

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química - Curso de Pós-Graduação

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS
DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA

Dissertação
Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de
“Mestre em Ciências “

Alexandre Metran

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Novembro de 1995

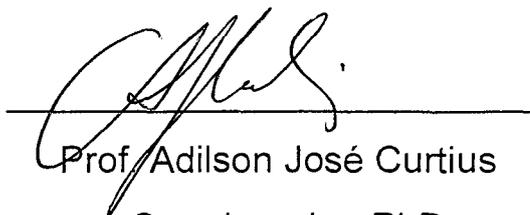
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de
Mestre em Ciências

e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação.



Prof. Ademir Neves

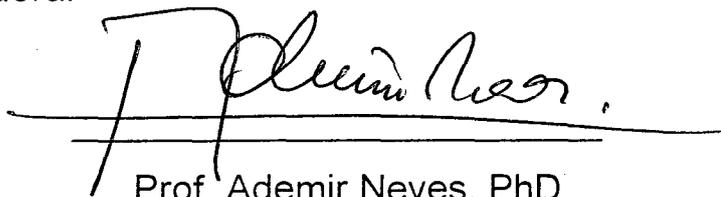
Orientador, PhD



Prof. Adilson José Curtius

Coordenador, PhD

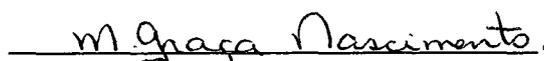
Banca Examinadora:



Prof. Ademir Neves, PhD



Prof. Marcos Aires de Brito, Dr



Prof (a). Maria da Graça
Nascimento, PhD

"O Conhecimento dos Alquimistas"

A pedra filosofal que eles tanto procuravam é a própria árvore da vida que há milênios Deus escondeu dos homens por ocasião da nossa queda do paraíso (Gênesis 3:20-24). Dessa maneira o Grande Criador garantiu que o mal em pessoa não sobrevivesse eternamente aqui na Terra. Porém há dois mil anos quando Jesus Cristo esteve em nosso planeta, por Seu intermédio, nos foi revelado o caminho e a localização exata de tal árvore. A revelação deu-se através de parábolas para que apenas os bem intencionados pudessem compreender e provar assim do seu fruto. Algumas destas declarações foram tão claras que somente seres humanos de corações muito enrijecidos não puderam compreender:

"Eu Sou o caminho...", "Eu Sou o pão da vida...", "Eu Sou o pão que veio dos céus, todo aquele que comer deste pão viverá para sempre !" (João 6:30-63)

A.M.

Dedicatória

— A todas as pessoas sem coração, àquelas que ainda não lhes sobreveio o esclarecimento. Desejo, de coração, que seus olhos lhes sejam abertos, para que possam compartilhar do prazer de conhecer e de estar em Verdade.

— A meu pai pela educação que herdamos.

Agradecimentos:

— Aos funcionários do Departamento de Química que estiveram sempre prestativos.

— Ao corpo docente pela fidelidade à divulgação do saber.

— Aos amigos pelo amparo.

— Ao povo brasileiro pelo custeio dos meus estudos, desde o primário até o grau de mestrado, e neste, especialmente, através do Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq).

— Ao orientador deste trabalho pelo sólido e cristalino desempenho da função .

OBJETIVO

**Este trabalho tem por objetivo
a síntese e caracterização
de novos ligante e complexos
de relevância bioinorgânica.**

RESUMO

Motivados pelo fascínio do conhecer a natureza e desvendar seus mistérios relacionados aos mecanismos de ação de metaloproteínas, foram sintetizados novos ligante e complexos modelo. O estudo destes modelos vêm paulatinamente acrescentando conhecimento ao Homem, no sentido do esclarecimento da manutenção da vida em seus níveis eletrônicos e moleculares. Para tal, estão descritos a síntese de um ligante simétrico o HTPHPN⁽¹⁷⁾ e um novo ligante assimétrico, o HBEN; três novos complexos a saber, $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (A), $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$ (B) e $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$ (C), e a observação de uma nova forma cristalina para o complexo de $[\text{FeBBPPN}]^+$ (D). Os complexos (A) e (D) foram esclarecidos a níveis cristalográficos; o complexo (A) com sua gaiola adamantana de ferro-oxo envolvida por uma casca orgânica revelou-se um importante complexo para o estudo da Ferritina, uma proteína armazenadora de ferro. A proposta de síntese de um novo ligante assimétrico, para fixação de uma intervalência de ferro, consolidou-se pela observação da banda característica de intervalência no infravermelho próximo o complexo (C).

onde:

HTPHPN = tetrakis(2-metilpiridil)-2-OL-1,3 propanodiamina

HBEN = N (2-hidroxibenzil) N (2-metilpiridil) N' (2-metilpiridil) N' (metilbenzil) 1,3propanodiamia.

H₂BBPPN = NN'(2-hidroxibenzil) NN'(2-metilpiridil) 1,3propanodiamia

ABSTRACT

Intending to synthesize model compounds to study the ferritine and purple acid phosphatases (PAPs) proteins they were synthesized two ligands and their complexes corresponding iron. A new tetranuclear iron (III) cluster, $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, with adamantane like structure as a good model for the metalloenzyme ferritine has been proposed and the structure magnetic properties and the Mössbauer spectra are described. With the aim to model the PAPs enzyme, it was also synthesized a new unsymmetrical ligand and two iron complexes: a binuclear, species containing $(\mu\text{-phenolat})$, $(\mu\text{-acetate})_2$ and $(\mu\text{-acetate})_3(\mu\text{-hidroxo})$ bridges, respectively have been characterized. For the $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$ complex an intervalence process in near IR region has been detected and therefore this complex is classified as a type II mixed-valence species in the scheme of Robin and Day. ⁽²⁵⁾ The oxidized form of this complex exhibits the characteristic chromophore of the oxidized form of PAPs. In the synthetic process for the preparation of HBEN and its binuclear complex an orthorhombic form of the $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$ ion complex has been isolated and crystallographically characterized.

HTPHPN = tetrakis(2-methylpyridyl)-2-OL-1,3 propanodiamina

HBEN = N (2-hydroxibenzyl) N (2-methylpyridyl) N' - (2-methylpyridyl)- N' (methylbenzyl) -1,3-propanodiamia.

H₂BBPPN = N,N'-(2-hydroxibenzyl) NN'(2-methylpyridyl)-1,3-propanodiamia

ÍNDICE

CAPÍTULO I : Introdução.....	1
CAPÍTULO II: Parte Experimental	
2.1 Métodos e Materiais.....	6
2.2 Síntese	
2.2.1 Síntese Orgânica	
2.2.1.A. HTPHPN.....	9
2.2.1.B. HBEN.....	12
2.2.2 Síntese Inorgânica	
2.2.2.A. $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	20
2.2.2.B. $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$	23
2.2.2.C. $[\text{Fe}^{\text{II}}_2 \text{Fe}^{\text{III}} (\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3] \text{ClO}_2$	25
CAPÍTULO III: Resultados e Discussões	
3.1. HBEN.....	27
3.2. $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	31
3.3. $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}] \text{ClO}_4$	44
3.4. $[\text{Fe}^{\text{II}}_2 \text{Fe}^{\text{III}} (\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3] \text{ClO}_4$	46
CAPÍTULO IV: Conclusões.....	54
Referências Bibliográficas.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

1. Parâmetros cristalográficos para o cristal de $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ORTORRÔMBICO) e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (TRICLINICO)....	28
2. Compara distâncias de ligações $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ORTORRÔMBICO) e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (TRICLINICO)....	29
3. Compara ângulos de ligações $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ORTORRÔMBICO) e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (TRICLINICO).....	29
4. Parâmetros cristalográficos do composto $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	33
5. Coordenadas atômicas e fatores térmicos isotrópicos equivalentes para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	35
6. Coordenadas atômicas e fatores térmicos para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	37
7. Parâmetros de temperatura anisotrópicos Uij do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	38
8. Distância de ligações do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	39
9. Ângulos de ligações do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)$	40

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Ligante HTPHPN	3
2. Conversão da Uteroferrina da forma rosa para púrpura (ativa/inativa)	4
3. Ligante HBEN	5
4. Espectro de IV do ligante HTPHPN	11
5. Espectro de IV de N(2-hidroxibenzil)N'(metilbenzil)-1,3propanodiamina	15
6. Espectro de IV de HBEN	16
7. Espectro de HNMR de HBEN	19
8. Espectro de IV de aduto	22
9. Espectro de IV de $Fe_4^{III}(TPHPN)_2(\mu-O)_2(\mu-OH)_2(PF_6)_4 \cdot 2 H_2O$	22
10. Espectro de IV de $[Fe^{II}_2BEN(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]ClO_4$	24
11. Espectro de IV de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	26
12. Estrutura molecular de $[Fe(BBPPN)]ClO_4 \cdot 1/2H_2O$	30
13. Sobreposição das estruturas ortorrômbica e triclinica	30
14. Estrutura molecular de $Fe_4^{III}(TPHPN)_2(\mu-O)_2(\mu-OH)_2(PF_6)_4 \cdot 2 H_2O$	31
15. Estrutura molecular do núcleo de $Fe_4^{III}(TPHPN)_2(\mu-O)_2(\mu-OH)_2(PF_6)_4 \cdot 2 H_2O$	32
16. Espectro Mössbauer de $Fe_4^{III}(TPHPN)_2(\mu-O)_2(\mu-OH)_2(PF_6)_4 \cdot 2 H_2O$	42
17. Espectro Mössbauer de $[Fe^{II}_2BEN(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]ClO_4$	44
18. Proposição de arranjo molecular para $Fe^{II}_2BEN(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]ClO_4$	45
19. Espectro Mössbauer de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	48
20. Voltamograma Cíclico de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	49
21. Espectroeletróquímica: oxidação com potencial aplicado de 0 a 300mV no complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	50
22. Espectroeletróquímica: oxidação com potencial aplicado de 700 a 1000mV no complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	51
23. Espectroeletróquímica: oxidação com potencial aplicado de 0 a 1000mV no complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	51
24. Desdobramento espectral do processo de hidrólise do complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	52
25. Proposição de arranjo molecular para $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu\text{-Ac})_3] ClO_4$	53

LISTA DE ABREVIATURAS

ϵ	absortividade molar
λ	comprimento de onda
δ	deformação angular(IR), deslocamento químico(HNMR) e deslocamento isomérico(Mössbauer)
ν	deformação axial
Ac	acetato de sódio
CHN	análise elementar de carbobno, hidrogênio e nitrogênio
E	potencial
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
EXAFS	estrutura fina por espectroscopia de absorção por raios X
H ₂ BBPPN	NN'(2-hidroxibenzil) NN'(2-metilpiridil) 1,3propanodiamia
HBEN	N (2-hidroxibenzil) N (2-metilpiridil) N' (2-metilpiridil) N' (metilbenzil) 1,3propanodiamia.
HNMR	ressonância magnética de prótons
HTPHPN	tetrakis(2-metilpiridil)-2-OL-1,3 propanodiamina
I	corrente
IR	infravermelho
IS	deslocamento isomérico
J	constante de acoplamento antiferromagnético
NEt ₃	trietilamina
PAPs	fosfatases ácida púrpura
PM	peso molecular
QS	desdobramento quadrupolar
REDOX	processo envolvendo oxidação e redução
THF	tetrahidrofurano
V	volts
VCM	modelo de acopamento vetorial
WID	larguras de linha

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO:

Em Bioinorgânica simula-se o centro ativo de metaloproteínas. Paralelamente a este estudo caminha a Bioquímica, extraindo e isolando de seres vivos o material protéico para subseqüentes estudos. Desse modo, lentamente vão surgindo as primeiras e tímidas informações. Estas são do tipo peso molecular, absorções eletrônicas, metal do centro ativo e até mesmo funções orgânicas coordenadas ao núcleo (restos terminais de aminoácidos) e tipos de ponte entre eles.

Devido à instabilidade das moléculas de seres vivos *in vitro*, torna-se complicado caracterizações diretas sobre as proteínas, embora um pequeno número delas já possuam caracterização via difratometria de raios X.

De posse das primeiras informações arquiteta-se possíveis compostos modelo que vão de encontro às propriedades conhecidas. Em laboratório executa-se sínteses de ligantes e complexos, e se faz as devidas caracterizações. Por fim, o estudo destes pequenos modelos é o que possibilita o avanço paulatino no conhecimento da imensidão que é a vida a nível molecular.

Neste trabalho o metal ferro é o elemento de estudo em questão, e as metaloproteínas são ferritina e fosfatase ácida púrpura.

A presença de pontes do tipo μ -oxo tem sido registrada como participante do centro ativo de algumas metaloproteínas.⁽¹⁾ O Ferro está armazenado no tecido animal sob duas formas, haemosiderina e ferritina, sendo esta última a mais estudada.⁽²⁾

Núcleos de ferro oxo, "clusters", que podem ser chamados na língua Portuguesa de gaiolas, estão presentes em ambas as proteínas.⁽³⁾ Nos últimos anos aumentaram significativamente o número de compostos com núcleos polimetálicos de Fe^{III} interligados via pontes oxo/hidroxo sintetizados, formando gaiolas.⁽⁴⁾ O interesse tem sido estimulado pelo fascínio de entender o armazenamento de ferro na ferritina. Apesar do grande número de compostos de ferro polinucleares descritos na literatura como modelos biomiméticos, o número de compostos tetranucleares que lembram o esqueleto em forma de adamantano, como tem sido proposto para ferritina, tem sido bastante pequeno.⁽⁵⁾

Ferritina é uma proteína solúvel em água e sua parte inorgânica consiste de uma unidade polinuclear de ferro-oxo^(2,6), formando um núcleo micelar, $(\text{FeOOH})_8 (\text{FeO} \cdot \text{OPO}_3\text{H}_2)^{(6,7)}$, com um diâmetro de aproximadamente 70 Å, onde o ferro ocupa a parte central, envolvido por uma "casca" orgânica, num total de 120Å.^(8,9) Embora esta metaloproteína seja facilmente cristalizável e o ferro esteja numa única forma cristalina mineral, exames de difração de raios X têm evidenciado que os planos de simetria do mineral cristalizado, não tem uma orientação definida em relação à organização geral da proteína.⁽²⁾ A microscopia eletrônica de alta resolução aplicada à ferritina de nódos do baço de cavalo, mostrou que congelamento e degelo, ebulição e resfriamento, secura e reidratação, todos produzem destruição parcial da "casca" da proteína. Algumas destas porções quebradas mostram muitos vestígios intimamente justapostos de seus cristais. Esta configuração indica uma forte ligação da parte mineral com as subunidades da proteínas.⁽¹⁰⁾ Quando a proteína está "cheia" de ferro seu peso molecular atinge 900.000; onde o metal se encontra na forma trivalente.⁽²⁾ Medidas de susceptibilidade magnética e espectroscopia Mössbauer^(11,12) têm mostrado conclusivamente que os íons Fe³⁺ na ferritina estão acoplados (*exchange coupled*), sendo super-paramagnéticos. Com estas evidências somadas à estequiometria,

postula-se que os Fe^{3+} estejam ponteados via pontes oxo e hidroxô.^(13,14) Por comparação de EXAFS da ferritina com o composto modelo Fe-glicina à temperatura ambiente, encontrou-se os íons de ferro rodeados por $6,4 \pm 0,6$ oxigênios, distantes de $1,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$, e num arranjo tetraédrico distorcido. Apresenta 7 ± 1 ferros acoplados a uma distância de $3,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$.⁽²⁾

Para o estudo da Ferritina foi sintetizado um novo complexo: $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo TPHPN=tetrakis(2-metilpiridil)-2-OL-1,3 propanodiamina⁽¹⁵⁾, representado na figura 1.

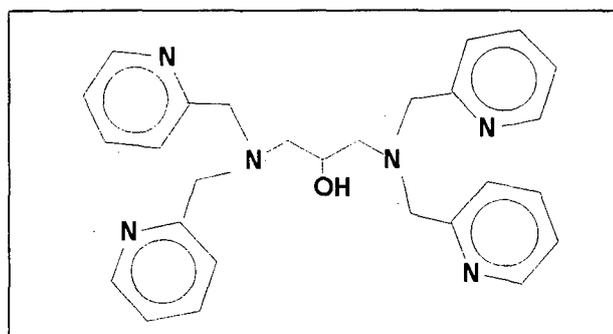


Figura 1: ligante HTPHPN

Este complexo tetranuclear apresenta todos os ferros com a mesma esfera de coordenação, FeN_3O_3 ; contém três tipos de pontes mono oxigenadas, μ -oxo, μ -hidroxô e μ -alcoxo, sendo este centro, envolvido por uma casca orgânica do ligante. Há algum tempo vem-se reconhecendo o tipo de ligantes ponte entre centros polimetálicos e tem-se mostrado correlações entre o tipo e a magnitude das interações magnéticas e as posições relativas dos centros metálicos.⁽¹⁶⁾ A partir de

então, numerosas publicações têm estabelecido correlações quantitativas entre propriedades magnéticas e estruturais.⁽¹⁷⁾ Portanto, estudos magnéticos de modelos bem caracterizados certamente oferecem excelentes oportunidades para a obtenção de informações estruturais sobre o sítio ativo de metaloproteínas de interesse. Por este motivo, está descrito neste trabalho, síntese, estrutura de raios X e propriedades magnéticas do complexo tetranuclear.

Sobre as fosfatases ácida púrpura (PAPs), é sabido que são encontradas tanto em animais como em vegetais; são ativas em pH ácido (4,9-6,0) e atuam na hidrólise de monoésteres de fosfato. É conhecido que PAPs do pâncreas bovino operam sob duas formas, uma ativa intitulada forma rosa onde se observa uma valência mista de Fe^{II}/Fe^{III} com uma banda de absorção eletrônica no visível em $\lambda = 505\text{nm}$ e outra forma púrpura, inativa contendo apenas Fe^{III} absorvendo em $\lambda = 550\text{nm}$. Esta conversão está mostrada na Figura 2. Ambas as formas possuem $\epsilon = 4000/\text{M cm}$, atribuído à uma transferência de carga tirosina-ferro III e possuem resíduos histidínicos e tirosínicos coordenados ao ferro.⁽¹⁸⁾

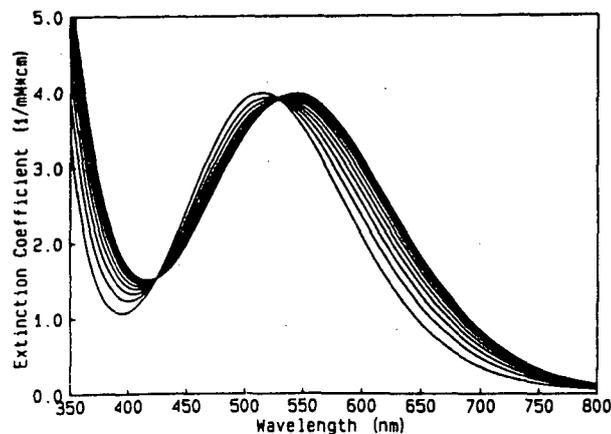


Figura 2: Conversão da forma reduzida da Uteroferrina para a forma oxidada, na presença de fosfato em pH 6.

