

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS COMO MODELOS
BIOINORGÂNICOS.**

por

SUELI MARIA DRECHSEL ERTHAL

TESE

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
—obtenção de grau de Doutor em Química

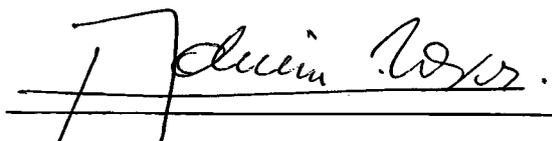
Abril de 1.994

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE
FERRO E MANGANÊS COMO MODELOS BIOINORGÂNICOS.**

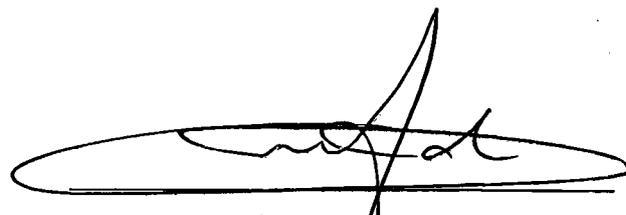
Tese apresentada por

SUELI MARIA DRECHSEL ERTHAL

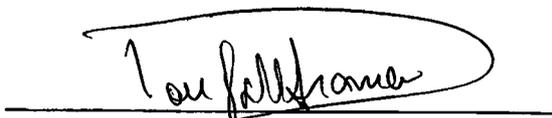
Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador
e membros da banca examinadora.



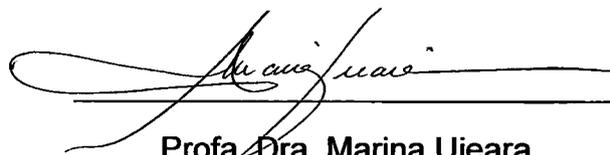
Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador



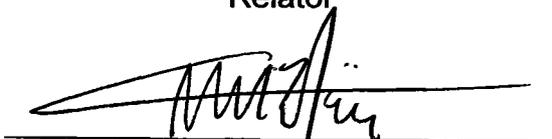
Prof. Dr. Alfredo T. Nunes Pires
Coordenador do Curso



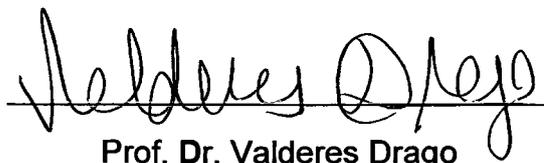
Prof. Dr. Douglas Wagner Franco
Relator



Profa. Dra. Marina Uieara



Prof. Dr. Manfredo Hörner



Prof. Dr. Valderes Drago

Dedico este trabalho ao
Jorge e a meus pais
Eduardo e Elisabeth.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves pela orientação precisa, amiga e repleta de empolgação, decisiva para o sucesso deste trabalho.
- Aos amigos Augusto e Marcos pelas discussões produtivas e pela amizade consolidada em nosso convívio no laboratório.
- À Universidade Federal do Paraná por licenciar-me para a realização deste trabalho.
- Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.
- Aos Profs. Drs. Ivo Vencato, Manfredo Hörner, Valderes Drago, Marina Uieara, Alzir Azevedo Batista, Otaciro R. Nascimento, Karl Wiegardt, Klaus Griesar e Wolfgang Haase, pelo auxílio na obtenção e discussão dos resultados.
- À minha família e aos amigos pelo apoio e incentivo recebidos.

RESUMO

As sínteses de três novos ligantes derivados de aquildiaminas, e contendo braços com grupos fenolatos e piridínicos, ($H_2BBPEN = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil) etilenodiamina, $H_2BBPPN = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil)-1,3- diaminopropano- e $H_3BBPPNOL = N,N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropano) são apresentadas. As reações dos ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN com sais de $Fe(III)$ e $Mn(III)$ formam compostos mononucleares, cujas caracterizações indicam a formação dos monocátions: $[Fe(BBPEN)]^{+}(1)$, $[Fe(BBPPN)]^{+}(2)$, $[Mn(BBPEN)]^{+}(3)$ e $[Mn(BBPPN)]^{+}(4)$. As estruturas cristalinas dos compostos $[Fe(BBPEN)] \cdot C_2H_5OH$ (1), $[Fe(BBPPN)]PF_6 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ (2) e $[Mn(BBPEN)]PF_6$ (3) foram determinadas através de cristalografia de raios-X: (1) triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a=15,799(4)\text{Å}$, $b=9,720(3)\text{Å}$, $c=9,642(3)\text{Å}$, $\alpha=98,24(1)^\circ$, $\beta=90,68(1)^\circ$, $\gamma=107,11(1)^\circ$, $V=1.398,42 \text{ Å}^3$, $Z=2$; (2) triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a=8,780(4)\text{Å}$, $b=17,558(2)\text{Å}$, $c=20,726(2)\text{Å}$, $\alpha=94,61(1)^\circ$, $\beta=92,61(2)^\circ$, $\gamma=91,70(3)^\circ$, $V=3.179(1) \text{ Å}^3$, $Z=2$; (3) monoclínico, grupo espacial $P2_1/m$, $a=11,310(2)\text{Å}$, $b=21,266(3)\text{Å}$, $c=11,791(4)\text{Å}$, $\beta=106,7(2)^\circ$, $V=2.716(1) \text{ Å}^3$, $Z=4$. Nos três monocátions os ligantes coordenam-se ao metal com formação de uma geometria pseudo-octaédrica, com os grupos amínicos e fenolatos coordenados em posições cis, e os grupos piridínicos coordenados em posições trans. Os compostos obtidos foram acompanhados através de espectroscopia eletrônica, magnetoquímica, eletroquímica e espectroeletroquímica. Todos os compostos apresentam colorações intensas devido à presença de transições de transferência de carga fenolato \rightarrow metal. Voltamogramas cíclicos em acetonitrila dos compostos de ferro apresentam uma onda quase-reversível em torno de $-0,8 \text{ V vs } Fc^+/Fc$, a qual corresponde ao par redox $Fe(III)/Fe(II)$. Para os compostos de manganês observa-se duas ondas em $+0,49$ e $-0,37 \text{ V vs } Fc^+/Fc$ para (3) e $+0,61$ e $-0,44 \text{ V vs } Fc^+/Fc$ para (4), correspondentes aos equilíbrios $Mn(IV)/Mn(III)$ e $Mn(III)/Mn(II)$.

Os valores de potenciais obtidos nos experimentos de espectroeletróquímica são compatíveis com os obtidos através de voltametria cíclica. As reações do ligante $H_3BBPPNOL$ com $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$, em presença de acetato ou difenilfosfato de sódio e de trietilamina, formam os compostos $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]ClO_4 \cdot 0.5H_2O$ (5) e $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh_2)_2)B(Ph)_4] \cdot 0.5H_2O$ (6). Voltamogramas cíclicos dos compostos (5) e (6) apresentam duas ondas em torno de -0,6 e 1,0 V vs Fc^+/Fc , as quais correspondem aos equilíbrios $Fe(III)Fe(III)/Fe(III)Fe(II)$ e $Fe(III)Fe(II)/Fe(II)Fe(II)$. Os espectros Mössbauer destes compostos apresentam dois dubletos sobrepostos indicando a presença de dois centros distintos de ferro: Fe_A e Fe_B . A presença de um desdobramento do estiramento simétrico do grupo acetato, no espectro infravermelho do composto 5, corrobora esta informação. Propõe-se uma estrutura para o composto 5, na qual observa-se coordenações distintas para os centros de ferro: em Fe_A o nitrogênio da piridina está coordenado trans à ponte alcóxido, enquanto em Fe_B o fenolato está trans. O composto 5 apresenta uma variação espectral de 568 nm para 509 nm em presença de trietilamina. Este comportamento é muito similar ao observado para a proteína fosfatase ácida púrpura.⁽⁸⁾

ABSTRACT

A serie of new ligands derived from alkyldiamines, and containing phenolate and pyridyl pendant arms: ($H_2BBPEN = N,N'$ -bis(2-hydroxibenzyl)- N,N' -bis(2-methylpyridyl) ethyleno-diamine; $H_2BBPPN = N,N'$ -bis(2-hydroxibenzyl)- N,N' -bis(2-methylpyridyl)-1,3-propane-diamine and $H_3BBPPNOL = N,N'$ -bis(2-hydroxibenzyl) - N,N' - bis (2-methylpyridyl) - 2 - ol - 1,3-propanediamine) were synthesized. The ligands H_2BBPEN and H_2BBPPN react with Fe(III) and Mn(III) salts and afford monomeric compounds, which was analysed as: $[Fe(BBPEN)]^+(1)$, $[Fe(BBPPN)]^+(2)$, $[Mn(BBPEN)]^+(3)$ and $[Mn(BBPPN)]^+(4)$. The crystal structures of the compounds $[Fe(BBPEN)] \cdot C_5H_2OH$ (1), $[Fe(BBPPN)]PF_6 \cdot C_5H_2OH \cdot H_2O$ (2) and $[Mn(BBPEN)]PF_6$ (3) have been determined by X-ray crystallography: (1)-crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=15.799(4)\text{\AA}$, $b=9.720(3)\text{\AA}$, $c=9.642(3)\text{\AA}$, $\alpha=98.24(1)^\circ$, $\beta=90.68(1)^\circ$, $\gamma=107.11(1)^\circ$, $V=1.398.42 \text{\AA}^3$, $Z=2$; (2)-crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=8.780(4)\text{\AA}$, $b=17.558(2)\text{\AA}$, $c=20.726(2)\text{\AA}$, $\alpha=94.61(1)^\circ$, $\beta=92.61(2)^\circ$, $\gamma=91.70(3)^\circ$, $V=3.179(1) \text{\AA}^3$, $Z=2$; (3)-crystal data: monoclinic, space group $P2_1/m$, $a=11.310(2)\text{\AA}$, $b=21.266(3)\text{\AA}$, $c=11.791(4)\text{\AA}$, $\beta=106.7(2)^\circ$, $V=2.716(1) \text{\AA}^3$, $Z=4$. In these compounds, the metal is coordinated by the ligands producing a pseudo-octahedral geometry, with the amine and phenolate groups coordinated in a cis position, and the pyridyl groups bound in the trans position. The compounds were characterized by electronic spectroscopy, magnetochemistry, electrochemistry and spectroelectrochemistry. All the compounds present intense colors attributed to phenolate-to-metal charge transfer transition. Cyclic voltammetry in acetonitrile of the iron compounds show only one wave at $-0,8 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc , which corresponds to the $Fe(III)/Fe(II)$ redox couple. For the manganese compounds it was observed two waves at $+0,49$ and $-0,37 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc for (3) and $+0,61$ and $-0,44 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc for (4), corresponding to $Mn(IV)/Mn(III)$ and $Mn(III)/Mn(II)$ processes. The potentials obtained in the spectroelectrochemistry experiments are consistent with the values determined

from the cyclic voltammograms. The reaction of the ligand $H_3BBPPNOL$ with $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ in the presence of sodium acetate or diphenylphosphate and triethylamine affords the compounds $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]ClO_4 \cdot 0.5H_2O$ (5) and $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh)_2)_2]B(Ph)_4 \cdot 0.5H_2O$ (6). Cyclic voltammograms of (5) and (6) show two waves at -0,6 and 1,0 V vs Fc^+/Fc , which correspond to the $Fe(III)Fe(III)/Fe(III)Fe(II)$ and $Fe(III)Fe(II)/Fe(II)Fe(II)$ redox couples. The Mössbauer spectra show two overlapping doublets indicating the presence of distinct iron centers: Fe_A and Fe_B . IR analyses show a splitting in the symmetrical stretching for the acetate group corroborating this information. We propose a structure for the compound (5) with distinct coordination sphere for the iron centers: in Fe_A the pyridine nitrogen is trans to the alkoxo bridge, while a phenolate is trans on Fe_B . Compound (5) shows a spectral change from 568 nm to 509 nm with the addition of triethylamine. This property is similar to the observed color change for the purple acid phosphatase.

ÍNDICE:

	p.
Capítulo 1: Introdução	01
1.1 Química Bioinorgânica do Ferro.....	01
1.1.1. Proteínas do grupo Ferro-Tirosinato.....	03
1.1.1.a. Transferrina.....	03
1.1.1.b. Fosfatases Ácidas Púrpuras.....	06
1.2 Química Bioinorgânica do Manganês.....	16
1.2.1. Principais sistemas biológicos contendo Manganês.....	17
1.2.1.a. Fotossistema II.....	17
1.2.1.b. Superóxido Dismutase.....	25
1.2.1.c. Catalases.....	27
Capítulo 2: Objetivos	29
2.1 Objetivos Gerais.....	29
2.2 Objetivos Específicos.....	30
Capítulo 3: Parte Experimental	32
3.1 Técnicas Empregadas.....	32
3.1.1. Análise Elementar.....	32
3.1.2. Condutividade.....	32
3.1.3. Espectroscopia Infravermelho.....	32
3.1.4. Espectroscopia Eletrônica.....	33
3.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	33
3.1.6. Espectrometria de Massa.....	34

3.1.7. Medidas Magnéticas.....	34
3.1.8 Voltametria Cíclica.....	35
3.1.9. Coulometria.....	36
3.1.10. Espectroeletróquímica.....	38
3.1.11. Espectroscopia Mössbauer.....	40
3.1.12. Análise Cristalográfica por Difração de Raios X.....	41
3.1.13. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica...	41
3.2. Sínteses dos ligantes.....	42
3.2.1. Síntese do ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2- metilpiridil)etilenodiamina (H ₂ BBPEN).....	42
3.2.2. Síntese do ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2- metilpiridil)-1,3-diaminopropano (H ₂ BBPPN).....	45
3.2.3. Síntese do ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2- metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropano(H ₃ BBPPNOL).....	47
3.3. Síntese dos Compostos de Coordenação.....	49
3.3.1. Sais de N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)etileno- diaminaferro(III) [Fe(BBPEN)]X (X = ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , PF ₆ ⁻ e I ⁻).....	49
3.3.2. Hexafluorofosfato de N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metil- piridil)-1,3-diaminopropanoferro(III) [Fe(BBPPN)]PF ₆	50
3.3.3. Hexafluorofosfato de N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metil- piridil)etilenodiaminamanganês(III) [Mn(BBPEN)]PF ₆	52
3.3.4. Sais de N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metil-piridil)-1,3- diaminopropanomanganês(III) [Mn(BBPPN)]X (X = ClO ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ e BF ₄ ⁻).....	53

3.3.5. Perciorato de di- μ -acetato-N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropanoferro(III) [Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ CCH ₃) ₂]ClO ₄	55
3.3.6. Tetrafenilborato de di- μ -difenilfosfato-N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropanoferro(III) [Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂]BPh ₄	56
3.3.7. Perciorato de μ -acetato-N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metil-piridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropano-aquo-hidroxi-ferro(III)[Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ CCH ₃)(OH)(H ₂ O)]ClO ₄	58
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. Caracterização dos ligantes H ₂ BBPEN, H ₂ BBPPN e H ₃ BBPPNOL.....	59
4.1.1. Sínteses.....	59
4.1.2. Espectroscopia Infravermelho.....	60
4.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	61
4.1.4. Espectrometria de Massa.....	63
4.1.5. Espectroscopia Eletrônica.....	64
4.2. Compostos mononucleares de ferro com os ligantes H ₂ BBPEN e H ₂ BBPPN.....	65
4.2.1. Sínteses.....	65
4.2.2. Espectroscopia Infravermelho.....	66
4.2.3. Condutividade.....	66
4.2.4. Estruturas cristalinas e moleculares dos compostos [Fe(BBPEN)]I e [Fe(BBPPN)]PF ₆	67

4.2.5. Espectroscopia Eletrônica.....	91
4.2.6. Magnetoquímica.....	100
4.2.7 Voltametria Cíclica.....	101
4.2.8. Coulometria.....	106
4.2.9. Espectroeletróquímica.....	107
4.2.10. Espectroscopia Mössbauer.....	109
4.3. Compostos mononucleares de manganês com os ligantes H ₂ BBPEN e H ₂ BBPPN.....	112
4.3.1. Sínteses.....	112
4.3.2. Espectroscopia Infravermelho.....	112
4.3.3. Condutividade.....	113
4.3.4. Descrição da estrutura do composto [Mn(BBPEN)]PF ₆	113
4.3.5. Espectroscopia Eletrônica.....	123
4.3.6. Magnetoquímica.....	129
4.3.7 Voltametria Cíclica.....	130
4.3.8. Coulometria.....	135
4.3.9. Espectroeletróquímica.....	136
4.3.10. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica...	137
4.4. Compostos binucleares de ferro com o ligante H ₃ BBPPNOL.....	140
4.4.1. Sínteses.....	140
4.4.2. Espectroscopia Infravermelho.....	140
4.4.3. Condutividade.....	141
4.4.4. Espectroscopia Eletrônica.....	142
4.4.5. Magnetoquímica.....	145
4.4.6 Voltametria Cíclica.....	147
4.4.7. Coulometria.....	153

4.4.8. Espectroeletróquímica.....	153
4.4.9. Espectroscopia Mössbauer.....	156
4.4.10. Estrutura proposta para os compostos [Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ CCH ₃) ₂]PF ₆ e [Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂]BPh ₄	158
4.4.11. Hidrólise do composto [Fe ₂ (BBPPNOL)(O ₂ CCH ₃) ₂] ⁺	160
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	164
Abreviações.....	170
Estruturas dos ligantes citados.....	174
Referências Bibliográficas.....	176

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. Química Bioinorgânica do Ferro.

O ferro é um dos elementos de transição mais abundantes na natureza. Em processos biológicos ele está presente em um grande número de sistemas, os quais incluem o transporte e armazenamento de oxigênio (O_2) e a catálise de inúmeras reações em que o oxigênio está envolvido.^(1,2)

Em meios aquosos a química do ferro é dominada por suas espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} . Entretanto, a presença em excesso de Fe^{2+} livre é nociva aos seres vivos pois pode catalisar a formação de radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$) pela redução do oxigênio. O íon Fe^{3+} em pH 7, na ausência de ligantes complementares, é insolúvel devido à formação de espécies hidróxido. Esta tendência caracteriza sua toxicidade e insolubilidade como elemento livre no sangue, e justifica a necessidade de sua fixação em sistemas que o transportem, as proteínas.⁽³⁾

As proteínas que apresentam sítios contendo ferro podem ser classificadas em três categorias: ⁽²⁾

1. Proteínas nas quais o ferro está ligado a ligantes porfirínicos, como a hemoglobina (transporte de O_2), mioglobina (armazenagem de O_2) e citocromo P-450 (catálise de oxidação de substratos orgânicos).

2. Proteínas que apresentam átomos de enxofre ligados ao ferro, e que atuam como catalisadores de transferências de elétrons e na fixação de nitrogênio.

3. Proteínas que apresentam átomos de oxigênio ligados a um ou mais átomos de ferro, e que tem como função transporte e armazenagem de O_2 , transporte e armazenagem de ferro e catálise de processos de oxirredução.

Na tabela 1.1 estão relacionadas as proteínas mais conhecidas deste último grupo, assim como sua função biológica e ocorrência.

O grupo de proteínas da transferrina apresenta grande importância no metabolismo do ferro em vertebrados por serem responsáveis pelo seu transporte de sítios de armazenagem para sítios de absorção. ⁽⁴⁾ A estrutura de raios-X e RPE da lactoferrina indicam que seu sítio ativo é constituído de um centro de ferro octaédrico com número de oxidação +3 (spin alto).^(5,6)

Tabela 1.1: Principais proteínas contendo um ou vários centros de ferro.

Proteína	Função Biológica	Ocorrência	Nº de centros de ferro	Ref.
Sorotransferrina	Transporte de Ferro	Homem	1	(4)
Lactoferrina, Ovotransferrina	Função Bacteriostática	Homem	1	(5,6)
Hemeretrina	Transporte de O ₂	Invertebrados marinhos	2	(2,8)
Ribonucleotídeo Redutase	Redução de ribo- e deoxiribonucleotídeo	Animais, vírus, bactérias, procariontes	2	(2,8)
Fosfatase Ácida Púrpura	Controle dos níveis de fosfato	Mamários e plantas	2	(2,9)
Metano Monooxigenase	Oxidação do metano	Bactéria metanotrófica	2	(2)
Ferritina	Armazenagem de Ferro	Maioria das formas vivas	2	(2)

As demais proteínas citadas na tabela 1.1 podem ser agrupadas na categoria de proteínas que apresentam sítios ativos com dois ou mais centros de ferro ponteados por grupos (μ -oxo). É o chamado grupo da hemeretrina. A estrutura cristalina da hemeretrina, uma proteína responsável pelo transporte de oxigênio em vermes marinhos, revela a presença de um núcleo formado por dois átomos de ferro ligados por dois grupos carboxilato e um grupo oxo como pontes.^(2,7)

Estrutura similar a da hemeretrina foi encontrada na proteína ribonucleotídeo redutase, mas apresentando apenas duas pontes: uma carboxilato e uma oxo.⁽²⁾

A síntese de complexos modelo para a hemeretrina e ribonucleotídeo redutase tem demonstrado que os núcleos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)_2]$ e $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)]$ formam-se espontaneamente com uma grande variedade de ligantes.⁽⁸⁾

Entre as proteínas do terceiro grupo queremos destacar as metaloproteínas que apresentam grupos tirosinatos coordenados aos centros de ferro (Transferrinas e Fosfatases Ácidas Púrpuras). Estas proteínas constituem uma nova subclasse denominada de proteínas ferro-tirosinato. Parte da presente pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de sintetizar compostos de coordenação modelos que ajudem a elucidar as características estruturais de proteínas desta subclasse, visto que, até o momento, a resolução da estrutura do sítio ativo só foi possível para lactoferrina.

1.1.1. Proteínas do grupo ferro-tirosinato.

1.1.1.a. Transferrina.

As transferrinas compreendem uma classe de proteínas de grande importância na regulação dos níveis de Ferro em fluidos biológicos.⁽⁵⁾ Este grupo é formado pelas seguintes proteínas:

- Transferrina do soro - sorotransferrina (sangue).
- Ovotransferrina ou conalbumina (clara de ovo).
- Lactoferrina (leite e outras secreções de mamíferos).⁽⁵⁾

Entre elas a mais importante, e que apresenta suas funções mais bem conhecidas, é a transferrina do soro. Esta proteína é responsável pelo controle de concentração de ferro no sangue e seu transporte de sítios de armazenagem para sítios de utilização, onde serve como fonte de ferro para a síntese da hemoglobina.⁽⁴⁾

As funções das demais transferrinas ainda não são bem conhecidas, mas acredita-se que todas as proteínas do grupo funcionam como agentes bacteriostáticos em seus fluidos.^(5,6)

A lactoferrina está presente no leite e é, ainda, um componente importante dos leucócitos. Seu efeito bacteriostático acentuado é resultado de sua afinidade por ferro, deixando-o indisponível para o crescimento de bactérias.

Todas as transferrinas apresentam em torno de 700 resíduos de aminoácidos organizados em dois lobos distintos, os quais são denominados de lobos N- e C-terminal. Cada lobo é subdividido ainda em dois domínios, sendo que um centro de ferro situa-se entre estes domínios. Os sítios ativos apresentam grande afinidade por átomos de ferro com constantes de estabilidade de aproximadamente 10^{20} .^(4,5)

A estrutura cristalina da lactoferrina humana foi obtida com uma resolução de 2,2 Å.⁽⁵⁾ A molécula apresenta um sequência de 691 aminoácidos arranjados em dois lobos, cada um deles contendo um átomo de ferro e um íon CO_3^{2-} . A cada átomo de ferro encontram-se coordenados quatro ligantes proteicos: dois oxigênios fenólicos dos grupos tirosinato 92 e 192 (para o lobo N-terminal), um nitrogênio imidazólico de grupo histidina 253 e um oxigênio carboxílico do grupo aspartato 60 (Figura 1.1). Apresenta-se ainda coordenado o ânion CO_3^{2-} de forma bidentada. Esta estrutura octaédrica distorcida é a mesma

para ambos os sítios.^(5,6) O mesmo tipo de arranjo foi observado para a sorotransferrina.⁽¹⁰⁾

O íon CO_3^{2-} fica alojado entre o átomo de ferro e dois grupos proteicos carregados positivamente (Figura 1.1). Acredita-se que o íon CO_3^{2-} seja necessário à coordenação do átomo de ferro para neutralizar os grupos positivos e criar, juntamente com os grupos tirosinatos, um sítio aniônico com grande afinidade pelo centro de Fe^{3+} .⁽⁵⁾

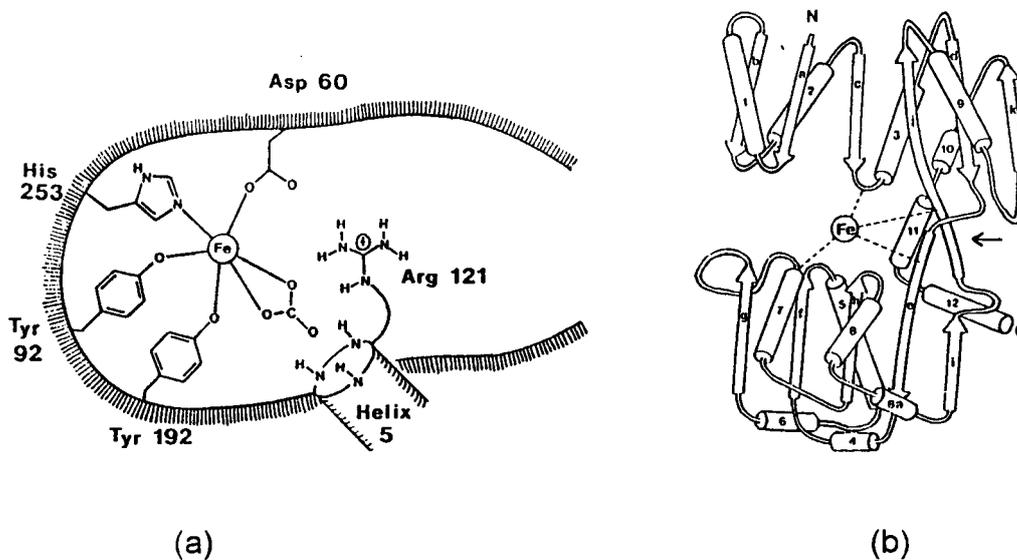


Figura 1.1: (a) Diagrama esquemático do sítio ativo da lactoferrina humana (lobo N) (b) Cadeia polipeptídica do lobo N.⁽⁵⁾

O espectro eletrônico da sorotransferrina apresenta uma banda larga e intensa em 475 nm ($\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e ombro em 315 nm. A banda em energia mais baixa é atribuída a transições de transferência de carga de orbitais π de grupos fenolato para orbitais semipreenchidos $d\pi^*$ do átomo Fe(III) . A banda em 315 nm é atribuída à superposição de bandas de transferência

de carga fenolato $p\pi$ para $d\sigma^*$ do metal e transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico.⁽¹¹⁾

O mecanismo de liberação do centro de ferro da sorotransferrina para os sítios de sua utilização tem sido objeto de estudos. Uma das possibilidades propostas seria a redução do centro metálico para Fe^{2+} , seguido de sua complexação com ligantes com afinidade pelo metal em número de oxidação mais baixo. Kretchmar et al⁽⁷⁾ determinaram o potencial de redução da sorotransferrina através de espectroeletrólise. Um valor de -0,52 V vs ENH foi determinado na presença de 2M KCl. A redução não ocorreu em soluções de forças iônicas inferiores na faixa dos fluidos sanguíneos (0.1M). Mecanismos de coordenação do centro de Fe^{3+} por outros ligantes do acceptor são ainda propostos como caminhos de liberação do centro metálico.⁽⁴⁾

1.1.1.b. Fosfatases Ácidas Púrpuras (FAP's).

As fosfatases ácidas púrpuras (FAP's) são metaloenzimas que catalisam a hidrólise de fosfato-ésteres em pH ácidos (pH=5). Elas diferem de outras fosfatases ácidas por apresentarem cor púrpura devido à presença de ferro ou manganês, e pelo fato de não serem inibidas por tartarato.⁽¹²⁾

As FAP's são encontradas em uma grande variedade de animais e plantas. As enzimas isoladas de animais, como as encontradas em fluido uterino de porcos, baço de bovinos, ratos e do homem, apresentam dois átomos de ferro em seu sítio ativo. Já as enzimas encontradas em plantas apresentam sítios bimetálicos com ferro e manganês (enzima encontrada na batata doce) ou ferro e zinco (encontrada em feijões).⁽⁹⁾ Entre estas inúmeras formas, as enzimas encontradas em fluido uterino de porcos (uteroferrina) e no baço de bovinos tem sido mais estudadas.⁽⁸⁾

As metaloenzimas deste grupo apresentam peso molecular em torno de 35 kDa com estrutura peptídica monomérica. A fosfatase púrpura do baço de

bovinos e a uteroferrina apresentam cadeias peptídicas com 90% de similaridade.⁽¹³⁾

A função biológica destas enzimas ainda não está totalmente clara. Acredita-se que a uteroferrina contribua no transporte de ferro para o feto suíno. A fosfatase bovina encontra-se presente nos lisossomos, os quais participam do sistema de reticulofagocitose do baço. Por este motivo, acredita-se que as fosfatases participam na degradação de células sanguíneas velhas através da desfosforilação de proteínas da membrana do eritrócito.⁽¹²⁾

As FAP's ocorrem em duas formas: uma forma oxidada, inativa, e outra reduzida. A forma oxidada, também chamada de enzima púrpura ($\lambda_{\text{máx.}} = 550 \text{ nm}$), contém dois centros Fe(III) - spin alto. A forma reduzida, denominada enzima rosa ($\lambda_{\text{máx.}} = 505\text{-}510 \text{ nm}$), possui uma unidade de valência mista com os dois átomos de ferro em estados de oxidação +2 e +3. A conversão da forma púrpura para a forma reduzida é obtida pela ação de redutores brandos.^(8,9)

Observa-se um coeficiente de absorvidade molar elevado ($\epsilon = 4.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) para as duas formas (púrpura e rosa). O estudo de compostos modelos de Fe^{3+} indica valores de ϵ entre $1000\text{-}2000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ por grupo fenolato coordenado ao centro metálico, o que sugere a presença de dois grupos tirosinatos no sítio ativo da proteína.⁽¹²⁾

A adição de fosfato à forma reduzida (rosa) em ausência de oxigênio produz um complexo com fosfato, o qual é oxidado gradualmente na presença de ar. Esta oxidação pode ser acompanhada através da variação do comprimento de onda máximo de 510 nm na forma reduzida para 550 nm na forma oxidada. (Fig. 1.2) A oxidação da forma rosa para a púrpura na ausência de fosfato só é obtida na presença de oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio ou ferricianetos.⁽⁸⁾

A definição exata da estrutura das FAP's ainda não foi possível pois ainda não foram obtidos cristais adequados para estudos de difração de raios-X. Entretanto, estudos de espectroscopia Mössbauer, ^1H RMN, Raman

Ressonante, EXAFS e medidas de susceptibilidade magnética fornecem uma idéia satisfatória sobre o ambiente de coordenação dos dois átomos de ferro. ⁽⁸⁾

Dados de EXAFS para as formas oxidadas da uteroferrina e da enzima do baço de bovinos indicam uma distância de 3,0-3,2 Å entre os átomos de ferro, a qual é indicativa de várias pontes entre eles. Um ambiente de coordenação envolvendo átomos de O e N (três a 1,98 Å e três a 2,13 Å) e um grupo fosfato (distância Fe...P de 3,06 Å) também pode ser identificado. Entretanto, nenhuma evidência para a ponte (μ -oxo) foi encontrada. EXAFS da espécie reduzida não apresenta nenhum pico para a interação Fe...Fe, o que indica um aumento desta distância e possível protonação da ponte entre os dois átomos de ferro. ⁽¹⁴⁾

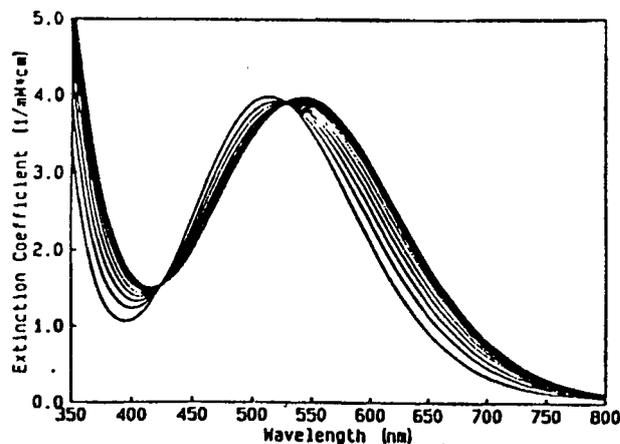


Figura 1.2: Conversão da forma reduzida (rosa) da uteroferrina para a forma oxidada (púrpura) em solução 9 mM de fosfato. ⁽⁸⁾

Espectros de ressonância Raman das formas oxidada e reduzida da FAP bovina apresentam quatro picos atribuídos a modos de vibração de anéis tirosinatos. O fato da intensidade da banda de transferência de carga tirosinato \rightarrow

Fe(III) não variar para as formas reduzida e oxidada, e a presença de picos em mesmas posições no espectro raman para as duas formas, sugerem que os grupos tirosinatos apresentam-se coordenados a apenas um dos átomos de ferro, o centro que não sofre redução. Não foram encontradas evidências de estiramento Fe-O-Fe.⁽⁹⁾

Estudos de ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN) da forma reduzida da uteroferrina, indicam a presença de ressonâncias paramagneticamente deslocadas atribuídas a: grupos tirosinas, histidinas ligadas aos centros de Fe(II) e Fe(III) e -CH₂- do carboxilato coordenado ao Fe(II). A análise do deslocamento químico e da dependência da temperatura do deslocamento paramagnético indicam que o centro Fe(III)-Fe(II) apresenta um antiferromagnetismo leve ($-J \pm 10 \text{ cm}^{-1}$). A forma púrpura da uteroferrina, entretanto, não apresenta ressonâncias paramagneticamente deslocadas, o que pode indicar um antiferromagnetismo acentuado, ou um tempo de relaxação spin-rede elevado.^(15,16)

As medidas magnéticas efetuadas para a forma oxidada da FAP bovina indicam valores de constantes de acoplamento distintas: $-J \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ em amostras diluídas (1-2 mM) e $-J \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ em amostras liofilizadas. A intensidade do antiferromagnetismo apresentado sugere a presença de uma possível ponte μ -oxo.⁽⁹⁾ Um valor de $-J$ entre 10 e 20 cm^{-1} foram reportados por Witzel⁽¹³⁾ sugerindo pontes μ -hidróxido. Para a forma reduzida (rosa) valores de $-J$ entre 5 e 11 cm^{-1} tem sido reportados.⁽¹⁰⁾

As formas reduzidas da uteroferrina e da FAP bovina apresentam sinais de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em temperaturas abaixo de 30 K atribuídas a espécies rômbricas. Os espectros apresentam dependência de pH. Para a uteroferrina, em pH=3,1, observa-se os valores de $g = 1,94, 1,78$ e $1,65$, e em pH=5,42 em $g = 1,85, 1,73$, e $1,58$ (Fig. 1.3). A comparação dos espectros obtidos com os da semimethemeretrina sugerem a presença de um centro binuclear de ferro antiferromagneticamente acoplado, com estado de spin $S = \frac{1}{2}$. O estudo da dependência de temperatura do espectro de RPE fornece um

valor de $-J = 11 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, o qual está de acordo com o obtido através de medidas magnéticas. A ausência de sinais de RPE, mesmo a baixas temperaturas, para as formas púrpuras das proteínas suporta a presença de centros metálicos antiferromagneticamente acoplados.^(18,9)

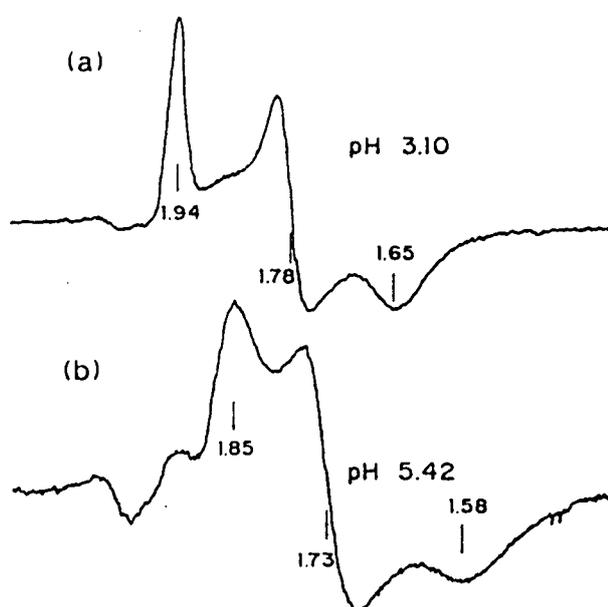


Figura 1.3: Espectro de RPE em banda-X da espécie reduzida da FAP bovina. (a) pH=3,1 (b) pH=5,42.⁽⁹⁾

O espectro Mössbauer das espécies oxidadas da uteroferrina e da FAP bovina apresentam deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares que caracterizam dois sítios distintos de Fe^{3+} (Tabela 1.2 - figura 1.4). O ajuste dos dados obtidos fornece dois dubletos sobrepostos de áreas iguais. A ausência de desdobramentos magnéticos hiperfinos a 4,2 K indica o acoplamento antiferromagnético já observado nas medidas magnéticas. As proteínas uteroferrina e FAP bovina apresentam aproximadamente os mesmos parâmetros, os quais são distintos das formas sem fosfato. Os parâmetros para

as proteínas na forma reduzida indicam a presença de um centro Fe(II)-Fe(III).
(8,9,17)

Tabela 1.2: Dados de espectroscopia Mössbauer de fosfatases ácidas púrpuras e seus complexos de fosfato. (8,9)

Forma	T (K)	Fe _A (mm.s ⁻¹)		Fe _B (mm.s ⁻¹)	
		δ	ΔE _Q	δ	ΔE _Q
Fe ^{III} Fe ^{III}	4,2	0,51	1,03	0,54	1,36
	100	0,47	0,99	0,53	1,32
Fe ^{III} Fe ^{III} .PO ₄ ²⁻	4,2	0,52	1,02	0,55	1,38
	77	0,52	0,90	0,58	1,40
Fe ^{III} Fe ^{II}	77	1,17	2,65	0,67	1,27
	119	1,22	2,63	0,53	1,78
Fe ^{III} Fe ^{II} .PO ₄ ²⁻	119	1,23	2,76	0,54	0,78

Os potenciais de redução da uteroferrina a diversos pH's foram determinados por Wang et al.⁽¹⁸⁾ através de métodos coulométricos. O potencial de redução Fe(III)Fe(III)/ Fe(III)Fe(II) é de +0,367 V vs ENH a pH = 5, pH ótimo de atuação da proteína. A dependência acentuada do potencial em relação ao pH (60 mV / unidade de pH), e o aumento da velocidade de transferência do elétron, indica um possível processo de protonação acompanhando o processo de oxidação-redução.

Os autores fazem ainda uma comparação entre os potenciais de redução da uteroferrina com os de outras proteínas (hemeretrina, ribonucleotídeo redutase, metanomonooxigenase) e de compostos modelos de estrutura conhecida. O potencial observado para a uteroferrina é muito positivo, o que não

seria esperado para uma estrutura com ponte μ -oxo. É proposta então uma ponte μ -hidróxido.⁽¹⁸⁾

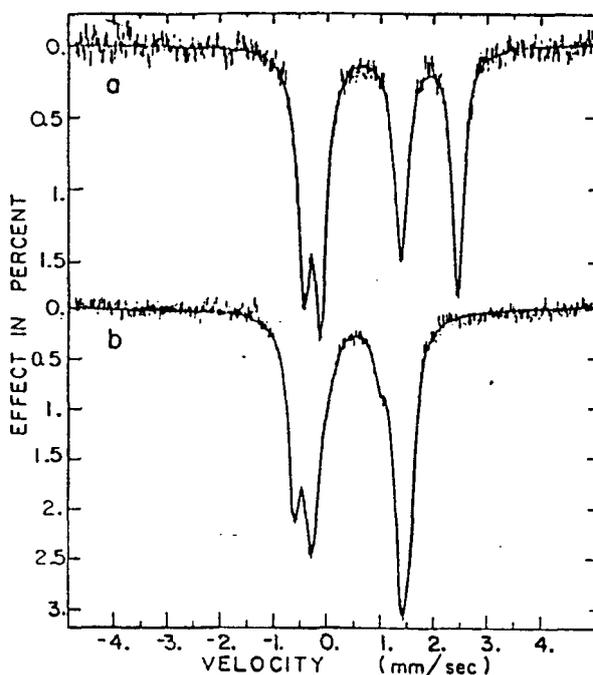


Figura 1.4: Espectros mössbauer da uteroferrina⁽¹⁷⁾: (a) Forma reduzida (rosa) a 185 K. ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) (b) Forma oxidada (púrpura) a 10 K. ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$)

A transferência de próton que acompanha a redução pode ser especulada como sendo a protonação de ponte μ -hidróxido proposta. Esta protonação com formação de ponte μ -aquo, entretanto, não é possível devido ao antiferromagnetismo ainda presente na forma reduzida, o qual é comprovado em medidas magnéticas e de RPE. Wang et al sugerem a protonação de um grupo hidróxido terminal.⁽¹⁸⁾

Em função de todas as propriedades acima descritas, Que et al.⁽¹²⁾ propõem, para a uteroferrina, a estrutura representada na figura 1.5 abaixo, onde observa-se a presença de apenas um grupo tirosinato no sítio ativo da proteína. Esta proposição baseia-se em um composto modelo sintetizado em seu grupo de

pesquisas ($[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{HDP})_2]^+$),⁽¹⁹⁾ o qual apresenta um grupo fenolato coordenado a cada centro metálico, e apresenta um coeficiente de absorvidade /molar elevado por centro de ferro ($\epsilon = 3.300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{Fe}$). Entretanto, Averill⁽⁹⁾ propõe um estrutura com dois grupos tirosinatos coordenados a um dos centros de ferro, e uma ponte μ -oxo para a forma oxidada. A controvérsia em torno da estrutura das fosfatases demonstra a necessidade da síntese de compostos modelos que ajudem a elucidar estas questões.

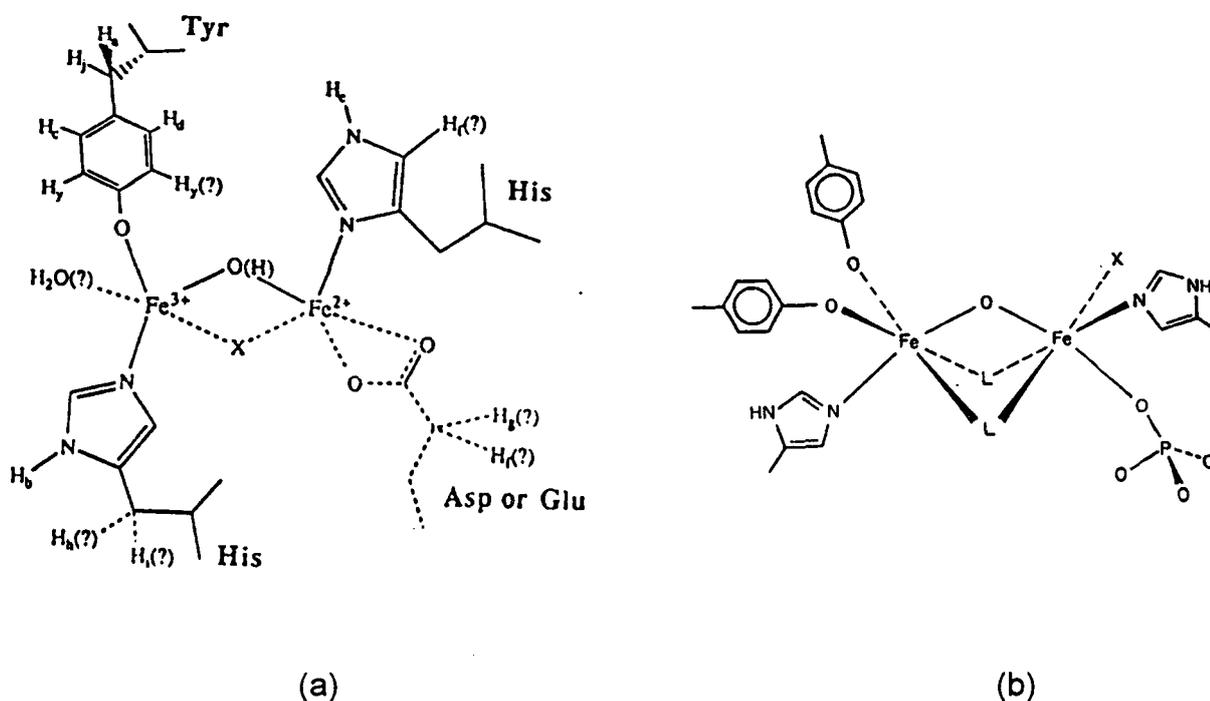


Figura 1.5: Sítio ativo proposto para a forma reduzida da uteroferrina.

(a) Proposto por Que et al.⁽¹²⁾ (b) Proposto por Averill et al.⁽⁹⁾

Dietrich et al. observaram que o espectro eletrônico das formas oxidada e reduzida da FAP bovina, na presença ou ausência de fosfato, apresentam uma dependência acentuada do pH. A forma oxidada livre de fosfato

apresenta $\lambda_{\text{máx.}} = 558 \text{ nm}$ entre $\text{pH} = 3 - 5,5$, e $\lambda_{\text{máx.}} = 545 \text{ nm}$ em pH acima de 6. O $\lambda_{\text{máx.}}$ da forma oxidada na presença de fosfato apresenta uma variação de 536 nm a $\text{pH} = 6$ para 547 nm em $\text{pH} = 3,5$, com pK aparente de 4,5 (Fig. 1.6 (a)).⁽¹³⁾

A forma reduzida sem fosfato apresenta absorvância máxima em 515 nm em $\text{pH} = 6,1$, a qual varia para 527 nm em $\text{pH} = 3,5$. Na presença de fosfato o $\lambda_{\text{máx.}}$ varia de 560 nm em $\text{pH} = 3$ para 519 nm em $\text{pH} = 6,1$ (Fig. 1.6 (b)), com pK em torno de 4,6. Observa-se que abaixo de 3,8 as curvas não passam pelo ponto isobéstico, o que indicaria uma protonação adicional.

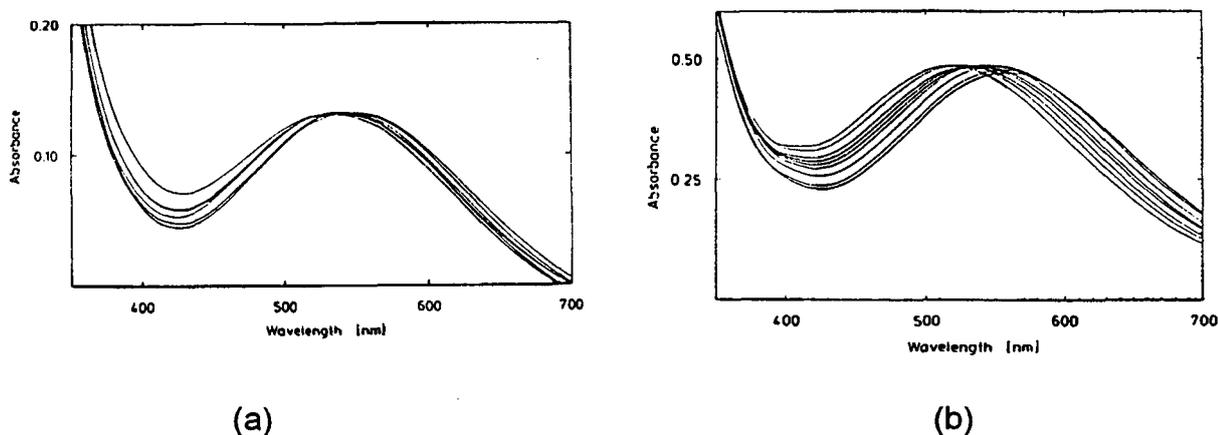
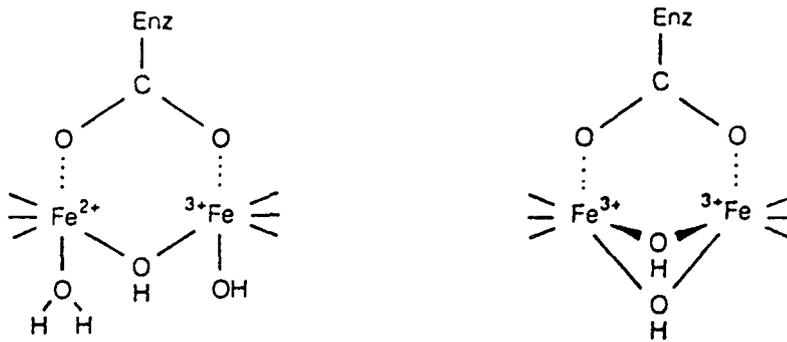


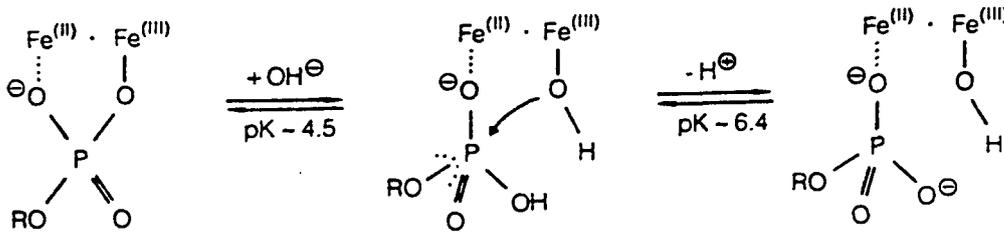
Figura 1.6: Dependência de pH do espectro eletrônico dos complexos com fosfato da FAP bovina. (a) Forma oxidada ($\text{pH} = 3,5 - 6$). (b) Forma reduzida ($\text{pH} = 3,1 - 6,1$)⁽¹³⁾

Devido à presença desta dependência de pH de todas as formas da FAP bovina, Dietrich et al.⁽¹³⁾ sugerem a presença de grupos OH coordenados ao sítio ativo da proteína (esquema 1). Segundo os autores o grupo fosfato coordenaria-se de forma monodentada ao centro de Fe(II) na faixa de pH de alta atividade ($\text{pH} = 5$), substituindo o grupo aquo. A coordenação na forma de ponte estaria prejudicada pela presença de um grupo -OH coordenado ao centro de Fe(III). Esta coordenação monodentada estaria permitindo a troca de substrato

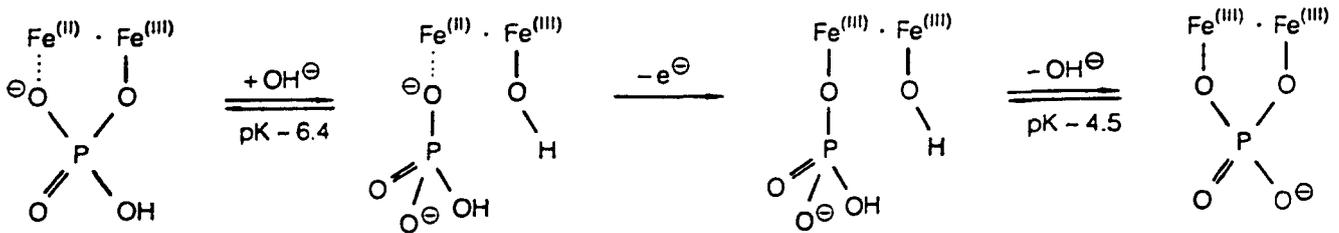
ligado ao sítio ativo da proteína. A redução do pH abaixo de 4,5 induziria a saída do grupo -OH e coordenação do fosfato como ponte (esquema 2). Da mesma forma a oxidação do centro de Fe(II) reduziria o pK da segunda protonação do grupo fosfato de 6,4 para 4,5 com conseqüente coordenação como ponte, e perda da atividade da proteína (esquema 3).



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

1.2. Química Bioinorgânica do Manganês.

A importância do manganês em sistemas biológicos tem sido comprovada através do estudo de inúmeras enzimas que o apresentam como cofator. Sua presença em plantas, bactérias e animais é essencial em vários processos metabólicos.

Nas metaloproteínas que apresentam manganês como cofator, sítios mono, bi, tri e tetranucleares foram encontrados. Nestes sítios o manganês apresenta-se em estados de oxidação de II a V, com número de coordenação de 4, 5 e 6, e com átomos de O e N na primeira esfera de coordenação.⁽²⁰⁾

No estudo das metaloproteínas a determinação completa de suas estruturas não tem sido possível na maioria dos casos. Por este motivo, modelos bioinorgânicos com estruturas mais simples tem sido desenvolvidos com o objetivo de elucidar a composição das metaloproteínas, através da comparação de suas propriedades físico-químicas.⁽²⁰⁾

O número de sistemas biológicos contendo manganês é grande, mas iremos deter-nos nas proteínas que tem despertado maior interesse nos químicos bioinorgânicos.

