

UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA

*Curso de Pós-Graduação em Química*

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

*REATIVIDADE, ESPECTROSCOPIA E  
ELETROQUÍMICA DE COMPLEXOS  
MACROCÍCLICOS DE Fe<sup>II</sup> e  
Fe<sup>III</sup>, UM MODELO  
BIOINORGÂNICO*

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA

NOEL MASSINHAN LEVY

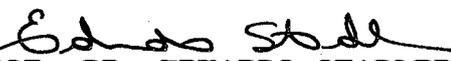
FLORIANÓPOLIS

Dezembro de 1992.

REATIVIDADE, ESPECTROSCOPIA E ELETROQUÍMICA DE COMPLEXOS  
MACROCÍCLICOS DE Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup>, UM MODELO BIOINORGÂNICO.

NOEL MASSINHAN LEVY

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E  
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

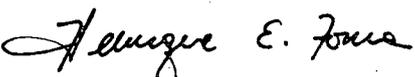
  
PROF. DR. EDUARDO STADLER  
Orientador

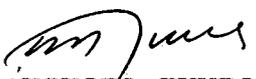
  
PROF. DR. BRUNO SZPOGANICZ  
Coordenador

Banca Examinadora:

  
PROF. DR. ADEMIR NEVES  
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

  
PROF. DR. ANTONIO SALVIO MANGRICH  
Universidade Federal do Paraná-UFPR

  
PROF. DR. HENRIQUE EISI TOMA  
Instituto de Química da USP-São Paulo

  
PROF. DR. ROZENDO AUGUSTO YUNES  
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

**"O LIVRE ARBITRIO NÃO É UMA FUNÇÃO  
DE ESTADO, POIS DEPENDE DO CAMINHO  
ESCOLHIDO PARA SE CHEGAR À LUZ"**

Dedico este trabalho a minha querida esposa MIRNA e as minhas queridas filhas NOELLE e EMANOELLE que, lado a lado comigo caminham, nos tempos de chuva e de sol.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Eduardo Stadler que aceitou a orientação desta tese, pela sua dedicação de orientador e paciência de amigo ao suportar as contraposições e "intempéries" do orientando;
- Ao Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química, Professor Bruno Szpoganicz, pela sua receptividade e prestatividade no encaminhamento das solicitações;
- Aos Professores Mauro C.M. Laranjeira e Maria Nazaré de M. Sanches pelo apoio prestado e valiosa amizade;
- Aos Professores do curso da pós-graduação pela sua imediata presteza, discutindo e propondo idéias nos momentos de dúvidas;
- Aos amigos e colegas de curso pela companhia, solidariedade e amizade, pois juntamente nos elevamos e obtivemos forças para prosseguir e vencer;
- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação, Departamento de Química e Biblioteca, sempre dispostos e prestativos;
- A Universidade Federal de Santa Catarina, tão acolhedora;
- A CAPES, pela bolsa de estudos;
- A Universidade Estadual de Maringá pelo decisivo apoio prestado;
- A COPEL, através do LAC, que pelo apoio prestado propiciou a conclusão deste trabalho;
- Aos colegas e amigos do LAC que suportaram nos momentos de indefinição, os reflexos da expectativa;
- Ao meu tio Augusto Massinhan e tia Eulália Firak Massinhan (*in memoriam*) que auxiliaram-me na "construção da base" deste estudo;
- Aos meus irmãos e cunhados que incentivaram-me a prosseguir sempre mais;
- A todos meus amigos e parentes que direta ou indiretamente, por atos ou pensamentos, incentivaram e colaboraram para que eu concluísse este trabalho com êxito;
- Aos meus pais, Walter e Leonilce, que incentivaram-me e rezaram para que meu caminho chegasse a LUZ....

**O MEU MUITÍSSIMO OBRIGADO!!!**

# I N D I C E

## CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO.....	001
1.1 - OBJETIVOS.....	010
1.1.1 - Objetivos específicos.....	013
1.2 - SISTEMAS MODELOS NA QUIMICA BIOINORGANICA....	015
1.2.1 - Transportadores Naturais de O <sub>2</sub> .....	016
1.2.2 - O Sítio Ativo da Hemoglobina.....	018
1.2.3 - O Sítio Ativo da Hemeretrina.....	022
1.2.4 - Modelos Sintéticos Captadores de Oxigênio.....	026
1.2.5 - Modelos Sintéticos de Hemoproteínas Captadoras de Oxigênio.....	028
1.2.6 - Influência do Tipo de Ligação sobre a Energia Livre de Formação de Complexos de Dioxigênio.....	032
1.3 - ESPECTROSCOPIA.	
1.3.1 - Estrutura Eletrônica do O <sub>2</sub> .....	039
1.3.2 - Espectroscopia Eletrônica de Complexos Metal-Dioxigênio.....	044
1.3.3 - A Estrutura de Complexos (2:1) $\mu$ -Peróxido e Mecanismo de sua formação.	050
1.3.4 - Espectroscopia Mössbauer.....	053
1.4 - VOLTAMETRIA CICLICA.....	064
1.4.1 - Dependência do E <sub>1/2</sub> versus pH.....	067
1.4.2 - Determinação Teórica de Parâmetros Eletroquímicos.....	070
1.5 - ESPECTROELETROQUIMICA.....	073

## CAPITULO I I

### 2. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 2.1 - INSTRUMENTAL.

2.1.1 - Espectroscopia.....	076
2.1.2 - Eletroquímica.....	077
2.1.3 - Espectroeletroquímica.....	078
2.1.4 - Potenciometria.....	078
2.1.5 - Magnetoquímica.....	078
2.1.6 - Análise Elementar (Microanálise).....	079
2.1.7 - Tratamento de Dados.....	079

#### 2.2 - MATERIAIS..... 080

#### 2.3 - MÉTODOS.

2.3.1 - Titulações.....	081
2.3.2 - Medidas Cinéticas.....	083
2.3.3 - Medidas de Espectroscopia Mösbauer...	083
2.3.4 - Medidas Eletroquímicas de Voltametria Cíclica.....	084
2.3.5 - Medidas de Magnetoquímica.....	086

#### 2.4 - SÍNTESE.

2.4.1 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	087
2.4.2 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	089
2.4.3 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ .....	090
2.4.4 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .....	090
2.4.5 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$ ...	090
2.4.6 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{OH})_{2-\nu}\text{-O}_2] (\text{PF}_6)_3$ .....	091
2.4.7 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2](\text{PF}_6)$ .....	092
2.4.8 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$ .....	092
2.4.9 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{SO}_4)_{2-\nu}\text{-O}_2]$ ou $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] (\text{SO}_4)_2$ .....	092

## 2.5 - CARACTERIZAÇÃO.

2.5.1 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	094
2.5.2 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	100
2.5.3 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	104
2.5.4 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ .....	110
2.5.5 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	110
2.5.6 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$ e $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)$ .....	118
2.5.7 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ .....	124
2.5.8 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .....	124
2.5.9 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$ ...	128
2.5.10 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2](\text{PF}_6)$ .....	132
2.5.11 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$ ou $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ .....	135
2.5.12 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{SO}_4)_2-\nu\text{-O}_2]$ ou $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2] (\text{SO}_4)_2$ .....	139

## CAPITULO III

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

## 3.1 - ESPECTROSCOPIA ELETRONICA.

3.1.1 - Espectroscopia UV-Visível.....	149
3.1.2 - Titulação Espectrofotométrica do Complexo $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .....	154
a) Titulação ácida.....	154
b) Titulação básica.....	159
3.1.3 - Titulação Espectrofotométrica do Complexo $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2]^{4+}$ ....	163
a) Titulação ácida.....	163
b) Titulação básica.....	170
3.1.4 - Espectroscopia Mössbauer.....	176
3.1.5 - Substituição de Ligantes Axiais.....	186

3.2	- VOLTAMETRIA CICLICA.	
3.2.1	- Determinação do Coeficiente de Difusão para o complexo $[(Fe^{II/III}TIM)(H_2O)_2]^{2+/3+}$ .....	192
3.2.2	- Cálculo da Constante de Velocidade de Transferência Heterogênea do Elétron ( $k_s$ ) para o Acoplamento $[(Fe^{II/III}TIM)(H_2O)_2]^{2+/3+}$ .....	197
3.2.3	- Determinação Eletroquímica da Constante de Dimerização ( $K_D$ ).....	199
3.2.4	- Cálculo das Constantes de Velocidade para o Sistema Monômero-Dímero.....	205
3.2.5	- Estequiometria da Reação de Dimerização.....	208
3.2.6	- Dependência do $E_{1/2}$ vs. pH.....	211
	A) Titulação Voltamétrica da Solução do Complexo $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ ....	215
	B) Titulação Voltamétrica da Solução do Complexo $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$	226
3.2.7	- Determinação Eletroquímica das Constantes de Dissociação ( $pK_a$ ).....	240
3.3	- ESPECTROELETROQUIMICA.....	246

## CAPITULO IV

4.	$[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ , UM MODELO BIOINORGÂNICO.	
4.1	- INTRODUÇÃO.....	250
4.2	- DISCUSSÃO.	
4.2.1	- Considerações Gerais.....	255
4.2.2	- Mecanismo da Reação de Dimerização...	256
4.2.3	- Equilíbrio Monômero-Dímero.....	258
4.2.4	- Mecanismo da Reação Heterogênea de Redução do Complexo Dímero.....	261

4. 2. 5 - Espectroscopia Eletrônica UV-Visível.	262
4. 2. 6 - Espectroscopia Mössbauer.....	266
4. 2. 7 - Cinética da Autorredução do Complexo [[Fe <sup>III</sup> TIM. H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	272
A) Autorredução pelo Imidazol.....	279
B) Autorredução pela NH <sub>3</sub> .....	281
C) Autorredução pelo n-Metil-Imidazol	284
D) Autorredução pela L-Histidina.....	287
E) Autorredução pela Piridina.....	289
4. 2. 8 - Mecanismo da Autorredução.....	291

## CAPITULO V

5. CATÁLISE DA REDUÇÃO DO GAS OXIGENIO.....	303
---	-----

## CAPITULO VI

6. CONCLUSÃO.....	306
6. 1 - FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO DIMERO μ-PEROXO [[Fe <sup>III</sup> TIM. H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	306
6. 2 - PARAMETROS TERMODINAMICOS E CINÉTICOS DO COMPLEXO [[Fe <sup>III</sup> TIM. H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	309
6. 3 - MECANISMO DA REAÇÃO DE MONOMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [[Fe <sup>III</sup> TIM. H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> NO PROCESSO ELETROQUIMICO.....	310
6. 4 - O COMPLEXO [[Fe <sup>III</sup> TIM. H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> COMO UM MODELO TRANSPORTADOR DE OXIGENIO.....	311
6. 5 - POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO.....	316

<b>B I B L I O G R A F I A</b> .....	<b>318</b>
--------------------------------------	------------

## **A P E N D I C E**

<b>ARTIGO PUBLICADO NO JOURNAL OF TRANSITION METAL CHEMISTRY: "Synthesis and characterization of a bi nuclear iron-<math>\mu</math>-peroxo complex of a tetra- aza macrocyclic ligand.....</b>	<b>328</b>
--	------------

## R E S U M O

É de substancial interesse a caracterização de complexos de ferro que se assemelham a centros ativos de biomoléculas, principalmente quando estes modelos possuem a capacidade de captar e reduzir moléculas de oxigênio. O complexo (1)  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (TIM = 2, 3, 9, 10-tetrametil-1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradeca-1, 3, 8, 10-tetraeno) na presença de  $\text{O}_2$  forma um complexo dímero na proporção de 2 moles de complexo de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  para um mol de  $\text{O}_2$ , conforme dados experimentais de voltametria cíclica, onde o núcleo metálico torna-se formalmente oxidado e o oxigênio formalmente reduzido. O complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (2) foi isolado e caracterizado através de análise elementar, espectroscopia ultra-violeta-visível (uv-vis), infra-vermelho (iv) e Mössbauer e por eletroquímica. As constantes termodinâmicas de equilíbrio de protonação ( $K_a$ ) e de dimerização ( $K_D$ ), foram determinadas por espectroscopia uv-vis e por voltametria cíclica, havendo excelente concordância entre os resultados obtidos por ambas as técnicas. O complexo (2) sofreu autorredução na presença de bases nitrogenadas como imidazol, n-metil-imidazol, L-Histidina,  $\text{NH}_3$ , piridina, etc., indicando indiretamente a formalidade da carga do núcleo metálico, ou seja a existência de uma ponte  $\mu$ -peroxo, onde o oxigênio permanece formalmente com estado de oxidação -2 e o núcleo metálico 3+. Complexos de ferro com ponte  $\mu$ -oxo têm seus estados elevados de oxidação mais estabilizados, não sofrendo autorreduções. Uma banda a  $830\text{ cm}^{-1}$ , no espectro infra-vermelho, foi atribuída ao "stretching" O-O da ponte  $\mu$ -peroxo do complexo (2). Através da espectroscopia Mössbauer pode-se acompanhar o aparecimento de um novo duplete, atribuído à espécie dímera, a medida em que foi elevado o pH de ácido (<4) para básico (>7). Uma comprovação analítica e definitiva da existência de um complexo binuclear com ponte  $\mu$ -peroxo, foi realizado com o reagente "Peroxide-Test" da Merck, pela mudança da

coloração de branca para azul da fita, ao ser mergulhada na solução do complexo  $\mu$ -peroxo de Fe (III). Através da espectroscopia Mössbauer foram estudados ainda, os complexos:  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2]^+$ , onde, Imid = Imidazol; n-Mimid = n-metil-imidazol; L-Hist = L-histidina e Py = piridina. Os resultados mostraram boa correlação com a banda de transferência de carga metal ligante (TCML) dos complexos, observadas por espectroscopia uv-vis. Dados de espectroeletróquímica confirmaram o aparecimento de um complexo de estado de oxidação mais baixo, cujos traçados voltamográficos revelaram uma pseudo-reversibilidade do acoplamento  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ . Foram propostos ainda, os mecanismos da reação de dimerização, da reação heterogênea de redução e da autorredução do complexo (2). Finalmente o complexo (2) foi estudado como catalizador da redução do gás oxigênio.

## A B S T R A C T

The characterization of synthetic iron complexes that resemble active centers of biomolecule is very important to elucidate some questions about the bioinorganic chemistry. Any of these molecules have a property of capturing and to reduce oxygen. The complex  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (TIM = 2, 3, 9, 10-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca- 1, 3, 8, 10-tetraene) when in  $\text{O}_2$  presence form a dimer complex with a  $\mu$ -peroxo bridge. This species are originated from 2 moles of the Fe(II) complex to 1 mol of oxygen, according to cyclic voltammetry experimental data. In this situation the metallic center was formally oxidized and the  $\text{O}_2$  formally reduced. The dimer complex  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  was isolated and characterized by elemental analysis, ultra-violet-visible (uv-vis), infrared (ir) and Mössbauer spectroscopy and by electrochemistry. The thermodynamic constants, such as protonation ( $K_a$ ) and dimerization ( $K_D$ ), were determined by uv-vis spectroscopy and cyclic voltammetry. An excellent correlation was obtained by both technics. The dimer complex was reduced by the presence of nitrogenate bases such as imidazole, n-methyl-imidazole, L-histidine,  $\text{NH}_3$ , pyridine, etc.. This was an indirect indicative of the formality of the metallic center charge and of the formation of a  $\mu$ -peroxo bridge. Iron complexes with  $\mu$ -oxo bridge have a metallic center more stable at high oxidation state, don't occurring autoreduction. An ir band at  $830\text{ cm}^{-1}$  was assigned to the stretching O-O linkage of the  $\mu$ -peroxo bridge. Through Mössbauer spectroscopy was accomplished the rising of the a new doublet when it was elevated from acidic to basic pH, assigned to the dimer species. A analytical and definitive comprovation of the complex binuclear  $\mu$ -peroxo existence, was made with the "Merck Peroxide-Test". The colour change from white to blue, when the strip test was dived in the  $\mu$ -peroxo complex solution. Through Mössbauer spectroscopy were also studied

the complexes:  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2]^{2+}$ ,  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2]^{2+}$ ,  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2]^{2+}$ ,  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$ ,  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2]^+$ , where, Imid =  
 Imidazole; n-Mimid = n-methyl-imidazole; L-Hist = L-  
 histidine e Py = pyridine. The results showed a good  
 correlation with a charge transfer metal to ligand band of  
 these complexes, obtained by uv-vis spectroscopy.  
 Spectroelectrochemistry data confirmed the appearance of a  
 low oxidation state complex of the  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$  couple, observed  
 a low potential on cyclic voltammetric experiments. The  
 mechanisms of dimerization reaction, heterogeneous reduction  
 reaction and autoreduction of dimer complex reaction were  
 included in this thesis. The complex  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  was  
 also studied as catalyst of the  $\text{O}_2$  reduction.

## CAPÍTULO I

O aparecimento da respiração, há 500 milhões de anos, nos chamados seres aeróbicos, foi um grande avanço na evolução das espécies. Assim alguns seres começaram a utilizar o oxigênio para transformar a glicose dos nutrientes em gás carbônico e água. Neste processo, as moléculas de glicose transferem, de uma só vez, quatro elétrons para o átomo de oxigênio, formando a água. Este salto gera uma energia extraordinária. Os seres primitivos que não utilizam oxigênio, como o levedo de cerveja, conseguem transformar a mesma glicose em gás carbônico e álcool, em vez de água. Para cada cem gramas de glicose 381.000 calorias são produzidas na reação com o oxigênio e apenas 31.000 calorias na reação típica das espécies anaeróbicas. Uma célula do pulmão humano produz 38 vezes mais energia do que gasta para trabalhar. Se o homem não respirasse, deveria ingerir doze vezes mais nutrientes para sobreviver.

### 1. INTRODUÇÃO.

O mecanismo do processo químico-respiratório é constantemente estudado, surgindo periodicamente novas

propostas biologicamente importantes, que consideram as transições eletrônicas, as reações redox, as transferências de prótons e processos fotoquímicos.

O presente trabalho considera principalmente o processo que controla a captação, retenção e liberação do oxigênio molecular por um modelo sintético que se assemelha aos sistemas porfirínicos.

Todos os transportadores de oxigênio que contêm ferro são encontrados dentro das células, enquanto os que contêm cobre são encontrados nos fluidos extracelulares. Uma explicação para esta distinção é que o interior da célula é um meio redutor que pode manter o ferro como Fe(II), além de as células fornecerem um anel porfirínico como ligante que pode formar um complexo de Fe(II) não lábil. Por outro lado, tanto o Cu(I) como o Cu(II) pode formar complexos fortes com o imidazol das cadeias de proteínas, podendo então os transportadores com cobre, sobreviverem livremente na corrente sanguínea. Os transportadores com ferro ou cobre podem desempenhar diferentes papéis no mesmo organismo, visto que eles adotam estratégias diferentes para administrar os gradientes de concentração de oxigênio nos diferentes compartimentos<sup>(1)</sup>.

Os três mais importantes transportadores de oxigênio têm em comum a característica de estarem ligados a

---

(01) - SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W. e LANGFORD, C.H. Inorg. Chem., Oxford Un. Press, Oxford (1990) p. 610-615.

proteínas helicoidais. Estas proteínas atuam como protetoras que podem amortecer as tensões geradas quando o oxigênio se liga a um dos sítios e pode transmitir estas tensões a outros sítios. Assim a química da complexação do  $O_2$  pode ser uma combinação de efeitos de complexação ao sítio metálico e de alteração do comportamento da proteína. Por outro lado, os transportadores de  $O_2$  não são muito seletivos para a identificação dos ligantes  $\pi$ -ácidos que se aproximam de si, exceto em relação aos seus tamanhos. Assim eles captam  $NO$ ,  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $RNC$ ,  $N_3^-$  e  $SCN^-$  tão bem como o  $O_2$  (1).

Nos sistemas biológicos, especificamente nas reações bioquímicas que envolvem as hemoproteínas, uma variedade muito grande de funções fisiológicas e de reações redox, podem ser observadas variando-se simplesmente o encapsulamento dos polipeptídios em torno do complexo porfirínico. Em outras palavras, os ligantes axiais e o meio próximo, controlam a química do ferro nas heme-biomoléculas. A hemoglobina, por exemplo, possui uma única histidina ligada na posição axial, permanecendo a sexta posição de coordenação vazia para ligar o oxigênio molecular. Já o citocromo-c possui uma histidina e uma metionina ligada nas posições axiais, situação aparentemente desejável para o transporte de elétrons (2).

As características dos ligantes macrocíclicos naturais influem bastante na reatividade do ferro. No caso

---

(02) - TOMA, H. E., *Química Bioinorgânica*, Org. Est. Americanos (OEA), V. 29, Washington, DC, (1984).

do citocromo-c temos um aumento da afinidade do ferro pelo enxôfre da metionina, apesar de, normalmente o grupo tio-éter não ser considerado um bom ligante para íons da primeira série de transição. Por isso no citocromo-c, essa afinidade é atribuída ao ligante macrocíclico que acentua a característica mole do complexo de ferro<sup>(3)</sup>. Fato semelhante foi constatado para o complexo de pentacianoferrato(II),  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ , que também forma complexos bastante estáveis com a metionina, coordenando-se pelo grupo tio-éter<sup>(4)</sup>.

O desenvolvimento da química bioinorgânica no estudo de transportadores de  $\text{O}_2$  ou mais especificamente, das porfirinas, hemo e mioglobinas<sup>(5, 6, 7, 8, 9)</sup>, tem sido intenso nas últimas décadas.

A grande atenção dispendida na química de complexos sintéticos contendo ligantes macrocíclicos, parte da necessidade de um completo entendimento da química dos ligantes macrocíclicos naturais envolvidos nos processos biológicos.

- (03) - BOUCHER, L. J., *Coordination Chemistry of Porphyrins*, Plenum Press, New York and London (1979).
- (04) - TOMA, H. E., BATISTA, A. A. e H. B. GRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 7509, (1982).
- (05) - ANTONINI, E. e BRUNORI, M., *Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1971).
- (06) - CHANCE, B., ESTABROOK, R. W. e YONETANI, T., *Hemoproteins*, Academic Press, New York (1969).
- (07) - HUGHES, M. N., *The Inorganic Chemistry of Biological Process*, John Wiley & Sons, London (1972).
- (08) - EICHHORN, G. L., *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- (09) - SMITH, K. M., *Porphyrins*, Academic Press, New York (1978).

Estudos mais adequados devem se concentrar na síntese de complexos macrocíclicos que possuam propriedades redox e espectrais simples de serem determinadas. No caso dos complexos macrocíclicos de ferro, relativamente poucos modelos permitem estudos coerentes com a realidade, onde envolvam investigações dos equilíbrios com ligantes nos sítios da esfera de coordenação do metal não ocupados pelos átomos doadores do ligante macrocíclico.

A utilidade de complexos simples com ligantes de baixo peso molecular, está voltada principalmente para contornar problemas relacionados com a alta complexidade dos sistemas naturais, alguns de difícil tratamento e apenas uma abordagem simplificada pode ser capaz de dar informações úteis sobre um sistema real. Por exemplo, o conhecimento da estrutura eletrônica das heme-biomoléculas tem sido restrita às informações proporcionadas pelas transições internas no anel porfirínico, que dominam todo o espectro visível. As transições de campo ligante, e de transferência de carga, que dizem respeito mais diretamente à estrutura do íon metálico, encontram-se normalmente encobertas pelas transições no ligante conjugado<sup>(10)</sup>.

O estudo com complexos de estrutura molecular mais simples, pode proporcionar informações extremamente valiosas sobre a estrutura eletrônica do íon metálico, mediante

---

(10) - OCHIAI, E. I., *Bioinorganic Chemistry - An Introduction*, Allyn and Bacon, Inc., Boston Mass. (1977).

observação direta das transições de menor intensidade. Essas informações são úteis no mapeamento dos níveis de energia, na presença de vários doadores e receptores na biomolécula<sup>(11)</sup>.

Muitas vezes, moléculas simples como alguns complexos macrocíclicos tornam-se extremamente úteis, sendo possível perceber e diferenciar melhor os efeitos que se originam da estrutura eletrônica do íon metálico e dos efeitos decorrentes do microambiente associado à esfera de coordenação.

A química dos complexos ferro-macrocíclicos naturais pode ser estudada, em muitos aspectos, por meio de complexos com ligantes artificiais. Nosso interesse está voltado ao estudo da reversibilidade da reação de oxigenação de um complexo macrocíclico, assim como no comportamento do metal em relação a ligantes axiais, simulando o que ocorre com ligantes naturais, como a hemoglobina, mioglobina<sup>(2,12)</sup> e a hemeretrina<sup>(13)</sup> que é um pigmento transportador de oxigênio (não heme) encontrado em invertebrados marinhos,

(11) - RAPSOMANKIS, S., DONAR, O. F. X. e WEBER, J. H., *Applied Organometallic Chemistry*, 115-118, 1987.

(12) - MELSON, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York and London (1979).

(13) - KURTZ, D. M., SHRIVER, D. F. e KLOTZ, I. M., *Structural Chemistry of Hemerythrin*, Coord. Chem. Rev., 24, 145-178 (1977).

aliás um atrativo sistema para investigações de estrutura e funções em metaloproteínas(14).

A hemeretrina contém 16 átomos de Ferro por molécula, com um peso molecular de aproximadamente 108.000. No estado desoxigenado a proteína é incolor e o Ferro se encontra no estado de oxidação 2+. A proteína oxigenada de cor violeta-rôseo, é obtida quando a molécula de hemeretrina se combina com 8 moléculas de O<sub>2</sub> onde o centro ativo metálico se encontra com um nox igual a +3.

Ligantes macrocíclicos que não formam estereoisômeros ou que mostrem pequena ou nenhuma tendência de dobrar ou curvar a configuração da esfera de coordenação do metal, ou seja, os planos são os mais adequados para serem estudados como modelos transportadores de O<sub>2</sub>(15).

O ligante macrocíclico TIM(15) (2, 3, 9, 10 - tetrametil - 1, 4, 8, 11 - tetraazaciclodetradeca - 1, 3, 8, 10 - tetraeno) oferece grandes vantagens em estudos mecanísticos, como um rígido controle estereoquímico, permitindo parametrizações dos efeitos dos ligantes axiais e equatorial. Enquanto os efeitos axiais podem nos dar informações sobre a sensibilidade do complexo para sofrer

(14) - NAGY, S.K. e KLOTZ, I.M., Biochemistry, 4: 5, 919-931 (1965); Biochemistry, 2: 5, 923-927 (1963) e Biochemistry, 2: 3, 445-452 (1963).

(15) - BALDWIN, D.A., PFEIFFER, R.M., REICHGOTT, D.W. e ROSE N. J., *Synthesis and Reversible Ligation Studies of New Low-Spin Iron (II) Complexes Containing a Planar Cyclic Tetradentate Ligand and Other Donor Molecules Including Carbon Monoxide*, 95:16, 5152-5158 (1973).

oxigenação, considerando as energias relativas e disponibilidade do orbital  $d_z^2$  com o qual o  $O_2$  se combina<sup>(16)</sup>, os efeitos equatoriais podem ser estudados para uma série de ligantes axiais doadores nitrogenados<sup>(15,17)</sup>, além de permitir estudos envolvendo os potenciais redox, afinidade metal ligante, velocidades de transferência de elétrons, propriedades catalíticas, etc. <sup>(18,19,20)</sup>. Desta forma, através de um ligante artificial podemos exercer um controle racional das propriedades de um complexo, não somente na captação do oxigênio<sup>(21,22,23)</sup>, mas também na liberação do  $O_2$  captado.

- ✓(16) - McLENDON, G. e MASON, M., *Macrocyclic-Promoted Oxygenation Reactions: Equatorial and Axial Ligand Effects*, Inorg. Chem., **17**: 2, 362-365 (1978).
- (17) - BUTLER, A. e LINCK, R.G., *Equilibrium and Kinetic Studies of Substitution Reactions of Fe(TIM)XY<sup>2+</sup> in Aqueous Solution*, Inorg. Chem., **23**, 2227-2231 (1984).
- (18) - STADLER, E., *Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro (II)*, Tese de Doutorado, IQ-USP-SP, (1988).
- (19) - STADLER, E. e TOMA, H.E., *An. V Simp. Bras. Eletroq. Electroan.*, 213 (1986).
- (20) - TOMA, H.E. e STADLER, E., *Electrochemical Behaviour of a Heme Model Complex in Aqueous Solution*, J. Electroanal. Chem., **235**, 179, (1987).
- (21) - KIMURA, E., KODAMA, M., MACHIDA, R. e ISHIZU, K., Inorg. Chem., **21**, 595-602 (1982).
- (22) - FORSHEY, P.A. e KUWANA, T., Inorg. Chemistry, **20**, 693-700 (1981).
- (23) - CHIN, D-H., LA MAR, G.N. e BALCH, A.L., J. Am. Chem. Soc., **102**: 13, 4344 (1980).

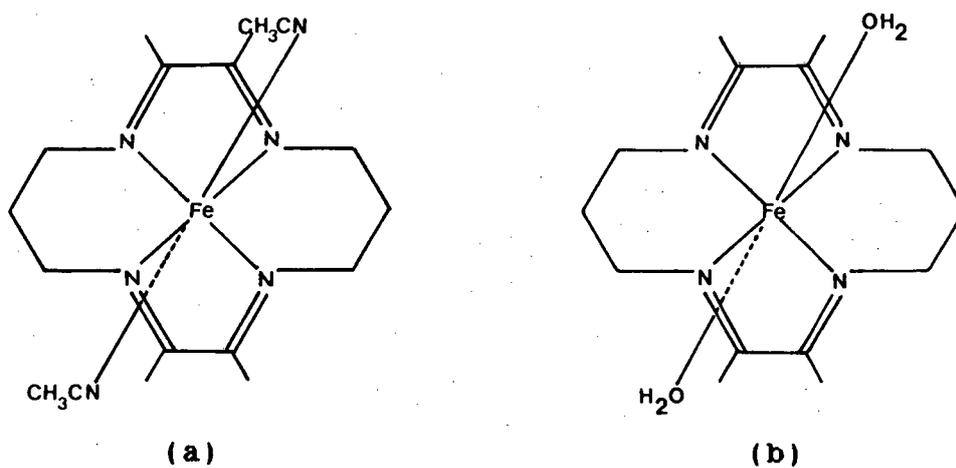


Figura (1.1) - Estrutura dos  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$   
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

complexos: a)  
 e b)

### 1.1 - OBJETIVOS.

No estudo de complexos modelos bioinorgânicos a estrutura do ligante macrocíclico é fundamental para que sejam exploradas propriedades características do processo de captação do oxigênio.

O meio reacional aquoso é insubstituível. Nele permite-se obter parâmetros sobre a interação entre um complexo e o oxigênio molecular na tentativa de mimetizar sistemas naturais biológicos. Complexos de cobalto oxigenados são bastante explorados na literatura tendo suas estruturas eletrônica e química esclarecidas, apesar de ser o Ferro e o Cobre os elementos naturais encontrados em moléculas que participam de sistemas respiratórios(10, 24).

A alta afinidade do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  pelo  $O_2$  molecular, autorredução do complexo oxigenado  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ , por bases nitrogenadas e a propriedade do complexo de catalizar a redução do  $O_2$  e formar  $H_2O_2$ , foram as principais justificativas para a realização deste trabalho.

No presente estudo, os principais aspectos considerados são:

---

(24) - NIEDERHOFFER, E. C., TIOMMONS, J. H. e MARTELL, A. E., *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes*, Chem. Rev., 84, 137-203 (1984).

a) Estrutura do ligante macrocíclico.

O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  (Figura 1.1-a), sintetizado por Rose<sup>(15)</sup> e estudado também por outros autores<sup>(17, 25, 26, 27)</sup>, teve sua estrutura definitivamente estabelecida por estudos de difração de raio-x<sup>(28)</sup> indicando que os complexos com o TIM possuem seus átomos de Nitrogênio coordenados numa configuração planar.

Os grupos metila, fortes doadores de elétrons, diretamente ligados aos carbonos diimínicos, deram uma grande estabilidade ao complexo de  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (Figura 1.1-b) o que não foi observado com outros ligantes macrocíclicos estudados<sup>(29, 30, 31)</sup>.

- (25) - REICHGOTT, D. W. e ROSE, N. J., *Photoassisted Oxidation of Methanol Catalyzed by a Macrocyclic Iron Complex*, J. Am. Chem. Soc., **99**: 6, 1813-1818 (1977).
- (26) - HOLLOWAY, C. E., STYNES, D. V. e VUIK, C. P. J., *Kinetics of Ligand Exchange in Iron(II) Complexes of 2, 3, 9, 10 - Tetramethyl - 1, 4, 8, 11 - tetra - azacyclotetradeca - 1, 3, 8, 10 - tetraene*, J. C. S. Dalton, 124 (1979).
- (27) - KILDAHL, N. K., ANTONOPOULUS, G., FORTIER, N. E. e HOBAY, W. D., *Axial Labilization by Macrocyclic Ligands. 4. Further Studies of Axial Substitution in Low-Spin Iron(II) Complexes Containing 14-Membered Tetraaza Macrocyclic Ligands*, In. Chem., **24**: 3, 429-432 (1985).
- (28) - TORRE, L. P. e LINGAFELTER, E. C., Program and Abstracts of American Crystallographic Association Meeting, Columbia, S. C. (1971).
- (29) - STADLER, E., *Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro(II)*, Tese de Doutorado, USP-São Paulo (1988).
- (30) - DABROWIAK, J. C., LEVECHIO, F. V., GOEDKEN, V. L. e BUSCH, D. H., J. Am. Chem. Soc., **94**: 26 (1972).
- (31) - BUSCH, D. H., Accounts of Chemical Research, Amer. Chem. Soc., **11**: 1621 (1978).

b) O elemento Ferro como núcleo metálico.

Comparativamente aos demais elementos da primeira série de transição, os complexos de Ferro são os menos estudados, provavelmente devido à alta labilidade em meio aquoso, normalmente ocorrendo hidrólises indesejáveis.

O Ferro é um elemento químico selecionado naturalmente, presente em moléculas com função biológica. A sua aparente "instabilidade" torna-o sua principal propriedade, pois suas condições restritas, principalmente de pH de reação, são compatíveis com o rigoroso meio reacional exigido para o funcionamento dos organismos vivos.

c) Meio aquoso.

A importância do meio reacional aquoso, dispensa maiores comentários já que é o meio natural em que as reações a nível celular ocorrem.

d) Alta afinidade do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  pelo  $O_2$  molecular.

A alta afinidade do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  (1.1-B) pelo  $O_2$  atmosférico, apesar de seu, relativamente elevado  $E^{\circ}_{298} = +0,404$  V vs. NHE, deu-nos indícios de que não se tratava somente de uma simples oxidação do complexo, ocasionado pela presença do  $O_2$  atmosférico.

Tal afinidade tornou-se o objetivo principal do presente trabalho, onde propomos a formação de um complexo

dímero  $\mu$ -peróxido onde o dióxigênio une os núcleos metálicos de Ferro.

e) Autorredução do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2\mu-O_2]^{4+}$  por bases nitrogenadas.

A autorredução do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2\mu-O_2]^{4+}$  foi observada na presença de bases nitrogenadas como o Imidazol, n-Metil-Imidazol,  $NH_3$ , L-Histidina, Piridina, etc., demonstrando que o processo bioquímico de captação do  $O_2$  molecular pode apresentar também um processo de transferência interna de elétrons.

1.1.1 - Objetivos específicos.

i) Caracterizar os complexos sintetizados através de dados espectroscópicos, eletroquímicos e de análise elementar;

ii) Estudar o comportamento dos complexos em soluções ácidas e básicas;

iii) Estudar a estabilidade dos complexos correlacionando-os com a energia eletrônica de transição de transferência de carga variando-se os ligantes axiais;

iv) Determinar espectrofotometricamente as constantes de equilíbrio de protonação e/ou deprotonação dos complexos de Fe(II) e Fe(III);

v) Determinar através de voltametria cíclica:  
- os potenciais redox dos complexos de Fe(II) e

Fe(III);

- os critérios normais de reversibilidade;
- a constante de dimerização ( $K_D$ ) do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ ;
- as constantes de velocidade direta e inversa para a formação do complexo dímero;
- a estequiometria da reação de dimerização;
- os coeficientes de difusão;
- a determinação da constante de velocidade heterogênea de transferência de elétron;
- a constante de equilíbrio de protonação dos complexos de Fe(II) e Fe(III);

vi) Determinar parâmetros espectroeletroquímicos a fim de compará-los com os dados obtidos por voltametria cíclica e espectroscopia;

vii) Determinar as constantes de velocidade de da autorredução do complexo de Fe(III) por bases nitrogenadas;

viii) Estudar o mecanismo das reações de autorredução por bases nitrogenadas;

ix) Desenvolver através da espectroscopia Mossbauer um estudo sistemático da dependência do pH da formação do complexo dímero; e,

x) Discutir os dados obtidos comparando-os com os da literatura para outros ligantes sintéticos, porfirínicos e naturais.

## 1.2 - SISTEMAS MODELOS NA QUÍMICA BIOINORGÂNICA.

A vida é um produto da evolução da química que ocorreu sobre a terra. Tanto numa célula viva individual, como na biosfera a vida é um sistema aberto, constantemente interagindo com o meio. A forma com que esta interação ocorre é através da troca de matéria e energia. Matérias inorgânicas são processadas e alteradas pelos organismos<sup>(32)</sup>. Considerando estas interações podemos enumerar 30 elementos que são essenciais ao organismos<sup>(33)</sup>.

A maior fonte de oxigênio molecular no nosso planeta são os oceanos<sup>(34)</sup>, ou seja a água. Ela é decomposta por fotoautótrofos e pela radiação ultra-violeta<sup>(35)</sup>. A formação de  $O_2$  a partir da água é altamente endotérmica, portanto o reverso é altamente exotérmico. Este fator termodinâmico é a maior razão do porquê o  $O_2$  é utilizado como agente oxidante definitivo no metabolismo dos compostos orgânicos nos organismos vivos.

Complexos sintéticos ou naturais que ligam reversivelmente  $O_2$  são denominados de transportadores de oxigênio. Embora a reação do  $O_2$  com um complexo metálico é denominado de oxigenação, nem todos os produtos de tais

(32) - OCHIAI, E-I., *General Principles of Biochemistry of the Elements*, Plenum Press, New York (1988).

(33) - FRIEDEN, E., *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Plenum Press, New York (1985).

(34) ... e não as matas como querem nos fazer pensar...

(35) - CHRISTENSEN, P.A., ERBS, W. e HARRIMAN, A., *Photo-oxidation of Water in Non-sacrificial Systems*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 81, 575-580 (1985).

reações são complexos dioxigênicos. Complexos oxigenados (em qualquer estado de oxidação) são considerados complexos transportadores de oxigênio, quando a reversibilidade da oxigenação é demonstrada. Uma das formas de se determinar a reversibilidade, pode ser pelo aquecimento e/ou reduzindo a pressão do sistema. Para complexos oxigenados muito estáveis, o abaixamento do pH da solução aquosa resultará na dissociação da ligação com o dioxigênio (24).

#### 1.2.1 - Transportadores Naturais de O<sub>2</sub>.

Reações reversíveis do dioxigênio (O<sub>2</sub>) com complexos proteicos contendo Fe(II) ou Cu(I) são indispensáveis tanto para formas avançadas como primitivas da vida animal. As proteínas envolvidas neste processo incluem a hemoglobina em mamíferos, pássaros, peixes e insetos; a mioglobina numa variedades de vertebrados e invertebrados; eritrocruorina em caracóis e minhocas; hemeretrina e clorocruorina em vermes marinhos e hemocianinas em moluscos e artrópodos (24, 32).

O grupo captador de oxigênio da hemoglobina é o ferro-protoporfirina IX. Outra proteína que contém ferro-porfirina é a clorocruorina. Outros transportadores de oxigênio como a hemeretrina e hemocianina, apesar de seus nomes, não contêm grupos heme.

A estrutura de alguns grupos heme representativos são mostrados na Figura (1.2). Em geral, grupos aceptores de elétrons ou grupos contendo duplas ligações conjugadas com o anel (como o grupo vinil) em posições periféricas da porfirina tendem estabilizar baixos estados de oxidação, aumentando assim o potencial de redução. O fato de várias espécies de citocromos possuírem alto potencial de redução, resulta parcialmente da constatação de que o anel porfirínico deste grupo sustenta um grupo carbonil aldeídico, ou seja, um grupo aceptor de elétrons. Entretanto, para os derivados da protoporfirina IX, citocromos tipo b, catalase e hemoglobina, outros fatores além dos substituintes periféricos, parecem exercer grandes efeitos sobre o potencial de redução. Estas proteínas, todas contendo a mesma porfirina, mostram uma larga faixa de potencial de redução: de +0,17 V (hemoglobina) até -0,42 V (catalase) (32).

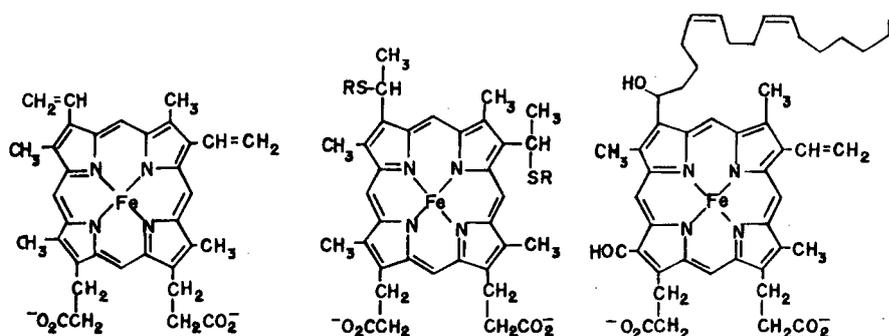


Figura (1.2) - Estruturas de grupos heme representativos.

Ligantes negativamente carregados ligados ao metal de altos estados de oxidação, tendem a estabilizá-los, os quais conseqüentemente baixam o potencial de redução. Um ligante neutro, por outro lado, não afeta significativamente o potencial de redução. O baixo potencial de redução do P-450 é devido ao fato de o quinto ligante ser um S<sup>-</sup> da cisteína. Este fato pode ser comparado com o potencial mais alto do citocromo c, o qual tem uma metionina (com um átomo neutro de S) coordenada na quinta posição. O potencial extremamente baixo da catalase é presumivelmente devido ao seu quinto ligante que possivelmente tenha um grupo carbonila negativamente carregado<sup>(32)</sup>.

#### 1.2.2 - O Sítio Ativo da Hemoglobina.

Sendo o quinto ligante da hemoglobina um nitrogênio da histidina, é conhecido para derivados porfirínicos que o íon metálico permanece no centro ou deslocado deste no anel porfirínico, quando um forte ligante está na sexta posição de coordenação (incluindo a oxihemoglobina e a oximioglobina). O íon metálico fora do plano do anel porfirínico ocorre para ligantes de campo ligante mais fracos. Assim, o Fe(II) ou Fe(III) em derivados penta-coordenados passam para um estado de alto-spin<sup>(32)</sup>.

As distâncias interatômicas decrescem geralmente por aproximadamente 0,12 Å quando o complexo de Fe(III) muda

de alto para baixo spin<sup>(36)</sup>. No caso da hemoglobina, foi estimado que a distância do Fe-nitrogênio da histidina decai de 0,15 Å quando liga-se o oxigênio. Esta distância somada ao decréscimo de 0,42 Å causado pelo movimento do ferro de fora do plano para a posição no plano, dá um deslocamento total de 0,57 Å para a ligação com o resíduo da histidina quando o oxigênio está ligado ao ferro do grupo heme. Porém estes dados ainda não provam definitivamente de que Fe(II)-porfirina tetra-coordenado possa ligar o oxigênio reversivelmente, o qual possui um estado de spin  $S = 1$  (spin intermediário). As relações dos níveis de energia do Fe(II)-porfirina, são representados na Figura (1.3).

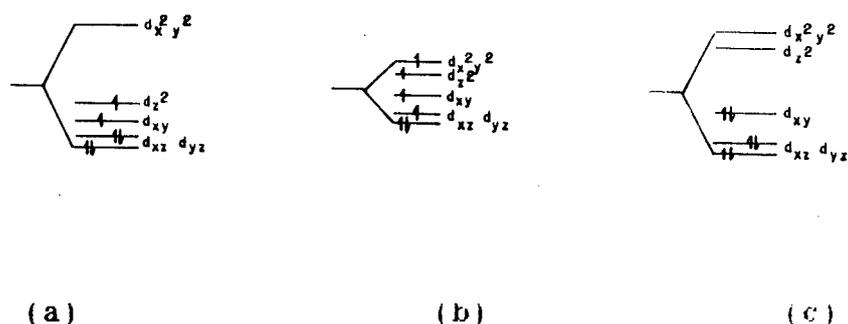


Figura (1.3) - Estados de spin do Fe(II)/Fe(III)-porfirinas

(36) - STYNES, H. C. e IBERS, J. A., *Effect of Metal-Ligand Bond Distances on Rates Electron Transfer Reactions: The Crystal Structures of Hexaamine Ruthenium(II) Iodide  $Ru(NH_3)_6I_2$  and Hexaamine Ruthenium(III) Tetrafluorborate  $Ru(NH_3)_6(BF_4)_3$* . *Inorg. Chem.*, 10: 2304-2308 (1971).

Devido ao caráter quadrado-planar, o nível  $d_{z^2}$  permanece baixo para o caso tetra-coordenado e dentro destas limitações, o estado mais provável é  $S = 1$ , com a configuração  $(d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_{xy})^1 (d_{z^2})^1$ . O nível  $d_{z^2}$  é desestabilizado pela ligação de um ligante na quinta posição. Isto indica um estado  $S = 1$  (Figura 1.3-a) energeticamente desfavorável devido ao efeito coulomb contrário. Isto em compensação, força o Fe(II) para fora do plano, resultando num campo ligante menos forte e  $S = 2$ , assim relevando o efeito coulomb desfavorável. Entretanto isto permite um elétron desemparelhado no orbital  $d_{z^2}$ .

O efeito do ligante na quinta posição de coordenação desestabiliza o nível  $d_{z^2}$  e permite um elétron desemparelhado. Isto é importante na ligação com o oxigênio, pois esta ligação ocorre através do elétron desemparelhado do orbital  $d_{z^2}$  do metal com um elétron do orbital  $\pi_g^*$  da molécula de  $O_2$  (37).

A característica chave nos modelos estudados é que o metal tem um elétron desemparelhado no orbital  $d_{z^2}$  com energia suficientemente alta para emparelhar o spin com um elétron do orbital antiligante do oxigênio. No Co(II) esta interação é essencial para a ligação do oxigênio com o complexo. Em complexo de Fe(II) e Mn(II) os elétrons

(37) - OCHIAI, E.-I., *Oxygen Activation by Heme, a Theoretical and Comparative Study*, J. Inorg. Nucl. Chem., 36: 2129-2132 (1974).



desemparelhados dos orbitais do metal com simetria  $\pi$  emparelham-se com o elétron do  $O_2$  (38).

Complexos de Fe(II) tetra-coordenados (quadrado planar), são geralmente de spin intermediário. A coordenação de uma base na posição axial nestes sistemas, os quais camptam  $O_2$  reversivelmente, levam a formação de um complexo de alto spin. Um complexo oxigenado passa a ter uma configuração de baixo spin conforme a representação da Figura (1.4).

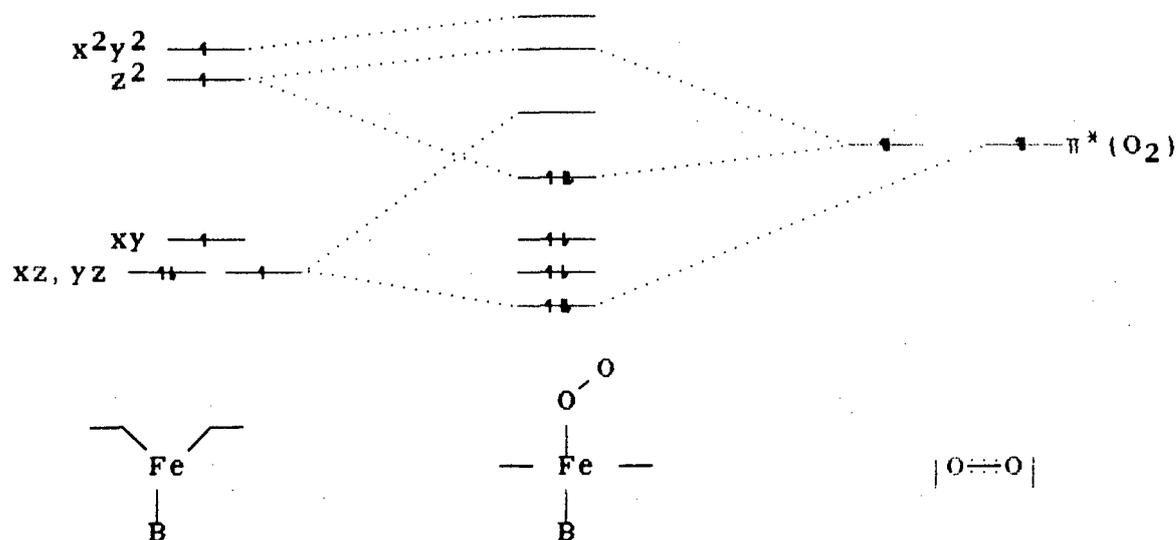


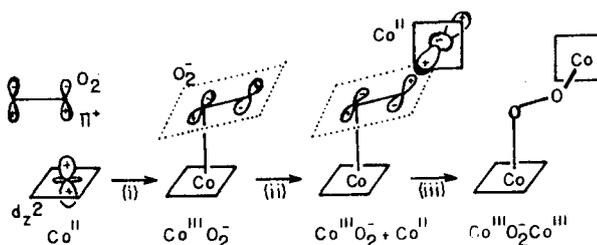
Figura (1.4) - Esquema do orbital molecular qualitativo para um complexo de Fe(II) oxigenado (as energias relativas estão indicadas).

\* (38) - TOVROG, B. S., KITKO, D. J. E DRAGO, R. S., *Nature of the Bound  $O_2$  in a Series of Cobalt Dioxygen Adducts*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**: 17, 5144-5153 (1976).

O orbital de mais alta energia no complexo oxigenado seria o  $d_{x^2-y^2}$ , devido a uma interação muito forte deste orbital com o ligante macrocíclico no plano. O modelo poderia acomodar um  $O_2$  paramagnético ligado ao  $Fe(II)$ , o qual resultaria de uma fina sintonização entre o campo ligante e o decréscimo das separações dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  no complexo oxigenado. Uma fraca interação da base axial no orbital  $d_{z^2}$  também poderia abaixar a energia do orbital antiligante  $d_{z^2}-O_2\pi^*$  para um nível onde pudesse ser ocupado. Um estado inicial de spin intermediário para um complexo oxigenado penta-coordenado poderia também levar a um sistema  $O_2$ -reversível se a energia do orbital  $d_{z^2}$  fosse suficientemente alta(38).

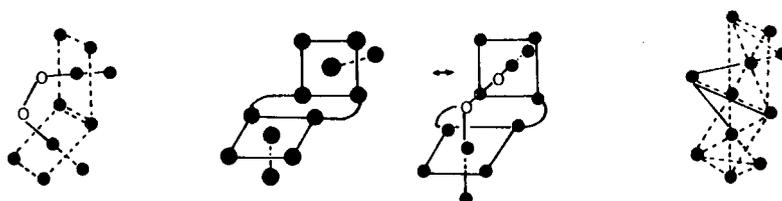
### 1.2.3 - O Sítio Ativo da Hemeretrina.

O mecanismo de formação do complexo binuclear  $\mu$ -peróxido (2:1) de Ferro, pode ser comparado como o descrito como na Figura (1.5) (37).



\* Figura (1.5) - Um modelo para a oxigenação de um complexo de  $Co(II)$ .

A formação do complexo binuclear, 3ª etapa (Figura 1.5), seria facilitado se um segundo complexo idêntico de Fe(II) se posicionasse, de forma que os planos dos complexos se situassem mais ou menos perpendicular entre si. Uma possibilidade para obter esta conformação é utilizar-se de dois ligantes bidentados para conectar os dois planos, como exemplificado na Figura (1.6-a), ligando adequadamente os dois complexos de ferro. Isto permite que a molécula do oxigênio se ajuste apropriadamente na posição de ligação,



(a)

(b)

(c)

Figura (1.6) - Modelos para um complexo  $\mu$ -peróxido.

como mostrado na Figura (1.6-b). Alguma tensão poderia resultar devido a maneira exata de como ocorre as ligações com a molécula de  $O_2^{2-}$ , particularmente devido a existência

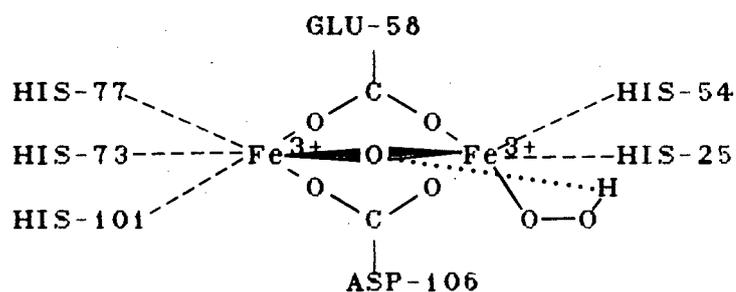
de um certo caráter de ligação  $\pi$  entre o átomo de ferro e o átomo de oxigênio em certos casos. Esta tensão pode, entretanto, ser aliviada facilmente escolhendo-se um ligante flexível para unir os dois complexos. Aparentemente isto ocorre com a hemeretrina. Estudo cristalográfico de raio-X<sup>(39)</sup> mostrou que os grupos ligantes na metemeretrina da *Thermiste dyscritum* era ácido aspártico, glutamina e um grupo  $\mu$ -oxo<sup>(40)</sup>. Por simplicidade, se considerarmos os ligantes bidentados como monodentados, a estrutura da metemeretrina se parece como uma composição de um octaedro distorcido trigonalmente como é mostrado na Figura (1.6-c), e isto tem sido, de fato, verificado por cristalografia de raio-X<sup>(40)</sup>. É provável que a estrutura de coordenação em torno dos átomos de ferro e conseqüentemente a conformação de toda estrutura da proteína seria alterada com a ligação do oxigênio. A mudança envolve um encurtamento das ligações de coordenação entre os átomos de ferro e seus ligantes<sup>(39)</sup>.

Recentes estudos de EXAFS em conjunto com resultados cristalográficos de raio-X de alta resolução<sup>(39,40)</sup> produziram uma estrutura limpa do sítio ativo. A separação Fe-Fe é de 3,57 Å, sendo cada Fe(III) hexa-coordenado não equivalentes, conforme dados de estudos

(39) - STENKAMPF, R. E., SIEKER, L. C. e JENSEN, L. H., *Structure of the Iron Complex in Methemerytrin*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **73**: 349-351 (1976).

(40) - STENKAMPF, R. E., SIEKER, L. C., JENSEN, L. H., McCALLUM, J. D. e SAUNDERS-LOEHR, J., *Active Site Structure of deoxyhemerytrin and oxyhemerytrin*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **82**: 713-716 (1985).

Mössbauer(41,42). Existem duas pontes de ligantes carboxilatos originados do ASP-106 e GLU-58 e indicaram que o dioxigênio se liga a somente um dos dois átomos de ferro que possuem cinco ligantes. A ponte  $\mu$ -oxo e a não simetria do dioxigênio (formalmente peróxido com absorção no IV a  $844\text{ cm}^{-1}$ ) foram confirmadas por experimentos de espectroscopia RAMAN com isótopos  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ (43), descrito esquematicamente como:



Esta descrição propõe a existência de uma ponte hidroperóxido(42). A resolução dos mapas eletrônicos de raio-X não foram ainda bem definidos. Então refinamentos são necessários para determinar inequivocamente se o  $\text{O}_2$  é  $\text{O}_2^{2-}$  ou  $\text{O}_2^-$  e se ambos estão ligados em posição terminal ao átomo de Ferro(32).

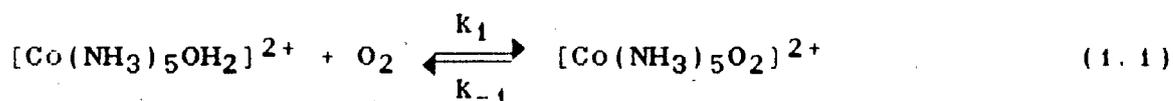
- (41) - OKAMURA, M. Y., KLOTZ, I. M., JOHNSON, C. E., WINTER, M. R. C. e WILLIAMS, R. J. P., *The State of Iron in Hemerythrin. A Mössbauer Study*, Biochemistry, **8**, 1951-1958 (1969).
- (42) - VINCENT, J. B., OLIVIER-LILLEY, G. L. e AVERILL, B. A., *Proteins Containing Oxo-Bridged Dinuclear Iron Centers: A Bioinorganic Perspective*, Chem. Rev., **90**, 1447-1467 (1990).
- (43) - FREIER, S. M., DUFF, L. I., SHRIVER, D. F. e KLOTZ, I. M., Arch. Biochem. Biophys., **205**, 449 (1980).

Parâmetros Mössbauer classificam os átomos de ferro como: Fe(II) alto-spin na deoxihemeretrina e Fe(III) alto-spin na oxihemeretrina. A susceptibilidade magnética da deoxihemeretrina à temperatura ambiente é consistente com quatro elétrons desemparelhados por átomo de ferro, como o esperado para um complexo de Fe(II) alto-spin (37, 41, 42).

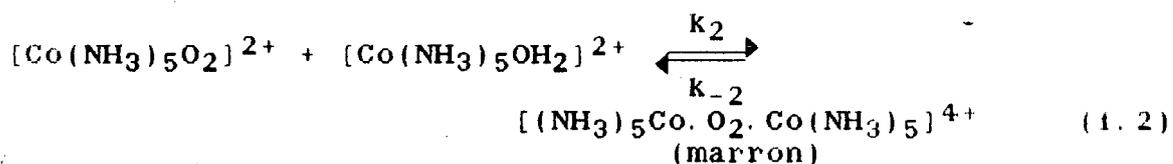
#### \* 1.2.4 - Modelos Sintéticos Captadores de Oxigênio.

Embora uma variedade de complexos de metais de transição sejam conhecidos por captarem  $O_2$ , o maior interesse está nos complexos de ferro devido à existência de moléculas com caráter biológico e de cobalto por ser um excelente modelo da ligação metal-dioxigênio.

Geralmente os complexos de cobalto  $\mu$ -peróxido são mais estáveis. O  $O_2$  reage com  $[Co(NH_3)_5OH_2]^{2+}$  de acordo com a equação:



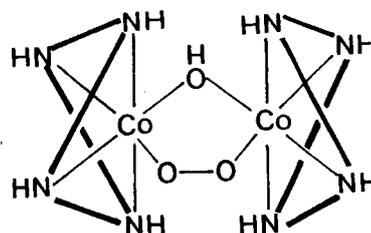
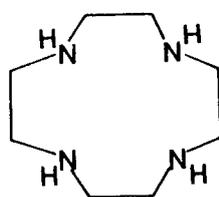
com  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . O complexo mononuclear oxigenado reage então com outro complexo pentaaminoaquô para dar um complexo binuclear de cobalto:



O processo, com uma constante de equilíbrio de  $6,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  é reversível por um curto período de tempo ( $\pm 10 \text{ min.}$ ), após a decomposição forma-se um complexo mononuclear de  $\text{Co(III)}$  (44).

No caso de complexos  $\mu$ -peróxido, uma segunda ponte  $\mu$ -hidróxido pode ser espontaneamente formada em solução aquosa sempre que um sítio *cis* à ponte dioxigênio esteja prontamente disponível (16, 44).

Vários ligantes são citados na literatura (44) que têm a propriedade de ao complexar, principalmente com o Cobalto, captar  $\text{O}_2$  molecular. O ligante ciclano de 12 membros de cavidade relativamente pequena (Figura 1.7-a) resulta num complexo *cis* de  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Co(III)}$ . Quando reagem com o  $\text{O}_2$  produz  $[(\text{CoL})_2(\text{O}_2)(\text{OH})]^{3+}$  (Figura 1.7-b).



(a) (b)  
Figura (1.7) - (a) Estrutura do ligante ciclano de 12 membros; (b) Estrutura *cis* do complexo  $\mu$ -peróxido- $\mu$ -hidróxido de  $\text{Co(II)}$ .

(44) - HAY, R.W., *Bio-Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1984).

Já o ligante ciclano de 14 membros (Figura 1.8-a) produz um complexo *trans* quando o complexo de Co(II) é aerado em solução aquosa, resultando o complexo  $[(CoL)_2(O_2)(H_2O)_2]^{4+}$  (Figura 1.8-b).

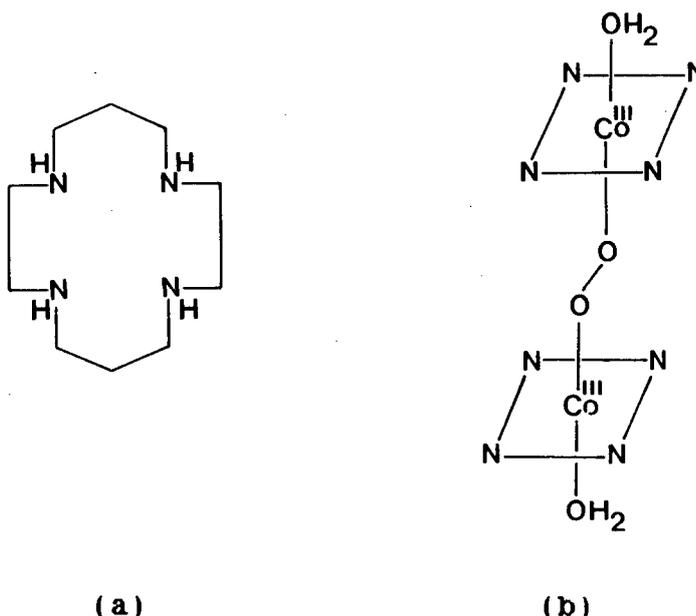


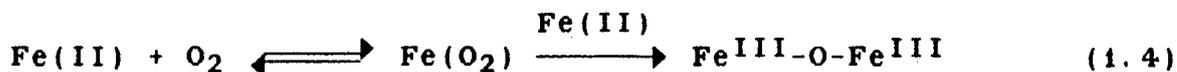
Figura (1.8) - (a) Estrutura do ligante ciclano de 14 membros; (b) Estrutura *trans* do complexo  $\mu$ -peróxido de Co(II).

#### 1.2.5 - Modelos Sintéticos de Hemoproteínas Captadores de Oxigênio.

O Fe(II) pode reagir reversivelmente com o om dioxigênio, quando numa das posições axiais está presente uma base oxigenada:



Uma das maiores dificuldades encontradas para tentar obter transportadores de O<sub>2</sub> baseados em complexos de Fe(II) é o grande poder no sentido de formar irreversivelmente um complexo dímero  $\mu$ -oxo<sup>(44)</sup>:



Os detalhes mecanísticos deste processo não estão ainda muito bem esclarecidos. Pesquisas tem sido desenvolvidas para resolver este problema e três estudos tiveram êxito: (a) O uso do efeito estérico tentando inibir a dimerização; (b) o uso de baixas temperaturas de modo que as reações de dimerização ocorram a baixas velocidades e (c) superfícies rígidas, ou seja, fixação de complexos de ferro a superfícies rígidas (sílica-gel) de modo que a dimerização seja impedida.

O uso de efeitos estéricos foi demonstrada por Collman<sup>(45)</sup> e Baldwin e outros<sup>(46)</sup>. Collman desenvolveu o conceito das porfirinas "picket-fence" a fim de favorecer a formação de complexos penta-coordenados e simultaneamente inibir as reações bimoleculares. A porfirina teria grande volume estérico por um dos lados do anel porfirínico deixando o outro lado desimpedido. Um ligande adequadamente volumoso, tal como um N-alkil-imidazol (o qual é também um efetivo doador  $\pi$ ) é coordenado do lado desimpedido da

(45) - COLLMAN, J. P., *Synthetic Models for Oxygen-Binding Hemoproteins*, Acc. Chem. Res., **10**, 265 (1977).

(46) - ALMOG, J., BALDWIN, J. E., DYER, R. L. e PETERS, M., J. Am. Chem. Soc., **97**, 226 (1975).

porfirina impedindo uma reação com o  $O_2$ . Enfim estruturas "picket fence" inibem as reações bimoleculares envolvendo dois centros de ferro e o  $O_2$ .

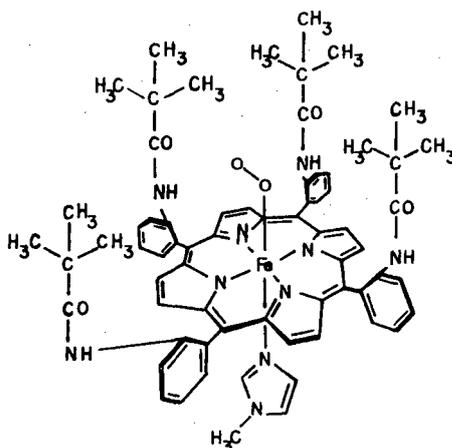


Figura (1.9) - Complexo  $[Fe^{II}(TpivPP)(1-MeIm)]$  tipo "picket-fence" adequado para ligação reversível com o  $O_2$  (TpivPP = *meso*-tetra ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$  - *o*-pivalamidofenil)porfirina).

A fixação de um complexo de Fe(II) transportador de  $O_2$  a uma superfície sólida, de modo que os dois átomos de ferro não possam se aproximar um do outro foi estudado pela primeira vez por Wang<sup>(47)</sup> onde o  $O_2$  ligava-se reversivelmente ao 1-(2-feniletil)imidazol haem dietil ester, embutido numa matriz de uma mistura amorfa de poliestireno e 1-(2-feniletil)imidazol.

(47) - WANG, J. H., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3168 (1958).

Collman e outros<sup>(45)</sup> prepararam o  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP})$  coordenado a um grupo imidazol ligado também ao poliestireno. O tratamento do polímero ligado ao complexo com  $\text{O}_2$  em benzeno levou a oxidação e formação de um dímero  $\mu$ -oxo  $\text{O}[\text{FeTPP}]_2$ . O fracasso foi atribuído à baixa rigidez do ligante poliestireno para prevenir a dimerização.

Basolo e outros<sup>(48)</sup> encontrou que fixando-se o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP})$  a um rígido suporte modificado de sílica gel, dá um eficiente transportador de  $\text{O}_2$ . A sílica gel usada continha um grupo 3-imidazolpropil ligado à superfície do sílica. A reação com  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP})(\text{B})_2$  seguida pelo aquecimento para remover a base axial, deu um complexo penta-coordenado o qual captou reversivelmente  $\text{O}_2$ .

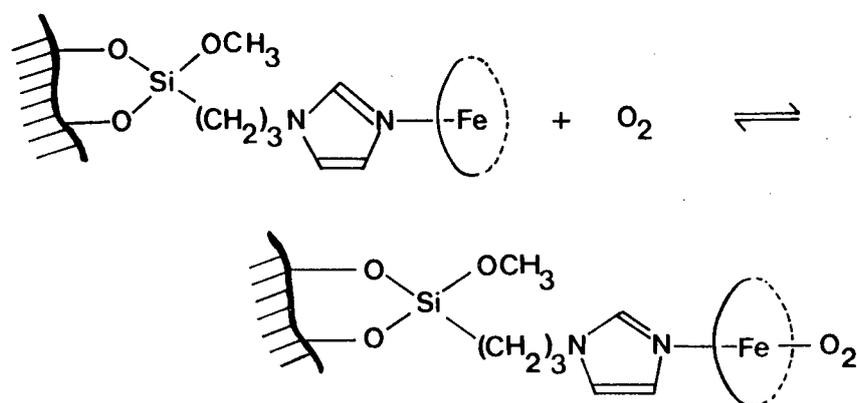


Figura (1.10) - Esquema representativo da captação reversível do  $\text{O}_2$  em superfícies rígidas de sílica.

(48) - BASOLO, F., HOFFMAN, B.M. e IBERS, J.A., *Synthetic Oxygen Carriers of Biological Interest*, Acc. Chem. Research, **8**, 384 (1975).

1.2.6 - Influência do Tipo de Ligação sobre a Energia Livre de Formação de Complexos de Dioxigênio.

A energia livre de oxigenação de complexos metálicos ( $\Delta G^0_{O_2}$ ) para formar um complexo oxigenado pode ser visto como uma combinação de várias contribuições de energia livre<sup>(24)</sup>, conforme as equações:

$$\Delta G^0_{O_2} = \Delta G^0_{\text{lig. } \sigma} + \Delta G^0_{\text{lig. } \pi} + \Delta G^0_{\text{eletrônico}} + \Delta G^0_{\text{estêricas}} + \dots \Delta G^0_{\text{solvatação}} \quad (1.5)$$

$$\Delta G^0_{O_2} = \Delta G^0_i \quad (1.6)$$

Logicamente a oxigenação depende das propriedades dos ligantes bem como das perturbações introduzidas pelo ligante complexando um íon metálico. A energia livre de oxigenação é relacionada com a constante de equilíbrio de oxigenação, pela equação:

$$\Delta G^0_{O_2} = -RT \ln K_{O_2} \quad (1.7)$$

Desta forma, a constante de equilíbrio de oxigenação pode ser relacionada a vários fatores envolvidos na determinação da estabilidade de complexos com dioxigênio. Um simples exemplo serve para ilustrar este ponto. Para o complexo  $\mu$ -peróxido decaaminodicobalto(III) estaria previsto ter contribuições de energia livre<sup>(24)</sup>, de acordo com a equação:

$$\Delta G^0_{O_2} = \Delta G^0_{\text{lig. } \sigma} + \Delta G^0_{\text{lig. } \pi} + \Delta G^0_{\text{eletrostat.}} + \Delta G^0_{\text{estêricas}} + \dots \Delta G^0_{\text{solvatação}} \quad (1.8)$$

Porém não há contribuição de energia livre devido à ligação  $\pi$ , visto que a amônia é um ligante puro doador  $\sigma$ . Efeitos eletrônicos surgiriam da contribuição do campo ligante para a energia do orbital  $d_z^2$ . Visto que este complexo é um sistema binuclear, seria de se esperar um modo de interação eletrostática entre os centros carregados do metal. Se substituir as moléculas de amônias por cianeto para formar o complexo  $\mu$ -peróxido decacianodicobaltato(III), a expressão de energia livre então incluiria um termo ligação  $\pi$  junto com o de perturbação eletrostática e contribuições estéricas. A maior dificuldade com a representação da partição de energia livre, combina com o insuficiente conhecimento da magnitude de cada uma das contribuições (24).

Neste trabalho vamos explorar somente os efeitos originados pelas ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . As maiores contribuições para a energia livre de oxigenação resulta de ligações  $\sigma$ . Isto pode ser melhor visto no diagrama qualitativo OM dado na Figura (1.11), onde o Co(II) é coordenado por cinco grupos doadores iguais.

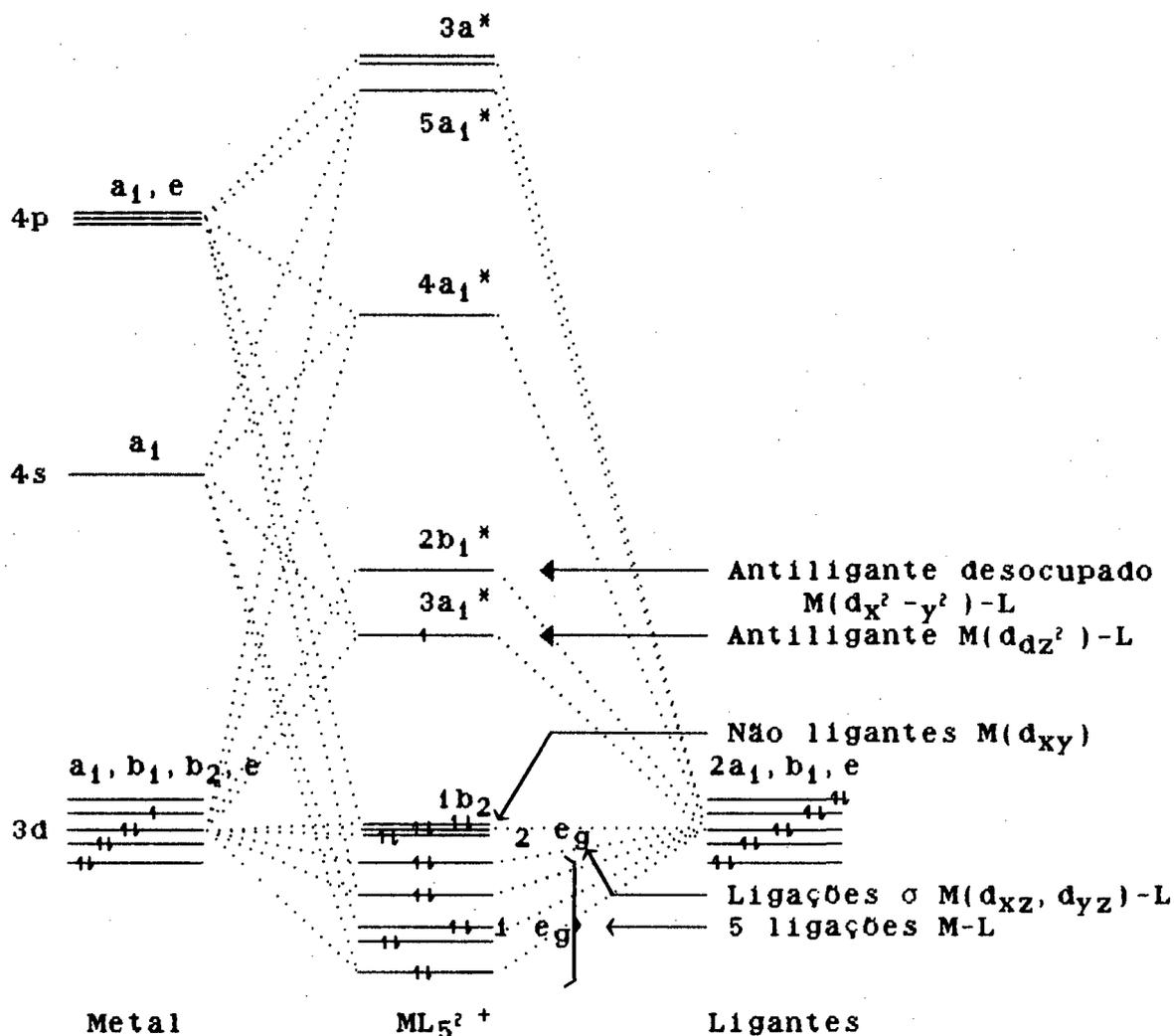


Figura (1.11) - Diagrama de Orbital molecular qualitativo para um complexo metálico penta-coordenado. Considerando uma simetria pontual  $C_{4v}$ .

Tendo sido considerado uma redução da simetria  $O_h$  para  $C_{4v}$ , temos que os dois conjuntos de orbitais degenerados do metal também se reduzem:  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow b_2(d_{xy}) + e(d_{xz}, d_{yz})$  e  $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) \rightarrow a_1(d_{z^2}) + b_1(d_{x^2-y^2})$ . Os orbitais apropriados dos ligantes ficam  $2a_1+b_1+e(\sigma)$  e  $a_1+a_2+b_1+b_2+3e(\pi)$  (24).

Para um complexo binuclear  $\mu$ -superóxido um diagrama OM pode ser desenvolvido com base na interação de um fragmento  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5]^{2-}$  (onde a parte  $\text{ML}_5^{2-}$  tem sido construída com ligantes  $\pi$ -aceptores, como o  $\text{CN}^-$ ) com  $\text{O}_2^-$ , seguindo pela interação com uma segunda parte  $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5^{2-}$  (Figura 1.12). O processo interno redox resulta no complexo formal  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}_2^{2-}-\text{Co}^{\text{III}}$  (24).

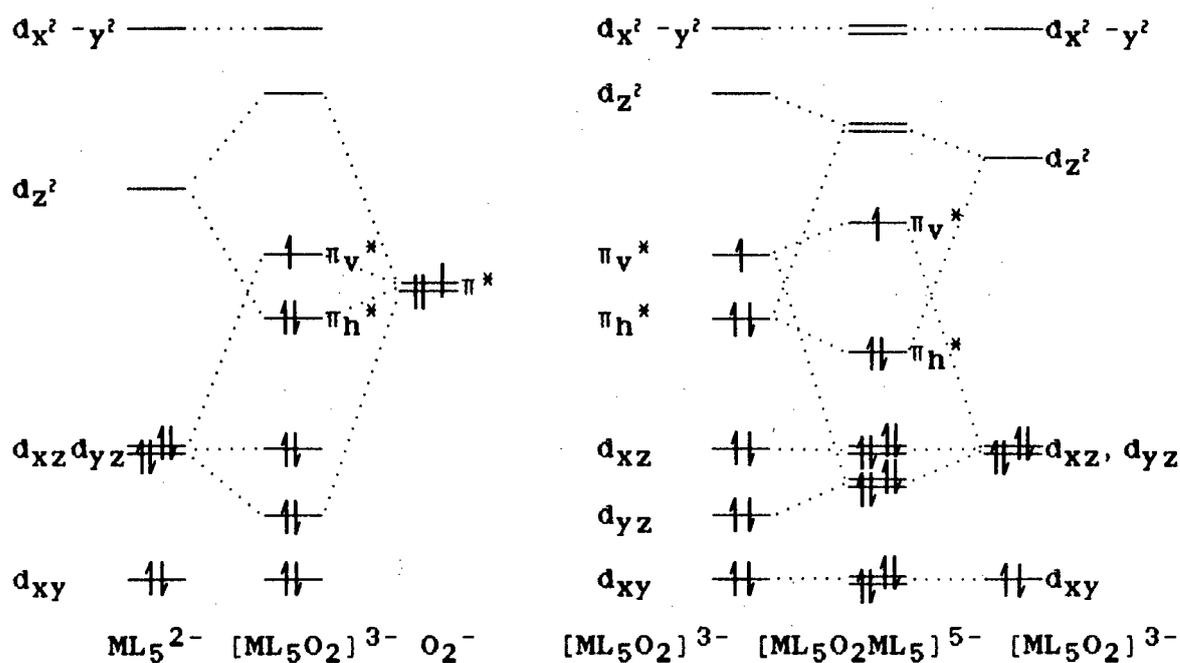


Figura (1.12) - Diagrama de Orbital Molecular qualitativo para os complexos mononuclear superóxido-pentacianocobalto(III) e ( $\mu$ -superóxido) decacianodicobalto.

Em situações onde os ligantes são capazes de realizar ligações  $\pi$ , dois casos devem ser considerados: doadores  $\pi$  e aceptores  $\pi$ . A presença de um ligante doador  $\pi$  não introduz orbitais de simetria apropriada para interagir

com os orbitais duplamente degenerados  $(d_{xz}, d_{yz})$ . Assim a interação " $\pi$ -back-bonding" entre o centro de cobalto e o ligante dioxigênio é aumentada pela densidade de elétrons doada. Ligantes doadores  $\pi$  empurram a densidade de elétrons para dentro do orbital molecular  $\pi_v^*$ . Visto que se trata de um orbital molecular antiligante, a localização da densidade de elétrons desestabiliza o complexo dioxigênio pois o doador  $\pi$  aumenta a energia do conjunto dos orbitais  $(d_{xz}, d_{yz})$ . Nesta última situação a densidade eletrônica é menos localizada sobre o centro metálico, onde interações do orbital entre os níveis  $\pi^*$  vazios com o conjunto degenerado do metal  $(d_{xz}, d_{yz})$ , abaixam a energia dos orbitais resultantes moleculares ligantes. Como o discutido anteriormente, a transferência de elétrons que ocorre na formação do complexo dioxigênio envolve o orbital  $d_{z^2}$  e o orbital molecular do dioxigênio  $\pi_v^*$ , a ocupação do orbital molecular antiligante resultante  $(M-O_2)$  é geralmente desfavorável. Esta interação pode se tornar mais favorável com a presença de um ligante  $\pi$ -acceptor(24).

Os diagramas de orbital molecular ajudam a ilustrar os princípios básicos envolvidos na formação de complexos estáveis de oxigênio e podem fornecer um pequeno entendimento da termodinâmica envolvida nestes sistemas sem a necessidade de cálculos detalhados. Mesmo com o benefício destes cálculos, questões sobre estes sistemas moleculares permanecem sem resposta.

O diagrama de orbital molecular (Figura 1.12) para um complexo  $\mu$ -superoxo binuclear tem sido construído a partir dos fragmentos  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5]^{2-}$  e  $\text{O}_2^-$ . Entretanto, dados termodinâmicos da oxigenação do sistema envolve o complexo  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5]^{3-}$  e o dioxigênio. A fim de se entender a magnitude das contribuições para a formação do complexo metal dioxigênio, é necessário conhecer a distribuição eletrônica no complexo dioxigênio resultante. Este tipo de tratamento permite o acesso, tanto da extensão da transferência de elétrons (ou quantidade de transferência de carga envolvida) do centro metálico, como da quantidade da densidade de elétrons que permanece sobre o ligante dioxigênio.

Para complexos binucleares  $\mu$ -peróxido, a transferência de dois elétrons gera um potencial doador  $\pi$ . Um complexo metálico que possui ligantes com adicional caráter aceptor  $\pi$  interage favoravelmente com o peróxido doador  $\pi$ . Visto que o conjunto de orbitais  $\pi_g^*$  do fragmento  $\text{O}_2$  está completamente ocupado, somente interações do aceptor são importantes. A presença de orbitais ligantes  $\pi$  vazios abaixa a energia de alguns dos importantes orbitais ligantes M-L. O quanto é importante esta contribuição para a estabilidade da formação do complexo dioxigênio é desconhecida<sup>(24)</sup>. Sem os benefícios de cálculos detalhados dos orbitais moleculares é impossível decidir sobre a interpretação mais correta.

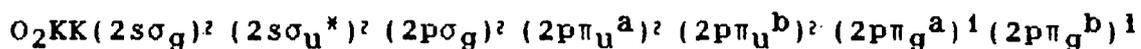
Como as ligações  $\sigma$  dominam a energia livre de oxigenação, ligações  $\pi$  podem introduzir uma importante contribuição para os ligantes capazes de realizarem ligações  $\pi$ . A estabilidade do complexo  $[(Co(BIPY)_2)_2O_2(OH)]^{3+}$  (maior que a prevista da basicidade do ligante) é um notável exemplo. Uma comparação de complexos de cobalto dioxigênio com poliaminas coordenadas e análogos cianos demonstraram algumas interessantes generalizações. Os cianetos são mais fortes aceptores  $\pi$  que o dioxigênio e é igualmente tão forte doador  $\sigma$  como a amônia (baseado nas constantes de protonação). A distância O-O para cada grupo peróxido e superóxido não difere significativamente para estes ligantes. Entretanto, a distância Co-O é maior (ligação mais fraca) para os cianos complexos. As ligações  $\pi$  do ciano com o metal drenam a densidade eletrônica do acceptor  $\pi$  mais fraco (dioxigênio). Assim a distância Co-O seria maior. Também o ligante trans-amina (em complexos poliaminas) é levemente mais afastado do metal, mas no análogo ciano a ligação *trans* é mais próxima ao metal. Isto é devido as mesmas contribuições  $\pi$  (24).

Considerando a quase inexistência de referências na literatura sobre a estrutura eletrônica de complexos dímero de Ferro  $\mu$ -peróxido, discorreremos sobre a estrutura eletrônica de complexos de Cobalto  $\mu$ -peróxido, pois possibilitou orientar-nos na proposição de uma estrutura do complexo de Ferro dímero estudado.

### 1.3 - ESPECTROSCOPIA.

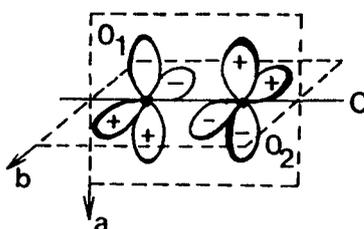
#### 1.3.1 - Estrutura Eletrônica do O<sub>2</sub>.

O O<sub>2</sub> molecular é uma molécula paramagnética, tendo no estado fundamental um triplete  $^3\Sigma_g^-$ . Uma descrição do orbital molecular no estado fundamental é dado por



onde o termo KK indica que a camada K dos dois átomos de oxigênio estão completas,  $\pi_u^a$  e  $\pi_u^b$  são orbitais ligantes e perpendiculares um ao outro e  $\pi_g^a$  e  $\pi_g^b$  são os correspondentes orbitais antiligantes ilustrados esquematicamente no topo da Figura (1.13). Os dois elétrons desemparelhados no estado fundamental  $^3\Sigma_g^-$  são encontrados nos dois orbitais degenerados antiligantes  $2p\pi_g^{a,b}$  (Figura 1.13) (24, 49, 50).

- 
- (49) - JONES, R. D., SUMMERVILLE, D. A. e BASOLO, F., *Synthetic Oxygen Carriers Related to Biological Systems*, Chem. Rev., 79: 2, 139-179 (1979).
- (50) - OCHIAI, E-I., *Oxygenation of Cobalt(II) Complexes*, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3375-3389 (1973).



Orbitais  $\pi_g^{a, b}$  da molécula de  $O_2$

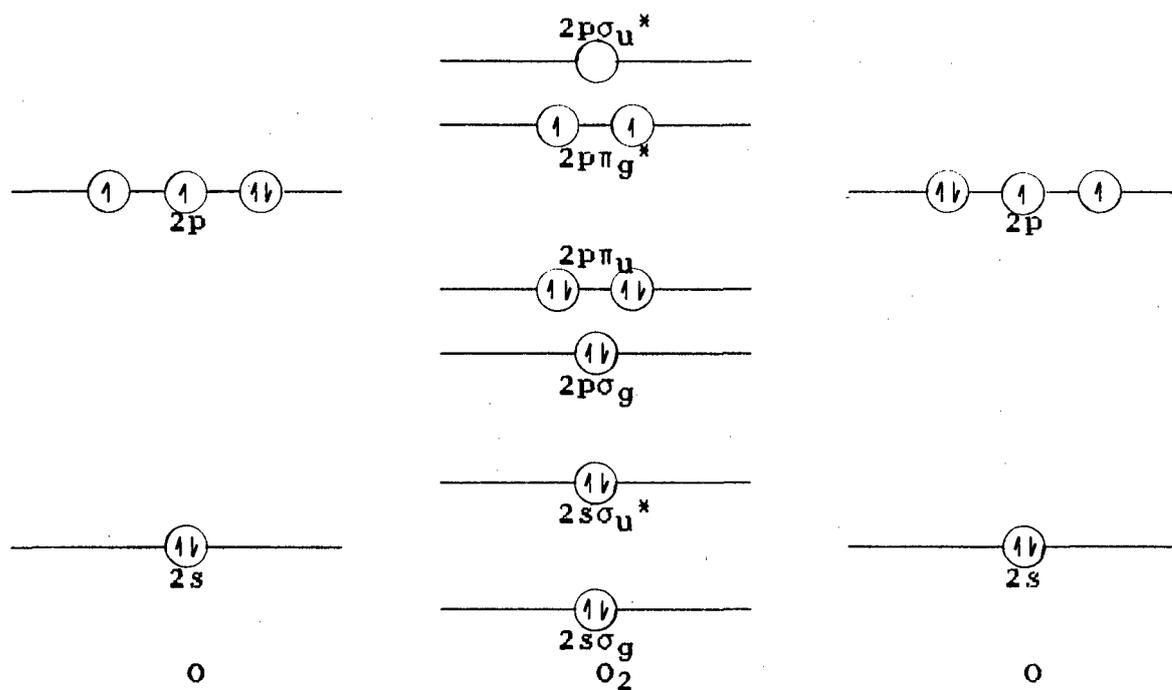
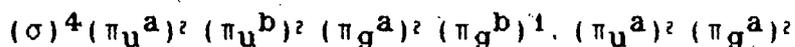


Figura (1.13) - Descrição dos níveis de energia do orbital molecular para o  $O_2$ .

A descrição do OM para o oxigênio molecular mostra uma lacuna para a adição de um elétron em ambos orbitais  $2p\pi_g^*$  ( $2p\pi_g^a$ ,  $2p\pi_g^b$ ) antiligantes. A adição de um ou dois elétrons à molécula de dioxigênio neutra resulta na formação de ânions superóxido ( $O_2^-$ ) de ligações mais longas e mais fracas (24, 49), onde um dos orbitais  $\pi_g^{a,b}$  é preenchido, passando a ter uma configuração:



ou peróxido ( $O_2^{2-}$ ), onde ambos os orbitais  $\pi_g^{a,b}$  ficam cheios.

X O papel primário do oxigênio molecular em organismos biologicamente evoluídos é a sua redução para formar  $H_2O$ . Este processo ocorre com uma transferência total de quatro elétrons (Equação 1.9),



X sendo altamente exotérmico, sob condições padrão ( $[H^+] = 1,0 \text{ M}$ ) e a concentrações biológicas de  $H^+$  (pH 7,4,  $E^{0'}_{298} = 0,79 \text{ V vs. ENH}$  e  $\Delta G = -72,9 \text{ kcal/mol}$ ) (51), faz do oxigênio molecular um poderoso agente oxidante.

(51) - LATIMER, W.M., *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, New York, p. 38 (1952).

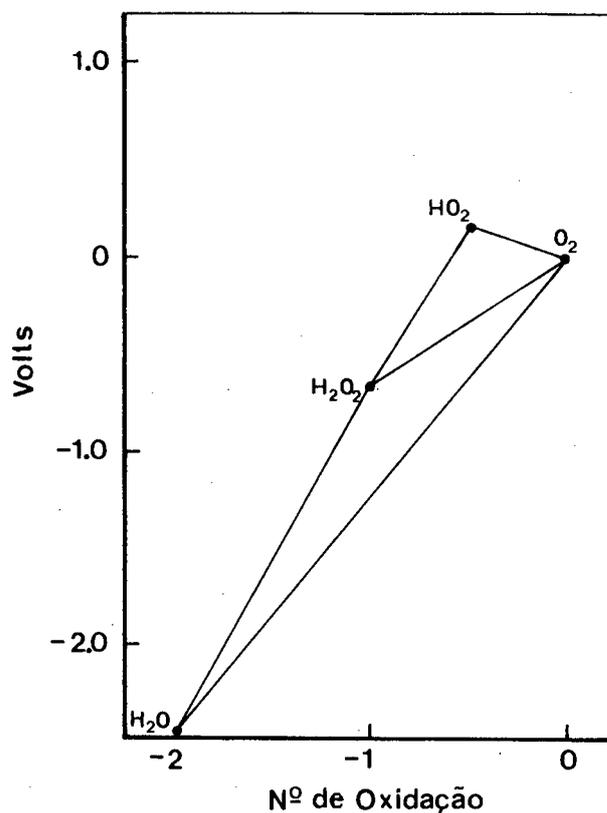


Figura (1.14) - Diagrama de Frost para a redução do O<sub>2</sub>.

