

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

Interações de oxoânions em Complexos Modelos para as
Fosfatases Ácidas Púrpuras Oxidadas.

por

GLEDIR TERESINHA STEIN MARTINS

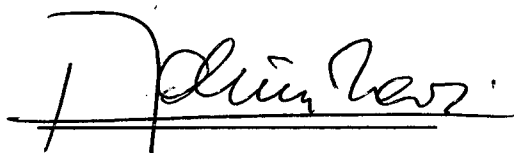
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção de
grau de Mestre em Química.

Agosto de 1996

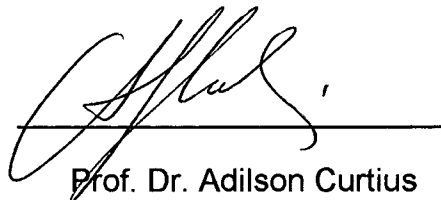
**Interações de oxoânions em Complexos Modelos para as
Fosfatases Ácidas Púrpuras Oxidadas.**

Dissertação aprovada em sua forma final para obtenção do grau de Mestre do curso de Pós graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo orientador e membros da banca examinadora.



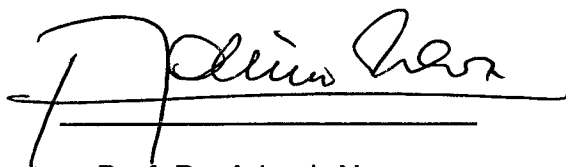
Prof. Dr. Ademir Neves

Orientador



Prof. Dr. Adilson Curtius

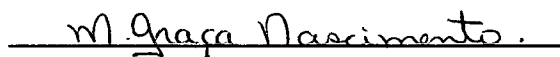
Coordenador do Curso



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Eduardo Stadler



Prof.ª. Dr.ª. Maria da Graça Nascimento

Florianópolis, 23 de agosto de 1996.

Agradecimentos

- Ao prof. Dr. Ademir Neves pela orientação precisa e decisiva.
- Aos profs. Drs. Marcos Aires de Brito, Augusto Suzin Ceccato, Ivo Vencato, Valderes Drago, Eduardo Stadler e Maria da Graça Nascimento pelo auxílio na obtenção dos dados e discussão dos resultados.
- A Melânia Tamanini da Costa Pereira, Claudio Nazari Verani, Claudia Mara Pereira e Adolfo Horn Junior pela amizade e companheirismo.
- Aos colegas do Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia.
- A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.
- Aos Funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e da Central de Análises.
- À minha Mãe, meu Pai (*i.m.*), minhas irmãs Glaci e Gleci pelo apoio incondicional.

*Dedico este trabalho ao Sadi e
agradeço pela paciência, incentivo,
carinho e principalmente o amor
durante todos os nossos dias.*

RESUMO

Uma série de complexos binucleares de ferro (III), contendo a unidade estrutural $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-XO}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}$ foram sintetizados e suas propriedades foram investigadas. A estrutura cristalina do complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi determinada através de cristalografia de raios X, o qual cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a=10.477(1)\text{ \AA}$, $b=11.431(2)\text{ \AA}$, $c=20.486(3)\text{ \AA}$, $\alpha=76.83(1)^\circ$, $\beta=87.73(1)^\circ$, $\gamma=72.30(1)^\circ$, $V=2274.8(6)\text{ \AA}^3$ e $Z=2$.

Os complexos obtidos foram caracterizados através de espectroscopia eletrônica, espectroscopia Mössbauer, voltametria cíclica e também magnetoquímica (para os complexos $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Todos os complexos apresentam colorações intensas devido a presença de processos de transferência de carga do tipo $\pi_{\text{fenolato}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Os voltamogramas cíclicos exibem uma onda, referente ao par redox $\text{Fe}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Os espectros Mössbauer indicam a presença de dois centros de ferro (III) alto-spin, os quais são confirmados através das medidas magnéticas.

Propõe-se as estruturas para os complexos $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ baseado nas caracterizações e também nos complexos descritos por *Neves et al*^(11,17) e *Krebs et al*⁽¹⁸⁾.

ABSTRACT

A series of binuclear diiron (III) complexes, which contains the $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-XO}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}$ structure unity, were synthesized and their physicochemical properties have been investigated. The crystal structure of the complex $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been determined by X-ray crystallography which crystallize in triclinic system, space group $P\bar{1}$, $a=10.477(1)\text{\AA}$, $b=11.431(2)\text{\AA}$, $c=20.486(3)\text{\AA}$, $\alpha=76.83^\circ$, $\beta=87.73^\circ$, $\gamma=72.30^\circ$, $V=2274.8(6)\text{\AA}^3$ and $Z=2$.

The complexes obtained were characterized by electronic spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, cyclic voltammetry and also magnetochemistry (for $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ complexes).

All the complexes show intense colors attributed to phenolate-to-iron(III) charge transfer transition. The cyclic voltammetry show one quasi-reversible wave, which is ascribed to the $\text{Fe}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$ redox couple. The Mössbauer spectra indicate the presence of two iron (III) centers, high-spin, which are confirmed by the magnetochemistry measurements.

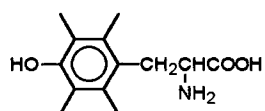
The structures for the other complexes are proposed based on characterizations and also in the structures of the complexes described by *Neves et al*^(11,17) and *Krebs et al*⁽¹⁸⁾.

Abreviações:

Ag/AgCl	eletrodo referência de prata/cloreto de prata
<i>Bovine spleen</i>	enzima encontrada no pâncreas bovino
Brine	solução 0,1M de NaHCO ₃ saturada com NaCl
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
ΔE_Q	desdobramento quadrupolar
δ mm/s	deslocamento isomérico
δ	deformação angular
ν	energia média das bandas de transferência de carga
EPR	ressonância paramagnética eletrônica
Et ₃ N	triethylamina
EXAFS	estrutura extendida de absorção de raios X
E _p	potencial de pico
ϵ	coeficiente de extinção molar
Fc ⁺ /Fc	par redox ferroceno/ferrocínio
HBPA	(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina
H ₃ BBPMP	2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil]metilfenol
J	constante de acoplamento magnético

kDa	quilo Dalton
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda na absorbância máxima
MeCN	acetonitrila
MeOH	metanol
MB	Magneton de Bohr
μ_{eff}	momento magnético efetivo
μ	coeficiente de absorção
NHE	eletrodo normal de hidrogênio
NBu ₄ PF ₆	hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
PAP	Fosfatase Ácida Púrpura
P _i	fosfato inorgânico
P.M.	peso molecular
$\rho_{\text{calc.}}$	densidade calculada
TCLM	transferência de carga ligante → metal
THF	tetrahidrofurano

Tirosina



TIP	paramagnetismo independente da temperatura
<i>Uteroferrina</i>	enzima extraída da secreção do útero de suínos
Uf _o	uteroferina oxidada
Uf _r	uteroferina reduzida
W ₁	largura de linha
W ₂	largura de linha
χ_M	susceptibilidade molar magnética
X _{para}	impurezas magnéticas

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução	01
1.1. Fosfatases Ácidas Púrpuras.....	01
1.2. Interação das Fosfatases Ácidas Púrpuras com oxoânions.....	05
1.3. Objetivos.....	10
Capítulo 2: Parte Experimental	11
2.1. Técnicas Empregadas.....	11
2.1.1. Análise Elementar.....	11
2.1.2. Espectroscopia Infravermelho.....	11
2.1.3. Espectroscopia Eletrônica.....	11
2.1.4. Voltametria Cíclica.....	11
2.1.5. Espectroscopia Mössbauer.....	12
2.1.6. Análise Cristalográfica por Difração de Raios X.....	12
2.1.7. Medidas Magnéticas.....	12
2.1.8. Materiais.....	13
2.2. Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)aminometil]4-metilfenol H ₃ BBPMP.....	14

2.3. Síntese dos Compostos de Coordenação.....	16
2.3.1. Síntese de bis(μ -cromato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)aminometil] 4-metilfenolato) Diferro(III) de Sódio Na[Fe ₂ (BBPMP)(CrO ₄) ₂]NaHCrO ₄ .6H ₂ O.....	16
2.3.2. Síntese de bis(μ -molibdato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)aminometil]4-metilfenolato Diferro(III)] de Sódio Na[Fe ₂ (BBPMP)(MoO ₄) ₂]CH ₃ OH.10H ₂ O.....	18
2.3.3. Síntese de bis(μ -fosfato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) aminometil] 4-metilfenolato Diferro(III) de Sódio Na[Fe ₂ (BBPMP)(HPO ₄) ₂]2CH ₃ OH.....	20
2.3.4. Síntese de bis(μ -arsenato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) aminometil] 4-metilfenolato Diferro(III) de Sódio Na[Fe ₂ (BBPMP)(HAsO ₄) ₂]CH ₃ OH.2H ₂ O.....	22
2.3.5. Síntese de bis(μ -vanadato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) aminometil] 4-metilfenolato Diferro(III) de Amônio NH ₄ [Fe ₂ (BBPMP)(HVO ₄) ₂]4CH ₃ OH.2H ₂ O.....	24
Capítulo3: Resultados e Discussão.....	26
3.1. Estrutura Cristalina do Complexo ânion [Fe ₂ (BBPMP)(CrO ₄) ₂] ⁻	26
3.2. Espectroscopia Eletrônica.....	41
3.3. Voltametria Cíclica.....	47
3.4. Correlação Espectroscopia Eletrônica e Voltametria Cíclica.....	51
3.5. EspectroscopiaMössbauer.....	53

3.6. Medidas Magnéticas.....	60
3.7. Estrutura Proposta para os complexos.....	64
Capítulo 4: Conclusões.....	66
Referências Bibliográficas.....	67

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Fosfatases Ácidas Púrpuras - PAP's

Fosfatases Ácidas Púrpuras são metaloenzimas que catalisam a hidrólise de ésteres de fosfato em pH's ácidos (pH=5). As Fosfatases Ácidas Púrpuras ocorrem sob duas formas: a forma oxidada possui centros Fe_2^{III} , de coloração púrpura com $\lambda_{m\acute{a}x}=550-570$ nm, apresenta um ombro no UV-próximo entre 315-320 nm e a forma reduzida possui centros $Fe^{III} Fe^{II}$, de coloração rosa com $\lambda_{m\acute{a}x}=505-515$ nm, apresenta um ombro menos definido em 310 nm⁽¹⁾, ambas formas apresentam coeficiente de absortividade molar na faixa de 4000 $M^{-1} cm^{-1}$.

Estudos de compostos modelos de Fe^{III} indicam valores de coeficiente de absortividade molar (ϵ) entre 1000 - 2000 $M^{-1} cm^{-1}$ por grupo de fenolato coordenado ao centro metálico.⁽²⁾ A cor púrpura característica destas enzimas é resultado de processos de transferência de carga do tipo tirosinato $\rightarrow Fe^{III}$.

A interconversão entre as formas reduzida e oxidada, e por apresentarem coeficiente de extinção molar semelhantes, sugerem que o grupo tirosinato esteja coordenado apenas ao centro que não sofre redução⁽³⁾. Não foram encontradas evidências de estiramento Fe-O-Fe.⁽⁴⁾ A conversão da forma oxidada para a forma reduzida é obtida pela ação de redutores brandos.^(3,4)

As Fosfatases Ácidas Púrpuras são encontradas em animais e em plantas. Em animais são encontradas no fluido uterino de suínos, baço de bovinos, de ratos e do homem e apresentam em seu sítio ativo dois átomos de ferro. Estas metaloenzimas apresentam peso molecular em torno de 35 kDa com estrutura peptídica monomérica.^(3,4)

* As Fosfatases Ácidas Púrpuras encontradas em plantas apresentam sítios bimetálicos com ferro e manganês (metaloenzima encontrada na batata doce) ou ferro e zinco (encontrada em feijões).⁽³⁾ Estes sítios ativos não possuem esfera de coordenação muito diferente daqueles que apresentam dois átomos de ferro. Estas metaloenzimas apresentam peso molecular em torno de 111 kDa com estrutura homodimérica.⁽⁵⁾

Os espectros Mössbauer das espécies oxidadas da PAP Bovina e da *Uteroferrina* apresentam deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares que caracterizam dois sítios distintos de Fe^{3+} (Tabela 1.1 - Figura 1.1). Os parâmetros obtidos para a PAP Bovina e para a *Uteroferrina* são aproximadamente os mesmos, porém distintos das formas sem fosfato. Para as espécies reduzidas mostram a presença de um centro $Fe^{II} Fe^{III}$.^(3,4,6)

Os potenciais de redução da *Uteroferrina* foram determinados através de métodos coulométricos, a diversos pH's, por Wang e colaboradores.⁽⁷⁾ O potencial de redução para $Fe_2^{III} / Fe^{II} Fe^{III}$ é de +0,367 V vs NHE a pH=5, pH ótimo de atuação da metaloenzima e +0,306 V vs NHE a pH=6.

Uma comparação entre os potenciais de redução da *Uteroferrina* com os de outras proteínas como hemeretrina, metanomonooxigenase, ribonucleotídeo redutase e de compostos modelos de estrutura conhecida, observa-se para a *Uteroferrina* um potencial muito positivo, o que vai de encontro com uma

ponte μ -hidroxo⁽⁷⁾ e ausência de ligantes tirosinato no centro de ferro o qual é reduzido.⁽⁸⁾

Medidas magnéticas têm sido reportadas com valores de $-J$ entre 10 e 20 cm^{-1} para a forma oxidada⁽²⁾ sugerindo pontes μ -hidroxo e $-J$ entre 5 e 11 cm^{-1} para a forma reduzida.^(3,4)

Tabela 1.1: Parâmetros de Espectroscopia Mössbauer das Fosfatases Ácidas Púrpuras e seus complexos de fosfato.^(3,4)

Forma	T (K)	δ_A	ΔE_{QA}	δ_B	ΔE_{QB}
$\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{III}}$	4,2	0,51	1,03	0,54	1,36
	100	0,47	0,99	0,53	1,32
$\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{III}} \text{PO}_4^{2-}$	4,2	0,52	1,02	0,55	1,38
	77	0,52	0,90	0,58	1,40
$\text{Fe}^{\text{II}}_A \text{Fe}^{\text{III}}_B$	77	1,17	2,65	0,67	1,27
	119	1,22	2,83	0,53	1,78
$\text{Fe}^{\text{II}}_A \text{Fe}^{\text{III}}_B \text{PO}_4^{2-}$	119	0,54	0,78	1,23	2,76

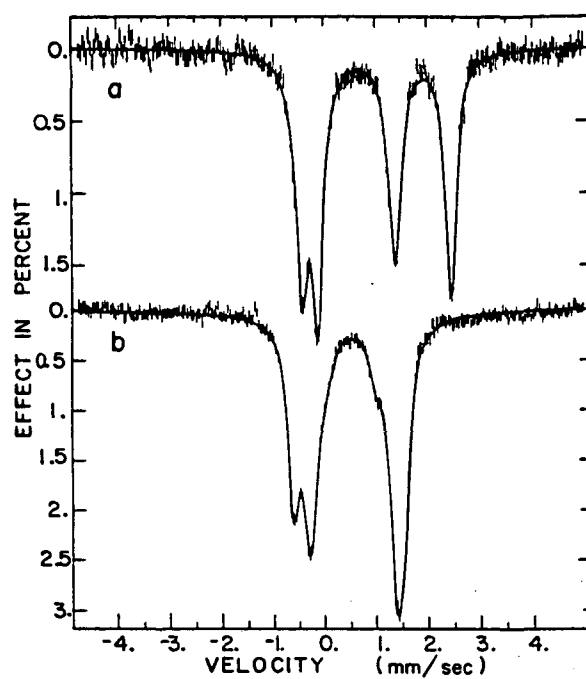


Figura 1.1: Espectros Mössbauer da *Uteroferrina*, forma reduzida à 185 K (a) e forma oxidada à 10 K (b).

1.2 Interação das PAP's com oxoânions

A *Uteroferrina*, em sua forma reduzida é sensível a uma série de agentes, os quais perturbam suas propriedades óticas e/ou magnéticas.^(3,9,10)

A interação da enzima com o oxoânion fosfato, um inibidor e produto da sua atividade, mostra através da espectroscopia ótica uma espécie com absorção máxima entre 535 - 540 nm a qual ainda exibe atividade enzimática e é rapidamente gerada quando da adição de fosfato a proteína rosa de pH=4,9.

A espectroscopia Mössbauer mostra um centro de valência mista, sendo um intermediário transitório entre as formas completamente reduzida e oxidada. Este complexo com centros binucleares de $Fe^{III}Fe^{II}$ pode justificar a persistência da atividade enzimática na *Uteroferrina* tornando-se púrpura pela adição de fosfato.

A comparação da *Uteroferrina* com a *Bovine Spleen* quando na reação de adição de fosfato têm sido usada para demonstrar a perda paralela da atividade enzimática, transferência de absorção máxima no visível e a menor intensidade no sinal do EPR, o que sugerem uma ligação do fosfato acoplada com o centro binuclear da enzima oxidada, e não provém da evidência de intermediário paramagnético enzima-fosfato.

Sob exposição ao ar, a absorção máxima da espécie intermediária uteroferrina-fosfato favorece a mudança no comprimento de onda que é característico do complexo oxidado enzima-fosfato e estabiliza em 550 nm. Esta forma final é enzimaticamente inativa, exibe parâmetros Mössbauer esperados para centros de Fe_2^{III} e distintos daqueles observados para a *Uteroferrina* com fosfato livre. De acordo com a cor e atividade do EPR,

inicialmente o complexo Uteroferrina-fosfato se assemelha ao complexo Uteroferrina-fosfato oxidado, mas ambos diferem na atividade catalítica e afinidade por fosfato. Considerando que o complexo Uteroferrina-fosfato oxidado é irreversível, o complexo inicial Uteroferrina-fosfato pode ser dissociado por gel filtração para regenerar a enzima natural. Um esquema apropriado para racionalizar as observações acima envolvendo dois complexos distintos de fosfato é exibido a seguir :



Onde:

Uf_r = Uteroferrina reduzida

P_i = Fosfato inorgânico

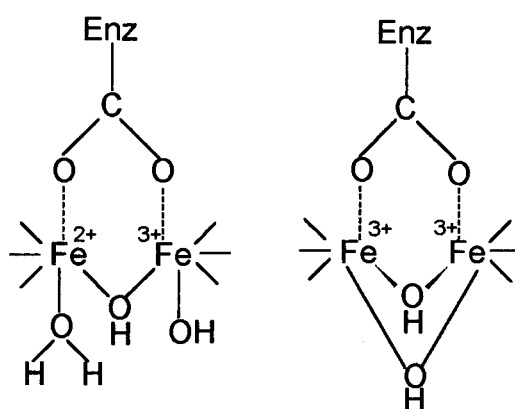
$Uf_r \cdot P_i$ = Complexo reversível Uteroferrina reduzida-fosfato

$Uf_o \cdot P_i$ = Complexo Uteroferrina-fosfato oxidado

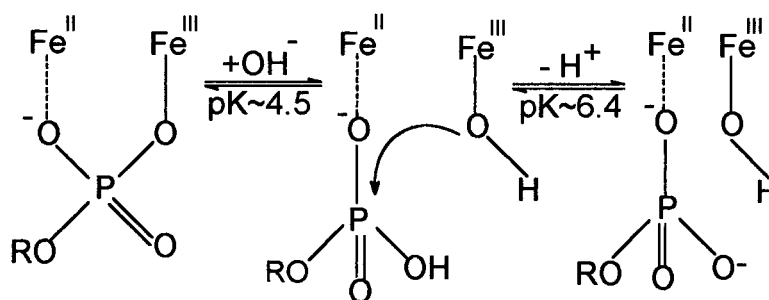
O complexo inicialmente formado é reversível, esta espécie pode ser o complexo Uteroferrina-fosfato reduzido, demonstrado através de estudos de Mössbauer, contém a unidade diferro com valência mista. Estes complexos com valência mista oxidam quando expostos ao ar, formando o complexo Uteroferrina-fosfato oxidado.

