	$a = 10,1356(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 93,431(8)^\circ$ $b = 11,1491(18) \text{ \AA}$ $\beta = 110,559(8)^\circ$ $c = 11,672(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 108,504(7)^\circ$
Volume	$1149,1(4) \text{ \AA}^3$
Z, densidade calculada	1, 2,113 Mg/m ³
F(000)	734
Coefficiente de absorção	17,551 mm ⁻¹
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	1,54178 \AA
Cor do cristal, formato	Amarelo, prisma
Tamanho do cristal	0,350 x 0,220 x 0,180 mm
Faixa de coleta de dados	4,262 a 72,700 °
Índices limitantes	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Completeza até $\theta = 67,679$	99,8 %
Correção de absorção	Psi-scan
Transmissão máxima e mínima	0,7536 e 0,3944
Reflexões coletadas	28529
Número de reflexões únicas	4545 [R(int) = 0,091]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	3834
Estrutura determinada por:	Métodos duplos, em SHELXS
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	4545 / 21 / 364
Qualidade de ajuste no F ²	1,065
Índices R finais (dados observados)	R ₁ = 0,052, wR ₂ = 0,148
Índices R finais (todos os dados)	R ₁ = 0,060, wR ₂ = 0,159
Reflexões ponderadas:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,1023P)^2 + 1,0625P]$ onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	0,63 e -0,90 e.Å ⁻³
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao O(W1)

TABELA A57. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado. F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(eq)	F.O.
V(1)	25453(7)	51985(6)	79658(6)	145(2)	1
V(2)	21356(7)	39201(6)	53682(6)	128(2)	1
V(3)	37689(7)	68762(6)	63116(6)	148(2)	1
V(4)	10186(7)	71128(6)	67972(6)	137(2)	1
V(5)	-6527(7)	41027(6)	58784(6)	117(2)	1
O(1)	31600(30)	48930(30)	93310(30)	205(6)	1
O(2)	26740(30)	38630(30)	70060(20)	156(6)	1
O(3)	41920(30)	63890(30)	78420(30)	172(6)	1
O(4)	17370(30)	64560(30)	81830(30)	167(6)	1
O(5)	3010(30)	39770(30)	73510(30)	150(6)	1
O(6)	25240(30)	27670(30)	48250(30)	188(6)	1
O(7)	37700(30)	53400(30)	55690(30)	150(6)	1
O(8)	53660(30)	78850(30)	64330(30)	212(6)	1
O(9)	28370(30)	79490(20)	67500(30)	169(6)	1
O(10)	6190(30)	82450(30)	73510(30)	209(6)	1
O(11)	-9790(30)	56660(30)	62640(20)	141(6)	1
O(12)	-24710(30)	30920(20)	54630(30)	155(6)	1
O(13)	-380(30)	29730(20)	50440(20)	135(6)	1
O(14)	13560(30)	54440(20)	59320(20)	121(6)	1
Na(1)	26104(18)	7124(15)	41372(15)	217(4)	1
OW4	35890(40)	4160(30)	62810(30)	278(8)	1
OW5	2720(40)	-6790(30)	41090(30)	261(7)	1
OW6	11190(40)	5570(30)	19330(30)	293(7)	1
OW7	34090(40)	-8810(30)	35720(40)	314(8)	1
N(1)	31110(40)	43200(40)	128190(40)	226(8)	1
N(2)	24600(40)	78050(30)	104440(30)	208(7)	1
C(1)	37790(50)	55920(40)	125230(40)	249(9)	1
C(2)	25890(50)	59810(40)	115760(40)	196(8)	1
C(3)	34640(50)	72320(40)	113020(40)	209(9)	1
C(4)	32880(50)	91750(40)	104070(40)	244(9)	1
C(5)	46210(50)	93010(40)	100410(40)	255(10)	1
OW1	100210(40)	78610(30)	110940(30)	256(7)	1
OW2	73180(40)	76720(40)	92050(40)	420(10)	1
OW3	26160(40)	16580(30)	78800(40)	386(9)	1

* - U(iso) ($\text{Å}^2 \times 10^4$)

TABELA A58. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,595(3)	Na(1)-OW5	2,372(4)
V(1)-O(3)	1,831(3)	Na(1)-OW4	2,433(4)
V(1)-O(2)	1,874(3)	Na(1)-OW6	2,446(4)
V(1)-O(4)	1,880(3)	OW4-H(1W4)	0,66(6)
V(1)-O(5)	2,077(3)	OW4-H(2W4)	0,83(6)
V(1)-O(14)	2,332(3)	OW5-H(1W5)	0,86(3)
V(1)-V(3)	3,0669(10)	OW5-H(2W5)	0,84(3)
V(1)-V(5)	3,0852(10)	OW6-H(1W6)	0,91(3)
V(1)-V(2)	3,1015(10)	OW6-H(2W6)	0,86(3)
V(2)-O(6)	1,615(3)	OW7-H(1W7)	0,88(7)
V(2)-O(2)	1,806(3)	OW7-H(2W7)	0,76(6)
V(2)-O(7)	1,823(3)	N(1)-C(1)	1,484(5)
V(2)-O(13)	2,000(3)	N(1)-H(1N1)	0,95(6)
V(2)-O(11)#1	2,024(3)	N(1)-H(2N1)	0,98(3)
V(2)-O(14)	2,243(3)	N(1)-H(3N1)	0,95(3)
V(2)-V(4)#1	3,0943(10)	N(2)-C(3)	1,490(5)
V(2)-V(3)	3,1044(10)	N(2)-C(4)	1,503(5)
V(3)-O(8)	1,603(3)	N(2)-H(1N2)	0,94(3)
V(3)-O(3)	1,843(3)	N(2)-H(2N2)	0,98(5)
V(3)-O(7)	1,873(3)	C(1)-C(2)	1,522(6)
V(3)-O(9)	1,889(3)	C(1)-H(1A)	0,9900
V(3)-O(12)#1	2,037(3)	C(1)-H(1B)	0,9900
V(3)-O(14)	2,325(3)	C(2)-C(3)	1,517(5)
V(3)-V(5)#1	3,0836(10)	C(2)-H(2A)	0,9900
V(3)-V(4)	3,1177(11)	C(2)-H(2B)	0,9900
V(4)-O(10)	1,608(3)	C(3)-H(3A)	0,9900
V(4)-O(9)	1,804(3)	C(3)-H(3B)	0,9900
V(4)-O(4)	1,827(3)	C(4)-C(5)	1,522(7)
V(4)-O(11)	2,002(3)	C(4)-H(4A)	0,9900
V(4)-O(13)#1	2,007(3)	C(4)-H(4B)	0,9900
V(4)-O(14)	2,240(3)	C(5)-C(5)#3	1,529(8)
V(5)-O(5)	1,690(3)	C(5)-H(5A)	0,9900
V(5)-O(12)	1,700(3)	C(5)-H(5B)	0,9900
V(5)-O(13)	1,924(3)	OW1-H(1W1)	0,82(3)
V(5)-O(11)	1,931(3)	OW1-H(2W1)	0,85(3)
V(5)-O(14)	2,086(3)	OW2-H(1W2)	0,84(3)
V(5)-O(14)#1	2,128(3)	OW2-H(2W2)	0,80(3)
O(6)-Na(1)	2,420(3)	OW3-H(1W3)	0,89(3)
O(8)-Na(1)#2	2,479(3)	OW3-H(2W3)	0,86(3)
Na(1)-OW7	2,322(4)		
O(1)-V(1)-O(3)	105,00(14)	O(10)-V(4)-V(3)	136,55(11)
O(1)-V(1)-O(2)	101,47(14)	O(9)-V(4)-V(3)	33,25(9)
O(3)-V(1)-O(2)	92,08(13)	O(4)-V(4)-V(3)	84,20(9)
O(1)-V(1)-O(4)	103,03(14)	O(11)-V(4)-V(3)	123,73(8)
O(3)-V(1)-O(4)	92,32(13)	O(13)#1-V(4)-V(3)	86,86(8)
O(2)-V(1)-O(4)	153,03(12)	O(14)-V(4)-V(3)	48,07(7)
O(1)-V(1)-O(5)	99,18(14)	V(2)#1-V(4)-V(3)	118,92(3)
O(3)-V(1)-O(5)	155,82(12)	O(5)-V(5)-O(12)	106,25(14)
O(2)-V(1)-O(5)	82,63(12)	O(5)-V(5)-O(13)	97,17(13)
O(4)-V(1)-O(5)	82,52(12)	O(12)-V(5)-O(13)	96,97(13)
O(1)-V(1)-O(14)	172,76(13)	O(5)-V(5)-O(11)	98,26(13)
O(3)-V(1)-O(14)	82,23(11)	O(12)-V(5)-O(11)	96,24(13)
O(2)-V(1)-O(14)	77,42(10)	O(13)-V(5)-O(11)	155,98(12)
O(4)-V(1)-O(14)	76,85(11)	O(5)-V(5)-O(14)	88,46(12)
O(5)-V(1)-O(14)	73,59(10)	O(12)-V(5)-O(14)	165,28(12)
O(1)-V(1)-V(3)	138,52(11)	O(13)-V(5)-O(14)	81,18(11)
O(3)-V(1)-V(3)	33,53(9)	O(11)-V(5)-O(14)	80,96(11)
O(2)-V(1)-V(3)	84,24(9)	O(5)-V(5)-O(14)#1	166,78(12)

O(4)-V(1)-V(3)	84,85(9)	O(12)-V(5)-O(14)#1	86,96(12)
O(5)-V(1)-V(3)	122,29(8)	O(13)-V(5)-O(14)#1	80,39(11)
O(14)-V(1)-V(3)	48,70(7)	O(11)-V(5)-O(14)#1	80,38(11)
O(1)-V(1)-V(5)	130,26(11)	O(14)-V(5)-O(14)#1	78,33(11)
O(3)-V(1)-V(5)	124,75(9)	O(5)-V(5)-V(3)#1	144,35(10)
O(2)-V(1)-V(5)	78,21(9)	O(12)-V(5)-V(3)#1	38,09(9)
O(4)-V(1)-V(5)	77,45(9)	O(13)-V(5)-V(3)#1	89,30(8)
O(5)-V(1)-V(5)	31,08(7)	O(11)-V(5)-V(3)#1	88,81(8)
O(14)-V(1)-V(5)	42,52(7)	O(14)-V(5)-V(3)#1	127,19(7)
V(3)-V(1)-V(5)	91,22(3)	O(14)#1-V(5)-V(3)#1	48,87(7)
O(1)-V(1)-V(2)	133,33(11)	O(5)-V(5)-V(1)	39,38(9)
O(3)-V(1)-V(2)	82,24(9)	O(12)-V(5)-V(1)	145,63(10)
O(2)-V(1)-V(2)	31,90(8)	O(13)-V(5)-V(1)	90,07(8)
O(4)-V(1)-V(2)	122,97(9)	O(11)-V(5)-V(1)	90,27(8)
O(5)-V(1)-V(2)	80,91(8)	O(14)-V(5)-V(1)	49,09(7)
O(14)-V(1)-V(2)	46,12(6)	O(14)#1-V(5)-V(1)	127,41(7)
V(3)-V(1)-V(2)	60,43(2)	V(3)#1-V(5)-V(1)	176,28(3)
V(5)-V(1)-V(2)	61,19(2)	V(2)-O(2)-V(1)	114,84(14)
O(6)-V(2)-O(2)	103,55(14)	V(1)-O(3)-V(3)	113,18(14)
O(6)-V(2)-O(7)	102,54(14)	V(4)-O(4)-V(1)	114,99(15)
O(2)-V(2)-O(7)	95,71(13)	V(5)-O(5)-V(1)	109,54(14)
O(6)-V(2)-O(13)	99,69(13)	V(2)-O(6)-Na(1)	166,00(17)
O(2)-V(2)-O(13)	90,78(12)	V(2)-O(7)-V(3)	114,24(15)
O(7)-V(2)-O(13)	154,64(12)	V(3)-O(8)-Na(1)#2	161,01(18)
O(6)-V(2)-O(11)#1	98,97(14)	V(4)-O(9)-V(3)	115,17(14)
O(2)-V(2)-O(11)#1	155,38(13)	V(5)-O(11)-V(4)	106,76(13)
O(7)-V(2)-O(11)#1	88,96(12)	V(5)-O(11)-V(2)#1	107,61(13)
O(13)-V(2)-O(11)#1	75,59(11)	V(4)-O(11)-V(2)#1	100,45(12)
O(6)-V(2)-O(14)	173,61(13)	V(5)-O(12)-V(3)#1	110,91(14)
O(2)-V(2)-O(14)	81,16(11)	V(5)-O(13)-V(2)	106,72(12)
O(7)-V(2)-O(14)	81,07(11)	V(5)-O(13)-V(4)#1	107,78(13)
O(13)-V(2)-O(14)	75,73(11)	V(2)-O(13)-V(4)#1	101,09(12)
O(11)#1-V(2)-O(14)	75,69(11)	V(5)-O(14)-V(5)#1	101,67(11)
O(6)-V(2)-V(4)#1	89,28(11)	V(5)-O(14)-V(4)	93,68(10)
O(2)-V(2)-V(4)#1	130,32(9)	V(5)#1-O(14)-V(4)	93,27(9)
O(7)-V(2)-V(4)#1	128,48(9)	V(5)-O(14)-V(2)	93,27(9)
O(13)-V(2)-V(4)#1	39,54(8)	V(5)#1-O(14)-V(2)	93,77(10)
O(11)#1-V(2)-V(4)#1	39,52(8)	V(4)-O(14)-V(2)	168,92(13)
O(14)-V(2)-V(4)#1	84,37(7)	V(5)-O(14)-V(3)	170,77(13)
O(6)-V(2)-V(1)	136,58(11)	V(5)#1-O(14)-V(3)	87,55(9)
O(2)-V(2)-V(1)	33,26(9)	V(4)-O(14)-V(3)	86,15(9)
O(7)-V(2)-V(1)	84,00(9)	V(2)-O(14)-V(3)	85,61(9)
O(13)-V(2)-V(1)	88,22(8)	V(5)-O(14)-V(1)	88,40(9)
O(11)#1-V(2)-V(1)	124,23(8)	V(5)#1-O(14)-V(1)	169,93(13)
O(14)-V(2)-V(1)	48,55(7)	V(4)-O(14)-V(1)	86,25(9)
V(4)#1-V(2)-V(1)	120,27(3)	V(2)-O(14)-V(1)	85,33(9)
O(6)-V(2)-V(3)	135,79(11)	V(3)-O(14)-V(1)	82,38(9)
O(2)-V(2)-V(3)	84,20(9)	OW7-Na(1)-OW5	97,12(14)
O(7)-V(2)-V(3)	33,38(9)	OW7-Na(1)-O(6)	163,21(14)
O(13)-V(2)-V(3)	123,95(8)	OW5-Na(1)-O(6)	99,47(12)
O(11)#1-V(2)-V(3)	86,61(8)	OW7-Na(1)-OW4	88,42(14)
O(14)-V(2)-V(3)	48,30(7)	OW5-Na(1)-OW4	83,58(13)
V(4)#1-V(2)-V(3)	118,90(3)	O(6)-Na(1)-OW4	90,92(12)
V(1)-V(2)-V(3)	59,23(2)	OW7-Na(1)-OW6	89,24(14)
O(8)-V(3)-O(3)	103,50(14)	OW5-Na(1)-OW6	83,43(12)
O(8)-V(3)-O(7)	101,58(14)	O(6)-Na(1)-OW6	95,14(12)
O(3)-V(3)-O(7)	91,66(12)	OW4-Na(1)-OW6	166,42(13)
O(8)-V(3)-O(9)	102,92(14)	OW7-Na(1)-O(8)#2	82,71(12)
O(3)-V(3)-O(9)	91,01(13)	OW5-Na(1)-O(8)#2	164,53(13)
O(7)-V(3)-O(9)	153,99(12)	O(6)-Na(1)-O(8)#2	81,98(11)

O(8)-V(3)-O(12)#1	99,71(14)	OW4-Na(1)-O(8)#2	111,85(12)
O(3)-V(3)-O(12)#1	156,78(12)	OW6-Na(1)-O(8)#2	81,10(11)
O(7)-V(3)-O(12)#1	83,87(12)	Na(1)-OW4-H(1W4)	111(6)
O(9)-V(3)-O(12)#1	83,55(12)	Na(1)-OW4-H(2W4)	119(4)
O(8)-V(3)-O(14)	174,29(13)	H(1W4)-OW4-H(2W4)	116(7)
O(3)-V(3)-O(14)	82,21(11)	Na(1)-OW5-H(1W5)	115(4)
O(7)-V(3)-O(14)	77,89(11)	Na(1)-OW5-H(2W5)	121(3)
O(9)-V(3)-O(14)	76,85(10)	H(1W5)-OW5-H(2W5)	112(4)
O(12)#1-V(3)-O(14)	74,58(10)	Na(1)-OW6-H(1W6)	102(3)
O(8)-V(3)-V(1)	136,79(11)	Na(1)-OW6-H(2W6)	104(3)
O(3)-V(3)-V(1)	33,29(9)	H(1W6)-OW6-H(2W6)	108(4)
O(7)-V(3)-V(1)	84,23(9)	Na(1)-OW7-H(1W7)	120(4)
O(9)-V(3)-V(1)	83,90(9)	Na(1)-OW7-H(2W7)	112(5)
O(12)#1-V(3)-V(1)	123,50(8)	H(1W7)-OW7-H(2W7)	98(6)
O(14)-V(3)-V(1)	48,92(6)	C(1)-N(1)-H(1N1)	111(3)
O(8)-V(3)-V(5)#1	130,70(11)	C(1)-N(1)-H(2N1)	105(3)
O(3)-V(3)-V(5)#1	125,79(9)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	117(4)
O(7)-V(3)-V(5)#1	79,16(9)	C(1)-N(1)-H(3N1)	106(3)
O(9)-V(3)-V(5)#1	78,33(9)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	109(5)
O(12)#1-V(3)-V(5)#1	30,99(8)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	108(4)
O(14)-V(3)-V(5)#1	43,59(6)	C(3)-N(2)-C(4)	112,6(3)
V(1)-V(3)-V(5)#1	92,50(3)	C(3)-N(2)-H(1N2)	109(3)
O(8)-V(3)-V(2)	133,87(11)	C(4)-N(2)-H(1N2)	109(3)
O(3)-V(3)-V(2)	81,99(9)	C(3)-N(2)-H(2N2)	104(3)
O(7)-V(3)-V(2)	32,38(8)	C(4)-N(2)-H(2N2)	113(3)
O(9)-V(3)-V(2)	122,94(9)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	110(4)
O(12)#1-V(3)-V(2)	82,14(8)	N(1)-C(1)-C(2)	112,1(3)
O(14)-V(3)-V(2)	46,09(6)	N(1)-C(1)-H(1A)	109,2
V(1)-V(3)-V(2)	60,34(2)	C(2)-C(1)-H(1A)	109,2
V(5)#1-V(3)-V(2)	62,10(2)	N(1)-C(1)-H(1B)	109,2
O(8)-V(3)-V(4)	134,44(11)	C(2)-C(1)-H(1B)	109,2
O(3)-V(3)-V(4)	81,88(9)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107,9
O(7)-V(3)-V(4)	123,68(9)	C(3)-C(2)-C(1)	105,3(3)
O(9)-V(3)-V(4)	31,58(8)	C(3)-C(2)-H(2A)	110,7
O(12)#1-V(3)-V(4)	81,75(8)	C(1)-C(2)-H(2A)	110,7
O(14)-V(3)-V(4)	45,79(6)	C(3)-C(2)-H(2B)	110,7
V(1)-V(3)-V(4)	60,72(2)	C(1)-C(2)-H(2B)	110,7
V(5)#1-V(3)-V(4)	61,61(2)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108,8
V(2)-V(3)-V(4)	91,63(2)	N(2)-C(3)-C(2)	112,8(3)
O(10)-V(4)-O(9)	103,61(14)	N(2)-C(3)-H(3A)	109,0
O(10)-V(4)-O(4)	101,53(14)	C(2)-C(3)-H(3A)	109,0
O(9)-V(4)-O(4)	95,96(13)	N(2)-C(3)-H(3B)	109,0
O(10)-V(4)-O(11)	99,54(14)	C(2)-C(3)-H(3B)	109,0
O(9)-V(4)-O(11)	154,64(13)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107,8
O(4)-V(4)-O(11)	89,37(12)	N(2)-C(4)-C(5)	112,1(3)
O(10)-V(4)-O(13)#1	101,38(14)	N(2)-C(4)-H(4A)	109,2
O(9)-V(4)-O(13)#1	89,40(12)	C(5)-C(4)-H(4A)	109,2
O(4)-V(4)-O(13)#1	154,50(12)	N(2)-C(4)-H(4B)	109,2
O(11)-V(4)-O(13)#1	75,90(11)	C(5)-C(4)-H(4B)	109,2
O(10)-V(4)-O(14)	174,95(13)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107,9
O(9)-V(4)-O(14)	80,76(11)	C(4)-C(5)-C(5)#3	110,1(5)
O(4)-V(4)-O(14)	80,34(11)	C(4)-C(5)-H(5A)	109,6
O(11)-V(4)-O(14)	75,72(11)	C(5)#3-C(5)-H(5A)	109,6
O(13)#1-V(4)-O(14)	75,94(10)	C(4)-C(5)-H(5B)	109,6
O(10)-V(4)-V(2)#1	90,68(11)	C(5)#3-C(5)-H(5B)	109,6
O(9)-V(4)-V(2)#1	128,77(9)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108,2
O(4)-V(4)-V(2)#1	129,39(9)	H(1W1)-OW1-H(2W1)	115(4)
O(11)-V(4)-V(2)#1	40,02(8)	H(1W2)-OW2-H(2W2)	118(5)
O(13)#1-V(4)-V(2)#1	39,37(8)	H(1W3)-OW3-H(2W3)	108(4)
O(14)-V(4)-V(2)#1	84,55(7)		

