

**Análogos Sintéticos para a Estrutura do Sítio Ativo das  
*FOSFATASES ÁCIDAS PÚRPURAS.***

**Por  
MARCOS AIRES DE BRITO**

**TESE**

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

**DOUTOR EM QUÍMICA.**

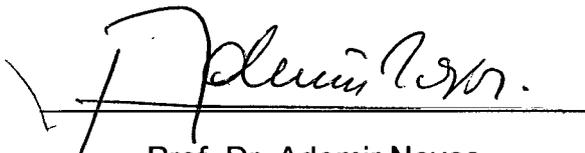
**UFSC  
Abril - 1994**

**Análogos Sintéticos para a Estrutura do Sítio Ativo das  
FOSFATASES ÁCIDAS PÚRPURAS.**

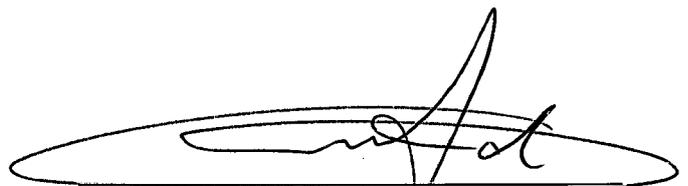
Tese apresentada por

**MARCOS AIRES DE BRITO**

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



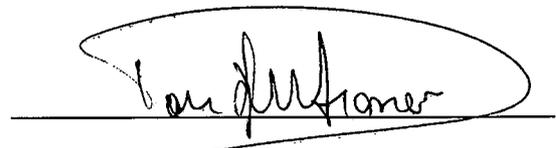
Prof. Dr. Ademir Neves  
Orientador



Prof. Dr. Alfredo T. Nunes Pires  
Coordenador do Curso



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Prof. Dr. Douglas Wagner Franco



Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza



Prof. Dr. Manfredo Hörner  
Relator

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela orientação segura e constante entusiasmo pelo nosso trabalho em Química Bioinorgânica.
- Ao Departamento de Química da UFSC, e a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

*Dedico este trabalho ao meu pai Dr. José Macário, à minha mãe Dona Zita, à Badé, à minha esposa Clarissa e nossos filhos Davi, Mateus e Sofia.*

"Synthetic metal complexes can closely approach the properties of metal ions in proteins and yield useful information concerning biological structure and function". J. A. Ibers, R. H. Holm. - **Modeling Coordination Sites in Metallobiomolecules**. Science, V. 209, p. 223-235, 1980.

## OBJETIVOS DA TESE

### 1. Geral

Sintetizar e caracterizar novos ligantes e novos complexos, binucleares de ferro, de relevância bioinorgânica.

### 2. Específico

Comparar as propriedades Físico-Químicas dos novos complexos com as respectivas propriedades da Uteroferrina e *Bovine Spleen* e assim contribuir para a elucidação da estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.

## RESUMO

Foram sintetizados e caracterizados cinco novos complexos, binucleares de ferro como análogos sintéticos para a estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras:

- (1)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ ;
- (2)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ ;
- (3)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ ;
- (4)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ ;
- (5)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ ,

onde OAC = acetato e BBPMP e BPBPMP representam, respectivamente, os ânions de novos ligantes 2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil]-4 - metilfenol e 2-bis[[(2-metilpiridil) - aminometil] - 6{(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)} - aminometil]-4 - metilfenol . O cristal do complexo (1).  $\text{H}_2\text{O}$  teve a sua estrutura resolvida por cristalografia de raios X e apresenta os seguintes dados: grupo espacial = Monoclínico,  $P2_1/n$ ;  $a = 14,863 \text{ \AA}$  (5),  $b = 12,315 \text{ \AA}$  (3),  $c = 20,872 \text{ \AA}$  (8);  $\beta = 90,83^\circ$  (3);  $Z = 4$ ;  $R=0,0784$ . Algumas propriedades dos complexos como: Espectro Mössbauer a 298 e 115 k; medidas de susceptibilidade magnética molar e momento magnético efetivo; análise eletroquímica através das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial; espectroscopia eletrônica e espectroeletroquímica, (para o complexo (1)), foram comparadas com as respectivas propriedades das Fosfatases Ácidas Púrpuras. Os complexos (2),  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ , (4) e (5),  $\varepsilon^\circ = + 0,38 \text{ V}$  vs ENH são bons análogos sintéticos, respectivamente, para o cromóforo e propriedades redox da *Bovine Spleen* e Uteroferrina.

## ABSTRACT

A series of new binuclear iron complexes:

- (1)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ ;
- (2)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ ;
- (3)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ ;
- (4)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ ;
- (5)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

where OAC = acetate and BBPMP and BPBPMP are respectively the anion of the new ligands 2, 6-bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl) - aminomethyl]-4 - methylphenol and 2-bis[[(2-pyridylmethyl) - aminomethyl] - 6-[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl)] - aminomethyl] - 4 - methylphenol, have been synthesized and characterized in order to provide synthetic analogs for the structure of the active center for the Purple Acid Phosphatases. The crystal structure of (1).  $\text{H}_2\text{O}$  has been determined by X-ray crystallography. Crystal data: monoclinic space group  $P2_1/n$ ;  $a = 14.863 \text{ \AA}$  (5),  $b = 12.315 \text{ \AA}$  (3),  $c = 20.872 \text{ \AA}$  (8);  $\beta = 90.83^\circ$  (3);  $Z = 4$ ;  $R=0.0784$ . Mössbauer, magnetic, electrochemical, electronic and spectroelectrochemical (for (1)) properties of the complexes have been investigated. Some of these properties indicate that complex (2),  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ , represents a good analogous for the purple form of Bovine Spleen and complexes (4), (5)  $\epsilon^\circ = + 0.38 \text{ V}$  vs NHE, are good biomimetic models for the redox properties of Uteroferrin.

## GLOSSÁRIO

- ( $\mu$ -OAC)  $\Rightarrow$  ponte acetato.
- BMPA  $\Rightarrow$  bis(2-metilpiridil) - amina.
- Bovine Spleen*  $\Rightarrow$  Enzima encontrada no pâncreas de bovinos.
- Brine  $\Rightarrow$  Solução 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ , saturada com NaCl.
- DC  $\Rightarrow$  Dicroísmo circular.
- ECS  $\Rightarrow$  Eletrodo de calomelano saturado.
- ENH  $\Rightarrow$  Eletrodo normal de hidrogênio.
- EPR  $\Rightarrow$  Ressonância paramagnética eletrônica.
- $\text{ET}_3\text{N}$   $\Rightarrow$  Trietilamina.
- EXAFS  $\Rightarrow$  Extended X-ray-absorption fine structure.
- $\text{H}_2\text{BPBPMP}$   $\Rightarrow$  2-bis[[(2-metilpiridil) - aminometil] - 6{(2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil)} - aminometil] - 4 - metilfenol
- $\text{H}_3\text{BBPMP}$   $\Rightarrow$  2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil] 4 - metilfenol
- HBPA  $\Rightarrow$  (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - amina.
- HOAC  $\Rightarrow$  Ácido acético glacial.
- MB  $\Rightarrow$  Magneton de Borh.
- MEOH  $\Rightarrow$  Metanol.
- PAPs  $\Rightarrow$  Fosfatases Ácidas Púrpuras. Refere-se a Uteroferrina e *Bovine Spleen*.
- PROH-2  $\Rightarrow$  Propanol-2 ou isopropanol.
- $^1\text{H}$  RNM  $\Rightarrow$  Ressonância nuclear magnética, de próton.
- RR  $\Rightarrow$  Raman ressonante.
- $\text{TBAPF}_6$   $\Rightarrow$  Hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio.
- TGA  $\Rightarrow$  Análise termogravimétrica.
- THF  $\Rightarrow$  Tetrahidrofurano.
- Uteroferrina  $\Rightarrow$  Enzima extraída da secreção do útero de suínos.
- $\approx$   $\Rightarrow$  Aproximadamente.
- $\varepsilon$   $\Rightarrow$  Coeficiente de extinção molar.
- $\gamma$   $\Rightarrow$  Estiramento, refere-se ao infravermelho.
- $\delta$ , mm/s  $\Rightarrow$  Deslocamento isomérico • Refere-se à análise Mössbauer.
- $\varepsilon^\circ$   $\Rightarrow$  Potencial redox.
- $\delta$   $\Rightarrow$  Deformação angular. Refere-se ao espectro infravermelho.
- $\varphi_{\text{ef}}$   $\Rightarrow$  Momento magnético efetivo.
- $\Delta_{\text{EQ}}$   $\Rightarrow$  Desdobramento quadrupolar.
- $\Lambda_{\text{m}}$   $\Rightarrow$  Condutividade molar. Refere-se à solução  $\approx 10^{-3}$  M.
- $\chi_{\text{M}}$   $\Rightarrow$  Susceptibilidade magnética molar.
- $\lambda_{\text{max}}$   $\Rightarrow$  Comprimento de onda, no máximo de absorção.

$\delta, \text{ppm}$   $\Rightarrow$  Deslocamento químico. Refere-se à análise  $^1\text{H}$  RNM.

$\text{Fc}^+/\text{Fc}$   $\Rightarrow$  Par redox ferrocínio/ferroceno.

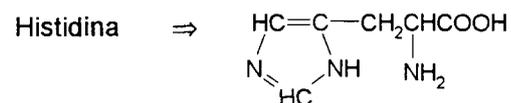
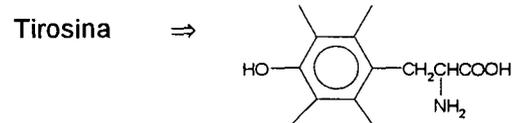
$J$   $\Rightarrow$  Constante de acoplamento antiferromagnético.

$K_c$   $\Rightarrow$  Constante de comproporcionamento.

$\text{PM}$   $\Rightarrow$  Peso molecular.

$\text{ppt}$   $\Rightarrow$  Precipitado.

$\text{Vc}$   $\Rightarrow$  Voltamograma cíclico.



$\text{TIP}$   $\Rightarrow$  Paramagnetismo, independe da temperatura.

$X_p$   $\Rightarrow$  Porcentagem de impurezas paramagnéticas.

$\text{ORTEP}$   $\Rightarrow$  Oak Ridge Thermal Elipsoid Programm.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....	7
2.1 Materiais, métodos e instrumentação.....	7
2.2 Sínteses e Caracterizações dos Ligantes .....	8
2.2.1 Síntese de H3BBPMP.....	8
2.2.1.1 Caracterizações de H3BBPMP.....	9
2.2.2 Síntese de HBPA.....	10
2.2.2.1 Caracterizações de HBPA.....	11
2.2.3 Síntese de H2BPBPMP .....	12
2.2.3.1 Caracterizações de H2BPBPMP .....	13
2.2.4 Síntese de BMPA .....	16
2.2.4.1 Caracterizações de BMPA .....	16
2.3 Sínteses e caracterizações iniciais dos complexos.....	18
2.3.1 Síntese de perclorato de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil] 4 - metilfenolato) Diferro (III), [Fe(BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] = complexo (1). .....	18
2.3.1.1 Análises iniciais do complexo (1) - amostra microcristalina.....	19
2.3.2 Síntese de perclorato de ( $\mu$ -acetato-O, O') ( $\mu$ -hidróxido) (2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil] 4 - metilfenolato) diferro (III), [Fe(BBPMP)(OAC)OH][ClO <sub>4</sub> ] = complexo (2). .....	20
2.3.2.1 Análises iniciais do complexo (2) - amostra microcristalina.....	20
2.3.3 Síntese de bis( $\mu$ -acetato-O, O')(2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil] 4 - metilfenolato) Diferro (III,II), [Fe(BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ] = complexo (3).....	21
2.3.3.1 Análises iniciais do complexo (3) - amostra microcristalina.....	22
2.3.4 Síntese de bis(perclorato) de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2-bis[(2-metilpiridil) - aminometil]-6{2-hidroxibenzil}(2-metilpiridil)-aminometil}] 4 - metilfenolato) Diferro (III), [Fe(BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ] [ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> = complexo (4). .....	23
2.3.4.1 Análises iniciais do complexo (4) - amostra microcristalina.....	23
2.3.5 Síntese de perclorato de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2-bis[(2-metilpiridil) - aminometil]-6{2-hidroxibenzil}(2-metilpiridil)-aminometil}] 4 - metilfenolato) diferro (III,II), [Fe(BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ] [ClO <sub>4</sub> ] = complexo (5).....	24

	x
2.3.5.1 Análises iniciais do complexo (5) - amostra microcristalina.....	24
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
3.1 Estrutura Molecular do complexo $[\text{Fe}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1).....	27
3.2 Espectroscopia Mössbauer dos complexos .....	39
3.3 Magnetoquímica dos complexos . .....	47
3.4 Eletroquímica dos complexos.....	52
3.5 Espectroscopia eletrônica dos complexos. ....	59
CAPÍTULO 4: NOVO MODELO PARA A ESTRUTURA DO SÍTIO ATIVO DAS FOSFATASES ÁCIDAS PURPURAS.....	65
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
ANEXO: HISTÓRICO ESCOLAR.....	74

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Fosfatases Ácidas, metaloenzimas envolvidas na hidrólise de ésteres de fosfato e o controle fisiológico dos níveis de fosfato em pH 4,9 - 6,0, são divididas em duas categorias: enzimas sensíveis ao tartarato e enzimas resistentes ao tartarato.<sup>(1)</sup> Na última categoria se encontram as Fosfatases Ácidas Púrpuras (PAPs) que são hidrolases específicas para monoésteres de fosfato.

As PAPs de vegetais ainda não estão tão bem estudadas quanto as encontradas em mamíferos. Sabe-se, por exemplo, que na batata doce e no feijão de casca vermelha as enzimas apresentam ferro ou manganês e ferro-zinco, com peso molecular  $\approx 130.000$ , respectivamente na composição do sítio catalítico.<sup>(1, 2, 3, 4)</sup>

Uteroferrina, uma enzima extraída do útero de suínos e *Bovine Spleen*, encontrada no pâncreas de bovinos são as PAPs mais bem caracterizadas. Essas enzimas apresentam um centro binuclear de ferro em dois estados de oxidação: a forma  $[\text{Fe(III)}_2]$ , púrpura, é inativa e a forma  $[(\text{Fe(III)} - \text{Fe(II)})]$ , rosa, é enzimaticamente ativa.<sup>(1,2)</sup> Na forma púrpura ou rosa estas metaloenzimas apresentam peso molecular  $\approx 36.000$ <sup>(1, 2, 5)</sup> entretanto existe uma espécie rosa da Uteroferrina com peso molecular  $\approx 80.000$ .<sup>(1, 6)</sup>

A cor das PAPs,  $\lambda_{\text{max}} = 505-550 \text{ nm}$  /  $\epsilon \approx 4.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , é devido ao processo de transferência de carga tirosinato  $\rightarrow \text{Fe(III)}$ .<sup>(1,2)</sup> Essa atribuição tem respaldo na técnica de Raman Ressonante (RR) que identifica a presença de tirosina nas formas rosa e púrpura, da *Bovine Spleen*.<sup>(7)</sup> A interconversão quantitativa entre as formas rosa ( $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ ) e púrpura ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) e o fato dos coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ), serem semelhantes, Fig. 1, sugere que tirosina liga-se apenas ao centro de ferro que permanece trivalente.<sup>(8)</sup>

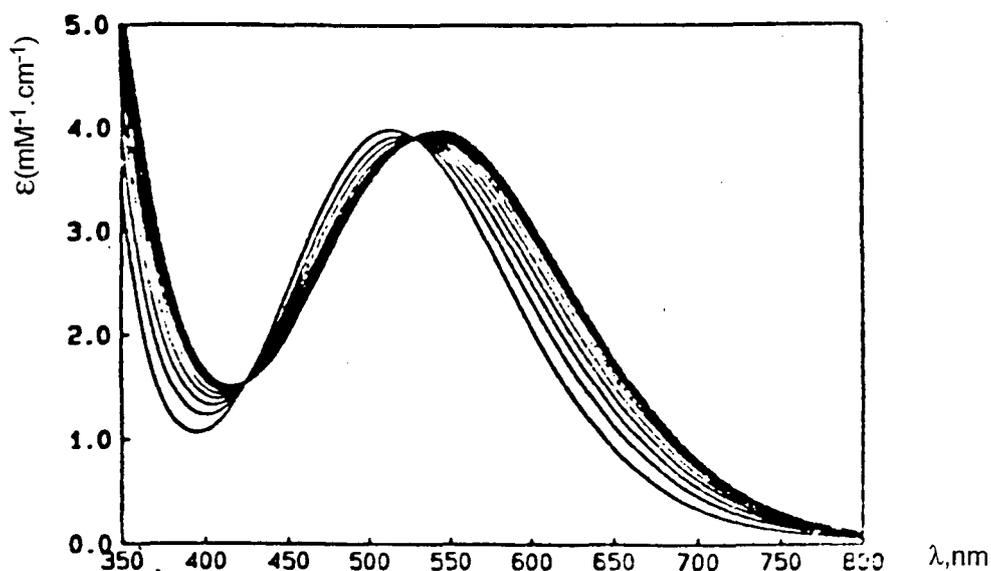


Fig.1. Interconversão das formas rosa e púrpura da Uteroferrina, na presença de fosfato, a pH = 6,0.<sup>(8)</sup>

Estudos de dicroísmo circular (DC) na Uteroferrina<sup>(9)</sup>, sugerem que duas tirosinas estão coordenadas no centro binuclear de ferro, portanto como a interconversão rosa ↔ púrpura, envolve 1 elétron, ambas as tirosinas estariam ligadas ao centro de Fe (III).

O valor de  $\epsilon$  ( $4000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) é consistente com a presença de duas tirosinas pois está de acordo com o que se tem observado em complexos de Fe(III) com ligantes fenolato. Em geral, adiciona-se  $1-2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  no valor de  $\epsilon$  por fenolato presente no sítio de coordenação do ferro.<sup>(10)</sup>

A técnica de ressonância nuclear magnética de próton ( $^1\text{H}$  RNM), com deslocamento paramagnético isotrópico, confirma tirosinatos ligados ao centro de Fe(III) e identifica resíduos de histidina ligados a ambos os centros de ferro na espécie reduzida da Uteroferrina.<sup>(11)</sup>

A partir desses estudos conclui-se que tirosinas e histidinas fazem parte, como restos de aminoácidos, da unidade estrutural do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.

Os espectros Mössbauer para as formas rosa e púrpura da Uteroferrina, Fig. 2, indicam que em ambas as formas da enzima existe dois centros de ferro, spin-alto acoplados o que resulta em  $S = 1/2$  para a forma rosa e  $S = 0$  para a forma púrpura.<sup>(12)</sup> Os espectros revelam um valor elevado para o desdobramento do quadrupolo ( $\Delta_{EQ} = 1,81 \text{ mm/seg}$  a 185 k e  $1,65 \text{ mm/seg}$  a 10 k)<sup>(12)</sup>, para os centros de Fe(III), o que sugere uma grande distorção da simetria octaédrica, imposta pelos ligantes,

Reforçando a análise Mössbauer, o espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para a forma reduzida da Uteroferrina indica os seguintes valores de  $g$ : 1,93, 1,72 e 1,56.<sup>(12)</sup> O espectro é fortemente rômboico e só pode ser obtido abaixo de 30 k. Isto é consistente com um acoplamento antiferromagnético, spin-alto, Fe(III) - Fe(II) com  $S = 1/2$  para o estado fundamental da forma rosa, na enzima.

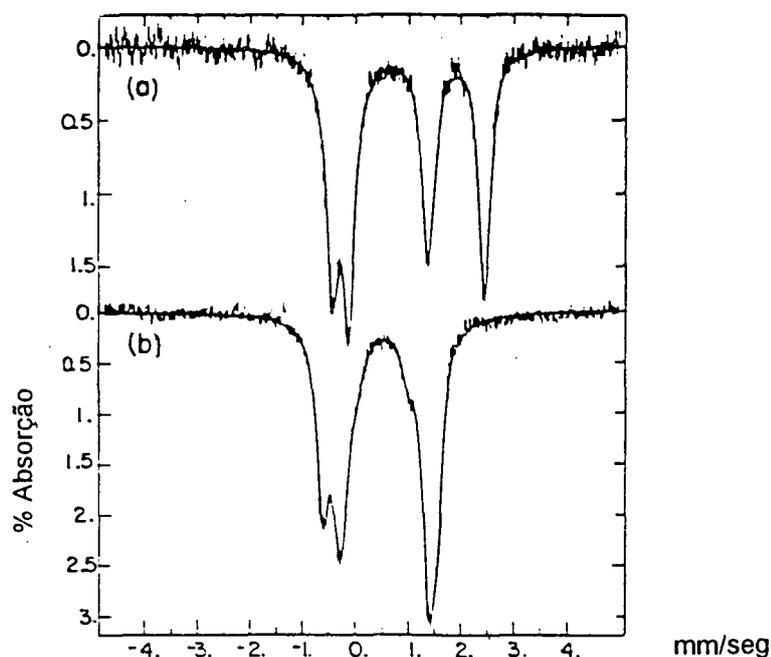
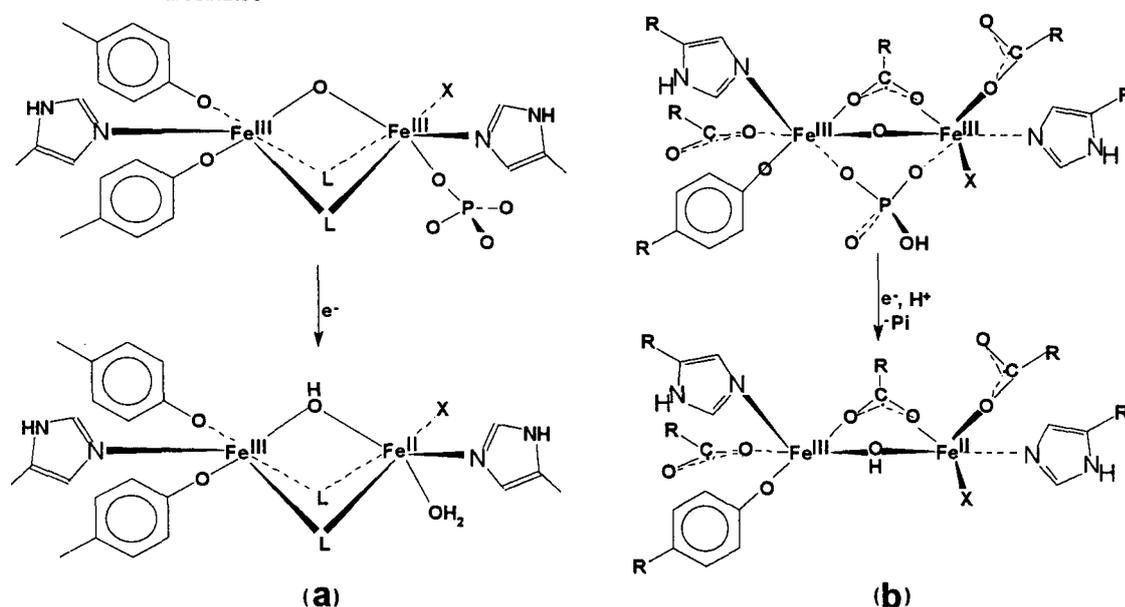


Fig. 2. Espectros Mössbauer, da forma rosa (a) a 185 k e forma púrpura (b) a 10 k, da Uteroferrina<sup>(12)</sup>.

Embora já se tenha conseguido algum progresso na caracterização das PAPs, ainda persiste o enigma quanto à composição e a estrutura do sítio ativo dessas metalobiomoléculas. Considerando que ainda não se conseguiu monocristal adequado para a resolução da estrutura dessas enzimas, através da técnica de difração de raios X, vários modelos tem surgido na literatura<sup>(2,7,13,14,15)</sup>, a partir de propriedades das PAPs. Assim, B. A. Averill e colaboradores<sup>(2,7)</sup>, baseados principalmente em um elevado valor da constante de acoplamento antiferromagnético,  $J = -150 \text{ cm}^{-1}$ , o que indicaria ponte ( $\mu\text{-OXO}$ ) para a forma púrpura da *Bovine Spleen*, postularam duas possibilidades para a estrutura do sítio ativo das PAPs, Fig. 3. Nos modelos, destaca-se a presença da ponte ( $\mu\text{-OXO}$ ), para a forma oxidada e ( $\mu\text{-OH}$ ) para a forma reduzida da enzima. A proposta (a) está suportada por espectroscopia Mössbauer, EPR, RR e medidas de susceptibilidade magnética enquanto a proposta (b) tem apoio em técnicas como EXAFS, RR, Mössbauer,  $^1\text{H}$  RNM e espectroscopia eletrônica de PAPs. Técnicas como RR<sup>(7)</sup> e EXAFS (Extended X-ray-absorption fine structure)<sup>(13)</sup>, não colaboram com essas possibilidades pois vibrações em  $\approx 510 \text{ cm}^{-1}$ , sensíveis a substituição por  $^{18}\text{O}$  não foram detectadas no espectro RR da *Bovine Spleen*, bem como não existem evidências para uma ligação do tipo ( $\mu\text{-OXO}$ ) ( $1,8 \text{ \AA}$ ) no espectro EXAFS, por causa das ligações  $\text{Fe-O}_{\text{tirosinatos}}$ , que aparecem em  $\approx 1,8\text{-}1,9 \text{ \AA}$ .



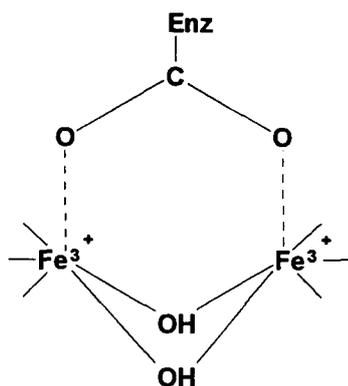
**Fig. 3. Modelos de Averill para a estrutura do sítio ativo das PAPs. (a) , ref.7 e (b), ref. 2. L, seria um ligante ponte e X indica ligante não identificado; Pi = Fosfato inorgânico.**

Na verdade existe uma grande controvérsia na literatura quanto ao valor de J para as PAPs. Na forma oxidada, valores de  $-J \leq 40$  e  $-J \leq 150 \text{ cm}^{-1}$  tem sido publicados e para a forma reduzida -J varia de 5 a  $11 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>(2)</sup> De acordo com C. J. O'Connor<sup>(16)</sup>, "medidas de susceptibilidade magnética em sistemas biológicos apresentam problemas experimentais que devem ser cuidadosamente considerados" e portanto essa deve ser a causa principal na discrepância dos valores publicados de J, para as PAPs.

Utilizando o método de Faraday<sup>(16)</sup>, W. Hasse e colaboradores<sup>(17)</sup> publicaram um valor de  $-J = 15 \text{ cm}^{-1}$ , para a forma oxidada e  $-J = 11 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  para a forma reduzida da *Bovine Spleen*, em  $3.9 \leq \text{pH} \leq 5.6$ . Sendo assim, não deve existir mudança estrutural acentuada envolvendo as pontes que interligam os centros de ferro, na unidade estrutural da *Bovine Spleen*, pois a interação magnética na forma [Fe(III) - Fe(II)] deve ser menor quando comparada com a forma [Fe(III)<sub>2</sub>].<sup>(11)</sup>

Utilizando técnicas coulométricas de análises, L. Que e colaboradores<sup>(18)</sup>, publicaram o potencial redox da Uteroferrina como sendo,  $\varepsilon^\circ = +0.367 \text{ V}$  vs o eletrodo normal de hidrogênio (ENH), a pH 5.0 e  $\varepsilon^\circ = +0.306 \text{ V}$  vs ENH, a pH = 6.0, o que descarta a possibilidade de uma ponte ( $\mu$ -OXO) no sítio ativo das PAPs.

Em 1991, H. Witzel e colaboradores<sup>(15)</sup> baseados na dependência da atividade enzimática com o pH, controlada por espectroscopias EPR e visível, propuseram a forma abaixo para a estrutura do sítio catalítico da forma púrpura na *Bovine Spleen*.



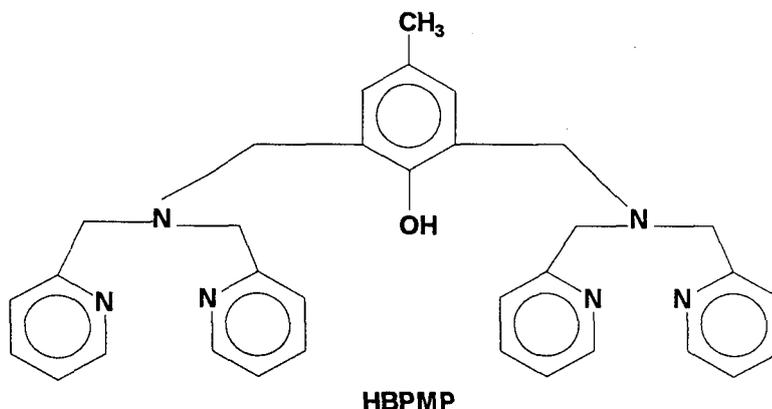
Na proposta, além da ponte ( $\mu$ -carboxilato), existem duas pontes ( $\mu$ -OH) onde uma delas seria utilizada para a substituição por fosfato e a outra serviria para o sítio ativo interagir com o substrato. Os autores admitem 5% de atividade para a forma oxidada da *Bovine Spleen*.

Devido às dificuldades encontradas para se propor um modelo baseado apenas nas propriedades Físico-Químicas das PAPs, vários pesquisadores tem contribuído com análogos sintéticos e assim em aproximações sucessivas espera-se chegar a um modelo consistente com as funções catalíticas e reguladoras dos níveis fisiológicos de fosfato<sup>(2)</sup>, para a estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.

Na síntese de análogos sintéticos o ideal seria utilizar ligantes monodentados como ocorre com os restos de tirosinas e histidinas na cadeia de aminoácidos na enzima natural<sup>(1,2)</sup>, mas, para viabilizar as sínteses e garantir a estabilidade dos complexos de ferro, pelo efeito quelato, utiliza-se ligantes polidentados.

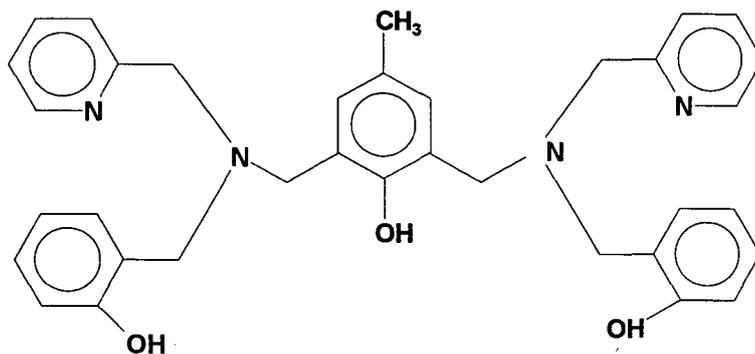
Existem duas linhas sintéticas nessa área de modelos bioinorgânicos: uma delas utiliza ligantes tripodais (tridentados, hexadentado - binucleante)<sup>(19)</sup>, ou tetradentados<sup>(20)</sup>, que uma vez coordenados deixam livres alguns sítios nos centros metálicos para a entrada dos ligantes ponte. Geralmente se opta por esta linha quando se quer obter complexos binucleares com ponte do tipo ( $\mu$ -OXO) ou ( $\mu$ -OH), unindo os centros metálicos. Por outro lado, pode-se utilizar

ligantes binucleantes, heptadentados, por exemplo, que possuem um grupo alcoolato<sup>(21)</sup> ou fenolato<sup>(22,23)</sup> já presente no ligante. Uma ponte ( $\mu$ -fenolato) proporciona uma vantagem sintética de modo a acomodar os dois centros metálicos muito próximos, garantindo assim a estabilidade dos complexos. Nesta linha, M. Suzuki e colaboradores<sup>(23)</sup> sintetizaram o ligante HBPMP=2,6-bis[[bis(2-metilpiridil)amino]metil]-4-metilfenol, que tem sido utilizado por mais de uma década, na síntese de complexos de interesse bioinorgânico.

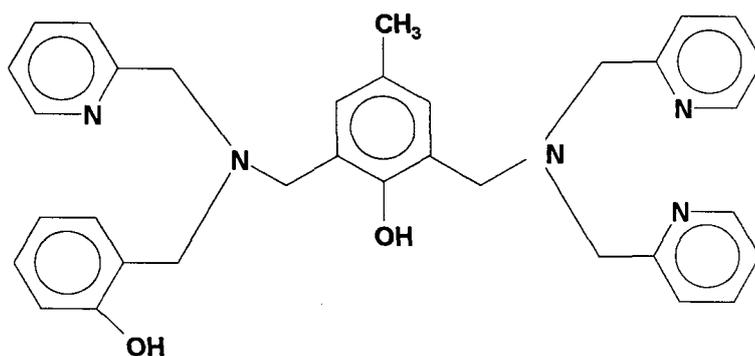


A maioria dos ligantes binucleantes apresentam apenas um tipo de braço pendente, piridina como HBPMP por exemplo, mas existem exceções na literatura: 2, 6-bis[[2-(1-pirazolil)etil][2-(2-piridil)-etil)amino]metil]-4-metilfenol<sup>(24)</sup>, que contém grupos piridina e pirazol; 2-[[bis(2-metilpiridil)amino]metil]-6-(benzil)(2-metilpiridil)amino]metil-4-metilfenol<sup>(25)</sup>, que apresenta três piridinas e um benzeno no ligante;  $H_3L=2,6$ -bis[[2-(2-hidroxifenil)(2-metilpiridil)amino]metil]-4-metilfenol<sup>(26)</sup> e  $H_3BBPPNOL = N,N',N',N'$ -bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)]-2-ol-1,3-propanodiamina<sup>(21)</sup>, que apresentam piridina e fenolato nos braços coordenantes.