Estudos realizados por *Witzel e colaboradores*⁽¹⁰⁾ na *Bovine Spleen*, em presença ou ausência de fosfato, mostram que os mesmos possuem uma dependência acentuada do pH e sugerem a presença de grupos OH coordenados ao sítio ativo da enzima (Esquema 1). Devido a esse fato, o grupo fosfato coordenaria ao centro de Fe^{II} de forma monodentada, em pH=5 (faixa de alta atividade), substituindo o grupo aquo. Como o centro de Fe^{III} possui um

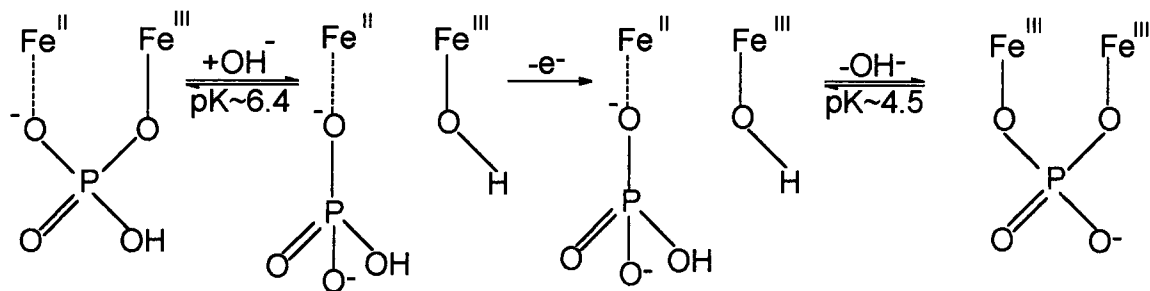
grupo OH coordenado, a coordenação do fosfato na forma de ponte estaria prejudicada. Esta coordenação monodentada do fosfato permite a troca de substrato ligado ao sítio ativo da enzima. Reduzindo-se o pH abaixo de 4.5, induz-se a saída do grupo OH (do Fe^{III}) e efetua-se a coordenação do fosfato como ponte (Esquema 2). Da mesma maneira a oxidação do centro de Fe^{II} a Fe^{III} reduz o pK da segunda protonação do fosfato de 6.4 para 4.5, com a consequente coordenação como ponte, e a perda da atividade da enzima (Esquema 3).⁽¹⁰⁾



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

Os espectros eletrônicos da *Bovine Spleen* das formas oxidada e reduzida, na presença ou ausência de fosfato, mostram uma grande dependência do pH.

A forma oxidada da *Bovine Spleen*, sem fosfato, apresenta $\lambda_{m\acute{a}x} = 558$ nm em pH = 3 - 5.5 e $\lambda_{m\acute{a}x} = 545$ nm em pH > 6. Na forma oxidada em presença de fosfato exibe uma variação de $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 536 nm a pH = 6 para $\lambda_{m\acute{a}x} = 547$ nm a pH = 3.5, com um pk aparente de 4.5 (Figura 1.2 (a)).⁽¹⁰⁾

A forma reduzida da *Bovine Spleen*, sem fosfato apresenta $\lambda_{m\acute{a}x} = 515$ nm a pH = 6.1 e $\lambda_{m\acute{a}x} = 527$ nm a pH = 3.5. Na presença de fosfato, a forma reduzida exibe $\lambda_{m\acute{a}x} = 560$ nm a pH = 3 e $\lambda_{m\acute{a}x} = 519$ nm a pH = 6.1 (Figura 1.2 (b)), com um pk em torno de 4.6.⁽¹⁰⁾

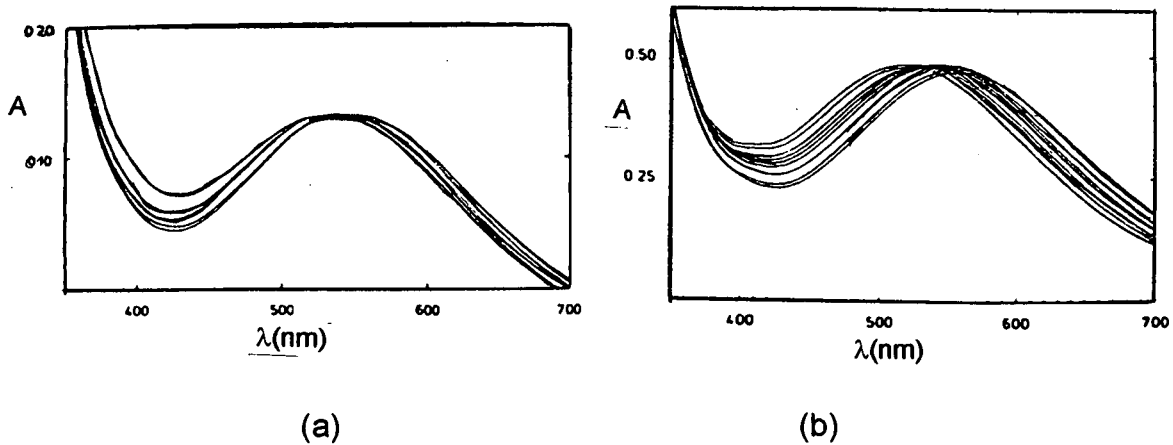


Figura 1.2: Dependência do pH nos espectros eletrônicos da *Bovine Spleen* com fosfato. (a) Forma oxidada - pH=3.5 - 5. (b) Forma reduzida - pH= 3.1 - 6.1.⁽¹⁰⁾

A interação de oxoânions com a *Bovine Spleen* na forma oxidada ($\lambda_{\text{máx}}=558$ nm), produz um deslocamento hipsocrômico no espectro eletrônico, conforme são observados nos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (Tabela 1.2).

Tabela 1.2: Deslocamento da absorção máxima no espectro visível da *Bovine Spleen* quando interage com oxoânions.⁽¹⁰⁾

OXOÂNION	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Molibdato	539
Fosfato	540
Arsenato	536
Vanadato	535
Sulfato	546

1.3 Objetivos

Interação de oxoânions como ligantes ponte em complexos modelos das PAP-XO₄.

Partindo-se do complexo precursor [Fe₂^{III}(BBPMP)(CH₃COO)₂][ClO₄]⁽¹¹⁾, (onde H₃BBPMP é o ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil] 4-metilfenol) e reagir com oxoânions do tipo XO₄²⁻ (sendo XO₄²⁻ : CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, HPO₄²⁻, HAsO₄²⁻ e HVO₄²⁻).

Comparar as propriedades físico-químicas dos complexos sintetizados com a PAP-XO₄.

CAPÍTULO 2 : PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Técnicas Empregadas

2.1.1 Análise Elementar

As análises elementares foram efetuadas na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC, em um Analisador Elementar CHN - Perkin Elmer 2400.

2.1.2 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho foram efetuados na Central de Análises do Departamento de Química - UFSC em Espectrofotômetro Infravermelho FT Perkin Elmer 16 PC na região de 4000 à 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio - grau espectroscópico.

2.1.3 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram efetuados no laboratório QMC-213 em um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer, acoplado a um microcomputador PC-AT-286 e impressora Okidata Microline 320. As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) foram calculados através da Lei de Lambert-Beer ($A=\epsilon.b.c$).

2.1.4 Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no laboratório QMC-213 em um potenciostato-galvanostato da Princeton Applied Research (PAR) modelo 273, acoplado a um microcomputador PC-AT-286 e plotadora HP-7475.

Utilizou-se célula eletrolítica com sistema de três eletrodos: a) eletrodo

de trabalho (eletrodos planares de carbono e platina BAS), b) eletrodo auxiliar (fio de platina) e c) eletrodo de referência (Ag/AgCl).

Todas as medidas foram precedidas de uma varredura na faixa de potencial de interesse, em soluções contendo apenas o eletrólito (NBu_4PF_6) com concentração em torno de 0.1 M, sob argônio ultra-puro (99,999%), para obtenção da linha base. Utilizou-se como padrão interno, o par redox ferroceno/ferrocínio (Fc^+/Fc), em todas as medidas.⁽¹²⁾

2.1.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física pelo Prof. Dr. Valderes Drago - UFSC. Todas as análises foram efetuadas em uma fonte de Co em matriz de Rh com atividade de 24 mCi, utilizando-se nitroprussiato de sódio como calibrador.

As medidas a baixas temperaturas foram efetuadas com auxílio de criostato constituído de uma barra cilíndrica de cobre imersa em nitrogênio líquido. O controle da temperatura foi realizado através de termopares.⁽¹³⁾

2.1.6 Análise Cristalográfica por Difração de Raios X

Os dados foram coletados em um Difratorômetro Automático de Raios X para monocristais Enraf Nonius CAD-4. O tratamento dos dados foram realizados pelo Prof. Dr. Ivo Vencato do Departamento de Química - UFSC.

2.1.7 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram efetuadas no Instituto de Físico-Química, Technische Hochschule, Darmstad - Alemanha , em Balança de Faraday : eletrobalança D-200, Magnetron da Bruker BE 25 e como fonte de alimentação

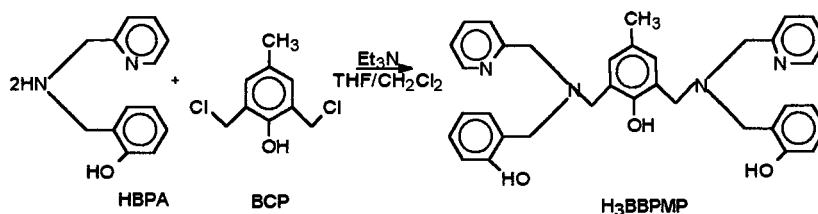
B-Mn 165/45 também da Bruker. Como sistema de refrigeração foi utilizado um criostato Jeybold-Haraeus VNH 300, com fluxo de hélio.

2.1.8 Materiais

Os reagentes e solventes utilizados para as sínteses e purificações dos ligantes e complexos foram utilizados sem prévia purificação. Para as caracterizações dos complexos utilizou-se solventes de grau espectroscópico, secos em peneira molecular. Na obtenção de atmosfera inerte utilizou-se argônio ultra-puro (99,999%). A cromatografia rápida em coluna foi realizada pelo método de L.M. Harwood.⁽¹⁴⁾ Para cromatografia em camada delgada, as placas foram preparadas com sílica Riedel-de Haën (5-40 μm) e reveladas com vapor de iodo.

2.2 Síntese do Ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-amlnome-til]4-metilfenol - H₃BBPMP⁽¹¹⁾

O ligante H₃BBPMP foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



O ligante H₃BBPMP foi obtido por substituição nucleofílica do 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (BCP)⁽¹⁵⁾ com (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina (HBPA)⁽¹¹⁾, em meio básico.

A uma solução contendo 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (BCP)⁽¹⁵⁾ (4.76g;23.2mmol) em 20 mL de diclorometano, sob agitação, foi adicionado gota-a-gota uma mistura de (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina, HBPA⁽¹¹⁾ (10.0g;46.7mmol), trietilamina (9.38g;92.8mmol) em 30 mL de tetrahidrofurano. A reação foi mantida à temperatura ambiente por mais 30 minutos, sob agitação magnética. Acrescentou-se então 500 mL de água destilada à mistura e o ligante foi filtrado e dissolvido em diclorometano. A solução do ligante foi lavada com Brine e seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada sob vácuo e concentrada em rota evaporador. O ligante precipitou na forma de um sólido branco em isopropanol e foi seco sob vácuo.

Rendimento: 6.50g (50%)

Ponto de Fusão:167-168°C (teórico e experimental)

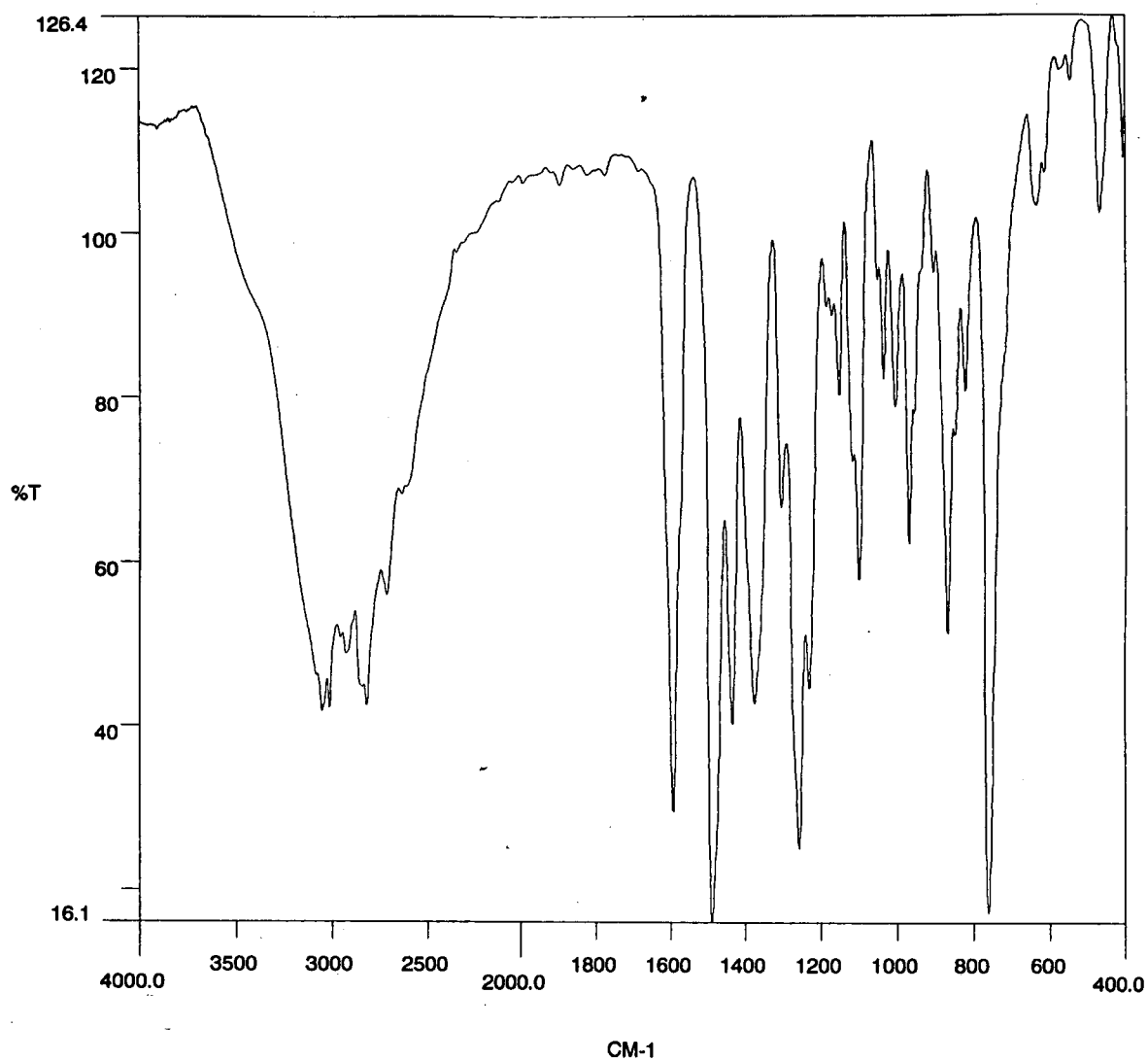


Figura 2.1: Espectro infravermelho do ligante H₃BBPMP, em patilha de KBr

Uma das banda que caracteriza o ligante é observada em 1374 cm⁻¹ e refere-se a deformação angular fora do plano dos grupos OH dos fenóis. Quando o ligante está coordenado esta banda desaparece.⁽¹⁶⁾

2.3 Síntese dos Compostos de Coordenação

2.3.1 Síntese de bis(μ -cromato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil] 4-metilfenolato) Diferro(III) de Sódio, $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi obtido a partir do complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{ClO}_4]$ que foi sintetizado e caracterizado por *M.A. de Brito*.⁽¹¹⁾

A uma solução de $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{ClO}_4]$ (0.4g;0.5mmol) em 30 mL de metanol (sol. azul), sob agitação. Foi adicionado Na_2CrO_4 (0.16g;1mmol) sob leve aquecimento (40°C), por trinta minutos, a solução tornou-se púrpura. Ao atingir a temperatura ambiente o precipitado foi filtrado, após três dias obteve-se, a partir da solução mãe, monocristais adequados para análise por Difração de Raios X.

Rendimento: 0.40g (81.6%)

Análise Elementar: $\text{Fe}_2\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Cr}_3\text{Na}_2$

P.M. = 1172.42 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	35.85%	3.95%	4.78%
Encontrado	37.49%	4.06%	4.91%

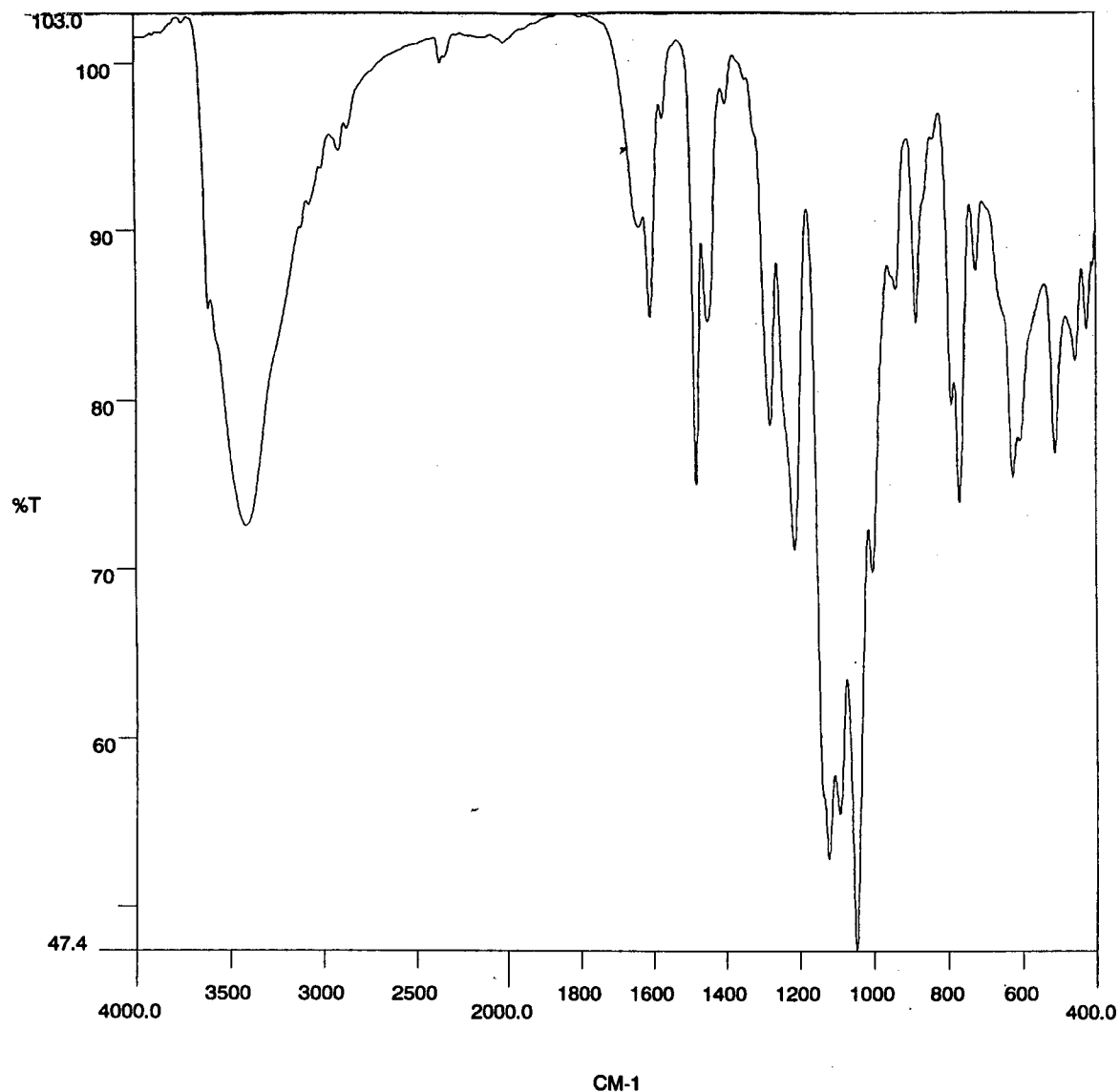


Figura 2.2: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para



O espectro infravermelho exhibe três bandas (simetria local C_{2v}) entre 1044 e 1120 cm^{-1} , referentes aos estiramentos do tipo Cr-O no CrO_4^{2-} como ponte. O NaHCrO_4 não coordenado deve aparecer encoberto junto aos estiramentos do CrO_4^{2-} ponte. A ausência da banda em 1374 cm^{-1} (típica do $\delta(\text{OH})$ no ligante livre) evidencia a coordenação do ligante BBPMP^{3-} , as demais bandas referem-se ao ligante. ⁽¹⁶⁾

2.3.2 Síntese de $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2](\text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O})$

O complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2](\text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O})$ foi obtido a partir de uma solução de $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{ClO}_4]^{(1)}$ (0.4g;0.5mmol) em 30 mL de metanol (solução azul), sob agitação. Foi adicionado $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.24g;1mmol), sob leve aquecimento (40°C), por trinta minutos, a solução tornou-se púrpura. Ao atingir a temperatura ambiente o precipitado foi filtrado. Após cinco dias, obteve-se a partir da solução mãe monocristais, os quais não foram adequados para análise por Difração de Raios X.