A redução do O<sub>2</sub> para H<sub>2</sub>O ocorre, em geral, via uma série de processos de transferência de um ou dois elétrons. A natureza monodinâmica destes processos (Equações 1.10 e 1.11) podem ser vistos examinando o diagrama de Frost (Figura 1.14) para a redução do O<sub>2</sub> para H<sub>2</sub>O em meio ácido. Neste diagrama pode ser visto que embora a reação global seja altamente exotérmica, o processo de redução de um elétron:



é endotérmica, devido à grande redução na força da ligação O-O, quando vai do O<sub>2</sub> para HO<sub>2</sub><sup>·</sup>. A redução altamente favorável do radical hidroperoxil (HO<sub>2</sub><sup>·</sup>) para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 1.11):



pode ser atribuída à pequena diferença entre as energias de ligação do radical HO<sub>2</sub><sup>·</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comparado com a formação energeticamente favorável da ligação O-H, como pode ser visto pela comparação das energias das ligações O-O em (kcal/mol) (49):

O	117,2
HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	55,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,3

A reação química do dioxigênio de maior importância para os sistemas biológicos e para as reações de oxigenação é a da redução. A mudança de energia livre para a redução de quatro elétrons do dioxigênio (para duas moléculas de água) é negativa por 316 kJ.mol<sup>-1</sup> a pH 7. O potencial de 0,815 V vs. ENH é muito atrativo para uma armazenagem de energia. Tais processos de redução não ocorrem numa única etapa, mas sim numa série delas,

(52) - GEORGE, P., *Oxidases and Related Redox Systems*, University Park Press, Baltimore, p. 1 (1973).

envolvendo sucessivas transferências de um elétron. O caminho mais comum para a redução do dioxigênio é a transferência de um elétron seguido pelo desproporcionamento para a forma  $\text{OH}^-$ , sob condições básicas ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob condições ácidas(24). O potencial efetivo é independente do pH e a redução de um elétron é endotérmica por  $128 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . O inverso da Equação (1.9) é também importante pois representa o processo global de oxidação que ocorre na fotossíntese(24).

### 1.3.2 - Espectroscopia Eletrônica de Complexos Metal-Dioxigênio.

A natureza eletrônica do  $\text{O}_2$  coordenado tem sido objeto de muitas discussões na área da química bioinorgânica e muitos pesquisadores concordam que a ligação entre uma molécula de  $\text{O}_2$  e um átomo metálico ou íon produz um estado fundamental no qual um ou dois elétrons são transferidos para o orbital  $\pi^*$  da unidade  $\text{O}_2$ .

Uma das razões do grande interesse sobre a estrutura eletrônica de unidades metal-dioxigênio é o desejo de entender a ligação entre o  $\text{O}_2$  e o centro metálico nas proteínas transportadoras de oxigênio como a hemoglobina, mioglobina, hemeretrina e homocianina. Outra questão importante é a natureza da interação eletrônica do  $\text{O}_2$  com

átomos metálicos em oxidações homogêneas, catalizadores de oxigenação e em metalo-enzimas(53).

Griffith propôs diferentes modelos no qual o dióxigênio contribui com uma densidade eletrônica através de seus orbitais  $\pi$  dentro dos orbitais  $d^2 sp^3$  de um Fe(II), o qual pode então retroceder ("back-bonding") ao orbital  $\pi^*$  do dióxigênio (Figura 1.15).

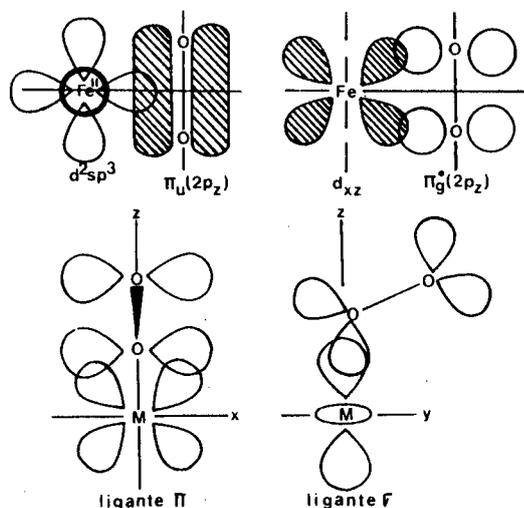


Figura (1.15) - Modo de ligações para complexo de dióxigênio segundo Griffith (acima) e segundo Reed/Cheung(24).

(53) - LEVER, A. B. P. e GRAY, H. B., *Electronic Spectra of Metal-Dioxygen Complexes*, Acc. of Chem. Res., 11, 348-355 (1978).

Neste trabalho vamos nos ater mais especificamente na espectroscopia eletrônica de complexos dimeros, onde os dois centros metálicos são unidos por uma ponte  $\mu$ -peróxido.

Num complexo em que a unidade  $MO_2M$  é planar o nível  $\pi_g^*$  se divide num orbital no plano ( $\pi_h^*$ ), o qual tem um forte caráter de ligação  $\sigma$  e um fora do plano, identificado por  $\pi_v^*$ . Os elétrons nos orbitais  $\pi_u$  são ligados firmemente à unidade  $O_2$ . Por esta razão as transições  $\pi_u(O_2^-) \rightarrow d\sigma^*$  são previstas de ocorrerem somente a energias muito altas (isto é, fora da região ultra-violeta convencional). As energias relativas ao metal e aos orbitais do dióxigênio bem como às transferências de carga metal-ligante (TCML) e às transferências de carga ligante-metal (TCLM) podem ser vistas na Figura (1.16) para um complexo superóxido<sup>(49)</sup>.

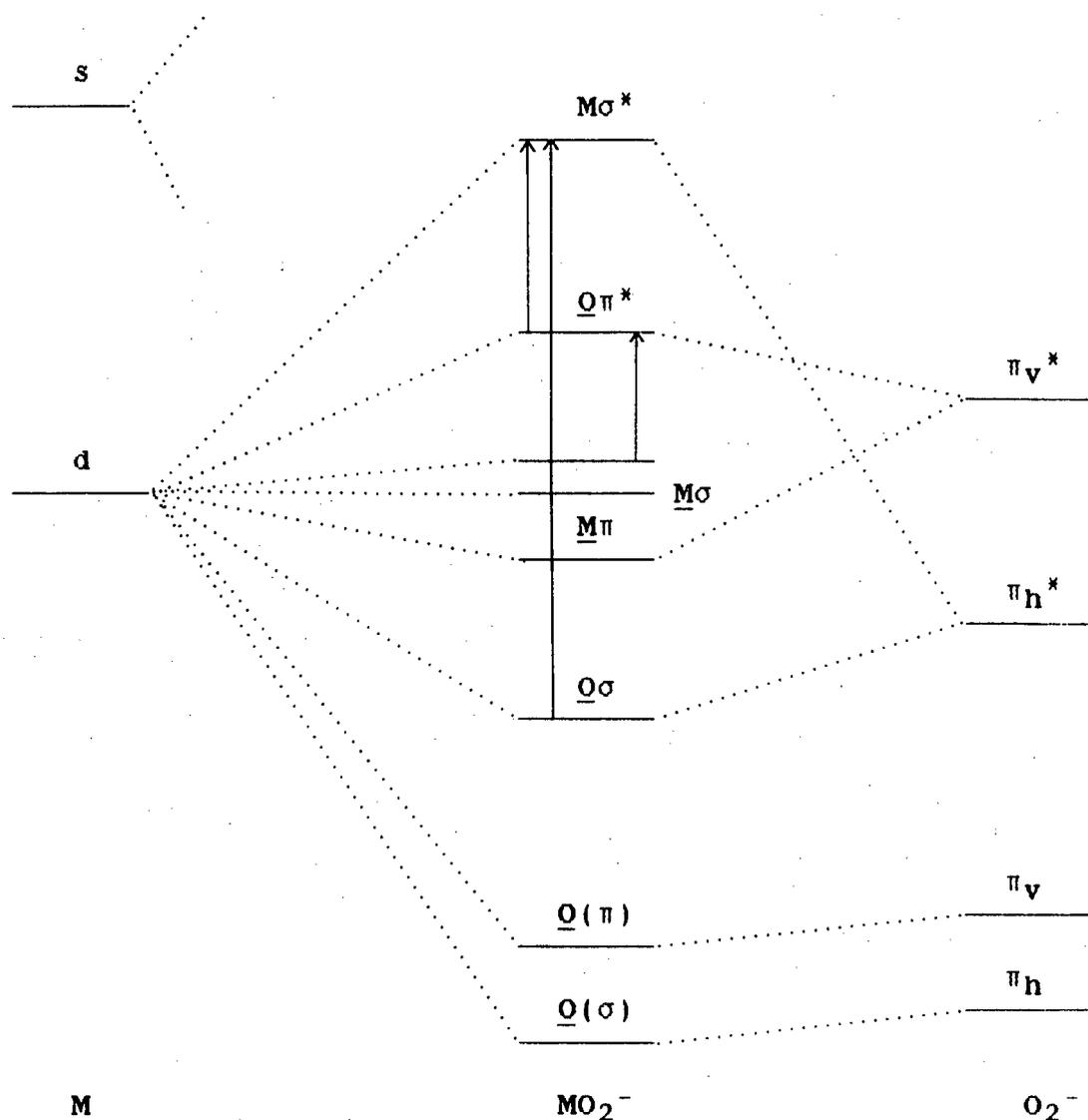


Figura (1.16) - Diagrama do orbital molecular simplificado dos níveis de energia para um complexo superóxido tipo  $\text{MO}_2^-$ . Aqui são mostrados os principais níveis do dióxigênio e do metal, bem como as transições TCML e TCLM. Se o eixo M-O é o z, então  $d\sigma^*$  é derivado do orbital  $d_{z^2}$  do metal. O orbital  $d\sigma^*$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) na maioria dos complexos estudados, é mais energético, não mostrado neste diagrama. Este diagrama é aplicável também a complexos unidos por uma ponte superóxido. O estado fundamental para um complexo superóxido de baixo-spin  $d^6$  é  $(\pi_h)^2 (\pi_v)^2 (\pi_h^*)^2 (d\pi)^6 (\pi_v^*)^1$ .

Nos peróxido complexos, além do comprimento da ligação O-O ser maior, outro fator que o difere dos complexos superóxido é que a unidade Co-O<sub>2</sub>-Co é não

planar<sup>(54, 55)</sup>. O átomo de cobalto se encontra em posição trans à ligação O-O e uma torção provoca um ângulo na ordem de 145°. A adição de um elétron aos níveis  $\pi^*$  do  $O_2^-$  para formar o íon peróxido  $O_2^{2-}$  não perturba seriamente a natureza destes orbitais. Embora o comprimento da ligação aumente, o orbital então ocupado de mais alta energia possui ainda um caráter  $\pi^*$ .

Numa unidade não planar Co-O<sub>2</sub>-Co, a distinção entre  $\pi_h^*$  e  $\pi_v^*$  deixa de existir e ambos os níveis  $\pi^*$  (agora denominados  $\pi_a^*$  e  $\pi_b^*$ ) passam a possuir um pouco de caráter de ligação  $\sigma$ . Entretanto, nem um nem outro passa a ter o mesmo grau do caráter de ligação  $\sigma$  que está presente no componente  $\pi_h^*$  de uma unidade planar superóxido. Este raciocínio leva a esperar dois sistemas parecidos de TCLM (na região de 25.000-33.000  $cm^{-1}$  para o cobalto(III)), cada um tendo menor intensidade que a banda  $\pi_h^* \longrightarrow d\sigma^*$  no complexo análogo superóxido planar. Nenhuma outra banda de absorção atribuídas as transições envolvendo o dióxigênio são esperadas nem observadas na região convencional, devido à natureza dos orbitais do grupo peróxido coordenado<sup>(53)</sup>.

Em algumas circunstâncias a unidade Co-O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Co é planar. A situação eletrônica então é similar aos casos superóxido, onde os orbitais  $\pi^*$  se desdobram, situando-se no

(54) - SCHAEFFER, W. P., Inorg. Chem., 7, 725 (1968)

(55) - FRITCH, J. R., CRISTOPH, G. G. e SCHAEFFER, W. P., Inorg. Chem., 12, 2170 (1973).

plano e fora do plano. Como o previsto para tais complexos, ocorrem duas bandas TCLM, uma forte e uma fraca<sup>(53)</sup>.

A adição de uma segunda ponte, comumente hidróxido ou amida, causa a formação de uma ligação *cis* à ligação O-O entre os núcleos metálicos<sup>(53)</sup>. O ângulo torsional passa a ser próximo a 60° implicando numa maior distorção da planaridade em relação à espécie simplesmente peróxido e certamente maior que em espécies superóxido com duas pontes.

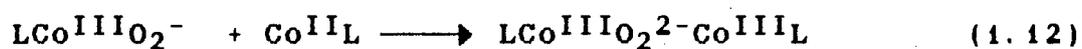
Por analogia com os argumentos anteriores, pode-se prever duas bandas TCLM cujas intensidades dependerão do grau de distorção no anel. Isto tem sido frequentemente observado em espectros de espécies peróxido com dupla ponte, que exibem somente uma banda perto de 27.600 cm<sup>-1</sup> para o Co(III)<sup>(56)</sup>, diferentemente ao sistema de duas bandas observado no caso de espécies com somente uma ponte peróxido. Observações mais detalhadas mostram que esta generalização não é correta e de fato, complexos com dupla ponte, exibem uma segunda banda TCLM, a qual ocorre a mais alta energia que as outras duas observadas para espécies com uma só ponte e geralmente aparecem somente como um ombro largo na absorção. Em espectros de dicroísmo circular (CD), esta característica é claramente observada com uma rotação oposta à banda de menor energia<sup>(55)</sup>.

(56) - STADTHERR, L. G., PRADOS, R e MARTIN, R. B., Inorg. Chem., 12, 1815 (1973).

As intensidades de pico nos sistemas com dupla ponte sempre aparecem serem menores e algumas vezes bem pequenas em relação às bandas TCLM observadas para sistemas com uma só ponte. Isto pode estar associado com o aumento da distorção ("twisting") do anel. O formato da banda é associado ao "overlap" entre as funções de onda dos estados fundamentais e excitados. Se a configuração nuclear do estado fundamental diferir apreciavelmente do estado excitado, então um número de níveis vibracionais poderão ser excitados, levando ao alargamento da banda<sup>(53)</sup>.

### 1.3.3 - A Estrutura de complexos (2:1)- $\mu$ -Peróxido e mecanismo de sua formação.

Ochiai<sup>(2)</sup> propõe o seguinte mecanismo para a formação do complexo  $\mu$ -peróxido de cobalto:



A principal característica deste mecanismo é o acoplamento entre os elétrons do orbital  $\pi_g^b$  do  $\text{O}_2^-\text{Co}^{\text{III}}\text{L}$  e do orbital  $d_z^2$  do  $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}$ . A situação pode ser descrita esquematicamente, conforme Figura (1.17).

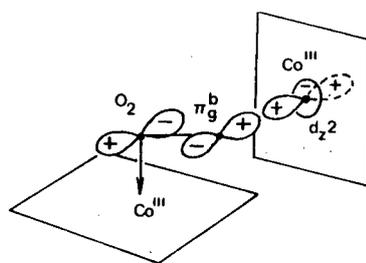


Figura (1.17) - Um provável arranjo dos orbitais  $\pi_g^b(O_2-Co)$  e  $d_z^2$  (Co) no estado de transição da formação de um complexo (2:1) $\mu$ -peroxo.

Este processo poderia ser estericamente impedido se o ligante do átomo de Co fosse volumoso e rígido. Entretanto, em tais casos a etapa pode ser lenta ou mesmo não ocorrer mesmo que seja termodinamicamente possível.

Através do mecanismo descrito anteriormente e da Figura (1.17), permite concluir-se que a estrutura básica do complexo (2:1) é do tipo  $\mu$ -peróxido. A distância seria dirigida pela distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares compostos pelos orbitais  $\pi_g^{a,b}$  do oxigênio e  $d_z^2$  dos dois átomos de Cobalto. Na tabela (1.1) são coletados alguns dados estruturais de interesse.

Tabela (1. I) - Dados estruturais de alguns complexos (2:1)  $\mu$ -peróxido.

Composto	$d_{O-O}$ (Å)	$d_{Co-O}$ (Å)	$\angle Co-O-O$
$[(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5](SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,47	1,88	113°
$[(en)_2Co \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array} Co(en)_2](SCN)_3 \cdot H_2O$	1,48	1,87	110°
$[(DMF)(salen)Co-O_2-Co(salen)(DMF)]$	1,35	1,90	120°
$[(H_2O)(F-salen)Co^2O_2-Co(F-salen)]^*$	1,31		
$H_2O_2$	1,48		

(\*) F-salen = 3-fluoro-salen

Os dois primeiros complexos tem uma distância O-O muito próximas ao hidropéroxido. Isto implica que a transferência do elétron do Co(II) para o O<sub>2</sub> é quase completa. A razão para isto é que os ligantes em torno dos átomos de cobalto são doadores  $\sigma$  sem nenhum caráter aceptor de elétrons. Entretanto, num complexo no qual os ligantes em torno do átomo de cobalto são altamente aceptores de elétrons, os ligantes admitem que a densidade de elétrons-d se delocalize sobre si próprio e portanto o átomo de cobalto torna-se mais aceptor de elétrons. Isto leva a uma situação onde a contribuição  $d_z^2$  no orbital molecular acoplado ( $d_z^2 - \pi_g$ ) é maior. Isto é manifestado no encurtamento da distância O-O, como exemplificado pelo terceiro e quarto complexos na tabela (1. I) (53).

A oxigenação e reações correlacionadas aos complexos de Co(II), podem ser sumarizados:

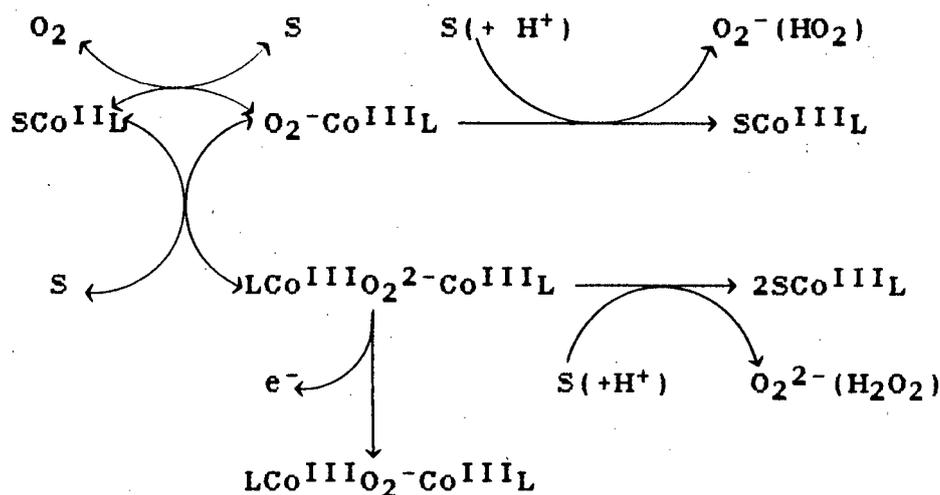


Figura (1.18) - Sumário da oxigenação e reações relativas aos complexos de Co(II), onde L = (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, salen, etc. e S = solvente (H<sub>2</sub>O), etc.

As duas reações indicadas num único sentido representam a oxidação irreversível do Co(II) para Co(III).

#### 1.3.4 - Espectroscopia Mössbauer.

A versátil aplicabilidade da técnica Mössbauer na química é evidente visto as numerosas publicações neste campo (15, 41, 57, 58, 59). Podemos citar alguns exemplos

- (57) - COHEN, I. A., *The Dimeric Nature of Hemin Hydroxides*, J. Am. Chem. Soc., **91**: 8, 1980-1983 (1969).
- (58) - BALDWIN, D. A., PFEIFFER, R. M., REICHGOTT, D. W. e ROSE N. J., *Synthesis and Reversible Ligation Studies of New Low-Spin Iron (II) Complexes Containing a Planar Cyclic Tetradentate Ligand and Other Donor Molecules Including Carbon Monoxide*, 95:16, 5152-5158 (1973).
- (59) - BURSTYN, J. N., ROE, J. A., MIKSZTAL, A. R., SHAEVITZ, B. A., LANG, G. e VALENTINE, J. S., *Magnetic and Spectroscopic Characterization of an Iron Porphyrin Peroxide Complex. Peroxoferriooctaethylporphyrin (1-)*, 110, 1382-1388 (1988).

considerando a espectroscopia com  $^{57}\text{Fe}$ : i) Investigações qualitativas em relação aos ligantes heme, estruturas heme, estrutura de proteínas, recombinação heme-ligantes, identificação de "clusters" de ferro-enxofre, relaxação de spins, espectroscopia de emissão, estrutura dinâmica e ii) Investigações quantitativas com respeito à interpretação do deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo, com base no cálculo dos orbitais moleculares e determinação de estrutura de grandes moléculas (60).

Considerando a transição de um estado energeticamente excitado para o estado fundamental de um núcleo emissor de raios gama, temos associado a esta transição a emissão de uma partícula gama. Entretanto devido a uma energia de recuo  $E_r$ , o núcleo absorve durante a emissão do quantum gama emitido, levando a energia para somente  $E_0 - E_r$ . Os valores para  $E_0$ ,  $\Delta E$  e  $E_r$ , para o isótopo  $^{57}\text{Fe}$  são aproximadamente  $10^4$  eV,  $10^{-9}$  eV e  $10^{-2}$  eV, respectivamente. A extremamente alta resolução de energia  $\Delta E/E_0 \sim 10^{-13}$  pode ser adequada para detectar interações (núcleo-elétron) hiperfinas na faixa de  $> 10^{-10}$  eV, se a perda da energia de recuo for evitada. Isto é possível fixando o núcleo emissor num sólido por ligações que sejam suficientemente fortes para evitar o recuo. Temos então  $E_{\text{gama}} = E_0$

---

(60) - TRAUTWEIN, A. X. e BILL, E., *Transition Metal Chemistry*, Müller, A./Diemann, E., Ed. Verlag Chemie (1981).

R. L. MÖSSBAUER foi capaz de analisar teoricamente e aplicou experimentalmente este efeito estudando a emissão gama sem recuo e correspondentemente a absorção gama sem recuo o qual denominou de efeito Mössbauer. A combinação dos efeitos da emissão e absorção gama é a base da espectroscopia Mössbauer<sup>(60)</sup>.

As análises dos níveis de energia nuclear devido a ressonância sem recuo de absorção e emissão de raios gama são chamadas de espectroscopia Mössbauer.

Os principais parâmetros típicos que podem ser obtidos de espectros Mössbauer são: Fator Debye-Waller ( $f$ ), Deslocamento Isomérico (IS), Desdobramento de Quadrupolo (QS), Campo Magnético Hiperfino (H) e Largura de Linha ( $\Gamma$ ).

a) O fator Debye-Waller ( $f$ ) é relacionado ao deslocamento quadrático médio do isótopo Mössbauer em seu ambiente sólido. A dependência de temperatura de  $f$  produz informações sobre a temperatura de Debye ( $\Theta$ ).

b) O deslocamento isomérico (IS) é relacionado à densidade de elétrons do núcleo Mössbauer sob estudo. Visto que principalmente os elétrons-s (se for negligenciada as contribuições relativas dos elétrons-p) contribuem para a densidade eletrônica, o IS produz informações sobre a população dos orbitais s e se os efeitos de blindagem forem considerados, eles produzem também, informações sobre a população de outros orbitais que não sejam os orbitais s.

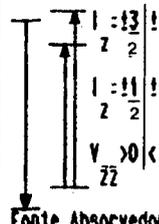
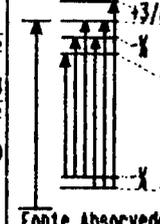
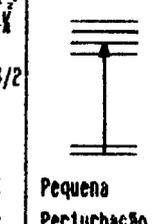
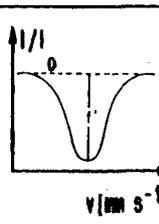
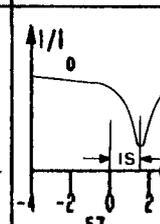
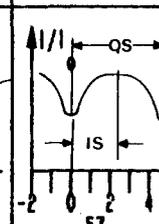
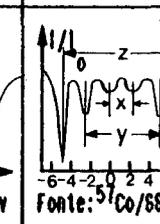
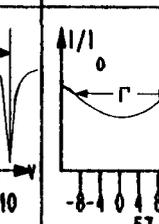
c) O desdobramento de quadrupolo (QS) é uma medida da interação do momento quadrupolar nuclear  $Q$  e o gradiente do campo elétrico produzido pelo eletrôn e distribuição do ligante em torno do isotopo Mössbauer. Os gradientes de campo elétrico refletem o ponto de simetria dos sítios dos núcleos Mössbauer ocupados e a população de seus orbitais de valência.

d) O campo magnético hiperfino (H) nos dá o aumento do desdobramento Zeeman nuclear. Destas intensidades e separações de energia das linhas do espectro Mössbauer uma grande quantidade de informações com respeito ao estado magnético, densidade de spin, orientação de spin, relaxação magnética, etc., podem ser obtidas.

e) A largura de linha ( $\Gamma$ ) de uma linha Mössbauer refletem informações sobre a homogeneidade, difusão e relaxação de outros processos dinâmicos do material sob estudo.

Na Tabela (I. II) estão sumarizados como  $f$ , IS, QS, H e  $\Gamma$  podem ser deduzidos do espectro de absorção e como (para o isotopo  $^{57}\text{Fe}$ ) eles se correlacionam com os níveis do núcleo. Para se obter um ótimo resultado de investigações Mössbauer, é recomendável variar os parâmetros externos tal como a temperatura, pressão, orientação, campo magnético, irradiação com luz visível, enriquecimento seletivo com isótopos Mössbauer, etc.

Tabela (1. II) - Parâmetros Mössbauer (60).

Parâmetros Mössbauer	Fração livre <sup>a</sup> de recuo (f)	Deslocamento <sup>b</sup> Isomérico (IS)	Desdobramento <sup>c</sup> de Quadrupolo (QS)	Desdobramento <sup>d</sup> Magn. Hiperfino (H)	Largura de Linha (Γ)
Propriedades Nucleares	Energia de Transição (E) f	Distribuição da carga nuclear.	Momento de Quadrupolo Nuclear	Momento de Dipolo Magnético	Tempo de vida do estado excitado (τ) H
Propriedades Atômicas	Temperatura de Debye (θ) Deslocamento da Média Quadrática <x <sup>2</sup> >	Mudança na densidade de carga do elétron e(0)	Gradiente do Campo Elétrico V <sub>zz</sub> e η = $\frac{ V_{xx} - V_{yy} }{ V_{zz} }$	Campo Magnético Hiperfino (H)	Tempo de Relaxação τ QS e H não resolvidos
Energias de Interação	—	IS = E - E IS = α·Aq(0) <sup>f</sup>	ΔE = $\frac{1}{2} eQV_{zz} \times (1 + \eta/3) \times$	E = -g <sub>N</sub> μ <sub>N</sub> · H <sub>ext</sub> H = H <sub>ext</sub> · N	Γ = fct(τ, QS, H)
Diagrama de Energia dos Níveis Nucleares	f = exp $[-\frac{E}{2Mc\theta} (\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T}{\theta^2})]$ p/T e θ f = exp(-4ν(x <sup>2</sup> )/λ <sup>2</sup> )	Estado Excitado Est. Fundamental Fonte Absorvedor			
Espectros Típicos de Absorção Mössbauer Para Compostos de Ferro	 A medida de f' é o prod. do fatores da fonte e do absorvedor f' = f · f <sub>A</sub>	 Fonte: <sup>57</sup> Co em Rh Abs.: KFeF IS = +1,2 mm.s <sup>-1</sup>	 Fonte: <sup>57</sup> Co/SS310 Abs.: FeSO . 7H <sub>2</sub> O IS = +1,4 mm.s <sup>-1</sup> ; η = 0 QS = 3,4 mm.s <sup>-1</sup> ; T <sub>c</sub> = 0	 Fonte: <sup>57</sup> Co/SS310 Abs.: Fe/α-Fe; 300K IS = 0,09 mm.s <sup>-1</sup> ; H = 33T X = 1,667, Y = 6,167 Z = 10,657 mm.s <sup>-1</sup>	 Γ nat. p/ <sup>57</sup> Fe. τ = 9,77 . 10 <sup>-8</sup> s Γ <sub>H</sub> /τ = 4,669 . 10 <sup>-9</sup> eV

(a) M : Massa do emissor ou nucleos absorvedores; c : velocidade da luz;

λ : Comprimento de onda do quantum-gama (= 0,08 nm para <sup>57</sup>Fe).

(b) Para o <sup>57</sup>Fe, α = -0,25 ± 0,02 mm.s<sup>-1</sup>.

(c) Para o <sup>57</sup>Fe o momento de quadrupolo nuclear Q = +0,21.

O parâmetro de assimetria η é definido por  $\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|}$ , com  $|V_{xx}|, |V_{yy}|, |V_{zz}|$  V<sub>pp</sub> são componentes EFG do sistema de eixos principal. q = carga elemental (positiva). I<sub>z</sub> = componente magnético do spin nuclear I. eq = gradiente de campo elétrico na dir. z.  
(d) Para o <sup>57</sup>Fe g<sub>M</sub> (estado fundamental) = 0,1805, g<sub>M</sub> (estado excitado) = -0,103 e o magneton nuclear μ<sub>N</sub> = 3,15 . 10<sup>-8</sup> eV<sup>-1</sup>. A razão I/I<sub>0</sub> representa a intensidade relativa que é transmitida através do absorvedor.

(e) Todas as linhas de absorção das velocidades de ressonância v<sub>r</sub> têm um padrão de linhas

Lorentzianas:

$$I(v) = \frac{I_0 \Gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(v - v_r)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

A interpretação dos dados de espectroscopia Mössbauer é facilitada utilizando-se do conceito de Deslocamento Isomérico Parcial (PCS) e Desdobramento Quadrupolar Parcial (PQS). Estes valores podem ser fixados para cada ligante em conjunto com os valores normais, permitindo uma avaliação do Deslocamento Isomérico Total e do Desdobramento Quadrupolar Total para uma combinação de ligantes junto a um centro Mössbauer de determinado estado de valência<sup>(61)</sup>.

O Deslocamento Isomérico para complexos hexacoordenados de Fe(II) baixo spin pode ser tratado como a soma das contribuições individuais de cada um dos seis ligantes:

$$IS = \sum_{i=1}^6 (PCS_i) \quad (1.13)$$

onde  $PCS_i$  é o Deslocamento Isomérico referente ao  $i$ -ésimo ligante. Os valores de PCS são calculados dividindo o valor do IS por seis de complexos octaédricos que possuem seis ligantes idênticos. Os valores de outros ligantes são obtidos de complexos octaédricos do tipo  $FeA_xB_{6-x}$ , onde o valor de  $PCS_A$  já é conhecido e  $PCS_B$  é o valor que se quer determinar<sup>(61)</sup>.

A contribuição para o gradiente de campo total por ligante individual pode ser somada da seguinte maneira:

(61) - MELO, M. A. C., *Estudo de Complexos Modelo Bio-Inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer <sup>57</sup>Fe*, Dissertação de Mestrado, Orientador Prof. Dr. Valderes Drago, UFSC-Florianópolis-SC (1990).

$$q = \sum_{i=1}^6 (3 \cos^2 \theta_i - 1) [X]_i \quad (1.14)$$

onde,  $\theta_i$  é o ângulo formado entre o eixo z do complexo e as coordenadas do ligante i, e  $[X]_i$  é a contribuição do ligante i para o valor de q. Assim, para complexos trans- $\text{FeA}_2\text{B}_4$  com  $\text{ETA} = 0$  (parâmetro de simetria), temos que o Desdobramento Quadrupolar Total é dado pela fórmula<sup>(61)</sup>:

$$\text{QS} = +4(\text{PQS})_A - 4(\text{PQS})_B \quad (1.15)$$

$$\text{IS} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left[ |\psi_a(0)|^2 \right] - \left[ |\psi_s(0)|^2 \right] \quad (1.16)$$

Enquanto os valores do Desdobramento Quadrupolar refletem a simetria dos ligantes ao redor do átomo de ferro (distribuição espacial) e da natureza dos ligantes, da carga total e das propriedades doadoras e receptoras dos elétrons (Tabela 1. II), o Deslocamento Isomérico está relacionado com a interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e os elétrons s (Equação 1.16), de tal modo que reflete as mudanças ocorridas na densidade eletrônica do núcleo devido as variações nas populações dos orbitais de valência do Ferro.

A teoria de Orbitais Moleculares (TOM), prevê que a mudança na configuração eletrônica é causada principalmente por dois mecanismos:

$\sigma$  - doação do ligante para o metal ( $\sigma_{L \rightarrow M}$ ) e

$\pi$  - retrodoação do metal para o ligante ( $\pi_{M \rightarrow L}$ ).

Ambos os mecanismos (doação  $\sigma$  e retrodoação  $\pi$ ) contribuem para um decréscimo do valor do deslocamento isomérico. Um aumento no poder doador  $\sigma$  do ligante aumenta a densidade eletrônica dos orbitais híbridos  $d^2sp^3$  do Fe(II) e como o Deslocamento Isomérico é mais sensível à população 4s que às populações p e d, um aumento na capacidade  $\pi$  receptora do ligante provoca um aumento da delocalização dos elétrons  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ), reduzindo o efeito de blindagem sobre os elétrons s, o que causa também um aumento de  $|\Psi_s(0)|^2$ . Como  $\Delta R/R$  é negativo para o caso do  $^{57}\text{Fe}$ , todo o aumento de  $|\Psi_s(0)|^2$  provoca uma diminuição do Deslocamento Isomérico. Portanto, pode-se estabelecer que o IS seja dado por:

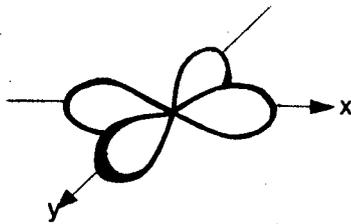
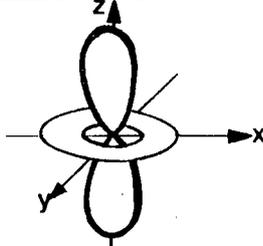
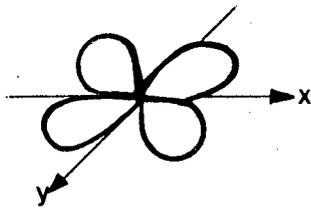
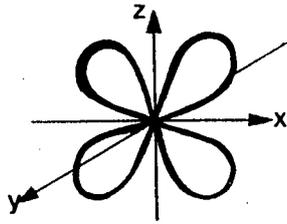
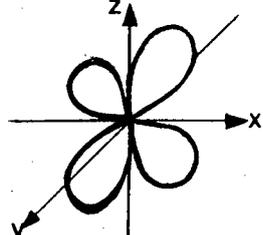
$$IS = -k(\sigma + \pi) \quad (1.17)$$

Conforme observado na Tabela (1. III) um excesso de elétrons nos orbitais  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  resulta num valor negativo de  $q$  e portanto um decréscimo no Desdobramento Quadrupolar. Um aumento do poder doador  $\sigma$  dos ligantes axiais, aumenta a densidade de elétrons nos orbitais  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  e então é esperado um decréscimo no QS. Por outro lado, um aumento no caráter acceptor  $\pi$  dos ligantes axiais, diminui a densidade de elétrons nestes orbitais esperando-se

um aumento no valor de QS. Assim, o valor de Desdobramento Quadrupolar pode ser dado por:

$$QS = c(\pi - \sigma) \tag{1.18}$$

Tabela (1. III) - Contribuição de cada orbital d no valor de magnitude de QS.

Orbitais d	Arranjo Espacial dos orbitais d	$4 \frac{\pi}{\sigma} \epsilon q / (1-R)^a$	Tipo de Ligação <sup>b</sup>
$d_{x^2 - y^2}$		$+4/7 \langle r^{-3} \rangle$	$\sigma$
$d_{z^2}$		$-4/7 \langle r^{-3} \rangle$	$\sigma$
$d_{xy}$		$+4/7 \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$
$d_{xz}$		$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$
$d_{yz}$		$-2/7 \langle r^{-3} \rangle$	$\pi$

As equações (1.17) e (1.18) são importantes para elucidar a participação das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  para uma série de ligantes<sup>(61)</sup>, mas não podem ser aplicadas para compostos com diferentes coordenações ou geometrias ou que apresentam efeitos não aditivos nas ligações<sup>(61)</sup>.

Muitas investigações Mössbauer sobre compostos heme, clusters de enxofre ou complexos de ferro que possuam relevância biológica têm sido realizados.

#### LIGANTES HEME

Os parâmetros de interação hiperfino IS e QS, obtidos dos espectros Mössbauer são bastante sensíveis em relação a população dos orbitais do ferro-heme.

O grande deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo de um ferro-heme pentacoordenado na hemoglobina deoxigenada, reflete a presença de um composto de Fe(II) baixo-spin.

Os valores relativamente pequeno do deslocamento isomérico para a carbonmonoxihemoglobina (CO-hb) e oxihemoglobina (O<sub>2</sub>-hb) indicam que seus Fe-heme não estão no estado ferroso alto-spin. Critérios posteriores, tais como a magnitude de QS, sua dependência de temperatura e a magnitude da interação magnética hiperfina a baixa temperatura e sob aplicação de um campo magnético externo, permitiram qualificar a CO-hb como um composto ferroso de baixo-spin. A O<sub>2</sub>-hb não é tão fácil de caracterizar e seus

dados Mössbauer requerem análises quantitativas para um melhor entendimento(60).

#### ESTRUTURA HEME

Detalhes sobre a estrutura, tais como as posições no plano ou fora do plano do ferro-heme, a planaridade e simetria do grupo heme e a geometria dos ligantes O<sub>2</sub> e CO com respeito ao grupo heme normal, tem significativa influência sobre os parâmetros Mössbauer IS e QS conforme estudos com base em cálculos do orbital molecular(60) e pelos trabalhos experimentais de dependência da pressão sobre grupos hemes(62).

---

(62) - DRICKAMER, H. G., FUNG, S. C. e LEWIS, G. K., *Advances in High Pressure Research*, 3, Academic Press, London, p. 1 (1969).

#### 1.4 - VOLTAMETRIA CÍCLICA.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que permite obter informações das condições de reversibilidade de processos redox, bem como dos efeitos da coordenação no potencial redox do íon metálico central além de outros parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Estes dados são importantes para a interpretação das cinéticas de transferência de elétrons e para elucidar mecanismos de reação, permitindo detectar intermediários eletroativos, constantes de velocidade e fenômenos de adsorção (63, 64, 65).

A eficiência da voltametria cíclica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial (66).

Voltamogramas cíclicos reversíveis são obtidos de curvas corrente vs. potencial (67). Dois fatores controlam a corrente na interface eletrodo/solução: a difusão da espécie eletroativa e a própria velocidade de transferência de

(63) - KISSINGER, P. T. e HEINEMAN, W. R., J. Chem. Educ., **60**: 9, 702 (1983).

(64) - BALDWIN, R. P., RAVICHANDRAN, K. e RONDA, J. K., J. Chem. Educ., **61**, 820 (1984).

(65) - MABBOTT, G. A., J. Chem. Educ., **60**, 697 (1983).

(66) - LEVY, N. M., *Reações com Transferência de Elétrons: Síntese, Caracterização e Eletroquímica de Complexos de Níquel(II) e Ferro(II) Piridil-Imino-Oxima*, Dissertação de Mestrado, Orientador: Prof. Dr. Franco, C. V., Un. Federal de Santa Catarina, Florianópolis (1988).

(67) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., *Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems*, Anal. Chem., **36**: 4, 706-723 (1964).

elétrons. A equação que correlaciona a corrente em função da difusão é dada por:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C (\pi \cdot D \cdot a)^{1/2} \cdot X(a, t) \quad (1.19)$$

onde:

- $i$  = Intensidade de corrente de pico (A);
- $n$  = N<sup>o</sup> de elétrons envolvidos no processo;
- $A$  = Área do eletrodo (cm<sup>2</sup>);
- $C$  = Conc. da espécie eletroativa na solução (mol.cm<sup>-3</sup>);
- $D$  = Coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>);
- $a$  =  $nFv/RT$ ;
- $v$  = Velocidade da varredura do potencial (V.s<sup>-1</sup>);
- $X(a, t)$  = Representa a função de trabalho, tabelada na literatura<sup>(67)</sup>, para os diferentes processos de eletrodo.

A Equação (1.19) permite calcular o voltamograma teórico para um dado processo a partir dos valores tabelados das funções de trabalho e dos valores de potencial. Essa equação, aplicada para o valor de potencial de pico (cuja função de trabalho vale 0,4463 para sistemas reversíveis) conduz à equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (1.20)$$

O fluxo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo pode ainda ser influenciada pelo fenômeno da adsorção. Este geralmente, torna as reações eletroquímicas mais complexas. Tanto a espécie inicial quanto o produto podem ser adsorvidos em diversos graus de intensidade. Em alguns casos, o eletrodo é impregnado pela adsorção de substâncias que tanto podem facilitar o processo de transferência de carga, como impedi-lo completamente<sup>(65)</sup>.

Poucos estudos eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados em solução aquosa, envolvendo complexos macrocíclicos sintéticos de Fe(II) ou Fe(III). Um trabalho importante foi publicado por Kimura et al<sup>(21)</sup> em 1982 com ligantes macrocíclicos pentaamínicos (Figura 1.19).

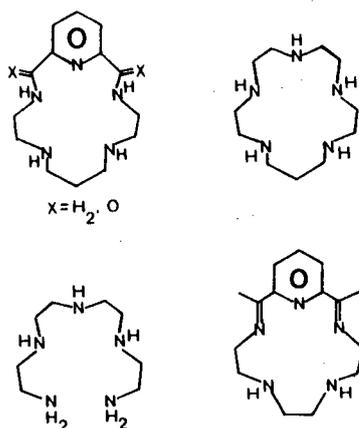


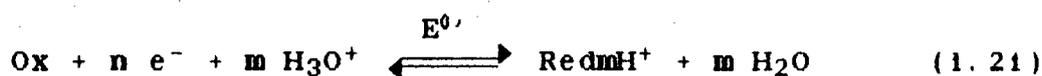
Figura (1.19) - Ligantes pentaamínicos:  $L_1 = 3, 6, 10, 13, 19$  -  
 Pentaazabicyclo [13, 3, 1] nonadeca -  
 1(19), 15, 17 - trieno.

A técnica voltamétrica se torna extremamente importante, sendo útil ao ponto de elucidar uma questão crucial que é a oxidação de certos complexos devido a presença de  $O_2$ . Alguns processos de oxidação possuem componentes de ordem cinética que envolvem transições eletrônicas intermoleculares entre o núcleo metálico e o gás  $O_2$  e independem do potencial eletroquímico do complexo em relação ao potencial de oxidação do oxigênio. Basolo e

outros<sup>(68)</sup> propôs uma correlação linear entre a afinidade de um complexo por O<sub>2</sub> e a facilidade do metal se oxidar (M<sup>II</sup> → III) representado pelo seu potencial, porém tal proposição não tem sido confirmada<sup>(21)</sup>

#### 1.4.1 - Dependência do E<sub>1/2</sub> versus pH.

Estudos de voltametria cíclica em meio aquoso, em muitas ocasiões, podem ser influenciados pela concentração de H<sup>+</sup> em solução. Os prótons são frequentemente envolvidos nas reações de acoplamento que ocorrem na superfície do eletrodo. Em muitos casos a dependência da concentração de H<sup>+</sup> para uma reação reversível do eletrodo é dada por<sup>(66, 69)</sup>:



A equação de Nernst para o acoplamento acima é dada por:

$$E_{1/2} = E^0_{298} - 0,059/n \cdot \log(D_{\text{Ox}}/D_{\text{RED}})^{1/2} - 0,059(m/n) \text{ pH} \quad (1.22)$$

onde, E<sub>1/2</sub> = Potencial de meia onda; E<sup>0</sup><sub>298</sub> = Potencial Padrão de Redução e D<sub>Ox</sub> e D<sub>RED</sub> são os coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida, respectivamente. Derivando-se a Equação (1.22), assumiu-se que a concentração de prótons na superfície do eletrodo é igual a de toda a solução. Visto

(68) - BASOLO, F., IBERS, J.A. e HOFFMAN, B.M., Acc. Chem. Res., 9, 459 (1976) e 8, 384 (1975).

(69) - Anotações de Aula da disciplina Eletroquímica.

que a difusão de prótons deve ser muito rápida, pode-se assumir usualmente que  $D_{OX} = D_{RED}$ . Sendo conhecido que os picos catódicos e anódicos são respectivamente  $26,5/n$  mV menor e  $29,5/n$  vezes maior que  $E_{1/2}$ <sup>(67)</sup>, a Equação (1.23) pode ser reduzida a:

$$E^{0',298} = E_{1/2} + 0,059 \left(\frac{m}{n}\right) \text{ pH} \quad (1.23)$$

onde,

$$E_{1/2} = 1/2(E_{pc} + E_{pa}) \quad (1.24)$$

No caso particular onde prótons não são envolvidos ( $m = 0$ ) na reação do eletrodo, a Equação (1.23) fica:

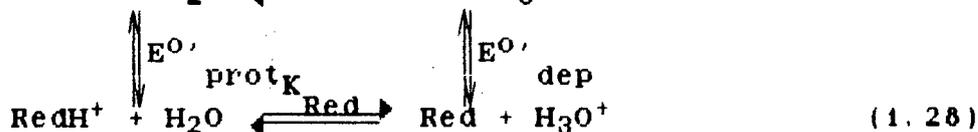
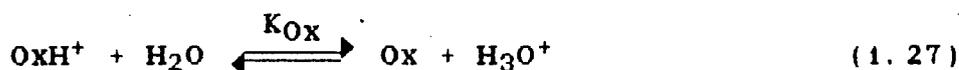
$$E^{0',298} = E_{1/2} \quad (1.25)$$

A partir da Equação (1.23), quando o número de elétrons ( $n$ ) é conhecido, podemos obter o valor do número de prótons envolvidos ( $m$ ) através da relação<sup>(70)</sup>:

$$m = \left(\frac{n}{0,059}\right) \cdot (\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH}) \quad (1.26)$$

onde  $\Delta E_{1/2}$  é a diferença entre os  $E_{1/2}$  devido a mudança de pH.

Considerando-se o seguinte esquema de reação:



(70) - MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., **15**: 11, 2912 (1976).

pode-se detectar dois acoplamentos redox (protonado e deprotonado). Um gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH pode fornecer os valores de  $K_{Ox}$  e  $K_{Red}$ <sup>71</sup>, conforme a Figura (1.20):

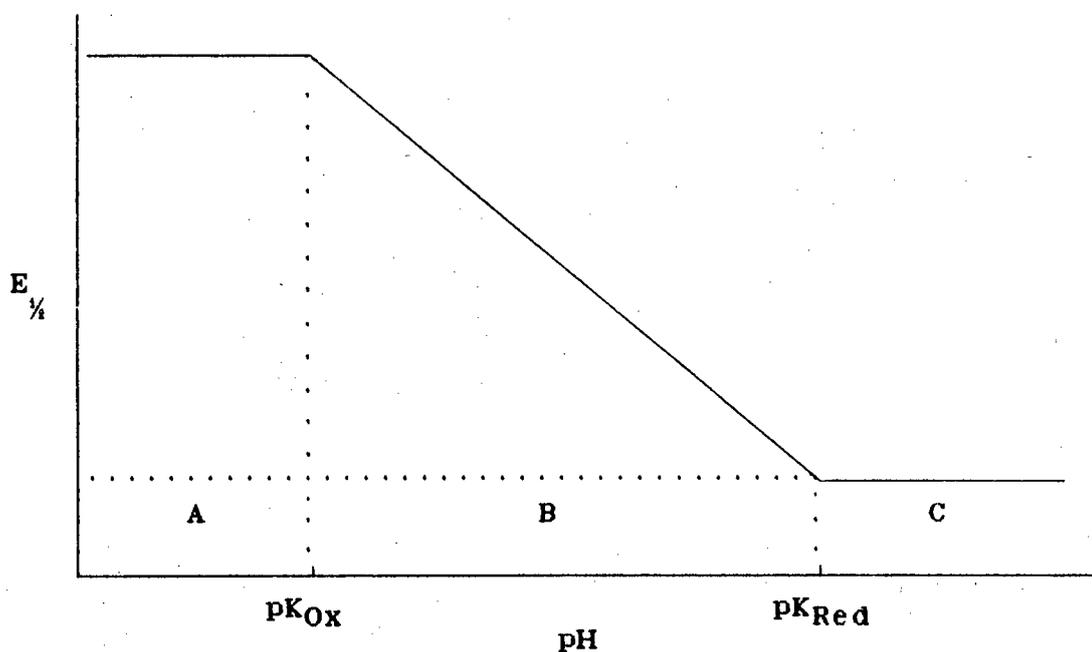
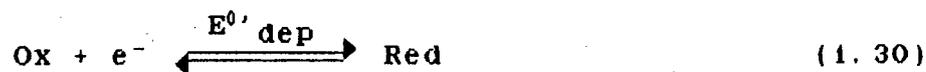


Figura (1.20) - Gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH evidenciando a determinação dos  $pK$ 's das espécies oxidada e reduzida do complexo.

1) Na faixa de pH A,  $E_{1/2}$  é independente de  $[H^+]$ :

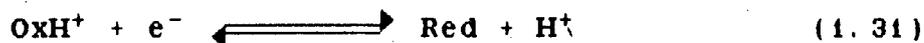


2) Na faixa de pH C,  $E_{1/2}$  é independente de  $[H^+]$ :



(71) - HERRMANN, W., *Elektrochemische Untersuchungen an ein- und Mehrkernigen Übergangsmetallverbindungen Der Einfluss der Liganden, der Moleküelstruktur und des Lösungsmittels auf das Redoxpotential*, Tese PHD, Ruhr-Universität Bochum-RFA (1984).

3) Na faixa B ( $pK_{Ox} \ll pH \ll pK_{Red}$ ),  $E_{1/2}$  depende de  $[H^+]$ :



Simplificadamente podemos obter o valor dos potenciais padrão para as espécies protonadas e doprotonadas, considerando-se os seus respectivos  $pK$ 's, através das relações:

$$E_{1/2} = E^{0'}_{prot} + 0,059 \cdot pK_{Ox} - 0,059 \cdot pH \quad (1.32)$$

e

$$E_{1/2} = E^{0'}_{dep} + 0,059 \cdot pK_{Red} - 0,059 \cdot pH \quad (1.33)$$

#### 1.4.2 - Determinação Teórica de Parâmetros Eletroquímicos.

Como na reação de equilíbrio (Equação 1.21), elétrons e prótons são envolvidos simultaneamente, é de interesse estudar se tais equilíbrios termodinâmicos podem ser reconstruídos a partir de dois equilíbrios separados. Um envolvendo somente a transferência de elétrons e o outro a de prótons(72), conforme as reações:



(72) - MOHANTY, J.G. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., 16: 6, 1561 (1977).

A Variação de Energia Livre Padrão ( $\Delta G^0_{298}$ ) da Equação (1.23) é dada por:

$$\Delta G^0_{298} = -n. F. E^0'_{298} \quad (1.36)$$

Uma expressão similar, pode ser obtida da Equação (1.34), onde a variação de Energia Livre e o Potencial Padrão podem ser designados por  $(\Delta G^0_{298})_{el}$  e  $(E^0'_{298})_{el}$ .

A variação de Energia Livre na Equação (1.35) é dada por (72):

$$(\Delta G^0_{298})_{pr} = - R. T. \ln K_a \quad (1.37)$$

onde,  $K_a$  é a constante de protonação da espécie  $H_mRed$ .

A equação do balanceamento da Energia Livre Total é dada por:

$$(\Delta G^0_{298})_T = (\Delta G^0_{298})_{el} + (\Delta G^0_{298})_{pr} \quad (1.38)$$

Combinando-se as equações (1.36), (1.37) e (1.38), tem-se que:

$$E^0'_{298} = (E^0'_{298})_{el} + (0,059/n). pK_a \quad (1.39)$$

$E^0'_{298}$  e  $(E^0'_{298})_{el}$  se referem aos equilíbrios (1.21) e (1.34), respectivamente. Existem reações onde ocorrem a transferência de dois ou de um próton. Em ambos os casos o valor do  $pK_a$  (Equação 1.39), pode ser expresso respectivamente como  $(pK_{a1} + pK_{a2})$  e  $pK_{a2}$ .

A partir do balanceamento de Energia Livre, facilmente pode-se deduzir que:

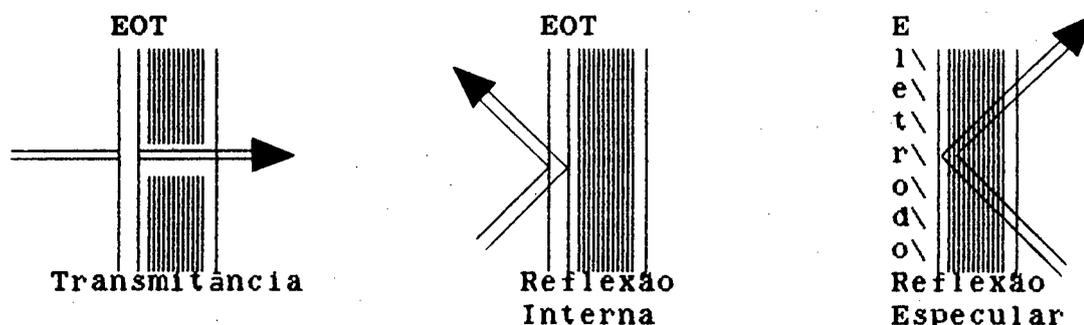
$$E^{\circ'}_{298} = \frac{1}{2} \left[ (E^{\circ'}_{298})_{e11} + (E^{\circ'}_{298})_{e12} + 0,059(pK_{a1} + pK_{a2}) \right] \quad (1.40)$$

onde,  $E^{\circ'}_{298}$  trata-se de um potencial para um acoplamento de dois prótons,  $(E^{\circ'}_{298})_{e11}$  e  $(E^{\circ'}_{298})_{e12}$  são os potenciais redox para cada elétron transferido. Os valores de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  são obtidos através das equações (1.36), (1.37) e (1.38).

### 1.5 - ESPECTROELETRQUÍMICA.

A técnica espectroeletrquímica, também chamada de cronoabsorciometria, é realizada com auxílio de eletrodos óticamente transparentes (EOT), constituídos de um filme de material condutivo, tais como Ouro, Platina, Carbono ou semicondutores como o óxido de estanho que podem ser depositados sobre o vidro ou quartzo<sup>(73)</sup>.

São três as principais formas de se construir celas com EOT:



Um raio de luz pode ser dirigido perpendicularmente através de um EOT e da solução. A cela eletroquímica passa a ser também uma cela espectral (uma das faces óticas torna-se então um EOT) que é posicionada no feixe de luz de um espectrofotômetro.

O eletrodo transparente é capaz de ocasionar mudanças da absorbância que ocorre na solução adjacente ao eletrodo para ser monitorada durante uma perturbação

(73) - BARD, A. J. e FALKNER, L. R., *Electrochemical Methodes Fundamentals and Aplications*, John Wiley & Sons - New York (1980).

eletroquímica. Tais monitorações óticas são obtidas em conjunção com a mudança de potencial como um sinal de excitação eletroquímica.

Supondo-se a equação:



e R sendo detectável num determinado comprimento de onda, a lei de Beer pode nos ajudar a determinar a variação da concentração, através da relação:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1.42)$$

A lei de Beer não é conveniente para as medidas da absorção vs. concentração, visto que há uma mudança da concentração da substância responsável pela absorção nas várias camadas, ou seja, o aumento da absorbância para um determinado comprimento de onda é proporcional ao aumento de B na interface. Portanto, na Equação (1.41), é necessário considerar o aumento contínuo da espessura da camada de difusão, que é a célula ótica:

$$A_t = \epsilon_R \int_0^{\infty} C(R, x, t) dx \quad (1.43)$$

Integração ótica da concentração.

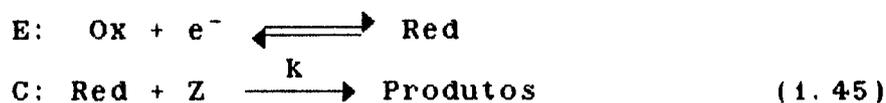
onde,  $U_R$  = absortividade molar de R no comprimento de onda monitorado;  $C(R, x, t)$  = Concentração de R na distância  $x$  no tempo  $t$ , a qual muda durante a eletrogenação.

A substituição da equação de difusão que descreve o comportamento de  $C(R, x, t)$ , dá a seguinte relação de  $A$  vs.  $t$ :

$$A_t = 2/\pi^{1/2} \cdot \epsilon_R \cdot C_{O^0} \cdot D_{O^0}^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1.44)$$

Este é um método utilizado para se determinar  $U_R$  de espécies geradas eletroquimicamente.

O método é muito utilizado, também, para o estudo de reações homogêneas, envolvendo espécies geradas eletroquimicamente.



A mistura difusional do Red e Z é a base da absorciometria como um método cinético. A reação química homogênea do Red, perturba o seu acúmulo por uma magnitude que é proporcional a  $k$  e à concentração de Z.

## CAPÍTULO II

### 2 - PARTE EXPERIMENTAL.

#### 2.1 - INSTRUMENTAL.

##### 2.1.1 - Espectroscopia.

###### a) Visível e Ultra-Violeta:

Os espectros eletrônicos nas regiões visível e ultra-violeta, foram obtidos em solução aquosa num espectrofotômetro "Dyode-Array" da Hewlett Packard, mod. 8450 A, acoplado a uma unidade de disco mod. 9121, uma plotadora HP mod. 7470A ou a um microcomputador PC compatível. Foram utilizadas celas de quartzo de 1 (um) centímetro de percurso ótico.

###### b) Infra-Vermelho:

Os espectros de infravermelho foram obtidos no estado sólido em pastilhas de KBr na faixa de 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  num espectrofotômetro da Perkin Helmer, mod. 283-B e 5100,

gentilmente cedidos pelos laboratórios da Eletrosul e do Prof. Dr. Henrique Toma do IQ/USP, respectivamente.

c) Espectroscopia Mössbauer.

Os parâmetros de espectroscopia Mössbauer foram obtidos em conjunto com Prof. Dr. Valderes Drago do Departamento de Física da UFSC<sup>(1)</sup>. A fonte radioativa utilizada foi de  $^{57}\text{Co}$  (Rh) de 25 mCi e largura de 0,28 mm s<sup>-1</sup>, quando medida com um absorvedor de Nitroprussiato de Sódio.

2.1.2 - Eletroquímica.

Os estudos eletroquímicos foram realizados num voltâmetro cíclico da Bioanalytical System Inc., mod. CV-27, acoplado a uma plotadora X-Y da Houston Instruments, mod. Omnigraph 100. Utilizamos um sistema de três eletrodos, sendo o de trabalho de Carbono Vítreo ou Platina, referência Ag/AgCl - solução saturada de KCl ou Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC) e auxiliar de Platina.

---

(1) - MELO, M. A. C., *Estudo de Complexos Modelo Bio-Inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$* , Dissertação de Mestrado, UFSC-Florianópolis-SC (1990).

### 2.1.3 - Espectroeletroquímica.

Os espectros a potenciais controlados foram obtidos, acoplando-se o espectrofotômetro detalhado anteriormente a um potenciostato da Bioanalytical System Inc., mod. SP-2. Utilizamos uma cela de quartzo com caminho ótico de 0,2 mm, contendo um "mingrid" transparente de ouro como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência (ESC) e um eletrodo auxiliar (fio de platina).

### 2.1.4 - Potenciometria.

As medidas de pH nas titulações espectrofotométricas ou eletroquímicas, foram obtidas com um pH-metro da Micronal, mod. B-375 de três casas decimais com eletrodo especial de 5 mm de diâmetro marca Ingold.

### 2.1.5 - Magnetoquímica.

Os dados foram obtidos à temperatura de 20 °C através do método de balança de Gouy, constituída de uma balança analítica Mettler mod. H34 acoplada a um imã de 5000 Gauss.

#### 2.1.6 - Análise Elementar (Microanálise).

Os teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio dos complexos sintetizados foram obtidos no analisador elementar da Perkin Elmer mod. 240 C.

#### 2.1.7 - Tratamento de Dados.

Os dados cinéticos e termodinâmicos foram processados nos microcomputadores TK 3000//e da Microdigital e IBM PC da Itaotec IS 30 plus.

## 2.2 - MATERIAIS.

Os reagentes:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,3-Diaminopropano, Ácido Trifluoroacético, 2-3-Butanodiona, Acetato de Potássio,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , Imidazol, n-Metil-Imidazol, 2-Metil-Imidazol e L-Histidina foram de procedência Merck e cedidos pelo Prof. Dr. Henrique E. Toma. Os reagentes de grau P.A.:  $\text{P}_2\text{O}_5$ , NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , NaCN, KCl, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , Piridina, Ac. Acético Glacial, Acetonitrila, Acetona, Alcool Metílico, Alcool Etílico, Éter Etílico, Clorofórmio foram adquiridos da Merck e Vetec. Os gases  $\text{N}_2$  super-seco e Argônio ultra-puro foram adquiridos da White Martins.

## 2.3 - MÉTODOS.

### 2.3.1 - Titulações.

Com o objetivo de determinar os valores das constantes de dimerização ( $K_D$ ) e de dissociação de prótons ( $K_a$ ) para o complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  e dissociação de prótons para os complexos  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$   $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}$ , foram realizadas titulações espectrofotométricas, onde os pH's foram determinados potenciométricamente.

Para estas titulações adaptamos um balão volumétrico a uma cubeta de quartzo (Figura 2.1), possibilitando trabalhar com volumes maiores ( $\pm 10$  ml) de solução dos complexos. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte com medidas simultâneas de pH. Volumes de ácidos ou bases foram adicionados controlados por uma microbureta.

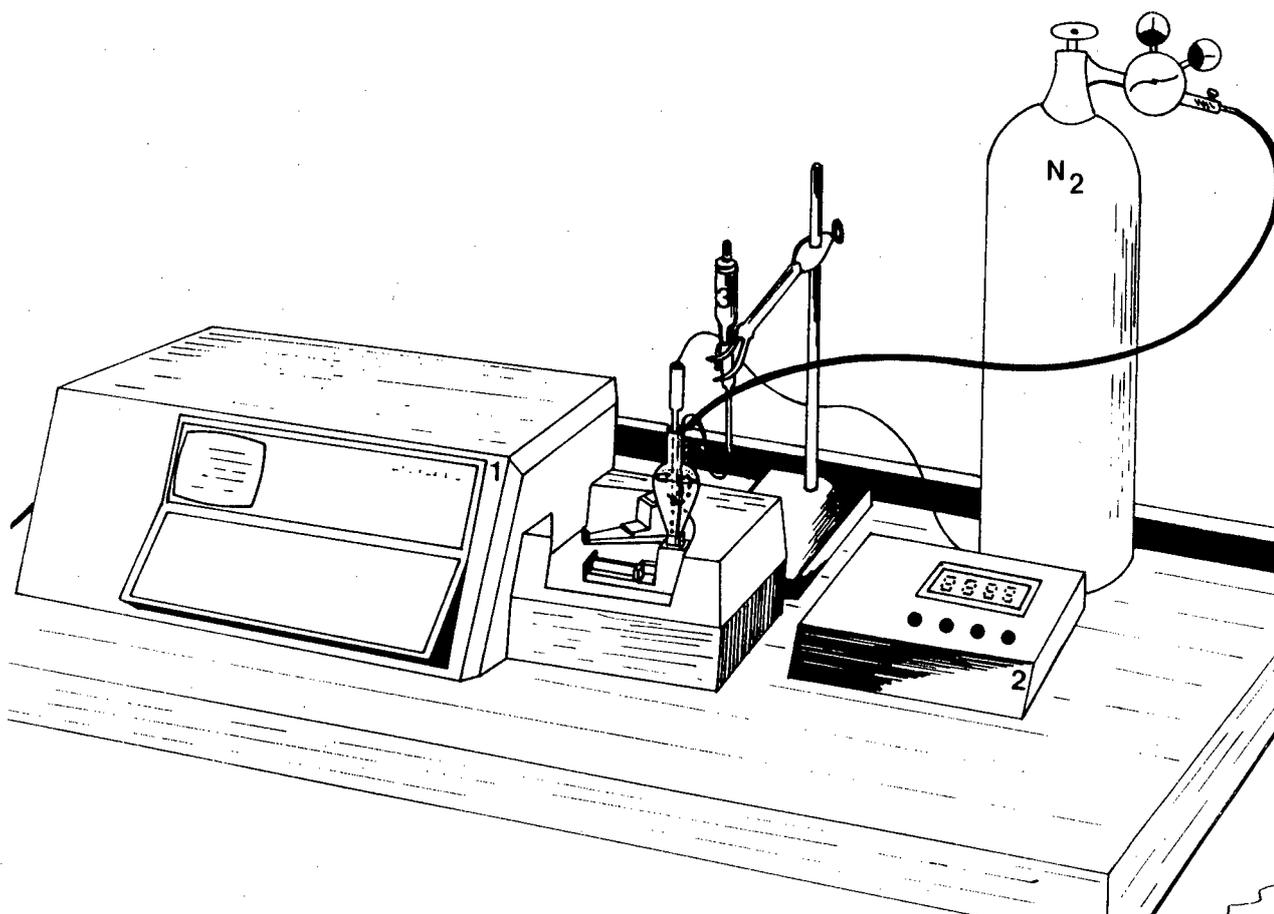


Figura (2.1) - Sistema montado para titulação espectrofotométrica: (1) - Espectrofotômetro "dyode-array"; (2) - pHmetro e (3) Micro bureta.

Os dados obtidos com força iônica constante igual a 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  foram corrigidos através da relação(2):

$$\mu = 1/2 \cdot M \cdot Z_1^2 \quad (2.1)$$

onde, M = molaridade e Z = Carga do Ion.

(02) - ANGELICI, R. J., Stability of Coord. Compounds. Em: EICHORN, G. L., Inorganic Biochemistry, Erlsevier Amsterdam, I: 63-101 (1973).

O valor de  $\mu = 0,1 \text{ M}$ , utilizamos na equação:

$$-\log \Gamma_{\pm} = \frac{0,5 \cdot Z_1 - Z_2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0,10 \mu \quad (2.2)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são as cargas  $+1$  e  $-1$ .

Obtivemos os valores de  $[\text{H}^+]$  através da equação:

$$\log [\text{H}^+] = -\text{pH} - \log \Gamma_{\pm} \quad (2.3)$$

### 2.3.2 - Medidas Cinéticas.

Os valores das constantes de velocidade para a autorredução do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\mu}\text{-O}_2]^{4+}$ , foram calculados pelo método de Guggenheim e determinados espectrofotometricamente em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  num espectrofotômetro "Dyode-Array" já descrito.

### 2.3.3 - Medidas de Espectroscopia Mössbauer.

Os parâmetros de espectroscopia Mössbauer foram obtidos a partir dos complexos em seu estado sólido, isoladas a vários pH's, que foram inseridos num porta-amostra de acrílico e obtidos os espectros à temperatura ambiente ou a 115 K num sistema de "dedo-frio". Os dados de deslocamento isomérico foram ajustados à escala alfa-ferro à temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados por

curvas Lorentzianas utilizando o programa "NORMOS" versão PC(3).

#### 2.3.4 - Medidas Eletroquímicas de Voltametria Cíclica.

Das curvas corrente (i) vs. potencial (E), foram determinados diretamente os valores: - do potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) vs. Ag/AgCl; da diferença entre os potenciais de picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), a razão entre as intensidades de correntes catódica e anódica ( $i_{pc}/i_{pa}$ )(4) e indiretamente, pelo valor de  $\Delta E_p$ , o número de elétrons (n) envolvidos na reação heterogênea, que deve ser igual a  $59/n$  mV(5).

Os valores de  $E^{0'}_{298}$  foram obtidos da equação de Nernst através do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH, conforme a equação:

$$E_{1/2} = E^{0'}_{298} - 0,059 (m/n) \text{ pH} \quad (2.4)$$

onde:  $E^{0'}_{298}$  (coeficiente linear) e  $-0,059 m/n$ (4) (coeficiente angular), n ( $n^{\ominus}$  de elétrons) e m ( $n^{\ominus}$  de prótons).

Os traçados voltamétricos, bem como os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) de um complexo  $[MLH_m]^{n+}$  envolvendo n elétrons e m prótons, são dependentes do pH, conforme demonstra a equação de Nernst (Equação 2.4), para a reação:

(03) - BRAND, R. A., "NORMOS" version PC (1988).

(04) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., Anal. Chem., **36**: 4, 706 (1964).

(05) - LAPPIN, A. G. e LARANJEIRA, M. C. M., J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 1861 (1982).



Os voltamogramas foram obtidos à temperatura de 25 °C em atmosfera inerte a várias velocidades de varredura. Os potenciais medidos foram referenciados ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) adicionando-se 0,204 V<sup>(6)</sup> aos potenciais obtidos contra Ag/AgCl de solução saturadas de KCl.

As titulações eletroquímicas foram realizadas de acordo com sistema observado Figura (2.2), onde controlamos o volume de ácido ou base adicionados por uma microbureta.

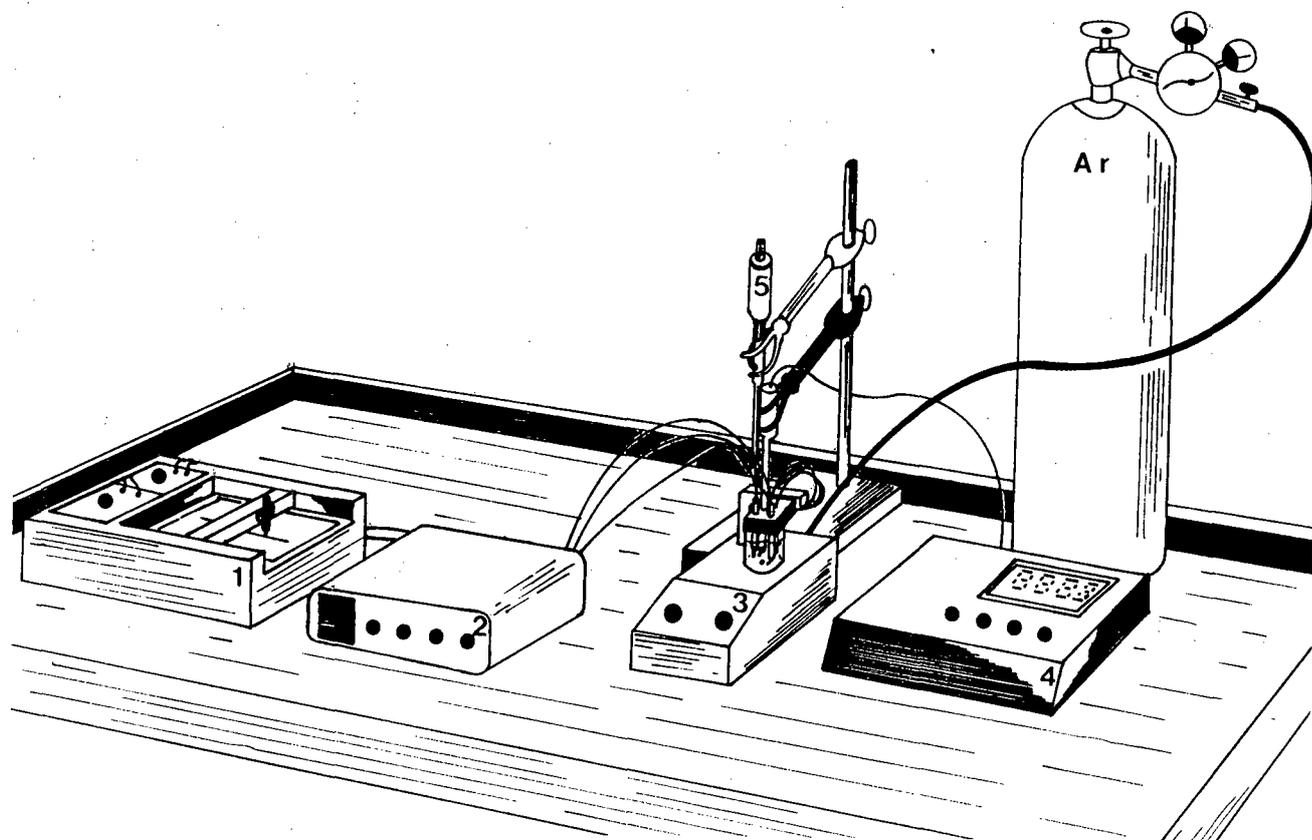


Figura (2.2) - Sistema montado para titulação eletroquímica: (1) - Registrador X-Y; (2) - Voltâmetro Cíclico; (3) Agitador e controlador de fluxo de gás; (4) pHmetro e (5) Micro bureta.

(06) - HEINEMAN, W. R., J. Chem Ed., 60: 305 (1983).

### 2.3.5 - Medidas de Magnetoquímica.

Os dados de susceptibilidade magnética dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM})_2(\text{SO}_4)_3]$  foram obtidos pelo método de Gouy. As amostras, após pulverizadas, foram colocadas e compactadas num tubo de Gouy, cuja extremidade mantivemos ora sem, ora com campo magnético. As diferenças de campo foram medidas com o auxílio de uma balança analítica.

Como composto padrão utilizamos o  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ , cuja susceptibilidade ( $X_g$ ) a  $20^\circ\text{C}$  é de  $16,44 \cdot 10^{-6}$  un. CGS/g, que obedece a lei de Curie-Weiss, com  $\Theta = 10^\circ$ .

## 2.4 - SÍNTESE.

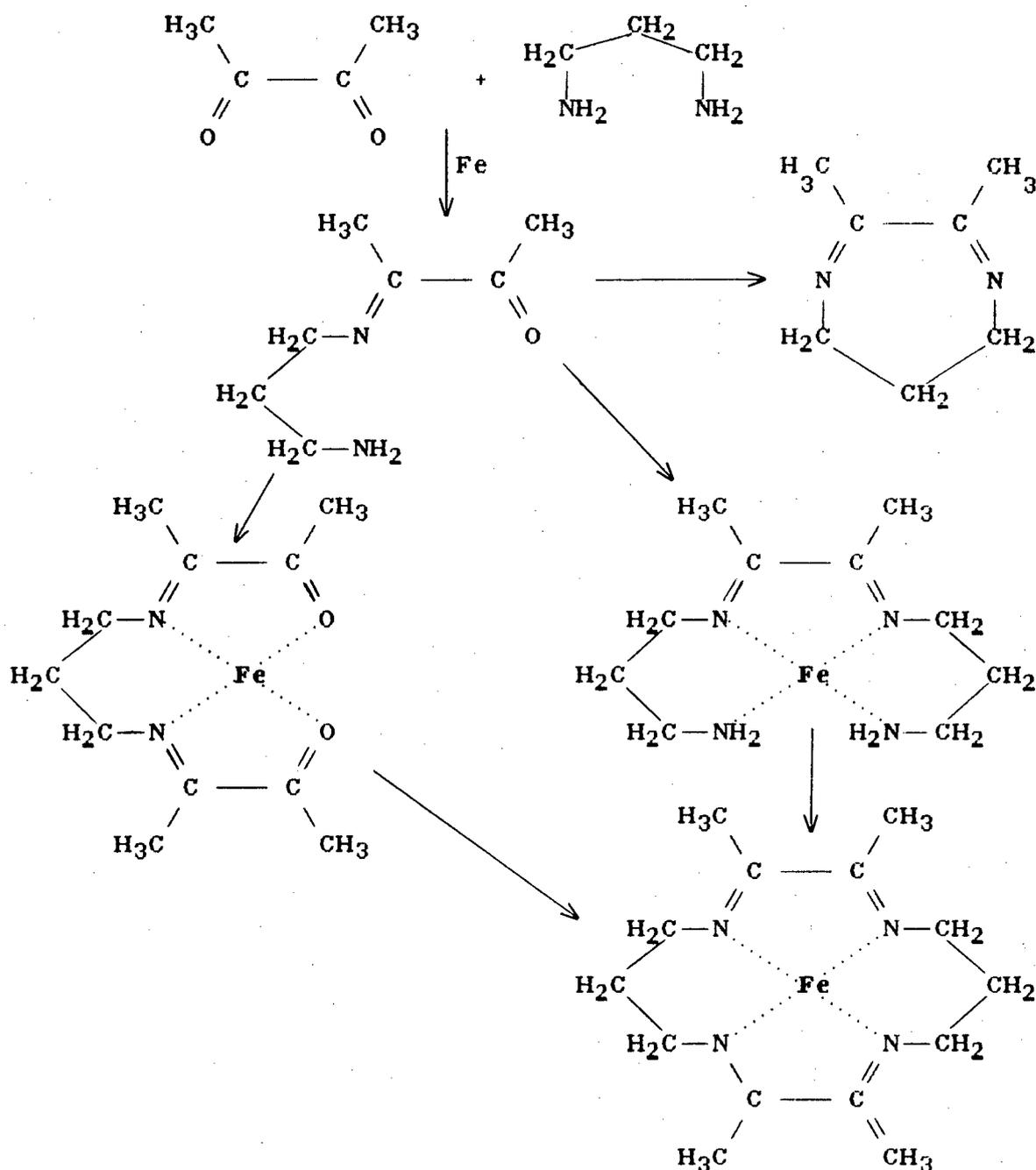
### 2.4.1 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$ .

Obtivemos o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$ , utilizado como precursor dos demais complexos, através de uma reação de condensação do 1,3-diaminopropano com a 2,3-butanodiona, dirigida estericamente através do efeito-template de coordenação pelo íon ferro(II).

O esquema abaixo apresenta uma possível rota para a formação do complexo macrocíclico, através da reação de condensação tipo base de Schiff, partindo-se de quantidades equimoleculares de um composto dicarboxílico e de uma diamina primária apropriados, na presença do sal metálico que dirige o rumo estérico da reação.

Esta síntese foi adaptada do método de Rose<sup>(7)</sup>.  
 SOLUÇÃO A: Num balão de três bocas com 125 ml. de Metanol, adicionamos 3 g de Ferro em pó (0,054 mol); 8,62 g de  $\text{FeCl}_3$  anidro (0,053 mol) (reduzido no momento da reação), onde borbulhamos  $\text{N}_2$  por aproximadamente 10 minutos. A esta solução, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , adicionamos 1 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,004 mol). A solução resultante foi refluxada por aproximadamente 10 minutos sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e então resfriada à temperatura ambiente.

(07) - BALDWIN, D. A., PFEIFFER, R. M., REICHGOTT, D. W. e ROSE N. J., *Synthesis and Reversible Ligation Studies of New Low-Spin Iron (II) Complexes Containing a Planar Cyclic Tetradentate Ligand and Other Donor Molecules Including Carbon Monoxide*, 95:16, 5152-5158 (1973).



SOLUÇÃO B: Num balão, com 100 ml de metanol a 10°C previamente refrigerado (abaixo de +5 °C), adicionamos 13,4 ml de 1,3-diaminopropano (0,16 mol) e 9,2 ml de ácido acético glacial (0,16 mol) e uma solução de 14 ml de 2,3-butanodiona (0,16 mol) em 14 ml de metanol. A solução amarela cristalina foi agitada e borbulhada com N<sub>2</sub> por 15

minutos. A solução A adicionamos lentamente a solução B de cor verde pálido de Cloreto Ferroso, sempre sob  $N_2$ , por um período de 30 minutos, resultando uma solução de cor índigo intensa. Adicionamos 15,6 g de Acetato de Potássio (0,16 mol) após a adição dos primeiros mililitros da solução A. Tapamos a solução resultante, sempre sob atmosfera de  $N_2$  e mantivemos em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Após 4 horas a solução mudou para uma coloração verde-oliva. Na sequência, adicionamos 25 ml de ácido acético (0,436 mol) e 25 ml de acetonitrila (0,472 mol), mudando a cor para vermelho intenso. Filtramos a solução e o filtrado foi resfriado a  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente adicionamos uma solução de 10 g de Hexafluorofosfato de Amônio (0,061 mol) em 80 ml de  $H_2O$  ao filtrado, precipitando microcristais de coloração vermelha. Lavamos o produto com etanol e éter Após seco a vácuo em  $P_2O_5$  acondicionamos em ampolas de vidro.

#### 2.4.2 - $[(Fe^{II}TIM)(L)_2] (PF_6)_2$

Os complexos  $[(Fe^{II}TIM)(L)_2] (PF_6)_2$  onde L = Imidazol, n-Metil-Imidazol, L-Histidina, Piridina,  $CN^-$  e  $NH_3$ , foram preparados em acetona substituindo-se o ligante  $CH_3CN$  do complexo precursor  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2] (PF_6)_2$ , utilizando-se excesso de ligante.

Os complexos com os ligantes  $NH_3$ , Imidazol, n-Metil-Imidazol e L-Histidina originaram uma solução de coloração azul intenso. Analogamente, os ligantes  $CN^-$  e

Piridina exibiram uma solução de coloração azul violácea. Os complexos foram precipitados adicionando-se clorofórmio. Os produtos sólidos, foram lavados com éter e secos sob vácuo.

#### 2.4.3 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ .

A uma solução de  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$  em acetona, adicionamos uma solução saturada de  $\text{NaNO}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , que apresentou uma coloração azul intenso. Num rotaevaporador, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  sob vácuo, obtivemos um precipitado sólido de coloração azul escuro.

#### 2.4.4 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  foi obtido "in-situ" dissolvendo-se o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$  em água e em atmosfera inerte, apresentando uma solução de cor azul intenso.

#### 2.4.5 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$ .

Obtivemos o complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$  em solução 20:1 Acetona/ $\text{H}_2\text{O}$  do complexo precursor  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$  na presença de  $\text{O}_2$  atmosférico, produzindo uma solução cor

laranja. Obtivemos um sólido de coloração marrom escuro solúvel em H<sub>2</sub>O por precipitação, secando-se o solvente num rotaevaporador sob vácuo a temperatura ambiente. Quando tratamos a solução em temperatura de 45-50°C, o sólido apresentou uma coloração bordô também solúvel em H<sub>2</sub>O. A solução aquosa apresentou uma coloração laranja em pH neutro e vermelha em pH básico.

2.4.6 -  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM. OH})_2-\mu\text{-O}_2](\text{PF}_6)_2$

Obtivemos a partir do complexo precursor  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  na presença de O<sub>2</sub> atmosférico e em solução 20:1 (Acetona/Sol. NaOH 0,1 M), o complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM. OH})_2-\mu\text{-O}_2](\text{PF}_6)_2$ , o qual originou uma solução de cor vermelha escura. Obtivemos o complexo por precipitação secando-se o solvente em rotaevaporador sob vácuo e temperatura ambiente. Obtivemos um sólido bordô escuro solúvel em H<sub>2</sub>O, similar ao sólido obtido anteriormente (síntese 2.4.5) em pH neutro e temperatura de ~50°C. A solução do complexo apresentou coloração laranja em pH neutro e vermelha em pH básico.

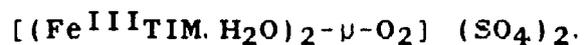
2.4.7 -  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2] \text{PF}_6$ .

Obtivemos o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2] \text{PF}_6$  a partir do dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$  em solução 20:1 de acetona/água, onde adicionamos 5 ml de HCl concentrado, formando um precipitado amorfo de cor amarela escuro. Após filtrado o produto foi lavado com acetona e éter e seco sob vácuo.

2.4.8 -  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$ .

Obtivemos o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$  a partir do dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$  em solução de acetona, sobre o qual gotejamos 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, formando um precipitado amorfo higroscópico de cor amarela claro. Após filtração, lavamos o sólido com acetona e éter e mantivemos sob vácuo e sílica gel. O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$  pode ser obtido somente em solução aquosa.

2.4.9 -  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{SO}_4)_{2-\nu}\text{-O}_2]$  ou



Obtivemos o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{SO}_4)_{2-\nu}\text{-O}_2]$  a partir do complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$  dissolvido em pequena quantidade de solução de NaOH, originando uma solução de coloração vermelha. Em seguida adicionamos

acetona, formando um precipitado bordô. Após filtrado, lavamos o complexo isolado com acetona e éter e seco sob vácuo.

## 2.5 - CARACTERIZAÇÃO.

### 2.5.1 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$ .

Os valores experimentais obtidos na análise elementar de CHN, para o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$ , mostraram excelente concordância com os valores calculados (Tabela 2. I).

O espectro eletrônico do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2] (\text{PF}_6)_2$  na região visível e ultra-violeta apresentou, em solução de acetonitrila, uma banda a  $18.180 \text{ cm}^{-1}$  (550 nm) (Figura 2.3 - Tabela 2. II) a qual atribuímos à transição de transferência de carga do orbital  $t_{2g}$  do metal ( $O_h$  idealizado) para o orbital vazio  $\pi^*$  de mais baixa energia da diimina<sup>(8)</sup>, conforme diagrama qualitativo dos orbitais moleculares do complexo (Figura 2.4). O ombro a  $19.600 \text{ cm}^{-1}$  (510 nm) é característico de complexos alfa-diimínicos de Fe(II)<sup>(9)</sup>.

A Tabela (2. III) apresenta valores das principais frequências vibracionais do infravermelho. Uma forte absorção atribuída ao ligante TIM apareceu no espectro a  $\sim 1.210 \text{ cm}^{-1}$  e outra a  $980 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.5) de menor intensidade, as quais são atribuídas às vibrações do anel quelato<sup>(10)</sup>. Estas duas bandas são muito úteis na

(08) - KRUMHOLZ, P., Inorg. Chem., **4**: 612 (1965).

(09) - MOHANTY, J. G., SINGH, R. P. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., **14**, 9: 2178 (1975).

(10) - TAYLOR, L. T., ROSE, N. J. e BUSH, D. H., Inorg. Chem., **7**: 785 (1968).

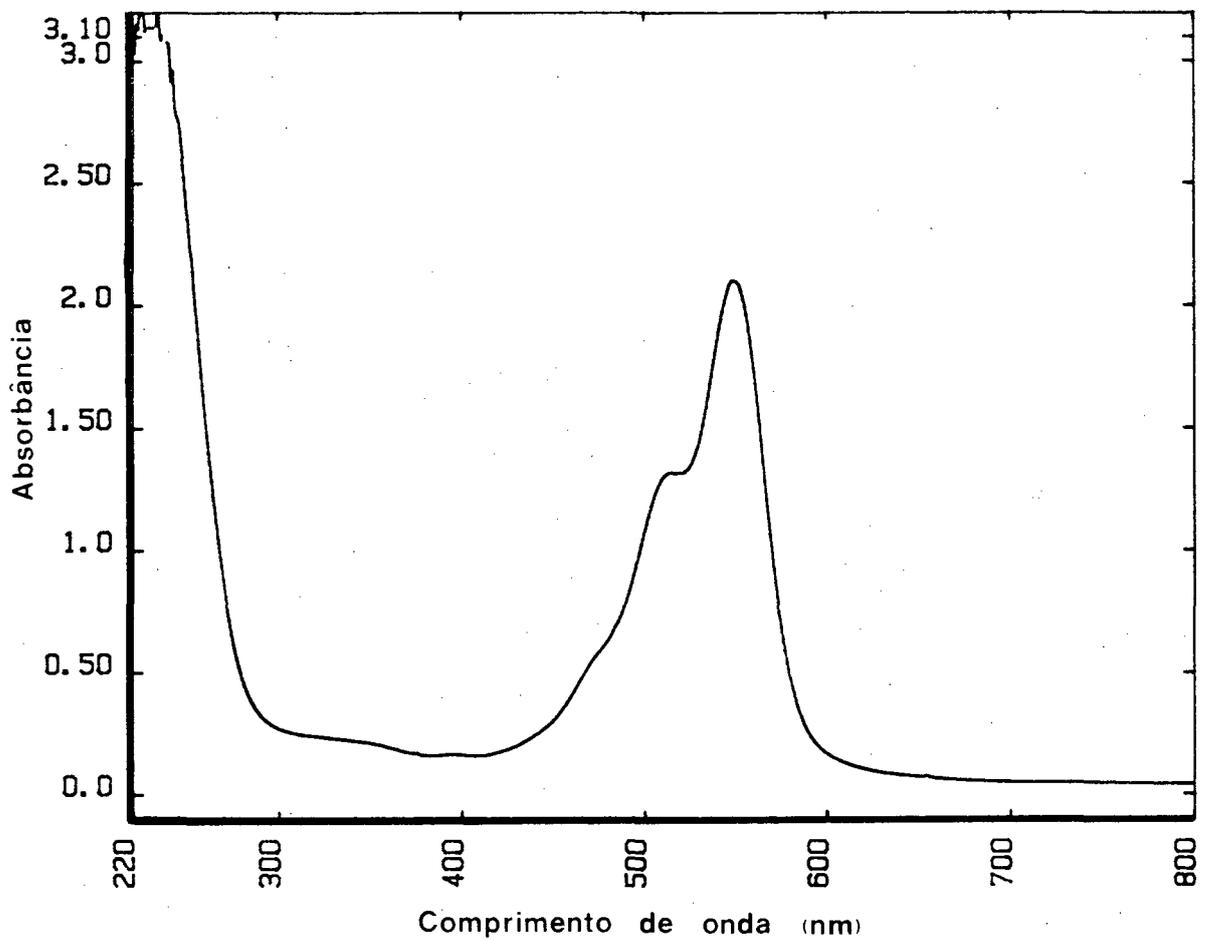
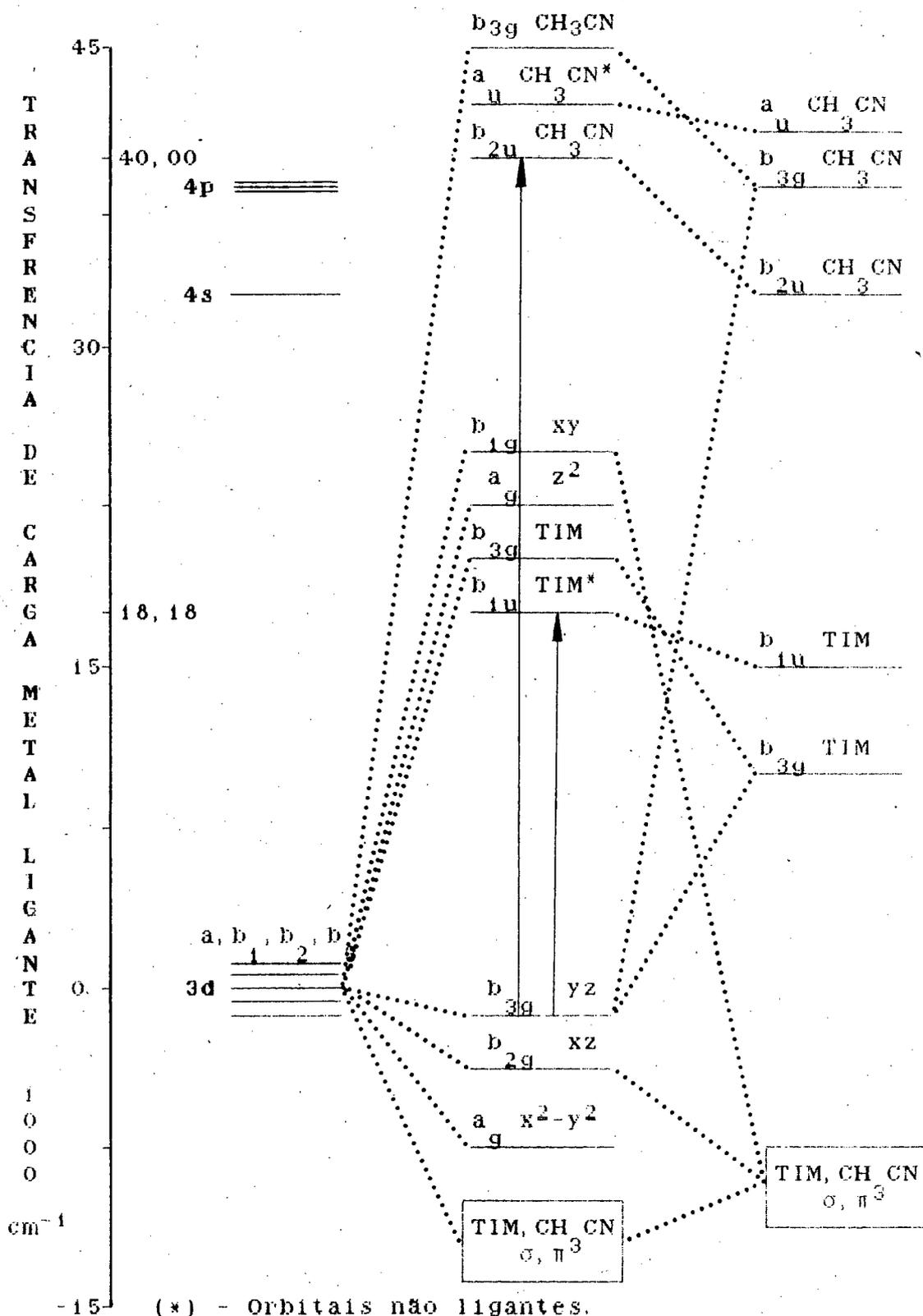


FIGURA (2.3) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2]^{2+}$  em acetonitrila à 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 1,4 \times 10^{-4} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).