Para o estudo das PAPs foi sintetizado um novo ligante o HBEN,

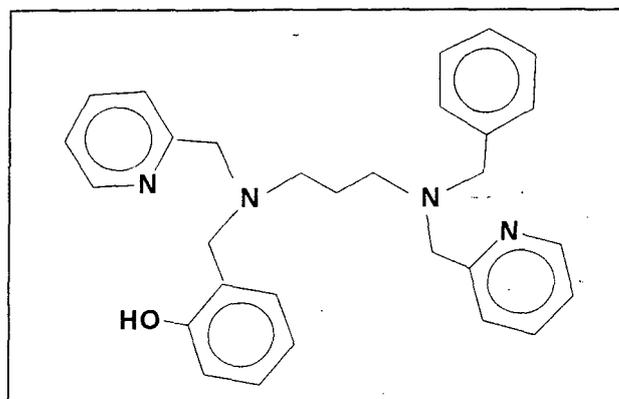


Figura 3: ligante HBEN

sendo igual a N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-metilpiridil)-N'-(2-metilpiridil)-N'-(metilbenzil)-1,3-propanodiamina onde o fenol e a piridina de seus braços simulam tirosina e histidina respectivamente (figura 3). A assimetria do ligante tem por finalidade obter regiões de coordenação mais duras, fenolato, com o objetivo de fixar Fe^{3+} e regiões mais moles, piridina, objetivando estabilizar Fe^{2+} , para a obtenção de espécies de valência mista. A inserção de um braço benzil, portanto não coordenante, tem por finalidade a obtenção de coordenações disponíveis no centro metálico e a devida observação do que isto possa causar, considerando que a hidrolase (PAPs) necessita de um sítio livre para interagir com o substrato.

Dois novos complexos foram sintetizados com este ligante, os quais foram isolados na forma cristalina, um binuclear de Fe^{2+} e um trinuclear de valência mista ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$). Foi possível ainda isolar uma impureza de síntese e caracterizá-la a nível estrutural, revelando ser uma nova forma ortorrômbica para o cristal de $\text{Fe}(\text{BBPPN})\text{PF}_6$ ⁽¹⁹⁾. Como em recentes trabalhos na área cristalográfica

vêm-se dando ênfase para complexos cristalizados em diferentes grupos espaciais ⁽²⁰⁾, este novo complexo de $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ também foi descrito neste trabalho.

CAPÍTULO II: PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Materiais e Métodos

Nas reações e purificações foram utilizados solventes com grau de pureza analítica encontrados comumente no comércio. Nas caracterizações espectrofotométricas e eletroquímicas os solventes foram de grau espectroscópico.

Para obtenção de atmosfera inerte utilizou-se Argônio ultra puro.

Placas cromatográficas foram manufaturadas no próprio laboratório e reveladas com vapor de iodo ou com luz ultravioleta.

Os pontos de fusão foram obtidos em aparelho eletrotermal da marca MicroQuímica Ind. Com Repr LTDA modelo 301.

Os espectros de infravermelho na região de 4000 a 600 cm^{-1} realizados em pastilhas de KBr ou filme Nujol, foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781; enquanto espectros eletrônicos cobrindo as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos em espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer em cubeta de Quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

Os espectros de HNMR foram obtidos em espectrômetro Bruker AC 200MHz.

Os espectros Mössbauer analisados à temperaturas de 298 e 115K em amostras sólidas foram realizados e ajustados pelo professor Dr. Valderês Drago do Deptº de Física/CFM da UFSC em equipamento com fonte móvel de ^{57}Co em matriz de Ródio e as contagens obtidas em máquina IBM/AT-286.

As análises de CHN foram realizadas em equipamento Perkin Elmer 2400.

As medidas de condutividade molar foram obtidas em condutivímetro Digimede CD-21, em acetonitrila, à temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e concentração de 10^{-3} M.

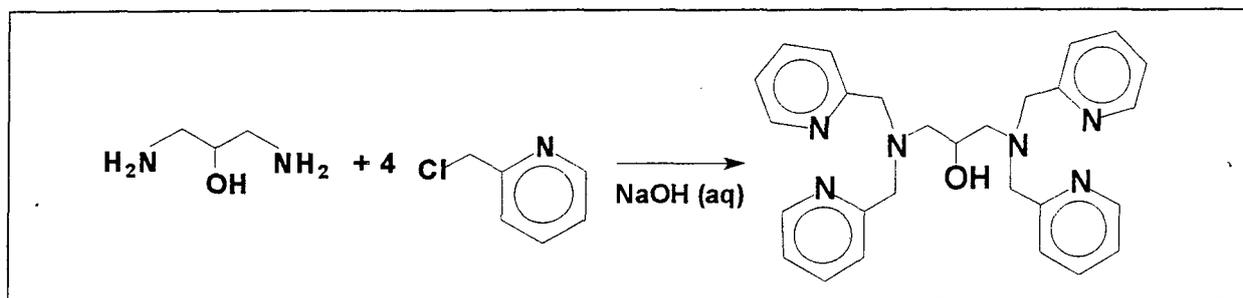
Nos experimentos de eletroquímica utilizou-se acetonitrila e diclorometano sob atmosfera de Argônio em uma célula comum de três eletrodos; o eletrólito suporte utilizado foi hexafluorofosfato de tetrabutilamônio em concentração 0,1M e como referência interna o ferroceno. Neste experimento utilizou-se um potenciostato/galvanostato modelo 273 da Princeton Applied Research (PAR) acoplado a um micro computador IBM/AT 386 e impresso em registradora gráfica HP-7475 da Hewlett-Packard. Nos experimentos de espectroeletroquímica, utilizou-se uma célula montada em cubeta de Quartzo e três eletrodos conforme descrito por A. S. Ceccato⁽²¹⁾; o potencial foi aplicado por um potenciostato SP-2 da Bio Analytical (BAS), e a parte luminosa por um espectrofotômetro L-19 (Perkin Elmer), sempre em atmosfera de Argônio no interior da célula.

As coletas de dados de difração de raios X em mono cristal foram realizadas em um difratômetro CAD-4 ENRAF-NONINS, no Instituto de Física e Química de São Carlos, USP. A estrutura foi determinada pelo método de Patterson com SHELX586 utilizando-se parâmetros termais anisotrópicos exceto para o segundo grupo independente PF_6^- , no caso do tetranuclear de ferro, pelo professor Dr. Ivo Vencato do Deptº de Física/CFM da UFSC.

2.2 SÍNTESE

2.2.1 Síntese Orgânica

2.2.1.A. Síntese do ligante HTPHPN=tetrakis(2-metilpiridil)-2-OL-1,3 propanodiamina⁽¹⁶⁾



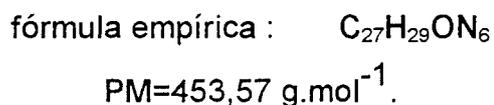
Esquema 1: Esquema de síntese do ligante HTPHPN

Rota completa para a síntese:

Numa bureta de 25mL coloca-se 24,4mL de NaOH 5M. Num balão de três bocas (100mL), 61 milimóis de cloreto de picolila dissolvido em 6mL de água são neutralizados com NaOH sob agitação até o ponto de viragem, quando a solução torna-se vermelha, em temperatura ambiente. Eleva-se a temperatura do balão para 73°C por meio de banho de glicerina; e com uma seringa, adiciona-se 15 milimóis de 2-hidroxi-1,3-propanodiamina, previamente dissolvido em 10mL de água, durante os primeiros 30 min. O pH da reação deve estar entre 7 e 8. Ao longo da reação, o

HCl liberado deve ser neutralizado com NaOH remanescente na bureta. O controle do pH deve ser rigoroso durante toda a reação.

O produto bruto é extraído em funil de separação com pequenas quantidades (30mL) de diclorometano até que o solvente apresente-se bem claro. A purificação é feita em coluna de alumina neutra eluída com diclorometano/clorofórmio 9:1. Adiciona-se à solução eluída agente dessecante (MgSO_4 seco em estufa). Filtra-se e concentra-se em rota evaporador a 40°C .



Propriedades físicas: óleo de alta viscosidade, de cor castanha, solúvel em metanol, etanol, acetonitrila.

No espectro de infravermelho o ligante exibe as seguintes bandas : 3300 cm^{-1} (larga, $\nu_{\text{axial O-H}}$), 3000 - 2800 cm^{-1} (ν_{CH} de $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), 1600-1400 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$ e C=N), 1355 cm^{-1} ($\delta_{\text{O-H}}$) e em 750 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ do anel)

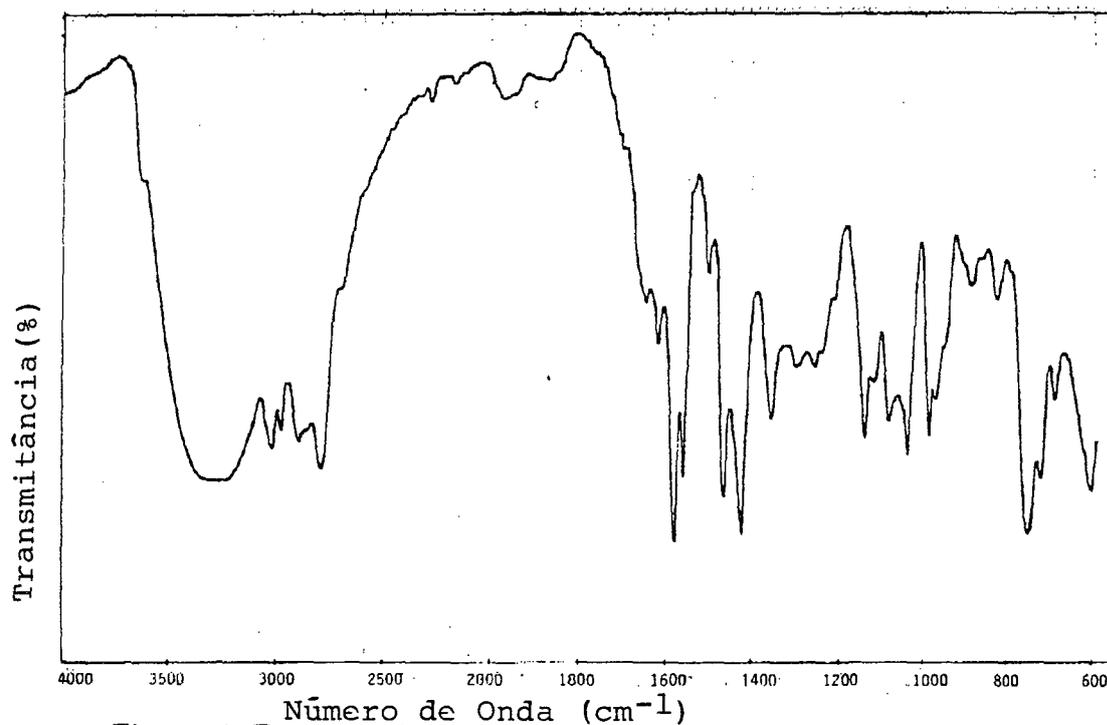
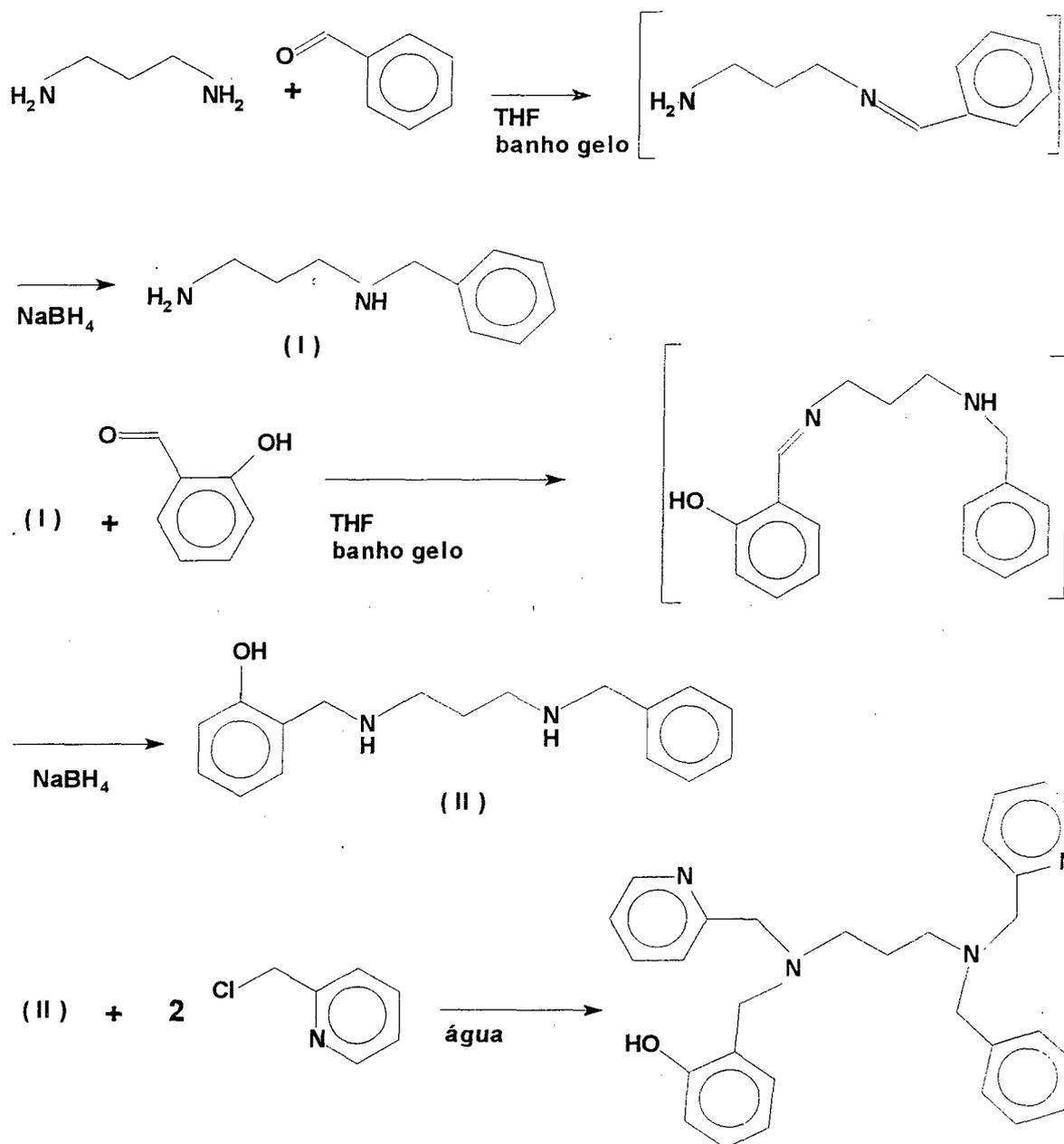


Figura 4: Espectro de infravermelho do ligante HTPHPN em KBr.

2.2.1.B. Síntese do ligante HBEN=N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-metilpiridil)-N'-(2-metilpiridil)-N'-(metilbenzil)-1,3-propanodiamina



Esquema 2: Esquema de síntese do ligante HBEN

Procedimento de síntese:**Preparação: 1ª Etapa**

Dissolver 0,1 moles de 1,3-propanodiamina em 260mL de THF e colocar o balão em banho de gelo e agitação; aguardar alguns minutos para a baixar a temperatura. Dissolver 0,1 moles do benzaldeído em 20mL de THF e colocar na bureta. Adicionar a solução da bureta gota a gota sob agitação durante três horas. Dissolver 0,1 moles de NaBH₄ em 60mL de metanol resfriado a 0°C e adicionar ao balão. Deixar agitando por dois dias. Concentrar, retirando o solvente, em rota-evaporador a 40°C; e após voltar à temperatura ambiente adicionar 250mL de CHCl₃. Aguardar dois dias para precipitar o máximo de boratos; filtrar e concentrar em rota-evaporador a 40°C. Obtém-se um óleo quase transparente.

Comentários (recomendações, problemas e soluções):

A reação de formação de base de Schiff, não pode ser aquecida pois leva à formação de imidazolidina a qual foi constatada através de IR comparado a anéis conhecidos, motivo pelo qual não foi isolada a imina, pois para concentrá-la seria necessário o aquecimento. No simples agitar a solução de 1,3-propanodiamina com benzaldeído à temperatura ambiente, percebe-se o desaparecimento do cheiro amendoado característico do benzaldeído, porém o produto formado é a amina dissustituída que é sólida. Resfriou-se então a solução com gelo, mesmo assim obteve-se a diamina. Foi necessário efetuar a reação a alta diluição. Desse modo diminui-se o choque entre as moléculas dando mais tempo para o reconhecimento de moléculas com maior mobilidade em solução, as de menor PM ou seja, aminas não substituídas, aumentando portanto a seletividade da reação. O borohidreto de sódio deve ser adicionado em metanol gelado para não haver desprendimento imediato dos hidretos. Ao adicioná-lo no balão com THF não se percebe bolhas, motivo pelo qual deve permanecer diversas horas. Depois de filtrados os boratos, ainda restam em solução clorofórmica cerca de 10% deles. Este fato foi observado quando se guardou a solução por diversos dias. Sempre floculava mais boratos. Porém não se constitui um problema para o encaminhamento da próxima reação, pois os boratos podem até catalisar a reação.

2ª Etapa.

Dissolver 0,1 moles da amina obtida na etapa anterior em 260mL de THF e colocar no banho de gelo. Dissolver 0,1 moles de aldeído salicílico em 20mL de THF e colocar na bureta. Executar a adição em uma hora. A solução torna-se amarela. Dissolver 0,1 de borohidreto em 60mL de metanol resfriado e adicionar ao balão. Deixar agitando de um dia para o outro. Concentrar a 70°C em rotaevaporador, adicionar clorofórmio e levar para o funil de separação. Adicionar água para melhorar a separação, e separar a fração clorofórmica. Lavar novamente esta fração com solução aquosa de NaCl saturada. Secar a fase orgânica com sulfato de magnésio, filtrar e concentrar a 60°C. Dessa maneira obtém-se 25,67g da diamina assimétrica.