Rendimento: 0.45g (91.8%)

Análise Elementar : $\text{Fe}_2\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{O}_{22}\text{Mo}_2\text{Na}_1\cdot \text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

P.M.= 1224.43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	35.18%	4.68%	4.56%
Encontrado	32.76%	4.70%	4.34%

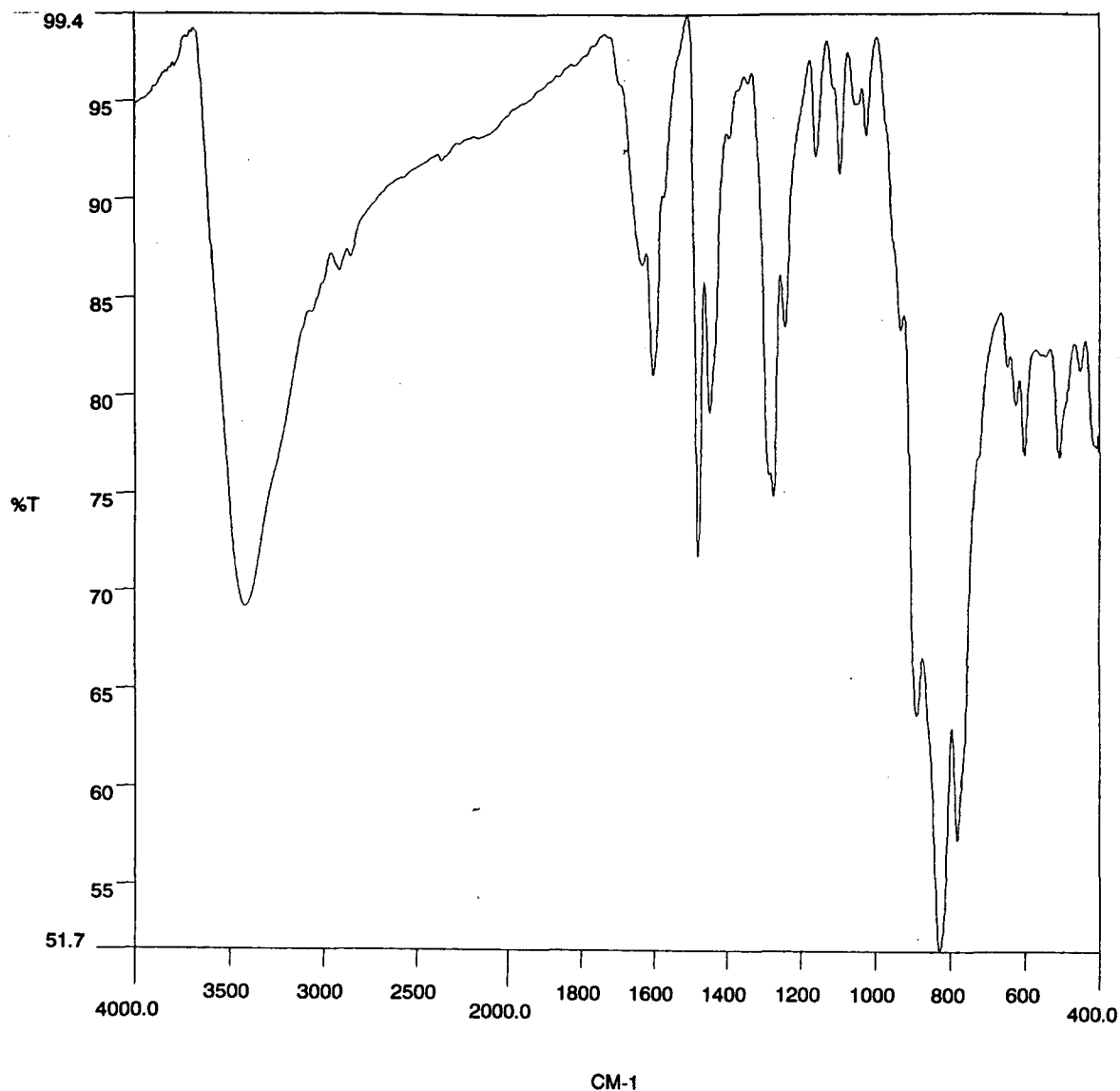


Figura 2.3: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

O espectro infravermelho exibe três bandas (simetria local C_{2v}) entre 778 e 890 cm^{-1} , referentes aos estiramentos do tipo Mo-O no MoO_4^{2-} como ponte, as demais bandas são referentes ao ligante.⁽¹⁶⁾

**2.3.3 Síntese de bis(μ -fosfato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-aminometil] 4-metilfenolato) Diferro (III) de Sódio,
Na[Fe₂(BBPMP)(HPO₄)₂]2CH₃OH**

O complexo Na[Fe₂(BBPMP)(HPO₄)₂]2CH₃OH foi obtido a partir de uma solução de [Fe₂(BBPMP)(CH₃COO)₂][ClO₄]⁽¹¹⁾ (0.4g;0.5mmol) em 30 mL de metanol (solução azul), sob agitação. Foi adicionado Na₂HPO₄(0.14g;1mmol), após refluxo por cerca de quatro horas, a solução tornou-se púrpura. Ao atingir a temperatura ambiente o precipitado foi filtrado. Obteve-se um precipitado microcristalino.

Rendimento:0.35g (71.4%)

Análise Elementar: Fe₂C₃₇H₄₃N₄O₁₃P₂Na₁.2CH₃OH

P.M.=948.40 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	46.86%	4.57%	5.91%
Encontrado	46.45%	4.63%	5.87%

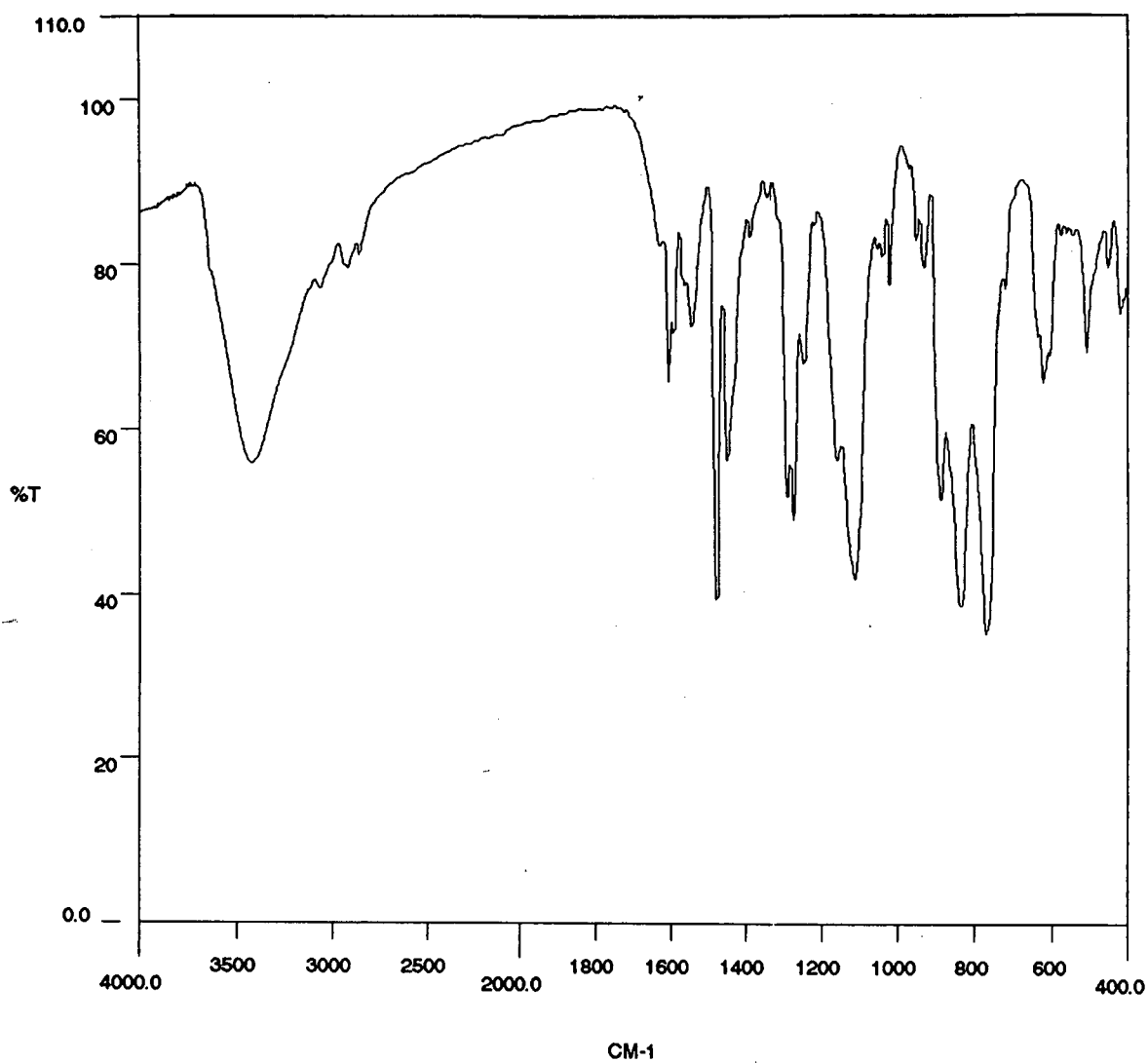


Figura 2.4: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$

O espectro infravermelho exibe três bandas (simetria local C_s) entre 770 e 886 cm^{-1} , referentes aos estiramentos do tipo P-O no HPO_4^{2-} como ponte. As demais bandas referem-se ao ligante.⁽¹⁶⁾

**2.3.4 Síntese de bis(μ -arsenato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) aminometil] 4-metilfenolato) Diferro (III) de Sódio,
Na[Fe₂(BBPMP)(HAsO₄)₂]CH₃OH.2H₂O**

O complexo Na[Fe₂(BBPMP)(HAsO₄)₂]CH₃OH.2H₂O foi obtido a partir de uma solução de [Fe₂(BBPMP)(CH₃COO)₂][ClO₄]⁽¹¹⁾ (0.4g;0.5mmol) em 30 mL de metanol (solução azul), sob agitação. Foi adicionado Na₂HAsO₄.7H₂O (0.31g;1mmol), após refluxo por cerca de quatro horas, a solução tornou-se púrpura. Ao atingir a temperatura ambiente o precipitado foi filtrado. Obteve-se um precipitado microcristalino.

Rendimento: 0.35g (71.4%)

Análise Elementar: Fe₂C₃₆H₄₃N₄O₁₄As₂Na₁.CH₃OH.2H₂O

P.M.=1040.28 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	41.54%	4.17%	5.39%
Encontrado	41.49%	4.15%	5.31%

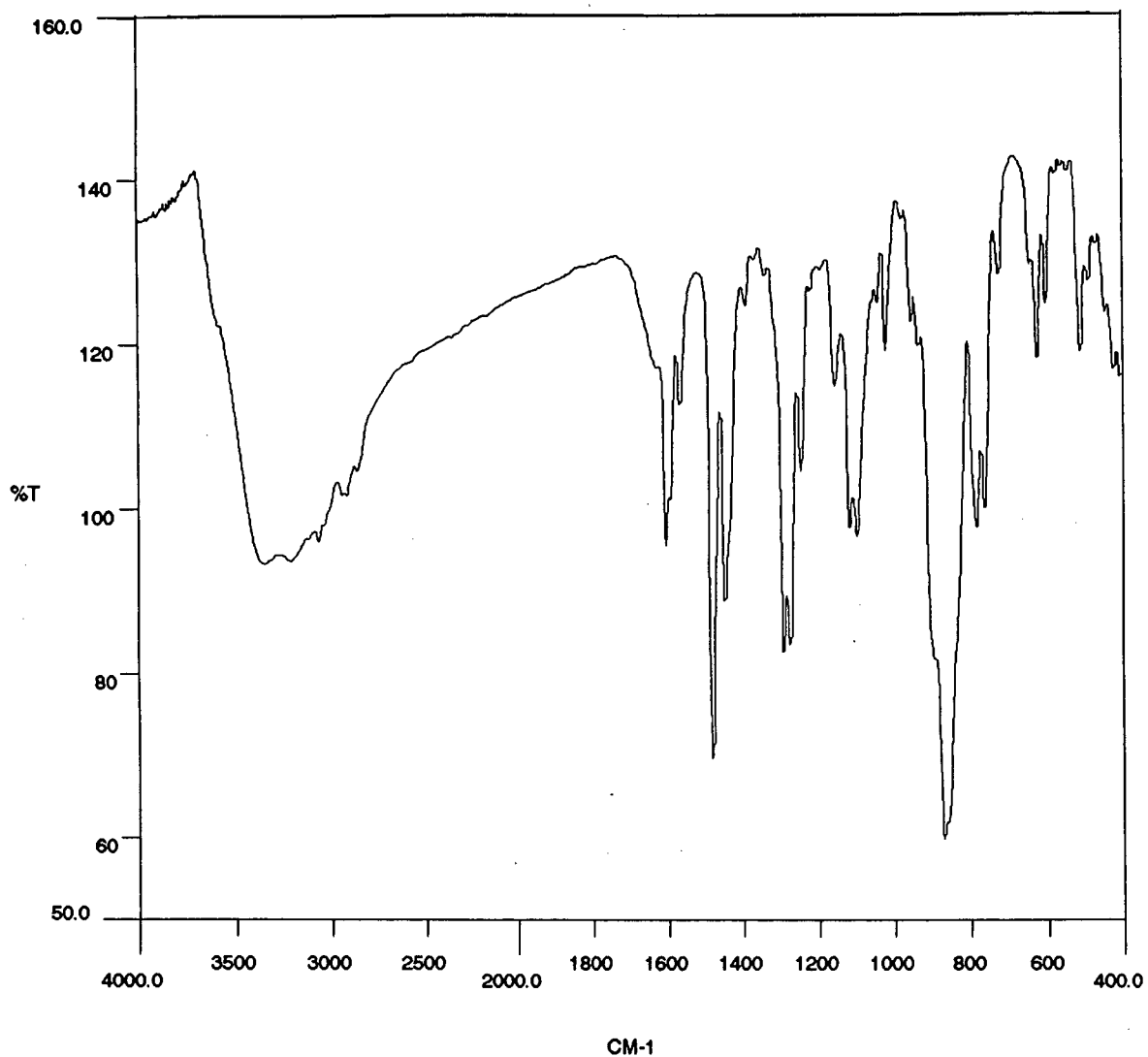


Figura 2.5: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro de infravermelho exibe três bandas (simetria local C_s) entre 762 e 870 cm^{-1} referentes aos estiramentos do tipo As-O no HAsO_4^{2-} como ponte. As demais bandas referem-se ao ligante.⁽¹⁶⁾

**2.3.5 Síntese de bis(μ -vanadato-O,O')(2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) aminometil] 4-metiifenolato) Diferro (III) de Amônio,
 $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

O complexo $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi obtido a partir de uma solução de $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{ClO}_4]$ ⁽¹¹⁾ (0.4g;0.5mmol) em 30 mL de metanol (solução azul), sob agitação. Foi adicionado NH_4VO_3 (0.12g;1mmol) após refluxo por cerca de quatro horas, a solução tornou-se púrpura. Ao atingir a temperatura ambiente o precipitado foi filtrado. Obteve-se um precipitado microcristalino.

Rendimento: 0.35g (71.4%)

Análise Elementar: $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{V}_2\text{Fe}_2\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

P.M.= 1083.50 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	43.21%	5.49%	6.46%
Encontrado	43.10%	5.41%	6.43%

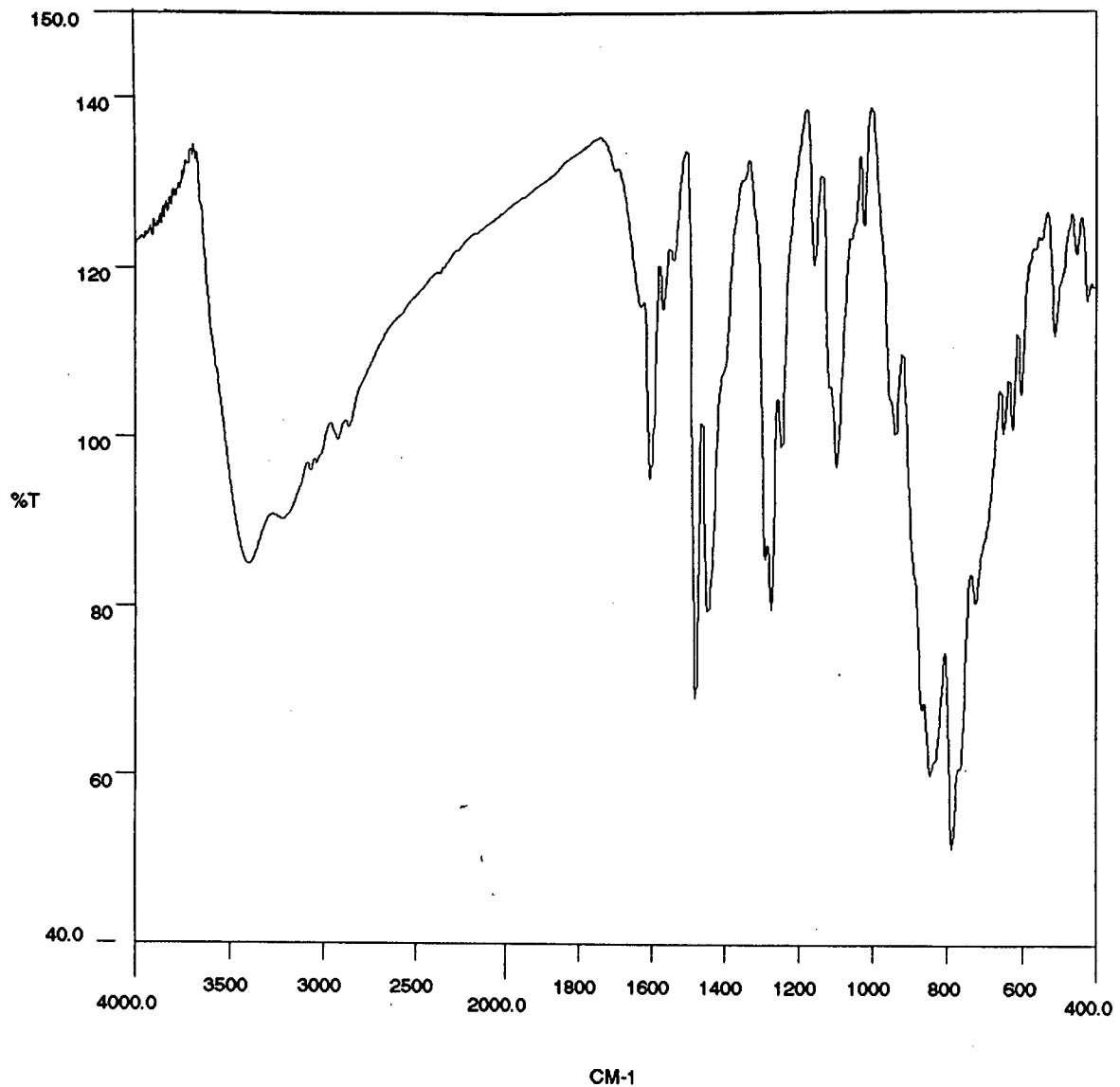


Figura 2.6: Espectro infravermelho em pastilha de KBr para $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O espectro infravermelho exhibe três bandas (simetria local C_s) entre 720 e 938 cm^{-1} referentes aos estiramentos do tipo V-O no HVO_4^{2-} como ponte. As demais bandas referem-se ao ligante.⁽¹⁶⁾

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estrutura Molecular do ânion $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$

Os monocristais pretos de forma prismática do complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pertencem ao sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. A estrutura molecular do ânion $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$ está apresentada na Figura 3.1. Os parâmetros cristalográficos, coordenadas atômicas, comprimentos de ligações e ângulos de ligações estão relacionados nas Tabelas 3.1, 3.2, 3.3, e 3.4, respectivamente.