Considerando a possibilidade de tirosinas e histidinas coordenadas no sítio binuclear das PAPs, sintetizamos e caracterizamos dois novos ligantes binucleantes,  $H_3BBPMP = 2, 6$ -bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil]-4 - metilfenol e  $H_2BPBPMP = 2$ -bis[(2-metilpiridil) - aminometil] - 6[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)] - aminometil]-4 - metilfenol = 2, 6-bis(bis(2-metilpiridil) amino) metil] - 4 - metilfenol, com grupamentos piridina e fenólicos para a obtenção de novos complexos binucleares de ferro de relevância bioinorgânica. Nos novos ligantes piridina e fenolato, em  $BBPMP^{3-}$  e  $BPBPMP^{2-}$ , lembram histidina e tirosinato respectivamente nas enzimas naturais. Para a obtenção dos novos ligantes foi necessária a síntese e caracterizações de um novo braço ligante, HBPA = (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - amina, bem como BMPA = bis(2-metilpiridil) - amina. BMPA, embora já conhecido na literatura<sup>(28)</sup>, teve a sua síntese realizada por uma metodologia diferente, mais conveniente e conseguimos rendimentos mais elevados.



**H<sub>3</sub>BBPMP = 2,6-bis((2-hidroksibenzil)  
(2-metilpiridil) aminometil]-4-metilfenol.**



**H<sub>2</sub>BPBMP = 2-bis((2-metilpiridil)-aminometil)  
-6-((2-hidroksibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil]-4-metilfenol.**

## CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais, métodos e instrumentação.

Todos os reagentes e solventes utilizados nas sínteses e purificações dos novos ligantes e complexos, adquiridos de fontes comerciais, foram usados sem prévia purificação.

Na obtenção de atmosfera inerte utilizou-se argônio ultra-puro e nas caracterizações dos novos compostos, usou-se solventes de grau espectroscópico, secos com peneira molecular.

A cromatografia rápida em coluna foi realizada pelo método de L. M. Harwood.<sup>(27)</sup> Para a cromatografia em camada delgada, as placas foram preparadas em nosso laboratório e reveladas com vapor de iodo. Os pontos de fusão dos novos ligantes e novos precursores dos ligantes, foram obtidos em um equipamento eletrotermal, enquanto que a fragmentação de alguns dos novos complexos foi acompanhada utilizando-se análise termogravimétrica através de um equipamento DuPont 9900.

Os Espectros infravermelho na região de 4.000 à 600  $\text{cm}^{-1}$  foram realizados, em pastilhas de KBr ou filme, em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781 ou Bomen FT-IR, enquanto que os espectros eletrônicos na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, foram obtidos no espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer, em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1.0 cm. Tanto o Bomen quanto o L-19 são acoplados a microcomputador IBM/AT-386 e impressora ou plotadora. Os espectros de  $^1\text{H}$  RNM dos novo ligantes foram realizados em  $\text{CDCl}_3$ , em um espectrofotômetro Variam 60 MHz, modelo EM 360L. Os espectros Mössbauer, à 298 e 115 k, em amostra sólida foram realizados e ajustados pelo Prof. Dr. Valderês Drago do Deptº. de Física/CFM da UFSC, em um equipamento DuPont com fonte móvel de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio e acoplado a um microcomputador IBM/AT-286.

As análises de CHN foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer 2400 e as medidas de condutividade molar foram obtidas, em acetonitrila a  $25 \pm 0,1$  °C, em um condutivímetro Digimed CD-21 em concentrações  $\approx 10^{-3}$  M.

Os experimentos de eletroquímica foram realizados em acetonitrila sob argônio, em uma célula de três eletrodos, sendo: eletrodo de trabalho = platina; eletrodo auxiliar = fio de platina; eletrodo de referência = eletrodo de calomelano saturado (ECS). Nestas análises utilizou-se como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio ( $\text{TBAPF}_6$ ) 0,1 M e para monitorar o eletrodo de referência usou-se ferroceno como referência interna.<sup>(29)</sup> Os voltamogramas de pulso diferencial eram executados logo após o registro dos voltamogramas cíclicos (VC), nas mesmas condições experimentais. Os experimentos foram realizados em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR), acoplado a um microcomputador IBM/AT-386 e registrados em uma plotadora HP-7475 da Hewlett-Packard.

Nos experimentos de espectroeletroquímica, utilizou-se como célula, uma cubeta de quartzo, com caminho ótico de 1,0 cm e um sistema de três eletrodos, desenvolvido em nosso

laboratório conforme descrito por A. S. Ceccato.<sup>(30)</sup> O potencial era aplicado através de um potenciostato, SP-2 da Bio Analytical Systems (BAS) e como espectrofotômetro utilizou-se o L-19. No feixe de referência mantinha-se uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm, com acetonitrila e um eletrodo de ouro montado de maneira similar ao utilizado na célula da coleta de dados. Os experimentos eram realizados em atmosfera de argônio à 25 °C e o potencial do ESC era calibrado vs Fc<sup>+</sup>/Fc (par redox ferrocínio/ferroceno). O espectrofotômetro era programado para realizar espectros, em intervalos de tempo pré-estabelecidos, em função do potencial aplicado.

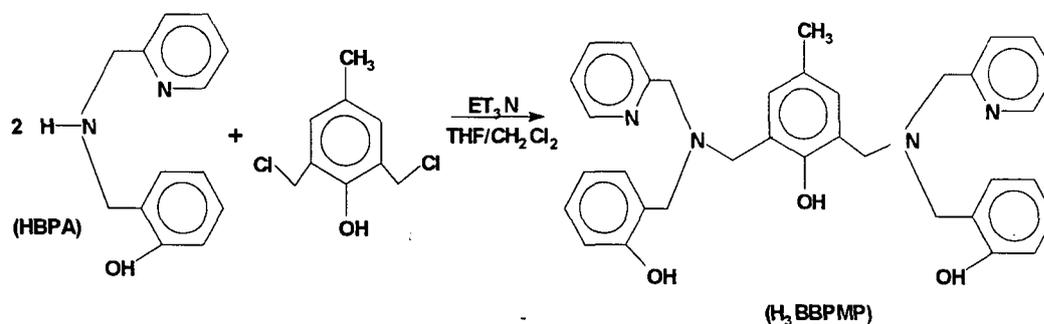
A coleta dos dados de difração de raios X, em monocristal do complexo [Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>(BBPMP)(OAc)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>] H<sub>2</sub>O, foi realizada em um difratômetro CAD-4 ENRAF-NONIUS, no Instituto de Física e Química da Universidade de São Carlos/SP. A estrutura do complexo foi resolvida pelo Prof. Dr. Ivo Vencato do Dept<sup>o</sup>. de Física/CFM da UFSC.

As medidas de susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) e do momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) para os complexos, em amostra microcristalina, foram realizadas e ajustadas pelo Dr. K. Griesar no Intitut Für Physikalische Chemie, Darmstadt/Alemanha em uma balança de Faraday: eletrobalança D-200, magnetron da Bruker BE 25, e como fonte de alimentação B-Mn 165/45 também da Bruker. No sistema de refrigeração foi utilizado um criostato Jeybold-Haraeus VNH 300, com fluxo de hélio.

## 2.2 Sínteses e Caracterizações dos Ligantes

### 2.2.1 Síntese de H<sub>3</sub>BBPMP

O ligante H<sub>3</sub>BBPMP (2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil]-4 - metilfenol) foi obtido por substituição nucleofílica em 2, 6-bis(clorometil)-4-metilfenol<sup>(31)</sup>, de acordo com o seguinte esquema:



Uma mistura de HBPMA = (2-hidroxibenzil-2-metilpiridil) amina (síntese descrita na pág.10) (10,0 g, 46,7 mmol) e trietilamina (ET<sub>3</sub>N) (9,38 g, 92,8 mmol), em 30 ml de tetrahidrofurano (THF) foi adicionada, gota após gota, a uma solução de 2, 6-bis(clorometil)-4-metilfenol (4,76 g, 23,2 mmol) em 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sob agitação. A reação foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente, por mais 30 minutos, quando acrescentou-se 500 ml de água à mistura e o ligante foi filtrado e dissolvido em diclorometano. A solução do ligante foi lavada

com Brine (solução 0,1 M  $\text{NaHCO}_3$ , saturada com  $\text{NaCl}$ ), seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, filtrada e concentrada à pressão reduzida em evaporador rotatório (rota-vapor).  $\text{H}_3\text{BBPMP}$  foi precipitado como um sólido branco em propanol-2 (PROH-2) e seco sob vácuo. Ponto de Fusão = 167-168 °C. Rendimento = 50% (6,50g), baseado no reagente limitante: dicloreto.

### 2.2.1.1 Caracterizações de $\text{H}_3\text{BBPMP}$

Na Fig. 4 apresenta-se o espectro infravermelho do ligante  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ .

#### • Atribuições:

banda em  $\approx \text{cm}^{-1}$  - atribuições<sup>(32)</sup>:

3000 -  $\gamma(\text{OH})$ ; 2900,2800 -  $\gamma(\text{CH})$ ; 1600, 1490 e 1430 -  $\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ ; 1370 -  $\delta(\text{OH})$ : fora do plano; 750 -  $\delta(\text{H}-\text{C}=\text{C})$ : no plano.

A banda que melhor caracteriza o ligante livre,  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ , quando comparado ao ligante coordenado nos complexos binucleares, aparece em  $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$  devido á deformação angular fora do plano dos grupos OH dos fenóis. Nos complexos com o ligante totalmente coordenado, essa banda desaparece.

Na Fig. 5, apresenta-se espectro eletrônico do ligante.

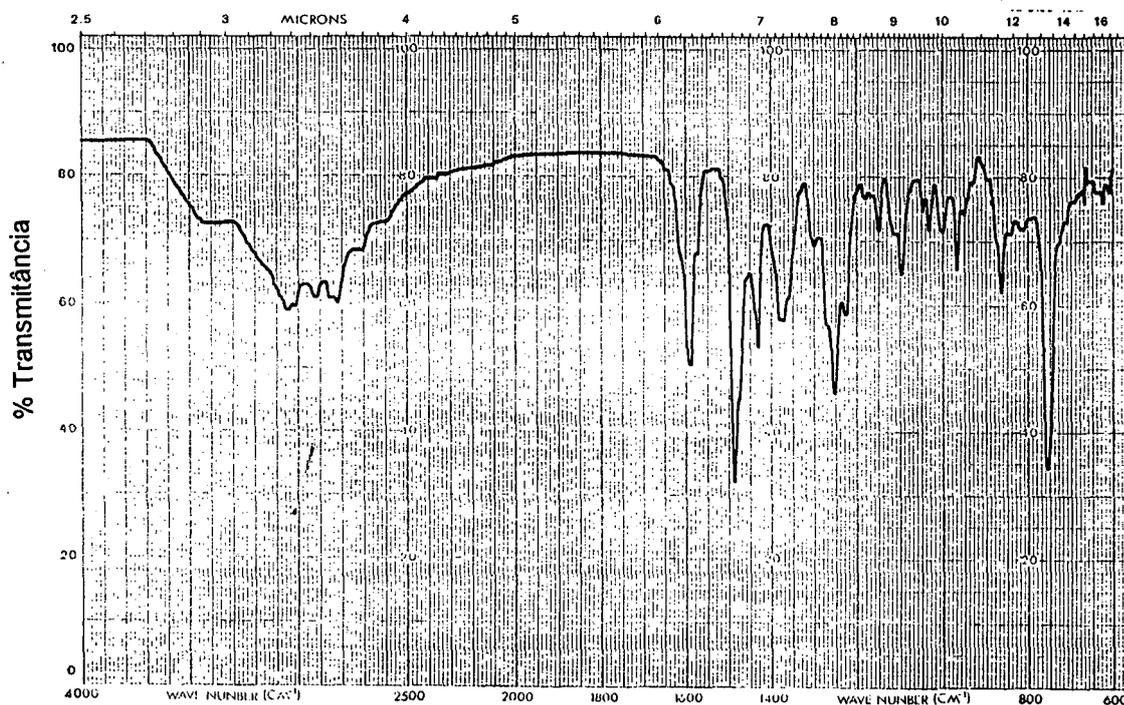


Fig. 4. Espectro infravermelho, em pastilha KBr, do ligante  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ .

cm-1

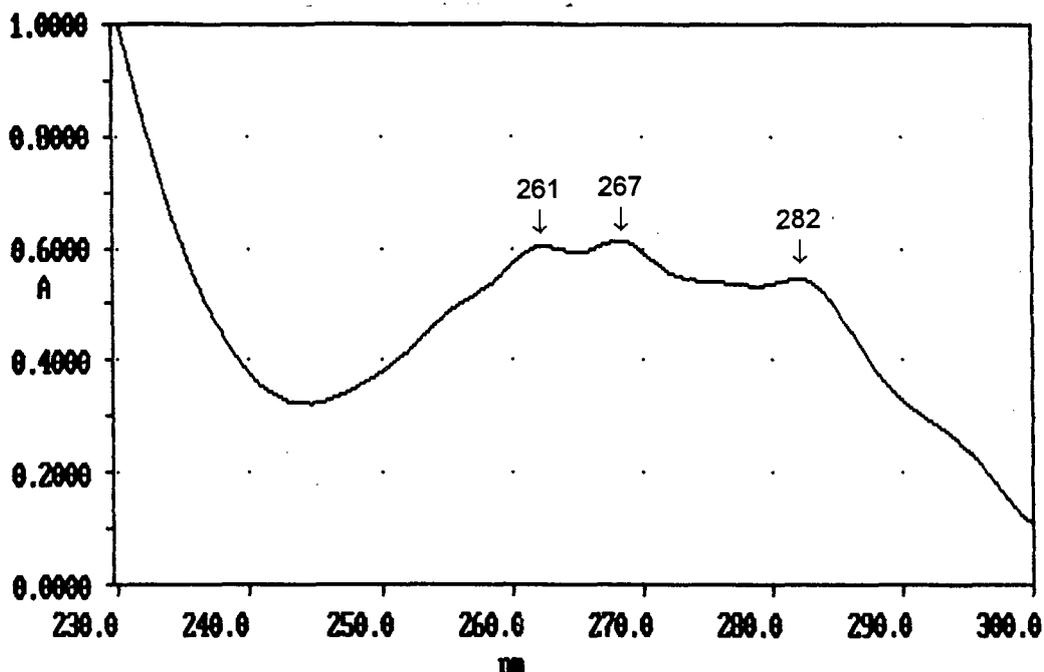


Fig. 5. Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , do ligante  $\text{H}_3\text{BBPMP}$

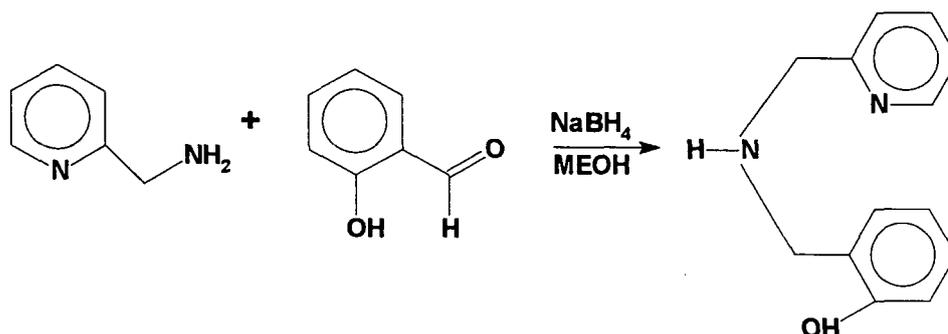
As bandas em 261, 267 e 282 nm são atribuídas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  nos grupamentos piridina e fonólicos. (30,32). O ligante não apresenta banda na região visível do espectro.

- Análise CHN para  $\text{H}_3\text{BBPMP} = \text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3$

PM = 560,70	% C	% H	% N
Calculado	74,97	6,47	9,99
Encontrado	74,66	6,42	9,87

## 2.2.2 Síntese de HBPA

Para a síntese do ligante  $\text{H}_3\text{BBPMP}$  foi necessário se obter um novo composto, HBPA (2-hidroxibenzil-2-metilpiridil) amina). O precursor foi sintetizado a partir da condensação de 2-(aminometil) piridina (15,74 g,  $\approx 145,5$  mmol) em 30 ml de metanol e aldeído salicílico (18,56 g,  $\approx 151$  mmol), seguida da redução com boroidreto de sódio (2,00 g, 52,8 mmol), de acordo com o seguinte esquema:



Antes da adição do redutor a reação foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida a temperatura foi mantida em 0 °C e durante 45 minutos adicionou-se o  $\text{NaBH}_4(\text{s})$ , sob agitação constante. Terminada a adição do redutor, a solução foi concentrada em rota-vapor à pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em 50 ml de água e o produto foi extraído com 6 porções de 50 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Os extratos foram combinados, lavados com Brine, secos com  $\text{MgSO}_4$  anidro e a solução foi filtrada. O filtrado foi concentrado em rota-vapor à pressão reduzida até um óleo amarelo-avermelhado. Depois de alguns dias à temperatura ambiente, filtrou-se o precipitado (ppt) formado, lavou-se com PROH-2 e secou-se sob vácuo. Desse modo obteve-se um sólido branco cristalino de ponto de fusão = 62-63 °C. Rendimento  $\approx 60 \%$ , (18,60 g), baseado na amina.

### 2.2.2.1 Caracterizações de HBPA

Na Fig. 6 apresenta-se o espectro infravermelho de HBPA.

- Atribuições:

Comparando-se os espectros de HBPA e  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ , destaca-se a banda em  $3280 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{-NH}$ ) da amina. A banda em  $\approx 1360 \text{ cm}^{-1}$  guarda as mesmas proporções de intensidade quando comparada com a banda correspondente no ligante  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ .

Na Fig. 7, apresenta-se o espectro eletrônico de HBPA.

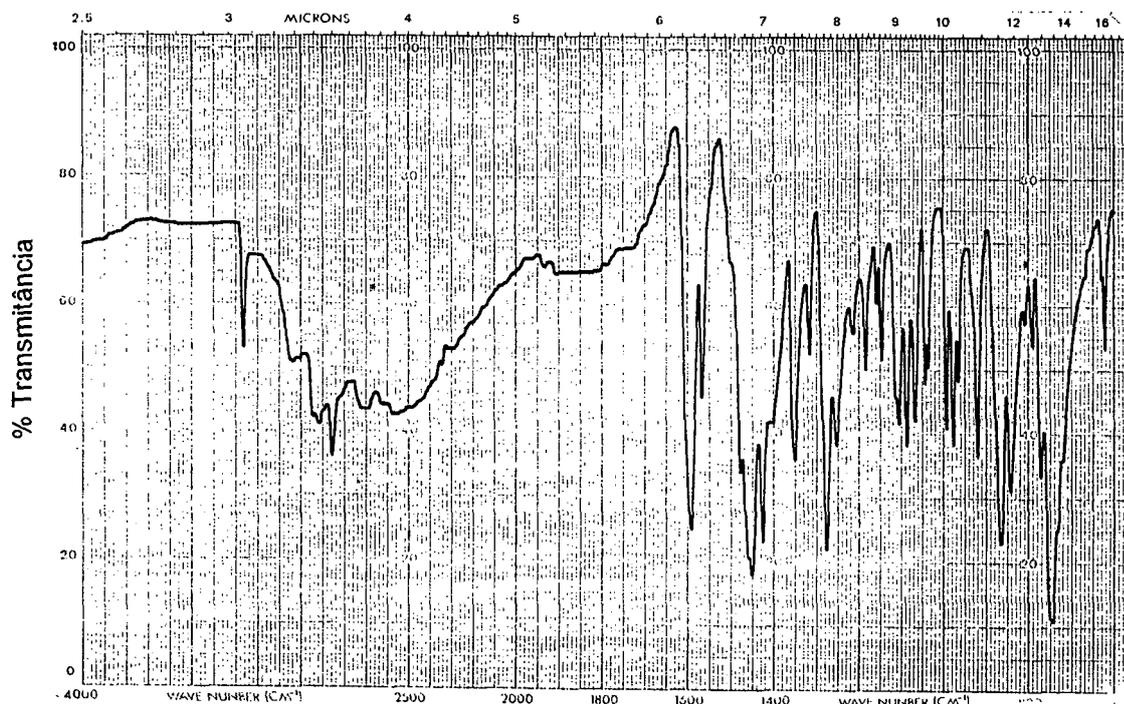


Fig. 6. Espectro infravermelho, em KBr, de HBPA.

cm-1

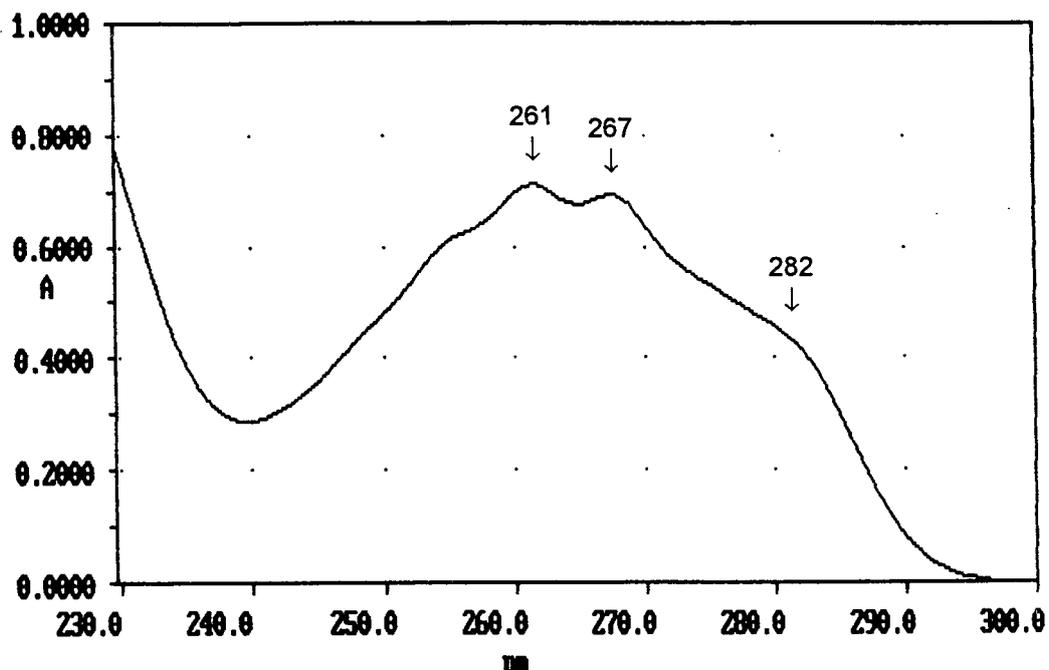


Fig. 7. Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , de HBPA.

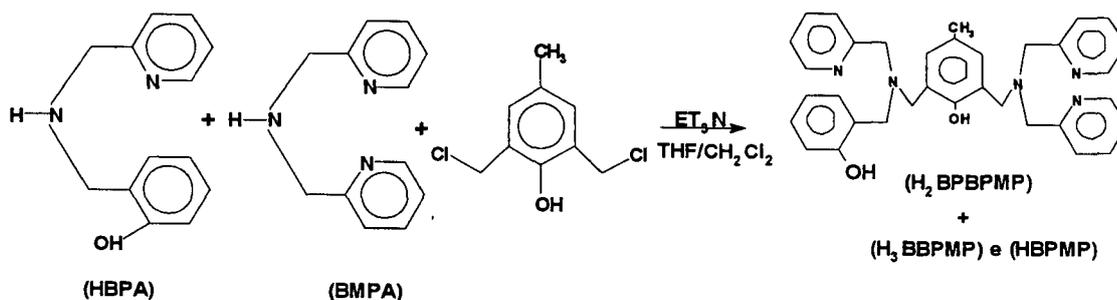
Como se observa no espectro, as bandas em 261 nm/  $\epsilon \approx 7500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e 267 nm/  $\epsilon \approx 7300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  apresentam intensidades elevadas, típicas de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  nos grupamentos piridina e fonólicos.<sup>(33)</sup> A equivalência nos valores de  $\epsilon$  para as bandas em 261 nm e 267 nm sugere uma proporção  $\approx 1:1$  entre os grupos piridina e fenol no composto. O composto não apresenta banda na região visível do espectro.

- Análise CHN para HBPA =  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$

PM = 214,25	% C	% H	% N
Calculado	78,87	6,58	13,07
Encontrado	72,76	5,94	13,01

### 2.2.3 Síntese de $\text{H}_2\text{BPBPMP}$

O ligante não simétrico,  $\text{H}_2\text{BPBPMP}$  2-bis{(2-metilpiridil) - aminometil} - 6{(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)} - aminometil] - 4 - metilfenol, foi sintetizado em mistura com  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ , através de substituição nucleofílica em 2, 6-bis(clorometil)-4-metilfenol<sup>(31)</sup>, de acordo com o esquema seguinte:



Misturou-se 13,87g (64,7 mmol) de HBPA, 11,98 g (64,7 mmol) de BMPA = bis(2-metilpiridil) amina (síntese descrita na pág. 16) e 17,94 ml (129 mmol) de  $\text{ET}_3\text{N}$ , em 50 ml THF em funil de separação. Adicionou-se esta mistura, gota após gota, sobre 13,26 g (64,7 mmol) de 2, 6-bis(clorometil)-4-metilfenol em 60 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente e sob agitação. Formou-se um ppt branco que ao final da adição da mistura foi filtrado à seco sob vácuo. A solução mãe foi concentrada em rota-vapor à pressão reduzida até metade do volume e deixada na geladeira por 30 minutos. Filtrou-se o precipitado e juntou-se com o primeiro ppt. O subproduto da reação HBPMP, (identificado por placa cromatográfica em comparação com os dois ligantes de interesse) que fica em solução<sup>(23)</sup>, foi abandonado. Dissolveu-se o sólido em 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e extraiu-se o sal de trietilamônio com 6 porções de 50 ml de água. A solução com a mistura dos ligantes ( $\text{H}_2\text{BPBPMP}$  e  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ ), foi lavada com Brine, seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro, filtrada e concentrada em rota-vapor à pressão reduzida até 1/3 do volume.  $\text{H}_3\text{BBPMP}$  foi precipitado com PROH-2 e a solução foi concentrada em rota-vapor à pressão reduzida.

Na purificação de  $\text{H}_2\text{BPBPMP}$  pode-se optar entre dois procedimentos:

- (a) Recristalizações (2 a 3 vezes), em isopropanol; rendimento  $\approx 10$  à 20% ( $\approx 1,3\text{-}2,6$  g) baseado no dicloreto;
- (b) Purificação através de cromatografia rápida<sup>(27)</sup> em coluna de sílica gel 60, utilizando-se como eluente acetato de etila/metanol (1:1).

Ponto de fusão =  $86\text{-}87^\circ\text{C}$ . Rendimento  $\approx 30\%$  ( $\approx 3,9$  g) baseado no dicloreto.

### 2.2.3.1 Caracterizações de $\text{H}_2\text{BPBPMP}$

O ligante  $\text{H}_2\text{BPBPMP}$  apresenta basicamente o mesmo espectro infravermelho que o ligante simétrico  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ , como mostrado na Fig. 8.

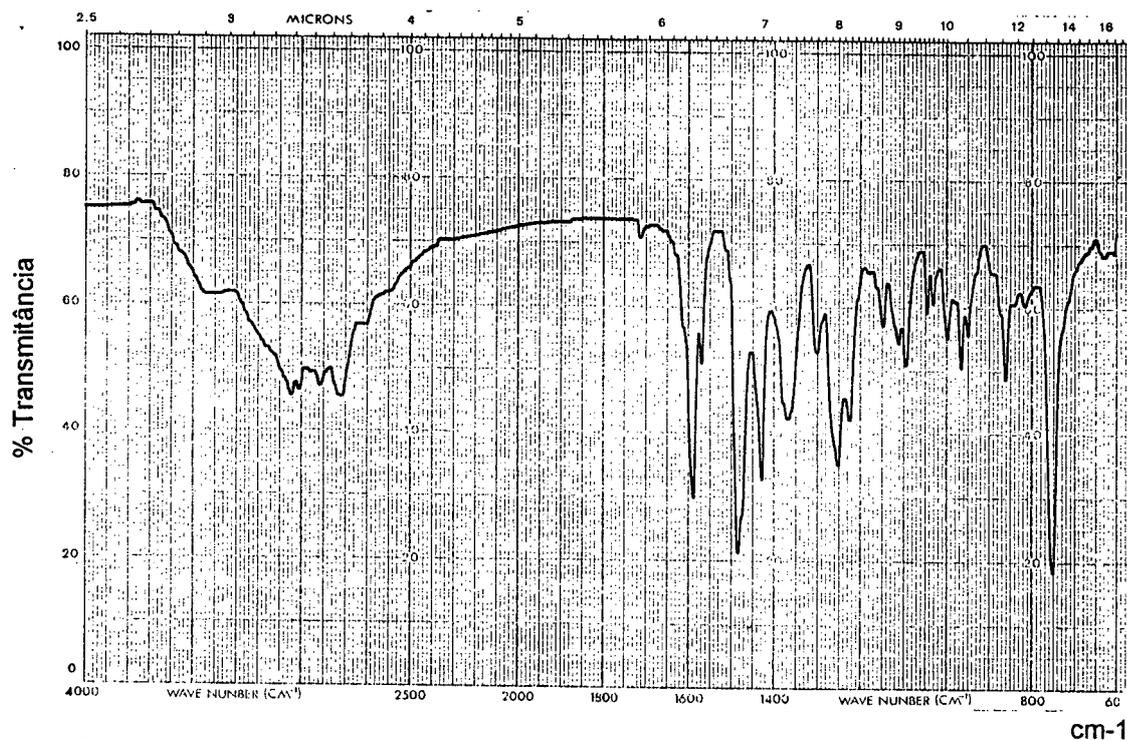


Fig. 8. Espectro infravermelho, em pastilha KBr, do ligante H<sub>2</sub>BPBPMP.

Observa-se no espectro que a absorção devida ao estiramento ( $\nu$ -C=N)  $\approx$  1600 cm<sup>-1</sup>, foi aumentada de intensidade enquanto que  $\nu$ -C=C,  $\approx$  1490 cm<sup>-1</sup> e  $\nu$ -OH  $\approx$  1370 cm<sup>-1</sup> foram diminuídos de intensidade, quando comparados aos respectivos modos vibracionais no ligante H<sub>3</sub>BPBPMP.

Os espectros de <sup>1</sup>H RNM dos dois ligantes também são semelhantes e como ilustração apresenta-se na Fig.9, o espectro do ligante H<sub>2</sub>BPBPMP.

$\delta$ , ppm	Atribuição <sup>(32)</sup> :
2,20	3H (CH <sub>3</sub> Ar)
3,7-3,9	12H(CH <sub>2</sub> N-Ar;CH <sub>2</sub> N-py)
6,7-7,6	14H (HAr; Hpy)
8,5	4H (Hpy)

Os prótons fenólicos não foram observados, porém, um sinal em  $\approx$  1,3 ppm, é indicativo de PROH-2 na amostra, que foi purificada pelo método (a).

Na Fig. 10, apresenta-se o espectro eletrônico de H<sub>2</sub>BPBPMP.

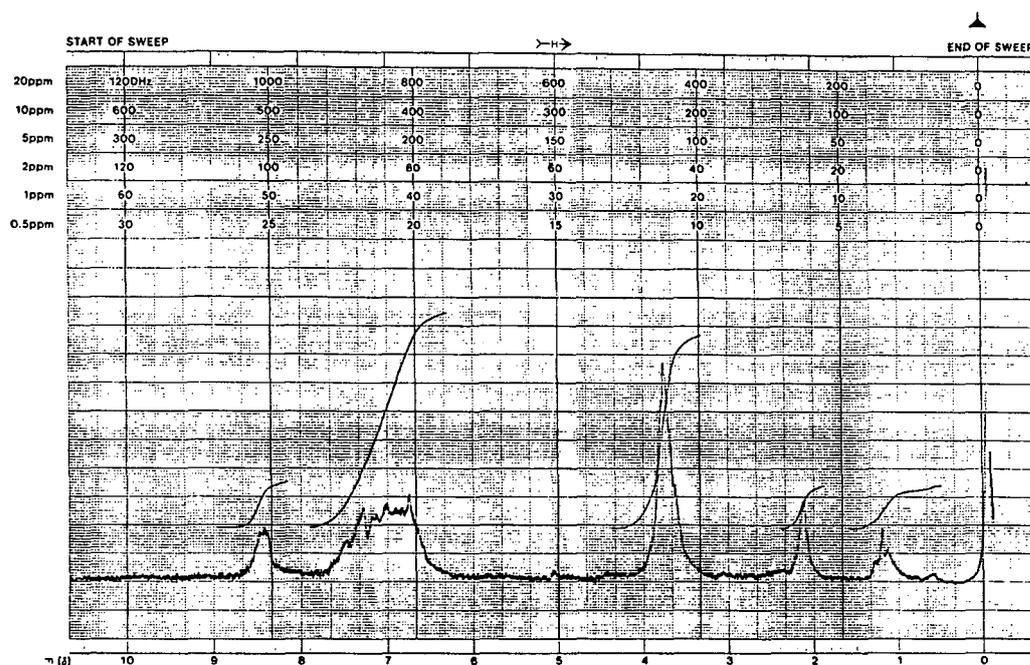


Fig. 9. Espectro  $^1\text{H}$  RNM, em  $\text{CDCl}_3$ , do ligante  $\text{H}_2\text{BPBPMP}$

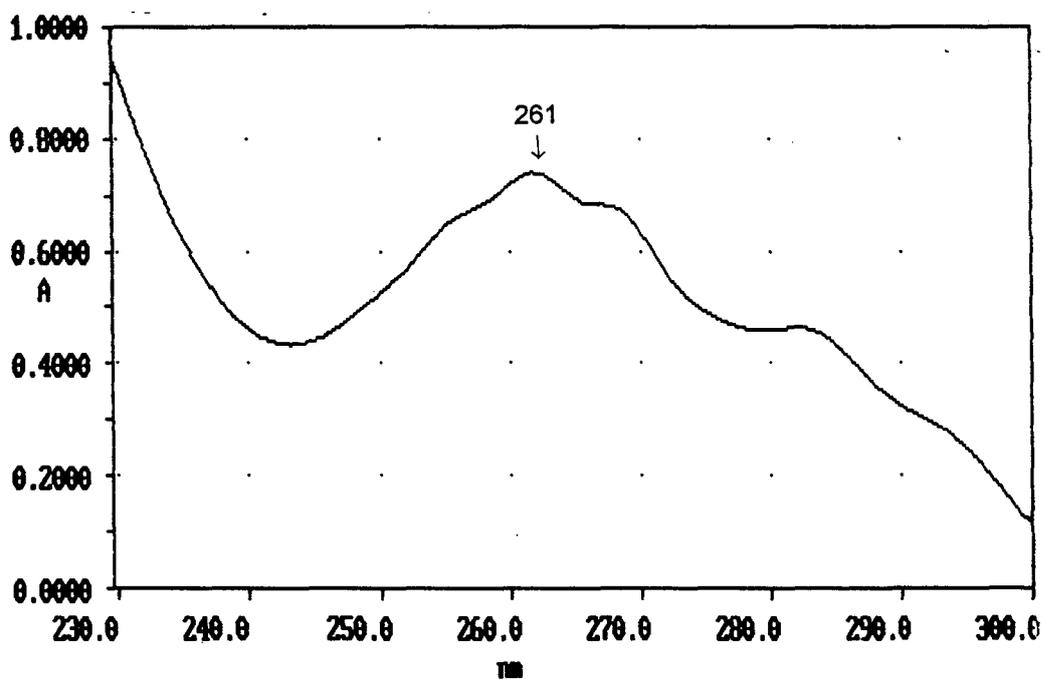


Fig. 10. Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , do ligante  $\text{H}_2\text{BPBPMP}$

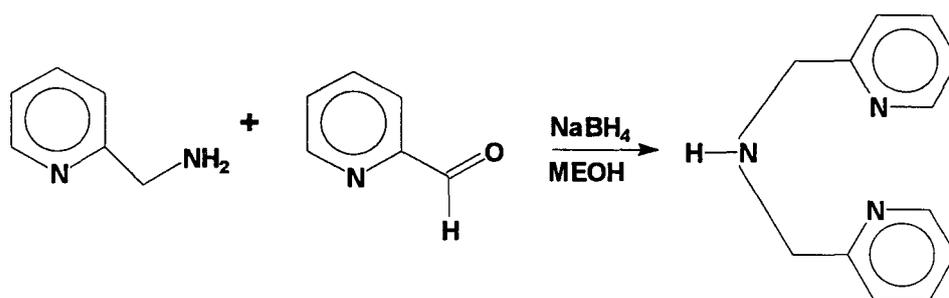
Observa-se no espectro que a banda em 261 nm aumenta de intensidade quando comparada com esta transição nos ligantes  $\text{H}_3\text{BBPMP}$  e  $\text{HBPA}$ , o que indica a presença de piridina. O ligante não apresenta banda na região visível do espectro.