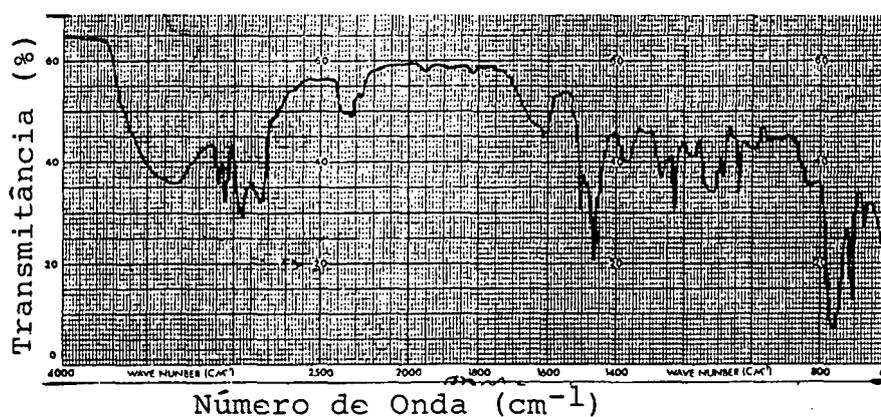


Figura 5: Espectro de infravermelho da amina dissustituída em KBr .

Comentários:

Concluída a primeira etapa que é crucial, esta se desenvolve sem maiores problemas. Em diversas sínteses, para ter o valor de massa mais preciso, depois de concentrar em rota-evaporador levou-se para secar em auto-vácuo. Desse modo o novo valor flutuava em torno de 76% do valor da massa obtida em rota-evaporador. A partir daí, poupou-se tempo, multiplicava-se o valor da massa obtida em rota-evaporador pelo fator 0,76.

3^a Etapa: Substituição Nucleofílica.**Procedimento:**

Dissolver 0,26 moles de NaOH em 40mL de água. Neutralizar a frio 129 milimóis de cloreto de picolila com 20mL dessa solução, ou até a mudança de cor, de verde para vermelho. Adicionar 65 milimóis da amina obtida na segunda etapa no balão e manter agitação. Esta reação ocorre à temperatura ambiente por volta de quatro dias. Manter o pH da reação em torno de 8, gotejando, sempre que necessário, a solução de hidróxido de sódio remanescente. Extrai-se o produto com clorofórmio seis ou sete vezes em porções de 60mL. Seca-se com sulfato de magnésio e concentra-se a 60°C. O produto bruto é purificado utilizando cromatografia de coluna com sílica gel, éter de petróleo e acetato de etila como eluente (3:1). A 1^a fração sai com 75mL e é amarela clara. A 2^a sai com 40mL e é mais clara. A 3^a sai com 100mL já quase transparente. Finalmente a 4^a fração sai com 400mL e é transparente.

O ligante encontra-se na 4ª fração que é então concentrada e seca em auto-vácuo.

Nota: Como medida de economia as três primeiras frações podem ser adicionadas entre si, concentradas e tratadas novamente.

Após uma semana, tem início a solidificação formando um produto branco num estado pastoso. Despeja-se sobre ele 20mL de éter de petróleo/acetato de etila 3:1 e agita-se com uma espátula. Lentamente vai surgindo um pó branco, o HBEN. Filtra-se em funil de placa de vidro sinterizado e lava-se uma última vez ainda com éter de petróleo. Obtém-se um pó branco com ponto de fusão 71°C.

Análise elementar de CHN : Fórmula Molecular $C_{29}H_{32}N_4O$

CHN %	teórico	encontrado
C	76,96	75,73
H	7,12	6,63
N	12,38	11,48

A Fórmula Molecular encontrada foi $C_{31}H_{32}N_4O$, indicando que existe impureza de carbono no solvato.

O ligante HBEN possui as seguintes bandas na região do infravermelho, em cm^{-1} , exibidas na figura 6: 3020, 2950 e 2820 ($\nu_{\text{axial C-H}}$), 1590, 1570 e 1490 ($\nu_{\text{axial C=C e C=N}}$), 1365 ($\delta_{\text{O-H}}$), 1225 ($\nu_{\text{axial C-O}}$) e 750 ($\delta_{\text{C-H}}$, larga devido ser de três anéis diferentes).

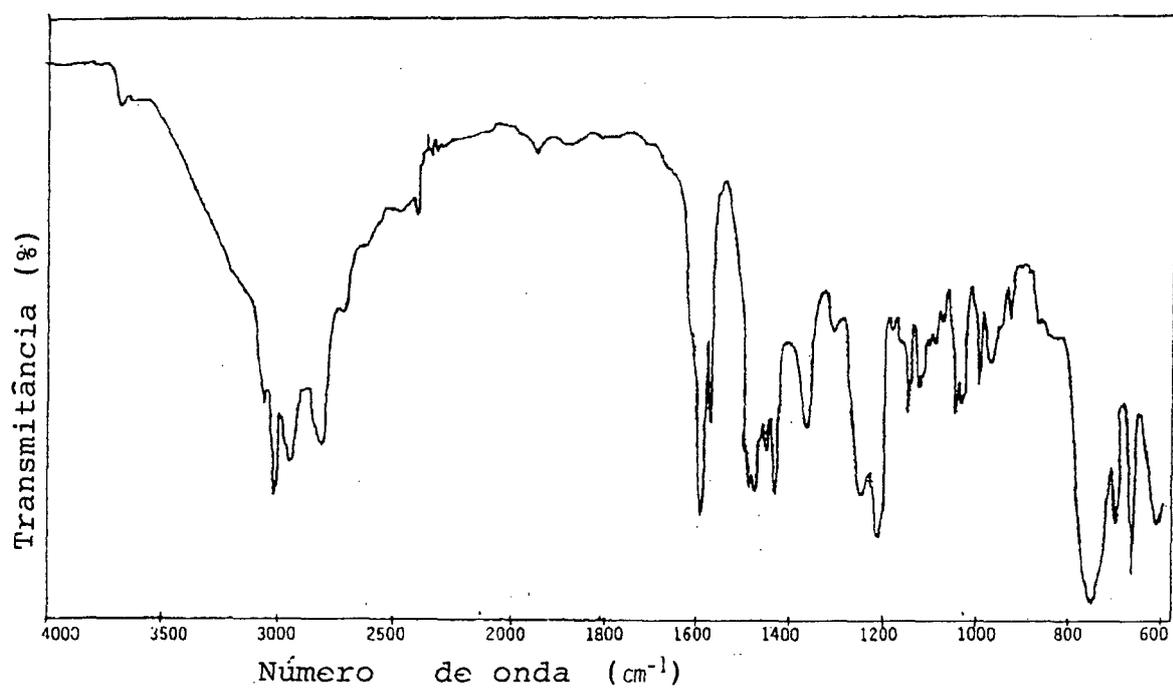


Figura 6: Espectro de Infravermelho do ligante HBEN em KBr

A análise de ressonância magnética de prótons, exibida na figura 7, está de acordo com a estrutura esperada para o ligante HBEN, onde dois prótons intitulados a aparecem com deslocamento $\delta_{1,7-2,0}$, quatro prótons b em $\delta_{2,4-2,7}$, oito prótons c em $\delta_{3,5-4,0}$, depois em campo mais baixo aparecem quinze prótons aromáticos intitulados d em $\delta_{6,7-7,8}$ e em $\delta_{8,4-8,7}$ distinguem-se dois H α da piridina, e.

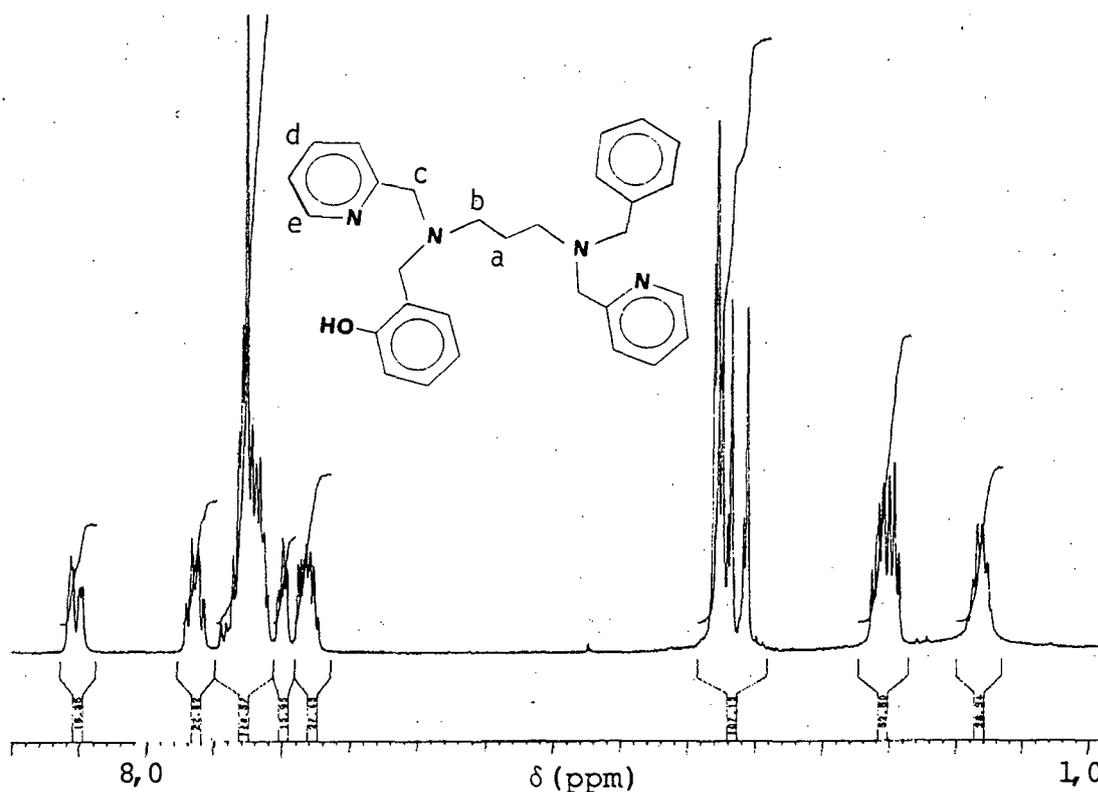


Figura 7: Espectro de Ressonância Magnética de Prótons do ligante HBEN, em CDCl_3 com TMS como referência interna.

Comentários:

O HBEN complexa-se facilmente com $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ exibindo uma intensa cor azul. Esta reação é utilizada como indicadora da presença do ligante quando se faz a purificação em coluna. Dilui-se o tricloreto de ferro em metanol e goteja-se o eluído da coluna. Este procedimento indicará o final da 4ª fração.

2.2.2 SÍNTESE INORGÂNICA.

2.2.2.A. SÍNTESE DO COMPLEXO $\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (GAIOLA)



Procedimento:

Dissolver 1,48 milimóis de tricloreto de ferro hexaidratado em 15mL de etanol e adicionar 0,44 milimóis de HTPHPN previamente dissolvido em 15mL de etanol. A reação é instantânea e há abundante formação de precipitado amarelo, um aduto. Filtra-se e lava-se com isopropanol. Adiciona-se ao pó 30mL de etanol e agita-se a mistura. Goteja-se trietilamina até que todo o precipitado se dissolva. Adiciona-se o agente precipitante, NH_4PF_6 , em excesso. Em um ou dois dias surgem os monocristais de cor castanha e de intenso brilho, os quais são lavados com isopropanol.

Nota: NEt_3 pode ser adicionada diretamente na primeira reação logo após a formação do precipitado. A adição desta base tem por finalidade captar prótons e cloretos.

Análise elementar de CHN e de Fe para $C_{54}H_{58}N_{12}O_7P_4F_{24}Fe^{III}_4$

%	teórico	encontrada
C	39,77	39,78
H	4,13	3,96
N	10,36	10,31
Fe	12,3	12,2

Breve comentário:

Comparando-se os espectros de infravermelho do composto aduto e o do composto gaiola, exibido respectivamente nas figuras 8 e 9, observa-se praticamente as mesmas bandas de absorção; a diferença notável é o quase desaparecimento da banda relativa à deformação axial O-H centrada em 3300 cm^{-1} indicando que no composto gaiola não exista mais a ligação O-H. A adição da base deprotonou o álcool e o oxigênio agora tornou-se uma ponte do tipo μ -alcoxo ligando os centros metálicos. O espectro tornou-se melhor resolvido devido a notável estabilidade advinda do novo arranjo em forma de gaiola. Surgiu também, como era de se esperar, a banda característica do ânion adicionado, PF_6^- em 840 cm^{-1} .

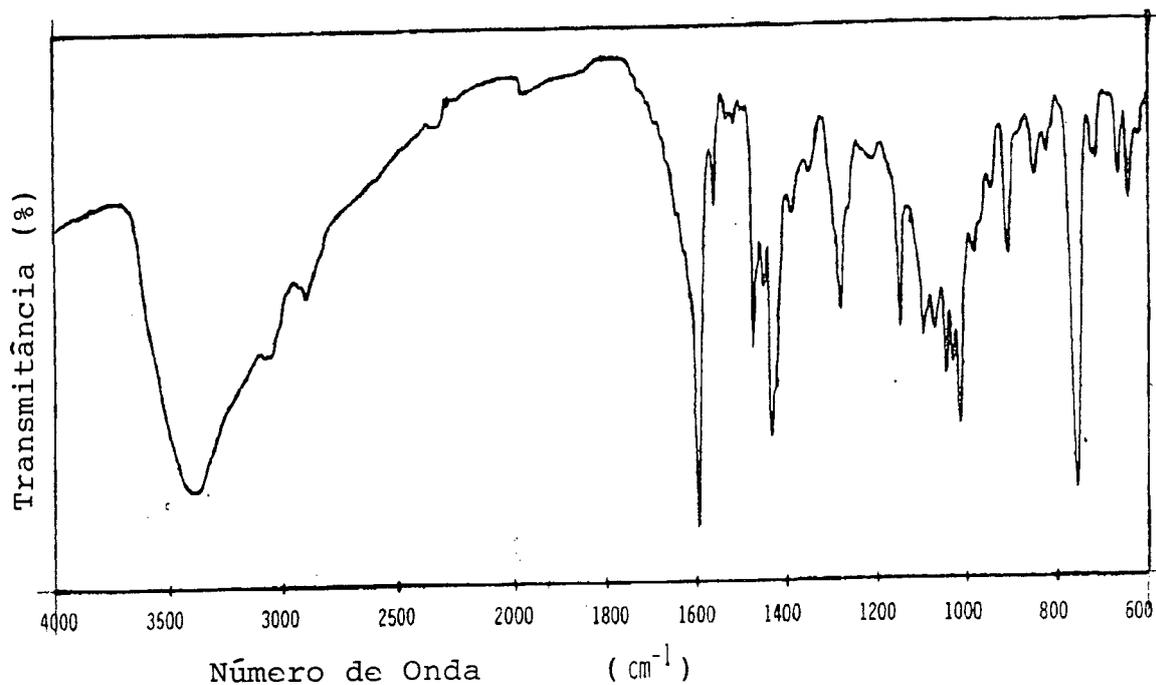


Figura 8: Espectro de infravermelho do composto aduto em KBr

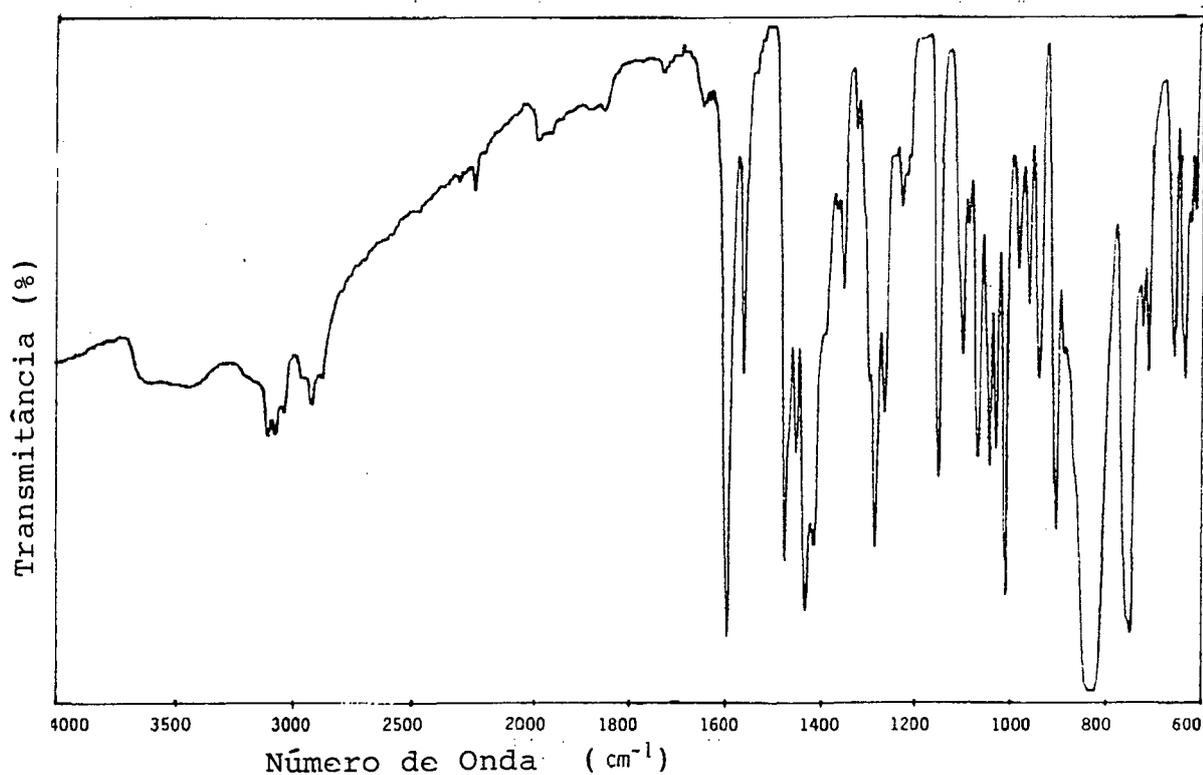
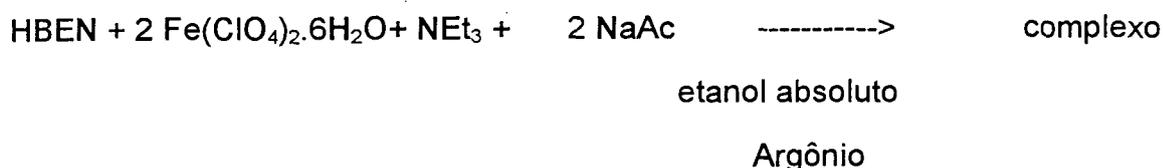


Figura 9: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ em KBr

2.2.2.B. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$



Procedimento:

Num balão de 50mL adicionar 30 mL de etanol absoluto, fechar com rolha e borbulhar Argônio por 20 min. Adicionar 0,88 milimóis de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e depois 0,44 milimóis de ligante HBEN: a solução torna-se azul. Adicionar cinco gotas de NEt_3 . Durante a adição da primeira gota a solução torna-se verde escura, na adição da segunda gota surge um precipitado verde, que não muda mais até a adição da quinta gota. A seguir adicionar 0,88 milimóis de acetato de sódio e agitar suavemente o balão. Lentamente o precipitado vai se solubilizando e a solução torna-se amarela. Desligar o gás e vedar o balão. Em três ou quatro dias surgem cristais amarelos, grandes (1 a 2 mm) e bem formados.