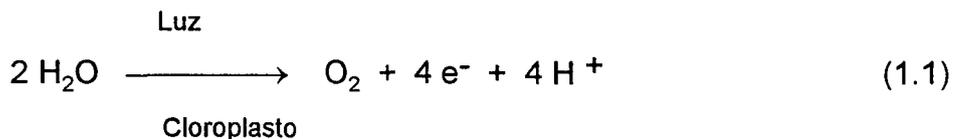
Muitas destas proteínas tem despertado interesse por apresentar envolvimento na geração e metabolismo de O_2^{n-} ($n = 0$ a 2).⁽²¹⁾ Entre estas proteínas destaca-se a envolvida no Fotossistema II, processo de oxidação da água em plantas, com produção de oxigênio. Destacam-se ainda a superóxido dismutase (decomposição de radicais $O_2^{\cdot-}$) e catalases (decomposição de H_2O_2).

1.2.1 Principais sistemas biológicos contendo Manganês.

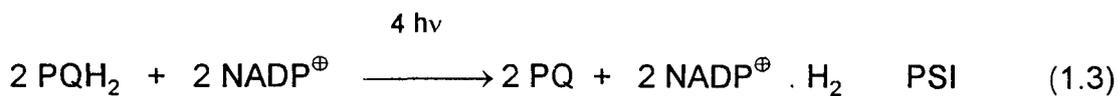
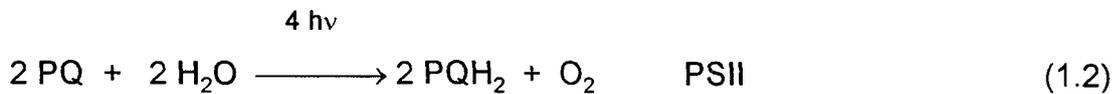
1.2.1.a. Fotossistema II.

De todos os sistemas bioenergéticos que ocorrem nos seres vivos o processo de fotossíntese em plantas e algas é, sem dúvida, o de maior importância, uma vez que é responsável pela produção do oxigênio necessário à vida no planeta.

Um sistema bioquímico comum parece ser responsável pela produção de O_2 desde a cianobactéria mais primitiva (datada de $2-3 \times 10^9$ anos atrás) até os sistemas de plantas atuais. Este sistema está presente na membrana de cloroplastos onde catalisa a oxidação da água com produção de O_2 em um mecanismo de quatro etapas, com o envolvimento de 1 elétron em cada uma delas. (Equação 1.1) A simples oxidação da água produz uma série de intermediários (OH^\cdot , H_2O_2 , H_2O^\cdot) altamente reativos, os quais podem provocar degradação oxidativa rápida das biomoléculas. Portanto, catalisadores apropriados devem estar envolvidos neste processo para estabilizar estes intermediários, e garantir que a reação se complete. ⁽²²⁾



A oxidação da água ocorre através de duas reações catalisadas pela luz (equações 1.2 e 1.3). Estes processos foram classificados em dois grupos denominados de fotossistema I (PSI) e fotossistema II (PSII).⁽²³⁾



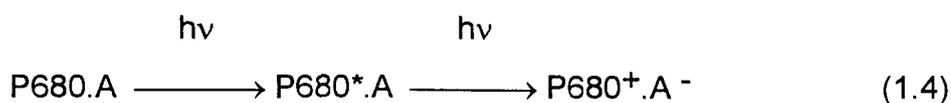
A oxidação da água ocorre no PSII onde os elétrons liberados são transferidos à plastoquinona (PQ) reduzindo-a a plastohidroquinona (PQH₂).

No PSI os prótons da plastohidroquinona são transferidos à forma oxidada da nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP[⊕]).^(3,23)

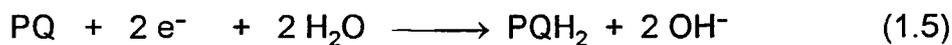
O PSII pode ser subdividido em três processos principais:

1. A oxidação da água com produção de quatro elétrons e quatro prótons. Este processo ocorre em um sistema contendo quatro átomos de manganês denominado **complexo de evolução de oxigênio (CEO)**.

2. A absorção de luz por parte de um pigmento fotoativo com formação de um estado eletronicamente excitado, seguida da formação de um par iônico com um aceptor de elétrons (A) (equação 1.4). O pigmento fotoativo é uma molécula de clorofila denominada de **P680** por absorver em 680 nm. A natureza do aceptor de elétron ainda não está totalmente elucidada, podendo ser uma molécula de feofitina.



3. A transferência de dois elétrons do par iônico para a plastoquinona com sua redução a plastohidroquinona (equação 4).



Estes três processos estão interligados no PSII. Os elétrons produzidos pela oxidação da água são absorvidos pelo pigmento fotoativado, o qual forma um par iônico com o aceptor. O aceptor transfere os elétrons à plastoquinona reduzindo-a a plastohidroquinona e retornando o par pigmento - aceptor ao estado fundamental.⁽²³⁾ (Figura 1.7)

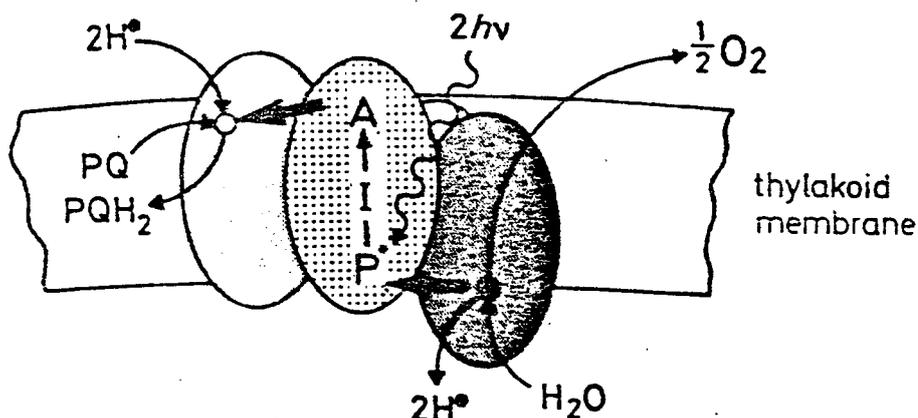


Figura 1.7: Representação esquemática dos três processos envolvidos no PSII.⁽²³⁾

O complexo de evolução de oxigênio (CEO) tem sido objeto de estudo de biólogos, bioquímicos e químicos bioinorgânicos. Neste sistema ficou comprovado que o manganês é um cofator indispensável para a ruptura da

água. Constatou-se ainda que a ausência de Ca^{2+} e Cl^- inibe a produção de O_2 .^(20,23) A análise elementar indica a presença de quatro átomos de manganês no sítio ativo da proteína,⁽²⁴⁾ e acredita-se que eles constituem os centros onde as moléculas de água ligam-se na reação. Por este motivo inúmeros esforços tem sido feitos no sentido de elucidar o arranjo destes átomos de manganês.

Joliot et al. observaram ocorrência de evolução periódica de O_2 em cloroplastos, condicionados no escuro, após irradiação com flashes rápidos de luz.^(20,25)

Forbush, McGloin e Kok identificaram cinco estados de oxidação para o sistema durante a produção de O_2 , os quais foram denominados de S_0 , S_1 , S_2 , S_3 e S_4 . A passagem de um estado a outro envolve a retirada de um elétron e o aumento de uma unidade no estado de oxidação do sistema.^(20,26) Os elétrons liberados são transferidos ao pigmento fotoativo P680 conforme pode ser observado na figura 1.8.

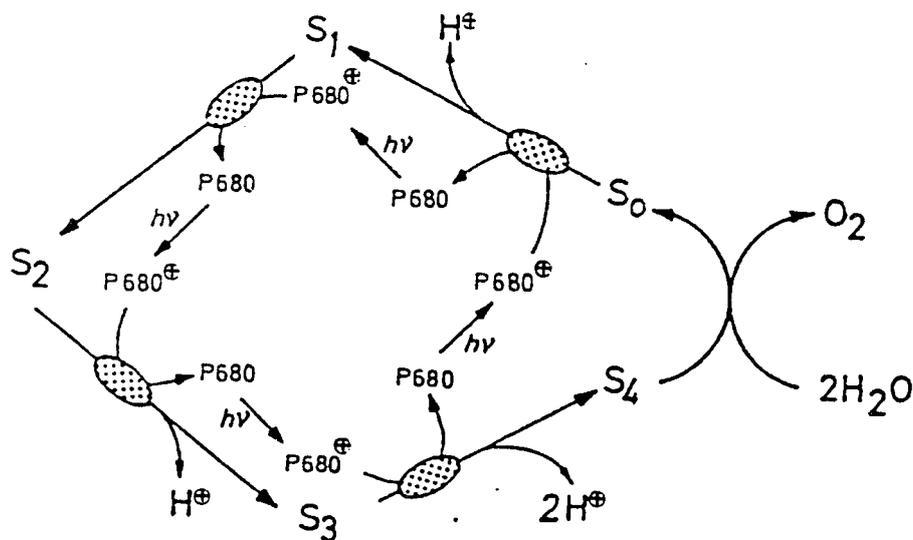


Figura 1.8: Representação esquemática do processo de oxidação da água em quatro etapas acoplado ao processo de ativação do pigmento P680.⁽²³⁾

Após a saída de quatro elétrons um estado bastante instável S_4 é formado, o qual decai em 1 ms ao estado S_0 com saída simultânea de um molécula de O_2 . Durante as transições de $S_0 \rightarrow S_3$ a água não é oxidada. A oxidação da água só ocorre na última etapa $S_4 \rightarrow S_0$ como ficou comprovado pela utilização de $H_2^{18}O$, o qual ainda pode ser substituído por $H_2^{16}O$ no estado S_3 .⁽²⁷⁾

A presença de quatro átomos de manganês como cofatores indispensáveis à atividade do PSII foi comprovada. Entretanto, uma série de questões ainda não estão elucidadas sobre o arranjo destes átomos no sítio ativo da proteína. Estudos tem sido efetuados utilizando várias técnicas (RMN, RPE, UV-Vis., IR, EXAFS) com o intuito de responder a estas questões. Algumas informações importantes já foram obtidas, entretanto, a elucidação completa do sistema enzimático do Fotossistema II ainda não foi alcançada.

O espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do estado S_2 fornece um sinal em torno de $g = 2,0$ com 16-19 linhas e um sinal largo em $g = 4,0$ em temperaturas baixas. Estes sinais são interconvertíveis sendo ambos atribuídos a átomos de manganês. O sinal em $g = 2,0$ desaparece após a conversão de S_2 para S_3 , o que é consistente com a oxidação do manganês e formação de espécies de valores de S inteiros.⁽²³⁾

Brudvig et al.⁽²⁸⁾ propõem um modelo com quatro átomos de manganês em estados de oxidação de $Mn^{III}Mn^{IV}_3$ ou $Mn^{III}_3Mn^{IV}$ em um arranjo de "dímero - de - dímeros". Os átomos de Mn de cada um dos dímeros estão acoplados antiferromagneticamente (J_{AB} e J_{CD}), e os dois dímeros estão acoplados ferromagneticamente (J). Dependendo da razão J/J_{CD} , o estado fundamental do sistema varia entre $S = 1/2$ ($g = 2,0$) e $S = 3/2$ ($g = 4,0$). Um rearranjo estrutural leve variaria o estado fundamental com conseqüente variação do sinal de RPE de 2,0 para 4,0.

Um outro modelo formado por um trinuclear com sinal em $g = 2,0$ ($S = 1/2$) em equilíbrio com um monômero de Mn^{III} é proposto. O equilíbrio redox entre as duas espécies transformaria o trinuclear em espécie não ativa e o

monômero em espécie Mn^{IV} com sinal em $g = 4,0$. Entretanto, experimentos de RPE com orientação das membranas apresentou acoplamento hiperfino com formação de 20 linhas para o sinal em $g = 4,0$, o qual não é compatível com uma espécie de Mn^{IV} monomérica.⁽²⁸⁾

Srinivasan e Sharp⁽²⁹⁾ acompanharam, através de espectroscopia de 1H RMN, as etapas $S_i \rightarrow S_{i+1}$, uma vez que variações de número de oxidação dos estados acarretam comportamentos distintos nos espectros. Os resultados levam a concluir que a transição $S_1 \rightarrow S_2$ está associada a uma oxidação de $Mn(III)$ para $Mn(IV)$, enquanto que a etapa $S_2 \rightarrow S_3$ não apresenta variação no número de oxidação.^(23,29) Como a saída de um elétron está envolvida nesta etapa a presença de um radical orgânico pode ser esperada.⁽²⁰⁾ A oxidação $S_0 \rightarrow S_1$ pode ser uma transição $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$.⁽²³⁾

Apesar da estrutura do sítio ativo do PSII não ter sido ainda elucidada as técnicas de raios-X como XAS (X-ray absorption fine structure), XAES (X-ray absorption edge spectroscopy) e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) tem fornecido informações importantes.

Dados de XAS indicam que há pelo menos duas interações $Mn \cdots Mn$ a $2,7\text{\AA}$ para o estado S_2 . Uma interação $Mn \cdots Mn$ ou $Mn \cdots Ca$ mais longa a $3,3\text{\AA}$, foi observada através das espectroscopias de XAS e EXAFS. As análises dos dados indicam ainda que ao redor de cada átomo de Mn observa-se dois átomos de N ou O a $1,8\text{\AA}$ e 2 a 4 átomos de O ou N entre $1,9$ e $2,1\text{\AA}$.^(30,31)

Os espectros de EXAFS obtidos com as membranas orientadas indicam que os vetores $Mn \cdots Mn$ de $3,3\text{\AA}$ estão orientados paralelamente à membrana. Os vetores de $2,7\text{\AA}$ encontram-se com orientação ortogonal aos primeiros.

Os compostos modelo binucleares de Mn com centro di- μ -oxo e di- μ -oxo-mono- μ -carboxilato apresentam distâncias $Mn \cdots Mn$ de $2,7\text{\AA}$. As distâncias

entre 3,1 e 3,3 Å são observadas em compostos com centros mono- μ -oxo-di- μ -carboxilato.⁽²⁷⁾

São observadas apenas pequenas variações dos espectros de EXAFS com a variação de estados $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$, o que indica que não deve ocorrer rearranjo de ligantes nestas etapas. Entretanto, variações estruturais são observadas para o estado S_0 .⁽²⁷⁾

Os dados obtidos para XAES indicam a presença possível de um arranjo Mn(III,IV,IV,IV) para o estado S_2 e Mn(III,IV,III,IV) ou Mn(III,III,III,III) para o estado S_1 .⁽³²⁾

O arranjo dos quatro átomos de Mn no sítio ativo do PSII ainda não foi totalmente elucidado, mas alguns compostos modelos tetranucleares tem sido sintetizados.^(20,32-34) Em função destes compostos são propostos ainda mecanismos para a oxidação da água no PSII por Brudvig e Crabtree⁽²⁸⁾ baseado na interconversão de estruturas adamantano - cubano (Fig. 1.9) e Vincent e Christou⁽³³⁾(Fig. 1.10). Entretanto, os estudos teóricos para um mecanismo molecular efetuados por Proserpio et al.⁽²⁷⁾ indicam barreiras de energia elevadas para a ativação de moléculas de água com formação de um grupo peróxido e posterior saída de oxigênio para os modelos propostos.⁽³⁵⁾

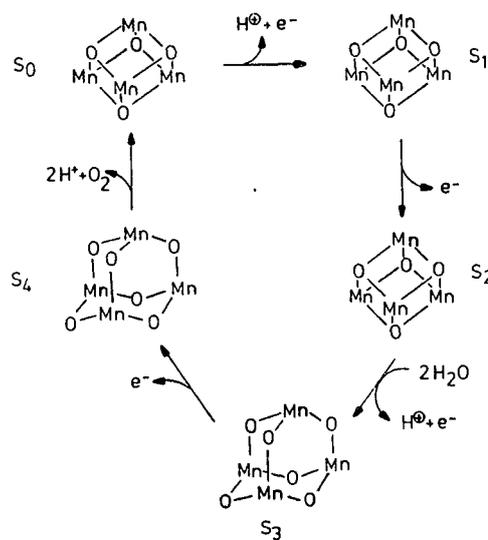


Figura 1.9: Mecanismo proposto por Brudvig e Crabtree para a oxidação da água no PSII.⁽²⁸⁾

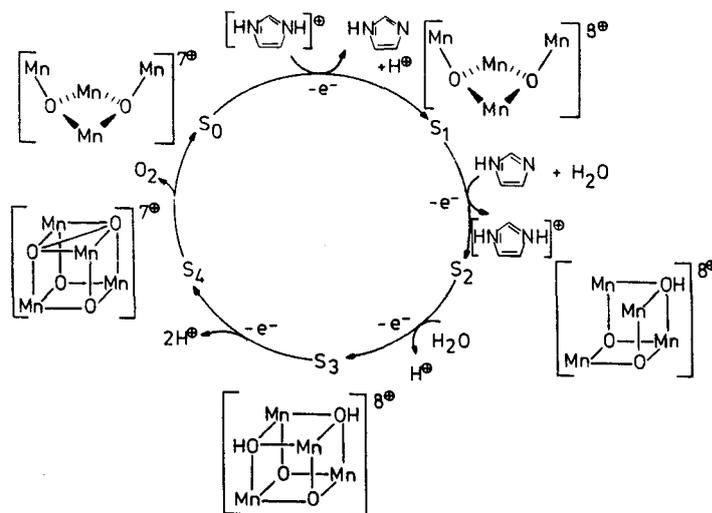
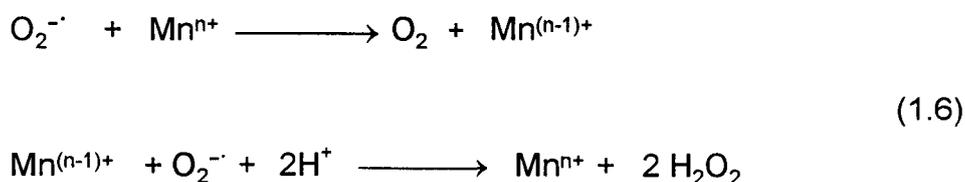


Figura 1.10: Mecanismo proposto por Vincent e Christou para a oxidação da água no PSII.⁽³³⁾

1.2.1.b. Superóxido Dismutase (SOD).

Esta enzima foi encontrada em uma série de organismos e com vários metais em seu sítio ativo (Zn, Cu, Fe e Mn). A forma da SOD contendo manganês já foi isolada em mitocôndrias de galinhas e nas bactérias *Escherichia coli* e *Thermus thermophilus*.⁽³⁶⁾

Sua função é catalisar a decomposição de radicais $O_2^{\cdot-}$ segundo a reação:⁽³⁷⁾



A denaturação das formas contendo Mn, seguida de sua reconstituição com outros metais (Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II)) não reestabelece a atividade da enzima. Por outro lado, a reconstituição da apoenzima com $MnCl_2$ reproduz sua atividade catalítica.^(21,36)

Um estudo dos potenciais de oxiredução (E°) da SOD foi efetuado através de titulações potenciométricas a diversos pHs (tabela 1.3). O deslocamento catódico de E° entre pH 8 e 9 é compatível com o decréscimo da constante de velocidade catalítica da enzima nesta faixa⁽³⁶⁾ devido ao decréscimo do poder de oxidação do centro de Mn.

As formas da SOD não apresentam sinal no espectro de RPE, mas apresentam espectro eletrônico característico com banda de absorção máxima na região do visível, atribuída à transição $E_g \rightarrow T_{2g}$ em simetria octaédrica.⁽²⁰⁾

Tabela 1.3: Potencial redox para SOD a 25° C e na presença de tampão fosfato.⁽³⁶⁾

		Mn ^{III} → Mn ^{II}	
Enzima		E° (mV vs ENH)	pH
MnSOD	(<i>Termus thermophilus</i>)	+ 237	7,1
MnSOD	(<i>Escherichia coli</i>)	+311	7,0
		+320	8,0
		+285	8,5
		+180	9,0

A SOD isolada da bactéria *Termus thermophilus* apresenta estrutura cristalina resolvida através de difração de raios X. Seu sítio ativo é constituído por um átomo de Mn(III), pentacoordenado, em geometria de bipirâmide trigonal. Sua primeira esfera de coordenação é constituída por três N de histidinas, um O de aspartato e um O de molécula de H₂O ou OH⁻ (Fig 1.11).⁽²⁰⁾

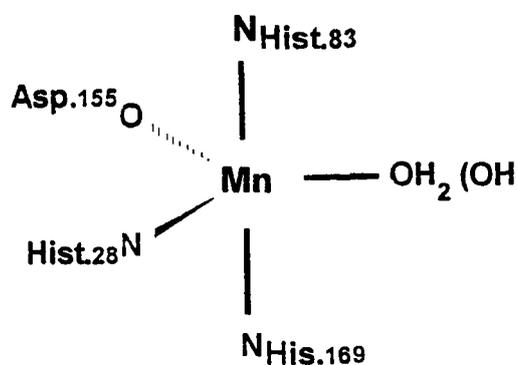


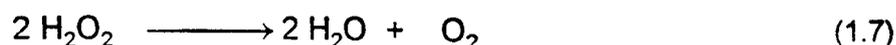
Figura 1.11: Sítio ativo da enzima superóxido dismutase da bactéria *Thermus thermophilus*.⁽²⁰⁾

1.2.1.c. Catalases.

As catalases catalisam a conversão de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (equação 1.7). Enquanto que a maioria das catalases apresentam centros heme, as catalases encontradas nas bactérias *Thermoleophilum album*, *Lactobacillus plantarum*, e *Thermus thermophilus* contém um sítio ativo formado por um centro $\text{Mn}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Mn}^{\text{III}}$.^(38,39)

As formas das catalases isoladas nas bactérias citadas acima são formadas por quatro, cinco e seis subunidades de 34 kDa, respectivamente.⁽³⁸⁾

O espectro eletrônico da catalase apresenta máximos em 470 nm ($\epsilon = 1350 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e ombros em 395 e 500 nm. Seu espectro é similar ao apresentado por compostos com o centro $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{O}_2\text{CR})_2]^{2+}$.^(20,40)



A análise de raios-X, devido a sua baixa resolução (3 Å), fornece apenas dados sobre o arranjo de dois centros de Mn ($\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ de 3,6 Å). A natureza da primeira esfera de coordenação dos centros metálicos não pode ser determinada devido ao baixo refinamento obtido. Entretanto, a similaridade do arranjo das subunidades (4 hélices α) ao da hemeretrina pode sugerir também similaridade do sítio ativo: $(\mu\text{-oxo})\text{bis}(\mu\text{-carboxilato})\text{bis}(\text{Mn}^{\text{III}})$.

Os espectros de RPE da catalase apresentam uma série de linhas centradas em $g = 2,0$. Para a enzima encontrada na bactéria *Thermus thermophilus* o sinal de 18 linhas obtido abaixo de 50 K pode ser ajustado para uma unidade $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$. A 50 K o sinal obtido parece ser uma superposição de 22 e 16 linhas atribuídas a unidades $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ e $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$, respectivamente. O espectro da enzima da bactéria *Lactobacillus plantarum* revela as 16 linhas

associadas ao centro $Mn^{III}Mn^{IV}$. Estas observações indicam a presença de desproporcionamento dos centros de manganês.⁽³⁹⁾

Alguns modelos sintéticos tem sido desenvolvidos com o intuito de reproduzir a atividade catalítica da catalase. Os compostos binucleares contendo os ligantes N,N',N,N'- tetrakis (2-metilbenzimidazol) -2 -ol -1,3 -propanodiamina (L) ($[Mn^{II}_2L(\mu-Cl)Cl_2]$)⁽⁴¹⁾, salicilideneaminato (SALPN) ($Mn^{IV}(\mu_2-O)(SALPN)]_2$)⁽⁴²⁾ apresentam uma atividade catalítica cinco vezes menor à observada para a enzima ($2,0 \times 10^5$ mol H_2O_2 / mol enzima. s^{-1}).

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

(I) Síntese de compostos de coordenação mono e binucleares de Ferro como modelos para proteínas do grupo ferro-tirosinato.

Justificativa:

A presença de grupos tirosinato coordenados aos centros metálicos tem sido comprovada para um grande número de metaloproteínas. Estas proteínas constituem uma nova subclasse denominada proteínas Ferro-tirosinato. A resolução completa da estrutura do sítio ativo que contém o átomo de Ferro, entretanto, só foi possível para a lactoferrina.

O objetivo deste trabalho é sintetizar compostos contendo ligantes com grupos fenolatos coordenados ao Ferro, com o objetivo de estudar suas propriedades físico-químicas e estruturais como subsídios para a compreensão de proteínas deste grupo.

(II) Síntese de compostos de coordenação mononucleares de Manganês como modelos para proteínas.

Justificativa:

O sítio ativo do Fotossistema II, responsável pela oxidação da água com produção de Oxigênio na Fotossíntese, ainda não se encontra totalmente elucidado. A busca de compostos de coordenação de Mn, de várias nuclearidades e com potenciais suficientemente altos para oxidar a água, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores.

O objetivo deste trabalho é sintetizar compostos mononucleares de Manganês, que apresentem em sua primeira esfera de coordenação átomos de N e O, e que venham contribuir na compreensão de quais são os fatores que determinam os potenciais de oxidação-redução dos centros metálicos, bem como de outras propriedades físico-químicas que possam ser comparadas com as propriedades das metaloproteínas.

2.2. Objetivos Específicos.

a) Síntese dos compostos H_2BBPEN , H_2BBPPN , os quais serão utilizados como ligantes para compostos de coordenação mononucleares de Ferro e Manganês.

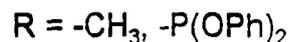
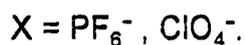
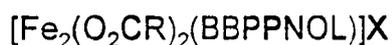
b) Síntese dos ligantes $H_3BBPPNOL$, o qual será utilizado como ligante para compostos binucleares de Ferro.

c) Caracterização dos ligantes sintetizados através de análise elementar, espectroscopias infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massa.

d) Síntese de compostos mononucleares de $Fe(III)$ com os ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN : $[Fe(BBPEN)]X$ e $[Fe(BBPPN)]X$; $X = PF_6^-$, ClO_4^- , Cl^- e I^- .

e) Síntese de compostos mononucleares de $Mn(III)$ com os ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN ($[Mn(BBPEN)]PF_6$ e $[Mn(BBPPN)]PF_6$).

f) Síntese de compostos binucleares de $Fe(III)$ com o ligante $H_3BBPPNOL$ do tipo:



g) Caracterização dos compostos de coordenação sintetizados através de análise elementar, condutividade, espectroscopias infravermelho e ultravioleta.

h) Estudos eletroquímicos (voltametria cíclica e coulometria) de todos os compostos de coordenação sintetizados de forma a determinar seus potenciais de oxiredução e a viabilidade de obtenção do mesmo composto com o centro metálico em diferentes estados de oxidação.

i) Acompanhamento de processos de oxiredução dos compostos através de medidas de espectroeletroquímica de forma a determinar propriedades espectroscópicas dos compostos que não possam ser sintetizados devido a sua instabilidade.

j) Estudos de magnetoquímica para todos os compostos de coordenação sintetizados com o objetivo de determinar o estado de oxidação dos centros metálicos e sua configuração (spin alto ou baixo). O tratamento dos dados obtidos permite ainda a verificação da presença de acoplamentos antiferromagnéticos ou ferromagnéticos em compostos binucleares.

k) Estudos de espectroscopia Mössbauer para os compostos de ferro.

l) Determinação de estruturas através de espectroscopia de raios X para os compostos dos quais formarem-se cristais adequados.

m) Comparação das propriedades dos compostos sintetizados com as propriedades das proteínas correspondentes.

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas Empregadas.

3.1.1. Análise Elementar.

As análises de C, H, e N foram efetuadas na Central Analítica - CAI do Departamento de Química - UFSC e no Laboratório de Microanalítica do Instituto de Química Inorgânica II, Universidade de Ruhr - Bochum - República Federal da Alemanha.

As análises de ferro e manganês foram efetuadas segundo método espectrofotométrico, o qual baseia-se na formação de compostos de coordenação com dipicolinato de sódio como ligante, descrito por Heinrich Hartkamp.⁽⁴³⁾

3.1.2. Condutividade

As medidas de condutividade foram efetuadas em condutivímetro Digimed CD-21. Utilizou-se acetonitrila grau espectroscópico como solvente e concentração de 1×10^{-3} M da espécie a ser analisada.

Utilizou-se uma solução padrão de KCl 0,1 M com temperatura estabilizada em 25°C para determinação da constante do aparelho,. Os resultados são apresentados em condutividade molar ($\Lambda_M, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.1.3. Espectroscopia Infravermelho.

Os espectros infravermelho foram efetuados em

espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 781, com leituras na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio-grau espectroscópico e as amostras líquidas em filmes.

Os compostos de coordenação $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ foram analisados em espectrofotômetro IR com transformada de Fourier Herstilers Bruker - IPS 85 com leituras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , no Instituto de Química Inorgânica II da Universidade Ruhr - Bochum - República Federal da Alemanha.

3.1.4. Espectroscopia Eletrônica.

Os espectros eletrônicos foram efetuados em espectrofotômetros Perkin-Elmer - Modelo Lambda 19 e HP - Modelo 8450. Os dados foram registrados através dos programas computacionais UVCSS - Perkin Elmer e HP - Microquímica em microcomputadores acoplados aos espectrofotômetros.

As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm com solvente de grau espectroscópico apropriado para cada amostra. Utilizou-se soluções de concentrações adequadas para obtenção de leituras com absorvância entre 0,2 e 1.

3.1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN ^1H

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica dos ligantes sintetizados foram obtidos conforme a tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1: Equipamentos e locais onde foram efetuados os espectros de RMN ^1H .

Ligante	Equipamento	Local
H_2BBPEN	Brucker WP 80 - 200 MHz	Instituto de Química Inorgânica II, na Universidade Ruhr - Bochum - República Federal da Alemanha.
H_2BBPPN	200 MHz	Departamento de Química da Univer- sidade Estadual de Campinas.
$\text{H}_3\text{BBPPNOL}$	VARIAN - EM - 360L - 60 MHz	Central Analítica - CAI do Departamento de Química - UFSC.

3.1.6. Espectrometria de Massa.

Os espectros de massa dos ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN foram efetuados no laboratório de Química Analítica do Instituto de Química Inorgânica II, Universidade Ruhr - Bochum - República Federal da Alemanha.

3.1.7. Medidas Magnéticas.

As medidas de susceptibilidade magnética de amostras sólidas, dos compostos com os ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN , foram efetuadas em Balança de Faraday (Brucker Magnet B-E 1088) no Instituto de Química Inorgânica II - Universidade Ruhr - Bochum - República Federal da Alemanha, em uma faixa de temperaturas de 81 a 293 K. O tratamento dos dados obtidos (μ_{ef} e J) foi

efetuado através de programa computacional, desenvolvido por Robert Hartung, em microcomputador PC - AT - 286.

As medidas de susceptibilidade magnética dos compostos com o ligante $H_3BBPNOL$ foram efetuadas em uma faixa de temperatura de 4,2 a 293 K no Instituto de Físico-Química, Technische Hochschule - Darmstadt.

Para todos os compostos foi efetuada uma correção levando-se em consideração a vizinhança diamagnética dos ligantes e contra-íons, utilizando-se as constantes de Pascal tabeladas.

3.1.8. Voltametria Cíclica.

Nas medidas de voltametria cíclica foram utilizados potenciostatos BAS-Modelo CV-27 acoplado a registradora Omnigrafic-100 e PARC - Modelo 273 acoplado a microcomputador PC - AT - 286 e registradora HP - 7475.

Utilizou-se célula eletrolítica com sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: foram utilizados eletrodos planares de carbono e platina BAS.

- Eletrodo auxiliar ou contraeletrodo: fio de platina.

- Eletrodo de referência: foram usados o eletrodo saturado de calomelano (SCE) e o de Ag/AgCl com LiCl em etanol como eletrólito interno. Ambos os eletrodos foram acoplados a compartimentos de vidro apropriados (PARC) os quais foram preenchidos com a solução de eletrólito em solvente orgânico.

As medidas foram efetuadas em solventes orgânicos de grau espectroscópico (acetonitrila, diclorometano e metanol) utilizando tetrafluorborato de tetrabutílamônio (NBu_4BF_4) ou hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (NBu_4PF_6) como eletrólitos, com concentrações entre 0,05 e 0,1M. A espécie ativa foi adicionada em concentração em torno de 2×10^{-3} M. Todas as medidas foram efetuadas sob atmosfera inerte de argônio (99,999%).

Varreduras na faixa de potencial a ser utilizado foram efetuadas em soluções contendo apenas o eletrólito para obtenção de linha base.

Os potenciais medidos foram transformados para valores versus o eletrodo normal de hidrogênio utilizando-se o par redox Ferroceno/Ferrocínio (Fc^+/Fc^0) como padrão interno.

A reversibilidade dos processos eletroquímicos heterogêneos foi analisada considerando os seguintes pontos:^(44,45,46)

- A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p), a qual deve ser de $59/n$ mV para processos reversíveis.

- A razão i_{pa}/i_{pc} , sendo i_{pa} = corrente máxima anódica e i_{pc} = corrente máxima catódica, a qual deve ser igual a 1.

- O cálculo da função de corrente (f_c), segundo a equação abaixo, a qual deve ser constante para processos reversíveis e irreversíveis, ou uma função da velocidade de varredura para processos quase-reversíveis.

$$f_c = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_o^{-1} \quad (3.1)$$

I_p = corrente máxima de pico (A)

v = velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$)

C_o = concentração da espécie em solução (M)

f_c = função de corrente ($A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2} \cdot M^{-1}$)

3.1.9. Coulometria.

Utilizou-se um sistema de célula eletrolítica para coulometria desenvolvida pela PARC. Este sistema consiste de um copo de vidro com suporte para sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: constituído de uma rede cilíndrica de platina de 18 mm de raio e 20 mm de altura ($2,6 \text{ cm}^2$ de área).

- Eletrodo Auxiliar: rede retangular de platina de 55 mm x 4 mm.
- Eletrodo de referência: foram usados SCE e Ag/AgCl.

Os eletrodos de referência e auxiliar são acoplados ao sistema através de suportes de vidro, os quais são preenchidos com solução solvente/eletrólito suporte. O contato com a solução a ser eletrolisada é feito através de uma placa porosa ajustada à base dos suportes.

A agitação é efetuada através de uma haste de vidro acionada por motor elétrico adaptado no topo da célula.

Para aplicação do potencial de eletrólise utilizou-se potenciostato da PARC (Princeton Applied Research) Modelo 273. A aquisição e tratamento dos dados foram efetuadas através de programa computacional especialmente desenvolvido pela PARC para este potenciostato.

As medidas foram efetuadas, sob atmosfera de argônio, em soluções de aproximadamente 30 ml de solvente orgânico adequado (acetonitrila, diclorometano) com NBu_4BF_4 ou NBu_4PF_6 como eletrólito suporte, em concentrações de 0,05 ou 0,1 M. As espécies a serem oxidadas ou reduzidas foram pesadas de forma a obter-se concentrações em torno de $2\text{-}3 \times 10^{-4}$ M.

Inicialmente aplicou-se o potencial de eletrólise apenas na solução solvente/ eletrólito, até a obtenção de corrente constante. Em seguida adicionou-se a espécie ativa e novamente aplicou-se o potencial necessário a sua oxidação ou redução até obtenção de corrente constante (i_f).

A carga aplicada (Q_a) para a redução/oxidação do sistema foi calculada descontando-se da carga final (Q_f) lida, a carga devida ao sistema solvente/eletrólito/ espécie eletrolisada ($Q_{\text{corr.}}$), como segue:

$$Q_{\text{corr.}} = i_f \times t \quad (3.2)$$

$Q_{\text{corr.}}$ = carga de correção

i_f = corrente final

t = tempo total da eletrólise

$$Q_a = Q_f - Q_{\text{corr.}} \quad (3.3)$$

Q_a = carga aplicada

Q_f = carga final

$Q_{\text{corr.}}$ = carga de correção

O número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico foi calculado segundo a lei de Faraday:

$$n = \frac{Q_a \times PM}{F \times m} \quad (3.4)$$

Q_a = carga aplicada na eletrólise

PM = peso molecular da espécie eletrolisada

F = constante de Faraday = 96.487 C

m = massa da substância eletrolisada

3.1.10. Espectroeletroquímica.

A célula utilizada em nossos experimentos consiste de uma adaptação de um sistema descrito por Thomas P. DeAngelis e William P. Heineman⁽⁴⁷⁾, a qual está descrita na Tese de Doutorado do Dr. Augusto Suzin Ceccato.⁽⁴⁸⁾

As soluções de acetonitrila, eletrólito suporte (NBu_4BF_4 ou NBu_4PF_6 - 0,1 M) e das espécies a serem eletrolisadas (2×10^{-3} M) foram submetidas a

atmosferas de argônio e transferidas para a cela de quartzo através de seringa, de forma que o eletrodo de trabalho fosse preenchido por capilaridade.

Os potenciais foram aplicados através de potenciostato BAS - SP2 e as leituras dos espectros eletrônicos correspondentes foram efetuadas em espectrofotômetro HP - Modelo 8450. A escolha dos potenciais a serem aplicados foi efetuada com base em potencial $E_{1/2}$ determinado através de voltametria cíclica. Cada potencial foi aplicado por tempo suficiente para que o equilíbrio entre as espécies oxidada e reduzida correspondente fosse atingido.

Os dados foram analisados segundo a lei de Nernst:

$$E_{\text{apl.}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]} \quad (3.4)$$

$E_{\text{apl.}}$ = potencial aplicado

E° = potencial de oxi-redução

n = nº de elétrons transferidos

$[\text{O}]$ = concentração da espécie oxidada

$[\text{R}]$ = concentração da espécie reduzida.

Através da lei de Beer a concentração de cada uma das espécies pode ser calculada a partir das absorvâncias medidas. Considerando-se que A_{Red} seja a absorvância da solução quando esta encontra-se totalmente reduzida, A_{Oxi} represente a absorvância da solução totalmente oxidada e A_i a absorvância dos equilíbrios intermediários, tem-se:

$$[O] = \frac{A_i - A_{Red}}{\varepsilon \times b} \quad [R] = \frac{A_{Oxi} - A_i}{\varepsilon \times b}$$

$$\frac{[O]}{[R]} = \frac{A_i - A_{Red}}{A_{Oxi} - A_i}$$

$$E_{apl.} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(A_i - A_{Red})}{(A_{Oxi} - A_i)} \quad (3.6)$$

O gráfico de $E_{apl.}$ vs $\log [(A_i - A_{Red})/(A_{Oxi} - A_i)]$ deve fornecer uma reta para sistemas eletroquimicamente reversíveis, ou seja, sistemas que obedecem à lei de Nernst. Da equação de reta obtém-se os valores de E° e n , uma vez que E° corresponde a seu coeficiente linear e $0,059/n$ a seu coeficiente angular.

3.1.11. Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física pelo Prof. Dr. Valderes Drago, em sistema desenvolvido para este fim. Todas as medidas de efeito Mössbauer foram efetuadas com uma fonte de Co em matriz de Rh com atividade de 24 mCi, utilizando-se nitroprussiato de sódio como calibrador. O sistema utilizado está descrito detalhadamente na dissertação de mestrado de Maurício A. C. de Melo.⁽⁴⁹⁾

As medidas a baixas temperaturas foram efetuadas com o auxílio de criostato constituído de uma barra cilíndrica de cobre imersa em nitrogênio líquido. O acompanhamento da temperatura foi feito através de termopares.

3.1.12. Análise Cristalográfica por Difração de Raios-X.

Os dados dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ foram coletados em um difratômetro de quatro círculos CAD-4 Enraf-Nonius. Os dados foram coletados no Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo. Os dados coletados foram tratados pelo Prof. Dr. Ivo Vencato do Departamento de Física - UFSC com programas MULTAN-80 e SHELX-76. Os cálculos foram efetuados em computador IBM/3090.

A estrutura cristalina do composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{I}$ foi resolvida no Instituto de Físico-Química, Technische Hochschule - Darmstadt. Os dados foram coletados em difratômetro Stoe Stadi-4 e refinados através de programas SHELXS-86 e SHELXS-76.

3.1.13. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

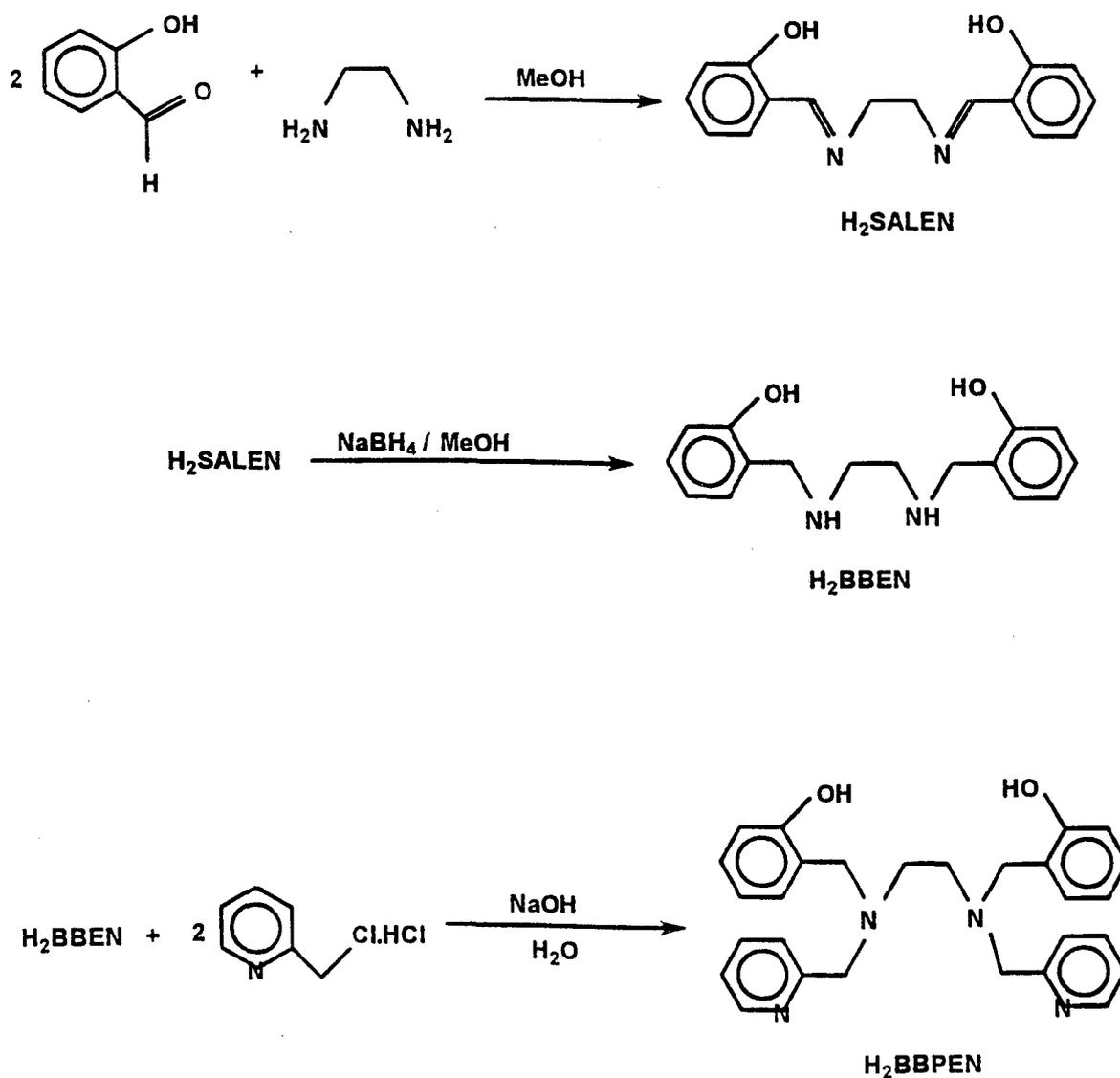
Os espectros de RPE em banda X foram obtidos a partir de soluções congeladas, em acetonitrila, do composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$, o qual foi gerado através de eletrólise.

Os espectros foram efetuados no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em espectrofotômetro Varian, Modelo E-109, equipado com controlador de temperatura.

3.2. Sínteses dos ligantes.

3.2.1. Síntese do ligante N,N' - bis(2-hidroxibenzil) - N,N' (2-metilpiridil) etilenodiamina H₂BBPEN.^(50,51)

O ligante H₂BBPEN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



Síntese do H₂SALEN:

Este composto foi sintetizado segundo o método descrito por Diehl e Hach.⁽⁵²⁾

Rendimento: 53 g; 90%.

Ponto de fusão: 125-126 °C (valor de literatura⁽⁵²⁾ : 123°C).

IR (cm⁻¹): 1.640 (F, $\nu_{C=N}$ imina); 1.580 (M), 1.500 (F) e 1.460 (M) ($\nu_{C=C}$ e $\nu_{C=N}$ Ar); 1.380 (F, δ_{O-H}); 750 (M, δ_{C-H} Ar).

Síntese do H₂BBEN.

Este composto foi preparado segundo modificação de procedimentos descritos na literatura.⁽⁵³⁾

Adicionou-se lentamente e com agitação NaBH₄ (5,0 g; 130 mmol) a uma solução de H₂SALEN (35,0 g; 130 mmol) em metanol. O precipitado branco formado foi filtrado e lavado com água (1.300 ml) e metanol gelado (2x30 ml).

Rendimento: 31,0 g; 87%.

Ponto de Fusão: 124 °C (valor da literatura: 124 °C).⁽⁵³⁾

IR (cm⁻¹): 3.280 (F, ν_{N-H}); 2.800 (F, ν_{O-H}) 1.600 (M); 1.590 (M), 1.475 (M) e 1.450 (F) ($\nu_{C=C}$ e $\nu_{C=N}$ Ar); 1.360 (F, δ_{O-H}); 745 (M, δ_{C-H} Ar).

Síntese do H₂BBPEN.

Adicionou-se a diamina H₂BBEN (16,5 g; 60 mmol) a uma solução de hidrocloreto de 2-(clorometil) piridina (19,9 g; 120 mmol) em água (40 ml). Esta solução foi previamente neutralizada com NaOH. O meio reacional foi aquecido (65 °C) e adicionou-se mais NaOH (30 ml 4M; 120 mmol) lentamente por um período de 2h, de forma que o pH nunca ultrapassasse 10. A solução vermelha obtida foi resfriada, extraída com clorofórmio (10 x 60 ml) e seca com MgSO₄. Após a remoção do solvente através de evaporação rotatória, obteve-se um óleo avermelhado, o qual foi solubilizado em metanol (120 ml) a quente. A solução

obtida foi resfriada a 5 °C e após 4h formou-se um precipitado branco, o qual foi filtrado e lavado com metanol gelado e éter etílico.

Rendimento: 16 g; 58% com relação ao H₂BBEN.

Ponto de Fusão: 115 °C .

IR (cm⁻¹): 3.000 (F, ν_{O-H}); 1.585 (F); 1.570 (M), 1.480 (F) e 1.470 (F) (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.360 (F, δ_{O-H}); 710, 730 e 750 (M, δ_{C-H} Ar).

Análise elementar: C₂₈H₃₀N₄O₂ PM = 454,58 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	74,0%	6,7%	12,3%
Encontrado	74,5%	7,2%	12,4%

¹H RMN (200 MHz; CDCl₃): 10,6 (s, 2H, OH); 6,7-8,5 (m, 16H, pyH e pH); 3,6-3,8 (dd, 8H, CH₂py e CH₂Ar); 2,7-2,8 (s, 4H, N(CH₂)₂N).

Espectro de Massa: M⁺ -455; M+1-456.

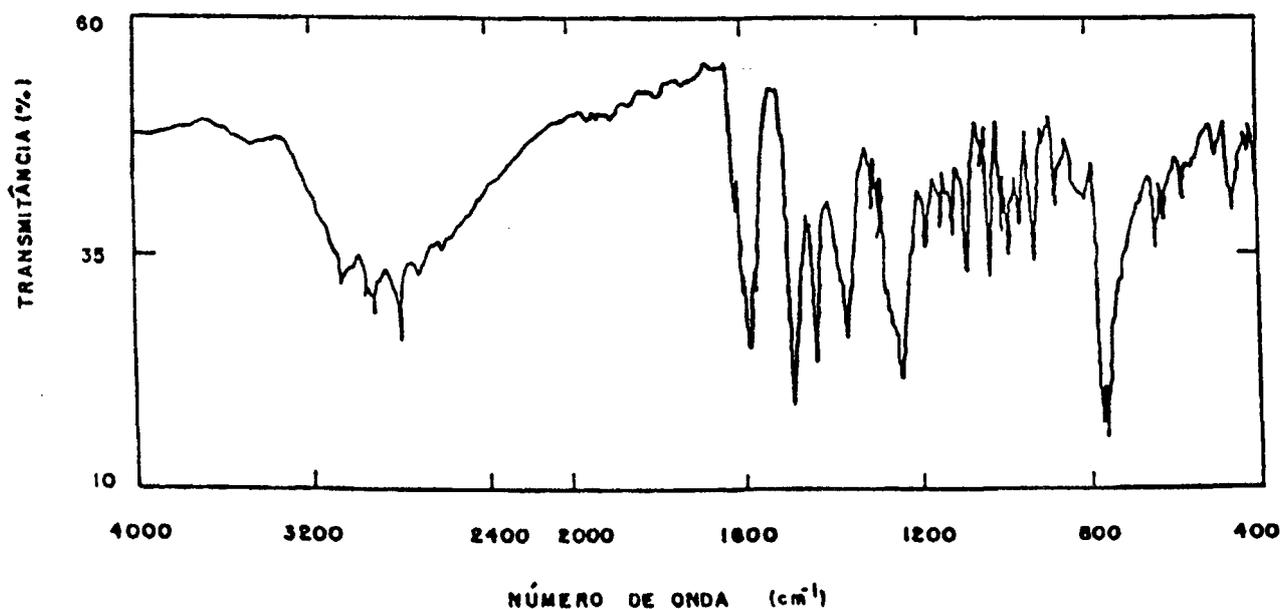
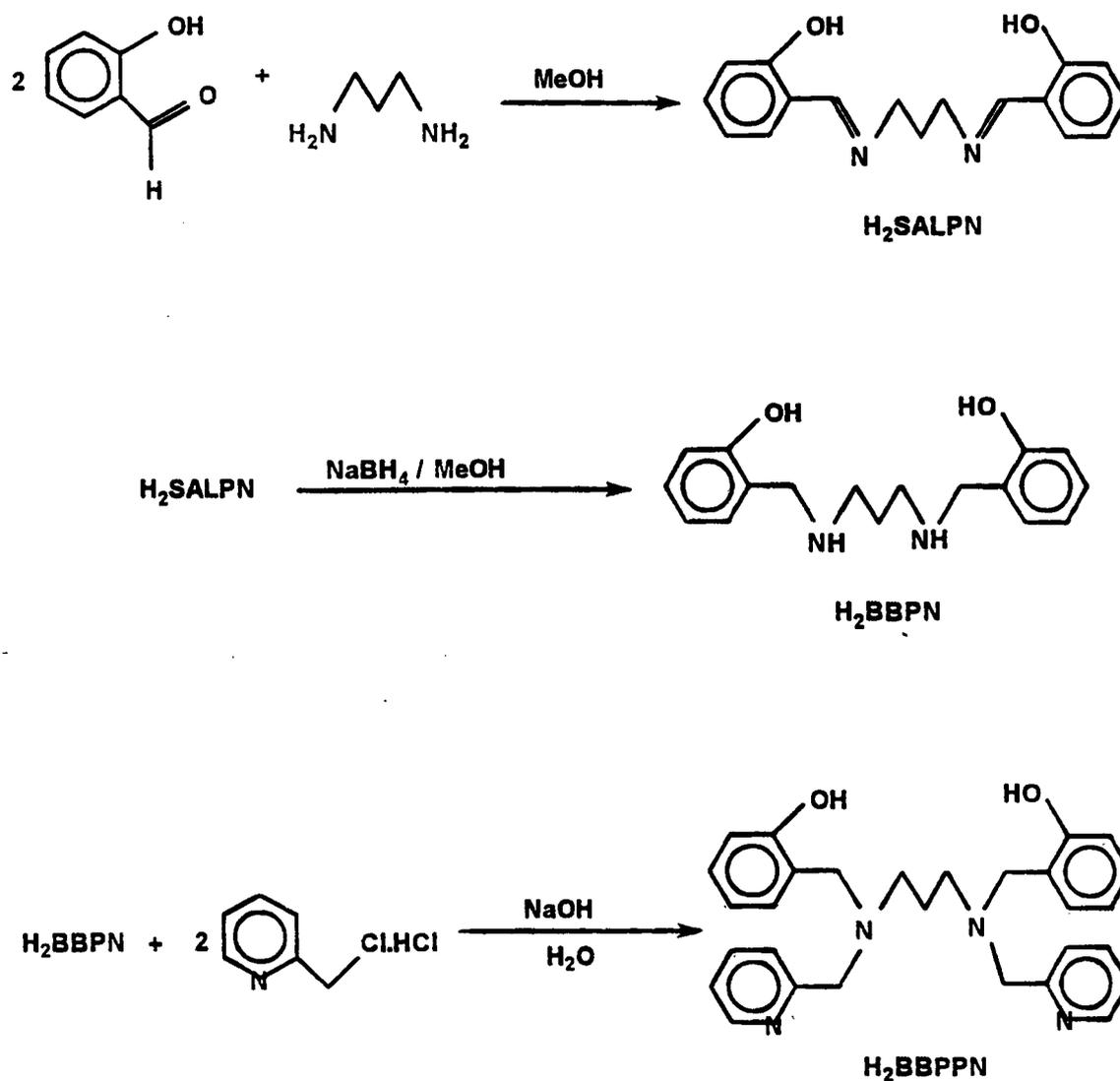


Figura 3.1: Espectro infravermelho do ligante H₂BBPEN em pastilha de KBr.