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 $-x, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1, -y+2, -z+2$

TABELA A59. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	141(4)	117(3)	167(4)	23(3)	55(3)	40(3)
V(2)	123(4)	80(3)	179(4)	22(2)	58(3)	38(3)
V(3)	104(3)	93(3)	218(4)	32(3)	54(3)	9(3)
V(4)	128(4)	79(3)	189(4)	3(2)	53(3)	31(3)
V(5)	109(4)	74(3)	170(4)	29(3)	63(3)	26(3)
O(1)	207(15)	217(14)	184(14)	53(11)	64(12)	78(12)
O(2)	134(13)	125(12)	188(13)	35(10)	39(11)	47(10)
O(3)	129(14)	109(12)	222(14)	12(10)	37(11)	9(10)
O(4)	170(14)	124(13)	186(13)	21(10)	57(11)	42(11)
O(5)	148(14)	122(12)	187(13)	43(10)	74(11)	46(10)
O(6)	171(15)	126(13)	268(15)	33(11)	84(12)	58(11)
O(7)	121(13)	116(12)	209(13)	33(10)	66(11)	35(10)
O(8)	156(15)	155(13)	286(15)	47(12)	88(12)	6(11)
O(9)	134(14)	89(12)	239(14)	18(10)	44(11)	17(10)
O(10)	205(15)	128(13)	267(15)	-25(11)	65(12)	65(11)
O(11)	122(13)	120(12)	184(13)	31(10)	76(11)	30(10)
O(12)	126(13)	98(12)	243(14)	41(10)	79(11)	32(10)
O(13)	128(13)	78(11)	174(13)	22(10)	52(11)	15(10)
O(14)	134(13)	59(12)	166(13)	15(10)	53(10)	38(10)
Na(1)	197(8)	153(7)	288(9)	52(6)	93(7)	46(6)
OW4	257(17)	158(16)	410(20)	83(14)	116(15)	70(13)
OW5	208(16)	166(14)	381(18)	107(13)	86(14)	54(12)
OW6	253(17)	175(15)	430(19)	40(13)	112(15)	79(13)
OW7	340(20)	192(16)	550(20)	168(15)	278(18)	148(14)
N(1)	220(19)	235(18)	288(19)	104(16)	129(16)	123(15)
N(2)	260(20)	137(16)	213(17)	17(13)	118(15)	36(14)
C(1)	200(20)	230(20)	330(20)	88(18)	136(19)	61(17)
C(2)	210(20)	209(19)	223(19)	96(16)	112(17)	102(16)
C(3)	250(20)	120(17)	210(20)	14(15)	66(17)	39(16)
C(4)	350(30)	98(18)	260(20)	11(15)	127(19)	40(17)
C(5)	270(20)	160(20)	280(20)	64(17)	99(19)	9(17)
OW1	212(16)	302(17)	293(17)	157(14)	115(13)	108(13)
OW2	257(19)	341(19)	440(20)	190(17)	-21(16)	-23(15)
OW3	308(19)	281(18)	570(20)	230(17)	119(18)	135(15)

TABELA A60. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).
F.O. = fator de ocupação

	x	y	z	U(iso)	F.O.
H(1W4)	3440(70)	780(60)	6650(60)	33	1
H(2W4)	3500(60)	-320(60)	6420(50)	33	1
H(1W5)	290(60)	-1370(40)	4390(50)	31	1
H(2W5)	-540(40)	-800(50)	3500(40)	31	1
H(1W6)	410(50)	870(50)	1980(40)	35	1
H(2W6)	680(50)	-260(30)	1650(40)	35	1
H(1W7)	4380(70)	-730(60)	3820(50)	38	1
H(2W7)	3190(70)	-1470(60)	3860(60)	38	1
H(1N1)	2660(60)	3650(50)	12100(50)	27	1
H(2N1)	3930(50)	4240(50)	13540(40)	27	1
H(3N1)	2350(50)	4380(50)	13090(40)	27	1
H(1N2)	1680(50)	7790(50)	10710(40)	25	1
H(2N2)	2040(60)	7230(50)	9630(50)	25	1
H(1A)	4541	5558	12189	30	1
H(1B)	4301	6254	13299	30	1
H(2A)	2014	5310	10807	24	1
H(2B)	1874	6112	11925	24	1
H(3A)	4103	7859	12096	25	1
H(3B)	4141	7068	10925	25	1
H(4A)	3659	9719	11238	29	1
H(4B)	2580	9495	9800	29	1
H(5A)	4264	8734	9225	31	1
H(5B)	5361	9027	10668	31	1
H(1W1)	10010(60)	7530(50)	11700(40)	31	1
H(2W1)	9160(40)	7770(50)	10560(40)	31	1
H(1W2)	6370(40)	7300(50)	8950(60)	50	1
H(2W2)	7640(60)	8420(30)	9200(60)	50	1
H(1W3)	2790(70)	1730(60)	8690(30)	46	1
H(2W3)	2780(70)	2420(40)	7710(50)	46	1

TABELA A61. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	174,27(15)	O(11)#1-V(2)-O(6)-Na(1)	-103,0(7)
O(7)-V(2)-O(2)-V(1)	69,88(16)	V(4)#1-V(2)-O(6)-Na(1)	-64,6(7)
O(13)-V(2)-O(2)-V(1)	-85,56(15)	V(1)-V(2)-O(6)-Na(1)	71,5(8)
O(11)#1-V(2)-O(2)-V(1)	-30,2(4)	V(3)-V(2)-O(6)-Na(1)	162,6(6)
O(14)-V(2)-O(2)-V(1)	-10,14(14)	O(6)-V(2)-O(7)-V(3)	-175,62(15)
V(4)#1-V(2)-O(2)-V(1)	-84,93(16)	O(2)-V(2)-O(7)-V(3)	-70,35(16)
V(3)-V(2)-O(2)-V(1)	38,49(13)	O(13)-V(2)-O(7)-V(3)	33,7(4)
O(1)-V(1)-O(2)-V(2)	-177,45(15)	O(11)#1-V(2)-O(7)-V(3)	85,42(15)
O(3)-V(1)-O(2)-V(2)	-71,70(16)	O(14)-V(2)-O(7)-V(3)	9,74(14)
O(4)-V(1)-O(2)-V(2)	27,6(4)	V(4)#1-V(2)-O(7)-V(3)	85,16(16)
O(5)-V(1)-O(2)-V(2)	84,62(15)	V(1)-V(2)-O(7)-V(3)	-39,17(13)
O(14)-V(1)-O(2)-V(2)	9,87(14)	O(8)-V(3)-O(7)-V(2)	176,32(15)
V(3)-V(1)-O(2)-V(2)	-39,05(13)	O(3)-V(3)-O(7)-V(2)	72,17(16)
V(5)-V(1)-O(2)-V(2)	53,41(13)	O(9)-V(3)-O(7)-V(2)	-23,5(4)
O(1)-V(1)-O(3)-V(3)	178,78(15)	O(12)#1-V(3)-O(7)-V(2)	-84,99(15)
O(2)-V(1)-O(3)-V(3)	76,32(16)	O(14)-V(3)-O(7)-V(2)	-9,49(14)
O(4)-V(1)-O(3)-V(3)	-77,06(16)	V(1)-V(3)-O(7)-V(2)	39,67(13)
O(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-0,2(4)	V(5)#1-V(3)-O(7)-V(2)	-54,00(13)
O(14)-V(1)-O(3)-V(3)	-0,67(15)	V(4)-V(3)-O(7)-V(2)	-9,17(19)
V(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-0,7(2)	O(3)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	163,4(5)
V(2)-V(1)-O(3)-V(3)	45,90(13)	O(7)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	68,8(6)
O(8)-V(3)-O(3)-V(1)	-179,19(16)	O(9)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	-102,4(5)
O(7)-V(3)-O(3)-V(1)	-76,87(16)	O(12)#1-V(3)-O(8)-Na(1)#2	-16,8(6)
O(9)-V(3)-O(3)-V(1)	77,26(16)	V(1)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	162,8(4)
O(12)#1-V(3)-O(3)-V(1)	1,4(4)	V(5)#1-V(3)-O(8)-Na(1)#2	-16,7(6)
O(14)-V(3)-O(3)-V(1)	0,68(15)	V(2)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	71,6(6)
V(5)#1-V(3)-O(3)-V(1)	1,0(2)	V(4)-V(3)-O(8)-Na(1)#2	-104,8(5)
V(2)-V(3)-O(3)-V(1)	-45,88(13)	O(10)-V(4)-O(9)-V(3)	173,25(15)
V(4)-V(3)-O(3)-V(1)	46,93(13)	O(4)-V(4)-O(9)-V(3)	69,83(17)
O(10)-V(4)-O(4)-V(1)	-173,46(15)	O(11)-V(4)-O(9)-V(3)	-31,4(4)
O(9)-V(4)-O(4)-V(1)	-68,22(16)	O(13)#1-V(4)-O(9)-V(3)	-85,19(16)
O(11)-V(4)-O(4)-V(1)	86,93(16)	O(14)-V(4)-O(9)-V(3)	-9,34(14)
O(13)#1-V(4)-O(4)-V(1)	33,0(4)	V(2)#1-V(4)-O(9)-V(3)	-84,62(16)
O(14)-V(4)-O(4)-V(1)	11,32(14)	O(8)-V(3)-O(9)-V(4)	-176,75(16)
V(2)#1-V(4)-O(4)-V(1)	85,98(16)	O(3)-V(3)-O(9)-V(4)	-72,64(16)
V(3)-V(4)-O(4)-V(1)	-37,07(13)	O(7)-V(3)-O(9)-V(4)	23,2(4)
O(1)-V(1)-O(4)-V(4)	176,44(15)	O(12)#1-V(3)-O(9)-V(4)	84,73(16)
O(3)-V(1)-O(4)-V(4)	70,47(16)	O(14)-V(3)-O(9)-V(4)	9,11(14)
O(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-28,7(4)	V(1)-V(3)-O(9)-V(4)	-40,07(13)
O(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-85,82(15)	V(5)#1-V(3)-O(9)-V(4)	53,77(13)
O(14)-V(1)-O(4)-V(4)	-11,00(14)	V(2)-V(3)-O(9)-V(4)	8,5(2)
V(3)-V(1)-O(4)-V(4)	37,75(13)	O(5)-V(5)-O(12)-V(3)#1	-179,46(13)
V(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-54,66(12)	O(13)-V(5)-O(12)-V(3)#1	-79,87(15)
V(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-11,78(19)	O(11)-V(5)-O(12)-V(3)#1	80,02(15)
O(12)-V(5)-O(5)-V(1)	-179,26(12)	O(14)-V(5)-O(12)-V(3)#1	1,9(6)
O(13)-V(5)-O(5)-V(1)	81,31(14)	O(14)#1-V(5)-O(12)-V(3)#1	0,05(14)
O(11)-V(5)-O(5)-V(1)	-80,24(15)	V(1)-V(5)-O(12)-V(3)#1	179,70(5)
O(14)-V(5)-O(5)-V(1)	0,40(14)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175,5(4)
O(14)#1-V(5)-O(5)-V(1)	2,9(6)	C(4)-N(2)-C(3)-C(2)	166,6(3)
V(3)#1-V(5)-O(5)-V(1)	-179,82(5)	C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-176,3(3)
O(2)-V(2)-O(6)-Na(1)	66,9(7)	C(3)-N(2)-C(4)-C(5)	56,7(5)
O(7)-V(2)-O(6)-Na(1)	166,0(7)	N(2)-C(4)-C(5)-C(5)#3	177,4(4)
O(13)-V(2)-O(6)-Na(1)	-26,3(7)		

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x,-y+1,-z+1; #2 -x+1,-y+1,-z+1; #3 x+1,-y+2,-z+2

TABELA A62. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
OW4-H(1W4)···OW3	0,66(6)	2,22(6)	2,868(6)	169(7)
OW4-H(2W4)···O(9)#4	0,83(6)	1,94(6)	2,755(4)	166(6)
OW5-H(1W5)···O(13)#5	0,86(3)	1,91(3)	2,768(4)	172(5)
OW5-H(2W5)···OW3#5	0,84(3)	2,02(3)	2,837(5)	163(4)
OW6-H(1W6)···O(10)#1	0,91(3)	1,95(3)	2,825(5)	161(4)
OW6-H(2W6)···OW1#6	0,86(3)	1,97(3)	2,827(5)	171(5)
OW7-H(1W7)···OW4#7	0,88(7)	2,02(7)	2,860(5)	160(5)
OW7-H(2W7)···O(12)#5	0,76(6)	2,04(7)	2,801(4)	176(6)
N(1)-H(1N1)···OW2#8	0,95(6)	2,07(6)	2,957(6)	155(5)
N(1)-H(2N1)···O(7)#8	0,98(3)	2,07(4)	2,942(5)	147(4)
N(1)-H(3N1)···O(11)#9	0,95(3)	1,79(3)	2,731(5)	172(5)
N(2)-H(1N2)···OW1#10	0,94(3)	1,91(3)	2,846(5)	173(5)
N(2)-H(2N2)···O(4)	0,98(5)	1,73(5)	2,688(4)	165(5)
C(2)-H(2B)···O(5)#9	0,99	2,60	3,579(5)	169,7
C(3)-H(3A)···OW4#8	0,99	2,52	3,462(5)	158,6
C(5)-H(5B)···OW3#8	0,99	2,52	3,509(6)	174,2
OW1-H(1W1)···O(5)#8	0,82(3)	2,07(4)	2,835(4)	156(5)
OW1-H(2W1)···OW2	0,85(3)	1,94(3)	2,783(5)	173(5)
OW2-H(1W2)···O(3)	0,84(3)	2,00(4)	2,816(4)	163(6)
OW2-H(2W2)···OW6#2	0,80(3)	2,25(5)	2,825(5)	130(6)
OW3-H(1W3)···OW2#8	0,89(3)	2,56(4)	3,412(6)	161(5)
OW3-H(2W3)···O(2)	0,86(3)	1,87(3)	2,709(4)	166(6)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 -x,-y+1,-z+1; #2 -x+1,-y+1,-z+1; #3 -x+1,-y+2,-z+2; #4 x,y-1,z; #5 -x,-y,-z+1; #6 x-1,y-1,z-1; #7 -x+1,-y,-z+1; #8 -x+1,-y+1,-z+2; #9 -x,-y+1,-z+2; #10 x-1,y,z

ANEXO 11

TABELA A63. Dados cristalográficos e de refinamento para $(\text{H}_4\text{esp})_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**EspV₁₀**)

Fórmula empírica	$2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}), 3(\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4), 14(\text{H}_2\text{O})$
Peso molecular	2786,12
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
Dimensões da cela unitária	$a = 11,2691(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 69,500(2)^\circ$ $b = 19,0745(9) \text{ \AA}$ $\beta = 79,371(2)^\circ$ $c = 22,1586(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 87,026(2)^\circ$
Volume	$4384,4(4) \text{ \AA}^3$
Z, densidade calculada	4, 2,379 Mg/m ³
F(000)	3208
Coefficiente de absorção	$2,148 \text{ mm}^{-1}$
Temperatura	237(2) K
Comprimento de onda	$0,71073 \text{ \AA}$
Cor do cristal, formato	Laranja, paralelepípedo
Tamanho do cristal	$0,521 \times 0,290 \times 0,056 \text{ mm}$
Faixa de coleta de dados	$2,618 \text{ a } 28,410^\circ$
Índices limitantes	$-15 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 25, -29 \leq l \leq 29$
Completeza até $\theta = 25,242$	99,9 %
Reflexões coletadas / únicas	248010 / 21884 [R(int) = 0,075]
Número de reflexões observadas ($I > 2\sigma_I$)	14629
Estrutura determinada por:	Métodos duplos, em SHELXS
Refinamento:	Mínimos quadrados em matriz integral em F ²
Dados / restrições / parâmetros	21884 / 37 / 1419
Qualidade de ajuste no F ²	1,079
Índices R finais (dados observados)	$R_1 = 0,054, wR_2 = 0,123$
Índices R finais (all data)	$R_1 = 0,093, wR_2 = 0,142$
Reflexões ponderadas:	$w = [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0426\text{P})^2 + 21,8705\text{P}]^{-1}$ onde $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença entre pico e buraco	$1,77 \text{ e } -1,14 \text{ e. \AA}^3$
Localização do maior pico de diferença	Próximo ao V(11)

TABELA A64. Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^4$). U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	102753(7)	61709(4)	11456(4)	181(2)
V(2)	77616(7)	68619(4)	12788(4)	179(2)
V(3)	100069(7)	77115(4)	12941(4)	223(2)
V(4)	107378(6)	63358(4)	24277(4)	173(2)
V(5)	84685(6)	54445(4)	24143(3)	129(1)
V(6)	59128(6)	62226(4)	25388(4)	172(2)
V(7)	81858(6)	71019(4)	25747(3)	132(1)
V(8)	88916(7)	56501(4)	37002(4)	186(2)
V(9)	65932(7)	48295(4)	36770(4)	209(2)
V(10)	63810(7)	63649(4)	38360(4)	197(2)
O(1)	110440(30)	58067(19)	6406(16)	272(7)
O(2)	88190(30)	63986(17)	8306(15)	209(7)
O(3)	107490(30)	71431(17)	8155(15)	230(7)
O(4)	112680(30)	59546(16)	17807(15)	192(6)
O(5)	93340(30)	52312(16)	17998(15)	183(6)
O(6)	66650(30)	70590(20)	8716(16)	280(8)
O(7)	85960(30)	77494(17)	9642(15)	223(7)
O(8)	105870(30)	85284(19)	8975(18)	352(9)
O(9)	110580(30)	73048(17)	19105(16)	213(7)
O(10)	118060(30)	61380(20)	28535(17)	280(7)
O(11)	96720(30)	54208(16)	29141(14)	165(6)
O(12)	77020(30)	46496(16)	29211(15)	195(6)
O(13)	71610(30)	58760(16)	19460(14)	150(6)
O(14)	91230(20)	65590(15)	19354(14)	139(6)
O(15)	75130(20)	59897(15)	30428(13)	131(6)
O(16)	60120(40)	40083(19)	40722(18)	352(9)
O(17)	80130(30)	47793(16)	40203(15)	220(7)
O(18)	99700(30)	54660(20)	41214(17)	292(8)
O(19)	94880(30)	66628(16)	30381(14)	154(6)
O(20)	89170(30)	79011(16)	20611(15)	196(6)
O(21)	69600(30)	71300(16)	20629(14)	159(6)
O(22)	48350(30)	64370(20)	21216(18)	308(8)
O(23)	55530(30)	52442(17)	30642(16)	219(7)
O(24)	58690(30)	53939(17)	41588(15)	225(7)
O(25)	78160(30)	61399(17)	41405(14)	200(6)
O(26)	73090(30)	73208(16)	31800(15)	184(6)
O(27)	53730(30)	65932(17)	31931(16)	209(7)
O(28)	56130(30)	67160(20)	43531(17)	292(8)
V(11)	56604(7)	114136(4)	11488(4)	227(2)
V(12)	30251(7)	120421(4)	12822(4)	175(2)
V(13)	52193(7)	129562(4)	12907(4)	201(2)
V(14)	60633(6)	116346(4)	24198(4)	174(2)
V(15)	38372(6)	106568(4)	23952(4)	140(1)
V(16)	12399(6)	113510(4)	25710(4)	150(2)
V(17)	34311(6)	122860(4)	25715(3)	124(1)
V(18)	42827(6)	108722(4)	36884(4)	148(2)
V(19)	20490(7)	99864(4)	36709(4)	189(2)
V(20)	17133(6)	114977(4)	38632(4)	174(2)
O(29)	64440(30)	110870(20)	6268(19)	374(9)
O(30)	41690(30)	116222(18)	8284(16)	234(7)
O(31)	60360(30)	124190(18)	8084(15)	233(7)
O(32)	66680(30)	112662(17)	17624(16)	222(7)
O(33)	47930(30)	104767(17)	17765(16)	210(7)
O(34)	19270(30)	121909(18)	8826(16)	267(7)
O(35)	38070(30)	129584(17)	9700(15)	218(7)