Fe(II) [(Fe<sup>II</sup>TIM)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Ligantes

Figura (2.4) - Diagrama de Orbital molecular simplificado para o complexo [(Fe<sup>II</sup>TIM)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

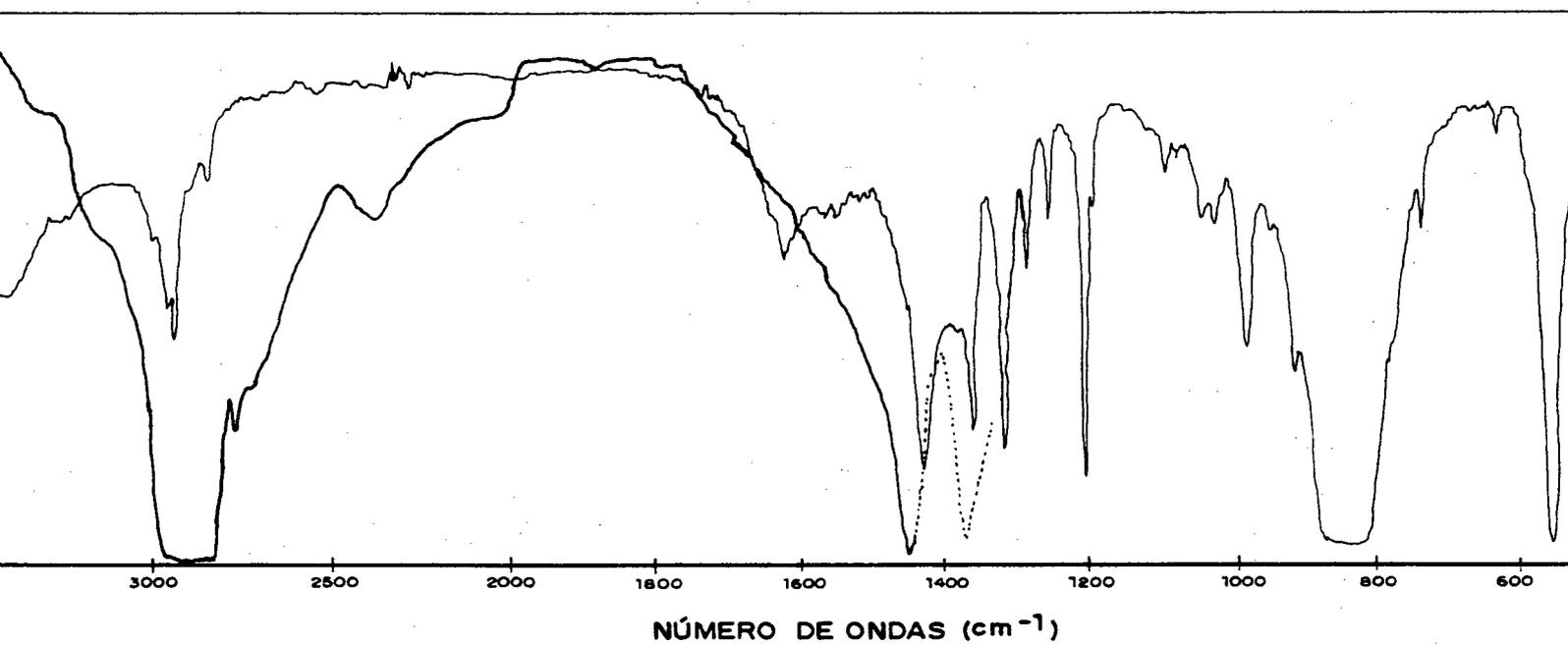


FIGURA (2.5) - Espectro infra-vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr (1) e em Nujol (2), a banda a  $3450\text{ cm}^{-1}$  é proveniente da umidade na confecção da pastilha.

caracterização de novos complexos de Fe(II)(TIM). No espectro do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  somente duas bandas de absorção muito fracas apareceram na região de  $2.300 \text{ cm}^{-1}$ . Presumivelmente associadas com as vibrações do  $\text{C}\equiv\text{N}$ , as quais devem ter se originado do forte dublete centrado a  $2.254 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da acetonitrila livre<sup>(11)</sup>. Mudando-se uma das acetonitrilas por monóxido de carbono, ocorre um aumento considerável da intensidade da banda  $\text{C}\equiv\text{N}$ , mesmo havendo uma molécula a menos no complexo por átomo de ferro. Claramente, a intensidade da banda  $\text{C}\equiv\text{N}$  é muito sensível ao caráter da ligação  $\text{Fe}-\text{NCCH}_3$ , a qual deve estar sujeita a um "efeito-trans"<sup>(10)</sup>. É comum a ausência da banda  $\sim 1.600 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento do  $\text{C}=\text{N}$  em complexos pseudo-octaédricos de Fe(II) de baixo spin e tem sido atribuída à delocalização da densidade de elétrons  $d$  sobre os ligantes<sup>(8)</sup>.

A banda presente a  $3540 \text{ cm}^{-1}$  desapareceu quando o espectro foi obtido em emulsão de nujol, significando que o complexo não possui água de cristalização (Figura 2.5).

O complexo bis(acetonitrila) Fe(II)(TIM) é diamagnético<sup>(7)</sup>. O espectro Mössbauer mostrou um deslocamento isomérico característico de Fe(II) baixo spin<sup>(12)</sup> hexacoordenado. A grande separação de quadrupolo observada (Figura 2.6, Tabela 2.V) foi consistente com a

(11) - PACE, E. L. e NOE, L. J., J. Chem Phys., 49: 5317 (1968)

(12) - BANCROFT, G. M., MAYS, M. J. e PRATER, B. E., J. Chem. Soc. A., 956 (1970).

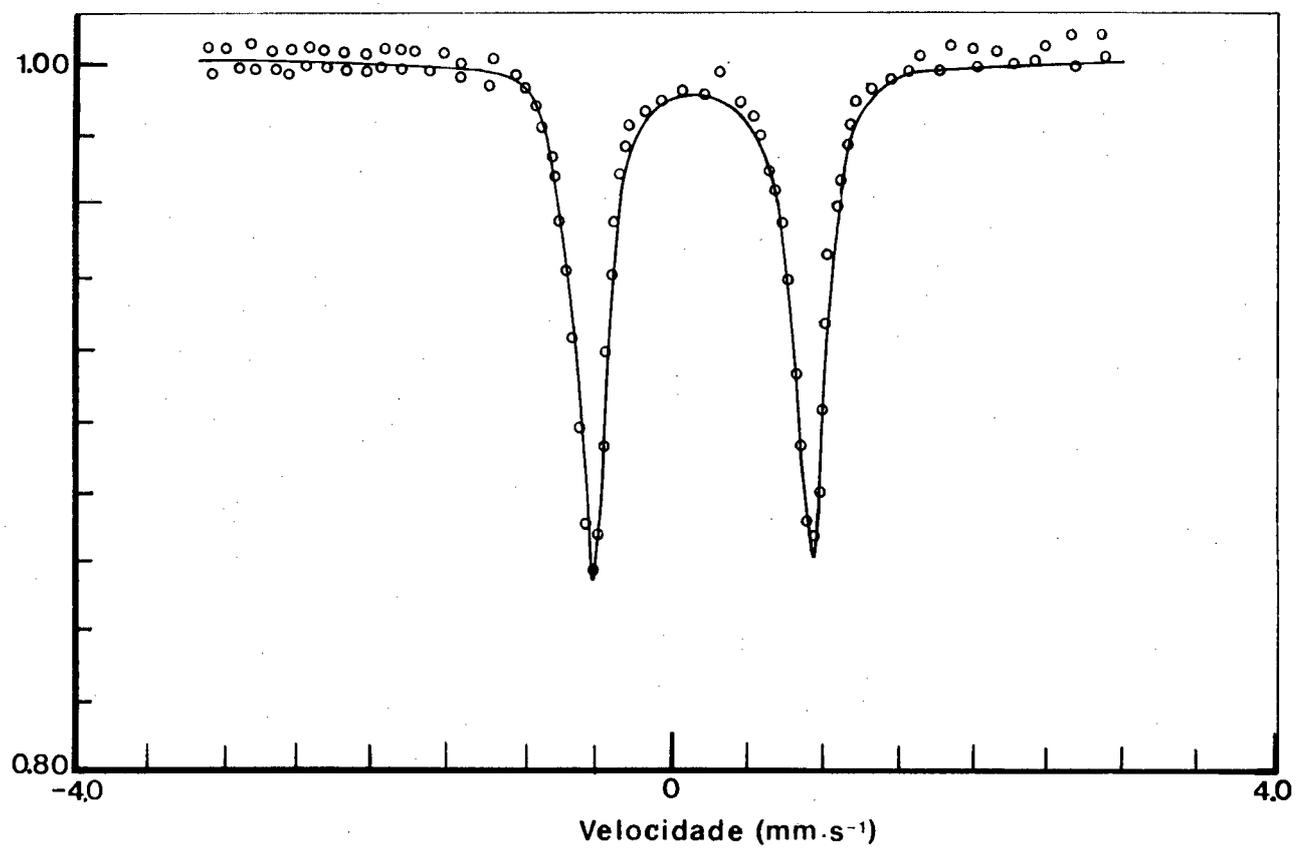


FIGURA (2.6) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  no estado sólido a 115 K.

proposição de estruturas trans<sup>(12)</sup>, comparáveis àquelas observadas para os complexos bis(terimina)<sup>(8,13)</sup> e distintamente maiores que os valores do deslocamento de quadrupolo ( $\Delta E_Q$ ) de complexos pseudo-octaédricos tris ( $\alpha$ -diimino)<sup>(7)</sup>.

### 2.5.2 - $[(Fe^{II}TIM)(Imid)_2](PF_6)_2$

Os valores experimentais e calculados da análise elementar do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(Imid)_2](PF_6)_2$  (Tabela 2. I) estão em ótima concordância.

O espectro UV-Vis. mostrou uma banda de Transferência de Carga Metal Ligante (TCML) a  $15.010\text{ cm}^{-1}$  (666 nm) com um ombro a  $\sim 16.390\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 610\text{ nm}$ ) característico de ligações diimínicas de Fe(II)<sup>(13)</sup> (Figura 2.7, Tabela 2. II). O abaixamento de energia da banda em relação a outros ligantes, como a  $H_2O$ , revelou a maior estabilidade do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(Imid)_2](PF_6)_2$ .

Os dados de espectroscopia IV confirmaram a presença de imidazol na posição axial substituindo a acetonitrila. As principais bandas atribuídas a presença do imidazol no complexo, foram observadas a 3.430, 1070 e  $610\text{ cm}^{-1}$ <sup>(7)</sup>. Outras bandas estão presentes na Tabela (2. III-pg 147), sendo que as bandas atribuídas ao anel foram

(13) - KRUMHOLTZ, P., Struct. Bonding (Berlin), 9: 139 (1971).

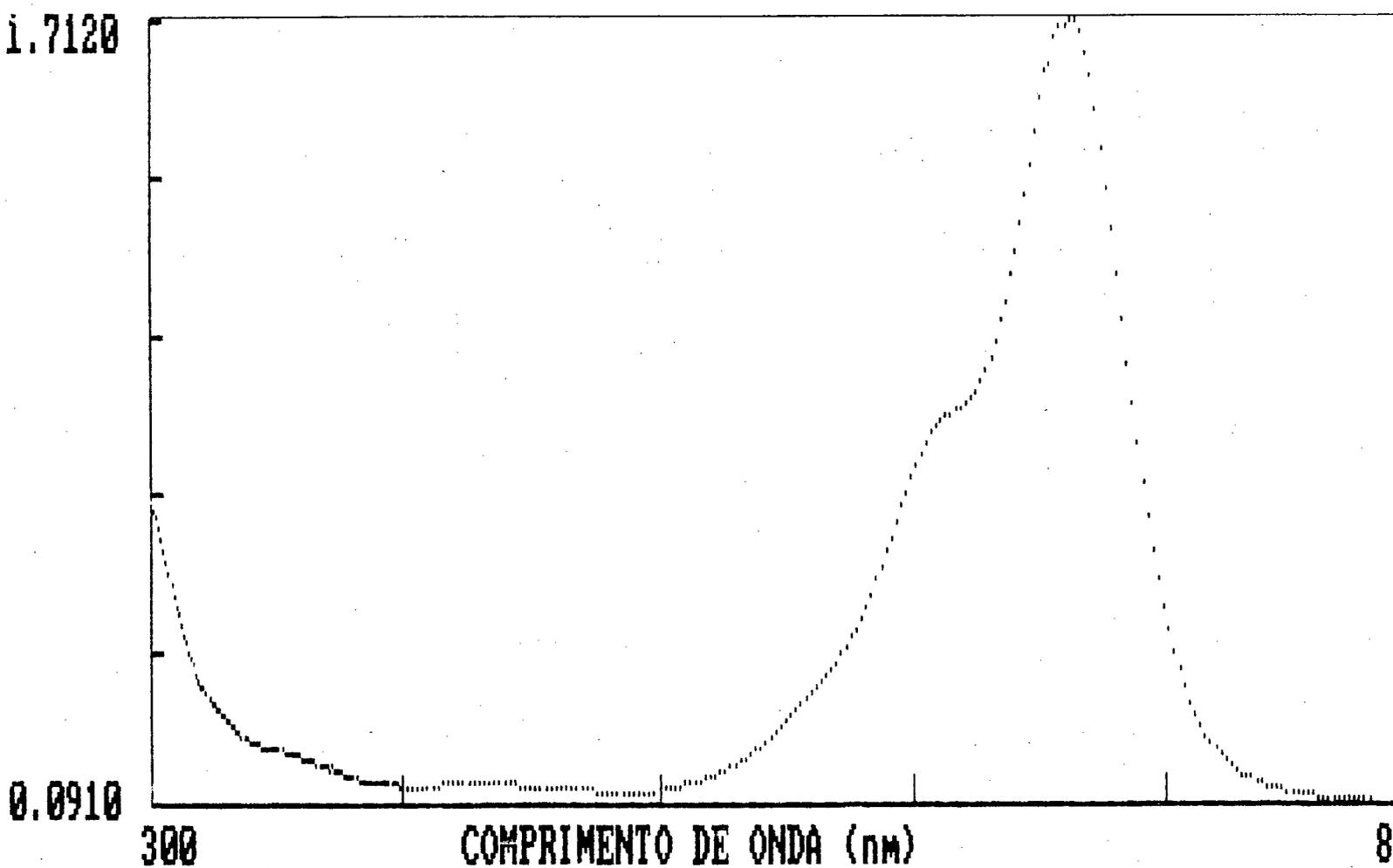


FIGURA (2.7) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II})TIM)(Imid)_2]^{2+}$  em meio aquoso a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 2,3 \times 10^{-4} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).

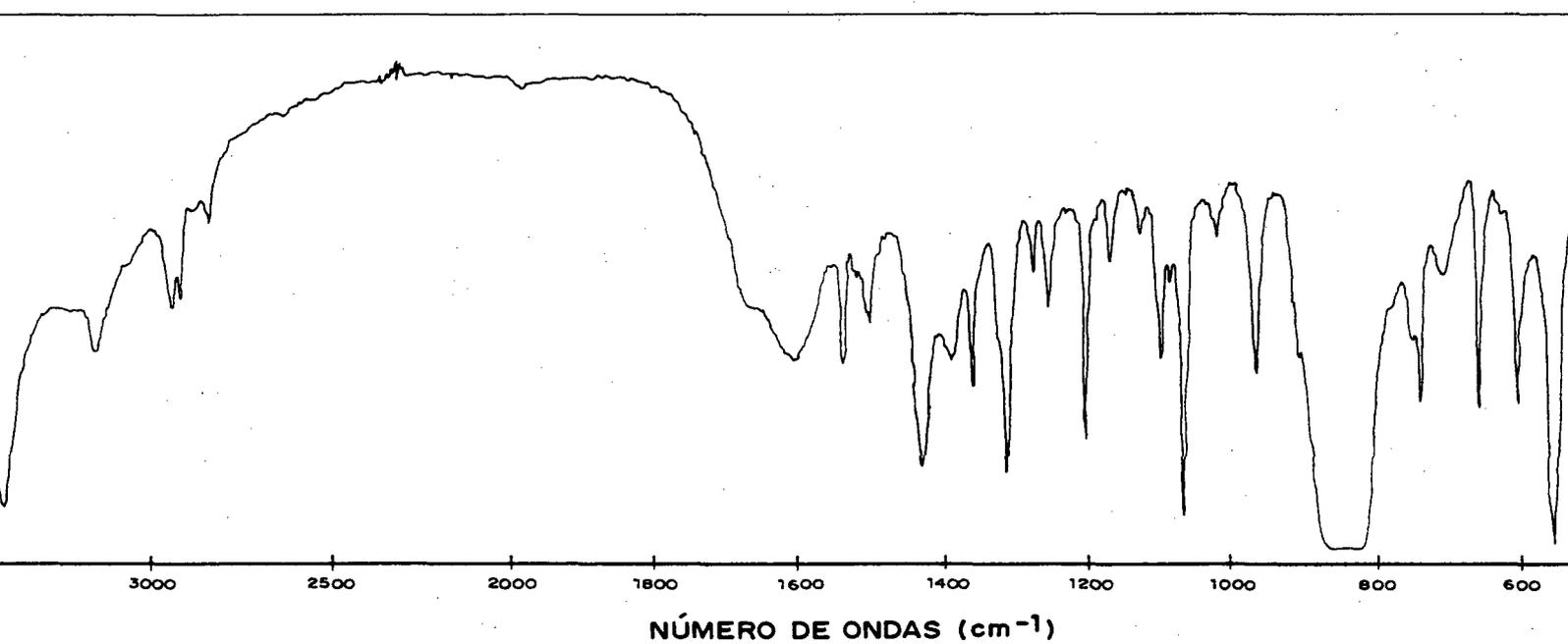


FIGURA (2.8) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr.

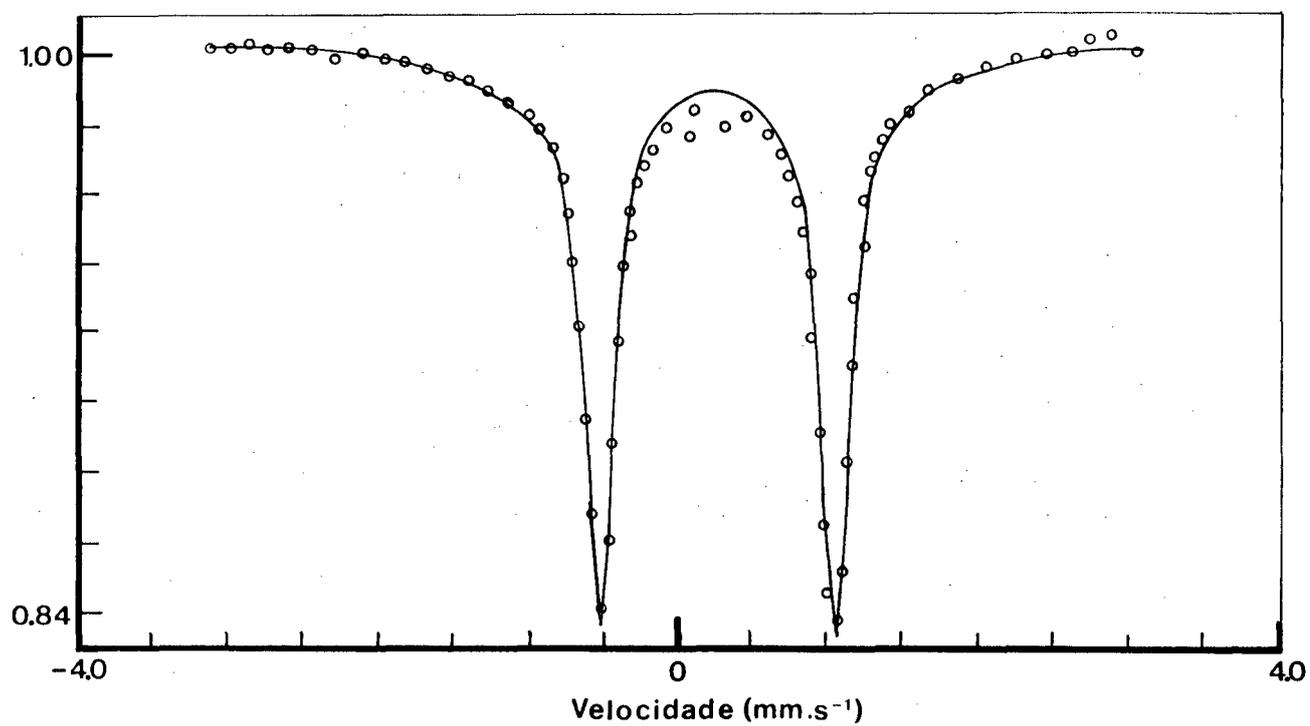
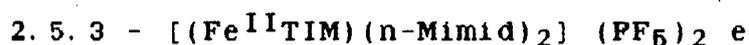


FIGURA (2.9) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2](\text{PF}_6)_2$  no estado sólido a 115 K.

observadas a  $\sim 1.200$  e  $970\text{ cm}^{-1}$  e ao estiramento Fe-N a  $445$  e  $317\text{ cm}^{-1}$  (14) (Figura 2.8, Tabela 2.III).

Os parâmetros de espectroscopia Mössbauer (Figura 2.9, Tabela 2.V) estão coerentes com os valores obtidos para outros complexos de Fe(II) de baixo spin (12).

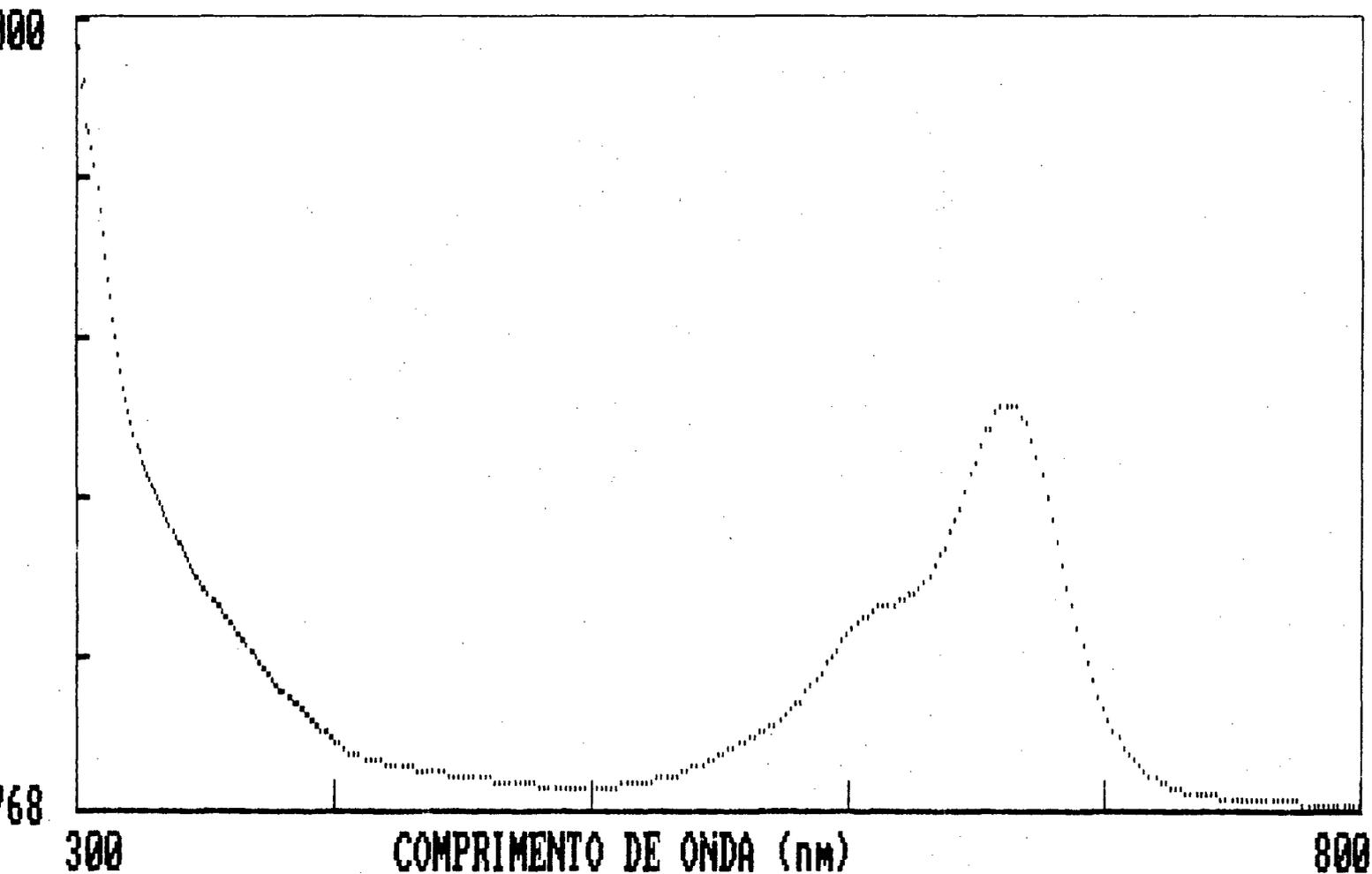


Os espectros UV-Visível dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2](\text{PF}_6)_2$  e  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2](\text{PF}_6)_2$  são apresentados nas Figuras (2.10 e 2.10-A) e Tabela (2.II).

O espectro de IV do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2](\text{PF}_6)_2$ , apresentou uma banda a  $1.240\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao imidazol, sendo que as bandas a  $1.070$  e  $1.100\text{ cm}^{-1}$  deram lugar a uma banda dubleto mais larga centrada a  $1.103\text{ cm}^{-1}$ . As bandas atribuídas Fe-N foram encontradas a  $445$  e  $307\text{ cm}^{-1}$  (14) (Figura 2.11, Tabela 2.III).

O espectro Mössbauer apresentou somente um dubleto característico de complexos de Fe(II) baixo spin (12) (Figura 2.12, Tabela 2.V).

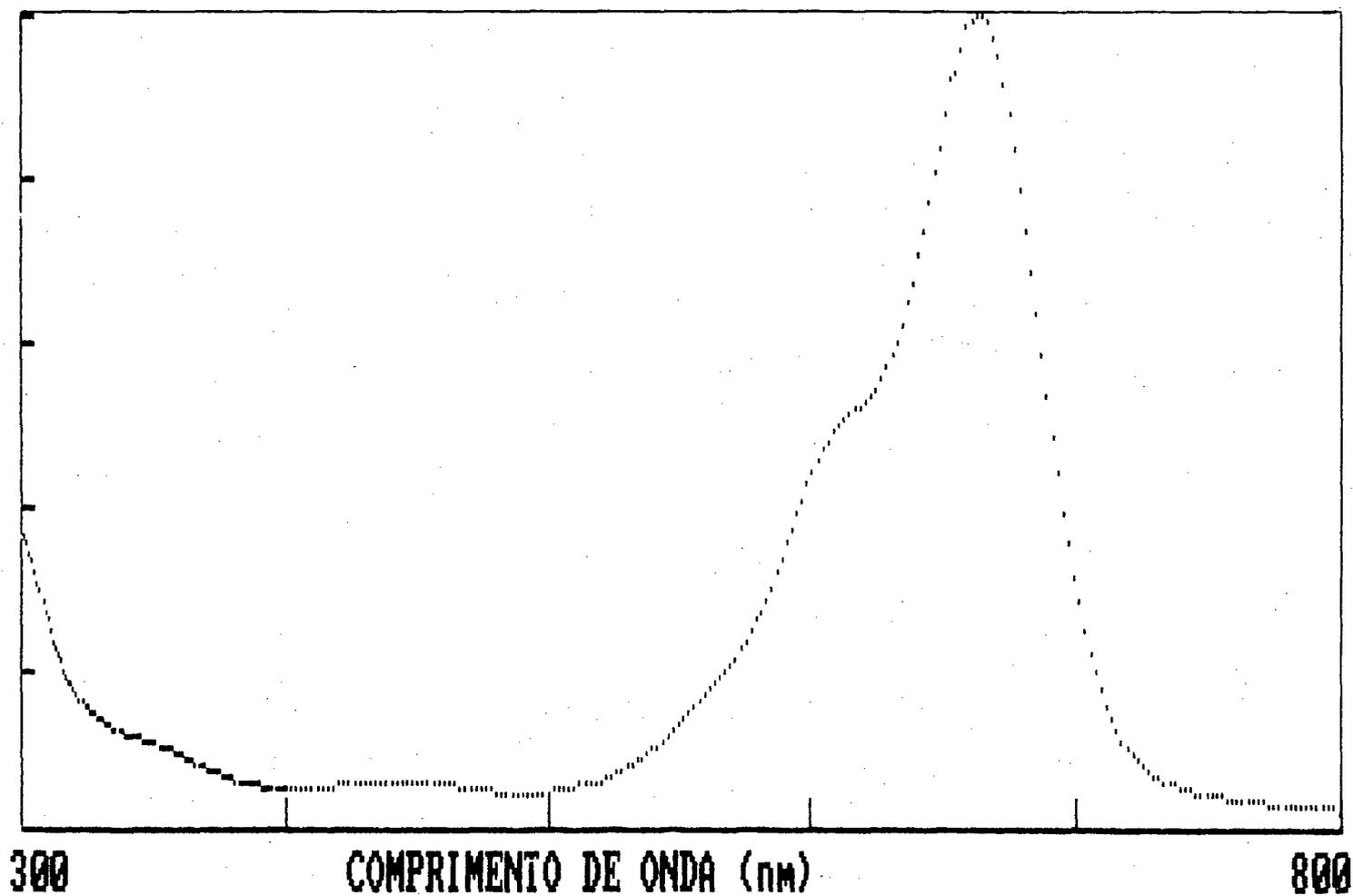
(14) - SAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, N. York (1978).



URA (2.10) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(N-Mimid)_2]^{2+}$  em meio aquoso à 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 2,2 \times 10^{-4} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).

29

12



URA (2.10-A) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(LHist)_2]^{2+}$  em meio aquoso à 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 1,3 \times 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho ótico).

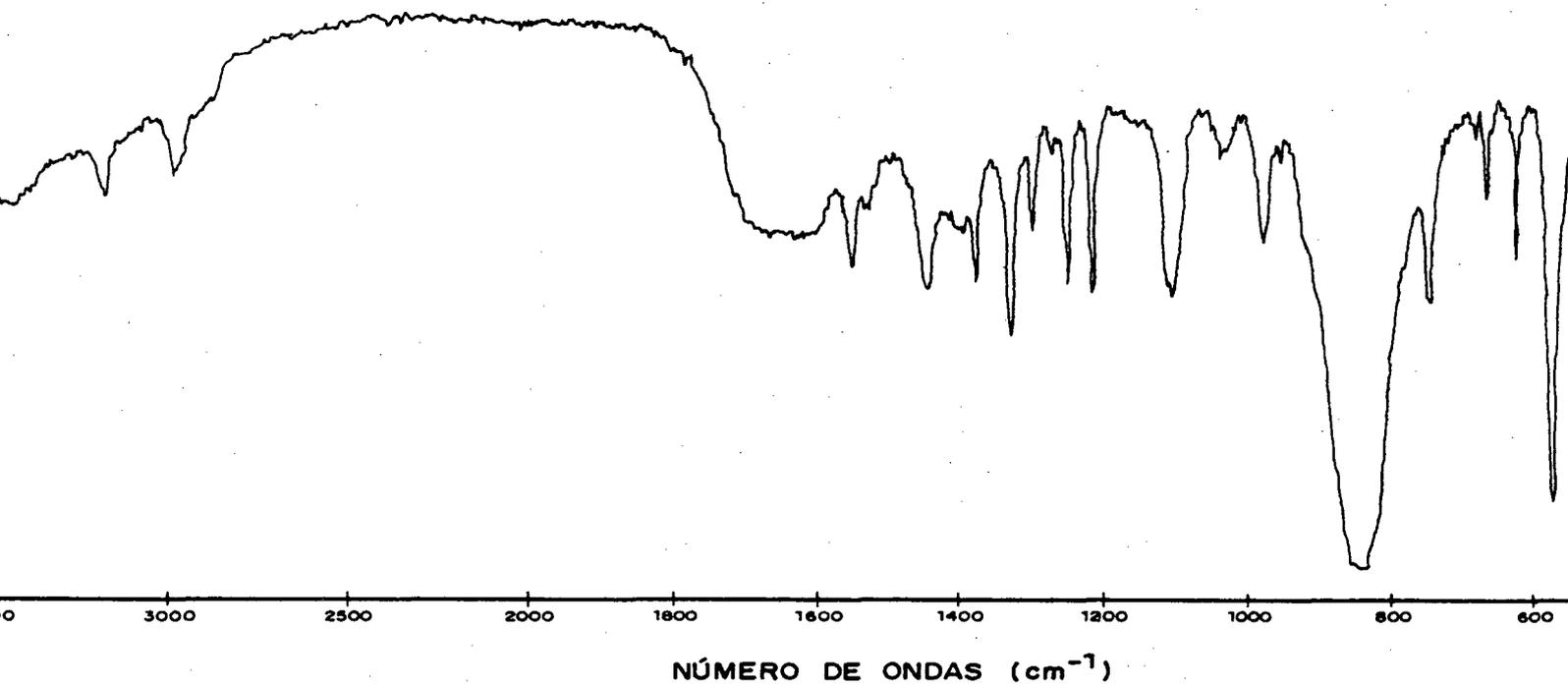


FIGURA (2.11) - Espectro infra-vermelho do complexo  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{N-Mimid})_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr.

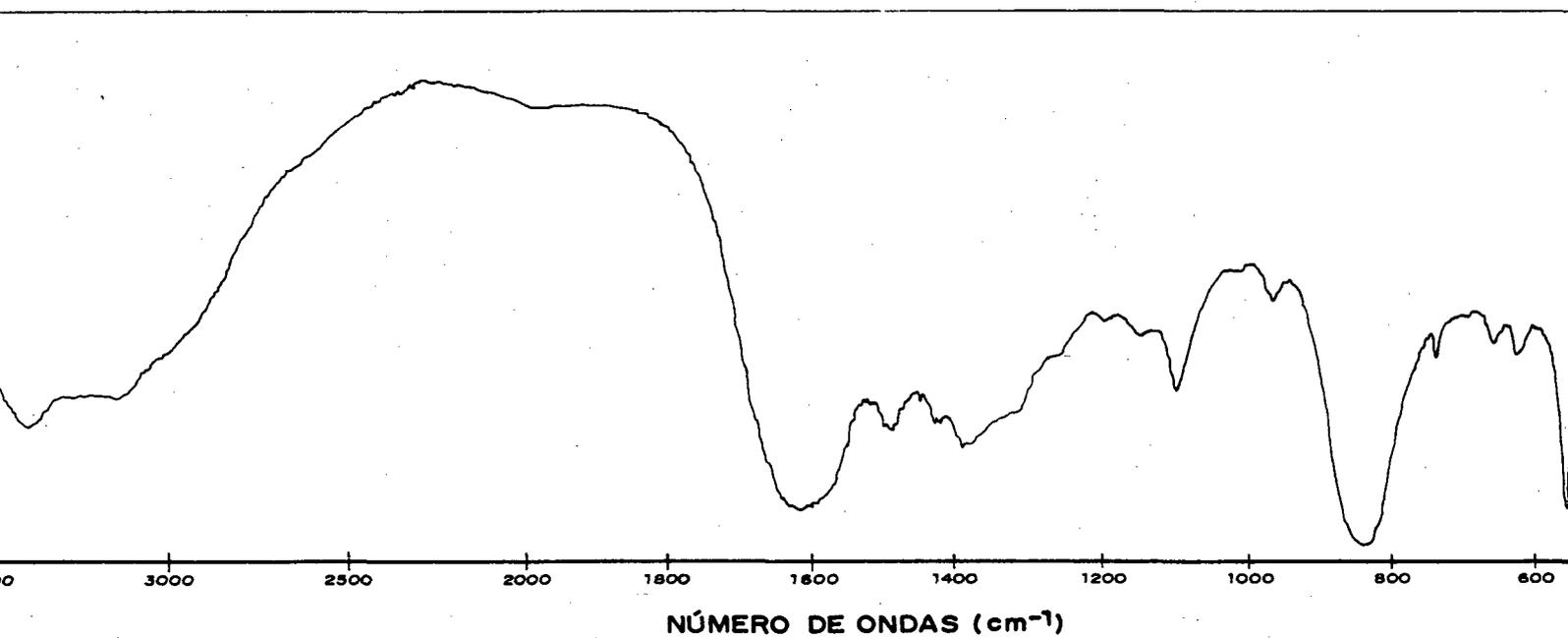


FIGURA (2.11-A) - Espectro infra-vermelho do complexo  
 $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr.

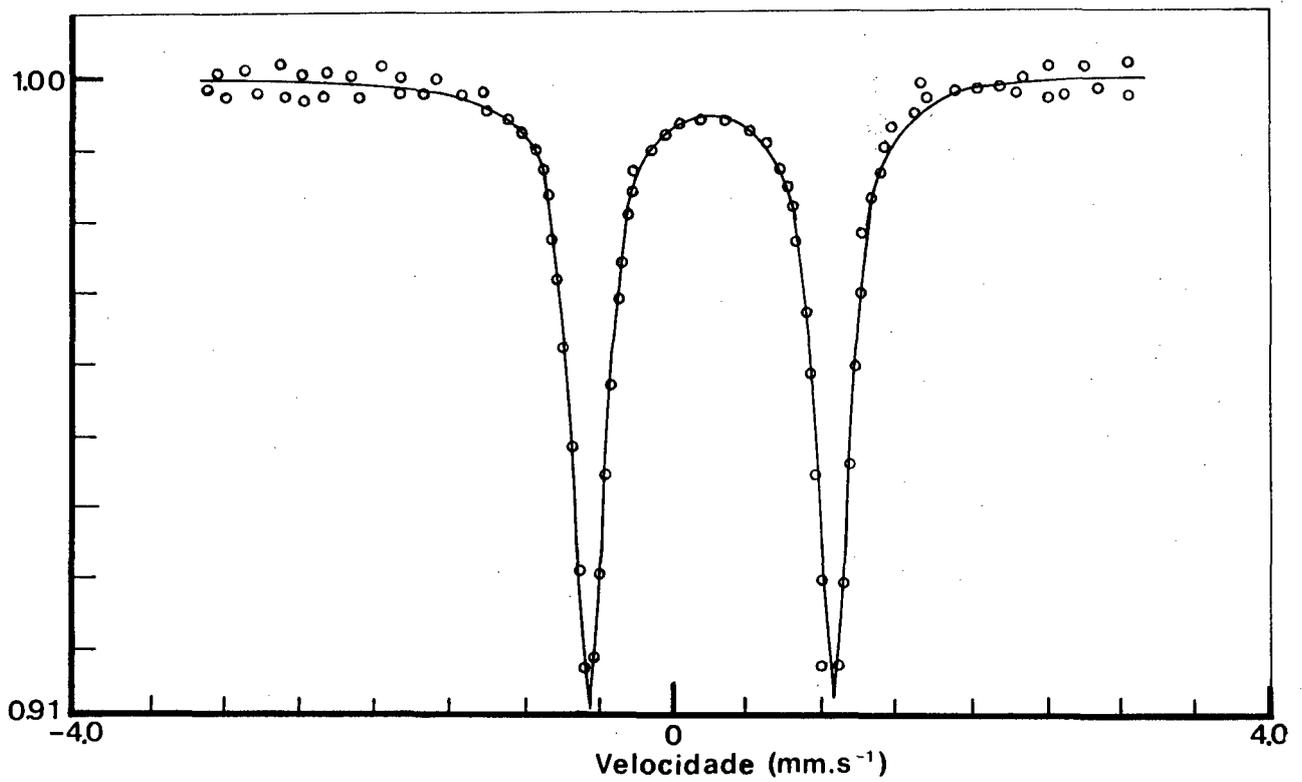


FIGURA (2.12) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{N-Mimid})_2](\text{PF}_6)$  estado sólido a 115 K.

#### 2.5.4 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2] (\text{PF}_6)_2$

O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2] (\text{PF}_6)_2$  apresentou uma banda TCML a  $14.450 \text{ cm}^{-1}$  (692 nm) e o ombro característico a  $\sim 15.620 \text{ cm}^{-1}$  (640 nm) (Figura 2.13, Tabela 2. II).

O espectro infra-vermelho apresentou uma banda a  $3.310 \text{ cm}^{-1}$  ("stretching" simétrico  $\text{NH}_3$ ) e outra a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  "stretching" assimétrico, atribuídos ao NH. A banda a  $1.635$  foi atribuída à frequência "bending" das ligações H-N-H, respectivamente<sup>(15)</sup> (Figura 2.14, Tabela 2. III).

O espectro Mössbauer apresentou um dubleto com parâmetros coerentes com os complexos de Fe(II) baixo-spin<sup>(12)</sup> (Figura 2.15, Tabela 2. V).

#### 2.5.5 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2] (\text{PF}_6)_2$

O espectro UV-Vis do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2] (\text{PF}_6)_2$  apresentou uma banda atribuída à piridina (py) coordenada nas posições axiais do complexo, em  $25.440 \text{ cm}^{-1}$  (393 nm) (Figura 2.16, Tabela 2. II), atribuída à transição de transferência de carga do metal para a piridina, conforme diagrama qualitativo dos orbitais moleculares (Figura 2.17). A banda situada a  $15.530 \text{ cm}^{-1}$  (644 nm) com seu respectivo ombro a  $16.660 \text{ cm}^{-1}$  (600 nm) e  $18.180 \text{ cm}^{-1}$

(15) - GORE, R. C., "Infrared Spectral Interpretation" J. Huley Associates, Filadélfia (1972).

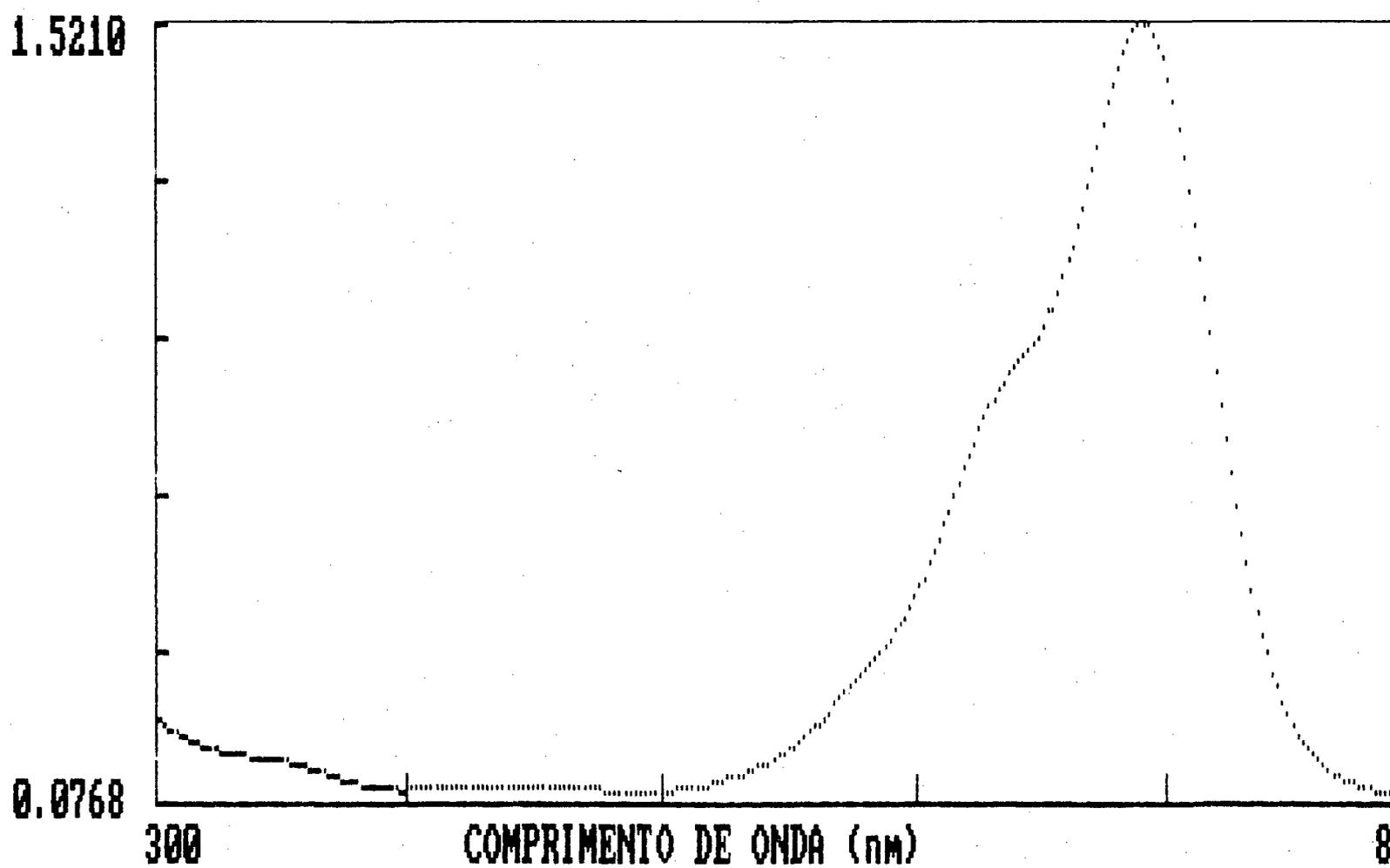


FIGURA (2.13) - Espectro na região visível do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  em meio aquoso a  $20^\circ\text{C}$ , obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[\text{Fe}(\text{II})] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).

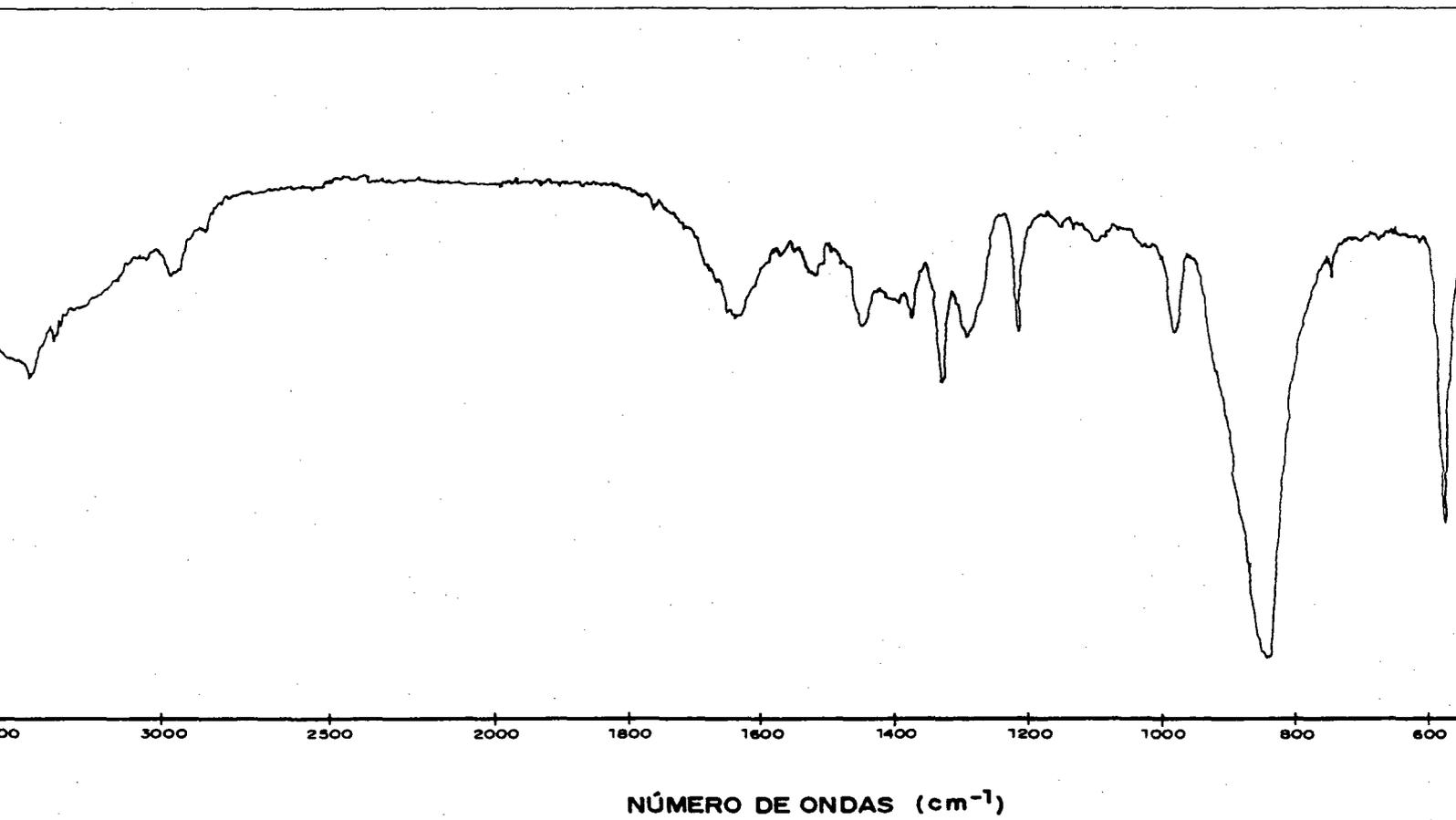


FIGURA (2.14) - Espectro infra-vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr.

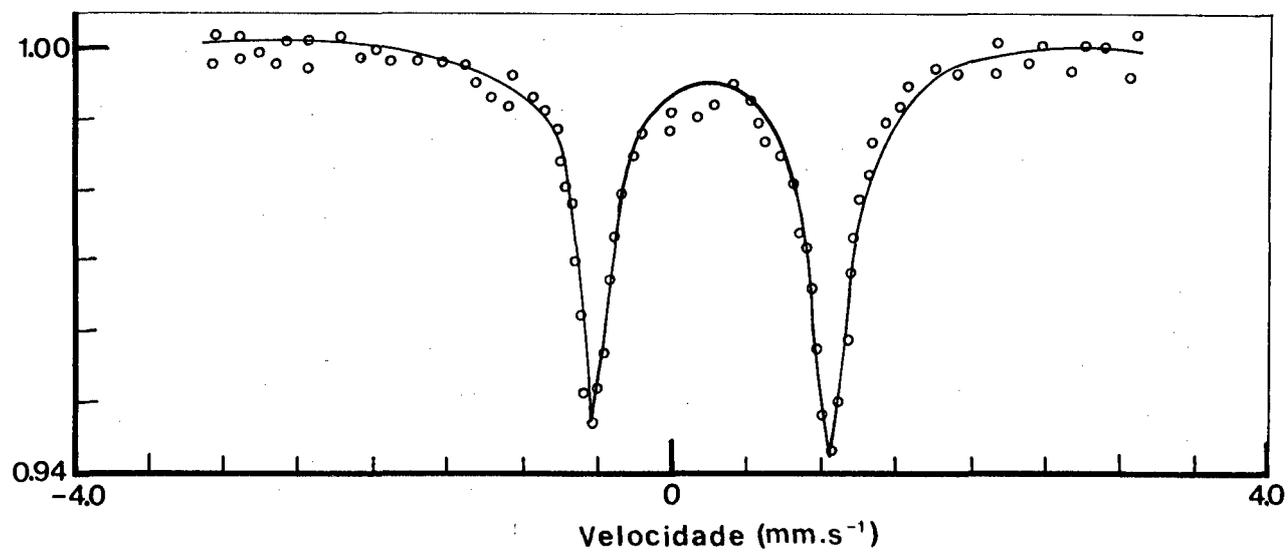


FIGURA (2.15) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  n estado sólido a 115 K.

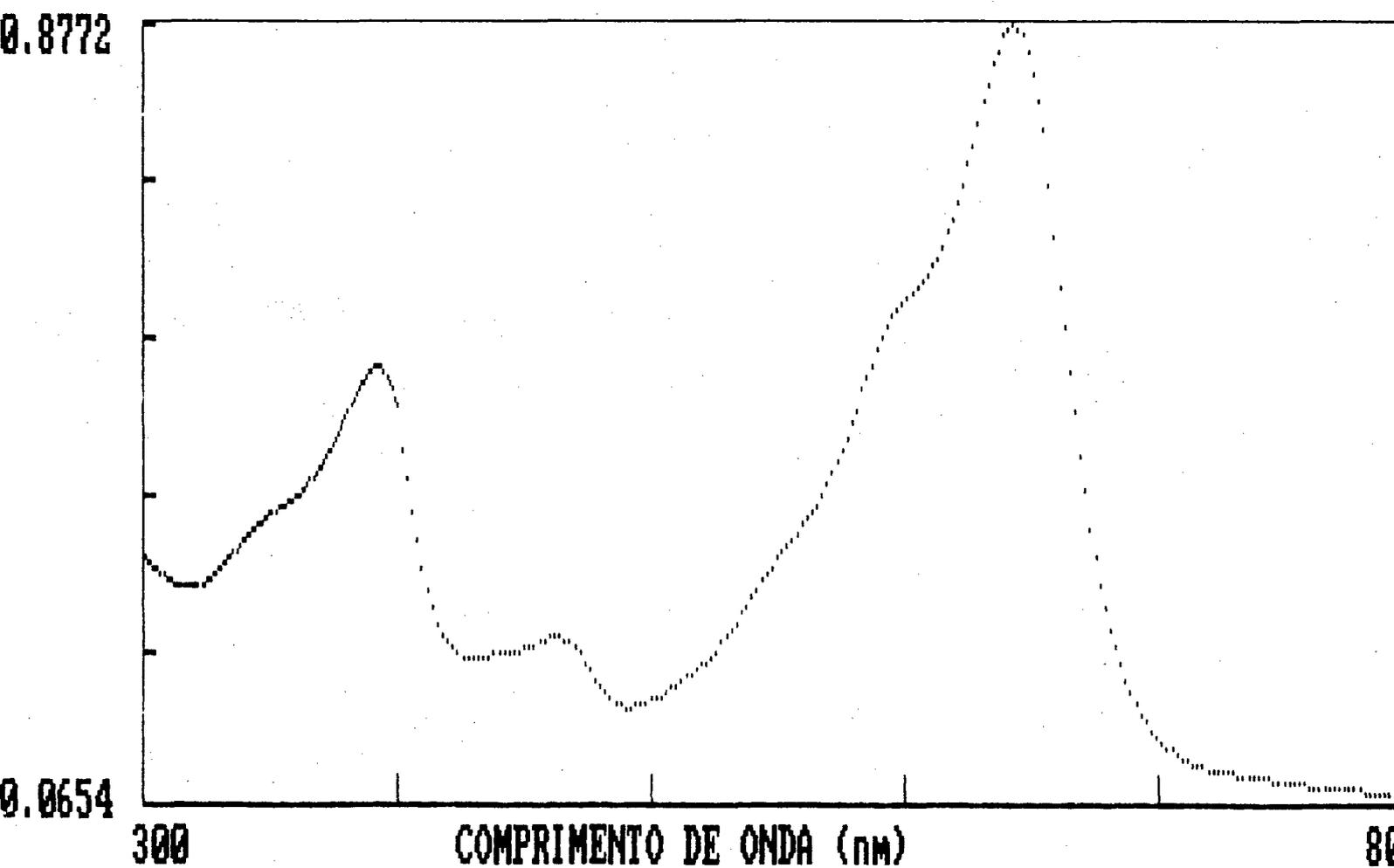


FIGURA (2.16) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II})TIM)(Py)_2]^{2+}$  em meio aquoso à 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 1,75 \times 10^{-4} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).

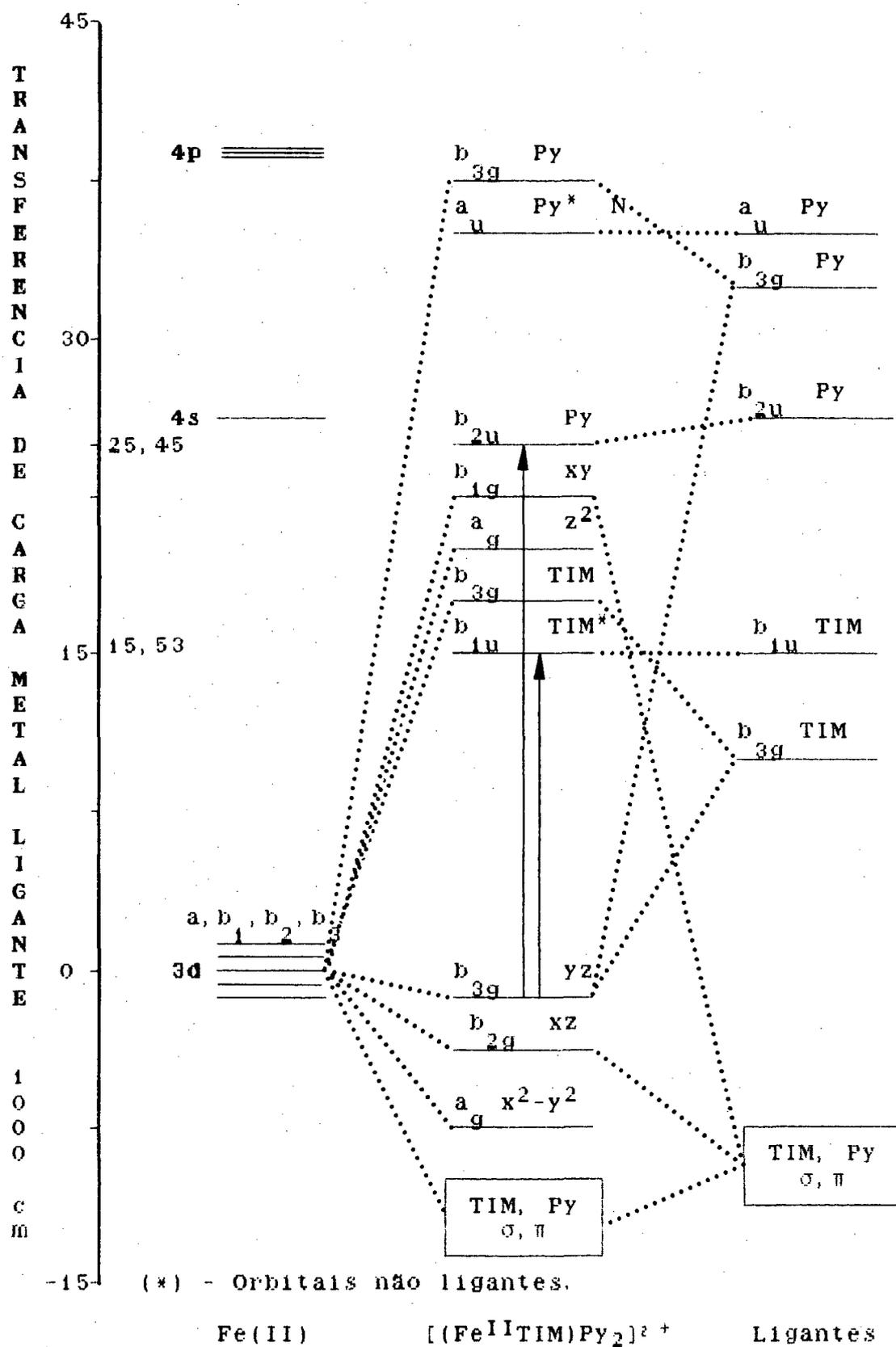


Figura (2.17) - Diagrama de Orbital molecular simplificado para o complexo  $[(Fe^{II}(TIM)(Py)_2]^{2+}$ .

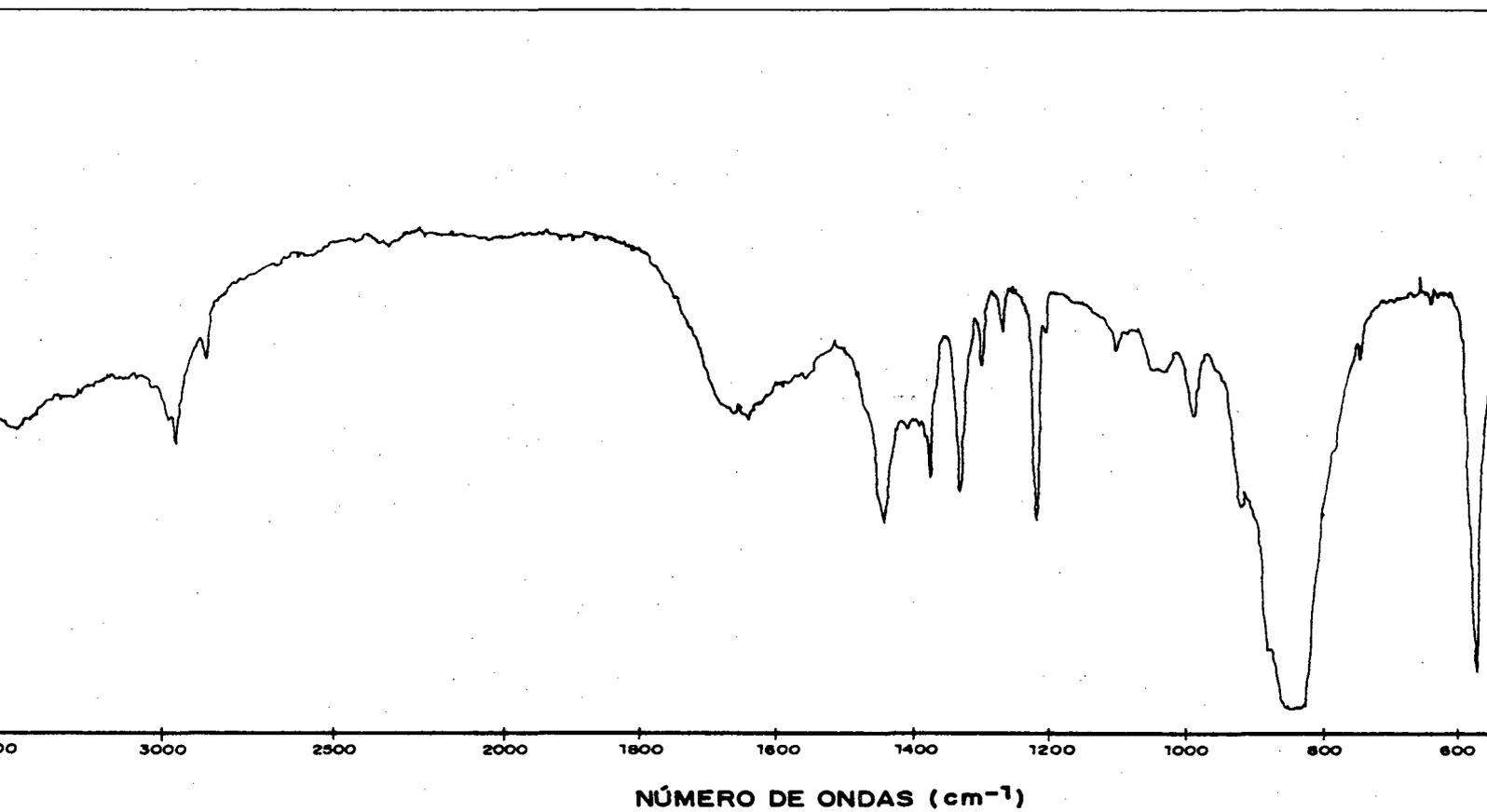
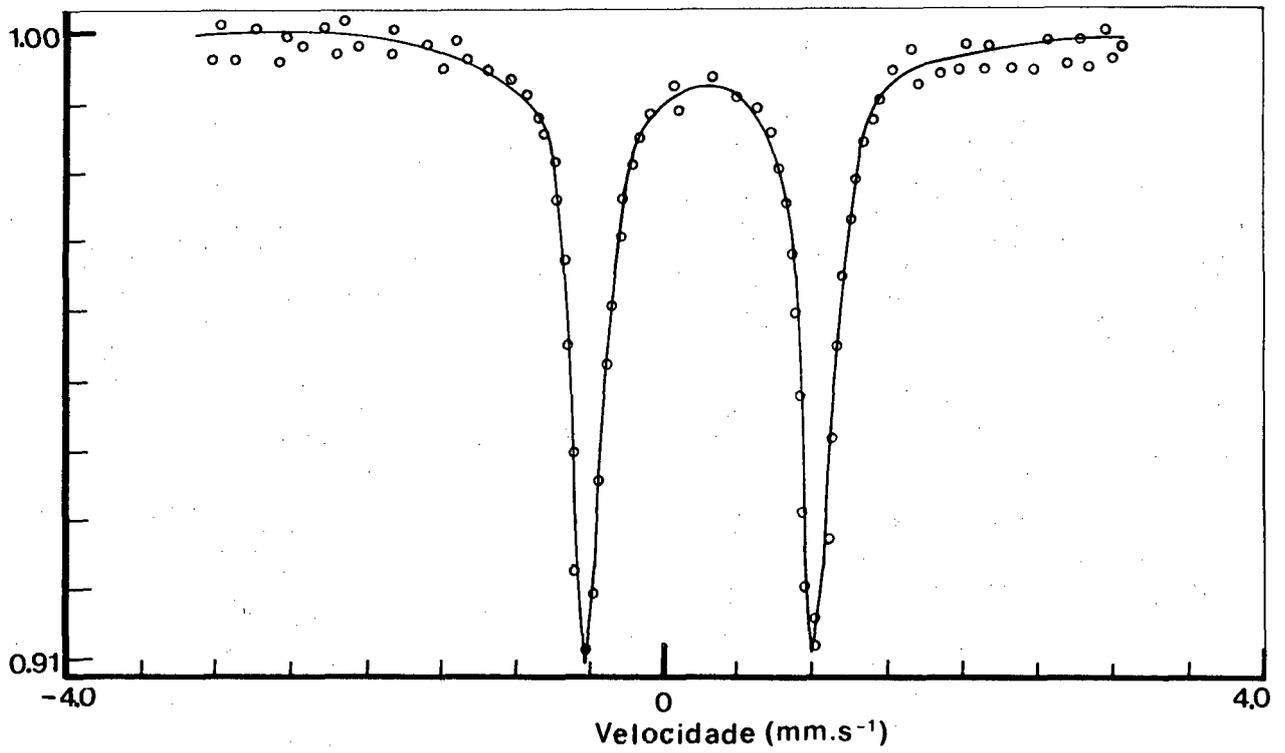


FIGURA (2.18) - Espectro infra-vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\cdot\text{TIM})(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$ , em pastilha de KBr.

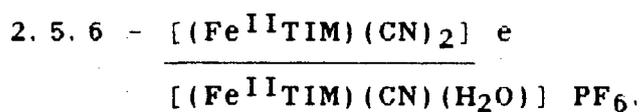


GURA (2.19) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2](\text{PF}_6)_2$  no estado sólido a 115 K.

(550 nm), atribuímos à transição de transferência de carga do núcleo metálico para o anel macrocíclico, conforme os demais complexos de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TIM})$ . A banda a  $21.460 \text{ cm}^{-1}$  (466 nm) somente foi observada quando o ligante piridina está presente nas 5ª e 6ª posições.

O espectro infra-vermelho (Figura 2.18, Tabela 2. III), confirmou a estrutura do complexo, mostrando bandas muito fracas atribuídas a complexos com piridina, a  $1.045$ ,  $253$  e  $245 \text{ cm}^{-1}$  (14).

A presença de um único dubleto no espectro Mössbauer foi coerentes com os parâmetros dos complexos de  $\text{Fe}(\text{II})$  baixo-spin<sup>(12)</sup> (Figura 2.19, Tabela 2.V).

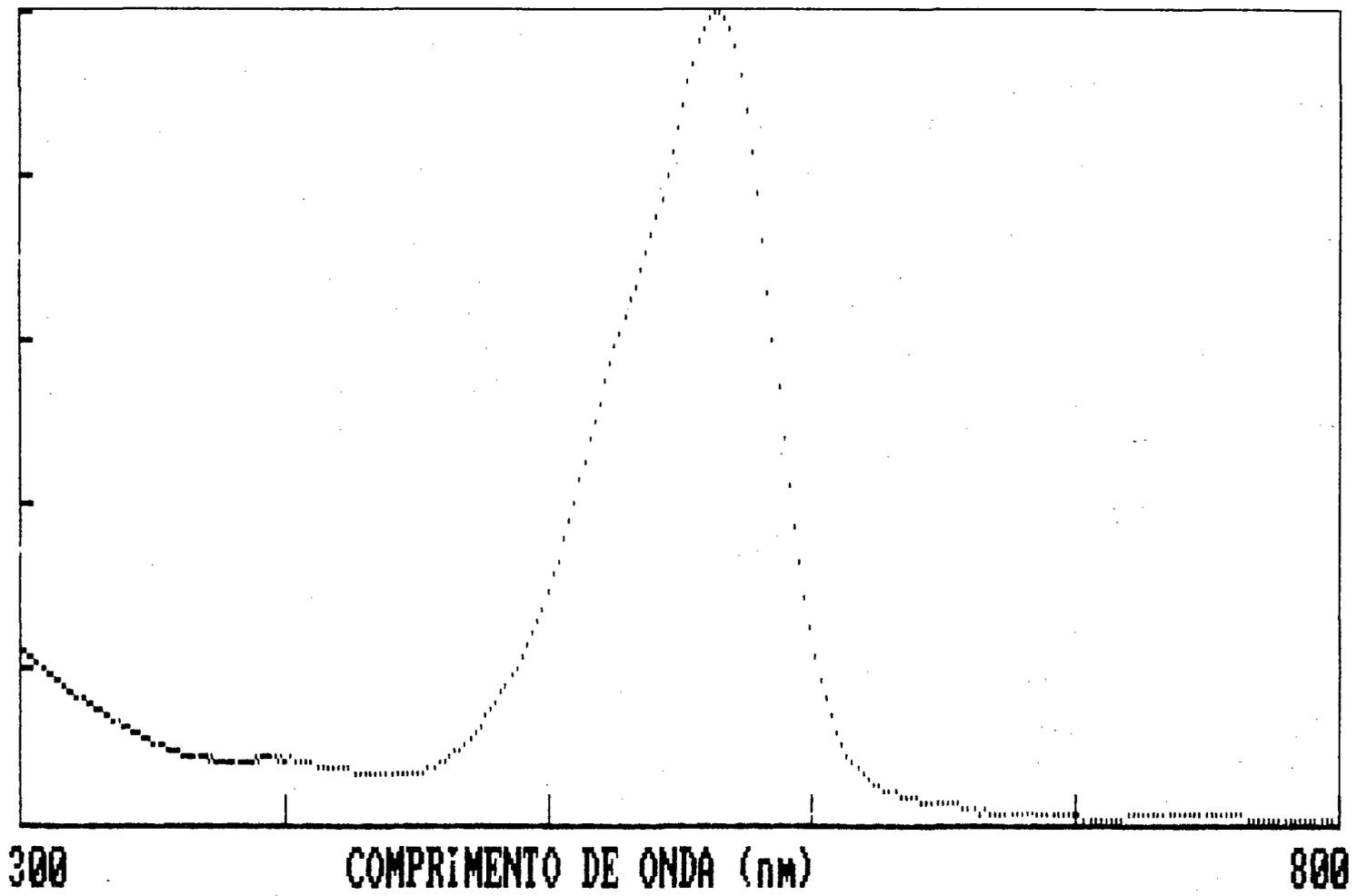


O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$ , neutro, apresentou uma banda de TCML a  $17.700 \text{ cm}^{-1}$  (565 nm) e um ombro característico a  $18.870 \text{ cm}^{-1}$  (530 nm) na região do visível (Figura 2.20, Tabela 2. II). O forte caráter  $\sigma$  do  $\text{CN}^-$  doando elétrons para o Ferro e atuando também como forte acceptor  $\pi$ , retirando elétrons  $\pi$  do metal ("back-bonding") tornaram as ligações Fe-N diimônicas do anel, mais deficientes de elétrons, deslocando a banda de TCML para mais alta energia.

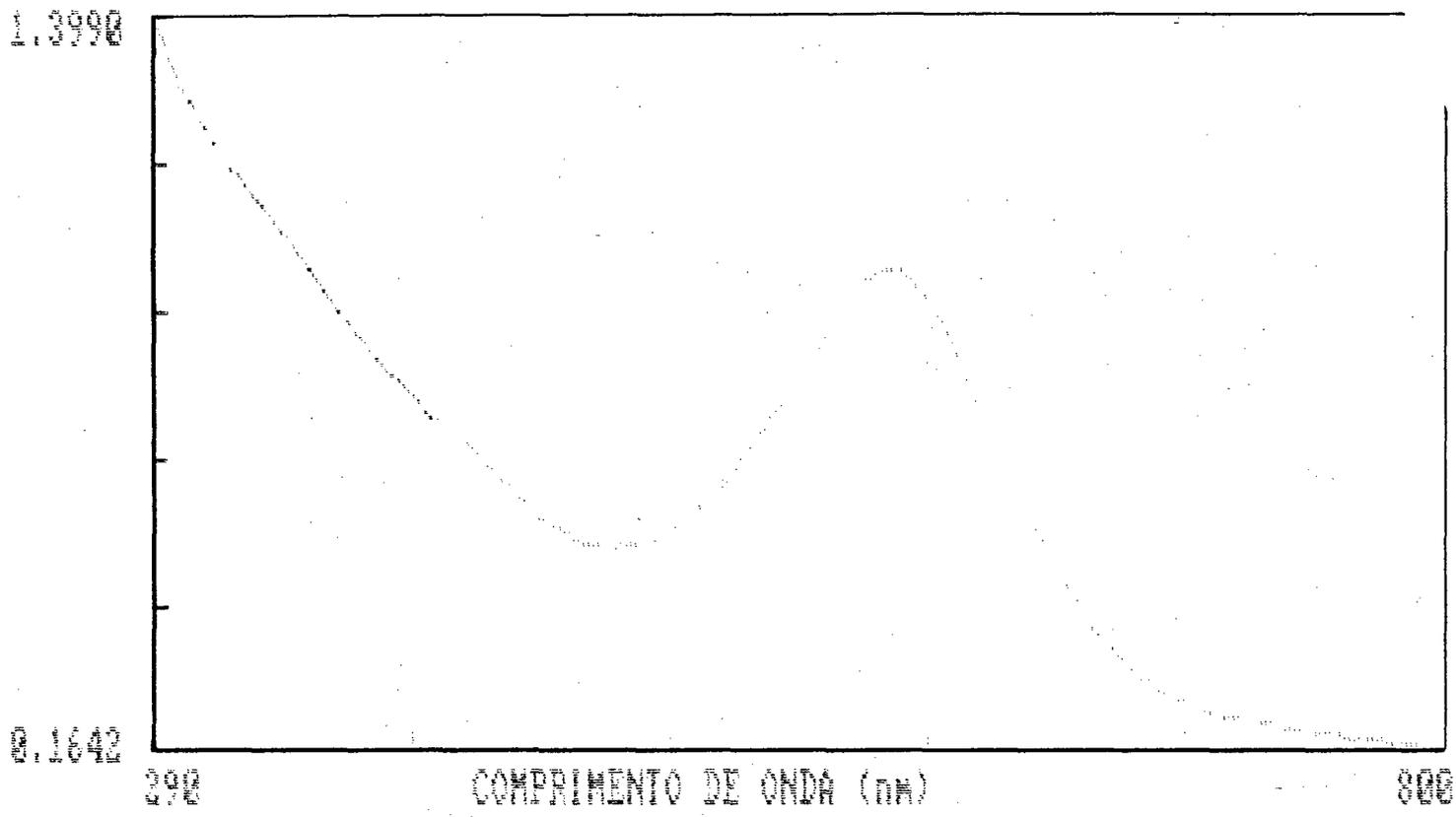
O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})] \text{ PF}_6$  apresentou uma banda TCML arredondada e larga a  $17.240 \text{ cm}^{-1}$  (580 nm)

38

54



GRA (2.20) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(CN)_2]$  em meio aquoso à 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = \sim 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho ótico).



A (2.20-A) - Espectro uv-visível do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Tm})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^+$  em meio aquoso a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[\text{Fe}(\text{II})] = \sim 10^{-4} \text{ M}$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).

(Figura 2.20-A, Tabela 2. II), - dando evidências, juntamente com os dados de IV, que ocorreu a coordenação de somente um ligante  $\text{CN}^-$ .

O espectro infra-vermelho (Figura 2.21 - Tabela 2. III), confirmou a estrutura do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})] \text{PF}_6$ . As bandas características da água foram identificadas a  $3.480$  e  $1.660 \text{ cm}^{-1}$  e as do íon cianeto a  $2.255$  "stretch"  $\text{C}\equiv\text{N}$ , bem como as bandas a  $620$  e  $422 \text{ cm}^{-1}$  da ligação  $\text{Fe}-\text{C}^{(14)}$ . As bandas do  $\text{PF}_6$  foram atribuídas a  $840$  e  $965 \text{ cm}^{-1}$ , comprovando a não neutralidade do complexo. A característica doadora  $\sigma$  do  $\text{CN}^-$ , tende a aumentar o estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$ , visto que os elétrons são removidos do orbital  $\sigma$ , o qual é fracamente antiligante, enquanto a retrodoação de elétrons  $\pi$ , tende a decrescer o "stretching"  $\text{CN}$ , porque os elétrons preenchem o orbital  $\text{p}\pi^*$  antiligante<sup>(14)</sup>.

A distribuição estatística no espectro Mössbauer, deu indícios da existência de mais de uma espécie, possivelmente:  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$  e  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})] \text{PF}_6$ . Os parâmetros obtidos estão coerentes com complexos de  $\text{Fe}(\text{II})$  de baixo-spin<sup>(12)</sup> (Figura 2.22, Tabela 2. V).

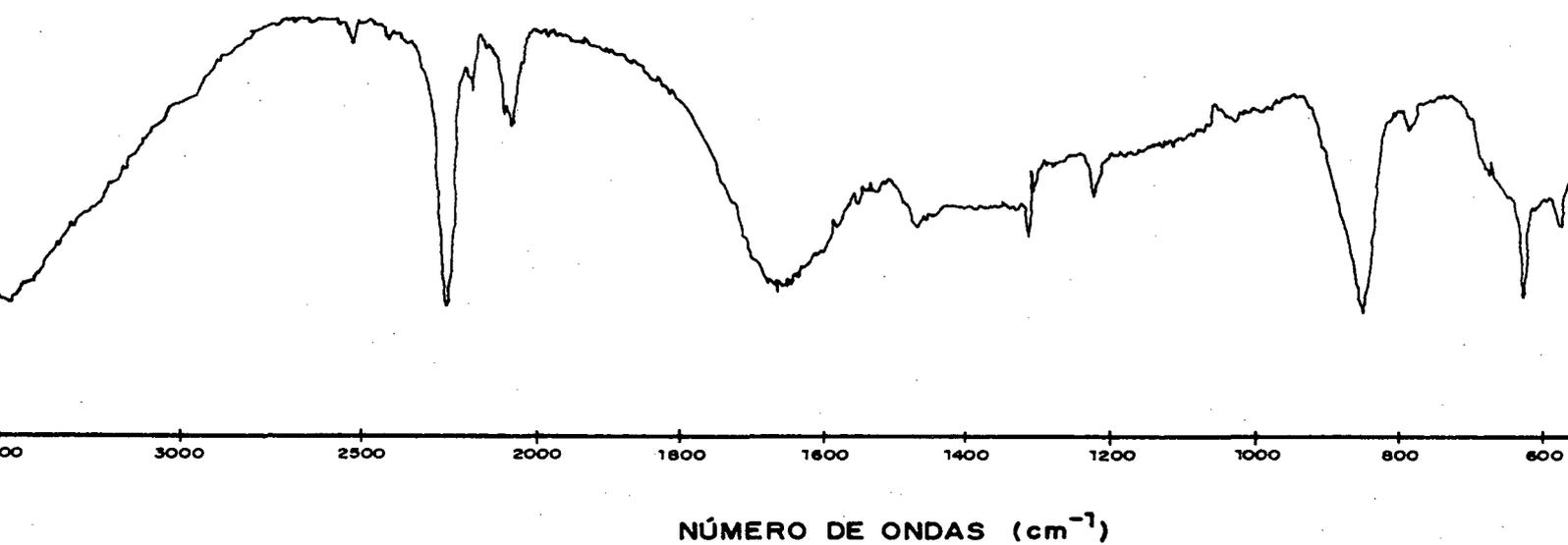


FIGURA (2.21) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)$ , em pastilha de KBr.

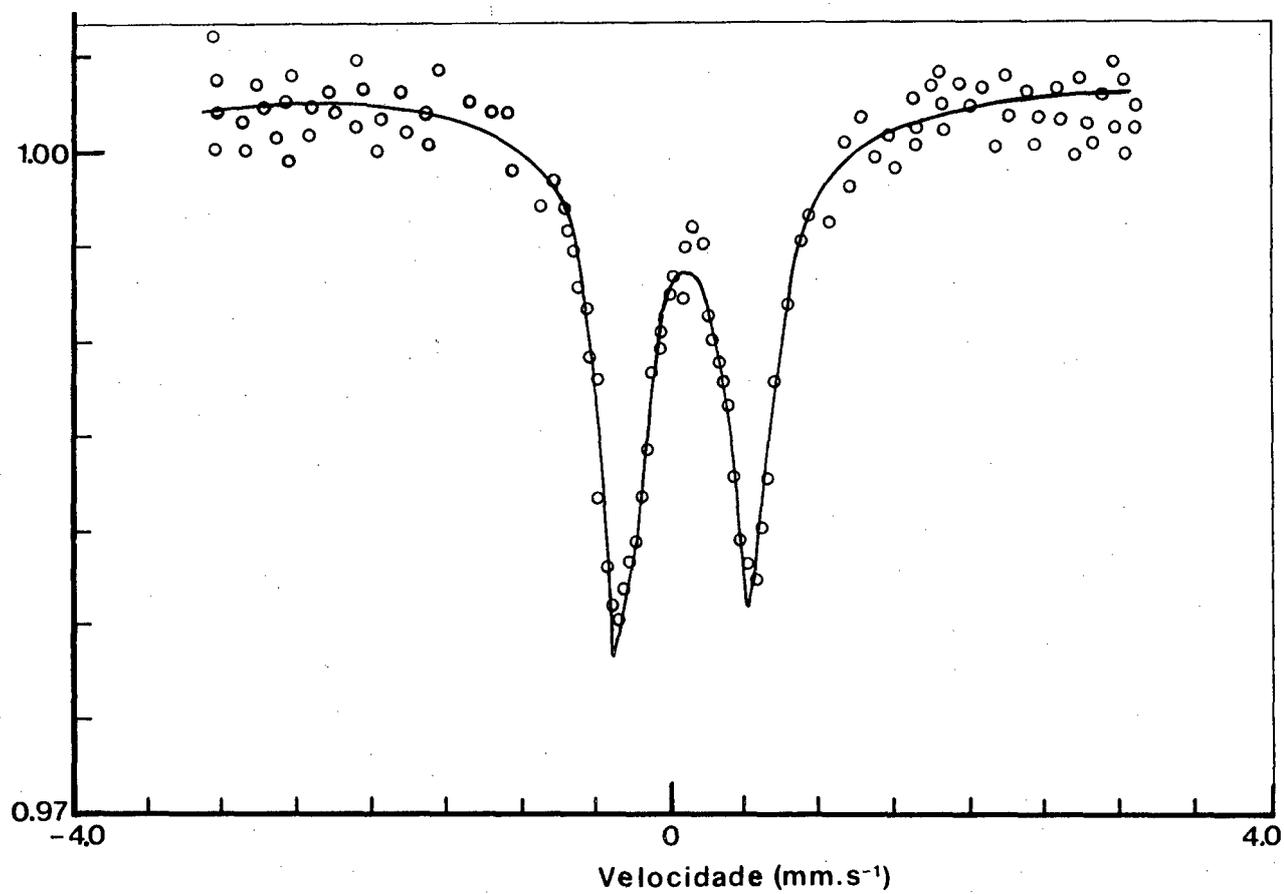


FIGURA (2.22) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{I}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$  no estado sólido a 115 K.

### 2.5.7 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ .

O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$  neutro e deliquescente, apresentou um espectro visível com uma banda de TCML a  $17.240 \text{ cm}^{-1}$  (580 nm), o ombro característico a  $18.870 \text{ cm}^{-1}$  (530 nm), um segundo ombro a  $20.830 \text{ cm}^{-1}$  (480 nm) e uma pequena banda a  $28.570 \text{ cm}^{-1}$  (350 nm) (Figura 2.23, Tabela 2.II). A posição da banda de TCML a mais alta energia, a exemplo do complexo com  $\text{CN}^-$ , foi devido ao  $\text{NO}_2^-$  ter um forte poder de abstrair elétrons  $\pi$  do metal<sup>(14)</sup>.

O espectro infra-vermelho<sup>(16)</sup> (Figura 2.24, Tabela 2.III), apresentou bandas atribuídas ao íon nitrilo a  $1.385$ ,  $1.325$ ,  $1.270$  e  $825 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas correspondentes aos "stretching's" Fe-N foram atribuídas a  $422$  e  $375 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(14)</sup>.

A presença de somente um dubleto no espectro Mössbauer foi coerente com parâmetros de complexos de Fe(II) baixo-spin<sup>(12)</sup> (Figura 2.25, Tabela 2.V).

### 2.5.8 - $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

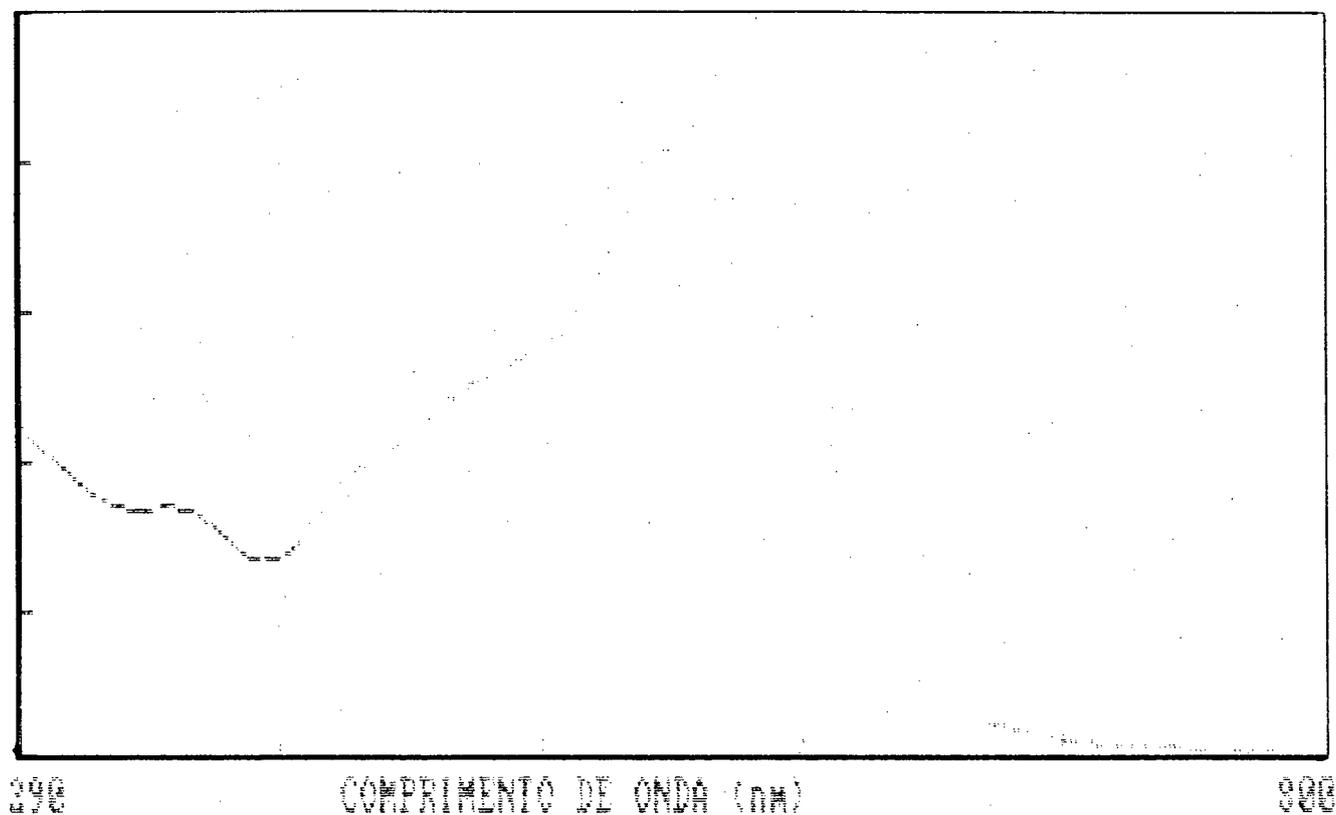
O complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , preparado "in-situ", apresentou uma banda TCML a  $15.380 \text{ cm}^{-1}$  (650 nm) mais larga que de outros complexos análogos<sup>(17)</sup> e o ombro

(16) - A baixa resolução do espectro foi devido deliquescência da amostra.