Nota - Os cristais são muito sensíveis quando isolados da solução mãe. Algumas medidas analíticas só foram possíveis quando os cristais foram filtrados sob Argônio e imediatamente congelados em nitrogênio líquido. Os cristais enviados para análise de raios X chegaram ao destino já escurecidos .

Análise elementar de CHN para $C_{33}H_{37}N_4O_9Cl Fe^{II}_2$ aponta para uma proporção de $C_{32}H_{35}N_4$. Esta análise fica comprometida devido ao composto ser muito instável.

CHN %	teórico	encontrado
C	50,76	51,31
H	4,78	4,77
N	7,18	7,61

A análise na região do infravermelho deste complexo está mostrada na Figura 10. Ela revela além das bandas relativas ao ligante HBEN, bandas referentes ao contra-íon perclorato em 1100 cm^{-1} . A formação de pontes do tipo μ -acetato⁽²²⁾ ligando os centros metálicos em 1570 e 1450 cm^{-1} , e o desaparecimento da banda em 1350 cm^{-1} referente à deformação angular O-H no plano (fenolato), indica que ocorreu ligação com o grupo fenolato.

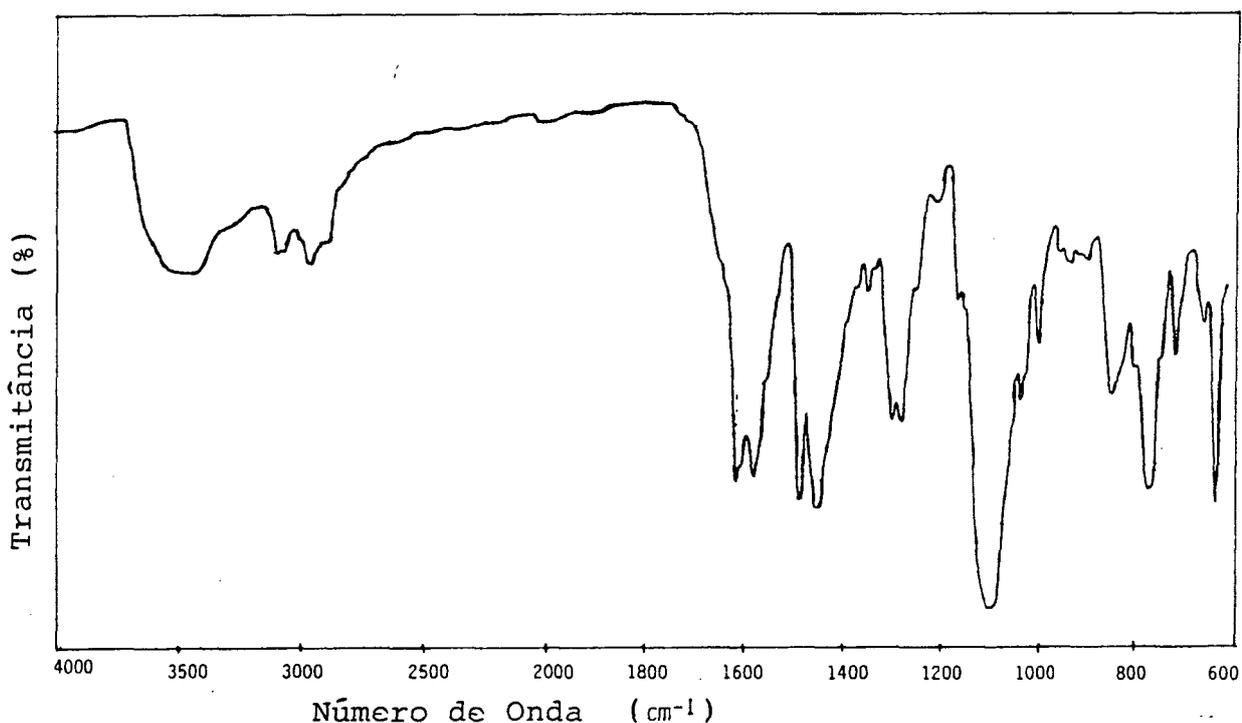
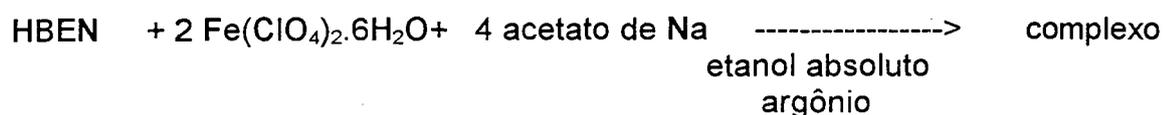


Figura 10: Espectro de infravermelho do complexo $[Fe^{II}_2BEN(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]ClO_4$

2.2.2.C. Síntese do complexo $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-OH)(\mu-Ac)_3] ClO_4$



Procedimento:

Num balão de 50mL adicionar 25mL de Etanol absoluto, borbulhar argônio por 3 min e a seguir adicionar 0,88 milimóis de $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e 0,44 milimóis de HBEN ; a solução torna-se azul. Adicionar 0,88 milimóis de acetato de sódio e agitar o balão suavemente; lentamente a solução torna-se amarela. Vedar o balão e deixar por um dia precipitando. Surgem cristais castanhos em forma de agulhas. Filtrar à atmosfera ambiente e lavar com isopropanol.

Nota: Para a análise de IR foi adicionado, à reação, NH_4PF_6 .

Análise elementar de CHN e de Fe para $C_{64}H_{72}N_8O_9ClO_4 Fe_3 (H_2O)_6$

%	teórico	encontrado
C	52,21	52,76
H	5,75	5,32
N	7,61	7,52
Fe	11,04	11,17

A figura 11 mostra o espectro no infravermelho do complexo. Além das bandas relativas ao ligante HBEN, ela sugere a formação de pontes do tipo μ -acetato⁽²²⁾ entre os centros metálicos representado pelas bandas em 1431 e 1560 cm^{-1} . O desaparecimento da banda δ -OH em 1345 cm^{-1} sugere fenolato coordenado. E em 840 cm^{-1} há a banda referente ao contra-íon PF_6^- .

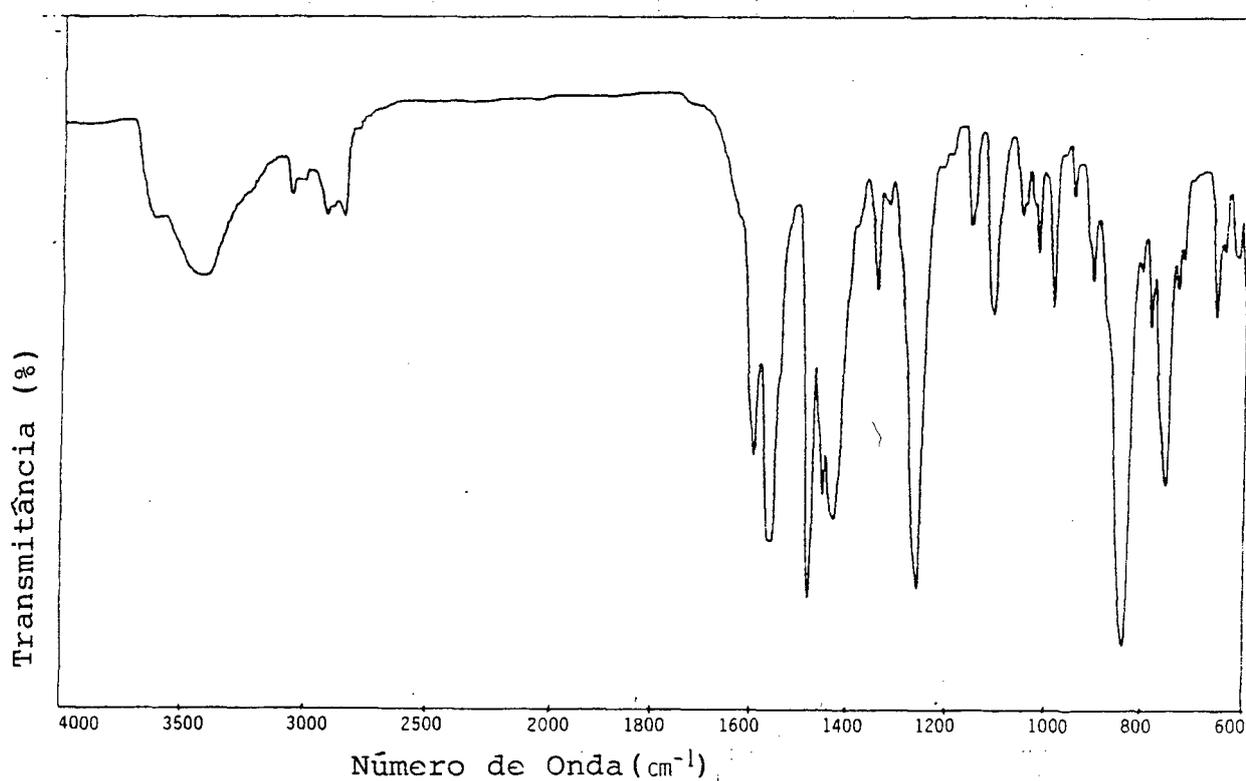


Figura 11: Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Ac})_3]\text{PF}_6^-$ em KBr.

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ligante HBEN

O ligante HBEN foi sintetizado inúmeras vezes. A primeira etapa desta reação, quando há a condensação do benzaldeído à amina, deve ser feita em quantidades estequiométricas dos reagentes. Quando se utilizou quantidades abaixo da indicada, para o aldeído, surgiu no produto final um ligante contaminante, o H_2BBPPN .⁽¹⁹⁾ Algumas purificações em coluna sem um controle mais rigoroso, apresentaram uma quantidade abaixo de 1%, do mesmo ligante. Em um dos experimentos que se executou a síntese tratada na seção 2.2.2.B, formou-se cristais visivelmente diferentes, os quais foram separados pelo método da catação. Em 0,020g de cristais amarelos, surgiram quatro mono cristais azuis em forma de octaedro irregular, um dos quais pôde ter sua estrutura resolvida por difratometria de raios X.

A estrutura molecular do cristal de $[Fe(BBPPN)]PF_6 \cdot 1/2C_2H_6O \cdot 1/2H_2O$ foi determinada⁽¹⁹⁾ como sendo triclínica, com grupo espacial P-1(nr.2), $a = 8,780(4)$, $b = 17,558(2)$, $c = 20,726(2)\text{Å}$, $\alpha = 94,61(1)^\circ$, $\beta = 92,71(2)^\circ$, $\gamma = 91,70(3)^\circ$, $\mu = 0,543\text{ mm}^{-1}$ e $Z = 4$, com duas moléculas independentes numa unidade assimétrica. Neste novo cristal ortorrômbico de $[Fe(BBPPN)]ClO_4 \cdot 1/2H_2O$ verificou-se uma nova ocorrência e um novo hábito cristalino, embora ângulos e comprimento de ligações tenham permanecido praticamente os mesmos; conforme pode ser observado na tabela 1, para fins de comparação. As tabelas 2 e 3 comparam respectivamente as

distâncias e ângulos de ligações. A figura 12 exhibe a estrutura molecular da nova forma cristalina, e a figura 13 exhibe uma sobreposição da antiga forma do complexo de $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ e nova forma do complexo que foi isolado como impureza de síntese do ligante HBEN.

Tabela 1 : Parâmetros cristalográficos para o cristal de $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (ORTORRÔMBICO) e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (TRICLINICO)⁽¹⁹⁾

Sistema Cristalino	Triclínico ⁽²²⁾	Ortorrômico
Grupo espacial	P1(nr. 2)	Fdd2(nr. 43)
a, Å	8,780(4)	28,377(9)
b, Å	17,558(2)	61,31(1)
c, Å	20,726(2)	13,750(2)
V, Å ³	3,179(3)	23,924,7
Z	4	32
T, °C	25	25
ρ calc. , g.cm ⁻¹	1,46	1,382
Coef. de absorção μ , cm ⁻¹	5,43	5,85

Tabela 2 : Compara distâncias de ligações

Distância de ligações (Å)	[Fe(BBPPN)]PF ₆ .1/2C ₂ H ₆ O.1/2H ₂ O ⁽¹⁹⁾	[Fe(BBPPN)]ClO ₄ .1/2H ₂ O
Fe-O2	1,884(6)	1,89(1)
Fe-O1	1,900(6)	1,89(1)
Fe-N1	2,260(8)	2,27(1)
Fe-N21	2,137(8)	2,12(1)
Fe-N2	2,257(8)	2,28(1)
Fe-N11	2,112(8)	2,15(1)

Tabela 3: Compara ângulos de ligações

Ângulos em graus	[Fe(BBPPN)]PF ₆ .1/2C ₂ H ₆ O.1/2H ₂ O ⁽²²⁾	[Fe(BBPPN)]ClO ₄ .1/2H ₂ O
O1-Fe-O2	93,1(3)	93,4(4)
N1-Fe-O2	89,9(3)	91,4(4)
N1-Fe-O1	169,3(3)	168,5(4)
N21-Fe-O2	90,5(3)	89,8(4)
N21-Fe-O1	169,3(3)	168,5(4)
N21-Fe-N1	76,0(3)	76,7(4)
N2-Fe-O2	170,7(3)	170,4(4)
N2-Fe-O1	91,3(3)	89,4(4)
N2-Fe-N1	87,2(3)	87,7(4)
N2-Fe-N21	93,3(3)	99,6(4)
N11-Fe-O2	95,0(3)	95,3(4)
N11-Fe-O1	90,9(3)	90,2(4)
N11-Fe-N1	99,1(3)	99,7(4)
N11-Fe-N21	172,6(3)	173,8(5)
N11-Fe-N2	76,7(3)	75,1(4)

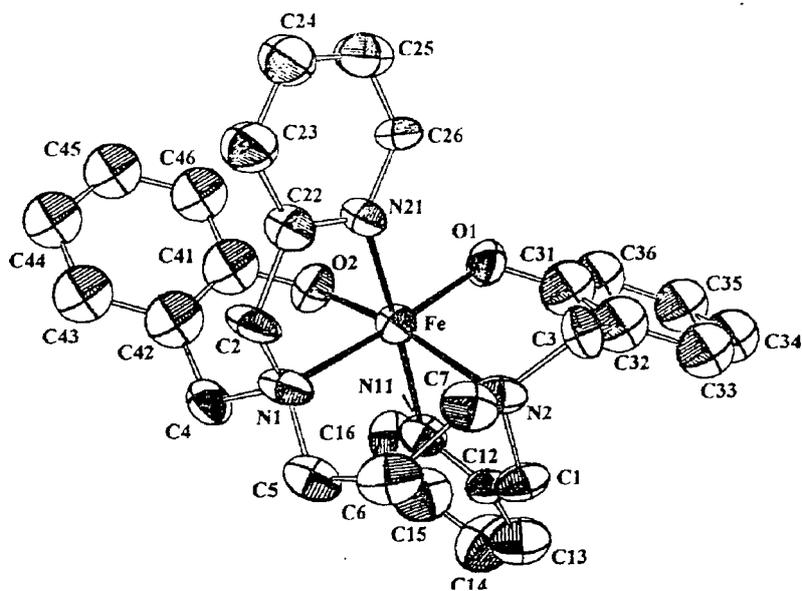


Figura 12: Estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

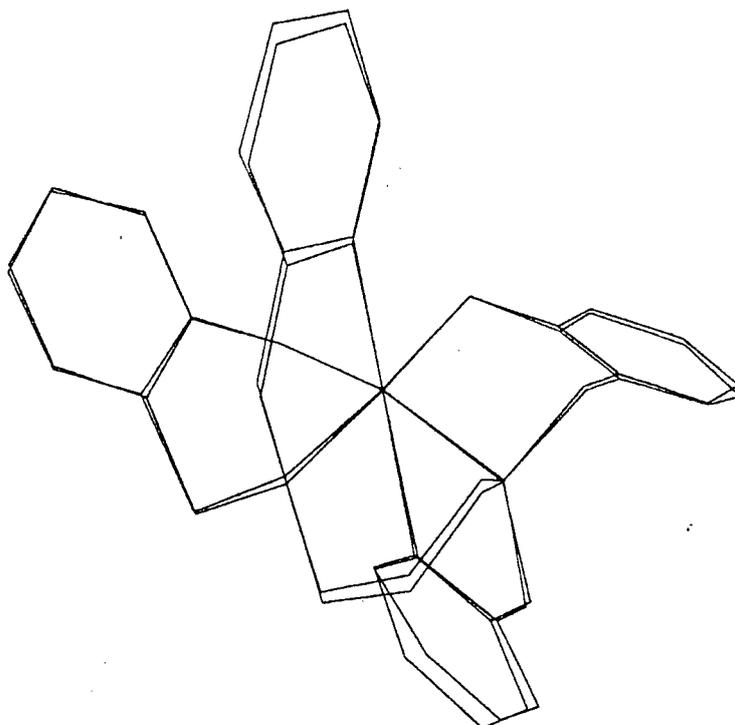


Figura 13: Sobreposição das estrutura nas formas ortorrômbica e triclínica

3.2. Complexo de $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

De um cristal amarelo claro de dimensões 0,25x0,32x0,15 mm foi obtida a estrutura do complexo via difratometria de raios X. A estrutura do cátion tetravalente em $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ está mostrada na Figura 14. Na Figura 15 é mostrado a parte referente apenas aos centros de ferro e suas coordenações, enquanto dados cristalográficos são apresentados nas tabelas 4 a 9.