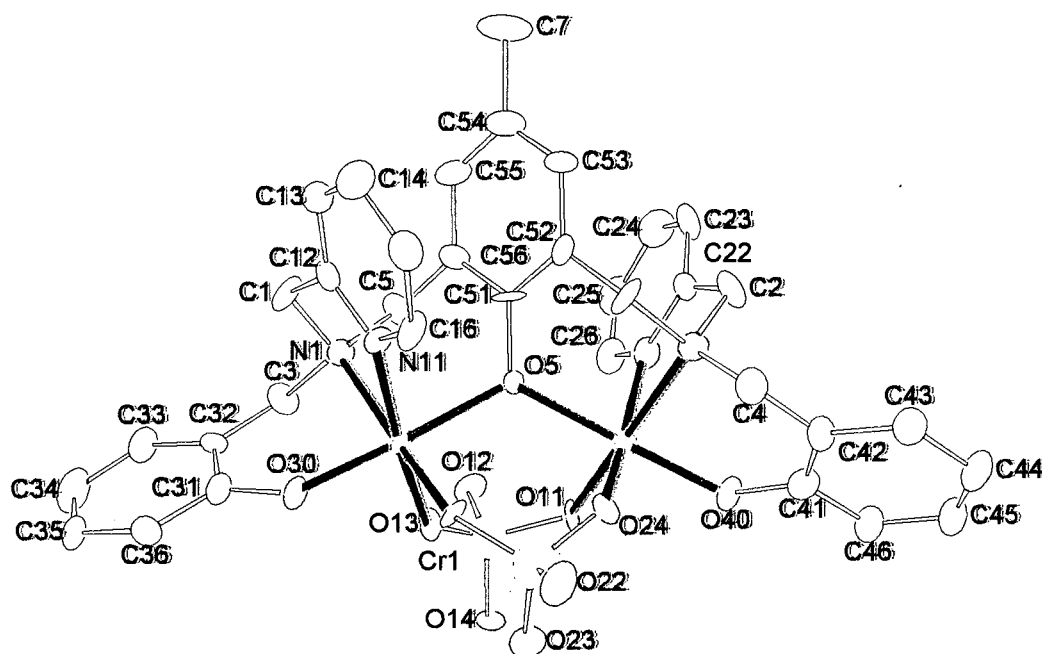


Figura 3.1 Estrutura Molecular do ânion $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$.

A resolução da estrutura revela a presença, na cela unitária, de um complexo binuclear de ferro, contendo a unidade estrutural $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-fenolato})(\mu\text{-cromato})_2\text{Fe}^{\text{III}}$. Na qual os átomos de ferro estão em um ambiente de coordenação de octaedro distorcido, apresentando os dois átomos de oxigênio fenolatos terminais (O_{30} e O_{40}) coordenados trans em relação ao grupo fenolato ponte (O_5).

Este arranjo do ligante ao redor dos centros de ferro é muito similar aqueles observados nos complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{(11)}$, $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{SO}_4)_2]^{(17)}$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh}_2)_2)]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{(18)}$, mas que apresentam algumas diferenças essenciais em seus comprimentos e ângulos de ligação.

A distorção da geometria octaédrica é devido aos ângulos de ligações ao redor dos centros de ferro afastarem-se de 90° , conforme podem ser observados na Tabela 3.4.

O ângulo formado entre os dois centros de ferro e o oxigênio fenolato ponte ($\text{Fe}_1 - \text{O}_5 - \text{Fe}_2$) é de $124,0(5)^\circ$, o que resulta uma maior distância $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ que é de $3,673(5) \text{ \AA}$, quando comparado com o complexo precursor $^{(11)}$ que é de $3,528(8) \text{ \AA}$. Este fato pode ser atribuído ao aumento da separação $\text{O} \cdots \text{O}$ das pontes cromato ($1,987 \text{ \AA}$), sulfato $^{(17)}$ ($2,005 \text{ \AA}$) e difenilfosfato $^{(18)}$ ($2,008 \text{ \AA}$), quando comparadas com acetato $^{(11)}$ ($1,974 \text{ \AA}$).

As distâncias de ligações $\text{Fe}-\text{O}_{\text{ph}}$ apresentam valores médios de $1,875 \text{ \AA}$, sendo as menores distâncias da esfera de coordenação dos centros de Fe^{III} .

Wiegardt e colaboradores observaram dados similares para complexos de Fe^{III}_2 com pontes monofenilfosfato $^{(19)}$, cromato $^{(19)}$, acetato $^{(20)}$ e sulfato $^{(20)}$, os quais possuem o ligante 1,4,7-trimetil - 1,4,7-triazaciclononano. $^{(21)}$

Presentes ainda na cela unitária, dois átomos de sódio (Na_1 e Na_2), os quais encontram-se penta-coordenados. Fazem parte da esfera de coordenação os oxigênios O_{14} e O_{23} das pontes cromato, Ow_1 , Ow_2 , Ow_3 e Ow_4 das moléculas de água existentes na estrutura e também O_{14}' , O_{23}' , Ow_3' , Ow_2' , Ow_1' e Ow_4' que são obtidos através da operação de simetria $(1-x, -y, 1-z)$, que aplicada a todos os átomos da unidade assimétrica gera um segundo complexo binuclear centrado pelos átomos de Fe^{III} , resultando assim a estrutura apresentada na Figura 3.2.

Entre os dois complexos resultam quatro poliedros centrados pelos átomos de sódio Na_1 , Na_2 , Na_1' e Na_2' que mantem-se agrupados pois possuem arestas comuns entre si, e devido a esse fato apresentam-se distorcidos conforme pode ser observado na Figura 3.3.

Nenhum átomo com distância de ligação menor que 3,6 Å foi localizado como provável aceptor do próton do O_{33} , que é um grupo OH, devido a maior distância (1,52(3) Å), quando comparado com as distâncias dos demais oxigênios coordenados ao Cr_3 (1,44 Å).

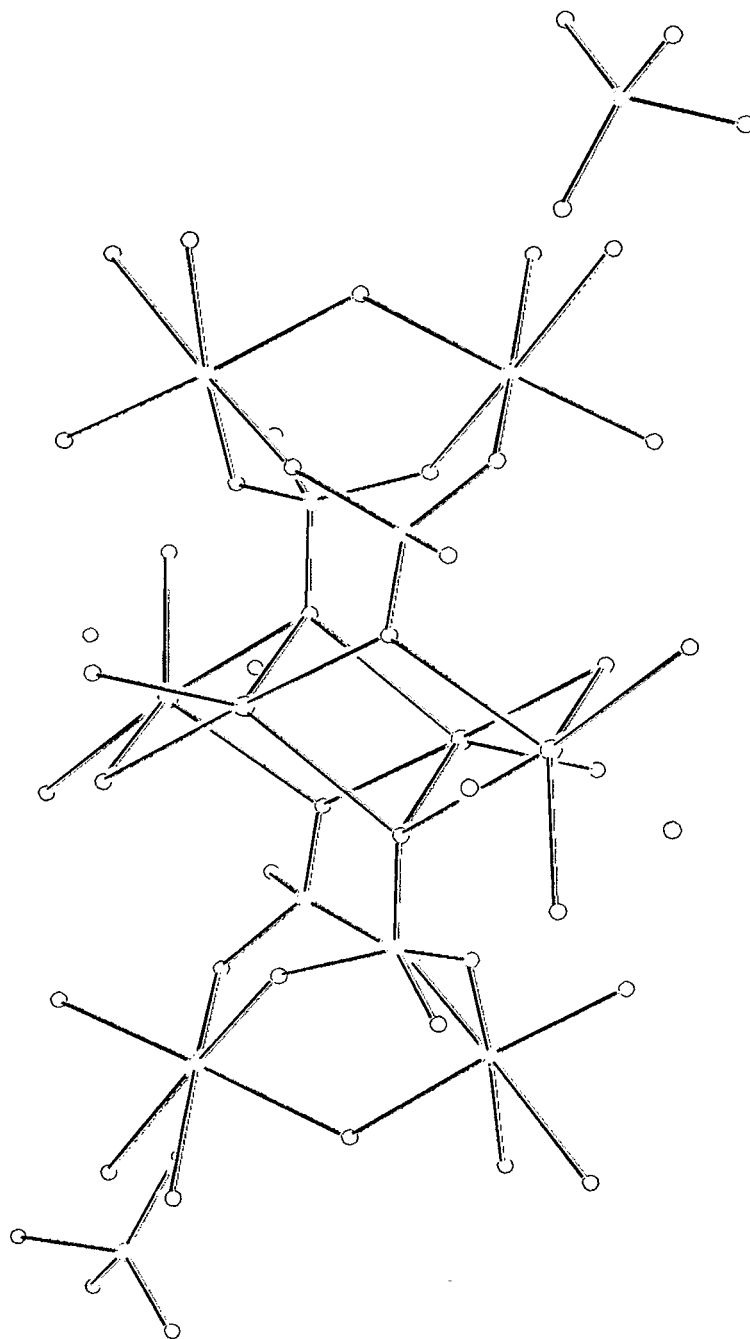


Figura 3.2.: Estrutura do conteúdo da cela unitária do complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

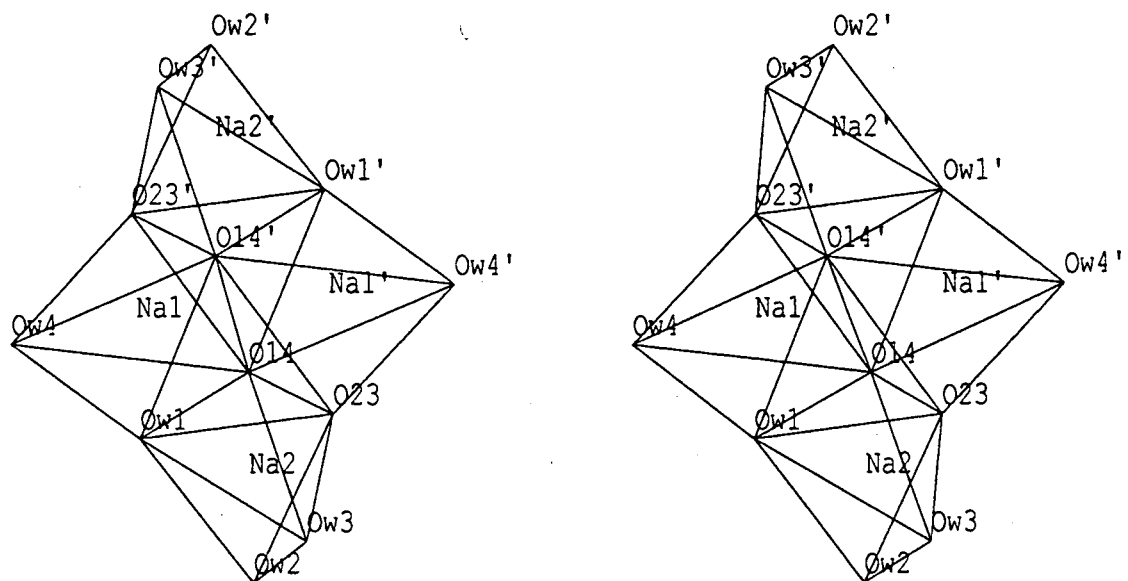


Figura 3.3. Vista estereoscópica dos poliedros formados pelos átomos de sódio.

Tabela 3.1: Parâmetros Cristalográficos do Complexo
 $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fórmula	$\text{Fe}_2\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{Cr}_3\text{Na}_2$
Peso Molecular	1172.42
Sistema Cristalino	triclínico
Grupo Espacial	$P \bar{1}$
a (Å)	10.477 (1)
b (Å)	11.431 (2)
c (Å)	20.486 (3)
α (°)	76.83 (1)
β (°)	87.73 (1)
γ (°)	72.30 (1)
V (Å ³)	2274.8 (6)
Z	2
T (°C)	296
λ , Mo K α (Å)	0.71073
$\rho_{\text{calc.}}$ (g.cm ⁻³)	1.712
μ (cm ⁻¹)	14.0
R (Fo) ^a	11.3%
Rw (Fo) ^b	14.0%
Nº reflexões medidas	7996
Nº reflexões obser.	4212
Nº parâmetros	579
Dimensões do cristal	0.05x0.20x0.50

Tabela 3.2: Coördenadas atômicas e fatores de temperatura do complexo Na[Fe₂(BBPMP)(CrO₄)₂]NaHCrO₂.6H₂O

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Fe 1	0.2249(2)	0.1184(2)	0.2829(2)	1.19(4)
Fe 2	0.5283(2)	0.2182(2)	0.2723(2)	1.41(5)
Cr 1	0.5105(4)	-0.0447(4)	0.3670(2)	4.8 (1)
Cr 2	0.2669(4)	0.3167(4)	0.3619(2)	4.9 (1)
O 5	0.381 (1)	0.1684(9)	0.2298(5)	1.5 (2)
O 11	0.568 (1)	0.0602(9)	0.3421(6)	1.8 (2)
O 12	0.567 (1)	-0.145 (1)	0.3339(6)	2.1 (3)
O 13	0.362 (1)	0.004 (1)	0.3546(6)	1.7 (2)
O 14	0.533 (1)	-0.083 (1)	0.4398(5)	1.9 (3)
O 21	0.184 (1)	0.2595(9)	0.3284(5)	1.6 (2)
O 22	0.188 (1)	0.443 (1)	0.3661(6)	2.5 (3)
O 23	0.314 (1)	0.237 (1)	0.4277(6)	2.7 (3)
O 24	0.384 (1)	0.325 (1)	0.3183(6)	2.2 (3)
O 30	0.091 (1)	0.058 (1)	0.3280(6)	1.9 (2)
O 40	0.660 (1)	0.269 (1)	0.3083(6)	2.1 (3)
N 1	0.242 (1)	-0.016 (1)	0.2190(7)	1.7 (3)
N 2	0.506 (1)	0.380 (1)	0.1879(7)	1.8 (3)
N 11	0.098 (1)	0.236 (1)	0.1992(7)	1.7 (3)
N 21	0.661 (1)	0.130 (1)	0.2029(7)	1.8 (3)
C 1	0.123 (2)	0.033 (1)	0.1718(9)	1.9 (4)

C 2	0.622 (2)	0.347 (2)	0.1416(9)	2.2 (4)
C 3	0.245 (2)	-0.143 (1)	0.2639(9)	2.2 (4)
C 4	0.499 (2)	0.493 (1)	0.2123(9)	2.0 (4)
C 5	0.373 (2)	-0.039 (2)	0.1821(9)	2.1 (4)
C 6	0.372 (2)	0.410 (2)	0.1506 (9)	2.5 (4)
C 7	0.353 (3)	0.237 (2)	-0.055 (1)	5.2 (7)
C 12	0.079 (2)	0.175 (2)	0.1526 (9)	1.9 (4)
C 13	0.016 (2)	0.242 (2)	0.0918(9)	2.5 (4)
C 14	-0.029 (2)	0.372 (2)	0.076 (1)	3.0 (5)
C 15	-0.008 (2)	0.434 (2)	0.125 (1)	3.0 (5)
C 16	0.052 (2)	0.364 (2)	0.1864(9)	2.1 (4)
C 22	0.673 (2)	0.209 (2)	0.1442(9)	1.9 (4)
C 23	0.734 (2)	0.162 (2)	0.091 (1)	2.8 (4)
C 24	0.794 (2)	0.035 (2)	0.099 (1)	3.5 (5)
C 25	0.788 (2)	-0.049 (2)	0.161 (1)	3.2 (5)
C 26	0.718 (2)	0.006 (2)	0.211 (1)	2.3 (4)
C 31	0.051 (2)	-0.045 (2)	0.3326(9)	2.1 (4)
C 32	0.122 (2)	-0.144 (2)	0.3018(8)	1.8 (4)
C 33	0.082 (2)	-0.250 (2)	0.311 (1)	2.8 (4)
C 34	-0.032 (2)	-0.260 (2)	0.350 (1)	3.9 (5)
C 35	-0.106 (2)	-0.159 (2)	0.377 (1)	2.9 (4)
C 36	-0.066 (2)	-0.052 (2)	0.3670(9)	2.4 (4)
C 41	0.699 (2)	0.375 (2)	0.2927(9)	2.1 (4)
C 42	0.626 (2)	0.438 (1)	0.2472(9)	2.0 (4)

C 43	0.673 (2)	0.590 (2)	0.234 (1)	2.9 (4)
C 44	0.792 (2)	0.586 (2)	0.267 (1)	2.9 (4)
C 45	0.863 (2)	0.476 (2)	0.310 (1)	2.8 (4)
C 46	0.820 (2)	0.370 (2)	0.3236(9)	2.2 (4)
C 51	0.376 (2)	0.184 (2)	0.1609(7)	1.7 (4)
C 52	0.372 (2)	0.299 (2)	0.1194(9)	2.0 (4)
C 53	0.368 (2)	0.312 (2)	0.0502(9)	2.7 (4)
C 54	0.365 (2)	0.213 (2)	0.0219(9)	3.1 (5)
C 55	0.368 (2)	0.098 (2)	0.0650(9)	2.8 (4)
C 56	0.373 (2)	0.084 (2)	0.1337(8)	1.9 (4)
Na 1	0.6793(7)	-0.0341(7)	0.5135(4)	2.7 (2)
Na 2	0.4680(9)	0.2852(7)	0.4915(4)	3.9 (2)
Ow 1	0.673 (1)	0.171 (1)	0.4504(7)	3.5 (3)
Ow 2	0.461 (2)	0.476 (2)	0.415 (1)	8.4 (6)
Ow 3	0.357 (2)	0.383 (2)	0.5762(9)	6.8 (6)
Ow 4	0.914 (1)	-0.078 (1)	0.5368(6)	3.2 (3)
Ow 5	0.135 (2)	0.499 (2)	0.493 (1)	8.2 (7)
Ow 6	0.138 (2)	0.735 (2)	0.496 (1)	8.6 (6)
Cr 3	0.1459(6)	0.7413(5)	0.0887(3)	7.2 (1)*
O 31	0.177 (2)	0.649 (1)	0.0490(8)	4.4 (3)*
O 32	0.079 (2)	0.867 (2)	0.050 (1)	7.5 (5)*
O 33	0.280 (3)	0.760 (3)	0.100 (2)	11.6 (9)*
O 34	0.100 (3)	0.700 (2)	0.155 (1)	10.5 (8)*

* Átomos refinados isotropicamente.