O(36)	57270(30)	137886(18)	8887(17)	299(8)
O(37)	62890(30)	126030(17)	19142(16)	206(6)
O(38)	71470(30)	114884(19)	28350(18)	275(7)
O(39)	50880(30)	106628(15)	28936(15)	157(6)
O(40)	32120(30)	98256(16)	28920(15)	190(6)
O(41)	25350(30)	110368(16)	19471(14)	161(6)
O(42)	44290(20)	117860(15)	19370(14)	138(6)
O(43)	28640(20)	111396(15)	30461(14)	127(6)
O(44)	15690(30)	91399(18)	40657(17)	289(8)
O(45)	9960(30)	103415(16)	30602(15)	178(6)
O(46)	1360(30)	115257(18)	21669(16)	247(7)
O(47)	22220(20)	122715(15)	20829(14)	139(6)
O(48)	41070(30)	131060(16)	20785(15)	181(6)
O(49)	47550(20)	118883(15)	30453(14)	147(6)
O(50)	53780(30)	107027(18)	40964(16)	243(7)
O(51)	34880(30)	99783(16)	39959(15)	179(6)
O(52)	12810(30)	104957(17)	41799(15)	191(6)
O(53)	6660(20)	116712(16)	32406(15)	167(6)
O(54)	25340(30)	124491(15)	32119(15)	165(6)
O(55)	31550(30)	112959(17)	41602(15)	188(6)
O(56)	9130(30)	118300(19)	43810(17)	266(7)
N(1)	109140(50)	-28390(30)	36860(30)	459(13)
C(1)	104140(70)	-21530(30)	37740(30)	502(16)
C(2)	102230(50)	-15350(30)	31570(30)	345(12)
C(3)	113460(50)	-13120(30)	26360(30)	321(12)
N(2)	113180(40)	-5190(20)	21710(20)	259(9)
C(4)	102930(50)	-3380(30)	18000(30)	337(12)
C(5)	104430(50)	4380(30)	12890(30)	314(11)
C(6)	93180(50)	7050(30)	9860(30)	341(12)
C(7)	93270(50)	15370(30)	6040(30)	298(11)
N(3)	90570(40)	19840(20)	10480(20)	248(9)
C(8)	91530(50)	28130(30)	6910(20)	288(11)
C(9)	91540(50)	32330(30)	11570(30)	345(12)
C(10)	92630(50)	40750(30)	8250(30)	378(13)
N(4)	81610(50)	44130(30)	5660(30)	367(11)
N(5)	-25180(40)	3550(30)	46400(20)	289(9)
C(11)	-17430(40)	10430(30)	43850(30)	285(11)
C(12)	-24970(40)	17220(30)	43750(30)	301(11)
C(13)	-17620(50)	24350(30)	41860(30)	294(11)
N(6)	-10870(40)	26680(20)	35000(20)	239(8)
C(14)	-2440(40)	33160(30)	33270(30)	266(10)
C(15)	3600(40)	35420(30)	26130(20)	247(10)
C(16)	14110(40)	40830(20)	24620(20)	255(10)
C(17)	20160(40)	42970(30)	17540(30)	264(10)
N(7)	29280(40)	49040(20)	16010(20)	253(9)
C(18)	36790(50)	51130(30)	9310(30)	324(12)
C(19)	44540(50)	57950(30)	7670(30)	354(12)
C(20)	37260(50)	64880(30)	7450(30)	360(13)
N(8)	44800(50)	71790(30)	4760(30)	365(11)
N(9)	67790(50)	44100(30)	61320(30)	378(12)
C(21)	71230(50)	51710(30)	56640(20)	304(11)
C(22)	74040(50)	56630(30)	60270(30)	350(12)
C(23)	76500(50)	64730(30)	55900(30)	358(13)
N(10)	65370(40)	68780(20)	54070(20)	248(9)
C(24)	67940(50)	76580(30)	49500(30)	279(10)
C(25)	56470(50)	81090(30)	48680(30)	287(11)
C(26)	58960(50)	88460(30)	42990(30)	326(12)
C(27)	59910(50)	87240(30)	36500(30)	347(12)
N(11)	64430(40)	94070(20)	30920(20)	268(9)
C(28)	68190(50)	92810(30)	24520(30)	295(11)

C(29)	58990(50)	88500(30)	22980(20)	281(11)
C(30)	62850(50)	89030(30)	15910(30)	318(11)
N(12)	55890(50)	83630(30)	14400(30)	386(11)
OW1	104750(50)	-38370(30)	50300(30)	582(13)
OW2	-27670(40)	32580(20)	26930(20)	363(9)
OW3	45500(40)	44430(20)	24680(20)	339(9)
OW4	67880(40)	46330(30)	16250(20)	432(11)
OW5	78160(50)	59880(20)	-960(20)	470(11)
OW6	131560(60)	80790(40)	11450(40)	870(20)
OW7	30820(50)	65250(40)	46320(30)	790(18)
OW8	33330(50)	74000(30)	28970(40)	710(16)
OW9	29280(150)	97240(70)	2130(50)	1700(50)
OW10	35740(40)	95490(30)	13610(30)	569(13)
OW11	31180(60)	112940(30)	-1250(30)	678(16)
OW12	84730(50)	101820(30)	31000(30)	657(18)
OW13	49120(40)	130360(20)	34840(20)	359(9)
OW14	10450(50)	108000(30)	56100(20)	694(15)

TABELA A65. Dimensões moleculares. Comprimentos de ligação estão em Å e ângulos em °. Desvios-padrão estão em parênteses

V(1)-O(1)	1,615(3)	C(1)-H(1A)	0,98
V(1)-O(3)	1,808(3)	C(1)-H(1B)	0,98
V(1)-O(2)	1,873(3)	C(2)-C(3)	1,514(8)
V(1)-O(4)	1,878(3)	C(2)-H(2A)	0,98
V(1)-O(5)	2,061(3)	C(2)-H(2B)	0,98
V(1)-O(14)	2,295(3)	C(3)-N(2)	1,504(6)
V(1)-V(3)	3,0633(11)	C(3)-H(3A)	0,98
V(1)-V(5)	3,0695(10)	C(3)-H(3B)	0,98
V(1)-V(2)	3,0701(10)	N(2)-C(4)	1,497(6)
V(1)-V(4)	3,1033(11)	N(2)-H(1N2)	0,91(7)
V(2)-O(6)	1,615(3)	N(2)-H(2N2)	1,08(8)
V(2)-O(2)	1,804(3)	C(4)-C(5)	1,511(7)
V(2)-O(7)	1,825(3)	C(4)-H(4A)	0,98
V(2)-O(13)	1,999(3)	C(4)-H(4B)	0,98
V(2)-O(21)	2,023(3)	C(5)-C(6)	1,525(7)
V(2)-O(14)	2,224(3)	C(5)-H(5A)	0,98
V(2)-V(6)	3,0587(11)	C(5)-H(5B)	0,98
V(2)-V(3)	3,0863(11)	C(6)-C(7)	1,513(7)
V(3)-O(8)	1,601(3)	C(6)-H(6A)	0,98
V(3)-O(3)	1,839(3)	C(6)-H(6B)	0,98
V(3)-O(7)	1,857(3)	C(7)-N(3)	1,497(6)
V(3)-O(9)	1,905(3)	C(7)-H(7A)	0,98
V(3)-O(20)	2,035(3)	C(7)-H(7B)	0,98
V(3)-O(14)	2,316(3)	N(3)-C(8)	1,499(6)
V(3)-V(7)	3,0666(11)	N(3)-H(1N3)	0,88(6)
V(4)-O(10)	1,614(3)	N(3)-H(2N3)	0,91(6)
V(4)-O(9)	1,815(3)	C(8)-C(9)	1,513(7)
V(4)-O(4)	1,819(3)	C(8)-H(8A)	0,98
V(4)-O(19)	2,000(3)	C(8)-H(8B)	0,98
V(4)-O(11)	2,018(3)	C(9)-C(10)	1,516(8)
V(4)-O(14)	2,238(3)	C(9)-H(9A)	0,98
V(4)-V(8)	3,0862(11)	C(9)-H(9B)	0,98
V(5)-O(5)	1,682(3)	C(10)-N(4)	1,484(7)
V(5)-O(12)	1,700(3)	C(10)-H(10A)	0,98
V(5)-O(11)	1,892(3)	C(10)-H(10B)	0,98
V(5)-O(13)	1,940(3)	N(4)-H(1N4)	0,99(10)
V(5)-O(14)	2,117(3)	N(4)-H(2N4)	0,85(9)
V(5)-O(15)	2,127(3)	N(4)-H(3N4)	1,06(9)
V(5)-V(9)	3,0737(11)	N(5)-C(11)	1,491(6)
V(6)-O(22)	1,611(3)	N(5)-H(1N5)	0,90(6)
V(6)-O(27)	1,822(3)	N(5)-H(2N5)	0,96(6)
V(6)-O(23)	1,840(3)	N(5)-H(3N5)	0,99(7)
V(6)-O(13)	1,993(3)	C(11)-C(12)	1,507(7)
V(6)-O(21)	1,994(3)	C(11)-H(11A)	0,98
V(6)-O(15)	2,238(3)	C(11)-H(11B)	0,98
V(7)-O(26)	1,676(3)	C(12)-C(13)	1,517(7)
V(7)-O(20)	1,693(3)	C(12)-H(12A)	0,98
V(7)-O(21)	1,930(3)	C(12)-H(12B)	0,98
V(7)-O(19)	1,932(3)	C(13)-N(6)	1,492(6)
V(7)-O(15)	2,118(3)	C(13)-H(13A)	0,98
V(7)-O(14)	2,134(3)	C(13)-H(13B)	0,98
V(7)-V(10)	3,0613(11)	N(6)-C(14)	1,493(6)
V(8)-O(18)	1,617(3)	N(6)-H(1N6)	0,93(5)
V(8)-O(17)	1,824(3)	N(6)-H(2N6)	0,95(7)
V(8)-O(25)	1,838(3)	C(14)-C(15)	1,519(7)
V(8)-O(11)	1,982(3)	C(14)-H(14A)	0,98
V(8)-O(19)	2,030(3)	C(14)-H(14B)	0,98
V(8)-O(15)	2,242(3)	C(15)-C(16)	1,522(6)

V(8)-V(10)	3,0866(11)	C(15)-H(15A)	0,98
V(8)-V(9)	3,1125(11)	C(15)-H(15B)	0,98
V(9)-O(16)	1,607(3)	C(16)-C(17)	1,509(7)
V(9)-O(24)	1,832(3)	C(16)-H(16A)	0,98
V(9)-O(17)	1,879(3)	C(16)-H(16B)	0,98
V(9)-O(23)	1,892(3)	C(17)-N(7)	1,493(6)
V(9)-O(12)	2,018(3)	C(17)-H(17A)	0,98
V(9)-O(15)	2,339(3)	C(17)-H(17B)	0,98
V(9)-V(10)	3,0624(11)	N(7)-C(18)	1,494(6)
V(10)-O(28)	1,619(3)	N(7)-H(1N7)	0,98(6)
V(10)-O(24)	1,818(3)	N(7)-H(2N7)	0,88(6)
V(10)-O(25)	1,839(3)	C(18)-C(19)	1,502(8)
V(10)-O(27)	1,902(3)	C(18)-H(18A)	0,98
V(10)-O(26)	2,076(3)	C(18)-H(18B)	0,98
V(10)-O(15)	2,278(3)	C(19)-C(20)	1,511(7)
V(11)-O(29)	1,605(3)	C(19)-H(19A)	0,98
V(11)-O(31)	1,838(3)	C(19)-H(19B)	0,98
V(11)-O(32)	1,867(3)	C(20)-N(8)	1,481(7)
V(11)-O(30)	1,913(3)	C(20)-H(20A)	0,98
V(11)-O(33)	2,006(3)	C(20)-H(20B)	0,98
V(11)-O(42)	2,314(3)	N(8)-H(1N8)	1,10(8)
V(11)-V(15)	3,0585(11)	N(8)-H(2N8)	0,87(8)
V(11)-V(13)	3,0728(11)	N(8)-H(3N8)	0,90(9)
V(11)-V(14)	3,1046(11)	N(9)-C(21)	1,480(7)
V(12)-O(34)	1,609(3)	N(9)-H(1N9)	0,89(10)
V(12)-O(30)	1,815(3)	N(9)-H(2N9)	0,92(7)
V(12)-O(35)	1,843(3)	N(9)-H(3N9)	0,89(2)
V(12)-O(41)	1,996(3)	C(21)-C(22)	1,511(7)
V(12)-O(47)	2,017(3)	C(21)-H(21A)	0,98
V(12)-O(42)	2,262(3)	C(21)-H(21B)	0,98
V(12)-V(16)	3,0755(11)	C(22)-C(23)	1,516(7)
V(12)-V(13)	3,1051(11)	C(22)-H(22A)	0,98
V(13)-O(36)	1,599(3)	C(22)-H(22B)	0,98
V(13)-O(31)	1,829(3)	C(23)-N(10)	1,484(6)
V(13)-O(35)	1,858(3)	C(23)-H(23A)	0,98
V(13)-O(37)	1,922(3)	C(23)-H(23B)	0,98
V(13)-O(48)	2,051(3)	N(10)-C(24)	1,486(6)
V(13)-O(42)	2,307(3)	N(10)-H(110)	0,86(6)
V(13)-V(17)	3,0605(11)	N(10)-H(210)	0,87(6)
V(13)-V(14)	3,1194(11)	C(24)-C(25)	1,518(7)
V(14)-O(38)	1,617(3)	C(24)-H(24A)	0,98
V(14)-O(37)	1,796(3)	C(24)-H(24B)	0,98
V(14)-O(32)	1,839(3)	C(25)-C(26)	1,521(7)
V(14)-O(49)	1,993(3)	C(25)-H(25A)	0,98
V(14)-O(39)	2,042(3)	C(25)-H(25B)	0,98
V(14)-O(42)	2,253(3)	C(26)-C(27)	1,520(7)
V(14)-V(18)	3,0663(11)	C(26)-H(26A)	0,98
V(15)-O(40)	1,682(3)	C(26)-H(26B)	0,98
V(15)-O(33)	1,704(3)	C(27)-N(11)	1,482(7)
V(15)-O(41)	1,894(3)	C(27)-H(27A)	0,98
V(15)-O(39)	1,947(3)	C(27)-H(27B)	0,98
V(15)-O(43)	2,091(3)	N(11)-C(28)	1,503(7)
V(15)-O(42)	2,117(3)	N(11)-H(111)	0,99(7)
V(15)-V(19)	3,0530(11)	N(11)-H(211)	0,88(7)
V(16)-O(46)	1,618(3)	C(28)-C(29)	1,509(7)
V(16)-O(53)	1,798(3)	C(28)-H(28A)	0,98
V(16)-O(45)	1,855(3)	C(28)-H(28B)	0,98
V(16)-O(47)	1,976(3)	C(29)-C(30)	1,516(7)
V(16)-O(41)	2,036(3)	C(29)-H(29A)	0,98
V(16)-O(43)	2,226(3)	C(29)-H(29B)	0,98

V(16)-V(19)	3,1108(10)	C(30)-N(12)	1,485(7)
V(16)-V(20)	3,1148(11)	C(30)-H(30A)	0,98
V(17)-O(48)	1,685(3)	C(30)-H(30B)	0,98
V(17)-O(54)	1,697(3)	N(12)-H(112)	0,96(8)
V(17)-O(47)	1,897(3)	N(12)-H(212)	0,88(2)
V(17)-O(49)	1,951(3)	N(12)-H(312)	1,03(8)
V(17)-O(42)	2,097(3)	OW1-H(1W)	0,83(3)
V(17)-O(43)	2,141(3)	OW1-H(2W)	0,82(2)
V(17)-V(20)	3,0731(10)	OW2-H(3W)	0,78(9)
V(18)-O(50)	1,616(3)	OW2-H(4W)	0,81(9)
V(18)-O(51)	1,815(3)	OW3-H(5W)	0,86(8)
V(18)-O(55)	1,832(3)	OW3-H(6W)	0,79(8)
V(18)-O(39)	1,987(3)	OW4-H(7W)	1,05(8)
V(18)-O(49)	1,991(3)	OW4-H(8W)	0,75(7)
V(18)-O(43)	2,256(3)	OW5-H(9W)	0,82(2)
V(18)-V(20)	3,0837(10)	OW5-H(10W)	0,815(19)
V(18)-V(19)	3,1170(10)	OW6-H(11W)	0,88(2)
V(19)-O(44)	1,610(3)	OW6-H(12W)	0,83(2)
V(19)-O(52)	1,812(3)	OW7-H(14W)	0,82(2)
V(19)-O(45)	1,888(3)	OW8-H(13W)	3,3(4)
V(19)-O(51)	1,889(3)	OW8-H(15W)	0,84(2)
V(19)-O(40)	2,070(3)	OW8-H(16W)	0,82(2)
V(19)-O(43)	2,282(3)	OW9-H(17W)	0,87(7)
V(19)-V(20)	3,0533(10)	OW9-H(18W)	0,91(3)
V(20)-O(56)	1,612(3)	OW10-H(20W)	0,842(19)
V(20)-O(55)	1,837(3)	OW10-H(19W)	0,83(2)
V(20)-O(52)	1,848(3)	OW11-H(22W)	0,85(2)
V(20)-O(53)	1,909(3)	OW11-H(21W)	0,82(2)
V(20)-O(54)	2,020(3)	OW12-H(23W)	0,68(8)
V(20)-O(43)	2,310(3)	OW12-H(24W)	0,88(12)
N(1)-C(1)	1,459(7)	OW13-H(25W)	0,77(8)
N(1)-H(2N1)	0,88(2)	OW13-H(26W)	0,78(9)
N(1)-H(1N1)	0,88(2)	OW14-H(27W)	0,88(6)
N(1)-H(3N1)	0,90(2)	OW14-H(28W)	0,93(2)
C(1)-C(2)	1,502(8)		
O(1)-V(1)-O(3)	104,27(16)	O(41)-V(15)-O(39)	156,62(12)
O(1)-V(1)-O(2)	102,14(16)	O(40)-V(15)-O(43)	88,35(13)
O(3)-V(1)-O(2)	92,00(14)	O(33)-V(15)-O(43)	165,86(13)
O(1)-V(1)-O(4)	100,74(16)	O(41)-V(15)-O(43)	81,42(12)
O(3)-V(1)-O(4)	91,59(14)	O(39)-V(15)-O(43)	81,00(11)
O(2)-V(1)-O(4)	155,18(13)	O(40)-V(15)-O(42)	167,34(13)
O(1)-V(1)-O(5)	99,28(15)	O(33)-V(15)-O(42)	86,88(13)
O(3)-V(1)-O(5)	156,44(13)	O(41)-V(15)-O(42)	81,42(12)
O(2)-V(1)-O(5)	83,53(13)	O(39)-V(15)-O(42)	80,20(11)
O(4)-V(1)-O(5)	83,42(13)	O(43)-V(15)-O(42)	79,07(11)
O(1)-V(1)-O(14)	173,81(15)	O(40)-V(15)-V(19)	40,02(10)
O(3)-V(1)-O(14)	81,83(12)	O(33)-V(15)-V(19)	145,68(11)
O(2)-V(1)-O(14)	78,42(12)	O(41)-V(15)-V(19)	89,89(9)
O(4)-V(1)-O(14)	77,80(11)	O(39)-V(15)-V(19)	89,87(9)
O(5)-V(1)-O(14)	74,61(11)	O(43)-V(15)-V(19)	48,34(8)
O(1)-V(1)-V(3)	137,46(13)	O(42)-V(15)-V(19)	127,40(8)
O(3)-V(1)-V(3)	33,19(10)	O(40)-V(15)-V(11)	143,44(11)
O(2)-V(1)-V(3)	84,43(10)	O(33)-V(15)-V(11)	37,81(10)
O(4)-V(1)-V(3)	85,22(9)	O(41)-V(15)-V(11)	90,90(9)
O(5)-V(1)-V(3)	123,26(8)	O(39)-V(15)-V(11)	87,92(9)
O(14)-V(1)-V(3)	48,65(7)	O(43)-V(15)-V(11)	128,12(8)
O(1)-V(1)-V(5)	130,30(13)	O(42)-V(15)-V(11)	49,07(8)
O(3)-V(1)-V(5)	125,41(10)	V(19)-V(15)-V(11)	176,16(3)
O(2)-V(1)-V(5)	79,70(10)	O(46)-V(16)-O(53)	102,38(15)