- Análise CHN para  $\text{H}_2\text{BPBPMP} \cdot 1\text{PROH} \cdot 2 = \text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot 1\text{PROH} \cdot 2$

PM = 605,785	% C	% H	% N
Calculado	73,36	6,82	11,56
Encontrado	72,80	6,61	11,34

## 2.2.4 Síntese de BMPA

Como indicado no esquema anterior, para a síntese de H<sub>2</sub>BPBPMP, foi necessário se utilizar BMPA = (bis(2-metilpiridil) amina). O produto foi sintetizado através da aminação redutiva de 2-(aminometil) piridina e piridina-2-carboxilaldeído, com borohidreto de sódio, de acordo com o esquema abaixo:



15,74 g ( $\approx$  147,0 mmol) de piridina-2-carboxilaldeído foram misturados em 30 ml de metanol seguida da adição de 15,74 g ( $\approx$  145,5 mmol) de 2-(aminometil)piridina, sob agitação. A amina foi obtida através da redução com 2,0 g (52,8 mmol) de NaBH<sub>4</sub>, em adições lentas, durante 45 minutos. A metodologia inicial de purificação de BMPA foi similar à utilizada para HBPA. Obtém-se um óleo amarelo-avermelhado que foi passado em coluna cromatográfica normal, empacotada com sílica gel 60 e eluída com metanol. Rendimento  $\approx$  86% ( $\approx$  23,18 g) baseado na amina. A cromatografia em camada delgada revelou apenas um produto. O método de síntese, do braço ligante BMPA, é novo e conduz a melhores rendimentos quando comparado ao método de J. K. Romary e colaboradores<sup>(28)</sup>, que apresenta rendimento de  $\approx$  73%. Os autores realizaram a síntese através da reação entre clorometilpiridina e 2-(aminometil) piridina, mas no geral nosso método é mais conveniente e conseguimos uma transformação  $\approx$  quantitativa.

### 2.2.4.1 Caracterizações de BMPA

O espectro infravermelho de BMPA está apresentado na Fig. 11. Quando comparado ao espectro de HBPA detecta-se a ausência de  $\delta$ -OH  $\approx$  1360 cm<sup>-1</sup>, como era de se esperar. O estiramento,  $\gamma$ -NH  $\approx$  3280 cm<sup>-1</sup> não foi observado pois ficou encoberto pela banda larga, provavelmente de água e/ou metanol na amostra.

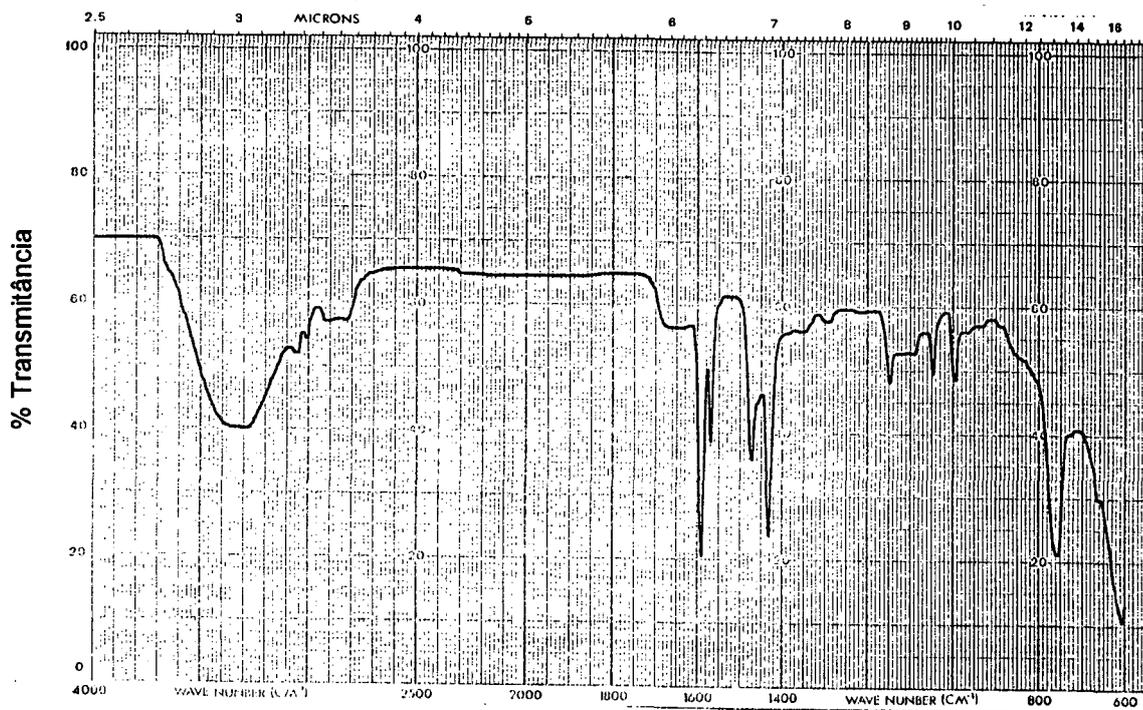


Fig. 11. Espectro infravermelho, em filme, de BMPA.

cm-1

O espectro eletrônico do composto está apresentado na Fig. 12.

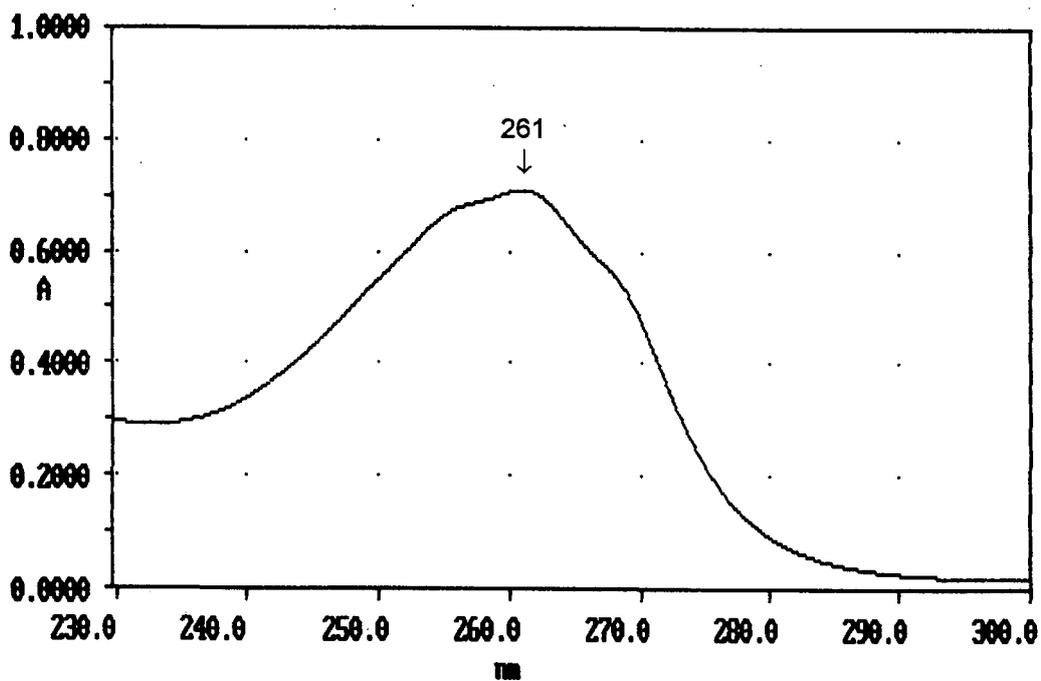


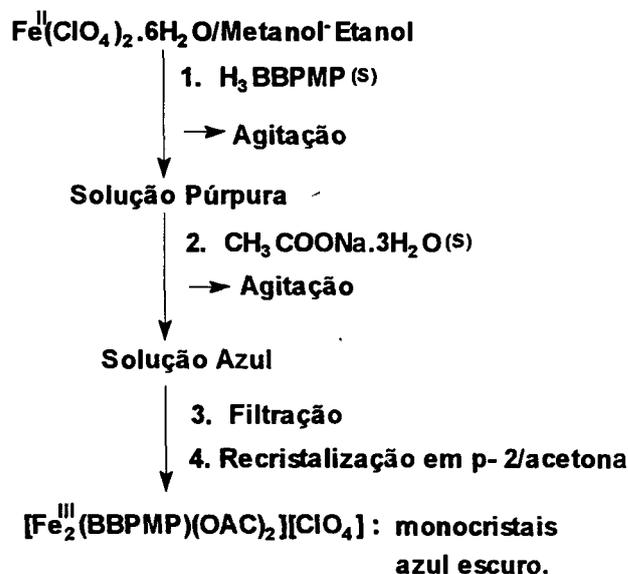
Fig.12. Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , de BMPA.

Destaca-se no espectro a ausência da banda em 282 nm, comum aos compostos anteriores e, portanto, atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  nos grupos fenólicos. O aumento de intensidade da banda em 261 nm correlaciona-se melhor com transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  nas piridinas. O composto não apresenta banda na região visível do espectro. A análise de CHN do composto não foi realizada, pois como se trata de um óleo, causa problemas de impregnação na coluna do equipamento. Por isso, sem dispor do peso molecular experimental de BMPA, fizemos comparações apenas qualitativas entre as bandas no espectro ultravioleta dos ligantes.

### 2.3 Sínteses e caracterizações iniciais dos complexos.

2.3.1 Síntese de perclorato de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil] 4 - metilfenolato) Diferro (III),  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] =$  complexo (1).

O complexo (1) foi sintetizado, de acordo com o esquema abaixo:



A uma solução de 1.0 g (2,75 mmol) de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20 ml de metanol e 10 ml de etanol absoluto, foi adicionado 0.60 g ( $\approx 1$  mmol) de  $\text{H}_3\text{BBPMP}$ , seguido de 0,7 g ( $\approx 5$  mmol) de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sob agitação contínua e leve aquecimento. Pela adição do ligante, a solução ficou púrpura, o que indica a coordenação dos fenolatos, e foi transformada em solução azul intensa pela reação com acetato de sódio. Deixou-se a solução azul sob agitação a 40 °C por 10 minutos. Ao atingir a temperatura ambiente um ppt foi filtrado, lavado com PROH-2 e seco com éter etílico em funil de placa porosa. Rendimento:  $\approx 60\%$  ( $\approx 0,60$  g) baseado no ligante. A partir da recristalização em isopropanol/acetona (1:1), obteve-se, em 5 dias, monocristais adequados para a análise de difração de raios X.

O complexo também pode ser sintetizado a partir de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ou outro sal de ferro. Como a reação indicada no esquema acima foi realizada em sistema aberto, a oxidação dos centros de ferro no composto de partida, foi realizada pelo oxigênio atmosférico.

**Atenção:** como todos os sais de perclorato, a amostra deve ser manipulada com cuidado, mas não tivemos problemas de explosão com as amostras dos complexos

### 2.3.1.1 Análises iniciais do complexo (1) - amostra microcristalina.

O espectro infravermelho do complexo(1) está mostrado na Fig. 13.

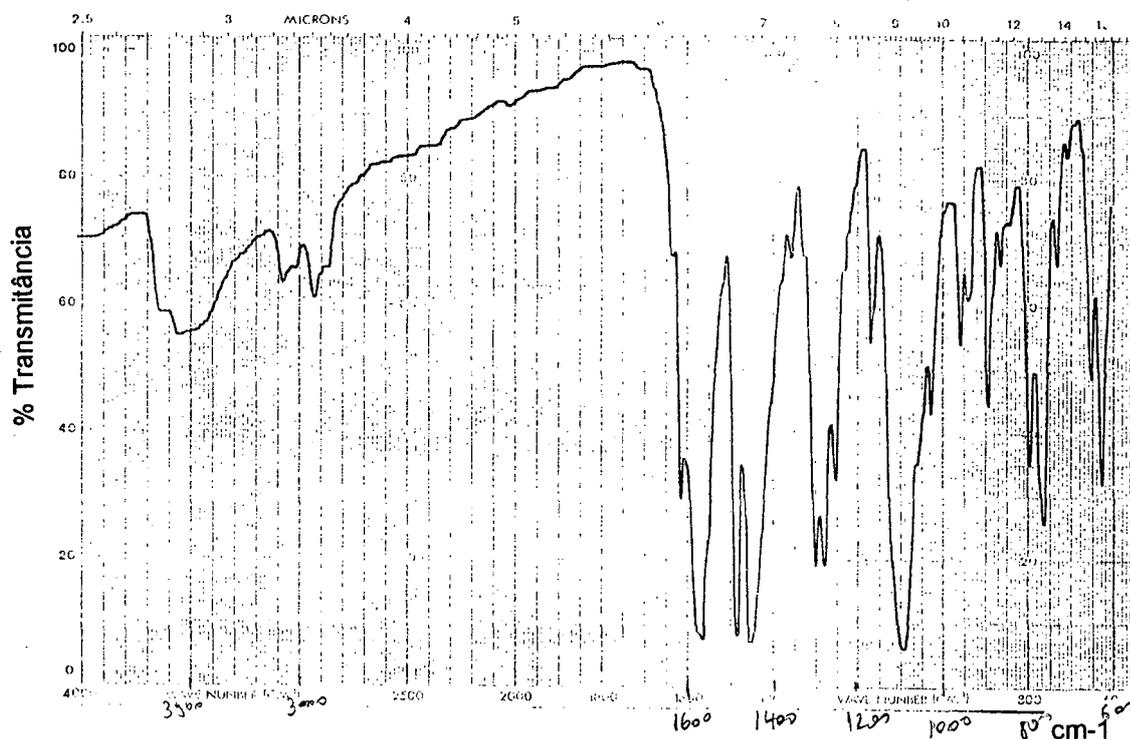


Fig. 13. Espectro infravermelho, em pastilha de KBr, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

A ausência da banda  $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$  (típica de  $\delta\text{-OH}$  no ligante livre) indica a coordenação do ligante  $\text{BBPMP}^{3-}$ . Uma banda  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  evidencia  $\gamma\text{-ClO}_4^{(21)}$ , como contra-íon no complexo. Bandas em  $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$  e  $\approx 1570 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a  $\gamma_{\text{sim}}$  e  $\gamma_{\text{assim}}$  ( $\Delta\gamma \approx 120 \text{ cm}^{-1}$ ) sugerem a presença de acetato ponte,  $(\mu\text{-OAC})_2$ .<sup>(21,23,24)</sup> A banda larga  $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de água e/ou etanol na amostra<sup>(33)</sup>, enquanto que as outras bandas são do ligante.

- Análise CHN para o complexo (1).  $1 \text{ ETOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2 \cdot \text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_7 \cdot 1\text{ClO}_4 \cdot 1\text{ETOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PM = 987,02	% C	% H	% N
Calculado	49,89	4,60	5,68
Encontrado	49,64	4,56	5,63

- Condutividade Molar,  $\Lambda_m$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )

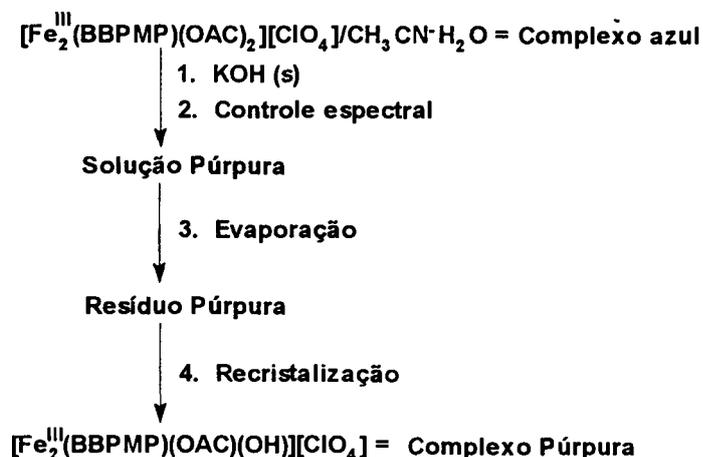
Valores de  $\Lambda_m$  na faixa  $120\text{-}160 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , são típicos de soluções de eletrólito 1:1 em acetonitrila a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e concentração  $10^{-3} \text{ M}$ .<sup>(35)</sup> O complexo, analisado nestas condições experimentais apresentou  $\Lambda_m = 152$ , portanto trata-se de um monocátion.

- Espectro eletrônico, em CH<sub>3</sub>CN:  $\lambda_{\max} / \epsilon$  - Fig 36

Duas bandas largas: 334,0 nm/7.850 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e 601.0 nm/7.700 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, são atribuídas a transferência de carga fenolato → Fe(III).<sup>(36)</sup>

**2.3.2 Síntese de perclorato de ( $\mu$ -acetato-O, O') ( $\mu$ -hidróxido) (2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) - aminometil] 4 - metilfenolato) diferro (III), [Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>(BBPMP)(OAC)OH][ClO<sub>4</sub>] = complexo (2).**

O complexo (2), obtido a partir do complexo (1), tem a rota de síntese apresentada abaixo:



A partir de evidências da formação do complexo púrpura via desdobramento espectral do complexo azul, em CH<sub>3</sub>CN/ET<sub>3</sub>N (Fig. 40), foi possível a síntese do complexo (2). Tipicamente se dissolvia ≈ 0,5 g (≈ 0,5 mmol) do complexo precursor azul em 30 ml de CH<sub>3</sub>CN/5 gotas de água e sob agitação se adicionava uma lentilha de KOH<sub>(s)</sub> à temperatura ambiente. Na síntese fez-se o controle espectral do produto formado em solução e assim quando se atingiu  $\lambda_{\max} = 532$  nm, a reação foi interrompida. Imediatamente filtrou-se a solução púrpura que foi evaporada até a secura e o resíduo foi recristalizado em CH<sub>3</sub>CN/hexano (2:1). Obtendo-se um ppt microcristalino com rendimento ≈ 80% (≈ 0,37 g), baseado no complexo precursor.

### 2.3.2.1 Análises iniciais do complexo (2) - amostra microcristalina.

Na Fig. 14 apresenta-se o espectro infravermelho do complexo(2).

Além da banda larga ≈ 3.400 cm<sup>-1</sup>, que indica a presença de água na amostra, observa-se no espectro  $\gamma_{\text{assim}} = 1.570$  cm<sup>-1</sup> e  $\gamma_{\text{sim}} = 1.450$  cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\gamma \approx 120$  cm<sup>-1</sup>) que sugere a presença de acetato ponte. A ausência de banda em ≈ 1.370 cm<sup>-1</sup> indica que o ligante BBPMP<sup>3-</sup> está totalmente coordenado e a presença de perclorato como contra-ion foi detectada ≈ 1.090 cm<sup>-1</sup>.

- Análise CHN para o complexo (2). 3H<sub>2</sub>O=Fe<sub>2</sub>.C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.ClO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O

PM = 898,917	% C	% H	% N
Calculado	49,43	4,26	6,23
Encontrado	49,53	4,31	6,31

- Espectro eletrônico, em metanol:  $\lambda_{\max}/\epsilon$ . Fig. 39. Um ombro em  $\approx 334$  nm, e uma banda larga em  $\approx 547$  nm/ $9.200$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, tomam o complexo (2) um bom análogo sintético para o cromóforo das PAPs.

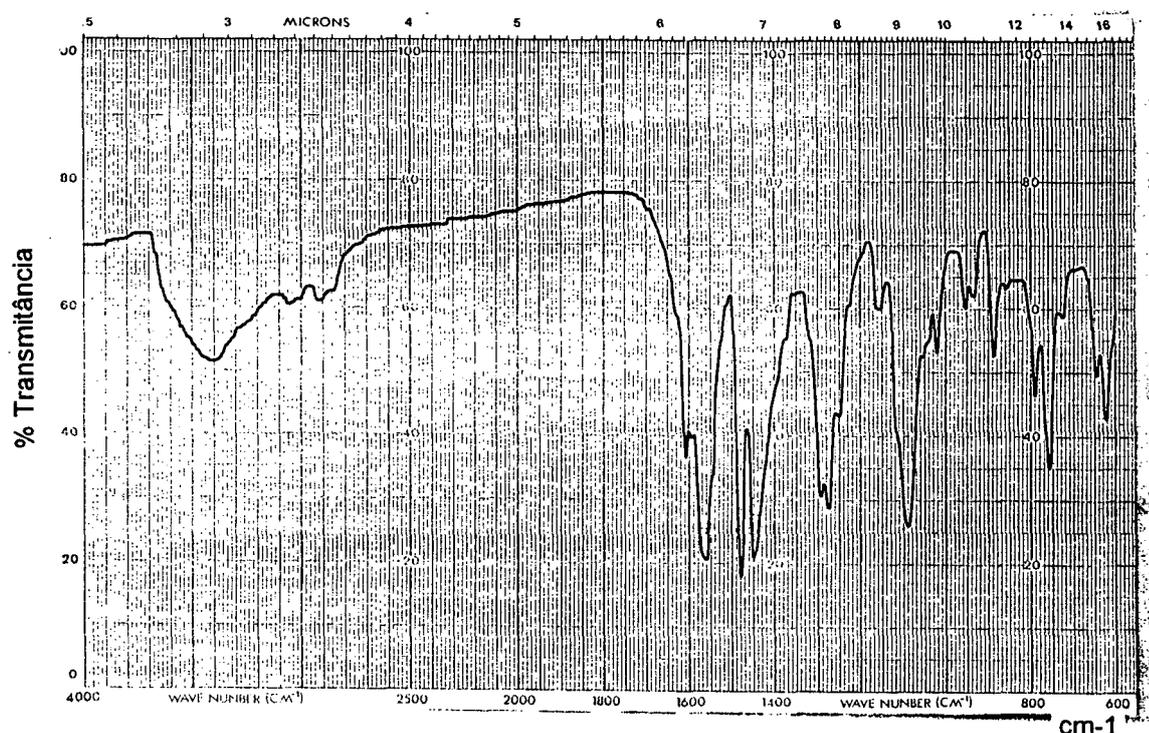
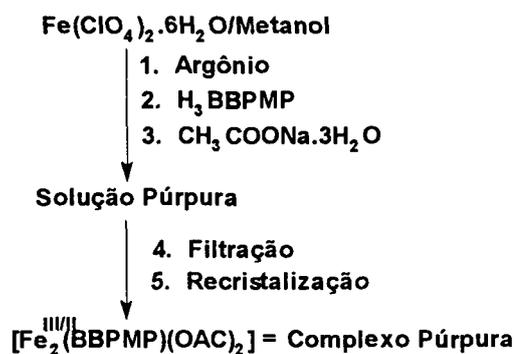


Fig. 14. Espectro infravermelho, em pastilha de KBr, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ .

### 2.3.3 Síntese de bis( $\mu$ -acetato-O, O')(2, 6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil] 4 - metilfenolato) Diferro (III,II), $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ = complexo (3).

A partir das informações da análise eletroquímica do complexo (1), tabela 8, encontrou-se as condições experimentais para a síntese do complexo (3). O valor da constante de comproporcionamento para a formação do complexo (3) ( $K_c \approx 10^{10}$ ) é muito superior ao valor estatístico ( $K_c = 4$ )<sup>(37)</sup>, o que favorecem a estabilização da espécie de valência mista. Portanto utilizando a rota sintética apresentada abaixo, obteve-se o complexo (3).



O complexo (3) foi sintetizado em metanol e atmosfera de argônio durante toda a síntese, nas mesmas condições estequiométricas utilizadas na obtenção do complexo (1). O tempo de reação foi de 90 minutos e a filtração do ppt foi realizada ao ar.

Em contato com o ar atmosférico a solução púrpura do complexo se transforma em azul intenso, em aproximadamente 30 minutos, porém, o sólido é estável por vários meses. O complexo (3) foi recristalizado em metanol/PROH-2 (1:1), sob argônio com rendimento de  $\approx 50\%$  ( $\approx 0,45$  g), baseado no ligante.

### 2.3.3.1 Análises iniciais do complexo (3) - amostra microcristalina.

Na Fig. 15 apresenta-se o espectro infravermelho do complexo(3) onde se destaca a ausência de  $\nu_{\text{ClO}_4^-}$  o que indica se tratar de um complexo neutro.

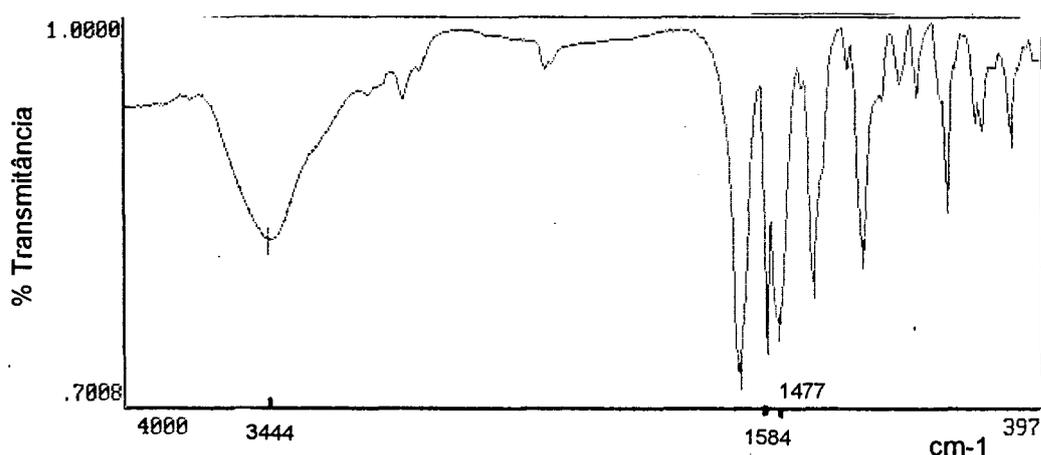


Fig. 15. Espectro infravermelho, em pastilha de KBr, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]^0$ .

As pontes ( $\mu\text{-OAC}$ )<sub>2</sub> estão presentes pois  $\nu_{\text{assim}} \approx 1.584 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{sim}} \approx 1.477 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 107 \text{ cm}^{-1}$ ). A banda larga  $\approx 3.444 \text{ cm}^{-1}$  indica água e/ou metanol na amostra. As outras bandas são atribuídas ao ligante

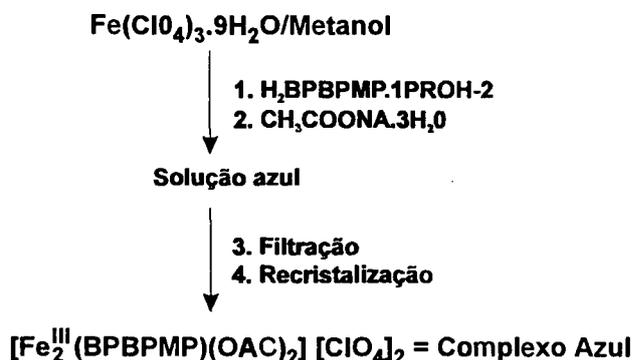
- Análise CHN para o complexo (3)  $1\text{MEOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2 \cdot \text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_7 \cdot 1\text{MEOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PM = 891,462	% C	% H	% N
Calculado	53,89	4,52	6,028
Encontrado	53,09	4,39	6,15

- Condutividade Molar,  $\Lambda_m$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )  
 $\Lambda_m = 66 \Rightarrow$  complexo neutro.<sup>(35)</sup>
- Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda_{\text{max}}/\epsilon$  (Fig. 36).  
 $\approx 334 \text{ nm}$ , ombro e  $540,0 \text{ nm}/4.840 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2.3.4 Síntese de bis(perclorato) de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2-bis(((2-metilpiridil) - eminetil)-6[2-hidroxibenzil][2-metilpiridil]-aminometil]) 4 - metilfenolato) Diferro (III),  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$  = complexo (4).

O complexo (4) foi sintetizado de acordo com o esquema apresentado abaixo



A uma solução de perclorato de Fe(III), 1,097 g (2.13 mmol) em 50 ml de metanol foi adicionado 0,60g ( $\approx$ 1,00 mmol) de  $\text{H}_2\text{BPBPMP} \cdot 1 \text{ PROH-2}$ , sob agitação magnética e temperatura ambiente. Em seguida a adição de 0,58 g (4,25 mmol) de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , a solução foi aquecida a 40 °C por 10 minutos. O ppt foi filtrado e recristalizado em metanol/PROH-2 (1:1) e em 1 semana, á temperatura ambiente, se formaram monocristais azul. Rendimento  $\approx$  50 % ( $\approx$ 0,56g), baseado no ligante.

#### 2.3.4.1 Análises iniciais do complexo (4) - amostra microcristalina.

Apresenta-se na Fig. 16 o espectro infravermelho do complexo (4).

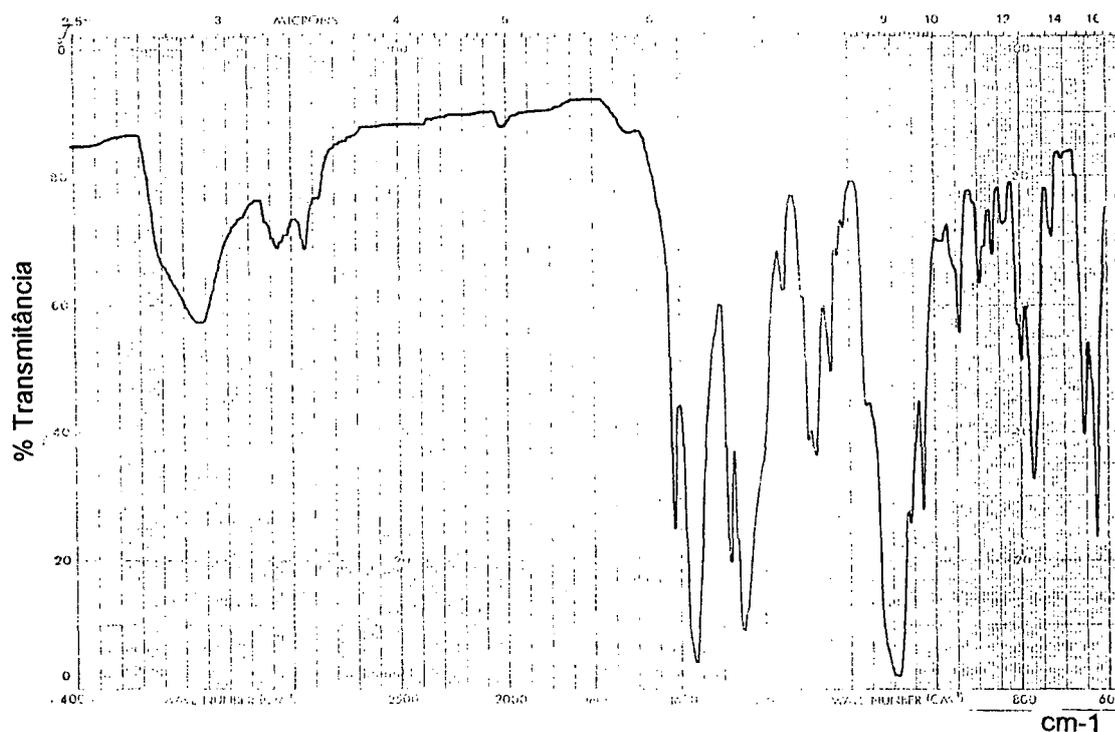


Fig. 16. Espectro infravermelho, em pastilha de KBr, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

Bandas em  $\approx 1.570$  ( $\gamma_{\text{assim}}$ ) e  $1.450 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{sim}}$ ) das pontes acetato, podem ser observadas no espectro bem como  $\gamma_{\text{ClO}_4^-} \approx 1.100 \text{ cm}^{-1}$ . A banda larga  $\approx 3.400 \text{ cm}^{-1}$  indica água e/ou metanol na amostra. As outras bandas são atribuídas ao ligante.