3.2.2. Síntese do ligante N,N'- bis (2-hidroxibenzil) - N,N'- bis (2-metilpiridil) - 1,3 - diaminopropano = H₂BBPPN.⁽⁵¹⁾

O ligante H₂BBPPN foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



O ligante H₂BBPPN foi sintetizado com procedimento idêntico ao utilizado para o H₂BBPEN, substituindo-se apenas a etilenodiamina por 1,3-diaminopropano.

Rendimento: 58% em relação ao H₂BBPN.

Ponto de fusão: 98 °C.

IR (cm⁻¹): 3.000 (F, ν_{O-H}); 1.580 (F); 1.565 (M), 1.480 (M) e 1.465 (F) (ν_{C=C} e ν_{C=N} Ar); 1.360 (F, δ_{O-H}); 750 (M, δ_{C-H} Ar).

Análise elementar: C₂₃H₃₂N₄O₂ PM = 468,60 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado	74,3%	6,9%	11,96%
Encontrado	73,6%	6,9%	11,6%

¹H RMN (200 MHz: CDCl₃): 6,7-8,6 (m, 18H, pyH e phH); 3,7 (dd, 8H, CH₂py e CH₂Ar); 2,5 (t, 4H, N(CH₂)₂N); 1,6-2,0 (q, 2H, CH₂-R₂).

Espectro de Massa: M⁺ -468; M+1-469.

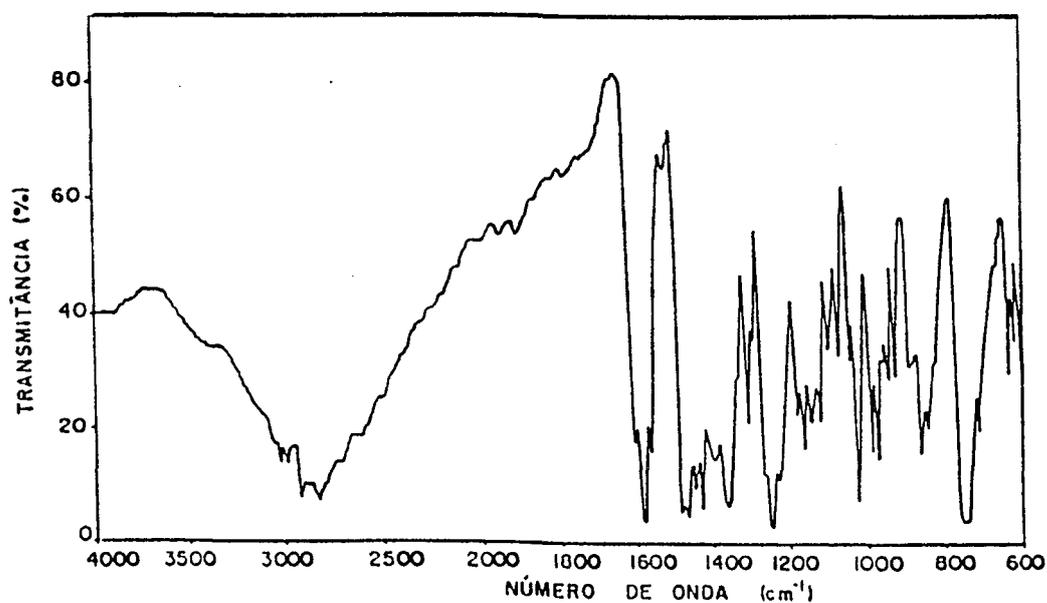
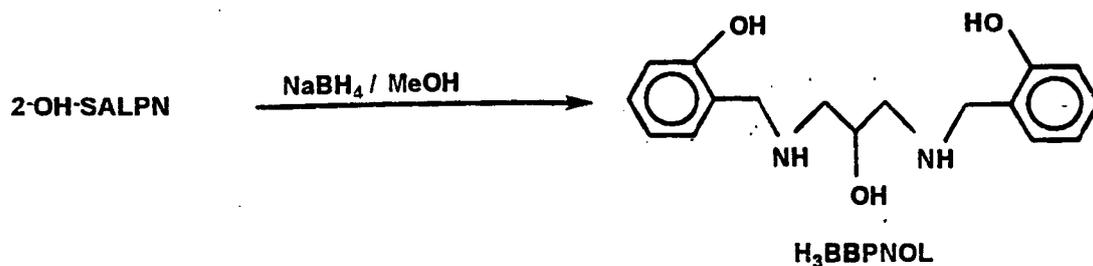
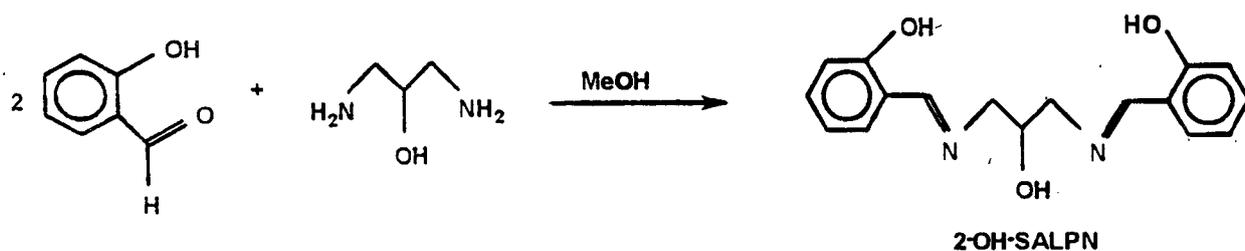


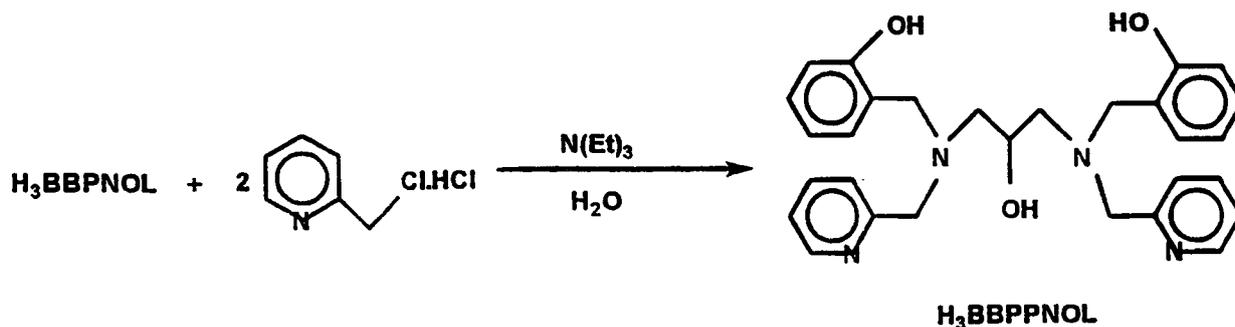
Figura 3.2: Espectro infravermelho do ligante H₂BBPPN em pastilha de KBr.

3.2.3. Síntese do ligante N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil)] - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropano = H₃BBPPNOL.⁽⁵⁴⁾

O ligante H₃BBPPNOL foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



2221



A síntese foi efetuada com procedimento similar ao utilizado para o ligante H_2BBPEN , substituindo-se a etilenodiamina por 1,3-diamino-2-hidroxiopropano. Na última etapa de síntese o $NaOH$ foi substituído por $N(Et)_3$.

Rendimento: 14 g; 87% com relação ao $H_3BBPNOL$.

IR (cm^{-1}): 3.000 (F, ν_{O-H}); 1.580 (F); 1.560 (M), 1.475 (F) e 1.460 (M) ($\nu_{C=C}$ e $\nu_{C=N}$ Ar); 1.360 (F, δ_{O-H}); 750 (M, δ_{C-H} Ar).

1H RMN (60 MHz; $CDCl_3$): 6,9-9,0 (m, 16H, pyH e pH); 3,9-4,4 (m, 9H, CH_2py , CH_2Ar e $(NR)_2-CH-OH$); 2,8 (d, 4H, $N(CH_2)_2N$).

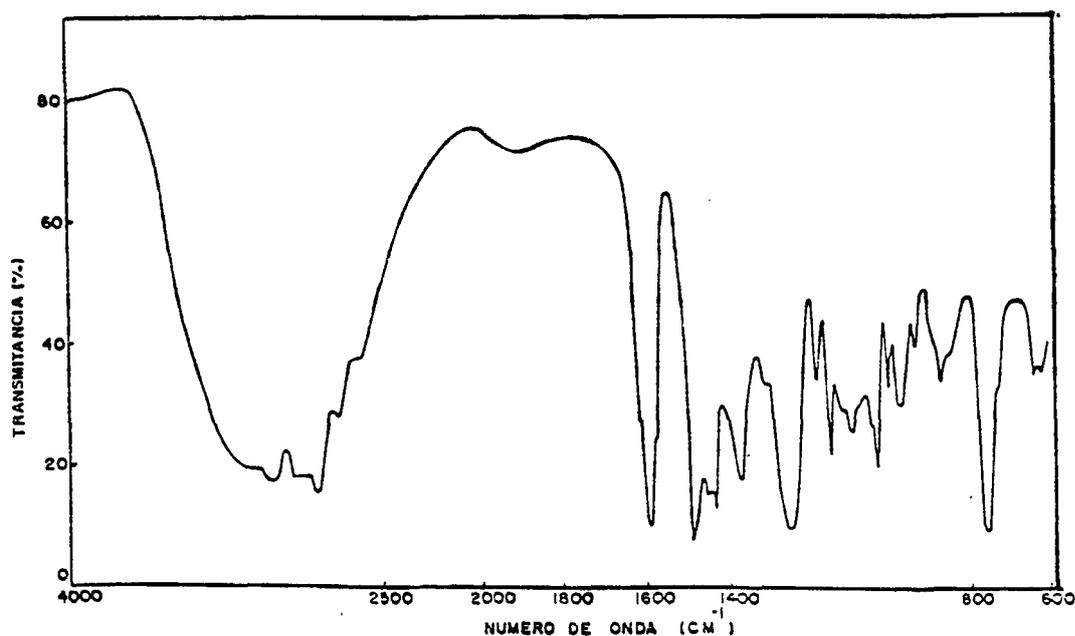


Figura 3.3: Espectro infravermelho do ligante $H_3BBPPNOL$ em filme.

3.3. Síntese dos Compostos de Coordenação.

3.3.1. Sais de N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' (2-metilpiridil) etilenodiamina ferro (III).



A uma solução metanólica de H_2BBPEN (0,91 g; 2 mmol) adicionou-se $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,71 g; 2 mmol) com agitação e aquecimento (50 °C). A solução apresentou cor violeta intensa imediatamente. Após aproximadamente 30 min de reação adicionou-se 2 mmol (0,24 g) de NaClO_4 . Obteve-se um precipitado microcristalino (1,4 g para $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$), o qual foi recristalizado em metanol/água (1:1).

Com o objetivo de obter cristais adequados para a difração de raios-X foram efetuadas recristalizações do composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$ em metanol, na presença de NH_4PF_6 , NaCl ou NaI , as quais produziram os correspondentes compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$, $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{I}$.

Cristais adequados para resolução de estrutura através de Raios-X foram obtidos através de recristalização para o composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{I}$ em solução de etanol.

Rendimento: 90%

Análise Elementar: $\text{Fe}_1\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_1\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{PM} = 625,8648 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N	Fe
Calculado:	53,73%	4,83%	8,95%	8,92%
Encontrado:	53,8%	4,7%	8,7%	8,8 %

Condutividade Molar: $\Lambda_M = 114 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

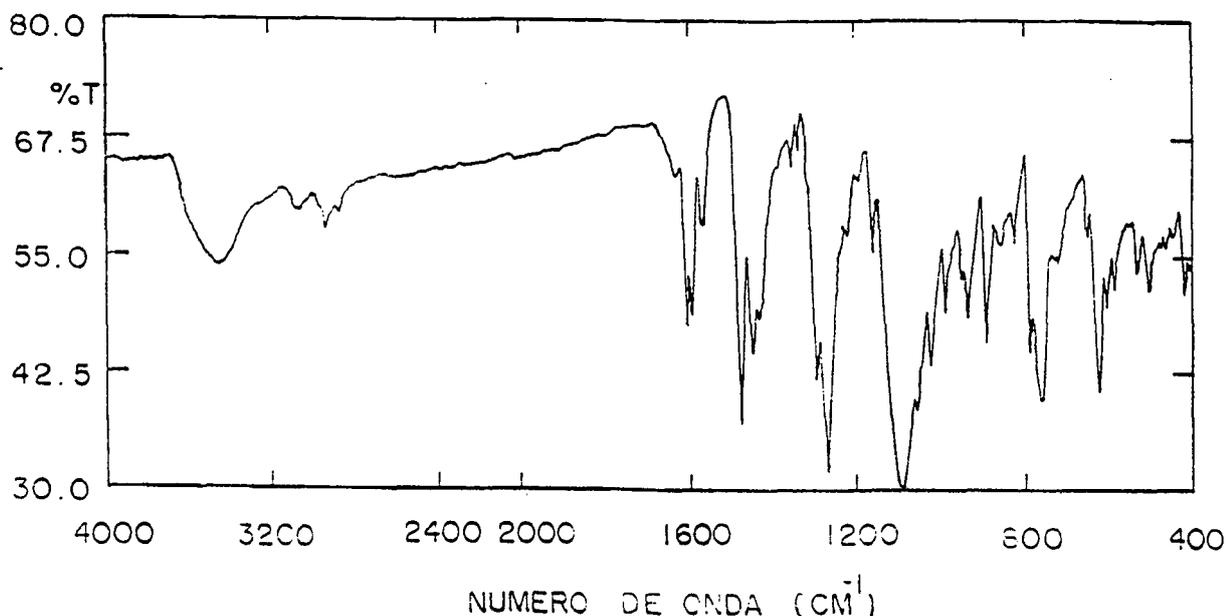


Figura 3.4: Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$ em pastilha de KBr.

3.3.2. Hexafluorofosfato de N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil) - 1,3 -diaminopropanoferro (III). $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ [2]

A uma solução em etanol/ isopropanol (1:1) do ligante H_2BBPPN (0,47 g; 1 mmol) adicionou-se $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27 g; 1 mmol) com agitação e aquecimento (60 °C). A solução ficou de cor violeta intensa imediatamente. Após 30 min de reação adicionou-se NH_4PF_6 (0,22 g; 1,33 mmol). Logo em seguida iniciou-se a formação de precipitado azul escuro, o qual foi filtrado e lavado com

etanol e éter etílico. A recristalização deste precipitado em acetonitrila /etanol (1:2) deu origem a cristais azuis.

Cristais adequados para a cristalografia de Raios-X foram obtidos pela recristalização de **2** em solução de etanol/ acetona (2:1).

Rendimento: 58%

Condutividade Molar: $\Lambda_M = 120 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Análise Elementar:	$\text{Fe}_1\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_1 \text{F}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	PM = 690,4262 g.mol ⁻¹		
	C	H	N	Fe
Calculado:	52,19%	4,82%	8,11%	8,09%
Encontrado:	52,05%	4,83%	7,98%	8,1 %

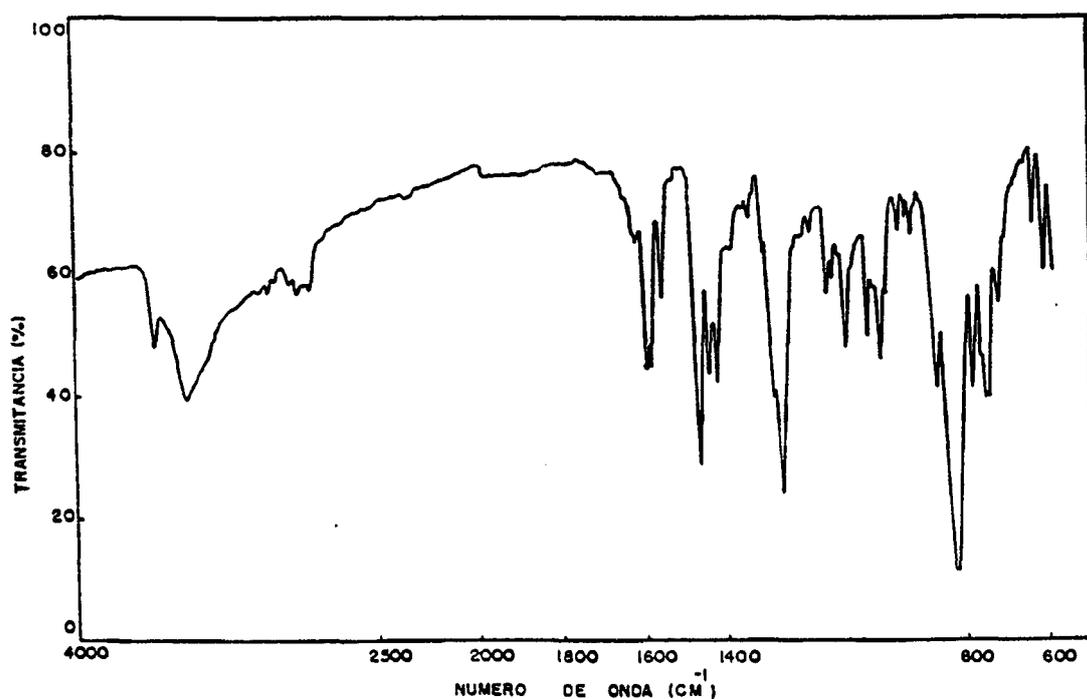


Figura 3.5: Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.

3.3.3. Hexafluorofosfato de N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil) etilenodiaminamanganês (III). $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6 \cdot [3]^{(51)}$

A uma solução em metanol/etanol (1:4) do ligante H_2BBPEN (1,36g; 3 mmol) adicionou-se $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,80 g; 3 mmol) com agitação e aquecimento (60 °C). A solução apresentou cor marron-avermelhada intensa. Após 1h de reação adicionou-se NH_4PF_6 (0,6 g; 4 mmol). Assim que a solução foi resfriada formaram-se agulhas de cor marron-escura intensa (1,56 g), as quais foram filtradas e lavadas com etanol e éter e secas ao ar.

Cristais prismáticos apropriados para análise estrutural por raios-X foram obtidos através de recristalização em solução de acetonitrila/propanol-2 (2:1).

Rendimento: 77%.

Análise Elementar: $\text{Mn}_1\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_1\text{F}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ PM = 675,4905 g.mol⁻¹

	C	H	N	Mn
Calculado:	51,56%	4,62%	8,29%	8,13%
Encontrado:	51,9 %	4,8 %	8,2 %	7,9 %

Condutividade Molar: $\Lambda_M = 124 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

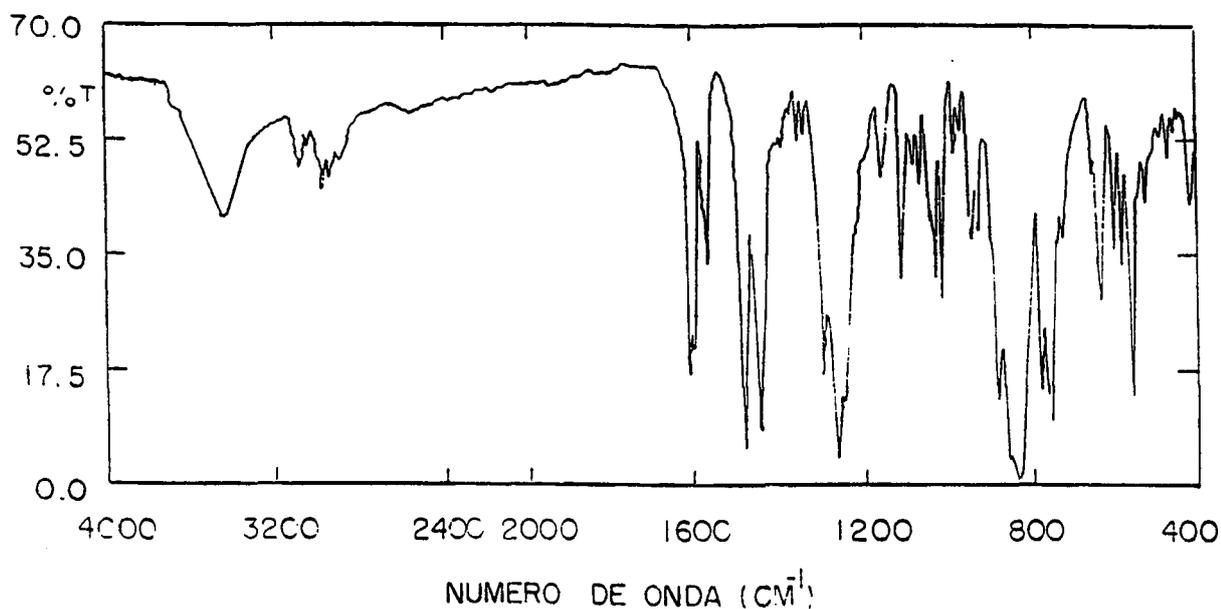


Figura 3.6: Espectro infravermelho do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.

3.3.4. Sais de N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil) - 1,3 - diaminopropano-mangânês(III). $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- e BF_4^-).
[4]⁽⁵¹⁾

A uma solução metanólica do ligante H_2BBPPN (1,41 g; 3 mmol) adicionou-se $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,8 g; 3 mmol). A solução apresentou-se esverdeada imediatamente. Após 30 min de reação com agitação e aquecimento (50 °C) adicionou-se NH_4PF_6 (0,6 g; 3,7 mmol). Obteve-se um precipitado microcristalino ((1,71 g), o qual foi filtrado e lavado com metanol e éter. Este

precipitado foi recristalizado em solução de metanol e água (5:1) com formação de cristais retangulares.

Os compostos $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{BF}_4$ foram obtidos através de recristalizações do composto $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$, em soluções de metanol e água (5:1), com a adição em excesso dos sais NaClO_4 e NaBF_4 , respectivamente.

Rendimento: 85%

Análise Elementar: $\text{Mn}_1\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_1\text{F}_6$

PM = 666,4831 g.mol⁻¹

	C	H	N	Mn
Calculado:	52,26%	4,55%	8,41%	8,4%
Encontrado:	52,36%	4,57%	8,40%	6,9%

Condutividade Molar: $\Lambda_M = 134 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

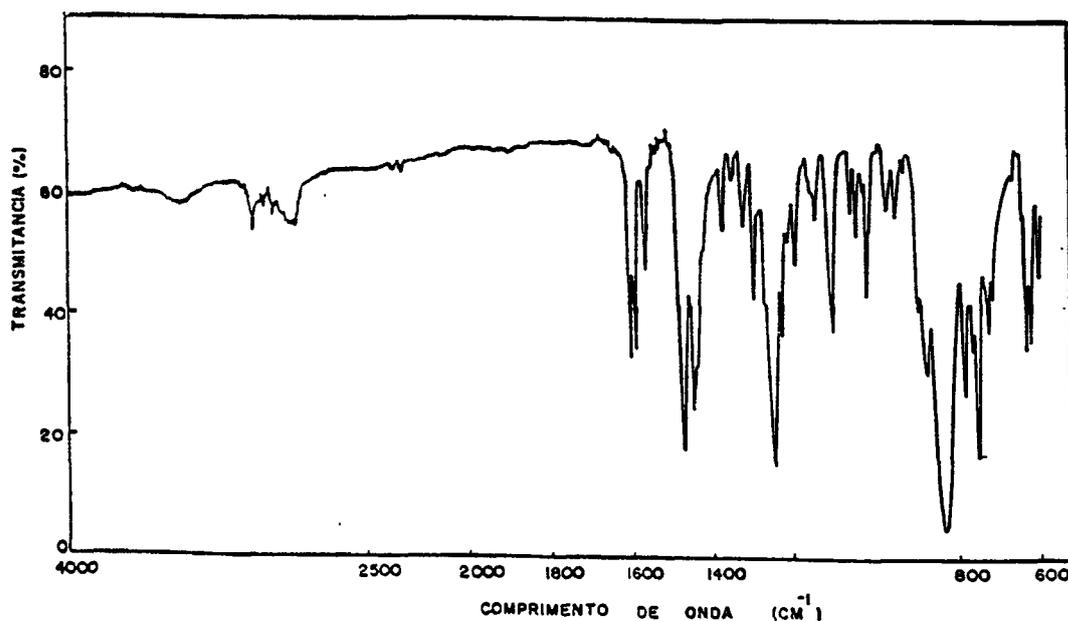
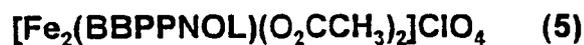


Figura 3.7: Espectro infravermelho do composto $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.

3.3.5. Perclorato de di-μ-acetato-N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metilpiridil) - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropanoferro(III).



0,5 - 1 mmol -

A uma solução em metanol de H₃BBPPNOL (1 g; 2 mmol) adicionou-se trietilamina (0,63 g; 6 mmol) e acetato de sódio (0,67 g; 4 mmol). Após dissolução dos sólidos adicionou-se Fe(ClO₄)₃.nH₂O (1,42 g; 4 mmol). A solução apresentou-se de cor púrpura imediatamente. Após 1h de reação com agitação e aquecimento (60° C) a solução foi resfriada e formou-se um precipitado microcristalino, o qual foi filtrado e lavado com etanol e éter.

Rendimento: 70%

Análise Elementar: Fe₂C₃₃H₃₅N₄O₁₁Cl₁ PM = 810,8023 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado:	48,9%	4,3%	6,9%
Encontrado:	47,0%	4,0%	7,0%

*0,1005 - 2 mmol.
x = 0,214 mols*

Condutividade Molar: Λ_M = 153 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹.

O composto 5.ClO₄ foi recristalizado em CH₃OH / CH₂Cl₂ (1:2), em cuja solução adicionou-se NH₄PF₆ (0,41 g; 2,5 mmol). Desta forma obteve-se o composto 5.PF₆, cuja análise elementar confirma a troca do contraíon.

Análise Elementar: Fe₂C₃₃H₃₅N₄O₇P₁F₆. 2 H₂O PM = 892,3498 g.mol⁻¹

	C	H	N	Fe
Calculado:	44,0%	4,1%	6,5%	12,2%
Encontrado:	44,6 %	4,2%	6,1%	11,6 %

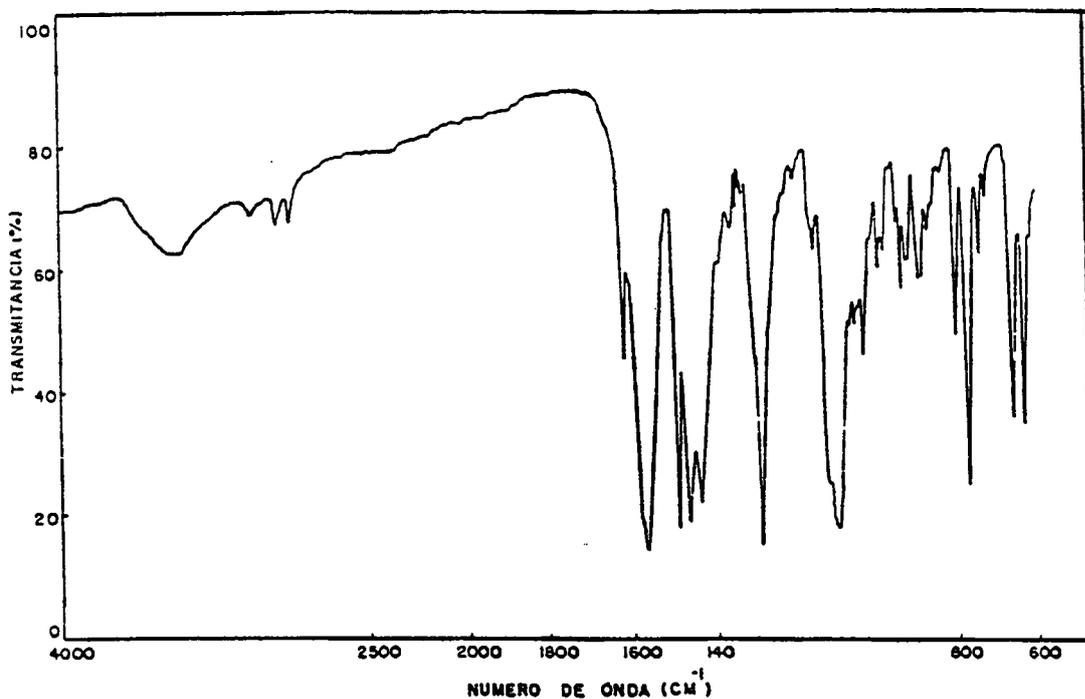
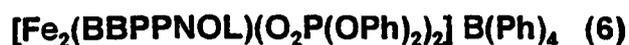


Figura 3.8: Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \text{PF}_6$.

3.3.6. Tetrafenilborato de di- μ -difenilfosfato -N,N' - bis(2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metilpiridil) - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropanoferro (III).



A uma solução em etanol do ligante $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ (1,4 g; 2,9 mmol) adicionou-se 1,2 ml trietilamina (0,88 g; 8,7 mmol) e difenilfosfato de sódio (1,45 g; 5,8 mmol). Após a dissolução dos sólidos adicionou-se $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2,67 g; 5,8 mmol) com agitação e aquecimento. Com a adição do sal de ferro formou-se uma coloração azul intensa imediatamente. A solução foi deixada em repouso

por 3 dias, período após o qual formou-se um óleo escuro. O óleo foi dissolvido em etanol, adicionou-se NaB(Ph)_4 (1,03 g; 3 mmol), e a solução foi deixada em repouso em geladeira por 6 dias, onde formou-se um precipitado cristalino. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol e éter.

Rendimento: 50 %

Análise Elementar: $\text{Fe}_2\text{C}_{77}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}_2\text{B}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{PM} = 1.428,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado:	64,73%	5,01%	3,92%
Encontrado:	64,77%	5,14%	4,05%

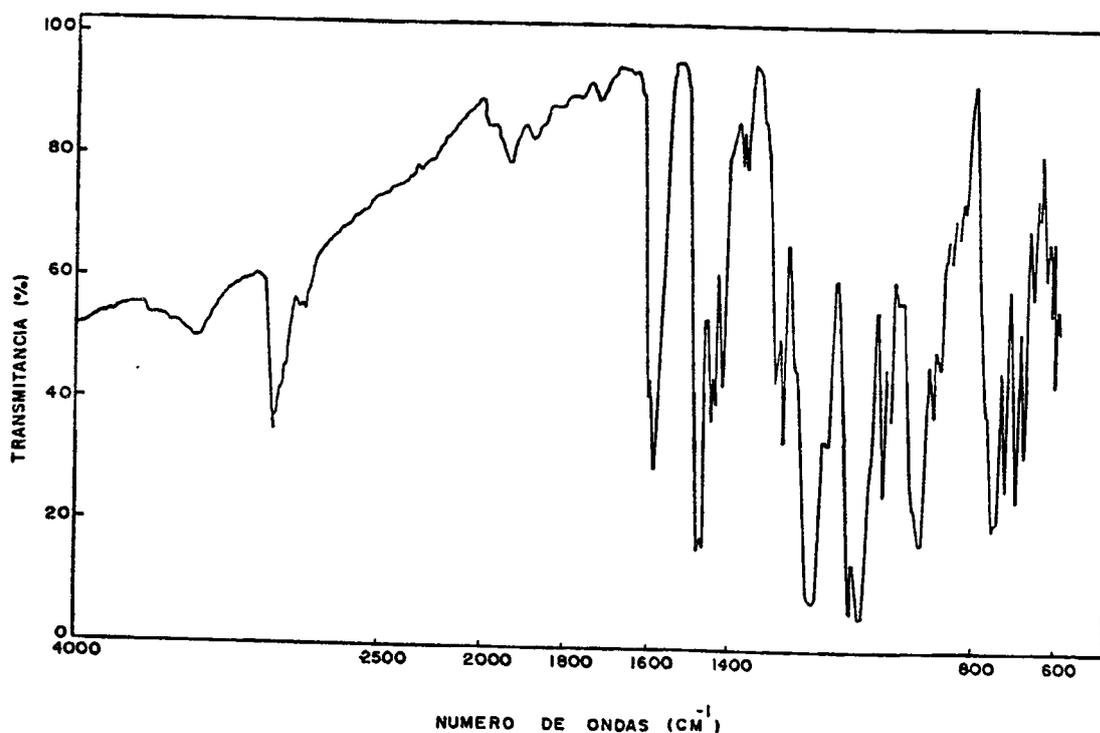


Figura 3.9: Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{B(Ph)}_4$.

3.3.7. Perclorato de μ -acetato-N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metiipiridil) - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropano - aquo - hidroxio - ferro(III).



A uma solução em butanol-1 do ligante $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ (0,9 g; 1,9 mmol) adicionou-se acetato de sódio (0,3 g; 3,8 mmol) e trietilamina (0,73 g; 7,2 mmol). Após a dissolução dos sólidos adicionou-se $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1,7 g; 3,8 mmol). A solução apresentou uma cor de vinho imediatamente. Deixou-se a solução obtida reagir com agitação e aquecimento (50°C) por aproximadamente 30 min. A solução foi deixada em repouso por 5 dias, quando o precipitado formado foi filtrado, lavado com etanol e éter.

Rendimento: 47%

Análise Elementar: $\text{Fe}_2\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_1 \cdot \overset{24.01}{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1}$ PM = 860,9023 g.mol⁻¹

	C	H	N
Calculado:	48,83%	5,03%	6,51%
Encontrado:	48,82%	4,73%	6,59%

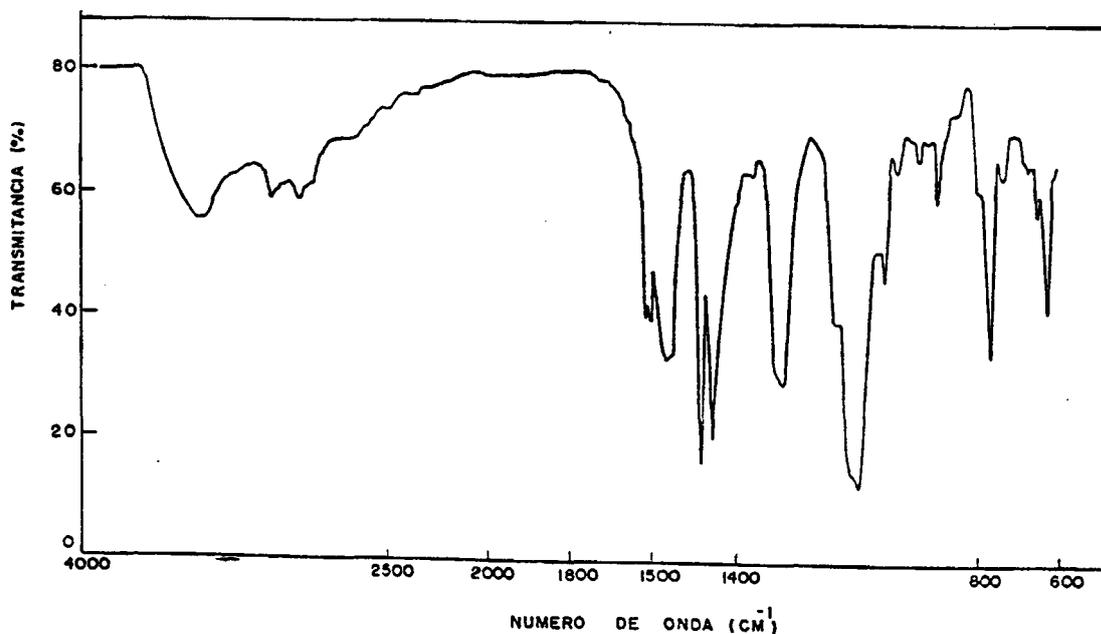


Figura 3.10: Espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1$.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Caracterização dos ligantes H₂BBPEN, H₂BBPPN e H₃BBPPNOL.

H₂BBPEN = N,N'- bis (2-hidroxibenzil) - N,N'- bis (2-metilpiridil) etilenodiamina.

H₂BBPPN = N,N'- bis (2-hidroxibenzil) - N,N'- bis (2-metilpiridil) - 1,3 - diaminopropano.

H₃BBPPNOL = N,N'- bis (2-hidroxibenzil) - N,N'- bis (2-metilpiridil) - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropano.

4.1.1. Sínteses.

Os ligantes foram sintetizados, com rendimentos bons, segundo as rotas de síntese descritas no capítulo 3.

As caracterizações foram efetuadas através de espectroscopias infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, espectrometria de massa e análises de C, H e N.

As análises de C, H e N indicam as composições conforme estão relacionadas na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1: Fórmula molecular encontrada para os ligantes H₂BBPEN, H₂BBPPN e H₃BBPPNOL.

Ligante	Fórmula Molecular
H ₂ BBPEN	C ₂₈ H ₃₀ N ₄ O ₂
H ₂ BBPPN	C ₂₉ H ₃₂ N ₄ O ₂
H ₃ BBPPNOL	C ₂₉ H ₃₂ N ₄ O ₃

4.1.2. Espectroscopia Infravermelho.

Cada etapa de síntese dos ligantes foi acompanhada através de espectros infravermelho dos compostos intermediários (iminas e aminas secundárias).

Todas as iminas (H_2SALEN , H_2SALPN , e $2-OH-SALPN$) apresentaram uma banda em torno de 1.640 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento $\nu_{C=N}$ de iminas. A redução das iminas com $NaBH_4$, e formação das aminas correspondentes acarretou no desaparecimento desta banda e o aparecimento de uma banda estreita e intensa em torno de 3.280 cm^{-1} . Esta banda é atribuída ao estiramento ν_{N-H} .

Deve-se destacar o deslocamento das bandas correspondentes ao estiramento ν_{OH} de fenóis nos espectros de IR das aminas intermediárias e dos ligantes finais. Na amina H_2BBEN esta banda ocorre em 3.280 cm^{-1} e nos ligantes H_2BBPEN , H_2BBPPN e $H_3BBPPNOL$ ocorre em torno de 3.000 cm^{-1} . Já na imina H_2SALEN esta banda não está presente. O não aparecimento ou o deslocamento deste estiramento tem sido observado em compostos contendo grupos O-H em proximidade a nitrogênios devido à formação de pontes de hidrogênio.⁽⁵⁵⁾

Os espectros infravermelho dos ligantes H_2BBPEN , H_2BBPPN e $H_3BBPPNOL$ estão apresentados nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente. Os espectros das aminas e dos ligantes finais diferem apenas no desaparecimento do estiramento N-H e o aparecimento de algumas bandas adicionais atribuídas a deformações C-H de anéis piridínicos. As demais bandas apresentam-se apenas deslocadas.

Devido à presença de um grupo álcool no $H_3BBPPNOL$ as bandas características deste grupo também estão presentes em seu espectro. Em torno de 3.000 cm^{-1} observa-se um alargamento das bandas, o qual pode ser atribuído ao estiramento ν_{O-H} do álcool secundário. Surge ainda uma banda em 1.140 cm^{-1} , a qual está ausente nos demais ligantes, e que pode ser atribuída ao

estiramento C-O de álcoois secundários. Observa-se um alargamento da banda em 1.240 cm^{-1} , o que atribuímos à superposição dos estiramentos $\nu_{\text{C-O}}$ dos grupos fenóis com a deformação $\delta_{\text{O-H}}$ no plano do grupo álcool secundário.

Tabela 4.2: Principais bandas do espectro infravermelho e suas atribuições dos compostos H_2BBPEN , H_2BBPPN e $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$.

Atribuições	H_2BBPEN	H_2BBPPN	$\text{H}_3\text{BBPPNOL}$
		(cm^{-1})	
$\nu_{\text{C-H}}$ Ar	3.040	3.020	3.020
$\nu_{\text{C-H}}$	2.800	2.810	2.800
$\nu_{\text{C=C}}$ e $\nu_{\text{C=N}}$	1.585	1.580	1.575
	1.570	1.560	1.560
	1.480	1.480	1.475
	1.470	1.465	1.460
$\delta_{\text{O-H}}$	1.360	1.360	1.360
$\nu_{\text{C-O}}$ phOH	1.230	1.245	1.240
$\nu_{\text{C-O}}$ R-OH	-	-	1.240
$\delta_{\text{C-H}}$ Ar e py	710	710	715
	730	740	750
	760	750	-
$\delta_{\text{O-H}}$ R-OH	-	-	1.140

4.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - ^1H RMN.

As proporções de prótons obtidas nos espectros de ^1H RMN dos ligantes são coerentes com o número total de hidrogênios encontrados nas

análises elementares. Os deslocamentos químicos estão dentro dos valores esperados.

Os valores de δ (ppm), o número de prótons correspondentes, a atribuição dos picos e os valores da constante de acoplamento (J) estão relacionados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dados de ^1H RMN dos ligantes H_2BBPEN , H_2BBPPN e $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ em CDCl_3 .

Atribuição	H_2BBPEN	H_2BBPPN	$\text{H}_3\text{BBPPNOL}$
	δ (ppm); multiplicidade; n° de H; J (Hz)		
$(\text{NR})_2 - \text{CH}_2$	-	1,6-2,0; q; 2H	-
$(\text{N} - \text{CH}_2)_2$	2,75; s; 4H	2,5; t; 4H; 8	2,8; d; 4H; 6,2
$-\text{CH}_2\text{Ar}$ e $-\text{CH}_2\text{py}$ e $(\text{NR})_2 - \text{CH} - \text{OH}^*$	3,7; dd; 8H; 26,6	3,7; dd; 8H; 3	3,9-4,4; m; 9H*
ArH e pyH	6,7-6,9; m; 6H 7,1-7,2; m; 6H 7,6; t; 2H; 7,3	6,6-6,9; m; 6H 7,0-7,3; m; 6H 7,5-7,8; m; 2H	6,9-7,7; m; 12H; 7,7-8,3; m; 2H
	8,5; d; 2H	8,5; d; 2H; 4,8	-
phOH	10,6-10,8; largo; 2H	-	8,8-9,0; m; 2H

* Apenas para o $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$.

27
11

4.1.4. Espectrometria de Massa.

Os espectros de massa dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN apresentam os picos correspondentes aos fragmentos mais estáveis, conforme está relacionado na Tabela 4.4.

Em ambos os espectros observa-se a presença do pico correspondente ao íon molecular M⁺.

Tabela 4.4: Picos principais dos espectros de massa dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN.

Atribuição	H ₂ BBPEN		H ₂ BBPPN	
	Pico	Intensi- -dade	Pico	Intensi- -dade
py - CH ₂ - + 1H	93	42	93	100
HOph - CH ₂ - N	121	100	121	76
(py - CH ₂) (HOph - CH ₂) N - CH ₂	227	16	-	-
(py - CH ₂) (HOph - CH ₂) N - (CH ₂) _n - N - CH ₂ - py - 1H	347	3,5	361	2,5
(py - CH ₂) (HOph - CH ₂) N - (CH ₂) _n - N - CH ₂ - phOH - 1H	362	3,8	376	3,2
M ⁺	455	0,4	468	0,3
M + 1	456	0,2	469	0,2

4.1.5. Espectroscopia Eletrônica.

Todos os ligantes apresentam bandas de absorvância intensa entre 200 e 300 nm. Estas bandas são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos aromáticos. (Tabela 4.5)

A presença de pontes de hidrogênio inter- e intramoleculares devem ser responsáveis pelos desdobramentos de energia destas transições.^(51,55)

Tabela 4.5: Dados do espectro eletrônico dos ligantes H₂BBPEN, H₂BBPPN e H₃BBPPNOL.

Ligante	$\lambda_{\text{máx.}}$ nm (λ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)
H ₂ BBPEN	211 (35.000); 229 (ombro); 225 (ombro); 261 (19.000); 269 (ombro); 280 (ombro)
H ₂ BBPPN	210 (29.000); 261 (10.200); 268 (ombro); 282 (ombro)
H ₃ BBPPNOL	218 (14.400); 262 (ombro); 268 (7.000); 281 (ombro)

4.2. Compostos Mononucleares de Ferro com os ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN.

H₂BBPEN = N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil) etilenodiamina

H₂BBPPN = N,N' - bis (2-hidroxibenzil) - N,N' - bis (2-metilpiridil) -1,3 - diaminopropano.

4.2.1. Sínteses.

Para a síntese dos compostos de coordenação de ferro com os ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN foram utilizados sais de ferro em estados de oxidação +2 e +3 (FeCl₂.6H₂O e Fe(ClO₄)₃.nH₂O). Em todas as sínteses a adição do sal de ferro a uma solução contendo o ligante formou soluções de coloração intensa (violeta e azul, respectivamente) imediatamente.

A adição de contraíons como NaClO₄, NH₄PF₆, NaCl e NaI, ao meio reacional, provocou a formação de precipitados microcristalinos.

A caracterização dos precipitados obtidos revela a formação dos cátions [Fe(BBPEN)]⁺ (1) [Fe(BBPPN)]⁺ (2), com centros de Fe(III), mesmo nas sínteses em que sais de Fe(II) foram utilizados como reagentes.

Todos os precipitados são solúveis em vários solventes orgânicos (MeCN, MeOH, EtOH, acetona) e em água. Os compostos são estáveis em solução, visto que não foram observadas variações em seus espectros por períodos bastante longos (meses).

As recristalizações dos compostos [Fe(BBPEN)]I (1.I) e [Fe(BBPPN)]PF₆ (2.PF₆) através de soluções em etanol absoluto e etanol/acetonitrila (2:1), respectivamente, produziram cristais adequados para resolução de estruturas através de difração de raios-X.

4.2.2. Espectroscopia Infravermelho.

Os espectros infravermelho obtidos para os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{X}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{X}$ apresentam basicamente as mesmas bandas exibidas pelos ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN . As bandas em 3.000 e 1360 cm^{-1} , presentes no ligante, encontram-se ausentes nos compostos de coordenação. Estas bandas são atribuídas ao estiramento O-H e à deformação no plano do grupo O-H de fenóis, o que explica sua ausência nos compostos com ferro em que este grupo está desprotonado e coordenado.

Ocorrem variações ainda devido à presença de solvente de cristalização (acima de 3000 cm^{-1}) nos dois compostos e à troca dos contraíons (ClO_4^- : $1140 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ e PF_6^- : $840 - 850 \text{ cm}^{-1}$). Os espectros dos compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ são apresentados nas figuras 3.4 e 3.5.

4.2.3. Condutividade.

Medidas de condutividade foram efetuadas em soluções de acetonitrila, com concentrações de $1,6$ e $1,15 \text{ mM}$, dos compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{Cl}$, respectivamente. Os valores de condutividades molares calculados são os seguintes:

$$\Lambda_M = 114 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}.$$

$$\Lambda_M = 120 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{Cl}.$$

Segundo Geary ⁽⁵⁷⁾ para soluções de eletrólitos 1:1 em acetonitrila, a condutividade molar varia entre 120 a $160 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Portanto, pode-se afirmar que os compostos de coordenação em questão apresentam cátions de carga +1.

4.2.4. Estruturas cristalina e moleculares dos compostos [Fe(BBPEN)]I e [Fe(BBPPN)]PF₆.

Descrição da estrutura do composto [Fe(BBPEN)]I.C₂H₅OH (1.I).

Os cristais prismáticos de cor azul escuro do composto [Fe(BBPEN)]I pertencem a um sistema cristalino triclinico, grupo espacial P⁻. Os parâmetros cristalográficos estão relacionados na Tabela 4.6.

Os dados obtidos da resolução da estrutura revelaram a presença, na cela elementar, de dois monocátions [Fe(BBPEN)]⁺ e dois ânions I⁻ não coordenados em posições gerais. A estrutura molecular do cátion [Fe(BBPEN)]⁺ está apresentada na Figura 4.1. As coordenadas atômicas, comprimentos de ligações e ângulos estão apresentadas nas tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente.

O átomo de Fe(III) apresenta uma esfera de coordenação formada por átomos N₄O₂ em geometria pseudo-octaédrica, com cada metade do ligante ocupando uma face do octaedro (fac-N₂O). O mesmo tipo de coordenação, por parte do ligante BBPEN⁻, foi observado nos compostos [Mn(BBPEN)]⁺(51) e [V(BBPEN)]⁺(50). O plano equatorial da molécula é formado pelos átomos de ferro, oxigênios dos grupos fenolatos e nitrogênios da etilenodiamina. Os átomos de nitrogênio dos grupos piridínicos ocupam as posições axiais em coordenação trans. A preferência por coordenação equatorial de anéis de seis membros tem sido observada em outros compostos como [Fe(EHPG)]⁻(59); [Fe(HBED)]⁻(60); [Fe(EHGS)(CH₃OH)]⁻(59); [Fe(salen)(Im)₂]⁻(61).

A molécula possui um pseudo-eixo de segunda ordem passando pelo átomo de Fe(III) e o ponto médio da ligação entre os átomos C(14) e C(15). O átomo de ferro está localizado no plano equatorial definido pelos quatro átomos (N₂O₂) coordenados, apresentando um desvio deste plano de apenas 0,005 Å.

A distorção da geometria octaédrica pode ser observada pelos ângulos de ligações em torno do átomo de ferro, os quais afastam-se de 90° (N(1)-Fe-N(3): 80,0(1)°; O(1)-Fe-O(2): 103,6(1) °; O(1)-Fe-N(1): 87,7(1) °; O(2)-Fe-N(3):

89,8(1)°; N(1)-Fe-N(2): 77,2(1) °; N(3)-Fe-N(4): 77,7(1)°. A distorção apresentada é provocada pela coordenação em posição trans dos grupos metilpiridila com formação de anéis de cinco membros (FeN(1)C(1)C(2)N(2) e FeN(3)C(16)C(17)N(4)). Estes anéis são quase planares com a somatória de seus ângulos internos de 532,5° e 539,3°, respectivamente. Como consequência desta coordenação os átomos N(1) e N(3) da etilenodiamina encontram-se deslocados do plano equatorial médio de -0,143 e 0,146 Å.

O anel de cinco membros formado pela etilenodiamina apresenta uma conformação "skew" com um ângulo de torção N(1)-C(14)-C(15)-N(3) de -58,68°. Os dois átomos de carbono da etilenodiamina (C(14) e C(15)) estão posicionados a 0,233 e -0,494 Å do plano FeN(1)N(3), respectivamente. Os dois anéis de seis membros formados pelos grupos hidroxibenzil (FeN(1)C(7)C(8)C(13)O(1) e FeN(3)C(22)C(23)C(28)O(2)) apresentam conformações na forma de cadeira distorcida com ângulos de torção conforme a Tabela 4.9.

As distâncias de ligações Fe-Oph apresentam um valor médio de 1,87 Å, sendo as distâncias mais curtas da esfera de coordenação do ferro. Como consequência os comprimentos de ligações Fe-Namina (valor médio = 2,24 Å) são mais longas do que aquelas observadas no composto [Fe(3-OEt-SalAPA)₂]₂ClO₄⁽⁶²⁾, o qual apresenta grupos amina trans entre si (valor médio = 2,19Å). Isto reflete o efeito trans provocado pelas ligações Fe-Oph.

As ligações Fe-Npy apresentam um comprimento médio de 2,15 Å, sendo mais curtas do que as observadas no [Mn(BBPEN)]⁺ (valor médio = 2,24 Å), onde observa-se o efeito Jahn Teller.

A tentativa de refinar os átomos de carbono e oxigênio da molécula de cristalização permitiu observar coordenadas cristalográficas coerentes, entretanto, com fatores térmicos altos, o que demonstra que a molécula de etanol está desordenada.

Tabela 4.6: Parâmetros cristalográficos do composto [Fe(BBPEN)]I.C₂H₅OH.