O(4)-V(1)-V(5)	78,23(10)	O(46)-V(16)-O(45)	101,99(15)
O(5)-V(1)-V(5)	31,04(8)	O(53)-V(16)-O(45)	95,29(14)
O(14)-V(1)-V(5)	43,58(7)	O(46)-V(16)-O(47)	99,50(14)
V(3)-V(1)-V(5)	92,23(3)	O(53)-V(16)-O(47)	92,56(13)
O(1)-V(1)-V(2)	134,79(13)	O(45)-V(16)-O(47)	154,93(13)
O(3)-V(1)-V(2)	82,28(10)	O(46)-V(16)-O(41)	100,69(15)
O(2)-V(1)-V(2)	32,69(9)	O(53)-V(16)-O(41)	155,72(13)
O(4)-V(1)-V(2)	124,03(9)	O(45)-V(16)-O(41)	87,21(12)
O(5)-V(1)-V(2)	81,56(8)	O(47)-V(16)-O(41)	76,20(12)
O(14)-V(1)-V(2)	46,24(7)	O(46)-V(16)-O(43)	175,18(14)
V(3)-V(1)-V(2)	60,42(2)	O(53)-V(16)-O(43)	81,45(12)
V(5)-V(1)-V(2)	62,09(2)	O(45)-V(16)-O(43)	80,43(12)
O(1)-V(1)-V(4)	133,01(13)	O(47)-V(16)-O(43)	77,25(11)
O(3)-V(1)-V(4)	81,63(11)	O(41)-V(16)-O(43)	75,16(11)
O(2)-V(1)-V(4)	124,47(10)	O(46)-V(16)-V(12)	89,77(12)
O(4)-V(1)-V(4)	32,35(9)	O(53)-V(16)-V(12)	132,67(10)
O(5)-V(1)-V(4)	81,94(9)	O(45)-V(16)-V(12)	127,00(10)
O(14)-V(1)-V(4)	46,04(7)	O(47)-V(16)-V(12)	40,12(8)
V(3)-V(1)-V(4)	61,00(2)	O(41)-V(16)-V(12)	39,81(8)
V(5)-V(1)-V(4)	61,44(2)	O(43)-V(16)-V(12)	85,46(8)
V(2)-V(1)-V(4)	92,08(3)	O(46)-V(16)-V(19)	135,80(12)
O(6)-V(2)-O(2)	102,91(16)	O(53)-V(16)-V(19)	83,00(10)
O(6)-V(2)-O(7)	101,97(16)	O(45)-V(16)-V(19)	34,14(9)
O(2)-V(2)-O(7)	95,59(15)	O(47)-V(16)-V(19)	124,29(9)
O(6)-V(2)-O(13)	99,48(16)	O(41)-V(16)-V(19)	85,76(8)
O(2)-V(2)-O(13)	90,84(13)	O(43)-V(16)-V(19)	47,11(7)
O(7)-V(2)-O(13)	155,58(13)	V(12)-V(16)-V(19)	118,83(3)
O(6)-V(2)-O(21)	98,61(15)	O(46)-V(16)-V(20)	136,26(13)
O(2)-V(2)-O(21)	156,57(13)	O(53)-V(16)-V(20)	33,96(9)
O(7)-V(2)-O(21)	88,84(13)	O(45)-V(16)-V(20)	85,06(10)
O(13)-V(2)-O(21)	76,47(12)	O(47)-V(16)-V(20)	88,31(9)
O(6)-V(2)-O(14)	173,91(15)	O(41)-V(16)-V(20)	122,89(9)
O(2)-V(2)-O(14)	81,75(12)	O(43)-V(16)-V(20)	47,75(7)
O(7)-V(2)-O(14)	81,29(12)	V(12)-V(16)-V(20)	120,38(3)
O(13)-V(2)-O(14)	76,35(11)	V(19)-V(16)-V(20)	58,74(2)
O(21)-V(2)-O(14)	76,19(11)	O(48)-V(17)-O(54)	107,12(14)
O(6)-V(2)-V(6)	88,86(13)	O(48)-V(17)-O(47)	98,46(14)
O(2)-V(2)-V(6)	130,74(11)	O(54)-V(17)-O(47)	98,47(13)
O(7)-V(2)-V(6)	128,90(11)	O(48)-V(17)-O(49)	96,88(14)
O(13)-V(2)-V(6)	39,90(8)	O(54)-V(17)-O(49)	94,49(13)
O(21)-V(2)-V(6)	40,06(9)	O(47)-V(17)-O(49)	156,02(12)
O(14)-V(2)-V(6)	85,10(8)	O(48)-V(17)-O(42)	87,97(13)
O(6)-V(2)-V(1)	136,83(13)	O(54)-V(17)-O(42)	164,66(13)
O(2)-V(2)-V(1)	34,10(10)	O(47)-V(17)-O(42)	81,52(11)
O(7)-V(2)-V(1)	84,33(10)	O(49)-V(17)-O(42)	80,70(11)
O(13)-V(2)-V(1)	87,99(8)	O(48)-V(17)-O(43)	166,32(13)
O(21)-V(2)-V(1)	124,37(8)	O(54)-V(17)-O(43)	86,42(12)
O(14)-V(2)-V(1)	48,19(7)	O(47)-V(17)-O(43)	81,05(11)
V(6)-V(2)-V(1)	120,36(3)	O(49)-V(17)-O(43)	79,71(11)
O(6)-V(2)-V(3)	135,25(13)	O(42)-V(17)-O(43)	78,42(11)
O(2)-V(2)-V(3)	84,83(11)	O(48)-V(17)-V(13)	39,13(10)
O(7)-V(2)-V(3)	33,38(10)	O(54)-V(17)-V(13)	146,26(10)
O(13)-V(2)-V(3)	124,69(9)	O(47)-V(17)-V(13)	89,49(9)
O(21)-V(2)-V(3)	86,40(9)	O(49)-V(17)-V(13)	90,86(9)
O(14)-V(2)-V(3)	48,43(8)	O(42)-V(17)-V(13)	48,88(8)
V(6)-V(2)-V(3)	119,36(3)	O(43)-V(17)-V(13)	127,30(8)
V(1)-V(2)-V(3)	59,68(2)	O(48)-V(17)-V(20)	144,85(11)
O(8)-V(3)-O(3)	103,51(17)	O(54)-V(17)-V(20)	37,77(10)
O(8)-V(3)-O(7)	102,89(18)	O(47)-V(17)-V(20)	90,99(9)
O(3)-V(3)-O(7)	91,54(15)	O(49)-V(17)-V(20)	86,98(9)

O(8)-V(3)-O(9)	101,50(18)	O(42)-V(17)-V(20)	127,02(8)
O(3)-V(3)-O(9)	89,49(14)	O(43)-V(17)-V(20)	48,65(8)
O(7)-V(3)-O(9)	154,63(14)	V(13)-V(17)-V(20)	175,72(3)
O(8)-V(3)-O(20)	100,62(16)	O(50)-V(18)-O(51)	102,69(15)
O(3)-V(3)-O(20)	155,77(13)	O(50)-V(18)-O(55)	102,64(15)
O(7)-V(3)-O(20)	85,14(13)	O(51)-V(18)-O(55)	93,73(14)
O(9)-V(3)-O(20)	83,62(13)	O(50)-V(18)-O(39)	100,05(15)
O(8)-V(3)-O(14)	175,65(16)	O(51)-V(18)-O(39)	90,51(13)
O(3)-V(3)-O(14)	80,61(12)	O(55)-V(18)-O(39)	155,37(13)
O(7)-V(3)-O(14)	78,18(12)	O(50)-V(18)-O(49)	100,81(15)
O(9)-V(3)-O(14)	76,99(12)	O(51)-V(18)-O(49)	154,98(13)
O(20)-V(3)-O(14)	75,21(11)	O(55)-V(18)-O(49)	89,41(13)
O(8)-V(3)-V(1)	136,06(14)	O(39)-V(18)-O(49)	76,98(12)
O(3)-V(3)-V(1)	32,54(10)	O(50)-V(18)-O(43)	175,49(15)
O(7)-V(3)-V(1)	84,04(10)	O(51)-V(18)-O(43)	79,92(12)
O(9)-V(3)-V(1)	83,27(10)	O(55)-V(18)-O(43)	80,75(12)
O(20)-V(3)-V(1)	123,29(9)	O(39)-V(18)-O(43)	76,14(11)
O(14)-V(3)-V(1)	48,08(7)	O(49)-V(18)-O(43)	76,10(11)
O(8)-V(3)-V(7)	131,80(14)	O(50)-V(18)-V(14)	90,02(12)
O(3)-V(3)-V(7)	124,64(10)	O(51)-V(18)-V(14)	131,61(10)
O(7)-V(3)-V(7)	79,81(10)	O(55)-V(18)-V(14)	129,09(10)
O(9)-V(3)-V(7)	78,80(10)	O(39)-V(18)-V(14)	41,11(8)
O(20)-V(3)-V(7)	31,18(8)	O(49)-V(18)-V(14)	39,69(8)
O(14)-V(3)-V(7)	44,04(7)	O(43)-V(18)-V(14)	85,51(8)
V(1)-V(3)-V(7)	92,11(3)	O(50)-V(18)-V(20)	135,36(13)
O(8)-V(3)-V(2)	135,51(15)	O(51)-V(18)-V(20)	83,33(9)
O(3)-V(3)-V(2)	81,35(11)	O(55)-V(18)-V(20)	32,85(9)
O(7)-V(3)-V(2)	32,74(10)	O(39)-V(18)-V(20)	124,31(9)
O(9)-V(3)-V(2)	122,90(10)	O(49)-V(18)-V(20)	86,01(8)
O(20)-V(3)-V(2)	83,00(9)	O(43)-V(18)-V(20)	48,25(7)
O(14)-V(3)-V(2)	45,93(7)	V(14)-V(18)-V(20)	119,05(3)
V(1)-V(3)-V(2)	59,90(2)	O(50)-V(18)-V(19)	135,97(12)
V(7)-V(3)-V(2)	62,31(2)	O(51)-V(18)-V(19)	33,43(9)
O(10)-V(4)-O(9)	103,14(16)	O(55)-V(18)-V(19)	83,04(10)
O(10)-V(4)-O(4)	103,43(16)	O(39)-V(18)-V(19)	87,32(9)
O(9)-V(4)-O(4)	95,21(14)	O(49)-V(18)-V(19)	123,06(9)
O(10)-V(4)-O(19)	99,01(15)	O(43)-V(18)-V(19)	46,96(7)
O(9)-V(4)-O(19)	90,25(13)	V(14)-V(18)-V(19)	120,36(3)
O(4)-V(4)-O(19)	155,01(13)	V(20)-V(18)-V(19)	59,00(2)
O(10)-V(4)-O(11)	99,63(15)	O(44)-V(19)-O(52)	103,09(17)
O(9)-V(4)-O(11)	154,98(13)	O(44)-V(19)-O(45)	102,15(16)
O(4)-V(4)-O(11)	89,45(13)	O(52)-V(19)-O(45)	92,60(13)
O(19)-V(4)-O(11)	75,96(12)	O(44)-V(19)-O(51)	100,97(16)
O(10)-V(4)-O(14)	174,04(15)	O(52)-V(19)-O(51)	91,05(14)
O(9)-V(4)-O(14)	80,80(12)	O(45)-V(19)-O(51)	155,11(13)
O(4)-V(4)-O(14)	80,48(12)	O(44)-V(19)-O(40)	99,65(16)
O(19)-V(4)-O(14)	76,35(11)	O(52)-V(19)-O(40)	157,22(13)
O(11)-V(4)-O(14)	75,74(11)	O(45)-V(19)-O(40)	83,77(13)
O(10)-V(4)-V(8)	89,22(13)	O(51)-V(19)-O(40)	83,39(13)
O(9)-V(4)-V(8)	130,62(10)	O(44)-V(19)-O(43)	174,31(16)
O(4)-V(4)-V(8)	128,52(10)	O(52)-V(19)-O(43)	82,52(12)
O(19)-V(4)-V(8)	40,38(8)	O(45)-V(19)-O(43)	78,30(11)
O(11)-V(4)-V(8)	39,07(8)	O(51)-V(19)-O(43)	77,79(11)
O(14)-V(4)-V(8)	84,82(8)	O(40)-V(19)-O(43)	74,71(11)
O(10)-V(4)-V(1)	136,77(13)	O(44)-V(19)-V(15)	131,16(14)
O(9)-V(4)-V(1)	83,48(10)	O(52)-V(19)-V(15)	125,74(10)
O(4)-V(4)-V(1)	33,54(9)	O(45)-V(19)-V(15)	78,68(9)
O(19)-V(4)-V(1)	123,88(8)	O(51)-V(19)-V(15)	79,23(10)
O(11)-V(4)-V(1)	87,05(9)	O(40)-V(19)-V(15)	31,50(8)
O(14)-V(4)-V(1)	47,57(7)	O(43)-V(19)-V(15)	43,22(7)

V(8)-V(4)-V(1)	118,95(3)	O(44)-V(19)-V(20)	136,88(14)
O(5)-V(5)-O(12)	106,90(15)	O(52)-V(19)-V(20)	33,83(10)
O(5)-V(5)-O(11)	98,58(14)	O(45)-V(19)-V(20)	86,32(9)
O(12)-V(5)-O(11)	98,31(14)	O(51)-V(19)-V(20)	83,09(9)
O(5)-V(5)-O(13)	96,13(13)	O(40)-V(19)-V(20)	123,38(9)
O(12)-V(5)-O(13)	95,69(14)	O(43)-V(19)-V(20)	48,71(7)
O(11)-V(5)-O(13)	155,77(12)	V(15)-V(19)-V(20)	91,91(3)
O(5)-V(5)-O(14)	87,54(13)	O(44)-V(19)-V(16)	135,43(13)
O(12)-V(5)-O(14)	165,38(13)	O(52)-V(19)-V(16)	81,80(10)
O(11)-V(5)-O(14)	81,35(12)	O(45)-V(19)-V(16)	33,46(9)
O(13)-V(5)-O(14)	80,16(11)	O(51)-V(19)-V(16)	123,40(9)
O(5)-V(5)-O(15)	165,78(13)	O(40)-V(19)-V(16)	82,92(9)
O(12)-V(5)-O(15)	87,15(13)	O(43)-V(19)-V(16)	45,63(7)
O(11)-V(5)-O(15)	81,14(12)	V(15)-V(19)-V(16)	61,76(2)
O(13)-V(5)-O(15)	79,91(11)	V(20)-V(19)-V(16)	60,70(2)
O(14)-V(5)-O(15)	78,34(11)	O(44)-V(19)-V(18)	132,88(13)
O(5)-V(5)-V(1)	39,20(10)	O(52)-V(19)-V(18)	82,32(10)
O(12)-V(5)-V(1)	146,08(11)	O(45)-V(19)-V(18)	124,57(9)
O(11)-V(5)-V(1)	90,27(9)	O(51)-V(19)-V(18)	31,97(9)
O(13)-V(5)-V(1)	89,05(9)	O(40)-V(19)-V(18)	81,34(9)
O(14)-V(5)-V(1)	48,35(8)	O(43)-V(19)-V(18)	46,27(7)
O(15)-V(5)-V(1)	126,69(8)	V(15)-V(19)-V(18)	61,68(2)
O(5)-V(5)-V(9)	144,61(11)	V(20)-V(19)-V(18)	59,96(2)
O(12)-V(5)-V(9)	37,72(10)	V(16)-V(19)-V(18)	91,63(3)
O(11)-V(5)-V(9)	90,23(9)	O(56)-V(20)-O(55)	102,82(16)
O(13)-V(5)-V(9)	88,83(9)	O(56)-V(20)-O(52)	104,09(16)
O(14)-V(5)-V(9)	127,77(8)	O(55)-V(20)-O(52)	92,19(13)
O(15)-V(5)-V(9)	49,44(8)	O(56)-V(20)-O(53)	100,42(15)
V(1)-V(5)-V(9)	175,92(3)	O(55)-V(20)-O(53)	155,67(13)
O(22)-V(6)-O(27)	102,02(16)	O(52)-V(20)-O(53)	89,04(13)
O(22)-V(6)-O(23)	102,87(17)	O(56)-V(20)-O(54)	99,72(15)
O(27)-V(6)-O(23)	94,09(14)	O(55)-V(20)-O(54)	85,65(13)
O(22)-V(6)-O(13)	101,02(15)	O(52)-V(20)-O(54)	155,96(13)
O(27)-V(6)-O(13)	155,05(13)	O(53)-V(20)-O(54)	83,45(12)
O(23)-V(6)-O(13)	89,98(13)	O(56)-V(20)-O(43)	174,34(15)
O(22)-V(6)-O(21)	99,15(16)	O(55)-V(20)-O(43)	79,19(12)
O(27)-V(6)-O(21)	89,72(13)	O(52)-V(20)-O(43)	81,01(12)
O(23)-V(6)-O(21)	156,32(13)	O(53)-V(20)-O(43)	77,01(11)
O(13)-V(6)-O(21)	77,27(12)	O(54)-V(20)-O(43)	75,06(11)
O(22)-V(6)-O(15)	175,09(16)	O(56)-V(20)-V(19)	137,19(13)
O(27)-V(6)-O(15)	80,16(12)	O(55)-V(20)-V(19)	84,84(10)
O(23)-V(6)-O(15)	81,25(12)	O(52)-V(20)-V(19)	33,10(10)
O(13)-V(6)-O(15)	76,15(11)	O(53)-V(20)-V(19)	83,00(9)
O(21)-V(6)-O(15)	76,39(11)	O(54)-V(20)-V(19)	122,98(9)
O(22)-V(6)-V(2)	90,09(14)	O(43)-V(20)-V(19)	47,92(7)
O(27)-V(6)-V(2)	130,46(11)	O(56)-V(20)-V(17)	130,67(13)
O(23)-V(6)-V(2)	130,03(10)	O(55)-V(20)-V(17)	81,02(10)
O(13)-V(6)-V(2)	40,05(8)	O(52)-V(20)-V(17)	125,07(10)
O(21)-V(6)-V(2)	40,75(8)	O(53)-V(20)-V(17)	78,44(9)
O(15)-V(6)-V(2)	85,18(8)	O(54)-V(20)-V(17)	30,97(8)
O(26)-V(7)-O(20)	106,44(15)	O(43)-V(20)-V(17)	44,09(7)
O(26)-V(7)-O(21)	97,86(14)	V(19)-V(20)-V(17)	92,01(3)
O(20)-V(7)-O(21)	96,70(14)	O(56)-V(20)-V(18)	135,55(13)
O(26)-V(7)-O(19)	97,36(14)	O(55)-V(20)-V(18)	32,75(9)
O(20)-V(7)-O(19)	97,49(14)	O(52)-V(20)-V(18)	82,77(10)
O(21)-V(7)-O(19)	155,31(12)	O(53)-V(20)-V(18)	123,80(9)
O(26)-V(7)-O(15)	87,97(13)	O(54)-V(20)-V(18)	82,56(8)
O(20)-V(7)-O(15)	165,59(13)	O(43)-V(20)-V(18)	46,79(7)
O(21)-V(7)-O(15)	80,66(12)	V(19)-V(20)-V(18)	61,05(2)
O(19)-V(7)-O(15)	80,57(11)	V(17)-V(20)-V(18)	62,67(2)