(17) - COLE, T.K. e LINCK, T.G., Inorg. Chem., 27: 1498 (1988).

0.6996

0.0792



RA (2.23) - Espectro UV-Visível do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$  em meio aquoso a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[\text{Fe}(\text{II})] = \sim 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho ótico).

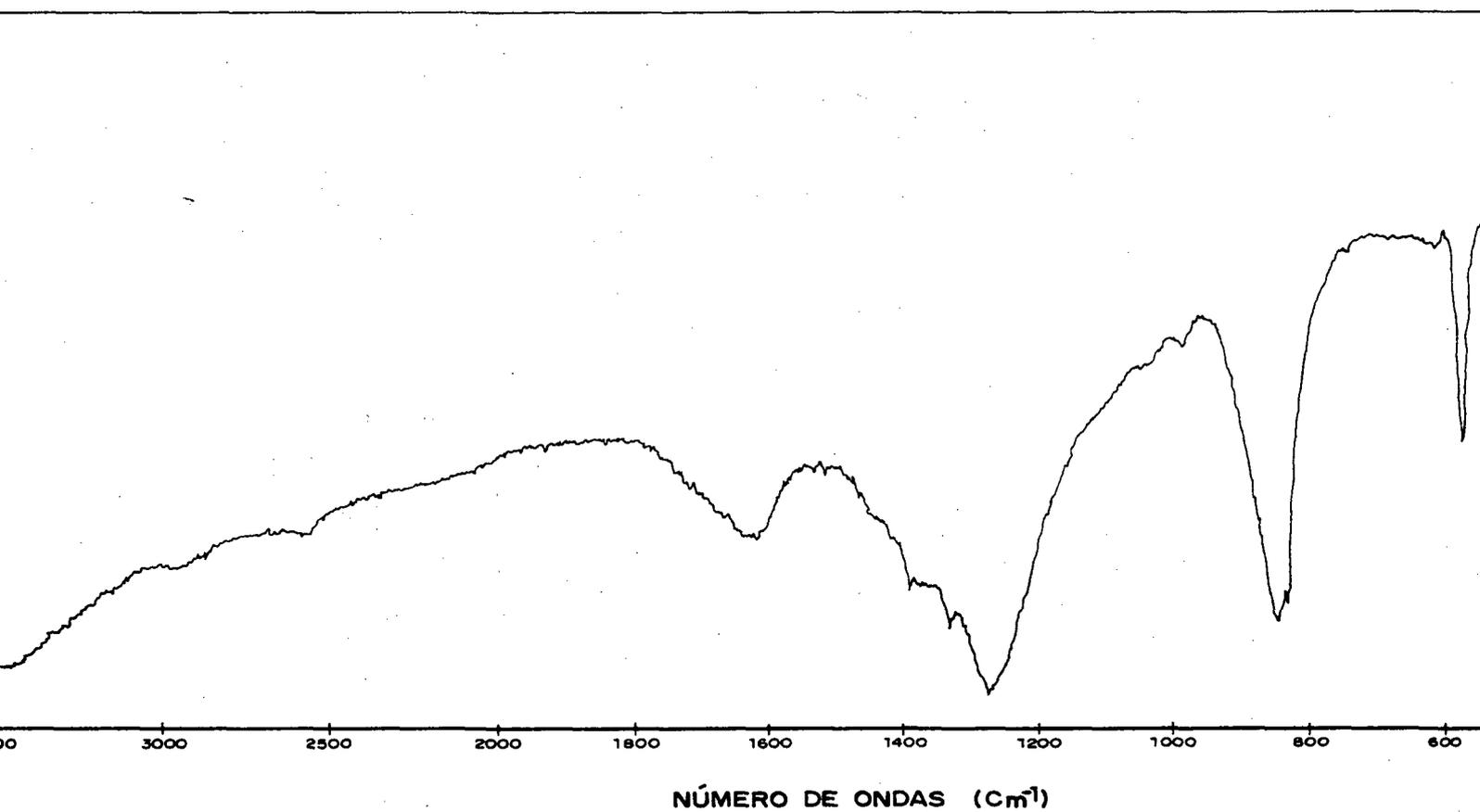


FIGURA (2.24) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ , em pastilha de KBr.

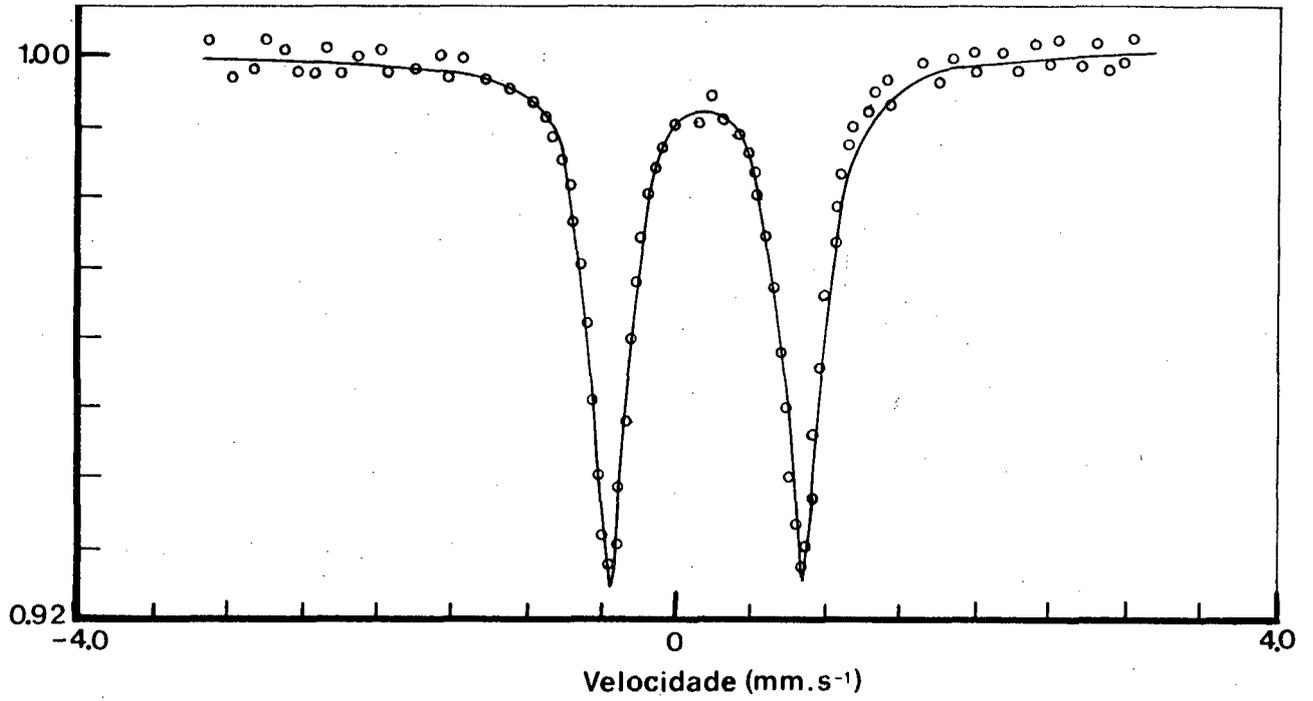


FIGURA (2.25) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$  no estado sólido a 115 K.

característico a  $17.090 \text{ cm}^{-1}$  (585 nm) (Figura 2.26, Tabela 2. II), dados estes, confirmados pela literatura<sup>(16)</sup>. A banda a  $33.330 \text{ cm}^{-1}$  (300 nm), atribuímos à transição eletrônica do orbital da  $\text{H}_2\text{O}$  para o do metal.

#### 2.5.9 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Os dados da análise elementar do complexo dîmero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2] (\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mostraram excelente concordância entre os valores experimentais e teóricos (Tabela 2. I).

A oxidação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  foi acompanhada espectrofotometricamente (Figura 2.27). Ao final do processo de oxidação foi obtido um espectro com uma banda a  $19.380 \text{ cm}^{-1}$  (516 nm -  $\epsilon = 1.300 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e outra de mais alta energia a  $22.320 \text{ cm}^{-1}$  (448 nm -  $\epsilon = 1.700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) (Tabela 2. II).

O espectro infra-vermelho mostrou a banda atribuída ao anel a  $\sim 1.210 \text{ cm}^{-1}$ , tendo quase desaparecida a banda a  $980\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$  existentes nos complexos de  $\text{Fe}(\text{II})(\text{TIM})$ . Outras bandas existentes nos complexos de  $\text{Fe}(\text{II})(\text{TIM})$ , como a  $1.095$  e  $1.025 \text{ cm}^{-1}$  (fracas), apareceram intensificadas, formando um dubleto, centradas em  $1.100$  e em  $1.025 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.28, Tabela 2. IV). A banda correspondente à água aparece a  $3420 \text{ cm}^{-1}$ .

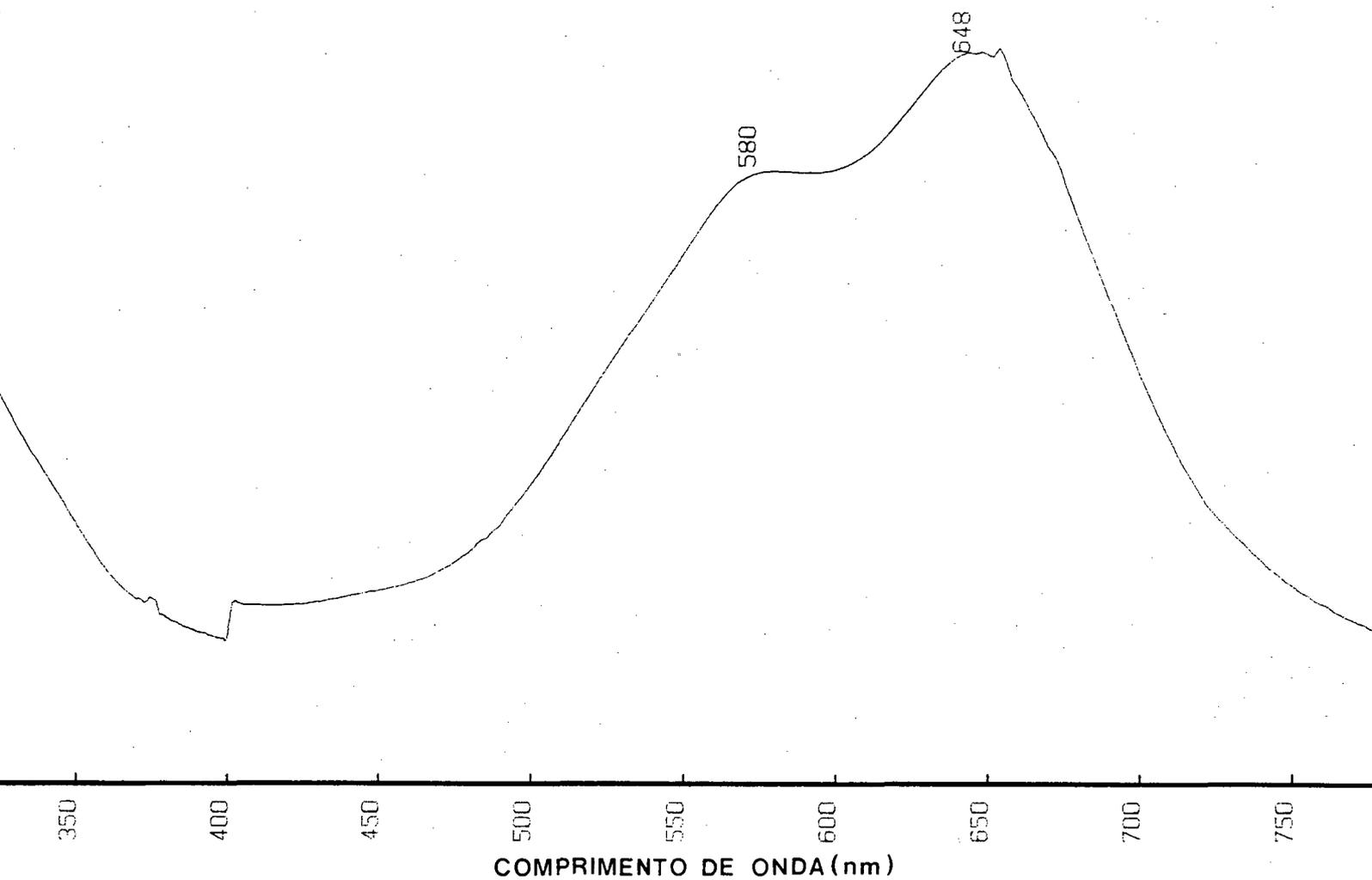
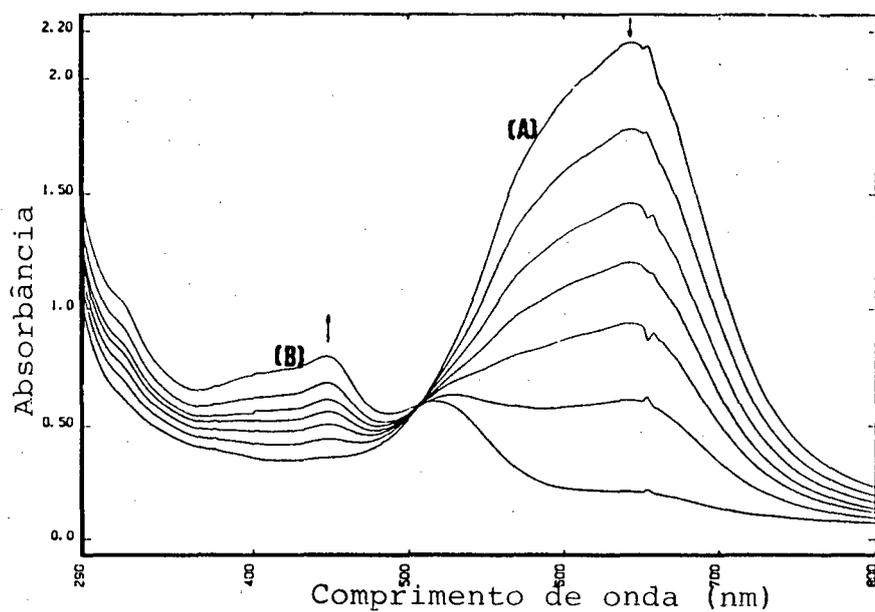


FIGURA (2.26) - Espectro UV-Visível do complexo  $[(Fe^{II}/TM)(H_2O)_2]^{2+}$  obtido "in-situ" em meio aquoso a  $20^\circ C$ , obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = 8,8 \times 10^{-5} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).



**GURA (2.27)** - Espectros da oxidação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (A) formando o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (B), obtido "in-situ" em meio aquoso a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \times 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho óptico). Os espectros intermediários foram registrados a intervalos de tempos regulares.

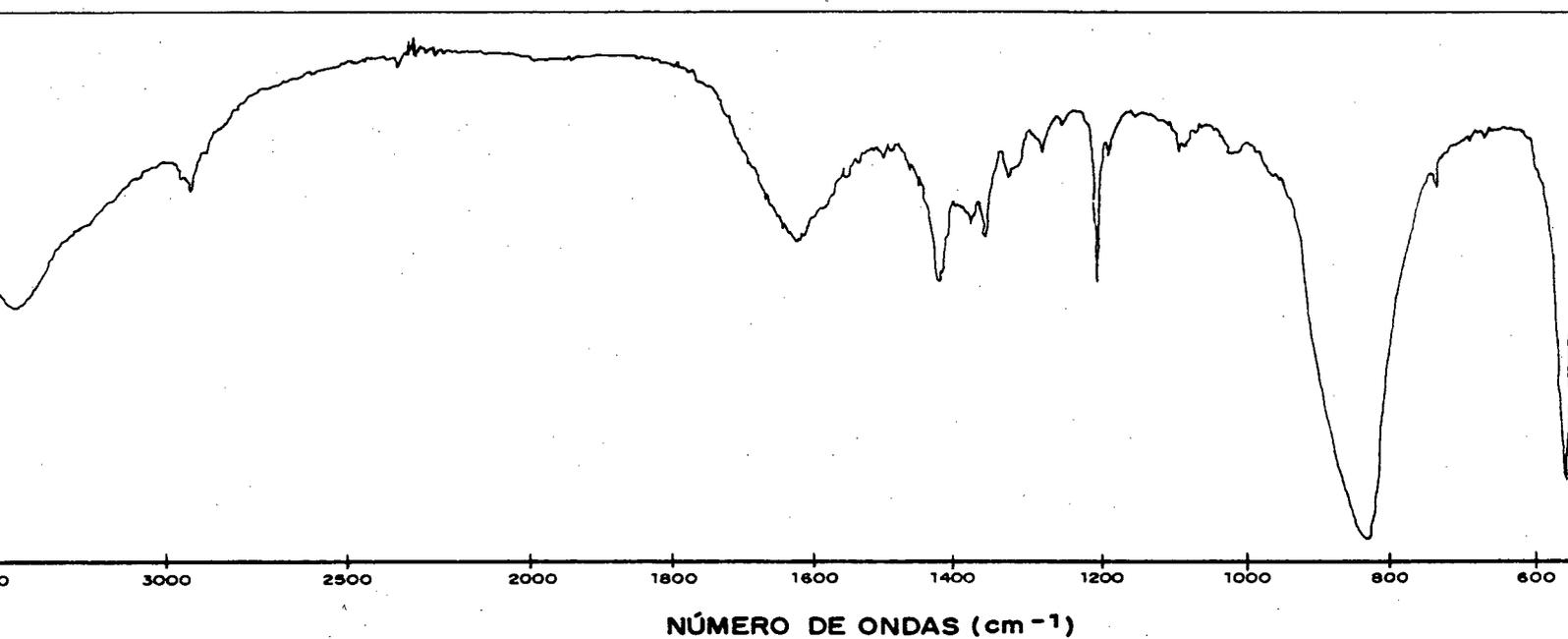


FIGURA (2.28) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{PF}_6)_4$ , em pastilha de KBr.

Os dados de Magnetoquímica a 20 °C revelaram um  $\nu_{\text{ef}} = 5,97$  MB, demonstrando se tratar de um complexo paramagnético de alto-spin, com 5 elétrons desemparelhados por núcleo de ferro, não havendo portanto, um acoplamento antiferromagnético entre ambos os núcleos de ferro do complexo dímero nesta temperatura.

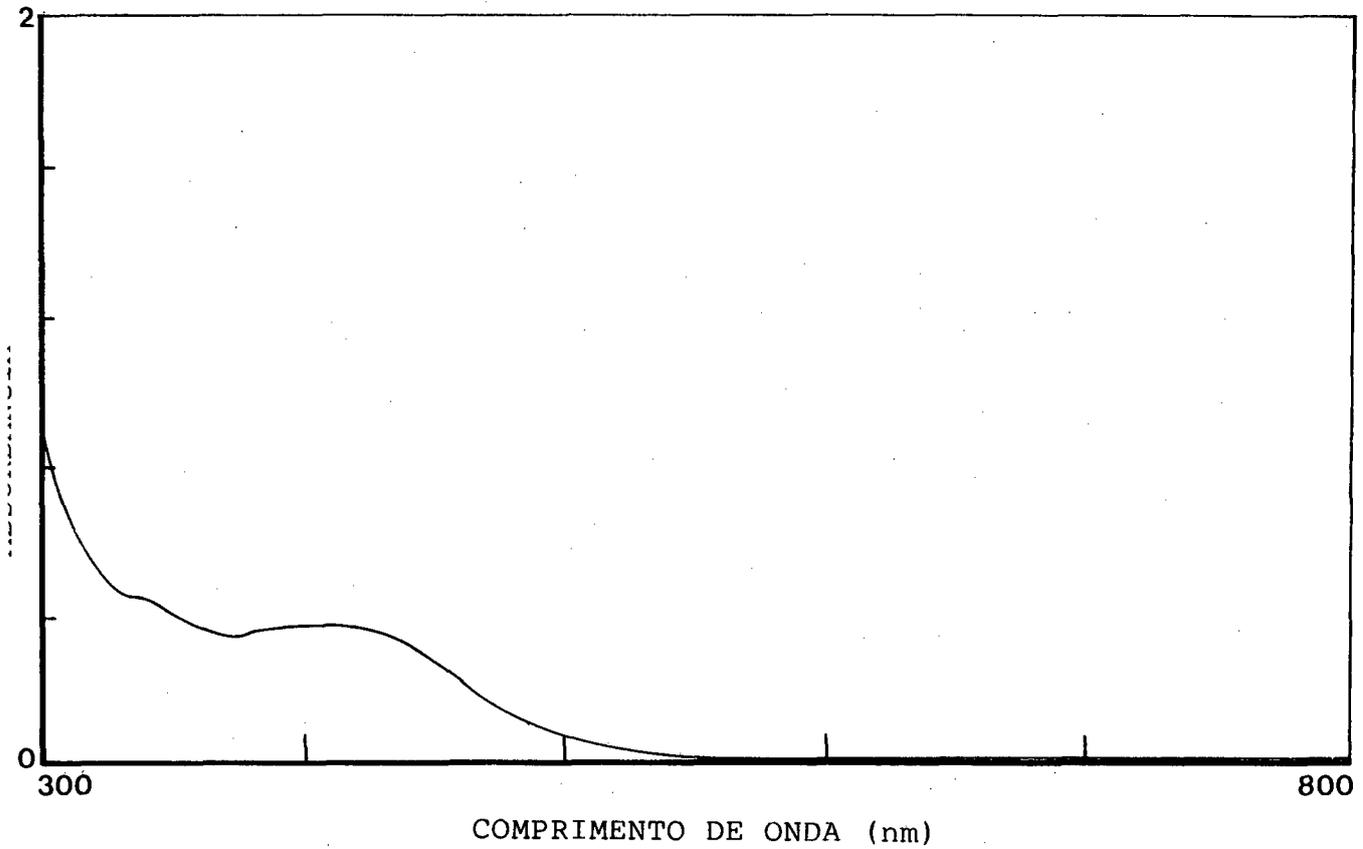
Os dados de espectroscopia Mössbauer revelaram o aparecimento de uma nova espécie em amostras isoladas a pH's acima de 3, indicando a formação de uma nova espécie caracterizada neste trabalho como um complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$ , que será detalhadamente discutido nos capítulos III e IV.

#### 2.5.10 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2] \text{PF}_6$

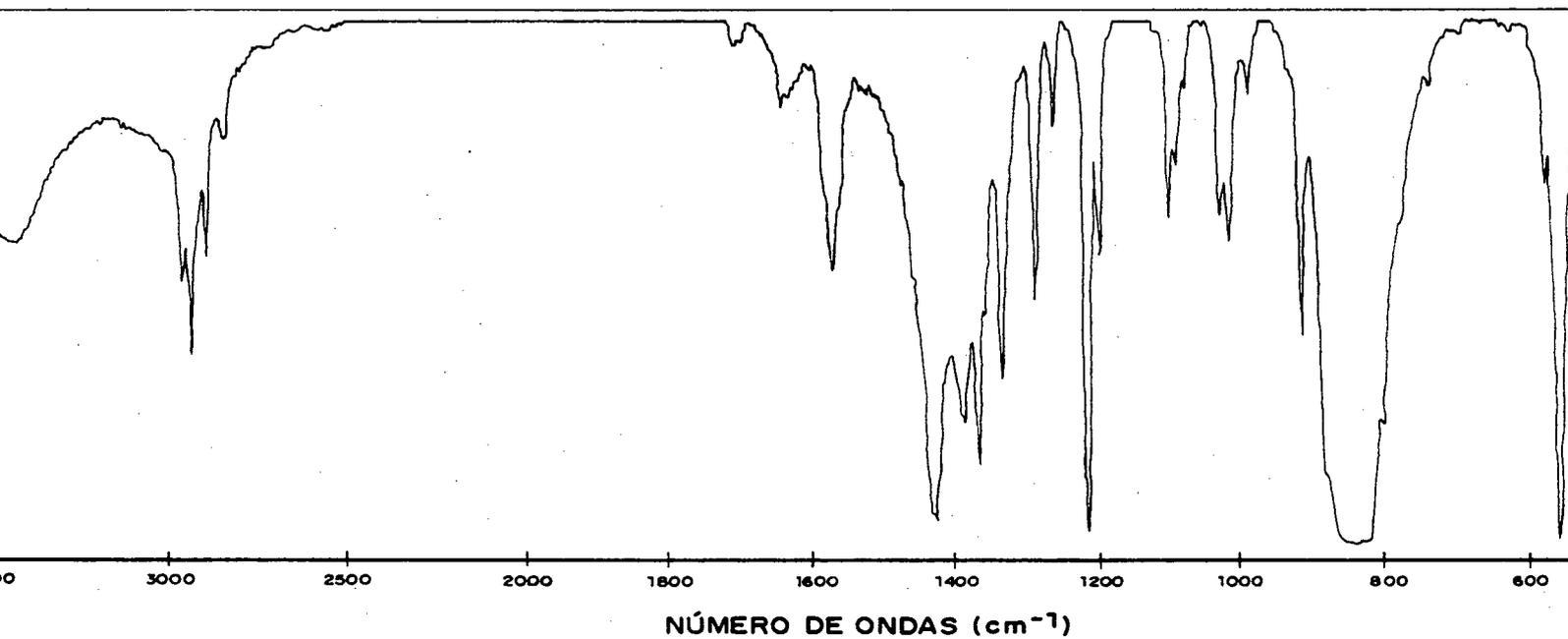
Os dados da análise elementar do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2] \text{PF}_6$  mostraram ótima concordância entre os valores experimentais e calculados (Tabela 2. I).

Em meio aquoso, a pH normal da solução, o complexo retornou a apresentar o espectro normal com as duas bandas originais do complexo aquoso: 516 e 448 nm (Figura 2.26). Em meio ácido uma única banda ocorreu a  $25.510 \text{ cm}^{-1}$  (392 nm) (Figura 2.29, Tabela 2. II).

O espectro infra-vermelho mostrou as bandas atribuídas ao anel a  $\sim 1.210$  e  $975 \text{ cm}^{-1}$  e aos grupos metila a

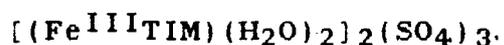


RA (2.29) - Espectro UV-Visível do complexo  $[(Fe^{III}TIM)(Cl)_2]^+$  em meio hidroclorídrico a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(III)] = \sim 10^{-4} M$ ; cela com 1 cm de caminho ótico).



(2.30) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2](\text{PF}_6)$ , em pastilha de KBr.

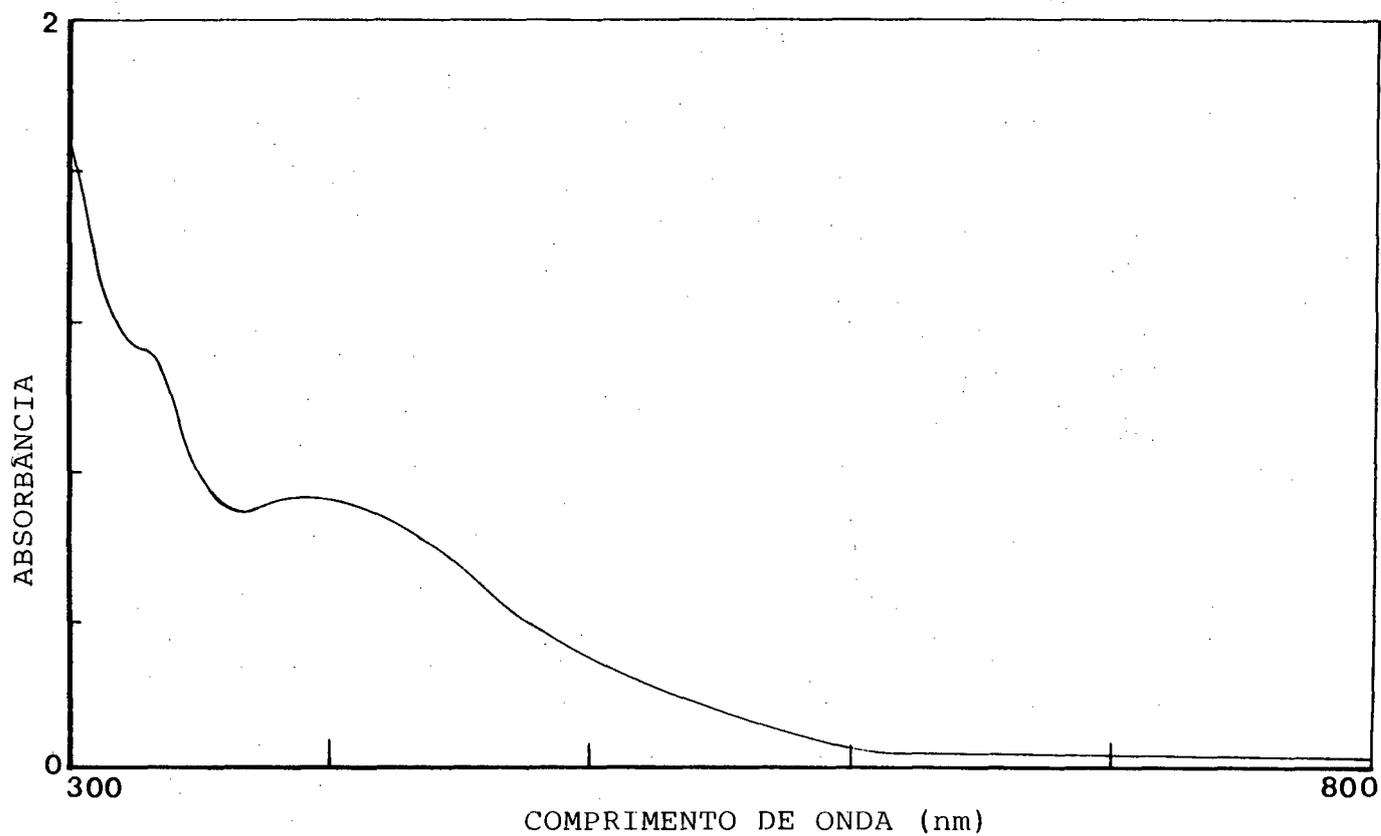
2.938  $\text{cm}^{-1}$  ("stretching") e a 1.425 e 1.365  $\text{cm}^{-1}$  ("bending"). Outras bandas, de menor importância para os complexos de Fe(II)(TIM), como a 1.095 e 1.025  $\text{cm}^{-1}$  (fracas), apareceram intensificadas, formando dupletos centrados em 1.092 e em 1.020  $\text{cm}^{-1}$ . Duas bandas intensas a 382 e a 493  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao "stretching" Fe(III)-Cl<sup>(14)</sup> (Figura 2.30, Tabela 2. IV).



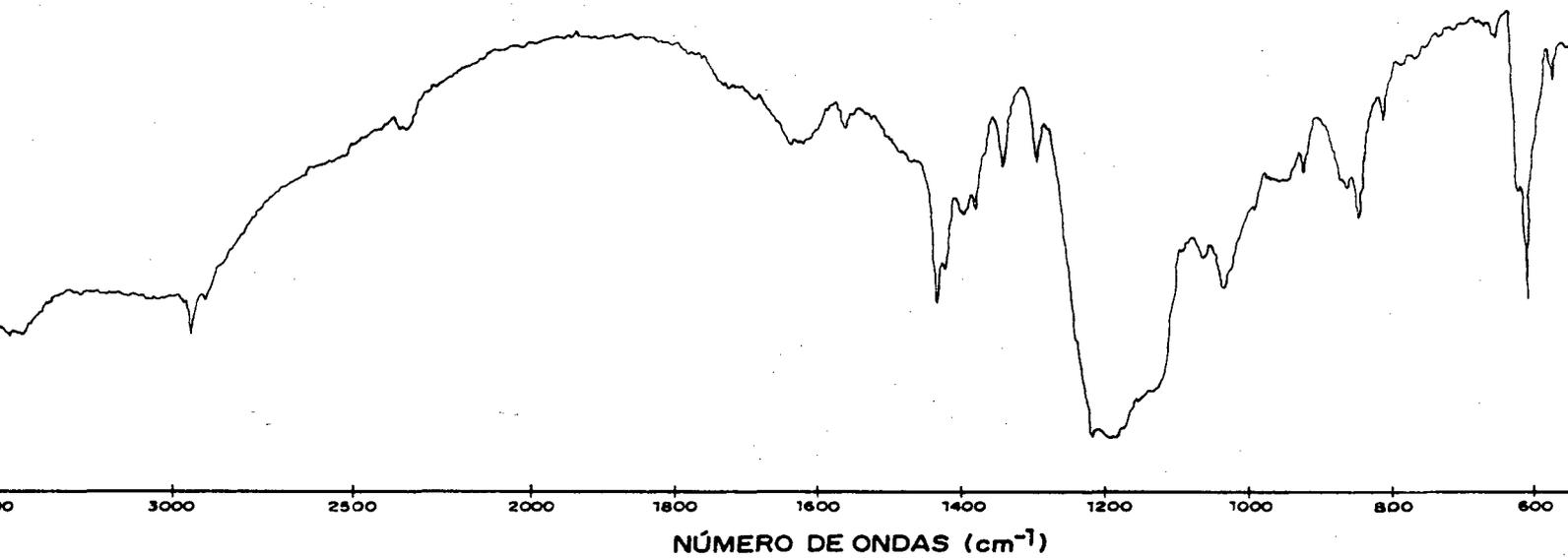
Este complexo pode ser formado por duas moléculas do complexo macrocíclico coordenadas a três contra-íons sulfato (ocupando as 5<sup>as</sup> e 6<sup>as</sup> posições de coordenação), sendo que um dos contra-íons pode estar servindo como uma ponte entre as duas moléculas de Fe.TIM. A coordenação dos sulfatos pode ser uma razão da alta higroscopicidade e da não solubilidade deste complexo em meio cetônico.

A pH normal da solução aquosa, o complexo apresentou um espectro com as duas bandas originadas pelo complexo aquoso: 516 e 448 nm. Em meio ácido uma única banda ocorreu a 25.510  $\text{cm}^{-1}$  (392 nm) (Figura 2.31, Tabela 2. II).

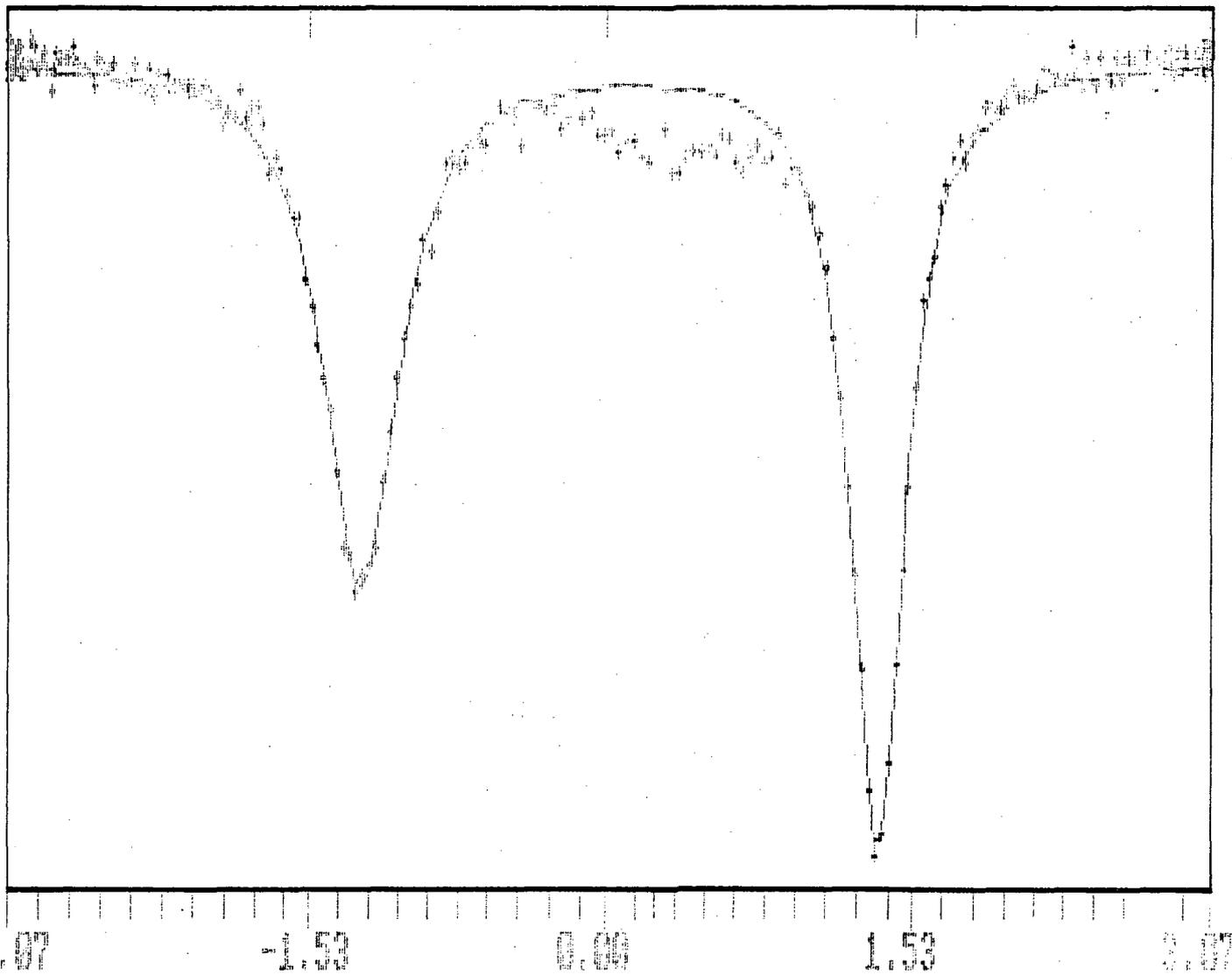
A banda de infra-vermelho, atribuída ao anel a 1.210  $\text{cm}^{-1}$ , foi praticamente encoberta pela banda intensa e larga do  $[\text{SO}_4^-]$ , tendo quase desaparecida a banda a 980-970



RA (2.31) - Espectro UV-Visível do complexo  $[(Fe^{III}TIM)_2(SO_4)_3]$  em meio aquoso a pH  $\sim 1,0$  ( $H_2SO_4$ ) à  $20^\circ C$ , obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(III)] = \sim 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho ótico).



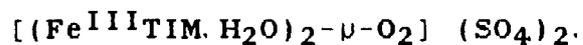
A (2.32) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}})\text{TIM}](\text{SO}_4)_3$ , em pastilha de KBr.



2. 33) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}} \text{TIM})(\text{SO}_4)_3]$  no estado sólido a 115 K.

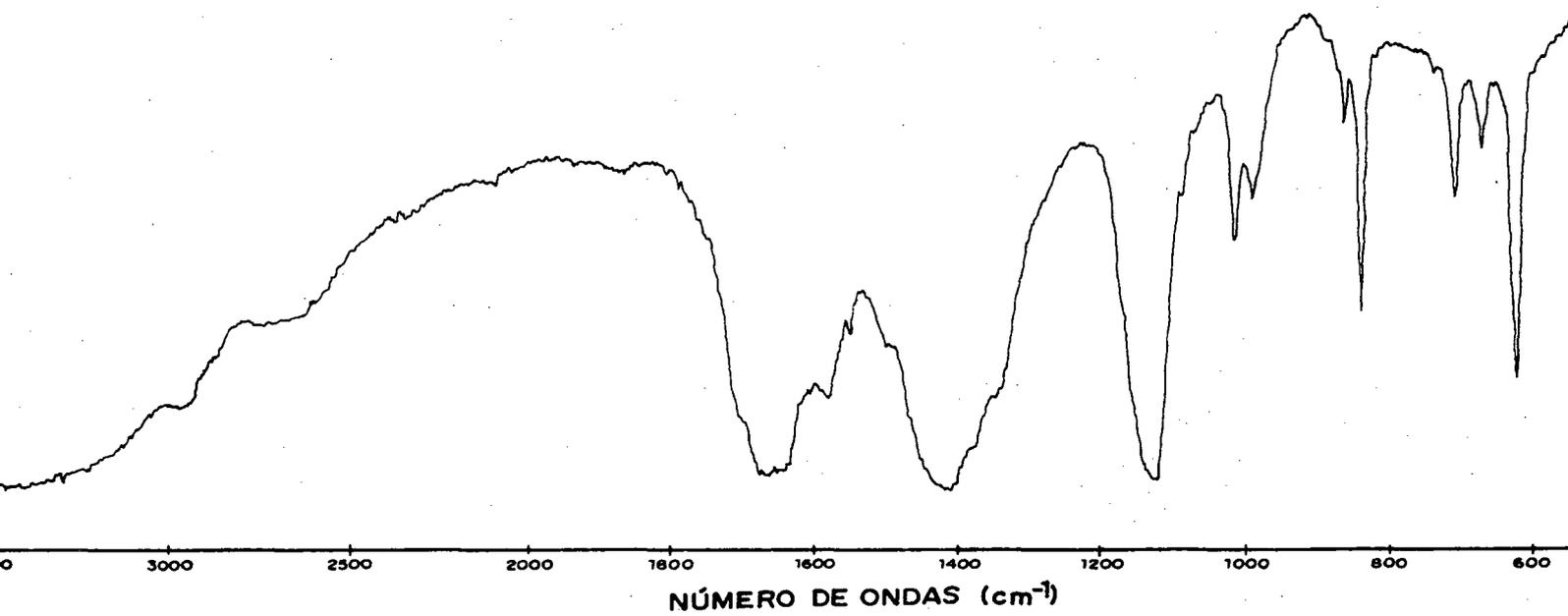
$\text{cm}^{-1}$  atribuída a complexos de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TIM})$ . A  $\sim 1.030 \text{ cm}^{-1}$  apareceu uma banda do anel, mais forte em relação a banda de  $1.025 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{Fe}(\text{II})(\text{TIM})$ . A banda atribuída ao ânion  $[\text{SO}_4^{2-}]$  apareceu forte e larga a  $\sim 1.150 \text{ cm}^{-1}$  e a  $605 \text{ cm}^{-1}$ , forte e aguda (Figura 2.32, Tabela 2. IV).

Os dados de espectroscopia Mössbauer, confirmaram a existência de uma única espécie isolada devido ao aparecimento de somente um dubleto, cujos parâmetros foram coerentes com a presença de uma única espécie presente na amostra. O espectro análogo ao complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{Cl})_2]\text{PF}_6$ , foi atribuído ao complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})_2(\text{SO}_4)_3]$  de alto spin (Figura 2.33, Tabela 2. VI).



Visto que a banda no IV do  $[\text{PF}_6^-]$  absorve a  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ , foi isolado o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{SO}_4)_2-\mu\text{-O}_2]$ , pois a banda do  $[\text{SO}_4^{2-}]$  absorve a  $\sim 1.150 \text{ cm}^{-1}$ , não encobrindo a da ponte  $\mu$ -peróxido, sendo que para a oxihemeretina<sup>(18)</sup>, tal banda absorve a  $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ . Para o presente complexo a banda "stretching" O-O foi atribuída a  $830 \text{ cm}^{-1}$ , bastante intensificada em relação ao espectro obtido para o complexo monômero.

(18) - DUNN, J. B., SCHRIVER, D. F. e KLOTZ, I. M., Biochemistry, **14**: 2689 (1975).



(2. 34) - Espectro Infra-Vermelho do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{SO}_4)_2-\nu\text{-O}_2]$ , em pastilha de KBr.

A banda do infra-vermelho, atribuída ao anel a  $1.210 \text{ cm}^{-1}$ , foi praticamente encoberta pela banda intensa e larga do  $[\text{SO}_4^{2-}]$  a  $1.125 \text{ cm}^{-1}$ . Outra banda importante a  $980-970 \text{ cm}^{-1}$  existente nos complexos de  $\text{Fe(II)(TIM)}$ , praticamente desapareceu. A  $1.010 \text{ cm}^{-1}$  apareceu uma banda mais forte correspondente a banda de  $1.025 \text{ cm}^{-1}$  para os complexos de  $\text{Fe(II)(TIM)}$ . Outra banda atribuída ao ânion  $[\text{SO}_4^{2-}]$  foi a  $620 \text{ cm}^{-1}$ , forte e aguda (Figura 2.34, Tabela 2. IV).

Mesmo tendo sido isolado em meio básico, o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{SO}_4)_2\text{-}\mu\text{-O}_2]$  apresentou um espectro igual ao que foi isolado com o contra íon  $[\text{PF}_6^-]$ , mostrando a duas bandas habituais em  $516$  e  $448 \text{ nm}$ , em  $\text{pH} \sim 5$  (Figura 2.35). Em meio ácido ocorreu o aparecimento de uma única banda a  $25.510 \text{ cm}^{-1}$  ( $392 \text{ nm}$ ) e em meio básico, uma banda a  $18.450 \text{ cm}^{-1}$  ( $542 \text{ nm}$  -  $\epsilon = 1.900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e outra de maior intensidade a  $29.970 \text{ cm}^{-1}$  ( $344 \text{ nm}$  -  $\epsilon = 2.500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

Os dados de espectroscopia Mössbauer, confirmaram a existência de uma nova espécie, possivelmente um dímero com valores de deslocamento isomérico e separação de quadrupolo coerentes aos dados encontrados na literatura<sup>(19)</sup>, tanto para um complexo dímero como para a espécie monômero (Figura 2.36, Tabela 2. VI).

(19) - MILLER, J. R., TAIRES, J. A. e SILVER, J., Inorg. Chim. Acta, **138**, 205 (1987).

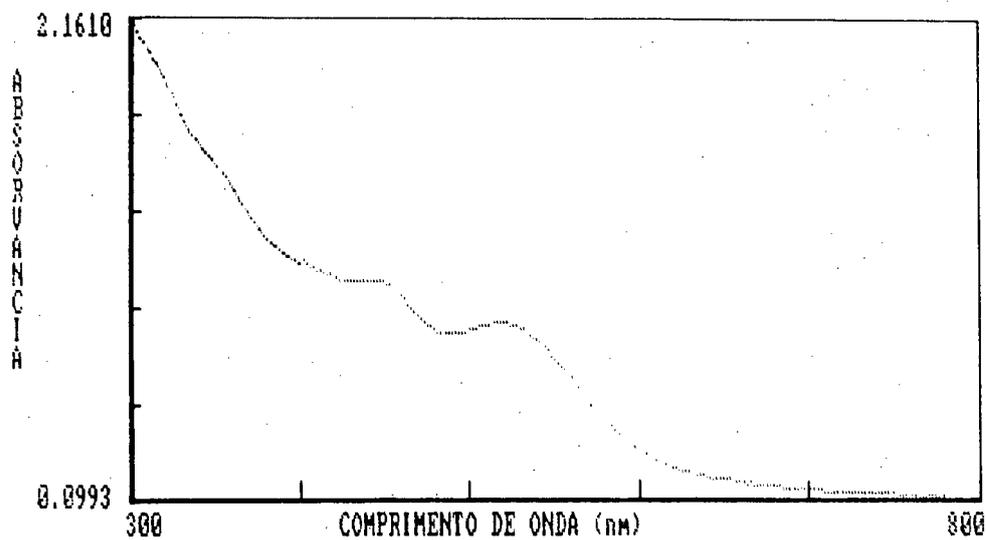
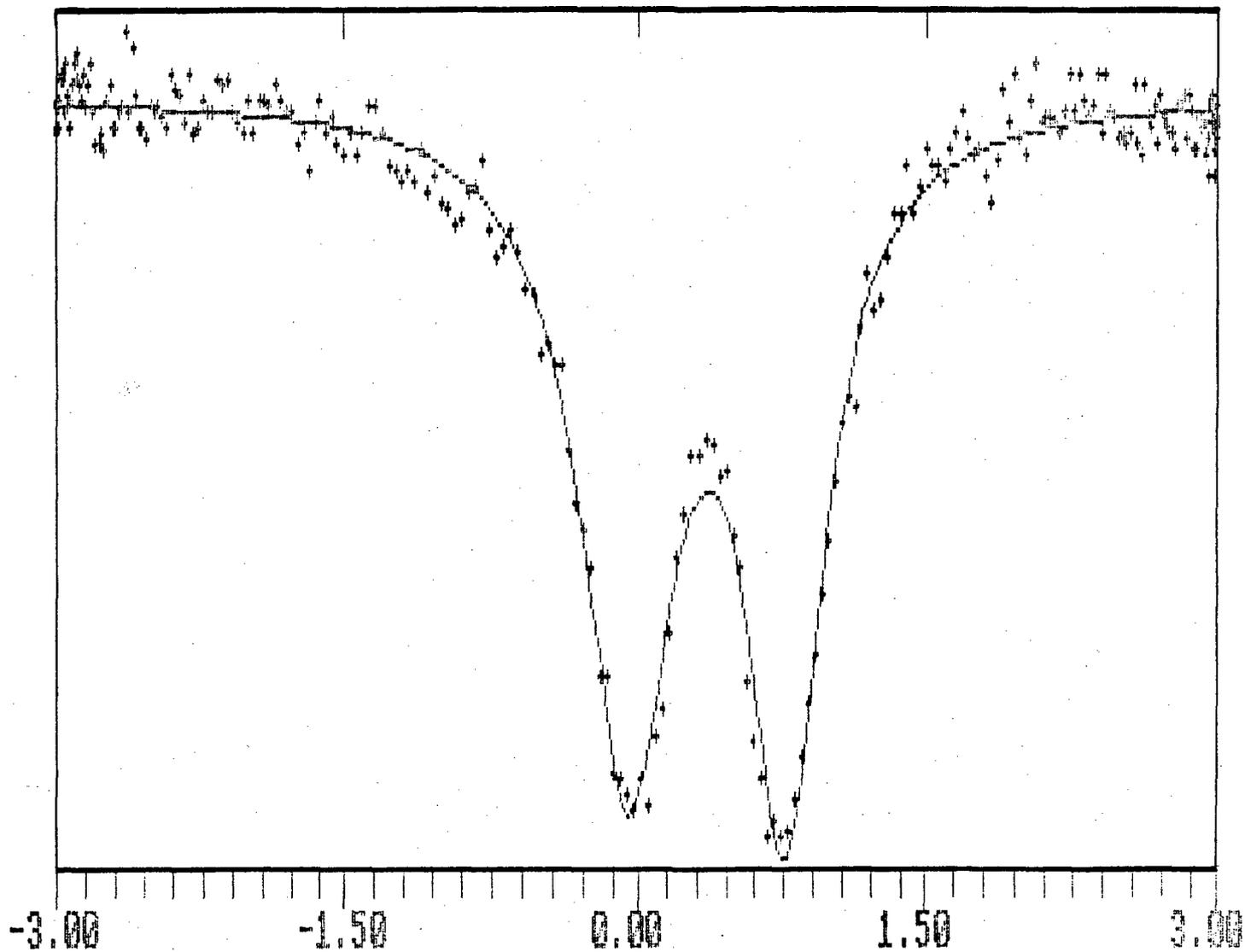


FIGURA (2.35) - Espectro na região visível do complexo  $[(Fe^{III}TIM.SO_4)_2-\mu-O_2]$  em meio aquoso a pH ~4,5 a 20 °C, obtido num espectrofotômetro "diode-array" ( $[Fe(II)] = \sim 10^{-4}$  M; cela com 1 cm de caminho ótico).



2. 36) - Espectro Mössbauer do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM. SO}_4)_2-\mu\text{-O}_2]$  no estado sólido a 115 K.

Tabela (2. I) - Resultados das microanálises de C, H e N.

Complexo	% C		% N		% H	
	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.
(I)	31,97	31,33	12,43	12,52	4,47	4,38
(II)	32,89	32,20	15,34	15,04	4,42	4,14
(III)	25,67	25,65	8,55	8,58	4,46	4,45
(IV)	32,33	32,45	10,77	10,50	4,65	4,60

(I) - [(Fe <sup>II</sup> TIM)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....PM = 676,257 g/mol.
(II) - [(Fe <sup>II</sup> TIM)(Imid) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....PM = 730,309 g/mol.
(III) - [(Fe <sup>III</sup> TIM.H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -μ-O <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O.PM = 1310,376 g/mol.
(IV) - [(Fe <sup>III</sup> TIM)(Cl) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....PM = 520,091 g/mol.

Tabela (2. II) - Dados de Espectroscopia Visível e Ultra-Violeta.

Complexo	Bandas, cm <sup>-1</sup> (nm)	ε, M <sup>-1</sup> . cm <sup>-1</sup>
$[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2]^{2+}$	17860 (560) 19600 (510)	8, 8. 10 <sup>3</sup> ombro
$[(Fe^{II}TIM)(Imid)_2]^{2+}$	15010 (666) 16390 (610) 33900 (295)	7, 4. 10 <sup>3</sup> ombro 7, 3. 10 <sup>3</sup>
$[(Fe^{II}TIM)(n-Mimid)_2]^{2+}$	15060 (664) 16390 (608) 28570 (350)	ombro ombro
$[(Fe^{II}TIM)(L-Hist)_2]^{2+}$	15010 (666) 33330 (300)	
$[(Fe^{II}TIM)(NH_3)_2]^{2+}$	14450 (692) 15620 (640) 28740 (348) 33670 (297)	ombro ombro
$[(Fe^{II}TIM)(Py)_2]^{2+}$	15530 (644) 16660 (600) 18180 (550) 21460 (466) 25440 (392) 28570 (350)	ombro 2º ombro  ombro
$[(Fe^{II}TIM)(CN)_2]$	17700 (565) 18870 (530)	
$[(Fe^{II}TIM)(CN)(H_2O)]^+$	17240 (580)	
$[(Fe^{II}TIM)(NO_2)_2]$	17240 (580) 18870 (530) 20830 (480) 28570 (350)	ombro 2º ombro
$[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$	15380 (650) 17090 (585) 33330 (300)	4, 3. 10 <sup>3</sup> ombro 3, 3. 10 <sup>3</sup>
$[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2 - \mu-O_2]^{4+}$	19380 (516) 22320 (448) 33330 (300) 18450 (542) 29070 (344)	1, 3. 10 <sup>3</sup> 1, 7. 10 <sup>3</sup> 3, 5. 10 <sup>3</sup> 1, 9. 10 <sup>3</sup> (*) 2, 5. 10 <sup>3</sup> (*)
$[(Fe^{III}TIM)(Cl)_2]^+$	25510 (392)	1, 0. 10 <sup>3</sup> (**)

(\*) - Meio básico.

(\*\*) - Meio hidrocloreídrico.

Tabela (2. III) - Dados de Espectroscopia Infra-Vermelho Fe<sup>II</sup>TIM<sup>146</sup>

Complexo	Grupo Axial	anel TIM cm <sup>-1</sup>	C. Ion -1	Fe-X
$[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$	2340 vw 2298 vw 1040 d	1630 wl 1560 vw 1320 sa 1290 wa 1260 wa 1210 sa 1095 w 1023 w 980 ma 912 ma	850 sl 558 sa	455 w 311 wl
$[(Fe^{II}TIM)(Imid)_2](PF_6)_2$	3430 sa 3175 d 1540 ma 1505 d 1170 wa 1100 ma 1070 sa 740 ma 660 ma 610 ma	1605 ml 1315 sa 1280 wa 1260 wa 1208 sa 1088 wa 1022 wa 968 ma 910 ma	850 sl 558 sa	443 wa 318 wa
$[(Fe^{II}TIM)(n-Mimid)_2](PF_6)_2$	3170 wl 1542 wa 1525 wd 1240 ma 1100 ml 740 ma 660 wa 615 ma	1318 ma 1288 wa 1262 w 1207 ma 1032 wl 972 wa	640 sl 565 sa	450 w 315 wd
$[(Fe^{II}TIM)(NH_3)_2](PF_6)_2$	3310 w 1635 ml 1510 w 1290 wl	1320 ma 1206 ma 973 ma	835 sl 565 sa	450 wd 305 wa
$[(Fe^{II}TIM)(Pir)_2](PF_6)_2$	1045 w 253 w 245 w	1323 ma 1290 wa 1260 wa 1210 ma 1095 w 972 915 wa	640 sl 965 sa	315 w
$[(Fe^{II}TIM)(CN)(H_2O)]PF_6$	3480 H <sub>2</sub> O 1660 H <sub>2</sub> O 2255 sa 2170 w 2058 md	1306 wa 1205 wl	847 sl 568 ml	620 ma 422 w
$[(Fe^{II}TIM)(NO)_2]$	1385 w 1325 w 1270 sl 825 sa	1210 enc 980 w	840 sl 567 ma	422 375

a = aguda; d = dublete; enc = encoberta; l = larga; m = média;  
s = forte; w = fraca e vw = muito fraca

Tabela (2. IV) - Dados de Espectroscopia Infra-Vermelho Fe<sup>III</sup>TiM.

Complexo	H O Axial 2cm <sup>-1</sup>	anel TIM cm <sup>-1</sup>	C. Ion cm-1	Fe-X cm <sup>-1</sup>
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TiM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}]_2$ (PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	3625 vw 3430 sl	1625 wl 1330 vw 1290 vw 1260 vw 1210 ma 1100 vw 1025 vw	840 sl 558 sa	
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TiM})(\text{Cl})_2](\text{PF}_6)$		2938 ma* 1425 sa* 1365 sa* 1210 sa 1092 da 1020 da 975 fa	840 sl 558 sa	493 wa 382 sa
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TiM})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3420 sl 1625 wl	2940 wa* 1432 ma* 1210 enc 1030 wl 975 enc	1150 sl 605 sa	
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TiM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}]_2$ (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3400 sl 1650 sl	1415 sl 1010 ma 1210 enc 1030 wl 986 ml	1125 sa 620 sa	Banda O-O 830\ma

a = aguda; d = dublete; enc = encoberta; l = larga; m = média;  
s = forte; w = fraca e vw = muito fraca.

Tabela (2. V) - Dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos  $[(Fe^{II}TIM)(L)_2]^{n+}$ . Os dados de IS são relativos ao  $\alpha$ -ferro a temperatura ambiente.

L	T (K)	IS <sub>obs</sub>	IS <sub>calc</sub>	QS <sub>obs</sub>	QS <sub>calc</sub>	$\Gamma$
CH <sub>3</sub> CN	115	0,375		1,46		0,25
	295	0,301	0,280	1,485	1,72	0,23
im	115	0,361		1,545		0,28
	295	0,287	0,294	1,566	1,60	0,27
nmim	115	0,355		1,576		0,36
	295	0,285		1,607		0,27
L-hist	115	0,388		1,62		0,57
NH <sub>3</sub>	115	0,377		1,54		0,32
PY	115	0,378		1,49		0,26
	295	0,305	0,234	1,51		0,25
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	115	0,291		1,251		0,30
	295	0,226	0,224	1,262	1,36	0,35
CN <sup>-</sup>	115	0,226		0,879		0,41
	295	0,208	0,112	0,593	0,08	0,29-0,68

Tabela (2. VI) - Dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos  $[Fe^{III}TIM(H_2O)_2]^{3+}$  (monômero) e  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  (dímero) a 115 K obtidos após 50 dias de repouso a Temperatura ambiente.

Complexo	IS	QS	$\Gamma$	Area
$[Fe^{III}TIM(H_2O)_2]^{3+}$	0,170	2,67	0,514-0,374	1,00
$[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$	0,470*	0,70*		0,42

(\*) Valores médios de IS e QS obtidos pelo método de distribuição.

IS, QS e  $\Gamma$  são apresentados em mm. s<sup>-1</sup>.

As áreas são apresentadas em unidades relativas.

## CAPÍTULO III

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

#### 3.1 - ESPECTROSCOPIA ELETRONICA.

##### 3.1.1 - Espectroscopia UV-Visível.

Com o objetivo de realizar um estudo mais aprofundado de espectroscopia, obtivemos espectros na região visível e ultra-violeta, dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L})_2]^{2+}$ , onde L = Imidazol, n-Metil-Imidazol, L-Histidina,  $\text{NH}_3$ , Piridina,  $\text{CN}^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , apresentados no Capítulo II (Tabela 2. II). Estes espectros possibilitaram correlacionar as energias das bandas de Transferência de Carga Metal Ligante (TCML) com o poder acceptor  $\pi$  dos ligantes axiais.

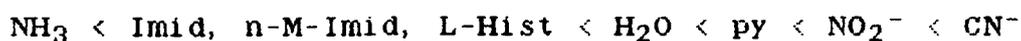
Analisando-se as bandas de transferência de carga do Ferro  $\rightarrow$  anel macrocíclico (TIM) (Tabela 2. II), o ligante  $\text{CN}^-$  nas posições axiais do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM}$  que mostrou maior deslocamento da banda TCML para mais alta energia. Uma explicação para este fato é o caráter acceptor  $\pi$  muito intenso do  $\text{CN}^-$  ('back-bonding') deslocando a nuvem eletrônica do metal para a ligação Fe- $\text{CN}^-$  desestabilizando as ligações equatoriais com os Nitrogênios diiminicos do

TIM, muito mais intensamente do que, por exemplo o imidazol que também pode aceitar elétrons  $\pi$ .

O deslocamento observado da banda TCML nestes complexos, foi devido ao efeito sinérgico provocado pela variação do carácter acceptor  $\pi$  dos ligantes axiais. É importante ressaltar que o carácter doador  $\sigma$  é importante para a estabilização das ligações dos ligantes axiais com o metal, porém não refletem tão eficazmente a estabilização das ligações do metal com o anel macrocíclico.

O efeito trans é bastante pronunciado para os complexos onde os ligantes axiais tenham muita avidez por elétrons, como no caso dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]$  e  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO}_2)_2]$ , o que tornam debilitadas as suas próprias ligações com o núcleo metálico. Com a expulsão de um dos ligantes, mutuamente trans, aumenta-se a estabilidade tanto da ligação axial do  $\text{CN}^-$ , como das ligações do Ferro com o anel macrocíclico (Tabela 2. II), como no caso do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^+$ .

Considerando a energia das bandas TCML para os complexos de Fe(II) estudados, podemos ordenar em ordem crescente o carácter acceptor  $\pi$  dos ligantes axiais substituídos, aliás a amônia tem um carácter exclusivo doador  $\sigma$  sem espaço para acomodar elétrons  $\pi$ , ou seja:



Outros estudos desenvolvidos com o auxílio de dados espectroscópicos, como titulações e corridas cinéticas, estão apresentados neste capítulo.

A determinação dos  $pK_a$ 's, realizadas espectrofotometricamente possibilitaram um maior esclarecimento sobre o comportamento químico dos complexos de Fe(II) e Fe(III) monômero e dímero, frente à variação do pH, além de terem auxiliado na caracterização de suas estruturas.

Os dados espectrofotométricos foram tratados considerando as reações de equilíbrio envolvidas nas titulações ácidas e básicas, bem como a lei da ação das massas e o balanceamento de massa total das espécies envolvidas. Foram consideradas duas formas de exprimir as reações de equilíbrio:

#### EQUILÍBRIO A:



onde consideramos a dissociação de um próton. A constante de equilíbrio ( $K_a$ ) é dada por:

$$K_a = \frac{[(Fe^{II}TIM)(H_2O)(OH)]^+ [H^+]}{[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}} \quad (3.2)$$

onde,  $K_a$  = constante de dissociação ácida.

EQUILIBRÍO B:

onde consideramos a dissociação simultânea de dois prótons.

$K_a$  é dado por:

$$K_a = \frac{[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{OH})_2] [\text{H}^+]^2}{[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]} \quad (3.4)$$

A concentração total do complexo de Ferro na solução é dada por:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}]_T &= [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}] + [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+] \\ &= [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]_I = [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+]_F \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde, os índices são as concentrações: T = Total; I = Inicial e F = Final.

ou:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}]_T &= [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}] + [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{OH})_2] = \\ &= [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]_I = [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{OH})_2]_F \end{aligned} \quad (3.6)$$

Tem-se ainda que:

$$A_T = \epsilon_1 [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}] + \epsilon_2 [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+] \quad (3.7)$$

onde,  $A_T$  = Absorbância no tempo T.

ou

$$A_T = \epsilon_1 [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}] + \epsilon_2 [(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{OH})_2] \quad (3.8)$$

Através das equações dadas e logaritmando a Equação (3.2), para o equilíbrio A, temos:

$$\log K_a = \log \left[ \frac{[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+]}{[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]} \right] + \log [\text{H}^+] \quad (3.9)$$

de onde podemos deduzir as seguintes relações:

$$\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)] = \log K_a + \text{pH} \quad (3.10)$$

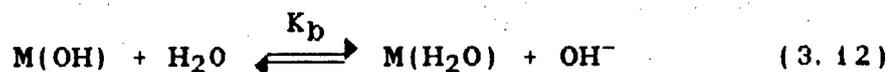
onde  $\text{p}K_a = -\log K_a$

Para o equilíbrio B, temos que:

$$\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)^2] = \log K_a + f + 2\text{pH} \quad (3.11)$$

onde  $f = -\log[2/(\epsilon_1/2 - \epsilon_2)]$

Nas titulações com base, para reações de equilíbrio do tipo:



onde,  $K_b$  = constante de dissociação básica, foram determinados os valores de  $\text{p}K_b$ 's e convertidos para  $\text{p}K_a$  utilizando-se as relações:

$$\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)] = \log K_b + \text{pOH} \quad (3.13)$$

onde:

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

e

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b \quad (3.14)$$

$pK_w = 14$  (constante de dissociação da água).

Os valores de  $pK_a$  e  $pK_b$  foram obtidos do coeficiente linear dos gráficos, onde as equações (3.10), (3.11) e (3.13) representam equações de uma reta sendo o coeficiente angular útil para validar os resultados obtidos.

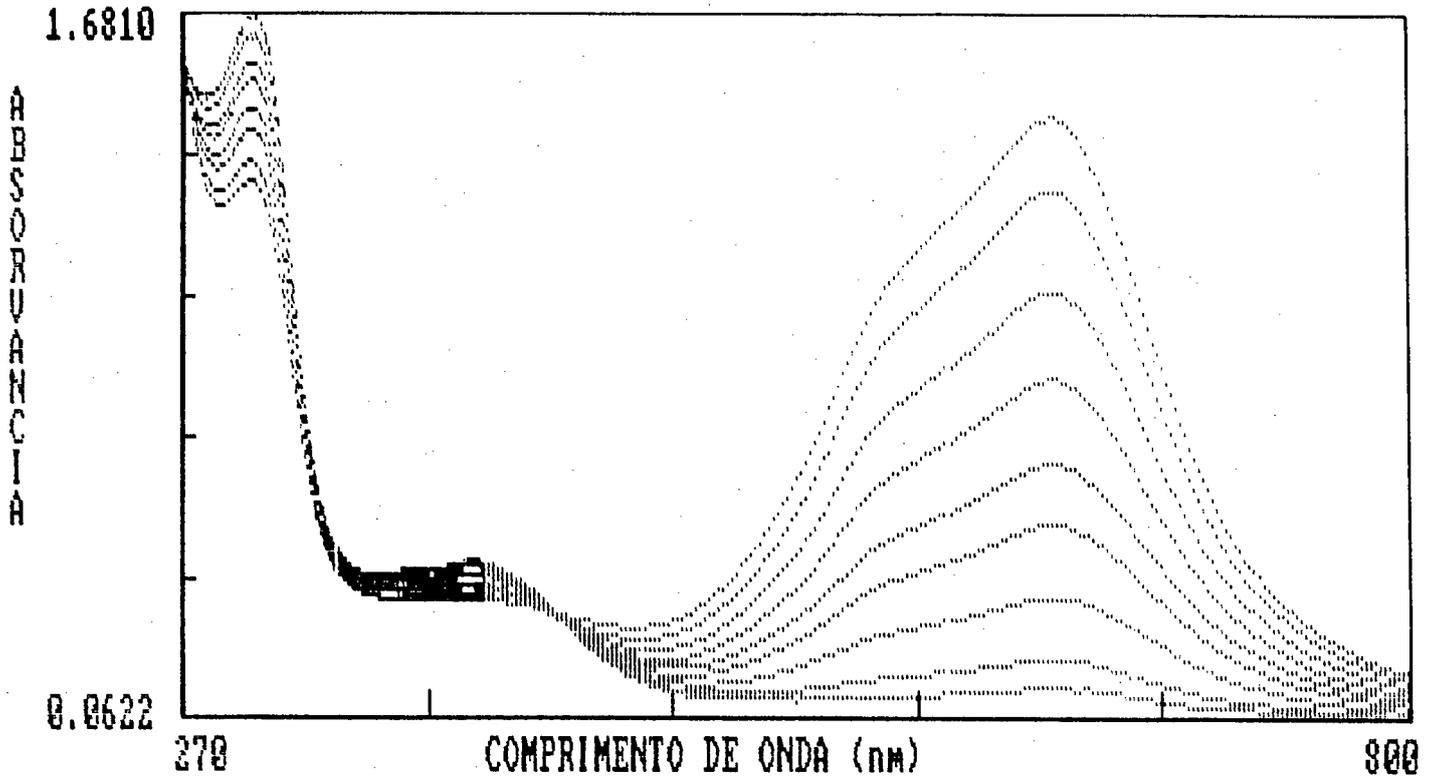
### 3.1.2 - Titulação Espectrofotométrica do complexo $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ .

#### a) Titulação Ácida:

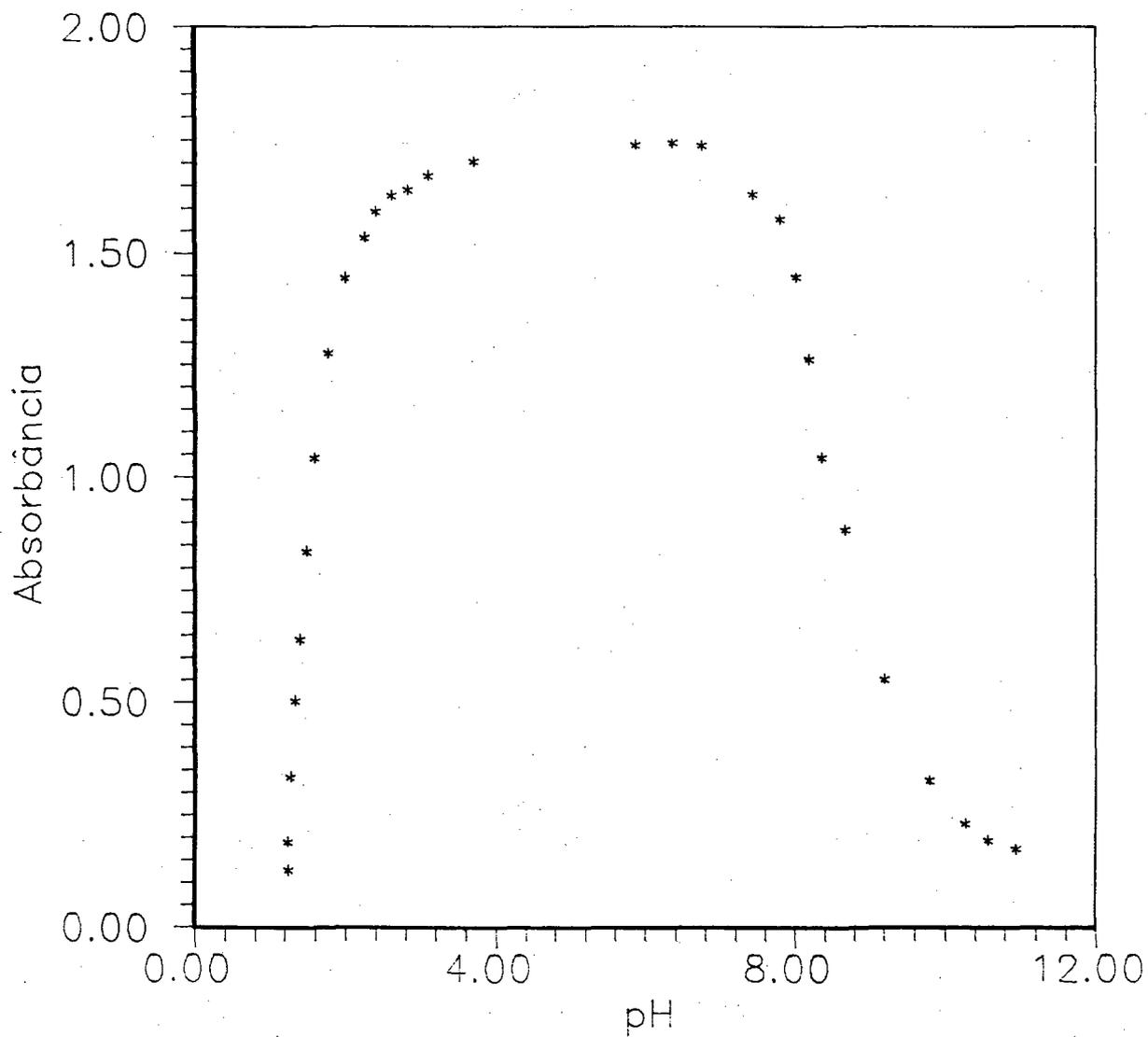
Realizamos a titulação (Figura 3.1) com solução  $HNO_3$  (~1 Normal), onde o pequeno volume utilizado do titulante não alterou significativamente o valor das absorbâncias medidas.

A determinação da constante de dissociação de próton ( $pK_a$ ), não foi possível obtê-la, devido a ocorrência de hidrólise ácida do complexo na faixa de pH 0-4 (Tabela 3.1 - Figura 3.2). Os gráficos  $\log[(A_t - A_f)/(A_1 - A_t)]$  e  $\log[(A_t - A_f)/(A_1 - A_t)^2]$  vs. pH (Figura 3.3), (Figura 3.4) e (Figura 3.4), respectivamente não apresentaram a linearidade esperada correspondente ao plote das equações (3.10) e (3.11). O valor da constante de velocidade de hidrólise de pseudo-primeira ordem foi obtida por Cole e Linck<sup>(1)</sup>, sendo igual a  $0,83 s^{-1}$  a  $[H^+] = 0,47 M$  e  $25 ^\circ C$ . A equação química da hidrólise pode ser expressa por:

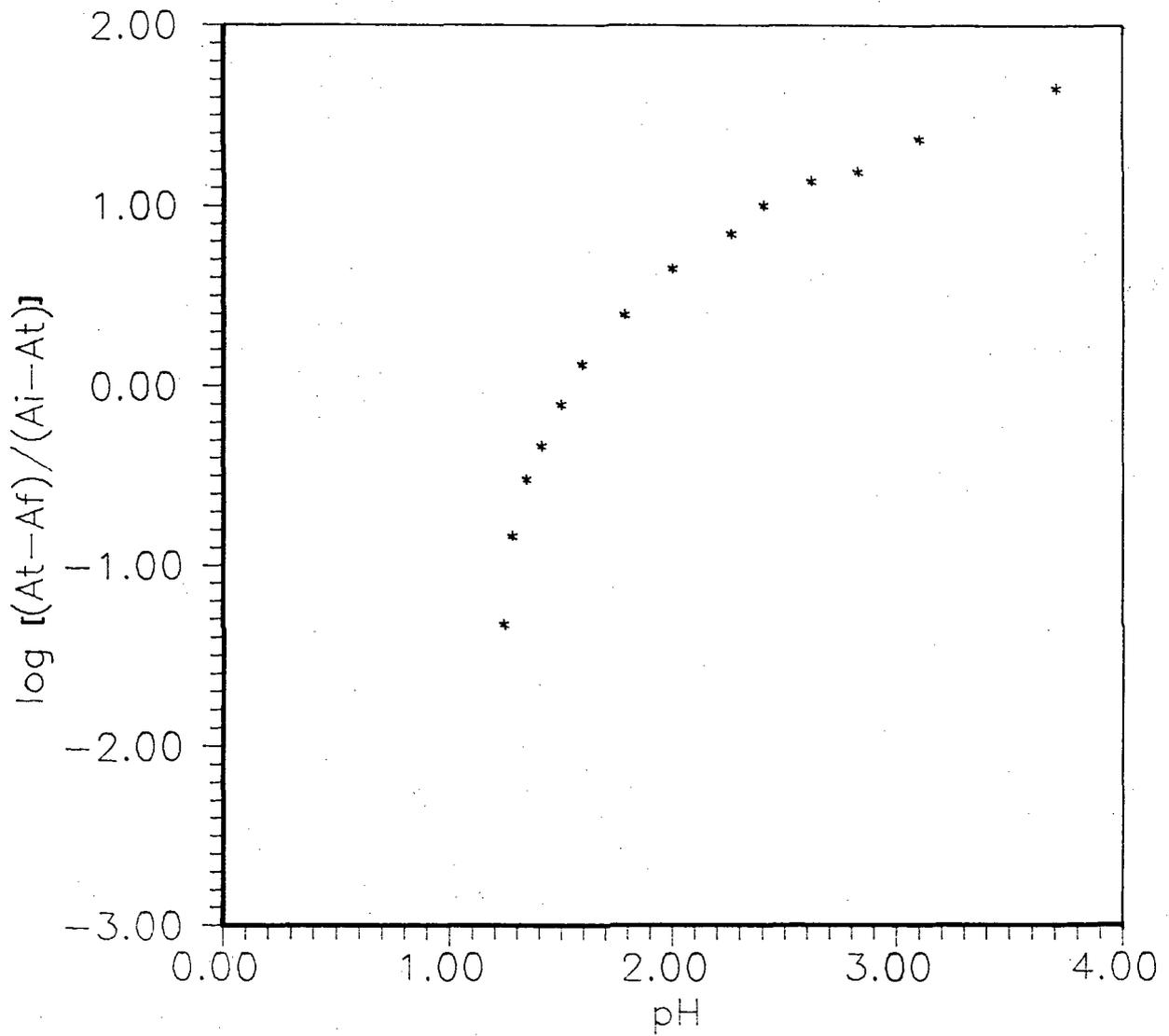
(01) - COLE, T. K. e LINCK, R. G., Inorg. Chem., 27: 1498 (1988).



GURA (3.1) - Espectros da titulação espectrofotométrica ácida do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , com  $\text{HNO}_3 \sim 1\text{N}$ ,  $[\text{Fe}(\text{II})] = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  em  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$  a  $20^\circ \text{C}$ .

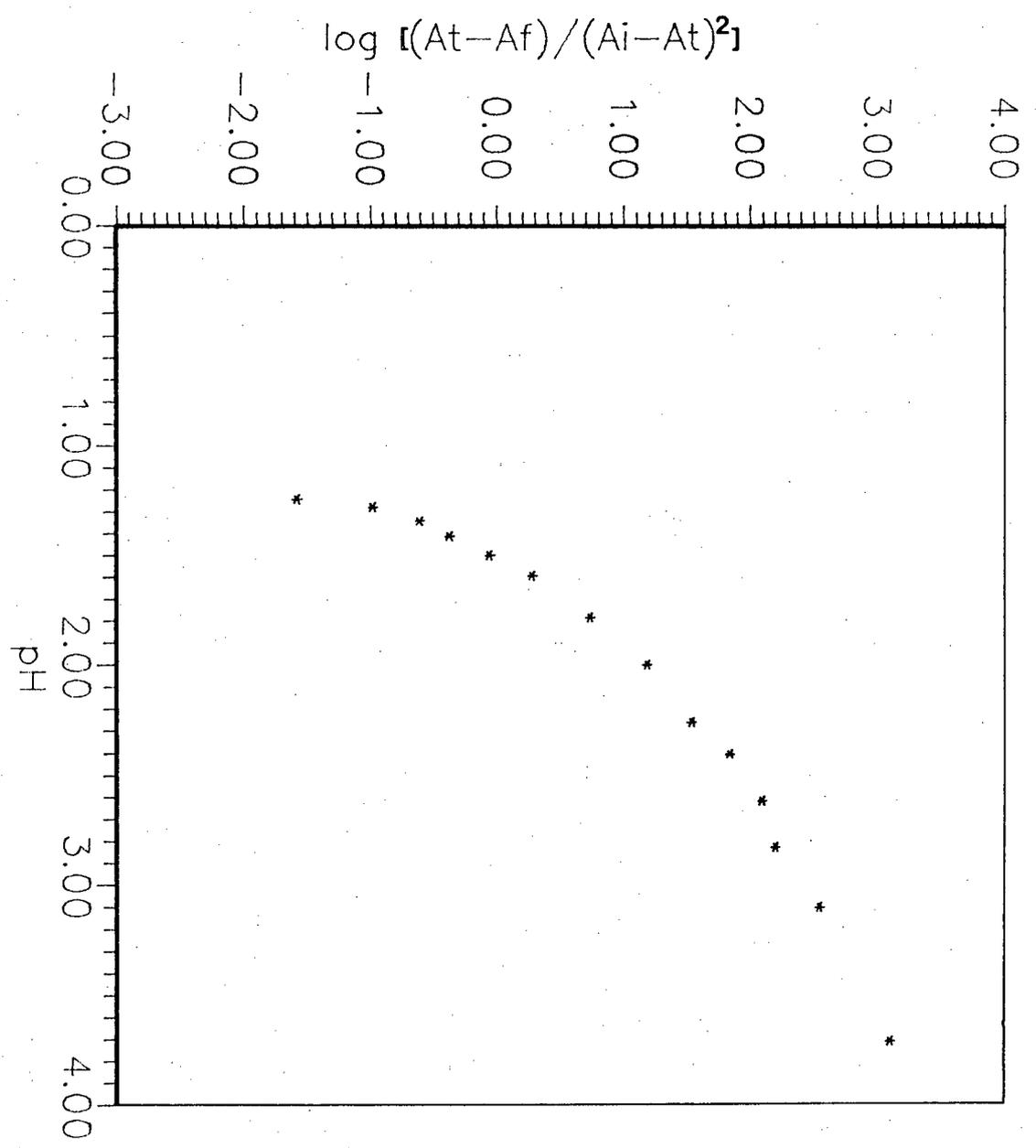


3.2) - Curva absorbância vs. pH das titulações ácida e básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .



[3.3] - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)} \right]$  vs. pH da titulação ácida do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (baixa correlação linear).

FIGURA (3.4) - Gráfico log  $\frac{[(At-Af)/(A_i-At)^2]}{[FeI(TiM)(H_2O)_2]^{2+}}$  vs. pH da titulação ácida do complexo  $[FeI(TiM)(H_2O)_2]^{2+}$  (baixa correlação linear).



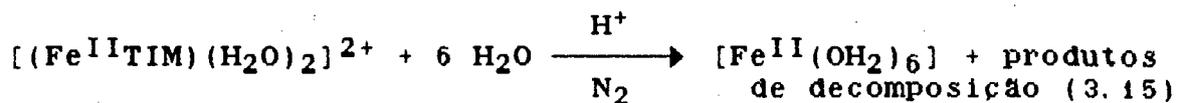


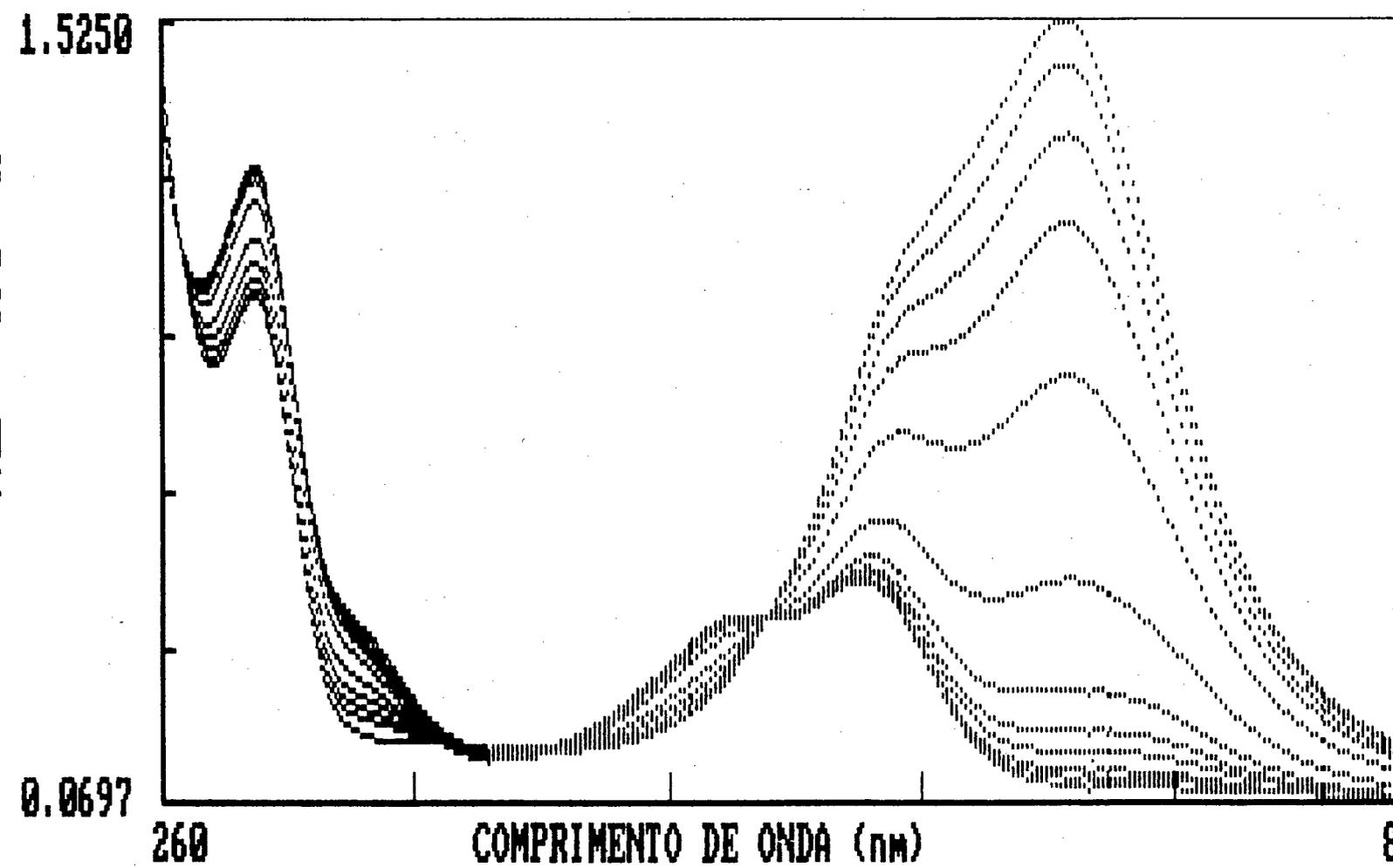
Tabela (3. I) - Dados da titulação ácida do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $I=0,1\text{M NaNO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , solução  $7,4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ .

#	pH	Abs. a 644 nm	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)} \right]$	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)^2} \right]$
01	5,876	1,739	-	-
02	3,703	1,703	1,641	3,083
03	3,097	1,672	1,362	2,536
04	2,825	1,640	1,164	2,188
05	2,615	1,628	1,130	2,085
06	2,400	1,592	0,996	1,831
07	2,256	1,535	0,836	1,529
08	1,995	1,444	0,649	1,179
09	1,779	1,276	0,394	0,728
10	1,589	1,043	0,118	0,276
11	1,496	0,8377	-0,104	-0,059
12	1,409	0,6404	-0,332	-0,372
13	1,34	0,5039	-0,516	-0,609
14	1,277	0,3350	-0,834	-0,981
15	1,243	0,1918	-1,326	-1,580
16	1,255	0,1267	-	-

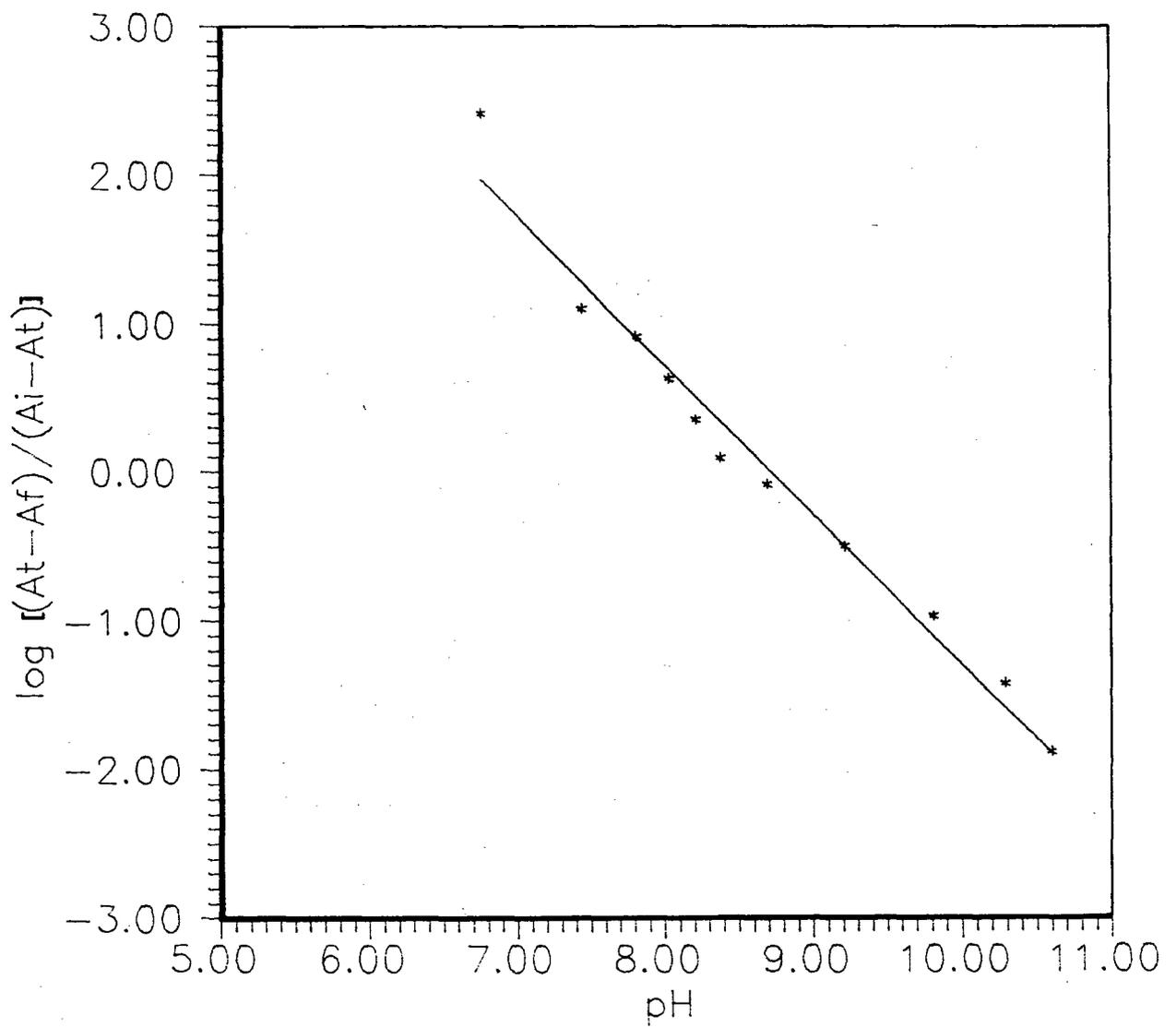
**b) Titulação Básica:**

Realizamos uma titulação com solução de NaOH ~1 Normal (Figura 3.5), na faixa de pH 6,359 a 10,954 (Tabela 3. II), permanecendo o volume final praticamente inalterado.