- Análise CHN para o complexo (4)  $3\text{MEOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}_2\cdot\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_6\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 3\text{MEOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

PM = 1.122,532	% C	% H	% N
Calculado	43,87	4,57	6,24
Encontrado	44,30	4,58	6,24

- Condutividade Molar,  $\Lambda_m$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )

$$\Lambda_m = 286 \Rightarrow 2:1.^{(35)}$$

- Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda_{\text{max}}/\epsilon$  - Fig. 36.

Um ombro em  $\approx 334 \text{ nm}$ , e uma banda em  $618,0 \text{ nm}/3.848 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

### 2.3.5 Síntese de perclorato de bis( $\mu$ -acetato-O, O') (2-bis[[(2-metilpiridil) - aminometil]-6[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil]] 4 - metilfenolato] diferro (III,II), $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] = \text{complexo (5)}$ .

O complexo (5), foi sintetizado em atmosfera ambiente, pois a análise eletroquímica do complexo (4) revela um potencial de  $+0,38 \text{ V}$  vs ENH para o acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}_2/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ . Utilizou-se na síntese a mesma estequiometria e condições experimentais indicadas na obtenção do complexo (4), porém, utilizou-se  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como material de partida. Imediatamente após a mistura dos reagentes obteve-se uma solução púrpura, que após 3 dias na bancada pode-se observar monocristais púrpuro. Rendimento  $\approx 70 \%$  ( $\approx 0,64 \text{ g}$ ), baseado no ligante.

#### 2.3.5.1 Análises iniciais do complexo (5) - amostra microcristalina.

Na Fig. 17 apresenta-se o espectro infravermelho do complexo (5).

Além das bandas atribuídas ao ligante, destaca-se as seguintes bandas no espectro:  $\approx 3.435 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a água no  $\text{KBr}^{(33)}$  ou  $\text{MEOH}$  de cristalização.  $\approx$  em  $1.577 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{assim}}$ ) e  $1.435 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{sim}}$ ), confirmam a presença de acetato ponte e  $\gamma_{\text{ClO}_4^-}$  em  $\approx 1.090 \text{ cm}^{-1}$

- Análise CHN para o complexo (5)  $1\text{MEOH}=\text{Fe}_2\cdot\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_6\cdot 1\text{ClO}_4\cdot 1\text{MEOH}$ .

PM = 909,909	% C	% H	% N
Calculado	51,76	4,45	7,73
Encontrado	51,75	4,35	7,55

- Condutividade Molar,  $\Lambda_m$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )

$$\Lambda_m \approx 162 \Rightarrow 1:1.^{(35)}$$

Portanto, o complexo é um monocátion.

- Espectro eletrônico, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda_{\text{max}}/\epsilon$  (Fig. 36).

Um ombro em  $\approx 334 \text{ nm}$ , e uma banda em  $556 \text{ nm}/4.560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

- Análise Termogravimétrica: Fig. 18.

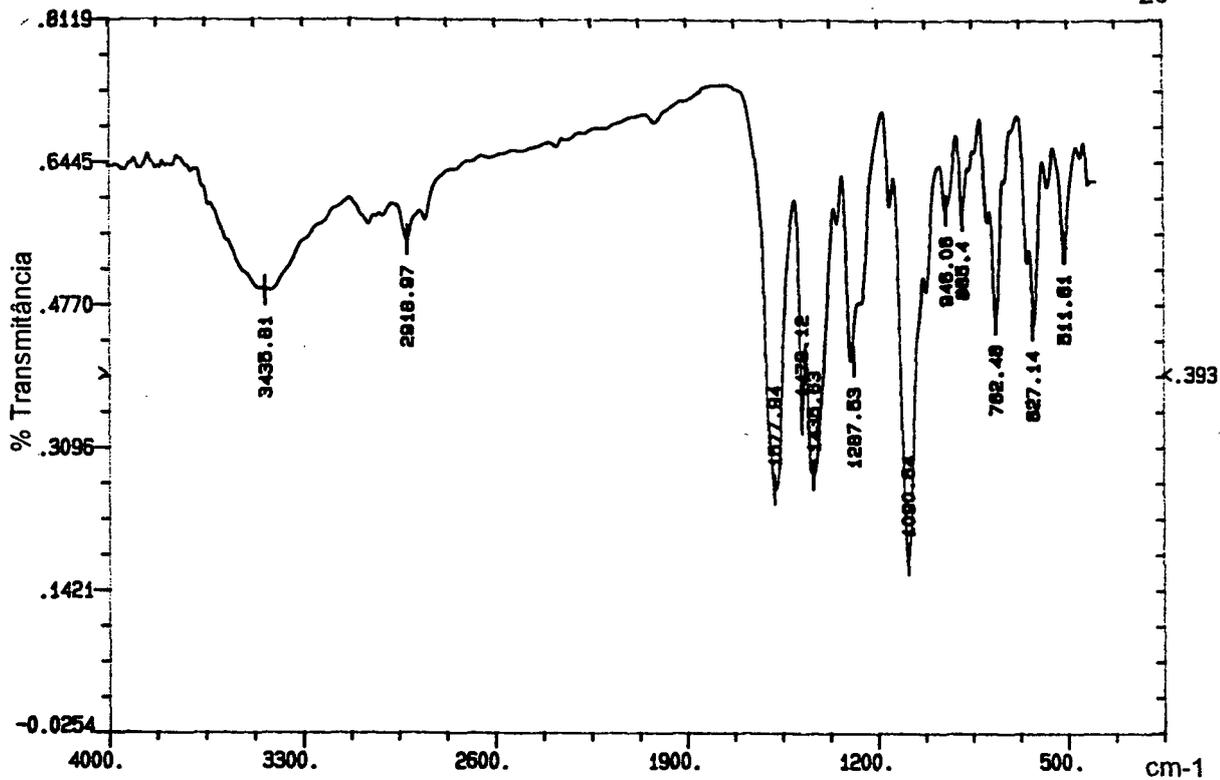


Fig. 17. Espectro infravermelho, em pastilha de KBr, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

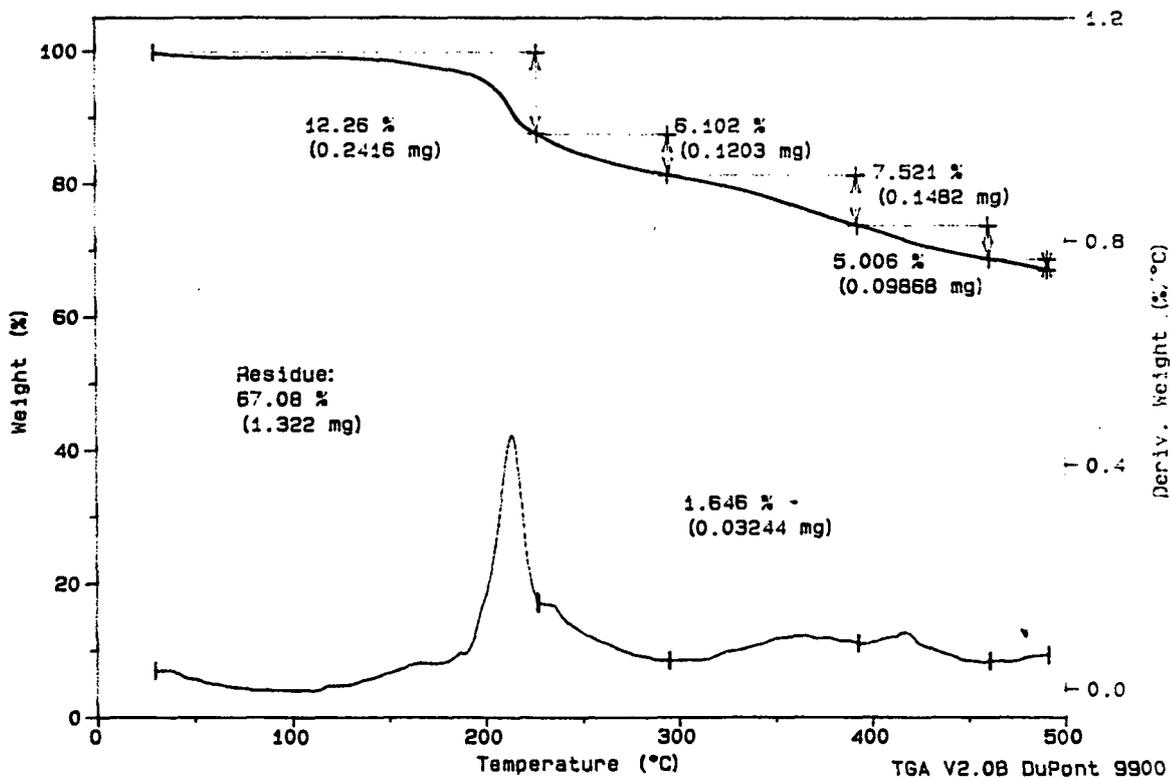


Fig. 18. Análise termogravimétrica, em amostra microcristalina, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] \cdot 1\text{MEOH}$ .

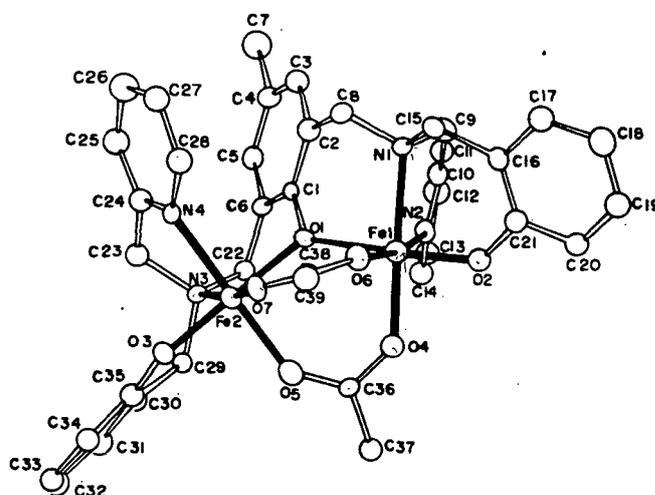
O termograma demonstra a decomposição do complexo acima de 200 °C. O primeiro patamar corresponde à ruptura das pontes ( $\mu$ -acetato), seguida da fragmentação do complexo. A análise indica que a molécula do solvente está fortemente absorvida no complexo e no geral os dados colaboram com a análise de CHN.

## CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sínteses e caracterizações dos novos ligantes, bem como as sínteses e caracterizações iniciais dos novos complexos já foram apresentadas e discutidas na parte experimental. Para comparar as propriedades Físico-Químicas dos novos complexos com propriedades das PAPS e assim contribuir para a elucidação da estrutura do sítio ativo da Uteroferrina e *Bovine Spleen*, foi necessário a utilização de multitécnicas, como: difração de raios X em monocristal; espectroscopia Mössbauer; medidas de susceptibilidade magnética e momento magnético efetivo; voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial; espectroscopia eletrônica e espectroeletróquímica

### 3.1 Estrutura Molecular do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)

A estrutura, alguns ângulos e comprimentos de ligação selecionados, para o cátion do complexo, estão apresentados na Fig.19. Após o refinamento da estrutura do complexo, obteve-se um valor para R = 0,0752.



O1-Fe1 2,054(8), O2-Fe1 1,850(8), O4-Fe1 1,966(8), O6-Fe1 1,980(8), N1-Fe1 2,18(1), N2-Fe1 2,14(1), O1-Fe2 2,056(8), O3-Fe2 1,861(8), O5-Fe2 1,994(8), O7-Fe2 1,954(8), N3-Fe2 2,17(1), N4-Fe2 2,13(1), O2-Fe1-O1 1176,2(3), O4-Fe1-O1 91,1(3), O4-Fe1-O2 92,6(4), O6-Fe1-O1 88,8(4), O6-Fe1-O2 91,7(4), O6-Fe1-O4 97,7(4), N1-Fe1-O1 87,7(3), N1-Fe1-O2 88,5(4), N1-Fe1-O4 169,3(4), N1-Fe1-O6 92,8(4), N2-Fe1-O1 85,6(4), N2-Fe1-O2 93,4(4), N2-Fe1-O4 90,4(4), N2-Fe1-O6 170,2(4), N2-Fe1-N1 78,9(4), O3-Fe2-O1 175,2(4), O5-Fe2-O1 86,5(3), O5-Fe2-O3 93,3(4), O7-Fe2-O1 91,8(3), O7-Fe2-O3 93,0(4), O7-Fe2-O5 97,9(4), N3-Fe2-O1 87,0(3), N3-Fe2-O3 88,2(4), N3-Fe2-O5 89,8(4), N3-Fe2-O7 172,2(4), N4-Fe2-O1 85,2(4), N4-Fe2-O3 93,9(4), N4-Fe2-O5 165,5(4), N4-Fe2-O7 94,3(4), N4-Fe2-N3 77,9(4), Fe...Fe 3,528(8), Fe1-O1-Fe2 118,3(4).

Fig. 19. Desenho ORTEP (Oak Ridge Thermal Elipsoid Program)<sup>(38)</sup> da estrutura molecular, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]^+$ .

As tabelas 1 à 6 apresentam: os parâmetros da coleta dos dados e refinamento da estrutura; parâmetros atômicos; distâncias de ligação; ângulos de ligação; fatores anisotrópicos

de temperatura e parâmetros de posição dos átomos de Hidrogênio, respectivamente para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

A estrutura cristalina compõe-se de cátions  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]^+$ , de ânions  $[\text{ClO}_4]^-$  e de solvatos de cristalização  $\text{H}_2\text{O}$ . Com dois centros de Fe(III), a estrutura representa um raro exemplo de complexo binuclear de ferro contendo a unidade estrutural ( $\mu$ -fenolato) ( $\mu$ -OAC)<sub>2</sub>, caracterizado cristalograficamente.<sup>(36)</sup> O restante dos sítios de coordenação dos íons Fe(III) estão ocupados pelos grupos terminais do ligante  $\text{BBPMP}^{3-}$ , ou seja nitrogênios amínicos, piridínicos e fenolatos em um arranjo facial. É interessante se destacar o modo de coordenação do ligante em volta do centro binuclear de ferro: ambos os átomos de nitrogênio amínicos  $\text{N}_{(1)}$  e  $\text{N}_{(3)}$  ocupam posições apicais nos pseudo-octaédros centrados por  $\text{Fe}_{(1)}$  e  $\text{Fe}_{(2)}$ , respectivamente e dispostos nos semi-eixos  $\text{O}_{(7)}\text{-Fe}_{(2)}\text{-N}_{(3)}$  e  $\text{N}_{(1)}\text{-Fe}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$  em ângulos de  $\approx 90^\circ$ , um relativo ao outro, quando projetados na direção  $\text{Fe}_{(1)}\text{-Fe}_{(2)}$ . Com este arranjo dos átomos de nitrogênio, resulta em uma coordenação dos oxigênios dos fenolatos terminais trans ao oxigênio do fenolato ponte.

Comparando o modo de coordenação dos ligantes  $\text{BBPMP}^{3-}$ ,  $\text{BPMP}^{1-(31)}$  e  $\text{L}^{3-(26)}$ , parece que devido a uma imposição cristalográfica para a acomodação dos ligantes binucleantes, é necessário que um átomo de nitrogênio amínico coordene em posição axial e o outro na base do pseudo-octaédro. Esse modo de coordenação faz com que o anel fenílico, no centro do ligante, forme um ângulo diedro de  $53,797^\circ$ , com o plano  $\text{Fe}_{(1)}\text{-O}_{(1)}\text{-Fe}_{(2)}$ , que é comparável ao ângulo diedro de  $51,3^\circ$  no complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPMP})(\text{OPR})_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>(31)</sup>.

O ângulo entre os dois centros de Fe(III) e o oxigênio do fenolato ponte, ( $118,3^\circ$ ), no complexo  $(1) \cdot \text{H}_2\text{O}$  é maior que o correspondente ângulo, ( $113,1^\circ$ ) no complexo com o ligante  $\text{BPMP}^{1-(31)}$ , o que resulta em maior distância de ligação, Fe—Fe ( $3,528 \text{ \AA}$ ) para  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]^+$ , quando comparada a  $3,365 \text{ \AA}$  no complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPMP})(\text{OPR})_2]^{2+}$ <sup>(31)</sup>.

No complexo  $(1) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o ângulo médio, formado entre os nitrogênios piridínicos-metal-nitrogênios amínicos ( $\approx 78,4^\circ$ ), apresenta maior tensão que o ângulo médio formado entre os nitrogênios amínicos-metal-oxigênio dos fenolatos ( $\approx 88,4^\circ$ ), que é mais próximo da ortogonalidade. Estes resultados refletem a evidência que anéis quelatos de seis membros apresentam maiores ângulos de quelação (*bite angles*) e portanto menor tensão, em relação a anéis de cinco membros.<sup>(30)</sup>

É interessante quando se compara o modo de coordenação do ligante  $\text{BBPMP}^{3-}$  ( $\text{N}_4\text{O}_3$ ) no complexo  $(1) \cdot \text{H}_2\text{O}$  com o modo de coordenação de  $\text{L}^{3-}$  ( $\text{N}_4\text{O}_3$ ) no complexo  $[\text{LCo}_2^{\text{III}}(\text{OPR})_2]^+$ . Os autores não conseguiram monocristal adequado para a resolução da estrutura do complexo  $[\text{LFe}_2^{\text{III}}(\text{OPR})_2]^+$ <sup>(26)</sup>. No complexo  $(1) \cdot \text{H}_2\text{O}$  os fenolatos se encontram trans ao fenolato ponte enquanto que no complexo com o ligante  $\text{L}^{3-}$ , as piridinas se encontram em posição trans, ao invés de cis, ao grupo fenolato ponte. Essa inversão no modo de coordenação dos fenolatos terminais, estaria relacionada a uma diferença entre os dois ligantes. Em  $\text{L}^{3-}$  os fenolatos

terminais formam anéis de cinco membros enquanto os fenolatos em BBPMP<sup>3-</sup> formam anéis de seis membros e preferem coordenar no plano equatorial horizontal do pseudo-octaédro conforme a projeção ORTEP da Fig. 19. O fato de se ter isolado apenas um isômero do complexo [Fe<sup>III</sup>(BBPMP)(OAC)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>], indica que esta é a forma termodinamicamente mais favorável no complexo.

A distância Fe—Fe (3,528 Å) no complexo (1).H<sub>2</sub>O é maior que a distância Fe—Fe (3,0 Å), deduzida a partir do espectro EXAFS, para a forma púrpura da *Bovine Spleen*.PO<sub>4</sub>.<sup>(13)</sup>

**Tabela 1. Parâmetros da coleta de dados e refinamento da estrutura do complexo [Fe<sup>III</sup>(BBPMP)(OAC)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O. Desvios padrões entre parênteses.**

Peso molecular (g. mol <sup>-1</sup> )	950.99
Dimensões do cristal (mm)	0.42x0.25x0.12
Dc (g. cm <sup>3</sup> )	1.65
Ditratômetro utilizado	CAD-4, Enraf Nonius
Radiação utilizada (Å)	CuK <sub>α</sub> (1.540562)
Temperatura da coleta (k)	298
Método de medida da intensidade	θ - 2θ
Número de reflexões e faixa de θ (°), para os parâmetros de cela	25,16-30
Coefficientes de Absorção φ (cm <sup>-1</sup> )	21.3
Valor máximo de (sen θ)/λ atingido na medida da intensidade (Å <sup>-1</sup> )	0.5309
Faixa de hkl medidos	15 ⇒ 15; 0 ⇒ 10; 0 ⇒ 22
Reflexões padrões	-11 1 -7 e 13 -1 -6
Número total de reflexões únicas; medidas; faixa de θ (°)	5297;4393;2 ⇒ 54.9
Número de reflexões observadas	1857
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n (C <sub>2h</sub> <sup>5</sup> ; N°. 14)
Z	4
a (Å)	14,863 (5)
b (Å)	12,315 (3)
c (Å)	20,872 (8)
β (°)	90,83 (3)
V (Å <sup>3</sup> )	3820,0
Métodos utilizados para a resolução da estrutura	Diretos, com subsequente Fourier diferença.

## Refinamento\*

Uso de F ou F <sup>2</sup> no refinamento LS	F
Método para a localização dos Átomos de Hidrogênio	Não foram encontrados nos mapas $\Delta F$ . Todos os hidrogênios calculados foram incluídos nos cálculos do fator de estrutura.
Esquema de peso	$W = k[\sigma_2(F_0) + gF_2^0]^{-1}$ k = 2.0506; g=0.002500
Parâmetros refinados	510
Valor de R	0.0752
Valor de Rw	0.0784
Razão do deslocamento LS máximo em relação a l.s.d ( $\Delta/\sigma$ )	0.41
Altura máxima no mapa final $\Delta F$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	0.72
Erro na observação de peso unitário	8.12
Correção da absorção experimental	min: 0.651; max: 1.619; média: 0.925
Coefficiente de extinção secundária	Não foi aplicado
Fonte para os fatores de espalhamento atômicos	International tables for X-Ray Cystal).1974
Programa utilizado	SHELX-76, (Sheldrick, 1976)**

\* Foram feitas correções por absorção via Difabs (Walter,N.; Stuart, D. - Acta Crystallogr., v.A39, p.158, (1983)), com fatores de transmissão max. de 1,619 e min. de 0,65. Os átomos de hidrogênio foram incluídos em posições calculados com valores fixos de U (parâmetros termais isotrópicos) de 0,05  $\text{\AA}^2$ ;  $\mu = 21,3 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2 < \theta < 54,9^\circ$ ; reflexões únicas = 4.393, sendo 1.857 com  $I > 3 \sigma (I)$

\*\* SHELDRICK, G. M. - Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England, 1976.

**Tabela 2. Coordenadas atômicas finais e fatores térmicos isotrópicos equivalentes para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1). Desvios padrões entre parênteses.**

Atomo	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )
FE1	0.3529(2)	0.3750(2)	0.2975(1)	4.0(1)
FE2	0.5268(2)	0.4103(2)	0.1861(1)	4.1(1)
O1	0.4821(5)	0.3421(6)	0.2697(3)	2.7(3)
O2	0.2393(6)	0.4046(7)	0.3280(4)	3.7(3)
O3	0.5720(6)	0.4610(7)	0.1090(4)	3.7(3)
O4	0.3056(6)	0.3342(7)	0.2124(4)	4.1(3)
O5	0.4162(6)	0.3492(7)	0.1447(4)	4.0(3)
O6	0.3749(6)	0.5306(7)	0.2796(4)	4.3(3)
O7	0.4780(6)	0.5523(7)	0.2091(4)	4.2(3)
N1	0.4047(7)	0.3879(8)	0.3954(4)	3.0(3)
N2	0.3490(7)	0.2092(8)	0.3272(5)	3.5(3)
N3	0.5964(7)	0.2584(8)	0.1692(4)	3.3(3)
N4	0.6501(7)	0.4338(9)	0.2372(5)	3.5(3)
C1	0.5359(8)	0.281(1)	0.3069(6)	2.6(3)
C2	0.5471(9)	0.305(1)	0.3692(7)	3.7(4)
C3	0.603(1)	0.236(1)	0.4075(7)	4.4(4)
C4	0.642(1)	0.148(1)	0.3809(7)	4.2(4)
C5	0.6304(9)	0.124(1)	0.3176(7)	4.0(4)
C6	0.5764(9)	0.194(1)	0.2789(6)	3.2(3)
C7	0.700(1)	0.077(1)	0.4211(8)	6.4(4)
C8	0.5020(9)	0.400(1)	0.3992(6)	3.6(4)
C9	0.377(1)	0.283(1)	0.4293(6)	4.1(4)
C10	0.3711(9)	0.191(1)	0.3858(6)	3.1(3)
C11	0.396(1)	0.088(1)	0.4091(7)	4.6(4)
C12	0.388(1)	0.002(1)	0.3686(8)	5.1(4)
C13	0.360(1)	0.020(1)	0.3066(7)	4.5(4)
C14	0.341(1)	0.124(1)	0.2864(6)	4.3(4)
C15	0.364(1)	0.486(1)	0.4267(6)	3.7(4)
C16	0.2638(9)	0.490(1)	0.4281(6)	3.3(4)
C17	0.227(1)	0.540(1)	0.4815(7)	5.0(4)
C18	0.136(1)	0.552(1)	0.4869(7)	5.1(4)
C19	0.082(1)	0.518(1)	0.4390(7)	4.6(4)
C20	0.116(1)	0.469(1)	0.3860(6)	3.8(4)

C21	0.209(1)	0.453(1)	0.3804(6)	4.0(4)
C22	0.565(1)	0.169(1)	0.2104(6)	3.4(4)
C23	0.694(1)	0.280(1)	0.1796(6)	4.0(4)
C24	0.710(1)	0.354(1)	0.2345(7)	3.7(4)
C25	0.780(1)	0.339(1)	0.2750(8)	5.2(4)
C26	0.789(1)	0.410(1)	0.3275(8)	6.1(4)
C27	0.728(1)	0.490(1)	0.3332(7)	4.8(4)
C28	0.660(1)	0.502(1)	0.2888(7)	5.1(4)
C29	0.5796(9)	0.224(1)	0.1008(6)	3.5(4)
C30	0.6061(9)	0.302(1)	0.0513(6)	3.5(4)
C31	0.634(1)	0.256(1)	-0.0053(7)	5.0(4)
C32	0.650(1)	0.320(1)	-0.0578(7)	5.7(4)
C33	0.640(1)	0.432(1)	-0.0520(7)	4.8(4)
C34	0.611(1)	0.480(1)	0.0022(7)	3.9(4)
C35	0.5948(9)	0.412(1)	0.0567(7)	4.4(4)
C36	0.3381(8)	0.322(1)	0.1582(5)	2.4(3)
C37	0.280(1)	0.279(1)	0.1087(7)	4.5(4)
C38	0.4198(9)	0.589(1)	0.2435(6)	3.7(4)
C39	0.400(1)	0.707(1)	0.2420(7)	4.3(4)
OW	-0.0660(1)	0.220(1)	0.3944(7)	12.6(3)
Cl	0.5640(4)	0.7443(4)	0.3963(2)	6.9(1)**
O11	0.579(1)	0.750(1)	0.3303(8)	9.7(3)**
O21	0.602(2)	0.828(2)	0.423(1)	14.6(3)**
O31	0.480(2)	0.740(2)	0.412(1)	12.8(3)**
O41	0.603(1)	0.648(2)	0.4202(8)	11.3(3)**
O12	0.576(3)	0.837(3)	0.341(2)	4.2(4)**
O22	0.657(2)	0.719(3)	0.419(2)	2.5(4)**
O32	0.520(2)	0.821(2)	0.442(1)	1.2(3)**
O42	0.492(3)	0.672(4)	0.378(3)	8.9(4)**
* $B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij}(a_i \cdot a_j)$				
** O anion perclorato ocupa posições diferentes na cela unitária				

Tabela 3. Comprimentos de ligação (Å) selecionados para  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1). Desvios padrões entre parênteses.

O2 - FE1	1,850(8)	O3 - FE2	1,861(8)
O4 - FE1	1,966(8)	O5 - FE2	1,994(8)
O6 - FE1	1,980(8)	O7 - FE2	1,954(8)

N1 - FE1	2,181(10)	N3 - FE2	2,169(10)
N2 - FE1	2,135(10)	N4 - FE2	2,126(10)
O2 - FE1 - O1	176,2(0,3)	O3 - FE2 - O1	175,2(0,4)
O4 - FE1 - O1	91,1(0,3)	O5 - FE2 - O1	86,5(0,3)
O4 - FE1 - O2	92,6(0,4)	O5 - FE2 - O3	93,3(0,4)
O6 - FE1 - O1	88,8(0,4)	O7 - FE2 - O1	91,8(0,3)
O6 - FE1 - O2	91,7(0,4)	O7 - FE2 - O3	93,0(0,4)
O6 - FE1 - O4	97,7(0,4)	O7 - FE2 - O5	97,9(0,4)
N1 - FE1 - O1	87,7(0,3)	N3 - FE2 - O1	87,0(0,3)
N1 - FE1 - O2	88,5(0,4)	N3 - FE2 - O3	88,2(0,4)
N1 - FE1 - O4	169,3(0,4)	N3 - FE2 - O5	89,8(0,4)
N1 - FE1 - O6	92,8(0,4)	N3 - FE2 - O7	172,2(0,4)
N2 - FE1 - O1	85,6(0,4)	N4 - FE2 - O1	85,2(0,4)
N2 - FE1 - O2	93,4(0,4)	N4 - FE2 - O3	93,9(0,4)
N2 - FE1 - O4	90,4(0,4)	N4 - FE2 - O5	165,5(0,4)
N2 - FE1 - O6	170,2(0,4)	N4 - FE2 - O7	94,3(0,4)
N2 - FE1 - N1	78,9(0,4)	N4 - FE2 - N3	77,9(0,4)
C1 - O1	1,335(13)	C10 - C9	1,457(19)
C21 - O2	1,327(15)	C11 - C10	1,402(21)
C35 - O3	1,297(15)	C12 - C11	1,359(21)
C36 - O4	1,244(13)	C13 - C12	1,370(21)
C36 - O5	1,243(15)	C14 - C13	1,373(21)
C38 - O6	1,242(15)	C16 - C15	1,498(19)
C38 - O7	1,219(15)	C17 - C16	1,388(19)
C8 - N1	1,454(17)	C21 - C16	1,358(19)
C9 - N1	1,530(17)	C18 - C17	1,367(21)
C15 - N1	1,507(17)	C19 - C18	1,342(21)
C10 - N2	1,282(15)	C20 - C19	1,369(19)
C14 - N2	1,356(17)	C21 - C20	1,406(19)
C22 - N3	1,480(15)	C24 - C23	1,481(19)
C23 - N3	1,493(17)	C25 - C24	1,345(21)
C29 - N3	1,507(15)	C26 - C25	1,411(22)
C24 - N4	1,323(17)	C27 - C26	1,348(24)
C28 - N4	1,372(17)	C28 - C27	1,373(22)
C2 - C1	1,342(19)	C30 - C29	1,472(19)
C6 - C1	1,365(19)	C31 - C30	1,374(19)
C3 - C2	1,430(19)	C35 - C30	1,372(21)

C8 - C2	1,481(19)	C32 - C31	1,376(21)
C4 - C3	1,351(21)	C33 - C32	1,388(22)
C5 - C4	1,364(19)	C34 - C33	1,354(19)
C7 - C4	1,481(21)	C35 - C34	1,438(19)
C6 - C5	1,427(19)	C37 - C36	1,442(19)
C22 - C6	1,471(17)	C39 - C38	1,487(19)
O11 - Cl	1,401(17)	O12 - Cl	1,634(37)
O21 - Cl	1,292(22)	O22 - Cl	1,488(35)
31 - Cl	1,307(21)	O32 - Cl	1,489(30)
O41 - Cl	1,414(19)	O42 - Cl	1,443(48)

**Tabela 4. Ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1). Desvios padrões entre parênteses.**

FE2 - O1 - FE1	118,3(0,4)	C11 - C10 - N2	123,6(1,3)
C1 - O1 - FE1	120,1(0,7)	C11 - C10 - C9	118,5(1,2)
C1 - O1 - FE2	121,6(0,7)	C12 - C11 - C10	117,9(1,3)
C21 - O2 - FE1	133,8(0,8)	C13 - C12 - C11	118,8(1,4)
C35 - O3 - FE2	132,4(0,9)	C14 - C13 - C12	120,0(1,4)
C36 - O4 - FE1	135,4(0,8)	C13 - C14 - N2	120,8(1,2)
C36 - O5 - FE2	140,2(0,8)	C16 - C15 - N1	115,9(1,1)
C38 - O6 - FE1	140,0(0,9)	C17 - C16 - C15	115,7(1,2)
C38 - O7 - FE2	138,1(0,9)	C21 - C16 - C15	124,2(1,2)
C8 - N1 - FE1	113,3(0,7)	C21 - C16 - C17	120,1(1,3)
C9 - N1 - FE1	106,1(0,7)	C18 - C17 - C16	121,0(1,4)
C9 - N1 - C8	109,5(1,0)	C19 - C18 - C17	119,4(1,4)
C15 - N1 - FE1	109,1(0,7)	C20 - C19 - C18	120,9(1,4)
C15 - N1 - C8	107,3(1,0)	C21 - C20 - C19	120,5(1,3)
C15 - N1 - C9	111,6(0,9)	C16 - C21 - O2	123,5(1,3)
C10 - N2 - FE1	116,1(0,9)	C20 - C21 - O2	118,4(1,2)
C14 - N2 - FE1	124,0(0,8)	C20 - C21 - C16	118,1(1,3)
C14 - N2 - C10	118,7(1,1)	C6 - C22 - N3	111,9(1,1)
C22 - N3 - FE2	113,2(0,7)	C24 - C23 - N3	111,3(1,1)
C23 - N3 - FE2	106,8(0,8)	C23 - C24 - N4	113,2(1,2)
C23 - N3 - C22	111,3(1,0)	C25 - C24 - N4	126,3(1,3)
C29 - N3 - FE2	109,1(0,7)	C25 - C24 - C23	120,5(1,3)
C29 - N3 - C22	106,8(0,9)	C26 - C25 - C24	117,9(1,5)

C29 - N3 - C23	109,7(0,9)	C27 - C26 - C25	117,8(1,5)
C24 - N4 - FE2	116,8(0,9)	C28 - C27 - C26	120,6(1,5)
C28 - N4 - FE2	123,8(0,9)	C27 - C28 - N4	122,4(1,4)
C28 - N4 - C24	115,1(1,1)	C30 - C29 - N3	115,9(1,1)
C2 - C1 - O1	120,3(1,2)	C31 - C30 - C29	114,9(1,3)
C6 - C1 - O1	117,1(1,1)	C35 - C30 - C29	123,7(1,2)
C6 - C1 - C2	122,6(1,2)	C35 - C30 - C31	120,9(1,3)
C3 - C2 - C1	118,2(1,3)	C32 - C31 - C30	120,6(1,4)
C8 - C2 - C1	122,1(1,2)	C33 - C32 - C31	118,5(1,4)
C8 - C2 - C3	119,6(1,2)	C34 - C33 - C32	123,0(1,4)
C4 - C3 - C2	120,0(1,3)	C35 - C34 - C33	117,6(1,3)
C5 - C4 - C3	121,6(1,4)	C30 - C35 - O3	124,3(1,3)
C7 - C4 - C3	119,4(1,4)	C34 - C35 - O3	116,3(1,3)
C7 - C4 - C5	119,0(1,4)	C34 - C35 - C30	119,3(1,3)
C6 - C5 - C4	118,4(1,3)	O5 - C36 - O4	123,5(1,1)
C5 - C6 - C1	119,1(1,2)	C37 - C36 - O4	117,2(1,2)
C22 - C6 - C1	122,6(1,2)	C37 - C36 - O5	119,3(1,1)
C22 - C6 - C5	118,4(1,2)	O7 - C38 - O6	122,3(1,3)
C2 - C8 - N1	110,8(1,1)	C39 - C38 - O6	118,4(1,2)
C10 - C9 - N1	112,7(1,1)	C39 - C38 - O7	119,3(1,2)
C9 - C10 - N2	117,8(1,2)		
O21 - Cl - O11	107,7(1,3)	O22 - Cl - O12	104,9(1,9)
O31 - Cl - O11	114,7(1,2)	O32 - Cl - O12	93,7(1,8)
O31 - Cl - O21	110,0(1,4)	O32 - Cl - O22	110,4(1,8)
O41 - Cl - O11	108,9(1,0)	O42 - Cl - O12	109,0(2,4)
O41 - Cl - O21	110,3(1,3)	O42 - Cl - O22	129,8(2,3)
O41 - Cl - O31	105,3(1,2)	O42 - Cl - O32	103,4(2,3)

Tabela 5. Parâmetros de temperatura anisotrópicos  $U_{ij}$  dos átomos C, N, O e Fe do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1). Desvios padrões entre parênteses. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem à expressão:  $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + U_{33} \cdot l^2 \cdot c^{*2} + 2U_{12} \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot c^* + 2U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* + 2U_{13} \cdot h \cdot l \cdot a^* \cdot c^*)]$ , onde  $a^*$ ,  $b^*$  e  $c^*$  correspondem às constantes da cela unitária recíproca.

Atomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
FE1	0,052(1)	0,053(1)	0,047(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,003(1)
FE2	0,054(1)	0,048(1)	0,054(1)	0,003(1)	0,005(1)	0,001(1)

O1	0,035(4)	0,041(4)	0,027(3)	0,002(3)	-0,005(3)	0,008(3)
O2	0,044(4)	0,053(4)	0,043(4)	-0,007(3)	0,003(3)	0,006(4)
O3	0,052(4)	0,047(4)	0,041(4)	-0,001(4)	0,003(4)	-0,005(4)
O4	0,052(4)	0,064(4)	0,041(4)	-0,009(4)	0,004(4)	0,009(4)
O5	0,051(4)	0,064(4)	0,036(4)	0,011(4)	0,009(4)	-0,008(4)
O6	0,058(4)	0,044(4)	0,061(4)	0,000(4)	0,024(4)	0,004(4)
O7	0,057(4)	0,049(4)	0,054(4)	0,006(4)	0,030(4)	0,011(4)
N1	0,039(4)	0,039(4)	0,037(4)	-0,008(4)	-0,002(4)	0,004(4)
N2	0,042(4)	0,046(4)	0,046(4)	0,009(4)	0,014(4)	0,012(4)
N3	0,032(4)	0,048(4)	0,044(4)	-0,001(4)	-0,002(4)	-0,002(4)
N4	0,032(4)	0,047(4)	0,054(4)	-0,004(4)	0,014(4)	-0,013(4)
C1	0,022(4)	0,039(4)	0,036(4)	-0,002(4)	0,008(4)	-0,001(4)
C2	0,044(4)	0,049(5)	0,047(4)	0,006(4)	0,005(4)	0,010(4)
C3	0,052(5)	0,059(5)	0,057(5)	-0,004(4)	0,001(4)-	0,009(4)
C4	0,044(5)	0,053(5)	0,063(5)	0,024(4)	-0,014(4)	0,016(4)
C5	0,041(4)	0,054(5)	0,056(4)	-0,007(4)	0,013(4)	-0,007(4)
C6	0,033(4)	0,044(4)	0,047(4)	0,009(4)	-0,005(4)	-0,007(4)
C7	0,079(5)	0,082(5)	0,084(5)	0,005(5)	-0,010(5)	0,013(5)
C8	0,042(4)	0,046(5)	0,050(4)	0,000(4)	-0,010(4)	-0,007(4)
C9	0,059(5)	0,050(5)	0,046(4)	0,015(4)	0,013(4)	0,002(4)
C10	0,037(4)	0,031(4)	0,049(4)	0,008(4)	0,009(4)	-0,005(4)
C11	0,056(5)	0,060(5)	0,057(4)	0,011(4)	-0,001(4)	-0,003(5)
C12	0,069(5)	0,051(5)	0,075(5)	-0,006(5)	0,010(5)	0,007(4)
C13	0,056(5)	0,055(5)	0,061(5)	-0,018(4)	-0,004(4)	-0,002(4)
C14	0,065(5)	0,048(5)	0,049(4)	-0,001(4)	0,000(4)	-0,001(4)
C15	0,052(5)	0,044(5)	0,044(4)	-0,005(4)	0,006(4)	0,001(4)
C16	0,049(4)	0,036(4)	0,043(4)	-0,004(4)	0,010(4)	0,007(4)
C17	0,066(5)	0,067(5)	0,058(5)	-0,008(4)	-0,007(5)	0,005(5)
C18	0,063(5)	0,066(5)	0,065(5)	-0,006(4)	0,014(4)	0,018(5)
C19	0,054(5)	0,061(5)	0,061(4)	0,008(4)	0,006(4)	0,005(4)
C20	0,051(5)	0,051(5)	0,042(4)	0,001(4)	-0,004(4)	0,006(4)
C21	0,044(5)	0,055(5)	0,054(4)	0,006(4)	-0,003(4)	-0,006(4)
C22	0,041(4)	0,036(4)	0,050(4)	0,003(4)	0,000(4)	0,006(4)
C23	0,050(5)	0,052(5)	0,048(4)	0,003(4)	0,003(4)	0,000(4)
C24	0,043(4)	0,051(5)	0,045(4)	0,003(4)	0,003(4)	0,002(4)
C25	0,059(5)	0,066(5)	0,072(5)	-0,006(5)	0,007(5)	-0,002(5)
C26	0,075(5)	0,083(5)	0,076(5)	0,004(5)	-0,002(5)	-0,012(5)

C27	0,062(5)	0,058(5)	0,064(5)	-0,015(4)	-0,002(5)	-0,017(5)
C28	0,061(5)	0,065(5)	0,068(5)	-0,001(4)	0,008(5)	-0,002(4)
C29	0,044(4)	0,038(5)	0,051(4)	0,003(4)	-0,001(4)	0,004(4)
C30	0,045(4)	0,048(5)	0,040(4)	-0,003(4)	0,008(4)	-0,002(4)
C31	0,065(5)	0,069(5)	0,056(5)	0,008(5)	0,002(4)	-0,002(5)
C32	0,076(5)	0,077(5)	0,063(5)	-0,013(5)	0,008(5)	0,006(5)
C33	0,065(5)	0,065(5)	0,054(5)	0,019(4)	0,005(4)	-0,010(5)
C34	0,048(4)	0,053(5)	0,045(4)	0,004(4)	0,006(4)	0,002(4)
C35	0,045(5)	0,069(5)	0,051(5)	0,000(4)	-0,001(4)	-0,007(4)
C36	0,034(4)	0,028(4)	0,030(4)	-0,002(4)	-0,011(4)	0,003(4)
C37	0,063(5)	0,060(5)	0,048(4)	-0,014(4)	-0,007(4)	-0,003(4)
C38	0,052(5)	0,048(5)	0,041(4)	-0,004(4)	0,008(4)	-0,001(4)
C39	0,058(5)	0,046(5)	0,060(4)	0,005(4)	0,000(4)	-0,004(4)

**Tabela 6. Coordenadas atômicas calculadas e fatores térmicos isotrópicos equivalentes fixos ( $\text{\AA}^2$ ) dos átomos de hidrogênio no complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1).**

Atomo	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )
H3	0,6133	0,2515	0,4602	4,0
H5	0,6598	0,0524	0,2955	4,0
H7	0,7094	0,0978	0,4693	4,0
H7'	0,7673	0,0645	0,3988	4,0
H7''	0,6704	-0,0090	0,4200	4,0
H8	0,5267	0,4063	0,4507	4,0
H8'	0,5271	0,4719	0,3756	4,0
H9	0,3121	0,2964	0,4491	4,0
H9'	0,4265	0,2689	0,4657	4,0
H11	0,4221	0,0739	0,4584	4,0
H12	0,4011	-0,0845	0,3844	4,0
H13	0,3588	-0,0471	0,2697	4,0
H14	0,3109	0,1335	0,2398	4,0
H15	0,3918	0,4838	0,4786	4,0
H15'	0,3928	0,5569	0,4059	4,0
H17	0,2707	0,5681	0,5220	4,0
H18	0,1058	0,5926	0,5288	4,0
H19	0,0064	0,5293	0,4403	4,0
H20	0,0718	0,4416	0,3450	4,0

H22	0,4912	0,1555	0,1980	4,0
H22'	0,5975	0,0922	0,1950	4,0
H23	0,7263	0,1991	0,1900	4,0
H23'	0,7235	0,3102	0,1367	4,0
H25	0,8317	0,2775	0,2683	4,0
H26	0,8455	0,4026	0,3626	4,0
H27	0,7318	0,5508	0,3682	4,0
H28	0,6103	0,5674	0,2925	4,0
H29	0,6140	0,1451	0,0945	4,0
H29'	0,5062	0,2047	0,0974	4,0
H31	0,6398	0,1674	-0,0110	4,0
H32	0,6732	0,2848	-0,1039	4,0
H33	0,6567	0,4842	-0,0951	4,0
H34	0,6067	0,5662	0,0066	4,0
H37	0,3060	0,2749	0,0608	4,0
H37'	0,2175	0,3351	0,1034	4,0
H37''	0,2521	0,2016	0,1218	4,0
H39	0,4475	0,7480	0,2110	4,0
H39'	0,4095	0,7427	0,2905	4,0
H39''	0,3329	0,7233	0,2262	4,0
* $B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij}(a_i \cdot a_j)$				

### 3.2 Espectroscopia Mössbauer dos complexos

Os valores de  $\delta$  (deslocamento isomérico), que refletem a natureza do ambiente químico ao redor do núcleo Mössbauer, e  $\Delta_{EQ}$  (desdobramento quadrupolar) que indicam a distorção em relação a microsimetria cúbica de cada sítio de ferro nos novos complexos, estão na tabela 7. Nesta tabela apresenta-se também a porcentagem de absorção de cada sítio de ferro, o que garante uma relação (1:1) entre os íons metálicos nos novos complexos binucleares.

A atribuição sobre o número de oxidação dos sítios de ferro, foi feita com base nos seguintes valores de  $\delta$ , para  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  alto e baixo-spin.<sup>(39)</sup>

$\delta$ (mm/s)	Spin-alto	Spin-baixo
$Fe^{3+}$	+0,1 $\rightarrow$ +0,5	-0,1 $\rightarrow$ +0,5
$Fe^{2+}$	+0,6 $\rightarrow$ +1,7	-0,2 $\rightarrow$ +0,5

O espectro Mössbauer, para todos os complexos foi ajustado com dois dubletos de quadrupolo. O ajuste com dois dubletos para o complexo (1), foi possível pois a estrutura (Fig. 19) revela dois centros, não equivalentes no complexo.

Na Fig. 20, apresenta-se o espectro Mössbauer do complexo (1) a 298 e 115 k. Como se pode observar à temperatura de nitrogênio líquido o espectro torna-se simétrico o que sugere efeito Goldanskii.<sup>(39,40)</sup>

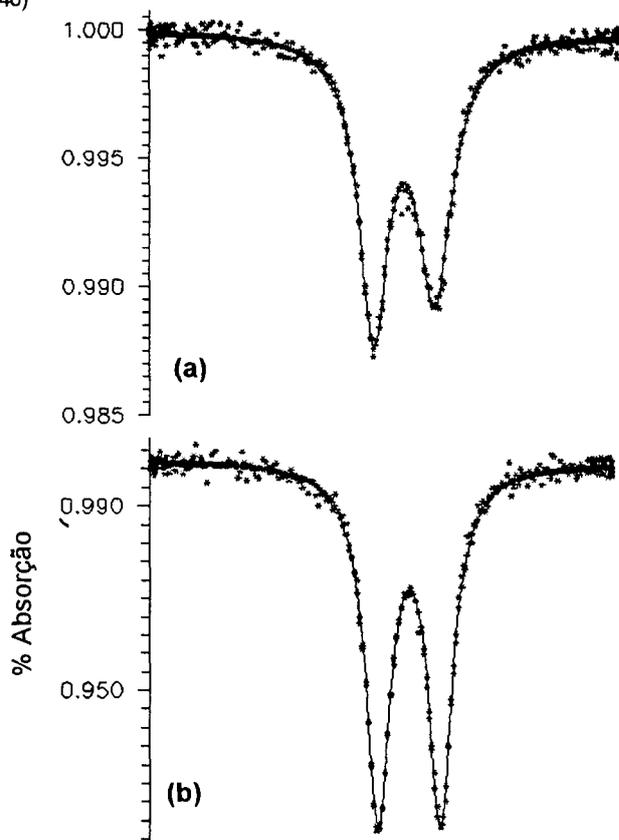


Fig. 20. Espectros Mössbauer, em amostra sólida, do complexo  $[Fe_2^{III}(BBPMP)(OAC)_2][ClO_4]$ . (a) = 298 k; (b) = 115 k.

Tabela 7. Parâmetros Mössbauer ( $\delta$ ,  $\Delta_{EQ}$  em mm/seg), para os complexos, *Bovine Spleen* e Uteroferrina.  $\delta$  referido a ferro metálico à temperatura ambiente.

Complexo	Temp.(k)	$\delta$ ( $\alpha$ -Fe)*	$\Delta_{EQ}$	Atribuição	% abs/Fe
(1) [Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	298	0,44	1,17	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,42	0,94	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
	115	0,44	1,22	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,44	0,94	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
(2) [Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (BBPMP)(OAC)(OH)][ClO <sub>4</sub> ]	298	0,44	1,20	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,42	0,73	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
	115	0,44	1,22	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,44	0,74	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
(4) [Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (BPBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	298	0,45	1,15	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,42	0,36	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
	115	0,55	1,17	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		0,47	0,35	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
(5) [Fe <sup>III/II</sup> <sub>2</sub> (BPBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	298	0,45	1,14	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		1,08	1,75	Fe <sup>2+</sup> , Spin-alto	50
	115	0,41	1,22	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		1,13	2,43	Fe <sup>2+</sup> , Spin-alto	50
(3) [Fe <sup>III/II</sup> <sub>2</sub> (BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ]	298	0,44	1,08	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		1,07	2,81	Fe <sup>2+</sup> , Spin-alto	50
	115	0,46	0,99	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	50
		1,08	2,87	Fe <sup>2+</sup> , Spin-alto	50
[Fe(III) - Fe(III)] <i>Bovine Spleen</i> <sup>(7)</sup>	100	0,47	0,99	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	
		0,53	1,32	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	
[Fe(III) - Fe(II)] Uteroferrina <sup>(12)</sup>	100	0,52	1,83	Fe <sup>3+</sup> , Spin-alto	
		1,22	2,66	Fe <sup>2+</sup> , Spin-alto	

\* O valor experimental de  $\delta$ , à temperatura ambiente, foi corrigido (+ 0,106 mm/seg) para a matriz de Rh (A. X. Trautwein, E. Bill, E. L. Bominar, H. Winkler - *Iron - Containing Proteins and Related Analogs - Complementary Mössbauer, EPR and Magnetic Susceptibility Studies - Structure and Bonding*, v.78, p.1-95, 1991.

O complexo (2), com espectros na Fig. 21, apresenta o efeito Goldanskii mais acentuado que o complexo (1), o que sugere ligação mais fraca. A ponte mista, ( $\mu$ -OAC) ( $\mu$ -OH), torna o espectro do complexo (2) mais assimétrico a 115 k quando comparado com o espectro do complexo (1), o que indica efeito Goldanskii e não textura.

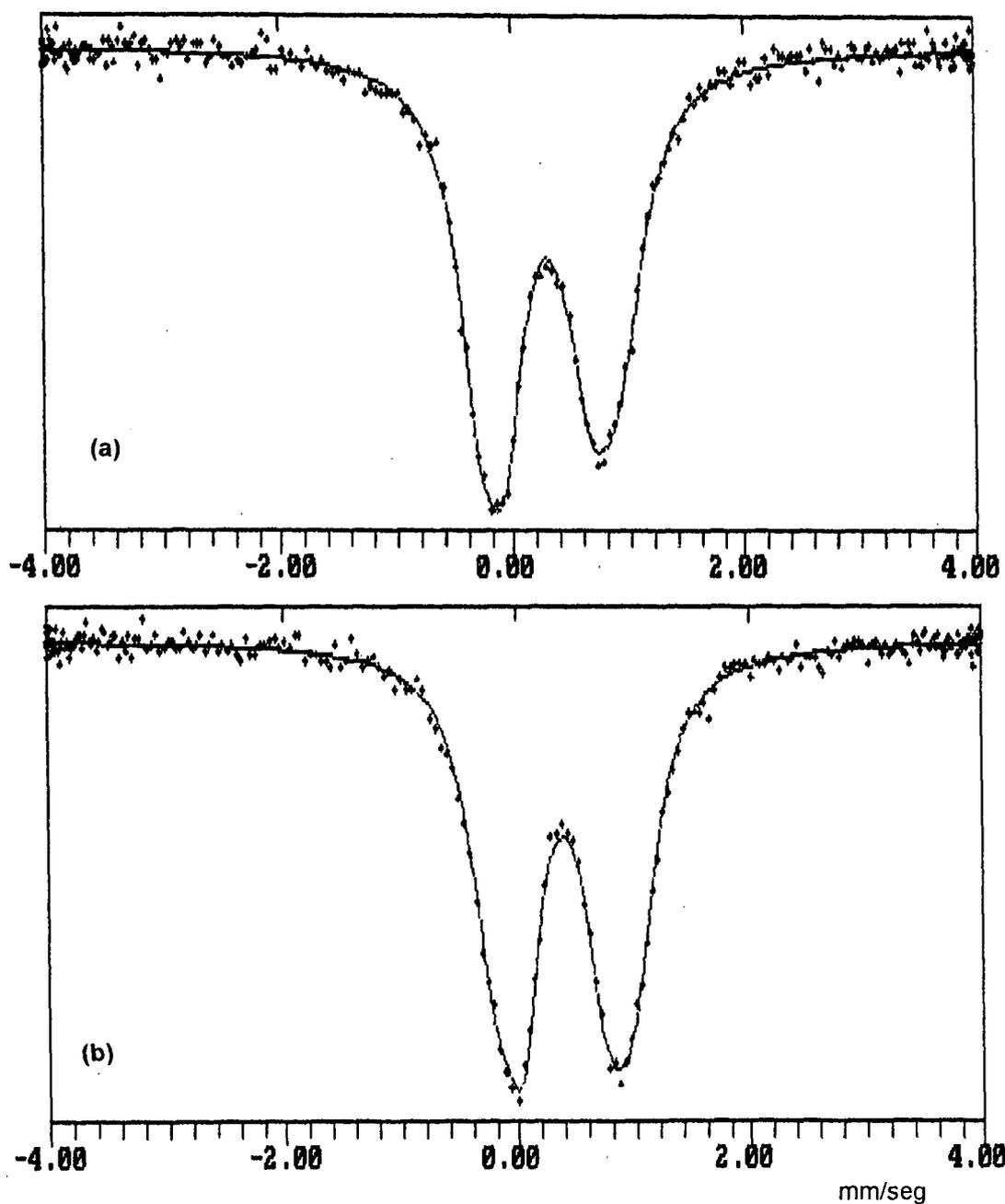


Fig. 21. Espectros Mössbauer, em amostra sólida, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})\text{OH}][\text{ClO}_4]$ . (a) = 298 k; (b) = 115 k.

Na Fig. 22, apresenta-se o espectro Mössbauer do complexo (4) a 298 e 115 k, distingue-se bem os dois dubletos em ambas as temperaturas e observa-se uma grande assimetria, devido ao efeito Goldanskii . Considerando a natureza do ligante BPBPMP<sup>2-</sup>, os espectros sugerem dois centros distintos de Fe(III).

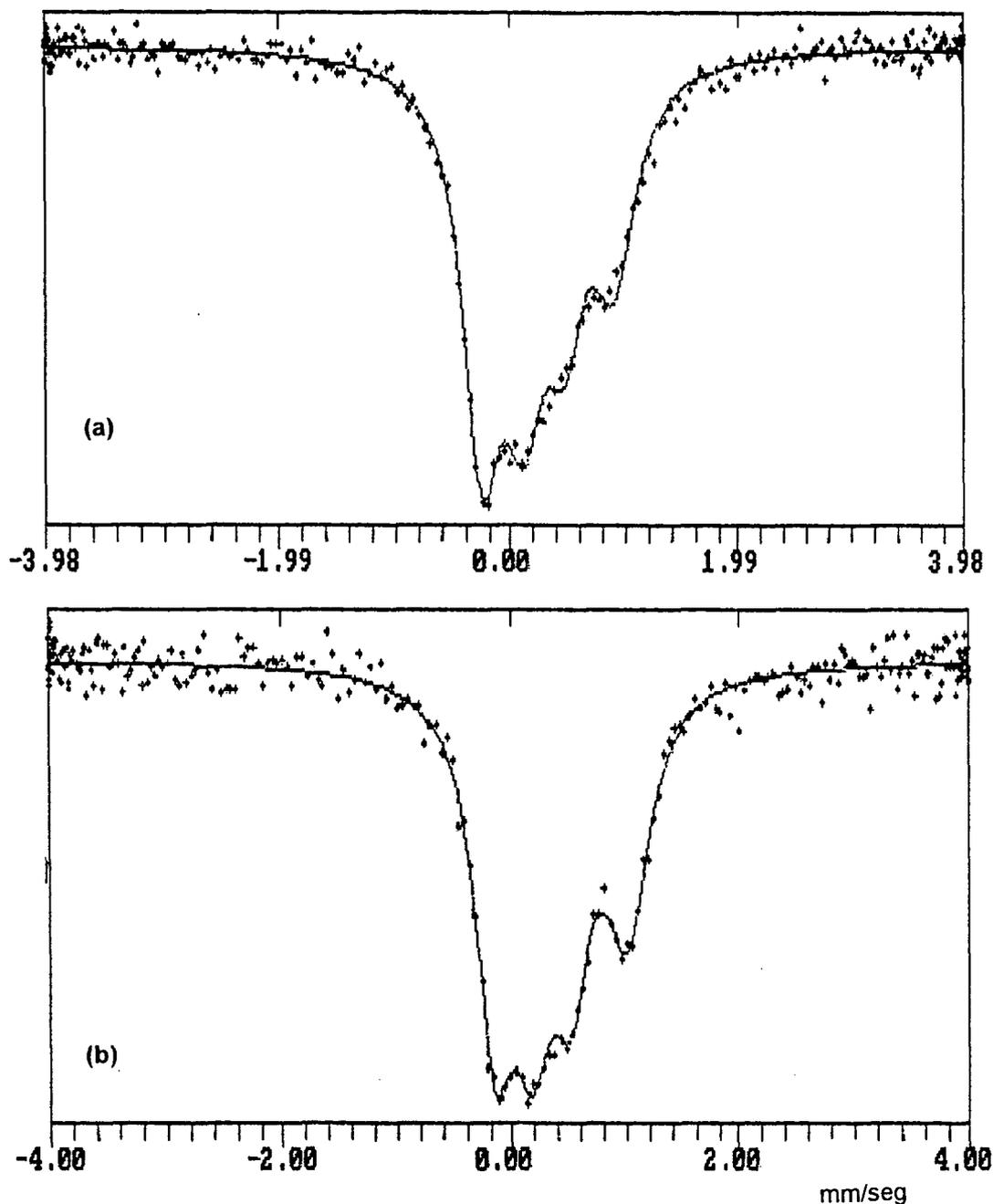


Fig. 22. Espectros Mössbauer, em amostra sólida, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ . (a) = 298 k; (b) = 115 k.

Os espectros Mössbauer, a 298 e 115 k, das espécies de valência mista com os ligantes BPBPMP<sup>2-</sup> e BBPMP<sup>3-</sup>, Fig. 23 e Fig. 24 respectivamente, evidenciam efeitos térmicos nas variações dos quadropolos.

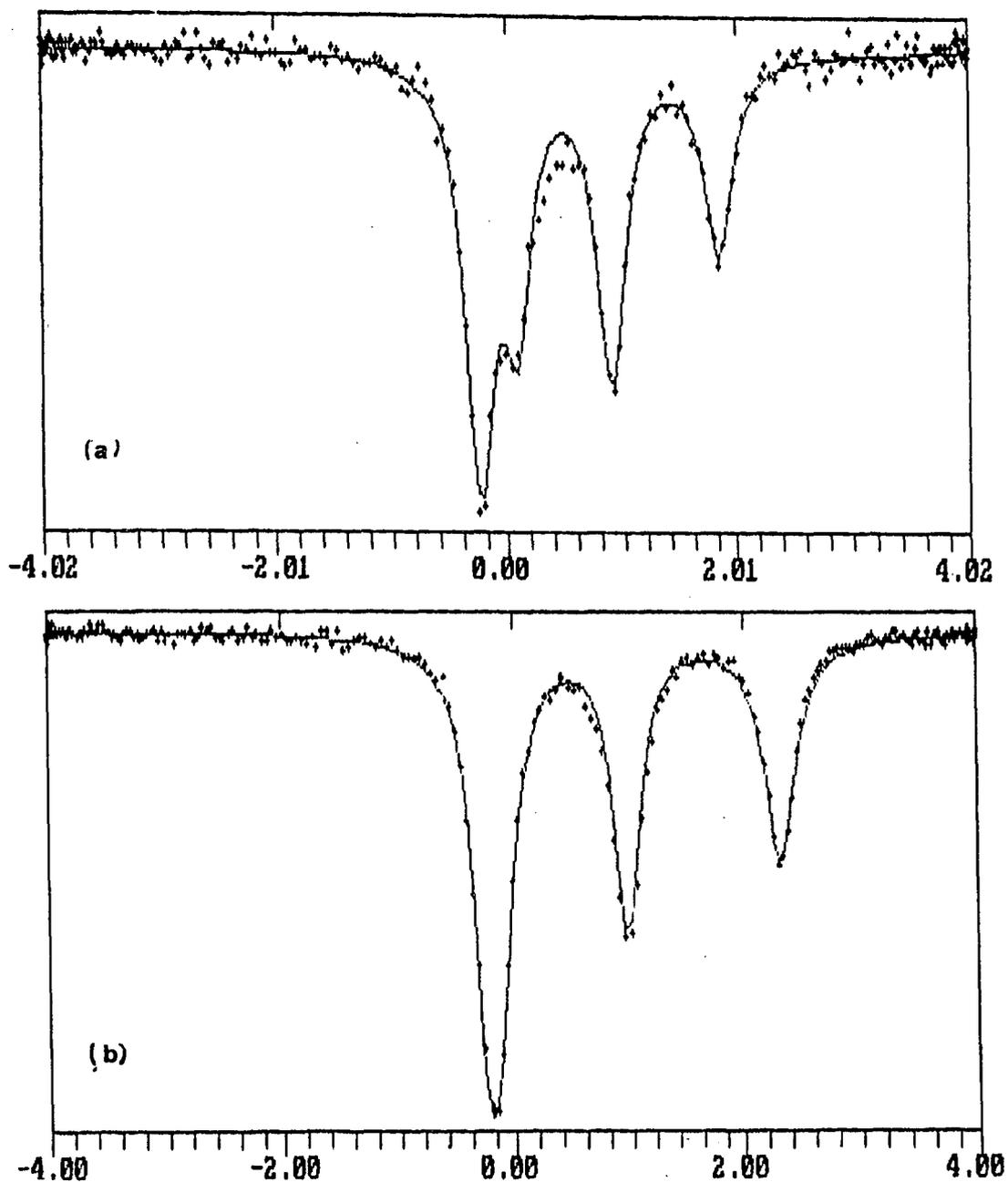


Fig. 23. Espectros Mössbauer, em amostra sólida, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4]$ . (a) = 298 k; (b) = 115 k.

Na Fig. 24 se compara o espectro Mössbauer do complexo (3) com o espectro do complexo (1), a 298 e 115K, onde fica evidenciado o dubleto de Fe(III) na espécie de valência mista. A equivalência dos parâmetros  $\delta$  e  $\Delta_{EQ}$  - Tabela 7, para o centro de Fe(III), nos complexos (1) e (3), indica que a estrutura do complexo (3) é equivalente à estrutura do complexo (1) com o ligante BBPMP<sup>3-</sup> ocupando os mesmos sítios de coordenação quando se passa da forma oxidada para a espécie de valência mista. Para o complexo (3), se fez a deconvolução do espectro a 298 e 115K e pode-se observar a excelente relação de intensidades quando se compara o espectro experimental com a simulação teórica. A deconvolução realizada no espectro, indica a 115K, um singlete, além de dois dubletos, devido provavelmente a uma impureza mononuclear de Fe<sup>3+</sup>.

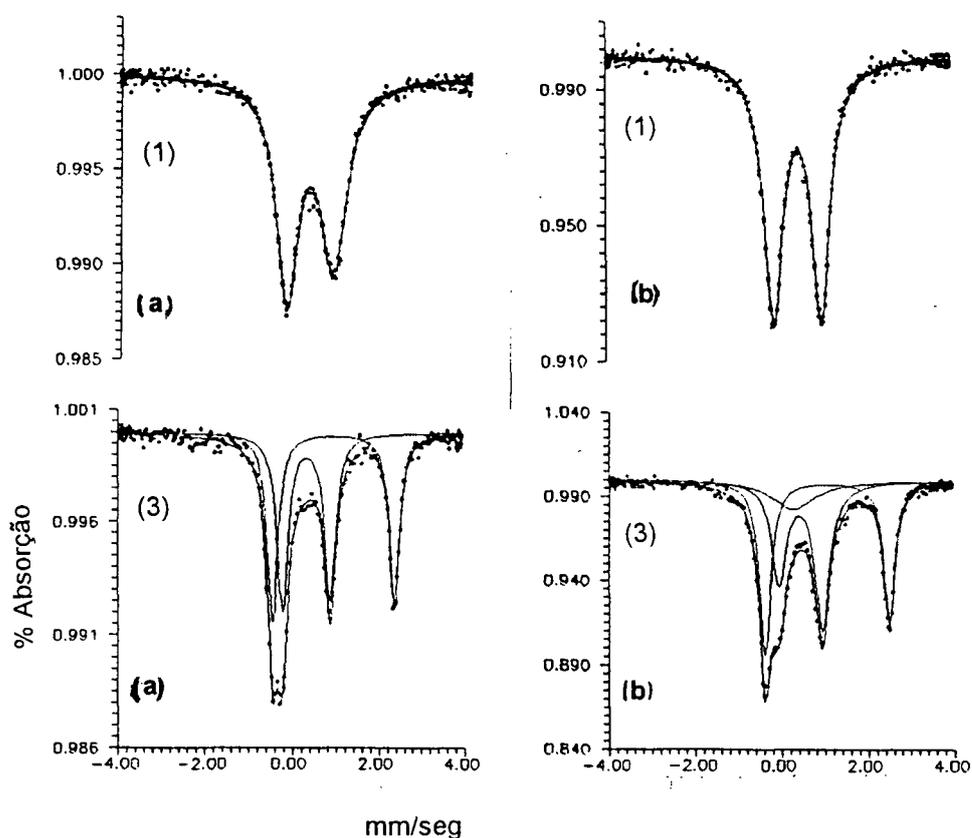


Fig. 24. Espectros Mössbauer, em amostra sólida, dos complexos (1) =  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$  e (3)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ . (a) = 298 k; (b) = 115 k.

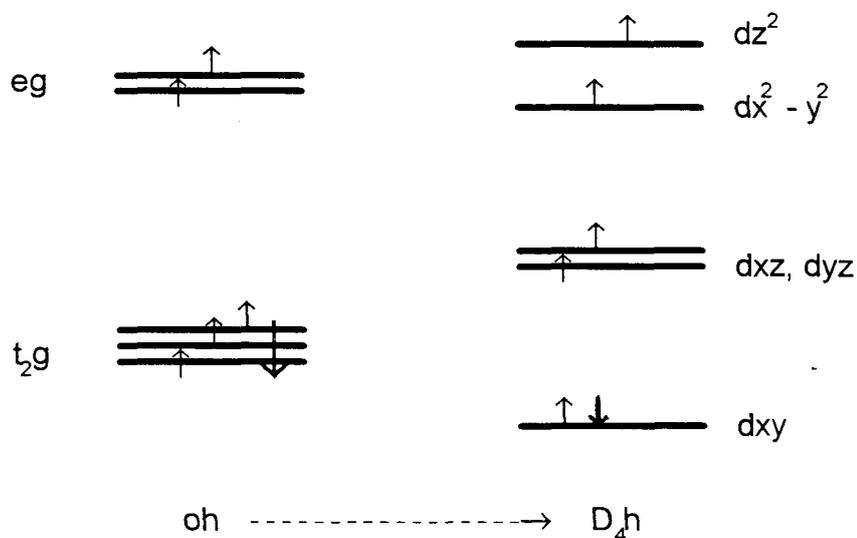
Com os valores de  $\Delta_{EQ}$ , pode-se comparar a distorção nos sítios de ferro na série de complexos. Para os complexos (1), (2) e (4), observa-se na tabela 7, maiores valores de  $\Delta_{EQ}$  nos complexos (1) e (2) em relação ao complexo (4). Entretanto, no complexo (4) existe uma maior diferença em  $\Delta_{EQ}$ , entre os centros de Fe(III) devido a natureza do ligante. Um maior valor para  $\Delta_{EQ}$  reflete um maior gradiente de campo elétrico no núcleo Mössbauer e sugere uma maior distorção da microsimetria cúbica, imposta pelos ligantes.