O(26)-V(7)-O(14)	166,13(13)	O(56)-V(20)-V(16)	132,16(13)
O(20)-V(7)-O(14)	87,43(13)	O(55)-V(20)-V(16)	124,71(10)
O(21)-V(7)-O(14)	80,29(11)	O(52)-V(20)-V(16)	81,19(10)
O(19)-V(7)-O(14)	80,28(11)	O(53)-V(20)-V(16)	31,74(9)
O(15)-V(7)-O(14)	78,16(11)	O(54)-V(20)-V(16)	80,46(9)
O(26)-V(7)-V(10)	39,93(10)	O(43)-V(20)-V(16)	45,52(7)
O(20)-V(7)-V(10)	146,37(11)	V(19)-V(20)-V(16)	60,56(2)
O(21)-V(7)-V(10)	90,16(9)	V(17)-V(20)-V(16)	60,56(2)
O(19)-V(7)-V(10)	89,12(9)	V(18)-V(20)-V(16)	92,19(3)
O(15)-V(7)-V(10)	48,04(8)	V(12)-O(30)-V(11)	115,10(17)
O(14)-V(7)-V(10)	126,20(8)	V(13)-O(31)-V(11)	113,83(16)
O(26)-V(7)-V(3)	144,93(11)	V(14)-O(32)-V(11)	113,81(15)
O(20)-V(7)-V(3)	38,49(10)	V(15)-O(33)-V(11)	110,80(15)
O(21)-V(7)-V(3)	88,57(9)	V(12)-O(35)-V(13)	114,05(16)
O(19)-V(7)-V(3)	90,06(9)	V(14)-O(37)-V(13)	114,00(16)
O(15)-V(7)-V(3)	127,09(8)	V(15)-O(39)-V(18)	107,04(13)
O(14)-V(7)-V(3)	48,94(8)	V(15)-O(39)-V(14)	107,73(14)
V(10)-V(7)-V(3)	175,13(3)	V(18)-O(39)-V(14)	99,10(12)
O(18)-V(8)-O(17)	103,44(16)	V(15)-O(40)-V(19)	108,47(14)
O(18)-V(8)-O(25)	101,92(16)	V(15)-O(41)-V(12)	108,10(14)
O(17)-V(8)-O(25)	94,71(14)	V(15)-O(41)-V(16)	107,18(14)
O(18)-V(8)-O(11)	101,07(15)	V(12)-O(41)-V(16)	99,42(12)
O(17)-V(8)-O(11)	91,51(14)	V(17)-O(42)-V(15)	101,55(12)
O(25)-V(8)-O(11)	154,05(13)	V(17)-O(42)-V(14)	93,19(11)
O(18)-V(8)-O(19)	99,17(15)	V(15)-O(42)-V(14)	94,96(11)
O(17)-V(8)-O(19)	155,96(13)	V(17)-O(42)-V(12)	93,09(10)
O(25)-V(8)-O(19)	88,48(13)	V(15)-O(42)-V(12)	91,92(11)
O(11)-V(8)-O(19)	76,10(12)	V(14)-O(42)-V(12)	169,58(14)
O(18)-V(8)-O(15)	174,55(15)	V(17)-O(42)-V(13)	87,91(10)
O(17)-V(8)-O(15)	81,56(12)	V(15)-O(42)-V(13)	170,35(15)
O(25)-V(8)-O(15)	79,62(12)	V(14)-O(42)-V(13)	86,31(10)
O(11)-V(8)-O(15)	76,42(11)	V(12)-O(42)-V(13)	85,62(10)
O(19)-V(8)-O(15)	75,58(11)	V(17)-O(42)-V(11)	171,25(15)
O(18)-V(8)-V(4)	90,21(13)	V(15)-O(42)-V(11)	87,19(10)
O(17)-V(8)-V(4)	131,44(11)	V(14)-O(42)-V(11)	85,66(9)
O(25)-V(8)-V(4)	128,14(10)	V(12)-O(42)-V(11)	86,88(10)
O(11)-V(8)-V(4)	39,94(9)	V(13)-O(42)-V(11)	83,36(10)
O(19)-V(8)-V(4)	39,66(8)	V(15)-O(43)-V(17)	100,94(12)
O(15)-V(8)-V(4)	84,79(8)	V(15)-O(43)-V(16)	94,20(11)
O(18)-V(8)-V(10)	134,66(13)	V(17)-O(43)-V(16)	91,20(10)
O(17)-V(8)-V(10)	83,25(10)	V(15)-O(43)-V(18)	93,31(10)
O(25)-V(8)-V(10)	32,93(9)	V(17)-O(43)-V(18)	93,43(11)
O(11)-V(8)-V(10)	123,79(9)	V(16)-O(43)-V(18)	170,28(14)
O(19)-V(8)-V(10)	86,69(8)	V(15)-O(43)-V(19)	88,45(10)
O(15)-V(8)-V(10)	47,41(7)	V(17)-O(43)-V(19)	170,57(14)
V(4)-V(8)-V(10)	118,99(3)	V(16)-O(43)-V(19)	87,27(10)
O(18)-V(8)-V(9)	136,64(13)	V(18)-O(43)-V(19)	86,77(10)
O(17)-V(8)-V(9)	33,36(10)	V(15)-O(43)-V(20)	171,72(14)
O(25)-V(8)-V(9)	84,04(10)	V(17)-O(43)-V(20)	87,26(10)
O(11)-V(8)-V(9)	87,49(9)	V(16)-O(43)-V(20)	86,73(10)
O(19)-V(8)-V(9)	124,06(8)	V(18)-O(43)-V(20)	84,96(10)
O(15)-V(8)-V(9)	48,51(7)	V(19)-O(43)-V(20)	83,37(10)
V(4)-V(8)-V(9)	119,89(3)	V(16)-O(45)-V(19)	112,40(15)
V(10)-V(8)-V(9)	59,21(2)	V(17)-O(47)-V(16)	107,30(13)
O(16)-V(9)-O(24)	103,82(17)	V(17)-O(47)-V(12)	107,91(13)
O(16)-V(9)-O(17)	102,23(17)	V(16)-O(47)-V(12)	100,73(12)
O(24)-V(9)-O(17)	90,85(14)	V(17)-O(48)-V(13)	109,62(15)
O(16)-V(9)-O(23)	101,94(17)	V(17)-O(49)-V(18)	108,63(13)
O(24)-V(9)-O(23)	89,74(14)	V(17)-O(49)-V(14)	106,60(14)
O(17)-V(9)-O(23)	154,95(14)	V(18)-O(49)-V(14)	100,66(12)

O(16)-V(9)-O(12)	101,03(16)	V(18)-O(51)-V(19)	114,60(15)
O(24)-V(9)-O(12)	155,15(13)	V(19)-O(52)-V(20)	113,06(16)
O(17)-V(9)-O(12)	84,40(14)	V(16)-O(53)-V(20)	114,29(14)
O(23)-V(9)-O(12)	84,61(13)	V(17)-O(54)-V(20)	111,26(14)
O(16)-V(9)-O(15)	175,76(16)	V(18)-O(55)-V(20)	114,39(16)
O(24)-V(9)-O(15)	80,41(12)	C(1)-N(1)-H(2N1)	90(3)
O(17)-V(9)-O(15)	77,87(12)	C(1)-N(1)-H(1N1)	143(10)
O(23)-V(9)-O(15)	77,54(12)	H(2N1)-N(1)-H(1N1)	111(6)
O(12)-V(9)-O(15)	74,75(11)	C(1)-N(1)-H(3N1)	88,6(18)
O(16)-V(9)-V(10)	136,64(14)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	111(5)
O(24)-V(9)-V(10)	32,83(10)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	110(5)
O(17)-V(9)-V(10)	83,13(10)	N(1)-C(1)-C(2)	115,4(5)
O(23)-V(9)-V(10)	83,87(10)	N(1)-C(1)-H(1A)	108,4
O(12)-V(9)-V(10)	122,33(9)	C(2)-C(1)-H(1A)	108,4
O(15)-V(9)-V(10)	47,59(7)	N(1)-C(1)-H(1B)	108,5
O(16)-V(9)-V(5)	132,06(14)	C(2)-C(1)-H(1B)	108,5
O(24)-V(9)-V(5)	124,12(10)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107,5
O(17)-V(9)-V(5)	78,97(10)	C(1)-C(2)-C(3)	114,1(5)
O(23)-V(9)-V(5)	80,01(10)	C(1)-C(2)-H(2A)	108,8
O(12)-V(9)-V(5)	31,04(8)	C(3)-C(2)-H(2A)	108,7
O(15)-V(9)-V(5)	43,71(7)	C(1)-C(2)-H(2B)	108,7
V(10)-V(9)-V(5)	91,29(3)	C(3)-C(2)-H(2B)	108,7
O(16)-V(9)-V(8)	134,46(15)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107,6
O(24)-V(9)-V(8)	81,80(10)	N(2)-C(3)-C(2)	113,1(4)
O(17)-V(9)-V(8)	32,27(9)	N(2)-C(3)-H(3A)	108,9
O(23)-V(9)-V(8)	123,44(10)	C(2)-C(3)-H(3A)	108,9
O(12)-V(9)-V(8)	81,24(9)	N(2)-C(3)-H(3B)	109
O(15)-V(9)-V(8)	45,90(7)	C(2)-C(3)-H(3B)	109
V(10)-V(9)-V(8)	59,98(2)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107,8
V(5)-V(9)-V(8)	60,81(2)	C(4)-N(2)-C(3)	115,8(4)
O(28)-V(10)-O(24)	103,16(16)	C(4)-N(2)-H(1N2)	109(4)
O(28)-V(10)-O(25)	101,98(16)	C(3)-N(2)-H(1N2)	113(4)
O(24)-V(10)-O(25)	93,44(14)	C(4)-N(2)-H(2N2)	95(4)
O(28)-V(10)-O(27)	101,02(16)	C(3)-N(2)-H(2N2)	119(4)
O(24)-V(10)-O(27)	90,66(14)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	104(5)
O(25)-V(10)-O(27)	155,04(14)	N(2)-C(4)-C(5)	111,1(4)
O(28)-V(10)-O(26)	99,44(15)	N(2)-C(4)-H(4A)	109,4
O(24)-V(10)-O(26)	157,30(13)	C(5)-C(4)-H(4A)	109,4
O(25)-V(10)-O(26)	83,94(13)	N(2)-C(4)-H(4B)	109,4
O(27)-V(10)-O(26)	82,85(13)	C(5)-C(4)-H(4B)	109,4
O(28)-V(10)-O(15)	174,32(15)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108
O(24)-V(10)-O(15)	82,40(12)	C(4)-C(5)-C(6)	113,0(4)
O(25)-V(10)-O(15)	78,64(12)	C(4)-C(5)-H(5A)	109
O(27)-V(10)-O(15)	77,52(11)	C(6)-C(5)-H(5A)	109
O(26)-V(10)-O(15)	74,97(11)	C(4)-C(5)-H(5B)	109
O(28)-V(10)-V(7)	130,65(13)	C(6)-C(5)-H(5B)	109
O(24)-V(10)-V(7)	126,14(10)	H(5A)-C(5)-H(5B)	107,8
O(25)-V(10)-V(7)	79,31(10)	C(7)-C(6)-C(5)	113,9(4)
O(27)-V(10)-V(7)	78,41(10)	C(7)-C(6)-H(6A)	108,8
O(26)-V(10)-V(7)	31,21(8)	C(5)-C(6)-H(6A)	108,8
O(15)-V(10)-V(7)	43,76(7)	C(7)-C(6)-H(6B)	108,8
O(28)-V(10)-V(9)	136,27(13)	C(5)-C(6)-H(6B)	108,8
O(24)-V(10)-V(9)	33,11(10)	H(6A)-C(6)-H(6B)	107,7
O(25)-V(10)-V(9)	85,51(10)	N(3)-C(7)-C(6)	111,6(4)
O(27)-V(10)-V(9)	84,57(9)	N(3)-C(7)-H(7A)	109,3
O(26)-V(10)-V(9)	124,27(8)	C(6)-C(7)-H(7A)	109,3
O(15)-V(10)-V(9)	49,30(7)	N(3)-C(7)-H(7B)	109,3
V(7)-V(10)-V(9)	93,06(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	109,3
O(28)-V(10)-V(8)	134,75(13)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108
O(24)-V(10)-V(8)	82,76(10)	C(7)-N(3)-C(8)	113,3(4)

O(25)-V(10)-V(8)	32,91(9)	C(7)-N(3)-H(1N3)	115(4)
O(27)-V(10)-V(8)	123,96(9)	C(8)-N(3)-H(1N3)	101(4)
O(26)-V(10)-V(8)	82,93(8)	C(7)-N(3)-H(2N3)	105(4)
O(15)-V(10)-V(8)	46,44(7)	C(8)-N(3)-H(2N3)	113(4)
V(7)-V(10)-V(8)	62,55(2)	H(1N3)-N(3)-H(2N3)	109(5)
V(9)-V(10)-V(8)	60,82(2)	N(3)-C(8)-C(9)	111,3(4)
V(2)-O(2)-V(1)	113,21(16)	N(3)-C(8)-H(8A)	109,4
V(1)-O(3)-V(3)	114,26(16)	C(9)-C(8)-H(8A)	109,3
V(4)-O(4)-V(1)	114,12(15)	N(3)-C(8)-H(8B)	109,4
V(5)-O(5)-V(1)	109,76(15)	C(9)-C(8)-H(8B)	109,4
V(2)-O(7)-V(3)	113,88(16)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108
V(4)-O(9)-V(3)	114,57(16)	C(8)-C(9)-C(10)	113,9(5)
V(5)-O(11)-V(8)	107,82(14)	C(8)-C(9)-H(9A)	108,8
V(5)-O(11)-V(4)	107,46(14)	C(10)-C(9)-H(9A)	108,8
V(8)-O(11)-V(4)	100,99(13)	C(8)-C(9)-H(9B)	108,8
V(5)-O(12)-V(9)	111,24(15)	C(10)-C(9)-H(9B)	108,8
V(5)-O(13)-V(6)	107,98(14)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107,7
V(5)-O(13)-V(2)	106,97(14)	N(4)-C(10)-C(9)	112,9(5)
V(6)-O(13)-V(2)	100,04(12)	N(4)-C(10)-H(10A)	109
V(5)-O(14)-V(7)	101,64(12)	C(9)-C(10)-H(10A)	109,1
V(5)-O(14)-V(2)	93,64(11)	N(4)-C(10)-H(10B)	109
V(7)-O(14)-V(2)	93,82(10)	C(9)-C(10)-H(10B)	109
V(5)-O(14)-V(4)	92,73(11)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107,8
V(7)-O(14)-V(4)	92,98(11)	C(10)-N(4)-H(1N4)	110(5)
V(2)-O(14)-V(4)	169,57(15)	C(10)-N(4)-H(2N4)	114(6)
V(5)-O(14)-V(1)	88,07(10)	H(1N4)-N(4)-H(2N4)	120(7)
V(7)-O(14)-V(1)	170,29(15)	C(10)-N(4)-H(3N4)	105(4)
V(2)-O(14)-V(1)	85,58(10)	H(1N4)-N(4)-H(3N4)	103(6)
V(4)-O(14)-V(1)	86,39(10)	H(2N4)-N(4)-H(3N4)	102(7)
V(5)-O(14)-V(3)	171,34(14)	C(11)-N(5)-H(1N5)	106(4)
V(7)-O(14)-V(3)	87,02(10)	C(11)-N(5)-H(2N5)	117(4)
V(2)-O(14)-V(3)	85,65(10)	H(1N5)-N(5)-H(2N5)	106(5)
V(4)-O(14)-V(3)	86,81(10)	C(11)-N(5)-H(3N5)	110(4)
V(1)-O(14)-V(3)	83,27(10)	H(1N5)-N(5)-H(3N5)	108(5)
V(7)-O(15)-V(5)	101,85(12)	H(2N5)-N(5)-H(3N5)	110(5)
V(7)-O(15)-V(6)	93,02(11)	N(5)-C(11)-C(12)	110,6(4)
V(5)-O(15)-V(6)	93,55(11)	N(5)-C(11)-H(11A)	109,5
V(7)-O(15)-V(8)	94,07(11)	C(12)-C(11)-H(11A)	109,5
V(5)-O(15)-V(8)	91,52(10)	N(5)-C(11)-H(11B)	109,5
V(6)-O(15)-V(8)	170,26(15)	C(12)-C(11)-H(11B)	109,5
V(7)-O(15)-V(10)	88,20(10)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108,1
V(5)-O(15)-V(10)	169,83(14)	C(11)-C(12)-C(13)	113,9(4)
V(6)-O(15)-V(10)	87,41(10)	C(11)-C(12)-H(12A)	108,8
V(8)-O(15)-V(10)	86,15(10)	C(13)-C(12)-H(12A)	108,8
V(7)-O(15)-V(9)	171,30(14)	C(11)-C(12)-H(12B)	108,8
V(5)-O(15)-V(9)	86,85(10)	C(13)-C(12)-H(12B)	108,8
V(6)-O(15)-V(9)	86,39(10)	H(12A)-C(12)-H(12B)	107,7
V(8)-O(15)-V(9)	85,59(10)	N(6)-C(13)-C(12)	112,3(4)
V(10)-O(15)-V(9)	83,11(10)	N(6)-C(13)-H(13A)	109,1
V(8)-O(17)-V(9)	114,36(15)	C(12)-C(13)-H(13A)	109,1
V(7)-O(19)-V(4)	107,54(14)	N(6)-C(13)-H(13B)	109,1
V(7)-O(19)-V(8)	107,29(13)	C(12)-C(13)-H(13B)	109,1
V(4)-O(19)-V(8)	99,96(12)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107,9
V(7)-O(20)-V(3)	110,33(15)	C(13)-N(6)-C(14)	113,4(4)
V(7)-O(21)-V(6)	107,36(14)	C(13)-N(6)-H(1N6)	110(3)
V(7)-O(21)-V(2)	107,28(13)	C(14)-N(6)-H(1N6)	114(3)
V(6)-O(21)-V(2)	99,19(13)	C(13)-N(6)-H(2N6)	111(4)
V(6)-O(23)-V(9)	114,17(16)	C(14)-N(6)-H(2N6)	113(4)
V(10)-O(24)-V(9)	114,06(16)	H(1N6)-N(6)-H(2N6)	94(5)
V(8)-O(25)-V(10)	114,16(15)	N(6)-C(14)-C(15)	110,2(4)

V(7)-O(26)-V(10)	108,86(14)	N(6)-C(14)-H(14A)	109,6
V(6)-O(27)-V(10)	113,78(15)	C(15)-C(14)-H(14A)	109,6
O(29)-V(11)-O(31)	103,70(18)	N(6)-C(14)-H(14B)	109,6
O(29)-V(11)-O(32)	102,50(18)	C(15)-C(14)-H(14B)	109,6
O(31)-V(11)-O(32)	90,69(15)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108,1
O(29)-V(11)-O(30)	101,28(18)	C(14)-C(15)-C(16)	111,2(4)
O(31)-V(11)-O(30)	89,60(14)	C(14)-C(15)-H(15A)	109,4
O(32)-V(11)-O(30)	155,43(14)	C(16)-C(15)-H(15A)	109,4
O(29)-V(11)-O(33)	99,90(17)	C(14)-C(15)-H(15B)	109,4
O(31)-V(11)-O(33)	156,31(14)	C(16)-C(15)-H(15B)	109,4
O(32)-V(11)-O(33)	86,15(14)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108
O(30)-V(11)-O(33)	83,80(14)	C(17)-C(16)-C(15)	110,8(4)
O(29)-V(11)-O(42)	174,85(16)	C(17)-C(16)-H(16A)	109,5
O(31)-V(11)-O(42)	81,22(12)	C(15)-C(16)-H(16A)	109,5
O(32)-V(11)-O(42)	78,71(12)	C(17)-C(16)-H(16B)	109,5
O(30)-V(11)-O(42)	77,05(12)	C(15)-C(16)-H(16B)	109,5
O(33)-V(11)-O(42)	75,13(11)	H(16A)-C(16)-H(16B)	108,1
O(29)-V(11)-V(15)	131,28(15)	N(7)-C(17)-C(16)	109,3(4)
O(31)-V(11)-V(15)	124,94(10)	N(7)-C(17)-H(17A)	109,8
O(32)-V(11)-V(15)	81,16(10)	C(16)-C(17)-H(17A)	109,8
O(30)-V(11)-V(15)	78,58(10)	N(7)-C(17)-H(17B)	109,8
O(33)-V(11)-V(15)	31,39(8)	C(16)-C(17)-H(17B)	109,8
O(42)-V(11)-V(15)	43,74(7)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108,3
O(29)-V(11)-V(13)	136,66(15)	C(17)-N(7)-C(18)	114,5(4)
O(31)-V(11)-V(13)	32,99(10)	C(17)-N(7)-H(1N7)	110(3)
O(32)-V(11)-V(13)	84,72(10)	C(18)-N(7)-H(1N7)	109(3)
O(30)-V(11)-V(13)	82,22(10)	C(17)-N(7)-H(2N7)	106(4)
O(33)-V(11)-V(13)	123,33(9)	C(18)-N(7)-H(2N7)	111(4)
O(42)-V(11)-V(13)	48,23(7)	H(1N7)-N(7)-H(2N7)	106(5)
V(15)-V(11)-V(13)	91,95(3)	N(7)-C(18)-C(19)	112,3(4)
O(29)-V(11)-V(14)	135,24(15)	N(7)-C(18)-H(18A)	109,1
O(31)-V(11)-V(14)	81,26(11)	C(19)-C(18)-H(18A)	109,1
O(32)-V(11)-V(14)	32,81(9)	N(7)-C(18)-H(18B)	109,2
O(30)-V(11)-V(14)	123,37(10)	C(19)-C(18)-H(18B)	109,2
O(33)-V(11)-V(14)	83,47(9)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107,9
O(42)-V(11)-V(14)	46,35(7)	C(18)-C(19)-C(20)	112,9(4)
V(15)-V(11)-V(14)	63,04(2)	C(18)-C(19)-H(19A)	109
V(13)-V(11)-V(14)	60,66(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	109
O(34)-V(12)-O(30)	103,76(17)	C(18)-C(19)-H(19B)	109
O(34)-V(12)-O(35)	103,22(16)	C(20)-C(19)-H(19B)	109
O(30)-V(12)-O(35)	94,07(15)	H(19A)-C(19)-H(19B)	107,8
O(34)-V(12)-O(41)	99,96(15)	N(8)-C(20)-C(19)	112,7(5)
O(30)-V(12)-O(41)	90,76(13)	N(8)-C(20)-H(20A)	109
O(35)-V(12)-O(41)	154,43(13)	C(19)-C(20)-H(20A)	109,1
O(34)-V(12)-O(47)	100,36(15)	N(8)-C(20)-H(20B)	109,1
O(30)-V(12)-O(47)	154,24(14)	C(19)-C(20)-H(20B)	109,1
O(35)-V(12)-O(47)	89,06(13)	H(20A)-C(20)-H(20B)	107,8
O(41)-V(12)-O(47)	76,20(12)	C(20)-N(8)-H(1N8)	106(4)
O(34)-V(12)-O(42)	174,22(15)	C(20)-N(8)-H(2N8)	111(5)
O(30)-V(12)-O(42)	80,33(13)	H(1N8)-N(8)-H(2N8)	120(6)
O(35)-V(12)-O(42)	80,37(12)	C(20)-N(8)-H(3N8)	105(5)
O(41)-V(12)-O(42)	75,72(11)	H(1N8)-N(8)-H(3N8)	107(7)
O(47)-V(12)-O(42)	75,01(11)	H(2N8)-N(8)-H(3N8)	107(7)
O(34)-V(12)-V(16)	89,86(13)	C(21)-N(9)-H(1N9)	107(6)
O(30)-V(12)-V(16)	131,50(11)	C(21)-N(9)-H(2N9)	109(4)
O(35)-V(12)-V(16)	128,21(11)	H(1N9)-N(9)-H(2N9)	119(7)
O(41)-V(12)-V(16)	40,78(8)	C(21)-N(9)-H(3N9)	106(5)
O(47)-V(12)-V(16)	39,15(8)	H(1N9)-N(9)-H(3N9)	114(8)
O(42)-V(12)-V(16)	84,36(8)	H(2N9)-N(9)-H(3N9)	102(6)
O(34)-V(12)-V(13)	136,19(12)	N(9)-C(21)-C(22)	109,9(4)