Fórmula	C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₃ Fe ₁ I ₁
Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	681,3669
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P ⁻
a (Å)	15,799(4)
b (Å)	9,720(3)
c (Å)	9,642(3)
α (°)	98,24(1)
β (°)	90,68(1)
γ (°)	107,11(1)
V (Å ³)	1.398,42
Z	2
T (°C)	20
λ, Mo Kα (Å)	0,71069
ρ _{calc.} (g.cm ⁻³)	1,51
Coef. de absorção μ (cm ⁻¹)	16,6
R (Fo) ^a	0,0273
R _w (Fo) ^b	0,0259

$$^a R(Fo) = \frac{\sum (|Fo| - |Fc|)}{\sum |Fo|}$$

$$^b R_w(Fo) = \frac{\sum w^{1/2} (Fo - Fc)}{\sum w^{1/2} Fo}$$

$$w = k [\sigma^2 (Fo) + gFo^2]^{-1}$$

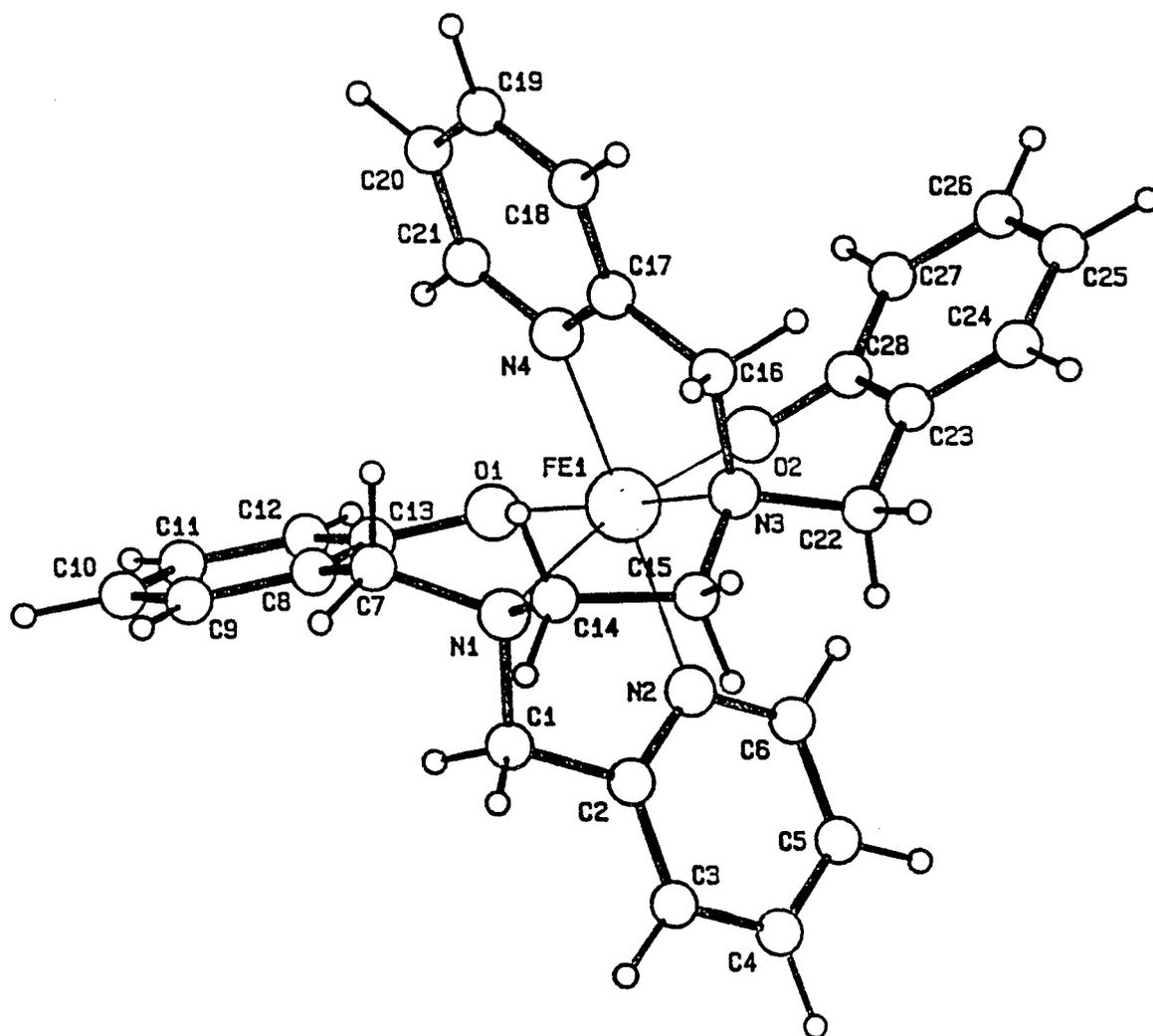


Figura 4.1: Estrutura do cátion [Fe(BBPEN)]⁺.

Tabela 4.7: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura do composto [Fe(BBPEN)]I.C₂H₅OH.

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Fe	0.1978(0)	0.7505(0)	0.5675(1)	2.8(2)
N(1)	0.2805(2)	0.8333(3)	0.3924(3)	3.4(1)
C(1)	0.3087(2)	0.9954(3)	0.4180(4)	4.0(2)
C(2)	0.3180(2)	1.0576(4)	0.5713(4)	3.6(2)
C(3)	0.3726(2)	1.1977(4)	0.6206(5)	4.2(2)
C(4)	0.3734(3)	1.2505(4)	0.7618(5)	5.1(2)
C(5)	0.3202(3)	1.1668(4)	0.8494(5)	5.1(2)
C(6)	0.2679(3)	1.0274(4)	0.7933(4)	4.2(2)
N(2)	0.2674(2)	0.9727(3)	0.6554(3)	3.4(1)
C(7)	0.2280(2)	0.7788(4)	0.2557(4)	4.1(2)
C(8)	0.1441(3)	0.8214(3)	0.2453(4)	3.7(2)
C(9)	0.1201(3)	0.8530(4)	0.1161(4)	4.9(2)
C(10)	0.0403(3)	0.8791(4)	0.0937(5)	5.8(2)
C(11)	-0.0164(3)	0.8786(4)	0.2009(5)	5.1(2)
C(12)	0.0061(2)	0.8509(4)	0.3308(4)	4.1(2)
C(13)	0.0864(2)	0.8215(3)	0.3538(4)	3.5(2)
O(1)	0.1041(1)	0.7926(2)	0.4815(3)	3.7(1)
C(14)	0.3585(2)	0.7767(4)	0.3900(4)	4.6(2)
C(15)	0.3914(2)	0.7766(4)	0.5396(4)	4.1(2)
N(3)	0.3180(2)	0.6845(3)	0.6119(3)	3.0(1)
C(16)	0.3042(2)	0.5267(3)	0.5586(4)	3.4(1)
C(17)	0.2198(2)	0.4549(3)	0.4713(4)	3.2(1)
C(18)	0.2011(2)	0.3121(4)	0.4053(4)	4.4(2)

C(19)	0.1218(3)	0.2453(4)	0.3302(5)	4.9(2)
C(20)	0.0612(2)	0.3223(4)	0.3230(4)	4.1(2)
C(21)	0.0840(2)	0.4640(4)	0.3869(4)	3.6(1)
N(4)	0.1623(2)	0.5304(3)	0.4601(3)	3.1(1)
C(22)	0.3392(2)	0.7158(3)	0.7665(4)	3.3(1)
C(23)	0.2682(2)	0.6250(3)	0.8455(4)	3.0(1)
C(24)	0.2904(3)	0.5449(4)	0.9418(4)	3.8(2)
C(25)	0.2263(3)	0.4597(4)	1.0158(4)	4.4(2)
C(26)	0.1388(3)	0.4532(4)	0.9940(4)	4.2(2)
C(27)	0.1149(2)	0.5318(3)	0.8997(4)	3.4(2)
C(28)	0.1790(2)	0.6205(3)	0.8262(4)	2.8(1)
O(2)	0.1541(1)	0.6994(2)	0.7392(2)	3.2(1)
C(1X)	0.4737(3)	0.9567(5)	0.0512(5)	6.8(2)
C(2X)	0.3997(7)	0.9930(1)	0.0760(1)	8.1(3)
C(3X)	0.4754(8)	1.0194(12)	0.1719(13)	9.1(3)
I	0.4249(0)	0.3731(0)	0.2430(0)	4.65(1)

$$* B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \sum_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

Tabela 4.8: Distâncias de ligações(Å) e ângulos(°) do composto [Fe(BBPEN)]I.
C₂H₅OH.

Distâncias de Ligações			
Fe - N(1)	2.242(3)	C(13) - O(1)	1.346(4)
Fe - N(2)	2.158(3)	C(14) - C(15)	1.528(5)
Fe - O(1)	1.863(2)	C(15) - N(3)	1.490(4)

Fe - N(3)	2.232(2)	N(3) - C(16)	1.496(4)
Fe - N(4)	2.148(3)	N(3) - C(22)	1.491(4)
Fe - O(2)	1.878(2)	C(16) - C(17)	1.493(4)
N(1) - C(1)	1.488(4)	C(17) - C(18)	1.385(4)
N(1) - C(7)	1.490(4)	C(17) - N(4)	1.338(4)
N(1) - C(14)	1.490(4)	C(18) - C(19)	1.371(5)
C(1) - C(2)	1.503(5)	C(19) - C(20)	1.384(5)
C(2) - C(3)	1.392(5)	C(20) - C(21)	1.366(4)
C(2) - N(2)	1.347(4)	C(21) - N(4)	1.351(4)
C(3) - C(4)	1.382(5)	C(22) - C(23)	1.500(4)
C(4) - C(5)	1.376(5)	C(23) - C(24)	1.398(4)
C(5) - C(6)	1.390(5)	C(23) - C(28)	1.405(4)
C(6) - N(2)	1.349(4)	C(24) - C(25)	1.383(5)
C(7) - C(8)	1.508(5)	C(25) - C(26)	1.378(5)
C(8) - C(9)	1.398(5)	C(26) - C(27)	1.383(5)
C(8) - C(13)	1.395(5)	C(27) - C(28)	1.396(4)
C(9) - C(10)	1.377(5)	O(2) - C(28)	1.342(4)
C(10) - C(11)	1.376(6)	C(12) - C(13)	1.403(5)
C(11) - C(12)	1.381(5)	C(1X) - C(3X)	1.30(1)
C(1X) - C(2X)	1.33(1)	C(2X) - C(3X)	1.44(1)

Ângulos de Ligações

N(1) - FE - N(2)	77.2(1)	C(8) - C(13) - C(12)	119.8(4)
N(1) - FE - O(1)	87.7(1)	C(8) - C(13) - O(1)	122.6(3)
N(2) - FE - O(1)	95.9(1)	C(12) - C(13) - O(1)	117.7(4)
N(1) - FE - N(3)	80.0(1)	FE - O(1) - C(13)	135.4(2)

N(2) - FE - N(3)	90.1(1)	N(1) - C(14) - C(15)	110.2(3)
O(1) - FE - N(3)	164.8(1)	C(14) - C(15) - N(3)	109.0(3)
N(1) - FE - N(4)	91.7(1)	FE - N(3) - C(15)	106.4(2)
N(2) - FE - N(4)	164.9(1)	FE - N(3) - C(16)	111.5(2)
O(1) - FE - N(4)	93.9(1)	C(15) - N(3) - C(16)	110.1(3)
N(3) - FE - N(4)	77.7(1)	FE - N(3) - C(22)	108.5(2)
N(1) - FE - O(2)	166.4(1)	C(15) - N(3) - C(22)	109.7(3)
N(2) - FE - O(2)	94.0(1)	C(16) - N(3) - C(22)	110.4(3)
O(1) - FE - O(2)	103.6(1)	N(3) - C(16) - C(17)	113.8(3)
N(3) - FE - O(2)	89.8(1)	C(16) - C(17) - C(18)	120.5(3)
N(4) - FE - O(2)	94.9(1)	C(16) - C(17) - N(4)	118.6(3)
FE - N(1) - C(1)	108.9(2)	C(18) - C(17) - N(4)	120.9(3)
FE - N(1) - C(7)	110.0(2)	C(17) - C(18) - C(19)	119.9(3)
C(1) - N(1) - C(7)	109.7(3)	C(18) - C(19) - C(20)	119.0(3)
FE - N(1) - C(14)	107.9(2)	C(19) - C(20) - C(21)	118.7(3)
C(1) - N(1) - C(14)	111.2(3)	C(20) - C(21) - N(4)	122.4(3)
C(7) - N(1) - C(14)	109.2(3)	FE - N(4) - C(17)	117.7(2)
N(1) - C(1) - C(2)	112.9(3)	FE - N(4) - C(21)	123.2(2)
C(1) - C(2) - C(3)	121.6(4)	C(17) - N(4) - C(21)	119.1(3)
C(1) - C(2) - N(2)	116.1(3)	N(3) - C(22) - C(23)	112.3(3)
C(3) - C(2) - N(2)	122.3(4)	C(22) - C(23) - C(24)	119.9(3)
C(2) - C(3) - C(4)	118.1(4)	C(22) - C(23) - C(28)	121.2(3)
C(3) - C(4) - C(5)	120.4(4)	C(24) - C(23) - C(28)	118.9(3)
C(4) - C(5) - C(6)	118.4(4)	C(23) - C(24) - C(25)	121.3(3)
C(5) - C(6) - N(2)	122.2(4)	C(24) - C(25) - C(26)	119.5(4)
FE - N(2) - C(2)	117.4(2)	C(25) - C(26) - C(27)	120.5(4)
FE - N(2) - C(6)	123.8(2)	C(26) - C(27) - C(28)	120.7(3)

C(2) - N(2) - C(6)	118.6(3)	C(23) - C(28) - C(27)	119.1(3)
N(1) - C(7) - C(8)	115.2(3)	C(23) - C(28) - O(2)	121.6(3)
C(7) - C(8) - C(9)	117.7(4)	C(27) - C(28) - O(2)	119.3(3)
C(7) - C(8) - C(13)	123.7(3)	FE - O(2) - C(28)	130.6(2)
C(9) - C(8) - C(13)	118.5(4)	C(11) - C(12) - C(13)	120.3(4)
C(8) - C(9) - C(10)	121.3(4)	C(3X) - C(1X) - C(2X)	68.3(7)
C(9) - C(10) - C(11)	120.0(4)	C(3X) - C(2X) - C(1X)	52.5(7)
C(10) - C(11) - C(12)	120.2(4)	C(2X) - C(3X) - C(1X)	59.3(7)

Tabela 4.9: Ângulos de torção do cátion [Fe(BBPEN)]⁺.

Ângulos de Torção			
Fe - O(1) - C(1)(3) - C(8)	- 1.83	Fe - O(2) - C(28) - C(23)	-35.01
O(1) - C(1)(3) - C(8) - C(7)	- 4.62	O2 - C(28) - C(23) - C(22)	1.54
C(1)(3) - C(8) - C(7) - N(1)	40.99	C(28) - C(23) - C(22) - N(3)	52.94
C(8) - C(7) - N(1) - Fe	-59.0	C(23) - C(22) - N(3) - Fe	-64.84
C(7) - N(1) - Fe - O(1)	42.62	C(22) - N(3) - Fe - O(2)	32.78
N(1) - Fe - O(1) - C(13)	-15.65	N(3) - Fe - O(2) - C(28)	14.63

Descrição da estrutura do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot \text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

A resolução da estrutura cristalina do composto (2). $\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ revelou a presença de um sistema cristalino triclinico, de grupo espacial $P\bar{1}$. Seus parâmetros cristalográficos estão relacionados na Tabela 4.10.

A célula elementar é constituída de dois cátions $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$ independentes, dois ânions PF_6^- , sendo um em posição geral e outro em posição especial (centro de inversão), uma molécula de etanol e uma molécula de água. As estruturas moleculares dos cátions (I e II) estão apresentadas na Figura 4.2. As coordenadas atômicas, comprimentos e ângulos de ligações estão relacionados nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente.

Como no composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]$ o ligante BBPPN^{2-} coordena-se com o íon $\text{Fe}(\text{III})$ formando um pseudo-octaedro, sendo que cada metade do ligante ocupa uma das faces (fac- N_2O). O plano equatorial da molécula é formado pelos átomos de ferro, oxigênios dos grupos hidroxibenzil e nitrogênios da 1,3-propilenodiamina. Os átomos de nitrogênio e oxigênio estão em posição cis entre si. Os átomos de nitrogênio dos grupos metilpiridil estão coordenados em posições axiais, trans entre si.

Os dois cátions independentes apresentam um pseudo-eixo de segunda ordem passando pelo átomo de $\text{Fe}(\text{III})$ e pelo segundo átomo de carbono do grupo 1,3-propilenodiamina.

Os átomos de ferro encontram-se desviados $-0,014$ e $0,008$ Å dos planos formados pelos átomos N_2O_2 dos planos equatoriais dos cátions I e II, respectivamente.

O cátion I apresenta pontes de hidrogênio entre os oxigênios dos grupos hidroxibenzil e o $-\text{OH}$ da molécula de etanol. O cátion II forma pontes de hidrogênio entre os oxigênios do grupo hidroxibenzil e a molécula de água. As distâncias $\text{O}\cdots\text{O}$ estão relacionadas na Tabela 4.14 e as pontes de hidrogênio estão apresentadas na Figura 4.3. As distâncias $\text{O}_{\text{solv}}\cdots\text{O}_{\text{ph}}$ no cátion II são

menores, provocando um ângulo O12 - Fe - O22 menor ($91,9^\circ$) do que o do cátion I ($93,1^\circ$).

Os ângulos de ligações dos planos equatoriais dos dois cátions aproximam-se mais de 90° daqueles observados no cátion [Fe(BBPEN)]⁺ (**1**). O ângulo O1 - Fe - O2 (valor médio = $92,5^\circ$) é significativamente menor do ângulo observado em **1** ($103,6^\circ$). A aproximação de 90° dos ângulos equatoriais é provocado pela substituição de um anel de cinco membros da etilenodiamina em (**1**) por um anel de seis membros da 1,3-propilenodiamina em (**2**). O ângulo N1-Fe - N3 cresce de $80,0^\circ$ em (**1**) para $87,5^\circ$ em (**2**).

A presença de um anel de seis membros permite um deslocamento maior dos nitrogênios amínicos do plano equatorial com desvios de 0,194 e -0,218 Å de N1 e -0,134 e 0,175 Å de N3 para os cátions I e II, respectivamente. Como consequência as ligações Fe - N2 (valor médio = 2,139 Å) e Fe - N4 (valor médio = 2,123 Å) são mais curtas do que as observadas em (**1**) (2,158 e 2,148 Å) e os ângulos N1 - Fe - N2 e N3 - Fe - N4 são de $76,1^\circ$ e $76,7^\circ$, respectivamente, contra $77,2^\circ$ e $77,7^\circ$ em (**1**). São menores também em média as somatórias dos ângulos internos dos anéis de cinco membros formados pelos braços piridínicos (valores médios de $536,5^\circ$ e $536,4^\circ$ para os cátions I e II, respectivamente).

Os anéis de seis membros formados pelo grupo 1,3-propilenodiamina e pelos grupos 2-hidroxibenzil apresentam conformação de cadeira distorcida com ângulos de torção conforme a Tabela 4.15.

O comprimento de ligação médio Fe - Oph é de 1,883 Å, ou seja, 0,012 Å mais longo do que o observado em (**1**) (1,871 Å). As ligações Fe - Namina (valor médio = 2,253 Å) são 0,016 Å mais longas do que as observadas em (**1**) (2,237 Å). Por outro lado as ligações Fe - Npy (valor médio = 2,131 Å) são 0,022 Å mais curtas do que em (**1**) (2,153 Å). As diferenças de comprimentos de ligações devem ser as responsáveis pelos espectros eletrônicos diferentes apresentados pelos dois compostos.

Tabela 4.10: Parâmetros cristalográficos do composto [Fe(BBPPN)]PF₆.

Fórmula	C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ Fe ₁ P ₁ F ₆
Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	699,4336
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P ⁻
a (Å)	8,780(4)
b (Å)	17,558(2)
c (Å)	20,726(2)
α (°)	94,61(1)
β (°)	92,71(2)
γ (°)	91,70(3)
V (Å ³)	3.179(1)
Z	2
T (°C)	25
λ, Mo Kα (Å)	0,71073
ρ _{calc.} (g.cm ⁻³)	1,46
Coef. de absorção μ (cm ⁻¹)	5,43
R (Fo) ^a	0,081
R _w (Fo) ^b	0,0915

$$^a R(Fo) = \frac{\sum (|Fo| - |Fc|)}{\sum |Fo|}$$

$$^b R_w(Fo) = \frac{\sum w^{1/2} (Fo - Fc)}{\sum w^{1/2} Fo}$$

$$w = k [\sigma^2 (Fo) + gFo^2]^{-1}$$

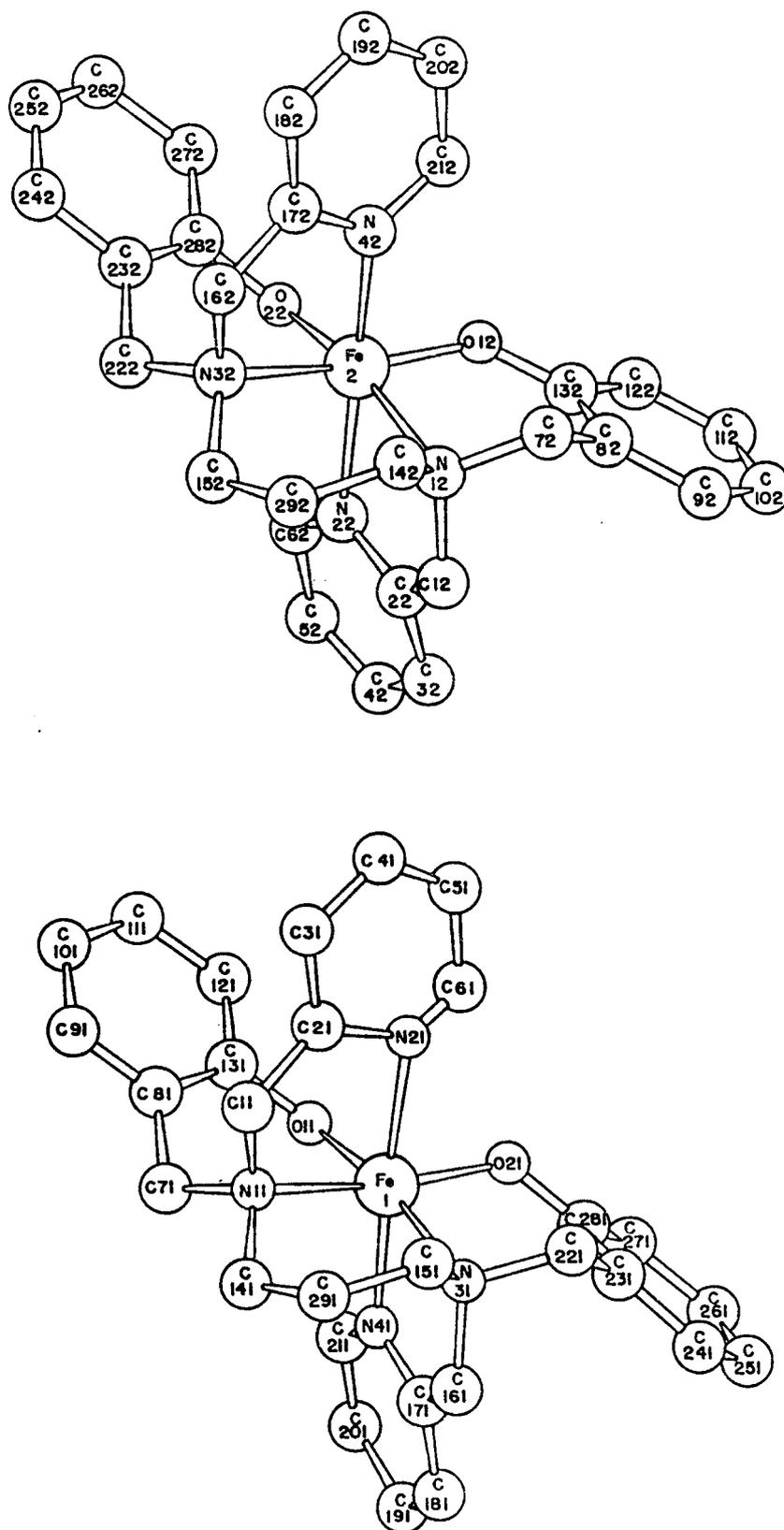


Figura 4.2: Estrutura dos cátions I e II - [Fe(BBPPN)]⁺.

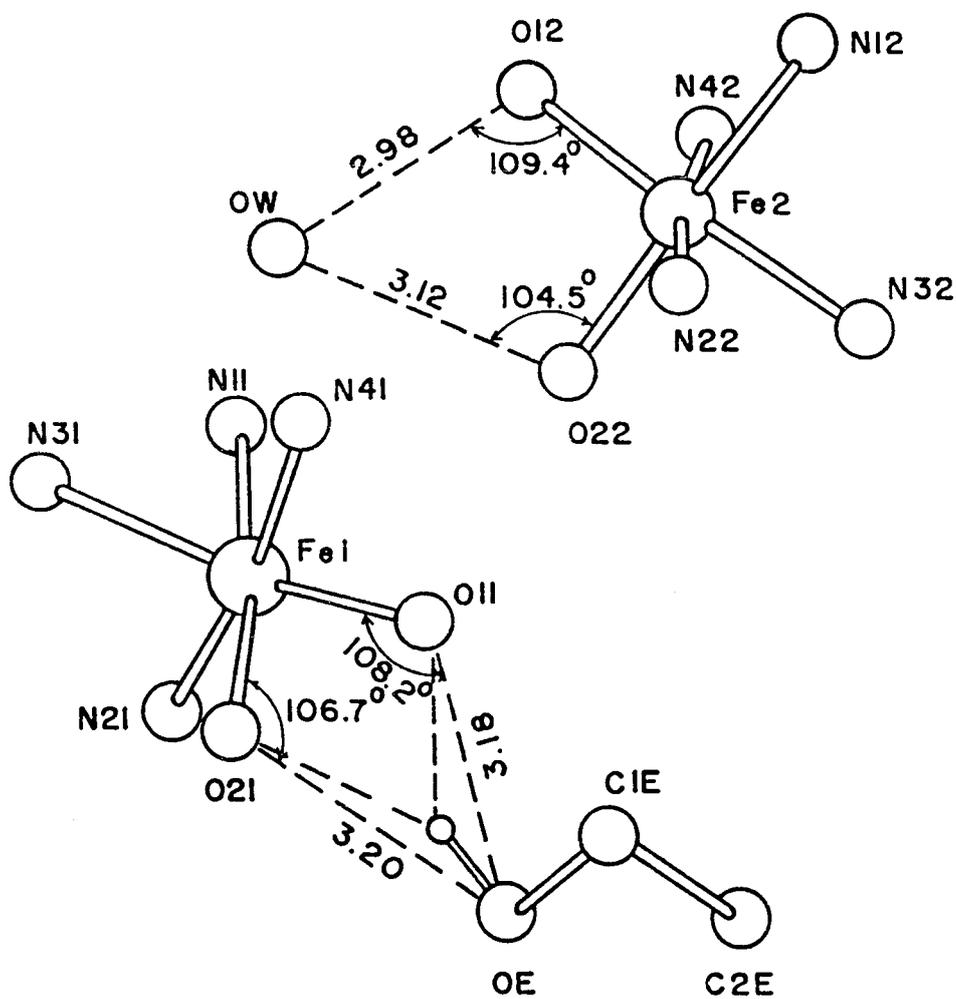


Figura 4.3: Pontes de hidrogênio observadas no composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4.11: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura para o composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. (Cátions I e II)

Átomo	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Cátion I				
Fe1	0.3307(2)	0.2145(1)	0.2620(1)	3.23(6)
O11	0.5252(7)	0.2587(4)	0.2514(3)	4.2(3)
O21	0.2541(8)	0.3076(4)	0.2982(3)	4.1(3)
N11	0.395(1)	0.1078(4)	0.2023(4)	3.9(4)
N21	0.2610(9)	0.2353(4)	0.1650(4)	3.9(4)
N31	0.1178(9)	0.1492(5)	0.2854(4)	3.9(4)
N41	0.3847(8)	0.1800(4)	0.3554(4)	3.5(4)
C11	0.344(1)	0.1069(6)	0.1338(5)	4.2(5)
C21	0.299(1)	0.1848(6)	0.1168(5)	3.7(2)
C31	0.290(1)	0.2039(7)	0.0526(6)	5.4(3)
C41	0.239(2)	0.2774(8)	0.0400(6)	6.6(3)
C51	0.200(2)	0.3275(7)	0.0896(7)	6.5(3)
C61	0.218(1)	0.3052(7)	0.1540(6)	5.3(3)
C71	0.567(1)	0.1057(6)	0.2099(5)	4.3(5)
C81	0.6431	0.1701	0.1782	5.9
C91	0.7396	0.1565	0.1272	5.9
C101	0.8116	0.2177	0.1006	5.9
C111	0.7870	0.2925	0.1250	5.9
C121	0.6905	0.3061	0.1759	5.9
C131	0.6186	0.2449	0.2025	5.9
C141	0.338(1)	0.0358(6)	0.2312(5)	4.8(6)

C151	0.062(1)	0.0907(6)	0.2328(5)	4.5(5)
C161	0.134(1)	0.1118(6)	0.3485(5)	4.4(5)
C171	0.273(1)	0.1447(5)	0.3866(5)	3.6(2)
C181	0.291(1)	0.1353(7)	0.4530(6)	5.2(3)
C191	0.420(2)	0.1617(7)	0.4876(6)	6.4(3)
C201	0.537(1)	0.1999(7)	0.4538(6)	5.3(3)
C211	0.514(1)	0.2079(6)	0.3884(5)	4.0(2)
C221	-0.003(1)	0.2094(7)	0.2909(6)	5.0(6)
C231	0.0283	0.2647	0.3475	5.9
C241	-0.0680	0.2715	0.3992	5.9
C251	-0.0377	0.3281	0.4498	5.9
C261	0.0889	0.3778	0.4487	5.9
C271	0.1852	0.3710	0.3970	5.9
C281	0.1549	0.3145	0.3464	5.9
C291	0.166(1)	0.0205(6)	0.2223(5)	5.0(6)

Cátion II

FE2	0.6665(2)	0.2885(1)	0.7590(1)	3.97(7)
O12	0.5222(8)	0.2115(4)	0.7745(3)	4.5(4)
O22	0.5287(8)	0.3333(4)	0.7034(4)	5.4(4)
N12	0.821(1)	0.2533(5)	0.8398(4)	4.6(5)
N22	0.605(1)	0.3598(5)	0.8419(5)	4.8(5)
N32	0.862(1)	0.3620(5)	0.7300(5)	5.0(5)
N42	0.761(1)	0.2194(5)	0.6824(4)	4.2(4)
C12	0.792(1)	0.2944(7)	0.9045(6)	5.4(6)
C22	0.654(1)	0.3404(7)	0.9002(6)	4.6(3)
C32	0.578(2)	0.3634(7)	0.9571(6)	5.9(3)

C42	0.458(2)	0.4154(8)	0.9507(7)	6.6(3)
C52	0.411(2)	0.4386(8)	0.8928(7)	6.4(3)
C62	0.489(2)	0.4086(8)	0.8364(7)	6.2(3)
C72	0.787(1)	0.1676(7)	0.8432(6)	4.9(6)
C82	0.6265	0.1506	0.8635	5.9
C92	0.6051	0.1053	0.9148	5.9
C102	0.4590	0.0778	0.9265	5.9
C112	0.3345	0.0957	0.8869	5.9
C122	0.3559	0.1411	0.8356	5.9
C132	0.5020	0.1685	0.8239	5.9
C142	0.990(1)	0.2566(8)	0.8254(6)	6.0(7)
C152	0.961(2)	0.3934(9)	0.7895(7)	7.3(8)
C162	0.959(2)	0.3210(7)	0.6803(6)	5.8(6)
C172	0.877(1)	0.2490(6)	0.6514(5)	4.1(2)
C182	0.935(1)	0.2125(7)	0.5947(6)	5.1(3)
C192	0.861(2)	0.1428(8)	0.5709(6)	6.2(3)
C202	0.740(1)	0.1120(7)	0.6030(6)	5.3(3)
C212	0.689(1)	0.1520(7)	0.6594(6)	4.7(3)
C222	0.791(2)	0.4310(7)	0.7024(7)	6.4(8)
C232	0.6997	0.4073	0.6412	5.9
C242	0.7304	0.4349	0.5817	5.9
C252	0.6277	0.4191	0.5286	5.9
C262	0.4943	0.3758	0.5349	5.9
C272	0.4636	0.3482	0.5944	5.9
C282	0.5663	0.3640	0.6475	5.9
C292	1.060(2)	0.338(1)	0.8226(5)	7.0(8)
P1	0.0000	0.0000	0.0000	3.8(2)

F11	0.1827(7)	0.0078(4)	0.0032(3)	6.3(4)
F21	-0.0096(9)	0.0844(5)	-0.0177(5)	9.9(6)
F31	-0.0013(9)	0.0255(6)	0.0733(4)	10.3(6)
P2	0.0000	0.5000	1.0000	3.6(2)
F12	0.069(1)	0.4220(4)	0.9775(4)	9.5(5)
F22	-0.120(1)	0.4905(4)	0.9421(4)	9.8(5)
F32	-0.103(1)	0.4565(7)	1.0437(6)	13.3(7)
P3	0.7433(4)	-0.0081(2)	0.3793(2)	5.4(2)
F13	0.649(2)	0.0102(6)	0.4383(7)	15.5(9)
F23	0.608(2)	-0.0220(9)	0.3355(8)	21.(1)
F33	0.761(1)	0.0779(5)	0.3632(6)	11.7(6)
F43	0.863(2)	-0.0281(6)	0.3302(6)	14.6(8)
F53	0.886(2)	0.0074(7)	0.4267(6)	14.8(8)
F63	0.733(1)	-0.0933(5)	0.3956(4)	10.7(6)
OW	0.241(1)	0.2253(7)	0.6932(5)	10.3(7)
OE	0.511(2)	0.4370(6)	0.2868(7)	11.7(9)
C1E	0.625(3)	0.436(2)	0.339(1)	14.(1)
C2E	0.751(3)	0.489(2)	0.323(2)	18.(1)

Tabela 4.12: Distâncias de ligações (Å) do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. (Cátions I e II).

Cátion I		Cátion II	
O11 - FE1	1.884(6)	O12 - FE2	1.882(6)
O21 - FE1	1.900(6)	O22 - FE2	1.866(8)

N11 - FE1	2.260(8)	N12 - FE2	2.243(8)
N21 - FE1	2.137(8)	N22 - FE2	2.14(1)
N31 - FE1	2.257(8)	N32 - FE2	2.25(1)
N41 - FE1	2.112(8)	N42 - FE2	2.134(8)
C131 - O11	1.345(6)	C132 - O12	1.336(6)
C281 - O21	1.357(6)	C282 - O22	1.366(8)
C11 - N11	1.47(1)	C12 - N12	1.51(2)
C71 - N11	1.51(1)	C72 - N12	1.53(2)
C141 - N11	1.52(1)	C142 - N12	1.53(1)
C21 - N21	1.34(1)	C22 - N22	1.34(2)
C61 - N21	1.33(2)	C62 - N22	1.36(2)
C151 - N31	1.49(1)	C152 - N32	1.53(2)
C161 - N31	1.51(1)	C162 - N32	1.52(2)
C221 - N31	1.52(1)	C222 - N32	1.52(2)
C171 - N41	1.36(1)	C172 - N42	1.34(1)
C211 - N41	1.36(1)	C212 - N42	1.36(1)
C21 - C11	1.50(2)	C22 - C12	1.49(2)
C31 - C21	1.40(2)	C32 - C22	1.42(2)
C41 - C31	1.42(2)	C42 - C32	1.43(2)
C51 - C41	1.36(2)	C52 - C42	1.35(2)
C61 - C51	1.42(2)	C62 - C52	1.45(2)
C81 - C71	1.51(1)	C82 - C72	1.52(1)
C91 - C81	1.40	C92 - C82	1.40
C131 - C81	1.40	C132 - C82	1.40
C101 - C91	1.40	C102 - C92	1.40
C111 - C101	1.40	C112 - C102	1.40
C121 - C111	1.40	C122 - C112	1.40

C131 - C121	1.40	C132 - C122	1.40
C291 - C141	1.53(2)	C292 - C142	1.54(2)
C291 - C151	1.56(2)	C292 - C152	1.51(2)
C171 - C161	1.50(1)	C172 - C162	1.50(2)
C181 - C171	1.40(2)	C182 - C172	1.42(2)
C191 - C181	1.36(2)	C192 - C182	1.41(2)
C201 - C191	1.45(2)	C202 - C192	1.40(2)
C211 - C201	1.38(2)	C212 - C202	1.41(2)
C231 - C221	1.47(1)	C232 - C222	1.49(1)
C241 - C231	1.40	C242 - C232	1.40
C281 - C231	1.40	C282 - C232	1.40
C251 - C241	1.40	C252 - C242	1.40
C261 - C251	1.40	C262 - C252	1.40
C271 - C261	1.40	C272 - C262	1.40
C281 - C271	1.40	C282 - C272	1.40
F11 - P1	1.603(6)	F13 - P3	1.53(2)
F21 - P1	1.559(8)	F23 - P3	1.46(2)
F31 - P1	1.549(8)	F33 - P3	1.58(1)
F12 - P2	1.560(8)	F43 - P3	1.53(3)
F22 - P2	1.553(8)	F53 - P3	1.56(1)
F32 - P2	1.54(1)	F63 - P3	1.562(8)
C1E - OE	1.44(3)		
C2E - C1E	1.50(4)		

Tabela 4.13: Ângulos de ligações (°) do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. (Cátions I e II).

Cátion I		Cátion II	
O21 - FE1 - O11	93.1(3)	O22 - FE2 - O12	91.9(3)
N11 - FE1 - O11	89.9(3)	N12 - FE2 - O12	90.5(3)
N11 - FE1 - O21	169.3(3)	N12 - FE2 - O22	168.9(3)
N21 - FE1 - O11	90.5(3)	N22 - FE2 - O12	92.3(3)
N21 - FE1 - O21	93.7(3)	N22 - FE2 - O22	93.0(3)
N21 - FE1 - N11	76.0(3)	N22 - FE2 - N12	76.1(3)
N31 - FE1 - O11	170.7(3)	N22 - FE2 - O12	168.8(3)
N31 - FE1 - O21	91.3(3)	N32 - FE2 - O22	92.0(3)
N31 - FE1 - N11	87.2(3)	N32 - FE2 - N12	87.7(3)
N31 - FE1 - N21	97.3(3)	N32 - FE2 - N22	97.9(3)
N41 - FE1 - O11	95.0(3)	N42 - FE2 - O12	92.6(3)
N41 - FE1 - O21	90.9(3)	N42 - Fe2 - O22	93.6(3)
N41 - FE1 - N11	99.1(3)	N42 - FE2 - N12	97.1(3)
N41 - FE1 - N21	172.6(3)	N42 - FE2 - N22	171.6(3)
N41 - FE1 - N31	76.7(3)	N42 - FE2 - N32	76.7(3)
C131 - O11 - FE1	128.5(4)	C132 - O12 - FE2	133.6(5)
C281 - O21 - FE1	125.7(4)	C282 - O22 - FE2	124.5(5)
C11 - N11 - FE1	113.2(6)	C12 - N12 - FE2	113.1(7)
C71 - N11 - FE1	105.4(5)	C72 - N12 - FE2	105.5(6)
C71 - N11 - C11	111.0(8)	C72 - N12 - C12	108.7(9)
C141 - N11 - FE1	111.5(6)	C142 - N12 - FE2	113.8(7)
C141 - N11 - C11	110.8(7)	C142 - N12 - C12	111.6(8)

C141 - N11 - C71	104.5(8)	C142 - N12 - C72	103.2(9)
C21 - N21 - FE1	118.0(7)	C22 - N22 - FE2	117.5(7)
C61 - N21 - FE1	117.9(7)	C62 - N22 - FE2	120.0(8)
C61 - N21 - C21	121.9(9)	C62 - N22 - C22	120(1)
C151 - N31 - FE1	113.7(6)	C152 - N32 - FE2	110.8(8)
C161 - N31 - FE1	113.4(6)	C162 - N32 - FE2	113.1(7)
C161 - N31 - C151	109.1(8)	C162 - N32 - C152	110.4(9)
C221 - N31 - FE1	104.3(6)	C222 - N32 - FE2	106.1(7)
C221 - N31 - C151	106.7(7)	C222 - N32 - C152	105.9(9)
C221 - N31 - C161	109.2(8)	C222 - N32 - C162	110.2(9)
C171 - N41 - FE1	118.1(6)	C172 - N42 - FE2	118.4(7)
C211 - N41 - FE1	119.7(7)	C212 - N42 - FE2	119.9(7)
C211 - N41 - C171	120.5(8)	C212 - N42 - C172	120.9(9)
C21 - C11 - N11	111.2(8)	C22 - C12 - N12	110.8(9)
C11 - C21 - N21	118.0(9)	C12 - C22 - N22	118(1)
C31 - C21 - N21	120.3(9)	C32 - C22 - N22	122(1)
C31 - C21 - C11	121.7(9)	C32 - C22 - C12	120(1)
C41 - C31 - C21	118(1)	C42 - C32 - C22	117(1)
C51 - C41 - C31	120(1)	C52 - C42 - C32	122(1)
C61 - C51 - C41	118(1)	C62 - C52 - C42	117(1)
C51 - C61 - N21	121(1)	C52 - C62 - N22	121(1)
C81 - C71 - N11	111.7(7)	C82 - C72 - N12	112.8(8)
C91 - C81 - C71	121.9(4)	C92 - C82 - C72	120.0(5)
C131 - C81 - C71	118.1(4)	C132 - C82 - C72	119.5(5)
C131 - C81 - C91	120	C132 - C82 - C92	120
C101 - C91 - C81	120	C102 - C92 - C82	120
C111 - C101 - C91	120	C112 - C102 - C92	120

C121 - C111 - C101	120	C122 - C112- C102	120
C131 - C121 - C111	120	C132 - C122- C112	120
C81 - C131 - O11	120	C82 - C132- O12	120.1(3)
C121 - C131 - O11	119.4(3)	C122 - C132- O12	119.9(3)
C121 - C131 - C81	120	C122 - C132- C82	120
C291 - C141 - N11	114.1(9)	C292 - C142- N12	115(1)
C291 - C151 - N31	114.8(8)	C292 - C152 - N32	117(1)
C171 - C161 - N31	109.2(8)	C172 - C162 - N32	110(1)
C161 - C171 - N41	119.3(9)	C162 - C172- N42	119(1)
C181 - C171 - N41	120.4(9)	C182 - C172- N42	123(1)
C181 - C171- C161	120.1(9)	C182 - C172- C162	117(1)
C191 - C181 - C171	121(1)	C192 - C182- C172	116(1)
C201 - C191 - C181	119(1)	C202 - C192- C182	121(1)
C211 - C201 - C191	119(1)	C212 - C202- C192	119(1)
C201 - C211 - N41	121(1)	C202 - C212- N42	119.5(1)
C231 - C221 - N31	112.0(7)	C232 - C222- N32	110.3(9)
C241 - C231 - C221	122.5(4)	C242 - C232- C222	123.1(5)
C281 - C231 - C221	117.4(4)	C282 - C232- C222	116.3(6)
C281 - C231 - C241	120	C282 -C232 - C242	120
C251 - C241 - C231	120	C252 - C242- C232	120
C261 - C251 - C241	120	C262 -C252 -C242	120
C271 - C261 - C251	120	C272 -C262 -C252	120
C281 - C271 - C261	120	C282 -C272 -C262	120
C231 - C281 - O21	121.5(3)	C232 -C282 -O22	124.0(3)
C271 - C281 - O21	118.4(3)	C272 -C282 -O22	116.0(3)
C271 - C281 - C231	120	C272 -C282 -C232	120
C151 - C291 - C141	117.2(8)	C152 -C292 -C142	116(1)

F21 - P1 - F11	90.0(4)	F22 - P2 - F12	90.5(4)
F31 - P1 - F11	90.3(4)	F32 - P2 - F12	88.2(5)
F31 - P1 - F21	91.3(6)	F32 - P2 - F22	92.5(5)
		C2E - C1E - OE	105(2)
F23 - P3 - F13	93.0(8)	F53 - P3 - F23	179.1(8)
F33 - P3 - F13	94.2(6)	F53 - P3 - F33	87.3(6)
F33 - P3 - F23	92.5(7)	F53 - P3 - F43	83.1(7)
F43 - P3 - F13	168.8(8)	F63 - P3 - F13	86.8(6)
F43 - P3 - F23	97.7(8)	F63 - P3 - F23	89.3(7)
F43 - P3 - F33	88.5(6)	F63 - P3 - F33	177.8(6)
F53 - P3 - F13	86.1(7)	F63 - P3 - F43	90.1(6)
		F63 - P3 - F53	

Tabela 4.14: Distâncias O...O de pontes de hidrogênio no composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Cátion I		Cátion II	
OW - O12	2,98	OE - O11	3,18
OW - O22	3,12	OE - O21	3,20

Tabela 4.15: Ângulos de torção do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

	Cátion I	Cátion II
Fe- O1- C13 - C8	45.5	30.7
O1- C13 - C8 - C7	1.7	7.7
C13- C8- C7 - N1	-63.3	-60.1
C8- C7- N1 - Fe	66.9	64.6
C7- N1- Fe - O1	-25.2	-29.2
N1- Fe- O1 - C13	-28.3	-16.6
Fe- O2- C28 - C23	46.0	42.5
O2- C28 - C23 - C22	3.2	8.4
C28- C23 - C22 - N3	-66.1	-66.9
C23- C22 - N3 -Fe	66.2	62.4
C22- N3- Fe - O2	-22.5	-19.6
N3- Fe- O2 - C28	-30.1	-30.5

4.2.5. Espectroscopia Eletrônica.

Os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{X}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{X}$ apresentam espectros eletrônicos com bandas largas e intensas na faixa de 300 a 800 nm, conforme está relacionado na tabela 4.16 e apresentado na Figura 4.4. Seu coeficiente de absorvidade molar elevado caracteriza-as como bandas de transferência de carga. Abaixo de 300 nm observam-se várias bandas, as quais ocorrem igualmente nos espectros dos ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN .

Tabela 4.16: Dados de espectroscopia eletrônica e propriedades magnéticas.

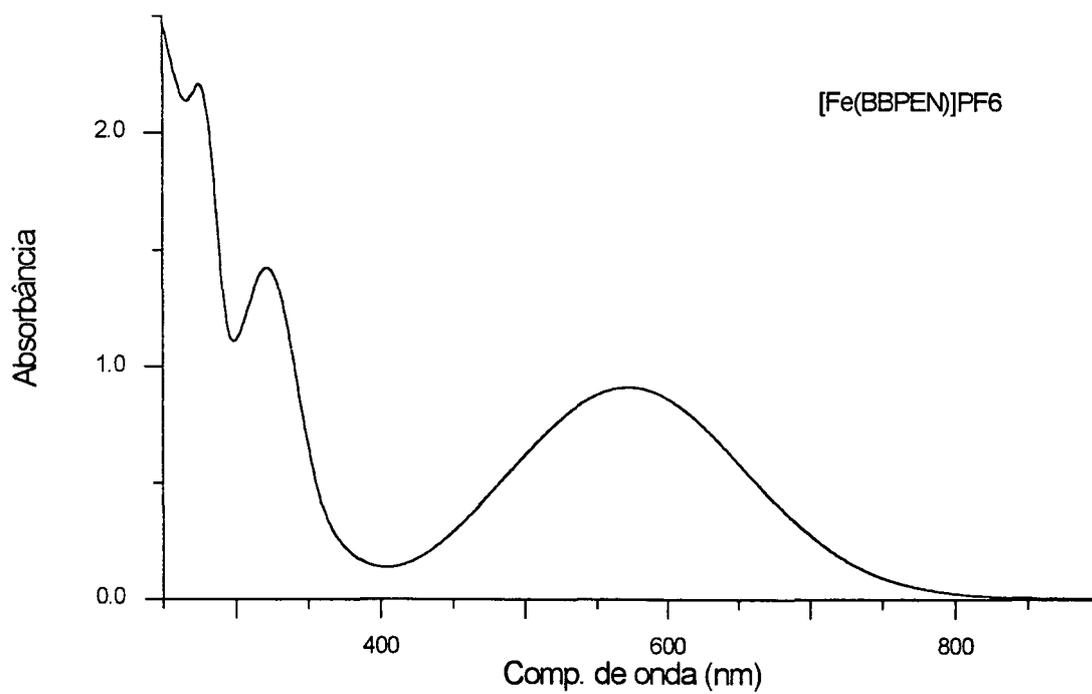
Composto	$\lambda_{\text{máx.}}$, nm (ϵ , $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\mu_{\text{ef.}}$	
		284,5 K	4,2 K
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$	223 (20.000)	5,45	4,92
	270 (13.000)		
	325 (7.100)		
	574 (4.700)		
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	254 (19.000)	5,88	5,23
	278 (16.700, omb.)		
	352 (6.000)		
	584 (4.300)		
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPEN})]$	434 (3.700)	-	-
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPPN})]$	432 (1.900)	-	-

Gaber et al.⁽⁵⁸⁾ atribuíram bandas nesta faixa de energia (entre 300 e 800 nm) para o composto $[\text{Fe}(\text{EHPG})]^-$ (Figura 4.5) a transições de elétrons de orbitais $p\pi$ de oxigênios dos grupos fenolato para orbitais $d\pi^*$ e $d\sigma^*$ semipreenchidos do Fe(III). Esta atribuição é confirmada através de espectro de ressonância raman com excitação na faixa de energia da transição $p\pi \rightarrow d\pi^*$, onde as bandas mais acentuadas ocorrem em 1280, 1500 e 1600 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas ao estiramento C-O e modos de estiramento de anéis dos grupos fenolatos. A transição $p\pi \rightarrow d\pi^*$ provoca uma diminuição da população de elétrons no orbital $p\pi$ do oxigênio e diminuição de sua conjugação com o anel. Este efeito provoca variações nos modos de vibrações das ligações C-O e C=C do anel, o que é confirmado pelo espectro observado.⁽⁵⁸⁾

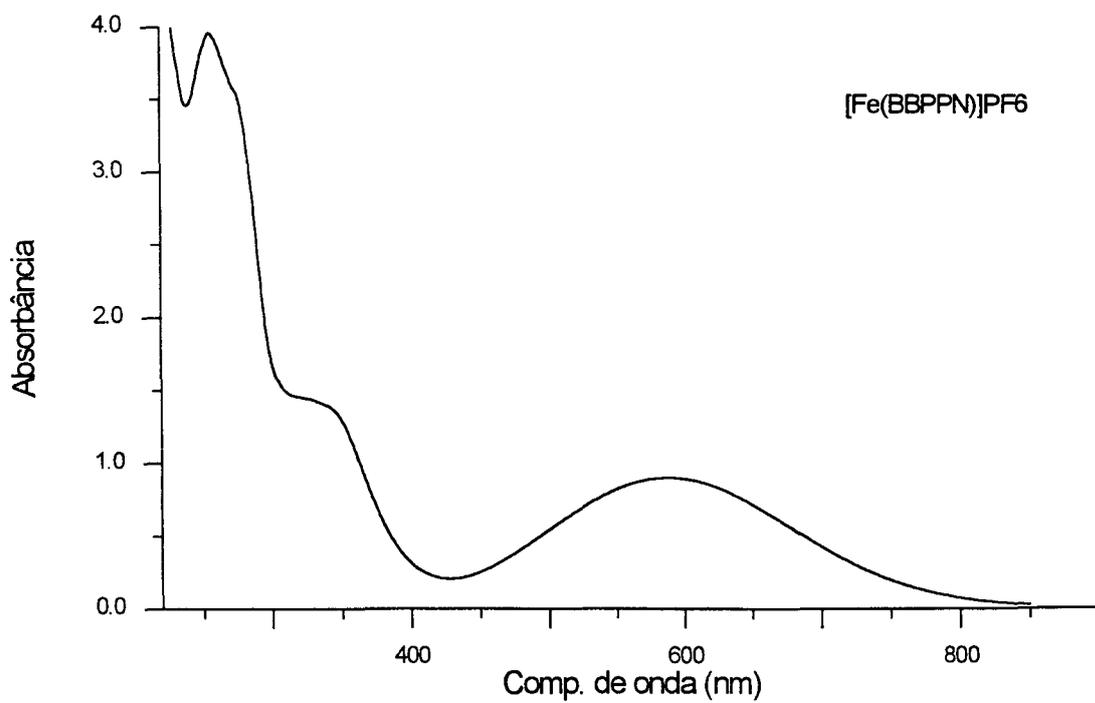
As bandas observadas em torno de 570 nm são bastante largas, indicando a possibilidade de ocorrência de mais de uma transição de transferência de carga nesta faixa de energia. No composto **(2)** ocorre ainda o desdobramento das bandas em torno de 320 nm. A presença de várias transições pode ser explicada pela quebra de degenerescência dos orbitais do centro metálico, e dos orbitais $p\pi$ dos átomos de oxigênio devido à baixa simetria da molécula. Visto que as duas transições em questão envolvem transferências de carga para orbitais $d\pi^*$ (t_{2g}) e $d\sigma^*$ (e_g), a diferença entre suas energias fornece o valor de $10 Dq$ do composto de coordenação.^(58,59) Os valores calculados para os cátions $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$, considerando para este último as duas bandas em energia mais baixa, são de 13.340 cm^{-1} e 11.286 cm^{-1} , respectivamente. Para os compostos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ os valores de $10 Dq$ observados são de 14.000 e 11.000 cm^{-1} , respectivamente.⁽⁶³⁾

Em compostos que apresentam grupos fenolatos como ligantes tem sido verificado que a coordenação de cada grupo fenolato provoca um deslocamento hipsocrômico de aproximadamente 2.000 cm^{-1} da banda de transferência de carga $p\pi \rightarrow d\pi^*$. Mukherjee et al⁽⁶⁵⁾, em seu trabalho com bases de Schiff tri- e hexadentadas, observou que alguns outros fatores influenciam neste deslocamento: (a) Em complexos com cargas positivas a TCLM é facilitada ocorrendo em energias mais baixas. (b) A substituição de ligantes tridentados por hexadentados fornece compostos com transições em energias mais baixas. (c) A basicidade dos outros ligantes coordenados tem influência sobre a energia da transição.