Através do gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)]$  vs. POH (Figura 3.6), identificamos somente um  $\text{pK}_a = 8,7(\pm 0,2)$  -  $K_a = 2(\pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1}$ , provavelmente da segunda molécula de água axial devido ao valor relativamente alto do  $\text{pK}_a$  encontrado, conforme o equilíbrio:



3.5) - Espectros da titulação espectrofotométrica básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}})\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  com NaOH ~ 1N,  $4,44 \cdot 10^{-4}$  M em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a 20 °C.

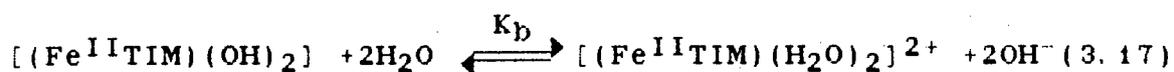


(3.6) - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)} \right]$  vs. pH da titulação básica do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ . Coeficiente angular = 1,00.



O coeficiente angular experimental igual a 1,00, mostrou excelente concordância com o valor teórico da Equação (3.10), proporcionando maior consistência ao valor do  $\text{pK}_a$  obtido.

Consideramos também a saída simultânea de dois prótons, conforme a equação:



O gráfico referente à equação deduzida a partir do equilíbrio acima, ou seja:

$$\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)^2] = \log K_b + f + 2\text{pOH} \quad (3.18)$$

nos forneceu um coeficiente angular igual a 1,51, quando deveria ser igual a 2 para um coeficiente de correlação da reta igual a 0,87. Estes valores demonstraram a inconsistência da reação de equilíbrio (3.17). Portanto, não deve haver  $\text{pK}_a$ 's semelhantes para as duas moléculas de água axiais.

Tabela (3. II) - Dados da titulação básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $I=0,1\text{M NaNO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , solução  $7,4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ .

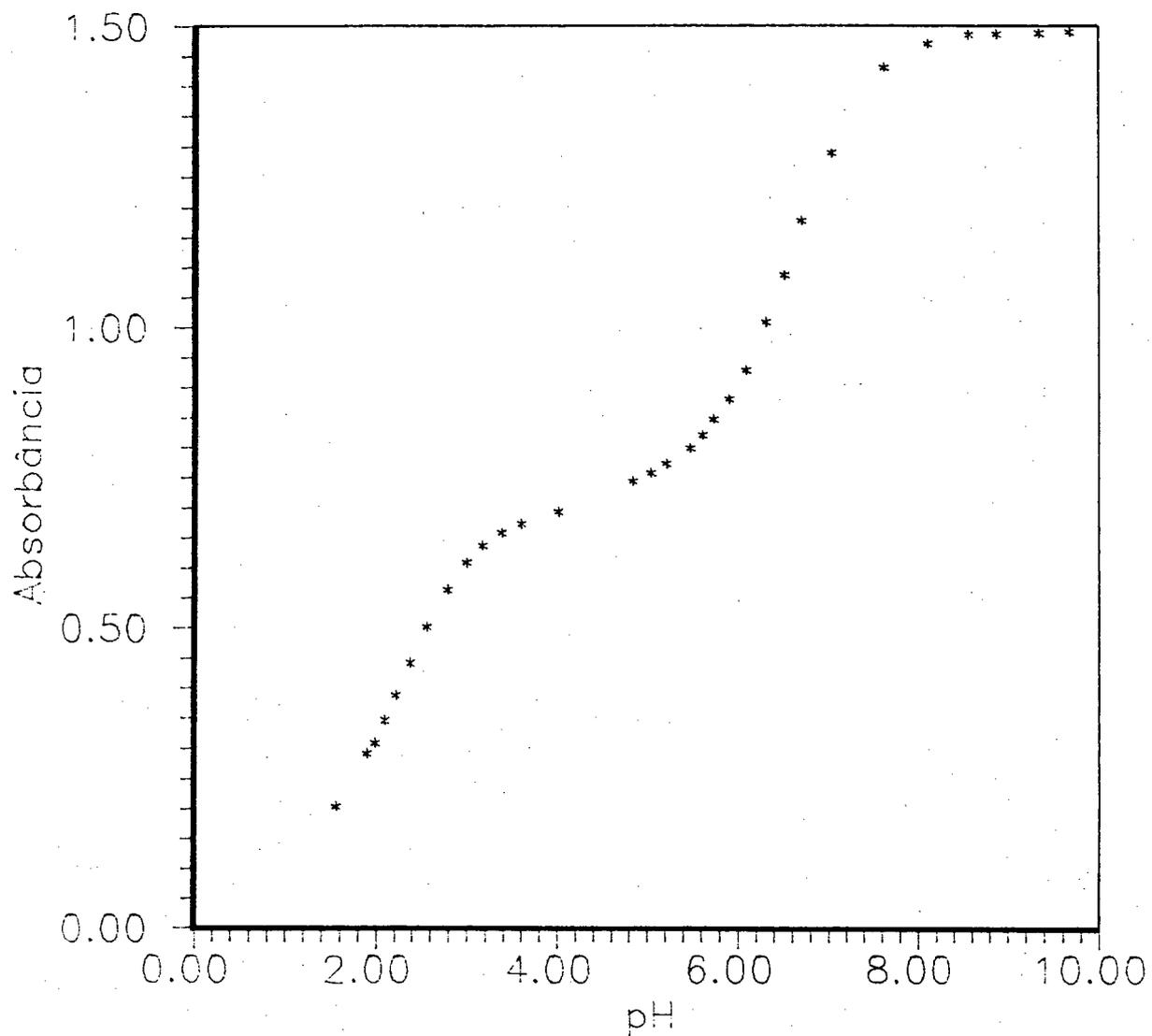
#	pH	Abs. a 644 nm	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)} \right]$	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)^2} \right]$
01	6,359	1,743	-	-
02	6,750	1,737	2,416	4,592
03	7,435	1,629	1,106	2,049
04	7,803	1,574	0,9185	1,691
05	8,017	1,445	0,6300	1,156
06	8,201	1,262	0,3548	0,673
07	8,367	1,044	0,0955	0,251
08	8,684	0,8840	-0,0822	-0,0162
09	9,206	0,5510	-0,4990	-0,575
10	9,806	0,3256	-0,9680	-1,120
11	10,282	0,2306	-1,420	-1,600
12	10,589	0,1934	-1,883	-2,073
13	10,954	0,1731	-	-

### 3.1.3 - Titulação Espectrofotométrica do complexo $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\mu-\text{O}_2}]^{4+}$ .

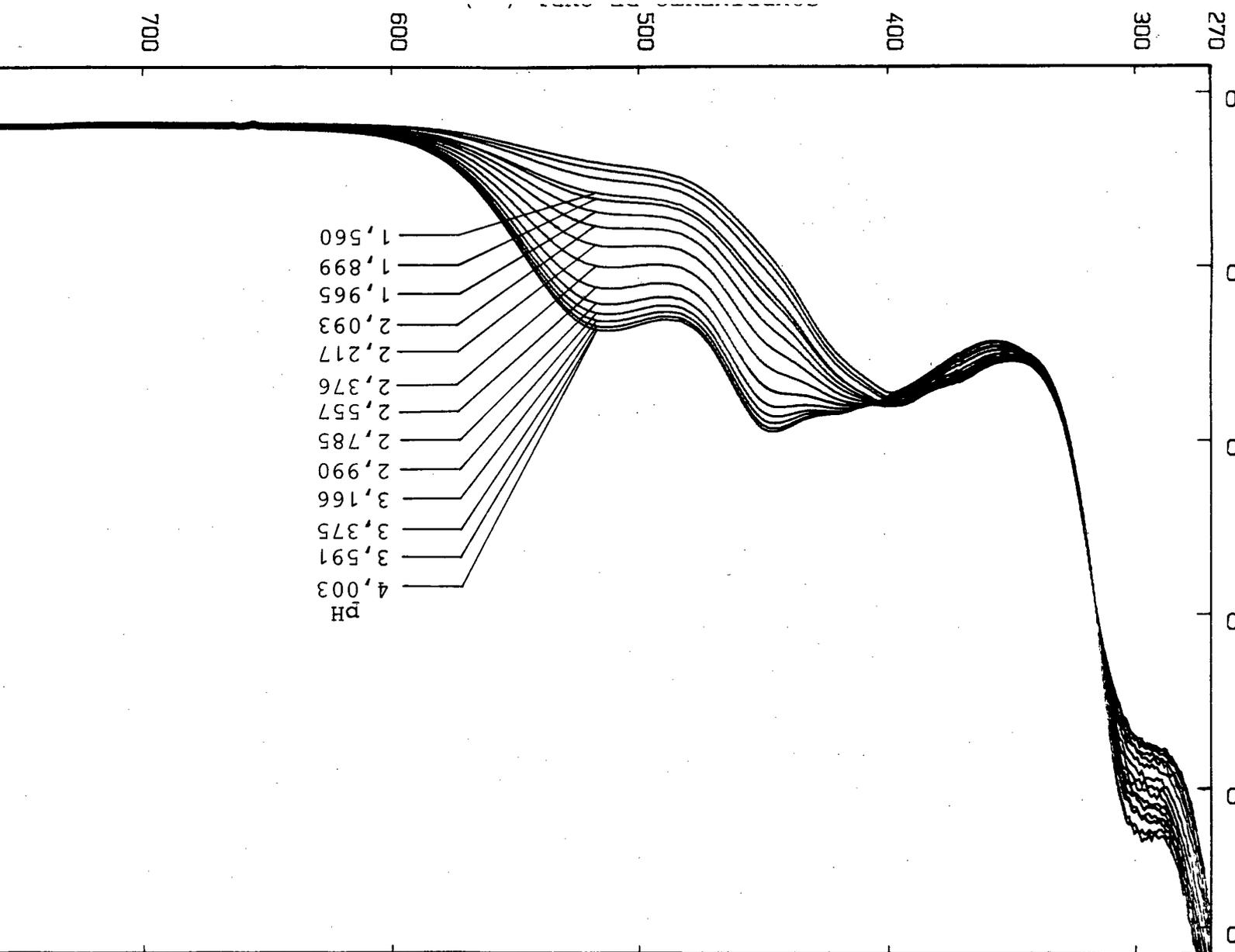
As titulações do complexo dímero conforme o gráfico Absorbância vs. pH (Figura 3.7), mostrou um comportamento diferente do ocorrido com o complexo correspondente de Fe(II), tendo sido identificado dois pK's e três espécies estáveis.

#### a) Titulação Ácida:

Os dados obtidos da titulação ácida do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\mu-\text{O}_2}]^{4+}$  (Tabela 3. III - Figura 3.8), foram plotados num gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_1 - A_t)]$  vs. pH para a reação de equilíbrio (3.19), considerando-se a abstração de um próton pela ponte  $\mu$ -peróxido:

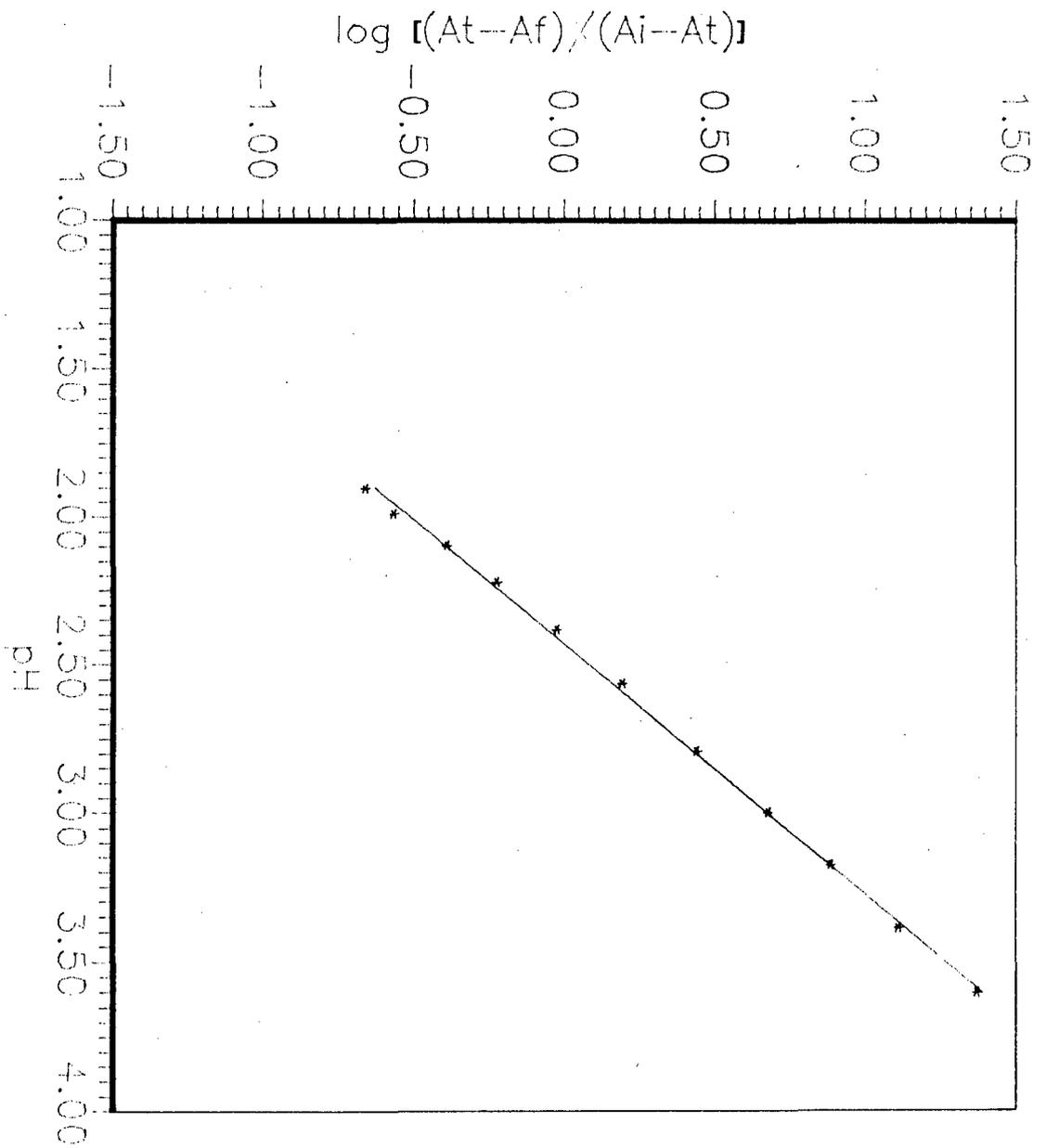


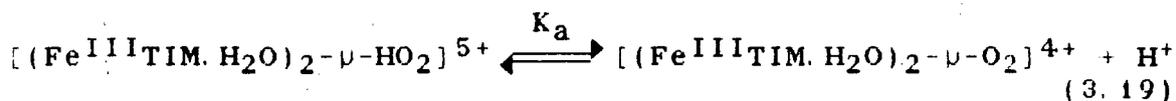
3.7) - Curva absorbância vs. pH das titulações ácida e básica do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ .



(3.8) - Espectros da titulação espectrofotométrica ácida do complexo  $[(Fe^{III}TlM.H_2O)_2-\nu-O_2]^{4+}$  com  $HNO_3 \sim 1N$ ,  $7,4 \cdot 10^{-4} M$  em  $0,1 M$  de  $NaNO_3$  a  $20 \text{ }^\circ C$ .

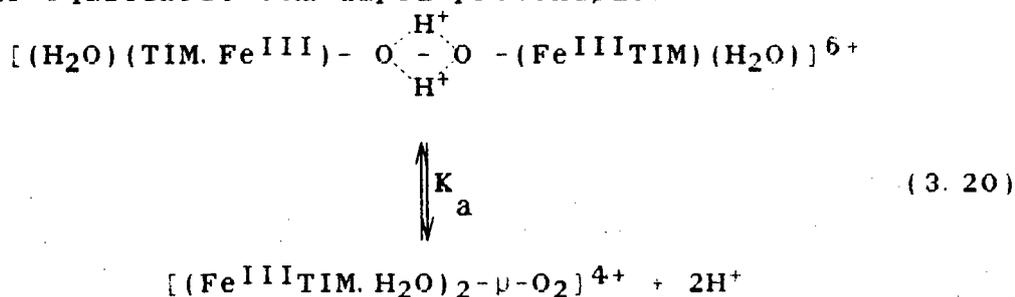
FIGURA (3.9) - Gráfico log [(At-Af)/(Ai-At)] vs. pH da titulação ácida do complexo [(Fe<sup>III</sup>ITIM.H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-p-O<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (coeficiente angular = 1,191).





Determinamos através da Figura (3.9) um  $\text{p}K_a = 2,88 (\pm 0,03)$  -  $K_a = 1,32 (\pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ , sendo o coeficiente angular igual a 1,191 para um teórico igual a 1 (Equação 3.10).

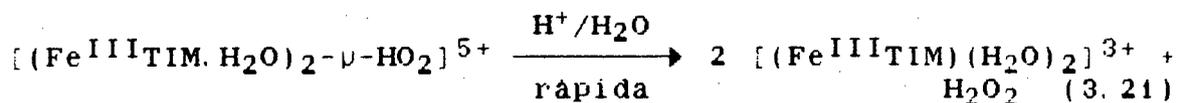
Os dados também foram tratados segundo a equação  $\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)^2] = \log K_D + f + 2\text{pH}$ , deduzida a partir da reação de equilíbrio com dupla protonação:



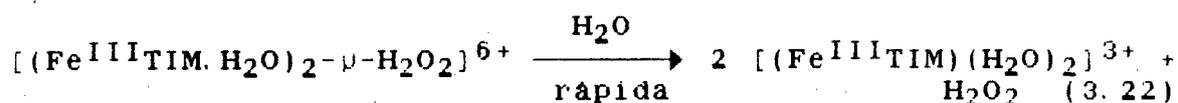
Através do gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)^2]$  vs. pH (Figura 3.10), obteve-se um  $\text{p}K_a = 2,06 (\pm 0,05)$  -  $K_a = 8,7 (\pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ . O coeficiente angular igual a 1,953 foi coerente para o valor teórico igual a 2 (Equação 3.11). Considerando uma protonação simultânea, podemos propor constantes de dissociação semelhantes para a protonação de ambos os oxigênios da ponte  $\mu$ -peróxido.

A constatação de uma dupla protonação comprova a existência real de uma ponte  $\mu$ -peróxido e não de uma possível ponte  $\mu$ -oxo como poderíamos supor a princípio.

Decorrente da protonação da ponte  $\mu$ -peróxido, pode ocorrer a dissociação do dímero<sup>(2)</sup> através da reação (3.21) ou (3.22):



ou

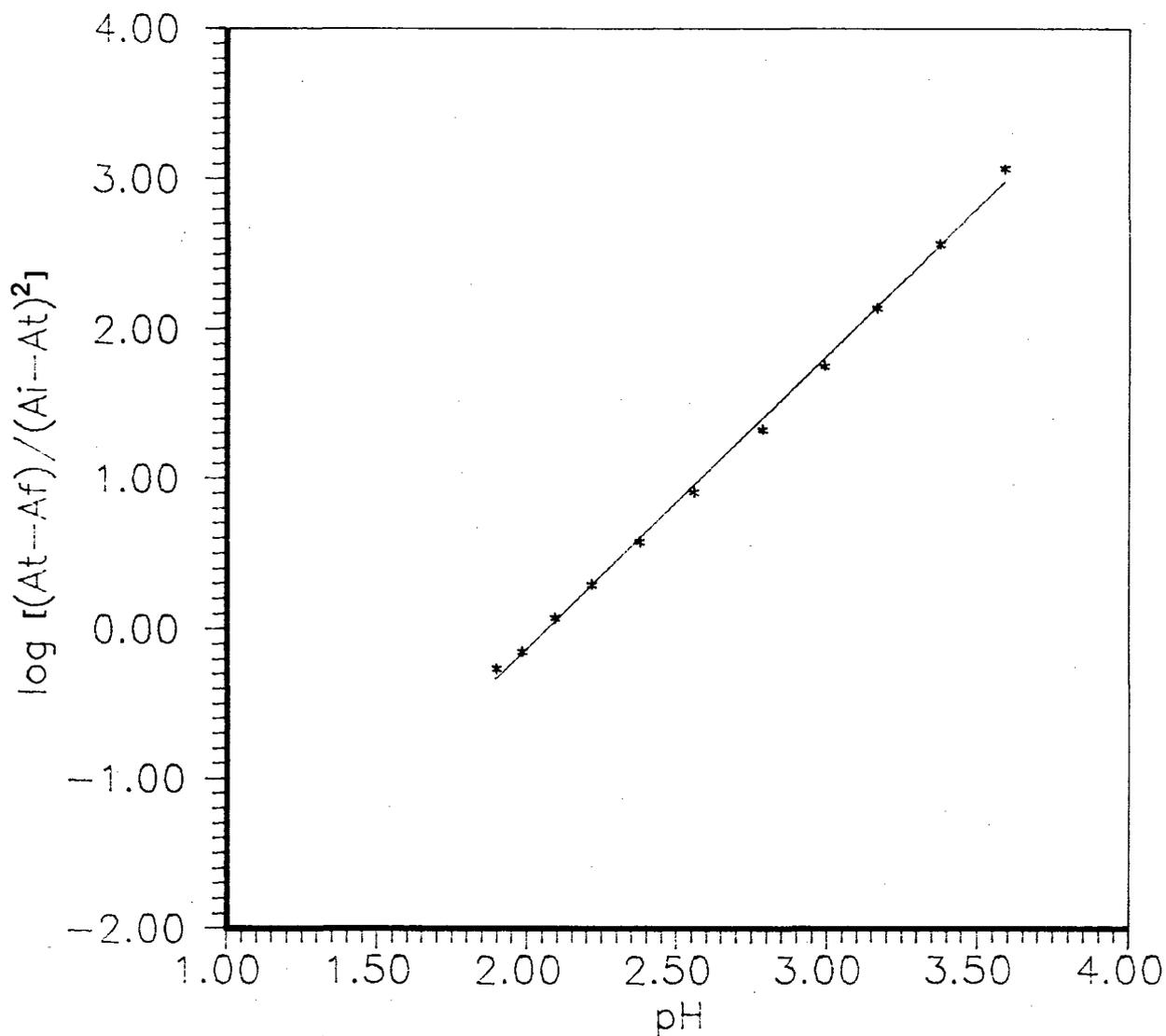


Portanto o inverso do valor de  $K_a$  para a reação (3.19) pode nos fornecer também o valor de constante de dimerização ( $K_D$ ) do complexo dímero como sendo  $7,6 (\pm 0,4) \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$ .

Tabela (3. III) - Dados da titulação ácida do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu - \text{O}_2]^{4+}$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$ ,  $25^\circ \text{C}$ , solução  $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

#	pH	Abs. a 514 nm	$\log \left[ \frac{(A - A_f)}{(A_i - A_f)} \right]$	$\log \left[ \frac{(A - A_f)}{(A_i - A_f)^2} \right]$
01	4,003	0,6950	-	-
02	3,591	0,6750	1,371	3,055
03	3,375	0,6599	1,112	2,567
04	3,166	0,6389	1,888	2,139
05	2,990	0,6104	0,680	1,753
06	2,785	0,5652	0,443	1,329
07	2,557	0,5040	0,194	0,913
08	2,376	0,4438	-0,023	0,577
09	2,217	0,3896	-0,220	0,296
10	2,093	0,3482	-0,385	0,0745
11	1,985	0,3105	-0,563	-0,148
12	1,899	0,2936	-0,658	-0,262
13	1,560	0,2054	-	-

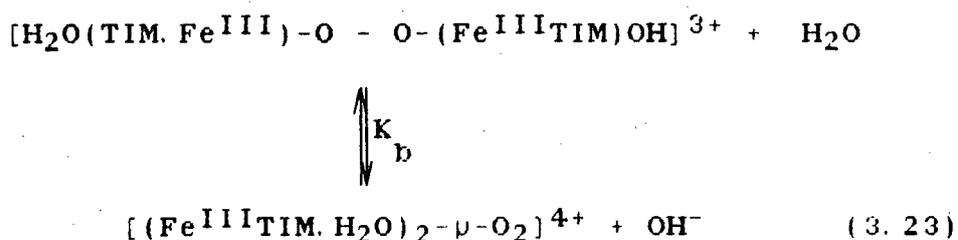
(02) - PASTERNAK, H. L. e SPIRO, E. G., J. Am. Chem. Soc., 100, 968 (1978).



(3.10) - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)^2} \right]$  vs. pH da titulação ácida do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \nu - \text{O}_2]^{4+}$  (coeficiente angular = 1,953).

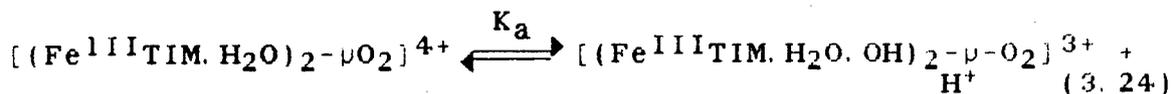
b) Titulação Básica:

Os dados da titulação básica do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (Tabela 3. IV - Figura 3.11), foram tratados através da Equação (3.13), conforme a reação de equilíbrio, também observada para complexos porfirínicos<sup>(3)</sup>.



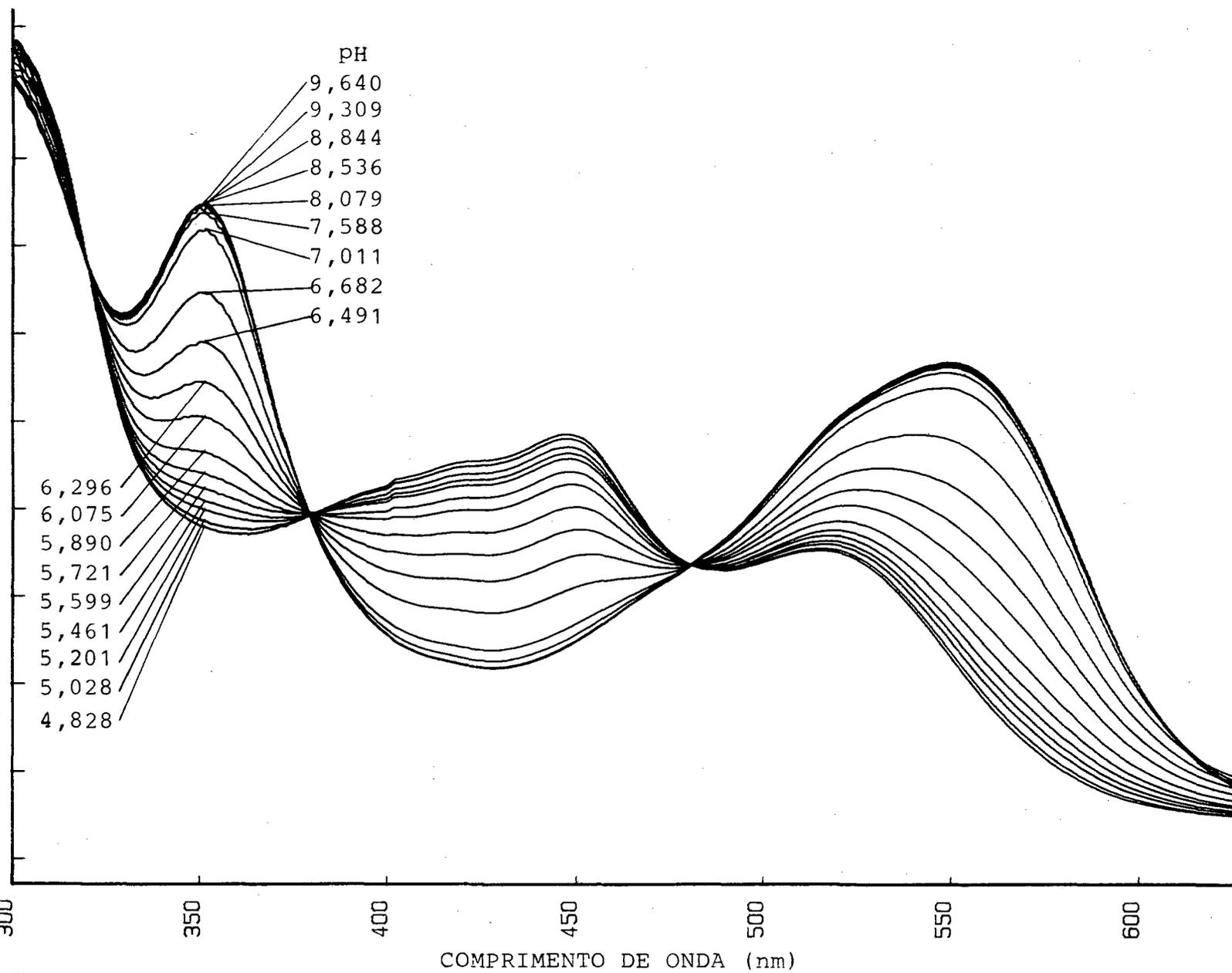
Através do gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_1 - A_t)]$  vs. pOH (Figura 3.12), identificamos um  $\text{p}K_a = 6,50 (\pm 0,09)$  -  $K_a = 3,1 (\pm 0,6) \cdot 10^{-7}$ . O coeficiente angular igual a 1,008 foi coerente com o teórico igual a 1, considerando a transferência de 1 próton (Equação 3.13).

Para o equilíbrio:

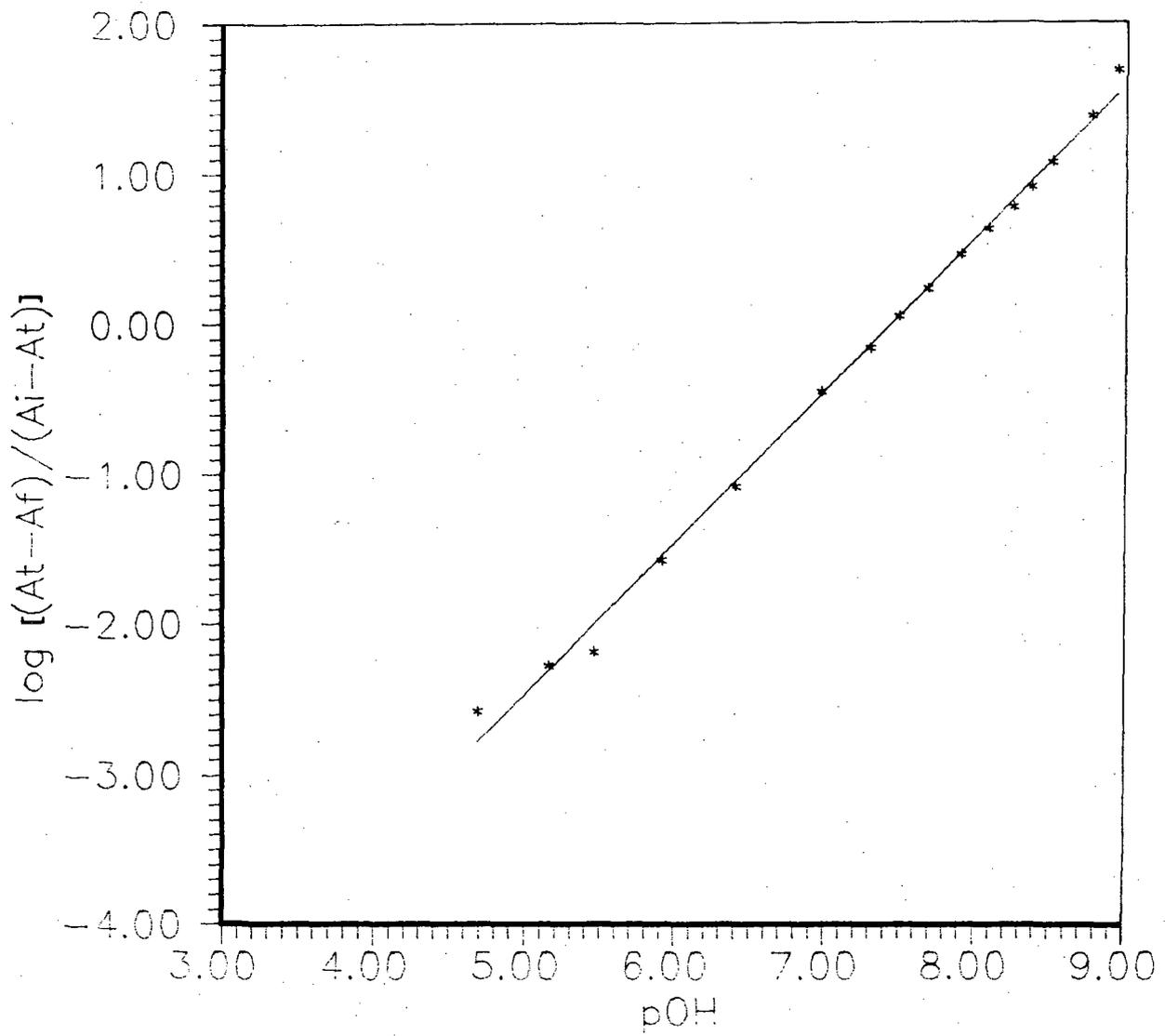


obteve-se um  $\text{p}K_a = 6,61 (\pm 0,09)$  através do gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_1 - A_t)]$  vs. pH (Figura 3.13), correspondendo ao valor de  $K_a = 2,5 (\pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ . O coeficiente angular igual a

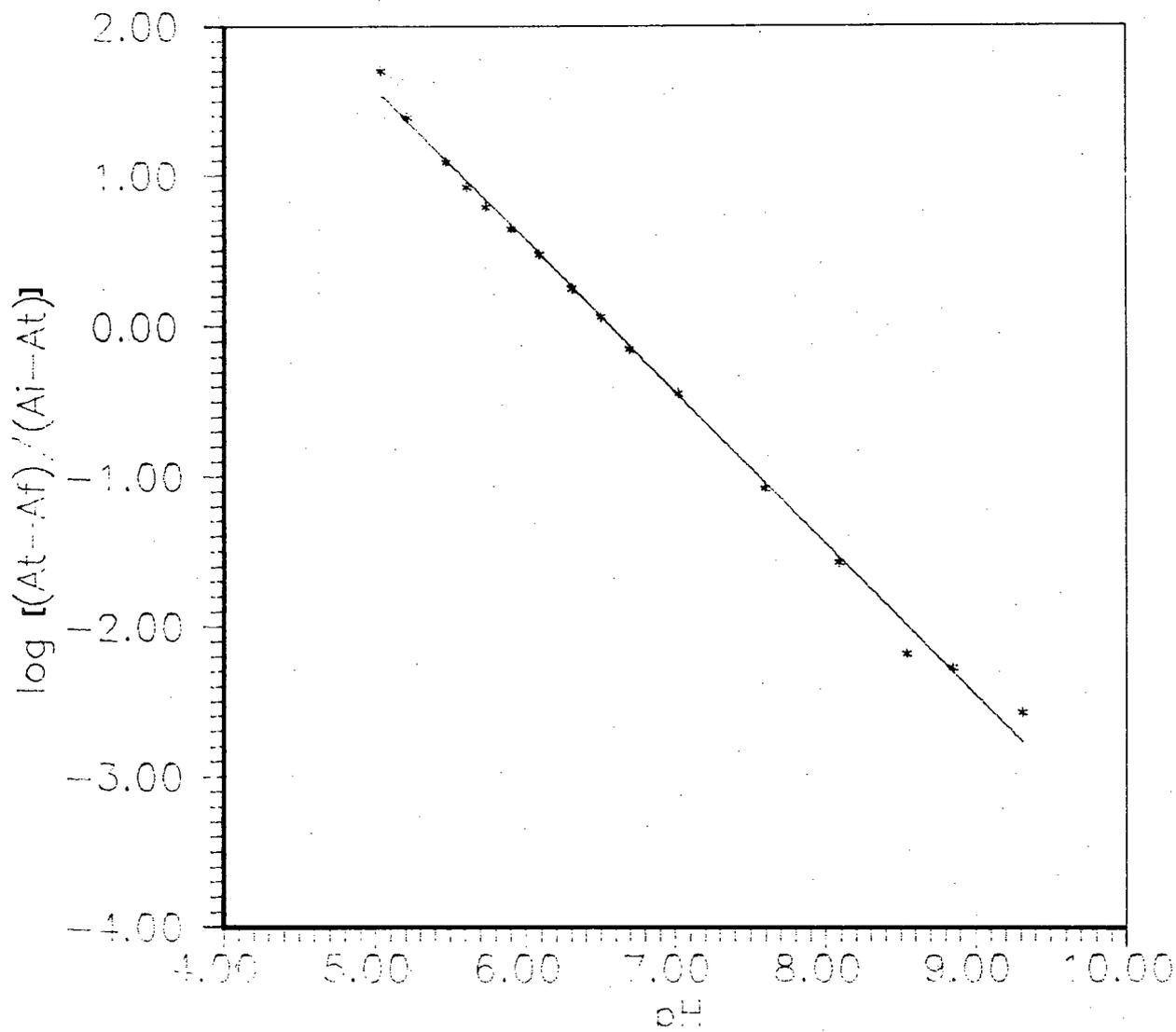
(03) - McLENDON, G. e MASON, M., *Macrocycle-Promoted Oxygenation Reactions: Equatorial and Axial Ligand Effects*, Inorg Chem., 17: 2, 362-365 (1978).



A (3.11) - Espectros da titulação espectrofotométrica básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$  com  $\text{NaOH} \sim 1\text{N}$ ,  $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  em  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



(3.12) - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)} \right]$  vs. pOH da titulação básica do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2 - \nu - O_2]^{4+}$  (coeficiente angular = 1,008).

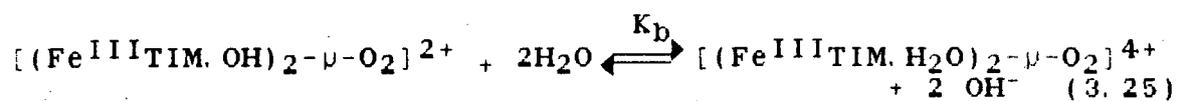


(3.13) - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)} \right]$  vs. pH da titulação básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$  (coeficiente angular = -1,008).

1,008 foi consistente com o teórico igual a 1, considerando a transferência de um próton.

O  $pK_a$  correspondente ao segundo próton não foi possível detectar espectrofotometricamente.

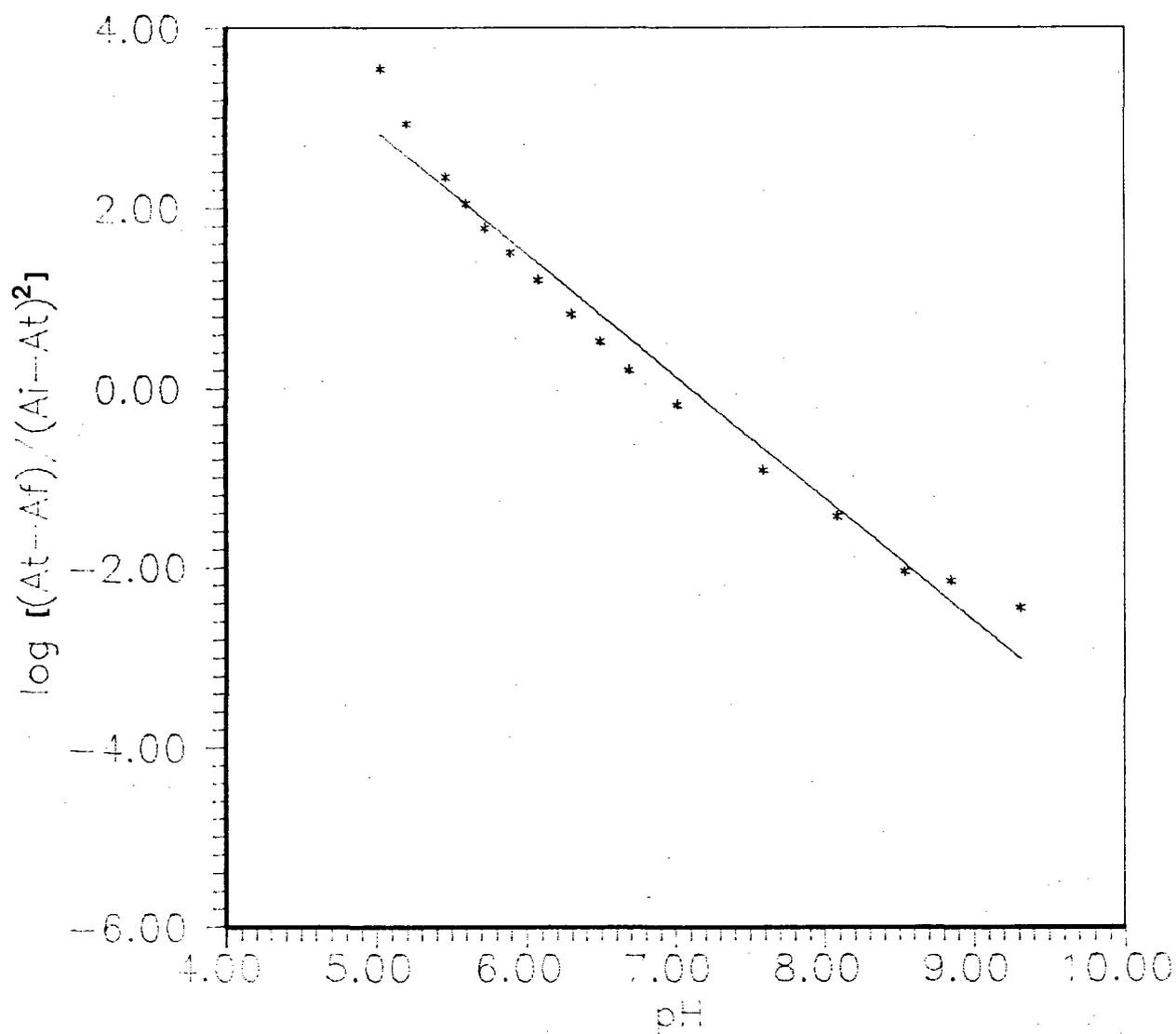
Considerando a possível liberação simultânea de dois prótons, de acordo com a reação:



obtivemos do gráfico  $\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)^2]$  vs pH (Figura 3.14), um coeficiente angular igual a -1,364, não consisten-

Tabela (3. IV) - Dados da titulação básica do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ ,  $I = 0,1M NaNO_3$ , 25 °C, solução  $7,4 \cdot 10^{-4} M$ .

#	pH	pOH	Abs. a 350 nm	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)} \right]$	$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)^2} \right]$
01	4,828	9,172	0,746	-	-
02	5,028	8,972	0,760	1,710	3,555
03	5,201	8,799	0,775	1,401	2,944
04	5,461	8,539	0,801	1,097	2,353
05	5,599	8,401	0,823	0,9291	2,054
06	5,721	8,279	0,849	0,7972	1,784
07	5,890	8,110	0,882	0,6520	1,517
08	6,075	7,925	0,931	0,4833	1,216
09	6,296	7,704	1,012	0,2582	0,833
10	6,491	7,509	1,090	0,0698	0,533
11	6,682	7,318	1,181	-0,1430	0,219
12	7,011	6,989	1,293	-0,4347	-0,1726
13	7,588	6,412	1,435	-1,0675	-0,9056
14	8,079	5,921	1,474	-1,5607	-1,4237
15	8,536	5,464	1,489	-2,1739	-2,043
16	8,844	5,156	1,490	-2,2676	-2,141
17	9,309	4,691	1,492	-2,5686	-2,444
18	9,640	4,360	1,494	-	-



RA (3.14) - Gráfico  $\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_1 - A_t)^2} \right]$  vs. pH da titulação básica do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{O}_2]^{4+}$  (coeficiente angular = -1,364).

te com o valor igual a -2 para a transferência de 2 prótons. Portanto, ambas as moléculas de água axiais não possuem o mesmo  $pK_a$ .

### 3.1.4 - Espectroscopia Mössbauer.

Com o objetivo de elucidar a simetria e a natureza das ligações químicas dos complexos  $[(Fe^{II}TIM)(L)_2]^{n+}$ , realizamos um estudo sistemático de Espectroscopia Mössbauer, substituindo os ligantes axiais, prevendo uma simetria pontual  $D_{4h}$  para o sítio do ferro (ligantes nas 5ª e 6ª posições iguais) e  $D_{2h}$  para os complexos do tipo  $[(Fe^{II}TIM)(CN)(H_2O)]^+$ .

Estudamos especialmente o complexo dímero  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  variando-se o pH do meio em que foram isoladas as amostras. Os resultados obtidos confirmaram a formação de uma estrutura dimerica<sup>(4)</sup> de Ferro (III).

Obtivemos os espectros Mössbauer de amostras no estado sólido a 115 e 295 K, os quais apresentaram uma configuração de dubletos (Figura 3.15).

Os deslocamentos isoméricos (IS) dos complexos de Fe(II), apresentaram valores na faixa de 0,22 a 0,31  $mm\ s^{-1}$  (referência a  $\alpha$ -ferro a 295 K) (Tabela 3.VI)<sup>(5)</sup>.

(04) - Os resultados obtidos para a formação do complexo dímero serão discutidos mais detalhadamente no Capítulo IV.

(05) - MELO, M. A. C. e DRAGO, V., Tese de Mestrado, UFSC-Florianópolis-SC (1990).

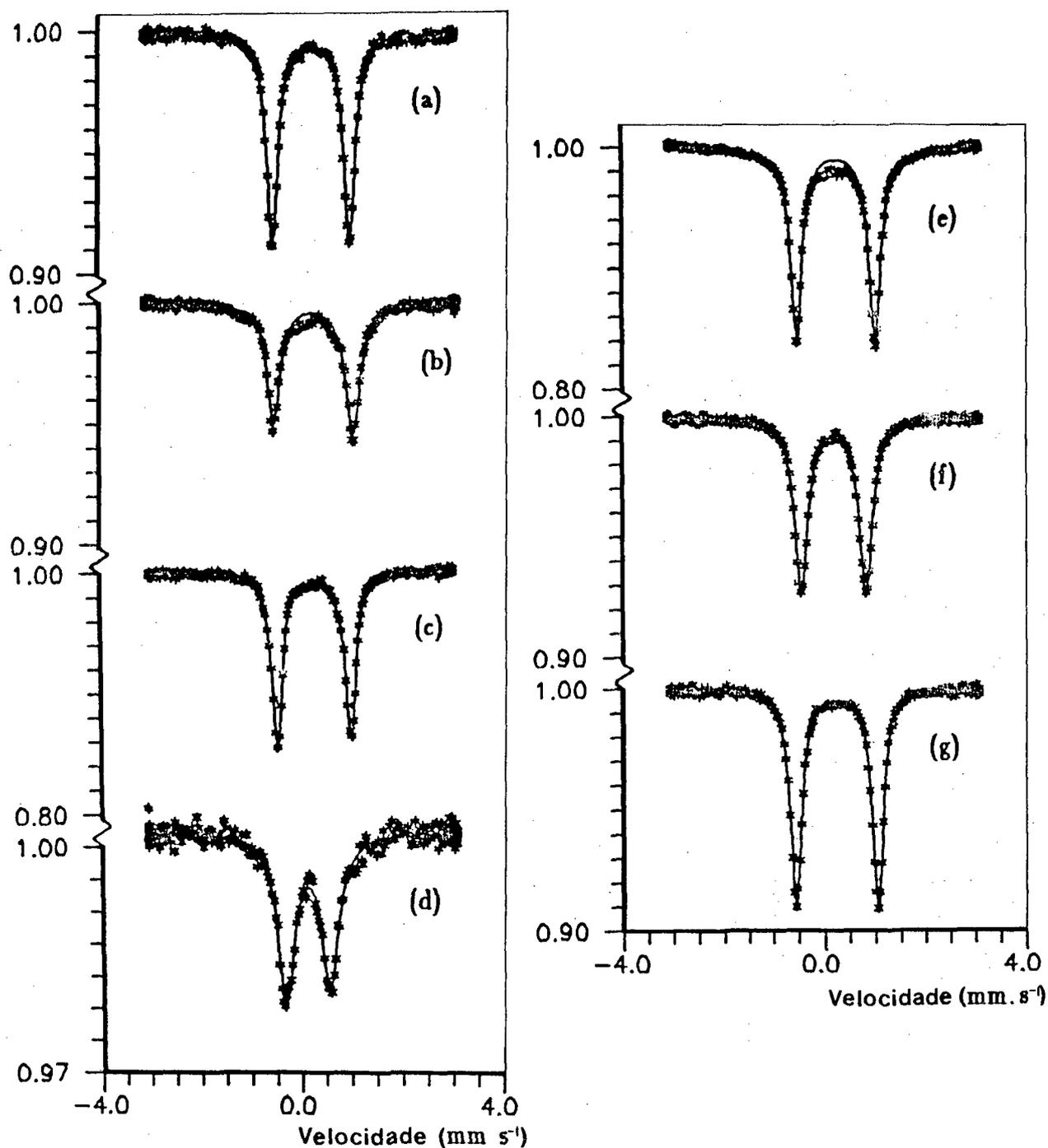


FIGURA (3.15) - Espectros Mössbauer dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TlM})(\text{L})_2]^{2+}$  a 115 K, onde L são os ligantes axiais: (a) Py; (b)  $\text{NH}_3$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (d)  $\text{CN}^-$ ; (e) Imid; (f)  $\text{NO}_2^-$  e (g) N-Mimid.

Os dados de espectroscopia Mössbauer para os referidos complexos são coerentes com os detectados para compostos de Fe(II) hexacoordenados de baixo spin<sup>(6)</sup> e semelhantes aos resultados obtidos por Rose e outros<sup>(7)</sup> para os complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  e  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{imidazol})_2]^{2+}$  que lhes atribuíram propriedades diamagnéticas, devido à configuração de baixo spin do núcleo de Fe(II).

Os resultados experimentais<sup>(2)</sup> mostraram grandes valores do desdobramento de quadrupolo (QS) para todos os complexos de Fe(II) estudados, coerentes com os valores obtidos para os complexos bis(Acetonitrila) e bis(Imidazol) por Rose<sup>(7)</sup> e consistentes com estruturas trans, propostas por Bancroft<sup>(6)</sup>. Observamos também que os efeitos combinados ( $\sigma + \pi$ ) (IS) crescem para os complexos na seguinte ordem:

L-hist < py < NH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>CN < im < nmim < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < CN<sup>-</sup>

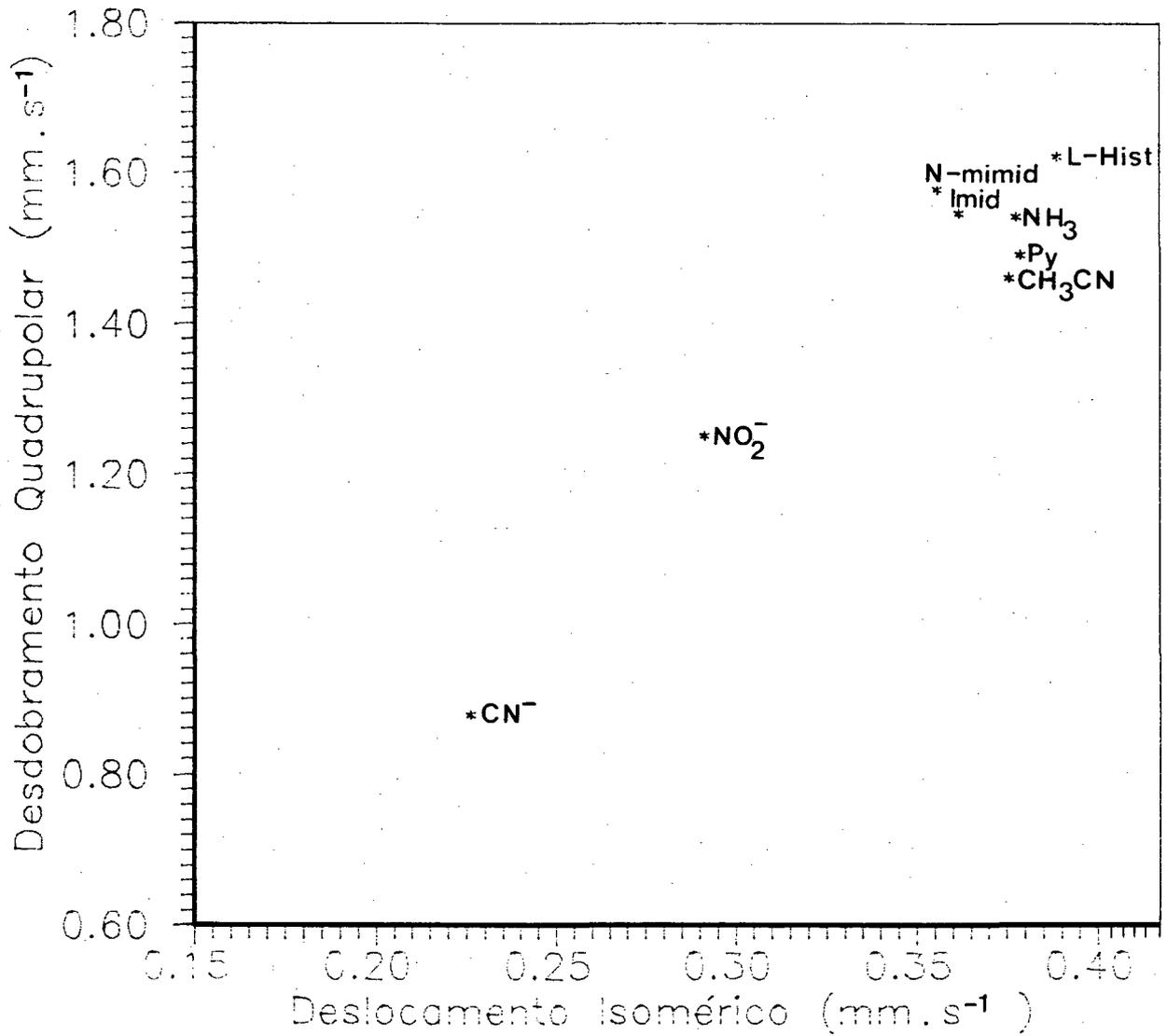
e os efeitos combinados ( $\sigma - \pi$ ) (QS) crescem na ordem:

CN<sup>-</sup> < NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CN < py < NH<sub>3</sub> < im < nmim < L-hist.

O gráfico do Desdobramento Quadrupolar vs. Deslocamento Isomérico (Figura 3.16) nos fornece com maior clareza a proporção das conjugações de ligação  $\sigma$  e  $\pi$  dos

(06) - BANCROFT, G.M., MAYS, M.J. e PRATER, B.E., *A Mössbauer -study of structure and bonding in iron (II) low-spin compounds*. *J. Chem. Soc. A.*, 956 (1970).

(07) - BALDWIN, D.A., PFEIFFER, R.M., REICHGOTT, D.W. e ROSE, N.J., *J. A. C. S.*, 95, 16: 5152 (1973).

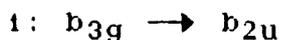


(3.16) - Correlação entre os parâmetros Mössbauer: Desdobramento Quadrupolar (QS) vs. Deslocamento Isomérico (IS).

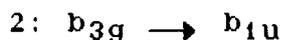
ligantes axiais com o núcleo metálico, onde podemos notar um maior caráter doador  $\sigma$  da L-Histidina e relativamente aos demais, com menor poder aceptor  $\pi$ . Em contrapartida a L-histidina seguida proximamente dos ligantes piridina, amônia, acetonitrila, imidazol e n-metil-imidazol possuem um caráter aceptor  $\pi$  muito mais fraco que o  $\text{NO}_2^-$  e o  $\text{CN}^-$ .

A existência de uma correlação não muito definida entre os ligantes estudados foi observada em outros trabalhos<sup>(8)</sup> com ligantes macrocíclicos tetradentados parecidos com o TIM. Uma correlação linear é observada somente quando os ligantes podem ser considerados ou puro aceptores  $\pi$  ou puros doadores  $\sigma$  ou ainda quando uma das ligações se mantém relativamente constante<sup>(5)</sup>.

De acordo com o diagrama de orbitais moleculares (Figura 3.17) as transições eletrônicas para os complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L})_2]^{n+}$  são:

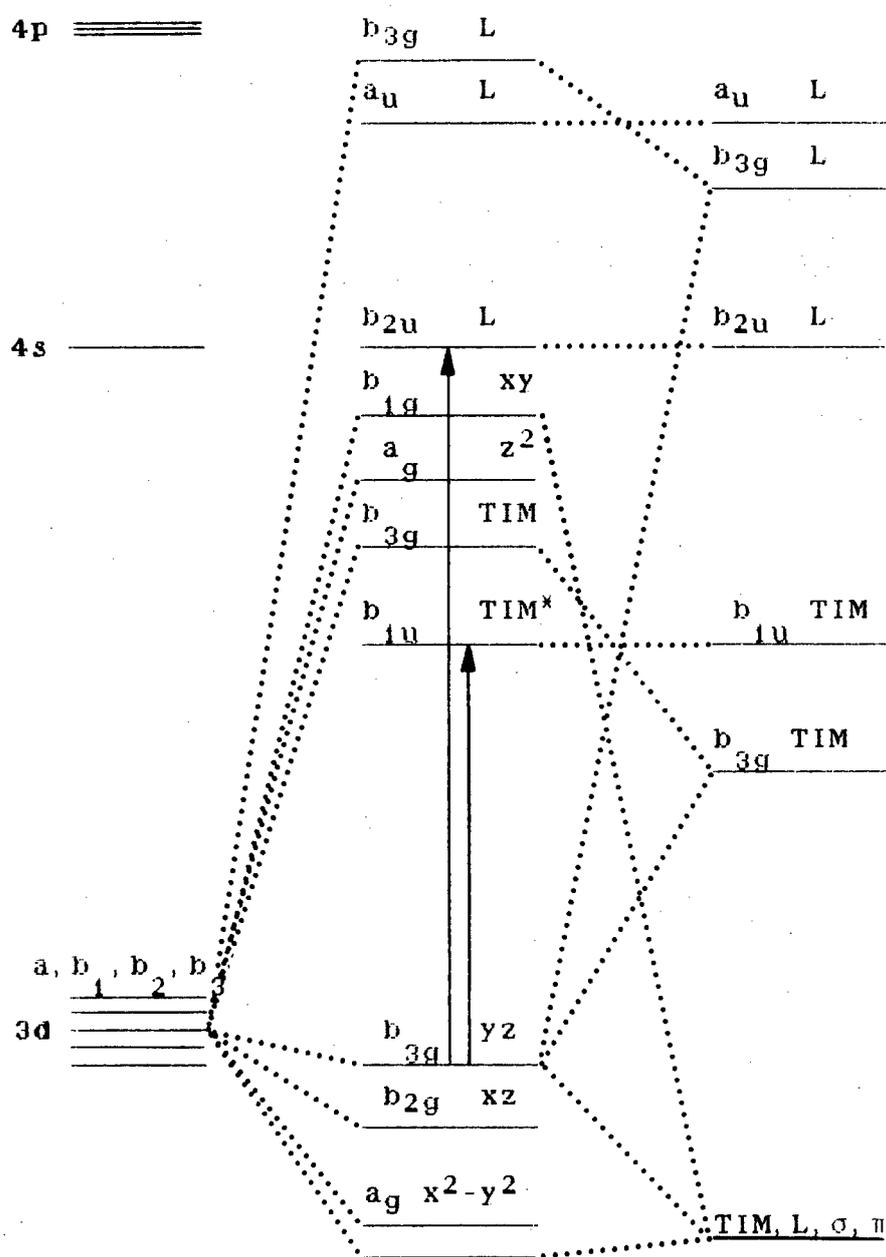


que corresponde a banda de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML) axial ( $\text{TC}_{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$ ) e



que corresponde a banda TCML macrocíclico ( $\text{TC}_{\text{Fe} \rightarrow \text{TIM}}$ ).

(08) - DALE, B.W. e WILLIAMNS, R.J.P., *Mössbauer spectra of compounds containing iron (II) in strong-field tetragonal environments*, Trans. Far. Soc., 64, 620-629 (1968).



Fe(II)

[(Fe<sup>II</sup>TIM)L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Ligantes

Figura (3.17) -- Diagrama de Orbital molecular simplificado para o complexo [(Fe<sup>II</sup>TIM)L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Os espectros eletrônicos apresentaram uma banda entre 15.000 e 20.000  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 3.V) atribuídas à transferência de carga do metal para o ligante macrocíclico ( $\text{TC}_{\text{Fe} \rightarrow \text{TIM}}$ ), conforme propõe Dabrowiak<sup>(9)</sup> para complexos semelhantes ao TIM. A banda TCML para os ligantes axiais está numa região de mais alta energia, a qual normalmente está encoberta por outras bandas. Uma exceção ocorre com o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{py})_2]^{2+}$ , onde a banda  $\text{TC}_{\text{Fe} \rightarrow \text{py}}$  aparece à mais baixa energia (393 nm - 25.450  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabela (3.V) - Dados do espectro eletrônico para os complexos  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L})_2]^{n+}$  em solução aquosa.

Ligante	$\text{TC}_{\text{Fe} \rightarrow \text{TIM}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{NH}_3$	14.450
L-Hist	15.020
im	15.020
nmim	15.060
py	15.530
$\text{NO}_2^-$	17.360
$\text{CN}^-$	17.730

Através do diagrama (Figura 3.16) pudemos demonstrar a retrodoação eletrônica envolvendo o orbital  $\pi$   $d_{yz}$  ( $b_{3g}$ ) do Ferro para os orbitais  $\pi$  do anel macrocíclico

(09) - DABROWIAK, J. C. e BUSCH D. H., *Iron complexes with macrocyclic ligands containing the  $\alpha$ -diimine functional unit and its position-specific formation under the influence of the iron atom.* Inorg. Chem., 14, 1181-1188 (1975).

( $b_{1u}$ ) de menor energia e dos ligantes axiais ( $b_{2u}$ ) de maior energia. Analisando-se os diferentes ligantes axiais, notamos que a energia da  $TC_{Fe} \rightarrow L$  decresce com o aumento do poder acceptor dos mesmos, proporcionando maior estabilidade

Tabela (3.VI) - Dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos  $[(Fe^{II}TIM)(L)_2]^{n+}$ .

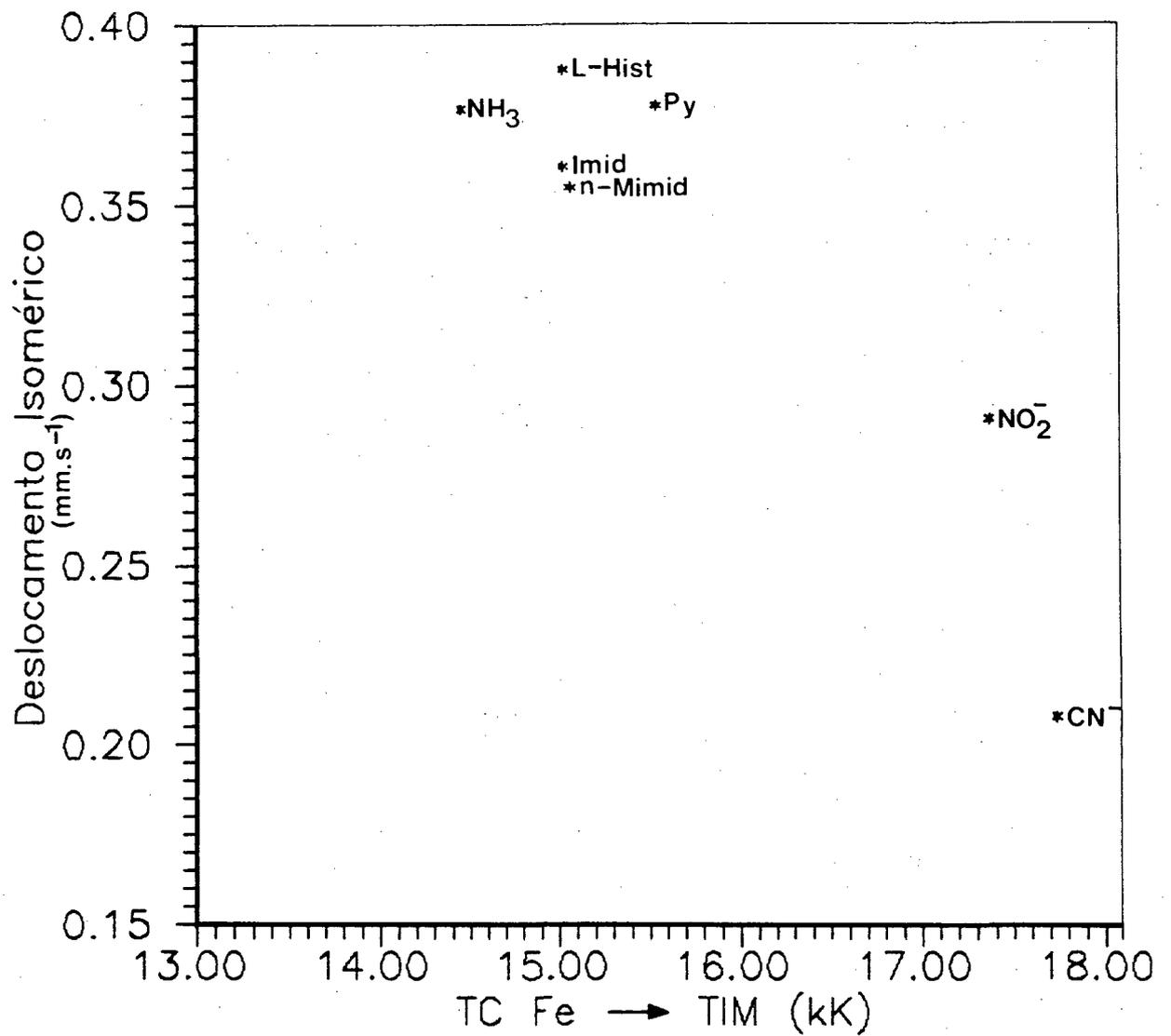
L	T (K)	IS <sub>obs</sub>	IS <sub>calc</sub>	QS <sub>obs</sub>	QS <sub>calc</sub>	$\Gamma$
CH <sub>3</sub> CN	115	0,375		1,46		0,25
	295	0,301	0,280	1,485	1,72	0,23
1m	115	0,361		1,545		0,28
	295	0,287	0,294	1,566	1,60	0,27
nmim	115	0,355		1,576		0,36
	295	0,285		1,607		0,27
L-hist	115	0,388		1,62		0,57
NH <sub>3</sub>	115	0,377		1,54		0,32
PY	115	0,378		1,49		0,26
	295	0,305	0,234	1,51		0,25
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	115	0,291		1,251		0,30
	295	0,226	0,224	1,262	1,36	0,35
CN <sup>-</sup>	115	0,226		0,879		0,41
	295	0,208	0,112	0,593	0,08	0,29-0,66

IS, QS e  $\Gamma$  são apresentados em  $mm. s^{-1}$ .

As áreas são apresentadas em unidades relativas.

Os dados de IS são relativos ao  $\alpha$ -ferro a  $T_{amb}$ .

da ligação  $Fe \rightarrow L$  (axial), enquanto que a energia de  $TC_{Fe} \rightarrow TIM$  cresce. Como  $IS = -k(\sigma + \pi)$ , é de se esperar que os deslocamentos isoméricos decresçam conforme a energia da



3.18) - Correlação entre Deslocamento Isomérico (IS) vs. banda de transferência de carga metal - ligante macrocíclico (TIM).

$TC_{Fe} \rightarrow TIM$  cresça<sup>(10)</sup>, conforme mostra o gráfico da Figura (3.18). Este fato foi confirmado pelo trabalho realizado em colaboração com Melo e Drago<sup>(5)</sup>.

Os valores de Deslocamento Isomérico Parcial PCS e Deslocamento de Quadrupolo Parcial PQS (Tabela 3.VII), contribuíram para reforçar a existência de uma estrutura trans de espécies hexacoordenadas de Fe(II) de baixo spin<sup>(5)</sup>.

Tabela (3.VII) - PCS e PQS para alguns ligantes do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(L)_2]^{n+}$  (baixo spin) a 295 K.

L	PCS (mm/s)	PQS (mm/s)
$CH_3CN$	0,078(a)	-0,43(a)
im	0,085(a)	-0,46(a)
nmim	0,08(c)	-0,45(c)
py	0,06(b)	-0,46(c)
$NO_2^-$	0,055(a)	-0,52(a)
$CN^-$	0,0095(a)	-0,84(a)
(TIM)/4	0,0315(a)	-0,86(a)

a - ref. 11; b - ref. 6; c - 5

Obs.: Valores referenciados ao  $\alpha$ -ferro a 295 K.

(10) - TOMA, H. E., MORINO, L. A. e RECHEMBERG, H. R., *Correlation of Mössbauer and charge-transfer spectra of bis(dimethylglyoximate)iron (II) complexes containing axial n-heterocyclic ligands*, *Spectroscopy Letters*, **22**, 795-807 (1989).

(11) - DABROWIAK, J. C., MERRELL, P. H., STONE, J. A. e BUSCH D. H., *Mössbauer spectra of iron complexes with macrocyclic ligands...*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 6613-6622 (1973).

### 3.1.5 - Substituição de Ligantes Axiais.

A labilidade de um ligante axial em sistemas macrocíclicos tetradentados, pode ser relacionado com uma variedade de fatores, tais como: força da ligação ferro-ligante, efeitos trans e cis, flexibilidade, torção e tamanho da cavidade dos anéis macrocíclicos, conjugação, força do campo-ligante, carga líquida do complexo, interações estéricas e efeitos de solvente<sup>(12)</sup>.

Foi observado em experimentos realizados com  $[(Fe^{II},TIM)XY]^{2+}$ , que as reações de substituição ocorreram em escalas de tempos diferentes, algumas na ordem de segundos e outras em minutos ou horas<sup>(12)</sup>.

Estudos de ressonância magnética de prótons (rmn) realizados por Rose e outros<sup>(7)</sup> para o complexo  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2]^{2+}$  e  $[(Fe^{II}TIM)(CD_3CN)_2]^{2+}$ , revelaram diferenças de absorção no pico a 117,5 Hz, sendo muito menor para a acetonitrila deuterada. Experimentos revelaram que o pico a 117,5 Hz no espectro do  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2]^{2+}$  não pode ser distinguido da ressonância observada para pequenas quantidades de acetonitrila livre presente na amostra. Foi notado também que o espectro do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2]^{2+}$  obtido 1,5 min após dissolvê-lo em

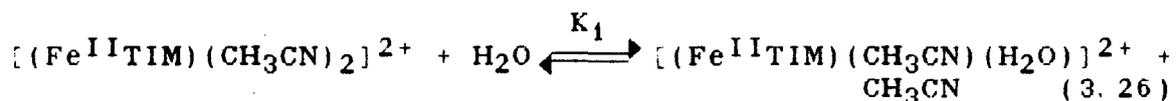
(12) - BUTLER, A. e LINCK, R. G., *Equilibrium and Kinetic Studies of Substitution Reactions of Fe(TIM)XY<sup>2+</sup> in Aqueous Solution*, Inorg. Chem., **23**, 2227-2231 (1984).

deuteroacetonitrila foi idêntico aquele obtido a várias horas mais tarde. Visto que é improvável que a acetonitrila coordenada e livre exibam o mesmo deslocamento químico, concluiu-se que a acetonitrila coordenada no complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  e da solução, trocam-se muito rapidamente dentro da escala de tempo do rnm<sup>(7)</sup>.

Considerando estes aspectos, Rose e outros<sup>(7)</sup> propôs um mecanismo de substituição predominantemente dissociativo em complexos de Fe(II) de baixo spin, confirmado por Holloway e outros<sup>(13)</sup> que propôs um intermediário pentacoordenado.

As substituições da acetonitrila por alguns ligantes L foram realizadas adicionando-os a solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  em acetona, tendo sido evitado o uso da acetonitrila para eliminar a competitividade do solvente em relação aos ligantes L adicionadas.

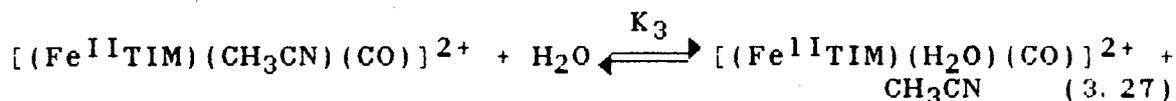
A reação de substituição:



foi estudada por Butler e Linck<sup>(12)</sup>, obtendo-se o valor de  $K_1 = 2,3 (\pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ .

(13) - HOLLOWAY, C. E., STYNES, D. V. e VUIK, C. P. J., *Kinetics of Ligand Exchange in Iron (II) Complexes of 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-1, 3, 8, 10-tetraene*, J. C. S. Dalton Trans., 124-130 (1979).

Para a reação:



foi encontrado o valor de  $K_3 = 1,1 (\pm 0,1) \text{ M}^{(12)}$ . Comparando-se os valores de  $K_1$  e  $K_3$  tem-se um decréscimo razoável para  $K_1$ , pois ocorre uma substituição do ligante trans a  $\text{CH}_3\text{CN}$  que é o CO (acceptor de elétrons) pelo  $\text{CH}_3\text{CN}$  (menor poder acceptor de elétrons) e então pela  $\text{H}_2\text{O}$  que é doadora de elétrons. Isto sugere que a densidade de elétrons sobre o Fe(II) é importante, influenciando a substituição da  $\text{CH}_3\text{CN}$  por um melhor doador  $\sigma$ , como a água. Esta constatação é apoiada pelas absortividades de baixa energia observada para vários complexos, devido às transições de Transferência de Carga Metal-Ligante (TCML) do Fe(II) para as ligações  $\alpha$ -diiminicas. Estas bandas possuem altos valores dos coeficientes de extinção e uma estrutura fina (para L =  $\text{H}_2\text{O}$ , Imidazol, n-Metil-Imidazol, L-Histidina,  $\text{NH}_3$ , etc.) mostrando um ombro  $1.00 \text{ cm}^{-1}$  a mais alta energia acima do pico principal, sendo provavelmente um estado vibrônico que é encontrado em vários complexos Fe(II)-diiminicos<sup>(14)</sup>.

Considerando-se a tabela:

(14) - KRUMHOLZ, P., Struct. Bonding (Berlin), 9, 139 (1971).

Tabela (3. VIII)-Comprimento de onda dos complexos variando-se o poder acceptor  $\pi$  dos ligantes axiais.

Complexo	Lamba máx. (nm)
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$	435(9)
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$	560
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})_2]^{2+}$	564
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NO})_2]^{2+}$	576
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	582
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	600(9)
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Py})_2]^{2+}$	644
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	650
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(n\text{-Mimid})_2]^{2+}$	664
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2]^{2+}$	666
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{L-Hist})_2]^{2+}$	666
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	692

Os valores indicam que na série, o centro Fe(II) teve um significativo aumento da sua densidade eletrônica. A mudança de energia livre associada com a substituição da  $\text{CH}_3\text{CN}$  pela  $\text{H}_2\text{O}$ , ocorre linearmente à mudança em energia do pico da absorvância<sup>(12)</sup>, concluindo-se que o CO é o melhor acceptor de elétrons  $\pi$  da série, diminuindo a densidade de elétrons sobre o centro metálico Fe(II).

A presença em posição trans de ligantes aceptores  $\pi$  muito fortes (CO,  $\text{CN}^-$ , etc.) causam uma diminuição na velocidade de substituição se comparados com os mais fracos  $\pi$  aceptores como a  $\text{CH}_3\text{CN}$  e esta diminui a velocidade ainda mais que a  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>(15)</sup>. Esta redução na velocidade de substituição na posição trans a um ligante forte  $\pi$ -acceptor é

(15) - BUTLER, A. e LINCK, R. G., *Flash Photolysis of Fe(TIM)CO(X)<sup>2+</sup> Complexes*, Inorg. Chem., **23**, 4545-4549 (1984).

consistente com vários outros estudos de complexos  $d^6$  de baixo spin, como o complexo  $\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{X}(\text{py})$ , onde a velocidade de saída da piridina é  $10^5$  vezes mais rápida para  $\text{X} = \text{py}$  do que para  $\text{X} = \text{benzil isocianeto}$  e para o complexo  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ , onde a velocidade de saída da água é  $>10^4$  vezes mais rápida quando  $\text{X} = \text{py}$  do que quando  $\text{X} = \text{CO}$ (14). Isied e Taube(16) encontraram que a labilidade do complexo de Rutênio acima, correlaciona-se com o potencial de redução do acoplamento  $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$ , de modo que um potencial de redução mais positivo conduz a uma diminuição da velocidade de substituição, consistente com a influência da densidade eletrônica sobre o metal central.

Os argumentos acima servem igualmente para o complexo  $\text{Fe}(\text{TIM})$ , onde são dadas evidências diretas(14) como no caso do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  que tem um potencial de redução maior do que o  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  e por evidência indireta de que é difícil oxidar o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  mesmo com  $\text{Br}_2$ .

A partir de considerações sobre os orbitais e estruturas, Cole e Linck(17) propuseram que o ion  $\text{Fe}(\text{II})$  no complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  submete-se a uma vibração que causa uma movimentação parcial do ion para fora do plano do

(16) - ISIED, S. S. e TAUBE, H., Inorg. Chem., 15, 3070-3075 (1976).

(17) - COLE, T. K. e LINCK, R. G., *Hydrolysis of a Metal-Coordinated Imine by a Proton-Containing Transition State*, Inorg. Chem., 27, 1498-1502 (1988).

anel. Este processo diminui a energia do orbital  $d_z^2$  e elevam as dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  e do mesmo modo os elétrons  $\sigma$  dos nitrogênios imina começam a se sobrepor com os lóbulos destas funções. A energia do orbital muda e causa uma mudança no estado de spin do ion Fe(II). Isto resulta num aumento do tamanho efetivo, havendo uma posterior saída do núcleo metálico para fora do plano do anel e uma adoção de uma estrutura pentacoordenada<sup>(16)</sup>. Este processo de ativação é similar à transformação observada por Goedken e outros<sup>(18)</sup> para a conversão dos complexos [14]-dieno Fe(II) hexacoordenados de baixo-spin (ligantes axiais de campo forte) para pentacoordenados de alto-spin (ligante axial de campo fraco). James e Stynes<sup>(19)</sup> tem sugerido um processo similar na substituição axial de ligantes em alguns complexos de Fe(II).

O mecanismo de substituição de ligantes para o complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ , dependente da mudança de spin é consistente com a observação de que a velocidade de reação é menor quando ligantes aceptores  $\pi$ , tal como o CO está ligado na posição axial. Estes ligantes estabilizam os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  de modo que a conversão para alto spin é energeticamente mais difícil e portanto a força diretiva para remover o ion Fe(II) do plano do anel é correspondentemente menor<sup>(12)</sup>.

(18) - GOEDKEN, V. L., MERREL, P. H. e BUSCH, D. H., J. Am. Chem. Soc., 94, 3397-3405 (1972).

(19) - STYNES, D. V. e JAMES, B. R., J. Am. Chem. Soc., 96, 2733-2738 (1974).

### 3.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA.

#### 3.2.1 - Determinação do Coeficiente de Difusão para o complexo $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+/3+}$ .

##### a) *Cálculo da Área do Eletrodo.*

A área do eletrodo de carbono-vitreoso foi determinada eletroquimicamente, pela Equação de Randles-Sevcik (Equação 3.28), onde utilizamos a substância padrão  $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ , com coeficiente de difusão conhecido  $D_0 = 6,49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (20). Como exemplo é mostrado um dos gráficos  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  obtido (Tabela 3.X - Figura 3.19).

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.28)$$

Tabela (3. IX) - Valores de  $i_p$  e  $v^{1/2}$  para a Determinação da Área do Eletrodo de Carbono-Vitreoso.

$i_p$ (µA)	$v^{1/2}$ ( $v^{1/2}, \text{s}^{-1/2}$ )
11,25	0,224
15,75	0,316
21,50	0,447
32,00	0,707
45,00	1,000

Realizamos sete ensaios voltamétricos (Tabela 3.X), onde a área do eletrodo foi calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$ .

(20) - SMOLUCHOWSKI, M. Z., Phys. Chem., 92, 129 (1917).

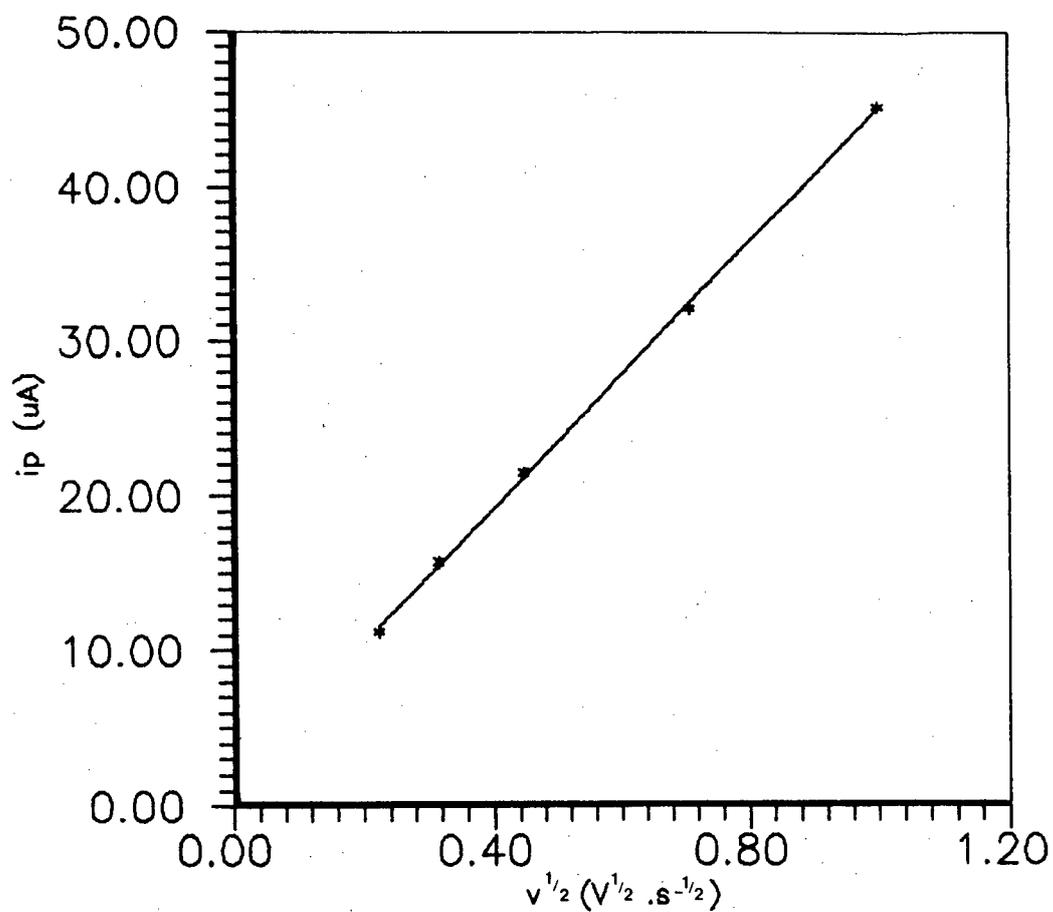


FIGURA (3.19) - Gráfico  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  da equação  $i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A \cdot D^{1/2} c \cdot v^{1/2}$  de voltamogramas a diversas velocidades de varredura do complexo padrão  $K_4[Fe(CN)_6]$  ( $1,179 \times 10^{-3} M$ ) para determinação da área do eletrodo de trabalho de carbono-vitreoso a  $20^\circ C$  e  $I = 0,1 M NaNO_3$ .

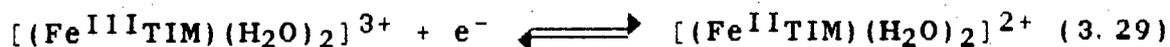
Tabela (3. X) - Valores das Determinações da Area do Eletrodo de Carbono-Vitreo.

#	$10^2 \cdot \text{Area (cm}^2)$
A	5,32
A <sup>1</sup>	5,20
A <sup>2</sup>	5,41
A <sup>3</sup>	6,12
A <sup>4</sup>	5,83
A <sup>5</sup>	6,01
A <sup>6</sup>	5,07
7	

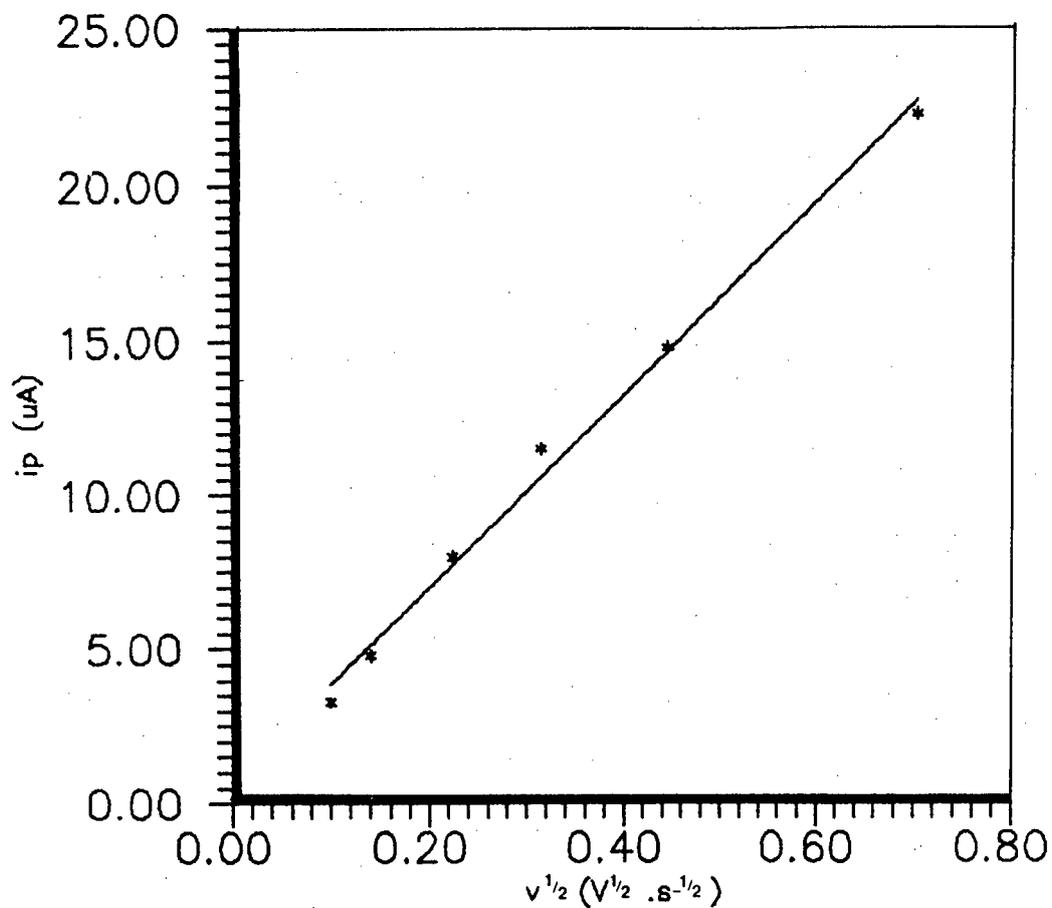
Extraindo-se a média dos valores da Tabela (3. X) obtivemos para a área do eletrodo  $A = 5,6 (\pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

b) *Calculo do Coeficiente de Difusão.*

Conhecendo-se o valor da área do eletrodo e assumindo o valor de  $n = 1$  para a reação eletroquímica:



determinamos o coeficiente de difusão do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ . Como exemplo mostramos um dos gráficos  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  obtido (Figura 3.20 - Tabela 3. XI).



**FIGURA (3.20)** - Gráfico  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  da equação  $i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A \cdot D^{1/2} c \cdot v^{1/2}$  de voltamogramas a diversas velocidades de varredura do complexo padrão  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  ( $1,2 \times 10^{-3} M$ ) para determinação do coeficiente de difusão a  $20^\circ C$  e  $I = 0,1 M NaNO_3$ .

Tabela (3. XI) - Valores de  $i_p$  e  $v^{1/2}$  para Determinação do Coeficiente de Difusão do complexo  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}$ .

$i_p$ ( $\mu A$ )	$v^{1/2}$ ( $v^{1/2}, s^{-1/2}$ )
3,30	0,100
4,80	0,141
8,00	0,224
11,50	0,316
14,80	0,447
22,30	0,707

Realizamos seis ensaios voltamétricos (Tabela 3. XII), de onde obtivemos o coeficiente de difusão do complexo  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}$  a partir da inclinação da reta no gráfico  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  (Figura 3.20). A linearidade indicou que o sistema foi controlado por difusão, podendo-se então assumir a validade da Equação (3.28) de Randles-Sevcik.

Tabela (3. XII) - Valores das Determinações do Coeficiente de Difusão do Complexo  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}$ .

#	$10^6 \cdot D$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )
D	3,057
D <sup>1</sup>	3,079
D <sup>2</sup>	3,046
D <sup>3</sup>	2,993
D <sup>4</sup>	3,209
D <sup>5</sup>	2,829
6	

Obtendo-se a média dos valores do Coeficiente de Difusão da Tabela (3. XII), obtivemos  $D = 3,04 (\pm 0,11) \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$ .