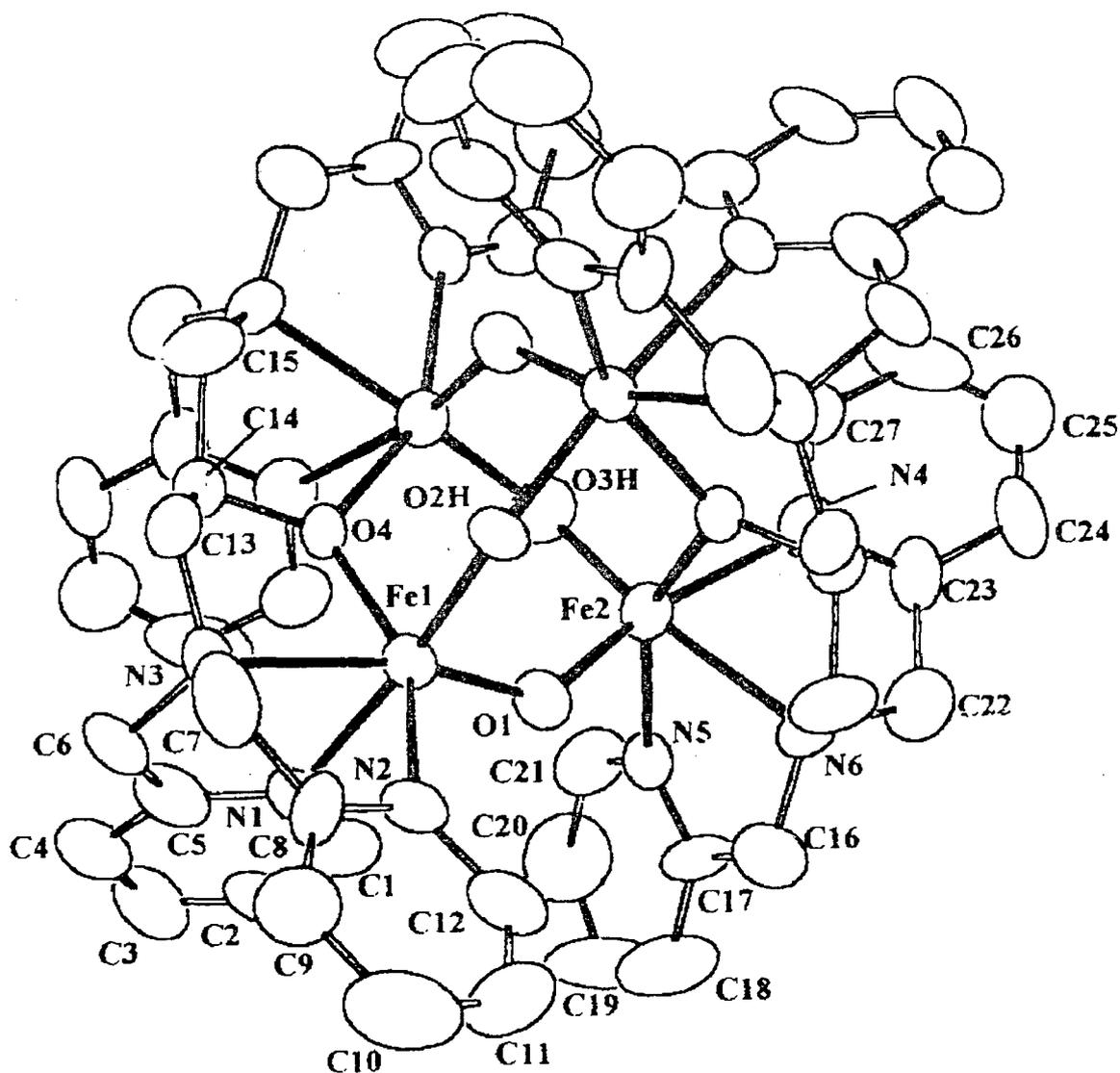


Figura 14: Estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Quatro centros de Fe^{III} ocupam o centro de um octaedro distorcido, possuindo a mesma esfera de coordenação, ou seja, estão coordenados cada qual a um Namínico e dois Npiridínicos, conectados, numa combinação dois a dois, por três pontes oxigenadas distintas entre si, do tipo μ -oxo, μ -hidroxo e μ -alcoxo; num arranjo facial FeN_3O_3 que lembra a forma de um adamantano, como tem sido proposto para a estrutura da Ferritina. ⁽⁵⁾

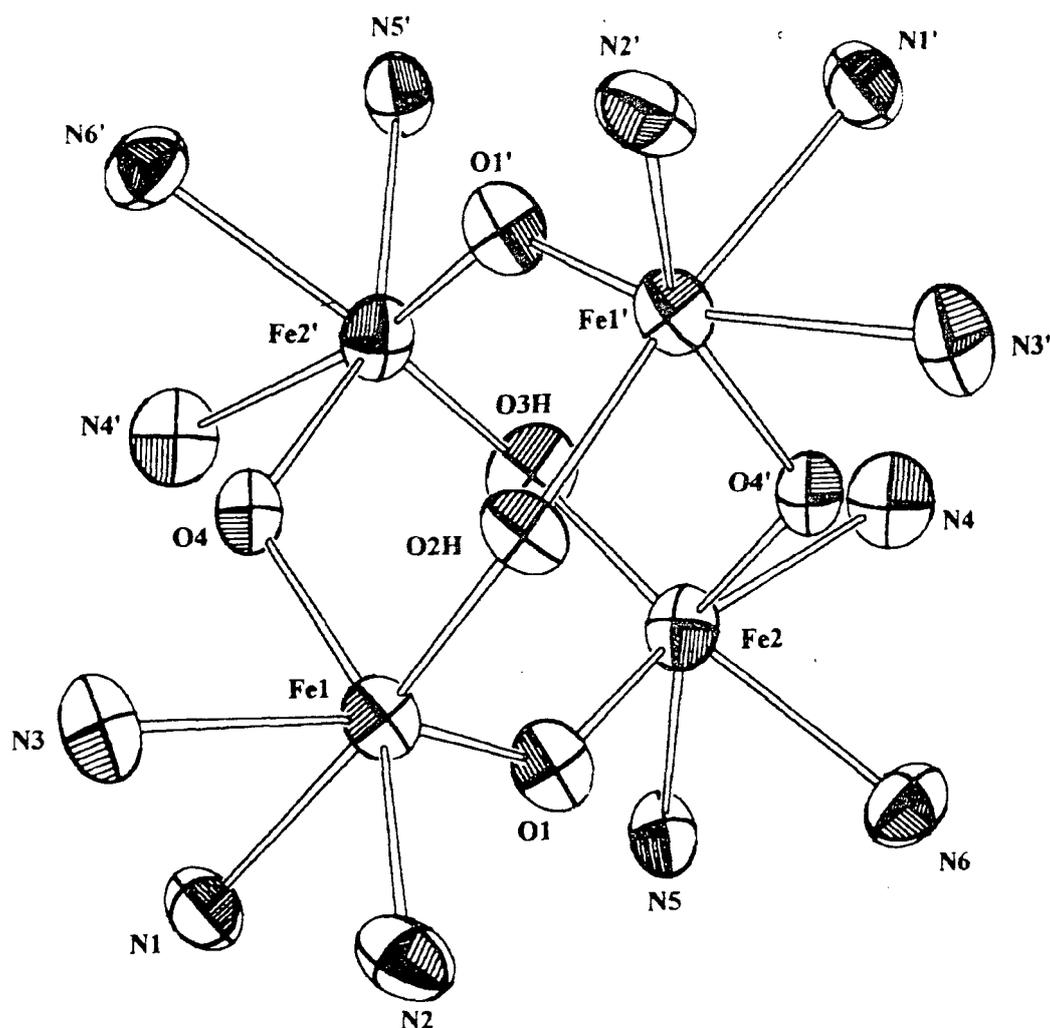


Figura 15: Estrutura nuclear referente à gaiola adamantana do complexo

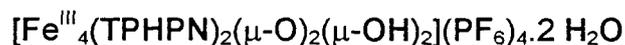


Tabela 4: Parâmetros cristalográficos do composto $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPhPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{O}_7\text{N}_{12}\text{P}_4\text{F}_{24}\text{Fe}_4$
Grupo espacial	I41/acd (nr. 142)
a, Å	24,133(3)
b, Å	24,133(3)
c, Å	49,96(2)
V, Å ³	29096
Nr. reflexões medidas	2703
N r. reflexões observadas	2209
Nr. de parâmetros refinados	409
Z	32
T, °C	25
λ , Mo K α , Å	0,71073
ρ calc., g.cm ⁻¹	1,64
Coef. de absorção μ , cm ⁻¹	9,83
R (a), %	9,20
Rw (b), %	9,79

$$(a) R = \frac{\sum (k |F_o| - |F_c|)}{\sum k |F_o|}$$

$$(b) R_w = \left[\frac{\sum (k |F_o| - |F_c|)^2}{\sum k^2 F_o^2} \right]^{1/2}$$

O comprimento de ligação Fe-Ooxo nas pontes μ -oxo é de 1,81Å. Esta distância está na faixa de 1,76-1,82Å que é observada em caracterizações cristalográficas das unidades $[\text{Fe-O-Fe}]^{4+}$ (1,4). Estas pontes são significativamente mais curtas quando comparadas às observadas em Fe-Ohidroxo, cujo comprimento encontrado foi de 1,93Å, e Fe-Oalcoxo de comprimento 2,02Å, trazem como conseqüências imediatas, uma maior sobreposição dos orbitais nas unidades Fe-oxo-Fe em decorrência de efeitos eletrônicos e estéricos. Tais efeitos também têm sido atribuído em outros complexos de ferro.⁽²³⁾ Logo as separações Fe...Fe tornam-se 0,17Å menores através das pontes μ -oxo em relação às μ -hidroxo e μ -alcoxo, mesmo sendo o ângulo $\text{Fe}\hat{\text{O}}_{\text{oxo}}\text{Fe}$ de 134,3° maior que o ângulo $\text{Fe}\hat{\text{O}}_{\text{hidroxo}}\text{Fe}$ que é de 119,9°. É de se notar que todos os N estão em posição trans aos O. Com relação às distâncias Fe-N existe uma pequena, mas significativa influência estrutural das ligações, referente ao tipo de ponteamto que situa-se trans em relação aos nitrogênios. Nota-se que o comprimento de 2,286Å das ligações Fe-N trans às ligações Fe-Ooxo são mais longos que Fe-N de 2,21Å trans a Fe-Ohidroxo e estes mais longos que Fe-N de 2,17Å trans a Fe-Oalcoxo. Este fato pode ser interpretado como sendo resultado da maior influência trans exercida pelas ligações Fe-oxo.

Tabela 5 : Coordenadas atômicas e fatores térmicos isotrópicos equivalentes para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPhPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	x	y	z	Beq., Å ²
Fe(1)	0,2508(1)	0,0135(1)	0,0351(0)	2,74(8)
Fe(2)	0,3172(1)	-0,0878(1)	0,0030(0)	2,91(8)
O1	0,3051(4)	-0,0350(4)	0,0287(2)	3,1(4)
O2H	0,2500	0,0556(5)	0,0000(0)	2,7(5)
O3H	0,2500	-0,1230(6)	0,0000(0)	3,8(6)
O4	0,1823(4)	-0,0275(4)	0,0262(2)	2,6(4)
O5	0,2500(0)	-0,2366(9)	0,0000(0)	11,0(1)
N1	0,2432(6)	-0,0210(5)	0,0761(2)	3,2(5)
N2	0,2931(6)	0,0824(5)	0,0538(2)	3,4(5)
N3	0,1846(6)	0,0668(6)	0,0560(2)	3,6(5)
N4	0,3529(6)	-0,1364(5)	-0,0310(3)	3,8(6)
N5	0,3590(5)	-0,1394(5)	0,0331(2)	3,0(5)
N6	0,4075(5)	-0,0684(5)	0,0023(3)	3,5(5)
C1	0,2739(8)	-0,0649(7)	0,0830(3)	4,0(7)
C2	0,259(1)	-0,0952(8)	0,1059(3)	5,0(9)
C3	0,217(1)	--0,0819(9)	0,1205(4)	5,0(1)
C4	0,1846(9)	-0,0363(8)	0,1134(4)	4,5(8)
C5	0,2004(8)	-0,0072(7)	0,0907(3)	4,1(7)
C6	0,1717(8)	0,0449(8)	0,0835(3)	4,6(8)
C7	0,02046(9)	0,1244(7)	0,0553(4)	4,4(8)
C8	0,2628(7)	0,1260(7)	0,0623(4)	3,7(7)
C9	0,2827(9)	0,1695(8)	0,0762(4)	4,7(8)
C10	0,342(1)	0,1679(8)	0,0808(4)	7,1(1)
C11	0,3741(8)	0,1255(9)	0,0706(4)	5,4(9)
C12	0,3489(8)	0,0839(8)	0,0587(3)	4,7(8)
C13	0,1365(7)	0,0570(8)	0,0381(3)	3,9(7)
C14	0,1285(7)	-0,0060(7)	0,0330(3)	3,1(6)
C15	0,0916(7)	-0,0114(7)	0,0082(4)	4,4(7)
C16	0,4290(8)	-0,0712(8)	0,0299(3)	4,9(8)
C17	0,4044(7)	-0,1197(8)	0,0432(3)	3,8(7)
C18	0,425(1)	-0,139(1)	0,0682(5)	8,0(1)
C19	0,401(1)	-0,0184(2)	0,0803(5)	11,0(1)
C20	0,357(1)	-0,212(1)	0,0676(5)	8,0(1)
C21	0,3375(8)	-0,1867(9)	0,0443(4)	6,1(9)
C22	0,4419(8)	-0,1083(9)	-0,0144(4)	5,4(9)
C23	0,4051(8)	-0,1327(7)	-0,0364(4)	4,1(7)

C24	0,429(1)	-0,149(1)	-0,0602(4)	7,0(1)
C25	0,399(1)	-0,174(1)	-0,0781(6)	8,0(1)
C26	0,346(1)	-0,1766(9)	-0,0744(4)	7,0(1)
C27	0,3209(8)	-0,1597(8)	-0,0509(4)	4,7(8)
P1	0,4968(3)	0,0099(4)	0,0976(1)	7,1(3)
F1	0,5215(6)	-0,0416(7)	0,0821(3)	11,2(8)
F2	0,4720(7)	0,0616(9)	0,1104(4)	15,1(1)
F3	0,5549(6)	0,0314(7)	0,1017(3)	11,8(8)
F4	0,4372(5)	-0,0102(7)	0,0914(3)	10,2(7)
F5	0,4961(8)	-0,0137(8)	0,1254(3)	14,0(1)
F6	0,4936(8)	0,0400(8)	0,0683(3)	13,4(9)
P2	0,4291	0,2033	-0,0044	17,2
F7	0,3840	0,2239	0,0149	22,3
F8	0,4737	0,1847	-0,0248	22,3
F9	0,4359	0,2643	-0,0147	22,3
F10	0,4234	0,1436	0,0056	22,3
F11	0,4746	0,2153	0,0166	22,3
F12	0,3846	0,1932	-0,0261	22,3
F7'	0,3688	0,1792	-0,0012	22,3
F8"	0,4878	0,2268	-0,0074	22,3
F9"	0,4057	0,2612	0,0033	22,3
F10"	0,4503	0,1444	-0,0120	22,3
F11"	0,4392	0,1905	0,0258	22,3
F12"	0,4172	0,2150	-0,0344	22,3

Continuação da Tabela 5

Tabela 6: Coordenadas atômicas e fatores térmicos para o complexo
 $\text{Fe}^{\text{III}}4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Átomo	x	y	z	Beq., Å ²
HW	0,2400	-0,238	0,0244	11,0
HO2	0,2500	0,0942	0,0000	2,7
HO3	0,2500	-0,1612	0,0000	3,8
H1	0,3104	-0,0759	0,0717	6,3
H2	0,2837	-0,1306	0,1141	6,3
H3	0,2021	-0,1035	0,1388	6,3
H4	0,1500	-0,0241	0,1270	6,3
H6	0,1281	0,0404	0,0870	6,3
H6'	0,1859	0,0781	0,0987	6,3
H7	0,1816	0,1493	0,0693	6,3
H7'	0,2006	0,1406	0,0354	6,3
H9	0,2585	0,2033	0,0839	6,3
H10	0,3619	0,2006	0,0918	6,3
H11	0,4196	0,1246	0,0736	6,3
H12	0,3725	0,0474	0,0510	6,3
H13	0,0976	0,0735	0,0481	6,3
H13'	0,1404	0,0784	0,0195	6,3
H14	0,1098	-0,0268	0,0505	6,3
H15	0,0596	-0,0423	0,0047	6,3
H15'	0,0811	0,0243	-0,0056	6,3
H16	0,4144	-0,0320	0,0420	6,3
H16'	0,4737	-0,0700	0,0324	6,3
H18	0,4611	-0,1222	0,0776	6,3
H19	0,4105	-0,1976	0,1001	6,3
H20	0,3345	-0,2501	0,0764	6,3
H21	0,2983	-0,2022	0,0353	6,3
H22	0,4767	-0,0844	-0,0249	6,3
H22'	0,4610	-0,1393	-0,0030	6,3
H24	0,4731	-0,1447	-0,0641	6,3
H25	0,4114	-0,1877	-0,0972	6,3
H26	0,3174	-0,1959	-0,0892	6,3
H27	0,2752	-0,1614	-0,0490	6,3