O(30)-V(12)-V(13)	82,74(11)	N(9)-C(21)-H(21A)	109,7
O(35)-V(12)-V(13)	33,12(10)	C(22)-C(21)-H(21A)	109,7
O(41)-V(12)-V(13)	123,49(9)	N(9)-C(21)-H(21B)	109,7
O(47)-V(12)-V(13)	86,12(8)	C(22)-C(21)-H(21B)	109,7
O(42)-V(12)-V(13)	47,81(7)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108,2
V(16)-V(12)-V(13)	118,39(3)	C(21)-C(22)-C(23)	113,1(4)
O(36)-V(13)-O(31)	102,68(17)	C(21)-C(22)-H(22A)	108,9
O(36)-V(13)-O(35)	101,87(16)	C(23)-C(22)-H(22A)	108,9
O(31)-V(13)-O(35)	93,01(15)	C(21)-C(22)-H(22B)	109
O(36)-V(13)-O(37)	101,36(16)	C(23)-C(22)-H(22B)	109
O(31)-V(13)-O(37)	90,31(14)	H(22A)-C(22)-H(22B)	107,8
O(35)-V(13)-O(37)	155,18(14)	N(10)-C(23)-C(22)	112,8(5)
O(36)-V(13)-O(48)	101,27(16)	N(10)-C(23)-H(23A)	109,1
O(31)-V(13)-O(48)	155,82(13)	C(22)-C(23)-H(23A)	109
O(35)-V(13)-O(48)	85,26(13)	N(10)-C(23)-H(23B)	109
O(37)-V(13)-O(48)	81,77(13)	C(22)-C(23)-H(23B)	109,1
O(36)-V(13)-O(42)	175,59(16)	H(23A)-C(23)-H(23B)	107,8
O(31)-V(13)-O(42)	81,58(12)	C(23)-N(10)-C(24)	112,4(4)
O(35)-V(13)-O(42)	78,85(12)	C(23)-N(10)-H(110)	110(3)
O(37)-V(13)-O(42)	77,32(12)	C(24)-N(10)-H(110)	110(4)
O(48)-V(13)-O(42)	74,41(11)	C(23)-N(10)-H(210)	113(4)
O(36)-V(13)-V(17)	132,50(14)	C(24)-N(10)-H(210)	109(4)
O(31)-V(13)-V(17)	124,78(10)	H(110)-N(10)-H(210)	102(5)
O(35)-V(13)-V(17)	79,43(10)	N(10)-C(24)-C(25)	111,7(4)
O(37)-V(13)-V(17)	78,51(10)	N(10)-C(24)-H(24A)	109,3
O(48)-V(13)-V(17)	31,24(8)	C(25)-C(24)-H(24A)	109,3
O(42)-V(13)-V(17)	43,21(7)	N(10)-C(24)-H(24B)	109,3
O(36)-V(13)-V(11)	135,86(14)	C(25)-C(24)-H(24B)	109,3
O(31)-V(13)-V(11)	33,18(10)	H(24A)-C(24)-H(24B)	107,9
O(35)-V(13)-V(11)	85,76(10)	C(24)-C(25)-C(26)	110,6(4)
O(37)-V(13)-V(11)	83,65(9)	C(24)-C(25)-H(25A)	109,5
O(48)-V(13)-V(11)	122,78(9)	C(26)-C(25)-H(25A)	109,5
O(42)-V(13)-V(11)	48,41(7)	C(24)-C(25)-H(25B)	109,5
V(17)-V(13)-V(11)	91,61(3)	C(26)-C(25)-H(25B)	109,5
O(36)-V(13)-V(12)	134,54(13)	H(25A)-C(25)-H(25B)	108,1
O(31)-V(13)-V(12)	82,70(10)	C(27)-C(26)-C(25)	110,7(4)
O(35)-V(13)-V(12)	32,83(9)	C(27)-C(26)-H(26A)	109,5
O(37)-V(13)-V(12)	123,90(10)	C(25)-C(26)-H(26A)	109,5
O(48)-V(13)-V(12)	82,91(9)	C(27)-C(26)-H(26B)	109,5
O(42)-V(13)-V(12)	46,58(7)	C(25)-C(26)-H(26B)	109,5
V(17)-V(13)-V(12)	61,79(2)	H(26A)-C(26)-H(26B)	108,1
V(11)-V(13)-V(12)	61,23(2)	N(11)-C(27)-C(26)	111,2(4)
O(36)-V(13)-V(14)	132,95(13)	N(11)-C(27)-H(27A)	109,4
O(31)-V(13)-V(14)	80,96(10)	C(26)-C(27)-H(27A)	109,4
O(35)-V(13)-V(14)	124,97(10)	N(11)-C(27)-H(27B)	109,4
O(37)-V(13)-V(14)	31,74(9)	C(26)-C(27)-H(27B)	109,4
O(48)-V(13)-V(14)	80,37(9)	H(27A)-C(27)-H(27B)	108
O(42)-V(13)-V(14)	46,11(7)	C(27)-N(11)-C(28)	114,0(4)
V(17)-V(13)-V(14)	61,54(2)	C(27)-N(11)-H(111)	110(4)
V(11)-V(13)-V(14)	60,18(3)	C(28)-N(11)-H(111)	105(4)
V(12)-V(13)-V(14)	92,49(3)	C(27)-N(11)-H(211)	111(5)
O(38)-V(14)-O(37)	102,45(16)	C(28)-N(11)-H(211)	106(5)
O(38)-V(14)-O(32)	102,89(16)	H(111)-N(11)-H(211)	110(6)
O(37)-V(14)-O(32)	95,43(15)	N(11)-C(28)-C(29)	113,9(4)
O(38)-V(14)-O(49)	99,38(15)	N(11)-C(28)-H(28A)	108,8
O(37)-V(14)-O(49)	91,49(13)	C(29)-C(28)-H(28A)	108,8
O(32)-V(14)-O(49)	154,62(13)	N(11)-C(28)-H(28B)	108,8
O(38)-V(14)-O(39)	100,66(15)	C(29)-C(28)-H(28B)	108,8
O(37)-V(14)-O(39)	155,13(13)	H(28A)-C(28)-H(28B)	107,7
O(32)-V(14)-O(39)	88,27(13)	C(28)-C(29)-C(30)	107,5(4)

O(49)-V(14)-O(39)	75,71(11)	C(28)-C(29)-H(29A)	110,2
O(38)-V(14)-O(42)	174,29(15)	C(30)-C(29)-H(29A)	110,2
O(37)-V(14)-O(42)	81,26(12)	C(28)-C(29)-H(29B)	110,2
O(32)-V(14)-O(42)	80,91(12)	C(30)-C(29)-H(29B)	110,2
O(49)-V(14)-O(42)	76,05(11)	H(29A)-C(29)-H(29B)	108,5
O(39)-V(14)-O(42)	75,04(11)	N(12)-C(30)-C(29)	110,9(5)
O(38)-V(14)-V(18)	89,67(13)	N(12)-C(30)-H(30A)	109,4
O(37)-V(14)-V(18)	131,13(10)	C(29)-C(30)-H(30A)	109,5
O(32)-V(14)-V(18)	128,06(11)	N(12)-C(30)-H(30B)	109,4
O(49)-V(14)-V(18)	39,65(8)	C(29)-C(30)-H(30B)	109,5
O(39)-V(14)-V(18)	39,79(8)	H(30A)-C(30)-H(30B)	108
O(42)-V(14)-V(18)	84,62(8)	C(30)-N(12)-H(112)	108(4)
O(38)-V(14)-V(11)	136,16(13)	C(30)-N(12)-H(212)	114(5)
O(37)-V(14)-V(11)	84,68(10)	H(112)-N(12)-H(212)	109(7)
O(32)-V(14)-V(11)	33,38(10)	C(30)-N(12)-H(312)	109(4)
O(49)-V(14)-V(11)	123,89(9)	H(112)-N(12)-H(312)	105(6)
O(39)-V(14)-V(11)	85,05(9)	H(212)-N(12)-H(312)	111(6)
O(42)-V(14)-V(11)	47,99(7)	H(1W)-OW1-H(2W)	120(7)
V(18)-V(14)-V(11)	118,13(3)	H(3W)-OW2-H(4W)	105(8)
O(38)-V(14)-V(13)	136,54(13)	H(5W)-OW3-H(6W)	102(7)
O(37)-V(14)-V(13)	34,26(10)	H(7W)-OW4-H(8W)	101(6)
O(32)-V(14)-V(13)	83,80(10)	H(9W)-OW5-H(10W)	119(5)
O(49)-V(14)-V(13)	88,39(9)	H(11W)-OW6-H(12W)	119(6)
O(39)-V(14)-V(13)	122,61(8)	H(13W)-OW8-H(15W)	49(7)
O(42)-V(14)-V(13)	47,57(7)	H(13W)-OW8-H(16W)	144(10)
V(18)-V(14)-V(13)	120,07(3)	H(15W)-OW8-H(16W)	124(7)
V(11)-V(14)-V(13)	59,17(2)	H(17W)-OW9-H(18W)	113(6)
O(40)-V(15)-O(33)	105,66(15)	H(20W)-OW10-H(19W)	115(6)
O(40)-V(15)-O(41)	98,17(14)	H(22W)-OW11-H(21W)	119(6)
O(33)-V(15)-O(41)	98,14(14)	H(23W)-OW12-H(24W)	107(9)
O(40)-V(15)-O(39)	96,62(14)	H(25W)-OW13-H(26W)	117(8)
O(33)-V(15)-O(39)	95,17(14)	H(27W)-OW14-H(28W)	115(6)

TABELA A66. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^4$) para a expressão $\exp \{-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$. Desvios-padrão estão em parênteses

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
V(1)	191(4)	199(4)	147(4)	-70(3)	-10(3)	53(3)
V(2)	173(4)	239(4)	133(4)	-60(3)	-75(3)	66(3)
V(3)	264(4)	180(4)	198(4)	-52(3)	6(3)	-22(3)
V(4)	113(3)	241(4)	174(4)	-75(3)	-49(3)	15(3)
V(5)	144(3)	116(3)	144(3)	-61(3)	-41(3)	21(3)
V(6)	128(3)	239(4)	178(4)	-102(3)	-47(3)	24(3)
V(7)	141(3)	129(3)	151(3)	-71(3)	-50(3)	28(3)
V(8)	186(4)	227(4)	136(4)	-30(3)	-72(3)	4(3)
V(9)	239(4)	181(4)	195(4)	-60(3)	-7(3)	-48(3)
V(10)	220(4)	231(4)	167(4)	-118(3)	-8(3)	4(3)
O(1)	302(18)	320(18)	187(17)	-123(14)	26(14)	73(15)
O(2)	241(16)	260(16)	144(15)	-95(13)	-37(13)	44(13)
O(3)	239(16)	219(16)	182(16)	-41(13)	26(13)	14(13)
O(4)	151(14)	207(15)	187(16)	-45(12)	-18(12)	56(12)
O(5)	207(15)	169(14)	181(16)	-85(12)	-18(12)	35(12)
O(6)	240(17)	387(19)	213(17)	-72(15)	-123(14)	61(15)
O(7)	254(17)	188(15)	196(16)	-31(13)	-53(13)	49(13)
O(8)	430(20)	218(17)	330(20)	-52(15)	54(17)	-83(16)
O(9)	182(15)	231(16)	232(17)	-91(13)	-20(13)	-42(12)
O(10)	214(17)	390(20)	283(19)	-130(16)	-133(14)	25(14)
O(11)	155(14)	166(14)	166(15)	-40(12)	-53(12)	40(11)
O(12)	255(16)	144(14)	185(16)	-56(12)	-37(13)	1(12)
O(13)	157(14)	171(14)	148(15)	-84(12)	-34(11)	7(11)
O(14)	141(14)	150(13)	137(14)	-58(11)	-43(11)	36(11)
O(15)	145(14)	139(13)	118(14)	-52(11)	-32(11)	4(11)
O(16)	450(20)	252(18)	310(20)	-49(15)	1(17)	-144(16)
O(17)	293(17)	164(15)	185(16)	-20(12)	-81(13)	8(13)
O(18)	285(18)	380(20)	230(18)	-81(15)	-150(15)	35(15)
O(19)	154(14)	180(14)	168(15)	-85(12)	-78(12)	-2(11)
O(20)	205(15)	154(14)	237(17)	-82(13)	-26(13)	-16(12)
O(21)	157(14)	178(14)	156(15)	-71(12)	-51(12)	59(11)
O(22)	196(17)	470(20)	330(20)	-195(17)	-131(15)	63(15)
O(23)	189(15)	241(16)	254(17)	-121(14)	-19(13)	-47(13)
O(24)	237(16)	266(17)	171(16)	-96(13)	21(13)	-56(13)
O(25)	256(16)	263(16)	122(15)	-101(13)	-59(12)	-29(13)
O(26)	216(15)	186(15)	194(16)	-121(12)	-41(13)	22(12)
O(27)	167(15)	257(16)	245(17)	-144(14)	-38(13)	39(12)
O(28)	295(18)	376(19)	260(19)	-205(16)	7(15)	-6(15)
V(11)	207(4)	243(4)	235(4)	-120(3)	21(3)	5(3)
V(12)	165(4)	190(4)	153(4)	-33(3)	-38(3)	-19(3)
V(13)	201(4)	172(4)	202(4)	-40(3)	-5(3)	-47(3)
V(14)	99(3)	211(4)	228(4)	-89(3)	-37(3)	4(3)
V(15)	136(3)	115(3)	191(4)	-74(3)	-45(3)	20(3)
V(16)	110(3)	171(3)	171(4)	-54(3)	-43(3)	1(3)
V(17)	118(3)	95(3)	173(4)	-57(3)	-43(3)	17(2)
V(18)	125(3)	159(3)	173(4)	-55(3)	-72(3)	18(3)
V(19)	229(4)	142(3)	194(4)	-38(3)	-61(3)	-45(3)
V(20)	152(3)	195(4)	185(4)	-84(3)	-24(3)	32(3)
O(29)	320(20)	470(20)	400(20)	-284(19)	36(17)	38(17)
O(30)	248(17)	251(16)	212(17)	-106(14)	-18(13)	10(13)
O(31)	208(16)	262(17)	201(17)	-65(13)	13(13)	-50(13)
O(32)	136(15)	262(16)	295(18)	-138(14)	-28(13)	25(12)
O(33)	222(16)	184(15)	257(17)	-125(13)	-38(13)	41(12)
O(34)	244(17)	289(17)	250(18)	-31(14)	-116(14)	-18(14)
O(35)	247(16)	177(15)	196(16)	-12(12)	-55(13)	-18(12)

O(36)	303(19)	237(17)	320(20)	-39(15)	-50(15)	-81(14)
O(37)	163(15)	221(15)	251(17)	-93(13)	-41(13)	-47(12)
O(38)	151(16)	346(19)	370(20)	-152(16)	-112(14)	34(13)
O(39)	140(14)	147(14)	213(16)	-85(12)	-71(12)	45(11)
O(40)	203(15)	143(14)	246(17)	-86(12)	-59(13)	1(12)
O(41)	151(14)	158(14)	198(16)	-75(12)	-60(12)	1(11)
O(42)	107(13)	147(13)	155(15)	-46(11)	-21(11)	10(11)
O(43)	109(13)	121(13)	159(15)	-50(11)	-41(11)	3(10)
O(44)	350(20)	204(16)	278(19)	-22(14)	-69(15)	-97(14)
O(45)	163(15)	164(14)	214(16)	-64(12)	-39(12)	-50(11)
O(46)	158(15)	304(18)	262(18)	-56(14)	-78(13)	-2(13)
O(47)	132(14)	125(13)	161(15)	-45(11)	-40(11)	17(11)
O(48)	188(15)	135(14)	227(16)	-59(12)	-54(12)	-16(11)
O(49)	131(14)	166(14)	173(15)	-80(12)	-54(11)	6(11)
O(50)	212(16)	259(17)	271(18)	-63(14)	-147(14)	39(13)
O(51)	169(15)	177(14)	192(16)	-39(12)	-89(12)	16(12)
O(52)	180(15)	203(15)	182(16)	-48(12)	-42(12)	-13(12)
O(53)	111(14)	183(14)	216(16)	-87(12)	-19(12)	17(11)
O(54)	147(14)	137(14)	235(16)	-93(12)	-42(12)	33(11)
O(55)	178(15)	225(15)	194(16)	-98(13)	-70(12)	16(12)
O(56)	241(17)	304(18)	278(19)	-151(15)	-21(14)	56(14)
N(1)	600(30)	300(20)	510(30)	-160(20)	-160(30)	-10(20)
C(1)	680(40)	300(30)	460(40)	-90(30)	-10(30)	20(30)
C(2)	390(30)	250(30)	420(30)	-120(20)	-120(30)	60(20)
C(3)	360(30)	190(20)	430(30)	-100(20)	-130(20)	60(20)
N(2)	300(20)	210(20)	310(20)	-124(18)	-91(19)	5(17)
C(4)	340(30)	270(30)	460(30)	-120(20)	-200(20)	-20(20)
C(5)	300(30)	300(30)	340(30)	-80(20)	-90(20)	0(20)
C(6)	320(30)	280(30)	440(30)	-110(20)	-150(20)	0(20)
C(7)	350(30)	280(20)	270(30)	-60(20)	-120(20)	0(20)
N(3)	230(20)	290(20)	200(20)	-41(17)	-68(18)	-44(17)
C(8)	300(30)	250(20)	270(30)	-30(20)	-70(20)	20(20)
C(9)	400(30)	390(30)	280(30)	-150(20)	-110(20)	10(20)
C(10)	320(30)	380(30)	500(40)	-210(30)	-130(30)	10(20)
N(4)	380(30)	350(30)	380(30)	-150(20)	-60(20)	20(20)
N(5)	250(20)	300(20)	290(20)	-26(19)	-134(19)	-58(18)
C(11)	210(20)	270(20)	330(30)	-50(20)	-20(20)	-53(19)
C(12)	180(20)	300(30)	370(30)	-90(20)	20(20)	-38(19)
C(13)	270(30)	300(30)	320(30)	-150(20)	20(20)	10(20)
N(6)	210(20)	220(20)	280(20)	-93(17)	-20(17)	-4(16)
C(14)	250(20)	180(20)	350(30)	-80(20)	-40(20)	-23(18)
C(15)	210(20)	200(20)	320(30)	-74(19)	-50(20)	16(18)
C(16)	240(20)	150(20)	320(30)	-23(19)	-40(20)	37(18)
C(17)	210(20)	200(20)	370(30)	-80(20)	-40(20)	9(18)
N(7)	200(20)	230(20)	330(20)	-94(18)	-33(17)	23(16)
C(18)	280(30)	360(30)	300(30)	-110(20)	-10(20)	70(20)
C(19)	220(20)	390(30)	360(30)	-30(20)	-20(20)	30(20)
C(20)	230(30)	320(30)	470(30)	-40(20)	-90(20)	-60(20)
N(8)	310(30)	390(30)	340(30)	-20(20)	-110(20)	-120(20)
N(9)	300(20)	360(30)	370(30)	50(20)	-140(20)	-10(20)
C(21)	300(30)	310(30)	240(30)	-30(20)	-40(20)	-20(20)
C(22)	430(30)	320(30)	290(30)	-70(20)	-130(20)	100(20)
C(23)	340(30)	270(30)	530(40)	-140(20)	-230(30)	60(20)
N(10)	240(20)	240(20)	310(20)	-122(18)	-105(18)	25(16)
C(24)	290(30)	230(20)	330(30)	-100(20)	-90(20)	14(19)
C(25)	310(30)	290(20)	310(30)	-140(20)	-100(20)	70(20)
C(26)	400(30)	190(20)	430(30)	-150(20)	-140(20)	80(20)
C(27)	500(30)	220(20)	340(30)	-90(20)	-130(30)	-30(20)
N(11)	290(20)	184(19)	350(20)	-94(17)	-122(19)	63(17)
C(28)	300(30)	250(20)	320(30)	-100(20)	-30(20)	20(20)