Tabela 3.3: Distâncias de ligações (Å) para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Átomo 1	Átomo 2	Distância
Fe1	O 5	2.08(1)
Fe1	O13	2.02(1)
Fe1	O21	1.97(1)
Fe1	O30	1.87(1)
Fe1	N 1	2.20(2)
Fe1	N11	2.14(1)
Fe2	O 5	2.08(1)
Fe2	O11	1.97(1)
Fe2	O24	1.99(1)
Fe2	O40	1.88(1)
Fe2	N 2	2.18(1)
Fe2	N21	2.15(1)
Cr1	O11	1.48(1)
Cr1	O12	1.44(1)
Cr1	O13	1.50(1)
Cr1	O14	1.45(1)
Cr2	O21	1.50(1)
Cr2	O22	1.45(1)
Cr2	O23	1.45(1)
Cr2	O24	1.51(1)

Átomo 1	Átomo 2	Distância
O23	Na2	2.37(2)
O30	C31	1.35(2)
O40	C41	1.36(2)
N 1	C 1	1.49(2)
N 1	C 3	1.52(2)
N 1	C 5	1.52(2)
N 2	C 2	1.52(2)
N 2	C 4	1.47(2)
N 2	C 6	1.53(2)
N11	C12	1.36(3)
N11	C16	1.35(2)
N21	C22	1.35(2)
N21	C26	1.33(2)
C 1	C12	1.50(2)
C 2	C22	1.49(2)
C 3	C32	1.48(3)
C 4	C42	1.50(3)
C 5	C56	1.52(2)
C 6	C52	1.55(3)
C 7	C54	1.53(3)

O 5	C51	1.38(2)
O14	Na1	2.45(2)
C14	C15	1.41(3)
C15	C16	1.38(2)
C22	C23	1.38(3)
C23	C24	1.36(3)
C24	C25	1.41(3)
C25	C26	1.39(3)
C31	C32	1.41(2)
C31	C36	1.40(3)
C32	C33	1.38(3)
C33	C34	1.43(3)
C34	C35	1.40(3)
C35	C36	1.38(3)
C41	C42	1.39(2)
C41	C46	1.42(3)
C42	C43	1.42(3)
C43	C44	1.42(3)
C44	C45	1.37(2)
Fe1	Fe2	3.673(5)

C12	C13	1.38(2)
C13	C14	1.38(3)
C45	C46	1.39(3)
C51	C52	1.38(2)
C51	C56	1.39(3)
C52	C53	1.39(3)
C53	C54	1.40(3)
C54	C55	1.39(3)
C55	C56	1.38(2)
Na1	Na2	3.58(1)
Na1	Ow1	2.39(2)
Na1	Ow4	2.40(2)
Na2	Ow1	2.38(2)
Na2	Ow2	2.36(2)
Na2	Ow3	2.35(2)
Cr3	O31	1.42(2)
Cr3	O32	1.45(2)
Cr3	O33	1.52(3)
Cr3	O34	1.44(3)

Tabela 3.4: Ângulos de ligações (°) para o complexo
 $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Átomo 1	Átomo2	Átomo3	Ângulos	Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ângulos
O 5	Fe1	O13	87.8(4)	O11	Fe2	N 2	172.5(5)
O 5	Fe1	O21	93.8(5)	O11	Fe2	N21	93.0(5)
O 5	Fe1	O30	174.3(5)	O24	Fe2	O40	91.3(5)
O 5	Fe1	N 1	87.3(5)	O24	Fe2	N 2	89.2(5)
O 5	Fe1	N11	86.4(5)	O24	Fe2	N21	167.3(5)
O13	Fe1	O21	92.6(5)	O40	Fe2	N 2	87.3(5)
O13	Fe1	O30	90.6(4)	O40	Fe2	N21	94.0(6)
O13	Fe1	N 1	97.8(5)	N 2	Fe2	N21	79.6(5)
O13	Fe1	N11	173.6(5)	O11	Cr1	O12	110.0(7)
O21	Fe1	O30	91.8(5)	O11	Cr1	O13	108.3(6)
O21	Fe1	N 1	169.5(4)	O11	Cr1	O14	108.1(8)
O21	Fe1	N11	90.7(5)	O12	Cr1	O13	109.4(8)
O30	Fe1	N 1	87.5(6)	O12	Cr1	O14	113.5(6)
O30	Fe1	N11	94.8(5)	O13	Cr1	O14	107.4(7)
N 1	Fe1	N11	79.0(5)	O21	Cr2	O22	109.4(7)
O 5	Fe2	O11	90.1(5)	O21	Cr2	O23	109.9(8)
O 5	Fe2	O24	88.3(5)	O21	Cr2	O24	107.5(7)
O 5	Fe2	O40	177.8(4)	O22	Cr2	O23	111.6(8)
O 5	Fe2	N 2	90.5(5)	O22	Cr2	O24	108.4(7)
O 5	Fe2	N21	85.9(5)	O23	Cr2	O24	110.0(7)

O11	Fe2	O24	98.3(4)	Fe1	O 5	Fe2	124.0(5)
O11	Fe2	O40	92.1(5)	Fe1	O 5	C51	117.(1)
Fe2	O 5	C51	119.(1)	Fe1	N11	C16	125.(1)
Fe2	O11	Cr1	139.4(7)	C12	N11	C16	120.(1)
Fe1	O13	Cr1	140.7(7)	Fe2	N21	C22	115.(1)
Cr1	O14	Na1	131.0(8)	Fe2	N21	C26	125.(1)
Fe1	O21	Cr2	134.3(6)	C22	N21	C26	120.(2)
Cr2	O23	Na2	119.8(8)	N 1	C 1	C12	111.(2)
Fe2	O24	Cr2	140.0(8)	N 2	C 2	C22	113.(1)
Fe1	O30	C31	135.(1)	N 1	C 3	C32	115.(1)
Fe2	O40	C41	134.(1)	N 2	C 4	C42	113.(1)
Fe1	N 1	C 1	108.3(9)	N 1	C 5	C56	109.(1)
Fe1	N 1	C 3	108.(1)	N 2	C 6	C52	109.(1)
Fe1	N 1	C 5	112.(1)	N11	C12	C 1	117.(1)
C 1	N 1	C 3	111.(1)	N11	C12	C13	120.(2)
C 1	N 1	C 5	112.(1)	C 1	C12	C13	122.(2)
C 3	N 1	C 5	106.(1)	C12	C13	C14	122.(2)
Fe2	N 2	C 2	108.4(8)	C13	C14	C15	117.(2)
Fe2	N 2	C 4	110.(1)	C14	C15	C16	120.(2)
Fe2	N 2	C 6	110.(1)	N11	C16	C15	121.(2)
C 2	N 2	C 4	113.(1)	N21	C22	C 2	117.(2)
C 2	N 2	C 6	111.(1)	N21	C22	C23	120.(2)
C 4	N 2	C 6	105.(1)	C 2	C22	C23	123.(2)
Fe1	N11	C12	114.6(9)	C22	C23	C24	120.(2)

C23	C24	C25	121.(2)	C41	C46	C45	119.(1)
C24	C25	C26	116.(2)	O 5	C51	C52	120.(2)
N21	C26	C25	123.(2)	O 5	C51	C56	120.(1)
O30	C31	C32	121.(2)	C52	C51	C56	120.(1)
O30	C31	C36	119.(2)	C 6	C52	C51	120.(2)
C32	C31	C36	120.(2)	C 6	C52	C53	121.(2)
C 3	C32	C31	123.(2)	C51	C52	C53	119.(2)
C 3	C32	C33	117.(2)	C52	C53	C54	122.(2)
C31	C32	C33	119.(2)	C 7	C54	C53	118.(2)
C32	C33	C34	120.(2)	C 7	C54	C55	124.(2)
C33	C34	C35	120.(2)	C53	C54	C55	118.(2)
C34	C35	C36	119.(2)	C54	C55	C56	121.(2)
C31	C36	C35	121.(2)	C 5	C56	C51	118.(1)
O40	C41	C42	122.(2)	C 5	C56	C55	122.(2)
O40	C41	C46	117.(1)	C51	C56	C55	120.(2)
C42	C41	C46	121.(2)	O14	Na1	Na2	92.2(3)
C 4	C42	C41	123.(2)	O14	Na1	Ow1	98.8(5)
C 4	C42	C43	118.(1)	O14	Na1	Ow4	139.1(5)
C41	C42	C43	118.(2)	Na2	Na1	Ow1	41.3(4)
C42	C43	C44	120.(1)	Na2	Na1	Ow4	118.2(5)
C43	C44	C45	119.(2)	Ow1	Na1	Ow4	89.2(5)
C44	C45	C46	122.(2)	O23	Na2	Na1	89.0(4)
O23	Na2	Ow1	99.4(6)	Ow2	Na2	Ow3	94.7(7)
O23	Na2	Ow2	94.6(7)	Na1	Ow1	Na2	97.4(6)

O23	Na2	Ow3	110.5(7)	O31	Cr3	O32	113.(1)
Na1	Na2	Ow1	41.3(4)	O31	Cr3	O33	104.(1)
Na1	Na2	Ow2	134.2(6)	O31	Cr3	O34	115.(1)
Na1	Na2	Ow3	126.5(5)	O32	Cr3	O33	98.(1)
Ow1	Na2	Ow2	93.3(7)	O32	Cr3	O34	119.(1)
Ow1	Na2	Ow3	148.3(8)	O33	Cr3	O34	105.(2)

3.2 Espectroscopia Eletrônica

Os complexos apresentam espectros eletrônicos com bandas intensas na faixa de 850 à 300 nm, de acordo como estão relacionados na Tabela 3.5 e apresentado nas Figuras:

3.4: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

3.5: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

3.6: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$;

3.7: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e

3.8: para o complexo $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) elevados são característicos para processos de transferência de carga ligante \rightarrow metal (TCLM). Em complexos com ligantes fenólicos e na própria fosfatase ácida púrpura a banda de energia mais baixa é atribuída a uma transição TCLM dos orbitais $p \pi$ dos fenolatos para orbitais $d\pi^*$ dos centros de Fe^{III} .⁽²²⁾ Nos complexos em estudo esta transição se dá dos fenolatos terminais para os centros de Fe^{III} . As transições em observadas $\lambda_{\text{máx}} \approx 324$ nm, obtidas nos complexos com pontes cromato ($[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)]^-$) e com fosfato ($[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]$), tem origem na transferência de carga fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Estas transições ocorrem do fenolato ponte para os centros de Fe^{III} .

Os complexos apresentam espectros eletrônicos similares aos da Fosfatase Ácida Púrpura oxidada, com bandas na mesma faixa de energia.

Os coeficientes de absorvidade molar dos complexos deste trabalho estão compatíveis com a coordenação de mais de um grupo fenolato por centro de ferro. Os valores de ϵ (absorvidade molar) dos mesmos encontram-se mais elevados que aqueles obtidos para as PAP's - XO_4 , mas semelhantes aos obtidos por *Yan e colaboradores* ($\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} / \text{Fe}$).⁽²²⁾

A substituição das pontes μ -acetato no complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$ $\lambda_{\text{máx}} = 601 \text{ nm}$ pelos oxoânions provoca um deslocamento hipsocrômico, comportamento este semelhante ao da enzima natural.⁽¹⁰⁾ Os $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos para os complexos em estudo estão dentro da faixa dos valores obtidos por *Witzel e colaboradores*⁽¹⁰⁾ para os complexos Ut.XO_4^- conforme podem ser observados na Tabela 3.5.

Os complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$, $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]^-$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]^-$ que apresentam $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$, são análogos sintéticos para cromóforos da forma oxidada das Fosfatases Ácidas Púrpuras - PAPo.XO_4^{2-} .

Tabela 3.5: Dados de espectroscopia eletrônica

Complexo	$\lambda_{\text{máx.}}$, nm (ϵ/Fe_2 , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≈ 323 (9012) 566 (6577)
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	550 (6372)
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	≈ 324 (11210) 550 (6435)
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	530 (4482)
$\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{HO}$	550 (5393)
$\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{SO}_4)_2]^{(18)}$	587 (8430)
<i>Bovine Spleen.molibdato</i> ⁽¹⁰⁾	539
<i>Bovine Spleen.fosfato</i> ⁽¹⁰⁾	540
<i>Bovine Spleen.arsenato</i> ⁽¹⁰⁾	536
<i>Bovine Spleen.vanadato</i> ⁽¹⁰⁾	535
<i>Bovine Spleen.sulfato</i> ⁽¹⁰⁾	546

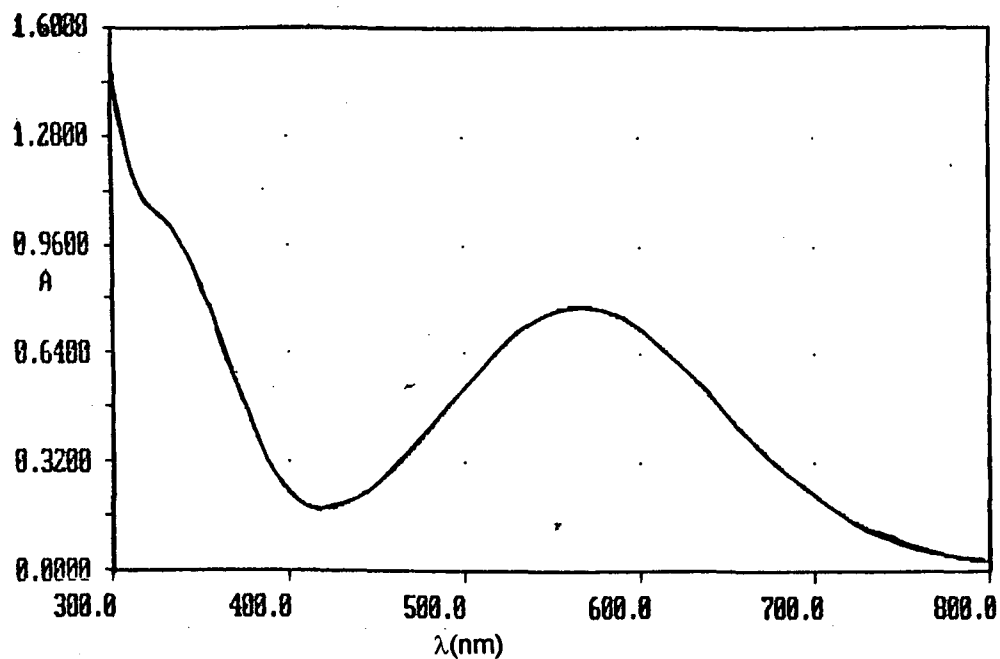


Figura 3.4: Espectro eletrônico em acetonitrila à 25°C para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

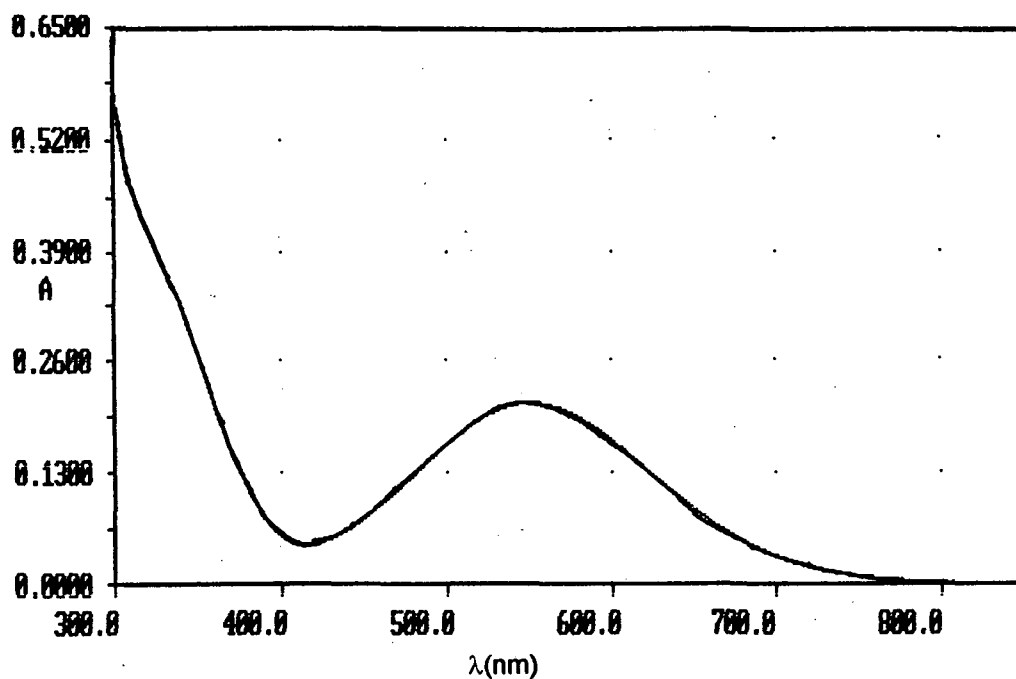


Figura 3.5: Espectro eletrônico em acetonitrila à 25°C para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

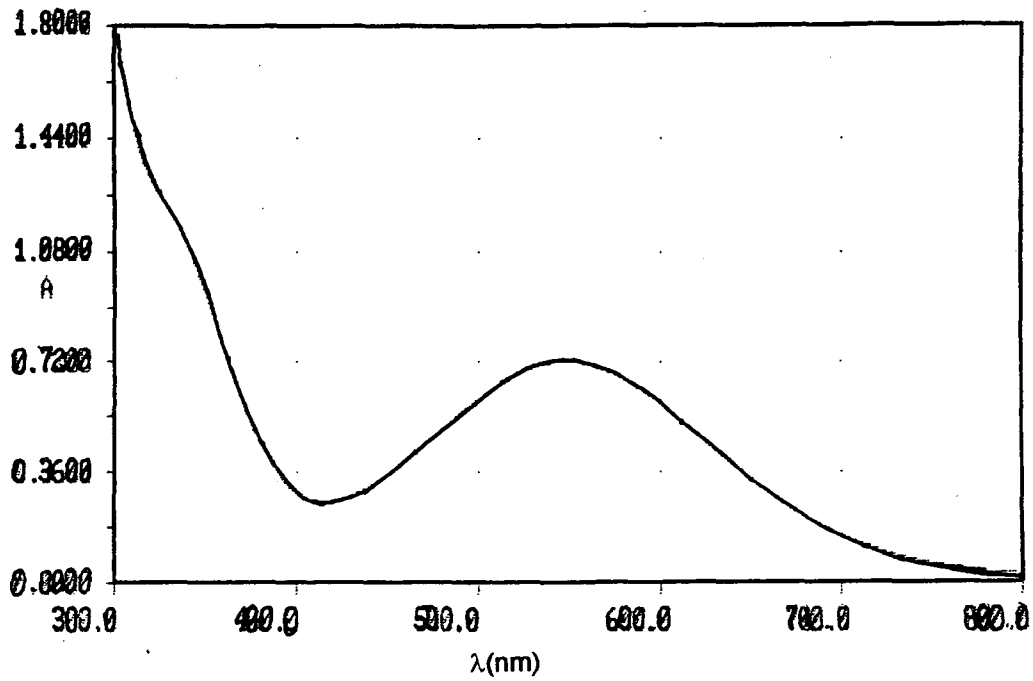


Figura 3.6: Espectro eletrônico em acetonitrila à 25°C para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

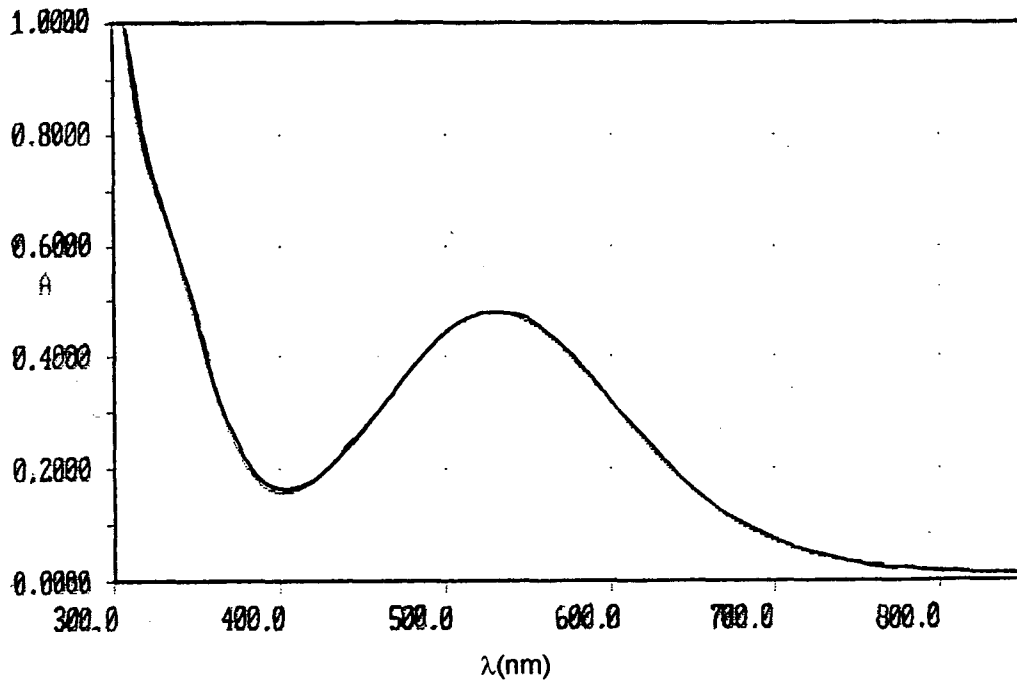


Figura 3.7: Espectro Eletrônico em metanol à 25°C para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

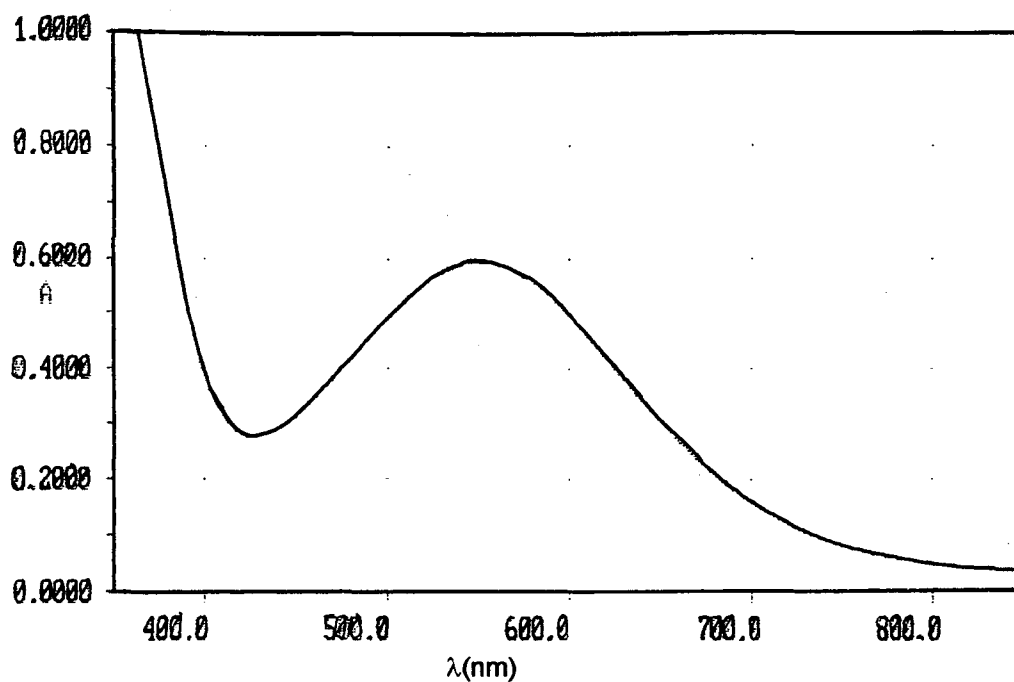


Figura 3.8: Espectro eletrônico em metanol à 25°C para o complexo $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.3 Voltametria Cíclica

As propriedades redox dos complexos foram obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos, de acordo como estão relacionados na Tabela 3.6 e apresentados nas Figuras:

3.9: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

3.10: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

3.11: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$.