Tabela 7: Parâmetros de temperatura anisotrópicos U_{ij} do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Fe1	0,040(1)	0,032(1)	0,031(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,000(1)
Fe2	0,036(1)	0,033(1)	0,041(1)	0,003(1)	0,004(1)	0,003(1)
O1	0,049(8)	0,032(7)	0,038(6)	0,000(5)	0,005(6)	-0,001(6)
O2H	0,05(1)	0,031(9)	0,026(8)	0,0000	0,0000	0,0000
O3H	0,05(1)	0,028(9)	0,07(1)	0,0000	0,0000	0,000
O4	0,031(6)	0,034(7)	0,034(6)	0,000(5)	0,007(5)	0,002(5)
O5W	0,21(3)	0,07(2)	0,12(2)	0,0000	0,0000	0,0000
N1	0,046(9)	0,046(9)	0,029(7)	-0,002(6)	0,003(7)	0,001(7)
N2	0,05(1)	0,05(1)	0,027(8)	0,004(7)	-0,006(7)	0,006(8)
N3	0,052(9)	0,048(9)	0,039(8)	-0,002(7)	0,013(7)	0,004(8)
N4	0,06(1)	0,031(9)	0,06(1)	-0,006(7)	0,003(8)	0,001(8)
N5	0,039(9)	0,037(9)	0,037(8)	0,010(7)	0,007(7)	0,011(7)
N6	0,034(9)	0,045(9)	0,052(8)	0,012(8)	-0,006(8)	-0,007(7)
C1	0,06(1)	0,04(1)	0,06(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,01(1)
C2	0,11(2)	0,05(1)	0,03(1)	0,01(1)	-0,01(1)	-0,01(1)
C3	0,10(2)	0,07(2)	0,04(1)	0,02(1)	0,01(1)	-0,01(1)
C4	0,08(2)	0,05(1)	0,04(1)	-0,01(1)	0,00(1)	-0,01(1)
C5	0,08(1)	0,04(1)	0,04(1)	0,00(1)	0,00(1)	-0,01(1)
C6	0,06(1)	0,08(2)	0,03(1)	-0,01(1)	0,007(9)	0,00(1)
C7	0,08(2)	0,02(1)	0,07(1)	-0,003(9)	0,03(1)	0,01(1)
C8	0,03(1)	0,05(1)	0,06(1)	0,01(1)	0,012(9)	0,00(1)
C9	0,07(2)	0,03(1)	0,08(1)	-0,02(1)	0,00(1)	-0,01(1)
C10	0,13(2)	0,04(1)	0,08(2)	-0,02(1)	-0,03(2)	-0,03(2)
C11	0,05(1)	0,06(2)	0,10(2)	-0,02(1)	-0,01(1)	-0,02(1)
C12	0,08(2)	0,06(1)	0,04(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,00(1)
C13	0,03(1)	0,06(1)	0,05(1)	0,00(1)	0,004(9)	0,01(1)
C14	0,04(1)	0,03(1)	0,04(1)	-0,011(9)	0,003(8)	0,006(9)
C15	0,06(1)	0,04(1)	0,07(1)	-0,004(9)	-0,03(1)	0,02(1)
C16	0,07(2)	0,07(1)	0,05(1)	0,01(1)	0,00(1)	0,00(1)
C17	0,04(1)	0,05(1)	0,05(1)	0,01(1)	-0,02(1)	0,01(1)
C18	0,09(2)	0,12(2)	0,09(2)	0,04(2)	-0,04(2)	-0,03(2)
C19	0,13(3)	0,24(4)	0,06(2)	0,05(2)	-0,06(2)	-0,07(3)
C20	0,11(2)	0,10(2)	0,09(2)	0,08(2)	0,00(2)	0,03(2)
C21	0,05(1)	0,10(2)	0,08(2)	0,00(1)	-0,01(1)	0,01(1)
C22	0,06(1)	0,07(2)	0,08(1)	-0,02(1)	0,00(1)	0,01(1)
C23	0,05(1)	0,04(1)	0,06(1)	-0,01(1)	0,02(1)	0,02(1)
C24	0,07(2)	0,12(2)	0,05(1)	-0,01(2)	0,03(1)	0,00(2)
C25	0,08(2)	0,15(3)	0,08(2)	-0,05(2)	0,01(2)	0,01(2)
C26	0,14(3)	0,05(2)	0,06(2)	-0,02(1)	-0,04(2)	0,01(2)
C27	0,05(1)	0,06(1)	0,07(1)	-0,02(1)	-0,01(1)	0,01(1)
P1	0,054(4)	0,148(8)	0,066(4)	-0,034(5)	0,008(3)	-0,012(4)
F1	0,10(1)	0,18(2)	0,15(1)	-0,06(1)	0,01(1)	0,04(1)
F2	0,12(2)	0,21(2)	0,23(2)	-0,11(2)	0,05(1)	-0,04(1)
F3	0,06(1)	0,18(2)	0,21(2)	-0,08(1)	0,01(1)	-0,03(1)
F4	0,08(1)	0,20(2)	0,10(1)	-0,04(1)	-0,002(8)	-0,03(1)
F5	0,19(2)	0,26(2)	0,10(1)	0,09(1)	-0,06(1)	-0,03(2)
F6	0,18(2)	0,23(2)	0,10(1)	0,01(1)	0,01(1)	-0,04(2)

Tabela 8: Distância de ligações do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPhPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Comprimento de ligações ou separações	Å
Fe1...Fe2	3,336
Fe1...Fe2'	3,506
Fe1...Fe1'	3,510
Fe2...Fe2'	3,255
Fe2...Fe1'	3,506
Fe1-O1	1,79(1)
Fe1-O2H	2,022(7)
Fe1-O4	1,98(1)
Fe1-N1	2,21(1)
Fe1-N2	2,17(1)
Fe1-O2H'	2,031(7)
Fe2-O1	1,84(1)
Fe2-3H	1,837(7)
Fe2-N5	2,19(1)
Fe2-N6	2,23(1)
Fe2-O3H'	1,837(7)
Fe2-O4'	2,07(1)
O4-C14	1,44(2)
N1-C1	1,34(2)
N1-C5	1,31(2)
N2-C8	1,35(2)
N2-C12	1,37(2)
N3-C6	1,50(2)
N3-C7	1,47(2)
N3-C13	1,49(2)
N4-C23	1,29(2)
N4-C27	1,38(2)
N5-C17	1,30(2)
N5-C21	1,37(3)
N6-C16	1,47(2)
N6-C22	1,52(2)
C1-C2	1,40(3)
C2-C3	1,29(3)
C3-C4	1,39(3)
C4-C5	1,38(3)

Comprimento de ligações ou separações	Å
C5-C6	1,48(3)
C7-C8	1,45(3)
C8-C9	1,35(3)
C9-C10	1,45(4)
C10-C11	1,38(3)
C11-C12	1,32(3)
C13-C14	1,55(2)
C14-C15	1,53(2)
C16-C17	1,47(3)
C17-C18	1,42(3)
C18-C19	1,37(5)
C19-C20	1,41(4)
C20-C21	1,39(3)
C22-C23	1,53(3)
C23-C24	1,38(3)
C24-C25	1,30(4)
C25-C26	1,29(5)
C26-C27	1,38(3)
P1-F1	1,58(2)
P1-F2	1,53(2)
P1-F3	1,51(2)
P1-F4	1,55(2)
P1-F5	1,50(2)
P1-F6	1,63(2)
P2-F7	1,54
P2-F8	1,55
P2-F9	1,57
P2-F10	1,53
P2-F11	1,55
P2-F12	1,55
P2-F7"	1,58
P2-F8"	1,53
P2-F9	1,56"
P2-F10"	1,56
P2-F11"	1,56
P2-F12"	1,55

Tabela 9: Ângulos de ligações do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)$

ângulos de ligações	em graus	ângulos de ligações	em graus	ângulos de ligações	em graus
O1-Fe1-O2H	100,3(4)	N1-C1-C2	119,0(1)	F2-P1-F3	91,0(1)
O1-Fe1-O4	104,1(4)	C1-C2-C3	122,0(1)	F2-P1-F4	89,0(1)
O1-Fe1-N1	89,0(5)	C2-C3-C4	120,0(1)	F2-P1-F5	85,0(1)
O1-Fe1-N2	103,7(5)	C3-C4-C5	117,0(1)	F2-P1-F6	90,0(1)
O1-Fe1'-O2H	99,9(4)	N1-C5-C4	123,0(1)	F3-P1-F4	176,0(1)
O2H-Fe1-O4	92,7(4)	N1-C5-C6	117,0(1)	F3-P1-F5	91,0(1)
O2H-Fe1-N1	170,4(4)	C4-C5-C6	120,0(1)	F3-P1-F6	90,8(9)
O2-Fe1-N2	89,7(4)	N3-C5-C6	115,0(1)	F4-P1-F5	93,0(1)
O4-Fe1-N1	87,3(4)	N3-C7-C8	110,0(1)	F4-P1-F6	85,1(9)
O4-Fe1-N2	151,2(5)	N2-C8-C7	115,0(1)	F5-P1-F6	175,0(1)
O4-Fe1'-O2H	92,4(4)	N2-C8-C9	125,0(1)	F7-P2-F8	177,3
N1-Fe1-N2	85,8(5)	C7-C8-C9	119,0(1)	F7-P2-F9	88,5
N1-Fe1'-O2H	167,8(4)	C8-C9-C10	114,0(1)	F7-P2-F10	92,9
N2-Fe1'-O2H	89,5(4)	C9-C10-C11	121,0(1)	F7-P2-F11	90,9
O1-Fe2-O3H	103,9(4)	C10-C11-C12	118,0(1)	F7-P2-F12	90,0
O1-Fe2-N5	89,3(5)	N2-C12-C11	124,0(1)	F8-P2-F9	89,2
O1-Fe2-N6	91,1(5)	N3-C13-C14	111,0(1)	F8-P2-F10	90,1
O1-Fe2-O3H	103,9(4)	O4-C14-C13	106,0(1)	F8-P2-F11	90,5
O1-Fe2-O4	90,0(4)	O4-C14-C15	108,0(1)	F8-P2-F12	88,5
O3H-Fe2-N5	101,6(4)	C13-C14-C15	107,0(1)	F9-P2-F10	179,1
O3H-Fe2-N6	163,5(4)	C14-C15-N6	111,0(1)	F9-P2-F11	88,2
O3H-Fe2-O4	105,4(4)	N6-C16-C17	108,0(1)	F9-P2-F12	89,6
N5-Fe2-N6	71,3(5)	N5-C17-C16	117,0(1)	F10-P2-F11	91,2
N5-Fe2-O3h	101,6(4)	N5-C17-C18	121,0(1)	F10-P2-F12	90,9
N5-Fe2-O4	150,7(4)	C16-C17-C18	121,0(1)	F11-P2-F12	177,7
N6-Fe2-O3H	163,6(4)	C17-C18-C19	120,0(1)	F7"-P2-F8"	179,8
N6-Fe2O4	80,3(4)	C18-C19-C20	120,0(1)	F7"-P2-F9"	88,4
O3H-Fe2-O4	105,5(4)	C19-C20-C21	115,0(1)	F7"-P2-F10"	89,5
Fe1-O1-Fe2	134,3(6)	N5-C21-C20	125,0(1)	F7"-P2-F11"	88,6
Fe1-O2H-Fe	119,8(4)	N6-C22-C23	109,0(1)	F7"-P2-F12"	89,6
Fe2-O3H-Fe	125,0(6)	N4-C23-C22	116,0(1)	F8"-P2-F9"	91,6
Fe1-O4-Fe2'	120,6(6)	N4-C23-C24	125,0(1)	F8"-P2-F10"	90,6
C1-N1-C5	120,0(1)	C22-C23-C24	119,0(1)	F8"-P2-F11"	91,2
C8-N2-C12	117,0(1)	C23-C24-C25	120,0(1)	F8"-P2-F12"	90,6
C6-N3-C7	115,0(1)	C24-C25-C26	118,0(1)	F9"-P2-F10"	177,8
C6-N3-C13	109,0(1)	C25-C26-C27	123,0(1)	F9"-P2-F11"	89,5
C7-N3-C13	113,0(1)	N4-C27-C26	119,0(1)	F9"-P2-F12"	90,7
C23-N4-C27	115,0(1)	F1-P1-F2	175,0(1)	F10"-P2-F11"	90,5
C17-N5-C21	118,0(1)	F1-P1-F3	89,3(9)	F10"-P2-F12"	89,3
C16-N6-C22	107,0(1)	F1-P1-F4	90,3(8)	F11"-P2-F12"	178,1
C16-N6-C15	111,0(1)	F1-P1-F5	99,0(1)		
C22-N6-C15	113,0(1)	F1-P1-F6	85,8(9)		

Eletroquímica

Este complexo de $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ é inativo numa faixa normal de varredura.

Espectroscopia Mössbauer

Os valores dos deslocamento isomérico, que refletem a natureza do ambiente químico ao redor do núcleo Mössbauer, em termos de densidade eletrônica, $\delta=0,45$ e $0,46\text{mm/s}$ estão na faixa de $+0,1$ a $+0,5$, caracterizando portanto a existência de centros de Fe^{3+} e alto-spin. Embora os dubletos sejam simétricos indicando uma mesma coordenação em torno de cada centro de ferro, existe uma pequena diferença quanto a microsimetria cúbica, expressa nos valores do desdobramento quadrupolar (QS) como estão mostrados na Figura 16. É possível distinguir dois ambientes de coordenação ligeiramente distorcidos um em relação ao outro. Larguras de linhas (WID) finas sugerem uma estrutura bastante rígida em torno das coordenações dos centros metálicos. ⁽²³⁾

Parâmetros do Mössbauer

	IS mm/s	QS mm/s	WID mm/s
Fe ³⁺ (A)	0,45	1,34	0,26
Fe ³⁺ (B)	0,46	1,56	0,26

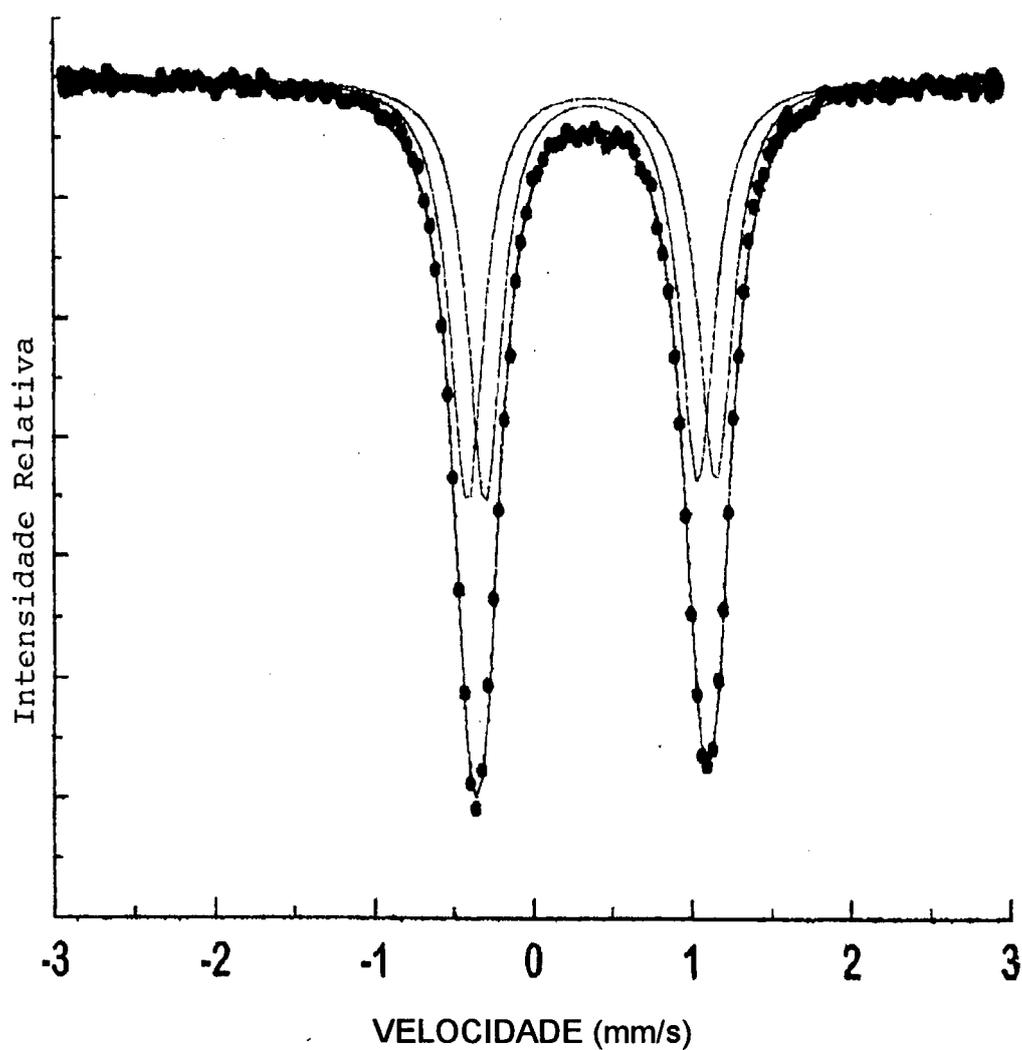
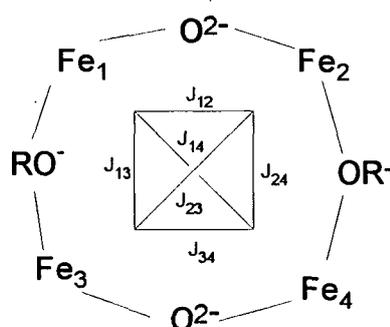


Figura 16: Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_{4.2} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ medido a nitrogênio líquido

Magnetoquímica

Para complexos alto-spin ponteados via pontes oxo e hidroxó/alkoxo o intercâmbio via pontes oxo é mais forte que via pontes hidroxó /alkoxo.⁽²⁴⁾ No caso, o acoplamento antiferromagnético do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_{4.2} \text{H}_2\text{O}$ foi estudado via Modelo de Acoplamento Vetorial-VCM, com $|J| > |J'|$. Como esperado, o valor modular de $J = -73 \text{ cm}^{-1}$ para via pontes oxo, é significativamente maior que os $J' = -13 \text{ cm}^{-1}$ para via pontes hidroxó /alkoxo, consistentes com as menores distâncias observadas entre os átomos Fe...Fe através de unidades $[\text{Fe}-(\mu\text{-oxo})\text{-Fe}]$.



Esquema 3: Modelo de acoplamento Vetorial

Sendo $J_{12}=J_{34}$ e $J_{13}=J_{14}=J_{23}=J_{24}$

$$H = -2 J_{12}[(S_1 \cdot S_2) + (S_3 \cdot S_4)] - 2 J_{13}[(S_1 \cdot S_3) + (S_1 \cdot S_4) + (S_2 \cdot S_3) + (S_2 \cdot S_4)]$$

$$S_A = S_1 + S_2 \quad S_B = S_3 + S_4 \quad S_1 = 5/2 \quad S_T = S_A + S_B$$

$$E(S_T, S_A, S_B) = -J_{12}[S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1)] - 4S_1(S_1+1) - J_{13}[S_T(S_T+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

Constantes de acoplamento antiferromagnéticas

$$J_1 = -73 \text{ cm}^{-1} \text{ e } J_2 = -13 \text{ cm}^{-1}$$

3.3 Composto $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$

Eletroquímica: Este complexo não é ativo numa faixa de -1 a +1V.

Espectroscopia Mössbauer revela centros de Fe^{2+} , alto-spin⁽²³⁾, altamente simétricos, como mostra a figura 17.