Em compostos com o mesmo número de grupos fenolatos coordenados, a substituição de um grupo imidazol do composto $[\text{Fe}(\text{salaim})_2]^+$ por um grupo piridil do composto $[\text{Fe}(\text{salapy})_2]^+$ (Figura 4.5) provocou um deslocamento no sentido de menor energia de 670 cm^{-1} . Este comportamento é explicado pela basicidade menor da piridina ($pK_a = 5,29$) comparada à do imidazol ($pK_a = 6,65$). O mesmo efeito é observado no estudo efetuado por Que et al⁽⁶⁶⁾, onde uma série



(a)



(b)

Figura 4.4: Espectro eletrônico em MeCN dos compostos: (a) [Fe^{III}(BBPEN)]PF₆.
(b) [Fe^{III}(BBPPN)]PF₆.

de compostos de Fe(III) com o ligante salen, trocando o ligante axial ([Fe(salen)X], são estudados.

O mesmo comportamento pode ser observado entre os compostos [Fe(BBEN)(Im)₂]⁺⁽⁸⁾ e [Fe(BBPEN)]⁺, onde a substituição de dois grupos imidazóis por duas piridinas provocaram uma diminuição de 2.987 cm⁻¹ na energia da transição. Neste caso deve-se levar ainda em consideração a substituição de um ligante tetradentado por outro hexadentado.

Na Tabela 4.17 estão listados uma série de compostos de Fe(III) com número crescente de fenolatos coordenados. Há um decréscimo de energia da banda de TCLM dos compostos com quatro fenolatos para os com dois fenolatos, sendo que os maiores comprimentos de onda são observados para os compostos carregados positivamente e que apresentam apenas um ou dois grupos fenolatos.

Tem sido questionada a relação existente entre a energia da transição de TCLM e o comprimento de ligação Fe-Oph, onde comprimentos de ligações mais curtos acarretariam em maior sobreposição dos orbitais dos átomos de Fe e O, com diminuição da energia. Entre os compostos listados na Tabela 4.17 não é possível estabelecer nenhuma relação satisfatória. Usando como base os compostos [Fe(BBPEN)]⁺ (Fe-O = 1,87 Å e $\lambda_{\text{máx.}}$ = 574 nm) e [Fe(BBPPN)]⁺ (Fe-O = 1,89 Å e $\lambda_{\text{máx.}}$ = 584 nm) o composto de comprimento de ligação maior apresenta energia de transição menor. Esta diminuição de energia deve estar sendo provocada por um aumento dos comprimentos de ligações Fe-Namina, os quais são em média 0,016 Å mais longas no [Fe(BBPPN)]⁺. Este alongamento deve aumentar a acidez de Lewis do centro metálico com favorecimento da transferência de carga. A diminuição das ligações Fe-Npy em 0,02 Å, em média, devem ter influência bem menor na acidez do centro metálico, uma vez que a piridina (pKa = 5,29) é uma base mais fraca do que as aminas terciárias (pKa ~11).

A observação de energias mais baixas para a transição $p\pi \rightarrow d\pi^*$ no composto [Fe(BBPPN)]⁺ pode ser ainda explicada através dos ângulos de

ligações entre os átomos de ferro, oxigênio do grupo fenolato e o átomo de carbono do anel ligado ao oxigênio (Fe-O1-C13 e Fe-O2-C28). No composto **(2)** observa-se um ângulo médio de 128° contra 133° no composto **(1)**. A diminuição deste ângulo deve permitir uma maior sobreposição entre os orbitais $p\pi$ do fenolato e os orbitais t_{2g} do átomo de ferro, diminuindo assim a energia da transição.

A absorvidade molar da banda de TCLM é dependente do número de grupos fenolatos coordenados. Observa-se um aumento de $1-2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ por grupo fenolato coordenado ao centro metálico (Tabela 4.17). Os valores de $4,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $4,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para os compostos **(1)** e **(2)**, respectivamente, são coerentes com a coordenação de dois grupos fenolatos por átomo de ferro.

A proteína transferrina apresenta seu espectro eletrônico com uma banda intensa em 475 nm ($\epsilon = 2,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁽⁵⁸⁾ O valor do coeficiente de absorvidade molar é compatível com a coordenação de dois resíduos tirosinatos ao centro metálico. A energia da transição observada na proteína encontra-se na faixa de compostos com dois grupos fenolatos coordenados com presença de outros ligantes de basicidade significativa (histidina, aspartato e HCO_3^-) na esfera de coordenação do Fe(III).

As bandas em torno de 300 nm apresentam coeficientes de absorvidades molares bem mais elevados. Esta observação pode ser justificada pela superposição das bandas de TCLM com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de energias mais baixas dos anéis benzênicos.^(8,58) Um comportamento similar é encontrado com outros ligantes que apresentam transições $\pi \rightarrow \pi^*$ como N_3^- e NCS^- .⁽⁵⁸⁾

Tabela 4.17: Dados de espectro eletrônico, eletroquímicos e de comprimentos de ligações Fe-Oph de complexos de Fe(III).

Composto	Nº de fenol.	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	ϵ (M ⁻¹ . cm ⁻¹)	Fe-O (Å)	E ^o (V vs Fc ⁺ /Fc)	Ref.
[Fe(salamp) ₂] ⁻	4	415	7.700	-	-1,9	65
[Fe(TBEN)] ⁻	4	448	-	1,935	-1,2	b
[Fe(THBTACN)]	3	479	5.600	1,89	-1,86	57
[Fe(saltren)]	3	433	4.000	-	-1,3	65
		512	6.450			
[Fe(salala) ₂] ⁻	2	456	3.300	-	-1,43	65
[Fe(salgly) ₂] ⁻	2	460	4.000	-	-1,48	65
[Fe(EHPG)] ⁻	2	475	4.450	1,911	-	58, 66
[Fe(EHGS)(MeOH)]	2	497	4.024	1,898	-1,0	59
[Fe(BBEN)(Im) ₂] ⁺	2	490	-	-	-	8
[Fe(salaim) ₂] ⁺	2	524	3.800	-	-0,93	65
[Fe(salapy) ₂] ⁺	2	555	4.700	-	-0,71	65
[Fe(MPP) ₂ (MeOH) ₂] ⁺	2	563	4.570	1,888	-	8
[Fe(BBPEN)] ⁺	2	574	4.700	1,871	-0,82	a
[Fe(BBPPN)] ⁺	2	584	4.300	1,89	-0,78	a
[Fe(MBPPN)] ⁺	1	616	-	-	-0,31	b

^a Este trabalho

^b Resultado ainda não publicado

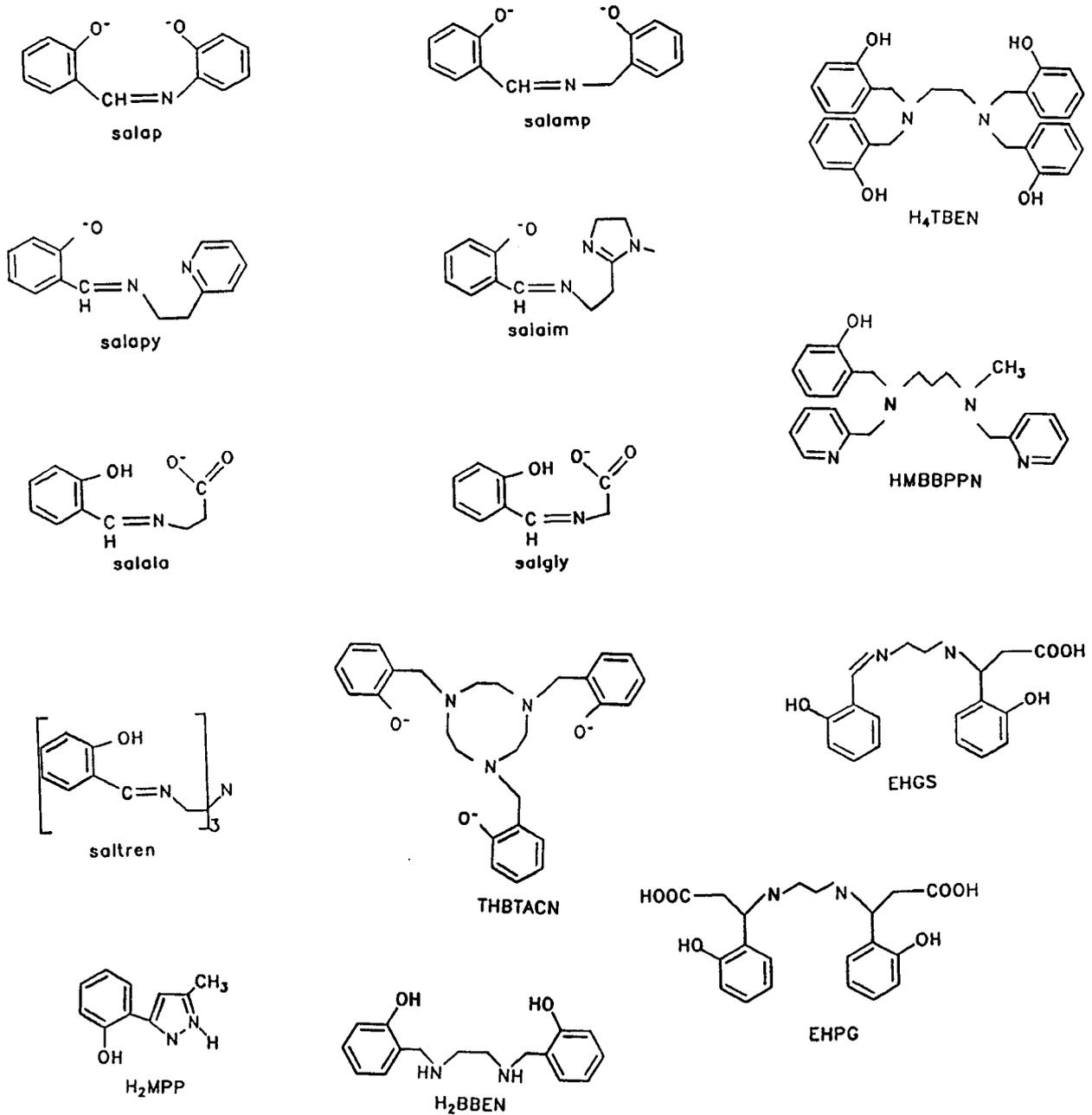


Figura 4.5: Estrutura dos ligantes EHPG, EHGS, HBED, H₂MPP, salamp, salap, saltren, salapy, salaim, salala, H₄TBEN, THBTACN, H₂BBEN, HMBBPPN.

Os espectros eletrônicos em solventes diferentes demonstram um efeito leve do solvente sobre a energia das bandas de transferência de carga (Tabela 4.18). Este efeito é mais sensível na banda em torno de 570 nm, a qual apresenta um deslocamento máximo de 16 nm na faixa de solventes utilizada.

Tabela 4.18: Dados de espectro eletrônico do composto [Fe(BBPEN)]Cl em diversos solventes.

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	ϵ_T
DMF	322	567	36,71
MeCN	319	570	35,94
DMSO	319	571	46,45
Acetona	-	572	20,56
THF	325	574	7,58
MeOH	319	577	32,66
EtOH	319	580	24,55
CH ₂ Cl ₂	322	583	8,93

As bandas de transferência de carga apresentam, normalmente, alguma dependência do solvente. Esta dependência é justificada através de uma orientação do dipolo do solvente para interagir com o dipolo do composto de coordenação. No estado excitado esta interação pode ser maior ou menor do

que no estado fundamental, estabilizando-o ou desestabilizando-o (deslocamento batocrômico ou hipsocrômico). De uma maneira geral se o sentido da transição é o mesmo do dipolo no estado fundamental observam-se deslocamentos batocrômicos para um aumento da polaridade do solvente. ^(63.c)

Para o cátion $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ a variação de energia da banda de transferência de carga não apresenta relação linear direta com nenhuma das escalas de polaridade de solventes. Apenas retirando-se da escala os solventes hidroxílicos percebe-se um deslocamento hipsocrômico com o aumento da polaridade do solvente (constante dielétrica - ϵ_T - Tabela 4.18). Ou seja, pode-se supor que a transferência de carga $\text{L}(\text{fenolato}) \rightarrow \text{Metal} (\text{Fe}(\text{III}))$ encontra-se em oposição ao dipolo da molécula, o qual deve estar direcionado no sentido dos grupos fenolatos.

4.2.6. Magnetoquímica.

As medidas magnéticas para os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ foram efetuadas em uma faixa de temperaturas de 4,2 a 284,5 K. Os gráficos de μ_M vs T (Figura 4.6) demonstram um comportamento que obedece à lei de Curie.

Os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ apresentam, a 284,5 K, momentos magnéticos de 5,45 B.M. e 5,88 B.M., respectivamente (Tabela 4.16). Estes valores aproximam-se bastante do valor de μ_{ef} de 5,92 B.M. ("spin only") de um sistema d^5 - spin alto, confirmando o estado de oxidação do centro metálico (Fe(III)).

Portanto, conclui-se que o acoplamento spin-órbita é desprezível, comportamento que é esperado para sistemas d^5 - spin alto, onde as contribuições de momento orbital angular são anuladas entre si, e apenas o momento angular de spin contribui para o momento magnético da molécula.

A temperaturas baixas (4,2 K) os valores de μ_{ef} caem para 4,92 B.M. para $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ e 5,23 B.M. para o $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$. Esta queda do valor de μ_{ef} é justificada pela presença de um desdobramento dos níveis de energia na ausência de campo magnético (ZFS = zero field splitting), o qual é provocado pelos campos eletrostáticos dos ligantes.⁽⁶⁴⁾ A temperaturas baixas os níveis de energia que apresentam maior emparelhamento entre os elétrons estão mais populosos provocando uma queda do valor de μ_{ef} .

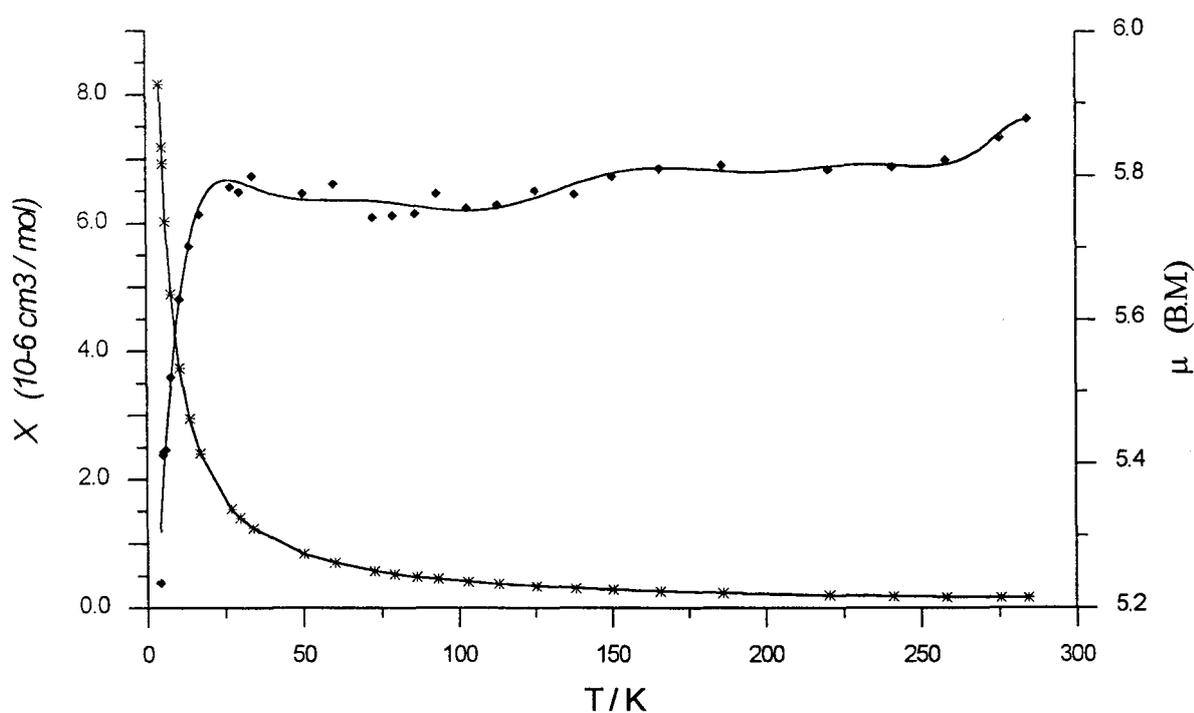


Figura 4.6: Momento magnético e susceptibilidade magnética do composto $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

4.2.7. Voltametria Cíclica.

Os voltamogramas cíclicos em acetonitrila (0,1 M Bu_4NPF_6), com platina como eletrodo de trabalho e SCE como eletrodo de referência, em uma faixa

de +1,5 a -1,5 V, apresentam ondas quase-reversíveis em torno de -0,4 V vs ENH para ambos os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ (Figura 4.7). Estas ondas correspondem a processos quase-reversíveis de transferência de um elétron, segundo os esquemas abaixo. A quase-reversibilidade dos processos é confirmada pela dependência dos valores de ΔE_p e f_c (função de corrente) com a velocidade de varredura (Tabela 4.19).



$$E^{\circ} = -0,82 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$= -0,42 \text{ V vs ENH}$$



$$E^{\circ} = -0,78 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$$

$$= -0,38 \text{ V vs ENH}$$

Tabela 4.19: Dependência de ΔE_p , i_{pa}/i_{pc} e f_c com a velocidade de varredura para o composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

Velocidade ($10^3 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔE_p (10^3 V)	i_{pa}/i_{pc}	f_c ($10^3 \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{M}^{-1}$)
20	65	0,92	8,5
50	65	0,84	7,2
100	75	0,83	9,5
200	75	0,76	10,3
300	80	0,75	11,1

Os valores de E° indicam estabilização por parte dos ligantes de centros de ferro em estado de oxidação mais elevado (+3) devido à presença de grupos fenolatos.

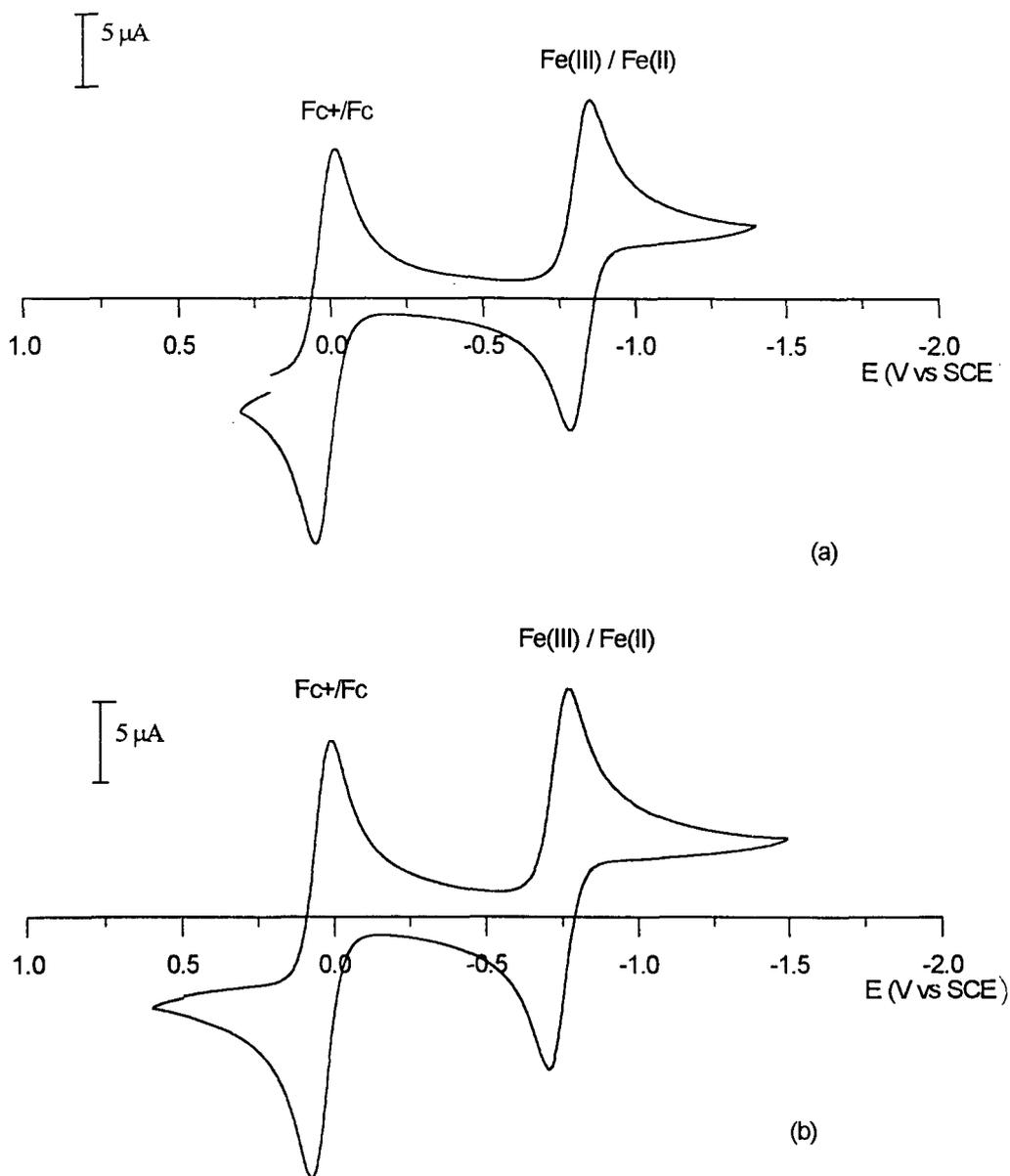


Figura 4.8: Voltamogramas cíclicos em MeCN, com Bu_4NBF_4 (0,1 M) como eletrólito suporte das espécies: (a) $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ (b) $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

Mukherjee⁽⁶⁵⁾ observou que há um deslocamento no sentido negativo dos potenciais dos compostos de Fe(III) analisados com o número de grupos fenolatos (O) e carboxilatos (O') coordenados ($N_2O_4 > N_2O_2O'_2 > N_3O_3 > N_4O_2$). Observa-se que quanto mais básico o ligante, tanto mais negativos são os potenciais observados. Esta tendência também pode ser observada nos compostos relacionados na Tabela 4.17.

Para compostos com o mesmo número de grupos fenolatos coordenados observa-se que a presença de outros grupos mais básicos afeta sensivelmente o valor do potencial redox. A substituição de grupos piridilas em $[Fe(\text{salapy})_2]^+$ por imidazoil em $[Fe(\text{salaim})_2]^+$ provoca um deslocamento no sentido negativo de 0,22 V. A presença de três nitrogênios amínicos coordenados no composto $[Fe(\text{THBTACN})]$ no lugar de três nitrogênios imínicos do $[Fe(\text{saltren})]$ provoca um deslocamento negativo do potencial de 0,5 V. O mesmo efeito deveria ocorrer nos compostos $[Fe(\text{BBPEN})]^+$ e $[Fe(\text{BBPPN})]^+$ com o $[Fe(\text{salapy})_2]^+$. A substituição de grupos iminas por grupos aminas deveria provocar um deslocamento negativo acentuado do potencial. Entretanto, observa-se uma variação de apenas 0,09 V (em média). A presença de ligantes hexadentados contra tridentados estabiliza os compostos **(1)** e **(2)**, facilitando a redução do centro metálico. Este efeito quelato deve ser também o responsável pela baixa energia de TCLM para os compostos **(1)** e **(2)** (574 e 584 nm) com relação ao $[Fe(\text{salapy})_2]^+$ (555 nm).

Mukherjee⁽⁶⁵⁾ e Que Jr.⁽⁶⁶⁾ sugerem que a banda de TCLM pode ser usada como um indicador para o potencial redox do centro metálico. Através da Tabela 4.17 pode-se observar que há uma tendência geral de que compostos com energias de TCLM mais baixas apresentam potenciais redox menos negativos. Entretanto, a obtenção de uma relação linear como a obtida por Mukherjee⁽⁶⁵⁾ entre $E^{o'}$ e $\bar{\nu}$ só é possível para compostos de uma mesma família. Este fato fica bem comprovado quando se introduz os compostos $[Fe(\text{THBTACN})]$, $[Fe(\text{BBPEN})]^+$ e $[Fe(\text{BBPPN})]^+$ e a proteína transferrina no gráfico obtido na referência 65 (Figura 4.8.a). A construção de um gráfico com

compostos que apresentem todos os ligantes hexadentados (Figura 4.8.b) apresenta uma correlação mais satisfatória. Neste novo gráfico o composto $[\text{Fe}(\text{TBEN})]^-$ e a proteína transferrina não se ajustam à relação geral obtida. O composto $[\text{Fe}(\text{TBEN})]^-$ apresenta um potencial bem mais positivo do que o esperado para a coordenação de quatro grupos fenolatos. Neste complexo o comprimento da ligação Fe-O (1,935 Å) é bastante elevado em comparação aos demais compostos devido à coordenação de fenolatos em posição trans. O aumento da distância Fe-O acarreta uma maior acidez de Lewis do centro de Fe(III) com conseqüente maior facilidade para sua redução.

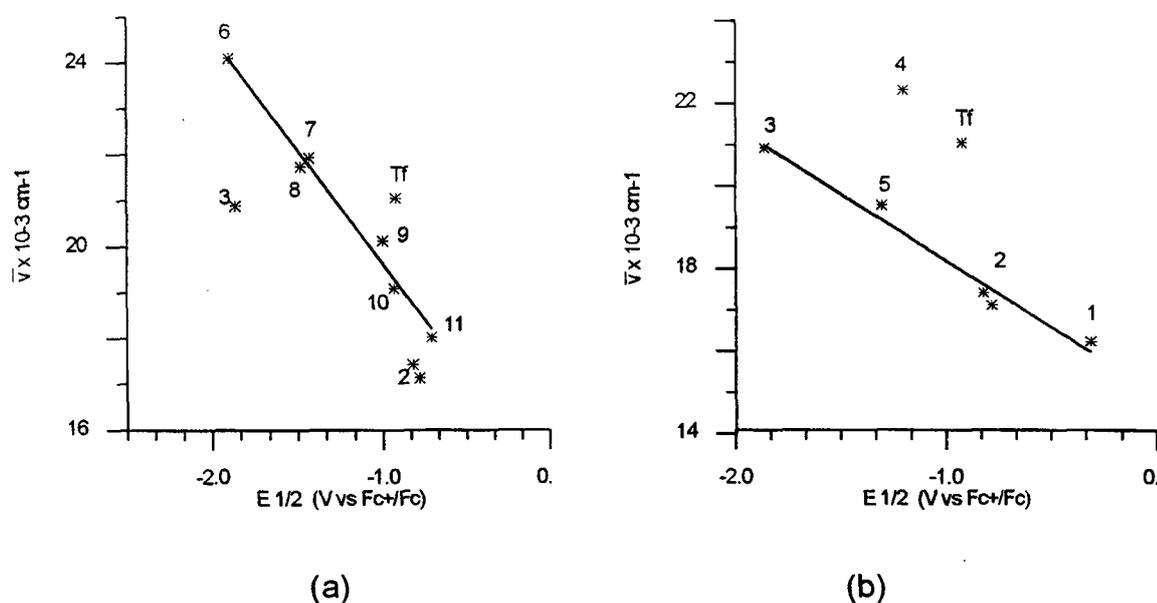


Figura 4.8: Correlação entre E° (Fe(III)/Fe(II)) e a energia da TCLM fenolato \rightarrow Fe(III). Relação obtida para: (a) Ligantes tridentados.⁽⁶⁵⁾ (b) Ligantes hexadentados. 1. $[\text{Fe}(\text{MBPPN})]^{2+}$ 2. $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$ 3. $[\text{Fe}(\text{THBTACN})]$ 4. $[\text{Fe}(\text{TBEN})]^-$ 5. $[\text{Fe}(\text{saltren})]$ 6. $[\text{Fe}(\text{salmp})_2]^-$ 7. $[\text{Fe}(\text{salala})_2]^-$ 8. $[\text{Fe}(\text{salgly})_2]^-$ 9. $[\text{Fe}(\text{EHGS})(\text{MeOH})]$ 10. $[\text{Fe}(\text{salaim})_2]^+$ 11. $[\text{Fe}(\text{salapy})_2]^+$.

4.2.8. Coulometria.

As reduções $\text{Fe}^{\text{III}} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ para os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ foram acompanhadas em experimentos de coulometria. Aplicou-se um potencial ligeiramente superior ao valor de $E_{1/2}$ obtido em voltametria cíclica, e a carga final, já corrigida, foi utilizada para o cálculo do número de elétrons transferidos (Tabela 4.20).

Tabela 4.20: Dados obtidos em experimentos de coulometria para os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

Composto	Potencial aplicado (V vs Fc^+/Fc)	Q_a (C)	Nº de elétrons
$[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$	-1,02	1,77	1,2
$[\text{Fe}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	-1,23	6,57	0,96

Para os dois processos observa-se a transferência de 1 e^- confirmando os resultados de voltametria cíclica.

A redução das soluções dos compostos **(1)** e **(2)** provocou uma variação de cor do violeta/ azul para vermelho, em concordância com o observado em experimentos de espectroeletro-química. Varreduras de voltametria cíclica das soluções obtidas após a redução apresentam ondas nos mesmos potenciais observados para os compostos **(1)** e **(2)** de partida.

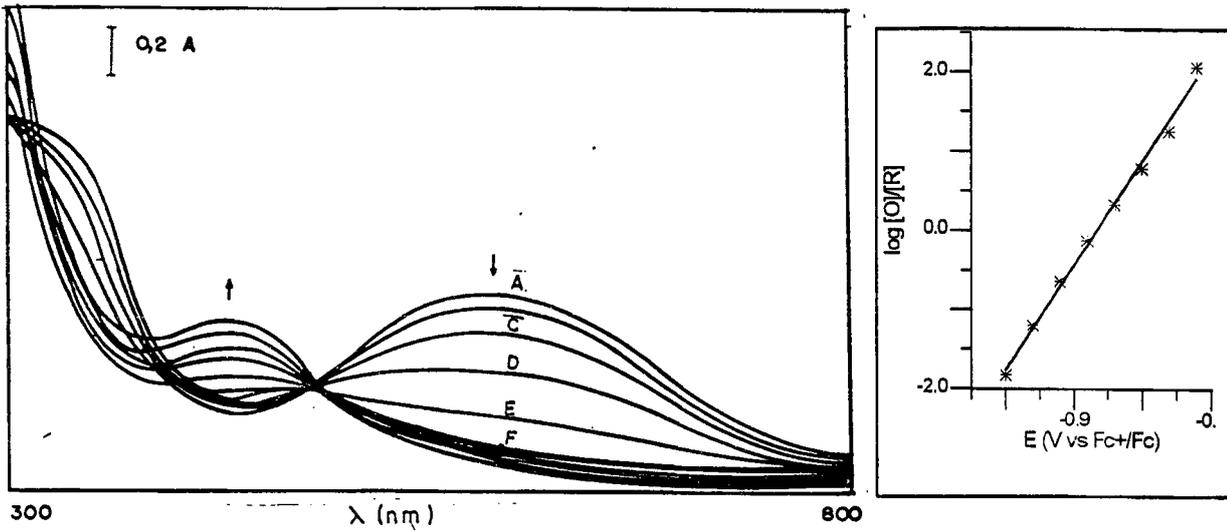
4.2.9. Espectroeletróquímica.

Os acompanhamentos espectroscópicos das reduções Fe(III)/Fe(II) nos compostos [Fe(BBPEN)]PF₆ e [Fe(BBPPN)]PF₆ foram efetuados em experimentos de espectroeletróquímica (Figura 4.9). A aplicação de potenciais próximos ao valor de E_{1/2} obtido em voltametria cíclica é acompanhada do desaparecimento das bandas correspondentes à espécie Fe(III), e do aparecimento de uma banda em torno 430 nm (Tabela 4.16). Esta nova banda pode ser atribuída à transferência de carga Fe(II) → piridina.

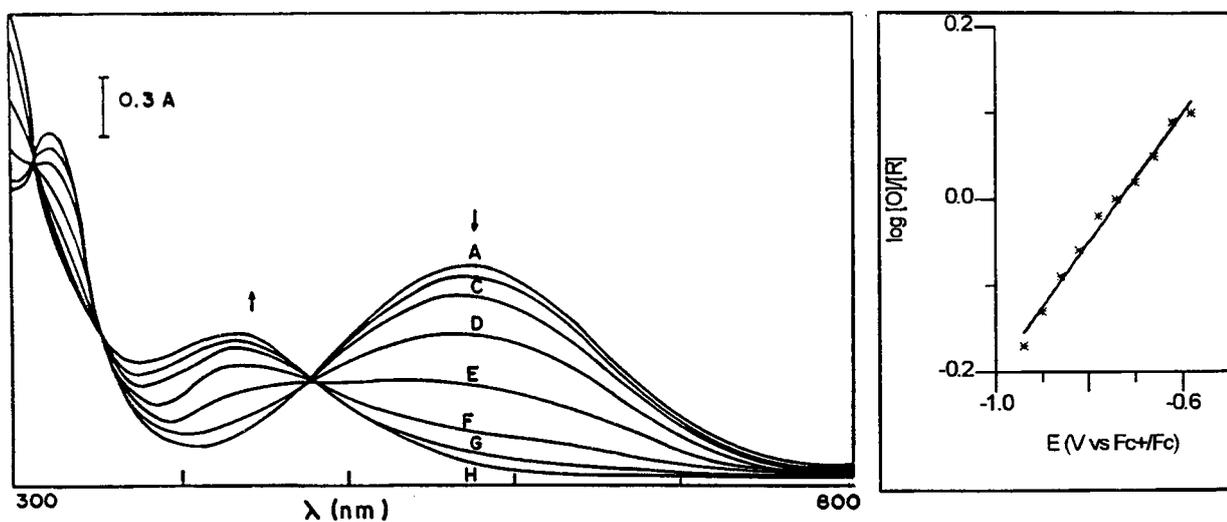
Para ambas as soluções a presença de dois pontos isobésticos confirma a presença em solução de apenas as espécies oxidada e reduzida.

As aplicações da equação de Nernst, segundo procedimento já descrito no Capítulo 2 - Parte Experimental, fornecem retas para os gráficos de log ([O]/[R]) vs E (Figura 4.9). Os ajustes das retas fornecem valores de 0,8 ± 0,1 elétrons transferidos e potenciais de -0,84 e -0,7 V vs Fc⁺/Fc para os compostos (1) e (2), respectivamente. Espectros idênticos ao obtido na espectroeletróquímica são obtidos em soluções geradas eletroquimicamente em experimentos de coulometria.

O número de elétrons transferidos confirma o resultado obtido através de coulometria e o valor de E° obtido através de voltametria cíclica.



(a)



(b)

Figura 4.9: Espectroeletróquímica em solução MeCN/Bu₄NBF₄ (0,1 M) dos compostos: (a) $[Fe(BBPEN)]PF_6$ - Potenciais aplicados em V vs Fc⁺/Fc: A: -0,72; B: -0,76; C: -0,8; D: -0,84; E: -0,88; F: -0,92; G: -0,96; H: -1,04. (b) $[Fe(BBPNN)]PF_6$ - Potenciais aplicados em V vs Fc⁺/Fc: A: -0,58; B: -0,62; C: -0,66; D: -0,70; E: -0,74; F: -0,78; G: -0,82; H: -0,86; I: -0,9; J: -0,96.

Laterais: Gráficos $\log([O]/[R])$ vs E e ajustes das retas segundo a equação de Nernst.

4.2.10. Espectroscopia Mössbauer.

[Fe(BBPEN)]X

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram efetuadas para os compostos de coordenação [Fe(BBPEN)]X (X = ClO₄⁻, Cl⁻ e I⁻) nas temperaturas de 300 e 115 K. Todos os espectros apresentam dubletos assimétricos e larguras acentuadas em torno de 1,8 mm.s⁻¹ para os compostos com X = ClO₄⁻ e I⁻.

Dubletos largos e assimétricos tem sido observados em outros compostos mononucleares de Fe(III) como: [Fe(salen)(Imd)₂]PF₆⁽⁶¹⁾, [Fe(3-EtO-salen)(5-Ph-im)(H₂O)]BPh₄. 0,5 H₂O⁽⁶⁸⁾, [(PhCSNMeO)₂FeCl].⁽⁶⁹⁾ A presença de um dubleto assimétrico largo é compatível com o desdobramento do estado ⁶A₁ nos dubletos de Kramer (Ms = ±1/2, ±3/2 e ±5/2) devido a um "desdobramento de campo zero" (ZFS) provocado pelo abaixamento de simetria da molécula. A temperaturas baixas apenas o estado de menor energia (Ms = ±1/2) tende a ser ocupado com a observação de linhas mais finas. Com o aumento de temperatura os outros dois estados passam a ser também ocupados e o alargamento das linhas é observado devido a tempos diferentes de relaxação dos diferentes estados.^(61, 68,70) Larguras acentuadas de linhas são também observadas em compostos com spin "cross-over".⁽⁶¹⁾ No entanto, esta possibilidade é descartada pela constância dos valores de μ_{ef} obtidos através de medidas magnéticas, em uma faixa ampla de temperatura.

A largura excessiva das linhas não permite ajuste dos dubletos e obtenção precisa dos valores de deslocamento isomérico e momento de quadrupolar. Uma análise grosseira dos espectros permite, entretanto, obtenção de valores aproximados, os quais apresentam-se próximos aos obtidos para compostos octaédricos de Fe(III) - spin alto de sistemas imínicos FeN₄O₂ (Tabela 4.21). Estes valores, juntamente com o valor de μ_{ef} = 5,66 BM obtido através de magnetoquímica caracterizam o centro de ferro como sendo Fe(III) - spin alto.

O solvente utilizado nas cristalizações provoca alterações nas larguras de linhas. Cristais do composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ obtidos em soluções EtOH/ H_2O apresentam espectros com larguras de linhas menores com o aumento da proporção de etanol na solução. (Figura 4.10). Diminuições das larguras de linhas ocorrem também para cristais de $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$ congelados imediatamente após sua retirada da solução mãe, de forma a impedir evaporação do solvente de cristalização com relação a espectros de cristais secos ao ar.

Uma dependência acentuada do contraíon é observada quando são comparados os espectros dos compostos com ClO_4^- e Cl^- . Os espectros do composto $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ apresentam larguras de linha significativamente menores.

Tabela 4.21: Parâmetros de espectroscopia Mössbauer para compostos de Fe(III) - spin alto.

Composto	T (K)	δ (mm.s ⁻¹)	ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	Ref.	
$[\text{Fe}(\text{3-EtO-salen})(\text{5-Ph-im})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$	77	0,48	1,62	68	
	4,2	0,49	1,64		
$[\text{Fe}(\text{salen})(\text{Imd})_2]\text{PF}_6$	295	0,44	1,41	61	
	4,2	0,64	1,57		
$[\text{Fe}(\text{PhCSNMeO})_2\text{Cl}]$	300	0,32	0,96	69	
	4,2	0,43	0,98		
$[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{X}$	X = Cl^-	300	0,41	1,24	a
	X = ClO_4^-	300	0,46	1,29	a
	X = I^-	300	0,48	1,29	a

^a Este trabalho.

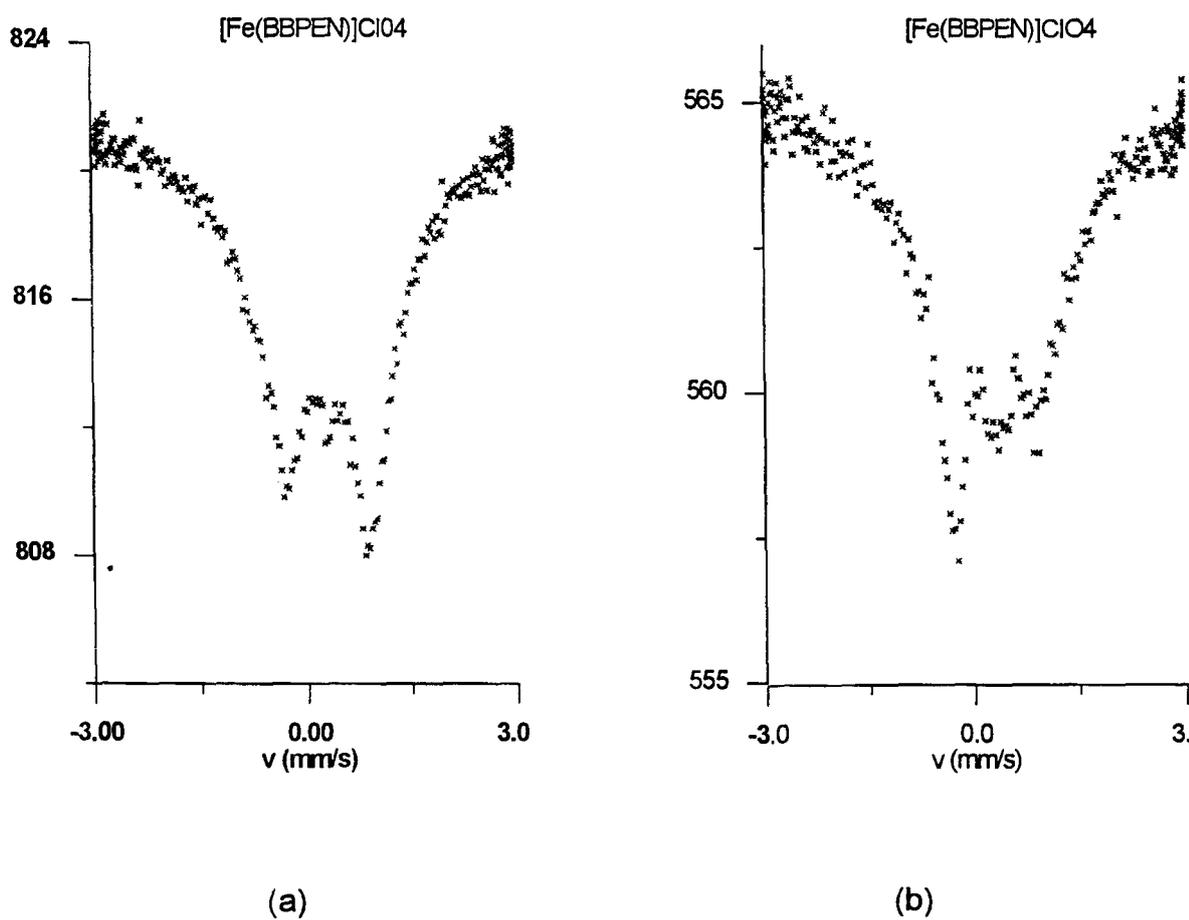


Figura 4.10: Espectros Mössbauer das espécies $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{Cl}$ (a) e $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]\text{ClO}_4$ (b) em temperatura ambiente.

4.3. Compostos Mononucleares de Manganês com os Ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN.

H₂BBPEN = N,N' - bis(2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metilpiridil) etilenodiamina.

H₂BBPPN = N,N' - bis(2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metilpiridil)] - 1,3 - diaminopropano.

4.3.1. Sínteses.

A adição de acetato de manganês (III) a soluções em metanol dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN conferiu às soluções, imediatamente, colorações intensas marron-avermelhada e verde, respectivamente. A adição de contraíon na forma do sal NH₄PF₆ iniciou a formação de cristais de mesma cor da solução, cujas análises elementares indicam as seguintes composições: [Mn(C₂₈H₂₈N₄O₂)] PF₆ . ½ C₂H₅OH (**3**) e [Mn(C₂₈H₂₉N₄O₂)]PF₆ (**4**).

Cristais prismáticos apropriados para análise estrutural por Raios-X foram obtidos através da recristalização do composto [Mn(BBPEN)]PF₆ em solução de acetonitrila/propanol-2 (2:1).

A recristalização do composto [Mn(BBPPN)]PF₆ em água e metanol (1:2) formou agulhas verdes. A troca do contraíon por ClO₄⁻ e BF₄⁻ em soluções de H₂O/MeOH (1:5) provocou a modificação do modo de cristalização com formação de cristais cúbicos.

Os complexos (**3**) e (**4**) são ligeiramente solúveis em água e totalmente solúveis em solventes orgânicos como acetonitrila, metanol, diclorometano e tetrahidrofurano. Suas soluções são estáveis visto que não foram observadas variações em seus espectros eletrônicos.

4.3.2. Espectroscopia Infravermelho.

Os espectros infravermelho dos compostos [Mn(BBPEN)] PF₆ . ½ EtOH e [Mn(BBPPN)]PF₆ apresentam basicamente as mesmas bandas do espectro dos ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN.

Seus espectros diferem apenas em:

- Uma banda larga em 3.420 cm^{-1} aparece para o composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$, a qual é atribuída ao estiramento O-H do etanol. Esta banda não aparece no composto $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

- As bandas em 3.000 e 1.367 cm^{-1} , que aparecem apenas para os ligantes e são atribuídas ao estiramento O-H e à deformação no plano do grupo O-H de fenóis, desaparecem nos compostos de coordenação.

- Bandas largas em 835 cm^{-1} aparecem apenas nos compostos de coordenação e são atribuídas ao contraíon PF_6^- .

4.3.3. Condutividade.

As medidas de condutividade, em solução de MeCN com concentração de $1,2\text{ mM}$ dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$, fornecem os seguintes valores de condutividade molar:

$$\Lambda_m = 124\ \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$$

$$\Lambda_m = 134\ \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{ para } [\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$$

Estes valores estão dentro da faixa referenciada na literatura⁽⁵⁷⁾ para eletrólitos de proporção 1:1 ($120\text{-}160\ \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Como os ligantes apresentam carga -2 o Mn está coordenado no estado de oxidação +3.

4.3.4. Descrição da Estrutura do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

Os cristais prismáticos do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$, obtidos em solução de acetonitrila/ propanol-2 (2:1), pertencem ao sistema cristalino

monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$, envolvendo quatro fórmulas elementares $Mn_1C_{28}H_{28}N_4O_2P_1F_6$ na cela elementar.

Os principais parâmetros cristalográficos estão esquematizados na Tabela 4.22. As coordenadas atômicas e os comprimentos de ligações e ângulos estão relacionados nas tabelas 4.23 e 4.24, respectivamente. Um desenho ORTEP do cátion $[Mn(BBPEN)]^+$ está apresentado na figura 4.11.

No cátion $[Mn(BBPEN)]^+$ o átomo de manganês apresenta esfera de coordenação pseudo-octaédrica, na qual cada metade do ligante ocupa uma das faces do octaedro (fac- N_2O). Os nitrogênios alifáticos das aminas e os oxigênios dos grupos fenolatos ocupam as posições equatoriais (nitrogênios e oxigênios cis entre si) e os nitrogênios aromáticos das piridinas ocupam as posições axiais (trans entre si).

Esta coordenação dá origem a dois anéis de seis membros formados pelos grupos fenolatos (Mn-O1-C1-C6-C7-N1 e Mn-N3-C16-C17-C22-O2), e três anéis de cinco membros formados pelos grupos piridínicos (Mn-N1-C8-C9-N2 e Mn-N3-C23-C24-N4) e pela etilenodiamina (Mn-N1-C14-C15-N3).

Os maiores desvios de 90° dos ângulos de ligação entre Mn e os átomos de N e O coordenados são de $12,4^\circ$ e $11,9^\circ$ para os ângulos N1-Mn-N2 e N3-Mn-N4, respectivamente. Estes ângulos ocorrem nos anéis de cinco membros das piridinas. Os compostos $[V(BBPEN)]^{+(48,50)}$ e $[Fe(BBPEN)]^+$ apresentam desvios bem maiores da ortogonalidade (O-V-O - $111,5(1)^\circ$ e O-Fe-O - $103,6(1)^\circ$).

O cátion $[Mn(BBPEN)]^+$ apresenta um pseudo-eixo C_2 o qual passa através do átomo de manganês e o ponto médio da ligação C14-C15 (grupos CH_2 da etilenodiamina).

Utilizando-se as coordenadas dos átomos O1, O2 (O dos grupos fenolatos), N1, N3 (N do grupo etilenodiamina) e Mn calculou-se um plano equatorial médio. O desvio destes átomos do plano pode então ser calculado (Tabela 4.25).

Percebe-se que os desvios maiores são obtidos para os nitrogênios da etilenodiamina, o que vai de encontro aos desvios da ortogonalidade apresentados pelos ângulos N1-Mn-N2 e N3-Mn-N4.

O anel de cinco membros da etilenodiamina apresenta os átomos de C (C14 e C15) dos grupos CH₂ situados a 0,56 Å e -0,13 Å, respectivamente, do plano N1-Mn-N3. Esta disposição confere ao anel uma conformação "skew" com um ângulo de torção N1-C14-C15-N3 de 53,2°.

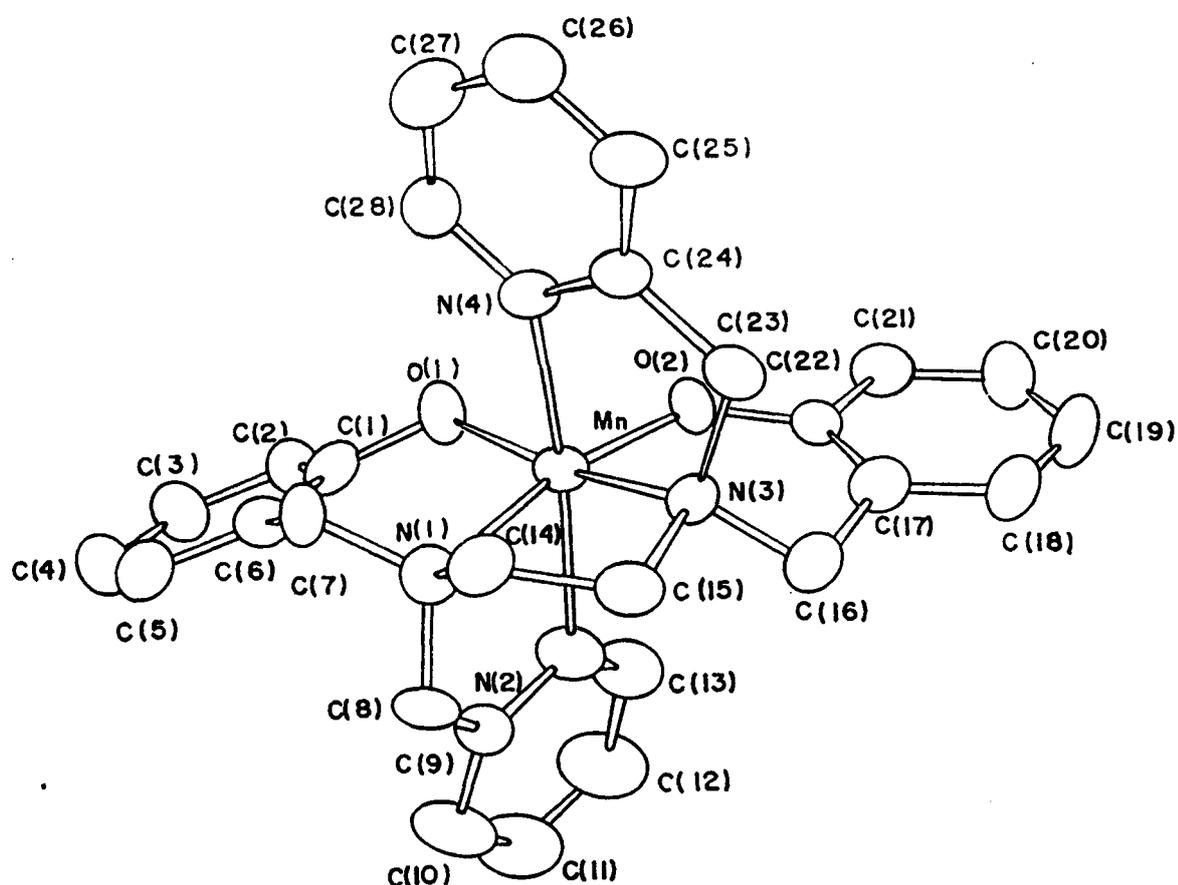


Figura 4.11: ORTEP do composto [Mn(BBPEN)]PF₆.