Tabela 3.6: Propriedades redox dos complexos

Complexo	E_{pc} (VvsFc ⁺ /Fc)	E_{pa} (VvsFc ⁺ /Fc)
$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$	- 0,798	-0,519
$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$	- 1,059	- 0,813
$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]^-$	- 1,470	- 1,020

Os complexos $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram comportamentos irreversíveis. As ondas detectadas nos voltamogramas cíclicos dos complexos são relativas ao processo $\text{Fe}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, as ondas referentes ao processo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}_2^{\text{II}}$ provavelmente devem envolver valores muito negativos para serem detectados em acetonitrila.

A substituição das pontes μ -acetato do complexo precursor⁽¹¹⁾ (-0.57 V vs Fc^+/Fc) por oxoânions, desloca os potenciais para valores mais negativos. Este fato é explicado devido a basicidade das pontes substituíntes serem maiores e também pela adição de cargas mais negativas aos centros de ferro. Ainda que os valores dos potenciais para a série de complexos em estudo não esteja exatamente correlacionada com a basicidade dos ligantes.

Segundo *Lippard*⁽²⁰⁾ e *Que Jr.*⁽²³⁾ em estudos realizados utilizando os ligantes 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoano⁽²⁰⁾ e tris(2-metilpiridil)amina⁽²³⁾ respectivamente, mostram que com o aumento da carga e da basicidade do ligante, ocorre o decréscimo dos valores do potencial.

Dentro de uma mesma série de ligantes, cujas cargas dos complexos são mantidas, não há obrigatoriamente uma relação direta entre potencial e basicidade dos ligantes, porque o aumento do ângulo Fe-O-Fe também causa uma mudança na basicidade da ponte.

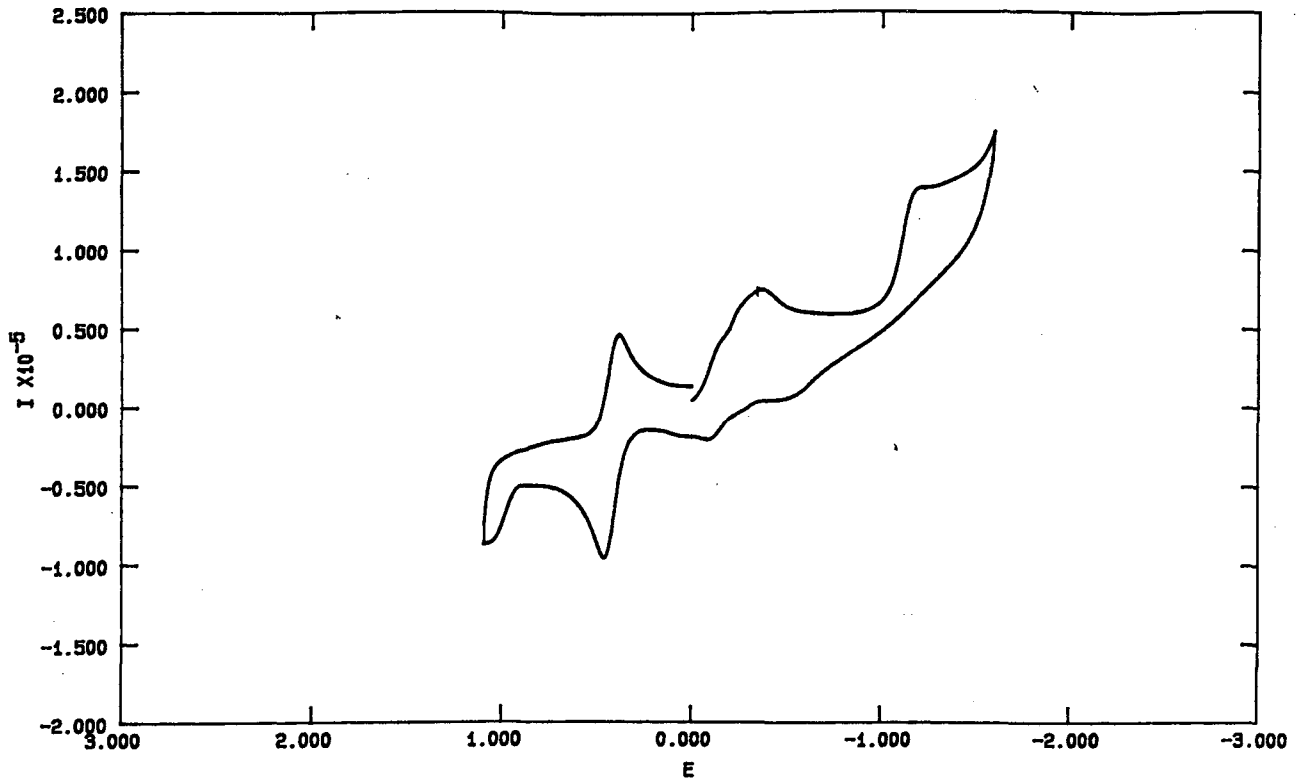


Figura 3.9: Voltamograma cíclico em acetonitrila para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

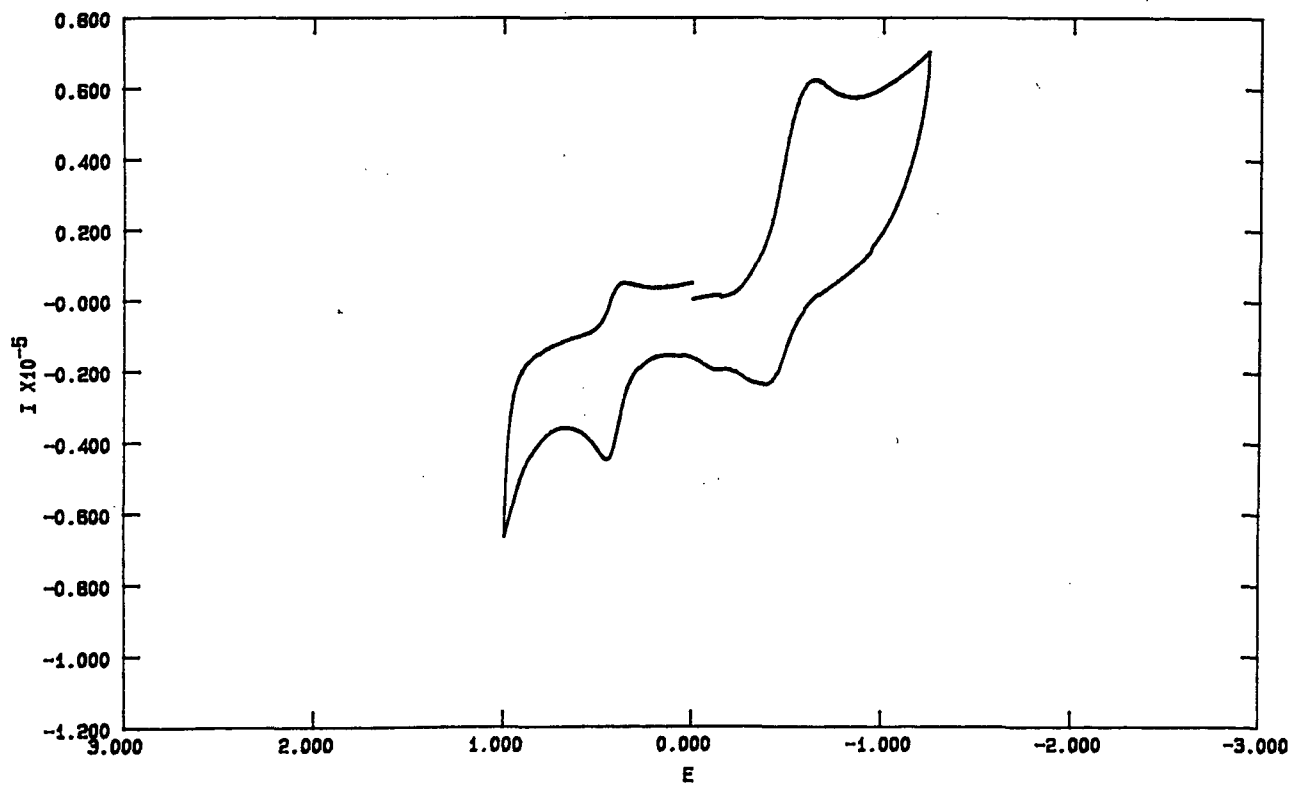


Figura 3.10: Voltamograma cíclico em acetonitrila para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

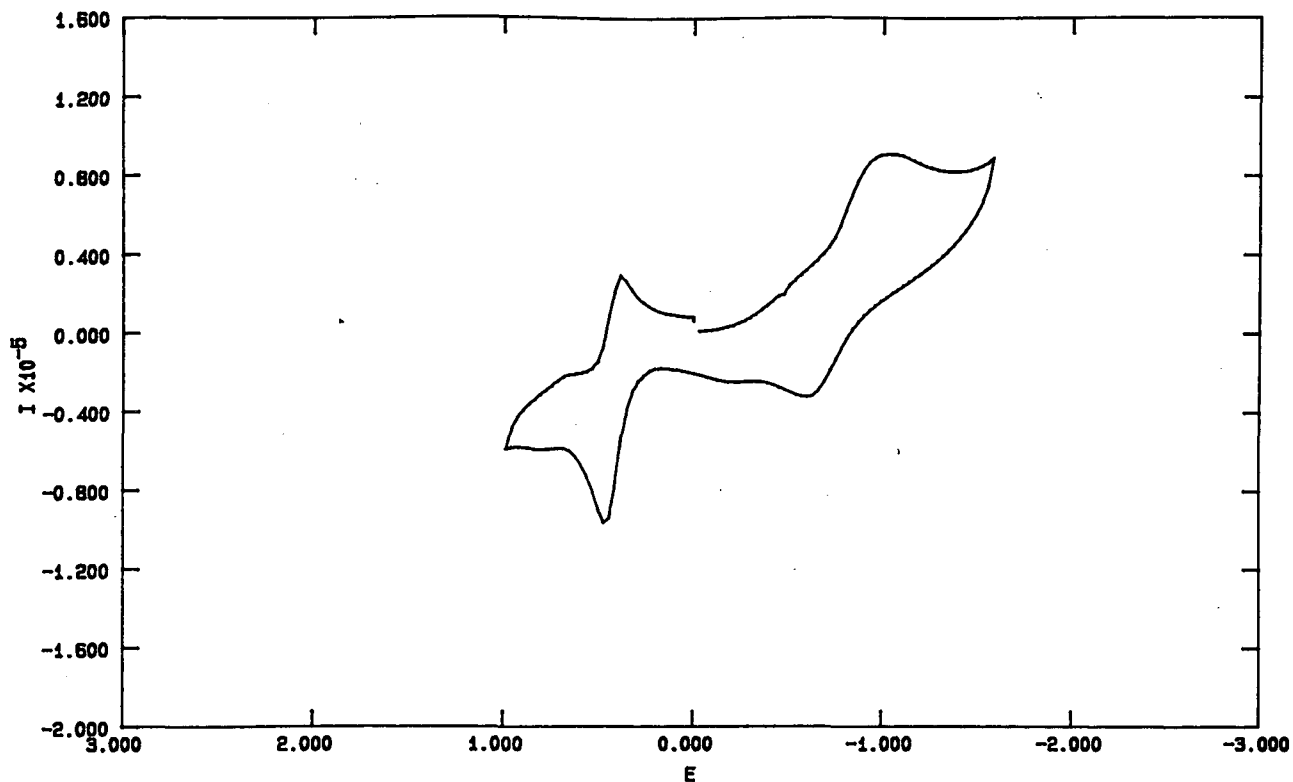


Figura 3.11: Voltamograma cíclico em acetonitrila para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$

3.4 Correlação entre Espectroscopia Eletrônica e Voltametria Cíclica

Mukherjee⁽²⁴⁾ e *Que Jr.*⁽²⁵⁾ sugerem que a banda de transferência de carga ligante → metal (TCLM) pode ser usada como indicador para o potencial redox do centro metálico.

Há uma tendência geral que complexos com energias de TCLM mais baixas apresentem potenciais redox menos negativos. Entretanto a obtenção de uma relação linear como a obtida por *Mukherjee*⁽²⁴⁾ entre E^0 e \bar{v} só é possível para complexos da mesma família.

A Figura 3.12 apresenta o gráfico de correlação entre $\approx E_{1/2}$ vs \bar{v} para os complexos estudados. Pelo gráfico pode-se verificar que para os complexos com pontes cromato e molibdato o $\approx E_{1/2}$ é deslocado para valores mais positivos, à medida que a energia do processo TCLM diminui, conforme estabelecido por *Mukherjee e colaboradores*.⁽²⁴⁾

Desta forma, se esperaria que para o complexo com pontes fosfato a energia da TCLM fosse menor.

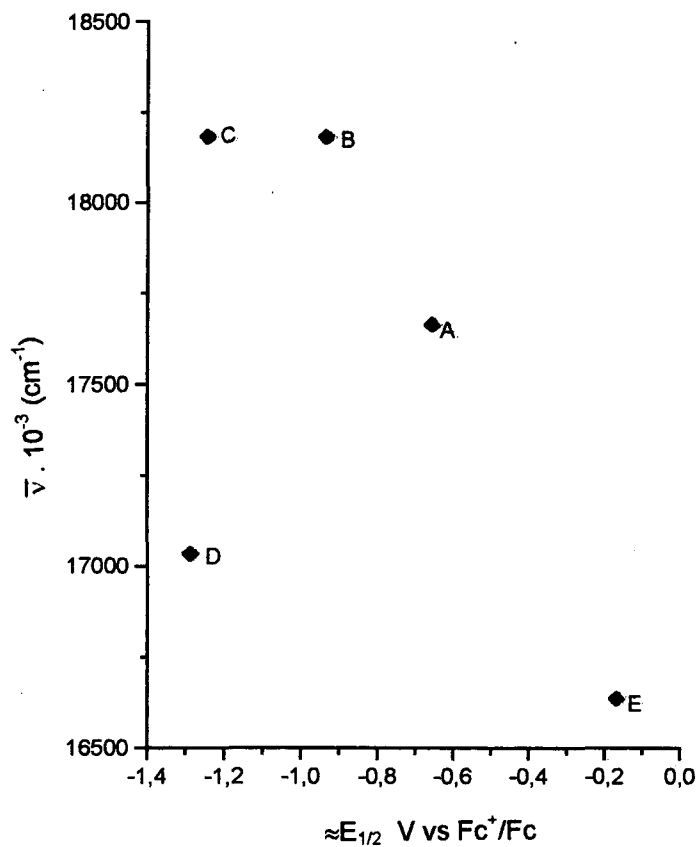


Figura 3.12: Gráfico entre a energia média das bandas de transferência de carga ($\bar{\nu}$) versus potencial redox ($\approx E_{1/2}$) dos complexos, onde :



3.5 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas nas temperaturas de 115 e 298 K. Os valores de deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) estão relacionados na Tabela 3.7 e os espectros Mössbauer estão apresentados nas Figuras:

3.13: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

3.14: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

3.15: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]2\text{CH}_3\text{OH}$;

3.16: complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

3.17: complexo $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os valores do deslocamento isomérico (δ) são característicos de complexos com centros de Fe(III) alto-spin⁽²⁶⁾. Os valores de δ e de ΔE_Q encontram-se na mesma faixa dos complexos obtidos por *Drüeke e colaboradores*.⁽¹⁹⁾

A baixas temperaturas, devido as estruturas encontrarem-se mais organizadas, a vibração atômica diminui e como consequência a absorção aumenta, conforme é demonstrada através dos dados da Tabela 3.7 e nos espectros.

Tabela 3.7: Parâmetros de Espectroscopia Mössbauer

Complexo	Temperatura K	δ	ΔE_Q	W_1	W_2	Atribuição
[1]	298	0.41	0.92	0.59	0.62	Fe ³⁺ alto-spin
	115	0.52	0.94	0.52	0.55	Fe ³⁺ alto-spin
[2]	298	0.39	0.37	0.68	0.40	Fe ³⁺ alto-spin
	115	0.49	0.38	0.32	0.32	Fe ³⁺ alto-spin
[3]	298	0.38	0.48	0.51	0.42	Fe ³⁺ alto-spin
	115	0.48	0.48	0.40	0.39	Fe ³⁺ alto-spin
[4]	298	0.38	0.42	0.55	0.41	Fe ³⁺ alto-spin
	115	0.47	0.43	0.39	0.37	Fe ³⁺ alto-spin
[5]	298	0.37	0.46	0.54	0.45	Fe ³⁺ alto-spin
	115	0.48	0.47	0.41	0.39	Fe ³⁺ alto-spin