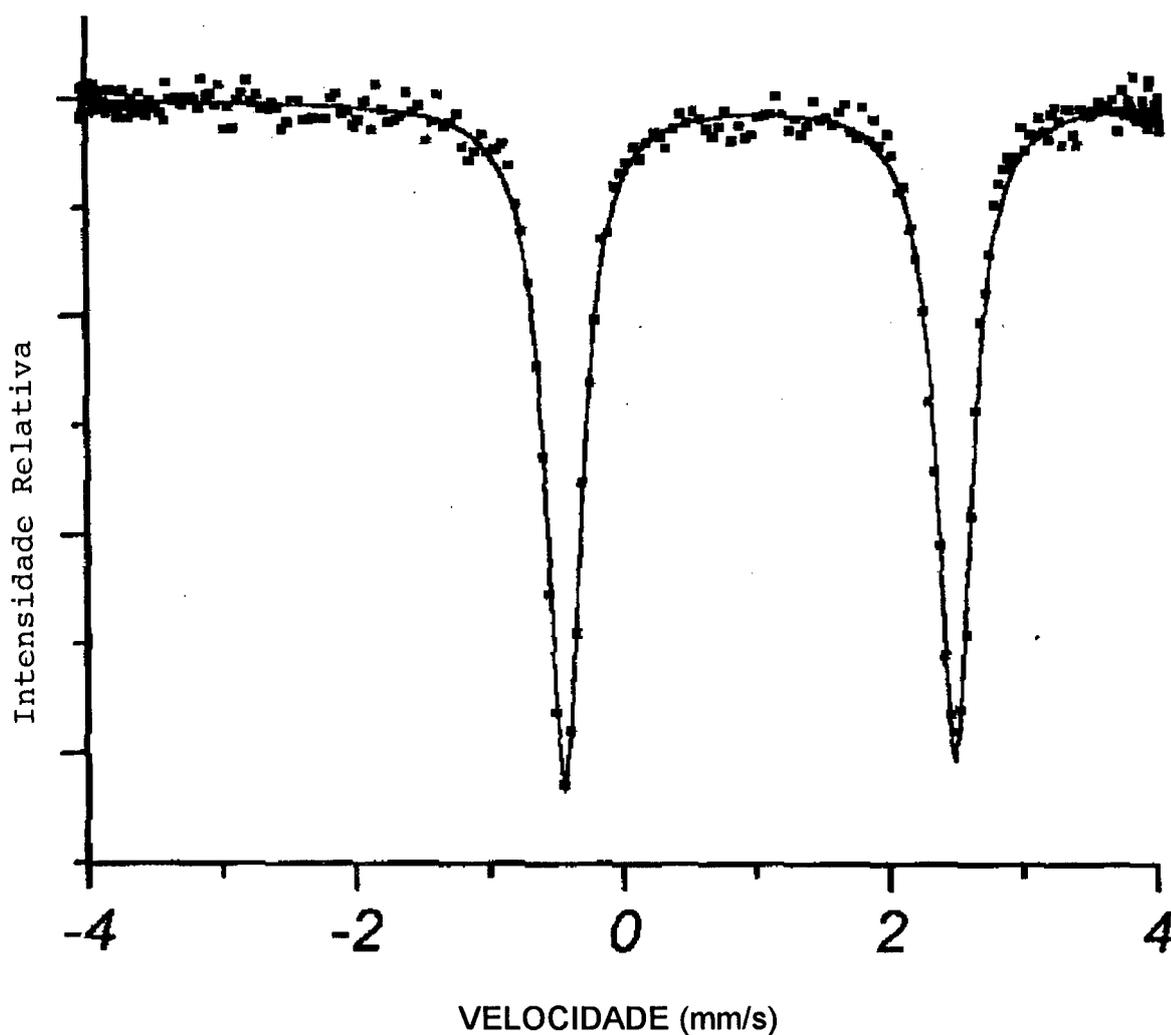


Fig 17: Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$ temperatura de 115K

	IS mm/s	QS mm/s	WID mm/s
Fe^{2+}	$1,020 \pm 0,001$	$2,926 \pm 0,003$	$0,311 \pm 0,003$

Pela simetria do dubleto assume-se que o ambiente de coordenação dos centros de ferro sejam bem semelhantes. No espectro de infravermelho, Figura 10, nota-se acetato coordenado⁽²²⁾, contra-íon perclorato, e bandas do ligante. Com estes dados somados ainda com os da análise elementar, sugere-se uma possível maneira de como este complexo possa estar estruturado:

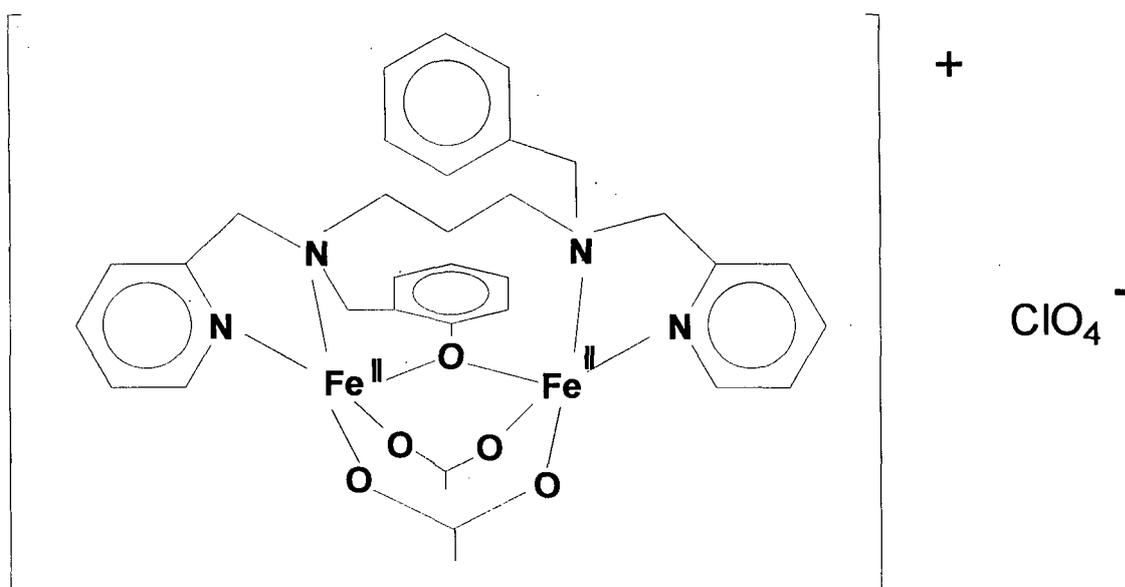


Figura 18: Proposição de arranjo molecular para o complexo de $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{BEN}(\mu\text{-fenoxo})(\mu\text{-acetato})_2]\text{ClO}_4$

3.4 Complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-Ac)_3(\mu-OH)] ClO_4$

Na região do infravermelho, este complexo apresenta as bandas relativas ao ligante, diminuição no pico do fenolato em 1345cm^{-1} , ponteamto com grupo acetato em 1431 e 1560cm^{-1} ⁽²²⁾ e do contra-íon, como mostrado na Figura 10. Este complexo já precipitou sob três diferentes ânions a saber: perclorato, hexafluorofosfato e iodeto.

Medidas de condutibilidade molar registram uma proporção de 1:1 ânion:cátion.

Com relação à absorção eletrônica o complexo absorve na faixa do visível em $\lambda=460\text{nm}$, com um $\epsilon = 6317\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Absorve também no infravermelho-próximo em $\lambda=1116\text{nm}$ com um $\epsilon = 1063\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; banda característica de um intercâmbio de elétrons entre os centros de ferro, ou seja, uma intervalência Fe^{2+}/Fe^{3+} muito bem caracterizada.

Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer (Figura 19) revela apenas dois dubletos. Eles são atribuídos à sítios de ferro com distintos estados de oxidação. Um centro com deslocamento isomérico (IS) de 0,976mm/s caracterizando Fe^{2+} , alto spin, com 66% da área total; e um outro centro com $\text{IS}=0,523\text{mm/s}$ caracterizando Fe^{3+} , também alto spin, com 33% da área total. Existe portanto uma razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 2:1. O fato do Mössbauer observar apenas um dubleto de linhas bastante finas, $\text{WID}=0,295\text{mm/s}$, para os sítios de Fe^{2+} indica que o ambiente de coordenação destes deva ser muito semelhante. Por esta técnica não foi observado o estado de intervalência. Entretanto os dados de infravermelho-próximo (Figura 24) indicam uma banda de intervalência em $\lambda=1116\text{nm}$. Isto significa que esta intervalência deva ocorrer com frequências bem mais altas do que o Mössbauer possa detectar (da ordem de $f=10^7\text{s}^{-1}$), enquanto que o infravermelho-próximo é sensível à frequências bem maiores (da ordem de $f>10^{11}\text{s}^{-1}$).

	IS mm/s	QS mm/s	WID mm/s	área %
Fe ²⁺	0,976 ±0,001	3,314 ±0,003	0,295 ±0,005	66
Fe ³⁺	0,523 ±0,003	0,584 ±0,006	0,300 ±0,005	34

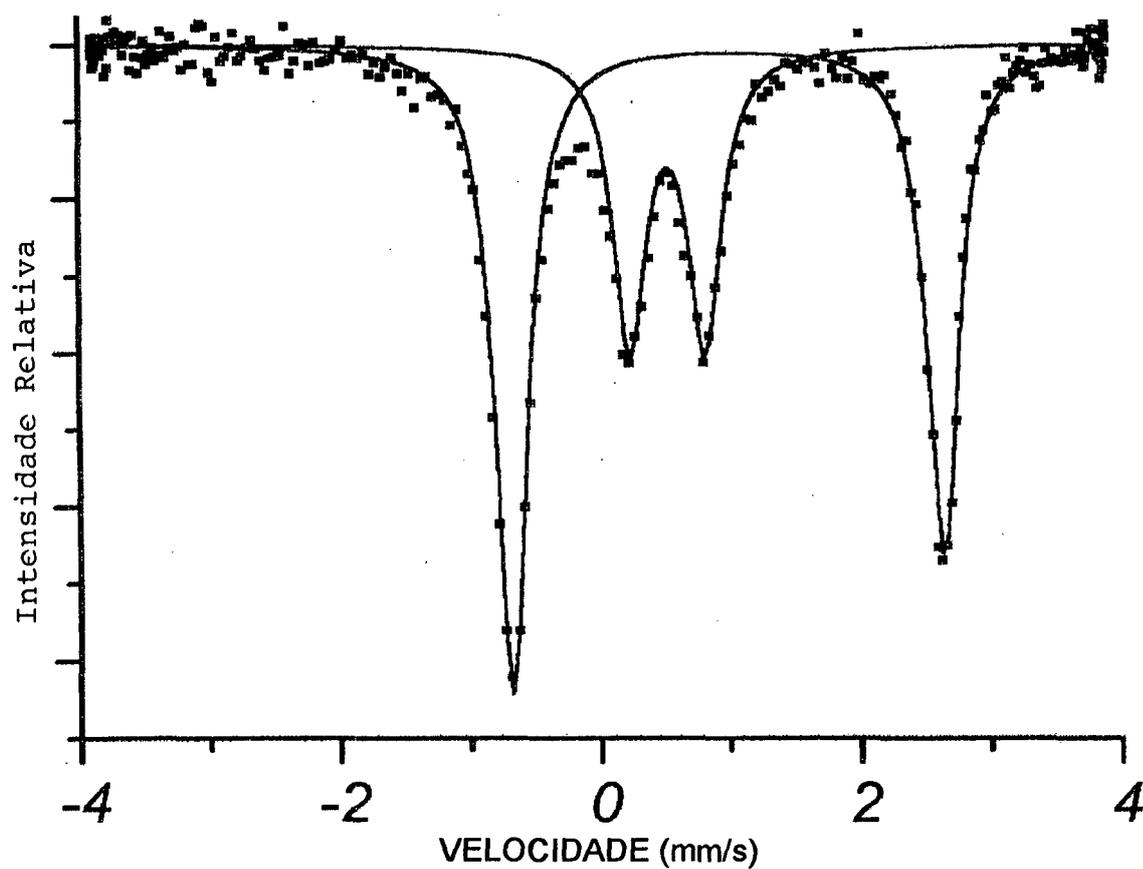
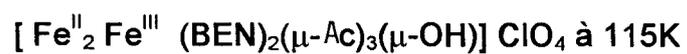


Figura 19: Espectro e parâmetros da medida de Mössbauer do composto



Voltametria Cíclica

Empregando-se a técnica de voltametria cíclica numa célula comum de três eletrodos, o composto exhibe duas ondas reversíveis. Como estão em regiões consideradas muito positivas, tais ondas foram atribuídas ao processo redox dos dois centros de ferro²⁺ já apontados no Mössbauer.

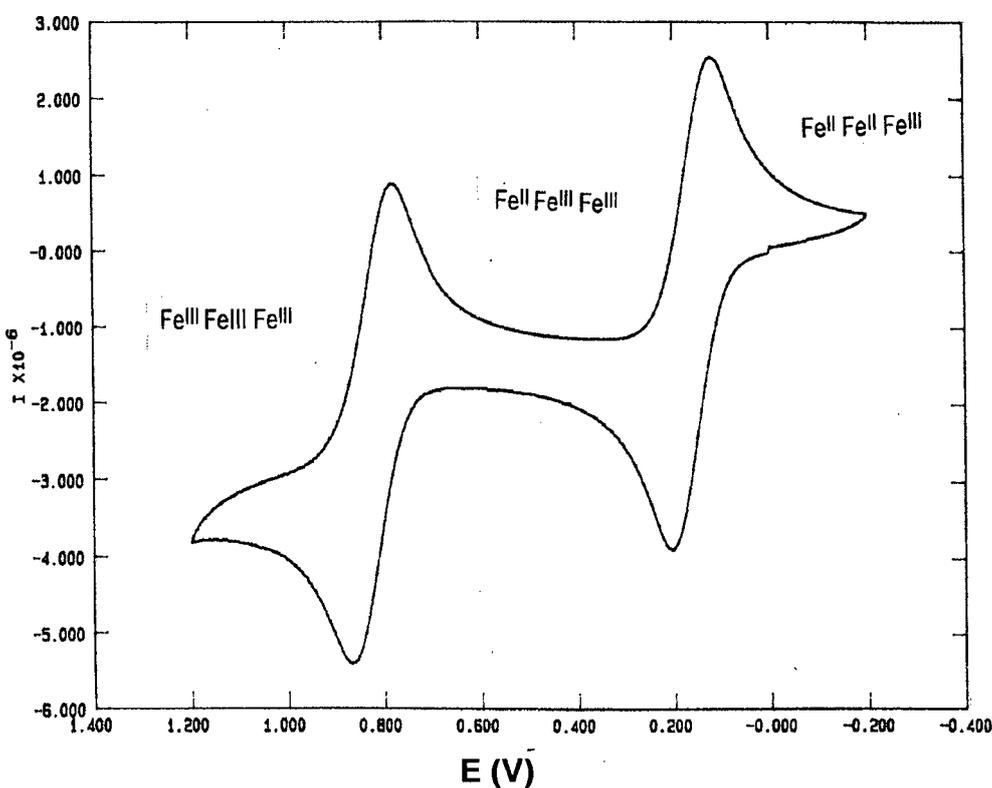


Figura 20: Voltametria cíclica do complexo de $[Fe^{II}_2 Fe^{III} (BEN)_2(\mu-Ac)_3(\mu-OH)] ClO_4$ solvente: diclorometano; eletrodo de trabalho: Pt e referência calomelano; velocidade de varredura: 100mV/s

	E1/2 versus ENH (V)	E1/2 versus ferroceno (V)
$Fe^{2+/2+/3+} \rightarrow Fe^{2+/3+/3+}$	-0,09	-0,31
$Fe^{2+/3+/3+} \rightarrow Fe^{3+/3+/3+}$	+0,75	+0,35

Espectroeletróquímica

Espectroeletróquímica realizada sobre o complexo de $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$ revelou que ambos os Fe^{2+} estão coordenados ao ligante apenas pelas piridinas. Ao oxidarmos tanto o primeiro centro bem como o segundo, diminui a intensidade da banda em $\lambda=460\text{nm}$ atribuída à transferência de carga piridina-ferro(II), e não surge a equivalente fenolato-ferro(III).