Tabela 4.22: Parâmetros cristalográficos do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

Fórmula	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{Mn}_1\text{P}_1\text{F}_6$
Peso Molecular	652,42 g.mol ⁻¹
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_{1/n}$
Z	4
a (Å)	11,310(2)
b (Å)	21,266(3)
c (Å)	11,791(4)
β (°)	106,72(2)
V (Å ³)	2.716(1)
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1,60
Tamanho do cristal	1,62 x 0,60 x 0,38
Temperatura (K)	298
Radiação	MoK α (grafite), $\lambda = 0,71073$ Å
Velocidade (deg.min ⁻¹)	4-20
Faixa de varredura	0,80 + 0,35 tan θ
Faixa de hkl medidos	-13/13, 0/25, 0/14
Nº de dados coletados	5.184
Coeficiente de absorção	5,74
R (Fo) ^a	0,063
Rw (Fo) ^b	0,072

$$^a R (F_o) = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

$$^b R_w (F_o) = \sum w^{1/2} (F_o - F_c) / \sum w^{1/2} F_o$$

$$w = k [\sigma^2 (F_o) + g F_o^2]^{-1}$$

Os dois anéis de seis membros, formados pelos grupos hidroxibenzil, adotam configuração de cadeira com ângulos de torção N1-C7-C6-C1 de $-58,8^\circ$ e N3-C16-C17-C22 de $-42,4^\circ$.

Os anéis de cinco membros, formados pelos grupos 2-metilpiridil, são praticamente planares. Esta planaridade pode ser mensurada através da soma dos ângulos internos (para ciclos de 5 membros planares esta soma é de 540°): Mn-N2-C9-C8-N1 - $540,2^\circ$ e Mn-N4-C24-C23-N3 - $531,6^\circ$.

Os dois anéis piridínicos são planares e formam um ângulo de diedro de $77,6^\circ$. O átomo de manganês apresenta-se a $-0,55 \text{ \AA}$ do plano formado pelos átomos N2-C9-C10-C11-C12-C13 e a $0,13 \text{ \AA}$ do N4-C24-C25-C26-C27-C28.

As ligações Mn-O(fenolatos) apresentam um valor médio de $1,867(4) \text{ \AA}$. Este valor aproxima-se dos valores reportados na literatura para os compostos $[\text{Mn}(2\text{-OH-SALPN})(\text{OAc})]_n^{(71)}$ e $[\text{Mn}(\text{SALENCY})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]^{+(72)}$, os quais apresentam ligantes imínicos com grupos fenolatos coordenados equatorialmente.

As ligações Mn-N(amina) (valor médio de $2,101(4) \text{ \AA}$) apresentam-se mais longas do que as ligações de compostos que apresentam apenas N amínicos coordenados equatorialmente ($2,06 \text{ \AA}$).⁽⁷³⁾ Este alongamento é atribuído ao efeito trans provocado pelos grupos fenolatos.

As ligações axiais Mn-N(piridina) apresentam um valor médio de $2,245(1) \text{ \AA}$, o qual é superior em $0,1 \text{ \AA}$ e $0,09 \text{ \AA}$ às ligações M-Npy nos compostos $[\text{V}(\text{BBPEN})]^+$ (valor médio = $2,142 \text{ \AA}$) e $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ (valor médio = $2,153 \text{ \AA}$), respectivamente. Este alongamento das ligações axiais é observado em compostos de Mn(III) por ser este um sistema d^4 e apresentar efeito Jahn-Teller. Entretanto, o comprimento de ligação observado é inferior ao encontrado no composto $[\text{Mn}^{\text{II}} \text{py}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BHBB})\text{py}_2].2\text{py}$ ($2,45 \text{ \AA}$)⁽⁷³⁾, no qual as duas piridinas coordenadas axialmente não estão ligadas ao ligante coordenado equatorialmente, e portanto, a distorção é mais livre. No composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$, os braços piridínicos estão ligados aos nitrogênios da etilenodiamina formando anéis de cinco membros quase planos. A formação

destes anéis impede um alongamento maior da ligação Mn-Npy e provoca uma diminuição da ortogonalidade do sistema (ângulos N1-Mn-N2 e N3-Mn-N4 de 77,6(2) ° e 78,1(2)°, respectivamente).

O ânion PF_6^- apresenta-se ordenado e com simetria próxima da octaédrica, com ângulos variando de 88,8(3)° a 92,1(3)°. As ligações P-F variam de 1,543(6) a 1,584(5)Å.

Tabela 4.23: Coordenadas atômicas do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$.

Átomo	x	y	z	Beq, (Å ²) ^a
Mn	0.2824(1)	0.2586(0)	0.2787(1)	2.27(2)
O(1)	0.2718(3)	0.3221(2)	0.1692(4)	3.0(1)
O(2)	0.1093(3)	0.2487(2)	0.2365(3)	2.9(1)
N(1)	0.4753(4)	0.2715(2)	0.3565(4)	2.7(1)
N(2)	0.2881(5)	0.3271(2)	0.4247(5)	3.2(1)
N(3)	0.3069(4)	0.1752(2)	0.3747(4)	2.6(1)
N(4)	0.3173(4)	0.1896(2)	0.1475(4)	2.7(1)
C(1)	0.3501(5)	0.3706(3)	0.1792(5)	2.7(2)
C(2)	0.3036(6)	0.4290(3)	0.1349(6)	3.2(2)
C(3)	0.3815(7)	0.4790(3)	0.1344(6)	4.1(2)
C(4)	0.5088(7)	0.4719(3)	0.1825(6)	3.8(2)
C(5)	0.5558(6)	0.4129(3)	0.2293(6)	3.5(2)
C(6)	0.4786(5)	0.3624(3)	0.2278(5)	3.0(2)
C(7)	0.5301(5)	0.2983(3)	0.2667(5)	2.8(2)
C(8)	0.5062(5)	0.3125(3)	0.4643(5)	3.0(2)
C(9)	0.3991(6)	0.3506(3)	0.4768(5)	3.1(2)
C(10)	0.4162(7)	0.4049(3)	0.5462(6)	4.3(2)

C(11)	0.3130(8)	0.4335(3)	0.5603(7)	5.6(3)
C(12)	0.1959(8)	0.4100(4)	0.5052(7)	5.3(3)
C(13)	0.1880(6)	0.3581(3)	0.4362(7)	4.4(2)
C(14)	0.5242(6)	0.2054(3)	0.3920(5)	3.1(2)
C(15)	0.4397(6)	0.1730(3)	0.4518(5)	3.2(2)
C(16)	0.2231(6)	0.1743(3)	0.4547(5)	3.1(2)
C(17)	0.0870(6)	0.1763(3)	0.3877(5)	2.8(2)
C(18)	0.0061(6)	0.1395(3)	0.4299(6)	3.5(2)
C(19)	-0.1193(7)	0.1440(3)	0.3793(7)	4.6(2)
C(20)	-0.1682(6)	0.1849(4)	0.2874(7)	4.4(2)
C(21)	-0.0902(6)	0.2211(3)	0.2437(6)	3.5(2)
C(22)	0.0389(5)	0.2158(3)	0.2896(5)	2.8(2)
C(23)	0.2781(6)	0.1194(3)	0.2936(5)	3.0(2)
C(24)	0.3067(5)	0.1308(3)	0.1777(5)	2.7(2)
C(25)	0.3171(6)	0.0796(3)	0.1067(6)	3.5(2)
C(26)	0.3397(6)	0.0928(3)	0.0002(6)	3.9(2)
C(27)	0.3525(6)	0.1536(4)	-0.0318(6)	4.1(2)
C(28)	0.3404(5)	0.2018(3)	0.0440(5)	3.3(2)
P	0.5867(2)	-0.0199(1)	0.3083(2)	3.64(5)
F(1)	0.5639(5)	0.0514(2)	0.3333(4)	7.2(2)
F(2)	0.6107(6)	-0.0907(2)	0.2832(5)	8.0(2)
F(3)	0.5493(6)	-0.0056(3)	0.1715(4)	8.4(2)
F(4)	0.6221(6)	-0.0353(2)	0.4447(4)	7.7(2)
F(5)	0.7224(5)	-0.0056(3)	0.3175(8)	11.3(3)
F(6)	0.4494(5)	-0.0332(3)	0.2966(6)	9.3(3)

$${}^a B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

Tabela 4.24: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para o composto [Mn(BBPEN)]PF₆.

Comprimentos de Ligações			
Mn - O1	1.846(4)	C4 - C5	1.405(8)
Mn - O2	1.888(4)	C5 - C6	1.379(8)
Mn - N1	2.124(4)	C6 - C1	1.405(7)
Mn - N2	2.237(5)	C6 - C7	1.494(7)
Mn - N3	2.078(4)	C8 - C9	1.499(8)
Mn - N4	2.252(5)	C9 - C10	1.390(8)
O1 - C1	1.350(6)	C10 - C11	1.372(11)
O2 - C22	1.340(7)	C11 - C12	1.376(10)
N1 - C7	1.490(8)	C12 - C13	1.367(10)
N1 - C8	1.504(7)	C14 - C15	1.525(6)
N1 - C14	1.521(4)	C16 - C17	1.512(7)
N2 - C9	1.322(7)	C17 - C18	1.402(9)
N2 - C13	1.344(8)	C17 - C22	1.405(7)
N3 - C15	1.510(6)	C18 - C19	1.382(9)
N3 - C16	1.508(8)	C19 - C20	1.371(9)
N3 - C23	1.489(7)	C20 - C21	1.380(10)
N4 - C24	1.310(7)	C21 - C22	1.395(8)
N4 - C28	1.351(7)	C23 - C24	1.511(8)
C1 - C2	1.390(7)	C24 - C25	1.403(8)
C2 - C3	1.370(9)	C25 - C26	1.377(9)
C3 - C4	1.383(9)	C26 - C27	1.370(9)
		C27 - C28	1.380(9)
P - F1	1.575(5)	P - F4	1.576(4)

P - F2	1.584(5)	P- F5	1.543(6)
P - F3	1.582(5)	P - F6	1.544(5)

Ângulos de Ligações

O1 - Mn - O2	92.4(2)	N2 - C9 - C8	116.0(5)
O1 - Mn - N1	93.6(2)	N2 - C9 - C10	122.5(6)
O1 - Mn - N2	92.2(2)	N2 - C13 - C12	122.9(6)
O1 - Mn - N3	167.5(2)	N3 - C15 - C14	111.1(4)
O1 - Mn - N4	89.5(2)	N3 - C16 - C17	113.7(4)
O2 - Mn - N1	169.9(2)	N3 - C23 - C24	112.7(4)
O2 - Mn - N2	94.1(2)	N4 - C24 - C23	117.2(5)
O2 - Mn - N3	90.7(2)	N4 - C24 - C25	122.9(5)
O2 - Mn - N4	97.0(2)	N4 - C28 - C27	121.2(5)
N1 - Mn - N2	77.6(2)	C1 - C2 - C3	120.3(5)
N1 - Mn - N3	85.1(2)	C1 - C6 - C5	119.0(5)
N1 - Mn - N4	91.2(2)	C1 - C6 - C7	119.9(5)
N2 - Mn - N3	99.7(2)	C2 - C3 - C4	121.1(5)
N2 - Mn - N4	168.8(2)	C3 - C4 - C5	118.6(6)
N3 - Mn - N4	78.1(2)	C4 - C5 - C6	121.2(5)
Mn - O1 - C1	126.4(3)	C5 - C6 - C7	121.0(5)
Mn - O2 - C2	2130.3(3)	C8 - C9 - C10	121.3(5)
Mn - N1 - C7	108.9(3)	C9 - C10 - C11	117.7(6)
Mn - N1 - C8	118.7(3)	C10 - C11 - C12	120.4(7)
Mn - N1 - C1	4104.7(2)	C11 - C12 - C13	117.8(7)
Mn - N2 - C9	114.7(4)	C16 - C17 - C18	117.9(4)
Mn - N2 - C1	3123.3(3)	C17 - C18 - C19	120.2(5)
Mn - N3 - C1	5107.9(3)	C18 - C19 - C20	120.9(7)

Mn - N3 - C1	6109.9(3)	C19 - C20 - C21	119.5(6)
Mn - N3 - C2	3110.9(3)	C20 - C21 - C22	121.4(5)
Mn - N4 - C2	4112.7(4)	C21 - C22 - C17	118.6(5)
Mn - N4 - C2	8128.0(4)	C23 - C24 - C25	119.8(5)
O1 - C1 - C2	118.8(4)	C24 - C25 - C26	117.3(5)
O1 - C1 - C6	121.3(5)	C25 - C26 - C27	120.0(6)
O2 - C22 - C1	7123.4(5)	C26 - C27 - C28	119.3(6)
O2 - C22 - C2	1118.0(4)	C16 - C17 - C22	122.8(5)
N1 - C7 - C6	112.0(5)	C18 - C17 - C22	119.2(5)
N1 - C14 - C1	5107.8(3)	N1 - C8 - C9	113.2(4)
F1 - P - F2	178.9(3)	F2 - P - F6	92.1(3)
F1 - P - F3	90.1(3)	F3 - P - F4	179.1(3)
F1 - P - F4	90.4(3)	F3 - P - F5	90.1(4)
F1 - P - F5	89.7(3)	F3 - P - F6	88.8(3)
F1 - P - F6	89.0(3)	F4 - P - F5	90.6(4)
F2 - P - F3	89.9(3)	F4 - P - F6	90.5(3)
F2 - P - F4	89.6(3)	F5 - P - F6	178.3(4)
F2 - P - F5	89.2(3)		

Tabela 4.25: Desvios dos átomos coordenados equatorialmente do plano médio calculado.

Átomo	Desvio (Å)
O1	0,17
O2	-0,15
N1	-0,20
N3	0,21
Mn	-0,02

4.3.5. Espectroscopia Eletrônica.

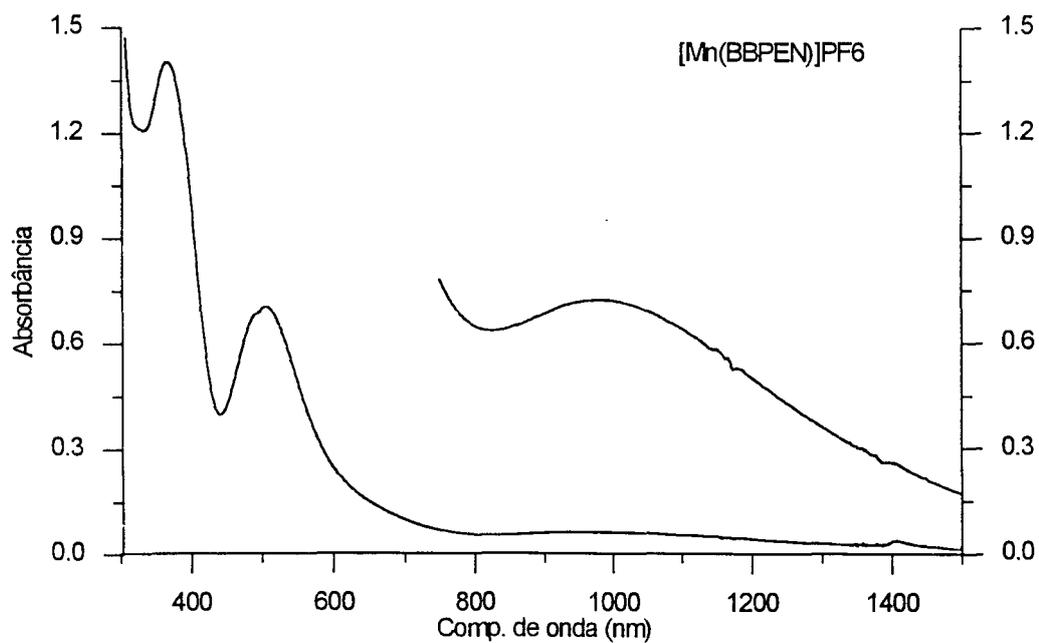
Os espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ apresentam bandas largas e intensas na região de 300 a 800 nm (Tabela 4.26 - figura 4.12). O coeficiente de absorvidade molar elevado caracteriza-as como bandas de transferência de carga. Em compostos similares, que apresentam grupos fenolato coordenados, estas bandas tem sido atribuídas a transferências de carga ligante (fenolato) \rightarrow metal (TCLM).

O aparecimento de mais de uma banda TCLM pode sugerir sua atribuição às transições $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\pi^* (t_{2g} - \text{Mn})$ e $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\sigma^* (e_g - \text{Mn})$. A diferença entre estas duas bandas seria então o valor de $10Dq$. Entretanto, os valores calculados para $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ de 7.411 cm^{-1} e 9.838 cm^{-1} , respectivamente, são muito inferiores ao encontrado para o composto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (21.000 cm^{-1}).⁽⁷⁴⁾

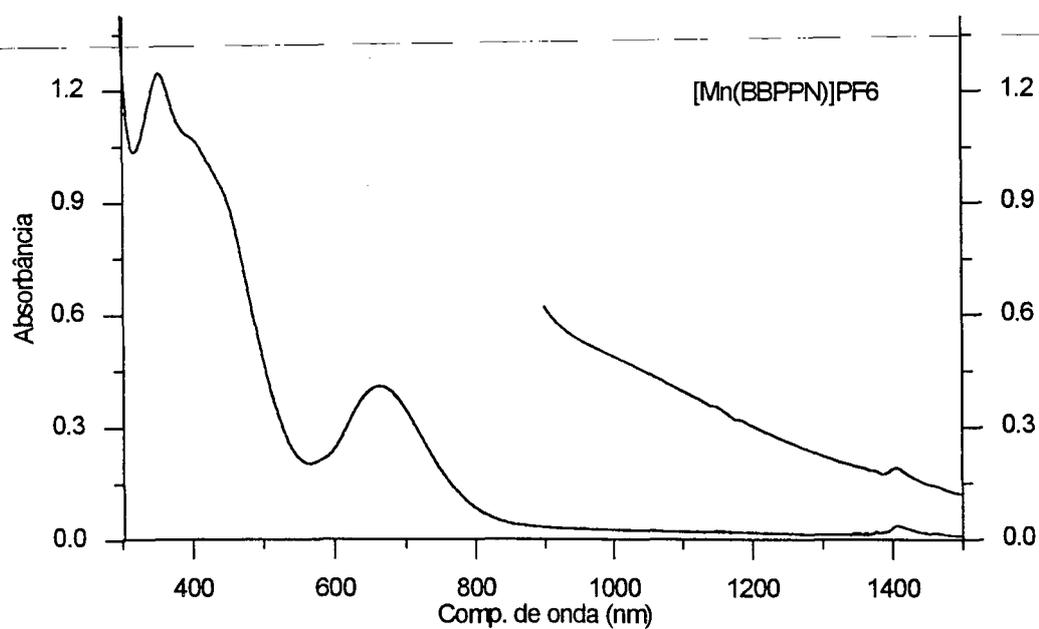
Tabela 4.26: Dados de espectro eletrônico e propriedades magnéticas dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

Composto	$\lambda_{\text{máx.}}$, nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\mu_{\text{ef.}}$ (BM)	
		293 K	81 K
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$	203 (58.200)	4,85	4,75
	257 (28.600)		
	368 (4.200)		
	490 (2.175, omb)		
	506 (2.100)		
	979 (200)		
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	269 (14.900)	4,88	4,92
	354 (4.850)		
	402 (4.300, omb)		
	665 (1.770)		
	980 (89)		
$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$	506 (2.700)	-	-
	790 (1.400)		
$[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPPN})]^{2+}$	405 (3.700)	-	-
	667 (1.400)		

Solvente: MeCN.



(a)



(b)

Figura 4.12: Espectros eletrônicos em MeCN dos compostos: (a) $[Mn(BBPEN)]PF_6$ (b) $[Mn(BBPPN)]PF_6$.

Os compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$, assim como todos os sistemas de $\text{Mn}(\text{III})\text{-d}^4$, devem apresentar simetria menor do que a octaédrica devido ao efeito Jahn-Teller característico de sistemas d^4 . Em simetria tetragonal os orbitais t_{2g} e e_g desdobram-se em $e_g - b_{2g}$ e $a_{1g} - b_{1g}$, respectivamente (figura 4.13).⁽⁶³⁾ As bandas de TCLM observadas nos compostos (3) e (4) devem representar as transições de orbitais $p\pi$ de grupos fenolatos para os orbitais e_g e b_{2g} , originários dos orbitais t_{2g} .

Os valores de diferenças de energias entre as transições estão na faixa de valores encontrados para as diferenças de energias entre os termos espectroscópicos em campo tetragonal, medidos para compostos de $\text{Mn}(\text{III})$ (Tabela 4.27).⁽⁶³⁾

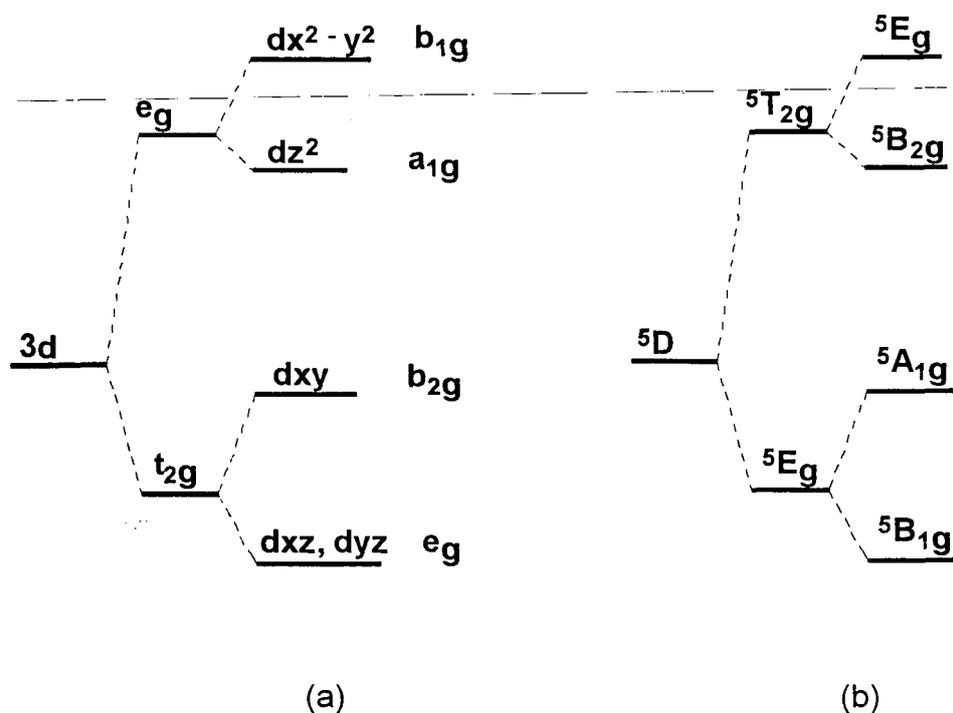


Figura 4.13: Desdobramento de um sistema d^4 em distorção tetragonal: (a) Orbitais. (b) Termos espectroscópicos.^(63 d)

Tabela 4.27: Diferenças de energia entre transições d-d para compostos de Mn(III).

Composto	$\Delta E (B_{1g} - A_{1g}) (cm^{-1})$
$[MnF_6]^{3-}$	9.000
$[Mn(ox)_3]^{3-}$	11.400
$[Mn(acac)_3]$	9.500

As bandas de transferência de carga são dependentes do solvente (Tabela 4.28) com variações em torno de 35 nm entre diclorometano e água, para a transição de energia mais baixa. Observa-se um deslocamento hipsocrômico com o aumento da polaridade do solvente (constante dielétrica).

Um comportamento similar é observado para o composto $[Fe(BBPEN)]Cl$ (item 4.2.5). Como já foi discutido para este composto, Lever^(63.c) atribui deslocamentos hipsocrômicos com o aumento da polaridade do solvente a bandas de transferência de carga em que o sentido da transição está em oposição ao dipolo da molécula. Devido à coordenação cis dos grupos fenolato, confirmada através de estrutura de raios-X para o composto $[Mn(BBPEN)]PF_6$, pode-se supor um dipolo no sentido destes grupos devido à maior eletronegatividade dos oxigênios. A TCLM $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\pi^*(t_{2g} - Mn)$ encontra-se em sentido oposto a este dipolo.

Na tabela 4.31 estão relacionados compostos de coordenação mononucleares que apresentam grupos fenolatos coordenados, bem como suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas. Dentre os compostos relacionados os complexos $[Mn(BBPEN)]PF_6$ e $[Mn(BBPPN)]PF_6$ apresentam energias de TCLM bastante baixas. A energia da transição

$p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\pi^*(t_{2g} - \text{Mn})$ deve ser fortemente influenciada pela basicidade dos outros ligantes presentes na esfera de coordenação do centro de Mn. A presença de grupos amida no composto $[\text{Mn}(\text{BHBB})(\text{py})_2]^{-(74)}$ e grupos carboxilatos nos compostos $[\text{Mn}(\text{EHPG})]^{-(76,77)}$ e $[\text{Mn}(\text{als})_2]^{-(78)}$ desloca as transições para energias mais altas (488, 427 e 375 nm, respectivamente). Nos compostos **(3)** e **(4)** a presença de grupos piridinas e a formação de um complexo de carga +1 facilitam a TCLM.

Tabela 4.28: Propriedades espectroscópicas dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ em diversos solventes.

Solvente	$[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$		$[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$		ϵ_T
	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	
H ₂ O	363	474	359	638	78,30
MeOH	366	486	-	-	32,66
Propanol-2	371	486	359	666	20,45
DMSO	365	502	352	664	46,45
DMF	365	504	-	-	36,71
MeCN	369	506	354	663	35,94
Acetona	367	508	-	-	20,56
1,4-Dioxano	371	508	353	666	2,21
THF	371	509	357	668	7,58
CH ₂ Cl ₂	375	511	358	671	8,93

São observadas ainda bandas em energia bastante baixa para ambos os compostos (979 e 980 nm para os compostos (3) e (4), respectivamente), as quais apresentam coeficientes de absorvidade molares baixos. Estas bandas podem ser atribuídas à transição de campo ligante ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$, proveniente de sistema d^4 em campo octaédrico com distorção tetragonal.

4.3.6. Magnetoquímica.

As medidas de susceptibilidade magnética na faixa de temperaturas de 81 a 293 K demonstram um comportamento paramagnético normal (Figura 4.14).

O cálculo de μ_{ef} segundo a equação de Van Vleck apresenta resultados que variam pouco na faixa de temperaturas estudada. A 293 K obtém-se valores muito próximos ao valor de "spin-only" de 4,9 BM (Tabela 4.26) o que confirma a coordenação do Mn em estado de oxidação +3 - spin alto.

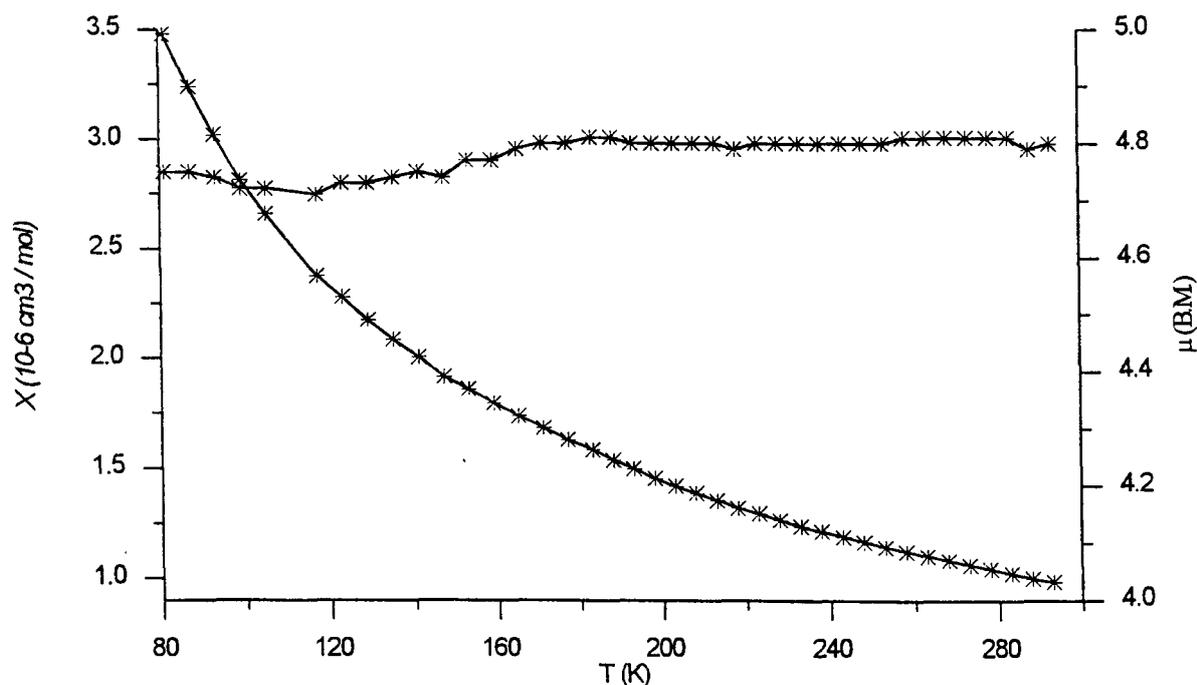
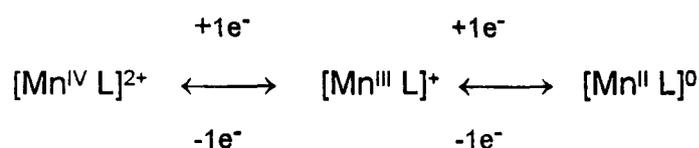


Figura 4.14: Comportamento magnético do composto $[Mn(BBPEN)]PF_6$.

4.3.7. Voltametria Cíclica.

Os voltamogramas cíclicos dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ em solução de acetonitrila, com Bu_4NPF_6 (0,1 M) como eletrólito suporte, e velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, apresentam duas ondas quase reversíveis, as quais indicam os seguintes processos heterogêneos de transferência de 1 elétron:



As ondas do composto $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ apresentam-se menos reversíveis que as do composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ conforme pode ser verificado pelos valores de ΔE_p (Tabela 4.30).

Tabela 4.29: Potenciais de oxiredução dos compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$ obtidos em voltamograma cíclico ($v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

	$[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$		$[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	
	Mn(IV)→ Mn(III)	Mn(III)→ Mn(II)	Mn(IV)→ Mn(III)	Mn(III)→ Mn(II)
E° (V vs Fc^+ / Fc)	+ 0,49	- 0,37	+ 0,61	- 0,44
E° (V vs ENH)	+ 0,88	+ 0,03	+ 1,01	- 0,04
ΔE_p (mV)	90	90	170	240
I_{pa} / I_{pc}	0,94	0,88	0,4	0,94
K_c	$3,5 \times 10^{14}$		$5,77 \times 10^{17}$	

Os ligantes H₂BBPEN e H₂BBPPN estabilizam preferencialmente o manganês em estado de oxidação +3. Esta estabilização fica comprovada através das constantes de comproporcionamento (K_c) para o equilíbrio Mn(IV) + Mn(II) \longleftrightarrow 2 Mn(III), ($\Delta E = (RT / nF) \ln K_c$) de $3,5 \times 10^{14}$ e $5,8 \times 10^{17}$ dos compostos [Mn(BBPEN)]PF₆ e [Mn(BBPPN)]PF₆, respectivamente.

As dependências dos valores de ΔE_p , I_{pa} / I_{pc} e função de corrente com a velocidade de varredura são apresentadas na tabela 4.30.

Tabela 4.30: Dependência dos valores de ΔE_p , I_{pa} / I_{pc} e função de corrente com a velocidade de varredura para os compostos [Mn(BBPEN)]PF₆ e [Mn(BBPPN)]PF₆ em soluções de MeCN.

[Mn(BBPEN)]PF ₆						
v (mV.s ⁻¹)	E _½ = + 0,49 V vs Fc ⁺ / Fc			E _½ = - 0,37 V vs Fc ⁺ / Fc		
	ΔE_p (mV)	I_{pa} / I_{pc}	f_c	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}	f_c
10	70	0,96	7,3	70	0,91	7,0
50	90	0,94	6,4	90	0,87	5,8
100	110	0,89	6,0	100	0,87	6,5
150	130	0,87	5,6	125	0,85	6,0
[Mn(BBPPN)]PF ₆						
v (mV.s ⁻¹)	E _½ = + 0,61 V vs Fc ⁺ / Fc			E _½ = - 0,44 V vs Fc ⁺ / Fc		
	ΔE_p (mV)	I_{pa} / I_{pc}	f_c	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}	f_c
20	130	0,46	2,9	200	0,96	5,4
50	170	0,40	2,4	240	0,94	4,7
100	190	0,40	2,9	250	0,88	4,6
200	210	0,65	3,4	270	0,84	4,3

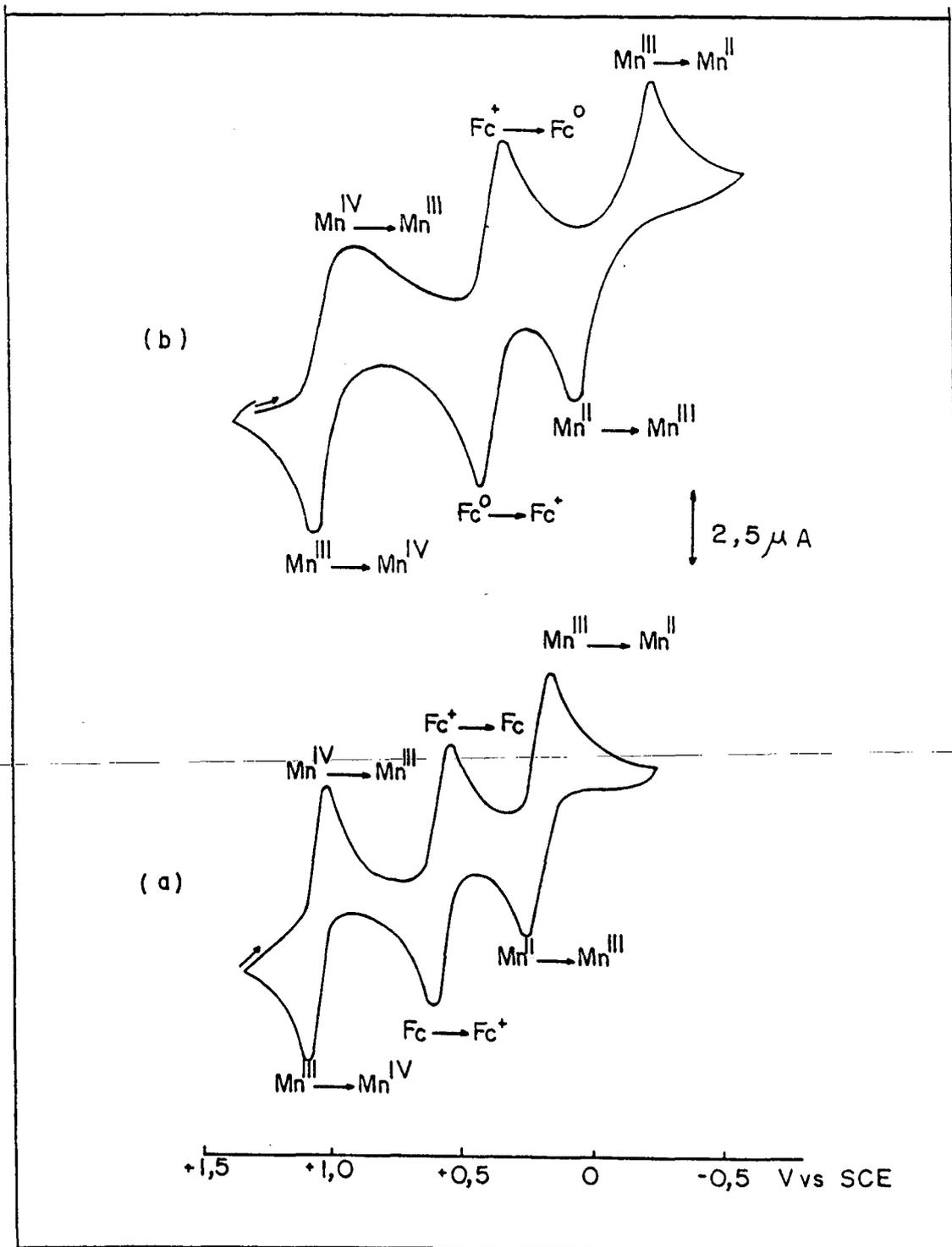


Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos em MeCN/Bu₄NBF₄ (0,1M). Eletrodos: Ref.- SCE; Auxiliar - Pt; Trabalho - Pt. ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (a) [Mn(BBPEN)]PF₆ (b) [Mn(BBPPN)]PF₆

Tabela 4.31: Dados de eletroquímica e espectroscopia eletrônica de compostos mononucleares de Mn(III) e Mn(IV).

Composto	$E_{1/2}$ (V vs Fc^+ / Fc)		$\lambda_{m\acute{a}x.}$, nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Ref.
	Mn ^{IV} / Mn ^{III}	Mn ^{III} / Mn ^{II}		
[Mn ^{IV} (BHBE)] ⁰	-0,32	-	-	79
[Mn ^{IV} (SALADHP) ₂] ⁰	-0,76	-1,2	392 (6.512) 472 (3.637) 427 (1.175)	80
[Mn ^{III} (EHPG)] ⁻	+ 0,13	-	350 (~3.000) 427 (1.175)	76, 77
[Mn ^{III} (BHBB)(py) ₂] ⁻	+ 0,17	- 1,69	305 (26.200) 488 (370)	74
[Mn ^{III} (als) ₂] ⁻	+ 0,18	- 0,54	375 (4.700) 600 (210) 1.020 (65)	78
[Mn ^{III} (BBPEN)] ⁺	+ 0,49	- 0,37	368 (4.200) 490 (2.175, omb.) 506 (2.100) 979 (200)	51
[Mn ^{III} (BBPPN)] ⁺	+ 0,61	- 0,44	354 (4.850) 402 (4.300, omb.) 665 (1.770) 980 (89)	51

Na série de compostos relacionados na tabela 4.31, os quais apresentam dois grupos fenolatos coordenados ao centro de manganês, observa-se que as variações de funções químicas dos ligantes provocam variações significativas em seus potenciais eletroquímicos e, conseqüentemente, no número de oxidação em que o centro metálico é isolado. Ligantes com grupos amidas e álcoois, devido a sua basicidade elevada, deslocam negativamente os potenciais Mn(IV)/Mn(III), com maior estabilização do manganês em estados de oxidação elevados. Com os ligantes BHBE⁴⁻ e SALADHP²⁻ os compostos isolados apresentam-se na forma de Mn(IV). Já a coordenação de grupos piridinas, mais moles, aumentam os potenciais de oxidação. Este fato pode ser observado no composto [Mn(BHBB)(py)₂]⁻⁽⁷⁴⁾, onde o centro metálico está na forma de Mn(III).

Os compostos [Mn(BBPEN)]⁺ e [Mn(BBPPN)]⁺ apresentam-se com o centro metálico de Mn(III) e seus potenciais Mn(IV)/Mn(III) são bastante elevados frente aos demais compostos. Comparativamente ao composto [Mn(EHPG)]^{-(76,77)} a substituição dos grupos carboxilatos axiais por grupos piridinas provoca um deslocamento para potenciais positivos de 0,36 V. Com relação ao composto [Mn(BHBB)(py)₂]⁻⁽⁷⁴⁾ a substituição dos grupos amida do ligante BHBB⁴⁻ por aminas no BBPEN⁻ deslocou o potencial em 0,32 V.

O composto [Mn(BBPPN)]⁺ apresenta um potencial Mn(IV)/Mn(III) 0,12 V mais elevado do que [Mn(BBPEN)]⁺. A presença de um anel de seis membros em 4, substituindo o anel de cinco membros da etilenodiamina em 3, deve fornecer maior flexibilidade aos átomos de nitrogênio amínicos para seu deslocamento do plano equatorial, como já foi observado para o composto [Fe(BBPPN)]⁺. Esta flexibilidade deve facilitar o alongamento no eixo z aumentando os comprimentos de ligação Mn - Npy. O centro de Mn no composto [Mn(BBPPN)]⁺ deve, portanto, ter uma acidez de Lewis mais acentuada, o que justifica o deslocamento negativo do potencial e o deslocamento batocrômico da TCLM.

4.3.8. Coulometria.

Experimentos de coulometria foram efetuados acompanhando os processos de oxidação para Mn(IV) e redução para Mn(II), para os compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$. Os potenciais aplicados, a carga e o número de elétrons transferidos obtidos para todos os processos estão relacionados na tabela 4.32.

Em ambos os processos de redução Mn(III) / Mn(II) e oxidação Mn(III) / Mn(IV), para os compostos **(3)** e **(4)**, observou-se a transferência de um elétron, confirmando o observado em experimentos de voltametria cíclica.

Após a oxidação para Mn(IV) do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$ a solução apresentou uma coloração azul intensa. O voltamograma cíclico desta solução é idêntico ao obtido para o composto de partida, e seu espectro eletrônico (506 e 790 nm) confirma o observado na espectroeletrólise (Tabela 4.26). A redução da solução azul obtida reproduz o espectro eletrônico do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]^+$.

A oxidação do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPPN})]^+$ é acompanhada de uma ligeira variação do espectro eletrônico com desaparecimento da banda em 356 nm e definição da banda em 405 nm (Tabela 4.26). As varreduras de voltametria cíclica da solução obtida não reproduzem o voltamograma obtido para a espécie de partida, o que indica a pouca estabilidade do composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPPN})]^+$.

Nas reduções para Mn(II) de ambos os compostos observou-se apenas uma diminuição intensa da cor da solução.

Tabela 4.32: Dados obtidos em experimentos de coulometria para os compostos $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$.

Composto	Mn(III) \rightarrow Mn(IV)			Mn(III) \rightarrow Mn(II)		
	E_a (V vs Fc^+ / Fc)	Q_a (C)	n	E_a (V vs Fc^+ / Fc)	Q_a (C)	n
$[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$	+ 0,67	1,67	0,94	+ 0,88	1,78	0,92
$[\text{Mn}(\text{BBPPN})]\text{PF}_6$	- 0,63	1,52	0,82	- 1,02	1,63	0,97

4.3.9. Espectroeletróquímica.

O acompanhamento através de espectroscopia eletrônica, da oxidação $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ para o composto $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$, foi efetuado em experimentos de espectroeletróquímica. Com a aplicação de potenciais de +0,21 a + 0,49 V vs Fc^+ / Fc (+0,58 a +0,9 V vs NHE) observou-se o desaparecimento da banda em 369 nm, aumento da absorvância em 506 nm e o aparecimento de uma nova banda de coeficiente de absorvância molar elevado ($\epsilon = 3.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) em 790 nm (Figura 4.16)

Os espectros a vários potenciais apresentam dois pontos isobésticos em torno de 356 e 412 nm, indicando a presença de apenas as duas espécies em equilíbrio. As duas bandas que aparecem no espectro eletrônico da espécie $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$ (506 nm - $2.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e 790 nm - $3.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) são caracterizadas como bandas de transferência de carga ligante \rightarrow metal devido a seu ϵ elevado. A diferença entre suas energias (7.100 cm^{-1}), entretanto, é pequena para estar representando o valor de $10Dq$. Esta diferença deve corresponder à diferença de energia entre orbitais t_{2g} desdobrados em simetria inferior à octaédrica.

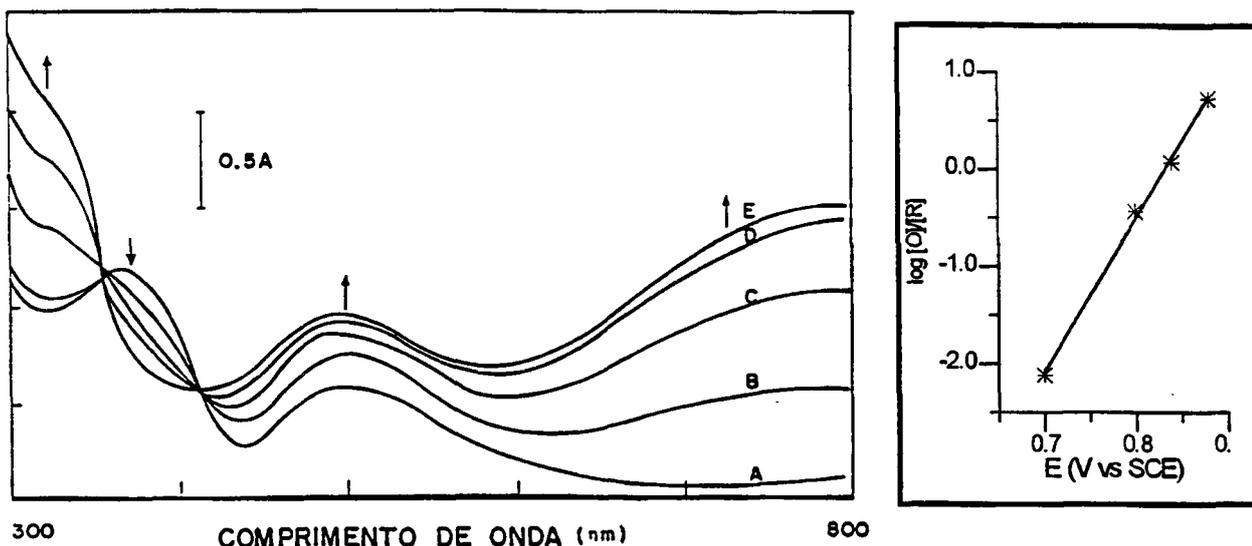


Figura 4.16: Espectroeletróquímica do composto $[Mn(BBPEN)]PF_6$. Acompanhamento da oxidação $Mn(III) \rightarrow Mn(IV)$. Potenciais aplicados (V vs Fc^+ / Fc): A: 0,21; B: 0,31; C: 0,41; D: 0,45; E: 0,49.

Canto superior direito: Gráfico $\log ([O]/[R])$ vs E e ajuste da reta segundo a equação de Nernst.

O gráfico de $\log([O]/[R])$ vs E , para os dados obtidos experimentalmente acompanhando-se a absorbância da banda em 506 nm (Figura 4.16), fornece uma reta. Através do ajuste dos pontos, segundo a equação de Nernst, obtém-se os valores de $0,9 \pm 0,1$ elétrons transferidos e $E_{1/2} = + 0,41$ V vs Fc^+ / Fc (+0,81 V vs ENH), os quais estão de acordo com os valores obtidos através de voltametria cíclica.

4.3.10. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica:

Um espectro de RPE foi efetuado para uma solução (MeCN) congelada do composto $[Mn^{IV}(BBPEN)]^{2+}$, gerado eletroquimicamente. O espectro

em banda X (9,15 GHz) obtido a 110 K está apresentado na figura 4.17. Observam-se três sinais em $g_1 = 5,84$; $g_2 = 4,77$ e $g_3 = 1,99$, com acoplamento hiperfino (^{55}Mn). O valor da constante de acoplamento A de 89 G para o sinal em $g = 1,99$, assemelha-se ao observado na literatura para outros compostos de Mn(IV) .^(78, 80, 81)

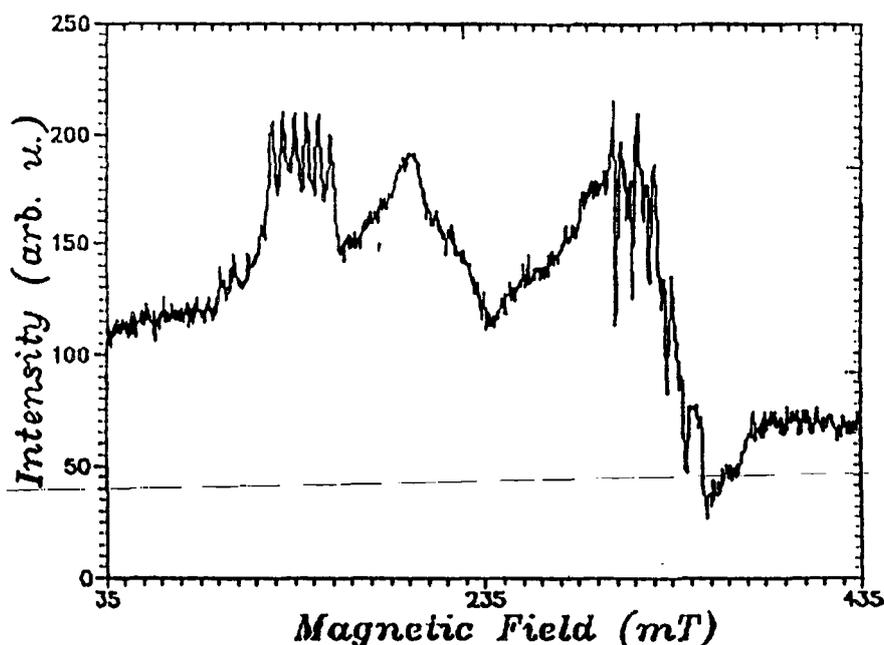


Figura 4.17: Espectro de RPE em banda X (9,15 GHz) do composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$ em MeCN a 110 K. (Potência da microonda: 80 mW; ganho: $1,25 \times 10^4$).

Os espectros de compostos de Mn(IV) (d^3) dependem largamente do valor de desdobramento de campo zero (ZFS = zero field splitting). A grande maioria dos compostos descritos na literatura apresentam uma distorção axial e sinais que aparecem em torno de $g = 2$ e/ou $g = 4$. Em compostos fracamente distorcidos o parâmetro $2D$, o qual equivale à separação dos estados de spin em

campo zero, é pequeno frente à energia da radiação ($2D \ll h\nu$). Seus espectros apresentam um sinal forte em $g = 2$ e um sinal fraco ou inexistente em $g = 4$. Os compostos com distorções mais acentuadas ($2D \gg h\nu$) apresentam espectros com um sinal forte em $g = 4$ e fraco em $g = 2$.

O composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$ não se encaixa em nenhum destes casos, apresentando uma distorção rômbrica e três sinais no espectro de RPE. Um comportamento similar é apresentado pelos compostos de Mn(IV) com bases de Schiff ricas em grupos hidroxilas.⁽⁸⁰⁾

Os valores de E/D , onde E é o parâmetro de desdobramento rômbrico, fornecem uma idéia da distorção, visto que para compostos com distorção axial tem-se que $E/D = 0$. O valor calculado para o composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$ é de $0,16 \pm 0,01$. Este valor aproxima-se dos valores encontrados para os compostos $[\text{Mn}(\text{SALAHP})_2]$ (0,07) e $[\text{Mn}(\text{SALADHP})_2]$ (0,22)⁽⁸⁰⁾, nos quais observa-se também uma distorção rômbrica.

4.4. Compostos binucleares de ferro com o ligante N,N'- bis(2-hidroxibenzil) - N,N' - bis(2-metilpiridil) - 1,3 - diamino - 2 - hidroxipropano (H₃BBPPNOL).

4.4.1. Sínteses.

A estabilidade do núcleo $\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_2$ tem sido comprovada através da síntese de compostos de coordenação com inúmeros ligantes como Me_3TACN ⁽⁸²⁾ e $\text{HB}(\text{pz})_3$ ⁽⁸³⁾, por exemplo, e através da resolução de estruturas de algumas proteínas como a hemeretrina e ribonucleotídeo redutase. Tem demonstrado serem estáveis ainda núcleos envolvendo pontes μ -alcóxido e μ -fenóxido substituindo a ponte μ -oxo.^(84,85,86)

No presente trabalho alguns compostos de coordenação binucleares de ferro com o ligante H₃BBPPNOL, e contendo três pontes entre os centros metálicos (uma ponte μ -alcóxido e duas pontes μ -carboxilato), foram sintetizados.

Os compostos foram isolados pela reação, em solução metanólica, do ligante H₃BBPPNOL com sais de Fe(III), na presença de trietilamina, e do sal do carboxilato correspondente. A adição do sal de ferro ao meio reacional provocou formação imediata de cores púrpura e violeta para os compostos $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{X}$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$, respectivamente. A adição de contraíons como ClO_4^- ou PF_6^- provocou a formação de precipitado microcristalino.

As medidas magnéticas e de espectroscopia Mössbauer confirmam a estabilização dos átomos de ferro em estado de oxidação +3 em todos os compostos.

4.4.2. Espectroscopia Infravermelho.

O espectro infravermelho do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ou PF_6^-) apresenta as bandas características do grupo acetato com

vass. em 1.550 cm^{-1} e vsim. em 1.450 e 1.420 cm^{-1} . A presença de duas bandas para o estiramento simétrico (vsim) sugere a presença de dois tipos de carboxilatos coordenados. A diferença média entre as energias dos estiramentos vsim. e vass. é indicativa de coordenação do grupo acetato como ponte entre dois centros metálicos ($\Delta = 120\text{ cm}^{-1}$).⁽⁸⁴⁾

Destacam-se ainda as bandas fortes dos contraíons ClO_4^- ($\cong 1.100\text{ cm}^{-1}$) e PF_6^- ($\cong 840\text{ cm}^{-1}$).

As demais bandas do espectro são basicamente as mesmas que aparecem no espectro do ligante isolado, com excessão das bandas em 3.000 e 1.350 cm^{-1} , as quais aparecem apenas no ligante, e são atribuídas ao estiramento O-H e à deformação no plano do grupo O-H de fenóis.

O composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$ (**6**) apresenta bandas intensas em 1.190 , 1095 , 1.070 e 925 cm^{-1} , as quais são atribuídas ao grupo difenilfosfato. Todas as bandas são desdobradas sugerindo a presença de dois tipos de íons coordenados. São observadas ainda duas bandas intensas em 700 e 720 cm^{-1} , as quais são características do íon BPh_4^- .

Em 3.040 cm^{-1} observa-se uma banda intensa, a qual é atribuída aos estiramentos C-H de anéis aromáticos.

Observa-se ainda uma banda larga e pouco intensa em torno de 3.400 cm^{-1} , a qual é compatível com a molécula de água encontrada na análise de C, H, N.

4.4.2. Condutividade.

A medida de condutividade de uma solução, em acetonitrila, de concentração $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$, fornece um valor de condutividade molar de $\Lambda_m = 153\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor caracteriza o composto como sendo um eletrólito de relação 1:1, os quais

142
 μ_{Si}/cm

apresentam condutividade molar dentro de uma faixa de 120-160 ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$) em acetonitrila.⁽⁵⁷⁾ Portanto, o composto de coordenação em questão deve apresentar o núcleo binuclear de ferro como um cátion de carga +1.

$0,02 \text{ mhos/cm} - 10,0 \mu_{Si}/cm$
 \downarrow mhos.

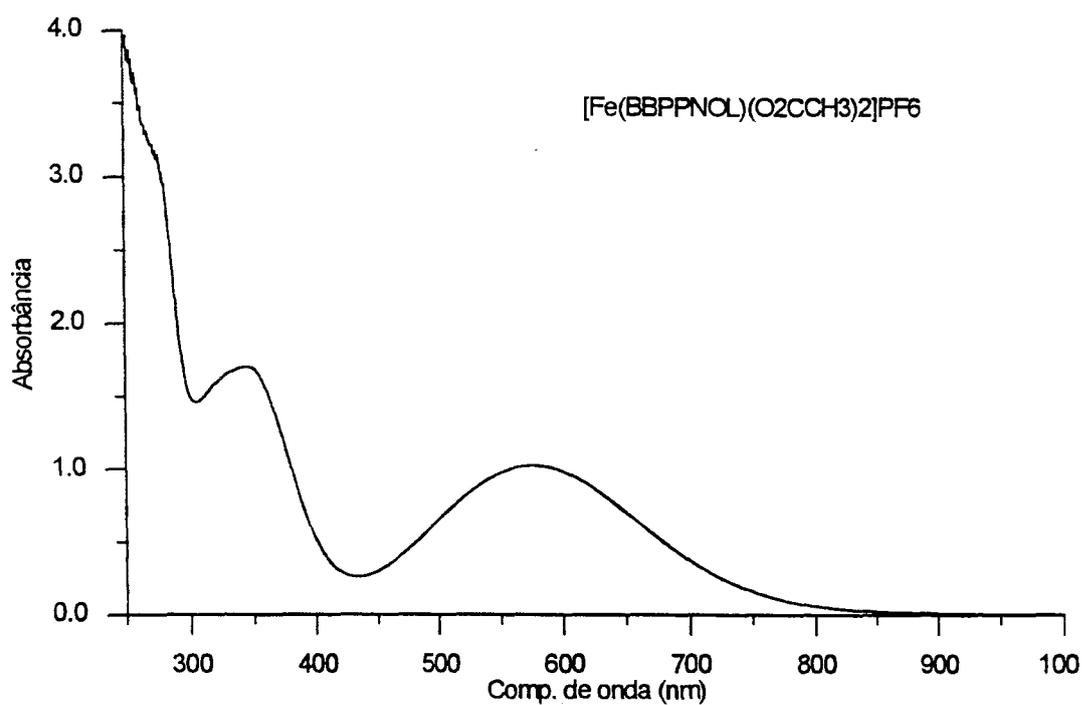
4.4.4. Espectroscopia Eletrônica.

Os compostos de coordenação $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2R)_2]ClO_4$ ($R = CCH_3$ e $P(OPh)_2$; $X = ClO_4^-$, PF_6^- e BPh_4^-) apresentam bandas intensas na região entre 200 e 800 nm (Tabela 4.33 - Figura 4.18). As bandas entre 200 e 300 nm ocorrem também no espectro do ligante $H_3BBPPNOL$. Já as bandas entre 300 e 800 nm estão relacionadas a transições envolvendo os centros de ferro.

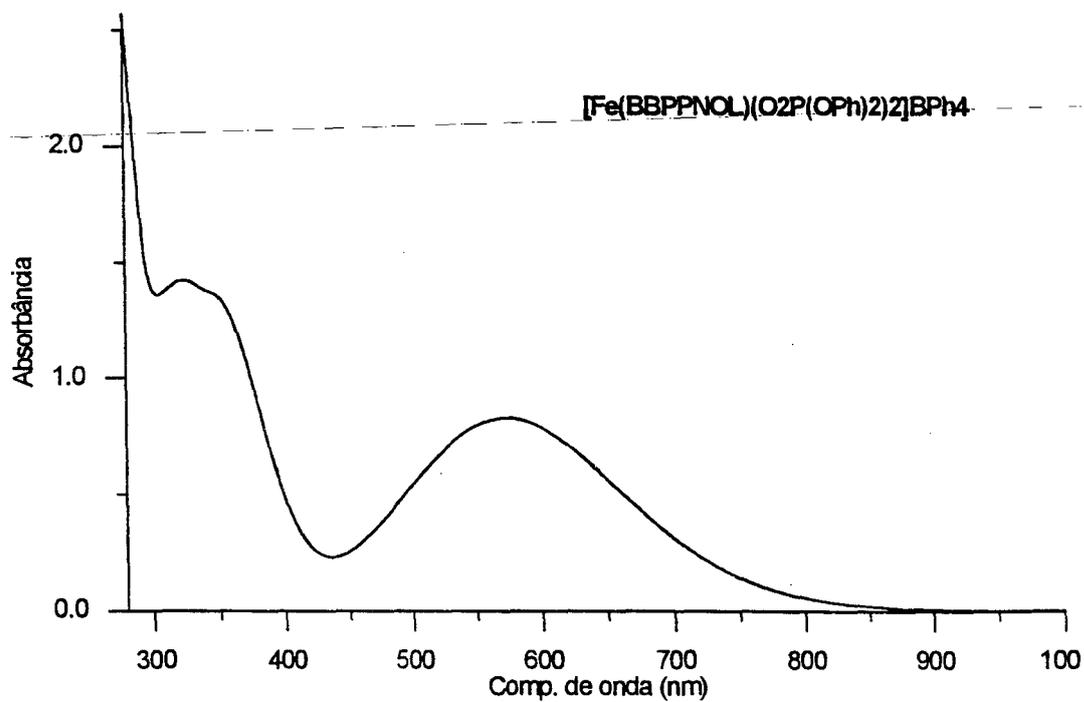
Tabela 4.33: Dados de espectroscopia eletrônica e propriedades magnéticas dos compostos $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]ClO_4$ e $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh)_2)_2]BPh_4$.

Composto	$\lambda_{m\acute{a}x.}$, nm (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\mu_{ef.}$	
		284 K	4,2 K
$[Fe_2(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]ClO_4$	250 (17.800, omb.)	6,22	0,65
	273 (14.600, omb.)		
	336 (9.300)		
	568 (4.700)		
$[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh)_2)_2]BPh_4$	324 (3.600)	-	-
	341 (3.500, omb.)		
	573 (2.100)		
$[Fe^{III}Fe^{II}(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]$	484 (~ 4.400)	-	-

Solvente: CH_2Cl_2



(a)



(b)

Figura 4.18: Espectro eletrônico em CH_2Cl_2 dos compostos:

(a) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (b) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$

Comparativamente a outros compostos com ligantes fenólicos, e com a própria proteína FAP, a banda em energia mais baixa é atribuída a uma transição TCLM de orbitais $p\pi$ dos fenolatos para orbitais $d\pi^*$ dos centros de Fe(III). Os coeficientes de absorvidade molar observados para os compostos $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$ ($\epsilon = 2.350 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} / \text{Fe}$ e $1.050 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} / \text{Fe}$, respectivamente) são compatíveis com a coordenação de um grupo fenolato por centro de Fe, uma vez que valores entre $1.000\text{-}2.000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ são esperados por ligação Fe - fenolato.⁽⁵⁸⁾

A banda em energia mais alta ($\sim 330 \text{ nm}$) é também atribuída a um processo de transferência de carga fenolato \rightarrow Fe(III), uma vez que a mesma desaparece na redução para Fe(II)Fe(II) em experimentos de espectroeletrólise.⁽⁵⁴⁾ Esta banda poderia ser atribuída a uma transição $p\pi \rightarrow d\sigma^*$, no entanto, Que et al.⁽¹⁹⁾ atribuem esta banda a uma transição $p\pi \rightarrow d\pi^*$ para o composto $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{HDP})_2]^+$.

A atribuição da banda em 330 nm a uma transição $p\pi \rightarrow d\sigma^*$ possibilita um cálculo do valor de $10 Dq$ para o complexo. Os valores calculados são de 12.062 e 11.873 cm^{-1} para os compostos com pontes μ - acetato e μ - difenilfosfato, respectivamente. Estes valores são similares aos encontrados para o composto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e para os compostos mononucleares de Fe(III) já discutidos neste trabalho.

A substituição da ponte μ - acetato por uma ponte μ - difenilfosfato provocou um deslocamento batocrômico da banda de 568 nm para 573 nm . Um comportamento similar é observado para os compostos $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Lpy})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$ (555 nm)⁽⁸⁴⁾ e $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Lpy})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]^{2+}$ (610 nm).⁽⁸⁸⁾ (Tabela 4.35)

A síntese de compostos de coordenação modelos com grupos fenolatos terminais em suas esferas de coordenação visa reproduzir as características apresentadas pela proteína fosfatase ácida púrpura, a qual apresenta, em sua forma oxidada, uma banda intensa em 550 nm . Esta banda é atribuída à transição de transferência de carga do grupo tirosinato ao centro de Fe(III) na proteína FAP.

Os compostos (5) e (6) apresentam espectros eletrônicos muito similares ao da FAP, com bandas na mesma faixa de energia e com valores de coeficientes de absorvidade molares próximos ao observado na proteína ($4.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Esta similaridade reforça a presença de dois grupos tirosinatos coordenados aos centro de ferro.

4.4.5. Magnetoquímica.

Medidas magnéticas foram efetuadas para o composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ em uma faixa de temperaturas de 4,2 a 300 K. Os gráficos da susceptibilidade molar (χ_M) e momento magnético efetivo (μ_{ef}) versus a temperatura são apresentados na figura 4.19.

O momento magnético efetivo (μ_{ef}) à temperatura ambiente é de 6,22 BM, o qual indica a presença de átomos de Fe(III) spin alto. À temperatura de 4,2 K o valor de μ_{ef} cai para 0,65 BM. Esta variação, bem como o decréscimo dos valores de susceptibilidade magnética a temperaturas baixas (Figura 4.19), sugere um comportamento antiferromagnético.

Os valores de susceptibilidade magnética foram analisados segundo o modelo de interação spin-spin, através do Hamiltoniano $H = -2 \cdot J \cdot S_1 \cdot S_2$, onde $S_1 = S_2 = 5/2$. As susceptibilidades molares foram calculadas segundo as equações:

$$\chi = (1-p)C \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x) + 60 \exp(20x) + 110 \exp(30x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x) + 9 \exp(20x) + 11 \exp(30x)} + \frac{4,4p}{(T-\theta)}$$

$$x = \frac{J}{kT}$$

$$C = \frac{N \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}{kT}$$

N = número de Avogadro = $6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

g = constante de Landé = 2,0 (fixado)

μ_B = magneton de Bohr = $9,27402 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

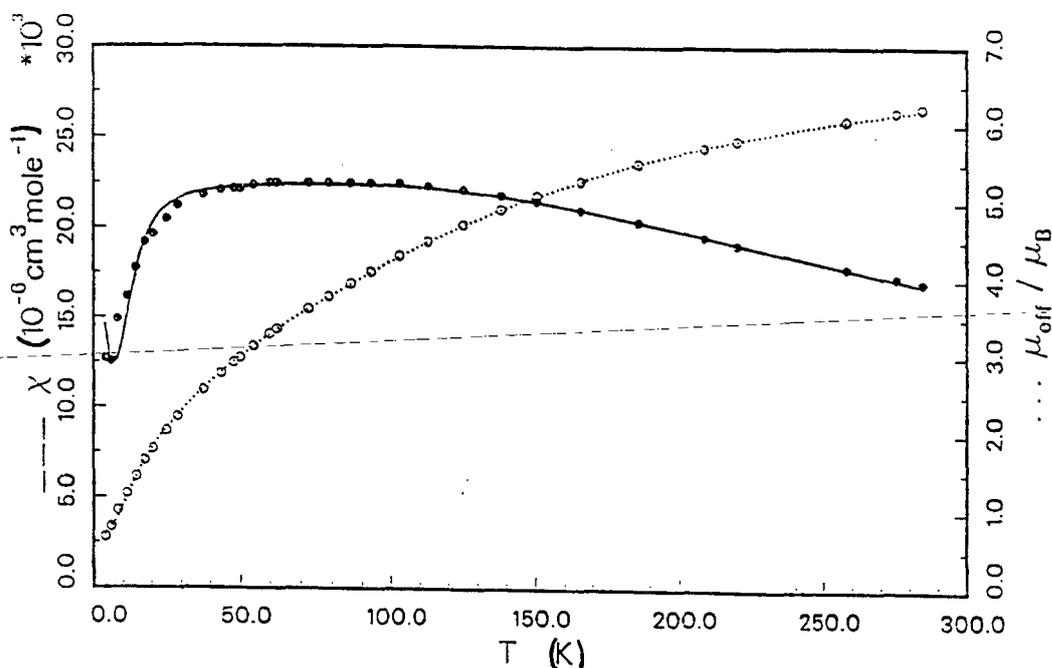
k = constante de Boltzman = $1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T = temperatura (K)

J = constante de acoplamento (cm^{-1})

p = fração molar de impureza paramagnética

θ = termo de Curie-Weiss (K)



(a)

(b)

Figura 4.19: Comportamento magnético do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ na faixa de temperaturas de 4,2 a 300 K. (a) Susceptibilidade magnética molar versus temperatura. (b) Momento magnético efetivo versus temperatura.

O ajuste final dos dados experimentais com os calculados forneceu os valores de $J = -13,7 (\pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$; $p = 2,1 \pm 0,2 \times 10^{-2}$ e $\theta = -7,0 \text{ K}$. (Figura 4.19)

O valor observado de J indica a presença de um acoplamento antiferromagnético leve. Valores similares tem sido observados em compostos com ponte μ -alcóxido, μ -fenóxido e μ -hidróxido. (Tabela 4.35)

O valor de $J = -13 \text{ cm}^{-1}$ aproxima-se do observado por Witzel⁽¹⁴⁾ ($J \sim -5$ a -11 cm^{-1}) para a forma oxidada da FAP, reforçando a possibilidade da presença de uma ponte μ -hidróxido na proteína.

4.4.6. Voltametria Cíclica.

Experimentos de voltametria cíclica, em soluções 2mM em acetonitrila do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$, com Bu_4NPF_6 (0,1 M) como eletrólito suporte, apresentam duas ondas em $-0,22 \text{ V vs SCE}$ ($-0,62 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} = -0,21 \text{ V vs NHE}$) e $-0,7 \text{ V vs SCE}$ ($-1,09 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} = -0,69 \text{ V vs NHE}$) (Figura 4.20).

Para estas ondas são atribuídos os seguintes processos heterogêneos de transferência de 1 elétron:



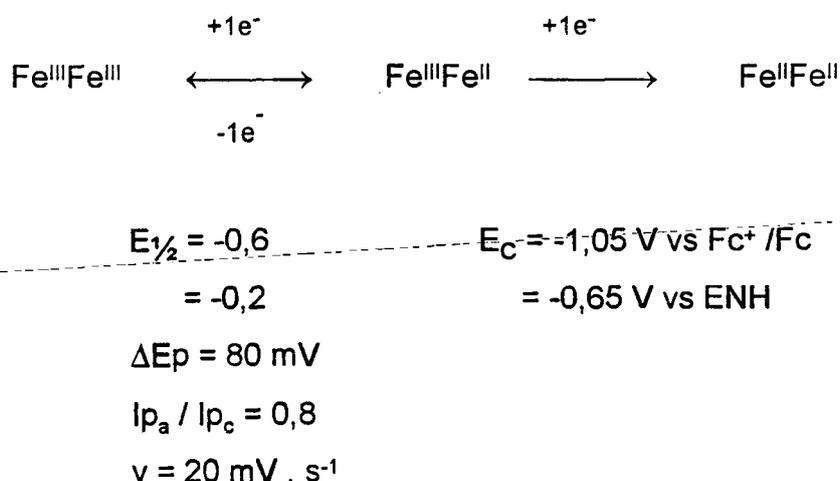
$$E_{1/2} = -0,62 \\ = -0,21$$

$$E_{1/2} = -1,09 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} \\ = -0,69 \text{ V vs ENH}$$

A onda em -0,62 V vs Fc⁺ /Fc é reversível, como pode ser observado através da função de corrente calculada e I_{p_a} / I_{p_c} a várias velocidades de varredura (Tabela 4.34). A onda em -1,0 V vs Fc⁺ /Fc é quase-reversível.

A assimetria observada entre as duas ondas, a qual demonstra comportamentos eletroquímicos distintos para os dois átomos de ferro, deve ter origem em uma assimetria estrutural da molécula.⁽⁵⁴⁾

O composto $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh)_2)_2]BPh_4$ apresenta um voltamograma cíclico similar ao do composto (5), mas com irreversibilidade mais acentuada para a segunda onda, não sendo observada a onda de oxidação correspondente:



A presença de dois equilíbrios eletroquímicos para o composto (5) permite o cálculo da constante de comproporcionamento para o equilíbrio:



$$\Delta E = (RT / nF) \ln K_c = 0,39 \text{ V}$$

$$K_c = 4 \times 10^6$$

O valor elevado obtido para K_c indica que a espécie de valência mista $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ é consideravelmente estável. Infelizmente não conseguimos isolar esta espécie.

Tabela 4.34: Dependência de ΔE_p , I_{p_a} / I_{p_c} e f_c da velocidade de varredura do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$.

$E_{1/2} = -0,6 \text{ V vs Fc}^+ / \text{Fc}$			
$v \text{ (mV} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\Delta E_p \text{ (mV)}$	I_{p_a} / I_{p_c}	$f_c \text{ (x } 10^3 \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{M}^{-1}\text{)}$
50	80	0,9	3,3
100	100	0,9	3,3
300	170	0,9	3,0
500	230	0,9	3,0
$E_c = -1,05 \text{ V vs Fc}^+ / \text{Fc}$			
50	240	0,8	3,0
100	280	0,6	2,8
300	410	0,4	2,4
500	480	0,4	2,1

Os compostos (5) e (6) apresentam potenciais bastante baixos frente aos compostos binucleares de ferro com pontes μ -alcóxido e μ -fenóxido descritos

na literatura (Tabela 4.35), o que demonstra a dureza do ligante $H_3BBPPNOL$ frente aos demais.

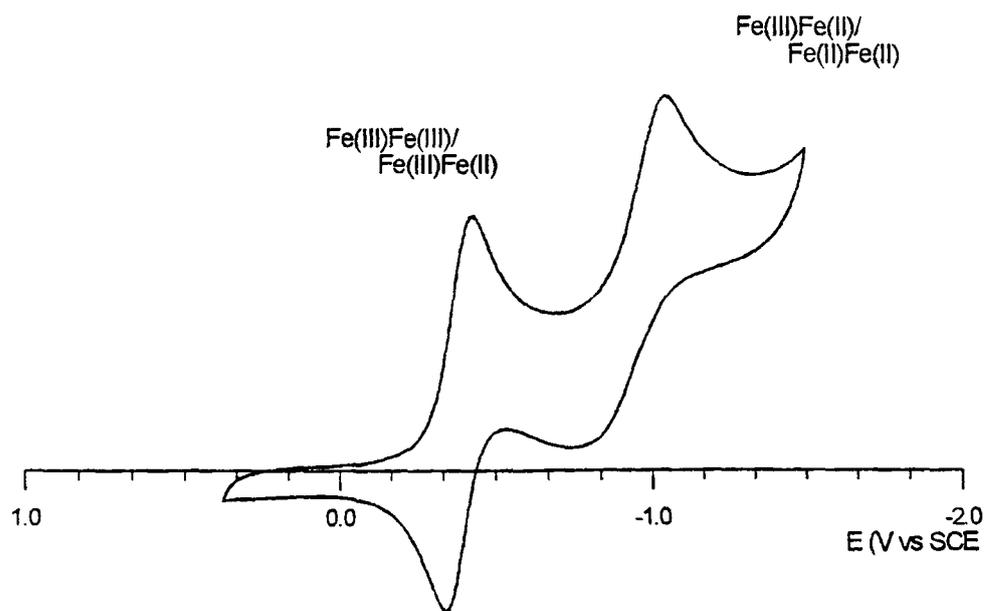
A presença de grupos hidroxibenzil em substituição aos grupos metilpiridil de $[Fe^{III}Fe^{II}(Lpy)(O_2CCH_3)_2]^{2+}$ ^(84,87) e benzimidazol de $[Fe^{III}Fe^{II}(LBzim)(O_2CCH_3)_2]^{2+}$ ⁽⁸⁴⁾, desloca negativamente os potenciais em aproximadamente 0,8 e 0,7 V, respectivamente. Este deslocamento provoca a estabilização por parte do ligante $H_3BBPPNOL$ de dois centros de Fe(III) contra o núcleo de valência mista (Fe(II)Fe(III)) obtido com os ligantes Lpy e LBzim.

A substituição da ponte μ -alcóxido do ligante $H_3BBPPNOL$ por uma ponte μ -fenóxido, mais mole, do ligante H_3BBPMP ⁽⁸⁹⁾, provoca um deslocamento positivo do potencial $Fe^{III}_2 / Fe^{III}Fe^{II}$ de 40 mV (Tabela 4.35). O equilíbrio $Fe^{III}Fe^{II} / Fe^{II}_2$, entretanto, praticamente não sofre alteração. Esta variação aumenta o valor da constante de comproporcionamento para $6,5 \times 10^9$, com maior estabilização da espécie de valência mista $Fe^{III}Fe^{II}$ no composto $[Fe^{III}_2(BBPMP)(O_2CCH_3)_2]$. ⁽⁸⁹⁾

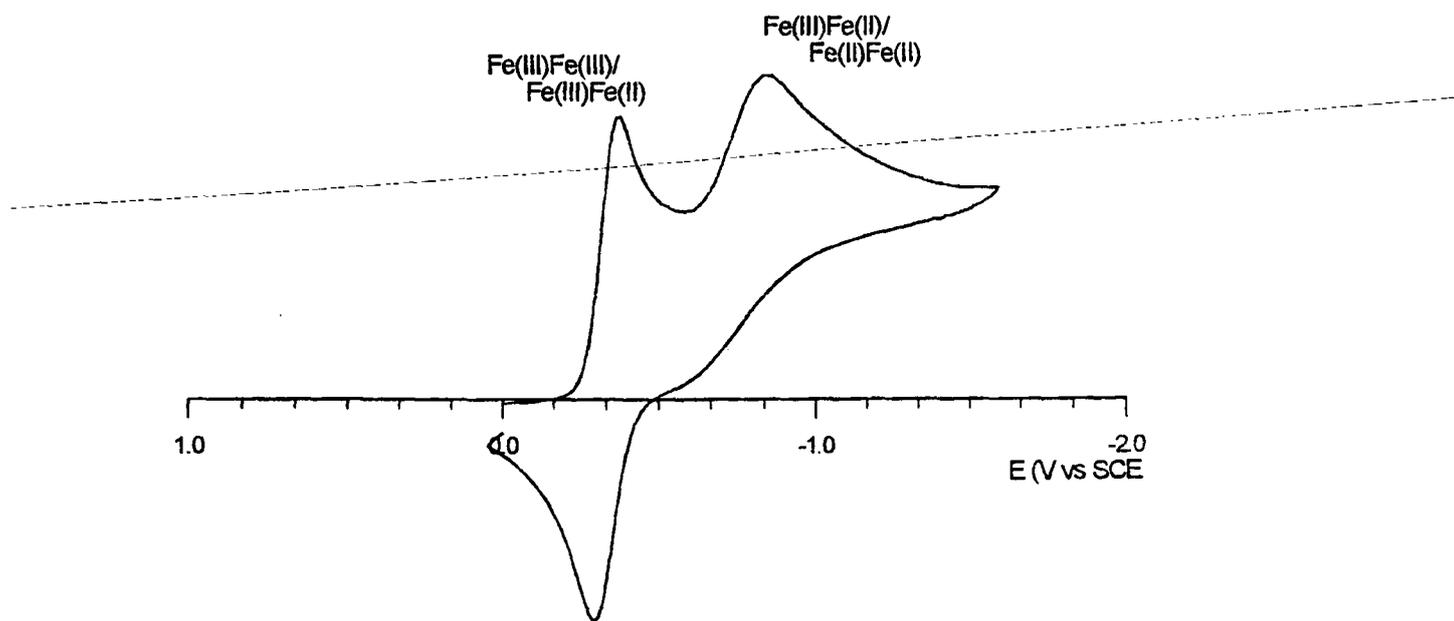
Tabela 4.35: Propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e magnetoquímicas de compostos binucleares de ferro.

Composto	E (V vs Fc ⁺ /Fc)		J (cm ⁻¹)	λ _{máx.} , nm	Ref
	Fe ^{III} ₂ → Fe ^{III} Fe ^{II}	Fe ^{III} Fe ^{II} → Fe ^{II} ₂			
[Fe ^{III} Fe ^{II} (Lpy)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ²⁺	+ 0,37	- 0,25	- 6,2	610 (950) 365 (3.480)	88
[Fe ^{III} Fe ^{II} (Lpy)(O ₂ CCH ₃) ₂] ²⁺	+ 0,29	- 0,42	- 3,2	555 (900) 1.300 (290)	84, 87
[Fe ^{III} Fe ^{II} (LBzim)(O ₂ CCH ₃) ₂] ²⁺	+ 0,17	- 0,51	- 5,0	521 (940) 1.350 (230)	84
[Fe ^{III} ₂ (LBzim)(O ₂ CCH ₃) ₂] ³⁺	-	-	- 8,8	459 (4.120)	84
[Fe ^{III} ₂ (TZIMPN)(O ₂ CPh) ₂] ³⁺	-	-	- 26	-	86
[Fe ^{III} ₂ (BBPMP)(O ₂ CCH ₃) ₂] ³⁺	- 0,57	- 1,15	- 6,0	601 (7.700) 334 (7.850)	89
[Fe ^{III} ₂ (BBPPNOL)(O ₂ CCH ₃) ₂] ⁺	- 0,61	- 1,0	- 13,7	568 (4.700) 336 (4.700)	54, a
[Fe ^{III} ₂ (BBPPNOL) (O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁺	- 0,6	Ec = - 1,1	-	573(2.100) 341 (3.500)	a

^a Este trabalho



(a)



(b)

Figura 4.20: Voltamogramas cíclicos em acetonitrila com Bu_4NPF_6 (0,1 M) como eletrólito suporte. Eletrodos: Trabalho - Pt; Auxiliar - Pt; Referência - SCE.

(a) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$.

(b) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$.

4.4.7. Coulometria.

O processo de redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ foi acompanhado através de experimentos de coulometria. Aplicou-se $-0,4 \text{ V vs SCE}$ ($-0,8 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc} = -0,4 \text{ V vs ENH}$) sobre uma solução de $5,8 \text{ mg}$ de $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$, em acetonitrila, e com Bu_4NPF_6 ($0,1 \text{ M}$) como eletrólito suporte.

Obteve-se uma carga de $1,6 \text{ C}$ e corrente residual de $0,48 \text{ mA}$ após 1920 s . A aplicação destes valores na lei de Faraday resulta no valor de transferência de $0,98$ elétrons.

Durante a redução a solução mudou de cor púrpura para vermelho. O acompanhamento através de espectrofotômetro desta variação indica um deslocamento da banda de TCLM de 542 nm da espécie oxidada para 484 nm da espécie reduzida.

O acompanhamento da redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ não forneceu dados coulométricos satisfatórios, provavelmente devido à instabilidade do composto formado. Verifica-se apenas qualitativamente uma variação de cor do vermelho para o amarelo. A aplicação de potenciais positivos para promover reoxidação da solução não provocou variação de cor.

4.4.8. Espectroeletróquímica.

A redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ foi ainda acompanhada espectrofotometricamente em experimentos de espectroeletróquímica. Aplicou-se potenciais de $-0,14$ a $-0,42 \text{ V vs SCE}$ ($-0,53$ a $-0,81 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$). Observa-se o desaparecimento da banda em 568 nm e o aparecimento de uma nova banda em 484 nm , com um coeficiente de absorvidade molar ligeiramente inferior ($\sim 4.400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). (Figura 4.21)

A redução de um dos centros de ferro deveria acarretar uma redução acentuada da absorbância para a transferência de carga fenolato \rightarrow Fe(III), visto que em compostos de valência mista o coeficiente de absorvidade molar desta transição fica em torno de $950 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. (Tabela 4.35). A observação de um ϵ elevado para a banda em 484 nm pode ser explicada pela superposição das transições de TCLM fenolato \rightarrow Fe(III) e TCML Fe(II) \rightarrow piridina. Um comportamento similar é observado para o composto $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Lpy})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$ ^(84,87), onde a redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ provoca o desaparecimento de uma banda em 580 nm (TCLM fenolato \rightarrow Fe(III)) e o aparecimento de outra em 424 nm (TCML Fe(II) \rightarrow piridina) com coeficiente de absorvidade molar elevado.⁽⁹⁰⁾ Uma banda nesta faixa de energia é observada também para os compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$.

O tratamento dos dados obtidos segundo a lei de Nernst fornece uma reta para o gráfico do logaritmo da relação entre as espécies oxidada e reduzida versus os potenciais aplicados. O ajuste dos pontos fornece um número de $0,7 \pm 0,1$ elétrons transferidos e um potencial de $-0,44 \text{ V vs SCE}$ ($-0,61 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$).

A formação de um ponto isobéstico, após a leitura de espectros sucessivos, indica a presença, em solução, apenas das espécies oxidada e reduzida.

A aplicação de potenciais positivos sobre a solução com o composto $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ restabelece o espectro eletrônico da espécie de partida (Fe^{III}_2).

A proteína fosfatase ácida púrpura apresenta comportamento espectrofotométrico similar ao observado para o composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ com deslocamento hipsocrômico de 550 nm da forma oxidada para 505 nm na forma de valência mista.

A redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ também foi acompanhada espectrofotometricamente. Aplicou-se potenciais de $-0,72$ a $-1,5 \text{ V vs SCE}$ ($-0,97$ a $-1,7 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$). Observou-se o desaparecimento da banda em 484 nm correspondente à espécie de valência mista, e o aparecimento de uma banda

de absorvância superior em 402 nm. A banda em 323 nm desaparece (Figura 4.22).

A reoxidação da espécie reduzida gerada com a aplicação de potenciais positivos não ocorre, o que indica que algum processo químico deve ocorrer após a redução para Fe(II)Fe(II).

A tentativa de ajuste de dados obtidos experimentalmente segundo a equação de Nernst não fornece resultados satisfatórios para o número de elétrons transferidos e para o valor de E° , o que caracteriza sua irreversibilidade eletroquímica. O mesmo comportamento é observado na coulometria.

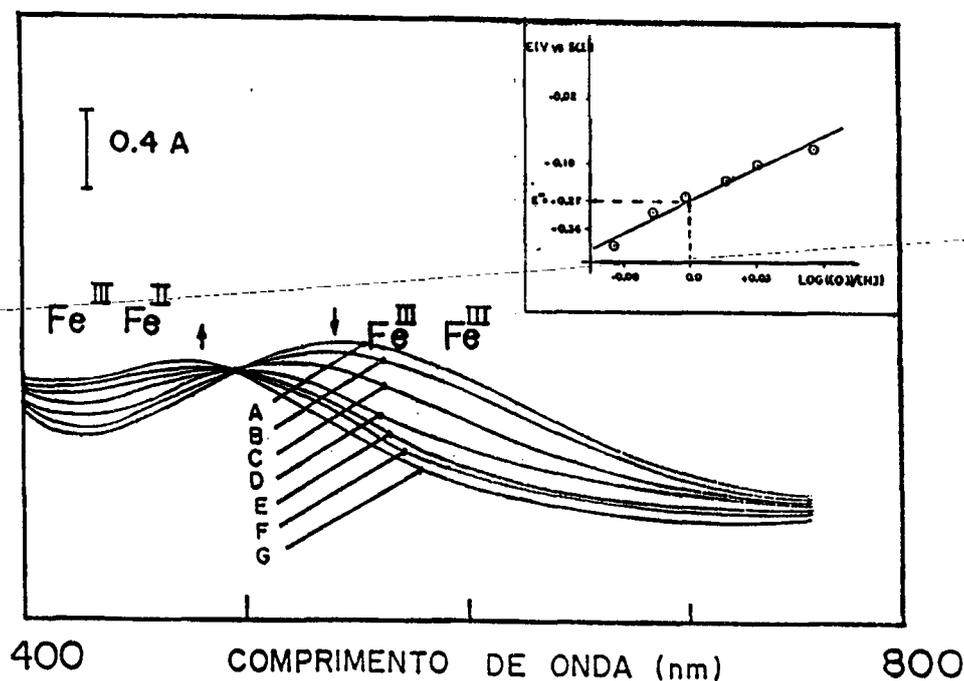


Figura 4.21: Espectroeletróquímica do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (0,26 mM) em $\text{MeCN}/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M). Redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Potenciais aplicados: (V vs SCE): A: -0,14; B: -0,18; C: -0,22; D: -0,26; E: -0,30; F: -0,38; G: -0,42.

Canto superior: aplicação dos resultados obtidos na lei de Nernst.

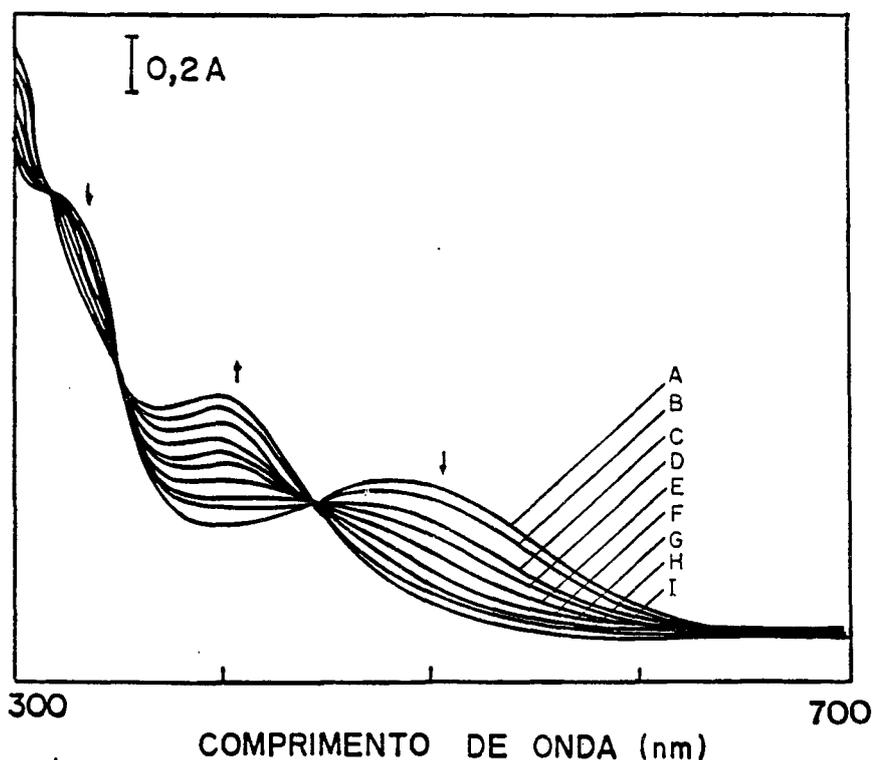


Figura 4.38: Espectroeletróquímica do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (0,26 mM) em $\text{MeCN}/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M). Redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Potenciais aplicados (V vs SCE): A:-0,7; B:-0,8; C:-0,9; D:-1,0; E:-1,1; F:-1,2; G:-1,3; H:-1,4; I:-1,5.

4.4.9. Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros mössbauer a 115 e 300 K para os compostos $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$ (Figura 4.23) apresentam dois dubletos sobrepostos de áreas iguais. Os valores de deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) estão relacionados na tabela 4.36.

Tabela 4.36: Parâmetros de espectroscopia Mössbauer para os compostos $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$.

Composto	T (K)	δ (mm.s ⁻¹)		ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	
		Fe _A	Fe _B	Fe _A	Fe _B
$[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$	115	0,50	0,50	1,27	0,89
	300	0,39	0,41	1,22	1,00
$[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$	115	0,54	0,51	1,22	0,55
	300	0,45	0,42	1,23	0,44
FAP Fe ^{III} Fe ^{III}	4,2	0,51	0,54	1,03	1,36
	100	0,47	0,53	0,99	1,32

Os valores de δ são característicos de compostos de centros Fe(III) spin-alto. Os valores de ΔE_Q são maiores do que os observados para outros compostos binucleares (Fe^{III}_2) com pontes μ -alcóxido⁽⁹⁰⁾, e sugerem uma distorção mais acentuada da simetria octaédrica.

A assimetria observada nos dubletos não desaparece com a diminuição da temperatura, eliminando a possibilidade de um efeito Goldanski. Esta assimetria também não desaparece com rotação da amostra com relação à incidência dos raios γ , ou com a diluição da amostra em açúcar, o que demonstra que não ter origem em um efeito de textura. A partir destas informações sugere-se que a molécula apresenta dois centros de ferro distintos (Fe_A e Fe_B).

Os espectros obtidos assemelham-se aos observados para a forma oxidada (Fe^{III}_2) da fosfatase ácida púrpura (FAP), onde observa-se também a presença de dois centros distintos de ferro.

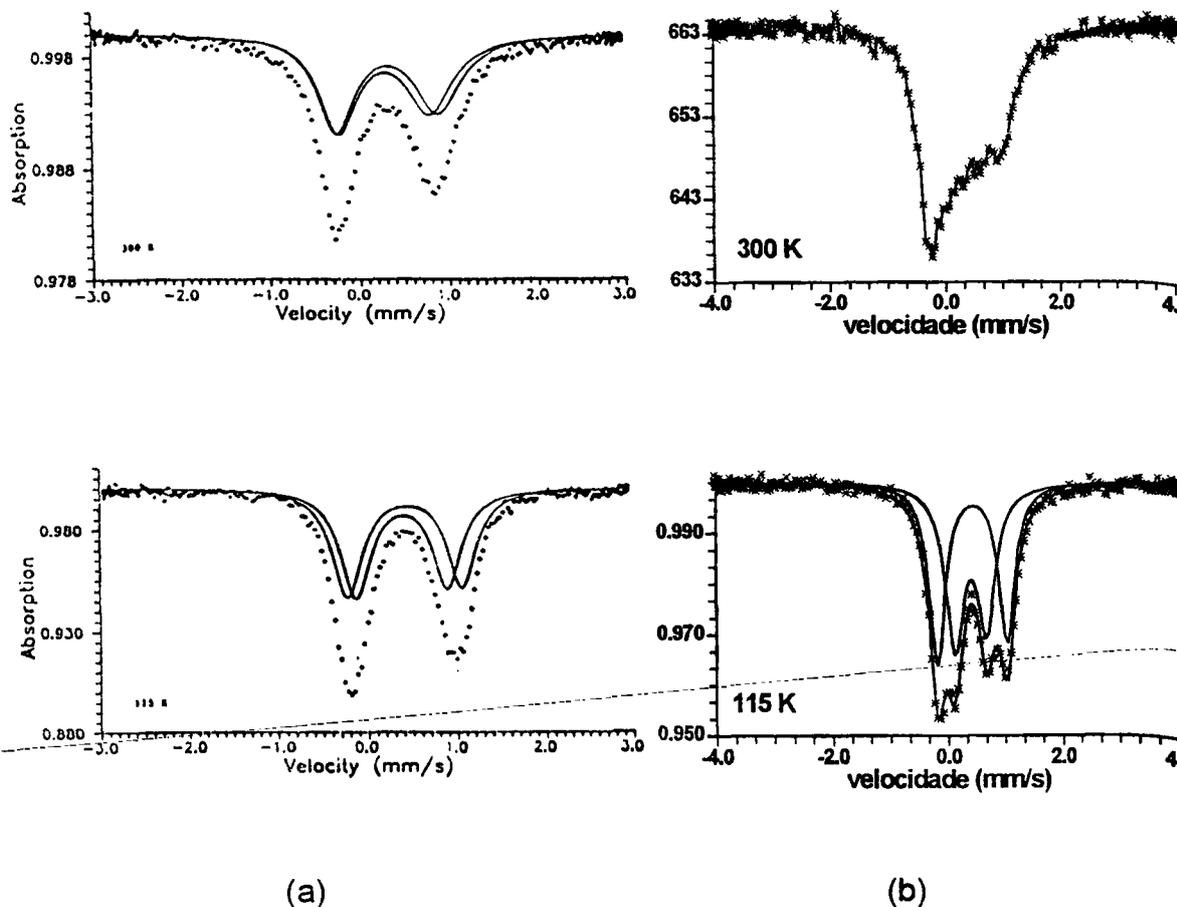


Figura 4.23: Espectro Mössbauer a 115 e 300 K dos compostos:

(a) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (b) $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$.

4.4.10. Estrutura proposta para os compostos $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{PF}_6$ (5) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$ (6).

Através das espectroscopias de Mössbauer e infravermelho observa-se que os compostos (5) e (6) apresentam dois centros distintos de ferro (Fe_A e Fe_B). A assimetria observada na voltametria cíclica confirma esta informação.

Frente a estas observações propõe-se a estrutura apresentada na figura 4.24, onde no átomo Fe_A a piridina está trans ao grupo alcóxido e no átomo Fe_B o fenoiato está trans ao oxigênio da ponte μ -alcóxido. Conseqüentemente, um dos grupos carboxilatos está coordenado em posição trans ao fenolato em Fe_A e trans à piridina em Fe_B , o que explica a presença de duas bandas correspondentes ao estiramento simétrico $\nu_{sim.} (COO^-)$.

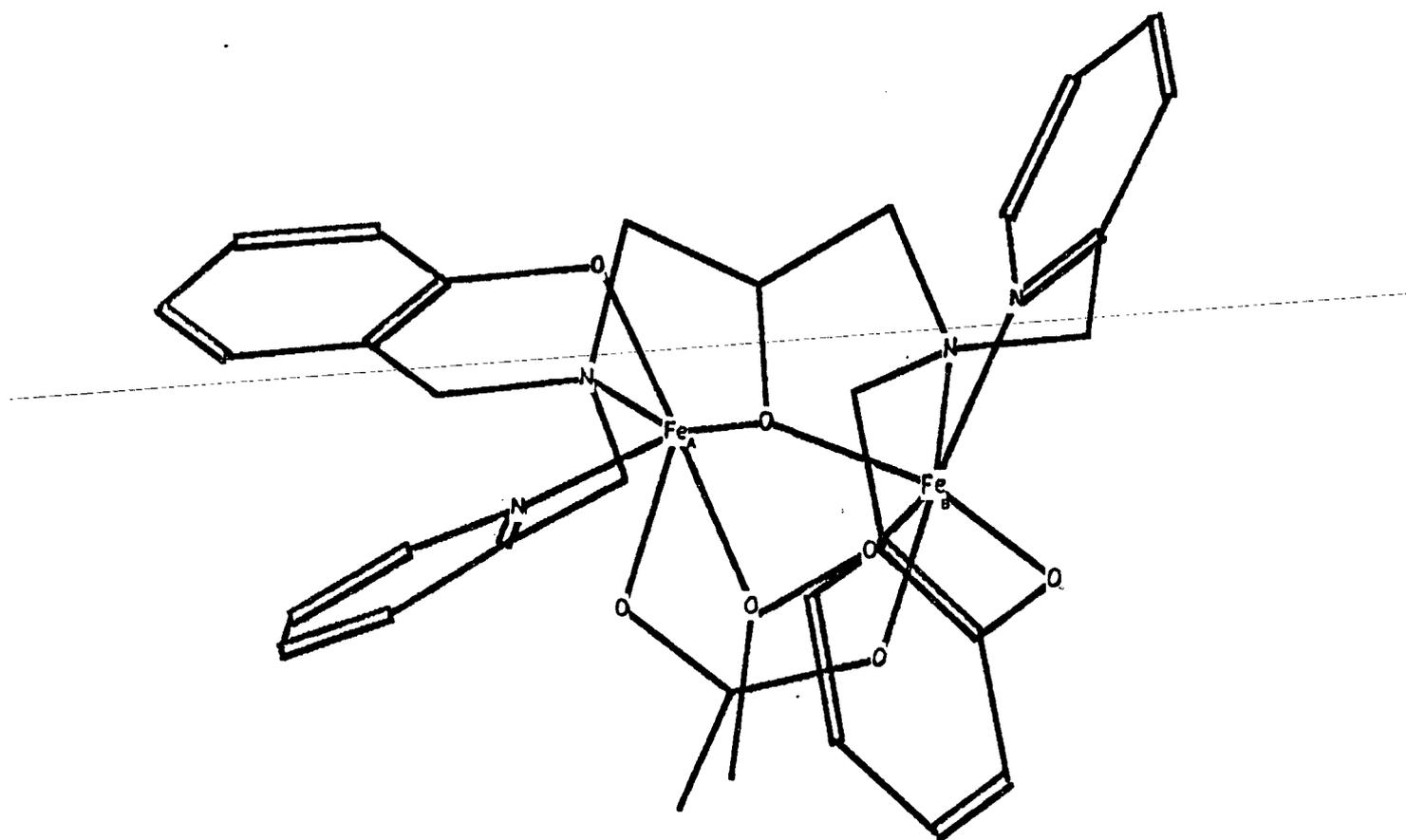


Figura 4.24: Estrutura proposta para o cátion $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2CCH_3)_2]^+$. (Simulação efetuada através do programa Chem 3D - Machintosh).

4.4.11. Hidrólise do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$.

O espectro eletrônico do composto **(5)** apresenta uma dependência acentuada do pH da solução. A adição de 5 μl de $\text{N}(\text{Et})_3$ ($C \sim 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$) a 3 ml de uma solução de **(5)** em CH_2Cl_2 ($C = 2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$) provoca um deslocamento da banda em 568 nm para 509 nm. O conjunto de espectros formados por este deslocamento apresenta um ponto isobéstico em torno de 525 nm, o que indica a presença, em solução, de apenas duas espécies (Figura 4.25).

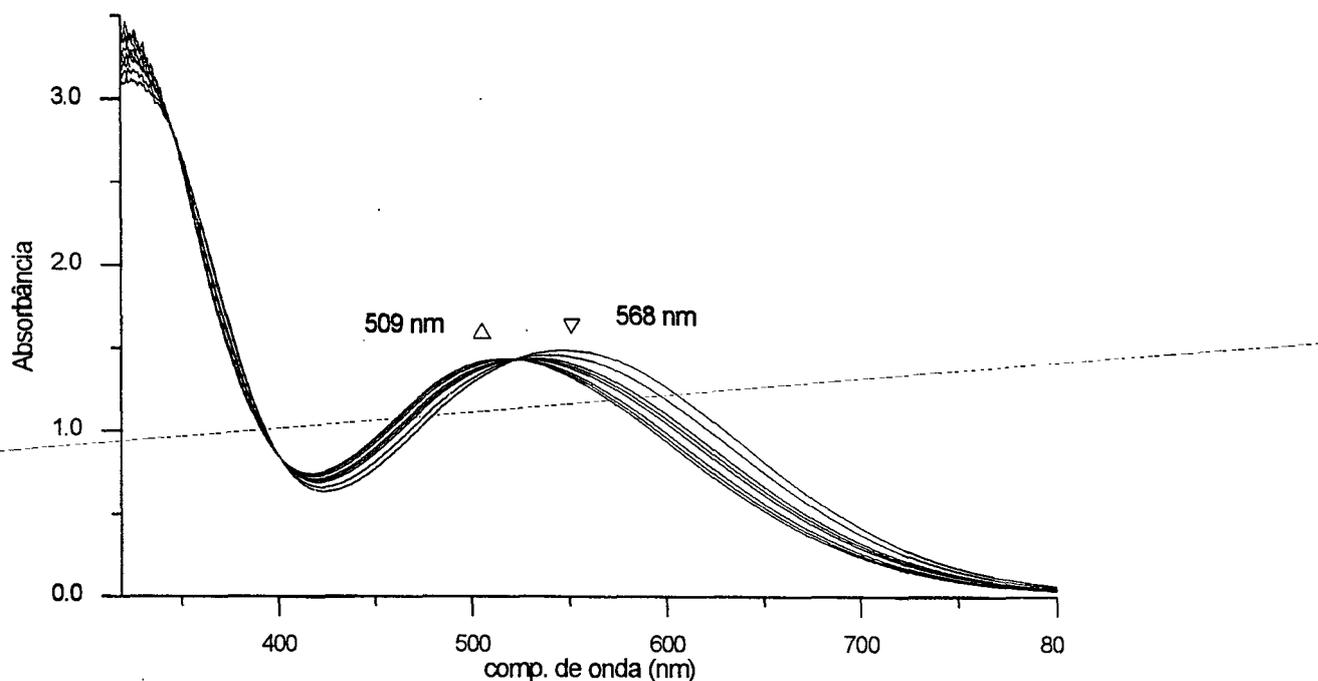


Figura 4.25: Variação do espectro eletrônico do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ com a adição de trietilamina.

O estudo cinético deste experimento apresentou um comportamento de cinética de pseudo-primeira ordem com uma constante de velocidade $k_1 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.26).

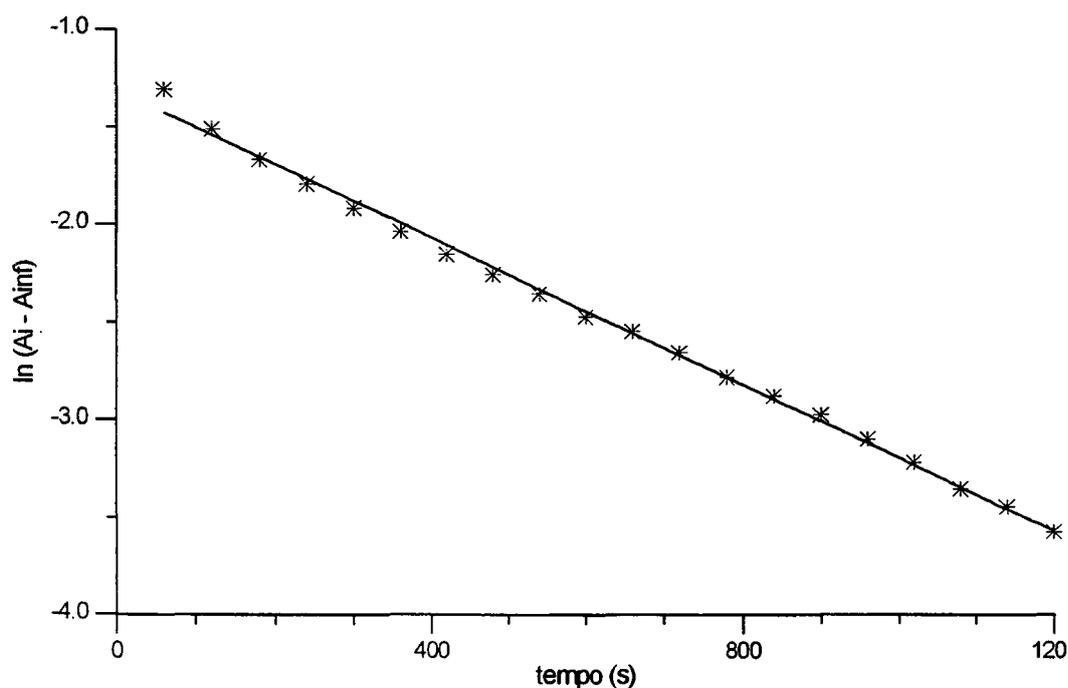


Figura 4.26: Gráfico do tratamento cinético da reação de $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ com trietilamina. Equação obtida: $\ln(A_i - A_{\text{inf}}) = -1,8 \times 10^{-3} t - 1,354$.

A adição de trietilamina provoca variações também no comportamento eletroquímico da solução de **(5)** em MeCN. Observa-se uma diminuição da corrente correspondente à onda em $E_{1/2} = -0,6 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, e aumento da corrente correspondente à onda em $E_{1/2} = -1,0 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (Figura 4.27)

Com o objetivo de estudar a espécie que estaria sendo formada pela adição de trietilamina ao composto **(5)** efetuou-se a reação, em butanol-1, de $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ com $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e NaAc, na presença de excesso de trietilamina. Esta síntese produz um precipitado cor de vinho, cujo voltamograma cíclico apresenta-se idêntico ao observado para a solução de **(5)** após a adição de trietilamina.