A semelhança nos parâmetros  $\delta$  e  $\Delta_{EQ}$  e nos espectros dos complexos (1) e (2), sugere o mesmo modo de coordenação do ligante BBPMP<sup>3-</sup>, no sítio binuclear de Fe(III).

Para os dois complexos de valência mista, os dados indicam que o centro de Fe(III) no complexo (3) é menos distorcido que o correspondente sítio de ferro no complexo (5), mais o inverso é observado para o centro de Fe(II).

Como era de se esperar, Fe(II) spin-alto deve apresentar efeito Jahn-Teller<sup>(39,41)</sup> e assim abaixar a simetria. Considerando a semelhança nos voltamogramas cíclicos (vide eletroquímica) dos complexos (1) e (3) e a estrutura do complexo (1).H<sub>2</sub>O, (Fig. 19), postula-se numa compressão axial provocada pela piridina (N<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>), na Fig. 19) no centro de Fe(II), pois admite-se a mesma estrutura nos dois complexos.

Com isto, resulta uma distorção tetragonal que está apresentada no diagrama abaixo. Somente se a simetria for abaixada, pela distorção Jahn-Teller, o eletrón fica localizado e assim contribue para um maior gradiente de campo elétrico, o que aumenta  $\Delta_{EQ}$ . O espectro Mössbauer do complexo (3) demonstra dois dubletos de quadrupolos o que significa que a velocidade de transferência termal do eletrón, entre Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, é pequena (menor que 10<sup>7</sup>/seg), quando comparada à escala de tempo da técnica Mössbauer. Portanto, os centros Fe(II) e Fe(III) são distinguíveis, Fig. 24 e o eletrón fica localizado, no estado sólido.



A estabilização extra, devido ao efeito Jahn-Teller, é as vezes pequena o que permite excitação térmica e nesse caso  $\Delta_{EQ}$  é dependente da temperatura do experimentado <sup>(39)</sup>

Comparando os valores de  $\Delta_{EQ}$ , a 298 e 115K, nos complexos de valência mista, conclui-se que o sítio de Fe(II) no complexo (3) (2.81;2.87) apresenta menor dependência térmica que o sítio de Fe(II) no complexo (5) (1.75;2.43). Sendo assim, o sítio Fe (II) no complexo (3) deve apresentar maior distorção Jahn-Teller que Fe(II) no complexo (5), o que está de acordo com a natureza dos ligantes BBPMP<sup>3-</sup> e BPBPMP<sup>2-</sup>.

O complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPMP})(\text{OAC})_2][\text{BF}_4]_2$ <sup>(42)</sup>, apresenta os seguintes parâmetros Mössbauer a 77 K:

	$\delta/\Delta_{EQ}$
Fe <sup>2+</sup>	1,16/2,42
Fe <sup>3+</sup>	0,47/0,51

Percebe-se que o centro de Fe(II), no complexo de M. Suzuki é semelhante ao centro de Fe(II) no complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ , (1,13/2,43) a 115 k, porém o centro de Fe(III) no complexo (5) (0.41/1.22), é bem mais distorcido.

Os parâmetros Mössbauer para o complexo (5), a 115K, são comparáveis com os respectivos parâmetros da forma rosa da Uteroferrina, tabela 7, porém com uma maior distorção nos sítios de ferro da enzima natural, em relação ao análogo sintético.

Quando se compara os valores de  $\Delta_{EQ}$  do complexo (2), a 115K, tabela 7, com os respectivos valores, a 100 K, para a forma púrpura da *Bovine Spleen*, observa-se uma maior distorção, no centro  $[\text{Fe(III)}_2]$  da enzima, em relação ao análogo sintético. Os parâmetros Mössbauer do complexo (4) também são comparáveis com os parâmetros das PAPs.

### 3.3 Magnetoquímica dos complexos .

A susceptibilidade magnética molar ( $\chi_M$ ) e o momento magnético efetivo ( $\varphi_{ef}$ ) do complexo (1), em função da temperatura se encontra na Fig. 25.

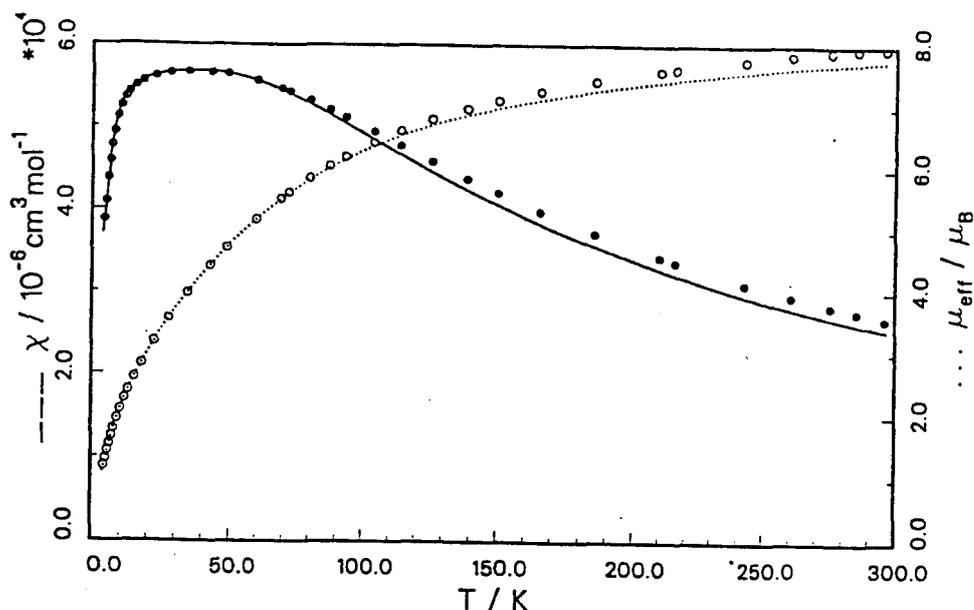


Fig. 25. Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (○○○), em amostra micro-cristalina, na faixa entre 4,5 e 296,2 K, para o complexo (1):  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

A curva de  $\varphi_{ef}$ , à temperatura ambiente, demonstra um valor  $\approx 8,0$  MB, o que indica Fe(III), spin-alto<sup>(16,41,43)</sup> e reforça a análise Mössbauer. Observa-se na curva de  $\chi_M$  vs. T, que a temperatura ambiente já existe evidência de comunicação magnética entre os centros metálicos, o que faz diminuir o valor de  $\varphi_{ef}$ .

Destaca-se no gráfico de  $\chi_M$  em função da temperatura, um máximo (ponto de Neel) que é uma função de J e característico para um sistema antiferromagneticamente acoplado. Os dados para  $\chi_M$  vs T foram ajustados utilizando-se o Hamiltoniano isotrópico,  $\mathcal{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ <sup>(16)</sup> onde  $S_1 = S_2 = 5/2$  e os seguintes parâmetros: g = 2.0 (Fixo);  $\theta = -1,5$  K; % de impurezas paramagnética ( $\chi_p$ ) =  $1.7 \pm 0,1\%$ ; paramagnetismo independente da temperatura (TIP) =  $400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (fixo/ferro); J =  $-6,0 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . A temperatura de Weiss, negativa é típica para sistemas onde existe interação magnética entre os centros metálicos. Os resultados demonstram que o complexo (1) apresenta acoplamento antiferromagnético mais fraco quando comparado com J =  $-15 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup> para a forma púrpura da *Bovine Spleen*, porém situa-se na faixa de valores encontrados em complexos binucleares de ferro com pontes ( $\mu$ -alcoxo) ( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub><sup>(21,44)</sup>; ( $\mu$ -hidroxo)( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub><sup>(45)</sup> e ( $\mu$ -fenolato)( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub><sup>(46)</sup>

O resultado das análises de  $\chi_M$  e  $\varphi_{ef}$  vs. T, para o complexo (2), se encontram na Fig. 26.

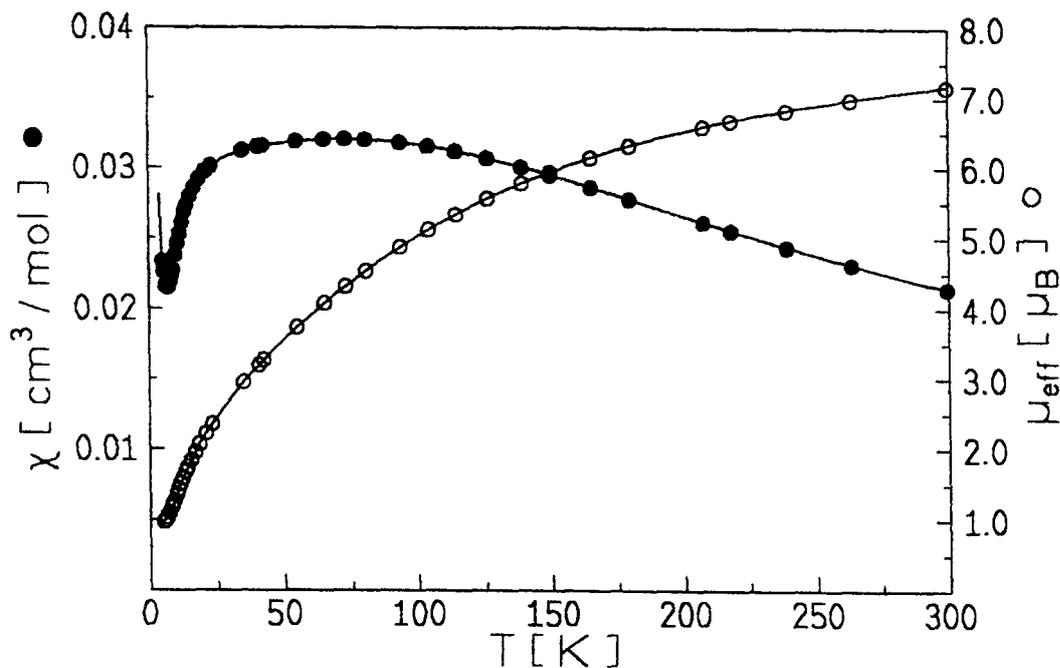
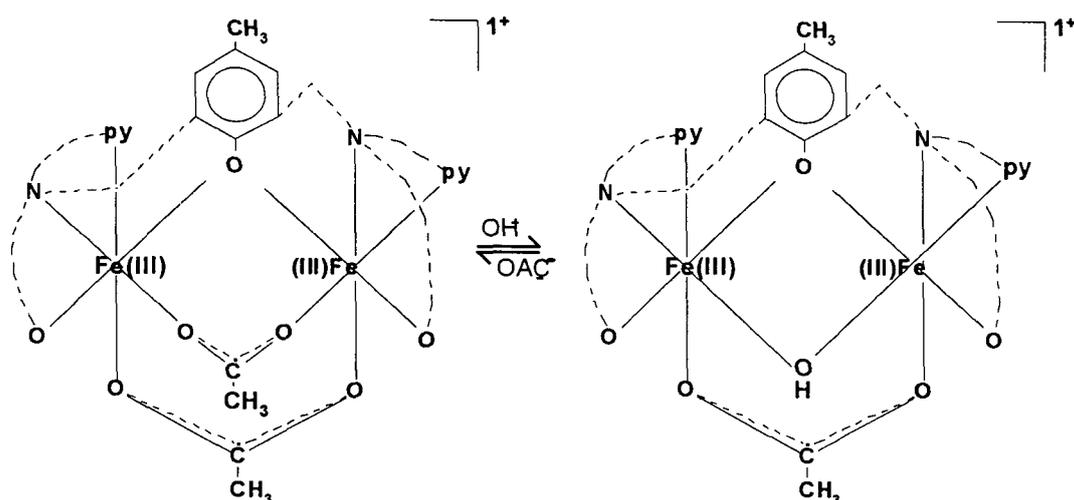


Fig. 26. Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (○○○), em amostra micro-cristalina em função da temperatura, para o complexo (2):  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]_3$ .

Os dados para  $\chi_M$  vs T foram ajustados utilizando-se o  $\mathfrak{H} = -2JS_1 \cdot S_2$  onde  $S_1 = S_2 = 5/2$  e os seguintes parâmetros:  $g = 2.0$  (Fixo);  $x_p = 2,5\%$ ;  $(\text{TIP}) = 400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (fixo/ferro);  $J = -5,3 \text{ cm}^{-1}$ . Esses dados revelam  $[\text{Fe}(\text{III})_2]$ , spin-alto, antiferromagneticamente mais acoplado que o complexo (1), devido a ponte ( $\mu\text{-OH}$ ). Comparando-se os valores de J para os dois complexos, nota-se uma tendência de acréscimo em J de  $\approx -5,0 \text{ cm}^{-1}$ , devido a substituição de uma ponte ( $\mu\text{-OAC}$ ) por ponte ( $\mu\text{-OH}$ ), na direção do valor de J determinado por W. Hasse e colaboradores<sup>(17)</sup> para a forma púrpura da *Bovine Spleen*. Este resultado reforça o modelo proposto por H. Witzel<sup>(15)</sup> para a unidade estrutural básica do sítio catalítico das PAPs.

Considerando-se outras análises (infravermelho, CHN, Mössbauer), bem como outras propriedades (vide eletroquímica e espectroscopia eletrônica) e o resultado da análise magnética para os complexos (1) e (2), pode-se propor, com base na estrutura do complexo (1), o mesmo modo de coordenação do ligante  $\text{BBPMP}^{3-}$  nestes complexos. Desse modo, o esquema seguinte relaciona os complexos (1) e (2).



Devido a ponte ( $\mu$ -OH) os ions no complexo (2) estariam mais próximos o que resulta em maior valor de  $-J$ , porém menor reversibilidade eletroquímica o que sugere afastamento dos fenolatos terminais. Este raciocínio é consistente com o deslocamento hipsocrômico observado quando se compara os espectros eletrônicos dos dois complexos: tipicamente, a banda com  $\lambda_{\max} = 601 \text{ nm/CH}_3\text{CN}$  do complexo (1) é deslocada para  $\lambda_{\max} = 532 \text{ nm/CH}_3\text{CN}$  no complexo (2).

Na Fig. 27, apresenta-se as análises de  $\chi_M$  e  $\mu_{\text{eff}}$  vs T, para o complexo (4).

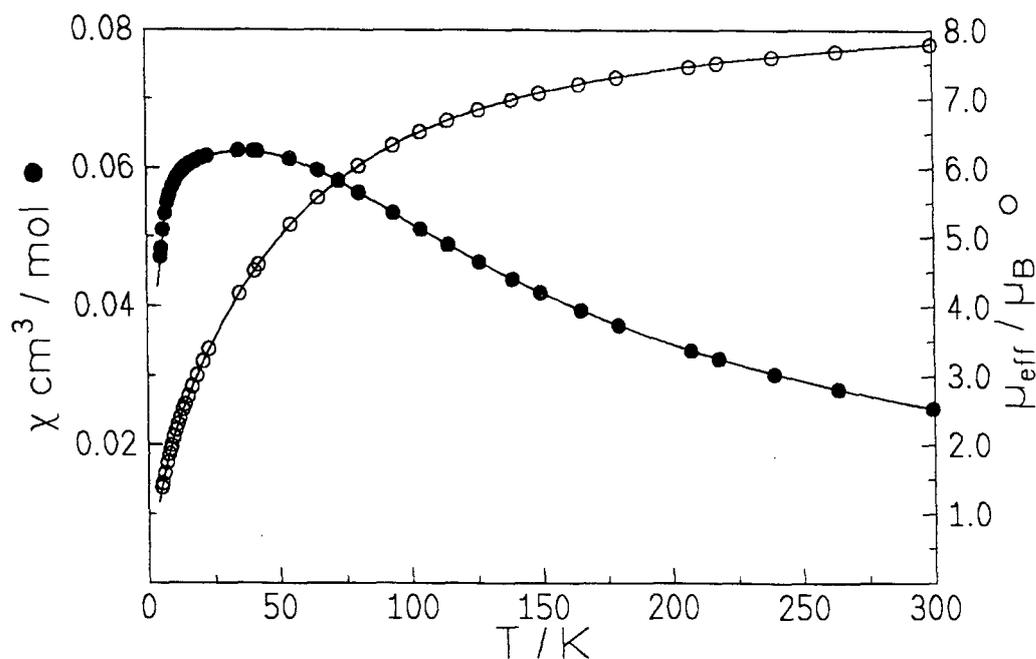


Fig. 27. Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (○○○), em amostra micro-cristalina em função da temperatura, para o complexo (4):  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4]_2$ .

Os dados para  $\chi_M$  vs T foram ajustados utilizando-se o  $\mathcal{H} = -2JS_1.S_2$  onde  $S_1 = S_2 = 5/2$  e os seguintes parâmetros:  $g = 2.0$  (Fixo);  $x_p = 2,4\%$ ;  $(TIP) = 400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (fixo/ferro);  $J = -5,3 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados demonstram  $[\text{Fe}(\text{III})_2]$ , spin-alto, antiferromagneticamente menos acoplado que o complexo (2), porém comparável ao valor de J para o complexo (1) o que evidencia a participação da unidade estrutural  $(\mu\text{-fenoxo}) (\mu\text{-OAC})_2$  na comunicação magnética entre os íons metálicos.

Na Fig. 28 apresenta-se o resultado da análise de  $\chi_M$  e  $\mu_{\text{ef}}$  vs. T para os complexos de valência mista, (3) e (5). Os dados de  $\chi_M$  vs. T, para ambos os complexos foram ajustados utilizando-se  $\mathcal{H} = -2JS_1.S_2$  onde  $S_1 = 2$  e  $S_2 = 5/2$ , o que resulta em  $S_{\text{total}} = 1/2$  para o estado fundamental nos complexos e os seguintes parâmetros:

Complexo	g(fixo)	xp(%)	TIP ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ - fixo/ferro)	J ( $\text{cm}^{-1}$ )
(3)	2,0	0,7	$400 \times 10^{-6}$	-5,3
(5)	2,0	2,7	$400 \times 10^{-6}$	-7,4

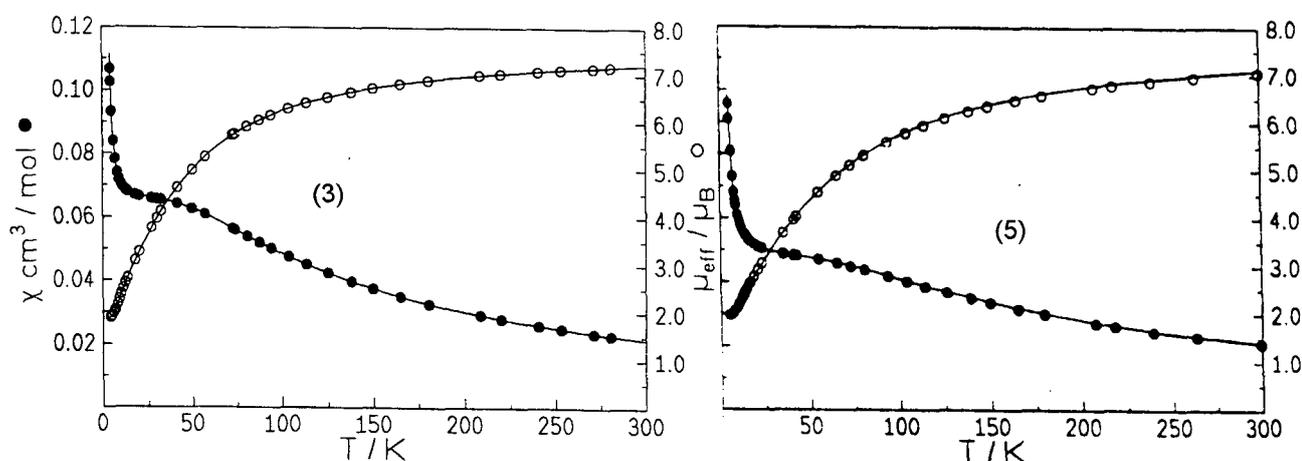


Fig. 28. Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (○○○), em amostra micro-cristalina em função da temperatura, para os complexos (3):  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$  e (5):  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

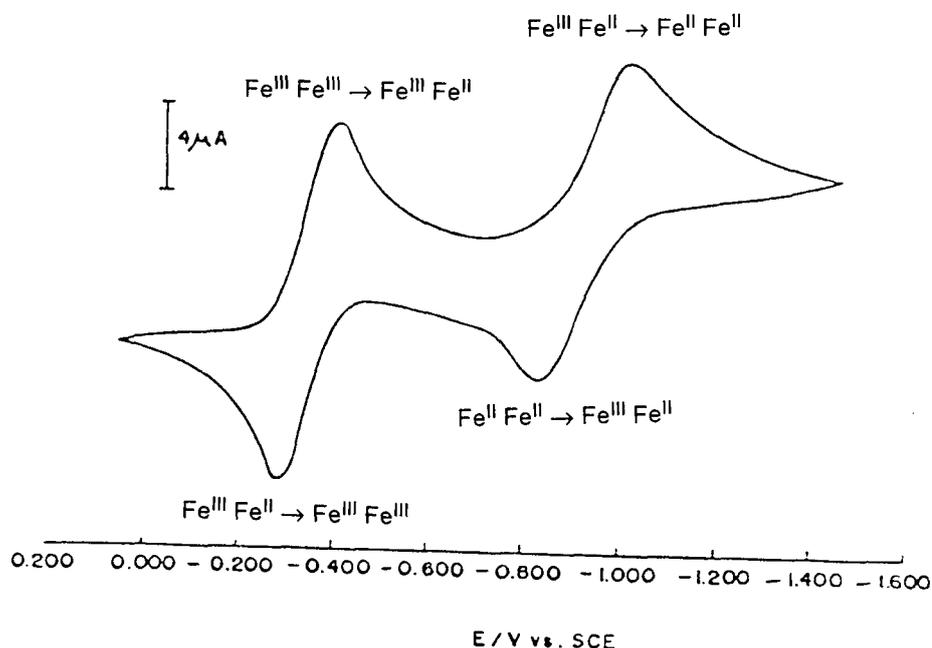
Na tabela seguinte apresenta-se os valores de J para alguns análogos sintéticos e *Bovine Spleen*. Observa-se na tabela que o complexo (5) apresenta J com um valor próximo do valor para a forma reduzida da *Bovine Spleen*. Deve-se salientar que os nossos complexos foram analisados pela mesma técnica e no mesmo laboratório que a enzima natural. Fica evidente que a ponte ( $\mu\text{-fenolato}$ ), dos ligantes BPMP<sup>1-</sup>, BPBMP<sup>2-</sup> e BBPMP<sup>3-</sup> por ser mais

rígida, dificulta a comunicação magnética entre os centros metálicos quando comparada à ponte ( $\mu$ -alcoxo) do ligante BBPPNOL<sup>3-</sup>.

Composto	J (cm <sup>-1</sup> )	Referência
[Fe <sub>2</sub> <sup>III/II</sup> (BPMP)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-3,2	42
(3): [Fe <sub>2</sub> <sup>III/II</sup> (BBPMP)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	-5,3	Este trabalho
(4): [Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> (BPBPMP)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	-5,3	Este trabalho
(1): [Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> (BBPMP)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	-6,0	Este trabalho
(5): [Fe <sub>2</sub> <sup>III/II</sup> (BPBPMP)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	-7,4	Este trabalho
(2): [Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> (BBPMP)(CH <sub>3</sub> COO)(OH)][ClO <sub>4</sub> ]	-10,6	Este trabalho
Fe(III)-Fe(II) <i>Bovine Spleen</i>	-11,0 ± 3	17
[Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> (BBPPNOL)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ]	-13,7	21
Fe(III)-Fe(III) <i>Bovine Spleen</i>	-15,0	17

### 3.4 Eletroquímica dos complexos.

Os potenciais redox dos novos complexos foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos (VC) e confirmados pela técnica de voltametria de pulso diferencial.<sup>(37a,47)</sup> A Fig.29, mostra o VC do complexo (1), em varredura inicial catódica.



**Fig. 29. Voltamograma cíclico do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e velocidade de varredura de 100 mV/Seg, com varredura inicial catódica**

Para se obter mais detalhes a respeito da reversibilidade do sistema, repetiu-se o VC em função da velocidade de varredura ( $v$ ) e o resultado se encontra na Fig. 30.

Observa-se na Fig. 30, uma abertura sistemática nos potenciais de pico o que é característico<sup>(47)</sup> de processos quasireversíveis de transferência heterogênea de elétrons. A dependência dos potenciais de pico com  $v$ , é mais acentuada para o segundo acoplamento,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$ , que para o primeiro acoplamento  $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ .

A técnica de pulso diferencial reflete a corrente real em função do potencial aplicado e o resultado da análise, comparado ao VC do complexo (1), se encontra na Fig. 31. A onda em + 0,28 V é atribuída ao par redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , utilizado para monitorar o eletrodo de referência.<sup>(29)</sup>

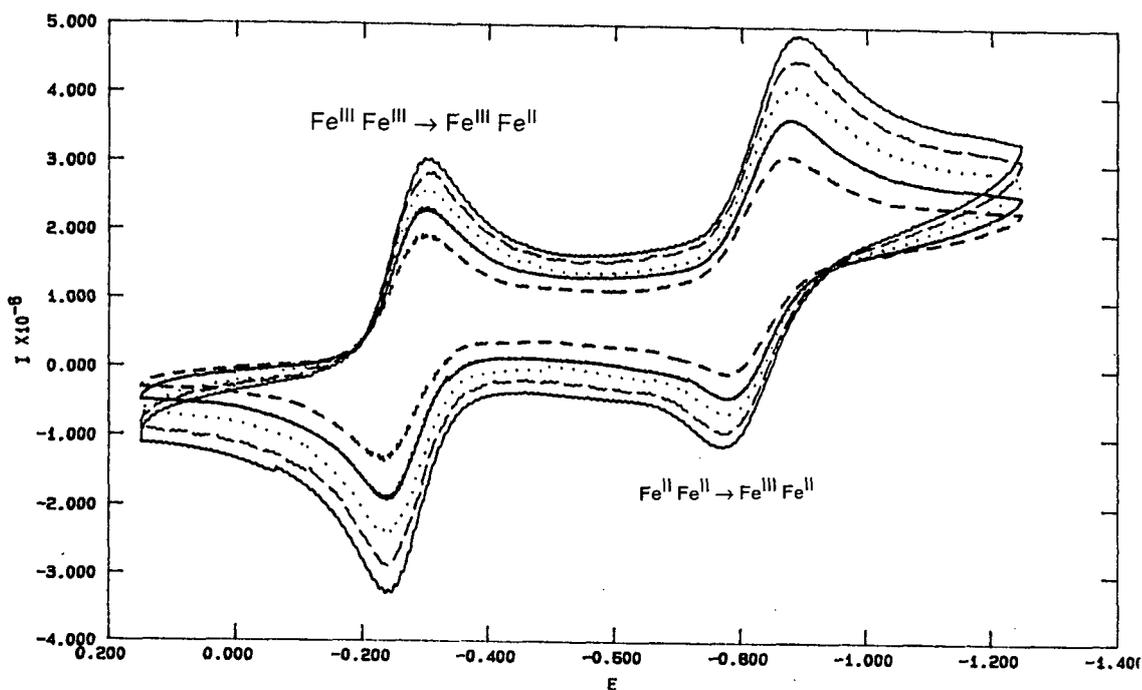


Fig. 30. Voltamogramas cíclicos a 50 (interno), 75, 100, 125 e 150 mV/seg, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$  (1) em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Varredura inicial catódica.

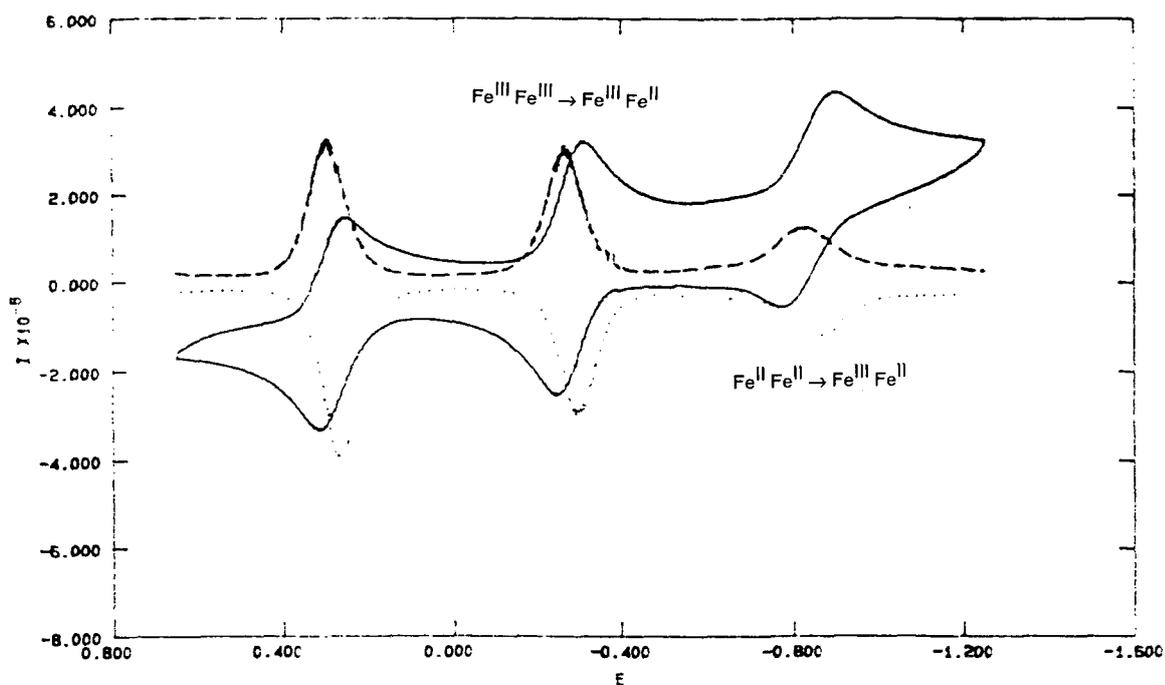
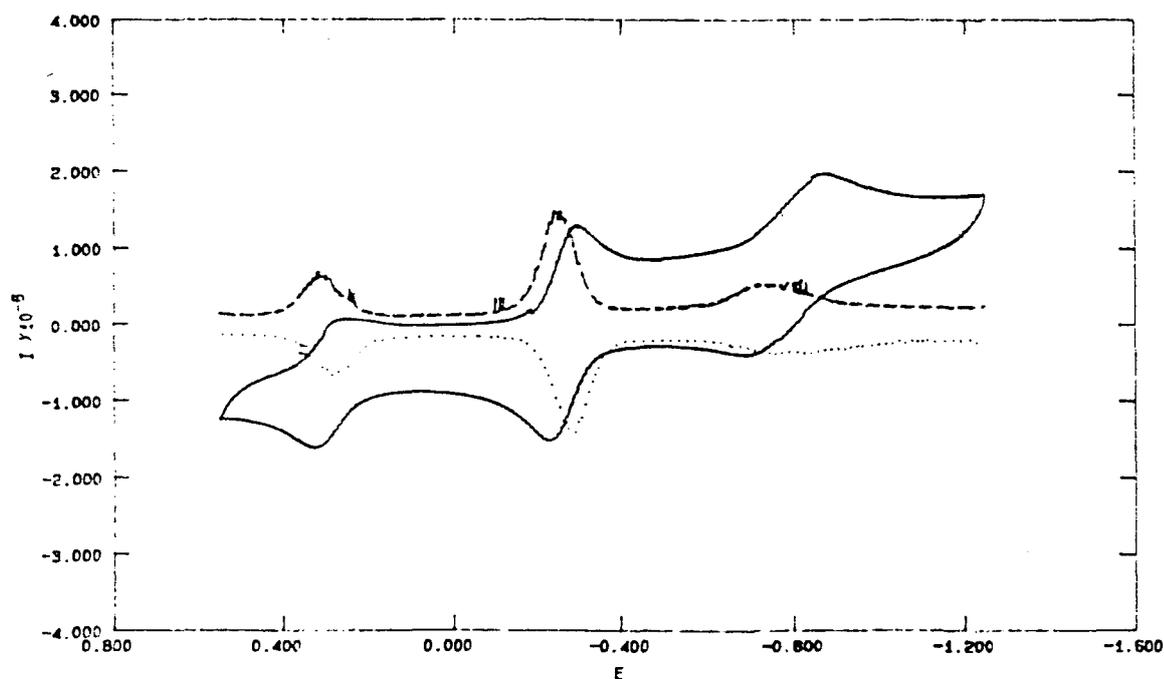


Fig. 31. Voltamograma cíclico (—) e voltamogramas de pulso diferencial, com varredura catódica (- - -) e anódica (...) do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a 100 mV/seg. A onda em +0,28 é atribuída ao par redox  $\text{FC}^+/\text{FC}$ , com Varredura inicial catódica.

Os voltamogramas de pulso diferencial demonstram claramente que a corrente do acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}_2/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , é maior que a corrente do acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}_2$ , o que sugere maior reversibilidade para o primeiro acoplamento.

O complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ , nas mesmas condições experimentais de análise do complexo (1), apresenta comportamento eletroquímico similar, Fig. 32, porém o mesmo não acontece com o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ , Fig. 33. Portanto é provável que a esfera de coordenação do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]^+$ , seja mantida em solução, quando reduzido para a forma de valência mista uma vez que as duas substâncias isoladas apresentam as mesmas propriedades eletroquímicas, tabela 8.



**Fig. 32. Voltamograma cíclico e voltamogramas de pulso diferencial do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , a 100 mV/seg. A onda em + 0,30 V é atribuída ao par redox ferrocínio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), como referência interna, com Varredura inicial catódica..**

Na Fig. 33, a primeira onda é reversível ( $\Delta E_p \approx 74$  mV), que é comparável em  $\Delta E_p \approx 70$  mV para o par redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , enquanto que a onda referente ao acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}_2$  é irreversível ( $\Delta E_p \approx 180$  mV). Essa irreversibilidade deve está relacionada com alguma reação química, envolvendo a ponte ( $\mu\text{-OH}$ ) e/ou ( $\mu\text{-OAC}$ ) acoplada ao processo redox na superfície do eletrodo.