[1] \Rightarrow Na[Fe₂(BBPMP)(CrO₄)₂]NaHCrO₄.6H₂O

[2] \Rightarrow Na[Fe₂(BBPMP)(MoO₄)₂]CH₃OH.10H₂O

[3] \Rightarrow Na[Fe₂(BBPMP)(HPO₄)₂]2CH₃OH

[4] \Rightarrow Na[Fe₂(BBPMP)(HAsO₄)₂]CH₃OH.2H₂O

[5] \Rightarrow Na[Fe₂(BBPMP)(HVO₄)₂]4CH₃OH.2H₂O

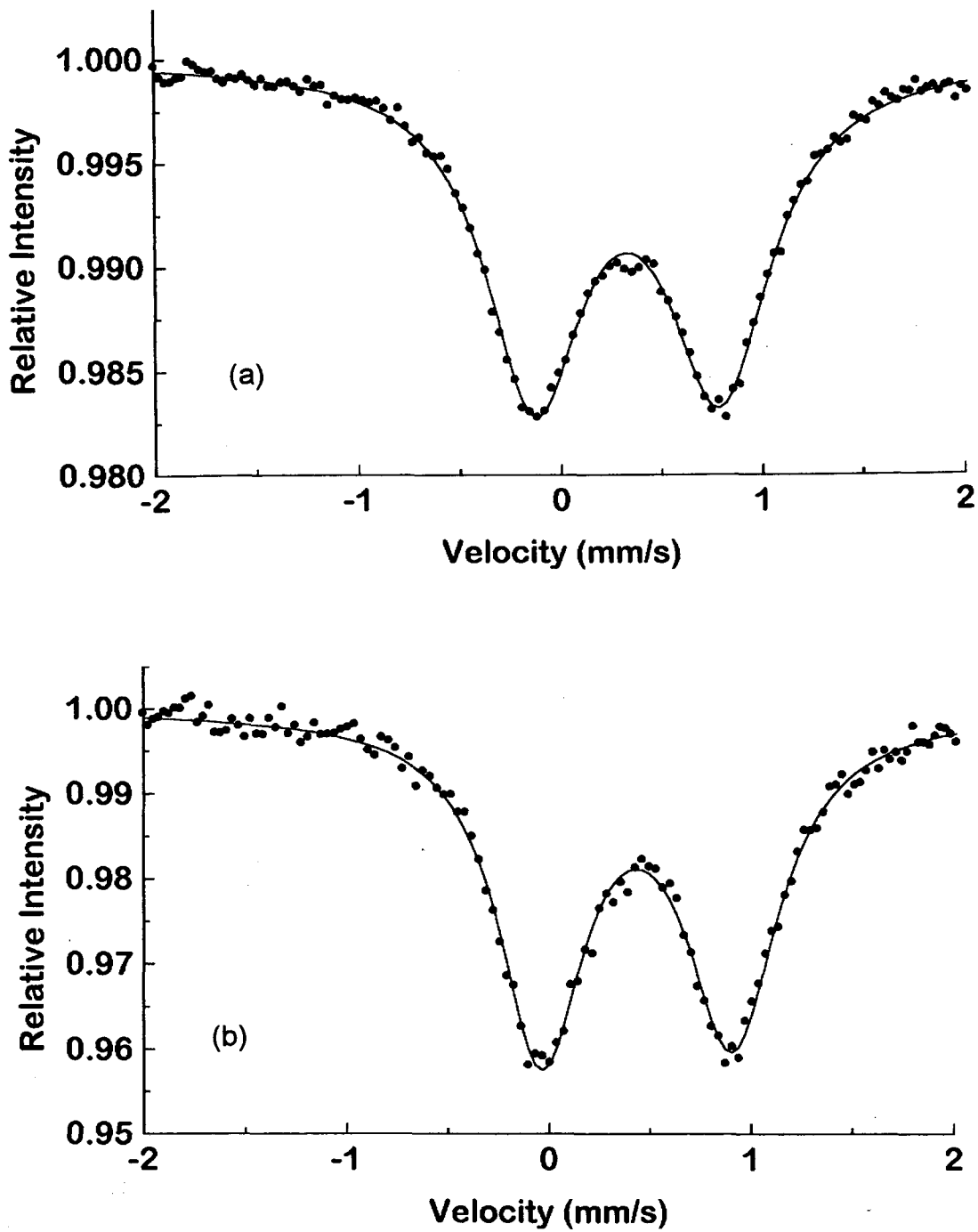


Figura 3.13: Espectros Mössbauer (a) à 298 K e (b) à 115 K para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

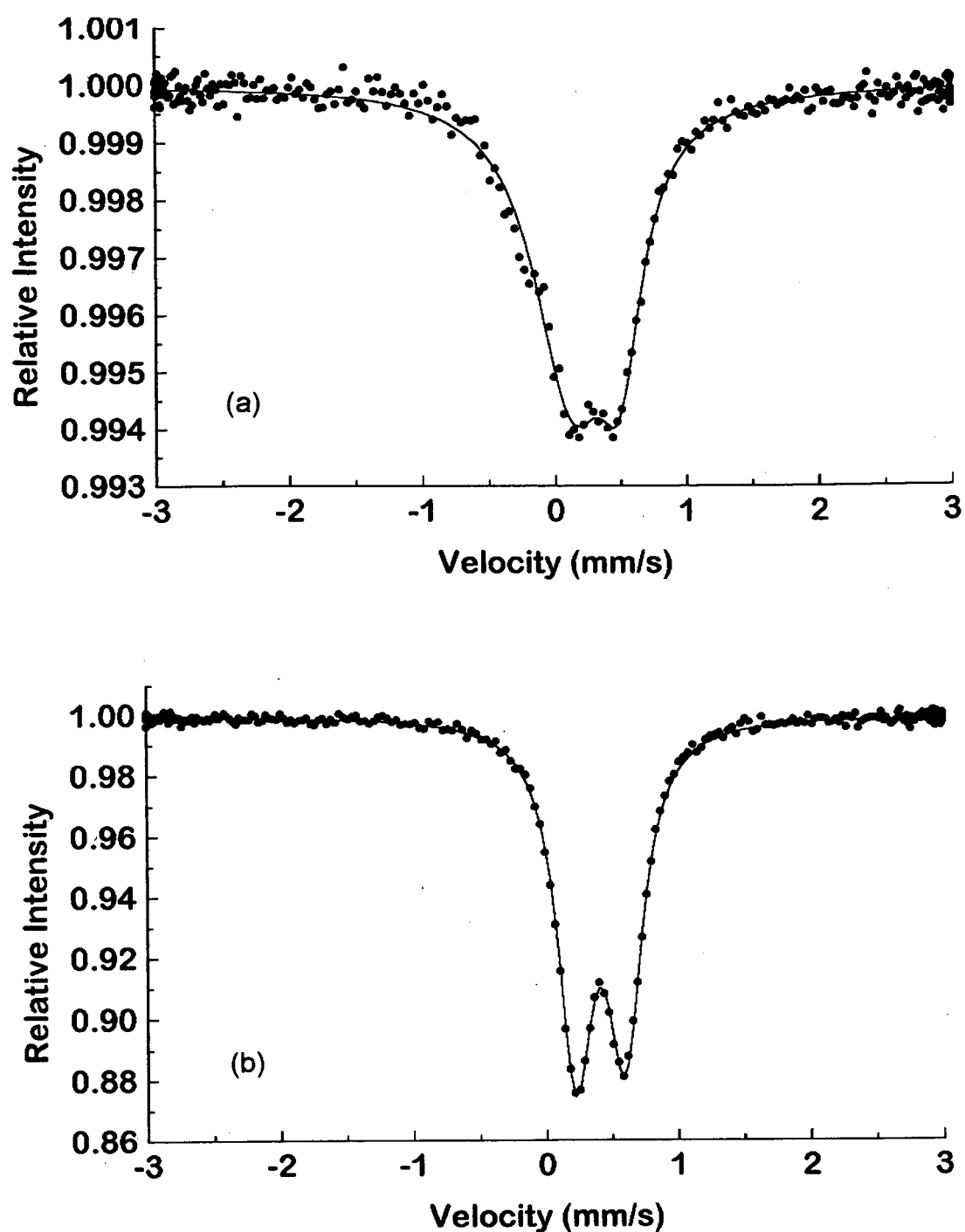


Figura 3.14: Espectros Mössbauer (a) à 298 K e (b) à 115 K para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

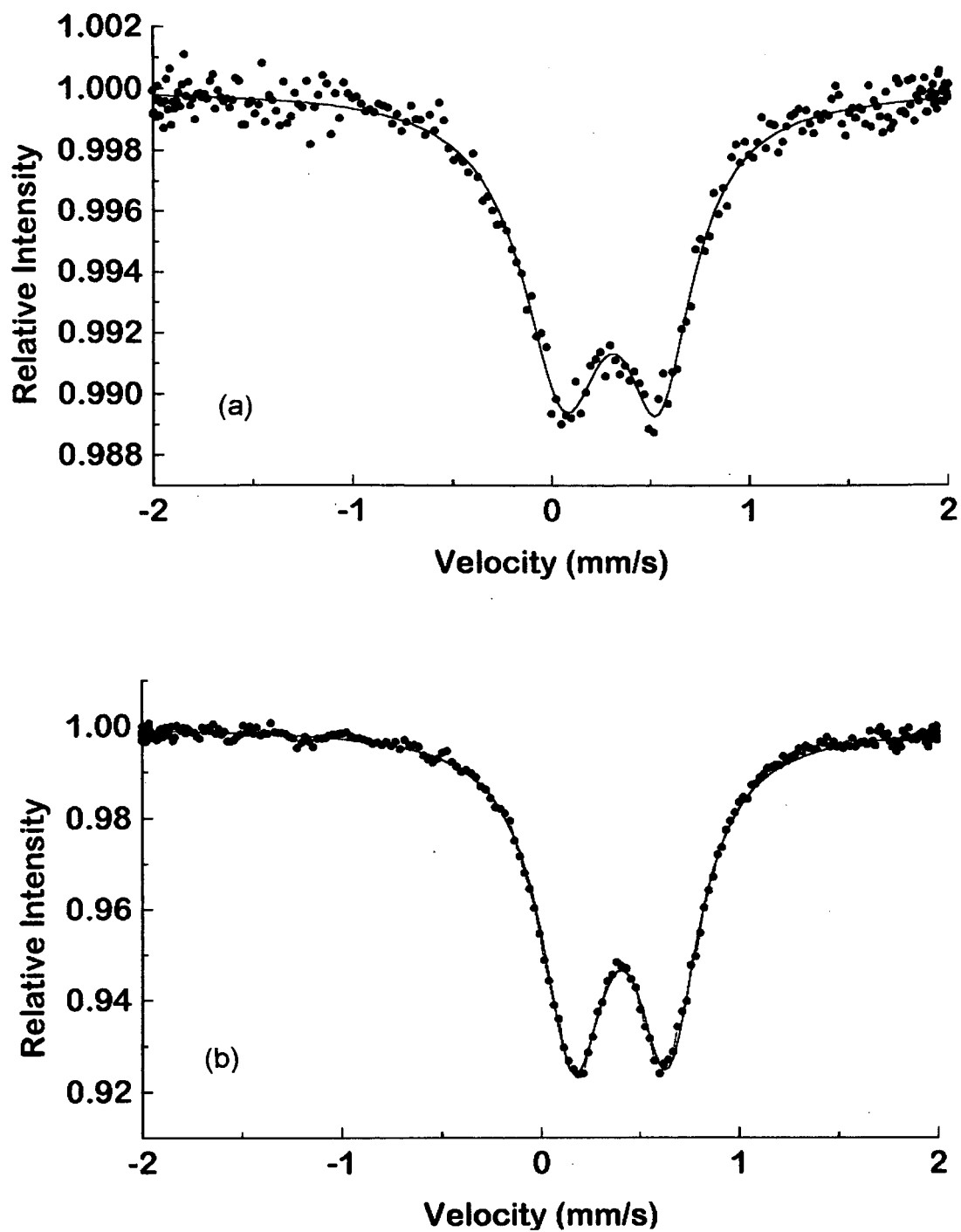


Figura 3.15: Espectros Mössbauer (a) à 298 K e (b) à 115 K para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

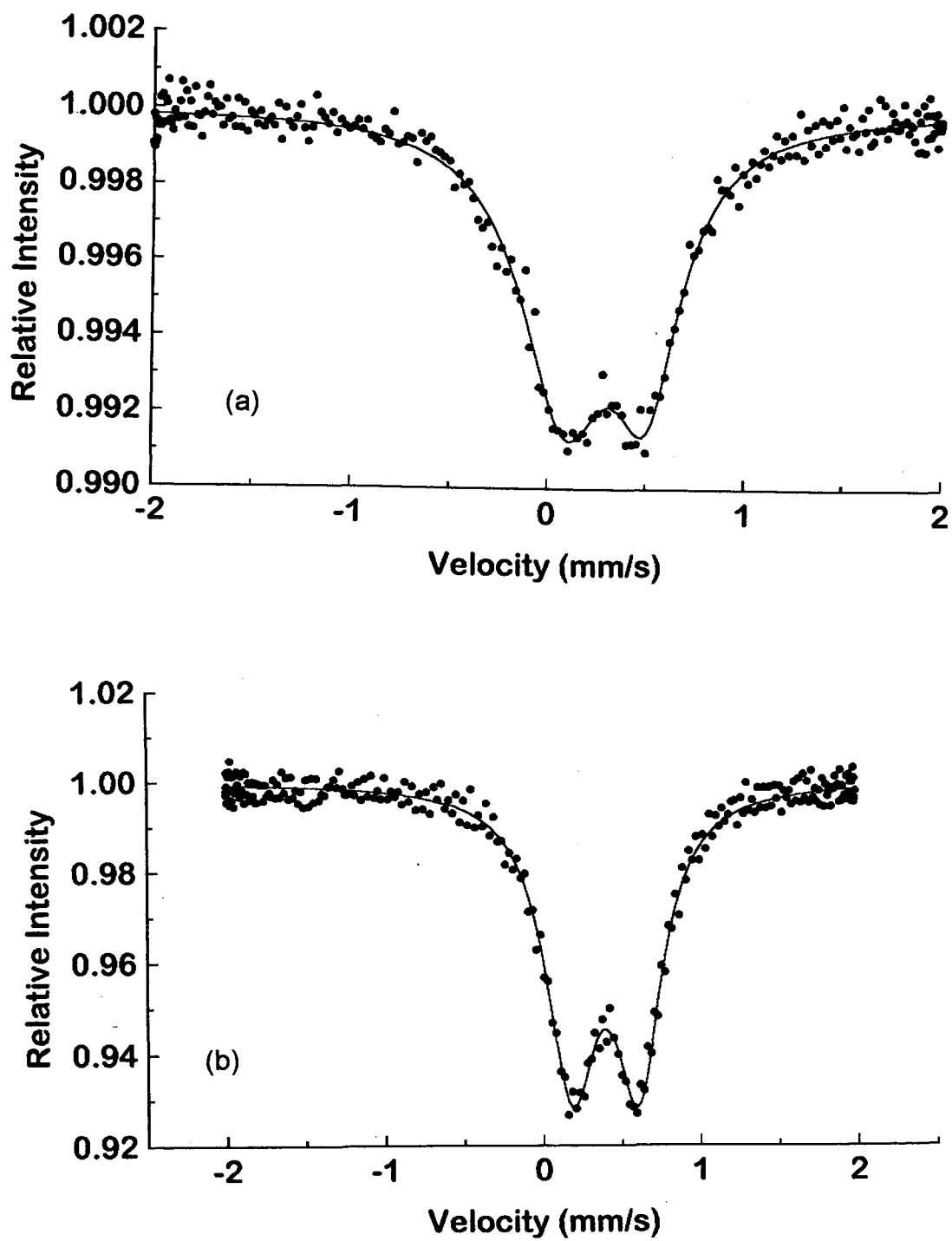


Figura 3.16: Espectros Mössbauer (a) à 298 K e (b) à 115 K para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

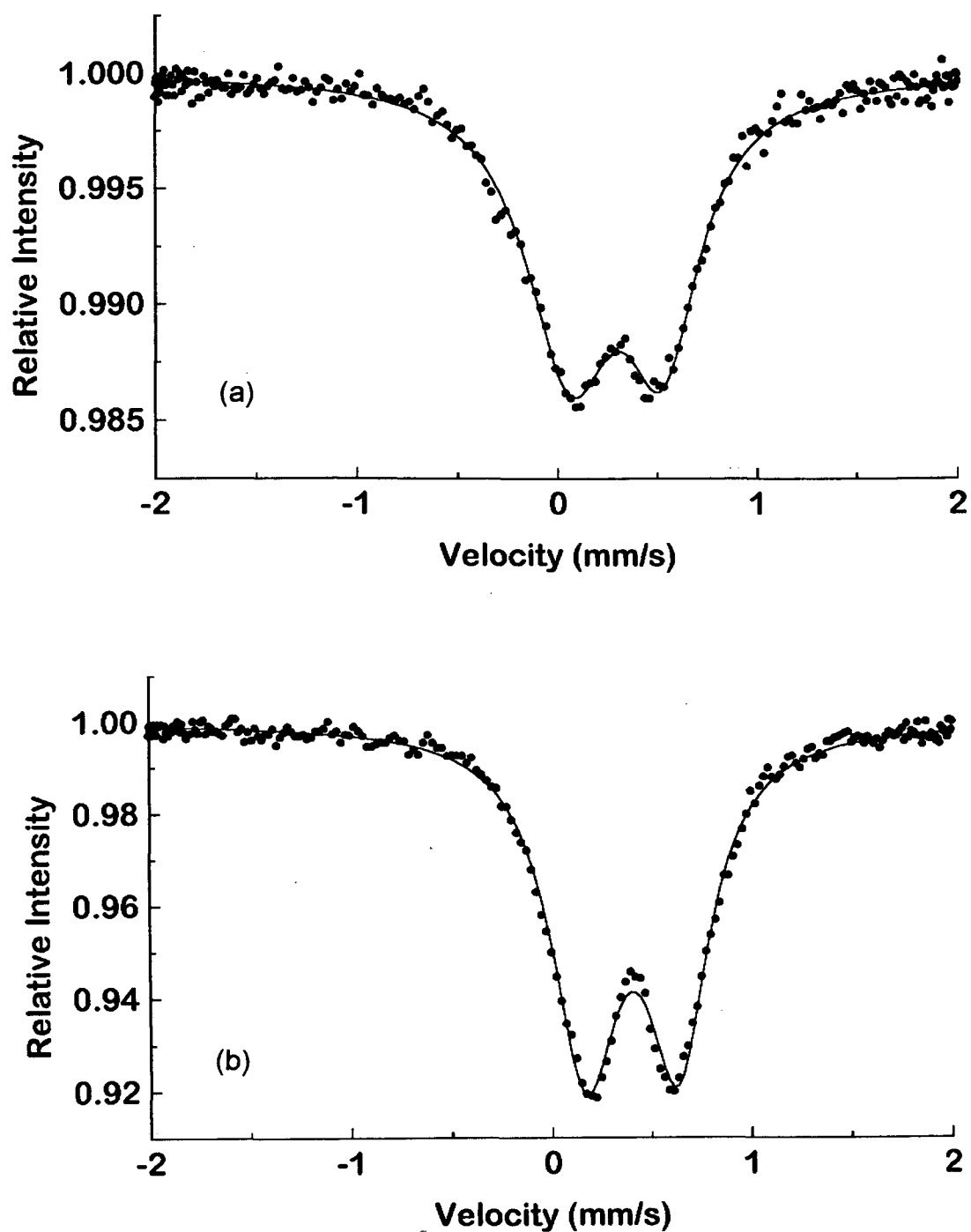


Figura 3.17: Espectros Mössbauer (a) à 298 K e (b) à 115 K para o complexo $\text{NH}_4[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.6 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas para os complexos com pontes cromato e molibdato, em faixa de temperatura de 4.7 à 300 K. Os gráficos de susceptibilidade magnética molar (χ_M) e momento magnético efetivo (μ_{eff}) em função da temperatura (K) encontram-se nas Figuras:

3.19: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e

3.20: para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

O momento magnético efetivo decresce de 7.60 MB à 300 K para 0.79 MB à 4.7 K no complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$ e 6.66 MB à 300 K para 0.73 MB à 4.7 K no complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$, os quais são consistentes com acoplamento antiferromagnético, indicando tratarem-se de Fe^{III} alto-spin e reforçando os dados obtidos através da Espectroscopia Mössbauer.

Os dados para susceptibilidade magnética molar (χ_M) em função da temperatura foram ajustados utilizando-se o Hamiltoniano isotrópico $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ⁽²⁷⁾, onde $S_1 = S_2 = 5/2$ e conforme parâmetros exibidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 : Parâmetros das Medidas Magnéticas

Complexo	g(fixo)	χ_{para} (%)	TIP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	J (cm^{-1})
$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$	2.02	0,77	400×10^{-6}	-8.39
$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$	2.00	1.28	400×10^{-6}	-15.33

Os dados obtidos revelam que o complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$ apresenta um acoplamento antiferromagnético mais forte quando comparado com os complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{+(11)}$ ($J = -6.0 \text{ cm}^{-1}$), $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{SO}_4)_2]^{-(17)}$ ($J = -6.4 \text{ cm}^{-1}$) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]^+ (18)$ ($J = -5.6 \text{ cm}^{-1}$), os quais possuem o mesmo ligante.

Quando compara-se os valores de J dos complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]^-$ ($J = -8.39 \text{ cm}^{-1}$) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{SO}_4)_2]^{-(17)}$ ($J = -6.4 \text{ cm}^{-1}$), verifica-se que no CrO_4^{2-} as ligações $\text{Fe}-\text{O}_{\text{fenol}(\text{ponte})}$ é de 1.875 \AA são mais curtas que no SO_4^{2-} 1.93 \AA e portanto obedecendo a relação de *Lippard e Gorun*.⁽²⁸⁾

A forma púrpura da *Bovine Spleen* apresenta um $J = -15 \text{ cm}^{-1}$ ⁽³⁰⁾ o qual é próximo ao obtido para o complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$ ($J = -15,33 \text{ cm}^{-1}$), assim espera-se que o mesmo apresente comprimentos e ângulos de ligações menores que os obtidos para o complexo com pontes cromato. Estes valores de J são consistentes para complexos com pontes μ -alcóxido, μ -hidróxido e μ -fenóxido.⁽¹⁰⁾

Segundo *Tich e colaboradores* valores de J entre -10 e -20 cm^{-1} são obtidos para complexos com pontes bis μ -OH.⁽²⁹⁾

A dependência do comprimento e ângulo de ligações, refletem no sobreposicionamento dos orbitais. Logo para uma melhor discussão seria necessário ter-se uma série de complexos, os quais possuíssem suas estruturas resolvidas, por difração de raios X e ainda suas medidas magnéticas.