3.2.2 - Cálculo da Constantes de Velocidade de Transferência Heterogênea do Elétron ( $k_s$ ) para o Acoplamento  $[(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}^{\text{TIM}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$ .

A constante de velocidade de transferência heterogênea de elétron ( $k_s$ ) foi determinada para o acoplamento do par redox  $[(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}^{\text{TIM}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$ , obtidas dos valores de  $\Delta E_p$  dependentes da velocidade de varredura, de acordo com a equação:

$$k_s = \psi \left[ \frac{\pi n F v D_{\text{OX}}}{R T} \right]^{1/2} (D_r/D_{\text{OX}})^{a/2} \quad (3.30)$$

onde a razão ( $D_r/D_{\text{OX}}$ ) é 1 (um) e os valores de ( $\psi$ ) foram tomados da tabela obtida por Nicholson e Shain<sup>(21)</sup>. Os valores de  $k_s$  para o acoplamento  $[(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}^{\text{TIM}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$ , estão nas Tabelas (3. XIII), (3. XIV) e (3. XV).

A média dos valores encontrados de  $k_s$  para cada pH, foi igual a  $0,232 \text{ cm. s}^{-1}$ , cerca de 40 vezes mais rápida que o valor de  $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm. s}^{-1}$  encontrado por Forshey e Kuwana<sup>(22)</sup> para um complexo Ferro-porfirina .

(21) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., Anal. Chem., 37, 1351 (1965).

(22) - FORSHEY, P. A., e KUWANA, T., Inorg. Chem., 20, 693, (1981).

Tabela (3. XIII) - Valores de  $k_s$  para cada valor de  $\Delta E_p$  a pH = 4,22, I = 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, T = 295 K.

v (mV. cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi^a$	$k_s$ (cm. s <sup>-1</sup> )
100	95	0,653	0,126
200	102	0,532	0,145
300	110	0,441	0,147
400	117	0,372	0,143
500	120	0,356	0,153
600	124	0,322	0,152
700	130	0,295	0,150
800	132	0,284	0,155
900	137	0,258	0,149
1000	139	0,250	0,152
1100	141	0,243	0,155
1200	143	0,233	0,155

Valor médio de  $k_s$  = 0,149 ( $\pm$  0,008) cm. s<sup>-1</sup>

(a) - Os valores da função ( $\psi$ ) não tabelados(21), foram interpolados pelo método Stineman.

Tabela (3. XIV) - Valores de  $k_s$  para cada valor de  $\Delta E_p$  a pH = 2,50, I = 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, T = 295 K.

v (mV. cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi^a$	$k_s$ (cm. s <sup>-1</sup> )
100	73	1,679	0,322
200	79	1,147	0,311
300	84	0,947	0,314
400	93	0,689	0,264
500	100	0,568	0,243
600	108	0,453	0,213
700	113	0,410	0,208
800	117	0,372	0,202
900	125	0,323	0,186
1000	127	0,307	0,186
1100	131	0,288	0,183

Valor médio de  $k_s$  = 0,239 ( $\pm$  0,052) cm. s<sup>-1</sup>

(a) - Os valores da função ( $\psi$ ) não tabelados(21), foram interpolados pelo método Stineman.

Tabela (3. XV) - Valores de  $k_s$  para cada valor de  $\Delta E_p$  a pH = 1,61, I = 0,1 M NaNO<sub>3</sub>, T = 295 K.

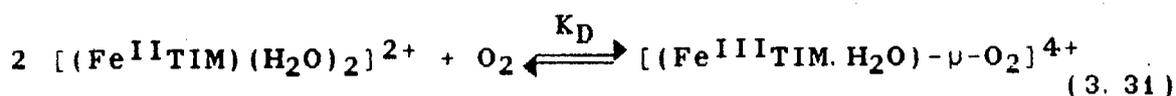
v (mV. cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi^a$	$k_s$ (cm. s <sup>-1</sup> )
200	72	1,796	0,489
300	81	1,058	0,353
400	88	0,798	0,307
500	95	0,653	0,281
600	99	0,572	0,270
700	102	0,532	0,271
800	106	0,472	0,257
900	111	0,427	0,247
1000	116	0,378	0,230
1100	119	0,359	0,229
1200	122	0,341	0,227

Valor médio de  $k_s = 0,287 (\pm 0,073)$  cm. s<sup>-1</sup>

(a) - Os valores da função ( $\psi$ ) não tabelados(21), foram interpolados pelo método Stineman.

### 3.2.3 - Determinação Eletroquímica da Constante de Dimerização ( $K_D$ ).

Com o objetivo de calcularmos a concentração relativa das espécies monômera e dimera em equilíbrio na solução aquosa e a constante de dimerização do equilíbrio:



realizamos um estudo eletroquímico por voltametria cíclica.

Obtivemos primeiramente, voltamogramas cíclicos corrente (i) vs. potencial (E) do complexo monômero  $\text{[(Fe}^{\text{II}}\text{TIM)}(\text{H}_2\text{O)}_2]^{2+}$  em solução aquosa, a velocidade de varredura de 0,100 V. s<sup>-1</sup> em força iônica de 0,1 M de NaNO<sub>3</sub>.

A solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (cor azul) foi mantida sempre em atmosfera inerte. A pH 4,25 obtivemos um voltamograma simples com  $E_{1/2} = +0,344 (\pm 0,005)$  V vs. ENH e  $\Delta E_p = 100$  mV, indicando que somente uma espécie estava presente na solução (Voltamograma 1 - Figura 3.21).

Após a mesma solução ser oxigenada e novamente deaerada, a coloração azul passou para amarela, indicando uma possível oxidação do complexo. No voltamograma observamos um novo pico catódico irreversível (c) com um  $E_{pc} = 0,064 (\pm 0,005)$  V vs. ENH, 230 mV mais negativo do que o catódico (a) de  $E_{1/2}$  igual ao obtido para o voltamograma da solução de Fe(II) (Voltamograma 2 - Figura 3.21).

O aparecimento de dois picos catódicos no voltamograma da solução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ [Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina] foram discutidos por Wilson e Neri<sup>(23)</sup> e Forshey e Kuwana<sup>(22)</sup>, dando evidências da existência de um equilíbrio entre as espécies dímera e monômera.

Na faixa de pH 4 - 5, duas ondas catódicas foram observadas (Figura 3.21), a mais positiva (a) foi atribuída à redução do complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  e a (c) atribuída à redução do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ .

Uma característica típica do voltamograma obtido a partir da solução amarela (complexo de Fe(III)) foi a

(23) - WILSON, G. S. e NERI, B. F., Ann. N. Y. Acad. Sci., 206, 568 (1973).

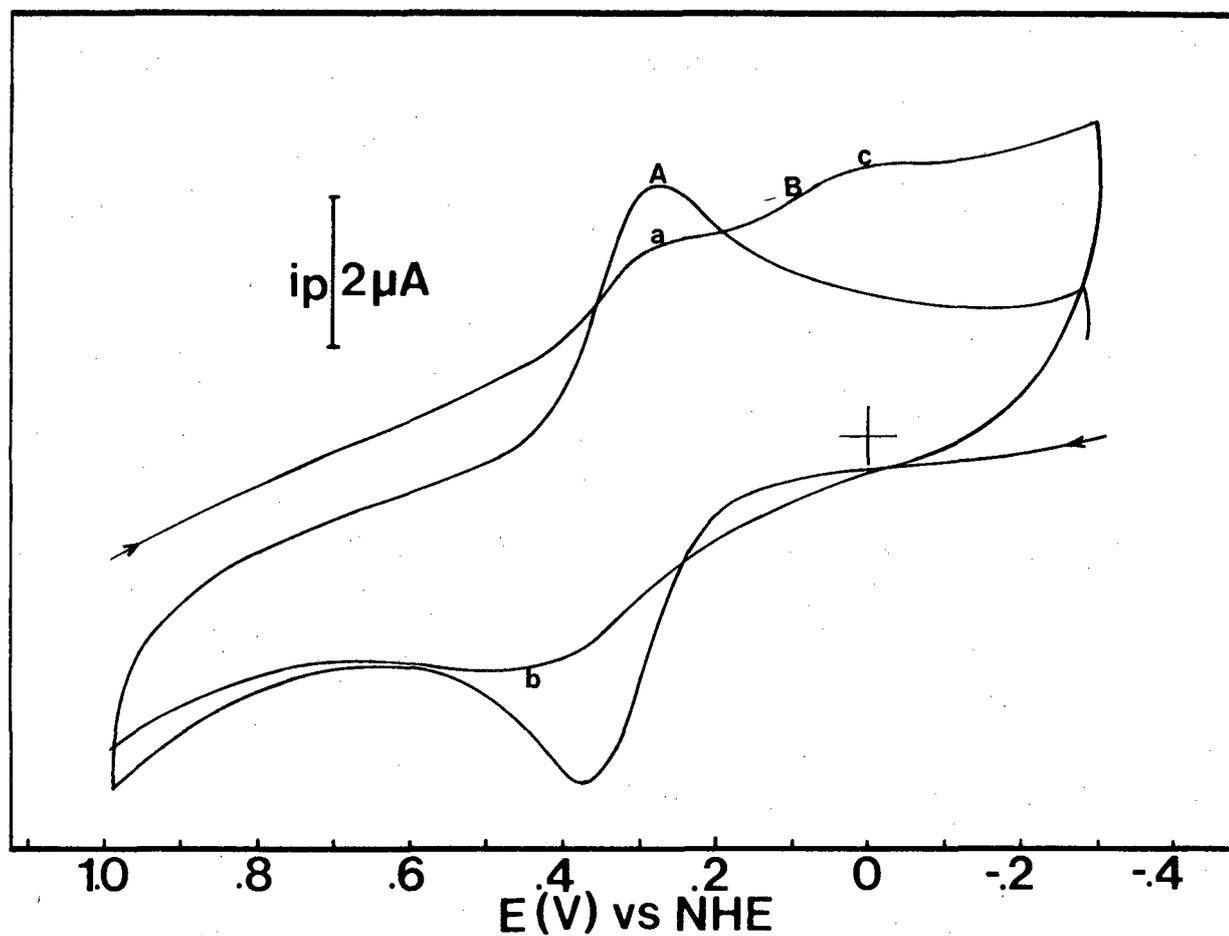


FIGURA (3.21) - Voltamograma (A): Complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (solução azul intenso) e (B): Após oxigenação, complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (solução amarela-laranja), picos (a) e (b): acoplamento do monômero e (c) correspondente ao dímero. Concentração  $4,4 \cdot 10^{-4}$  M em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a velocidade de varredura  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e a  $20^\circ\text{C}$ .

existência de uma única onda anódica (b) na varredura reversa, a qual está acoplada ao pico da redução do monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (a). Assim a espécie dímera  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}\cdot\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2]^{4+}$  ao ser reduzida, rapidamente se dissocia para o monômero, possivelmente liberando  $\text{O}_2$  ou peróxido que permanece disponível na superfície do eletrodo. mesmo a altas velocidades de varredura não foi possível detectar a onda reversa correspondente a redução do dímero de Fe(II).

A razão das intensidades das correntes de pico da redução do dímero (c) e da redução do monômero (a), demonstrou ser dependente da velocidade de varredura (Figura 3.22). A velocidades de varredura mais altas esta razão tornou-se constante. A velocidades de varredura mais lentas ( $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) praticamente não foi possível detectar a presença do pico do complexo dímero (c).

As concentrações relativas do monômero e do dímero foram calculadas a partir do valor da razão das intensidades das correntes dos picos (c) e (a) a altas velocidades de varredura. Utilizando-se a Equação de Randles-Sevcik pudemos calcular as concentrações relativas das espécies monômera e dímera (Equação 3.31) e a constante de dimerização  $K_D$ .

A razão dos picos catódicos (c) e (a) pode ser expressa pela equação:

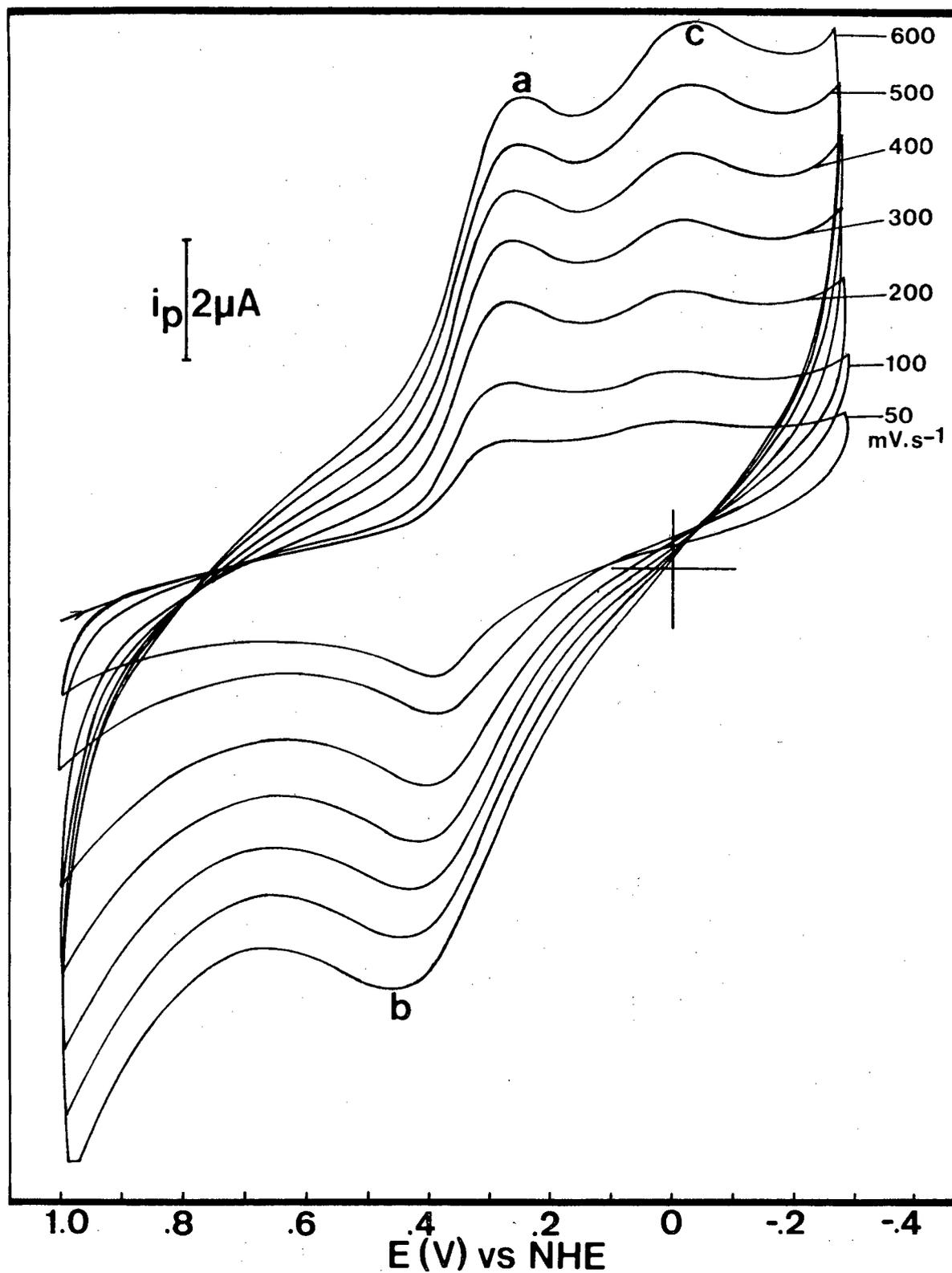


FIGURA (3.22) - Dependência da intensidade da corrente de pico do complexo dimerico  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  (c) em relação as velocidades de varredura. Concentração  $7,4 \cdot 10^{-4}$  M em 0,1 M de  $NaNO_3$  a  $20^\circ C$ .

$$\frac{(i_p)_d}{(i_p)_m} = \frac{C_d(n_d^3 \cdot D_d)^{1/2}}{C_m(n_m^3 \cdot D_m)^{1/2}}$$

onde os índices  $m$  e  $d$  referem-se às formas monômero e dímero do complexo e  $C_d$  e  $C_m$  às concentrações na superfície do eletrodo para as espécies dímera e monômera. Os valores de  $n_d$  e  $n_m$  são 2 e 1 respectivamente. Assumindo que  $D_d$  e  $D_m$  são equivalentes, a Equação (3.32) pode ser simplificada para:

$$(i_p)_d / (i_p)_m = 2,83 C_d / C_m \quad (3.33)$$

Obtivemos  $C_m$  pela equação do balanço total de massa:

$$C_T = C_m + 2 C_d \quad (3.34)$$

onde,  $C_T$  é a concentração total do complexo. Rearranjando a Equação (3.35), obtivemos:

$$(i_p)_d / (i_p)_m = 2,83 C_d / (C_T - 2C_d) \quad (3.35)$$

A partir das equações (3.34) e (3.35) obtivemos o valor das concentrações do monômero e dímero e através da Equação (3.36) o da constante de dimerização ( $K_D$ ):

$$K_D = C_d / C_m^2 \quad (3.36)$$

O valor obtido foi  $K_D = 8,4 (\pm 0,5) \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$

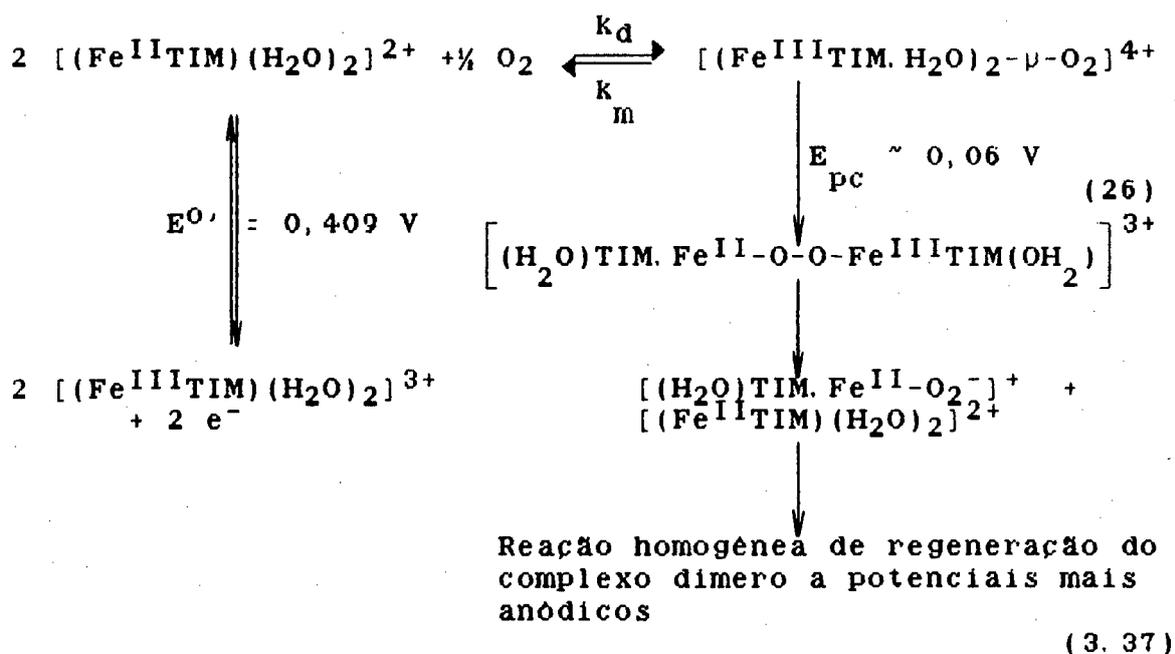
correspondendo a um  $\text{p}K_D = -2,92 (\pm 0,03)$  (24).

(24) - O valor negativo está de acordo com dados da literatura-SCHUGAR, H. J., HUBBARD, A. T., ANSON, F. C. e GRAY, H. B., J. Am. Chem. Soc., 90: 1, 71-77 (1969).

### 3.2.4 - Cálculo das Constantes de Velocidade de formação e decomposição do complexo dimerico.

Com o objetivo de calcular as constantes de velocidade para a formação e decomposição do complexo dimerico foram obtidos voltamogramas a vários pH's e a várias velocidades de varredura (Figura 3.22- Tabela 3.16).

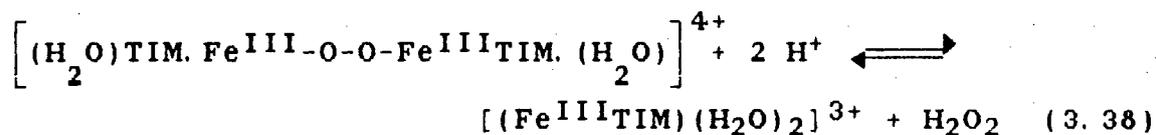
Os dados de voltametria ciclica se referem a uma reação química homogênea acoplada a uma reação eletroquímica (Esquema 3.37), muito úteis para se determinar parâmetros cinéticos (22, 25), como a constante de velocidade para a formação e decomposição do dimerico (Equação 3.31).



(25) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., Anal. Chem., 36: 4, 706-723 (1964).

(26) - Esta espécie se decompõe rapidamente não sendo possível ser detectada mesmo a altas velocidades de varredura.

Em meio ácido(27) temos:



A constante de dimerização ( $K_D$ ) pode ser expressa por:

$$K_D = \frac{k_d}{k_m} \quad (3.39)$$

As constantes de velocidade  $k_d$  e  $k_m$  foram determinadas a partir de uma série de voltamogramas obtidos a pH 4,22, através da Equação de Randles-Sevcik (Equação 3.28). Um exemplo dos cálculos realizados é dado a seguir.

$$i_d = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

onde:

- Coeficiente de Difusão (D) =  $3,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- Area do Eletrodo (A) =  $5,57 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ ;
- Velocidade de Varredura (v) =  $0,8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- Concentração do Complexo (C) =  $7,39 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  e
- Número de Elétrons (n) = 1.

O valor obtido para  $i_d$  foi 17,27  $\mu\text{A}$ .

Através da equação empírica obtida por Shain-Nicholson(25):

$$\frac{i_d}{i_k} = \frac{1}{1,02 + 0,471 a^{1/2} \cdot L^{1/2} \cdot K^{-1}} \quad (3.40)$$

(27) - Ver maiores detalhes no Capítulo V.

onde  $i_k = 15,75 \mu\text{A}$  (intensidade de corrente experimental)  
para  $v = 0,8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Sendo que:

$$a = \frac{n F v}{R T} \quad (3.41)$$

temos  $a = 31,67 \text{ s}^{-1}$  que substituindo na Equação (3.40),  
obtivemos o valor de  $L$ .

Sendo:

$$L = k_m + k_d \quad (3.42)$$

obtivemos um sistema de 2 equações com duas variáveis:

$$\begin{cases} L = k_m + k_d \\ K_D = k_d / k_m \end{cases}$$

Tabela (3.XVI) - Parâmetros para os cálculos das constantes de velocidade de formação e decomposição do complexo dímero a pH 4,22,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1 \text{ M NaNO}_3$ .

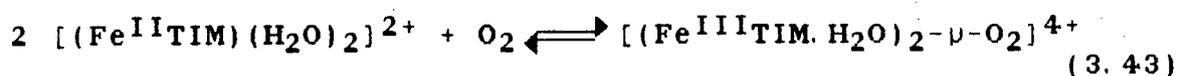
$v (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	$i_d (\mu\text{A})$	$i_k (\mu\text{A})$	$a (\text{s}^{-1})$	$L (\text{s} \cdot \text{M}^{-2})$	$k_m (\text{s}^{-1})$	$k_d (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1,600	24,42	23,50	63,34	18,88	0,0226	18,871
1,500	23,64	22,63	59,38	33,01	0,0395	32,983
1,400	22,84	21,75	55,42	52,64	0,0630	52,605
1,300	22,01	21,00	51,47	48,54	0,0581	48,514
1,200	21,15	19,88	47,51	127,1	0,152	126,920
1,100	20,25	18,88	43,55	202,8	0,243	202,488
1,000	19,31	18,00	39,59	223,0	0,267	222,695
0,900	18,32	16,88	35,63	381,9	0,457	381,428
0,800	17,27	15,75	31,67	581,3	0,695	580,576
0,700	16,15	14,63	27,71	796,1	0,952	795,171
0,600	14,95	13,38	23,75	1253,7	1,500	1252,167
0,500	13,65	12,00	19,79	2198,9	2,630	2196,05
0,400	12,21	10,50	15,84	4044,2	4,838	4039,73
0,300	10,57	8,75	11,88	9316,5	11,144	9305,24
0,200	8,63	6,75	7,92	26599,7	31,818	26568,03
0,100	6,11	4,63	3,96	71194,8	85,161	71109,44

Para  $K_D = 8,35 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  obtido na seção (3.2.3) e  $L = 5,813 \cdot 10^2$ . Valores das constantes de velocidade para a formação e decomposição do dímero numa velocidade de varredura igual a  $0,8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , foram:  $k_d = 5,806 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (28) e  $k_m = 0,695 \text{ s}^{-1}$ .

Os valores obtidos para diversas velocidades de varredura (Tabela 3.XVI) mostram que a velocidade da decomposição do complexo dímero é muito pequena em relação a decomposição a menores velocidades. Isto indica uma competição entre as reações homogênea e heterogênea. Ou seja, quando a velocidade de varredura é suficientemente alta não permite que muitas moléculas do complexo dímero se dissociem, formando o complexo monômero.

### 3.2.5 - Estequiometria da reação de dimerização.

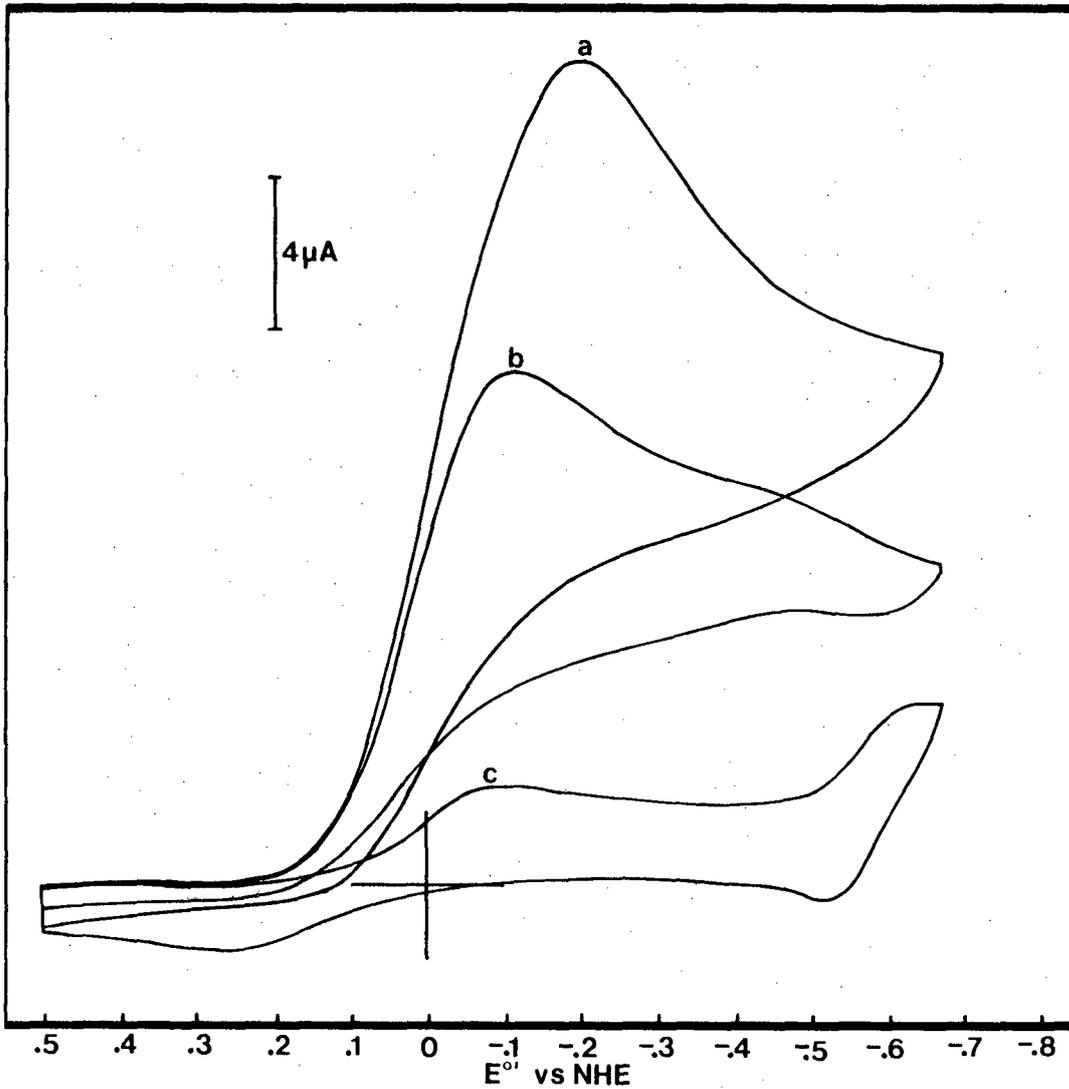
Com o objetivo de determinar a estequiometria da reação de dimerização:



utilizamos a técnica de voltametria cíclica, analogamente a utilizada por Kimura(29). Os experimentos foram realizados a

(28) - A unidade de  $k_d$  é coerente com uma reação de primeira ordem em relação ao complexo  $\text{[(Fe}^{\text{II}}\text{TIM)(H}_2\text{O)}_2\text{]}^{2+}$  e de primeira ordem em relação ao  $\text{O}_2$ . Maiores detalhes ver capítulo V.

(29) - KIMURA, E., KODAMA, M., MACHIDA, R. e ISHIZU, K., *A New Pyridyl-Containing Pentaaza Macrocyclic Ligand. Stabilization in Aqueous Solutions of the Iron (II) Complex and Its Dioxygen Adduct*, Inorg. Chem., 21, 595-602 (1982).



**FIGURA (3.23)** - Onda catalítica da redução do O<sub>2</sub>, onde (a)  $1,356 \cdot 10^{-3}$  M de O<sub>2</sub>; (b)  $8,404 \cdot 10^{-4}$  M de O<sub>2</sub> e (c)  $1,006 \cdot 10^{-3}$  M de  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , em 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e a 20 °C em I = 0,1M de NaNO<sub>3</sub> e em tampão 0,1 M de ftalato (pH = 4,92).

pH's 4,92 e 7,98, considerando a intensidade da corrente de pico ( $i_{pc}$ ) da redução catalítica do  $O_2$  (Figura 3.23).

Primeiramente obteve-se um voltamograma da solução controle saturada de  $O_2$  ( $[O_2] = 1,356 \cdot 10^{-3} M$ <sup>(30)</sup> em 0,10 M de tampão fosfato a pH = 7,98, I = 0,1 M de  $NaNO_3$ , 20°C) que mostrou uma altura de pico igual a 10,73 cm (a) a -0,116V vs. ENH (Figura 3.23).

Com a adição de 0,0102 g do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$  em água, obtivemos uma solução de  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$   $1,006 \cdot 10^{-3} M$  para os 15,08 ml da solução. A altura do pico da redução do  $O_2$  abaixou para 6,65 cm. Após o borbulhamento de  $N_2$  por 30 minutos (tempo suficiente para deaerar a solução de todo o oxigênio não coordenado). O voltamograma cíclico da solução mostrou uma altura da onda igual a 1,15 cm.

A concentração de  $O_2$  absorvido é dada pela relação  $(10,73 - 6,65) / 10,73 \times 1,356 \cdot 10^{-4} = 5,156 \cdot 10^{-4} M$ , já que pela Equação de Randles-Sevcik a intensidade da corrente de pico varia linearmente com a concentração.

Portanto a estequiometria é dada pela razão  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+} / [O_2] = 1,006 \cdot 10^{-3} / 5,156 \cdot 10^{-4}$ , ou seja 1,95. Num experimento similar em tampão 0,1 M de

(30) - LANGE, N. A., Lange's Handbook of Chemistry, Ed. John A. Dean - McGraw Hill Book Co., 13ª Ed., New York (1984).

ftalato (pH 4,92) foi estabelecida também uma razão estequiométrica de 2,12 : 1.

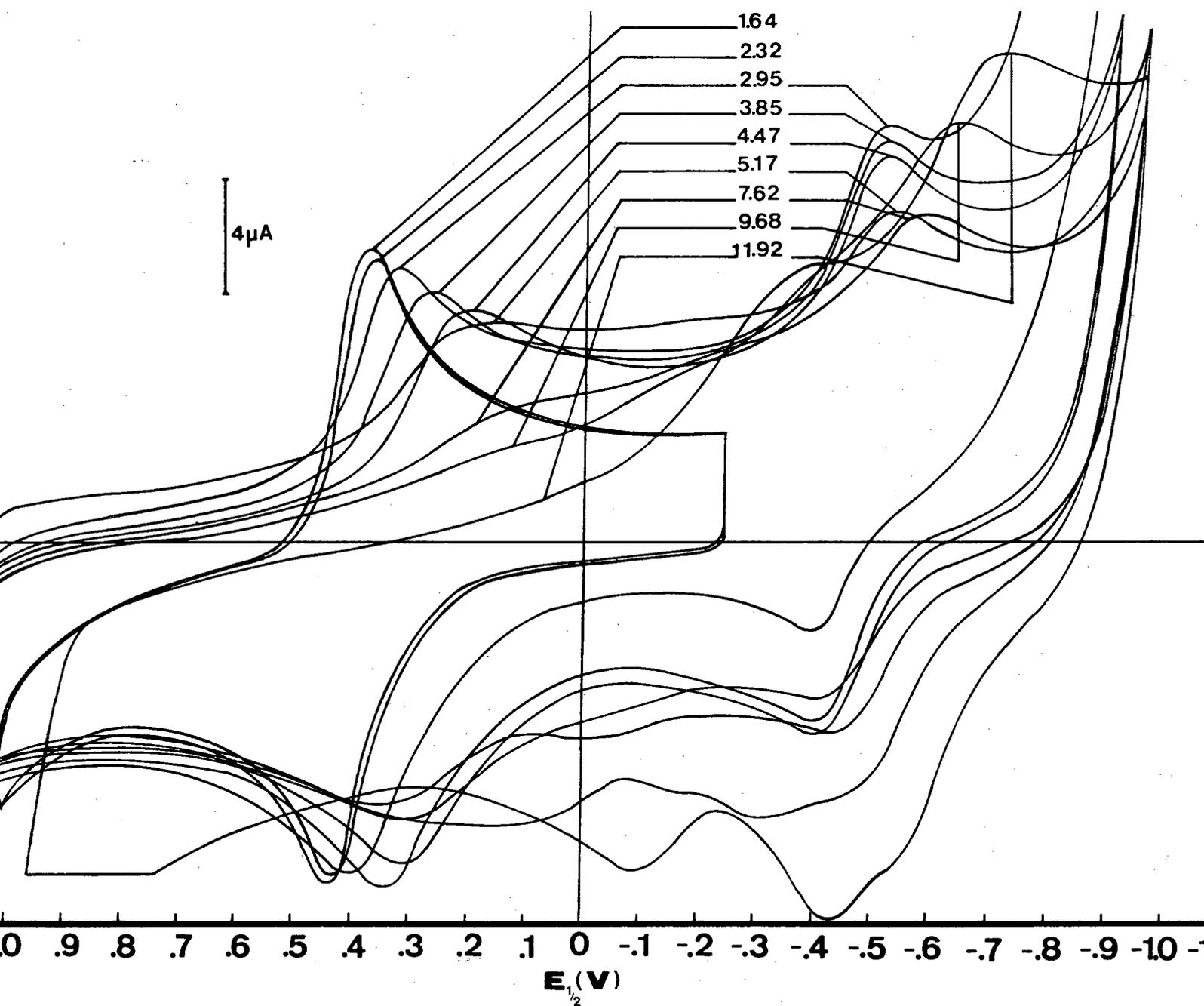
Os resultados da razão Fe(II)/O<sub>2</sub> 1,95:1 e 2,12:1 para os pH's 7,98 e 4,92, respectivamente, demonstraram que houve a formação de um complexo dímero com uma ponte  $\mu$ -peróxido na proporção de dois moles de complexo de Fe(II) para cada mol de O<sub>2</sub>.

### 3.2.6 - Dependência do E<sub>1/2</sub> vs. pH.

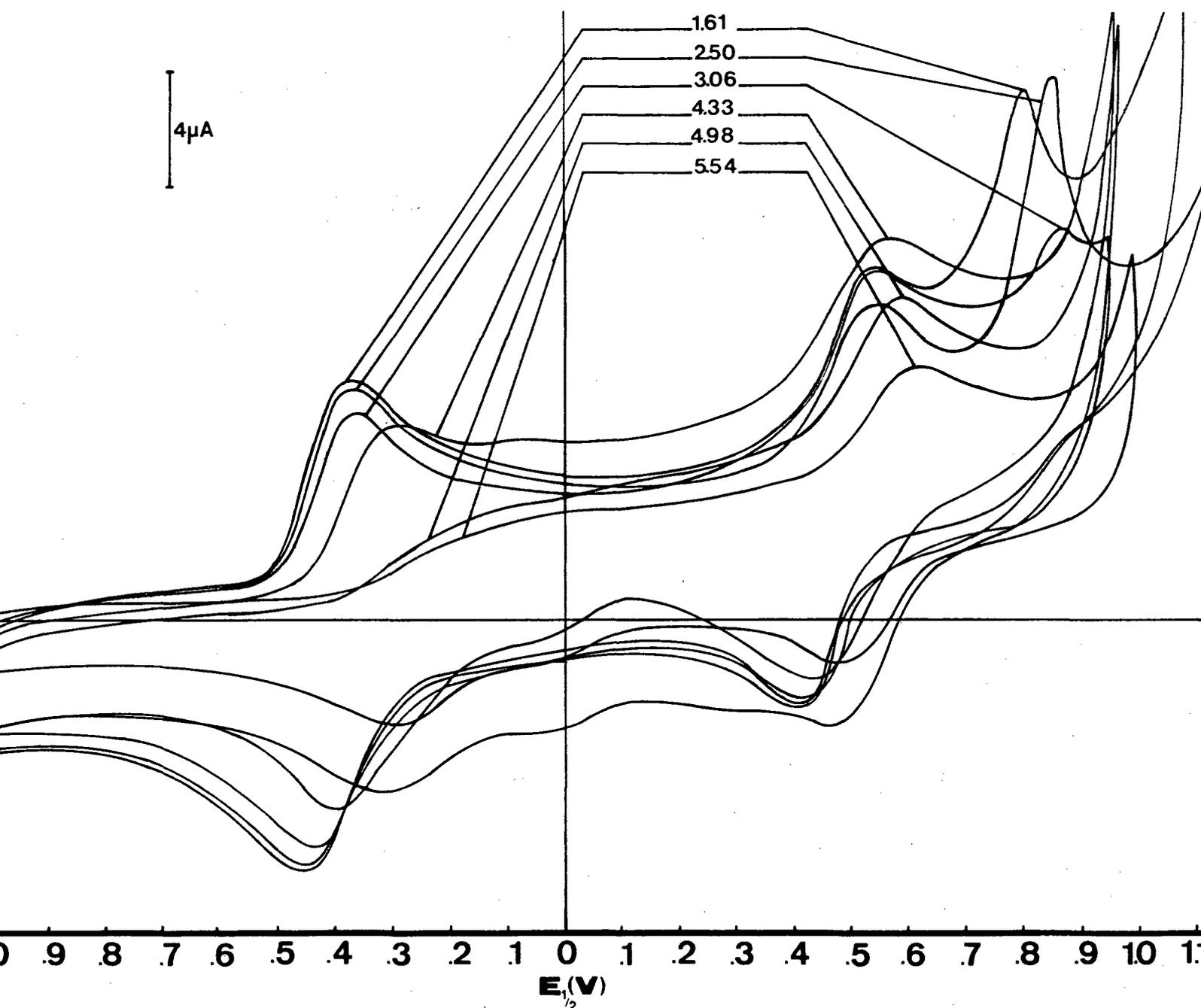
Em solução aquosa dos complexos Fe(II) e Fe(III), observamos em determinadas faixas de pH uma dependência do E<sub>1/2</sub>. Através de titulações ácidas e básicas em 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> e em atmosfera inerte de Argônio determinamos as reações redox dos diferentes acoplamentos. Os resultados selecionados são mostrados nas Tabelas (3. XVII) (3. XVIII) e (3. XVIII-A).

Obtivemos curvas típicas de voltametria cíclica (*i* - *E*) das soluções de Fe(II) e Fe(III) (monômero)/Fe(III) (dímero), a diversas velocidades de varredura e pH's nos limites de potencial de +1,1 a -1,0 Volts vs. ENH (Figs. 3.24 e 3.25).

A potenciais mais negativos surgiu um novo acoplamento pseudo-reversível, tanto nos voltamogramas obtidos da solução de Fe(II) como de Fe(III) (Figs. 3.24 e



A (3.24) - Voltamogramas cíclicos obtidos da solução de  $[(Fe^{II}TlM)(H_2O)_2]^{2+}$ , em 0,1 M de  $NaNO_3$  a velocidade de varredura de 100  $mV s^{-1}$  e a 20% Os potenciais são



RA (3.25) - Voltamogramas cíclicos obtidos da solução de  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ , em 0,1 M de  $NaNO_3$  a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e a  $20^\circ \text{C}$ . A pH 4,33 pode-se observar o pico correspondente à redução do complexo dímérico a  $E = -0,05 \text{ V}$  vs

3. 25). A nova espécie foi confirmada espectroeletoquimicamente<sup>(31)</sup>, comprovando a existência de um acoplamento formal  $\text{Fe(II)/Fe}^{\text{I}}$ , conforme o proposto por Lexa e outros<sup>(32, 33)</sup>.

As demais pequenas ondas que aparecem à altos pH's, tantos nos traçados anódicos como catódicos são devidos ao acoplamento  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  não complexado.

Notamos uma importante característica para o acoplamento  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  em torno de pH 7, onde o valor de  $E^{\circ}_{298} = +0,240 \text{ V vs. ENH}$  está dentro da faixa dos complexos *hemin* biológicos, como a hemoglobina com  $\sim +0,2 \text{ V}$  a pH 7<sup>(34)</sup>, credenciando o complexo em estudo, do ponto de vista eletroquímico, como modelo redox de moléculas biológicas ou de captação de  $\text{O}_2$ .

---

(31) - Ver seção 3. 3.

(32) - KADISH, K.M., LARSON, G., LEXA, D. e MOMENTEAU, M., *Electrochemical and Spectral Characterization of the Reduction Steps of  $\mu$ -Oxo-bis(iron tetraphenylporphyrin) Dimer in Dimethylformamide*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**: 2, 282-288 (1975).

(33) - LEXA, D., MOMENTEAU, M., SAVEANT, J.M. e XU, F., *Redox Properties and Stability of Hydroxy Complexes of Protected Iron (III) and Iron (II) Porphyrins*, *Inorg. Chem.*, **24**, 122-127 (1985).

(34) - PRATT, J.M., *Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry*, C.A. McAuliffe, Ed., Macmillan, London, p.148 (1975).

A) - Titulação Voltamétrica da Solução do Complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ .

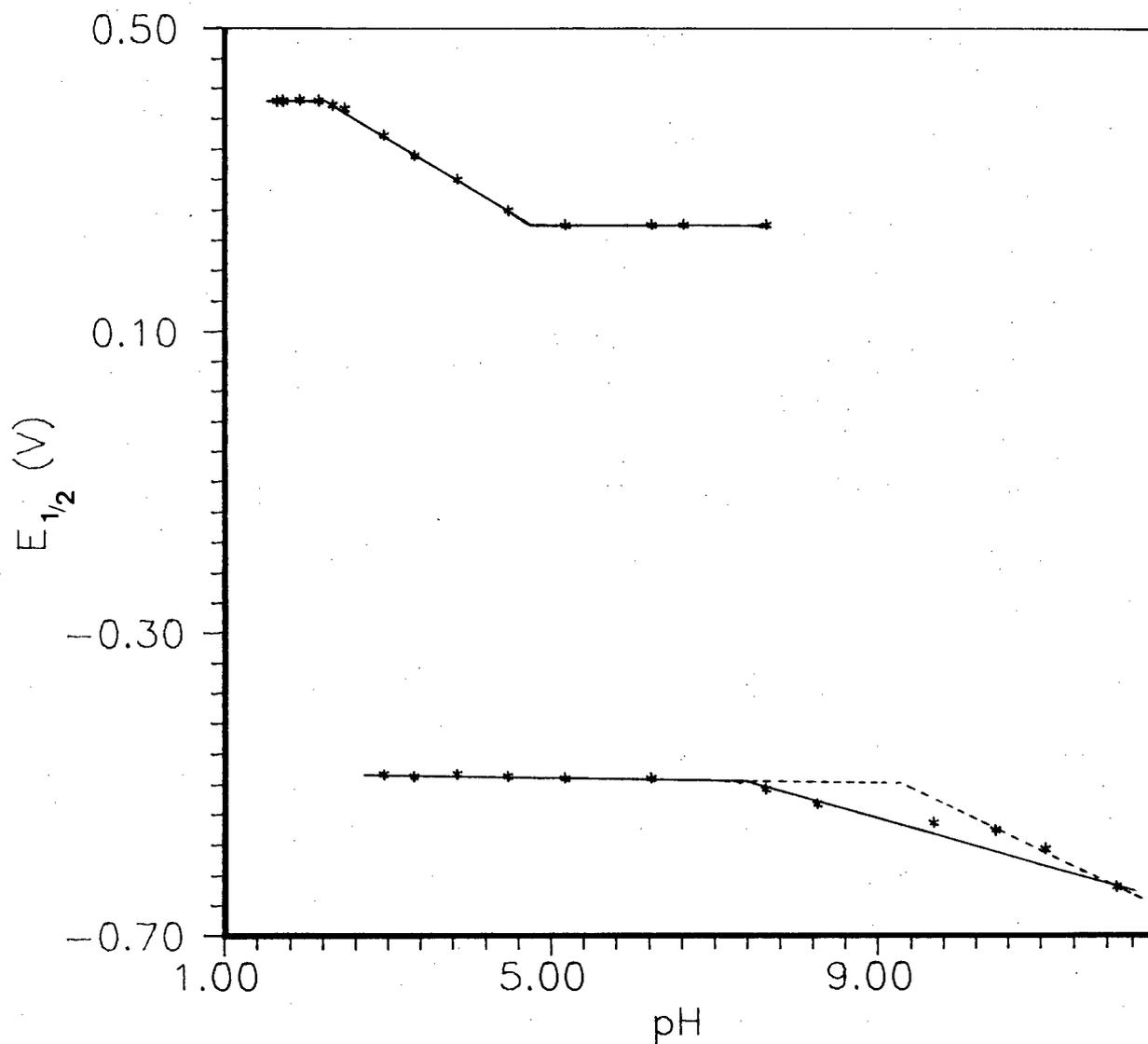
A titulação voltamétrica do complexo de Fe(II) foi realizada em 0,1 M de  $NaNO_3$  na faixa de pH de 1,64 a 12,45. Inicialmente a solução foi acidificada com  $HNO_3$  e titulada com  $KOH$  0,1 N. Os dados são mostrados na Tabela (3. XVII)

a) Acoplamento  $Fe^{III}/Fe^{II}$ .

Observamos três acoplamentos para os estados de oxidação  $Fe^{III}/Fe^{II}$ . No acoplamento (A), o  $E_{1/2}$  permaneceu independente de  $[H^+]$  na faixa de pH 1,64-2,15. O acoplamento (B) mostrou uma dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH entre os pH's 2,15-5,17 e no acoplamento (C) o  $E_{1/2}$  permaneceu independente na faixa de pH 5,17-7,62 (Figura 3. 26).

a. 1) *Acoplamento A:*

Obtivemos os voltamogramas na faixa de pH 1,64-2,15 numa velocidade de varredura de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) se mantiveram afastadas por 60-65 mV, estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron.



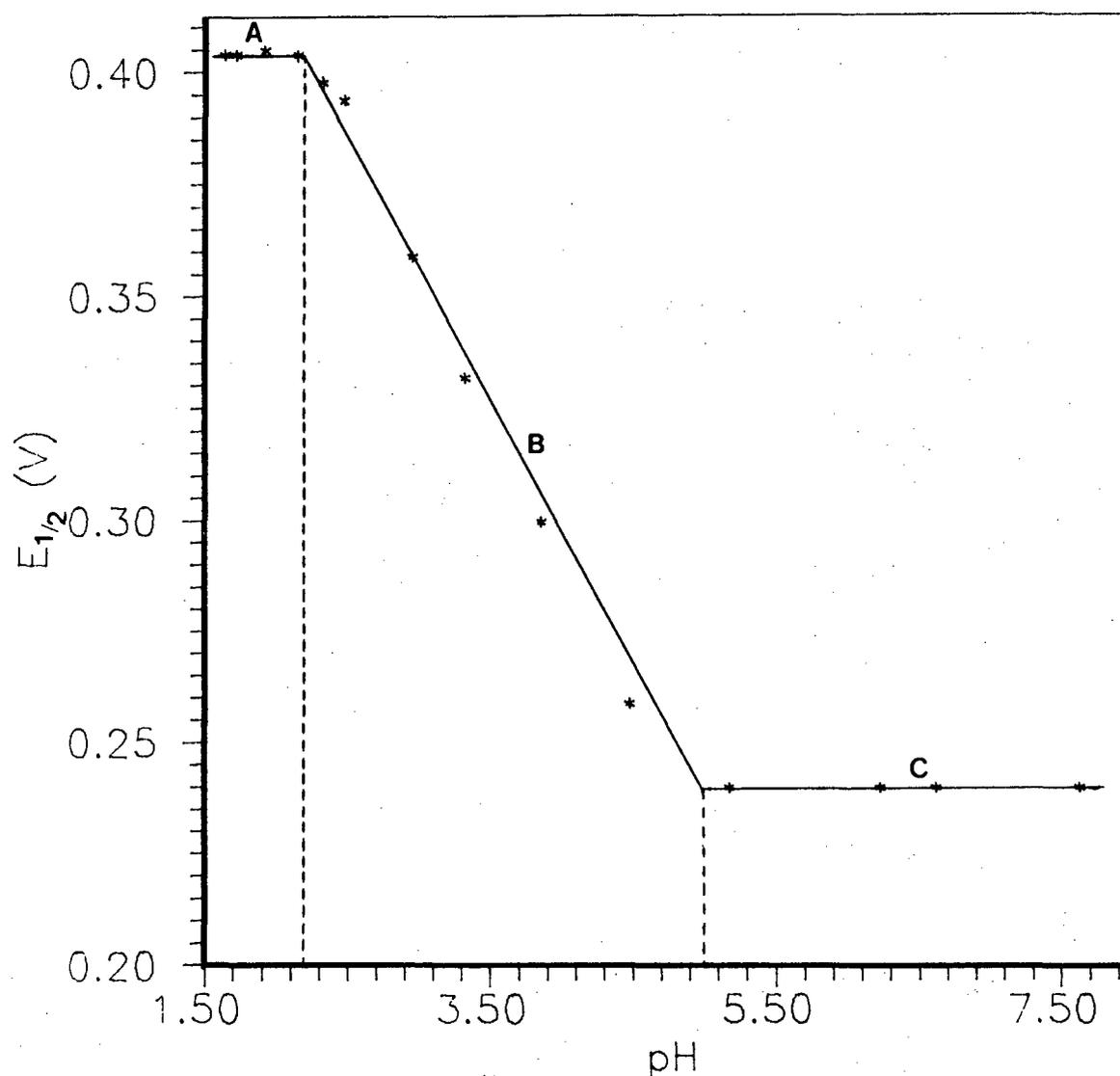
**FIGURA (3.26)** - Gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH na faixa de potencial de +0,50 a -0,70 V, para os voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{II}TlM)(H_2O)_2]^{2+}$ , velocidade de varredura =  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tabela (3. XVII) - Dados de Voltametria Cíclica para a solução do complexo  $[(Fe^{II}TlM)(H_2O)_2]^{2+}$ , sistema  $Fe^{III}/Fe^{II}$  e  $Fe^{II}/Fe^I$  a 298 K e  $I = 0,1$  M de  $NaNO_3$ .

Acop.	pH	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta E_p$ (mV) <sup>b</sup>	$i_{pc}/i_{pa}$ <sup>c</sup>	$m^d$	$n^{o'}$ <sub>298</sub> (V)
A	1,64	0,404	60	1,03	0	0,404
	1,72	0,404	60	1,05	0	0,404
	1,92	0,405	65	1,06	0	0,405
	2,15	0,404	65	1,04	0	0,404
B	2,15	0,404	65	1,04	-	0,530
	2,32	0,398	67	1,02	.6	0,539
	2,47	0,394	65	1,02	.5	0,539
	2,95	0,359	70	1,06	1	0,532
	3,32	0,332	70	1,06	1	0,527
	3,85	0,300	75	1,10	1	0,526
	4,47	0,259	90	1,11	11	0,521
	5,17	0,240	120	2,0	.9	0,543
C	5,17	0,240	120	2,0	0	0,240
	6,22	0,240	140	2,4	0	0,240
	6,61	0,240	155	3,3	0	0,240
	7,62	0,240	185	3,5	0	0,240
D	2,95	-0,486	130	1,36	0	-0,486
	3,32	-0,489	130	1,50	.1	-0,489
	3,85	-0,486	130	1,50	.1	-0,486
	4,47	-0,489	135	1,22	0	-0,489
	5,17	-0,491	140	1,21	0	-0,491
	6,22	-0,491	160	1,00	0	-0,491
E	7,62	-0,506	170	-	.5	-0,059
	8,25	-0,526*	170*	-	.5	-0,043
	9,68	-0,551*	170*	-	.4	-0,016
	10,44	-0,561*	170*	-	.3	0,051
	11,06	-0,586*	170*	-	.4	0,062
	11,92	-0,636*	170*	-	.5	0,063
E1	10,44	-0,561*	170*	-	.9	0,051
	11,06	-0,586*	170*	-	.7	0,062
	11,92	-0,636*	170*	-	.9	0,063

(\*) - Valores de  $E_{1/2}$  e  $\Delta E_p$  estimados.

(a)-Versus ENH; (b)-a velocidade de varredura de  $100 \text{ mV. s}^{-1}$ ;  
(c)-Razão entre as intensidades das correntes de pico;  
(d)-Nº de prótons, calculados pela equação (1.21).



**FIGURA (3.26-A)** - Gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH para os acoplamentos  $Fe^{III}/Fe^{II}$ , (voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ ; velocidade de varredura =  $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

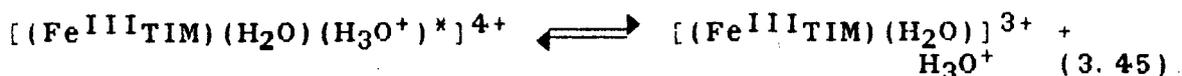
Obtivemos os valores de  $E^{0',298}$  (Tabela 3. XVII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{1/2}$ , cuja média igual 0,404 ( $\pm$  0,005) V, está em ótima concordância com o valor obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação (1.17) simplificada<sup>(36)</sup> (Figura 3.26-A), igual a 0,404 ( $\pm$  0,005) V (Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a 0 está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a zero do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.26-A).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e nenhum próton na reação do eletrodo nesta faixa de pH, pudemos propor o seguinte processo redox:



Ambas as espécies de Fe(III) e Fe(II) podem ser expressas em sua forma pentacoordenada<sup>(22)</sup> devido ao equilíbrio estar bastante deslocado para a protonação de uma das moléculas de água coordenadas na posição axial nesta faixa de pH:



(\*)-Ion hidroxônio não coordenado.

(35) -  $E^{0',298} = E_{1/2} + 0,059 (m/n) \text{ pH}$ .

(36) -  $E_{1/2} = E^{0',298} - 0,059 (m/n) \text{ pH}$ .

(37) -  $m = (n/0,059) \cdot (\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH})$ .

a. 2) *Acoplamento B:*

Obtivemos os voltamogramas numa velocidade de varredura de  $100 \text{ mV. s}^{-1}$ . Os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) se mantiveram afastadas por 60-75 para os voltamogramas obtidos até pH 3,85 mV, estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron. Uma progressiva irreversibilidade ocorreu a pH's acima de 4 (Figura 3.24).

Obtivemos os valores de  $E^{0'}_{298}$  (Tabela 3. XVII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{1/2}$ , cuja média igual  $0,531 (\pm 0,007) \text{ V}$ , está em ótima concordância com o valor obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup>, (Figura 3.26-A), igual a  $0,532 (\pm 0,008) \text{ V}$  e com o valor teórico  $E^{0'}_{298} = 0,53 (\pm 0,03) \text{ V}$  obtido através da Equação (1.34)<sup>(38)</sup>. Tendo-se o valor de  $(E^{0'}_{298})_{el} = 0,240 \text{ V}$  (Acoplamento C) pudemos calcular pela diferença do valor de  $(E^{0'}_{298})_{total} = 0,532 \text{ V}$  o potencial específico da transferência do próton  $(E^{0'}_{298})_{pr}$ , como sendo  $0,292 \text{ V}$  (Tabela 3. IXX).

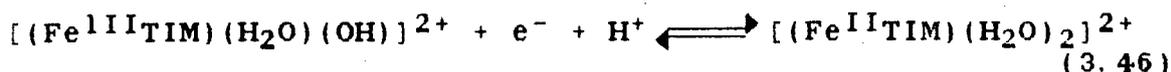
O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a  $0,9 (\pm 0,2)$  está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a  $-0,0587$  do

---


$$(38) - E^{0'}_{298} = (E^{0'}_{298})_{el} + (0,059/n) \text{ pK}_a.$$

gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH, cujo valor teórico é -0,059 para  $m = 1$  e  $n = 1$  (Figura 3.26-A).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e um próton na reação do eletrodo propusemos o seguinte processo redox para o acoplamento B:



#### a.3) Acoplamento C:

Os altos valores de  $\Delta E_p$  (Tabela 3. XVII - Figura 3.24) revelaram uma crescente irreversibilidade do processo voltamétrico acima de pH 5, porém constatamos que na faixa de pH 5,17-7,62, o  $E_{1/2}$  foi independente do pH estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron sem a participação de prótons na reação do eletrodo.

Obtivemos os valores de  $E^{\circ\prime}_{298}$  (Tabela 3. XVII) através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{1/2}$ , cuja média igual 0,240 ( $\pm$  0,005) V, está em ótima concordância com o valor obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação 1.17<sup>(36)</sup>, (Figura 3.26-A), igual a 0,240 ( $\pm$  0,005) V (Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a 0 está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a zero do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.26-A).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e nenhum próton na reação do eletrodo, propusemos o seguinte processo redox para o acoplamento C:



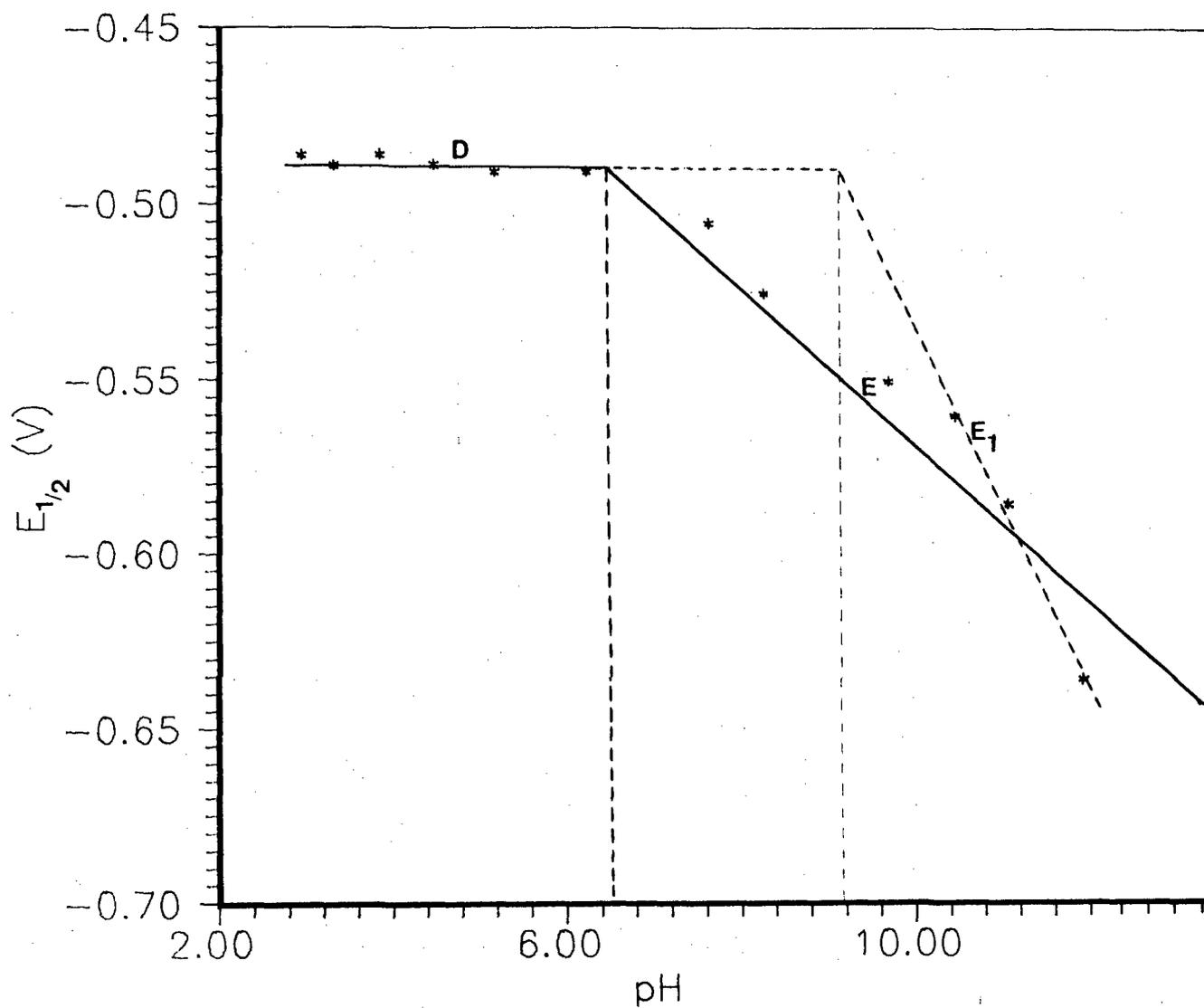
#### b) Acoplamento Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>I</sup>.

Foram observados dois acoplamentos para os estados de oxidação Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>I</sup>. O primeiro (D), revelou um E<sub>1/2</sub> não dependente de [H<sup>+</sup>] na faixa de pH 2,95-6,22. O acoplamento (E) mostrou uma dependência do E<sub>1/2</sub> vs. pH na faixa de 7,62-11,92 (Figura 3.26).

##### b.1) *Acoplamento D:*

Obtivemos os voltamogramas na faixa de pH 2,95-6,22, numa velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>. Os potenciais de pico catódico e anódico (ΔE<sub>p</sub>) se mantiveram afastadas por cerca de 140 mV, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron.

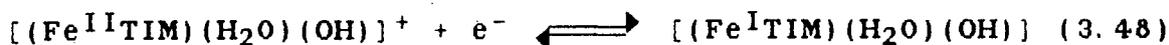
Obtivemos os valores de E<sup>0'</sup><sub>298</sub> (Tabela 3. XVII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada E<sub>1/2</sub>, cuja média igual -0,489 (± 0,005) V, está em ótima concordância com o valor obtido do plote E<sub>1/2</sub> vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.26-B), igual a -0,482 (± 0,005) V (Tabela 3. IXX).



**FIGURA (3.26-B)** - Gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH para os acoplamentos  $Fe^{II}/Fe^I$ , dos voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ , velocidade de varredura =  $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ .

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a 0 está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a -0,00148 do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.26-B).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e nenhum próton na reação do eletrodo, propusemos o seguinte processo redox para o acoplamento D:



#### b.2) Acoplamento E:

O  $\Delta E_p$  foi estimado em 170 mV para os voltamogramas obtidos acima do pH 7,62 num processo pseudo-reversível (Figura 3.24).

Obtivemos os valores de  $E^{0'}_{298}$  (Tabela 3. XVII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{1/2}$ , cuja média igual +0,02 ( $\pm 0,05$ ) V, não esteve em concordância com os valores -0,30 ( $\pm 0,01$ ) V, obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.26-B), ou com o teórico  $E^{0'}_{298} = +0,22$  ( $\pm 0,03$ ) V, obtido pela Equação (1.34)<sup>(38)</sup> (Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a 0,4 ( $\pm 0,1$ ), não caracterizou a transferência de 1 próton. A mesma conclusão foi obtida

considerando a inclinação da reta igual a  $-0.0268$  do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$ , a qual esteve distante do valor teórico de  $0,059$  da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.26-B).

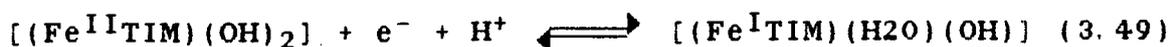
Devido a inconsistência dos valores acima, consideramos os três últimos pontos do acoplamento anterior, denominando-o de acoplamento E1.

### b. 3) Acoplamento E1:

Obtivemos os valores de  $E^{0'}_{298}$  (Tabela 3. XVII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> considerando os valores dos  $E_{1/2}$ 's dos pH's: 10,44, 11,06 e 11,92, cuja média igual  $+0,058$  ( $\pm 0,007$ ) V, está em razoável concordância com o valor igual a  $-0,025$  ( $\pm 0,005$ ) V obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.26-B) (Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a  $0,8$  ( $\pm 0,2$ ) está em concordância com a inclinação da reta igual a  $-0.0511$  do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.26-B).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e um próton na reação do eletrodo propomos o seguinte processo redox para o acoplamento E1:



B) - Titulação Voltamétrica da Solução do Complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2]^{4+}$ .

Os voltamogramas obtidos até pH 4 da solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2]^{4+}$ , mostraram uma reversibilidade do acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ . Os traçados voltamétricos exibiram duas ondas reversíveis de um elétron, atribuídos aos acoplamentos  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  (monômero) com  $E^{0'}_{298} = +0,409$  V vs. ENH e  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$  com  $E^{0'}_{298} = -0,482$  V vs. ENH. Uma terceira onda (irreversível) apareceu a um potencial de pico ( $E_{\text{pc}}$ ) em torno de  $-0,870$  V vs. ENH, correspondente ao acoplamento  $[\text{FeI}]^+ / [\text{Fe} \cdot]$  (39), coerentes com os obtidos por Lexa e outros (33) para complexos ferro-porfirínicos (Figura 3.25).

O aparecimento de dois picos catódicos a potenciais positivos nos voltamogramas acima de pH 4, são explicados por Forshey e Kuwana (22) e trabalhos por eles citados, onde discutem a existência de duas ondas nos voltamogramas obtidos da solução de um complexo Ferro-porfirínico, onde ocorre uma redução de um elétron para a espécie dímera. Em voltamogramas do complexo dímero, a segunda onda (no sentido catódico) tem um potencial de pico ( $E_{\text{pc}}$ ),  $\sim 230$  mV mais negativo que o  $E_{\text{pc}}$  da primeira, atribuída à redução do monômero.

---

(39) - Nos casos onde há a formação de ânions radicais de Ferro<sup>I</sup>, devem ser evitados solventes com caráter eletrofilico (Ex.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) em voltametria cíclica, pois podem reagir com os mesmos, o que complicaria a interpretação eletroquímica do complexo (4).

Tabela (3. XVIII) - Dados de V. C. para a solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2-\nu\text{-O}_2)]^{4+}$ , sistema  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  monômero e  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  dímero a 298 K e  $I = 0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

Acop.	pH	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta E_p$ (mV) <sup>b</sup>	$i_{pc}/i_{pa}$ <sup>c</sup>	$m^d$	$E^{0',298}$ (V)
A	1,61	+0,409	70	1,03	0	+0,409
	1,72	+0,409	70	1,09	0	+0,409
	2,04	+0,409	70	1,01	0	+0,409
	2,50	+0,409	75	1,01	0	+0,409
B	2,50	+0,409	75	1,01	.9	+0,556
	3,06	+0,394	75	1,02	1	+0,573
	3,50	+0,379	90	1,04	1	+0,584
	4,04	+0,347	95	1,08	1	+0,584
	4,05	+0,347	95	1,15	0	+0,347#
	4,07	+0,347	95	1,40	0	+0,347#
	4,22	+0,344	95	1,60	0	+0,344#
	4,25	+0,344	100	1,80	0	+0,344#
	4,33	+0,344	110	1,72	0	+0,344#
	4,35	+0,344	140	1,70	0	+0,344#
	4,56	+0,344*	60*	-	0	+0,344#
	4,64	+0,319*	60*	-	1	+0,591
	4,69	+0,299*	60*	-	11	+0,574
	4,98	+0,284*	60*	-	12	+0,576
	5,01	+0,279*	60*	-	11	+0,573
	5,11	+0,274*	60*	-	12	+0,573
	5,15	+0,274*	60*	-	13	+0,576
5,54	+0,250*	60*	-	.9	+0,575	
C	4,04	+0,024**	60*	-	21	-0,467*
	4,22	+0,054**	60*	-	28	-0,519*
	4,25	+0,064**	60*	-	23	-0,541*
	4,33	+0,069**	60*	-	24	-0,550*
	4,64	+0,094**	60*	-	2	-0,608*
	4,69	+0,104**	60*	-	21	-0,624*
D	4,69	+0,104**	60*	-	-	+0,134*
	4,98	+0,104**	60*	-	-	+0,134*
	5,01	+0,104**	60*	-	-	+0,134*

(#) - Valores de  $E^{0',298}$  excluídos da média.

(\*) - Valores de  $E_{1/2}$  e  $\Delta E_p$  e  $E^{0',298}$  estimados.

(\*\*) - Valores de  $E_{pc}$ .

(a)-Versus ENH; (b)-à velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

(c)-Razão entre as intensidades das correntes de pico;

(d)-Nº de prótons, calculados pela equação (1.21).

Tabela (3. XVIII-A) - Dados de Voltametria Ciclica obtidos a partir da solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2)]^{4+}$  (acoplamentos  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$  e  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^0$ ) a 298 K e  $I = 0,1$  M de  $\text{NaNO}_3$ .

Acop.	pH	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta E_p$ (mV) <sup>b</sup>	$i_{pc}/i_{pa}$ <sup>c</sup>	m <sup>d</sup>	$E^{0',298}$ (V)
E	2,25	-0,484	130	2,32	-	-
	2,67	-0,484	130	2,24	-	-
	2,90	-0,484	130	2,21	-	-
	3,19	-0,484	130	2,17	-	-
	3,38	-0,484	130	1,67	-	-
	3,87	-0,484	130	1,55	-	-
	4,05	-0,501	100	0,94	-	-
	4,33	-0,534	135	0,94	-	-
	4,64	-0,544	135	0,94	-	-
	5,03	-0,544	140	0,92	-	-
	5,50	-0,544	135	0,92	-	-
	5,98	-0,546	125	0,91	-	-
	6,51	-0,569	115	0,94	-	-
	7,08	-0,584	105	0,94	-	-
	7,89	-0,589	125	1,03	-	-
	9,07	-0,589	125	0,86	-	-
10,14	-0,604	105	1,04	-	-	
11,00	-0,629	95	0,96	-	-	
11,55	-0,639	95	0,87	-	-	
F	1,61	-0,796**	60*	-	.8	-0,672*
	2,04	-0,816**	60*	-	.8	-0,666*
	2,50	-0,836**	60*	-	.8	-0,659*
	3,06	-0,861**	60*	-	.8	-0,652*
	3,15	-0,871**	60*	-	-	-0,656*

(\*) - Valores de  $E_{1/2}$  e  $\Delta E_p$  e  $E^{0',298}$  estimados.

(\*\*) - Valores de  $E_{pc}$ .

(a) - Versus ENH; (b) - à velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

(c) - Razão entre as intensidades das correntes de pico;

(d) - N° de prótons, calculados pela equação (1.21).

Os valores de  $\Delta E_p$  foram próximos ao valor esperado para uma redução reversível de um elétron do complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ . Acima de pH 3 os valores de  $\Delta E_p$  aumentaram gradativamente até a irreversibilidade a pH ~4, 5.

A titulação voltamétrica do complexo de Fe(III) foi realizada em 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> com HNO<sub>3</sub> 0,1 N. Os dados são mostrados na Tabela (3.VIII e 3.XVIII-A).

a) Acoplamento Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> (MONÓMERO).

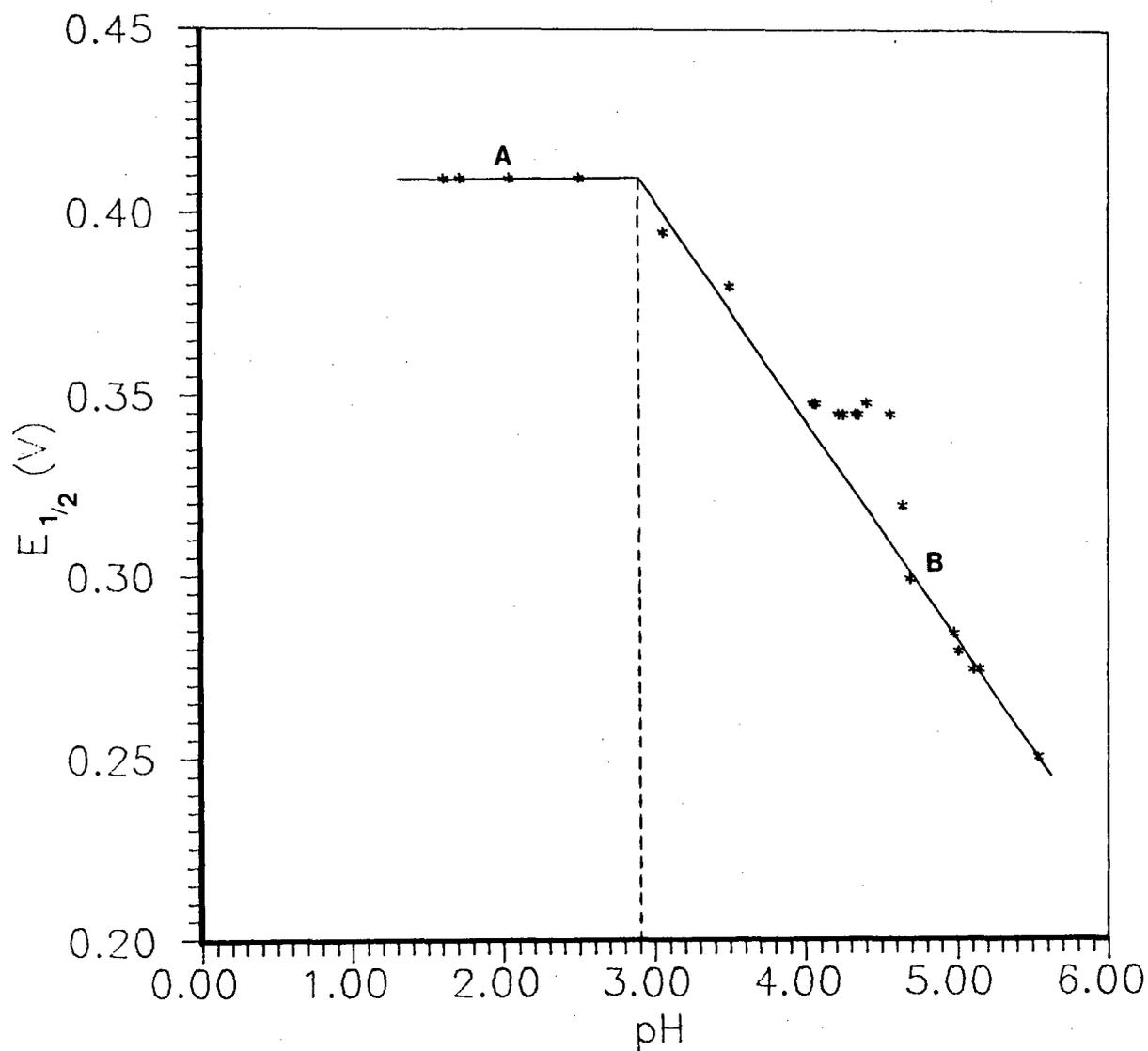
Foram observados dois acoplamentos para os estados de oxidação Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> monômero. O E<sub>1/2</sub> do acoplamento (A), na faixa de pH 1,61-2,50, permaneceu independente de [H<sup>+</sup>], enquanto o acoplamento (B) mostrou uma dependência do E<sub>1/2</sub> vs. pH na faixa de 2,50-5,54 (Figura 3.27).

a. 1) *Acoplamento A:*

Obtivemos os voltamogramas entre pH 1,61-2,50 numa velocidade de varredura de 100 mV. s<sup>-1</sup>. As potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) se mantiveram afastadas por 70-75 mV estabelecendo-se um processo reversível de transferência de um elétron (Figura 3.25).

Obtivemos os valores de E<sup>0'</sup><sub>298</sub> (Tabela 3.XVIII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada E<sub>1/2</sub>, cuja média igual +0,409 (± 0,005) V, está em ótima concordância com o valor igual a +0,409 (± 0,005) V, obtido do plote E<sub>1/2</sub> vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.27), (Tabela 3.IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a zero está em ótima



**FIGURA (3.27)** - Gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH, para os acoplamentos  $Fe^{III}/Fe^{II}$  (monômero) dos voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}/[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\nu-O_2]^{4+}$ . Os pontos fora da reta, formando um pequeno patamar, podem ser devido a adsorção do complexo na superfície do eletrodo nesta faixa restrita de pH.

concordância com a inclinação da reta igual a zero do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.27).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e nenhum próton na reação do eletrodo pudemos propor a seguinte reação de equilíbrio:



onde a espécie pentacoordenada é originada do equilíbrio:



(\*)-Íon hidroxônio não coordenado.

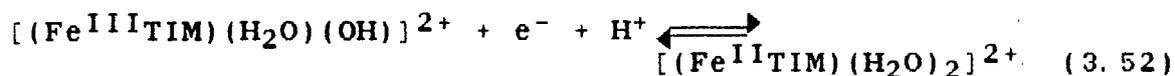
#### a. 2) Acoplamento B:

Os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) se mantiveram afastadas por 75-140 mV para os voltamogramas obtidos entre pH 2,50-4,35 numa velocidade de varredura de 100 mV. s<sup>-1</sup>, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível que passou a praticamente irreversível na faixa de pH 4,56-5,54 (Figura 3.25)

Obtivemos os valores de  $E^{0',298}$  (Tabela 3. XVIII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{1/2}$ , cuja média igual +0,576 ( $\pm$  0,009) V, está em ótima concordância tanto com o valor igual a +0,588 ( $\pm$  0,006) V, obtido do plote  $E_{1/2}$  vs. pH da Equação (1.17)<sup>(36)</sup> (Figura 3.27), como com o valor teórico de  $E^{0',298} = 0,577$  V obtido pela Equação (1.34)<sup>(38)</sup> (Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a 0,8 ( $\pm 0,2$ ) está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a -0,0608 do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH para  $m = 1$  e  $n = 1$  (Figura 3.27).

Considerando o envolvimento de um elétron e um próton na reação do eletrodo pudemos propor a seguinte reação de equilíbrio:



#### b) Acoplamento $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (DÍMERO).

Foram observados dois acoplamentos para os estados de oxidação  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  do complexo dímero. O acoplamento (C), na faixa de pH 4,04-4,69, mostrou uma dependência invertida do  $E_{1/2}$  vs. pH, ou seja, revelou um  $E_{1/2}$  crescente com a elevação do pH (Figura 3.25). O  $E_{1/2}$  do acoplamento (D) permaneceu independente de  $[\text{H}^+]$  na faixa de pH 4,69-5,01.

Nos acoplamentos (C) e (D) foram observados somente a corrente de pico catódica (Figura 3.25), devido a irreversibilidade do processo de redução do complexo dímero o qual se decompõe no monômero  $\text{Fe}(\text{II})$ <sup>(40)</sup>. O valor de  $E^{0'}_{298}$

---

(40) - Maiores detalhes são apresentados e discutidos no Capítulo IV.

foi estimado considerando-se um  $\Delta E_p$  teórico de 60 mV (Tabela 3. XVIII e 3. XVIII-A).

b. 1) *Acoplamento C.*

Obtivemos os valores de  $E^{0'}_{298}$  (Tabela 3. XVIII), através da Equação (1.18)<sup>(35)</sup> para cada  $E_{pc}$ , cuja média igual  $-0,52 (\pm 0,06)$  V, está em razoável concordância com o valor igual a  $-0,434 (\pm 0,006)$  V, obtido do plote  $E_{pc}$  vs. pH da Equação (3.53) (Figura 3.28 - Tabela 3. IXX).

$$E_{pc} = (E^{0'}_{298} - 29,5) - 0,059 \left(\frac{m}{n}\right) \text{ pH.} \quad (3.53)$$

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21)<sup>(37)</sup>, cuja média igual a  $2,3 (\pm 0,3)$  está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a  $+0,115$  do gráfico  $E_{pc}$  vs. pH, coerente com o valor da inclinação igual a  $0,116$  da Equação (3.53) para  $m = 2$  e  $n = 1$  (Figura 3.28).

b. 2) *Acoplamento D:*

Estimamos os valores de  $E^{0'}_{298}$  (Tabela 3. XVIII), para cada  $E_{pc}$ , cuja média igual  $+0,134 (\pm 0,005)$  V, está em ótima concordância com o valor igual a  $+0,134 (\pm 0,005)$  V,

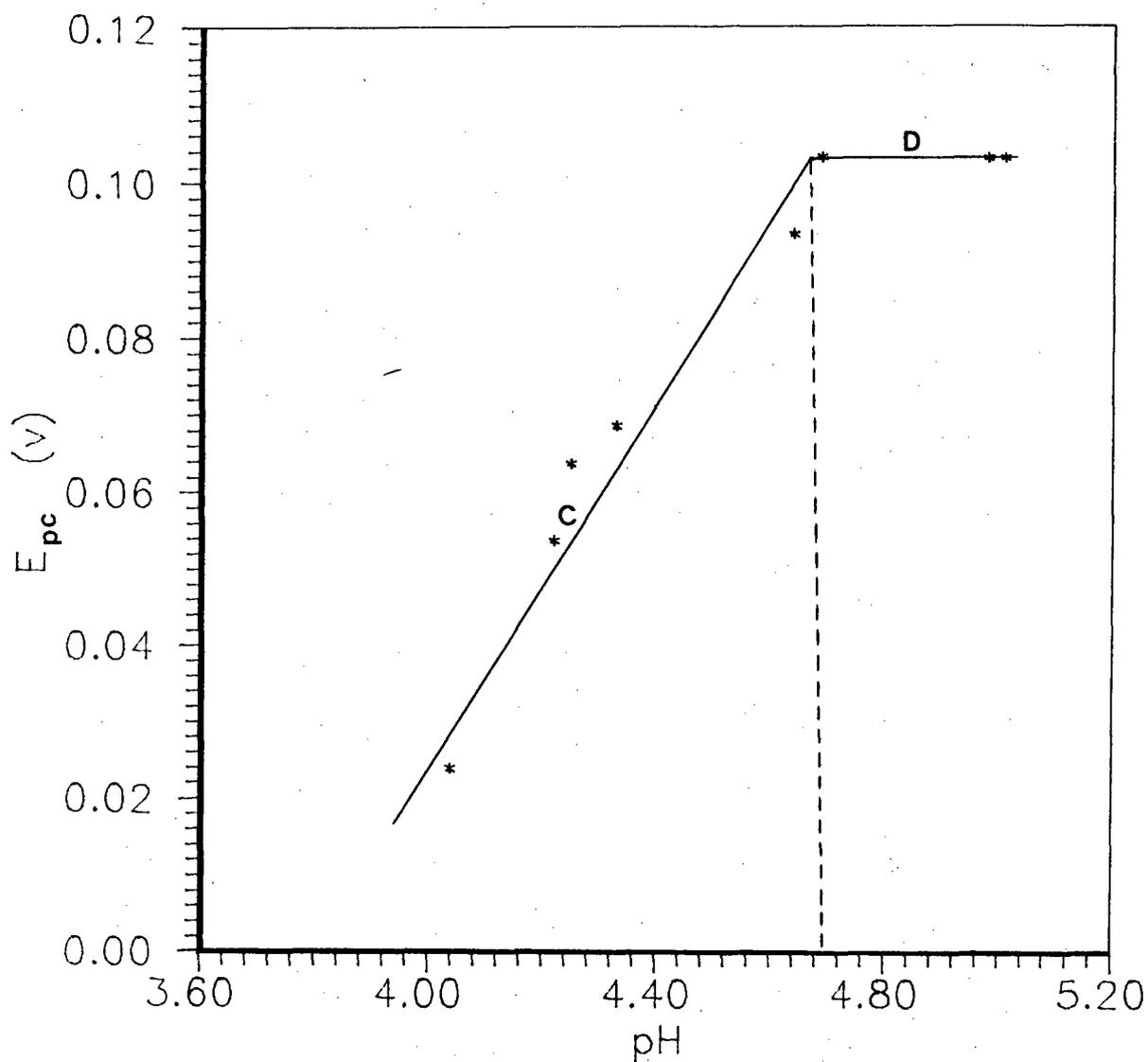


FIGURA (3.28) - Gráfico da dependência do  $E_{pc}$  vs. pH, para os acoplamentos  $Fe^{III}/Fe^{II}$  (Dímero) dos voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}/[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ .

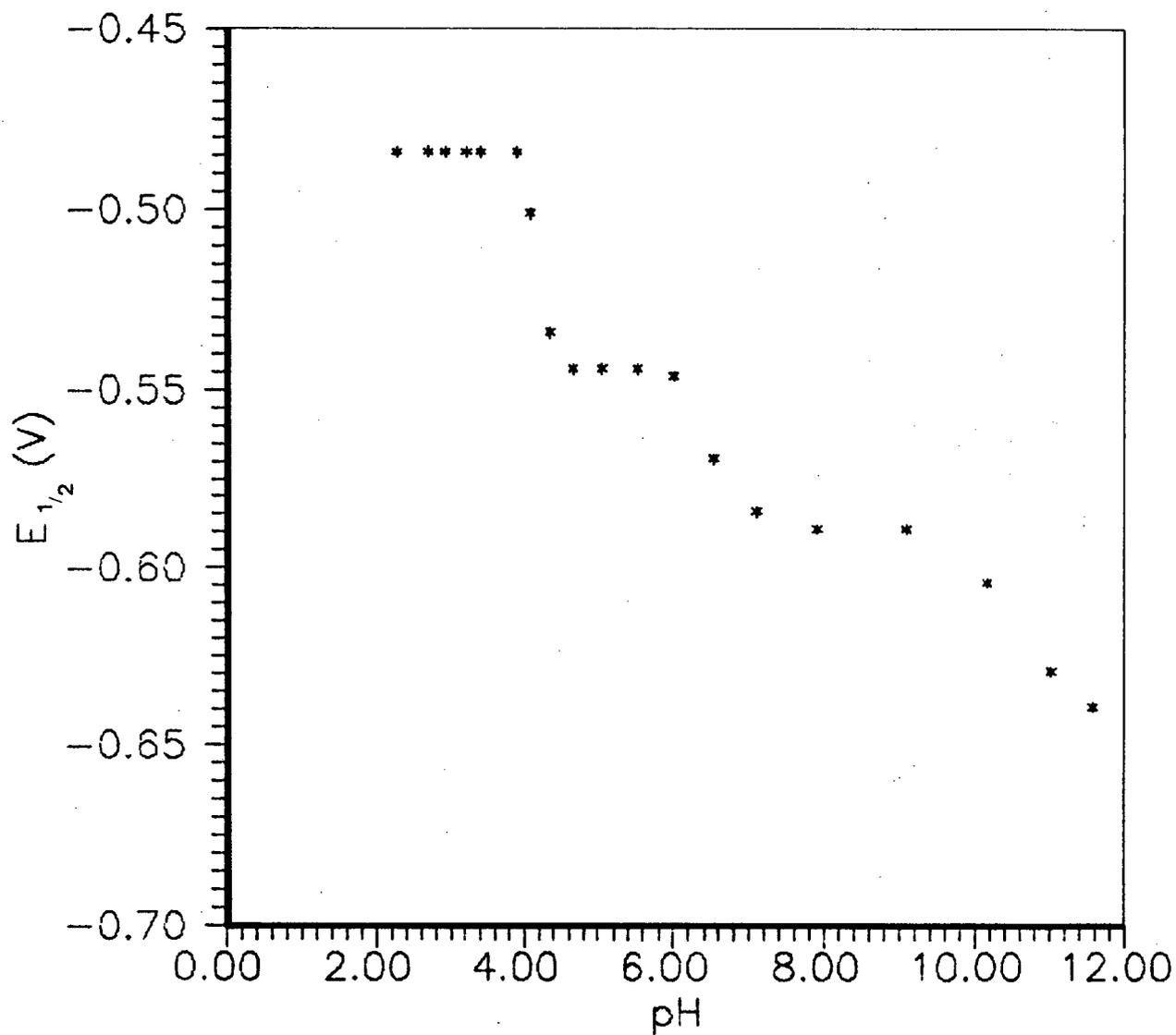


FIGURA (3.29) - Gráfico da dependência do  $E_{1/2}$  vs. pH, para os acoplamentos  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$  dos voltamogramas obtidos da solução de  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}/[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ .

obtido do plote  $E_{pc}$  vs. pH da Equação (3.53) (Figura 3.28 - Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21) (37), cuja média igual a zero está em ótima concordância com a inclinação da reta igual a zero do gráfico  $E_{pc}$  vs. pH, para  $m = 0$  e  $n = 1$  (Figura 3.28).