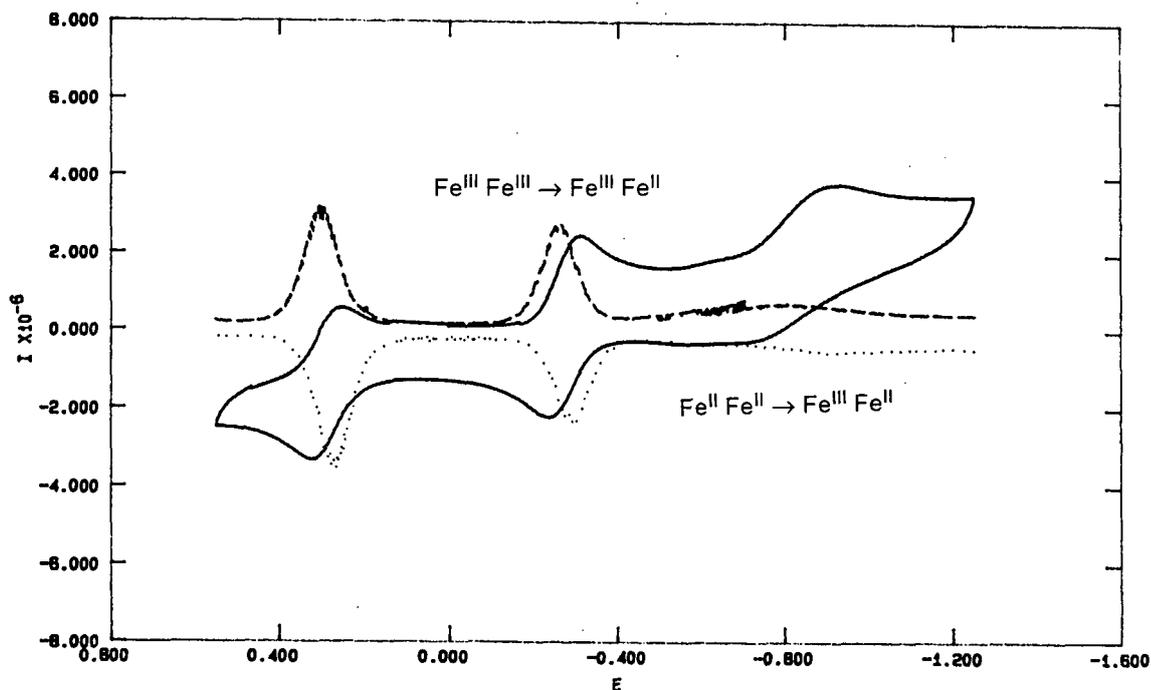


Fig. 33. Voltamograma cíclico e voltamogramas de pulso diferencial para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 100 mV/seg. A onda em + 0,29 V é relativa ao par redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , com varredura inicial catódica.

Na Fig. 34 apresenta-se os voltamogramas para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

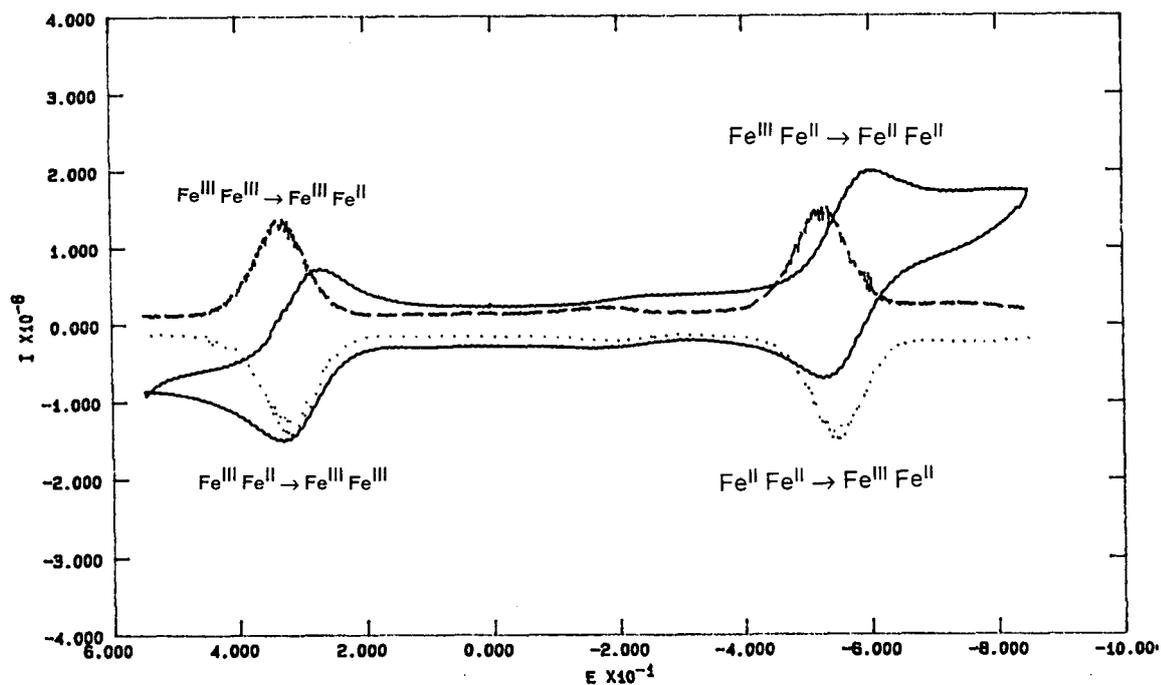


Fig. 34. Voltamograma cíclico e voltamogramas de pulso diferencial do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 100 mV/seg, com varredura inicial catódica.

Observa-se na Fig. 34 duas ondas, a primeira ( $\Delta E_p = 59$  mV para o acoplamento  $Fe^{III}_2/Fe^{III}Fe^{II}$ ) é reversível e a segunda onda, também reversível ( $\Delta E_p = 70$  mV), e que é comparável com o valor de  $\Delta E_p$  observado para  $FC^+/FC$  nas mesmas condições experimentais, com iguais intensidades de corrente.

Uma maior separação entre os potenciais no complexo (5) ( $\Delta E_{1/2} = 870$  mV) em relação ao complexo (3) ( $\Delta E_{1/2} = 580$  mV), indica que o ligante  $BPMP^{2-}$  estabiliza mais a espécie de valência mista que o ligante  $BBPMP^{3-}$ .

A análise eletroquímica do complexo (4), demonstra os mesmos valores de potenciais e comportamento similar ao complexo (5), tabela 8. Para os complexos (4) e (5) a calibração do eletrodo de referência (ECS), era feita em separado pois o potencial do par redox  $Fc^+/Fc$  ( $\approx +0,3$  V vs ECS), se sobrepõe com a onda referente ao acoplamento  $Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{II}$  nos complexos. Desse modo os complexos (4) e (5), se tornam de importância eletroanalítica pois serviriam de referência interna, para as regiões anódica e catódica, na análise de outros compostos.

Na tabela 8, compara-se as propriedades eletroquímicas de complexos com o potencial redox da Uteroferrina. Observa-se na tabela a coincidência do potencial redox dos complexos (4) e (5), para o acoplamento  $Fe^{III}_2/Fe^{III}Fe^{II}$ , com  $\epsilon^\circ$  da Uteroferrina. Portanto, elegem-se os complexos (4) e (5) como análogos sintéticos das propriedades redox das Fosfatases Ácidas Púrpuras. O segundo acoplamento,  $Fe^{III}Fe^{II}/Fe^{II}_2$ , na proteína natural não pode ser observado, pois a espécie sofre denaturação.

**Tabela 8. Propriedades eletroquímicas de complexos com os ligantes  $BBPMP^{3-}$ ,  $BPMP^{2-}$  e  $BPMP^{1-}$  e  $\epsilon^\circ$  da Uteroferrina.**

Complexo	$E_{1/2}^{(a)}$ V. vs ENH	$E_{1/2}^{(b)}$ V. vs ENH	Reversibilidade	$K_c^{(c)}$
$[Fe_2(BBPMP)(OAC)_2]^+$ (1)				
$[Fe_2(BBPMP)(OAC)(OH)]^+$ (2)	-0,17	-0,75	Reversível (a)	
$[Fe_2(BBPMP)(OAC)_2]^0$ (3)				$1,0 \times 10^{10}$
$[Fe_2(BBPMP)(OAC)_2]^{2+}$ (4)	+0,38	-0,49	Reversível (a)	
$[Fe_2(BBPMP)(OAC)_2]^+$ (5)				$\approx 7,3 \times 10^{14}$
$[Fe_2(BPMP)(OAC)_2]^{2+}$ (d)	+0,68	-0,03	Reversível (a)	$1,6 \times 10^{12}$
Uteroferrina (e)	+0,37			

(a) Refere-se ao par redox  $Fe^{III}_2/Fe^{III}Fe^{II}$

(b) Refere-se ao par redox  $Fe^{III}Fe^{II}/Fe^{II}_2$

(c)  $K_c$  = Constante de comproporcionamento, à temperatura ambiente

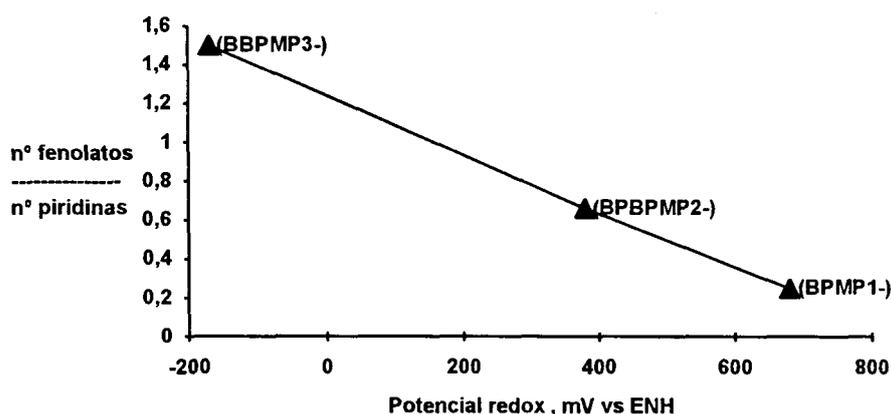
(d) Referência 42

(e) Referência 18

Utilizando os dados da tabela 8, chega-se a uma interessante correlação, entre o número de fenolatos ÷ número de piridinas nos ligantes e o potencial redox nos complexos, para o acoplamento  $Fe^{III}_2/Fe^{III}Fe^{II}$ , como se pode observar na Fig. 35.

A correlação demonstra que quanto maior for a relação fenolato/piridina no ligante, mais catódico será o potencial no complexo ou inversamente, quanto menor for essa relação mais anódico será o acoplamento, o que está de acordo com a basicidade prevista para estes ligantes.

A relação empírica indica que o ligante  $BBPMP^{3-}$  é um doador  $\sigma$  (sigma) mais forte que os ligantes  $BPBPMP^{2-}$  e  $BPMP^{1-}$ , o que correlaciona-se (vide espectroscopia) com as energias das bandas de transferência de carga nas espécies oxidadas e de valência mista nos complexos.

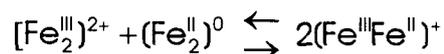


**Fig. 35.** Correlação entre o número de fenolatos ÷ número de piridinas nos ligantes e o potencial redox, para o acoplamento  $Fe_2^{III}/Fe^{III}Fe^{II}$ , nos complexos.

Considerando a coincidência do potencial redox dos complexos  $[Fe_2(BPBPMP)(OAC)_2]^{n+}$ , tabela 8, com  $\epsilon^\circ$  da Uteroferrina e a correlação apresentada na Fig. 35, sugere-se que na composição do sítio ativo da enzima deve existir uma relação 2:3 entre o número de tirosinas e o número de histidinas, coordenadas no centro binuclear de ferro. É interessante que a técnica de dicroísmo circular<sup>(9)</sup> também indica duas tirosinas presentes no sítio ativo da Uteroferrina.

O complexo  $[Fe_2^{III/II}(BPMP)(OAC)_2]^{2+(42)}$ , apresenta uma constante de comproporcionamento, Kc, com um valor intermediário entre os complexos (3) e (5), como se mostra na tabela 8. O complexo de M. Suzuki é o oxidante mais forte na série e portanto o ligante  $BPMP^{1-}$  estabiliza mais a forma  $[Fe_2^{II}]$  do complexo. Por outro lado o complexo (3) sendo o redutor mais forte, revela que o ligante  $BBPMP^{3-}$  estabiliza mais a forma oxidada,  $[Fe_2^{III}]$  no complexo. Portanto, devido a relação número de fenolatos/número de piridinas no ligante  $BPBPMP^{2-}$ , a espécie de valência mista fica mais estabilizada ( $Kc \approx 7,3 \times 10^{14}$ ), no complexo (5).

O equilíbrio de comproporcionamento, para o complexo (5), está representado na equação:



A partir do valor de  $\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_2 - (E_{1/2})_1$ , calcula-se Kc pela equação:  $\Delta E_{1/2} = (RT/nF) \ln Kc^{(31)}$ .

Vários autores<sup>(31,48)</sup> tem analisado os fatores que influenciam no valor de Kc:

- a) Efeitos estruturais que ocorrem durante a redução;
- b) Interações coulombicas;
- c) Efeitos de comunicação magnética;
- d) Delocalização de eletrons.

Estes fatores dependem evidentemente do ligante coordenado no sítio binuclear e portanto tem origem na relação número de fenolatos/número de piridinas no ligante, para os complexos com os ligantes utilizados neste trabalho.

O resultado da análise eletroquímica é consistente com o grau de facilidade nas sínteses das espécies de valência mista. Tipicamente, na síntese do complexo (3) (um redutor) foi necessário se utilizar atmosfera inerte, enquanto que a síntese do complexo (5), (um oxidante) foi realizada em atmosfera ambiente.

### 3.5 Espectroscopia eletrônica dos complexos.

Os espectros dos complexos (1), (3), (4), e (5) são apresentados na Fig. 36. As bandas tem origem na transferência de carga ligante → metal ou metal → ligante<sup>(33,49)</sup>, pois os ligantes absorvem apenas no ultravioleta. As propriedades espectrais dos complexos (1), (3), (4) e (5) se encontram na tabela 9. O complexo (2) será discutido em separado pois apresenta uma ponte mista ( $\mu$ -OAC)( $\mu$ -OH) e portanto foge da família dos complexos com pontes ( $\mu$ -OAC)<sub>2</sub>.

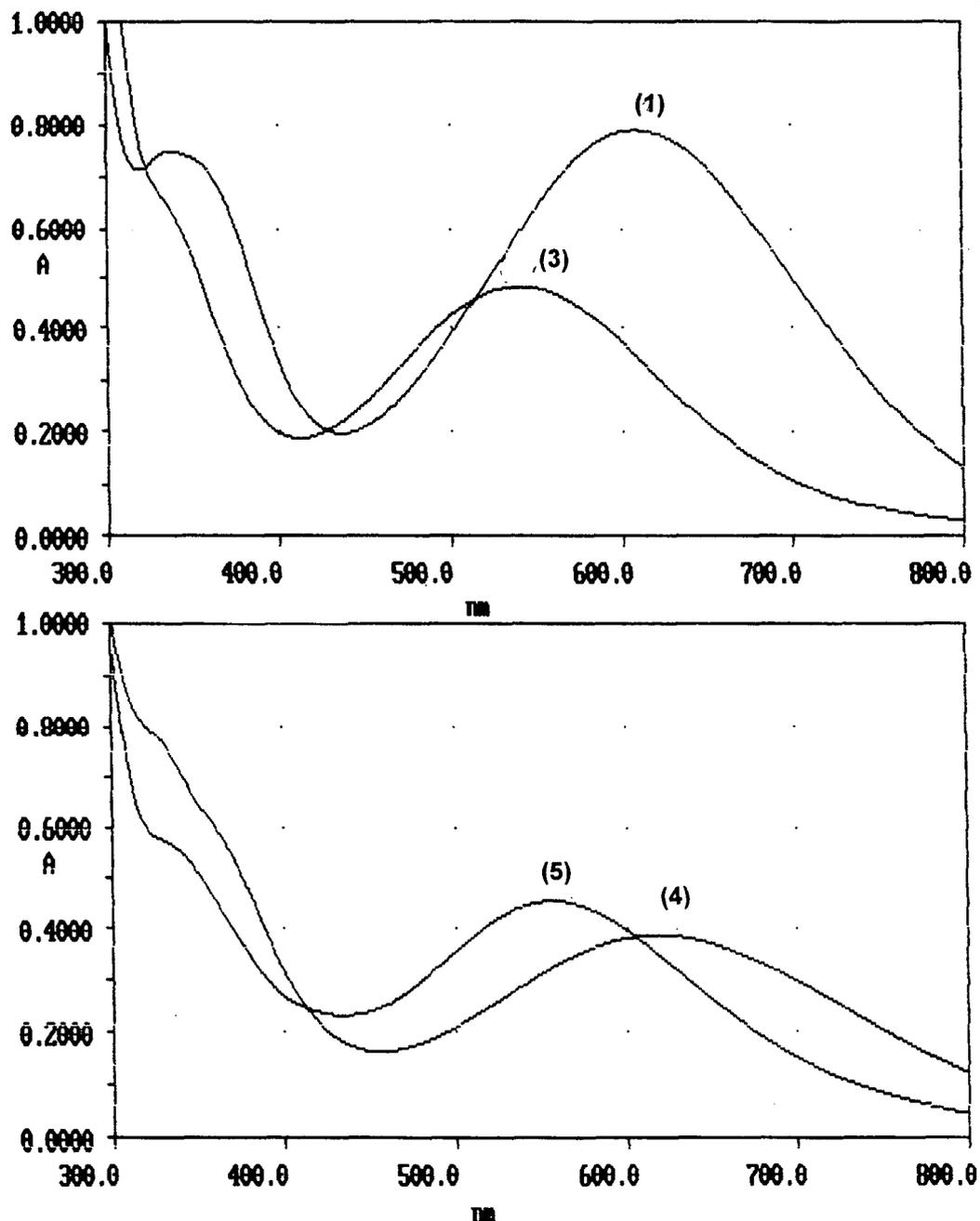


Fig. 36. Espectros eletrônicos, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dos complexos  
 (1)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ ; (3)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ ;  
 (4)  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ ; (5)  $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .

Tabela 9. Valores de  $\lambda_{\max}$ , nm/ $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, para os complexos (1), (3), (4) e (5), em CH<sub>3</sub>CN.

Complexo	$\lambda_{\max}/\epsilon$
[Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] (1)	≈ 334/7.850 601/7.700
[Fe <sup>III/II</sup> <sub>2</sub> (BBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ] (3)	≈ 334, ombro 540/4.840
[Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (BPBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (4)	≈ 334, ombro' 618/3.848
[Fe <sup>III/II</sup> <sub>2</sub> (BPBPMP)(OAC) <sub>2</sub> ][ClO <sub>4</sub> ] (5)	≈ 334, ombro 556/4.560

A transição em ≈ 334 nm, encontrada em todos os complexos, tem origem na transferência de carga fenolato → Fe(III)<sup>(36)</sup>, enquanto que a banda em menor energia está posicionada dependendo da natureza do ligante e do estado de oxidação do ferro no complexo binuclear.

Para os complexos (1) e (4), a banda no visível é atribuída a transição fenolato → Fe(III)<sup>(10,31,36)</sup> entretanto comparando as propriedades espectrais dos complexos (1) e (3) é interessante verificar que a banda em 601 nm foi deslocada para 540 nm, porém a intensidade não ficou reduzida a metade como seria de se esperar para uma transição pura do tipo fenolato → Fe(III). Pode-se então considerar a possibilidade de processos combinados, [fenolato → Fe(III)] + [Fe(II) → piridina] para a banda no complexo de valência mista.

Do mesmo modo a banda em 556 nm no complexo (5), quando comparada com a transição no complexo (4), também indica a participação de fenolato e piridina pois neste caso a intensidade da banda na espécie de valência mista, complexo (5), foi aumentada em relação a espécie oxidada.

Utilizando a técnica de espectroeletróquímica<sup>(30)</sup> com o complexo (1), Fig. 37, pode-se comparar o espectro da espécie de valência mista, gerada em solução, com o espectro do complexo (3).

Observa-se no desdobramento espectral, na Fig.37, que o espectro final,  $\lambda_{\max} = 540$  nm/ $\epsilon = 4.900$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, corresponde ao espectro do complexo (3) apresentado na Fig. 36.

Em um outro experimento, com o complexo (1), aplicando-se potenciais cada vez mais negativos, na região do acoplamento Fe<sup>III</sup> Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>, acompanhou-se o aparecimento de uma banda em 400 nm, conforme apresentado na Fig. 38.

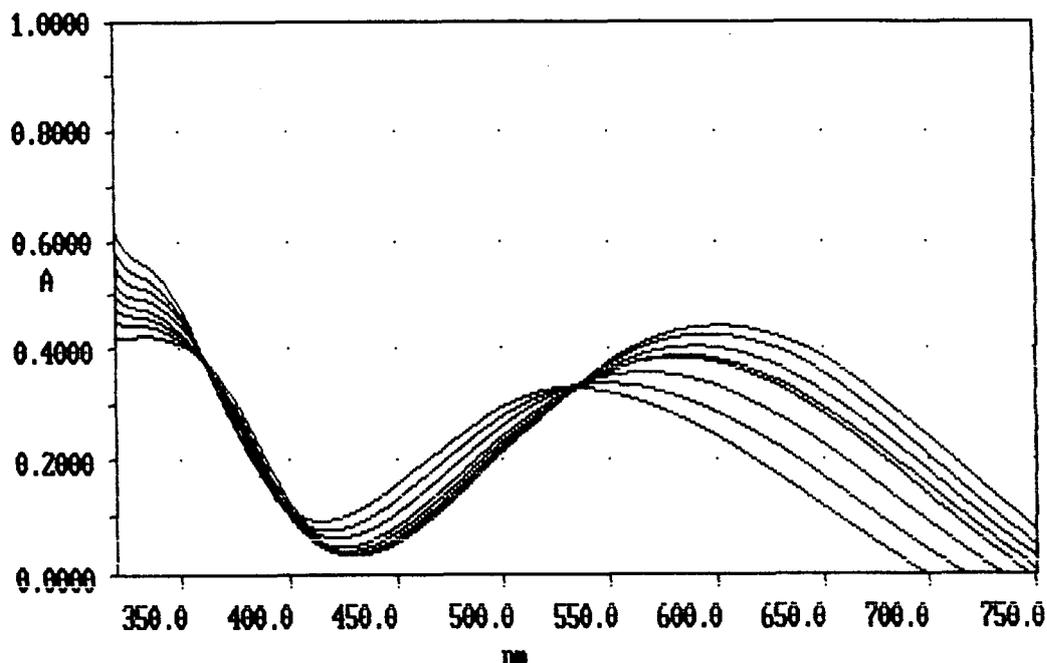


Fig. 37. Desdobramento espectral pela técnica de espectroeletróquímica, em  $\text{CH}_3\text{CN}$  para a redução (1)  $\rightarrow$  (3). Condições experimentais: eletrodo de trabalho: mini tela de ouro; eletrodo auxiliar; fio de platina; eletrodo de referência: ECS; Intervalo de tempo entre os espectros = 120 seg; faixa de potencial:  $-0,47 \text{ V} \rightarrow -0,67 \text{ V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$

A banda em 400 nm, Fig. 38, é comparável com a banda observada nessa região por L. Que e colaboradores<sup>(31)</sup> em complexos com o ligante  $\text{BPMP}^{1-}$  e tem origem na transição  $\text{Fe(II)} \rightarrow$  piridina. Portanto a espectroeletróquímica respalda a atribuição de banda combinada nas espécies de valência mista.

O complexo (3) não apresenta banda de intervalência, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , no infravermelho próximo, mas considerando o valor de  $K_c \approx 10^{10}$ , o que sugere delocalização no estado fundamental<sup>(37b,37c)</sup>, o complexo deve pertencer a classe II (valências fracamente delocalizadas) na classificação de Robin e Day<sup>(50)</sup>, com a transição ocorrendo em maior energia.

O complexo (5), em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , apresenta uma banda fraca,  $\lambda_{\text{max}} \approx 1.050 \text{ nm}/\epsilon \approx 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{Fe}_2$ , de intervalência e pertence a classe II. A semelhança desta transição com a banda em  $1.190 \text{ nm}/\epsilon = 32 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{Fe}_2$  observada por Loehr e colaboradores<sup>(51)</sup>, para a forma (semimet)RHr da hemeretrina, sugere se tratar do mesmo processo. Os autores atribuem a banda como devido principalmente a transições d-d, no centro de  $\text{Fe(II)}$ , combinadas com uma contribuição de intervalência via deslocalização parcial do elétron. No entanto os complexos de valência mista estudados por M. Suzuki<sup>(42)</sup> e L. Que<sup>(31)</sup>, com o ligante  $\text{BPMP}^{1-}$  apresentam uma banda, em menor energia ( $7.700 - 7.420 \text{ cm}^{-1}$ ) no infravermelho próximo com  $\epsilon \approx 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{Fe}_2$  e são classificados como classe II.<sup>(42 e 31)</sup>

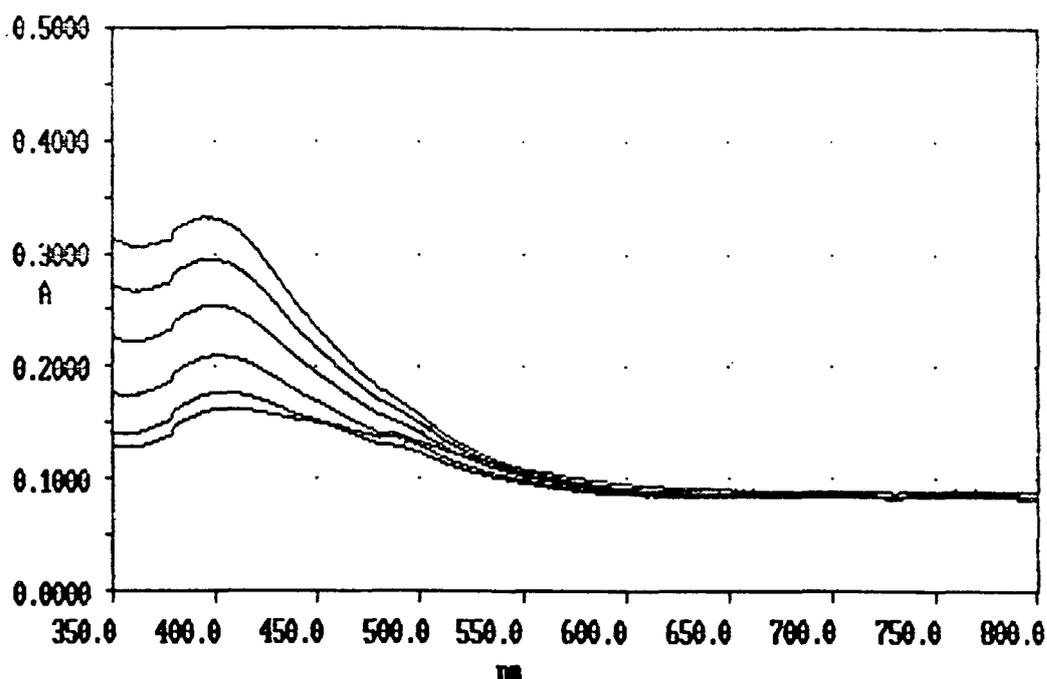


Fig. 38. Espectroeletróquímica, em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , para a redução completa (complexo (1)),  $\text{Fe}^{\text{III}}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}_2$ . Condições experimentais: idem Fig. 37; faixa de potencial:  $-1,0 \rightarrow -1,3 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

É interessante que não se tem informação na literatura sobre banda de intervalência para a forma reduzida  $[\text{Fe}(\text{III})-\text{Fe}(\text{II})]$  das PAPS. Considerando o potencial redox da forma rosa da Uteroferrina ( $+0,37 \text{ V vs ENH}$ ) e  $\epsilon^\circ$  ( $+0,38 \text{ V vs ENH}$ ) do complexo (5), pode-se esperar uma transição no infravermelho próximo, com pequeno valor de  $\epsilon$  para as PAPS.

O espectro eletrônico, na região do visível, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})\text{OH}][\text{ClO}_4]$  em metanol está apresentado na Fig. 39. Além do ombro  $\approx 334 \text{ nm}$ , a banda em  $\approx 547 \text{ nm}/\epsilon = 9.200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  é coincidente com a transição tirosinato  $\rightarrow \text{Fe}(\text{III})$  na forma púrpura da Uteroferrina e *Bovine Spleen*, portanto o complexo serve de análogo sintético para o cromóforo das PAPS.

Como descrito na parte experimental o complexo (2), púrpura, foi obtido a partir do complexo (1), azul, em acetonitrila e meio básico. Na Fig. 40 apresenta-se o desdobramento espectral para a conversão azul  $\rightarrow$  púrpura e na Fig. 41 apresenta-se a conversão inversa.

A presença de pontos isobestícos, nos dois desdobramentos espectrais é uma evidência de reação com duas, ou mais, espécies em solução<sup>(33)</sup>. O tratamento gráfico, pelo método de Coleman<sup>(52)</sup>, indica duas espécies em solução em ambos os casos.

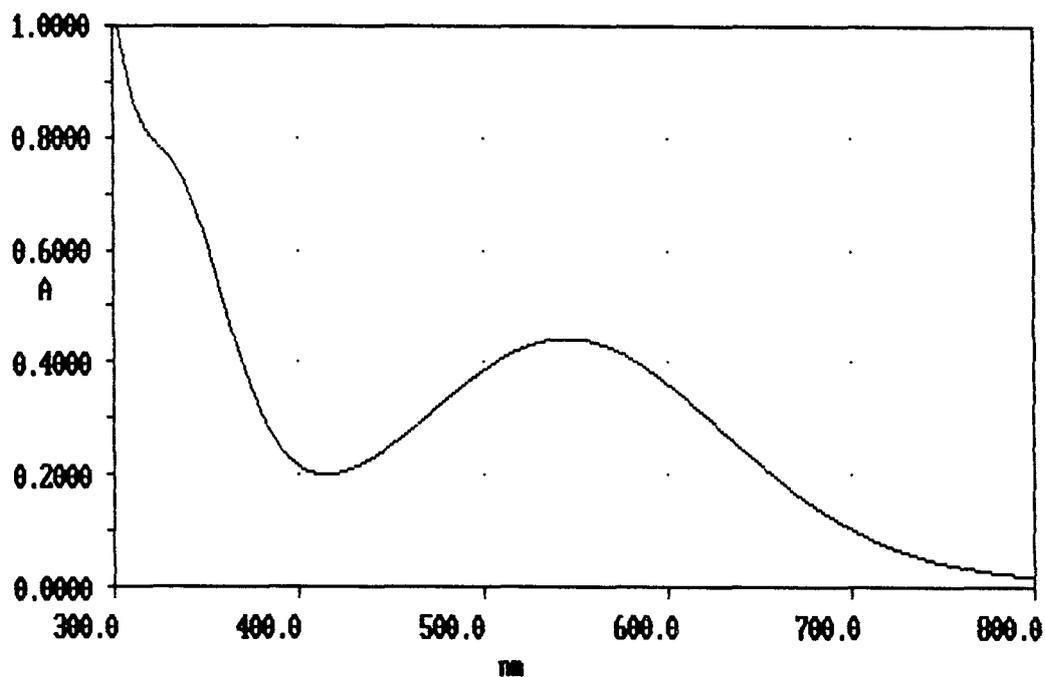


Fig. 39. Espectro eletrônico, em metanol, do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})\text{OH}][\text{ClO}_4]$ .

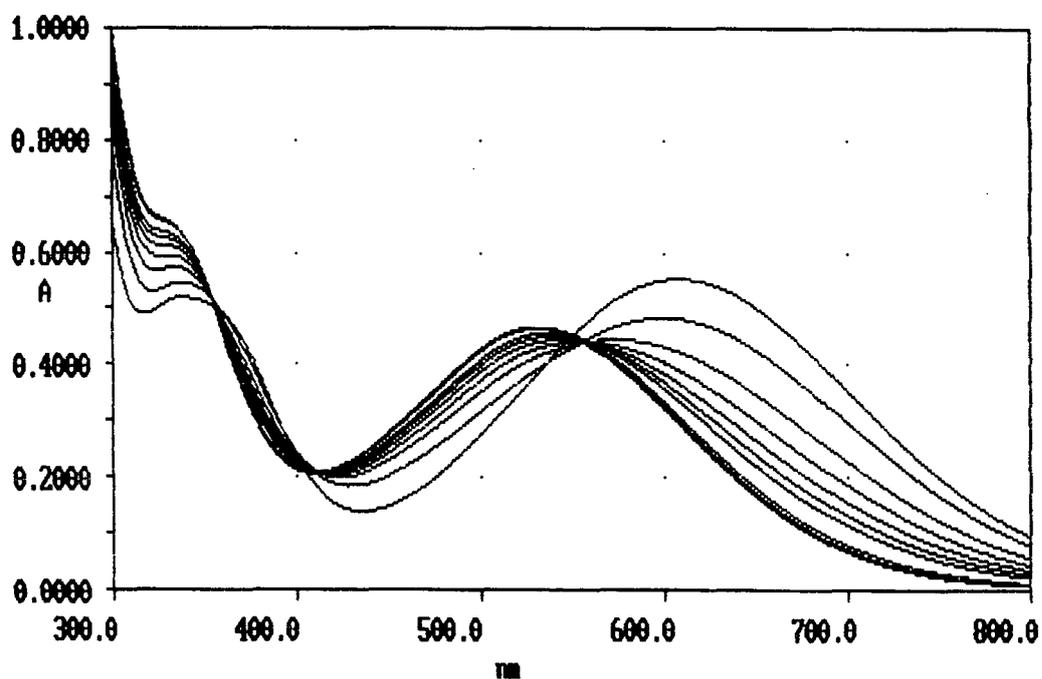


Fig. 40. Desdobramento espectral para a conversão do complexo (1), (azul), em  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ET}_3\text{N}$ , no complexo (2), (púrpura). Intervalo de tempo entre os espectros = 150 segundos.