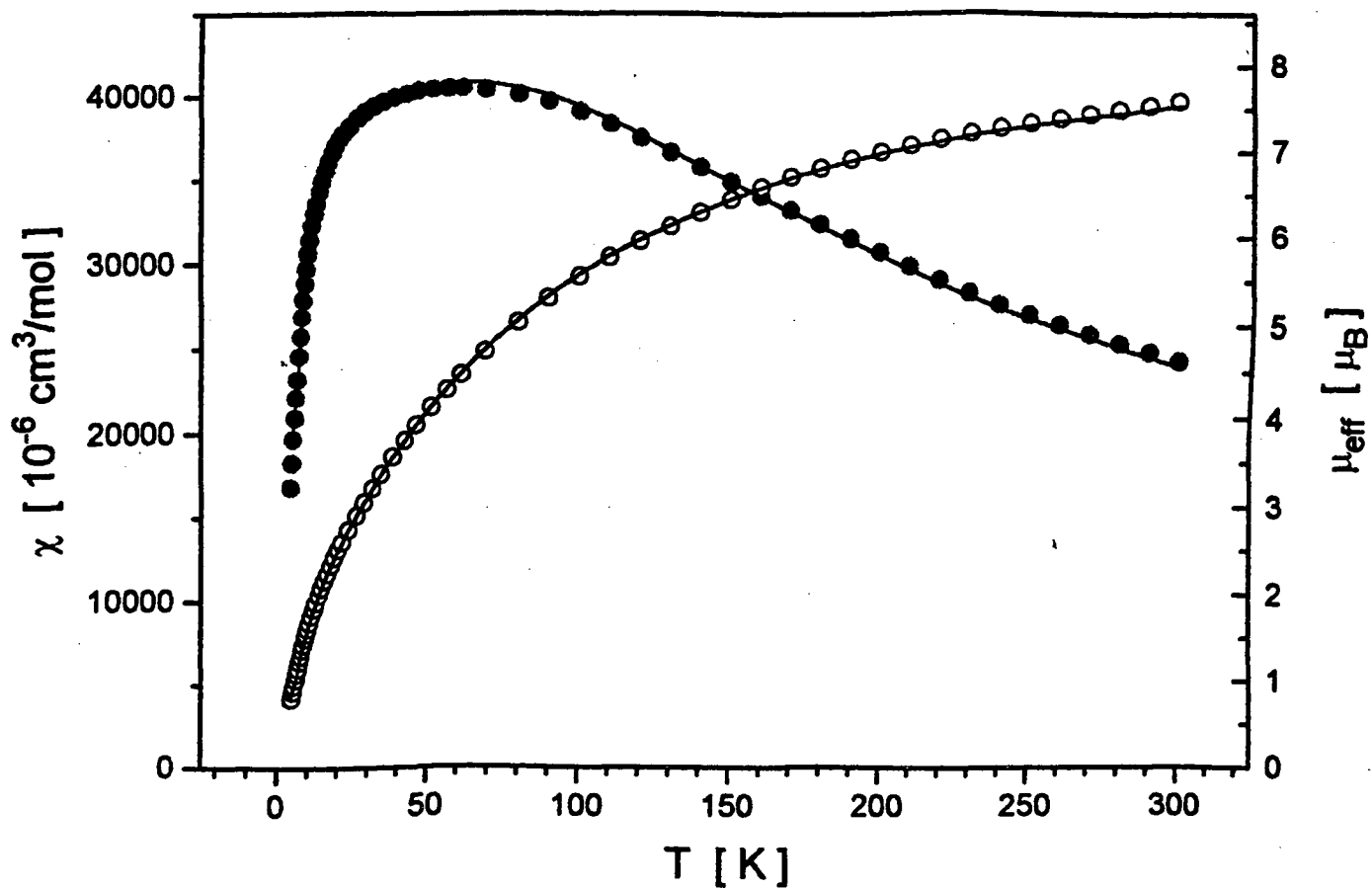


Figura 3.19 : Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (○○○) em função da temperatura (K) para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{CrO}_4)_2]\text{NaHCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

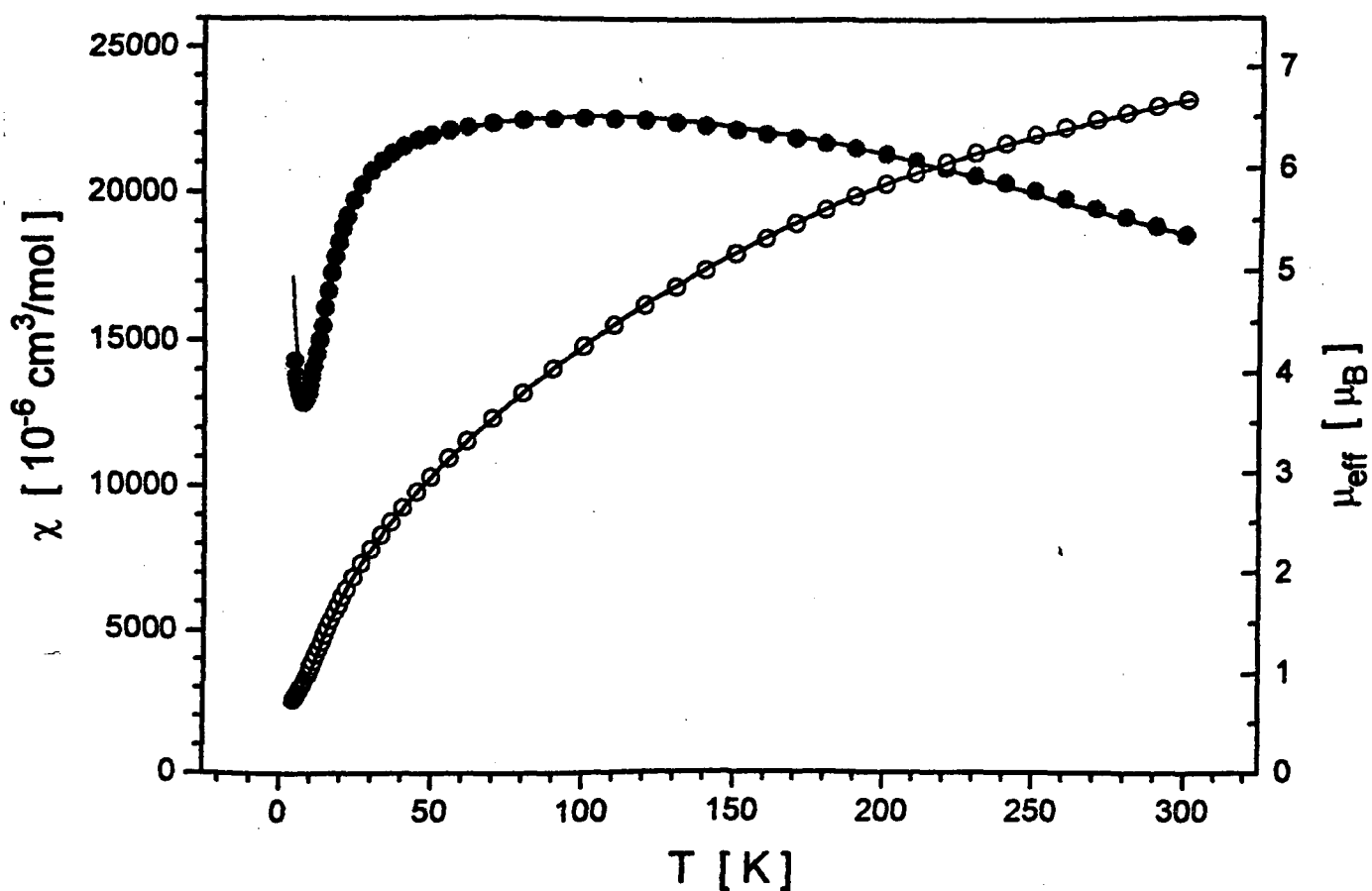


Figura 3.20 : Susceptibilidade magnética molar (●●●) e momento magnético efetivo (°°°) em função da temperatura (K) para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

3.7 Estruturas Propostas para os Complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{XO}_4)_2]^-$

Baseando-se nas estruturas dos complexos com pontes cromato, sulfato ⁽¹⁷⁾, acetato ⁽¹¹⁾ e difenilfosfato ⁽¹⁸⁾ e em suas propriedades físico-químicas propõem-se as estruturas apresentadas nas Figuras 3.21 para o complexo com pontes molibdato e 3.22 para os complexos contendo a seguinte unidade estrutural: $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{XO}_4)_2]^-$ onde XO_4 são os seguintes oxoânions: HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} e HVO_4^{2-} .

Estas propostas são consistentes com as análises elementar, infra vermelho, espectroscopias eletrônica e Mössbauer, medidas magnéticas e com os dados eletroquímicos apresentados por esta série de complexos.

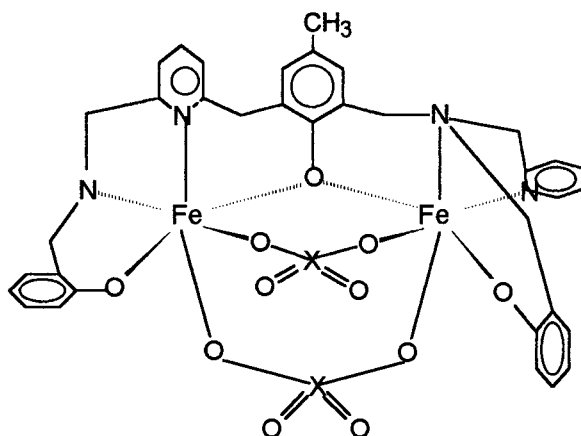


Figura 3.21 : Estrutura proposta para o ânion: $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]^-$

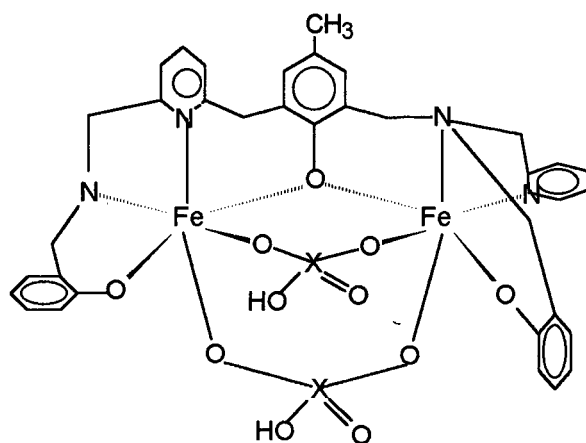


Figura 3.22: Estrutura proposta para os ânions: $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HPO}_4)_2]^-$, $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HAsO}_4)_2]^-$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{HVO}_4)_2]^-$.

4. CONCLUSÕES:

A partir da análise dos resultados obtidos, chegou-se as seguintes conclusões:

1.: Foram obtidos cinco complexos contendo a unidade estrutural $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-fenóxido})(\mu\text{-XO}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}$ (onde XO_4^{2-} : CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} e HVO_4^{2-}).

2.: Os $\lambda_{\text{máx}}$ dos complexos em estudo são semelhantes aos obtidos por *Witzel e colaboradores* em estudos realizados com a *Bovine Spleen*.⁽¹⁰⁾

3.: De acordo com a espectroscopia Mössbauer, os complexos apresentam dois centros de Fe^{III} - alto-spin, os quais são confirmados pelas medidas magnéticas realizadas para os complexos com pontes cromato e molibdato.

4.: As medidas magnéticas para o complexo com pontes cromato revelam que o mesmo apresenta um acoplamento antiferromagnético mais forte, quando comparado com os complexos que possuem o mesmo ligante.

5.: As medidas magnéticas obtidas para o complexo $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{MoO}_4)_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($J=-15.33 \text{ cm}^{-1}$) mostram um comportamento semelhante ao da *Bovine Spleen*

6.: Baseando-se nas propriedades físico-químicas do complexo com pontes cromato, cuja estrutura foi resolvida e comparadas com as respectivas propriedades dos demais complexos, propusemos as estruturas desses complexos. Os mesmos procedimentos foram utilizados na tentativa de escolha de modelos de oxoânions sintéticos para o sítio ativo das PAP-XO_4 .

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 QUE, Jr.; TRUE, A. E. Dinuclear iron and manganese-oxo sites in biology. Progress in Inorganic Chemistry : Bioinorganic Chemistry v.38,p.149-164, 1990.
- 3 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
- 4 AVERILL, B. A.; DAVIS, J. C.; BURMAN, S.; ZIRINO, T.; LOEHR, T.; SANDERS-LOEHR, J.; SAGE, T.J.; DEBRUNNER, P.G. Spectroscopic and magnetic studies of the purple-acid phosphatase from bovine spleen. J.Am.Chem.Soc., v.109,p.3760-3767, 1987.
- 5 KLABENDE, T.; STRÄTER, N.; WITZEL, H.; KREBS, B. Crystal structure of dinuclear Fe(III) -Zn(II) purple acid phosphatase. J.Inorg.Biochem. v.59. nº2/3,p.363,1987.
- 6 DEBRUNNER, P. G.; HENDRICH, M. P.; JERSEY, J. D.; KEOUGH, D.T.; SAGE, T. J.; ZERNER, B. Mössbauer and EPR study of the binuclear iron centre in purple acid phosphatase. Biochim. Biophys. Acta., v.745, p.103-106, 1983.
- 7 WANG, D. L.; HOLZ, R. C.; DAVID, S.; QUE, Jr.L.; STANKOVICH, M.T. Electrochemical properties of the diiron core of uteroferrin and its complexes. Biochemistry, v.30, p.8187- 8194, 1991.
- 8 NEVES, A.; BRITO, M A.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W. A new asymmetric N₅O₂- donor binucleating ligand and its first Fe^{II}Fe^{III} complex as a model for the redox properties of uteroferrin. Inorg. Chim.Acta., v.237, p.131-135, 1995.
- 9 KEOUGH, D.T.; BECK, J.L.; DE JERSEY, J.; ZERNER, Biochem. Biophys. Res. Commun., 108, 1643, 1982.

- 10 DIETRICH, M.; MÜNSTERMANN, D.; SUERBAUM, H.; WITZEL, H. Purple acid phosphatase from bovine spleen. Interactions at the site in relation to the reaction mechanism. Bar. J. Biochem., v. 199, p. 105-113, 1991.
- 11 NEVES, A.; BRITO, M. A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W. $Fe^{III}Fe^{II}$ and $Fe^{III}Fe^{III}$ complexes as synthetic analogues for the oxidized and reduced forms of purple acid phosphatases, Inorg. Chem., v. 35, p. 2360-2368, 1996.
- 12 CECCATO, A. S. Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
- 13 MELO, M.A.C. de. Estudo de complexos modelo bioinorgânicos por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe , Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
- 14 HARWOOD, L.M.; "Dry-column" flash chromatography. Aldrichim Acta, v. 18, p. 25, 1987.
- 15 BOROVIK, A.S.; PAPAETHYMION, V.; TAYLOR, L.F.; ANDERSON, O.P. QUE Jr, L. Models for iron-oxo proteins structure and properties of $Fe^{II}Fe^{III}$, $Zn^{II}Fe^{III}$ and $Fe^{II}Ga^{III}$ complexes with (μ -carboxylato)dimetal cores J. Am. Chem. Soc., v. 111, p. 6183-6195, 1989.
- 16 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In: Espectrometria no ultravioleta. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1979.
- 17 NEVES, A.; BRITO, M. A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESER, K.; HAASE, W. The first synthetic analogue for the binding of purple acid phosphatases-sulfate complexes. Inorg. Chim. Acta, submetido, 1996.
- 18 KREBS, B.; SCHEPERS, K.; BREMER, B.; HENKEL, G.; ALTHAUS, E.; MÜLLER - WARMUTH, W.; GRIESAR, K.; HAASE, W. Model compounds for the oxidized uteroferrin-phosphate complex with novel dinucleating ligands containing phenolate and pyridine donors. Inorg. Chem., v. 33, p. 1907-1914, 1994.

- 19 DRÜKE, S.; WEIGHARDT, K.; FLEISCHHAUER, H-P.; GEHRING, S.; NUBER, B.; WEISS, J.; HAASE, W.; Model compounds for the oxidized uteroferrin-phosphate complex. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of μ -phosphato-, μ -arsenato-, and μ -chromato-bridged binuclear iron(III) complexes. J. Am. Chem. Soc. v.111, p.8622-8631, 1989
- 20 HARTMANN, J.A.R.; RANDIN, L.R.; CHAUDURI, P. POHL, K.; WEIGHARDT, K.; NUBER, B.; WEISS, J.; PAPAETHYMION, G.C.; FRANKEL, R. B.; LIPPARD, S. J. Synthesis e characterization of (μ -hidroxo) bis (μ -acetato) diiron(II) and (μ -oxo) bis (μ -acetato) diiron (III) 1,4,7-trimetyl-1,4,7-triazacyclononane complexes as model for binuclear iron centers in biology; Properties of the mixed valence diiron (II, III) species. J. Am. Chem Soc., v.109, p.7387-7396, 1987.
- 21 CHAUDHURI, P.; WINTER, M.; WEIGHARDT, K.; HAASE, W.; NUBER, B.; GEHRING, S.; WEISS, J. Synthesis and magnetic properties of a heteropolyoxotungsten(IV)iron(III) cation and $[LFe^{III}(\mu-MoO_4)_3Fe^{III}L]$ complexes (M=chromium(IV), molybdenum(IV)). Crystal structures of $L_2Fe_2(CrO_4)_3 \cdot H_2O$ and $[L_3Fe_3W_4O_{14}(OCH_3)_3] \cdot 0,5H_2O$ (L= 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) J. Inorg. Chem., v.27, 1564 -1569, 1988.
- 22 YAN, S.; QUE Jr., L.; TAYLLOR, L. F.; ANDERSON, O. P. A model for the chromoforic site of purple acid phosphatases. J. Am. Chem. Soc., v.110 p.5222-5224, 1988.
- 23 HOLZ, R. C.; ELGREN, T. E.; O'CONNOR, C. J.; QUE Jr.; L. PEARCE, L. L.; ZHANG, J. H.; Spectroscopic and eletrochemical properties of (μ -oxo) diiron (III) complexes related to diiron-oxo proteins. Structure of $[Fe_2O(TPA)_2(MoO_4)] [ClO_4]_2$. Inog. Chem., v.32, p.5844-5850, 1993.
- 24 RAMESH, K.; MUKHERJEE, R. Trends in the spectral and redox potential data of mononuclear iron (III) (S=5/2) phenolate complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans., p.83-89, 1992.
- 25 PYRZ, J.; ROE, L. A.; STERN, L. J.; QUE Jr., L. Model studies of iron-tyrosinate proteins. J. Am. Chem. Soc., v.107, p.614-620, 1985.
- 26 DICKSON, D.P.E.; BERRY, F. J. Mössbauer spectroscopy. Cambridge: Ed. Cambridge University Press, 1986.

- 27 O'CONNOR, C. J. Magnetochemistry - Advances in theory and experimentation. Prog. Inorg. Chem., v.29, p.203-283, 1982.
- 28 GORUN, S.M.; LIPPARD, S.J. Magnetostructural correlations in magnetically coupled(μ -oxo)diiron(III)complexes. Inorg.Chem.,v.30,p.1625-1630, 1991.
- 29 TICH,J.A.;CHIAC,C.O.;POWERS,D.;VASILIOU,B.;MASTROPAOLO, D.; POTENZA, J.A.;SCHUGGAR, H.J. Molecular structure and magnetic properties of μ -dihydroxo-bis [2,6-pyridinedicarboxylatoaquairon(III)] and μ -dihydroxo-bis[4-hydroxo-2,6-pyridinedicarboxylatoaquairon(III)] tetrahydrate. J.Am.Chem.Soc.,v.98,p.1425-1433,1982.
- 30 GEHRING, S.; DIETRICH, M.; WITZELL, H. FLEISCHHAUER, P.;HAASE W.; Magnetic susceptibly studies for structural investigation on 2 Fe-enzyme Purple Acid Phosphatase (PAP). Biol. Chem. Hoppe-Seyler,v. 371, p.786, 1990.