O espectro eletrônico deste precipitado em MeCN apresenta uma banda intensa em 505 nm, a qual corresponde ao espectro final obtido para a solução de **(5)** após a adição de trietilamina.

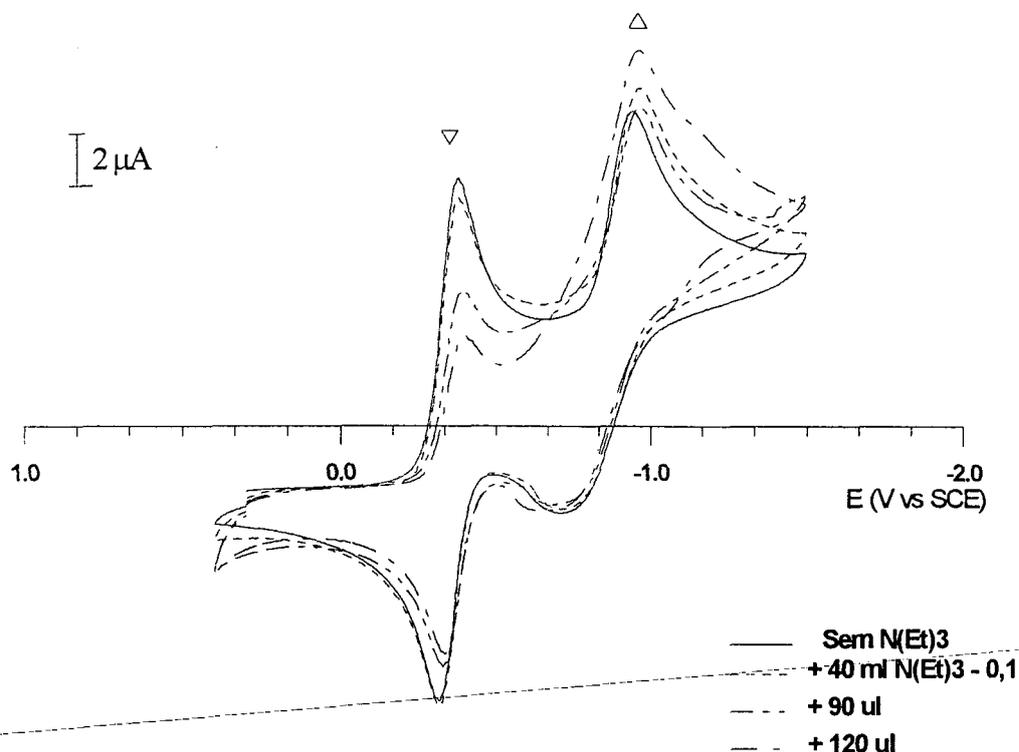


Figura 4.27: Varreduras de voltametria cíclica de soluções de $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ com adição de trietilamina.

A análise elementar deste precipitado indica a seguinte composição: $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1$ (**7**). Seu espectro de infravermelho difere do observado para **(5)**. Observa-se em **7** apenas as bandas em 1.550 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass.}}$) e 1.450 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim.}}$) correspondentes ao grupo carboxilato. Ou seja, não observa-se o desdobramento do estiramento simétrico presente em

(5). A intensidade destas bandas é inferior ao observado em (5), o que indica a presença de apenas um carboxilato coordenado.

Frente a estes resultados propõe-se duas possibilidades de estrutura para o composto 7:

(a) Um núcleo formado por pontes μ -alcóxido, μ -hidróxido e μ -acetato (Estrutura I - Figura 4.28).

(b) Um núcleo formado por pontes μ -alcóxido e μ -acetato, onde os dois pontos de coordenação vagos estariam preenchidos por uma molécula de água e outra de um grupo hidróxido, conforme foi proposto por Wiegardt et al⁽⁹²⁾ para o produto de hidrólise do composto $[\text{Fe}_2(\text{Me}_3\text{-tacn})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^{2+}$ (Estrutura II - Figura 4.28).

O composto (5) apresenta um comportamento em meio básico muito similar ao apresentado pela proteína fosfatase ácida púrpura (FAP), a qual também apresenta uma variação espectral de 547 nm em pH = 3,5 para 536 nm em pH = 6,0 para a forma oxidada da proteína que contém fosfato. Dietrich et al propõe uma hidrólise do grupo fosfato com coordenação de uma hidroxila (Esquema 3 - ítem 1.1.1.b - Capítulo 1)

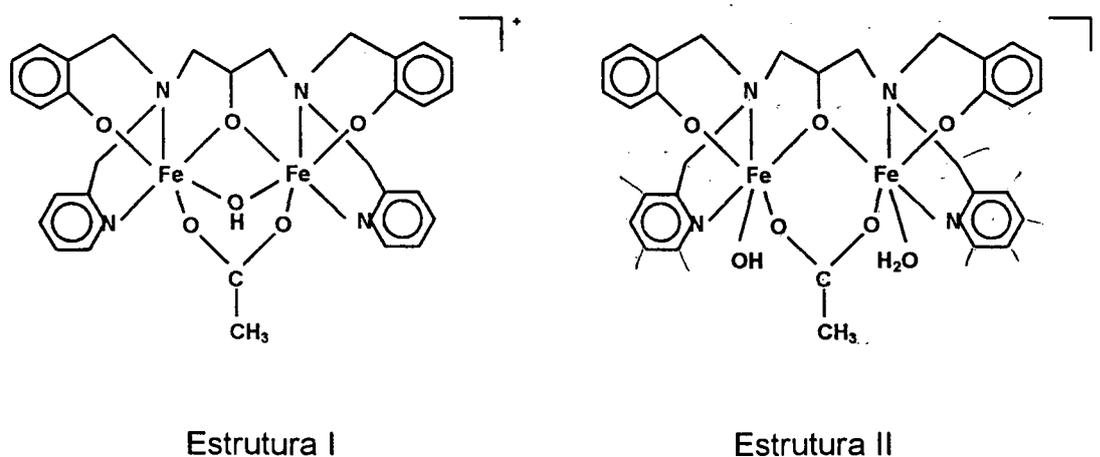


Figura 4.28: Estruturas propostas para o composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \text{ClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_1$ (7).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

O estudo das propriedades físico-químicas dos compostos mono- e binucleares de ferro, e dos compostos mononucleares de manganês sintetizados neste trabalho, fornece subsídios importantes para a compreensão da química destes metais, bem como de metaloproteínas que os contém como centros metálicos.

A seguir estão relacionadas as principais contribuições obtidas a partir destes compostos:

- Os ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN estabilizam o ferro em estados de oxidação elevados (+3), devido à presença de grupos fenolatos. Entretanto, os potenciais de redução $Fe(III)/Fe(II)$ dos compostos formados não são tão negativos devido à presença de grupos piridinas coordenados aos centros de ferro.

O potencial de redução determinado para a transferrina é de $-0,52$ V vs ENH, ou seja, bastante superior ao esperado frente à esfera de coordenação do ferro na estrutura resolvida para a lactoferrina (Figura 1.1). Entretanto, este potencial foi determinado em força iônica muito superior (2 M KCl) àquela encontrada em fluidos sanguíneos ($0,1$ M). Na força iônica de fluidos sanguíneos observou-se que o potencial de redução encontra-se acima de $-0,7$ V.⁽⁹⁾ O potencial de $-0,52$ V, portanto, não deve corresponder ao complexo de ferro formado com a transferrina, cuja estrutura foi resolvida.

- A comparação das estruturas dos compostos $[Fe(BBPEN)]^+$ (1) e $[Fe(BBPPN)]^+$ (2) demonstra que a substituição de um anel de cinco membros da etilenodiamina, por um de seis membros da 1,3-propanodiamina, fornece maior flexibilidade ao ligante para coordenação axial dos braços com grupos metilpiridil.

Os anéis de cinco membros formados pelos grupos metilpiridil são menos rígidos no $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$, e conseqüentemente, menos planares.

Como conseqüência, os comprimentos de ligações Fe-Npy são ligeiramente mais curtas em **(2)** por um deslocamento dos nitrogênios amínicos do plano equatorial da molécula, e as ligações Fe-Namina e Fe-Oph mais longas.

A diferença estrutural observada reflete-se na energia da TCLM fenolato $\rightarrow\text{Fe}(\text{III})$ mais baixa para o $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$, e no potencial redox Fe(III)/Fe(II) mais alto.

- Os espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$ confirmam os valores de $1-2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para os coeficientes de absorvidade molares, por grupo fenolato coordenado ao centro de ferro. Esta informação indica a presença de dois grupos fenolatos coordenados ao ferro na proteína transferrina.

Relativamente a outros compostos de coordenação, e à própria proteína, os compostos **(1)** e **(2)** apresentam bandas de TCLM em energias bastante baixas. Esta energia baixa pode ser explicada pela presença de uma carga positiva na molécula, a coordenação do centro de ferro por ligantes hexadentados, e a presença, nestes ligantes, de grupos metilpiridil, os quais são classificados como bases moles pela classificação de Pearson. Na proteína a presença de grupos mais duros (histidina e carboxilatos) desloca a energia da transição para energias mais altas (475 nm).

- O estabelecimento de uma relação linear entre a energia da banda de TCLM fenolato $\rightarrow\text{Fe}(\text{III})$ e o potencial redox Fe(III)/Fe(II) em compostos mononucleares de ferro só é possível para compostos em que se mantém constantes alguns fatores como, por exemplo, o número de pontos de coordenação dos ligantes (tri- ou hexadentados). Entretanto, observa-se que há uma tendência geral de aumento da energia de TCLM e diminuição do potencial

com o aumento do número de grupos fenolatos coordenados ao centro de ferro, ou seja, com o aumento da basicidade ou dureza do ligante.

- Compostos mononucleares de ferro(III) com simetria inferior à octaédrica podem apresentar espectros Mössbauer com linhas bastante alargadas devido ao desdobramento de campo zero ("ZFS") presente em sistemas d^5 (6A_1).

- Os ligantes H_2BBPEN e H_2BBPPN estabilizam o manganês na forma de Mn(III). A estabilidade dos complexos formados pode ser avaliada através das constantes de comproporcionamento $Mn(IV) + Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ calculadas ($3,5 \times 10^{14}$ e $5,8 \times 10^{17}$, respectivamente).

- O composto $[Mn(BBPEN)]^+$ apresenta comprimentos de ligações Mn-Npy 0,1 Å mais longas do que os compostos $[Fe(BBPEN)]^+$ e $[V(BBPEN)]^+$, devido à distorção tetragonal presente em sistemas d^4 (Jahn-Teller).

- Na estrutura do composto $[Mn(BBPEN)]^+$ observa-se que a coordenação axial dos braços formados pelos grupos metilpiridil impede uma maior distorção tetragonal da molécula. As ligações Mn-Npy estão extendidas a um máximo com formação de anéis de cinco membros praticamente planares.

- Os compostos $[Mn(BBPEN)]^+$ e $[Mn(BBPPN)]^+$ apresentam potenciais Mn(IV)/Mn(III) bastante elevados. Deve ser ressaltada a importância do estudo de potenciais de compostos modelos de manganês, visto que no PSII um complexo de quatro átomos de manganês (CEO), nas formas Mn(IV) e Mn(III), é responsável pela oxidação da água com produção de O_2 . O potencial deste complexo deve ser, portanto, superior ao de oxidação da água (+0,82 V vs ENH).

- O composto $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{BBPEN})]^{2+}$, gerado eletroquimicamente, apresenta um espectro de RPE rômico. Este espectro é distinto do observado para a maioria dos compostos de Mn(IV), nos quais observam-se distorções axiais.

- Os compostos binucleares de ferro com o ligante $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ apresentam espectros eletrônicos similares aos observados para as proteínas FAP's. O composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$ (**5**) apresenta uma variação espectral, com a redução Fe(III)Fe(III)/Fe(III)Fe(II), de 568 nm para 484 nm. Este comportamento é similar ao observado para a FAP, onde observa-se um deslocamento de 550 nm para 510 nm.

Como na proteína não observa-se um decréscimo significativo do coeficiente de absorvidade molar. Na proteína este fato é justificado com a possível coordenação dos dois grupos tirosinatos ao centro não redutível. No composto (**5**), entretanto, atribuímos este comportamento à sobreposição das bandas TCLM fenolato \rightarrow Fe(III) e TCML Fe(II) \rightarrow piridina. Esta atribuição é feita também para outros compostos com centros Fe(II)Fe(II) descritos na literatura⁽⁹⁰⁾ e para os compostos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPEN})]$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPPN})]$. A possibilidade desta atribuição deve ser considerada para a FAP, com modificação da estrutura proposta.

- O composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$ (**5**) apresenta um acoplamento antiferromagnético leve entre os átomos de ferro ($-J = 13,7 \text{ cm}^{-1}$). Existe bastante controvérsia sobre o valor de J observado na forma oxidada da FAP. Witzel,⁽¹⁴⁾ entretanto, encontra um valor entre $-J = 10 - 20 \text{ cm}^{-1}$, o qual assemelha-se ao observado em (**5**). Compostos com pontes μ -alcóxido, μ -hidróxido e μ -fenóxido apresentam valores de J nesta faixa, o que indicaria a presença de uma ponte μ -hidróxido na proteína. Esta proposição é mais coerente visto que nenhuma evidência para ponte μ -oxo foi encontrada em medidas de EXAFS.

- O potencial de redução Fe(III)Fe(III)/Fe(III)Fe(II) para a uteroferrina (+0,37 V vs ENH) é bastante superior ao observado para os compostos **(5)** e **(6)**. A maior facilidade de redução da proteína poderia ser justificada pela coordenação de grupos tirosinatos a apenas um dos centros de ferro, facilitando a redução do outro centro. A coordenação de um grupo fenolato a cada um dos átomos de ferro nos compostos **(5)** e **(6)** desloca negativamente os potenciais e aproxima as ondas, reduzindo assim a constante de estabilidade da forma Fe(III)Fe(II).

- Os espectros Mössbauer observados para os compostos **(5)** e **(6)** apresentam dois centros distintos de ferro, assim como é observado para a proteína FAP. Entretanto, a assimetria observada nestes compostos tem origem em diferentes modos de coordenação dos ligantes, quando na proteína a assimetria é originada em esferas de coordenação distintas para os dois centros de ferro.

O espectro eletrônico da proteína FAP apresenta uma dependência acentuada do pH, com variações de 536 nm em pH = 5 para 547 nm em pH acima de 6. O composto **(5)** apresenta um comportamento muito similar, com variações de 568 nm para 509 nm em pH básico. A variação no composto **(5)**, entretanto, é bem mais acentuada, sendo que propõe-se a hidrólise de uma ponte μ -acetato. Um mecanismo muito similar é proposto por Witzel⁽¹⁴⁾ (Esquema 3 - Capítulo 1 - item 1.1.1.b), onde em pH ácido observa-se a saída do grupo -OH e a coordenação do fosfato como ponte.

- As variações de comportamentos espectral e eletroquímico do composto **(5)**, frente à adição de trietilamina, correspondem ao comportamento do composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ **(7)** sintetizado em presença de excesso de trietilamina. Sua análise elementar indica as proposições de estruturas apresentadas na figura 4.28.

- Nos cátions $[\text{Fe}(\text{BBPEN})]^+$, $[\text{Mn}(\text{BBPEN})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BBPPN})]^+$ observa-se a preferência por coordenação equatorial de anéis de seis membros já citada na literatura.^(59,60) Observa-se também a preferência dos grupos fenolatos por uma coordenação cis.

- Em todos os compostos com os ligantes H_2BBPEN , H_2BBPPN e $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ observa-se transferências de carga fenolato \rightarrow metal em energias bastante baixas frente a outros compostos descritos na literatura. Este fato demonstra a natureza especial dos ligantes, nos quais estão presentes grupos duros (fenolatos) e moles (piridinas).

Abreviações:

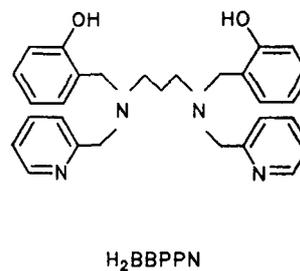
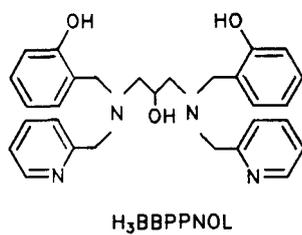
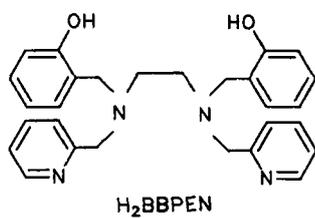
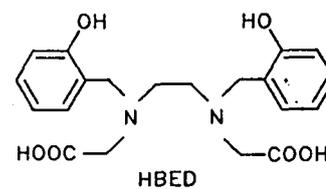
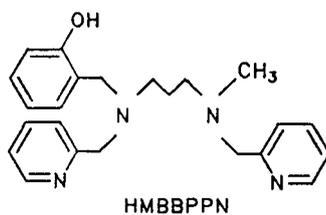
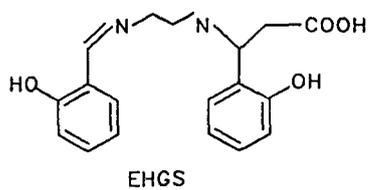
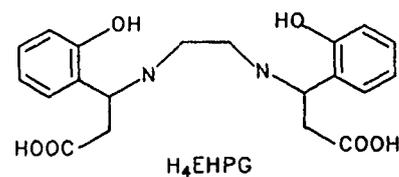
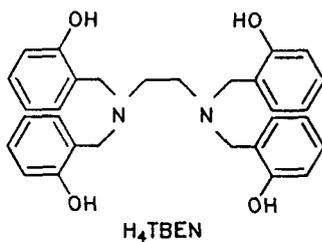
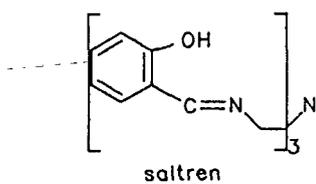
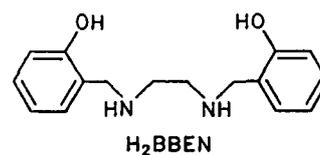
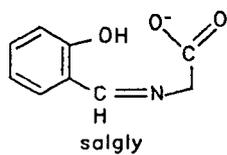
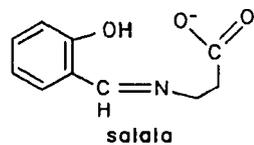
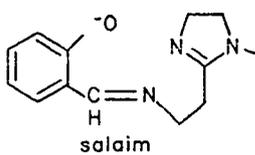
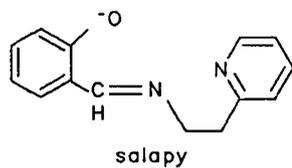
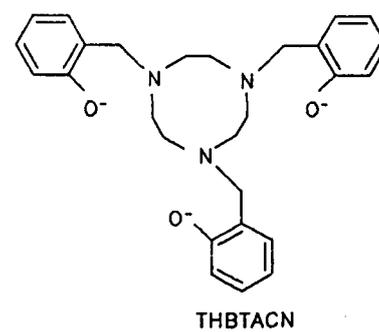
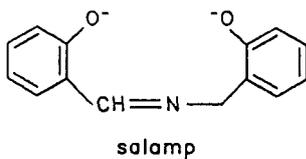
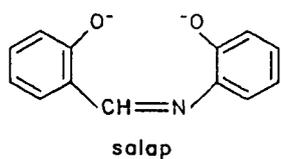
Ag/AgCl	eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
A_i	absorbância nos equilíbrio intermediários
als	N-acetato-salicilidenoimino
A_{oxi}	absorbância da espécie totalmente oxidada
A_{red}	absorbância da espécie totalmente reduzida
BHBB	1,2-bis(2-hidroxamido)benzeno
BHBE	N,N'-bis(2-hidroxiamido)-1,2-etilenodiamina
HB(pz) ₃	hidrotris(pirazoil)borato
Bu ₄ NBF ₄	tetrafluorborato de tetrabutilamônio
Bu ₄ NPF ₆	hexafluorfosfato de tetrabutilamônio
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
CEO	complexo de evolução de oxigênio (PSII)
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
EHGS	N-[2-((o-hidroxifenil)glicino)etil]salicilideneimina
EHPG	N,N'-etilenebis((o-hidroxifenil)glicinato)
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
EtOH	etanol
3-EtO-salAPA	(1-(3-etoxi(salicilidenoimino))-3-(N-azaciclopropano))propano
3-EtO-salen	N,N'-etilenebis(3-etoxisalicilideneimina)
EXAFS	estrutura fina estendida de absorção de raios-X
$E_{1/2}$	potencial de oxiredução obtido na voltametria cíclica
$E^{o'}$	potencial de oxiredução
ϵ_T	constante dielétrica de solventes
F	intensidade de banda forte

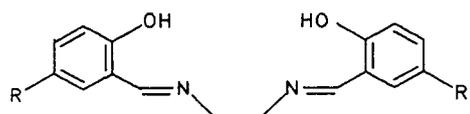
FAP's	fosfatases ácidas púrpuras
f_c	função de corrente
Fc ⁺ /Fc	par redox ferroceno/ferrocínio
H ₂ BBEN	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina
H ₂ BBPEN	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)etilenodiamina
H ₂ BBPMP	2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)-amino-metil]-4-metilfenol
H ₂ BBPPN	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diaminopropano
H ₃ BBPPNOL	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diamino-2-hidroxiopropano
HBED	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina-N,N'-diacetato
HDP	(2-hidroxibenzil)bis(2-metilpiridil)amina
HMBPPN	N-metil-N'-(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-propanodiamina
H ₂ MPP	2-(5-metilpirazolil-3-il)fenol
¹ H RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
H ₄ TBEN	N,N',N,N'-tetrakis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina
Im	imidazol
Ip _a	corrente de pico anódica
Ip _c	corrente de pico catódica
IR	espectroscopia infravermelho
J	constante de acoplamento magnético
LBzim	2,6-bis[(bis(2-metilbenzimidazolil)amino)metil]-4-metilfenol
Lpy	2,6-bis[(bis(2-metilpiridil)amino)metil]-4-metilfenol
M	intensidade de banda média
MB	magneton de Bohr
MeCN	acetona nitrila

MeOH	metanol
Me ₃ TACN	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano
μ _{ef.}	momento magnético efetivo
NADP	nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato
NH ₄ PF ₆	hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
NEt ₃	triethylamina
2-OH-SALPN	N,N'-bis(2-droxibenzil)-2-ol-1,3-propanodiimina
5-Ph-imd	5-fenil-imidazol
PhCSNMeO	clorobis(N-metilbenzotiohidroxamato)
PQ	plastoquinona
PQH ₂	plastohidroquinona
PSI	fotossistema I
PSII	fotossistema II
Q _a	carga aplicada na coulometria
RPE	ressonância paramagnética eletrônica
SALADHP	1,3-dihidroxi-3-metil-2-(salicilidenoimino)propano
SALAHP	1-hidroxi-3-(salicilidenoimino)propano
salaim	4-(2-N-salicilideneaminoetil)imidazolato
salala	N-salicilidenealaninato
salamp	o-N-salicilideneaminametilfenolato
salap	o-N-salicilideneaminofenolato
salapy	2-(2-N-salicilideneamino)piridinato
salgly	N-salicilidene-glicinato
saltren	tris(2-N-salicilideneaminoetil)amina
salen	N,N'-etilenebis(salicilideneimina)
SALENCY	N,N'-bis(2-hidroxi-benzil)-1,2-diaminociclohexano
SCE	eletrodo saturado de calomelano

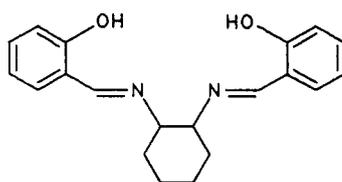
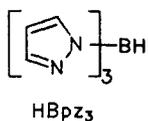
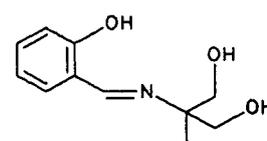
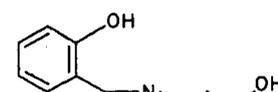
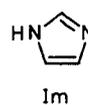
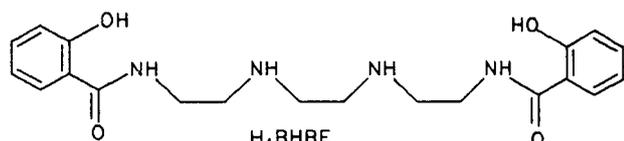
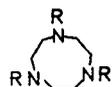
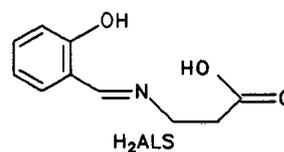
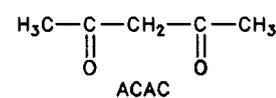
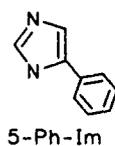
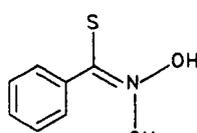
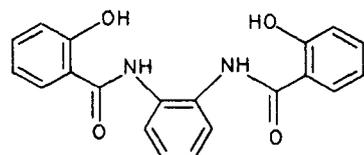
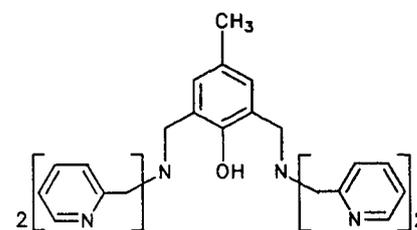
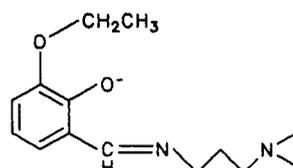
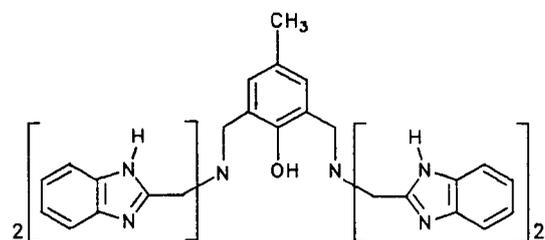
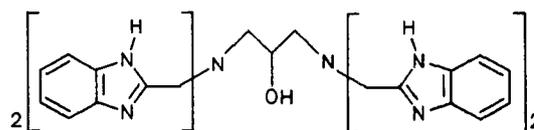
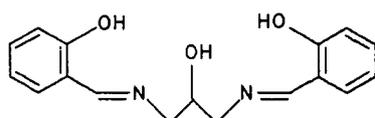
SOD	superóxido dismutase
TCLM	transferência de carga ligante →metal
TCML	transferência de carga metal →ligante
THBTACN	1,4,7-tris(5-t-buil-2-hidroxibenzil)-1,4,7-triazaciclononano
THF	tetrahidrofurano
TZIMPN	N,N',N,N'-tetrakis(2-metilbenzimidazoil)-2-ol-1,3-propanodiamina
XAS	estrutura fina de absorção de raios X
XAES	estrutura fina extendida de absorção de raios X
ZFS	desdobramento de campo zero ("zero field splitting")
ΔE_p	diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
Λ_M	condutividade molar

Estrutura dos ligantes citados:





R=H, H₂salen
R=OMe, 3-MeO-salen

H₂SALENCYH₂SALADHPH₂SALAHHPMe₃TACN, R=CH₃

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. OCHIAI, E.-i. Bioinorganic Chemistry - An Introduction. Boston: Allyn and Bacon, 1977.
2. LIPPARD, Stephen J. Oxo-bridged polyiron centers in biology and chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.27, p.344-361, 1988.
3. KAIM, W.; SCHWERDERSKI, B. Bioanorganische Chemie. Stuttgart: B.G. Teubnar Stuttgart, 1991.
4. EGAN, Timothy J.; ROSS, David C.; PURVES, Langley R.; ADAMS, Paul A. Mechanism of iron release from human serum C-terminal monoferric transferrin to pyrophosphate: kinetic discrimination between alternative mechanisms. Inorg. Chem., v.31; p.1994-1998, 1992.
5. BAKER, Edward N.; ANDERSON, Bryan F.; BAKER, Heather M.; HARIDAS, M.; NORRIS, Gillian E.; RUMBALL, Sylvia V.; SMITH, Clyde A. Metal and anion binding sites in lactoferrin and related proteins. Pure & Appl. Chem., v.62, p.1067-1070, 1990.
6. ANDERSON, B.F., BAKER, J.M., DODSON, E.J., NORRIS, G.E., RUMBALL, S.V., WATERS, J.M., BAKER, E.N. Structure of human lactoferrin at 3.2 Å resolution. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v.84, p.1769-1773, 1987.

7. KRETCHMAR, Suzanne A.; REYES, Zelideth E.; RAYMOND, Kenneth N. The spectroelectrochemical determination of the reduction potential of diferric serum transferrin. Biochim. Biophys. Acta, v.956; p.85-94, 1988.
8. VINCENT, John B., OLIVER-LILLEY, Gay L., AVERILL, Bruce A. Proteins containing oxo-bridged dinuclear iron centers: a bioinorganic perspective. Chem. Rev., v.90, p.1447-1467, 1990.
9. AVERILL, Bruce A. , DAVIS, James C., BURMAN, Sudhir, ZIRINO, Teresa, SANDERS LOEHR, Joann, LOEHR, Thomas M., SAGE, J. Timothy, DEBRUNNER, Peter G. Spectroscopic and magnetic studies of the purple-acid phosphatase from bovine spleen. J. Am. Chem. Soc., v.109, p.3760-3767, 1987.
10. BAILEY, Susan; EVANS, Robert W.; GARRAT, Richard C.; GORINSKY, Beatrice; HASNAIN, Samar; HORSBURGH, Christopher; JHOTI, Harren; LINDLEY, Peter F.; MYDIN, Assanah; SARRA, Robert; WATSON, John L. Molecular structure of serum transferrin at 3.2 Å resolution. Biochemistry, v.27, p.5804-5812, 1988.
11. AINSCOUGH, Eric W. , BRODIE, Andrew M., PLOWMAN, Jeffrey E., BROWN, Kevin L. , ADDISON, Anthony W., GAINSFORD, A. Ross. Small molecule analogues for the specific iron-binding site of lactoferrin: A single-crystal X-ray structure of bis (methanol) bis [2- (5-methylpyrazol -3 -yl) phenolato] iron(III) nitrate - methanol and spectroscopic studies on iron(III) phenolate complexes. Inorg. Chem., v.19, p.3655-3663, 1980.

12. QUE, Jr., Lawrence; TRUE, Anne E. Dinuclear iron- and manganese-oxo sites in biology. Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry, v.38, p.149-164, 1990.
13. DIETRICH, Markus; MÜNSTERMANN, Dieter; SUERBAUM, Hildegard; WITZEL, Herbert. Purple acid phosphatase from bovine spleen. Interactions at the active site in relation to the reaction mechanism. Bar. J. Biochem., v.199, p.105-113, 1991.
14. KAUZLARICH, S.M.; TEO, B.K.; ZIRINO, T.; BURMAN, S.; DAVIS, J.C.; AVERILL, B.A. X-ray absorption studies of the purple acid phosphatase from beef spleen. Inorg. Chem., v.25, p.2781-2785, 1986.
15. SCARROW, Robert C.; PYRZ, Joseph W.; QUE Jr., Lawrence. NMR Studies of the dinuclear iron site in reduced uteroferrin and its oxoanion complexes. J. Am. Chem. Soc., v.112, p.657 -665, 1990.
16. LAUFFER, Randall B.; ANTANAITIS, Bradley C.; AISEN, Philip; QUE Jr., Lawrence. ¹H NMR Studies of porcine uteroferrin. J. Biol. Chem., v.258, p.14212-14218, 1983.
17. DEBRUNNER, Peter G.; HENDRICH, Michael P.; JERSEY, John D.; KEOUGH, Dianne T.; SAGE, J. Timothy; ZERNER, Burt. Mössbauer and EPR study of the binuclear iron centre in purple acid phosphatase. Biochim. Biophys. Acta., v.745, p.103-106; 1983.
18. WANG, Dan Li; HOLZ, Richard C.; DAVID, Sheila.; QUE Jr., Lawrence; STANKOVICH, Marian T. Electrochemical properties of the diiron core of uteroferrin and its anion complexes. Biochemistry, v.30, p.8187-8194, 1991.

19. YAN, Shiping; QUE Jr., Lawrence; TAYLLOR, Lucille F.; ANDERSON, Oren P. A model for the chromoforic site of purple acid phosphatases. J. Am. Chem. Soc., v.110, p.5222-5224, 1988.
20. WIEGHARDT, Karl. The active sites in manganese - containing metalloproteins and inorganic model complexes. Ang. Chem. Int. Ed. Engl., v.28, p.1153-1172, 1989.
21. COLEMAN, W. M., TAYLOR, L. T. Dioxigen Reactivity -Structure Correlations in Manganese(II) Complexes. Coordination Chemistry Reviews, v.32, p.1-31, 1980.
22. SIVARAJA, M., PHILO, J.S., LARY, J., DISMUKES, G.C. Photosynthetic Oxygen Evolution: Changes in Magnetism of the Water-Oxidizing Enzyme. J. Am. Chem. Soc., v.111, p.3221-3225, 1989.
23. RENGER, Gernot . Biological Exploitation of Solar Energy by Photosynthetic Water Splitting. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.26, p.643-660, 1987.
24. MURATA, N., MIYAO, M., MATSUNAMI, H., KUWABARA, T. Stoichiometry of Components in the Photosynthetic Oxygen Evolution System of Photosystem II Particles prepared with Triton X-100 from Spinach Chloroplasts. Biochimica et Biophysica Acta, v.765, p.363-369, 1984.
25. JOLIOT, P., JOLIOT, A., BOUGES, B., BARBIERI, G. Studies of System II Photocenters by comparative measurements of Luminescence, Fluorescence, and Oxygen Emission. Photochem. Photob., v.14, p.287-305, 1971.

26. KOK, B., FORBUSH, B., McGLOIN, M. Cooperation of charges in Photosynthetic O₂ Evolution - I. A linear four step mechanism. Photochem. Photob., v.11, p.457-475, 1970.
27. PROSERPIO, Davide M.; HOFFMANN, Roald; DISMUKES, G. Charles. Molecular mechanism of photosynthetic oxygen evolution: a theoretical approach. J. Am. Chem. Soc., v.114, p.4374-4382, 1992.
28. BRUDVIG, Gary W.; THORP, H. Holden; CRABTREE, Robert H. Probing the mechanism of water oxidation in photosystem II. Acc. Chem Res., v.24, p.311-316, 1991.
29. SIRINIVASAN, A.N., SHARP, R.R. Flash induced enhancements in the proton NMR relaxation rate of Photosystem II: response to flash trains of 1-5 flashes. Biochim. Biophys. Acta, V.851, p.369, 1986.
30. KIRBY, J.A., ROBERTSON, A.S., SMITH, J.P., THOMPSON, A.C., COOPER S.R., KLEIN, M.P. . State of Manganese in the Photosynthetic Apparatus. 1. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies on Chloroplasts and Di- μ -oxo-Bridged Dimanganenese Model Compounds. J. Am. Chem. Soc., v.103, p.5529-5537, 1981.
31. PENNER-HAHN, James E. ,FRONKO, Richard M., PECORARO,Vincent L.,YOCUM, Charles F. ,BETTS, Scott D., BOWLBY, Neil R. Structural Characterization of the Manganese Sites in the Photosynthetic Oxygen Envolving Complex Using X-Ray Absorption Spectroscopy. J.Am.Chem. Soc., v.112, p.2549-2557, 1990.
32. CHAN, Michael K.; ARMSTRONG, William H. Support for a dimer of di- μ -oxo dimers model for the photosystem II manganese aggregate. Synthesis

- and properties of $[\text{Mn}_2\text{O}_2]_2(\text{tphpn})_2(\text{ClO}_4)_4$. J. Am. Chem. Soc., v.113, p.5055-5057, 1991.
33. VINCENT, J.B., CHRISTOU, G. A molecular "Double-Pivot" mechanism for water oxidation. Inorg. Chim. Acta, v.137, p.L41-L43, 1987.
34. CHAN, Michael K.; ARMSTRONG, William H. Tetranuclear manganese-oxo complex with 2.7 Å Mn ...Mn separation and intramolecular $\text{H}_2\text{O} \cdots (\mu\text{-O})$ hydrogen - bonded contacts: $[\text{Mn}_4\text{O}_2]_2(\text{tphpn})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO})_2(\text{CF}_3\text{SO})_3$. Possible mode for binding of water at the active site of the oxygen-evolving complex in photosystem II. J. Am. Chem. Soc., v.112, p.4985-4986, 1990.
35. KIRK, Martin L.; CHAN, Michael K.; ARMSTRONG, William H.; SOLOMON, Edward I. Ground-state electronic structure of the dimer-of-dimers complex $[\text{Mn}_4\text{O}_2]_2(\text{tphpn})_2^{4+}$: potential relevance to the photosystem II water oxidation catalyst. J. Am. Chem. Soc., v.114, p.10432-10440, 1992.
36. LAWRENCE, Glen D., SAWYER, Donald T. The Chemistry of Biological Manganese. Coordination Chemistry Reviews, v.27, p.173-193, 1978.
37. NISHIDA, Yuzo; WATANABE, Izumi; UNOURA, Kei. Model compounds for Fe- or Mn- containing SOD and their SOD- like function. Chem. Lett., p.1517-1520, 1991.
38. QUE Jr., Lawrence; TRUE, Anne E. Dinuclear Iron - and Manganese-oxo sites in Biology. Progress Inorg. Chem. Bioinorganic Chemistry, v.38, p.166-184, 1990.

39. BOSSEK, Ursula; SAHER, Markus; WEIHERMÜLLER, Thomas; WIEGHARDT, Karl. Asymmetric mixed valence manganese complexes containig the $[\text{Mn(III)}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeCO}_2)\text{Mn(IV)}]^{2+}$ core and their catalase reactivity. J. Chem. Soc. Chem. Commun.; p.1780-1782, 1992.
40. KONO, Yasuhisa, FRIDOVICH, Irwin. Isolation and Characterization of the Pseudocatalase of *Lactobacillus plantarum*. J. Biol. Chem., v.258, p. 6015-6019, 1983.
41. MATHUR, P.; CROWDER, M.; DISMUKES, G.C. Dimanganese complexes of a septadentate ligand. Functional analogues of the manganese pseudocatalase. J. Am. Chem. Soc., v.109, p.5227-5233, 1.987.
42. LARSON, Erlund J.; PECORARO, Vincent L. Catalytic desproportionation of hydrogen peroxide by $[\text{Mn(IV)}(\mu_2\text{-O})(\text{SALPN})]_2$ J. Am. Chem. Soc., v.113, p.7809-7810, 1991.
43. HARTKAMP, Heinrich. Z. Anal. Chem., v.171, p.262, 1959.
44. BARD, Allen Jr., FAULKNER, Larry R. Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons, 1980.
45. KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Ed. Marcel Dikker, Inc. New York, p.64.
46. NICHOLSON, R.S.; CHAIN, J. Theory of stationary electrode polarography. Anal. Chem., v.36, p.706, 1964.

47. DEANGELIS, T.P.; HEINEMAN, W.P. An electrochemical experiment using an optically transparent thin layer electrode. Journal of Chemical Education, v.53, p.594, 1976.
48. CECCATO, Augusto Suzin. Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
49. MELO, Maurício A.C. de, Estudo de complexos modelo bioinorgânicos por espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe , Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
50. NEVES, Ademir; CECCATO, Augusto S.; ERTHAL, Sueli M.D.; VENCATO, Ivo; NUBER, Bernard; WEISS, J. A new N,O - donor hexadentate ligand and its first vanadium (III) complex. Inorg. Chim. Acta, v.187, p.119-121, 1991.
51. NEVES, Ademir; ERTHAL, Sueli M.D.; VENCATO, Ivo; CECCATO, Augusto S.; MASCARENHAS, Yvonne P.; NASCIMENTO, Otaciro R.; HÖRNER, Manfredo; BATISTA, Alzir A. Synthesis, crystal structure, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the new manganese (III) complex $[\text{Mn(III)(BBPEN)]PF}_6$. [H_2BBPEN = N,N'- bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'- bis(2-methylpyridyl) ethylenediamine]. Inorg. Chem., v.31, p.4749-4755, 1992.
52. DIEHL, H.; HACH, C.C.; BAILAR Jr., John C. Bis (N,N'-disalicylaethylenediamine)- μ -aquodicobalt(II). Inorg. Synth., v.3, p.196-201, 1950.

53. FUNKE, A.; FOURNEAU, J.P.; Bulletin de la Societe Chimique de France, v.9, p.806, 1942.
54. NEVES, Ademir; ERTHAL, Suelli M.D.; DRAGO, Valderes; GRIESAR, Klaus; HAASE, Wolfgang. A new N,O - donor binucleating ligand and its first iron(III) complex as a model for the purple acid phosphatases. Inorg. Chim. Acta, v.197, p.121-124, 1992.
55. BELLAMY, L.J. The infrared spectra of complex molecules. 3a. Ed., v.1, London: Chapman and Hall, 1975.
56. AUERBACH, Ulf; ECKERT, Uwe, WIEGHARDT, Karl , NUBER, Bernhard, WEISS, Johannes. Synthesis and Coordination Chemistry of the hexadentate ligands 1,4,7 - Tris (2-hydroxybenzyl) - 1,4,7 - triazacyclononane (H₃L¹) and 1,4,7 - Tris (3-tert -butyl -2 -hydroxybenzyl) - 1,4,7 - triazacyclononane (H₃L²). Crystal structures of [HL¹ Cu^{II}] and [L²Fe^{III}]acacH. Inorg. Chem., v.29, p.938-944, 1990.
57. GEARY, W.J. Characterization of coordination compounds. Coord. Chem. Rev., v.7, p.81-122, 1971.
58. GABER, Bruce P., MISKOWSKI, Vincent, SPIRO, Thomas G. Resonance raman scattering from iron(III)- and copper(II)- transferrin and an iron(III) model compound. A spectroscopic interpretation of the transferrin binding site. J. Am. Chem. Soc., v.96, p.6868-6873, 1974.
59. CARRANO, Carl J. , SPARTALIAN, K., APPA RAO, G.V.N., PECORARO, Vincent L., SUNDARALINGAN, M. The iron(III) complex of N - [2- ((o-hidroxyphenyl) glycino) ethyl] salicylideneimine. A model complex for the

iron(III) environment in the transferrins. J. Am. Chem. Soc., v.107, p.1651- 1658, 1985.

60. LARSEN, Scott K., JENKINS, Bruce G., MEMON, Nasim G., LAUFFER, Randall B. Structure-Affinity Relationships in the Binding of Unsubstituted Iron Phenolate Complexes to Human Serum Albumin. Molecular Structure of Iron(III) N,N'- Bis (2-hydroxybenzyl) ethylenediamine-N,N'- diacetate. Inorg. Chem., v. 29, p. 1147-1152, 1990.
61. KENNEDY, Brendan J.; MCGRATH, Anthony C.; MURRAY, Keith S.; SKELTON, Brian W.; WHITE, Allan H. Variable - temperature magnetic, spectral, and X-ray crystallographic studies of "spin-crossover" iron(III) schiff-base-lewis-adducts. Influence of noncoordinated anions on spin-state interconversion dynamics in [Fe(salen)(imd)₂]Y species (Y=ClO₄, BF₄, PF₆, BPh₄; imd=imidazole). Inorg. Chem., v.26, p.483-495, 1987.
62. CONTI, Andrew J.; CHADHA, Raj K.; SENA, Kathlyn M.; RHEINGOLD, Arnold L.; HENDRICKSON, David N. Dynamics and phase transitions in spin-crossover complexes: x-ray structures and basic crossover phenomena in the solvate series [Fe(3-OEt-SalAPA)₂]ClO₄. Inorg. Chem., v.32, p.2670-2680, 1993.
63. LEVER, A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. New York: Elsevier, 1984. (a)p.240-242; (b)p.329-332; (c)p.208-210; (d)p.436-438.
64. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H. Inorganic Chemistry, 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 1990.

65. RAMESH, Krishnamoorthi; MUKHERJEE, Rabindranath. 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.
66. PYRZ, Joseph, ROE, Lawrence A., STERN, Lawrence J., QUE, Lawrence, Jr. Model Studies of Iron-Tyrosinate Proteins. J. Am. Chem. Soc., v. 107, p. 614-620, 1985.
67. PATCH, Marianne G., SIMOLO, Kenneth P., CARRANO, Carl J. Evaluation of iron(III) N,N' - ethylenebis (o-hidroxyphenyl) glycinate) as a model for the iron binding site in the transferrins. Inorg. Chem., v.22, p.2630-2634, 1983.
68. KENNEDY, Brendan J.; BRAIN, Gavin; HORN, Ernst; MURRAY, Keith S.; SNOW, Michael R. Structural and electronic properties of six-coordinated mixed aquo (imidazole) iron(III) schiff-base complexes. Crystal structure of [Fe(3-MeO-salen)(5-Ph-imd)(H₂O)]BPh₄. Inorg. Chem., v.24, p.1647-1653, 1985.
69. BERRY, Kevin J.; CLARK, Paul E.; MURRAY, Keith S.; RASTON, Colin L.; WHITE, Allan H. Structure, magnetism, and mössbauer spectrum of the five-coordinated complex chlorobis (N-methylbenzothiohydroxamato) iron(III). Inorg. Chem., v.22, p.3928-3934, 1983.
70. BLUME, M. Temperature dependent spin-spin relaxation times: application to the Mössbauer spectra of ferric hemin. Phys. Rev. Lett., v.18, p.305-308, 1967.
71. BONADIES, JOseph A.; KIRK, Martin L.; LAH, Myoung Soo; KESSISSOĞLOU, Dimitri P.; HATFIELD, WEilliam E.; PECORARO,

- Vincent L. Structurally diverse manganese(III) schiff base complexes: chains, dimers, and cages. Inorg. Chem., v.28, p.2037-2044, 1989.
72. OKI, Aderemi R.; HODGSON, Derek J. Synthesis, characterization and catalytic properties of manganese(III) schiff base complexes. Inorg. Chim. Acta, v.170, p.65-73, 1990.
73. BHULA, Rajumati; COLLIER, Susan; ROBINSON, Ward T.; WEATHERBURN, David C.; Complexes of the ligand 1,5,8,12-tetraazadodecane (3,2,3-tet) with manganese(III) and with a valence-trapped manganese(III)/manganese(IV) hexanuclear array. Crystal and molecular structures of [trans-Mn(3-IOBz)₂(3,2,3-tet)]ClO₄ and [Mn₆(3,2,3-tet)₄O₂(OAc)₃]₅·2H₂O·4C₄H₈O. Inorg. Chem., v.29, p.4027-4032, 1990.
74. BERTONCELLO, Karen; FALLON, Gary D.; MURRAY, Keith S. Synthesis and structure of tretadentate amido-ohenolate manganese(III) complexes: precursors for high-valent manganese chelate complexes. Inorg. Chim. Acta., v.174, p.57-60, 1990.
75. HUHEEY, James E. Química Inorganica - Principios de estructura y reactividad. 2.ed.México: Harla, 1981.
76. PATCH, Marianne G.; SIMOLO, Kenneth P.; CARRANO, Carl J. The cobalt(III), chromium(III), copper(II) and manganese(III) complexes of ethylenebis- ((o-hydroxyphenyl) glycine): models for metallotransferrins. Inorg. Chem., v.21, p.2972-2977, 1982.
77. LI, Xinhua; PECORARO, Vincent L. Stewise, metal-assisted decarboxylation promoted by manganese: reactivity reallionschip between manganese and vanadium. Inorg. Chem., v.28, p.3403-3410, 1989.

78. CHANDRA, Swapan Kumar; BASU, Partha, RAY, Debashis; PAL, Samudranil; CHAKRAVORTY, Animesh. A family of mononuclear manganese(IV) complexes: a $Mn(IV)O_4N_2$ sphere assembled via phenolate-imine-carboxylate coordination. Inorg. Chem., v.29, p.2423-2428, 1990.
79. CHANDRA, Swapan Kumar; CHOUDHURY, Suranjan Bhanja; RAY, Debashis; CHAKRAVORTY, Animesh. Manganese(IV)-amide binding: structural characterization and redox stability of a hexadentate complex. J. Chem. Soc. Chem. Commun., p.474-475, 1990.
80. KESSISSOPOULOU, Dimitris P.; LI, Xinhua; BUTLER, William M.; PECORARO, Vincent L. Mononuclear manganese(IV) complexes of hydroxyl-rich schiff base ligands. Inorg. Chem., v.26, p.2487-2492, 1987.
81. CHANDRA, Swapan Kumar; CHAKRAVORTY, Animesh. Two manganese(IV) complexes with isomeric $Mn(IV)O_4N_2$ spheres incorporating hexadentate amide-amine-phenolate coordination. Inorg. Chem., v.31, p.760-765, 1992.
82. HARTMAN, JudithAnn R., RARDIN, R. Lynn, CHAUDHURI, Phalguni, POHL, Klaus, WIEGHARDT, Karl, NUBER, Bernhardt, WEISS, Johannes, PAPAETHYMIU, Georgia C., FRANKEL, Richard B., LIPPARD, Stephen J. Synthesis and characterization of (μ -hydroxo) bis (μ -acetato) diiron (III) and (μ -oxo) bis (μ -acetato) diiron(III) 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes as models 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.
83. ARMSTRONG, William H.; SPOOL, Alan; PAPAETHYMIU, Georgia C.; FRANKEL, Richard B.; LIPPARD, Stephen J. Assembly and

- characterization of an accurate model for the diiron center in hemerythrin. J. Am. Chem. Soc., v.106, p.3653-3667, 1984.
84. SUZUKI, Masatatsu; OSHIO, Hiroki; UEHARA, Akira; ENDO, Kazutoyo; YANAGA, Makoto; KIDA, Sigeo; SAITO, Kazuo. Synthesis and characterization of dinuclear high-spin iron(II,III) and (III,III) complexes with 2,6 - bis [bis (2 - benzimidazol - methyl) - aminomethyl] - 4 - methylphenolate (1-). Bull. Chem. Soc. Jpn., v.61, p.3907-3913, 1988.
85. CAMPBELL, V.D.; PARSONS, E.J.; PENNINGTON, W.T. Diiron and dicobalt complexes of a phenolate-bridged binucleating ligand with mixed phenolate and pyridine podands. Inorg. Chem., v.32, p.1771-1778, 1993.
86. CHEN, Qihao, LYNCH, JohnB., GOMEZ-ROMERO, Pedro, BEN-HUSSEIN, Ahmed, JAMESON, Geoffrey B. , O'CONNOR, Charles J., QUE, Lawrence Jr. Iron-oxo aggregates. Binuclear and tetranuclear complexes of N,N,N',N'- tetrakis (2-benzimidazolmethyl) -2 -hydroxy -1,3 -diaminopropane. Inorg. Chem., v.27, p.2673-2681, 1988.
87. SUZUKI, Masatatu; UEHARA, Akira; OSHIO, Hiroki; ENDO, Kazutoyo; YANAGA, Makoto; KIDA, Sigeo; SAITO, Kazuo. Synthesis and characterization of dinuclear high-spin iron(II,III) and (III,III) complexes with a binucleating ligand 2,6-bis[bis(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenolate(1-). Bull. Chem. Soc. Jpn., v.60, p.3547-3555, 1987.
88. SCHEPERS, Klaus; BREMER, Bernd; KREBS, Bernd; HENKELL, Gerald; ALTHAUS, Erika; MOSEL, Bernd; MÜLLER-WARTMUTH, Werner. Zn(II)Fe(III) and Fe(II)Fe(III) complexes containing a novel (μ -phenoxo)bis(μ -diphenylphosphato)-dimetal(II,III) core as a model

- complexes for active sites of purple phosphatases. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., v.29, p.531-532, 1990.
89. NEVES, Ademir; BRITO, Marcos A. de; VENCATO, Ivo; DRAGO, Valderes; GRIESAR, Klaus; HAASE, Wolfgang; MASCARENHAS, Yvonne. Synthesis, crystal structure and properties of a new binuclear iron(III) complex as a model for the purple acid phosphatases. Inorg. Chim. Acta., v.214, p.5-8, 1993.
90. BOROVIK, A.S.; PAPAETHYMIU, Vasilios; TAYLOR, Lucille F.; ANDERSON, Oren P.; QUE Jr., Lawrence. Models for iron-oxo proteins. Structures and properties of Fe(II)Fe(III), Zn(II)Fe(III), and Fe(II)Ga(III) complexes with (μ -phenoxo)bis(μ -carboxylato)dimetal cores. J. Am. Chem. Soc., v.111, p.6183-6195, 1989.
91. BREMER, Bernd; SCHEPERS, Klaus; FLEISCHHAUSER, Peter; HAASE, Wolfgang; HENKEL, Gerald; KREBS, Bernt. The first binuclear iron(III) complex with terminally coordinated phosphato ligand - a model compound for the oxidized form of purple acid phosphatase from beef spleen. J. Chem. Soc. Chem. Commun., p.510-512, 1991.
92. DRÜEKE, Stefan; WIEGHARDT, Karl; NUBER, Bernhard; WEISS, Johannes; FLEISCHHAUER, Hans-Peter; GEHRING, Stefan; HAASE, Wolfgang. 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.