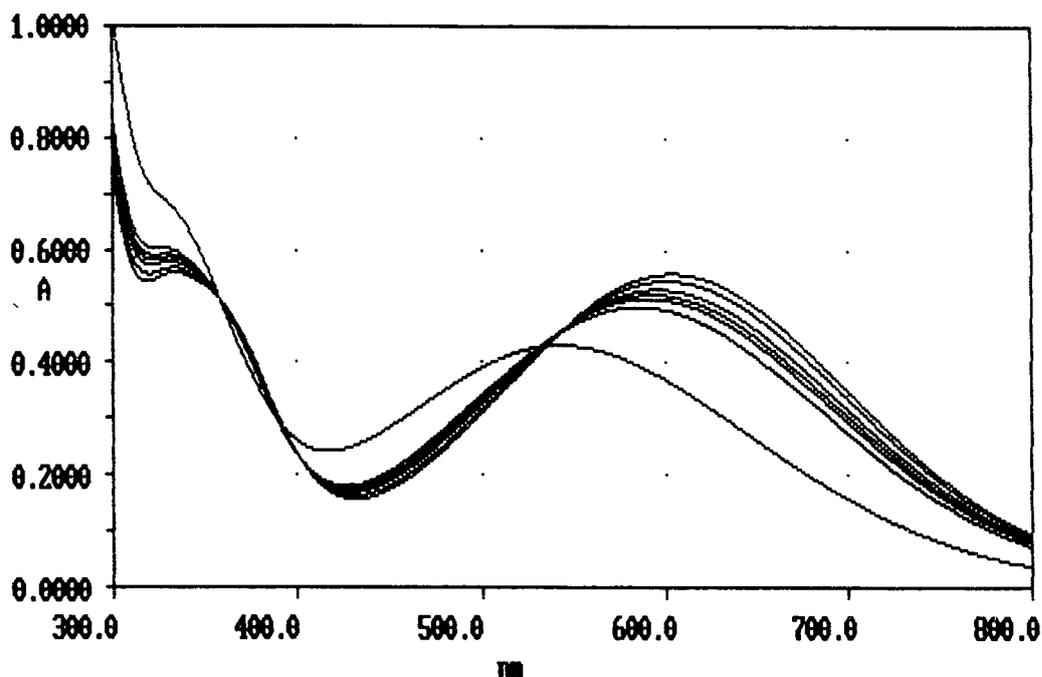


Fig. 41. Desdobramento espectral para a conversão do complexo (2), em  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HOAC}$ , no complexo (1). Intervalo de tempo entre os espectros = 300 segundos.

Na Fig. 42 apresenta-se o gráfico de Coleman para a conversão azul  $\rightarrow$  púrpura a partir dos dados da Fig. 40, o que demonstra duas espécies em solução sem restrição de estequiometria.

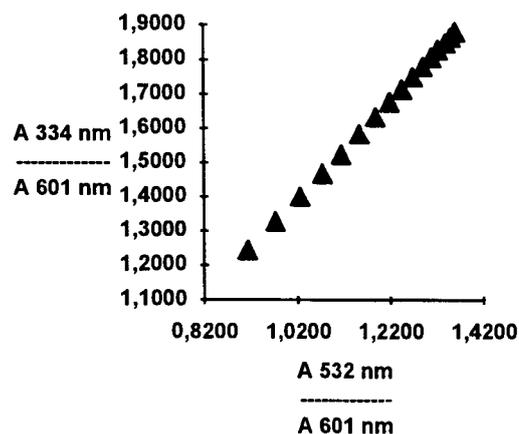


Fig. 42. Conversão azul  $\rightarrow$  púrpura. Intervalo de tempo entre os espectros = 150 segundos. Relativo à Fig. 40.

O complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})\text{OH}][\text{ClO}_4]$ , se constitui no primeiro análogo sintético do modelo de Witzel<sup>(15)</sup> para a forma oxidada das Fosfatases Ácidas Purpuras.

## **CAPÍTULO 4: NOVO MODELO PARA A ESTRUTURA DO SÍTIO ATIVO DAS FOSFATASES ÁCIDAS PURPURAS.**

A partir da comparação das propriedades Físico-Químicas da Uteroferrina e *Bovine Spleen* com as respectivas propriedades de análogos sintéticos, é possível se propor um novo modelo para a estrutura do sítio ativo das PAPs. Resumindo algumas dessas propriedades, tem-se:

a) A presença de duas tirosinas, no sítio binuclear de ferro, é consistente com o valor de  $\epsilon = 4.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pois está na faixa de valores observados em complexos de  $\text{Fe(III)}$ <sup>(10)</sup> com ligantes fenolato.

b) Dados de espectroscopia RR e DC<sup>(53)</sup> indicam tirosinas em coordenação *cis*, no sítio binuclear de ferro.

c) Estudos de dicroísmo circular<sup>(9)</sup> confirmam duas tirosinas coordenadas no sítio de  $\text{Fe(III)}$ . Experimentos de  $^1\text{H RNM}$ <sup>(11)</sup> sugerem resíduos de histidina ligadas em ambos os centros de ferro, na espécie de valência mista das PAPs, e confirmam tirosinas ligadas a  $\text{Fe(III)}$ . Dados de  $^1\text{H RNM}$ <sup>(14)</sup> indicam carboxilatos ligados de modo terminal e ponte, no sítio ativo da Uteroferrina.

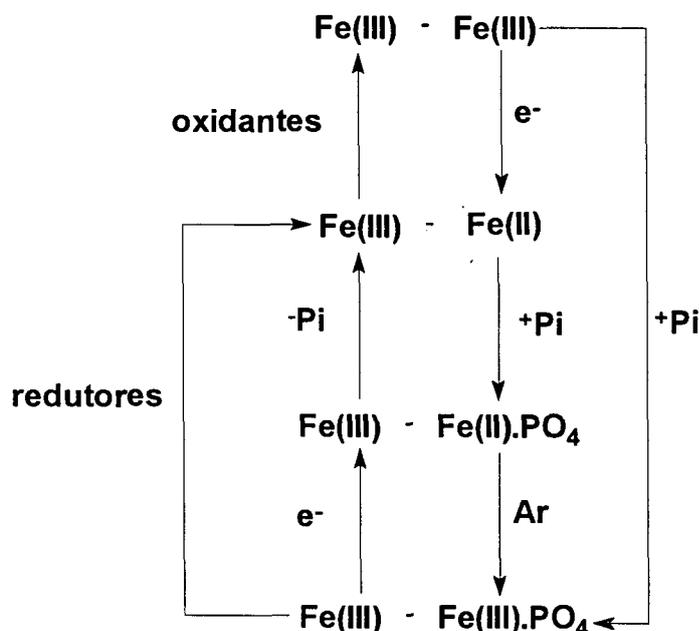
d) Análises Mössbauer e EPR<sup>(12)</sup> sugerem um centro binuclear de ferro spin-alto, antiferromagneticamente acoplado o que resulta em  $S = 0$  para a forma oxidada e  $S = 1/2$  para a forma reduzida das PAPs. Os valores de  $\Delta_{\text{EQ}}$ , tabela 7, revelam uma grande distorção da simetria cúbica, nos sítios de ferro, imposta pelos ligantes.

e) Medidas de susceptibilidade magnética molar<sup>(17)</sup> revelam um valor de  $J = -15 \text{ cm}^{-1}$  para a forma púrpura e  $J = -11 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  para a forma rosa da *Bovine Spleen*. A similaridade dos valores de  $J$  para as duas espécies da enzima indica que não deve existir mudança estrutural acentuada envolvendo as pontes que interligam os centros de ferro na *Bovine Spleen*.

f) A distância Fe—Fe (3,0 Å), deduzida a partir do espectro EXAFS<sup>(13)</sup> da *Bovine Spleen*, é consistente com um centro binuclear ligado por ligante ponte, portanto a comunicação magnética acontece principalmente pelo mecanismo de supertroca. O pequeno valor para a constante de acoplamento antiferromagnético nas PAPs indica a presença de uma ponte ( $\mu\text{-OH}$ ) entre os centros metálicos.<sup>(18)</sup>

g) O potencial redox da Uteroferrina apresenta dependência de pH. A  $\text{pH} = 5,0$ ,  $\epsilon^\circ = +367 \text{ mV vs ENH}$  e a  $\text{pH} = 6,01$ ,  $\epsilon^\circ = +306 \text{ mV vs ENH}$ <sup>(18)</sup>. Esses valores, sendo muito positivos, descartam a possibilidade de ponte ( $\mu\text{-OXO}$ ) no centro ativo das PAPs e indicam pontes ( $\mu\text{-OH}$ ). A adição do fosfato, em  $\text{pH} = 6,01$ , provoca um deslocamento catódico de 193 mV, o que torna a enzima susceptível a oxidação pelo ar. Essas evidências são consistentes

com o seguinte esquema<sup>(2)</sup> para a interconversão das formas oxidada e reduzida das PAPs, na presença e na ausência de fosfato (Pi):



h) O potencial redox dos complexos  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{OAC})_2]^{n+}$ ,  $\epsilon^\circ = +380 \text{ mV vs ENH}$ , é equivalente ao  $\epsilon^\circ$  da Uteroferrina. Uma correlação empírica apresentada na Fig. 35 indica que na composição do sítio ativo da enzima deve existir 2 tirosinas e 3 histidinas coordenadas no centro binuclear de ferro.

i) A cor do complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ ,  $\lambda_{\text{max}} \approx 547 \text{ nm}$  em metanol, elege o complexo como um análogo sintético para o cromóforo,  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  em água, da forma oxidada das PAPs.

j) Considerando-se os valores de  $J = -6.0 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$  e  $J = -10,6 \text{ cm}^{-1}$  para o complexo  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ , observa-se uma tendência de acréscimo no valor de  $J$  de  $\approx -5 \text{ cm}^{-1}$ , para a substituição de uma ponte (-OAC) por (-OH), na direção de  $J = -15 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup> para a forma oxidada da *Bovine Spleen*. Este resultado reforça o modelo proposto por H. Witzel<sup>(15)</sup> para a unidade estrutural básica, da forma púrpura, no sítio ativo das PAPs.

Portanto, a partir das evidências apresentadas propomos um novo modelo, Fig.43, para a estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Purpuras, onde:

- 1) A hidrólise de monoésteres de fosfato e o controle fisiológico dos níveis de fosfato<sup>(2)</sup>, seria via substituição do carboxilato terminal na forma rosa da enzima;
- 2) As pontes  $(\mu\text{-OH})_2$  e  $(\mu\text{-OAR})$  seriam mantidas, no sítio ativo das Fosfatases Ácidas Purpuras.

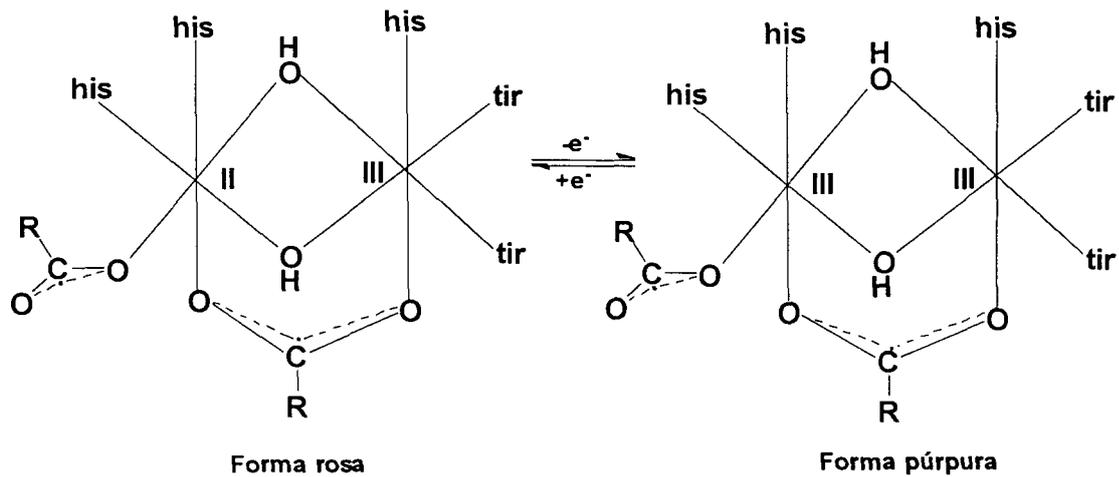


Fig. 43. Novo modelo para a estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

- Foram sintetizados e caracterizados dois novos ligantes, H<sub>3</sub>BBPMP e H<sub>2</sub>BPBPMP e cinco novos complexos binucleares de ferro de relevância bioinorgânica:
  - $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ ;
  - $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})(\text{OH})][\text{ClO}_4]$ ;
  - $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BBPMP})(\text{OAC})_2]$ ;
  - $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]_2$ ;
  - $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAC})_2][\text{ClO}_4]$ .
- O complexo (1).H<sub>2</sub>O teve a sua estrutura resolvida e apresenta uma distância Fe—Fe (3,528 Å) superior a distância Fe—Fe (3,0 Å)<sup>(13)</sup> para a forma oxidada da *Bovine Spleen*.
- A análise magnética do complexo (1) demonstra um sistema menos acoplado ( $J = -6,0 \text{ cm}^{-1}$ ) que o centro binuclear,  $[\text{Fe}(\text{III})_2]$ , da *Bovine Spleen* ( $J = -15 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>(17)</sup>, porém situa-se na faixa de valores encontrados em complexos binucleares de ferro com pontes ( $\mu$ -alcoxo)  $(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ <sup>(21,44)</sup>, ( $\mu$ -hidroxo)  $(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ <sup>(45)</sup> e ( $\mu$ -fenolato)  $(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ <sup>(46)</sup>
- Quando se compara os valores, tabela 7, de  $\Delta_{\text{EQ}}$ , a 115 k, do complexo (2) com os respectivos valores, a 100 k, para a forma púrpura da *Bovine Spleen*, observa-se uma maior distorção no centro  $[\text{Fe}(\text{III})_2]$  da enzima em relação ao análogo sintético.
- O complexo (2),  $\lambda_{\text{max}} \approx 547 \text{ nm}$ , é um análogo sintético para o cromóforo,  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ <sup>(1,2)</sup>, da forma oxidada das PAPs. Com  $J = -10,6 \text{ cm}^{-1}$ , o complexo indica pontes ( $\mu$ -OH) na unidade estrutural do centro ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.
- O complexo (5) apresenta  $J = -7,4 \text{ cm}^{-1}$ , próximo do valor  $J = -11 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(17)</sup>, do centro binuclear de ferro para a forma reduzida da *Bovine Spleen*.
- A análise Mössbauer, tabela 7, demonstra que os parâmetros, a 115 k, do complexo (5) são comparáveis aos parâmetros, a 100 k, da forma rosa da Uteroferrina, com uma maior distorção nos sítios de ferro na enzima.
- A coincidência do potencial redox dos complexos (4) e (5), + 0,38 V vs ENH, elege os complexos como análogos sintéticos das propriedades redox,  $\epsilon^\circ = +0,37 \text{ V vs ENH}$ <sup>(18)</sup>, da Uteroferrina.
- Uma correlação empírica entre o número de fenolatos ÷ número de piridinas, nos ligantes BBPMP<sup>3-</sup>, BPBPMP<sup>2-</sup> e BPMP<sup>1-</sup><sup>(42)</sup> e o potencial redox nos complexos para o acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}_2/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , demonstra que quanto maior for a relação fenolato/piridina no ligante mais catódico será o potencial no complexo ou inversamente, quanto menor for essa relação, mais anódico será o acoplamento. A correlação apresentada na Fig. 35, sugere que na composição do sítio ativo das PAPs deve existir 2 tirosinas e 3 histidinas coordenados no centro binuclear de ferro.

10. A partir da comparação das propriedades Fisico-Químicas, da Uteroferrina e *Bovine - Spleen* com as respectivas propriedades de análogos sintéticos, foi possível se propor um novo modelo para a estrutura do sítio ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DOI, K; ANTANAITIS, B. C.; AISEN, P. - **The binuclear iron centers of Uteroferrin and the purple acid phosphatases.** Structure and Bonding., v.70, p.1-26, 1988.
2. VINCENT, J. B.; OLIVER-LILLEY, G. L.; AVERILL, B. A. - **Proteins containing OXO-bridged dinuclear iron centers: a bioinorganic perspective.** Chem. Rev., v.90, p.1447-1467, 1990.
3. SUGIURA; YUKIO; KAWASE; HIDEO; TANAKA; HISASHI; FUGIMOTO; SADAHI; OHARA; AKIRA - **Purification enzymatic properties, and active site environment of a novel manganese (III) - containing acid phosphatase.** J. Biol. Chem., v.256, p.10664-10670, 1981.
4. BECK, J. L.; McCONACHIE, L. A.; SUMMERS, A. C.; ARNOID, W. N.; DE JERSEY, J.; ZERNER, B. - **Properties of a purple phosphatase from red kidney bean.** Biochim Biophys Acta., v.869, p.61-68, 1986.
5. SAUNDERS, P. T.; RENEGAR, R. H.; RAUB, T. J.; BAUMBACH, G. A.; ATKINSON, P. H.; BAZER, F. W.; ROBERTS, R. M. - **The carbohydrate structure of porcine uteroferrin and the role of the high manose chains in propoting uptake by the reticulo endothelial cells of the fetal liver.** J. Biol. Chem., v.260, p.3658-3665, 1985.
6. BAUMBACH, G. A; KETCHAM, C. M.; RICHARDSON, D. E.; BAZER, F. W.; ROBERTS, R. M. - **Isolation and characterization of a high molecular weight stable pink form of Uteroferrin from uterine secretions and allantoic fluid of pigs.** J. Biol. Chem., v.261, p.12.869-12.878, 1986.
7. AVERILL, B.A.; DAVIS, J.C.; BURMAN, S.; ZIRINO, T.; SANDERS-LOEHR, J.; SAGE, J.T.; DEBRUNNER, P.G. - **Spectroscopic and magnetic studies of the Purple Acid Phospatase from Bovine Spleen .** J. Am. Chem. Soc., v.109, p.3760-3767, 1987.
8. PYRZ, J. W., SAGE, J. T.; DEBRUNNER, P.G., QUE, L. Jr. - **The interaction of phosphatase with uteroferrin.** J. Biol. Chem., v.261, p.11015-11020, 1986.
9. ANTANAITIS, B. C.; AISEN, P.; LILIENTHAL, H. R. - **Physical characterization of two-iron uteroferrin.** J. Biol. Chem., v.258, p.3166-3172, 1983.
10. GABER, B. P. MISKOWSKI, V.; SPIRO, T. G. - **Resonance Raman Scattering from iron (III) - and copper (II) - tansferrin and an iron (III) model compound. A spectroscopic interpretation of transferrin binding site.** J. Am. Chem. Soc., v.96, p.6868-6873, 1974.
11. LAUFER, R. B.; ANTANAITIS, B. C.; AISEN, P.; QUE, L. Jr. - **<sup>1</sup>H NMR studies of porcine uteroferrin.** J. Biol. Chem., v.258, p.14212-14218, 1983.
12. DEBRUNNER, P.G., HENDRICH, M. P.; DE JERSEY, J.; KEOUGH, D. T.; SAGE, J. T.; ZERNER, B. - **Mössbauer and EPR study of the binuclear iron centre in Purple Acid Phosphatase.** Biochim Biophys Acta., v.745, p.103-106, 1983.
13. KAUZLARICH, S. M., TEO, B. K.; ZIRINO, T.; BURNAN, S.; DAVIS, J. C.; AVERILL, B.A. - **X-ray absorption studies of the Purple Acid Phosphatase from beef spleen.** Inorg. Chem., v.25, p.2781-2785, 1986.
14. SCARROW, R. C.; PYRZ, J. W.; QUE, L. Jr. - **NMR studies of the dinuclear iron site in reduced uteroferrin and its Oxoanion complexes.** J. Am. Chem. Soc., v.112, p.657-665, 1990.
15. DIETRICH, M. ; MÜNSTERMANN, D.; SUERBAUM, H.; WITZEL, H. - **Purple Acid Phosphatase from Bovine Spleen. Iteractions at the active site in relation to the reaction mechanism.** Eur. J. Bioch., v.199, p.105-113, 1991.

16. O'CONNOR, C. J. - **Magnetochemistry - Advances in theory and experimentation.** Prog. Inorg. Chem., v.29, p.203-283, 1982.
17. GEHRING, S.; FLEISCHHAUER, P.; HASSE, W.; DIETRICH, M.; WITZELL, H. - **Magnetic Susceptibility studies for structural investigation on 2Fe-enzyme Purple Acid Phosphatase (PAP)** Biol. Chem. Hoppe-Seyler., v.371, p.786, 1990.
18. WANG, D. L.; HOLZ, R. C.; DAVID, S. S.; QUE, L. Jr.; STANKOVICH, M. T. - **Electrochemical Properties of the Diiron Core of uteroferrin and its anion complexes.** Biochemistry, v.30, p.8187-8194, 1991.
19. WIEGHARDT, K; TOLKSDORF, I.; HERMANN, W. - **Coordination chemistry of the Bimacrocyclic, Potentially, Binucleating 1,2 -bis(1, 4, 7-triazo-1-cyclononyl)ethane (dtne). Electrochemistry of its first Transition Series Metal (II, III) complexes characterization of the new Hemerytrin model complex [Fe<sub>2</sub>(dtne)(-O)(-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.** Inorg. Chem., v.24, p.1230-1235, 1985.
20. NORMAN, R. E.; YAN, S.; QUE, L. Jr.; BACKS, G.; LING, J.; LOEHR, J. S.; ZHANG, J. H.; O'CONNOR, C. J. - **(-OXO)(-Carboxylato) diiron (III) complexes with distinct iron sites. Consequences of the inequivalence and its relevance to Dinuclear iron-OXO proteins.** J. Am. Chem. Soc., v.112, p.1554-1562, 1990.
21. NEVES, A.; ERTHAL, S. M. D.; DRAGO V.; GRIESAR, K.; HAASE, W. - **A new N, O - donor binucleating ligand and its first iron(III) complex as a model for the Purple Acid Phosphatase.** Inorg. Chim. Acta., v.197, p.121-124, 1992.
22. BUCHANAN, R. M.; OBERHAUSEN, K. J.; RICHARDSON, J. F. - **Synthesis and characterization of a mixed-valence binuclear manganese (II, III) complex of a septadentate polyimidazole ligand.** Inorg. Chem., v.27, p.971-973, 1988.
23. SUZUKI, M.; KANATOMI, H.; MURASE, I. - **Synthesis and properties of binuclear cobalt (II) oxygen adduct with 2,6-bis[bis(2-pyridylmethyl) aminomethyl]-4-methylphenol.** Chem. Lett. Chem. Soc. Jpn, v., p.1745-1748, 1981.
24. SORREL, T. N.; VANKAI, V. A. - **Synthesis and dioxygen reactivity of dinuclear copper-phenolate and copper-phenol complexes with pyrazole and pyridine donors.** Inorg. Chem., v.29, p.1687-1692, 1990.
25. SCHEER, C.; MONETA, W.; BARBET, M; LATOUR, J. M. 203 Rd National Meeting of the American Chemical Society, INOR 549, 1992.
26. CAMPBELL, V. D.; PARSONS, E. J.; PENNINGTON, W. T. - **Diiron and Dicobalt complexes of phenolate-bridged binucleating ligand with mixed phenolate and pyridine podands.** Inorg. Chem., v.32, p.1773-1778, 1993.
27. HARWOOD, L. M.; - **"Dry-Column" flash chromatography.** Aldrichim. Acta., v.18, p.25, 1987.
28. ROMARY, J. K.; BARGER, J. D.; BUNDS, J. E. - **New multidentate -Pyridyl ligand coordination of bis-(2-pyridylmethyl) amine with transition metal ions.** Inorg. Chem., v.7, p.1142-1145, 1968.
29. GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. - **Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements.** Inorg. Chem., v.19, p.2854-2855, 1980.
30. CECCATO, A. S. - **Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica.** Tese (Dr), UFSC, Florianópolis, 1993.
31. BOROVIK, A. S. PAPAETHYMION, V.; TAYLOR, L. F.; ANDERSON, O. P.; QUE L. Jr. - **Models for iron-OXO proteins. Structure and properties of FeII FeIII, ZnII FeIII, and FeII GaIII complexes with (μ-phenoxo) bis (μ-carboxylato) dimetal cores.** J. Am. Chem. Soc., v.111, p.6183-6195, 1989.
32. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, E. G.; MORRILL, T. C. - **Spectrometric identifications of organic compounds.** New York: Ed. John Wiley & Sons, 1981.

33. HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. - **Symmetry and spectroscopy. An introduction to vibrational and electronic spectroscopy.** New York: Ed. Oxford University Press. Inc., 1978.
34. NAKAMOTO, K. - **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.** New York: Ed. John Wiley & Sons, 1970.
35. GEARY, W. J. - **Characterization of coordination compounds.** Coord. Chem. Rev., v.7, p.81-122, 1971.
36. NEVES, A.; DE BRITO, M. A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.; MASCARENHAS, Y. P. - **Synthesis, crystal structure and properties of a new binuclear iron (III) complex as a model for the Purple Acid Phosphatases.** Inorg. Chim. Acta., v.214, p.5-8, 1993.
- 37.a. RICHARDSON, B. E.; TAUBE, H. - **Determination of E<sup>0</sup>2-E<sup>0</sup>1 in multistep charge transfer by stationary-electrode pulse and Cyclic Voltametry: application to binuclear ruthenium ammines.** Inorg. Chem., v.20, p.1278-1285, 1981.
- 37.b. CANNON, R. D. - **Electron transfer reactions.** London: Ed. Butterworths, 1980.
- 37.c. CREUTZ, C. - **Mixed valence complexes of d<sup>5</sup>-d<sup>6</sup> metal centers.** Prog. Inorg. Chem., v.30, p.1-74, 1983.
38. JOHNSON, C. K. - **ORTEP, a Thermal-ellipsoid plot program.** Tennessee: OAK Ridge National Laboratory, 1965.
39. DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. - **Mössbauer spectroscopy.** Cambridge: Ed. Cambridge University Press, 1986.
40. ERICSON, T.; WÄPPLING, R. - **Texture effects in 3/2-1/2 Mössbauer spectra.** J. de Phys., v.37, p.C6.719-C6.723, 1976.
- 41.a. HUHEEY, J. E. - **Inorganic Chemistry. Principles of structure and Reactivity.** New York: Ed. Harper & Row, 1978.
- 41.b. PURCELL, K. F.; KOTZ, J. C. - **Inorganic Chemistry.** Philadelphia: Ed. W. B. Saunders Company, 1977.
- 41.c. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; - **Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text.** New York: Ed. John Wiley & Sons, 1972.
- 41.d. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C.H. - **Inorganic Chemistry.** New York: Ed. Oxford University Press. Inc., 1990.
42. SUZUKI, M.; UEHARA, A.; OSHIO, H.; ENDO, K.; YANAGA, M. KIDA, S. SAITO, K. - **Synthesis and characterization of dinuclear iron (II, II) and iron (II, III) complexes with a dinucleating ligand, 2,6-bis(bis)2-pyridylmethyl)-aminomethyl)-4-methylphenolate (1-).** Bull. Chem. Soc. Jpn, v.60, p.3547-3555, 1987.
43. ATKINS, P. W. - **Physical Chemistry.** San Francisco: Ed. Freeman and Company, 1978,
44. CHEEN, E. LYNCH, J. B., GOMEZ-ROMERO, P.; BENHUSSEIN, A. JAMESON, G. B.; O'CONNOR, C. J.; QUE, L. Jr. - **Iron-OXO aggregates. Binuclear and tetranuclear complexes of N', N, N', N - tetrakis(2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane.** Inorg. Chem., v.27, p.4632-4633, 1988.
45. ARMSTRONG, W. H.; LIPPARD, S. J. - **Reversible protonation of the OXO bridge in a hemerythrin model compound. Synthesis, structure and properties of (-hydroxo)bis(-acetate)-bis[hydrotris(1-pyrazolyl) borato diiron (III), [(HB(pz)<sub>3</sub>Fe(OH)(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(Hb(pz)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>**. J. Am. Chem. Soc., v.106, p.3907-3913, 1984.
46. SUZUKI, M.; OSHIO, H.; UEHARA, A.; ENDO, K.; YANAGA, M. KIDA, S. SAITO, K. - **Synthesis and chracterization of Dinuclear high-spin iron (II, III) and (III, III)**

complexes with 2, 6-bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenolate(1-). Bull. Chem. Soc. Jpn., v.61, p.342-348, 1988.

- 47.a. KELLER, H. E. - Application of a computerized electrochemical system to pulse polarography at a hanging mercury drop electrode. Anal. Chem., v.43, p.1634-1637, 1971.
- 47.b. PARRY, E. P. - Evaluation of analytical Pulse polarography. Anal. Chem., v.37, p., 1965.
- 47.c. BARD, A. J.; FAULKNER, L. F. - **Electrochemical methods. Fundamentals and applications.** New York: Ed. John Wiley & Sons, 1980.
- 47.d. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. - **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry.** New York: Ed. Marcel Dekker, 1984.
- 47.e. GEIGER, W. E. - Structural changes accompanying metal complex electrode reactions. Prog. Inorg. Chem., v.33, p.275-352, 1972.
- 47.f. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. - **Cyclic Voltametry.** J. Chem. Ed., v.60, p.702-706, 1983.
- 47.g. VAN BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R. ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. - **Cyclic Voltametry Experiment.** J. Chem. Ed., v.60, p.772-776, 1983.
- 47.h. NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. - **Theory of stationary electrode polarography** Anal. Chem., v.36, p.706-723, 1964.
- 47.i. NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. - **Theory of stationary electrode polarography for chemical reaction coupled between two charge transfer.** Anal. Chem., v.37, p.178-189, 1965.
48. GAGNÉ, R. R. SPIRO, C. L.; SMITH, T. D.; HAMANN, C. A.; THIS, W. R.; SHIEMKE, A. K. - **The synthesis, redox properties and ligand binding of heterobinuclear transition-metal macrocyclic ligand complexes. Measurement of an apparent delocalization energy in a mixed-valent CuI/CuII complex.** J. Am. Chem. Soc., v.103, p.4073-4081, 1981.
- 49.a. LEVER, A. B. P. - **Inorganic electronic spectroscopy.** Ed. Elsevier, 1984.
- 49.b. LEVER, A. B. P. - **Charge transfer spectra of transition metal complexes.** J. Chem. Ed., v.51, p.612-616, 1974.
50. ROBIN, M. B.; DAY, P. - **Mixed valence chemistry - A survey and classification.** Inorg. Chem. Radiochem., v.10, p.247-422, 1967.
51. LOEHR, J. S.; LOEHR, T. M.; MAUK, A. G.; GRAY, H. B. - **An electronic spectroscopic study of iron coordination in hemerythrin.** J. Am. Chem. Soc., v.102, p.6992-6996, 1980.
52. COLEMAN, J. S.; VARGA, L. P.; MASTIN, S. H. - **Graphical methods for determining the number of species in solution from spectrophotometric data.** Inorg. Chem., v.9, p.1015-1020, 1970.
53. ANTANAITIS, B. C.; STREKAS, T.; AISEN, P. - **Characterization of pink and purple uteroferrin by resonance Raman and CD Spectroscopy.** J. Biol. Chem., v.257, p.3766-3770, 1982.

***ANEXO: Histórico Escolar***

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO - TRINDADE - CAIXA PORTAL 476  
CEP 88.040-900 - FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA

H I S T Ó R I C O   E S C O L A R

NOME: MARCOS AIRES DE BRITO

FILIAÇÃO: José Macário de Brito  
          Zita Neves Aires de Brito

DATA DE NASCIMENTO: 31 de Outubro de 1952.

NATURALIDADE: Antenor Navarro - PB

FORMAÇÃO ACADÊMICA: Pós-Graduação em Físico-Química

INSTITUIÇÃO: UFSC

ANO DE CONCLUSÃO: 1981.

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM: QUÍMICA DATA DE INÍCIO: Agosto de 1988.

TÍTULO: "DOUTOR" ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

<u>CÓDIGOS</u>	<u>DISCIPLINAS:</u>	<u>CONC.</u>	<u>CRÉD.</u>	<u>C. H.</u>	<u>SEM/ANO</u>
QMC 4103	Mecanismos de Reações Redox	A**	02	30	1 <sup>o</sup> /88
QMC 3104	Química Inorgânica Avançada II	A**	04	60	1 <sup>o</sup> /88
QMC 3113	Mecanismos de Reações Inorgânicas	A**	04	60	2 <sup>o</sup> /88
QMC 4102	Fotoquímica Inorgânica	A	02	30	2 <sup>o</sup> /88
QMC 3104	Química Bioinorgânica	A	04	60	1 <sup>o</sup> /89
QMC 3410	Seminários	S*	00	00	1 <sup>o</sup> /89
QMC 4111	Teoria da Pesquisa em Química I	A	04	60	2 <sup>o</sup> /89
QMC 3410	Seminários	S*	00	00	2 <sup>o</sup> /89
QMC 4112	Teoria da Pesquisa em Química II	A	04	60	1 <sup>o</sup> /90

OBS.: "S\*" = Frequência Suficiente no Semestre.

"\*\*" = Disciplinas cursadas como aluno especial, e validadas pelo Colegiado do Curso.

CRÉDITOS VALIDADOS DO MESTRADO: 24

TOTAL DE CRÉDITOS: 48 CARGA HORÁRIA: 720/Horas-aula.

EXAME DE PROFICIÊNCIA EM LÍNGUA ESTRANGEIRA (Inglês): Aprovada em 08/05/78 e (Francês) em 17/07/1992.

ESTUDO DE PROBLEMAS BRASILEIROS: Aprovada no 2<sup>o</sup>/Semestre de 1989.  
EXAME DE QUALIFICAÇÃO: Aprovado em 16/12/1992.

TÍTULO DA TESE: "Análogos Sintéticos para a Estrutura do Sítio  
Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras"

DATA DA DEFESA: 22 de abril de 1994 - Aprovado com distinção e louvor.

BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Ademir Neves (Orientador)  
Prof. Dr. Douglas Wagner Franco (IQ-USP)  
Prof. Dr. Manfredo Hörnern (UFSM)  
Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista (UFCar)  
Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza  
Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef (Suplente)

Florianópolis, 26 de abril de 1994.

  
Prof. Alfredo Tiburcio Nunes Feres  
Coordenador  
CURSO DE  
PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA  
CFM/UFSC