C(29)	320(30)	220(20)	290(30)	-80(20)	-60(20)	80(20)
C(30)	330(30)	300(30)	330(30)	-130(20)	-80(20)	60(20)
N(12)	480(30)	370(30)	360(30)	-180(20)	-130(20)	90(20)
OW1	600(30)	530(30)	520(30)	-30(20)	-170(30)	0(20)
OW2	380(20)	290(20)	470(30)	-141(19)	-166(19)	-19(17)
OW3	400(20)	280(20)	400(20)	-153(19)	-186(19)	-3(17)
OW4	450(30)	430(30)	540(30)	-330(20)	-40(20)	-80(20)
OW5	690(30)	350(20)	450(30)	-190(20)	-200(20)	80(20)
OW6	590(40)	740(40)	1360(70)	-470(50)	-140(40)	-40(30)
OW7	430(30)	1200(50)	900(50)	-540(40)	-170(30)	60(30)
OW8	410(30)	570(30)	1080(50)	-220(30)	-150(30)	190(20)
OW9	3040(180)	1390(90)	830(70)	-670(60)	-290(90)	300(100)
OW10	450(30)	670(30)	720(40)	-410(30)	-90(30)	-20(20)
OW11	1060(50)	510(30)	440(30)	-170(20)	-100(30)	120(30)
OW12	350(30)	260(20)	1280(50)	-100(30)	-280(30)	-10(20)
OW13	420(20)	360(20)	400(20)	-260(19)	-16(19)	-109(18)
OW14	640(30)	940(40)	460(30)	-210(30)	-100(20)	160(30)

TABELA A67. Coordenadas de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(iso)
H(1A)	10958	-1967	3984	60
H(1B)	9638	-2276	4074	60
H(2A)	9926	-1095	3268	41
H(2B)	9597	-1694	2978	41
H(3A)	12053	-1370	2848	38
H(3B)	11437	-1651	2386	38
H(4A)	9532	-369	2106	40
H(4B)	10255	-706	1587	40
H(5A)	11123	440	942	38
H(5B)	10639	790	1491	38
H(6A)	9242	433	693	41
H(6B)	8607	581	1335	41
H(7A)	10121	1687	327	36
H(7B)	8724	1644	317	36
H(8A)	8471	2977	459	35
H(8B)	9899	2930	365	35
H(9A)	9829	3058	1393	41
H(9B)	8405	3113	1480	41
H(10A)	9421	4298	1139	45
H(10B)	9953	4194	463	45
H(11A)	-1317	1108	3941	34
H(11B)	-1138	990	4663	34
H(12A)	-2989	1628	4809	36
H(12B)	-3048	1796	4064	36
H(13A)	-2304	2838	4236	35
H(13B)	-1187	2358	4485	35
H(14A)	371	3178	3607	32
H(14B)	-693	3740	3403	32
H(15A)	-232	3780	2334	30
H(15B)	656	3095	2515	30
H(16A)	1115	4534	2554	31
H(16B)	2000	3849	2745	31
H(17A)	2412	3860	1675	32
H(17B)	1410	4471	1470	32
H(18A)	3148	5208	608	39
H(18B)	4198	4692	904	39
H(19A)	4975	5883	341	42
H(19B)	4975	5701	1095	42
H(20A)	3108	6534	475	43
H(20B)	3311	6434	1189	43
H(21A)	6459	5386	5429	36
H(21B)	7832	5146	5342	36
H(22A)	8112	5467	6229	42
H(22B)	6722	5641	6379	42
H(23A)	8040	6729	5817	43
H(23B)	8211	6489	5190	43
H(24A)	7203	7650	4522	33
H(24B)	7338	7901	5117	33
H(25A)	5326	8209	5272	34
H(25B)	5038	7819	4789	34
H(26A)	5244	9195	4340	39
H(26B)	6652	9068	4311	39
H(27A)	6539	8310	3643	42
H(27B)	5194	8585	3605	42
H(28A)	7580	9008	2460	35
H(28B)	6969	9768	2099	35

H(29A)	5097	9065	2361	34
H(29B)	5866	8326	2589	34
H(30A)	6157	9412	1302	38
H(30B)	7149	8797	1510	38
H(2N1)	10370(150)	-3100(30)	4020(90)	1500(1800)
H(1N2)	11340(60)	-170(40)	2370(30)	47(19)
H(2N2)	12010(70)	-330(40)	1740(40)	70(20)
H(1N3)	9570(60)	1920(30)	1320(30)	42(17)
H(2N3)	8310(60)	1830(30)	1280(30)	42(17)
H(1N4)	8270(80)	4960(50)	350(40)	100(30)
H(2N4)	7840(70)	4160(50)	390(40)	80(30)
H(3N4)	7500(80)	4370(40)	990(40)	80(30)
H(1N5)	-3110(50)	450(30)	4400(30)	34(15)
H(2N5)	-2150(60)	-100(40)	4600(30)	46(18)
H(3N5)	-2900(60)	270(40)	5100(40)	60(20)
H(1N6)	-1620(50)	2740(30)	3210(30)	23(13)
H(2N6)	-710(60)	2250(40)	3400(30)	60(20)
H(1N7)	3460(50)	4760(30)	1930(30)	39(16)
H(2N7)	2520(60)	5290(40)	1660(30)	43(18)
H(1N8)	3980(70)	7590(40)	670(40)	70(20)
H(2N8)	4720(70)	7300(40)	50(40)	70(20)
H(3N8)	5140(80)	7060(50)	660(40)	90(30)
H(1N9)	6010(90)	4430(50)	6320(50)	108
H(2N9)	7350(60)	4250(40)	6390(30)	48(18)
H(3N9)	6900(70)	4110(40)	5900(30)	80(30)
H(110)	6150(50)	6640(30)	5240(30)	23(14)
H(210)	6000(50)	6880(30)	5740(30)	27
H(111)	7180(60)	9610(30)	3170(30)	48(17)
H(211)	5890(60)	9750(40)	3030(30)	60(20)
H(112)	4740(70)	8440(40)	1570(40)	70(20)
H(212)	5730(70)	8400(40)	1024(14)	70(20)
H(312)	5740(70)	7830(50)	1740(40)	80(30)
H(3W)	-2760(80)	3690(50)	2510(40)	80(30)
H(4W)	-3020(80)	3090(50)	2450(40)	80(30)
H(5W)	4550(70)	4000(50)	2760(40)	70(30)
H(6W)	4830(70)	4690(40)	2630(40)	70(30)
H(7W)	5930(70)	4520(40)	1930(40)	70(20)
H(8W)	6930(60)	5010(40)	1620(30)	50(20)
H(9W)	7450(60)	6250(30)	-380(30)	70(30)
H(10W)	7990(60)	6160(30)	170(30)	60(20)
H(1W)	9980(140)	-4100(110)	4970(140)	440(170)
H(2W)	11170(60)	-3980(100)	5060(90)	260(90)
H(11W)	13370(80)	7770(40)	1510(30)	70(30)
H(12W)	13600(200)	8440(140)	920(120)	700(300)
H(13W)	2600(140)	6880(80)	4510(190)	800(300)
H(14W)	3790(30)	6630(50)	4610(50)	90(30)
H(15W)	3650(70)	7500(50)	3170(30)	60(30)
H(16W)	3710(100)	7270(140)	2600(80)	420(160)
H(17W)	2600(120)	9300(120)	300(200)	1700(400)
H(18W)	3730(30)	9760(60)	40(60)	140(40)
H(20W)	3360(40)	9840(20)	1013(16)	10(12)
H(19W)	4100(200)	9730(80)	1500(90)	600(200)
H(22W)	3820(30)	11100(40)	-120(30)	50(20)
H(21W)	2840(130)	11490(130)	140(80)	470(170)
H(23W)	8380(70)	10550(40)	2930(40)	50(30)
H(25W)	4850(70)	12690(50)	3390(40)	70(30)
H(24W)	9200(110)	10160(60)	3200(60)	140(40)
H(26W)	5560(80)	13190(50)	3430(40)	90(30)
H(27W)	290(100)	10700(150)	5600(70)	550(190)
H(28W)	1150(60)	10940(40)	5960(20)	180(20)

H(1N1)	11110(150)	-3060(90)	3390(60)	2000(1600)
H(3N1)	11570(110)	-2760(80)	3830(120)	400(140)

TABELA A68. Ângulos de torção em °. Desvios-padrão estão em parênteses

O(6)-V(2)-O(2)-V(1)	174,91(18)	O(37)-V(14)-O(32)-V(11)	-71,73(19)
O(7)-V(2)-O(2)-V(1)	71,24(18)	O(49)-V(14)-O(32)-V(11)	33,4(4)
O(13)-V(2)-O(2)-V(1)	-85,16(17)	O(39)-V(14)-O(32)-V(11)	83,62(17)
O(21)-V(2)-O(2)-V(1)	-28,8(4)	O(42)-V(14)-O(32)-V(11)	8,49(16)
O(14)-V(2)-O(2)-V(1)	-9,08(16)	V(18)-V(14)-O(32)-V(11)	84,26(18)
V(6)-V(2)-O(2)-V(1)	-85,27(19)	V(13)-V(14)-O(32)-V(11)	-39,45(15)
V(3)-V(2)-O(2)-V(1)	39,60(15)	O(29)-V(11)-O(32)-V(14)	176,8(2)
O(1)-V(1)-O(2)-V(2)	-177,41(18)	O(31)-V(11)-O(32)-V(14)	72,58(18)
O(3)-V(1)-O(2)-V(2)	-72,35(18)	O(30)-V(11)-O(32)-V(14)	-18,0(4)
O(4)-V(1)-O(2)-V(2)	25,8(4)	O(33)-V(11)-O(32)-V(14)	-83,92(18)
O(5)-V(1)-O(2)-V(2)	84,45(17)	O(42)-V(11)-O(32)-V(14)	-8,32(15)
O(14)-V(1)-O(2)-V(2)	8,89(15)	V(15)-V(11)-O(32)-V(14)	-52,72(15)
V(3)-V(1)-O(2)-V(2)	-39,99(15)	V(13)-V(11)-O(32)-V(14)	40,09(15)
V(5)-V(1)-O(2)-V(2)	53,30(15)	O(40)-V(15)-O(33)-V(11)	-178,22(15)
V(4)-V(1)-O(2)-V(2)	8,9(2)	O(41)-V(15)-O(33)-V(11)	80,88(17)
O(1)-V(1)-O(3)-V(3)	179,72(19)	O(39)-V(15)-O(33)-V(11)	-79,85(16)
O(2)-V(1)-O(3)-V(3)	76,66(19)	O(43)-V(15)-O(33)-V(11)	-6,3(7)
O(4)-V(1)-O(3)-V(3)	-78,78(19)	O(42)-V(15)-O(33)-V(11)	0,01(15)
O(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-1,7(5)	V(19)-V(15)-O(33)-V(11)	-177,23(6)
O(14)-V(1)-O(3)-V(3)	-1,35(17)	O(34)-V(12)-O(35)-V(13)	-175,24(18)
V(5)-V(1)-O(3)-V(3)	-2,1(2)	O(30)-V(12)-O(35)-V(13)	-70,07(19)
V(2)-V(1)-O(3)-V(3)	45,36(15)	O(41)-V(12)-O(35)-V(13)	30,3(4)
V(4)-V(1)-O(3)-V(3)	-47,90(15)	O(47)-V(12)-O(35)-V(13)	84,34(17)
O(8)-V(3)-O(3)-V(1)	179,9(2)	O(42)-V(12)-O(35)-V(13)	9,39(16)
O(7)-V(3)-O(3)-V(1)	-76,41(19)	V(16)-V(12)-O(35)-V(13)	84,30(18)
O(9)-V(3)-O(3)-V(1)	78,23(19)	O(36)-V(13)-O(35)-V(12)	175,18(19)
O(20)-V(3)-O(3)-V(1)	5,1(5)	O(31)-V(13)-O(35)-V(12)	71,55(19)
O(14)-V(3)-O(3)-V(1)	1,34(16)	O(37)-V(13)-O(35)-V(12)	-25,7(4)
V(7)-V(3)-O(3)-V(1)	2,3(2)	O(48)-V(13)-O(35)-V(12)	-84,27(18)
V(2)-V(3)-O(3)-V(1)	-45,19(15)	O(42)-V(13)-O(35)-V(12)	-9,25(16)
O(10)-V(4)-O(4)-V(1)	-174,74(18)	V(17)-V(13)-O(35)-V(12)	-53,28(15)
O(9)-V(4)-O(4)-V(1)	-69,89(18)	V(11)-V(13)-O(35)-V(12)	39,15(15)
O(19)-V(4)-O(4)-V(1)	32,0(4)	V(14)-V(13)-O(35)-V(12)	-9,5(2)
O(11)-V(4)-O(4)-V(1)	85,49(17)	O(38)-V(14)-O(37)-V(13)	175,11(18)
O(14)-V(4)-O(4)-V(1)	9,85(15)	O(32)-V(14)-O(37)-V(13)	70,60(18)
V(8)-V(4)-O(4)-V(1)	85,35(17)	O(49)-V(14)-O(37)-V(13)	-84,95(17)
O(1)-V(1)-O(4)-V(4)	176,44(18)	O(39)-V(14)-O(37)-V(13)	-27,0(4)
O(3)-V(1)-O(4)-V(4)	71,59(18)	O(42)-V(14)-O(37)-V(13)	-9,31(15)
O(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-26,6(4)	V(18)-V(14)-O(37)-V(13)	-84,23(19)
O(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-85,32(17)	V(11)-V(14)-O(37)-V(13)	38,95(14)
O(14)-V(1)-O(4)-V(4)	-9,70(15)	O(33)-V(15)-O(40)-V(19)	179,13(15)
V(3)-V(1)-O(4)-V(4)	38,99(14)	O(41)-V(15)-O(40)-V(19)	-79,98(16)
V(5)-V(1)-O(4)-V(4)	-54,30(14)	O(39)-V(15)-O(40)-V(19)	81,85(15)
V(2)-V(1)-O(4)-V(4)	-10,2(2)	O(43)-V(15)-O(40)-V(19)	1,11(14)
O(12)-V(5)-O(5)-V(1)	178,77(15)	O(42)-V(15)-O(40)-V(19)	7,2(7)
O(11)-V(5)-O(5)-V(1)	-79,78(16)	V(11)-V(15)-O(40)-V(19)	177,30(6)
O(13)-V(5)-O(5)-V(1)	80,90(16)	O(40)-V(15)-O(41)-V(12)	-178,50(15)
O(14)-V(5)-O(5)-V(1)	1,08(15)	O(33)-V(15)-O(41)-V(12)	-71,29(16)
O(15)-V(5)-O(5)-V(1)	8,0(6)	O(39)-V(15)-O(41)-V(12)	52,8(4)
V(9)-V(5)-O(5)-V(1)	177,56(6)	O(43)-V(15)-O(41)-V(12)	94,43(14)
O(6)-V(2)-O(7)-V(3)	-176,24(18)	O(42)-V(15)-O(41)-V(12)	14,29(13)
O(2)-V(2)-O(7)-V(3)	-71,74(19)	V(19)-V(15)-O(41)-V(12)	142,20(12)
O(13)-V(2)-O(7)-V(3)	32,8(4)	V(11)-V(15)-O(41)-V(12)	-34,03(12)
O(21)-V(2)-O(7)-V(3)	85,21(17)	O(40)-V(15)-O(41)-V(16)	75,16(16)
O(14)-V(2)-O(7)-V(3)	9,00(16)	O(33)-V(15)-O(41)-V(16)	-177,62(14)
V(6)-V(2)-O(7)-V(3)	85,43(18)	O(39)-V(15)-O(41)-V(16)	-53,5(4)
V(1)-V(2)-O(7)-V(3)	-39,50(15)	O(43)-V(15)-O(41)-V(16)	-11,91(13)
O(8)-V(3)-O(7)-V(2)	175,59(19)	O(42)-V(15)-O(41)-V(16)	-92,05(14)
O(3)-V(3)-O(7)-V(2)	71,35(18)	V(19)-V(15)-O(41)-V(16)	35,87(11)