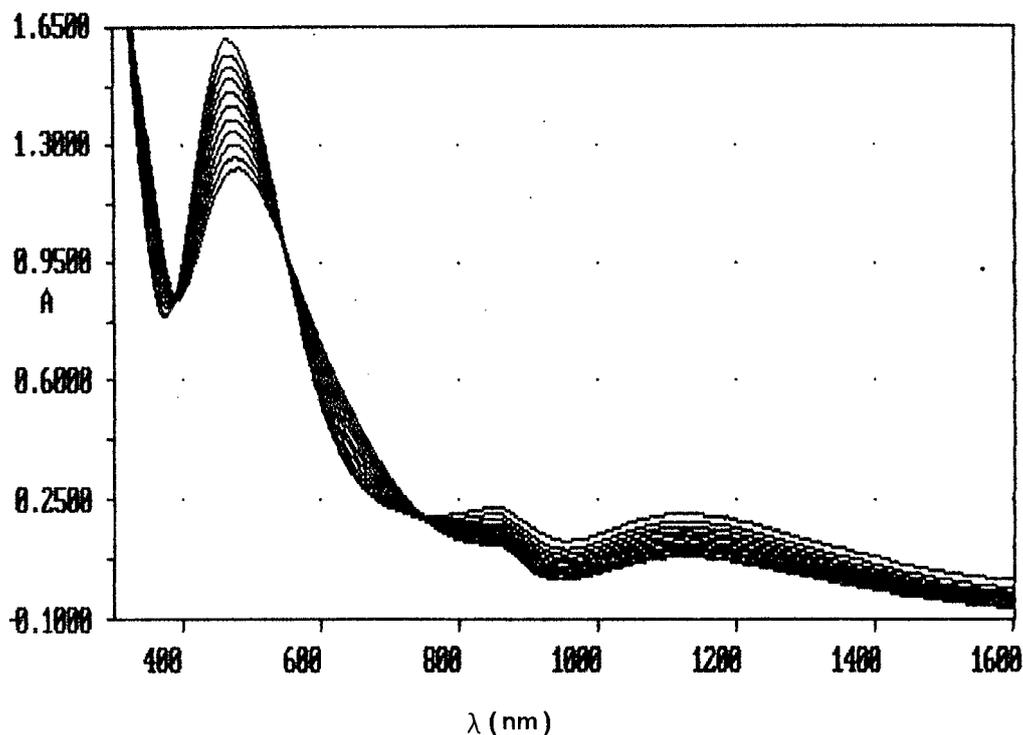


Figura 21: Oxidação com potencial aplicado de 0 a 300 mV no complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$

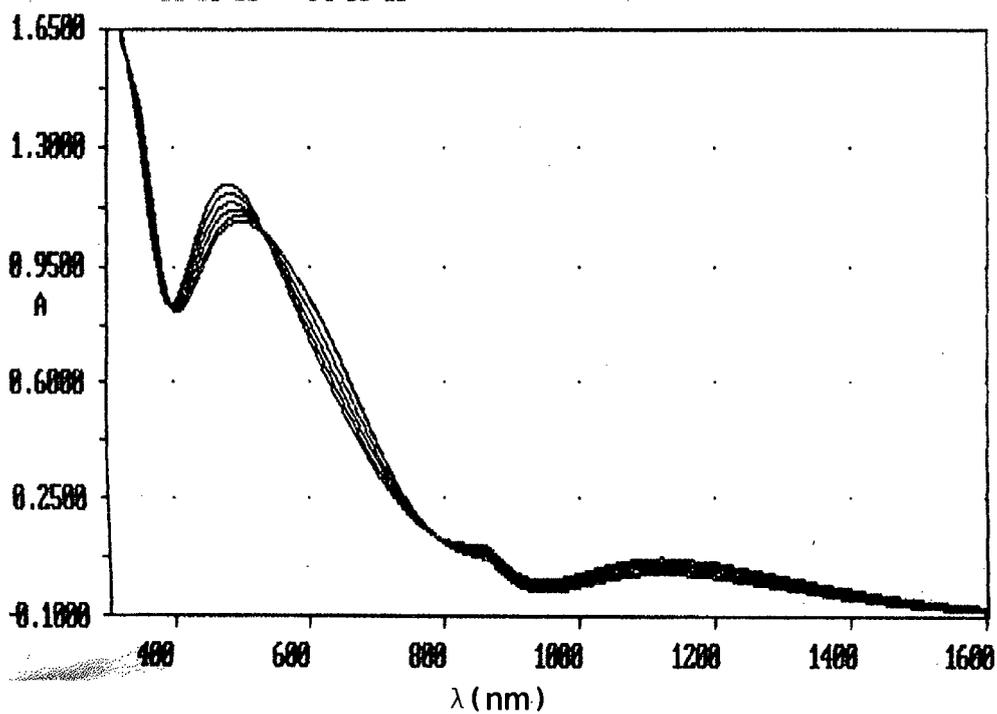


Figura 22 : Oxidação com potencial aplicado de 700 a 1000 mV no complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$

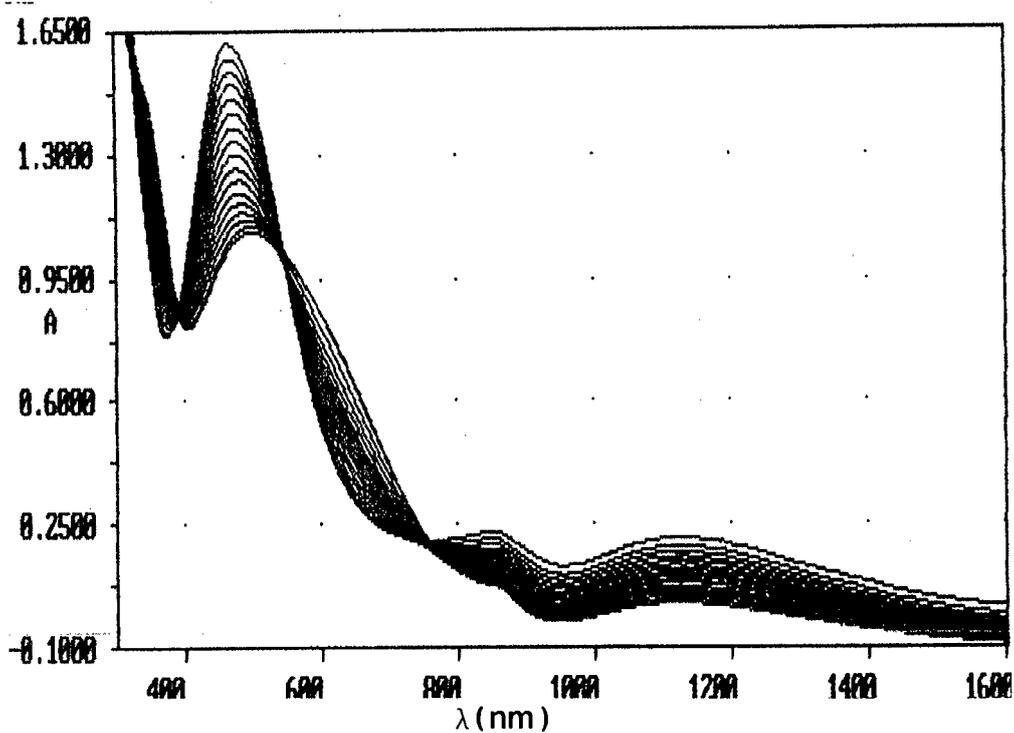


Figura 23: Processo global da oxidação de 0 a 1 V do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$

O complexo de $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})]\text{ClO}_4$ quando em solução contendo traços de água sofre hidrólise. Durante a hidrólise percebe-se claramente o desaparecimento da banda de intervalência indicando que paralelamente ocorre um processo redox. O novo composto que se forma absorve fortemente na região do púrpura, observado, em $\lambda=560\text{nm}$. Esta interconversão foi observada espectroscopicamente e mostrou-se ser um processo sem reações secundárias, visto que nela se incorporam três pontos isobésticos, como mostra a figura 24.

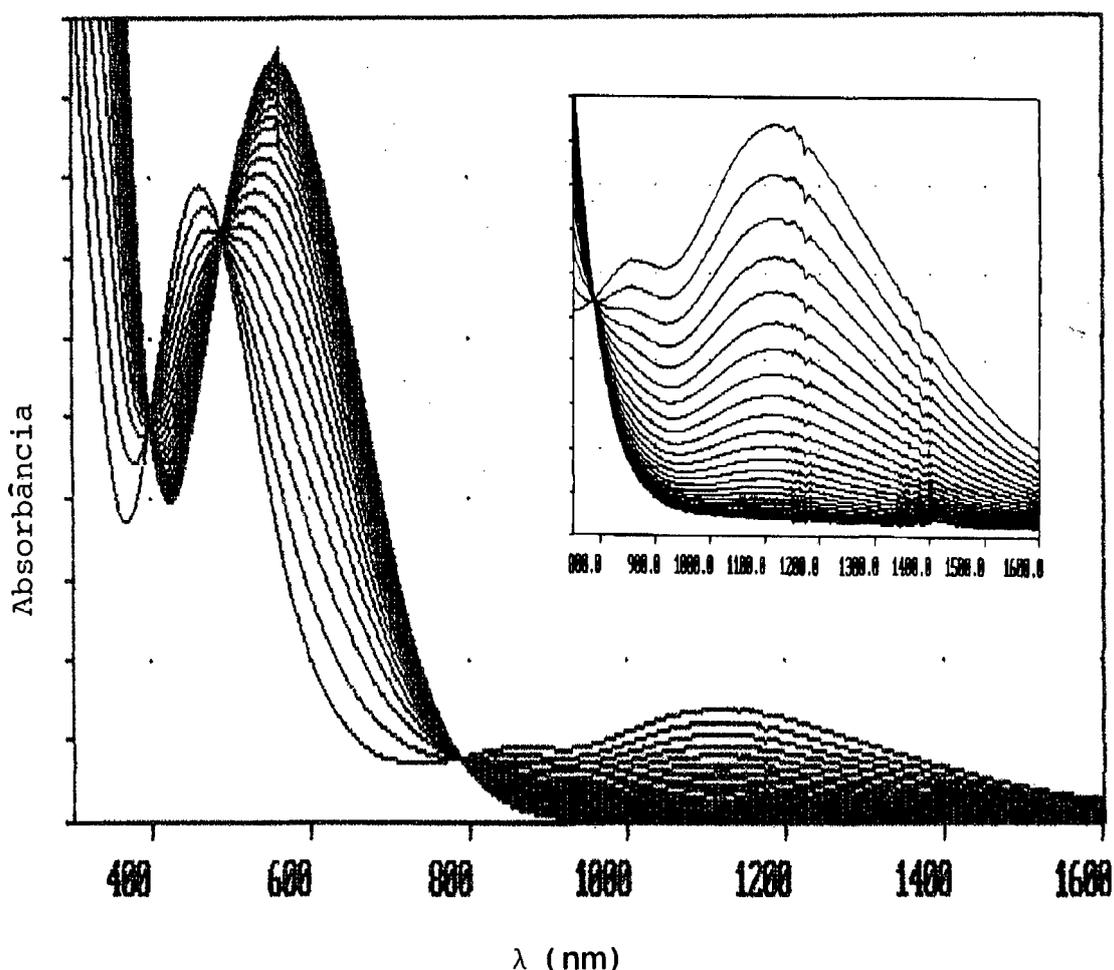


Figura 24: Desdobramento espectral do processo de hidrólise do trímero valência mista $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\lambda=460\text{nm}$ e $\lambda=1116\text{nm}$, originado um novo complexo que absorve em $\lambda=560\text{nm}$, exibindo a cor púrpura.

De posse desse apanhado de análises sobre o complexo, segue uma proposição de como este composto possa estar estruturado:

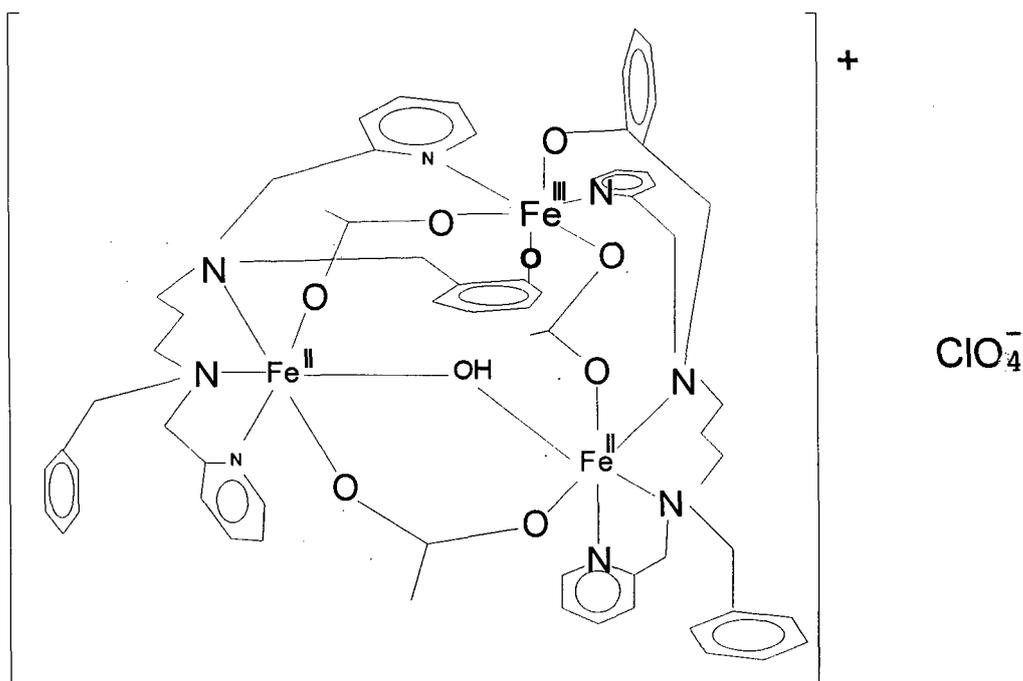


Figura 25: Proposição de arranjo molecular para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BEN})_2(\mu\text{-Ac})_3(\mu\text{-OH})] \text{ClO}_4$

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES

- Dos cristais de $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ foram possíveis coletar mapas de densidade eletrônica por difratometria de raios X para a obtenção da estrutura molecular.
- O complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPHPN})_2(\mu\text{-o})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ por conter uma gaiola adamantana de ferro-oxo envolvido por uma casca orgânica, tornou-se uma importante referência para estudo da ferritina, uma proteína armazenadora de ferro.
- Foi possível a síntese de um novo ligante assimétrico pentadentado, o HBEN
- O complexo de $[\text{Fe}^{\text{II}}_2 \text{Fe}^{\text{III}} (\text{BEN})_2(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-Ac})_3] \text{ClO}_4$ fixou uma valência mista de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ revelada no infravermelho próximo. Esta espécie, em solução, sofre hidrólise/REDOX, sendo que a espécie oxidada apresenta o mesmo cromóforo da forma oxidada das PAPs.

Referências Bibliográficas

1. a) LIPPARD, S. J., -Oxo-Bridged Centers in Biology and Chemistry Angew. Chem., Int.Ed. Engl., v.27, p. 344-353, 1988.

b) LIPPARD, S. J., -The Bioinorganic Chemistry of Rust. Chemistry in Britain, p.222-229, 1986.

2. HEALD, S. M., STERN, E. A., BUNKER, HOLT, B., E. M. and HOLT, S. L., -Structure of the Iron-Containing Core in Ferritin by the Extended X ray Absorption Fine Structure Technique, Journal of the American Chemical Society, v.101:1, p. 67-73, 1979.

3. MURCH, B. P., BOYLE, P. D. and QUE, L. Jr., -Structures of Binuclear and Tetranuclear Iron(III) Complexes as Models for Ferritin Core Formation, J. Am. Chem. Soc., v. 107, p. 6728-6729, 1985.

4. WU, L., PRESSPRICH, M., COPPENS, P. and DEMARCO, M. J., -A New Tetranuclear Iron(III) Complex with an $[Fe_4O_2]$ Core: Synthesis, Structure and Mössbauer Studies of $[Fe_4(\mu_3-O)_2(\mu-O_2CCH_3)_6Cl_2(3-Mepy)_4].CH_3C\equiv N$ (3-Mepy= 3-Methylpyridine), Acta Crystallographica, v. C49, p. 1255-1258, 1993.

5. DRÜECKE, S., WIEGHARDT, K., NUBER, B., WEISS, J., BOMINAAR, E., SAWARYN, A., WINKLER, H. AND TRAUTWEIN, A. X., -A New Oxohydroxoiron(III) Cluster: Crystal Structure, Magnetic Properties, and EXAFS Investigation of $[L_4Fe_4(\mu-O)_2(\mu-OH)_2].H_2O$ (L=1,4,7-Triazacyclononane), Inorg. Chem., v.28, p. 4477-4483, 1989.

6. GRANICK, S. and HAHN, P. F., -Speed of Uptake of Iron by the Liver and its Conversion to Ferritin Iron. J. Biol. Chem., v.155, p. 661-669, 1944.

7. FARRANT, J. L., -An Electron Microscopic Study of Ferritin. Biochem. Biophys. Acta, v.13, p. 569-576, 1954.
8. HARRISON, P. M., -The Structure of Apoferritin: Molecular Size, Shape and Symmetry from X-ray Data. J. Mol. Biol., v.6, p. 404-422, 1963.
9. BIELIG, H. J., KRATKY, O., RONS, G. and WAWRA, H., Small-Angle Scattering of Apoferritin in Solution. Biochem. Biophys. Acta, v. 112, p.110-118, 1966.
10. MASSOVER, W. H., -The Ultrastructure of Ferritin Macromolecules, J. Mol. Biol.(Letters), v.123, p. 721-726, 1978.
11. BOAS, J. F. and WINDOW, B., -Mössbauer Effect in Ferritin. Aust. J. Phys., v.19, p.573-576, 1966.
12. BLAISEI A., CHAPPERT J. and GIRADET J. -Observation par Mesures Magnétiques et Effet Mössbauer d'un Antiferromagnétisme de Grains Fins dans la Ferritine. C. R. Acad. Sci., v. 261, p.2310-2313, 1965.
13. MURRAY, K. S., -Binuclear Oxo-Bridged Iron(III) Complexes. Coord. Chem. Rev., v.12, p.1-22,1974.
14. THICH, J. A., OU, C. C., POWERS, D., VASILIOU, B., MASTROPAOLO, D., POTENYA, J. A. and SCHUGAR, H. J., -Molecular Structure and Magnetic Properties of μ -Dihydroxo-bis[2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] and μ -Dihydroxo-bis[4-hydroxo-2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] Tetrahydrate. J. Am. Chem. Soc., v.98, p.1425, 1976.

15. CHAN, M. K. and ARMSTRONG, W. H., -A Novel Tetranuclear Manganese Complex That Displays Multiple High-Potential Redox Processes. Synthesis, Structure, and Properties of $\{[\text{Mn}_2(\text{TPHPN})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, J. Am. Soc., v. 111, p. 9121-9122, 1989.

16. a) NEEL, L. , Théorie du Paramagnétisme Constant. Application au Manganèse. Compt Rend.Acad. Sc. Paris , v.203, p.304-306, 1936, e referências citadas.

b) GOODENOUGH, J. B., Theory of Covalence in Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$. Phys. Rev. , v.100,p. 564, 1955.

c) KANAMORI, J. Phys. Chem. Solids, v.10, p.87, 1959

17. GORUN, S. M. and LIPPARD, S. J., -Magnetostructural Correlations in Magnetically Coupled (-Oxo)diiron(III) Complexes, Inorg. Chem. , v.30, p. 1625-1630,. 1991.

18. a) DOI, K., ANTAITIS, B. C. and AISEN, P.,-The Binuclear Iron Centers of Uteroferrin and the Purple Acid Phosphatases. Structure and Bonding, v.70,p.1-26,1988.

b) VICENT, J. B., OLIVIER-LILLEY, G. L. and AVERILL, B. A. - Proteins Containing Oxo-Bridged Dinuclear Iron Centers: A Bioinorganic Perspective, Chem. Rev., v. 90, p. 1447-1467, 1990.

c) BRITO, M. A. de, Tese, Univ. Fed. Santa Catarina, 1994

19. ERTHAL, S. M. D., Tese, Univ. Fed. Santa Catarina, 1994.

20. GANTER, C. and ORPEN, A. G., -A New Orthombic Crystal Form of Dichloro[(-)-(R,R)-2,2-dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolane-P,P']platinum,[(R,R)-diop]PtCl₂, Acta Crystallographica, v. C50, p. 507-510, 1994.

21. CECCATO, A. S., Tese, Univ. Fed. Santa Catarina, 1993.

22. NAKAMOTO, K., Infrared spectra of organic and coordination compounds, New York: Ed. John Wiley & Sons, 1970.

23. DICKSON, D. P. E., BERRY, F. J., Mossbauer spectroscopy, Cambridge: Ed. Cambridge University Press, 1986.

24. O'CONNOR, C. J. -Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation, Prog. Inorg. Chem., v.29, p.203-283, 1982.

25. M.B. Robin and P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v.10, p. 247, 1967.