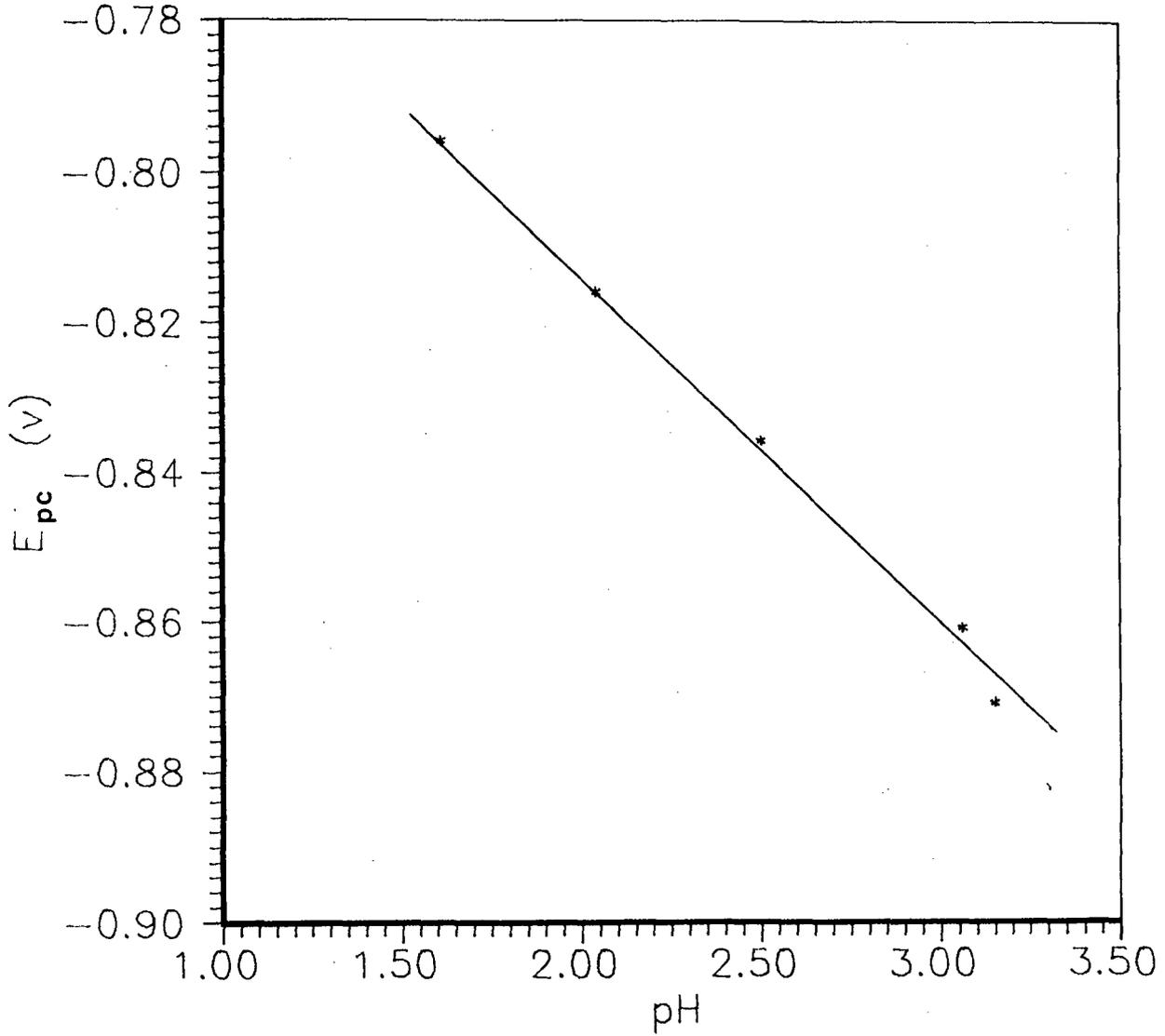
A reação heterogênea do processo redox é discutida mais detalhadamente no Capítulo IV.

#### c) Acoplamento $Fe^{II}/Fe^I$ .

Os dados obtidos para acoplamento E são mostrados na Tabela (3. XVIII-A) e Figura (3.29). Os valores das inclinações da reta situadas entre os patamares (independência do  $E_{1/2}$  vs. pH) não mostraram boa concordância com o parâmetro 0,059 de Nernst, porém os valores de  $E^{0,298}$  estão em razoável concordância com os obtidos a partir da solução de Fe(II).

#### d) Acoplamento $Fe^I/Fe^0$ .

A potenciais em torno de -0,8 V vs. ENH foi observado uma onda catódica irreversível, relacionada ao



**FIGURA (3.30)** - Gráfico da dependência do  $E_{pc}$  vs. pH, para o acoplamento  $Fe^I/Fe^I$  dos voltamogramas obtidos da solução de  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}/[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\nu-O_2]^{4+}$ .

acoplamento  $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}$  (Figura 3.25), onde o  $E_{\text{pc}}$  se mostrou dependente do pH (Figura 3.30).

#### d. 1) *Acoplamento F.*

A presença somente do pico catódico na faixa de  $E_{\text{pc}}$  -0,8 a -0,9 V, foi devido a irreversibilidade do processo de redução do complexo  $\text{Fe}^{\text{I}}$ . Para fins de se estimar o valor de  $E^{0'}_{298}$ , foi considerado um  $\Delta E_{\text{p}}$  teórico de 60 mV.

Obtivemos os valores de  $E^{0'}_{298}$  na faixa de pH 1,61-3,15 (Tabela 3. XVIII-A), através da Equação (1.18) (35) para cada  $E_{\text{pc}}$ , cuja média igual -0,690 ( $\pm 0,005$ ) V, está em razoável concordância com o valor igual a -0,661 ( $\pm 0,007$ ) V, obtido do plote  $E_{\text{pc}}$  vs. pH da Equação (3.53) (Figura 3.27 - Tabela 3. IXX).

O número de prótons envolvidos no processo redox foi calculado para cada voltamograma pela Equação (1.21) (37), cuja média igual a 0,8 ( $\pm 0,1$ ) está em boa concordância com a inclinação da reta igual a -0,047 do gráfico  $E_{\text{pc}}$  vs. pH, coerente com o valor da inclinação igual a -0,059 da Equação (3.53) para  $m = 1$  e  $n = 1$  (Figura 3.28).

Considerando o envolvimento de 1 elétron e um próton na reação do eletrodo, propomos a seguinte reação de equilíbrio:

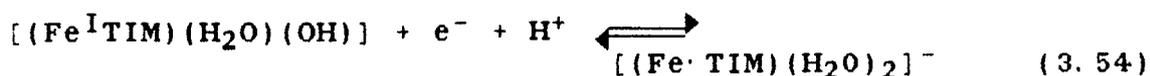


Tabela (3. IXX) - Dados de  $E^{\circ}_{298}$  teórico e experimental e  $\Delta G^{\circ}_{298}$  para os complexos  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  (I) e  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  (II).

Acopl.	Contribuição no $E^{\circ}_{298}$ <sup>a</sup>		$E^{\circ}_{298}$ (V)			$\Delta G^{\circ}_{298}$ (kJ. M <sup>-1</sup> )
	$(E^{\circ}_{298})_{el}$ (V)	$(E^{\circ}_{298})_{pr}$ (V)	Calculado <sup>b</sup>	Experimental		
				Gráfico <sup>c</sup>	Equação <sup>d</sup>	
A(I)	+0,404(±0,005)	-	-	+0,404(±0,005)	+0,404(±0,005)	-38,98
B(I)	+0,240(±0,005)	+0,292(±0,005)	+0,53(±0,03)	+0,532(±0,008)	+0,531(±0,006)	-51,53
C(I)	+0,240(±0,005)	-	-	+0,240(±0,005)	+0,240(±0,005)	-23,16
D(I)	-0,482(±0,005)	-	-	-0,482(±0,005)	-0,489(±0,005)	+46,50
E(I)	-0,65 <sup>e</sup>	+0,343	-0,221	-0,298 <sup>xx</sup>	-0,02(±0,05)	-12,23
F(I)	-0,65 <sup>e</sup>	+0,625	-0,107	-0,025(±0,005)	+0,058(±0,005)	-7,10
A(II)	+0,409(±0,005)	-	-	+0,409(±0,005)	+0,409(±0,005)	-39,46
B(II)	+0,24 <sup>e</sup>	+0,348	+0,577	+0,588(±0,006)	+0,576(±0,007)	-55,81
C(II)	-	-	-	-0,434(±0,004)	-0,52(±0,06)	
D(II)	+0,134 <sup>e</sup>	-	-	+0,134 <sup>e</sup>	+0,134 <sup>e</sup>	-12,93
F(II)	-	-	-	-0,690(±0,005)	-0,661(±0,007)	

(x) - Valor estimado.

(xx) - Valor obtido para inclinação do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH igual a -0,0268.

(a) - Valores de  $E^{\circ}_{298}$  proporcionais a transferência do elétron e do próton.

(b) - Valores obtidos pela Expressão  $E^{\circ}_{298} = (E^{\circ}_{298}) + (0,059/n) \cdot \text{p}K_a$ .

(c) - Valores obtidos pelos Gráficos (3.26, 3.27, e 3.28).

(d) - Valores obtidos da média dos  $E^{\circ}_{298}$  obtidos pela Equação  $E^{\circ}_{298} = E_{1/2} + 0,059(n/n) \text{pH}$ .

(e) - Valores obtidos pelas Equações  $(\Delta G^{\circ}_{298})_{el} = -nF \cdot E^{\circ}_{298}$ ,  $(\Delta G^{\circ}_{298})_{pr} = -RT \cdot \ln K_a$  e  $(\Delta G^{\circ}_{298})_T = (\Delta G^{\circ}_{298})_{el} + (\Delta G^{\circ}_{298})_{pr}$ .

OBS.: Os acoplamentos A, B, C, D, E e F estão identificados nas Figuras (3.26, 3.27 e 3.28)

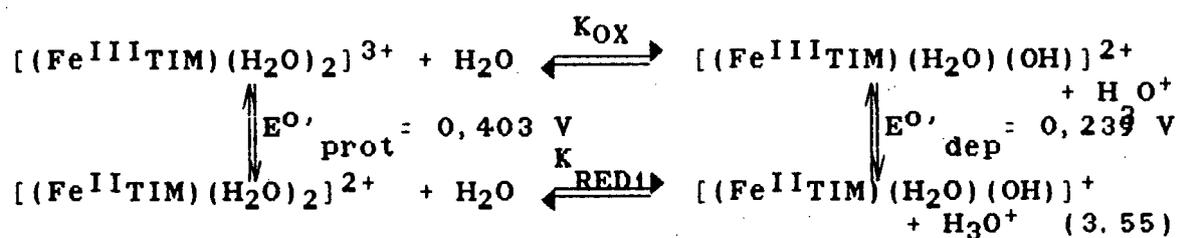
As equações de equilíbrio eletroquímico propostas estão de acordo com as de Kadish e outros<sup>(32)</sup> para um complexo de ferro-porfirina.

Observamos na tabela acima que o valor positivo de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  para o acoplamento  $Fe^{II}/I$  indica ser o único correspondente a uma reação não espontânea dos processos eletroquímicos estudados.

### 3.2.7 - Determinação Eletroquímica das Constantes de Dissociação (pKa).

A partir da solução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , determinamos eletroquimicamente as constantes de dissociação (pKa) considerando as intersecções das retas do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH (Figura 3.26).

Considerando os acoplamentos (A), (B) e (C)  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  (Tabela 3. XVII - Figura 3.26-A), determinamos dois  $\text{pK}_a$ 's. O pK da espécie oxidada ( $\text{pK}_{\text{OX}}$ ) = 2,18 ( $\pm 0,09$ ), obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (A) e (B) e o  $\text{pK}_{\text{RED}}$  = 4,97 ( $\pm 0,09$ ) da intersecção das retas dos acoplamentos (B) e (C), conforme o esquema:



Considerando a expressão:

$$E^{\circ'}_{\text{exp}} = E^{\circ'}_{\text{prot}} + 0,059 \text{ pK}_{\text{OX}} - 0,059 \text{ pH} \quad (3.56)$$

podemos obter o valor teórico do potencial para a espécie protonada ( $E^{\circ'}_{\text{prot}}$ ). Sendo que o potencial experimental  $E^{\circ'}_{\text{exp}} = 0,532 \text{ V}$  e  $\text{pK}_{\text{OX}} = 2,18$ , temos que:

$$E^{\circ'}_{\text{prot}} = 0,532 - 0,059 \times 2,18$$

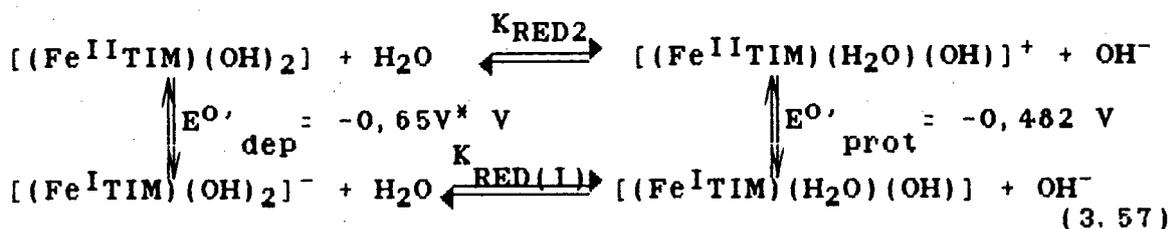
onde

$$E^{\circ'}_{\text{prot}} = 0,403 \text{ V}$$

que está em perfeita concordância com o valor experimental obtido através do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH (Figura 3.26-A, Tabela 3. XVII).

Considerando o  $pK_{\text{RED1}} = 4,97$ , obtivemos  $E^{\circ'}_{\text{dep}} = 0,239 \text{ V}$  (teórico), também em excelente concordância com o valor experimental (Figura 3.26-A, Tabela 3. XVII).

Devido a irreversibilidade dos voltamogramas para o acoplamento  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  a pH acima de 6, só foi possível a determinação do  $pK_{\text{RED2}}$  da espécie  $\text{Fe}(\text{II})$ , considerando o acoplamento  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$  (Tabela 3. XVII - Figura 3.26-B). Obtivemos da intersecção das retas dos acoplamentos (D) e (E1) um  $pK = 9,2 (\pm 0,8)$ , conforme o esquema:

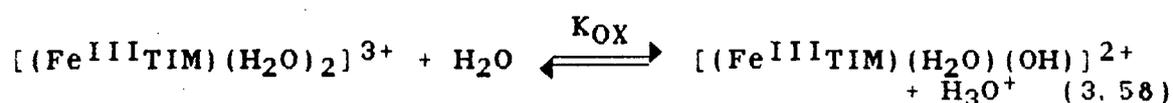


(\*) - Valor estimado

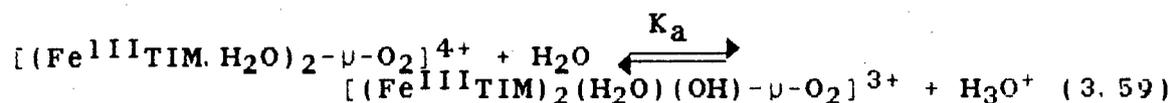
Os voltamogramas obtidos a partir da solução  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} / [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_{2-\nu}\text{O}_2]^{4+}$  apresentaram duas ondas voltamétricas correspondentes ao monômero e dímero que estavam em equilíbrio. Visto que a técnica de voltametria cíclica é eficiente para separar as respostas

dos diferentes componentes de uma solução, pudemos determinar a constante de dissociação do próton do complexo dimerico.

Considerando a onda voltamétrica reversível posicionada a potenciais mais positivos (acoplamento Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>-monômero) (Tabela 3. XVIII - Figura 3.27), foi determinado um pK<sub>a</sub> = 2,9 (±0,1) obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (A) e (B), que foi atribuído ao equilíbrio:



Considerando a onda voltamétrica irreversível posicionada a 230 mV mais negativos da referida acima (acoplamento Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>-dimerico) (Tabela 3. XVIII - Figura 3.28), foi determinado um pK<sub>a</sub> = 4,69 (±0,09), obtido da intersecção das retas dos acoplamentos (C) e (D), que foi atribuído ao equilíbrio:



Na Tabela (3. XX) os pK<sub>a</sub>'s (A-3) e (A-6) atribuídos aos equilíbrios (3.16):

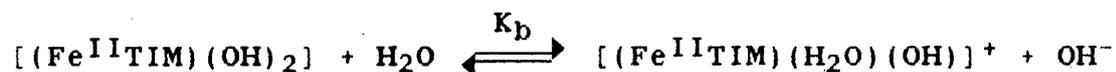


Tabela (3. XX) - Valores de pKa's determinados espectrofotométrica e eletroquimicamente.

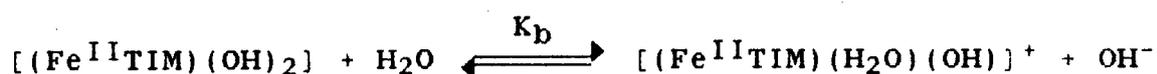
Equilíbrio		Método					
		Espectrofotométr.			Eletroquímico		
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(A)	pK (FeII)	-	-	8,7	-	4,97	9,2 <sup>a</sup>
(B)	pK <sup>RED</sup> (FeIII)-Mon.	-	-	-	2,18	2,9	-
(C)	pK <sup>OX</sup> (FeIII)-Dim.	2,88 <sup>b</sup>	-	6,50 <sup>b</sup>	-	4,69	-
(D)	pK <sup>OX</sup> (FeIII)-Dim. OX	2,06 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-

(a) - Valor obtido do acoplamento Fe(II)/(I).

(b) - Atribuídos ao complexo dímero.

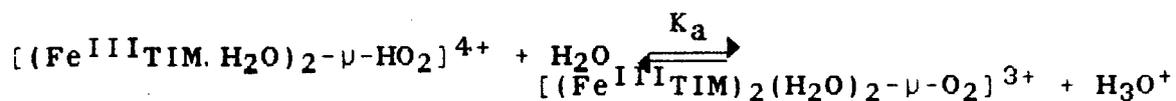
(c) - Atribuído a reação (3.20) onde ocorre a dupla protonação.

e (3.57-RED2):

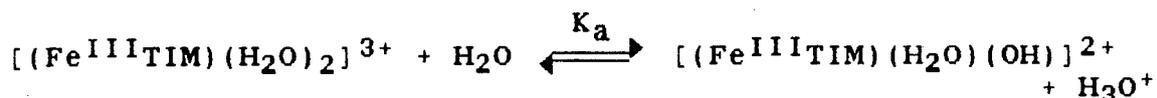


respectivamente, estão em perfeita concordância considerando o erro ( $\pm 0,8$ ) implícito no valor do pKa = 9,2 (A-6).

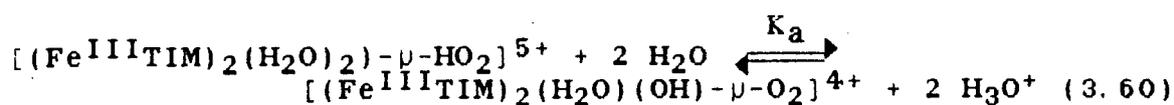
Considerando o valor do pKa (C-1) atribuído ao equilíbrio de protonação da ponte  $\mu$ -peróxido do complexo dímero (Equação 3.19):



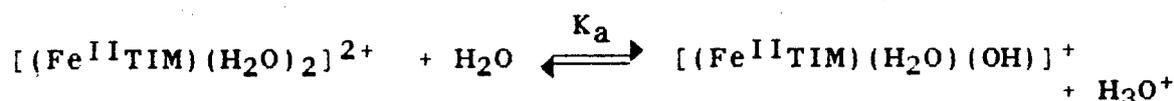
e do pKa (B-5) atribuído à protonação da água axial do complexo monômero de Ferro (III) (Equação 3.58):



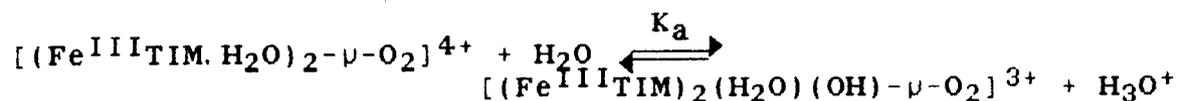
Temos que, pela semelhança dos valores dos pKa's 2,88 e 2,9, ambos parecem exprimir o mesmo fenômeno. Podemos então propor um equilíbrio onde simultaneamente haja a transferência de ambos os prótons:



Por outro lado pode ter havido somente uma simples coincidência, pois a semelhança dos valores do pKa (A-5) atribuído ao equilíbrio de protonação da água axial da espécie monômera FeII (3.55-RED):



e do pKa (C-5) atribuído ao equilíbrio de protonação da água axial da espécie dimerica FeIII (3.59):

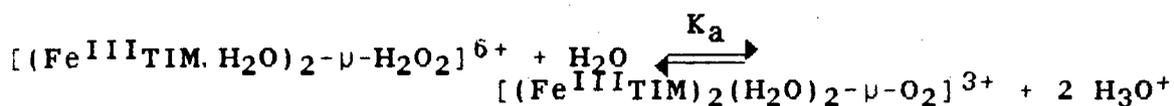


levam a concluir que a dissociação do ion  $\text{H}^+$  da água axial para a espécie Fe(II)-Monômera e Fe(III)-dimerica ocorrem na mesma faixa de pH.

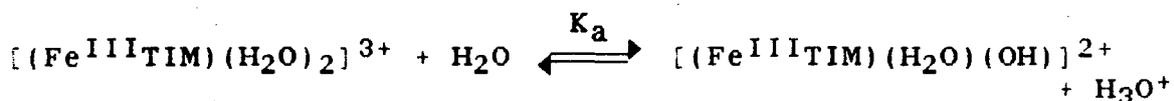
Portanto, podemos propor que o efeito sinérgico ocasionado pela ponte  $\mu$ -peróxido seria equivalente a

disponibilidade eletrônica dispendida pelo Fe(II) a água axial, provando que a carga iônica do núcleo metálico é realmente formal.

Para o pKa (D-1) atribuído ao equilíbrio (3.20):



e (B-4) atribuído ao equilíbrio (3.58):



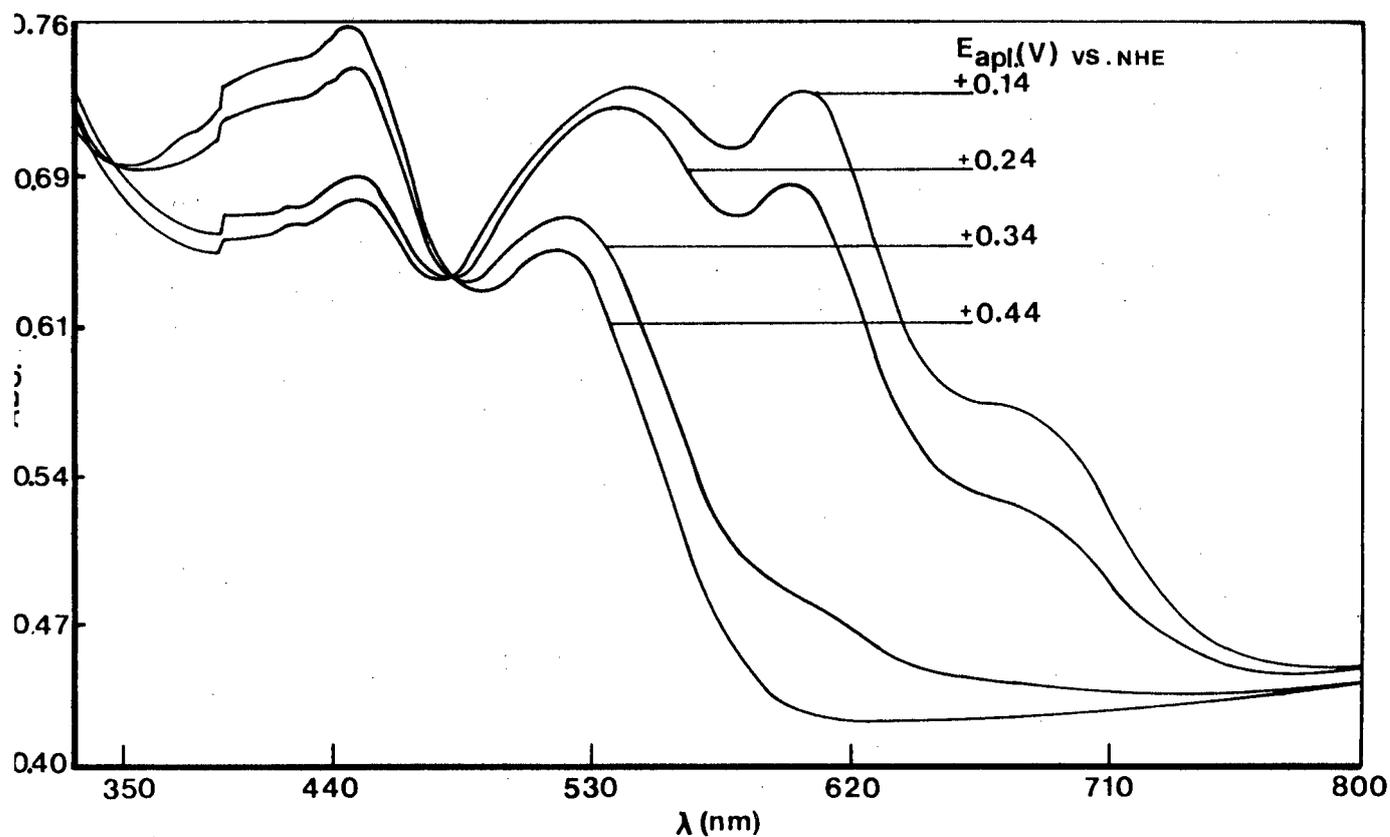
poderíamos propor o mesmo raciocínio para as constantes de dissociação expresso pelos valores (C-1) e (B-5) (Tabela 3. XX).

### 3.3 - ESPECTROELETROQUÍMICA.

Com o objetivo de comprovar a origem das ondas voltamétricas observadas em potenciais mais negativos (Figs. 3.24 e 3.25) e que as mesmas eram devidas ao acoplamento  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ , obtivemos espectros eletrônicos do complexo a potenciais controlados na região do visível num estado de oxidação incomum e impraticável por meio de técnicas convencionais (Figuras 3.31 e 3.32).

Espectroeletoquimicamente os complexos são gerados "in-situ" nos seus diferentes estados de oxidação, aplicando-se um potencial adequado num eletrodo semi-transparente, com uma grande área específica.

Os espectros eletrônicos do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$ , obtidos através de uma cela construída apropriadamente com caminho ótico de aproximadamente 0,2 mm, mostraram uma banda crescente em aproximadamente 600 nm e um ombro a 655 nm até atingir o potencial de -0,1 V vs. ESC que foi atribuída ao complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Os pontos isobésticos a 368 e 482 indicam um equilíbrio entre somente duas espécies existentes na solução (Figura 3.31). Em potenciais mais negativos (até atingir -0,5 V) (Figura 3.32) a banda a 600 nm decresceu, aparecendo uma nova banda a 525 nm, atingindo sua plenitude a -0,8 V e absorvidade molar aproximadamente de  $2800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . O ponto isobéstico a 595 nm indica a formação de somente uma espécie em solução no referido potencial.



**FIGURA (3.31) - Espectros UV-Visível obtidos a potenciais controlados na faixa de potencial de +0,2 a -0,1 V vs. ESC.. [Fe(III)] =  $7 \cdot 10^{-4}$  M a 20 °C e I = 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .**

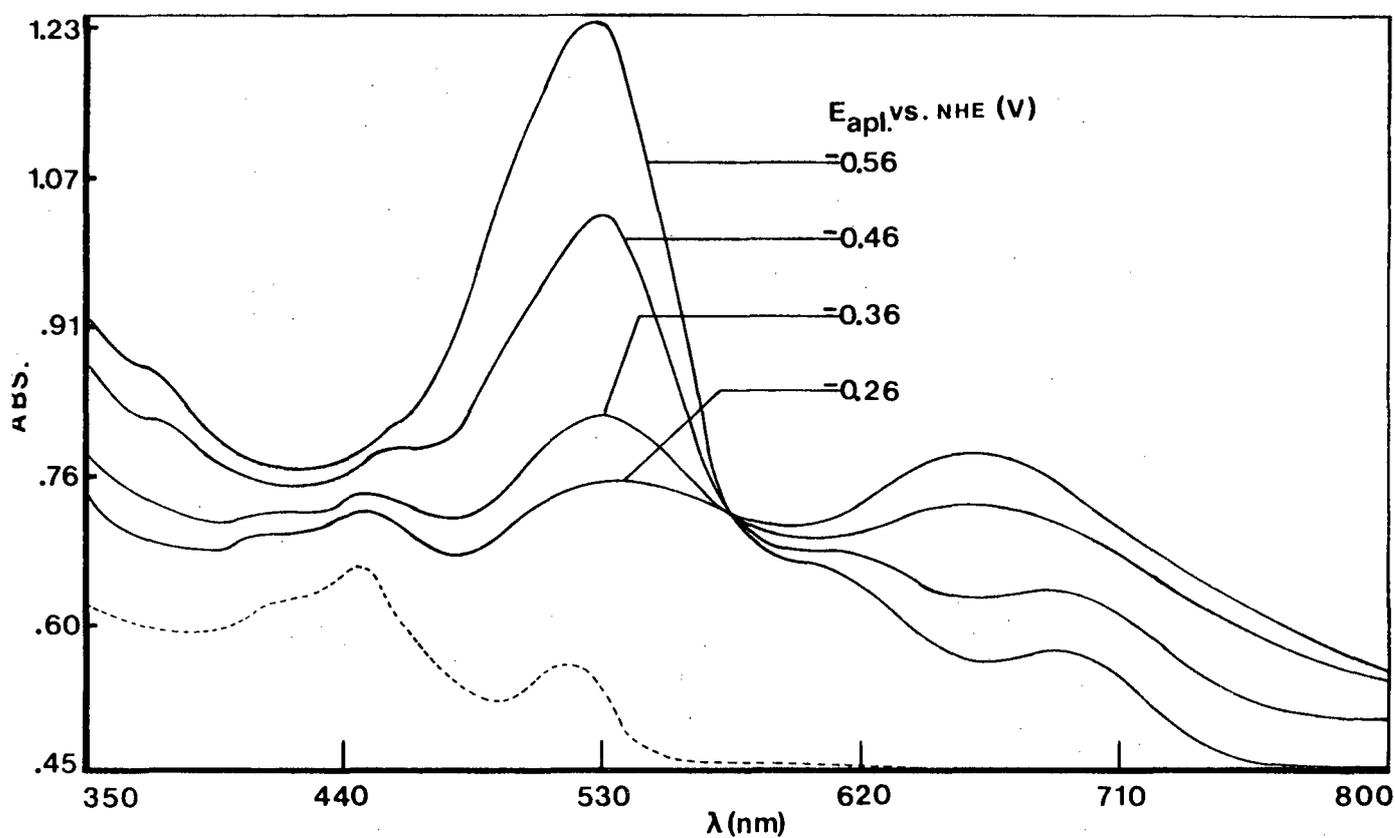


FIGURA (3.32) - Espectros UV-Visível obtidos a potenciais controlados na faixa de potencial de -0,5 a -0,8 V vs. ESC. O espectro tracejado representa a reobtenção do complexo dímero ao retornar o potencial de 0,2 V vs ESC..  $[Fe(III)] = 7 \cdot 10^{-4} M$  a  $20^{\circ}C$  e  $I = 0,1 M$  de  $NaNO_3$ .

No tempo necessário para a realização do experimento ( $\pm$  30 minutos) o processo apresentou desvios do comportamento Nernstiano, em virtude da decomposição lenta do complexo  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ .

A reversibilidade do processo redox pode ser observado na Figura (3.32), onde é mostrado o espectro do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  regenerado.

## CAPÍTULO IV

### 4 - $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ , um Modelo Bioinorgânico.

#### 4.1 - INTRODUÇÃO.

A descrição das características físico-químicas de complexos macrocíclicos de ferro-dioxigênio e das espécies resultantes da redução do  $\text{O}_2$ , são importantes para o entendimento do mecanismo de transporte e armazenagem do  $\text{O}_2$  e da transferência de elétrons no processo de transformação do oxigênio molecular a água no sistema respiratório de mamíferos(1).

Para numerosos complexos de  $\text{Co}(\text{II})$ , a formação de uma ponte  $\mu$ -peróxido em complexos binucleares ocorrem pela simples exposição ao gás  $\text{O}_2$ (2). Reações de oxigenação do  $\text{Co}(\text{II})$  com ligantes sintéticos como o 1,4,8,11 - tetraazaciclotetradecano (ciclano) e 5,7,7,12,14,14 - hexametil - 1,4,8,11 - tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno

- (01) - LEXA, D., MOMENTEAU, M., SAVEANT, J. M. e XU, F., *Redox Properties and Stability of Hydroxy Complexes of Protected Iron (III) and Iron (II) Porphyrins*, Inorg. Chem., **24**, 122-127 (1985).
- (02) - McLENDON, G. e MARTEL, A. E., Coord. Chem. Rev., **17**, 2341-2344 (1976).

foram estudados por McLendon e Mason<sup>(3)</sup> comprovando a conversão do  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_2$  para um complexo de  $\text{Co}(\text{III})$  irreversivelmente oxidado. Na literatura mais recente encontramos trabalhos que confirmam a existência de complexos de Cromo<sup>(4)</sup> e de Ferro<sup>(5)</sup> com ponte  $\mu$ -peróxido.

Comparações de valores de  $K_{\text{O}_2}$ <sup>(6)</sup> revelaram que um complexo pentamínico de  $\text{Fe}(\text{II})$  possui uma menor afinidade pelo  $\text{O}_2$  do que o complexo similar de  $\text{Co}(\text{II})$ , enquanto que em sistemas biológicos e porfirínicos o  $\text{Fe}(\text{II})$ , como íon metálico central, coordenando-se na proporção de 1:1 com  $\text{O}_2$ , possui afinidade de 10 a 100 vezes maior que o  $\text{Co}(\text{II})$ <sup>(2,6)</sup>. Por outro lado, o  $\text{Fe}(\text{II})$  - sistema  $d^6$ , tende a ser hexacoordenado enquanto que o  $\text{Co}(\text{II})$  com configuração  $d^7$ , pentacoordenado. Portanto a dissociação da sexta molécula coordenada é mais lenta para o complexo de ferro que para o complexo de cobalto, dificultando o subsequente ataque do  $\text{O}_2$ . Isto explica a menor constante de velocidade para complexos de ferro<sup>(6)</sup>.

- (03) - McLENDON, G. e MASON, M., *Macrocyclic-Promoted Oxygenation Reactions: Equatorial and Axial Ligand Effects*, Inorg. Chem., **17**: 2, 362-365 (1978).
- (04) - GHOSH, S. K. e GOULD, E. S., *Electron Transfer. 100. Iron-Catalyzed Reduction of Peroxide-Bound Chromium(IV) with Mercapto Acids*, Inorg. Chem., **28**, 3651-3655 (1989).
- (05) - SAWYER, D. T., McDOWELL, M. S., SPENCER, L. e TSANG, P. K. S., *Preparation and Characterization of a Binuclear Iron- $\mu$ -Dioxygen Complex:  $[\text{Ph}_3\text{PO}]_4\text{FeOOFe}(\text{OPPh}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4$* , Inorg. Chem., **28**, 1166-1170 (1989).
- (06) - KIMURA, E., KODAMA, M., MACHIDA, R. e ISHIZU, K., *A New Pyridyl-Containing Pentaaza Macrocyclic Ligand. Stabilization in Aqueous Solutions of the Iron (II) Complex and Its Dioxygen Adduct*, Inorg. Chem., **21**, 595-602 (1982).

É interessante notar que a Fe-mioglobina e a coboglobina (contendo Co) captam o oxigênio molecular com praticamente a mesma constante de velocidade de 2ª ordem ( $\sim 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Este fato é consistente com a característica da estrutura em torno do íon metálico, pois tanto o átomo de ferro como o de cobalto na deoximioglobina e na deoxicoboglobina, respectivamente, estão pentacoordenados e ambos os sítios para coordenação com o oxigênio estão vagos<sup>(6)</sup>.

A captação de  $\text{O}_2$  por complexos sintéticos, mais comumente citados na literatura, é descrita em termos da formação de dímeros, onde uma ponte  $\mu$ -oxo ou  $\mu$ -peróxido une os centros metálicos cofaciados.

Complexos onde há a formação de ponte  $\mu$ -oxo unindo dois centros de Fe(III) foram estudados por Lexa e outros<sup>(1)</sup>, Brewer<sup>(7)</sup> e Cohen e Caughey<sup>(8)</sup> sendo normalmente originados da conversão de complexos de Fe(III) com ligantes hidróxido.

Alguns estudos têm indicado que a reação:



exibe um comportamento cinético de primeira ordem em relação ao  $\text{O}_2$  e de segunda ordem em relação ao complexo de

(07) - BREWER, C., *Reduction of Fe(III) Porphyrin Hydroxides by Heterocyclic Aromatic Amines*, Inor. Chimica Acta, 150, 189-192 (1988).

(08) - COHEN, I. A. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 7, 636-641 (1968).

Fe(II) (8, 9, 10). Consequentemente espécies como  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2-\text{Fe}^{\text{II}}$  (ponte dioxigênio) (9, 11) ou  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}$  (7) (ponte  $\mu$ -peróxido), tem sido postulada pelo menos, como um estágio inicial da autoxidação. Entretanto, muito pouco é conhecido sobre a estrutura, propriedades e reatividade química dos complexos dimeros de ferro com ponte  $\mu$ -peróxido.

Dentre os casos existentes na literatura onde a estequiometria  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  ocorre, podemos citar:

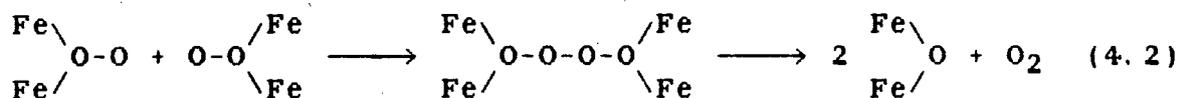
- o estudo desenvolvido por Klotz e outros (12) com a hemeretrina (um pigmento respiratório de crustáceos marinhos);
- a oxigenação de complexos macrocíclicos sintéticos de Ferro (6, 8, 13) e
- a oxigenação de um complexo com ligante fosfina (5).

A existência de unidades com ponte  $\mu$ -peróxido, têm exercido uma influência sobre a química sintética envolvida na construção de modelos da hemoglobina e mioglobina (1, 14) que possuam um sítio ligante que permita a reversibilidade da ligação com  $\text{O}_2$ , evitando a formação de dimeros, através de uma estrutura apropriada que impeça estericamente a

- 
- (09) - KAO, O. H. W., WANG, J. H., Biochemistry, 4, 342-347 (1965).
- (10) - HAMMOND, G. S., WU, C. -H. S., Adv. Chem. Ser., 77, 186-207 (1968).
- (11) - ALBEN, J. O., FUCHMAN, W. H., BEAUDREAU, C. A. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 7, 624-635 (1968).
- (12) - KURTZ, Jr. D. M., SHRIVER, D. F. e KLOTZ, I. M., Coord. Chem. Rev., 24, 145-176 (1977).
- (13) - BALDWIN, J. E. e HUFF, J., Binding of Dioxygen to Iron (II). Reversible Behavior in Solution. J. Amer. Chem. Soc., 95: 17, 5757-5759 (1973).
- (14) - COLLMAN, J. P. et. al., Proc. Nat. Acad. Sci., 71, 1326 (1974).

aproximação de outra unidade coordenável com o complexo superóxido.

As dificuldades de diferenciar unidades com pontes  $\mu$ -oxo e  $\mu$ -peróxido, contribuíram para que o mecanismo das reações de oxigenação com complexos de ferro tenham sido pouco investigado<sup>(15)</sup>. Niswander e Martell<sup>(16)</sup> propuseram a decomposição de unidades de Fe-O-O-Fe no estado sólido conforme o mecanismo:



Porém não existem evidências concretas comprovando que a formação de complexos  $\mu$ -oxo ocorram genericamente com os complexos de ferro.

(15) - CHIN, D-H., LA MAR, G.N. e BALCH, A.L., *On the Mechanism of Autoxidation of Iron (II) Porphyrins. Detection of a Peroxo-Bridged Iron (III) Porphyrin Dimer and the Mechanism of Its Thermal Decomposition to the Oxo-Bridged Iron (III) Porphyrin Dimer*, J. Am. Chem. Soc., **102**: 13, 4344-4349 (1980).

(16) - NISWANDER, R.H. e MARTELL, A.E., Inorg. Chem., **17**, 2341-2344 (1978).

## 4.2 - DISCUSSÃO.

### 4.2.1 - Considerações gerais.

A proposição de uma ponte  $\mu$ -peróxido em meio aquoso e a temperatura ambiente para o complexo dímico  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ , foi fundamentada em dados obtidos através das seguintes técnicas:

#### -Espectroscopia Eletrônica:

- UV-Visível (Espectros, Títulações Espectrofotométricas e Medidas Cinética);
- Infra-Vermelho (Espectros);
- Espectroscopia Mössbauer (Dependência de pH) (17);

#### -Eletroquímicas:

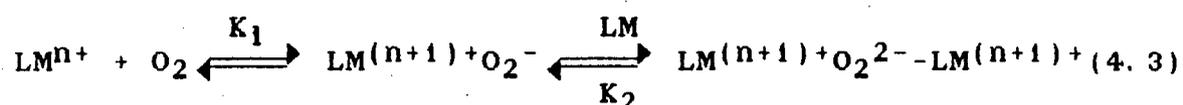
- Voltametria Cíclica (Títulações Voltamétricas):
  - $E_{1/2}$  vs. pH e Determinação de  $pK_a$ 's;
  - Comprovação Estequiométrica da formação do dímico; e,
  - Medidas Cinéticas de Transferência de Elétrons Heterogênea.

-Análise semi-quantitativa da formação de peróxido com o reagente "Peroxide-Test 10011" da MERCK; e,

-Análise Elementar de CHN.

(17) - MELO, M. A. C., *Estudos de Complexos Modelo Bio-Inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer  $^{57}Fe$* , Dissertação de Mestrado, Depto. de Física-UFSC (1990).

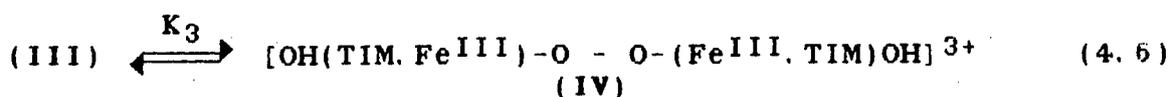
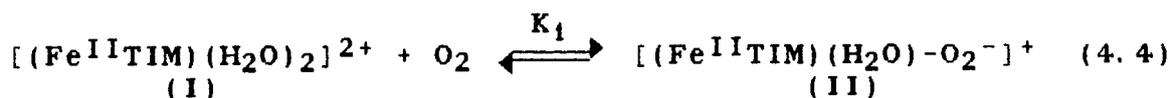
Considerando a coerência dos resultados obtidos, propomos uma coordenação do oxigênio com o metal, através de um processo de transferência interna de elétrons, onde o metal é formalmente oxidado e o  $O_2$  formalmente reduzido conforme o proposto por McLendon e Mason<sup>(3)</sup>:



#### 4.2.2 - Mecanismo da Reação de Dimerização.

O complexo dímero obtido a partir do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  (I) na presença de  $O_2$  é formado por uma ponte  $\mu$ -peróxido que une os dois centros metálicos, caracterizando-se como um modelo transportador e/ou armazenador de  $O_2$ .

Nossa proposição para a etapa inicial da oxidação do complexo (I) em solução aquosa, é análoga à proposta por Kimura e outros<sup>(6)</sup> para complexos pentamínicos e de McLendon e Mason<sup>(3)</sup> para complexos porfirínicos, conforme os equilíbrios:



De acordo com o trabalho desenvolvido por Farragi e Bettelheim citado por Forshey e Kuwana<sup>(18)</sup>, determinou-se a velocidade da reação entre o complexo  $Fe^{II}$ -(TMPy-Porfirina)<sup>(19)</sup> e o  $O_2$  por radiólise de pulso, sendo encontrado uma dependência de primeira ordem em relação ao  $O_2$  e de segunda ordem em relação ao complexo  $Fe^{II}$ -TMPyP, semelhante a outros dados da literatura<sup>(8-10)</sup> para outros complexos porfirínicos. Por outro lado a cinética de autooxidação do complexo monômero (I) deve seguir (a exemplo de casos similares da literatura<sup>(3, 6, 20)</sup>) uma cinética de 1ª ordem em relação ao complexo monômero (I) e ao  $O_2$ , dependente de pH<sup>(21, 22)</sup> (ver seção 3.1.2).

Inicialmente propomos uma complexação do oxigênio formando um complexo formalmente "superóxido" (II). Em seguida uma rápida captação da espécie superóxido (II) pelo complexo monômero (I), que forma um complexo binuclear com uma ponte  $\mu$ -peróxido (III). A ocorrência de um mesmo intermediário nas reações (4.4) e (4.5)<sup>(23)</sup> pode formar-se na ausência de uma

(18) - FORSHEY, P. A. e KUWANA, T., *Electrochemistry of Oxygen Reduction. 4. Oxygen to Water Conversion by Iron (II) Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin via Hydrogen Peroxide*, Inorg. Chem., **22**, 699-707 (1983).

(19) - TMPyP = Tetrakis (N-metil-4-piridil)-porfirina.

(20) - BASOLO, F., IBERS, J. A. e HOFFMAN, B. M., Acc. Chem. Res., **9**, 459 (1976) e **8**, 364 (1975).

(21) - PASTERNAK, R. F. e SPIRO, E. G., J. Am. Chem. Soc., **100**, 968 (1978).

(22) - HARRIS, F. L. e TOPPEN, D. L., Inorg. Chem., **17**, 71 (1978).

(23) - Mesmo estando ocupada as quintas e sextas posições de coordenação pelo solvente aquo é muito provável a existência de (II) devido a alta afinidade eletrônica de (I) por  $O_2$ <sup>(15)</sup>.

base capaz de se coordenar ao sítio ocupado pelo solvente, tendo sido proposto também por La Mar e colaboradores(15). A proposição de uma ponte  $\mu$ -peróxido é respaldada por vários trabalhos encontrados na literatura(2, 5, 13, 14, 16, 24, 25).

Em pH's mais altos, com uma apropriada geometria *cis*, pode formar-se uma segunda ponte  $\mu$ -hidróxido *cis* ao  $O_2$  coordenado(3, 15).

#### 4. 2. 3 - Equilíbrio Monômero-Dímero.

O equilíbrio:



foi estudado por voltametria cíclica analogamente ao desenvolvido por Kimura e colaboradores(6) e por Forshey e Kuwana(26). Na faixa de pH 4,5, duas ondas catódicas foram observadas (Figura 3.25). A onda mais positiva foi atribuída à redução do complexo monômero  $[(Fe^{III}TIM)(H_2O)_2]^{3+}$  e a outra (mais catódica) à redução do complexo dímero (III) e uma única onda na varredura reversa acoplada à onda da redução do monômero, idêntica a observada por Forshey e

(24) - BETTELHEIM, A., CHAN, R. J. H. e KUWANA, T. J., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **110**, 93 (1980).

(25) - LEVER, A. B. P. e GRAY H. B., Electronic Spectra of Metal-Dioxigen Complexes, Accounts of Chemical Research, **11**, 348 (1978).

(26) - FORSHEY, P. A. e KUWANA, T., Electrochemical and Spectral Speciation of Iron Tetrakis(N-methyl-4-pyriryl) porphyrin in Aqueous Media, Inorg. Chem., **20**, 693-700 (1981).

Kuwana<sup>(26)</sup>. Assim quando o complexo dimerico foi reduzido, rapidamente se dissociou para o complexo monomero Figura (3.22). A intensidade relativa das correntes de pico para as ondas a e b, são dependente da concentração total do complexo na superficie do eletrodo. Como a concentração do complexo dimerico (III) aumenta, a corrente de pico da onda b aumenta significativamente em relação à onda a.

Sendo a razão entre as intensidades de correntes dos picos de redução do dimerico e do monomero dependente da velocidade de varredura (Figura 3.22), temos que, quando o potencial foi varrido catodicamente, o monomero Fe(III) se reduziu primeiro, tornando sua concentração na superficie do eletrodo menor que na solução. O dimerico, então se dissocia para reestabelecer a concentração do monomero e sua concentração próximo do eletrodo decaiu. A velocidades de varreduras suficientemente baixas é dada condição para que o dimerico se dissocie completamente e então somente uma onda catódica pode ser observada. A altas velocidades de varredura a quantidade de dimerico dissociado é praticamente negligivel, tornando-se constante a razão das correntes de pico.

Tendo-se constantes as intensidades dos picos de redução da espécie dimerica e monomera, pudemos obter as concentrações das mesmas pela Equação de Randles-Sevcik. A razão das concentrações nos forneceu o valor da constante de dimerização ( $K_D$ ) (calculada no item 3.2.3).

A Tabela (4. I) mostra a excelente concordância entre os valores de  $K_D$  obtidos espectrofotométrica e eletroquimicamente. O valor de  $K_D$  obtido para um complexo dímero Ferro porfirina com ponte  $\mu$ -oxo, por Forshey e Kuwana(26), foi de aproximadamente três vezes maior do que o valor para o complexo dímero  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{2+}$ , possivelmente devido ao maior número de elétrons  $\pi$  do ligante porfirínico, os quais aumentam a nuvem eletrônica do núcleo metálico favorecendo o emparelhamento dos elétrons  $d_z^2$  do metal e  $\pi^*$  do  $O_2$ .

Tabela (4. I) - Valores da constante de dimerização para a reação (4.15) a 25 °C e 0,1 M  $NaNO_3$  e concentração total do complexo  $7,4 \cdot 10^{-4}$  M.

Método	$10^{-2} \cdot K_D$ ( $M^{-1}$ )
Espectrofotométrico	7,7 ( $\pm 0,4$ )
Eletroquímico <sup>a</sup>	8,4 ( $\pm 0,5$ )
Eletroquímico <sup>b</sup>	8,7 ( $\pm 0,7$ )
Eletroquímico <sup>c</sup>	8,92
Eletroquímico <sup>d</sup>	22,0 ( $\pm 5$ )

(a)-Obtido através da Equação de Randles-Sevcik.

(b)-Gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH (Figura 3.27).

(c)-P/o complexo  $(EDTA-Fe^{III})_2O_4^{4-}$ (27)

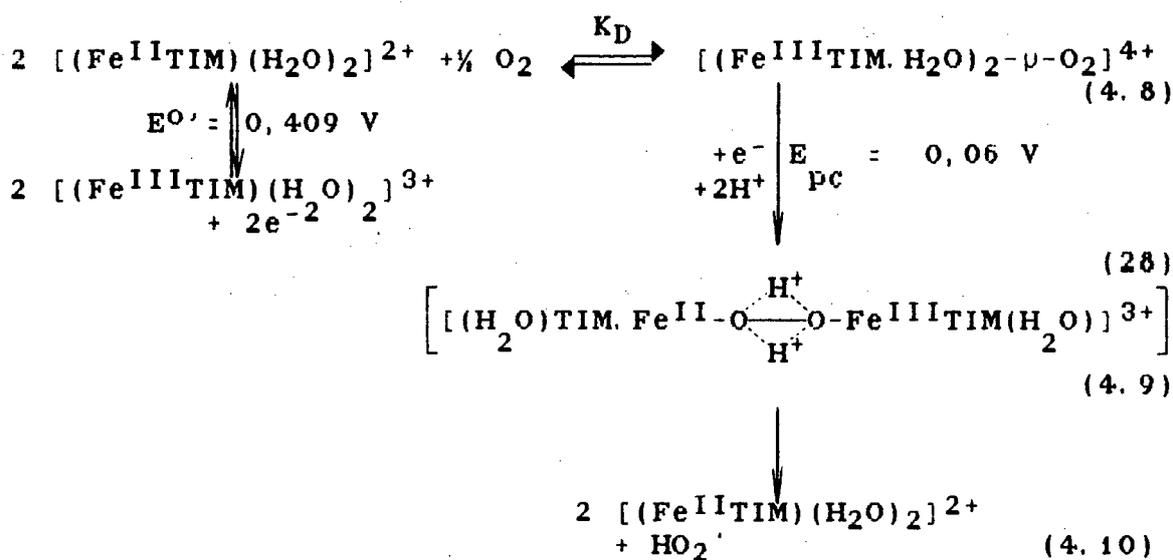
(d)-Para o complexo Fe-Porfirina(1).

O valor de  $K_D = 8,7 \cdot 10^2 M^{-1}$  obtido do gráfico  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação de Nernst) (Figura 3.27) foi estimado, considerando as semelhanças nos valores dos  $pK_a$ 's atribuídos às espécies monômeras e dímeras (Tabela 3. XX).

(27) - GUSTAFSON, R. L. e MARTELL, A. E., J. Phys. Chem., **67**, 576 (1963).

#### 4.2.4 - Mecanismo da Reação Heterogênea de Redução do complexo dîmero.

O mecanismo da redução do complexo dîmero têm um comportamento EC (Transferência de carga reversível, seguida por uma reação química irreversível), onde numa primeira etapa ocorre a transferência heterogênea de um elétron (Equação 4.8) e na segunda a monomerização, onde sugerimos a liberação de dois prótons pelo complexo dîmero (Equação 4.9). Esta proposição poderia explicar a inclinação positiva igual a 0,115 obtida no gráfico  $(E_p)_c$  vs. pH (Tabela 3. XVII - Figura 3.28), para um valor teórico igual a 0,118 (Equação 1.23, para  $n = 1$  e  $m = 2$ ). Resultado similar foi encontrado por Forshey e Kuwana<sup>(26)</sup>, onde encontraram uma inclinação da



A potenciais mais positivos ocorre a regeneração do complexo dîmero (4.11)

(28) - Esta espécie se decompõe rapidamente não sendo possível ser detectada mesmo a altas velocidades de varredura.

reta do gráfico do dímero igual a duas vezes a da reta do gráfico do monômero, consistente com a dissociação do complexo dímero à monômero, quando reduzido.

A dependência de  $E_{1/2}$  vs. pH, conforme está explicitado no mecanismo, foi observada somente numa pequena faixa de pH (4,04-4,69) (Tabela 3. XVII - Figura 3.28). A pH's mais elevados houve uma crescente irreversibilidade do processo redox. O  $pK_a$  eletroquímico igual a 4,69 ( $\pm 0,09$ ) (Figura 3.28) pode ser atribuído ao equilíbrio (Equação 4.9).

O potencial estimado  $E^{0'}_{298} = -0,434 (\pm 0,006)$  V vs ENH, sugere uma resistência à redução muito maior para o complexo dímero do que para o monômero [ $E^{0'}_{298} = +0,409 (\pm 0,005)$  V vs ENH]. A irreversibilidade observada acima de pH 5 indica que a redução tornou-se ainda mais difícil de ocorrer. Este fato comprova a maior estabilidade do dímero em pH's mais elevados, com possível formação de uma segunda ponte  $\mu$ -hidróxo (3,15,26).

#### 4.2.5 - Espectroscopia Eletrônica UV-Visível.

O complexo dímero  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  apresentou uma banda à ~516 nm similar à obtida por Baldwin e Huff<sup>(13)</sup> para um complexo Fe-porfirina oxigenada (525 nm).

Estudos realizados por Reichgott e Rose<sup>(29)</sup> com o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OCH}_3)]^{2+}$  apresentaram resultados espectrofotométricos semelhantes aos do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ , onde o espectro eletrônico apresentou duas bandas a 460 e 548nm, praticamente iguais aos do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  a 448 e 516 nm, enquanto o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$  (precursor do complexo oxidado acima) apresentou uma banda de transferência de carga a 641 nm similar a do complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a 650 nm. Esta semelhança pode ser explicada pela proximidade do caráter doador  $\sigma$  dado pelo "número-doador" (DN) do metanol = 19 e da água = 18,0, determinado empiricamente por Gutman<sup>(30)</sup>. Rose considerou a possibilidade da formação de um complexo dímero com ponte  $\mu$ -oxo, porém não se deteve em comprovar tal hipótese<sup>(29)</sup>.

O complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  possui propriedades eletrônicas similares as observadas por Klotz e outros<sup>(12)</sup> para a hemeretrina, onde os átomos de Ferro(II) alto-spin da hemeretrina (solução amarela) são convertidos quando oxigenados, em Ferro(III) alto-spin (solução violeta-rósea) [ $\lambda_{\text{máx.}}$  500 nm -  $\epsilon = 140 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ /sítio de  $(\text{Fe})_2\text{O}_2$ ] (oxihemeretrina). A banda da absorção correspondente à cor violeta (500 nm) corresponde a energia de transferência de carga ( $\text{O}_2^{2-} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ )<sup>(12)</sup>.

(29) - REICHGOTT, D. W. e ROSE, N. J., *Photoassisted Oxidation of Methanol Catalyzed by a Macrocyclic Iron Complex*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**: 6, 1813-1818 (1977).

(30) - GUTMAN, V., *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, N. Y., pg. 20 (1978).

Esta energia da transição de TCLM, originada no nível  $\pi^*$  ( $O_2^{2-}$ ) observada a 500 nm ( $20.000\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro da oxihemeretrina é comparável a banda observada em 516 nm ( $19.380\text{ cm}^{-1}$ ) para o complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_{2-\mu-O_2}]^{4+}$  e compatível com Fe(III) (sistema  $d^5$ ). Esta transição envolve uma excitação na unidade  $Fe_2O_2$ , devendo ser do tipo  $\pi_a^*(O_2^{2-}) \longrightarrow d_{\pi}^*(Fe)$ . Uma outra banda a 448 nm ( $22.320\text{ cm}^{-1}$ ) para o complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_{2-\mu-O_2}]^{4+}$  é devida a transição  $\pi_b^*(O_2^{2-}) \longrightarrow d_{\pi}^*(Fe)$  de mais alta energia. A transição correspondente para a oxihemeretrina, pode estar obscurecida por outras bandas do espectro(25).

As duas bandas observadas no espectro eletrônico do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_{2-\mu-O_2}]^{4+}$  a 448 e 516 nm podem também ser justificadas considerando alguns aspectos levantados por Lever e Gray(25) para complexos  $\mu$ -peróxido de cobalto. Não havendo distinção numa unidade não planar Co-O-O-Co, entre os níveis  $\pi_h^*$  e  $\pi_v^*$  e ambos possuindo um caráter de ligação  $\sigma$ , leva-nos a esperar que ocorram duas transições separadas de Transferência de Carga Ligante Metal (TCLM), expressos por  $\pi_a^* \longrightarrow d\sigma^*$  e  $\pi_b^* \longrightarrow d\sigma^*$ . As duas transições, originadas da separação dos níveis  $\pi^*$  da unidade  $O_2^{2-}$ , ocorrem para o orbital  $d_{\sigma}^*$  do metal através do orbital  $d_{z^2}$ . Nenhuma outra banda de absorção atribuída às transições envolvendo o dióxigênio são esperadas nem observadas na região convencional, devido a posição restrita que o grupo peróxido está coordenado(25).

Estudos realizados por Lever e Gray<sup>(16)</sup> para complexos de Cobalto  $\mu$ -peróxido, onde os centros metálicos estão em posição trans à ligação O-O, possuem um ângulo torsional ("twisting") da ordem de  $145^\circ$ . A adição de um elétron ao orbital  $\pi^*$  do  $O_2^-$  para formar o ion peróxido  $O_2^{2-}$  não afeta seriamente a natureza destes orbitais<sup>(25)</sup>, embora o comprimento da ligação O-O aumente. Uma segunda ponte hidróxido é proposta por Lever e Gray<sup>(25)</sup>, que estaria em posição cis à ponte  $\mu$ -peróxido num ângulo próximo a  $60^\circ$  entre as duas ligações, implicando numa distorção da planaridade do anel em relação ao dímero  $\mu$ -peróxido.

Kimura et al.<sup>(6)</sup> observaram em titulações potenciométricas de complexos pentamínicos, diferenças de comportamento das curvas na região tamponada, obtidas na presença e ausência de  $O_2$ . Isto indicou uma maior competição do metal pelo ligante no complexo metal-dioxigênio dímero do que no complexo monômero. Este fato é explicado considerando o efeito da transferência parcial de um elétron de cada átomo de ferro para o  $O_2$ . Fato similar observado para o complexo em estudo.

A grande afinidade do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  por  $O_2$  pode ser explicado pela basicidade do ligante equatorial, devido aos radicais metila ligados diretamente aos carbonos diimínicos do anel macrocíclico. Isto aumenta a densidade de elétrons  $\sigma$  sobre o ion metálico facilitando a transferência de elétrons para o orbital  $\pi^*$  do oxigênio molecular,

ocorrendo a formação do complexo dímero(25, 31, 32, 33, 34). A estabilidade do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ , é também devido ao emparelhamento de um elétron do orbital  $d_{z^2}$  do formalmente Fe(III), com um elétron do orbital  $\pi^*$  do oxigênio, predominando uma interação  $\sigma$ , ficando os orbitais  $\pi^*$  do  $O_2$ , formalmente peróxido, ocupados(3).

#### 4.2.6 - Espectroscopia Mössbauer.

Os dados de espectroscopia Mössbauer obtidos por Melo e Drago(17) guardaram boa concordância com os obtidos por espectroscopia Uv-visível, IV e voltametria cíclica, confirmando que a formação do complexo dímero é dependente do pH.

Os resultados obtidos (Tabela 4. II - Figura 4.1)(17) de amostras de Fe(III) sintetizadas a diferentes pH's, revelaram a existência de um processo onde a pH abaixo de 4 observou-se a presença de um único dubleto com QS elevado. Em amostras isoladas a pH's mais altos, apareceu um novo dubleto de QS menor que aumentou de intensidade a

- 
- (31) - NIEDERHOFFER, E. C., TIOMMONS, J. H. e MARTELL, A. E., *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes*, Chem. Rev., **84**, 137-203 (1984).
- (32) - OCHIAI, Ei-I., *Bioinorganic Chemistry - An Introduction*, Allyn and Bacon, Inc., Boston Mass. (1977).
- (33) - OCHIAI, E. -I., *Oxygen Activation by Heme, a Theoretical and Comparative Study*, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**: 2129-2132 (1974).
- (34) - TOVROG, B. S., KITKO, D. J. E DRAGO, R. S., *Nature of the Bound  $O_2$  in a Series of Cobalt Dioxygen Adducts*, J. Am. Chem. Soc., **98**: 17, 5144-5153 (1976).

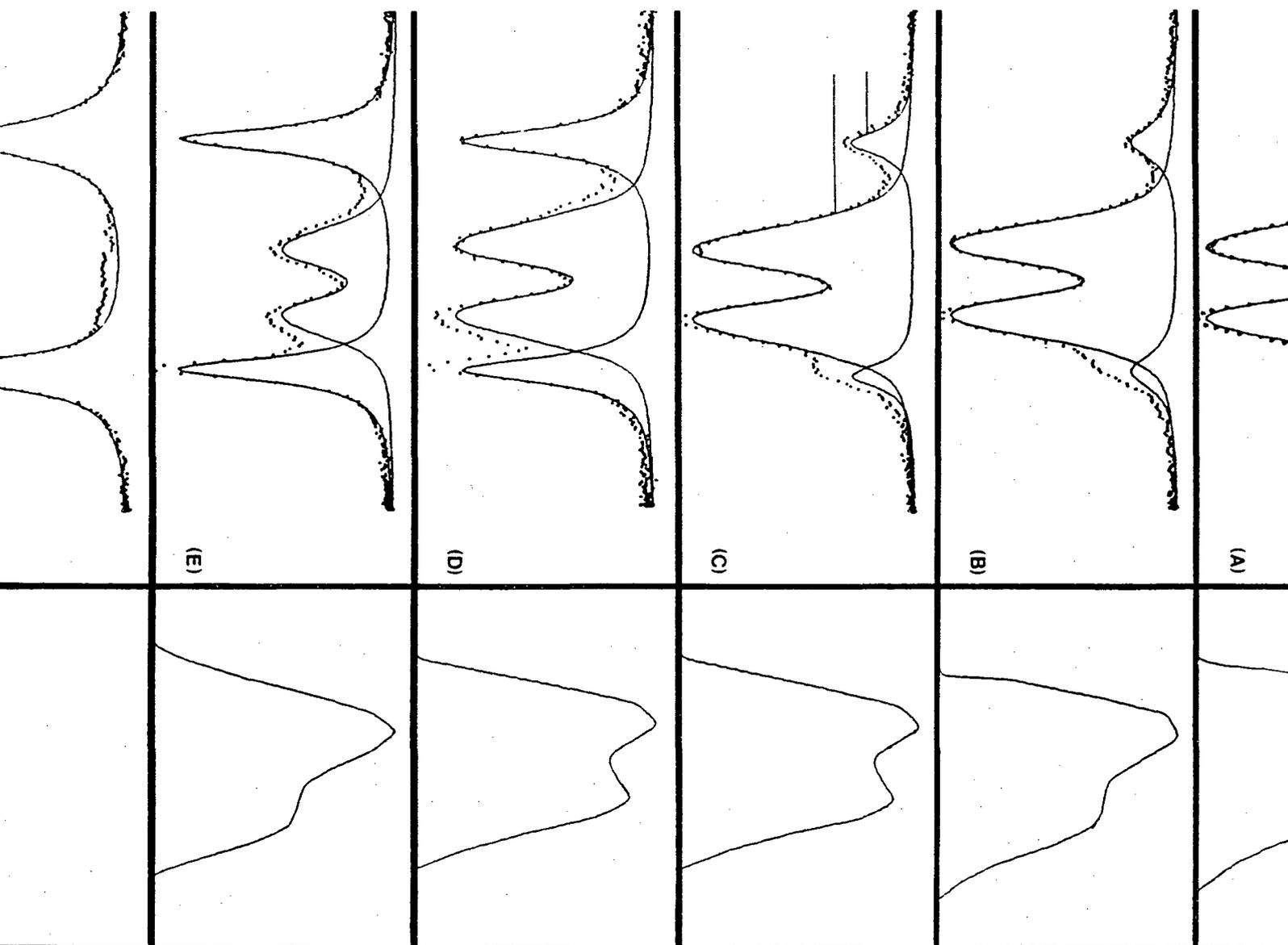


FIGURA (4.1) - Espectros Mössbauer mostrando a dependência do pH do processo de monomerização do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ : (A)  $\text{pH} > 7$ ; (B)  $\text{pH} = 7$ ; (C)  $5 < \text{pH} < 6$ ; (D)  $4 < \text{pH} < 5$ ;  $\text{pH} \sim 4$  e  $\text{pH} < 4$ .

medida que o duplete que aparecia a baixo pH diminuiu. Isto caracterizou a transformação de uma espécie monômera  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  numa dímera  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ .

Tabela (4. II) - Dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (monômero) e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (dímero) a 115 K obtidos após 50 dias de repouso a Temperatura ambiente.

pH	Monômero				Dímero		
	IS	QS	$\Gamma$	Area	<IS>	<QS>	Area
< 4	0,170	2,67	0,514-0,374	1,00			
~ 4	0,162	2,67	0,330	0,53	0,468	0,70	0,18
4-5	0,171	2,66	0,327	0,38	0,457	0,65	0,27
5-6	0,171	2,67	0,506	0,20	0,458	0,70	0,42
~ 7	0,171	2,71	0,361	0,20	0,476	0,70	0,44
> 7	0,171	2,76	0,345	0,20	0,470	0,70	0,42

<IS> e <QS> - valores médios de IS e QS obtidos pelo método de distribuição.

IS, QS e  $\Gamma$  são apresentados em  $\text{mm. s}^{-1}$ .

As áreas são apresentadas em unidades relativas.

O repouso proposital de amostras por 50 dias a temperatura ambiente, permitiu que o duplete central, antes mais discreto, evoluísse para um mais característico e definido (QS ~ 0,70  $\text{mm. s}^{-1}$ , IS ~ 0,46  $\text{mm. s}^{-1}$ ) (17) (Figura 4.1). Um ajuste realizado com o método de distribuição (histograma) para este duplete característico, apresentou um inflexão na curva de distribuição (Figura 4.1), indicando

uma possível existência de mais de um sítio de ferro, ou seja, pelo menos duas espécies de dímero, mesmo após o envelhecimento(17).

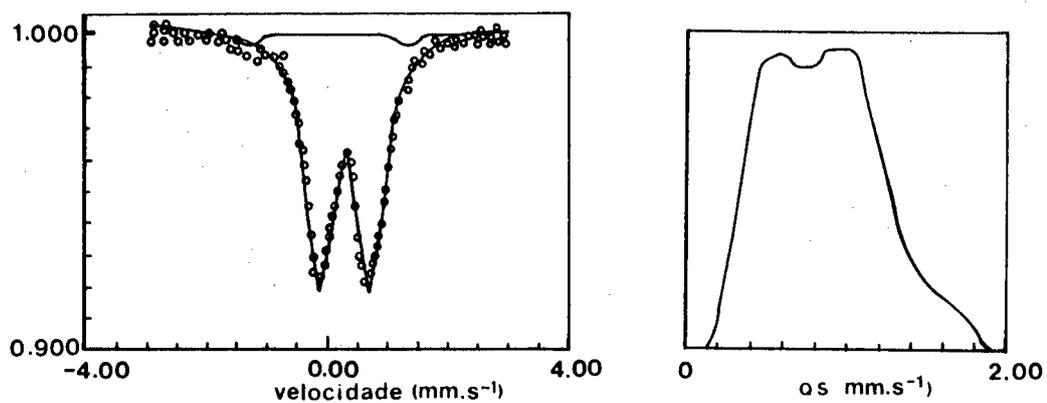
Amostras analisadas logo após terem sido isoladas indicaram uma distribuição central de dubletos que corresponderiam a um aglomerado de espécies intermediárias que não estariam bem definidas cristalo-quimicamente, ou que estariam apresentando também, estágios intermediário no processo de dimerização(17).

A amostra isolada a  $\text{pH} < 4$ , apresentou um dubleto assimétrico (Figura 4.1-f) tanto a 115 como a 295 K, mesmo mudando o ângulo de incidência do raio gama na amostra, demonstrando que a assimetria não foi decorrente de efeitos de textura e sim, provavelmente, a amorfização da amostra(17).

Numa amostra sintetizada a  $\text{pH} \sim 5$  após repouso de 50 dias (Figura 4.1d), a área correspondente ao monômero é cerca de 40% da área total. Um tratamento térmico a 350 K por 5 horas em estufa(35) fez com que a área do monômero caísse para apenas 3% da área total (Figura 4.2), provocando também, uma mudança no IS para  $0,402 \text{ mm. s}^{-1}$  e um aumento da área do segundo pico, que apareceu em  $1,10 \text{ mm. s}^{-1}$  da distribuição de quadrupolos, indicando que o processo de dimerização foi dependente da temperatura(17).

---

(35) - Dados de espectroscopia UV-Vis em solução aquosa, revelaram que a amostra "recozida" não se decompôs.



**FIGURA (4.2) - Espectro Mössbauer da amostra isolada de uma solução de pH ~ 4-5 envelhecida por 50 dias e recozida a 350 K por 5 horas e sua distribuição de quadrapolos.**

Estas diferenças podem ser decorrentes da perda de moléculas de água de cristalização e/ou perda de moléculas de água das posições axiais<sup>(17)</sup>, aliás questionada por Silver<sup>(36)</sup> que propõe a não existência destas moléculas de água coordenadas em complexos Fe-porfirínicos, estando o ferro pentacoordenado.

Dados de espectroscopia Mössbauer para o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OCH}_3)]^{2+}$  dessecado sob vácuo, revelaram um espectro de dois dubletos com parâmetros análogos aos obtidos para o complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (Tabela 4. III), porém não foram discutidos pelos autores<sup>(29)</sup> o mérito dos valores.

Tabela (4. III) - Dados comparativos de espectroscopia Mössbauer.

Complexo	<IS>	<QS>	<IS>	<QS> <sup>a</sup>
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$	0,171	2,76	0,470	0,70 <sup>b</sup>
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2]^{2+}$ (17)	0,36	2,77	0,46	0,92 <sup>c</sup>

(a) - Valores de IS e QS dados em  $\text{mm. s}^{-1}$  relativo ao Nitroprussiato de sódio.

(b) - Valores obtidos a 115 K.

(c) - Valores obtidos a 295 K.

(36) - SILVER, J. e LUCAS, B., *Mössbauer studies on protoporphyrin IX iron (III) solutions*, *Inorg. Chim. Acta*, **78**, 219-224 (1983).

4. 2. 7 - Cinética da Autorredução do Complexo  
 $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ .

Ao contrário do que é proposto para a oxihemeretrina<sup>(37)</sup>, o  $\text{O}_2^{2-}$  da ponte  $\mu$ -peróxido unindo os núcleos metálicos do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ , está firmemente preso, não sendo possível retirá-lo da solução através de borbulhamento com  $\text{N}_2$ . No entanto o complexo sofre uma autorredução na presença de grupos doadores de elétrons, como alguns ligantes nitrogenados, podendo liberar  $\text{O}_2$  baixando-se o pH<sup>(3)</sup>. Portanto, nesta condição podemos classificá-lo como um transportador de oxigênio.

A presença de uma amina como ligante axial no complexo dímero-Fe(III), leva a formação do complexo reduzido monômero-Fe<sup>II</sup>, que possivelmente mantenha coordenado um  $\text{O}_2$  na posição axial trans à amina coordenada  $[\text{N}-(\text{Fe}^{\text{II}}.\text{Macrocíclico})-\text{O}_2]^{2+}$  (N: Imidazol, n-Metil-Imidazol, L-Histidina,  $\text{NH}_3$ , piridina, etc.) conforme proposição de La Mar<sup>(15)</sup> e McLendon<sup>(3)</sup>. Dados de espectroscopia UV-Vis. (Figura 4. 3), dão indícios da ocorrência desta espécie para N = imidazol, onde é observado um deslocamento batocrômico no espectro (2) em relação ao (1), onde o lambda máx. passou de 666 para 678 nm. O complexo  $[\text{N}-(\text{Fe}^{\text{II}}.\text{TIM})-\text{O}_2]^{2+}$  teria

(37) - KURTZ, Jr. D. M., SHRIVER, D. F. e KLOTZ I. M., *Structural Chemistry of Hemerytrin*, Coord. Chem. Rev., 24, 145-178 (1977).

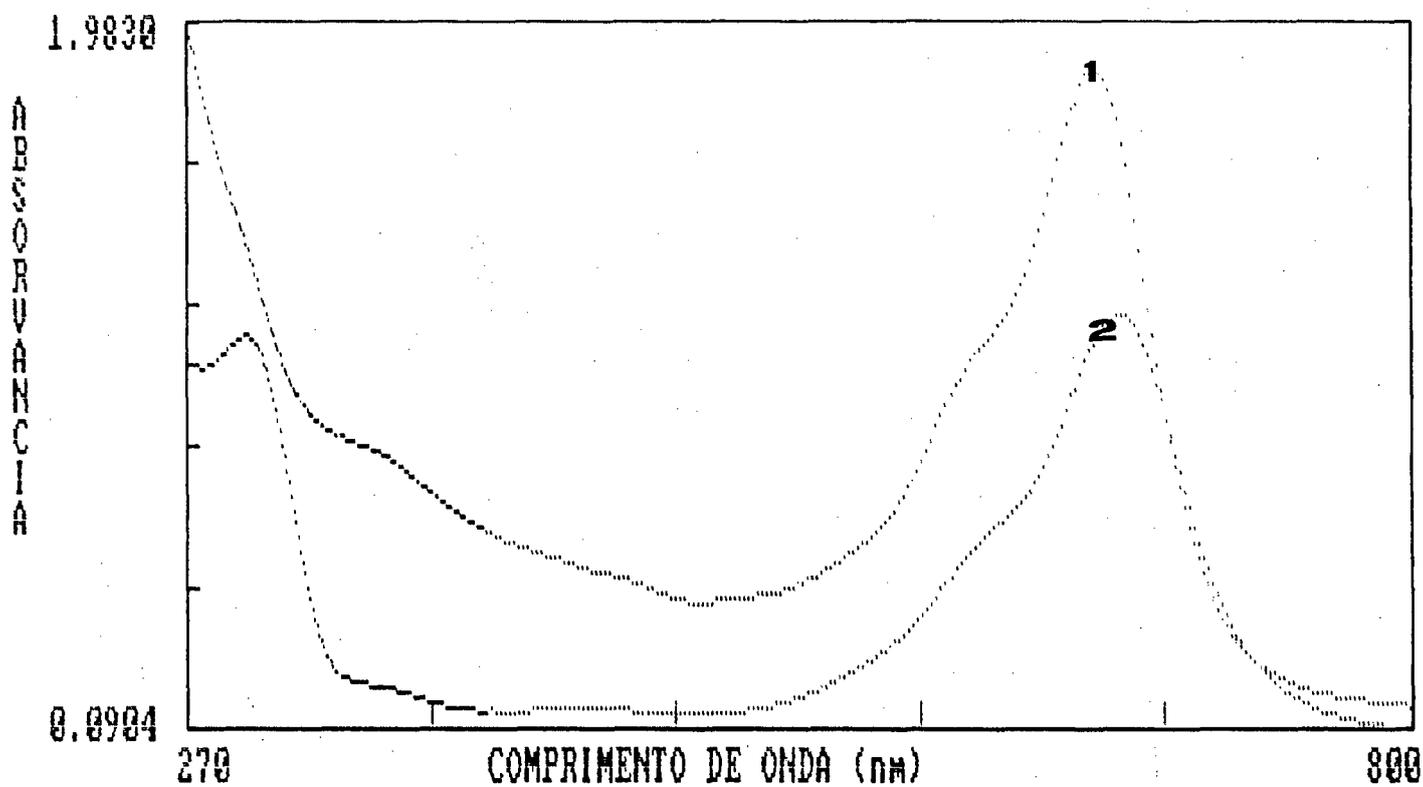
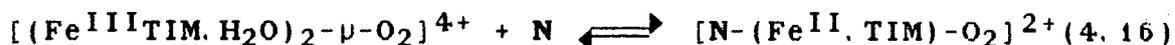
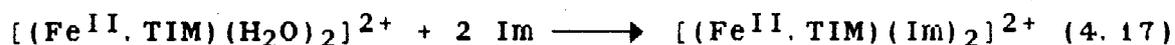


FIGURA (4.3) - (1) - Espectro obtido da substituição do ligante  $\text{CH}_3\text{CN}$  por Imidazol no complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}}$  665 nm) e (2) Espectro obtido da autorredução do complexo dímico  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$  na presença de Imidazol ( $\lambda_{\text{max}}$  675 nm).

sido obtido a partir da solução aquosa do dímero na presença de Imidazol, conforme a reação simplificada da autorredução:



O espectro (1), com lambda máx. a 666 nm, foi obtido a partir do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , havendo uma simples substituição do ligante  $\text{H}_2\text{O}$  pelo Imidazol (Im), conforme a equação:



Outro exemplo de complexo, onde o  $\text{O}_2$  está coordenado com  $\text{Fe}(\text{II})$  é dado por Lexa et al. (1) que utilizou como ligante uma porfirina com uma das posições axiais protegida, impedindo a formação de complexos dímeros.

Efeitos axiais foram investigados para o complexo de Cobalto com o ligante ciclano 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, utilizando-se os ligantes  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ , Imidazol, piridina e amônia em posição trans ao  $\text{O}_2$  coordenado(3). Estes ligantes podem estabilizar a ligação  $\text{Fe}-\text{O}_2$  através de doação  $\sigma$ (38) para o centro formalmente  $\text{Fe}(\text{III})$  e por retrodoação  $\pi$  para os orbitais  $\pi^*$  do  $\text{O}_2$  através dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do metal(25). McLendon e Mason(3) observaram também que espécies peróxido se decompõe pela adição de ácidos minerais (HX), gerando  $\text{O}_2$  diferentemente da formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$

(38) - McLENDON, G. e MARTELL, A. E., J. Chem. Soc., Chem Commun., 233 (1975).

por complexos dimeros com ponte  $\mu$ -peróxido, quando acidificados.

Além do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  emitir a oxihemeretrina, o provável produto de sua autorredução, o complexo  $[\text{N}-(\text{Fe}^{\text{II}}.\text{TIM})-\text{O}_2]^{2+}$  pentaamínico, poderia servir como modelo do centro ativo da bleomicina<sup>(39)</sup>, o qual coordenaria uma molécula de  $\text{O}_2$  em sua forma monomérica que é um requisito para subsequente ativação do  $\text{O}_2$ .

Em proteínas heme, a parte heme é ligada à proteína por no mínimo uma ligação covalente coordenada entre o ferro e o nitrogênio aromático de um resíduo da histidina da proteína. Em alguns casos ocorrem ligações adicionais covalentes ou coordenadas, mas a ligação ferro-

(39) - Complexos macrocíclicos de Ferro (II) pentaamínicos podem servir como análogos sintéticos do agente anticâncer bleomicina (BLM)<sup>(39-a)</sup>. Sua forma ativa é composta por um átomo de Ferro(II) com cinco pentaaminas coordenadas compostas de uma amina, um N da pirimidina, um N peptídico deprotonado do resíduo da Histidina e um N do imidazol da histidina como ligante doadores planar (equatorial) e um N  $\alpha$ -amino como doador axial. É proposto que o complexo 1:1 BLM-Fe(II), tendo uma geometria piramidal quadrada de alto-spin, incorpora uma molécula de  $\text{O}_2$  no sexto sítio (vago) de coordenação. O complexo BLM-Fe(II) possui um baixo potencial redox de 0,165 V<sup>(17)</sup> obtido de um voltamograma reversível, o qual tende a se oxidar para BLM-Fe(III) via a formação do intermediário BLM-Fe<sup>II</sup>O<sub>2</sub>·, onde radicais superóxido e hidroxil são eficientemente produzidos. Estas espécies ativadas são utilizadas como agentes anticancerígenos pois atacam e provocam clivagens do DNA de células cancerosas. (a)-SUGIURA, Y., J. Am. Chem. Soc. 102, 5208-5216 (1980).

imidazol comum para todos aqueles onde as ligações axiais têm sido identificadas<sup>(40)</sup>.

Desta constatação surge uma pergunta: Porque o imidazol seria o ligante escolhido para as proteínas heme em vez de uma outra base de Lewis, como a piridina? A questão do porquê que os complexos Fe(III)-porfirina-imidazol são muito mais estáveis e as propriedades físicas mais bem definidas que os complexos correspondentes de piridina são explicadas por Hill e Morallee<sup>(41)</sup>. A questão fundamental é a diferença das propriedades eletrônicas entre a piridina e o imidazol, os quais originam tais comportamentos tão diferentes. As opiniões são conflitantes considerando-se ora o caráter doador  $\pi$ , ora o aceptor  $\pi$  destas duas classes de bases.

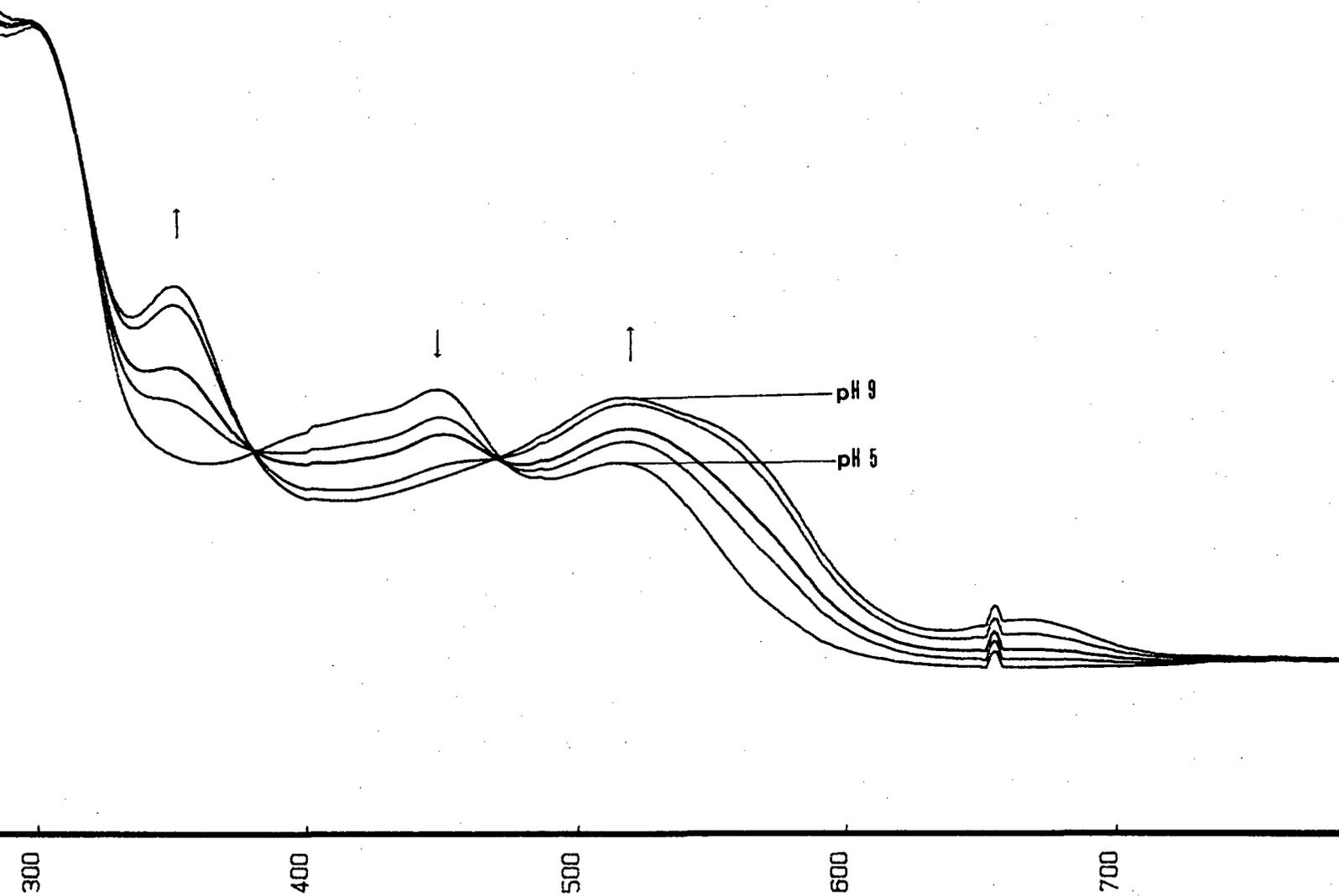
A cinética da redução de complexos porfirínicos de Ferro(III) por aminas heterocíclicas, principalmente a piridina e derivados imidazólicos, foram também pesquisadas por Castro e outros<sup>(42)</sup>.

---

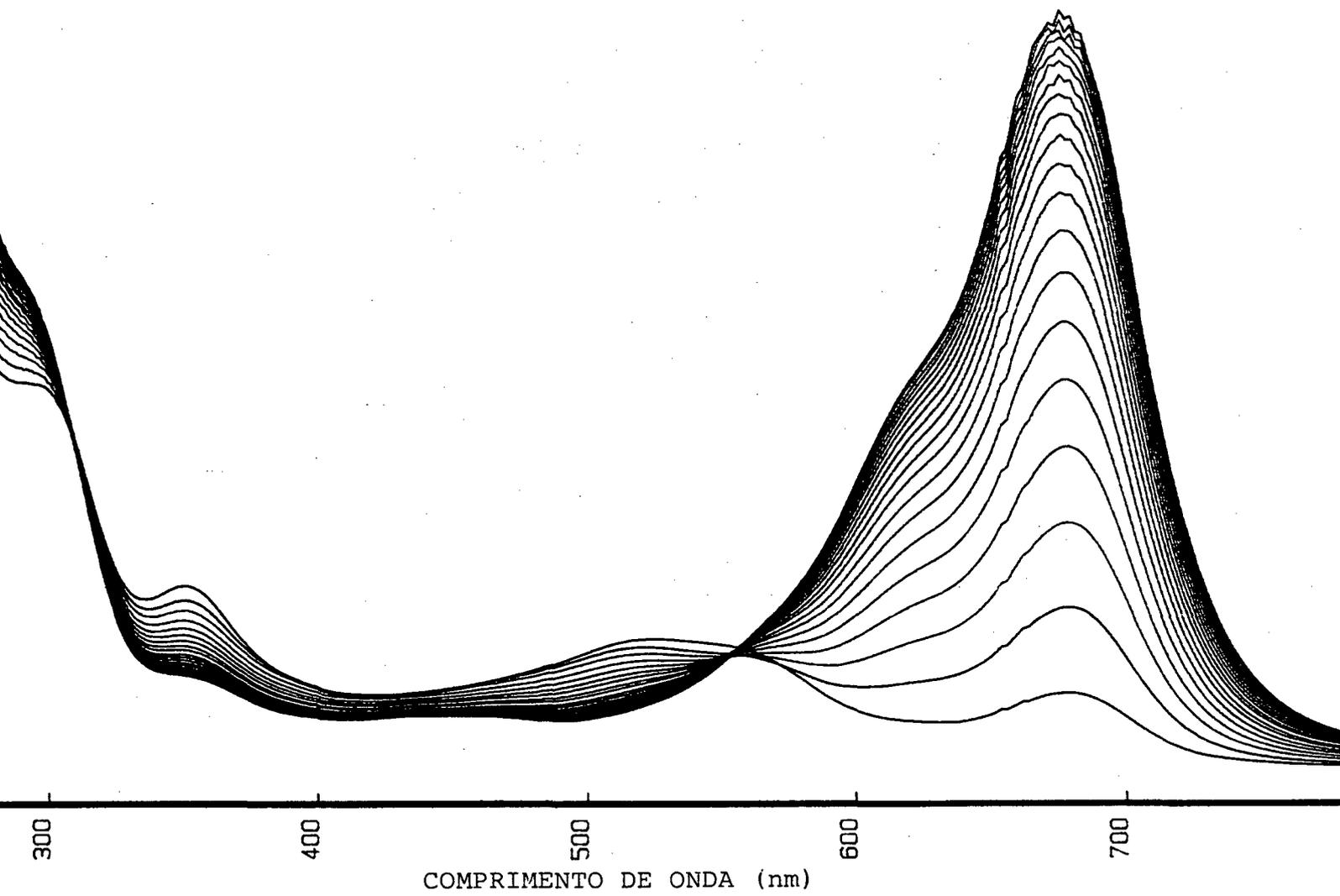
(40) - WALKER, F. A., LO, M.-W. e REE, M. T., *Electronic Effects in Transition Metal Porphyrins. The Reactions of Imidazoles and Pyridines with a Series of Para-Substituted Tetraphenylporphyrin Complexes of Chloroiron(III)*, J. Am. Chem. Soc., 98: 18, 5552-5559 (1976).

(41) - HILL, H. A. O. e MORALLEE, K. G., J. Am. Chem. Soc., 94, 731 (1972).

(42) - CASTRO, C. E., JAMIN, M., YOKOYAMA, W. e WADE, R., *Ligation and Reduction of Iron(III) Porphyrins by Amines. A Model for Cytochrome P-450 Monoamine Oxidase*, J. Am. Chem. Soc., 108, 4179-4187 (1986).



RA (4.4) - Titulação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  com solução de Imidazol 0,1 M a 20 °C, I = 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{III})] = 7 \cdot 10^{-4}$  M. A 678 nm começa a aparecer o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})_2]^{2+}$  ou  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{Imid})\text{O}_2]^{2+}$ .



URA (4.5) - Cinética da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  com Imidazol em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a 20 °C.