O(9)-V(3)-O(7)-V(2)	-20,7(4)	V(11)-V(15)-O(41)-V(16)	-140,37(11)
O(20)-V(3)-O(7)-V(2)	-84,61(17)	O(46)-V(16)-O(45)-V(19)	-173,11(17)
O(14)-V(3)-O(7)-V(2)	-8,73(15)	O(53)-V(16)-O(45)-V(19)	-69,24(17)
V(1)-V(3)-O(7)-V(2)	39,63(15)	O(47)-V(16)-O(45)-V(19)	38,4(4)
V(7)-V(3)-O(7)-V(2)	-53,60(15)	O(41)-V(16)-O(45)-V(19)	86,55(16)
O(10)-V(4)-O(9)-V(3)	176,40(18)	O(43)-V(16)-O(45)-V(19)	11,14(15)
O(4)-V(4)-O(9)-V(3)	71,29(18)	V(12)-V(16)-O(45)-V(19)	87,98(16)
O(19)-V(4)-O(9)-V(3)	-84,29(17)	V(20)-V(16)-O(45)-V(19)	-36,81(13)
O(11)-V(4)-O(9)-V(3)	-28,6(4)	O(44)-V(19)-O(45)-V(16)	174,86(18)
O(14)-V(4)-O(9)-V(3)	-8,16(15)	O(52)-V(19)-O(45)-V(16)	70,87(17)
V(8)-V(4)-O(9)-V(3)	-83,13(19)	O(51)-V(19)-O(45)-V(16)	-27,2(4)
V(1)-V(4)-O(9)-V(3)	39,81(14)	O(40)-V(19)-O(45)-V(16)	-86,57(16)
O(5)-V(5)-O(11)-V(8)	-179,52(14)	O(43)-V(19)-O(45)-V(16)	-10,94(14)
O(12)-V(5)-O(11)-V(8)	-70,91(16)	V(15)-V(19)-O(45)-V(16)	-55,09(13)
O(13)-V(5)-O(11)-V(8)	53,7(4)	V(20)-V(19)-O(45)-V(16)	37,61(14)
O(14)-V(5)-O(11)-V(8)	94,32(14)	V(18)-V(19)-O(45)-V(16)	-11,6(2)
O(15)-V(5)-O(11)-V(8)	14,87(13)	O(48)-V(17)-O(47)-V(16)	-178,87(14)
V(1)-V(5)-O(11)-V(8)	142,02(12)	O(54)-V(17)-O(47)-V(16)	-70,02(15)
V(9)-V(5)-O(11)-V(8)	-33,92(12)	O(49)-V(17)-O(47)-V(16)	51,9(4)
O(5)-V(5)-O(11)-V(4)	72,36(16)	O(42)-V(17)-O(47)-V(16)	94,47(14)
O(12)-V(5)-O(11)-V(4)	-179,03(14)	O(43)-V(17)-O(47)-V(16)	14,96(12)
O(13)-V(5)-O(11)-V(4)	-54,4(4)	V(13)-V(17)-O(47)-V(16)	142,90(11)
O(14)-V(5)-O(11)-V(4)	-13,81(13)	V(20)-V(17)-O(47)-V(16)	-32,84(11)
O(15)-V(5)-O(11)-V(4)	-93,25(14)	O(48)-V(17)-O(47)-V(12)	73,34(15)
V(1)-V(5)-O(11)-V(4)	33,90(12)	O(54)-V(17)-O(47)-V(12)	-177,81(14)
V(9)-V(5)-O(11)-V(4)	-142,05(11)	O(49)-V(17)-O(47)-V(12)	-55,9(4)
O(5)-V(5)-O(12)-V(9)	-178,86(15)	O(42)-V(17)-O(47)-V(12)	-13,32(13)
O(11)-V(5)-O(12)-V(9)	79,50(17)	O(43)-V(17)-O(47)-V(12)	-92,83(13)
O(13)-V(5)-O(12)-V(9)	-80,67(16)	V(13)-V(17)-O(47)-V(12)	35,11(11)
O(14)-V(5)-O(12)-V(9)	-8,1(6)	V(20)-V(17)-O(47)-V(12)	-140,64(11)
O(15)-V(5)-O(12)-V(9)	-1,11(15)	O(54)-V(17)-O(48)-V(13)	179,73(14)
V(1)-V(5)-O(12)-V(9)	-177,46(6)	O(47)-V(17)-O(48)-V(13)	-78,64(16)
O(18)-V(8)-O(17)-V(9)	175,12(18)	O(49)-V(17)-O(48)-V(13)	82,86(15)
O(25)-V(8)-O(17)-V(9)	71,66(18)	O(42)-V(17)-O(48)-V(13)	2,48(15)
O(11)-V(8)-O(17)-V(9)	-83,13(18)	O(43)-V(17)-O(48)-V(13)	8,3(6)
O(19)-V(8)-O(17)-V(9)	-25,2(4)	V(20)-V(17)-O(48)-V(13)	177,39(6)
O(15)-V(8)-O(17)-V(9)	-7,10(16)	O(50)-V(18)-O(51)-V(19)	175,24(18)
V(4)-V(8)-O(17)-V(9)	-82,41(19)	O(55)-V(18)-O(51)-V(19)	71,38(18)
V(10)-V(8)-O(17)-V(9)	40,73(15)	O(39)-V(18)-O(51)-V(19)	-84,34(17)
O(16)-V(9)-O(17)-V(8)	-177,46(19)	O(49)-V(18)-O(51)-V(19)	-25,2(4)
O(24)-V(9)-O(17)-V(8)	-73,12(19)	O(43)-V(18)-O(51)-V(19)	-8,52(15)
O(23)-V(9)-O(17)-V(8)	18,1(4)	V(14)-V(18)-O(51)-V(19)	-83,20(18)
O(12)-V(9)-O(17)-V(8)	82,44(18)	V(20)-V(18)-O(51)-V(19)	40,17(14)
O(15)-V(9)-O(17)-V(8)	6,88(15)	O(44)-V(19)-O(51)-V(18)	-177,18(19)
V(10)-V(9)-O(17)-V(8)	-41,14(15)	O(52)-V(19)-O(51)-V(18)	-73,63(18)
V(5)-V(9)-O(17)-V(8)	51,54(15)	O(45)-V(19)-O(51)-V(18)	24,8(4)
O(26)-V(7)-O(20)-V(3)	-179,43(15)	O(40)-V(19)-O(51)-V(18)	84,22(17)
O(21)-V(7)-O(20)-V(3)	-79,16(16)	O(43)-V(19)-O(51)-V(18)	8,49(15)
O(19)-V(7)-O(20)-V(3)	80,59(16)	V(15)-V(19)-O(51)-V(18)	52,61(14)
O(15)-V(7)-O(20)-V(3)	-0,7(6)	V(20)-V(19)-O(51)-V(18)	-40,67(14)
O(14)-V(7)-O(20)-V(3)	0,75(15)	V(16)-V(19)-O(51)-V(18)	7,2(2)
V(10)-V(7)-O(20)-V(3)	-179,64(7)	O(44)-V(19)-O(52)-V(20)	177,44(17)
O(22)-V(6)-O(23)-V(9)	-175,49(18)	O(45)-V(19)-O(52)-V(20)	-79,45(17)
O(27)-V(6)-O(23)-V(9)	-72,16(18)	O(51)-V(19)-O(52)-V(20)	75,92(17)
O(13)-V(6)-O(23)-V(9)	83,21(17)	O(40)-V(19)-O(52)-V(20)	0,6(4)
O(21)-V(6)-O(23)-V(9)	26,5(4)	O(43)-V(19)-O(52)-V(20)	-1,62(15)
O(15)-V(6)-O(23)-V(9)	7,22(15)	V(15)-V(19)-O(52)-V(20)	-1,5(2)
V(2)-V(6)-O(23)-V(9)	83,32(18)	V(16)-V(19)-O(52)-V(20)	-47,69(13)
O(16)-V(9)-O(23)-V(6)	177,32(19)	V(18)-V(19)-O(52)-V(20)	45,09(13)
O(24)-V(9)-O(23)-V(6)	73,24(18)	O(56)-V(20)-O(52)-V(19)	179,11(17)

O(17)-V(9)-O(23)-V(6)	-18,2(4)	O(55)-V(20)-O(52)-V(19)	-77,09(17)
O(12)-V(9)-O(23)-V(6)	-82,52(17)	O(53)-V(20)-O(52)-V(19)	78,61(17)
O(15)-V(9)-O(23)-V(6)	-6,99(15)	O(54)-V(20)-O(52)-V(19)	7,1(4)
V(10)-V(9)-O(23)-V(6)	40,88(14)	O(43)-V(20)-O(52)-V(19)	1,61(15)
V(5)-V(9)-O(23)-V(6)	-51,53(14)	V(17)-V(20)-O(52)-V(19)	3,5(2)
V(8)-V(9)-O(23)-V(6)	-6,7(2)	V(18)-V(20)-O(52)-V(19)	-45,65(14)
O(28)-V(10)-O(24)-V(9)	-179,53(19)	V(16)-V(20)-O(52)-V(19)	47,71(14)
O(25)-V(10)-O(24)-V(9)	-76,37(19)	O(46)-V(16)-O(53)-V(20)	176,54(17)
O(27)-V(10)-O(24)-V(9)	78,99(19)	O(45)-V(16)-O(53)-V(20)	73,01(17)
O(26)-V(10)-O(24)-V(9)	6,1(5)	O(47)-V(16)-O(53)-V(20)	-83,15(16)
O(15)-V(10)-O(24)-V(9)	1,68(17)	O(41)-V(16)-O(53)-V(20)	-21,9(4)
V(7)-V(10)-O(24)-V(9)	2,9(2)	O(43)-V(16)-O(53)-V(20)	-6,45(15)
V(8)-V(10)-O(24)-V(9)	-45,17(15)	V(12)-V(16)-O(53)-V(20)	-82,11(18)
O(16)-V(9)-O(24)-V(10)	178,7(2)	V(19)-V(16)-O(53)-V(20)	41,09(13)
O(17)-V(9)-O(24)-V(10)	75,90(19)	O(48)-V(17)-O(54)-V(20)	-177,80(14)
O(23)-V(9)-O(24)-V(10)	-79,05(19)	O(47)-V(17)-O(54)-V(20)	80,58(16)
O(12)-V(9)-O(24)-V(10)	-2,6(4)	O(49)-V(17)-O(54)-V(20)	-79,18(16)
O(15)-V(9)-O(24)-V(10)	-1,64(16)	O(42)-V(17)-O(54)-V(20)	-8,2(6)
V(5)-V(9)-O(24)-V(10)	-1,3(2)	O(43)-V(17)-O(54)-V(20)	0,18(14)
V(8)-V(9)-O(24)-V(10)	44,83(15)	V(13)-V(17)-O(54)-V(20)	-177,50(6)
O(18)-V(8)-O(25)-V(10)	-174,69(18)	O(50)-V(18)-O(55)-V(20)	-175,51(18)
O(17)-V(8)-O(25)-V(10)	-69,88(18)	O(51)-V(18)-O(55)-V(20)	-71,61(18)
O(11)-V(8)-O(25)-V(10)	33,4(4)	O(39)-V(18)-O(55)-V(20)	27,8(4)
O(19)-V(8)-O(25)-V(10)	86,26(17)	O(49)-V(18)-O(55)-V(20)	83,55(17)
O(15)-V(8)-O(25)-V(10)	10,64(15)	O(43)-V(18)-O(55)-V(20)	7,54(15)
V(4)-V(8)-O(25)-V(10)	85,49(18)	V(14)-V(18)-O(55)-V(20)	83,97(18)
V(9)-V(8)-O(25)-V(10)	-38,22(15)	V(19)-V(18)-O(55)-V(20)	-39,87(14)
O(28)-V(10)-O(25)-V(8)	175,26(18)	O(56)-V(20)-O(55)-V(18)	178,01(18)
O(24)-V(10)-O(25)-V(8)	71,03(18)	O(52)-V(20)-O(55)-V(18)	73,02(18)
O(27)-V(10)-O(25)-V(8)	-28,0(4)	O(53)-V(20)-O(55)-V(18)	-19,5(4)
O(26)-V(10)-O(25)-V(8)	-86,34(17)	O(54)-V(20)-O(55)-V(18)	-83,00(17)
O(15)-V(10)-O(25)-V(8)	-10,50(15)	O(43)-V(20)-O(55)-V(18)	-7,40(15)
V(7)-V(10)-O(25)-V(8)	-55,12(14)	V(19)-V(20)-O(55)-V(18)	40,71(15)
V(9)-V(10)-O(25)-V(8)	38,85(15)	V(17)-V(20)-O(55)-V(18)	-52,15(14)
O(20)-V(7)-O(26)-V(10)	-179,82(14)	V(16)-V(20)-O(55)-V(18)	-7,8(2)
O(21)-V(7)-O(26)-V(10)	80,77(16)	N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-55,6(8)
O(19)-V(7)-O(26)-V(10)	-79,73(15)	C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-154,7(5)
O(15)-V(7)-O(26)-V(10)	0,49(14)	C(2)-C(3)-N(2)-C(4)	-59,1(6)
O(14)-V(7)-O(26)-V(10)	-0,5(6)	C(3)-N(2)-C(4)-C(5)	-172,7(4)
V(3)-V(7)-O(26)-V(10)	179,56(6)	N(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-169,4(5)
O(22)-V(6)-O(27)-V(10)	175,11(19)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	165,6(5)
O(23)-V(6)-O(27)-V(10)	71,01(18)	C(5)-C(6)-C(7)-N(3)	-76,2(6)
O(13)-V(6)-O(27)-V(10)	-27,8(4)	C(6)-C(7)-N(3)-C(8)	175,4(4)
O(21)-V(6)-O(27)-V(10)	-85,60(17)	C(7)-N(3)-C(8)-C(9)	-167,1(4)
O(15)-V(6)-O(27)-V(10)	-9,37(15)	N(3)-C(8)-C(9)-C(10)	179,4(4)
V(2)-V(6)-O(27)-V(10)	-84,30(19)	C(8)-C(9)-C(10)-N(4)	70,0(6)
O(34)-V(12)-O(30)-V(11)	177,01(18)	N(5)-C(11)-C(12)-C(13)	174,2(4)
O(35)-V(12)-O(30)-V(11)	72,34(19)	C(11)-C(12)-C(13)-N(6)	64,8(6)
O(41)-V(12)-O(30)-V(11)	-82,54(18)	C(12)-C(13)-N(6)-C(14)	-173,2(4)
O(47)-V(12)-O(30)-V(11)	-24,0(4)	C(13)-N(6)-C(14)-C(15)	-177,2(4)
O(42)-V(12)-O(30)-V(11)	-7,16(16)	N(6)-C(14)-C(15)-C(16)	-167,8(4)
V(16)-V(12)-O(30)-V(11)	-80,7(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	179,3(4)
V(13)-V(12)-O(30)-V(11)	41,15(15)	C(15)-C(16)-C(17)-N(7)	172,4(4)
O(36)-V(13)-O(31)-V(11)	179,58(19)	C(16)-C(17)-N(7)-C(18)	174,1(4)
O(35)-V(13)-O(31)-V(11)	-77,54(19)	C(17)-N(7)-C(18)-C(19)	171,8(4)
O(37)-V(13)-O(31)-V(11)	77,86(18)	N(7)-C(18)-C(19)-C(20)	-63,4(6)
O(48)-V(13)-O(31)-V(11)	7,6(4)	C(18)-C(19)-C(20)-N(8)	-170,3(5)
O(42)-V(13)-O(31)-V(11)	0,72(16)	N(9)-C(21)-C(22)-C(23)	-174,6(4)
V(17)-V(13)-O(31)-V(11)	1,7(2)	C(21)-C(22)-C(23)-N(10)	74,4(6)
V(12)-V(13)-O(31)-V(11)	-46,31(15)	C(22)-C(23)-N(10)-C(24)	-176,9(4)

V(14)-V(13)-O(31)-V(11)	47,41(15)	C(23)-N(10)-C(24)-C(25)	-169,2(4)
O(29)-V(11)-O(31)-V(13)	177,8(2)	N(10)-C(24)-C(25)-C(26)	-168,3(4)
O(32)-V(11)-O(31)-V(13)	-79,19(19)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	77,9(6)
O(30)-V(11)-O(31)-V(13)	76,24(19)	C(25)-C(26)-C(27)-N(11)	-170,0(4)
O(33)-V(11)-O(31)-V(13)	2,8(5)	C(26)-C(27)-N(11)-C(28)	167,2(4)
O(42)-V(11)-O(31)-V(13)	-0,72(16)	C(27)-N(11)-C(28)-C(29)	48,7(6)
V(15)-V(11)-O(31)-V(13)	0,5(2)	N(11)-C(28)-C(29)-C(30)	168,9(4)
V(14)-V(11)-O(31)-V(13)	-47,65(15)	C(28)-C(29)-C(30)-N(12)	167,7(4)
O(38)-V(14)-O(32)-V(11)	-175,85(18)		

TABELA A69. Ligações de hidrogênio em Å e °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(3N1)···OW7#1	0,90(2)	2,66(11)	3,411(8)	142(15)
C(1)-H(1A)···O(44)#1	0,98	2,33	3,156(8)	141,3
C(2)-H(2B)···O(20)#2	0,98	2,65	3,541(6)	150,8
C(3)-H(3B)···O(9)#2	0,98	2,64	3,592(6)	163,5
N(2)-H(1N2)···O(45)#1	0,91(7)	2,07(7)	2,941(5)	160(6)
N(2)-H(2N2)···OW10#1	1,08(8)	1,84(8)	2,809(7)	146(6)
C(4)-H(4B)···O(8)#2	0,98	2,43	3,391(7)	166,7
C(5)-H(5B)···O(46)#1	0,98	2,37	3,273(6)	153,0
N(3)-H(1N3)···O(46)#1	0,88(6)	1,98(6)	2,806(5)	155(6)
N(3)-H(2N3)···O(32)#2	0,91(6)	2,09(6)	2,986(5)	167(5)
C(9)-H(9B)···O(37)#2	0,98	2,51	3,417(7)	153,9
C(10)-H(10B)···OW5#3	0,98	2,54	3,404(8)	147,0
N(4)-H(1N4)···OW5	0,99(10)	1,95(10)	2,887(7)	157(8)
N(4)-H(3N4)···OW4	1,06(9)	1,71(9)	2,713(7)	155(7)
N(5)-H(1N5)···O(50)#4	0,90(6)	1,93(6)	2,800(5)	164(5)
N(5)-H(2N5)···OW14#5	0,96(6)	1,90(7)	2,837(7)	163(6)
N(5)-H(3N5)···O(51)#5	0,99(7)	1,88(8)	2,871(6)	173(6)
N(6)-H(1N6)···OW2	0,93(5)	1,89(5)	2,769(6)	157(5)
N(6)-H(2N6)···O(53)#2	0,95(7)	1,91(7)	2,794(5)	153(6)
C(15)-H(15B)···O(47)#2	0,98	2,58	3,495(5)	156,0
C(16)-H(16A)···O(11)#6	0,98	2,51	3,450(5)	159,5
N(7)-H(1N7)···OW3	0,98(6)	1,81(6)	2,785(6)	173(5)
N(7)-H(2N7)···O(4)#6	0,88(6)	1,90(6)	2,752(5)	164(6)
C(18)-H(18B)···O(36)#2	0,98	2,38	3,345(6)	169,3
N(8)-H(1N8)···OW6#6	1,10(8)	1,76(8)	2,841(9)	167(6)
N(8)-H(3N8)···O(6)	0,90(9)	1,86(9)	2,736(6)	164(8)
N(9)-H(1N9)···O(23)#8	0,89(10)	2,23(10)	3,071(6)	157(9)
N(9)-H(2N9)···O(10)#9	0,92(7)	1,97(7)	2,863(6)	164(6)
N(9)-H(3N9)···OW7#8	0,89(2)	1,96(3)	2,836(9)	171(8)
C(22)-H(22B)···OW3#8	0,98	2,64	3,588(7)	161,8
N(10)-H(210)···OW13#11	0,87(6)	1,88(6)	2,739(6)	169(5)
C(24)-H(24B)···O(56)#11	0,98	2,59	3,538(6)	163,2
C(26)-H(26A)···O(51)	0,98	2,49	3,396(6)	154,4
C(27)-H(27A)···O(26)	0,98	2,49	3,379(6)	150,1
N(11)-H(111)···OW12	0,99(7)	1,82(7)	2,793(7)	164(5)
N(11)-H(211)···O(39)	0,88(7)	1,87(7)	2,719(5)	163(7)
C(29)-H(29B)···O(26)	0,98	2,60	3,395(6)	138,7
N(12)-H(212)···OW11#7	0,88(2)	2,08(4)	2,871(8)	149(7)
N(12)-H(312)···O(21)	1,03(8)	1,92(8)	2,822(6)	145(6)
OW2-H(3W)···OW4#6	0,78(9)	2,27(9)	2,946(7)	145(8)
OW2-H(4W)···O(37)#4	0,81(9)	2,01(9)	2,827(5)	176(9)
OW3-H(5W)···OW13#2	0,86(8)	2,06(8)	2,903(6)	167(8)
OW3-H(6W)···O(23)	0,79(8)	1,95(8)	2,739(5)	177(8)
OW4-H(7W)···OW3	1,05(8)	1,76(8)	2,805(6)	172(6)
OW4-H(8W)···O(13)	0,75(7)	2,06(7)	2,775(5)	161(7)
OW5-H(9W)···O(35)#7	0,82(2)	2,25(3)	3,055(6)	167(7)
OW5-H(10W)···O(2)	0,815(19)	2,07(2)	2,860(6)	165(7)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes: #1 $x+1, y-1, z$; #2 $x, y-1, z$; #3 $-x+2, -y+1, -z$; #4 $x-1, y-1, z$; #5 $-x, -y+1, -z+1$; #6 $x-1, y, z$; #7 $-x+1, -y+2, -z$; #8 $-x+1, -y+1, -z+1$; #9 $-x+2, -y+1, -z+1$; #10 $x, y+1, z$; #11 $-x+1, -y+2, -z+1$

ANEXO 12

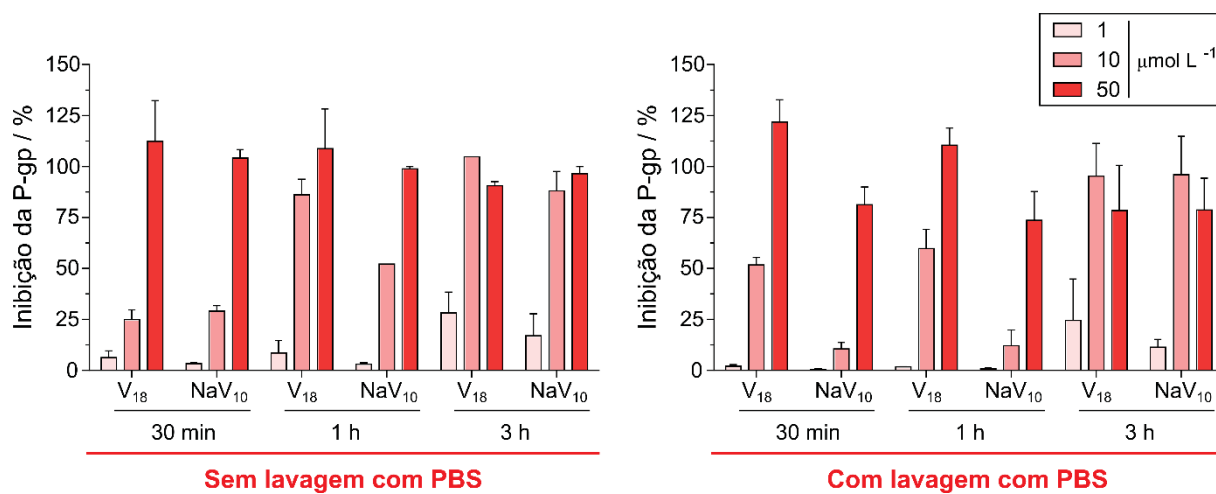


FIGURA A1. Experimento relativo à incubação com os POVs NaV₁₀ e V₁₈ ao longo do tempo sem lavagem com tampão PBS (esquerda) e com lavagem com tampão PBS (direita).