As diferenças observadas (41, 42, 43) nas velocidades de redução por bases nitrogenadas, foram constatados também para a redução que o complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$  (dímero) sofre na presença das bases: Imidazol, n-Metil-Imidazol, L-Histidina,  $NH_3$ , Piridina, Etilenodiamina, etc.

A reação de autorredução deve ocorrer em três etapas:

1ª etapa: Muito rápida de equilíbrio, onde há uma elevação do pH, comprovado pela semelhança dos espectros obtido da titulação do complexo dímero com Imidazol 0,1 M (Figura 4.4) e do obtido quando adicionamos ao mesmo uma base forte não coordenável (NaOH) (Figura 3.5);

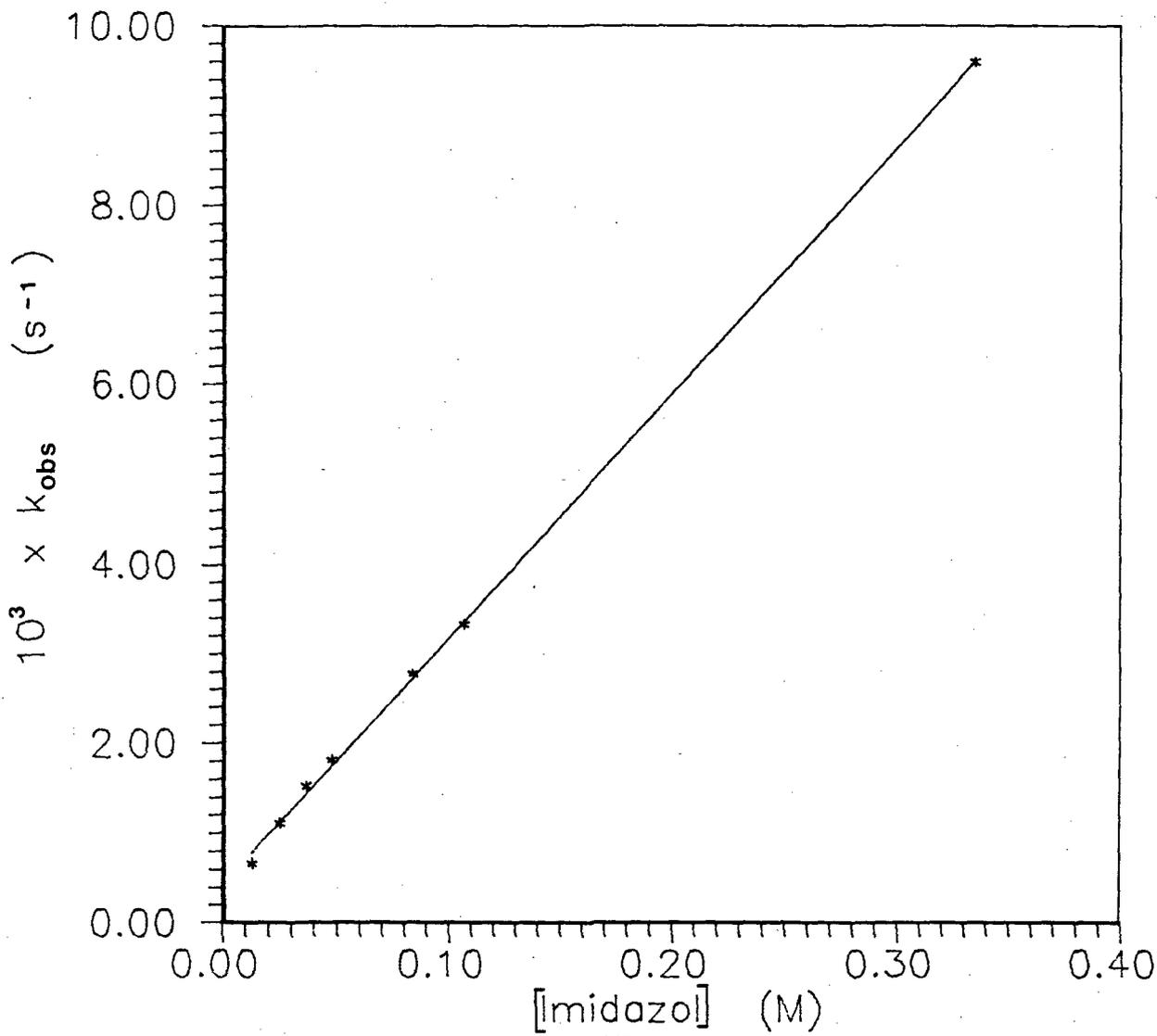
2ª etapa: Lenta, atribuída à substituição dos ligantes axiais;

3ª etapa: Muito rápida, atribuída à transferência interna de um elétron ( $Fe^{III} \longrightarrow Fe^{II}$ ).

#### A) Autorredução pelo Imidazol.

Foram realizadas sete corridas cinéticas em atmosfera inerte de  $N_2$  e em condições de pseudo ordem, onde variamos de 80 a 2100 vezes o excesso de imidazol sobre o complexo dímero (Figura 4.5). Observamos uma dependência linear do plote  $\log [Abs(t_n - t_{(n-4)})]$  vs. tempo em segundos (43) de onde obtivemos as constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) (Tabela 4. IV).

(43) -  $k_{obs}$  determinado pelo método de Guggenheim.



(4.6) - Dependência da constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) da autorredução do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  vs. [Imidazol].

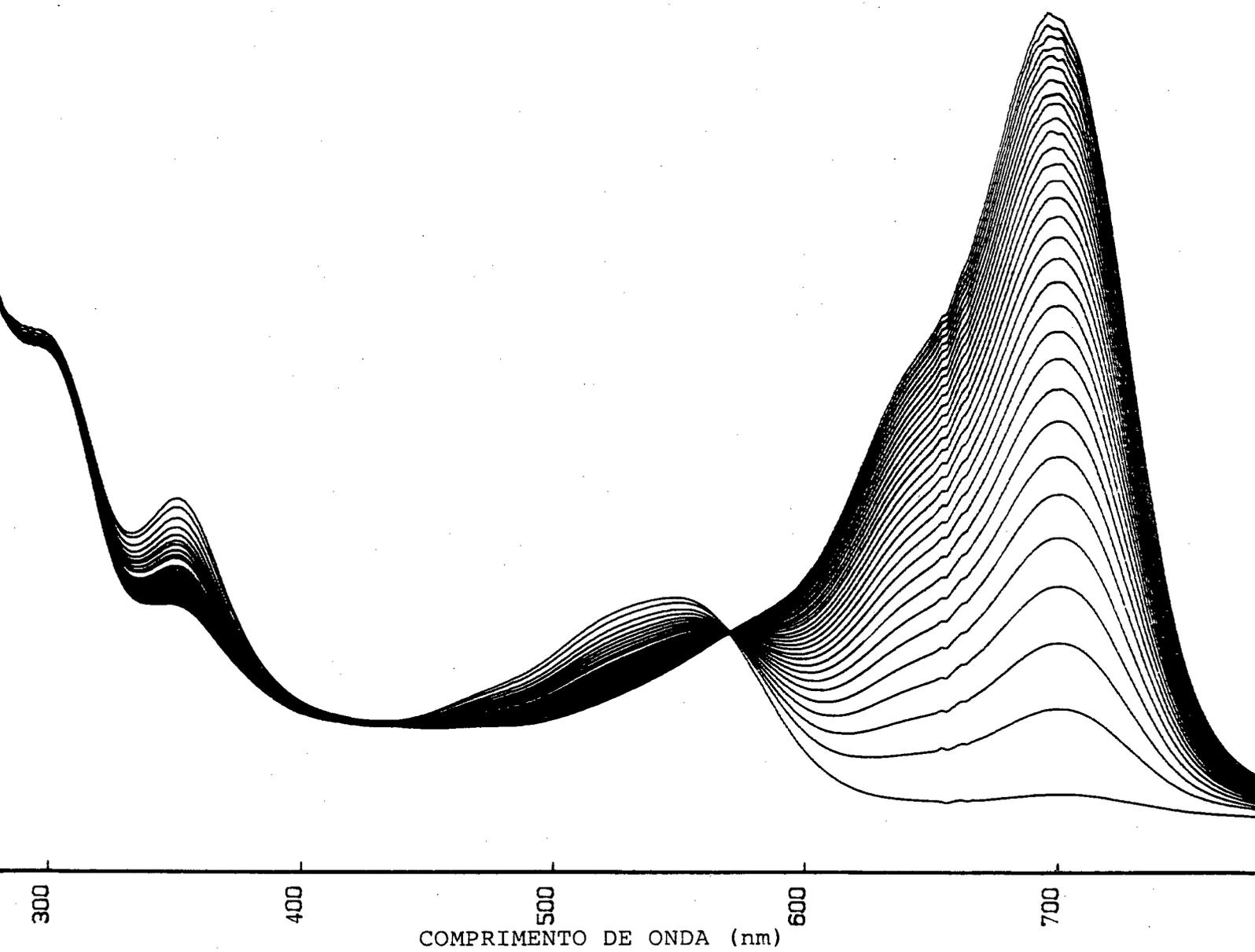
Tabela (4. IV) - Valores de  $k_{obs}$  para as concentrações estudadas de Imidazol em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TDM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu - \text{O}_2^{4+}] = 1,597 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a 295 K.

[Imidazol]	$10^3 \cdot k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,0126	0,668
0,0247	1,115
0,0363	1,523
0,0475	1,812
0,0836	2,774
0,1068	3,330
0,3355	9,592

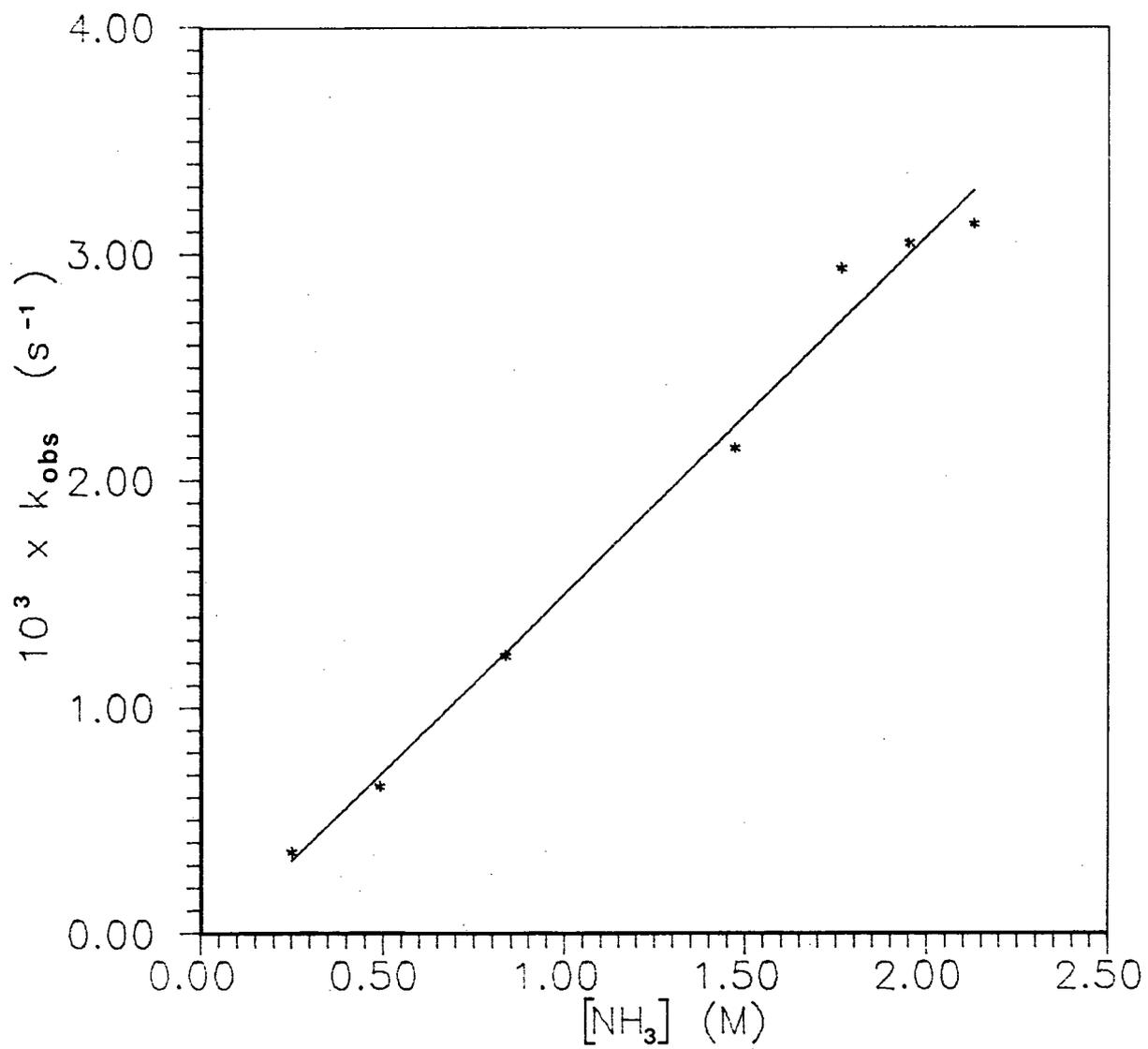
Plotando-se os valores de  $k_{obs}$  vs. [Imidazol] (Tabela 4. IV - Figura 4.6), obtivemos uma reta passando pela origem (coeficiente linear igual a 0,00036) e inclinação igual a  $2,77(\pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (constante de velocidade de 2ª ordem).

#### B) Autorredução pela $\text{NH}_3$ .

Foram realizadas sete corridas cinéticas em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e em condições de pseudo ordem (Figura 4.7), onde variamos de 547 a 4650 vezes o excesso de  $\text{NH}_3$  sobre o complexo dímero. Observamos uma dependência linear do plote  $\log [\text{Abs}(t_n - t_{(n-4)})]$  vs. tempo em segundos<sup>(44)</sup>, de onde determinamos  $k_{obs}$  (Tabela 4. V).



URA (4.7) - Cinética da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$   $1,597 \times 10^{-4}$  M com  $\text{NH}_3$  em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a 20 °C.



(4.8) - Dependência da constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  pela  $[\text{NH}_3]$ .

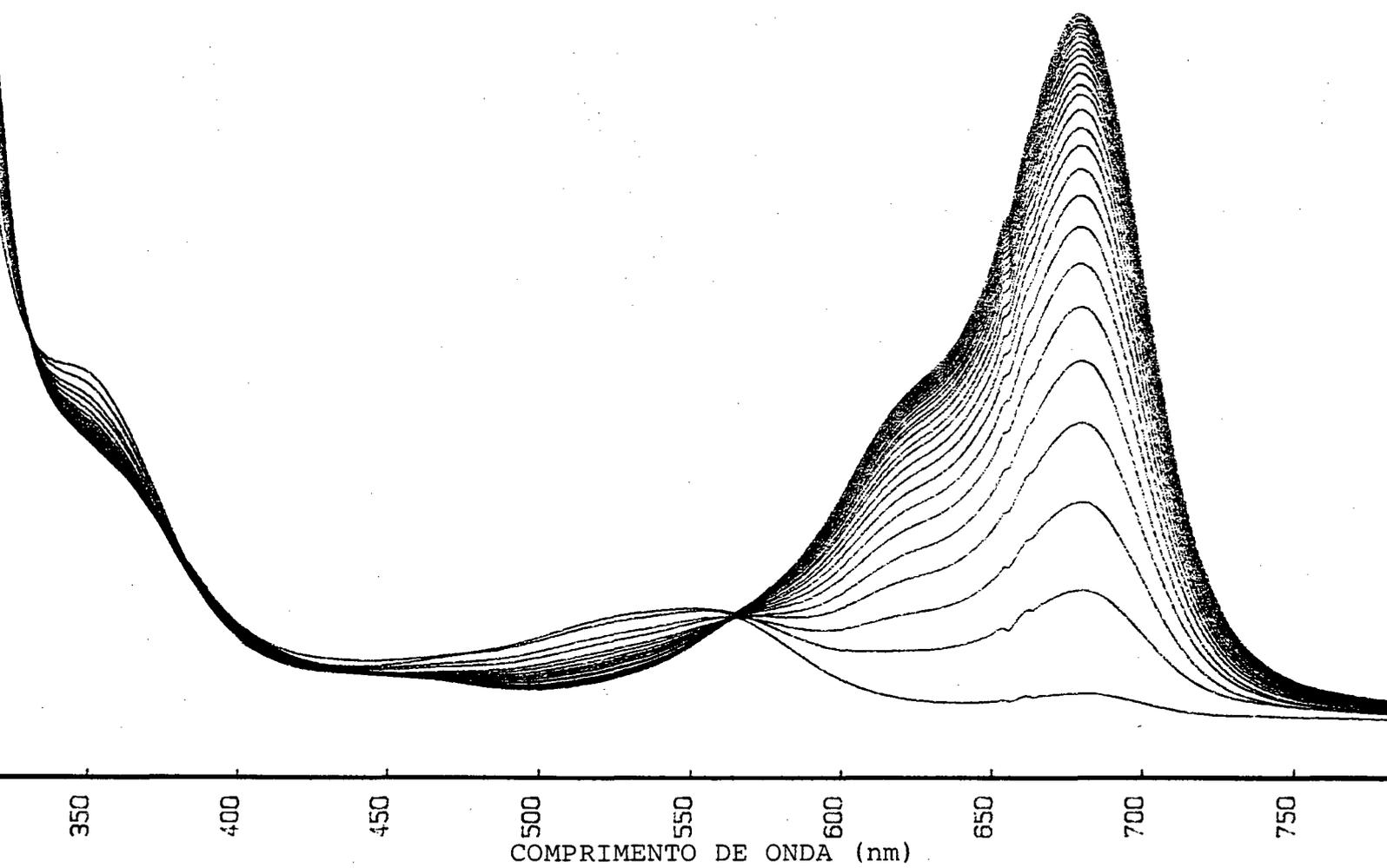
Tabela (4. V) - Valores de  $k_{obs}$  para as concentrações estudadas de  $NH_3$  em 0,1 M de  $NaNO_3$  e  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2^{4+}] = 4,584 \cdot 10^{-4}$  M a 295 K.

$[NH_3]$	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$
0,251	0,360
0,492	0,654
0,837	1,231
1,473	2,145
1,766	2,936
1,953	3,048
2,133	3,133

Plotando-se os valores de  $k_{obs}$  vs.  $[NH_3]$  (Tabela 4. V - Figura 4. 8), obtivemos uma reta passando pela origem (coeficiente linear igual a  $0,000044 s^{-1}$ ) e inclinação igual a  $1,56(\pm 0,13) \cdot 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$  (constante de velocidade de 2ª ordem).

### C) Autorredução pelo n-Metil-Imidazol.

Foram realizadas quatro corridas cinéticas em atmosfera inerte de  $N_2$  e em condições de pseudo ordem (Figura 4. 9), onde variamos 1440 a 7200 vezes o excesso de n-Metil-Imidazol sobre o complexo dimero. Observamos uma dependência linear do plote  $\log [Abs(t_n - t_{(n-4)})]$  vs. tempo em segundos<sup>(44)</sup>, de onde determinamos  $k_{obs}$  (Tabela 4. VI).



URA (4.9) - Cinética da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$   $4,584 \times 10^{-4}\text{M}$  com N-Metil-Imidazol em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a  $20^\circ\text{C}$ .

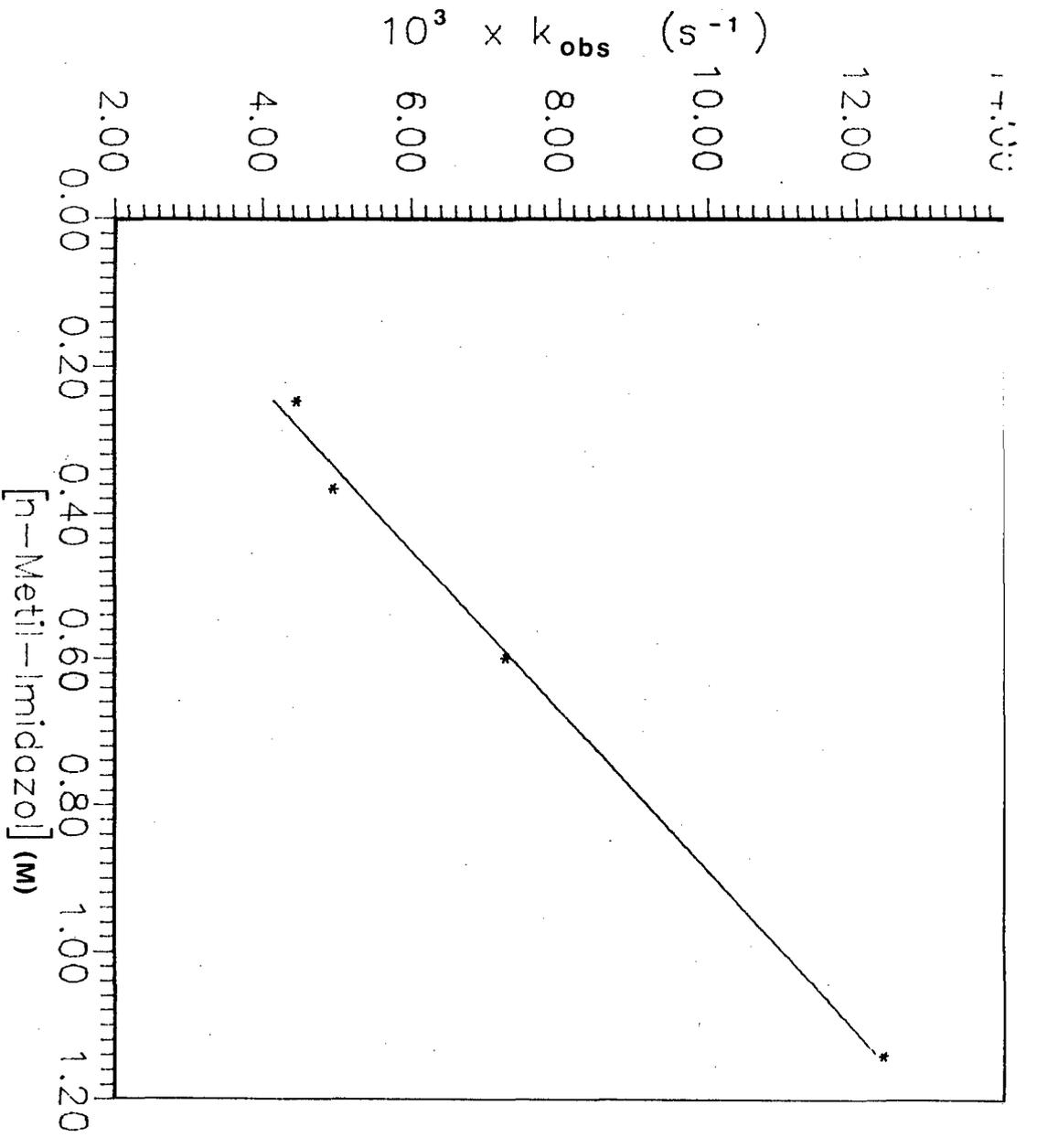


FIGURA (4.10) - Dependência da constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) da autorredução do complexo  $[FeI(TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  vs.  $[N-Metil-imidazol]$ .

Tabela (4. VI) - Valores de  $k_{obs}$  para as concentrações estudadas de n-Metil-Imidazol em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM. H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2^{4+}] = 1,745 \cdot 10^{-4}$  M a 295 K.

[n-M-Imidazol]	$10^3 \cdot k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,247	4,457
0,366	4,960
0,599	7,280
1,143	12,372

Plotando-se os valores de  $k_{obs}$  vs. [n-Metil-Imidazol] (Tabela 4. VI - Figura 4. 10), obtivemos uma reta passando pela origem (coeficiente linear igual a  $0,00192 \text{ s}^{-1}$ ) e inclinação igual a  $9,08(\pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (constante de velocidade de 2ª ordem).

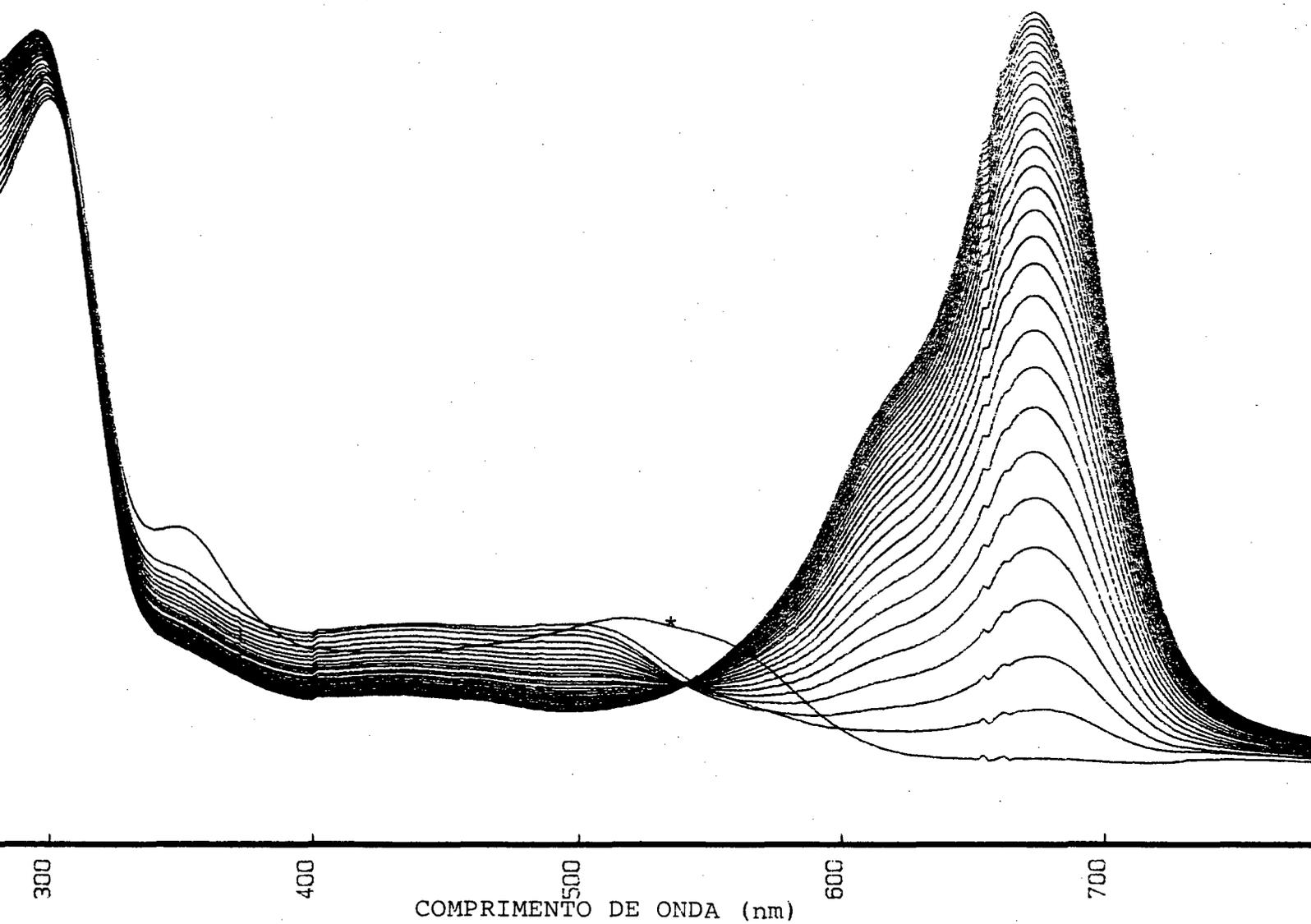
#### D) Autorredução pela L-Histidina.

Foi realizada uma corrida cinética em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e em condições de pseudo ordem (Figura 4. 11), obtendo-se um valor para  $k_{obs} = 5,079 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , onde a [L-Histidina] =  $4,397 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  na cubeta (380 vezes de excesso sobre o complexo dimero  $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

A constante de velocidade de 2ª ordem foi estimada através da relação:

$$k_2 = k_{obs}/[\text{L-Hist}] = 5,079 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} / 4,397 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

de onde obtivemos  $k_2 = 1,155 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



RA (4.11) - Cinética da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu\text{-O}_2]^{4+}$   
 $1,745 \times 10^{-4} \text{M}$  com L-Histidina em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a  $20^\circ \text{C}$ .  
 (\*) Espectro obtido antes do início da autorredução

E) Autorredução pela Piridina.

Foi realizada uma corrida cinética em atmosfera inerte de  $N_2$  e em condições de pseudo ordem (Figura 4.12), obtendo-se um valor de  $k_{obs} = 3,422 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ , onde a  $[Piridina] = 2,069 M$  na cubeta (14230 vezes de excesso sobre o complexo dímero  $1,454 \cdot 10^{-4} M$ ).

A constante de velocidade de 2ª ordem foi estimada através da relação:

$$k_2 = k_{obs}/[piridina] = 3,422 \cdot 10^{-4} s^{-1}/2,069 M$$

de onde obtivemos o valor  $k_2 = 1,654 \cdot 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ .

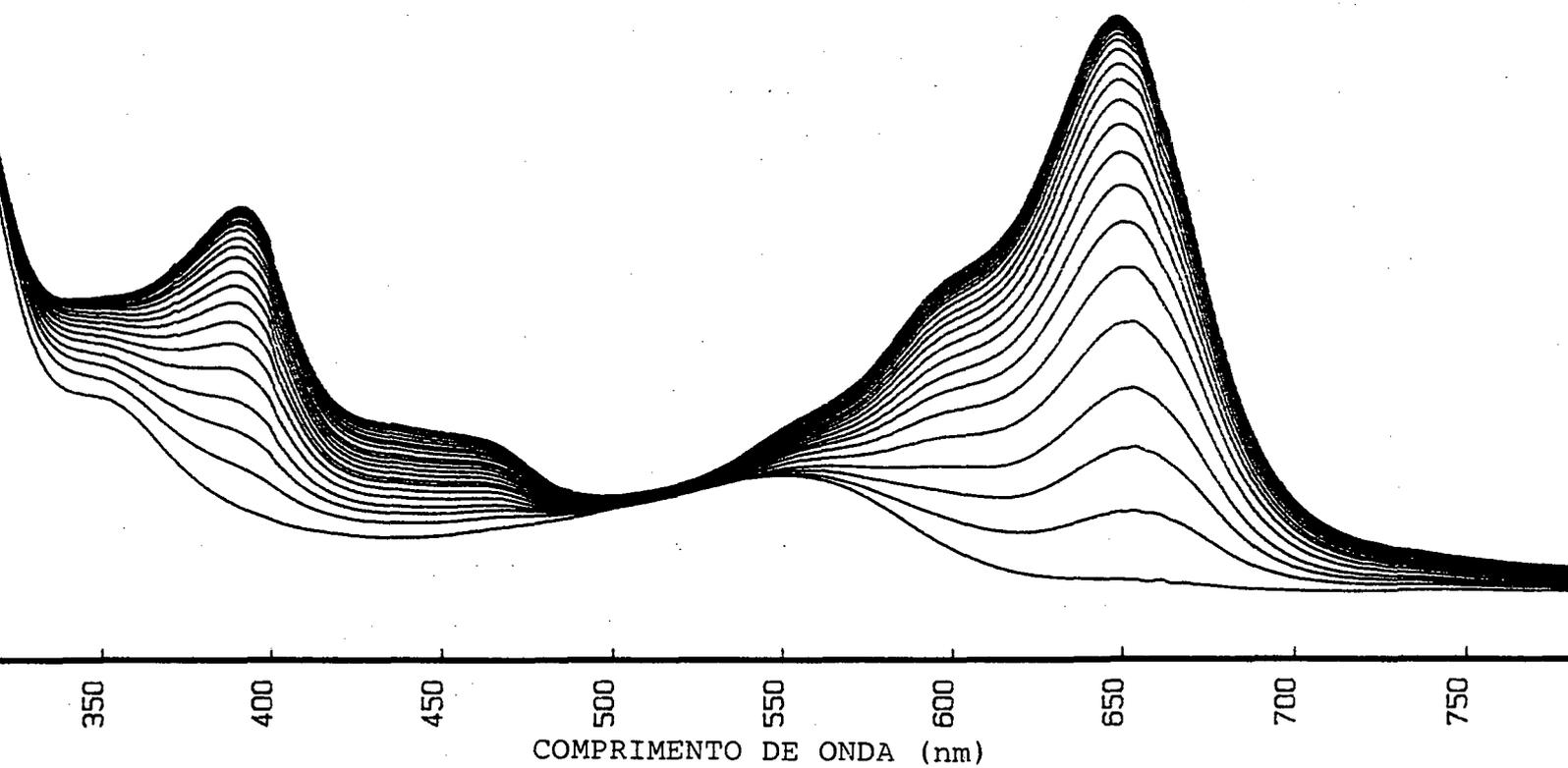
A Tabela (4.VII) apresenta os valores das constantes de velocidade de segunda ordem obtidas para as reações de autorredução do complexo dímero.

Tabela (4.VII) - Valores de  $k_2$  para a autorredução do complexo  $[(Fe^{III}TlM.H_2O)_2-\nu-O_2]^{4+}$ .

Base	Energia banda TCML (kK)	pK <sub>a</sub>	$10^3 \cdot k_2 (M^{-1} s^{-1})$
Piridina*	15,53	5,25(44)	0,1654
NH <sub>3</sub>	14,45	9,25(42)	1,557
n-M-Imidazol	15,06	-	9,06
L-Histidina	15,01	9,33(42)	11,55
Imidazol	15,01	14,2(45)	27,72

(44) - C. R. C. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 64<sup>th</sup> Ed., CRC Press Inc., Cleveland, (1984).

(45) - SILVA, A. C. C., Dissertação de Mestrado - Or. Prof. Dr. Henrique H. Toma - USP-SP (1987).



RA (4.12) - Cinética da autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$   $1,745 \times 10^{-4}$  M com Piridina em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  a 20 °C.

Os valores dos pK's nos dão uma tendência de correlação com os valores da constante de velocidade de segunda ordem (o pK = 14,2 do imidazol, refere-se ao segundo pK).

Esta "correlação" parece nos indicar a existência de mecanismos competitivos que modulam a capacidade retrodoadora na direção axial, em função da natureza e da basicidade dos ligantes. Aliás esta tendência pode ser observada também no deslocamento da banda TCML para comprimento de ondas de menor energia. O complexo com piridina que possui um menor valor de  $k_2$  é o que apresenta um maior valor de energia da banda TCML.

Estudos mais detalhados deverão ser realizados para elucidar quais os fatores que realmente influem no mecanismo da autorredução do complexo  $[(Fe^{III}TIM.H_2O)_2-\mu-O_2]^{4+}$ .

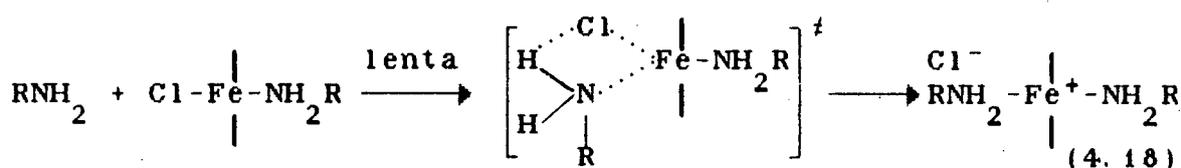
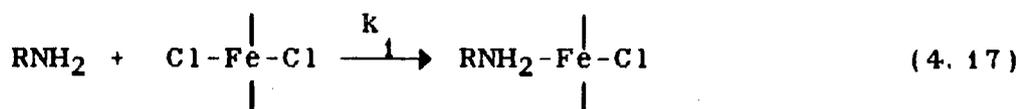
#### 4.2.8 - Mecanismo da Autorredução.

Com a finalidade de se obter subsídios para a proposição de um mecanismo para a redução do complexo dímero, consideramos alguns estudos realizados com Ferro-Porfirinas.

A autorredução de complexos Fe(III)-porfirinas causada por aminas, tióis, ion cianeto e ion hidróxido, tem sido explorado por pesquisadores, com o objetivo de

esclarecer o mecanismo da oxidação ou redução de substratos pelas peroxidases, oxigenases e citocromo P-450(43, 46, 47, 48)

Com base na influência positiva de espécies próticas sobre as velocidades, Doe e Sweigert<sup>(49)</sup> propuseram que a ligação com o hidrogênio no estado de transição favorece a dissociação do ion haleto ligado ao intermediário Fe(III). A reação do complexo Cl<sub>2</sub>-Fe(III)-porfirina com uma mono-amina ocorre em duas etapas: a rápida substituição do primeiro ligante e a do segundo, que ocorre a uma velocidade relativamente mais lenta, conforme o mecanismo:



Todas as aminas redutoras estudadas continham uma ligação N-H, porém não foi possível distinguir se a

(46) - SHIN, K., KRAMER, S.K. e GOFF, H.M., *Base-Promoted Autoreduction of Iron (III) Porphyrins in Dimethyl Sulfoxide Solution: Magnetic Resonance Spectroscopy of Hydroxoiron(II) Porphyrin Complexes*, Inorg. Chem., 26, 4103-4106 (1987).

(47) - DEL GAUDIO, J. e LA MAR, G.N., J. Am. Chem. Soc., 98, 3014 (1976).

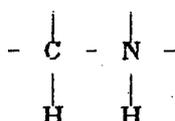
(48) - SRIVATSA, G.S. e SAWYER, D.T., *Hydroxide-Induced Reduction of (Tetraphenylporphinato)iron(III) in Pyridine*, Inorg. Chem., 24, 1732-1734 (1985).

(49) - DOE, H.M. e SWEIGERT, D.A., Inorg. Chem., 21, 699-705 (1982).

substituição no núcleo metálico foi assistida através de uma ligação com o Hidrogênio (Equação 4.18) ou simplesmente se houve um deslocamento nucleofílico<sup>(43)</sup>. Entretanto segundo Sweigert<sup>(50)</sup> a primeira proposição é mais provável. A simples dissociação do cloreto do complexo mono-amina sem a participação de uma outra amina pode ser eliminada, devido a dependência da concentração da amina na lei de velocidade para a segunda etapa. A principal característica mecanística do processo redox é que a segunda etapa da ligação e não a redução, é a etapa determinante, onde o Fe<sup>III</sup>-Porfirina deve estar ligado a duas aminas antes da redução ocorrer.

Alguns pontos são colocados por Castro e outros<sup>(43)</sup> como característicos das reações de redução:

- i) As reações ocorrem em duas etapas;
- ii) A etapa lenta indica uma reação de uma amina com o complexo Fe(III)-porfirina mono-amina de baixo spin;
- iii) A reação não ocorre por catálise básica-geral;
- iv) A oxidação de uma amina para imina ocorre pela transferência de dois elétrons;
- v) A amina inicial opticamente ativa é recuperada sem racemização;
- vi) Uma extensão do sistema  $\pi$  da porfirina aumentam a velocidade;
- vii) Para ser reativa, uma amina deve conter a unidade estrutural

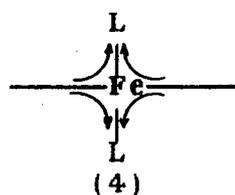
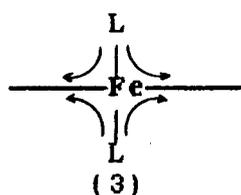


viii) Não foi observado nenhum efeito isotópico, deuteroando-se as posições N-H e  $\alpha$ -C-H da amina;

ix) Efeitos estéricos são importantes;

x) A fenacilamina (amina que é capaz de formar uma ligação ressonante e promover uma estabilização de um radical sobre o nitrogênio) é o substrato que mais rapidamente reage;

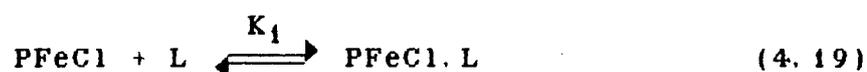
É oportuno esclarecer que os dados cinéticos obtidos para a redução do complexo dímero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{T.M.}\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2^{4+}]$  não estão em concordância com o observado por Castro<sup>(43)</sup> onde cita uma grande diferença de reatividade entre o complexo porfirínico baixo-spin bis(imidazol) e bis(alquilamina). Ambos representam dois tipos de ligação em complexos bis de Fe(III)-Porfirina baixo-spin:



O Complexo (3) representa um emparelhamento de spin dos elétrons do metal causado pelo ligante  $\sigma$ -coordenado (alquilamina) que não contém orbitais de baixa energia vazios. Por outro lado o imidazol, devido seu próprio sistema  $\pi$ , pode aceitar elétrons do metal (radical mais difuso num complexo " $\pi$ -bonding" como o (4)) o que o torna muito menos reativo<sup>(43)</sup>.

Estudos realizados por Walker e outros por ele citado<sup>(41)</sup> sugerem que a constante de equilíbrio para a adição de duas moléculas de imidazol no complexo Fe(III)-Por(Cl)<sub>2</sub> é muito dependente do tipo de solvente, que afetam através dos fatores eletrônicos, estéricos e de solvatação a estabilidade do complexo.

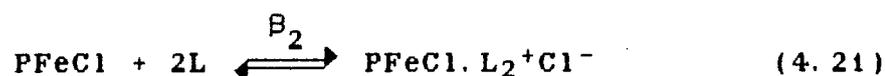
Duas etapas para a adição de ligantes axiais (L) ao Fe(III)-Por é também sugerida por Walker<sup>(41)</sup>. A primeira etapa seria a formação de um complexo 1:1:



A segunda etapa da adição do ligante axial formaria o complexo 2:1:



Em geral a segunda etapa (K<sub>2</sub>) é mais rápida que a primeira (K<sub>1</sub>). De fato, não foi observado a formação do complexo intermediário, sendo que as frequentes observações experimentais aparecem como uma simples etapa:



onde  $B_2 = K_1K_2$

A característica principal da reação (4.21) é a estabilização do par iônico formado, o qual é mais facilmente originado quando a amina é um N-H

imidazólico<sup>(41)</sup>. Este fato sugere que a dissociação parcial (ou enfraquecimento da ligação) do próton N-H ajude a estabilizar o produto Fe(III) e que os complexos de Fe(III)-imidazol deprotonados seriam extremamente estáveis em sistemas biológicos. Isto reforça a sugestão de que a ligação do hidrogênio referente ao próton do imidazol da histidina próxima ao grupo peptídeo, aumentaria a basicidade deste imidazol, assim aumentando a afinidade pelo oxigênio.

Tal ligação do hidrogênio ou deprotonação dos grupos N-H do imidazol da histidina, teria também efeitos dramáticos sobre os potenciais redox e pode ser importante na determinação das posições de vários citocromos na cadeia de transporte de elétrons.

Pesquisa mais recentes dos efeitos dos ligantes axiais e dos solventes sobre a eletroquímica de complexos Fe(III)-Porfirinas, revelaram que a adição de íons hidroxila a uma solução de piridina causam a redução do centro metálico de Fe(III) para Fe(II)<sup>(49)</sup>.

A adição de OH<sup>-</sup> numa solução de Fe<sup>III</sup>TPP<sup>+</sup><sup>(50)</sup> em Me<sub>2</sub>SO, resultou na sua ligação axial ao centro metálico. Isto causou a redução do potencial de pico (E<sub>pc</sub>) (acoplamento Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>), deslocando-o de -0,21 para -0,70 V vs. ESC. O aumento da densidade de elétrons devido ao grupo

---

(50) - TPP<sup>+</sup> = Tetrafenilporfirinato.

$\text{OH}^-$  na posição axial faz com que a redução ocorra a potenciais mais negativos(48).

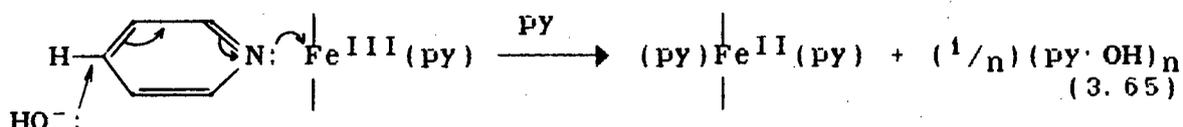
Quando foi adicionado  $\text{OH}^-$  ao complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{py})_2$  em piridina, ocorreu uma imediata redução do centro metálico. O mesmo fato foi observado utilizando-se uma solução de N-metilimidazol para o complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{Me-im})_2$ . É importante notar que o complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$  em piridina produz quantitativamente o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}(\text{py})_2$ , devido ao fácil deslocamento do  $\text{ClO}_4^-$  pela piridina, a qual facilita a transferência de elétron do  $\text{OH}^-$  para o centro  $\text{Fe}(\text{III})$ (49).

Quando  $\text{OH}^-$  foi adicionado a uma solução de acetonitrila do complexo  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{fenantrolina})_3^{3+}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipiridil})_3^{3+}$ , ambos os complexos foram reduzidos para  $\text{Fe}(\text{II})$ . Novamente o ion  $\text{OH}^-$  aparece como indutor da redução do centro  $\text{Fe}(\text{III})$  via uma ligação parecida com a piridina(49).

A transferência direta de um elétron do ion  $\text{OH}^-$  para o  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}^+$  não é possível em bases termodinâmicas(49), entretanto foram encontradas evidências que o  $\text{Fe}(\text{III})$ , via uma ligação com a piridina atuando como agente transferidor, é reduzido pela transferência de elétrons a partir do ion hidróxido.

Um esquema de reação consistente com os resultados obtidos(49) e outros estudos de redução de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -porfirinas

induzida pelo ligante<sup>(48)</sup> envolvem um ataque nucleofílico pelo  $\text{OH}^-$  sobre o carbono C-4 de uma piridina ligada ao núcleo metálico que induz um aumento do grau de eletrofilicidade do C-4.



A adição de  $\text{OH}^-$  ao carbono C-4 promove a transferência de elétron do nitrogênio da piridina para o  $\text{Fe}(\text{III})$ . A piridina-hidrôxi ( $\text{py}\cdot\text{OH}$ ) oxidada resultante parece ser equivalente ao produto de adição da reação do radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) com a piridina<sup>(51)</sup>.

Na linha que considera o ion hidrôxido como coadjuvante da redução de complexo ferro-porfirínicos Brewer<sup>(52)</sup> estudou as reações dos hidrôxidos de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP}^+)$ <sup>(51)</sup> e de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{cap}$ <sup>(53)</sup> com varias aminas, onde constatou a redução dos complexos acima para  $\text{Fe}(\text{II})$  com as respectivas aminas nas posições axiais.

Dos possíveis contra-ions para os complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -porfirinas, o ion hidrôxido é particularmente

(51) - ROBERTS, J. L., MORRISON, M. M. e SAWYER, D. T., J. Am. Chem. Soc., 100, 329 (1978).

(52) - BREWER, C., *Reduction of Fe(III) Porphyrin Hydroxides by Heterocyclic Aromatic Amines*, Inorg. Chim. Acta, 150, 189-192 (1988).

(53) -  $\text{C}_2\text{cap}$  = diânion do 5,10,15,20-[piromelitoil tetrakis(o-(oxietoxi)fenil)]porfirina.

relevante nos sistemas biológicos, sendo que a determinação do papel do ion hidróxido na redução destes e outros complexos sintéticos pode fornecer pistas muito importantes para a proposição dos mecanismos de transferência de elétrons em complexos sistemas enzimáticos.

É oportuno citar que em pH's elevados é possível a conversão de espécies  $Fe^{III}$ Porfirinas-hidróxo em dímeros (dois núcleos de ferro) via formação de um complexo com uma dupla ponte hidróxo<sup>(54)</sup>. Por outro lado Fleischer e Srivastava<sup>(55)</sup> demonstraram que complexos dímeros  $\mu$ -oxo não sofrem reduções apesar de estar vaga a sexta posição de coordenação.

O mais óbvio requisito para a redução do complexo  $Fe^{III}TPP(OH)$  é a habilidade da amina se ligar ao complexo. Assim, a piridina, o 1-metilimidazol, piperidina e n-propilamina, reduzem o  $Fe(III)$  para  $Fe(II)$  em complexos porfirínicos, enquanto que a dietilamina e a trietilamina, as quais são bastante volumosas para se ligar ao  $FeTPP^+$ , não reagem.

É importante salientar que as bases imidazol e ter-butilamina, apesar de formarem o complexo  $FeTPP$ -bis

---

(54) - SADASIVAN, N., EBERSPAECHER, H. I., FUCHSMAN, W. H. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 8, 534 (1969).

(55) - FLEISCHER, E. B. e SRIVASTAVA, T. S., *The Structure and Properties of  $\mu$ -Oxo-bis(tetraphenylporphine)iron(III)*, J. Am. Chem. Soc., 91:9, 2403-2405 (1969).

amina, não reduzem o complexo FeTPP(OH). A falha destas duas aminas para reduzir o complexo indicou que, enquanto a bisligação de aminas no complexo FeTPP<sup>+</sup> é uma importante etapa mecanística da reação de redução, somente ela não é suficiente. Estes dados sugerem que a entrada dos ligantes no complexo é uma etapa anterior a da redução.

As reduções observadas caem em duas categorias:

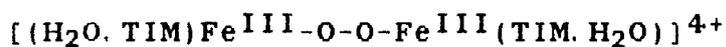
- Redução do hidróxido de Fe<sup>II</sup>Porfirina por uma amina primária ou secundária, pode ocorrer através de um mecanismo similar ao proposto por Castro<sup>(43)</sup> e
- Redução por aminas heterocíclicas aromáticas.

Os dados obtidos no nosso trabalho com o complexo dímero [(Fe<sup>III</sup>TIM.H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-μ-O<sub>2</sub><sup>4+</sup>] diferem em alguns aspectos com os de outros autores apresentados anteriormente. Na Tabela (4.VII) podemos notar que ao contrário do proposto por Brewer<sup>(53)</sup>, tanto o imidazol como o n-metil-imidazol foram as bases mais reativas enquanto que o 2-Metil-imidazol não provocou a redução do complexo dímero bem como a dietilamina, o benzoimidazol, a tert-butil-piridina, etc., mais possivelmente por impedimentos estéricos.

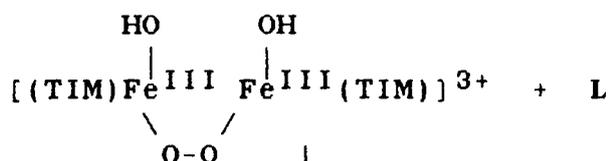
Enquanto Castro<sup>(43)</sup> defende a importância de um hidrogênio ligado diretamente ao nitrogênio para que ocorra a redução de complexos Ferro-porfirínicos, Brewer<sup>(53)</sup> concluiu que a presença da ligação de hidrogênio ligado ao nitrogênio inibia a reação, tanto que não observou redução

com o imidazol e 1-metilimidazol e constatou que o FeTPP(OH) foi reduzido pelo 1 metil e 1,2-dimetilimidazol.

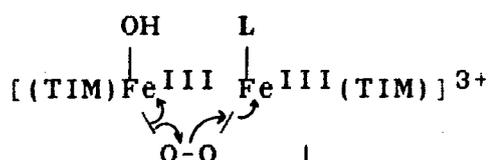
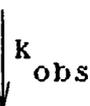
Considerando a importância da presença do ion hidróxido (altos pH's) aliado ao fato de termos um complexo com uma ponte  $\mu$ -peróxido, onde o núcleo metálico está formalmente no estado de oxidação (III), sugerimos o seguinte mecanismo:



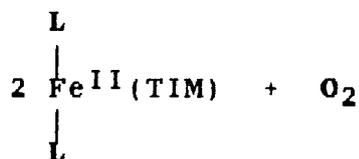
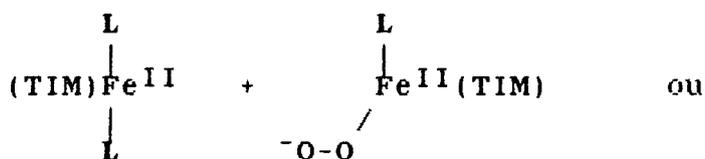
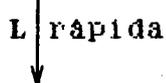
1ª Etapa:



2ª Etapa



3ª Etapa



Considerando a volta do elétron "cedido" à ponte  $\mu$ -peróxido ao orbital original  $d_z^2$  do núcleo metálico alto-

spin e uma possível participação catalizadora do íon  $\text{OH}^-$ , esta proposição de mecanismo abre novas perspectivas na rota das transferências de elétrons no processo de autorredução de complexos de Fe(III). Não é nossa pretensão generalizar o caso para outros modelos mas de servir como um dado novo a ser considerado em futuros trabalhos que envolvam pesquisas que paralelizam fenômenos de estudos correlacionados aos sistemas biológicos.

## CAPÍTULO V

### 5 - CATÁLISE DA REDUÇÃO DO GÁS OXIGÊNIO.

No presente trabalho foi observado que o complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  possui a propriedade de catalizar a redução do gás oxigênio de forma análoga ao observado por Forshey e Kuwana<sup>(1)</sup> com complexos de Ferro-porfirinas solúveis em água que atuam comprovadamente como catalisadores da redução de oxigênio. A catálise ocorre basicamente, devido a diminuição do sobrepotencial de redução do  $O_2$ , particularmente em eletrodos de grafite e em meio ácido<sup>(1)</sup>.

Forshey e Kuwana estudaram a redução do  $O_2$  catalizada pelo complexo Ferro(III)tetrakis(N-metil-4-piridil)-porfirina, processo este pouco estudado, visto que a maioria dos complexos macrocíclicos são insolúveis em água ou são adsorvidos pela superfície do eletrodo<sup>(1)</sup>.

O complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ , solúvel em água, possui a propriedade de catalisar a redução do  $O_2$  produzindo em meio ácido  $H_2O_2$  que pode ser determinada diretamente em solução aquosa de concentração conhecida do complexo,

utilizando-se o indicador PEROXID-TEST (Merckoquant 10 011) (2).

A participação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  como um catalizador da redução do  $\text{O}_2$  pode ser mais adequadamente representada ao nosso ver, através de um mecanismo de regeneração CE, inverso ao EC, proposto por Forshey e Kuwana (1, 3):



onde a equação (5.3) é a soma das equações (5.1) e (5.2), que pode ser considerada como a fase homogênea e o potencial de eletrodo para a redução do  $\text{O}_2$  é governado pelo potencial redox da reação (5.4). O mecanismo para a formação do complexo  $\mu$ -peróxido é dado pelas equações (4.4 e 4.5), sugerindo que a transferência de elétron ocorre do centro metálico do complexo para o oxigênio e não uma transferência

de elétrons heterogênea do eletrodo. O mecanismo proposto é citado por Collman et al<sup>(4)</sup> que sugere um intermediário  $\mu$ -peróxido com porfirinas cofaciais na redução do  $O_2$ .

O entendimento mecanístico obtido através de estudos de uma catálise homogênea, pode ser útil na elucidação das catálises heterogêneas. A imobilização de ferro-porfirina sobre eletrodo de carbono e subsequente catálise do oxigênio têm sido demonstrado por Bettelheim et al<sup>(5)</sup>.

Uma proposta de trabalho futuro é imobilizar o complexo  $[(Fe^{III}/IITiM)(H_2O)_2]^{3+/2+}$  numa matriz polimérica ou em sílica, fixando-os na superfície de eletrodos, onde a eficiência da redução do oxigênio poderá ser dependente da quantidade de complexo incorporado no suporte, consistente com a dependência de concentração para o processo homogêneo<sup>(1)</sup>.

## CAPÍTULO VI

### 6 - CONCLUSÃO.

Este capítulo apresenta uma síntese dos resultados que comprovaram as hipóteses surgidas no transcorrer do trabalho, atestando o cumprimento dos objetivos inicialmente propostos.

#### 6.1 - FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO DÍMERO $\mu$ -PERÓXO $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 - \mu - \text{O}_2]^{4+}$ .

1) O Primeiro indicio da oxigenação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  foi a mudança da coloração azul intenso para amarelo-laranja a pH 4,3.

2) O traçado voltamétrico descrito na Secção (3.2.3) revelou, além das espécies de Fe(II) e Fe(III), uma outra espécie, que apareceu somente no traçado obtido da solução de Fe(III) (Figura 3.21) e que conforme discutido

considerando-se outro caso similar apresentado por Kodama e Kimura, pudemos propor a existência de um dímero.

3) O espectro de Infra-Vermelho (Secção 2.5.12) mostrou uma banda a  $830\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída à banda "stretching" O-O, conforme o proposto por Klotz para a hemeretrina.

4) A constatação de uma dupla protonação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TlM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (Secção 3.1.3-a) foi um importante indicio positivo da existência real de uma ponte  $\mu$ -peróxido e não de uma possível ponte  $\mu$ -oxo como poderíamos supor a princípio. A inclinação igual a 0,115 obtida do plote  $E_{pc}$  vs. pH (Figura 3.28) confirmou a dupla protonação e o caráter Nernstiano da redução do complexo dímero, onde houve a transferência de dois prótons e um elétron, conforme o mecanismo proposto.

5) Os resultados de 1,95:1 e 2,12:1 da razão Fe(II)/O<sub>2</sub> para os pH's 7,98 e 4,92, respectivamente (Secção 3.2.5), obtidos por voltametria cíclica, comprovaram que houve a formação de um complexo dímero com uma ponte  $\mu$ -peróxido, devido a proporção encontrada de dois moles de complexo de Fe(II) para cada mol de O<sub>2</sub>.

6) Os resultados de espectroscopia Mössbauer, obtidos por Melo e Drago, comprovaram as conclusões obtidas por estudos de espectroscopia UV-Visível e IV e voltamétricos (Secção 4.2.5), onde na Figura (4.1) podemos

notar o aparecimento de uma outra espécie, a medida em que aumentou-se o pH do meio de onde foram isoladas as amostras. Os espectros mostraram a transformação de uma espécie monômera numa dímera havendo indícios muito fortes da oxigenação do complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$ .

7) A comprovação definitiva da formação de um composto  $\mu$ -peróxido foi efetivada pela coloração característica do indicador PEROXID-TEST (Merckoquant 10 011) da Merck quando mergulhado na solução. Portanto o complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  ao captar  $O_2$ , conforme Secção (3.2.5), passou a deter uma estrutura dímera, proposta como  $[(Fe^{III}TIM)_2(\mu-O_2)]^{4+}$ .

8) Percebeu-se que o complexo  $[(Fe^{II}TIM)(H_2O)_2]^{2+}$  possuía a propriedade de catalisar a redução do  $O_2$ . Em pH ácido foi comprovada a formação de  $H_2O_2$  que foi determinada com o indicador PEROXID-TEST (Merckoquant 10 011) da Merck;

9) A autorredução do complexo dímero com aminas não é esperada ocorrer para complexos com pontes  $\mu$ -oxo, pois são muito mais estáveis.

6.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS  
DO COMPLEXO  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$ .

1) A constante de dimerização ( $K_D$ ) foi obtida da espectrofotométrica e eletroquimicamente. O valor espectrofotométrico de  $K_D = 7,7 (\pm 0,4) \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$ , mostrou excelente concordância com o obtido eletroquimicamente igual a  $8,4 (\pm 0,5) \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$ .

2) O valor do potencial eletroquímico do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  igual a  $\sim 0,06 \text{ V}$  vs. ENH indicou uma densidade eletrônica maior no núcleo metálico em relação ao complexo monômero  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  de  $E^0 = +0,409 \text{ V}$ .

3) Os valores de  $\text{pK}_a$  tabelados (Tabela III-19) demonstram a coerência dos resultados espectrofotométricos e eletroquímicos discutidos na Seção (3.2.7).

4) Para  $K_D = 8,4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  obtido na Seção (3.2.3), obtivemos os valores das constantes de velocidade para a formação e decomposição do dímero, que foram:  $k_d = 5,82 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $k_m = 0,697 \text{ s}^{-1}$ .

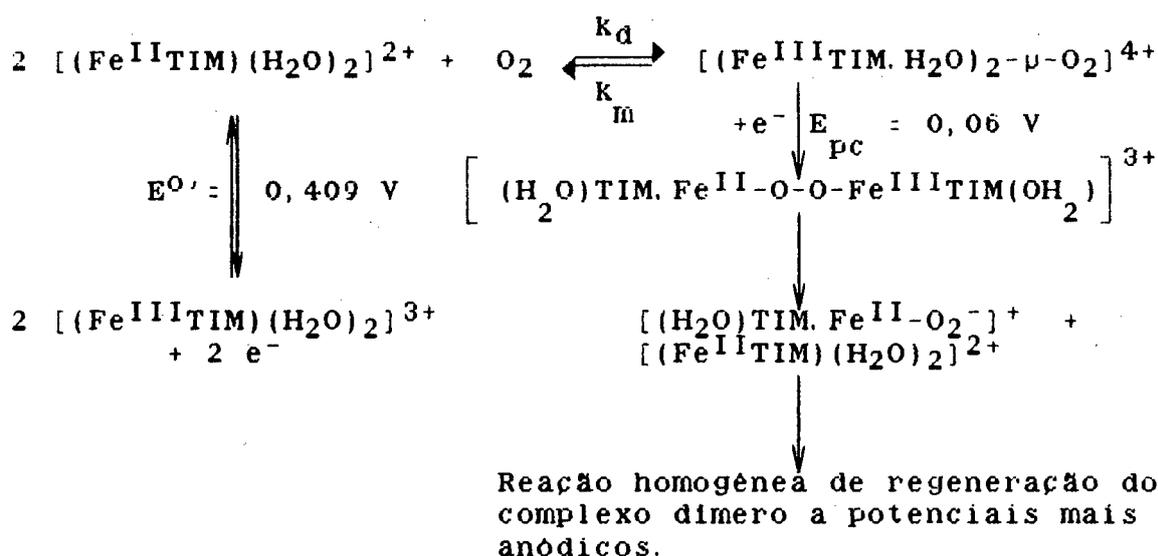
5) A constante de velocidade heterogênea ( $k_s$ ) igual a  $0,232 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , foi cerca de 40 vezes mais rápida que o valor de  $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  encontrado por Forshey e Kuwana para um complexo Ferro-porfirina.

6.3 - MECANISMO DA REAÇÃO DE MONOMERIZAÇÃO DO  
COMPLEXO  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\mu}\text{-O}_2]^{4+}$  NO

PROCESSO ELETROQUÍMICO.

A proposição do mecanismo abaixo considera um mecanismo EC, onde numa primeira etapa ocorre a redução de um elétron do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM} \cdot \text{H}_2\text{O})_{2-\mu}\text{-O}_2]^{4+}$  a potencial  $\sim 0,06$  V. Na segunda etapa ocorre uma dissociação do complexo dimerico  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O-O-Fe}^{\text{III}}$  e simultaneamente uma transferência interna de mais um elétron.

A potencias mais altos, obtidos na varredura reversa, ocorre uma reconstituição do complexo dimerico em concentrações proporcionais ao monômero, conforme a constante de dimerização e o pH da solução.

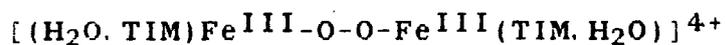


Numa primeira etapa ocorreu a transferência heterogênea de um elétron, onde desencadeou-se o processo de redução, para numa segunda etapa ocorrer uma transferência interna de mais um elétron.

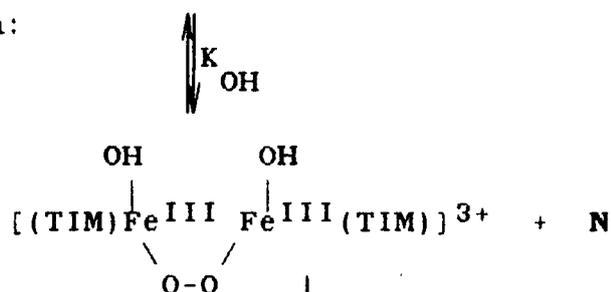
**6.4 - O COMPLEXO  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  COMO UM  
MODELO TRANSPORTADOR DE OXIGÊNIO.**

Considerando que a ligação do hidrogênio referente ao próton do imidazol aumenta sua basicidade, conforme o discutido na Secção (4.2.6), temos possivelmente a formação de um complexo oxigenado não dimerizado, onde numa das posições axiais deve estar um imidazol e noutra o  $\text{O}_2$  (dioxigênio).

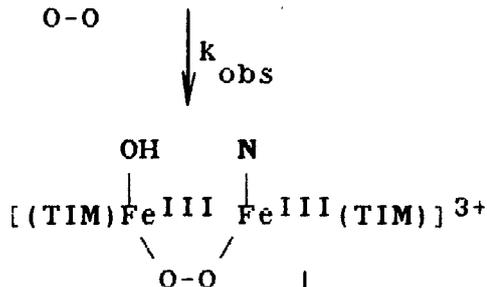
E considerando a participação de ligantes hidróxo a pH's mais alto e a ponte  $\mu$ -peróxido que torna o núcleo metálico formalmente  $3+$ , podemos sugerir o seguinte mecanismo para a autorredução do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  na presença das bases nitrogenadas estudadas:



1ª Etapa:

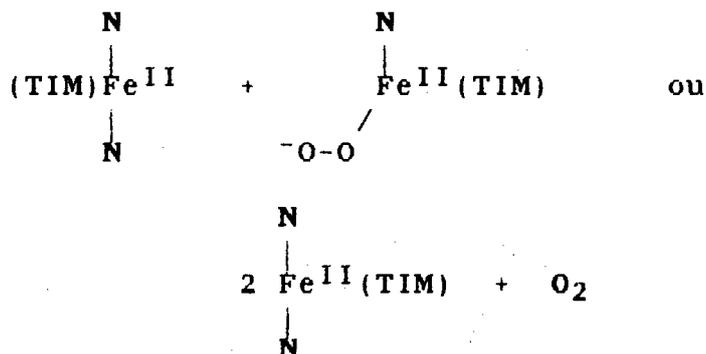


2ª Etapa



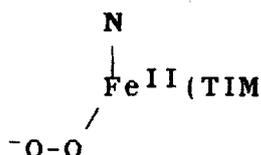
3ª Etapa





O retorno do elétron ao orbital original  $d_{z^2}$  do núcleo metálico alto-spin que tinha sido "cedido" à ponte  $\mu$ -peróxido com uma possível participação catalizadora do íon  $\text{OH}^-$ , é uma proposição que procura simplificar o mecanismo em que estão envolvidos transportadores de  $\text{O}_2$ , onde a principal característica é a transferência interna de elétrons no processo de autorredução de complexos de  $\text{Fe}(\text{III})$ . Outrossim o presente mecanismo serve como uma proposta inovadora a ser considerada em outros trabalhos relacionados com estudos de sistemas biológicos.

É importante também, considerar a formação do produto:



sendo que, uma das indicações para tal, são os espectros UV-Vis. obtidos (Figura 4.3). Conforme propõe a literatura<sup>(1)</sup>, pode liberar o O<sub>2</sub> a pH's mais baixos.

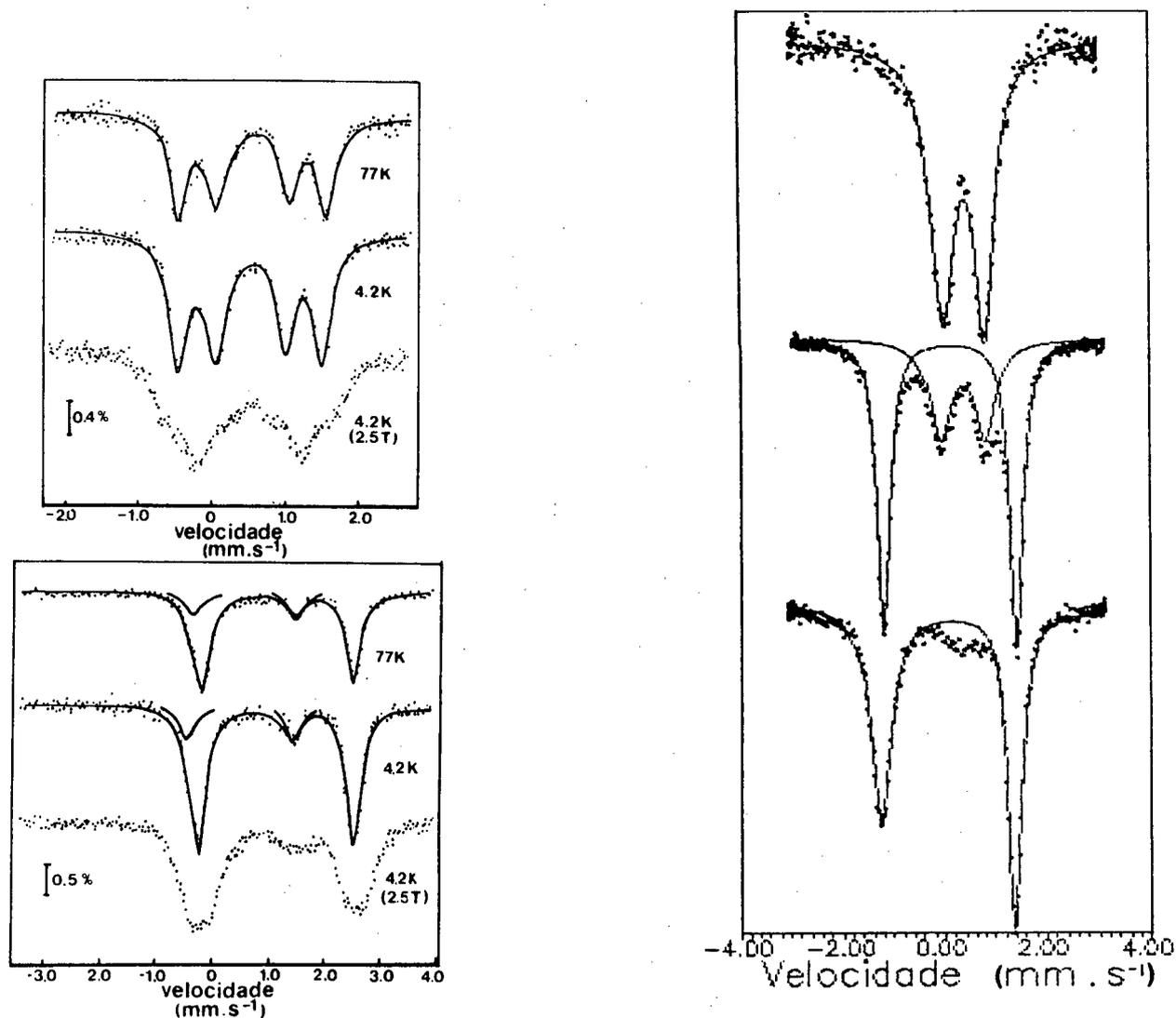
Para complementar, é importante observar os espectros Mössbauer obtidos para a deoxihemeretrina e a oxihemeretrina (Quadros 1 e 2 - Figura 6.1)<sup>(2)</sup>. A semelhança com os obtidos dos complexos  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  e  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  (Quadro 3 - Figura 6.1) comprovam sem restar dúvidas, a oxigenação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

É importante ressaltar que ao considerarmos o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TIM}.\text{H}_2\text{O})_2-\mu\text{-O}_2]^{4+}$  um modelo bioinorgânico, a simplicidade de métodos e as conclusões claras e descomplicadas foram as principais características do trabalho realizado.

Finalmente, propomos que o complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  seja considerado um modelo bioinorgânico transportador de oxigênio que adquire uma estrutura dimerica, onde dois núcleos metálicos são unidos por uma ponte  $\mu$ -peróxido (Figura 6.2).

(01) - NIEDERHOFFER, E. C., TIMMONS, J. H. e MARTEL, A. E., *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes*, Chem. Rev., **84**, 137-203 (1984).

(02) - VICENT, J. B., OLIVIER-LILLEY, G. L. e AVERILL, B. A., *Proteins Containing Oxo-Bridged Dinuclear Iron Centers: A Bioinorganic Perspective*, Chem. Rev., **90**, 1447-1467 (1990).



**FIGURA (6.1)** - Espectros Mössbauer da oxihemeretina (quadro 1) e da deoxihemeretina (quadro 2). Os espectros deoxi contém contribuições de uma pequena quantidade da forma oxihemeretina. O quadro (3) mostra de cima para baixo os espectros Mössbauer obtidos do complexo dimer, monómero/dimer e somente monómero.

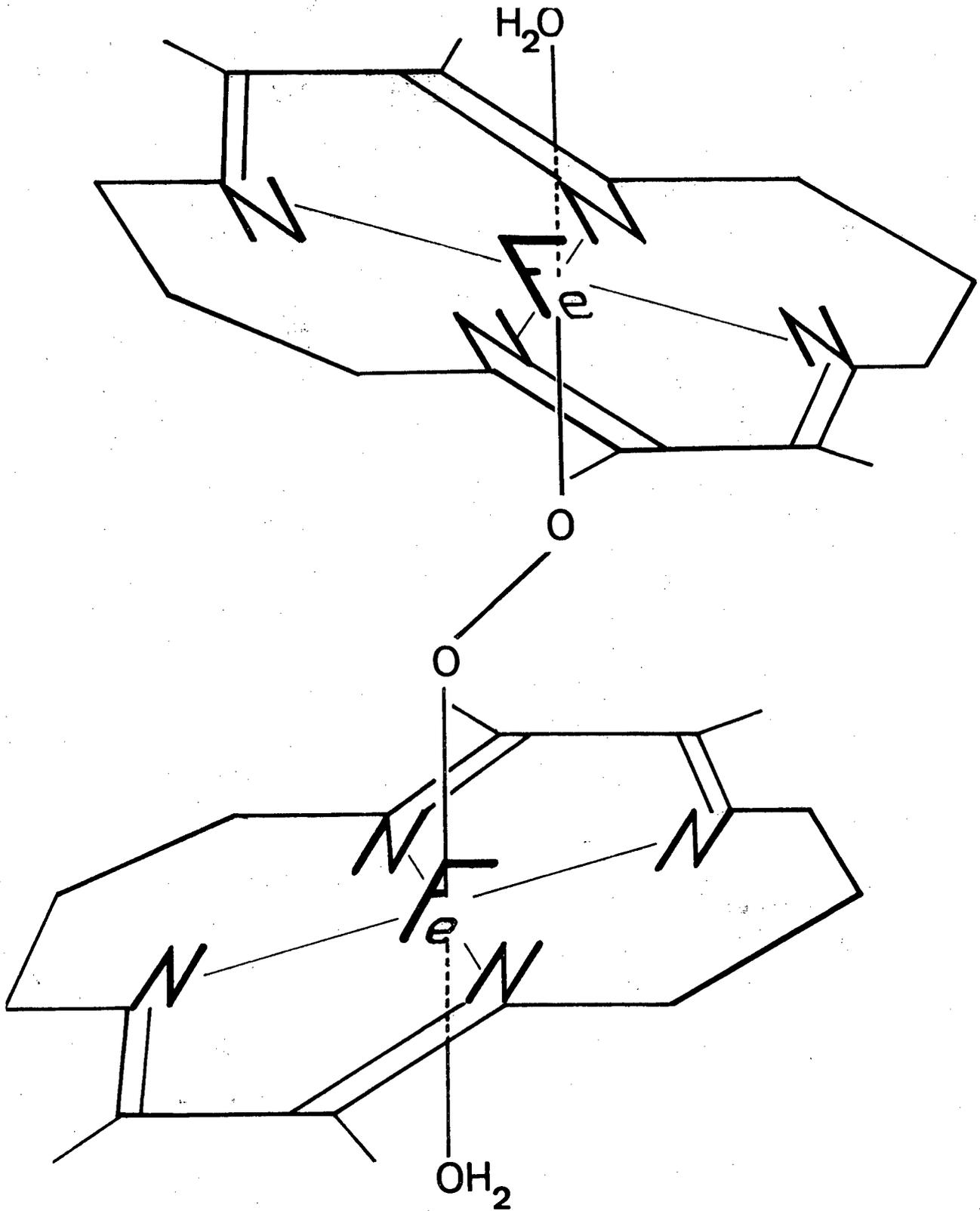
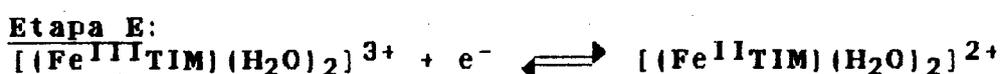
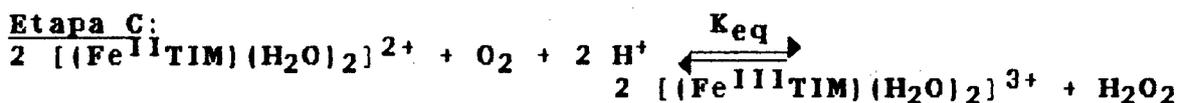
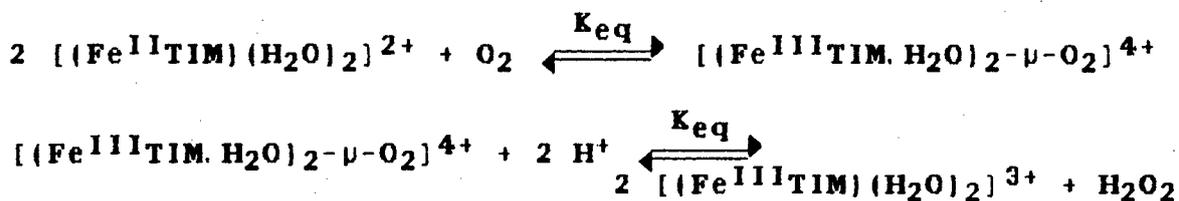


FIGURA (6.2) - Estrutura proposta para o complexo dimerico caracterizado. O angulo entre os planos dos aneis macrociclico da molécula proposta é devido somente a perspectiva do desenho.

### 6.5 - POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO.

Dentre as várias possibilidades de aplicação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})\text{XY}]^{2+}$  destacam-se:

- Catalise homogênea exercida pelo complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  na redução do gás oxigênio, onde num processo eletroquímico através de um mecanismo CE, ocorre a reconstituição do complexo. O mecanismo proposto para a redução é:



- Imobilização do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  em polímeros cobrindo superfície de eletrodo, atuando como catalizador heterogêneo para a redução de  $\text{O}_2$  à  $\text{H}_2\text{O}_2$  e à  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Imobilização em superfícies rígidas como a sílica, atuando como catalizador heterogêneo de reações químicas;

- Aplicação do complexo  $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TIM})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]^{2+}$ , conforme estudo realizado por Koval et al. (3) na:

-separação do CO de misturas gasosas para utilizá-lo como combustível, economizando gás natural ou como fonte de matéria prima para a fabricação de produtos como: metanol, formaldeído, ácido acético, isocianatos, ácido fórmico, pesticidas e herbicidas, visto que é estimado em  $1,3 \cdot 10^{11}$  Kg a massa de CO produzida anualmente pelos processos industriais nos USA como efluente gasoso, sendo que  $1,8 \cdot 10^{10}$  Kg ( $1,5 \cdot 10^{17}$  J) é descartado sem o mínimo tratamento (dados de 1980);

- Purificar e/ou detectar CO em sistema de gases ambientes auto-contamináveis, eliminando os efeitos tóxicos ao ser humano;

---

(03) - KOVAL, C. A., NOBLE, R. D., WAY, J. D., LOUIE, B., REYES, Z. E., BATEMAN, B. R., HORN, G. M. e REED, D. L., *Selective Transport of Gaseous CO Through Liquid Membranes Using an Iron(II) Macrocyclic Complex*. Inorg. Chem., 24, 1147-1152 (1985).

## B I B L I O G R A F I A

- 01 - ALBEN, J. O., FUCHMAN, W. H., BEAUDREAU, C. A. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 7, 624-635 (1968).
- 02 - ALMOG, J., BALDWIN, J. E., DYER, R. L. e PETERS, M., J. Am. Chem. Soc., 97, 226 (1975).
- 03 - ANGELICI, R. J., Stability of Coord. Compounds. Em: EICHHORN, G. L., Inorganic Biochemistry, Elsevier Amsterdam, 1: 63-101 (1973).
- 04 - ANTONINI, E. e BRUNORI, M., *Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1971).
- 05 - BALDWIN, D. A., PFEIFFER, R. M., REICHGOTT, D. W. e ROSE N. J., *Synthesis and Reversible Ligation Studies of New Low-Spin Iron (II) Complexes Containing a Planar Cyclic Tetradentate Ligand and Other Donor Molecules Including Carbon Monoxide*, J. Amer. Chem. Soc., 95:16, 5152-5158 (1973).
- 06 - BALDWIN, J. E. e HUFF, J., *Binding of Dioxygen to Iron (II). Reversible Behavior in Solution*, J. Amer. Chem. Soc., 95: 17, 5757-5759 (1973).
- 07 - BALDWIN, R. P., RAVICHANDRAN, K. e RONDA, J. K., J. Chem. Educ., 61, 820 (1984).
- 08 - BANCROFT, G. M., MAYS, M. J. e PRATER, B. E., *A Mössbauer -study of structure and bonding in iron (II) low-spin compounds*. J. Chem. Soc. A., 956 (1970).
- 09 - BARD, A. J. e FALKNER, L. R., *Electrochemical Methodes Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons - New York (1980).
- 10 - BASOLO, F., HOFFMAN, B. M. e IBERS, J. A., *Synthetic Oxygen Carriers of Biological Interest*, Acc. Chem. Research, 8, 384 (1975).
- 11 - BASOLO, F., IBERS, J. A. e HOFFMAN, B. M., Acc. Chem. Res., 9, 459 (1976).
- 12 - BETTELHEIM, A., CHAN, R. J. H. e KUWANA, T. J., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 110, 93 (1980).
- 13 - BOUCHER, L. J., *Coordination Chemistry of Porphyrins*, Plenum Press New York and London (1979).
- 14 - BRAND, R. A., "NORMOS" version PC (1988).

- 15 BREWER, C., *Reduction of Fe(III) Porphyrin Hydroxides by Heterocyclic Aromatic Amines*, Inorg. Chim. Acta, 150, 189-192 (1988).
- 16 BURSTYN, J. N., ROE, J. A., MIKSZTAL, A. R., SHAEVITZ, B. A., LANG, G. e VALENTINE, J. S., *Magnetic and Spectroscopic Characterization of an Iron Porphyrin Peroxide Complex. Peroxoferrioctaethyl-porphyrin (1-)*, 110, 1382-1388 (1988).
- 17 - BUSCH, D. H., Accounts of Chemical Research, Amer. Chem. Soc., 11: 1621 (1978).
- 18 - BUTLER, A. e LINCK, R. G., *Equilibrium and Kinetic Studies of Substitution Reactions of Fe(TIM)XY<sup>2+</sup> in Aqueous Solution*, Inorg. Chem., 23, 2227-2231 (1984).
- 19 - BUTLER, A. e LINCK, R. G., *Flash Photolysis of Fe(TIM)CO(X)<sup>2+</sup> Complexes*, Inorg. Chem., 23, 4545-4549 (1984).
- 20 C. R. C. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 64<sup>th</sup> Ed., CRC Press Inc., Cleveland, (1984).
- 21 - CASTRO, C. E., JAMIN, M., YOKOYAMA, W. e WADE, R., *Ligation and Reduction of Iron(III) Porphyrins by Amines. A Model for Cytochrome P-450 Monoamine Oxidase*, J. Am. Chem. Soc., 108, 4179-4187 (1986).
- 22 - CHANCE, B., ESTABROOK, R. W. e YONETANI, T., *Hemoproteins*, Academic Press, New York (1969).
- 23 - CHIN, D-H., LA MAR, G. N. e BALCH, A. L., *On the Mechanism of Autoxidation of Iron (II) Porphyrins. Detection of a Peroxo-Bridged Iron (III) Porphyrin Dimer and the Mechanism of Its Thermal Decomposition to the Oxo-Bridged Iron (III) Porphyrin Dimer*, J. Am. Chem. Soc., 102: 13, 4344-4349 (1980).
- 24 - CHRISTENSEN, P. A., ERBS, W. e HARRIMAN, A., *Photo-oxidation of Water in Non-sacrificial Systems*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 81, 575-580 (1985).
- 25 - COHEN, I. A. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 7, 636-641 (1968).
- 26 - COHEN, I. A., *The Dimeric Nature of Hemin Hydroxides*, J. Am. Chem. Soc., 91: 8, 1980-1983 (1969).
- 27 - COLE, T. K. e LINCK, R. G., *Hydrolysis of a Metal-Coordinated Imine by a Proton-Containing Transition State*, Inorg. Chem., 27, 1498-1502 (1988).

- 28 - COLLMAN, J. P. et. al., Proc. Nat. Acad. Sci., 71, 1326 (1974).
- 29 - COLLMAN, J. P., *Synthetic Models for Oxygen-Binding Hemoproteins*, Acc. Chem. Res., 10, 265 (1977).
- 30 COLLMAN, J. P., DENISEVICH, P., KONAI, Y., MORROCO, M., KOVAL, C. e ANSON, F. C., J. Am. Chem. Soc., 102, 6027 (1980).
- 31 - DABROWIAK, J. C., LEVECHIO, F. V., GOEDKEN, V. L. e BUSCH, D. H., J. Am. Chem. Soc., 94: 26 (1972).
- 32 DABROWIAK, J. C., MERRELL, P. H., STONE, J. A e BUSCH D. H., *Mössbauer spectra of iron complexes with macrocyclic ligands...*, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6613-6622 (1973).
- 33 DABROWIAK, J. C. e BUSCH D. H., *Iron complexes with macrocyclic ligands containing the "-diimine functional unit and its position-specific formation under the influence of the iron atom.* Inorg. Chem., 14, 1181-1188 (1975).
- 34 DALE, B. W. e WILLIAMNS, R. J. P., *Mössbauer spectra of compounds containing iron (II) in strong-field tetragonal environments*, Trans. Far. Soc., 64, 620-629 (1968).
- 35 DEL GAUDIO, J. e LA MAR, G. N., J. Am. Chem. Soc., 98, 3014 (1976).
- 36 DOE, H. M. e SWEIGERT, D. A., Inorg. Chem., 21, 699-705 (1982).
- 37 DRICKAMER, H. G., FUNG, S. C. e LEWIS, G. K., *Advances in High Pressure Research*, 3, Academic Press, London, p. 1 (1969).
- 38 DUNN, J. B., SCHRIVER, D. F. e KLOTZ, I. M., Biochemistry, 14: 2689 (1975).
- 39 EICHHORN, G. L., *Inorganic Biochemistry*, Elsevier Amsterdam (1973).
- 40 FLEISCHER, E. B. e SRIVASTAVA, T. S., *The Structure and Properties of  $\mu$ -Oxo-bis(tetraphenylporphineiron(III))*, J. Am. Chem. Soc., 91:9, 2403-2405 (1969).
- 41 FORSHEY, P. A. e KUWANA, T., *Electrochemical and Spectral Speciation of Iron Tetrakis (N-methyl-4-pyridyl)porphyrin in Aqueous Media*, Inorg. Chem., 20, 693-700 (1981).

- 42 FORSHEY, P.A. e KUWANA, T., *Electrochemistry of Oxygen Reduction. 4. Oxygen to Water Conversion by Iron (II) Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin via Hydrogen Peroxide*, Inorg. Chem., 22, 699-707 (1983).
- 43 FREIER, S.M., DUFF, L.I., SHRIVER, D.F. e KLOTZ, I.M., Arch. Biochem. Biophys., 205, 449 (1980).
- 44 FRIEDEN, E., *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements*, Plenum Press, New York (1985).
- 45 FRITCH, J.R., CRISTOPH, G.G. e SCHAEFFER, W.P., Inorg. Chem., 12, 2170 (1973).
- 46 GEORGE, P., *Oxidases and Related Redox Systems*, University Park Press, Baltimore, p.1 (1973).
- 47 GHOSH, S.K. e GOULD, E.S., *Electron Transfer. 100. Iron-Catalyzed Reduction of Peroxide-Bound Chromium(IV) with Mercapto Acids*, Inorg. Chem., 28, 3651-3655 (1989).
- 48 GOEDKEN, V.L., MERREL, P.H. e BUSCH, D.H., J. Am. Chem. Soc., 94, 3397-3405 (1972).
- 49 GORE, R.C., "Infrared Spectral Interpretation" J. Huley Associates, Philadelphia (1972).
- 50 GUSTAFSON, R.L. e MARTELL, A.E., J. Phys. Chem., 67, 576 (1963).
- 51 GUTMAN, V., The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, N.Y., pg. 20 (1978).
- 52 HAMMOND, G.S., WU, C.-H.S., Adv. Chem. Ser., 77, 186-207 (1968).
- 53 HARRIS, F.L. e TOPPEN, D.L., Inorg. Chem., 17, 71 (1978).
- 54 HAY, R.W., *Bio-Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- 55 HEINEMAN, W.R., J. Chem Ed., 60: 305 (1983).
- 56 HERRMANN, W., *Elektrochemische Unterbuchungen an ein- und Mehrkernigen Übergangsmetallverbindungen Der Einfluss der Liganden, der Molekülstruktur und des Lösungs mittels auf das Redoxpotential*, Tese PHD, Ruhr-Universität Bochum-RFA (1984).
- 57 HILL, H.A.O. e MORALLEE, K.G., J. Am. Chem. Soc., 94, 731 (1972).

- 58 HOLLOWAY, C. E., STYNES, D. V. e VUIK, C. P. J., *Kinetics of Ligand Exchange in Iron (II) Complexes of 2, 3, 9, 10-Tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetra-azacyclotetradeca-1, 3, 8, 10-tetraene*, J. C. S. Dalton Trans., 124-130 (1979).
- 59 HUGHES, M. N., *The Inorganic Chemistry of Biological Process*, John Wiley & Sons, London (1972).
- 60 ISIED, S. S. e TAUBE, H., Inorg. Chem., 15, 3070-3075 (1976).
- 61 JONES, R. D., SUMMERVILLE, D. A. e BASOLO, F., *Synthetic Oxygen Carriers Related to Biological Systems*, Chem. Rev., 79: 2, 139-179 (1979).
- 62 KADISH, K. M., LARSON, G., LEXA, D. e MOMENTEAU, M., *Electrochemical and Spectral Characterization of the Reduction Steps of  $\mu$ -Oxo-bis(iron tetraphenylporphyrin) Dimer in Dimethylformamide*, J. Am. Chem. Soc., 97: 2, 282-288 (1975).
- 63 KAO, O. H. W., WANG, J. H., Biochemistry, 4, 342-347 (1965).
- 64 KILDAHL, N. K., ANTONOPOULUS, G., FORTIER, N. E. e HOBEY, W. D., *Axial Labilization by Macrocyclic Ligands. 4. Further Studies of Axial Substitution in Low-Spin Iron(II) Complexes Containing 14-Membered Tetraaza Macrocyclic Ligands*, In. Chem., 24: 3, 429-432 (1985).
- 65 KIMURA, E., KODAMA, M., MACHIDA, R. e ISHIZU, K., *A New Pyridyl-Containing Pentaaza Macrocyclic Ligand. Stabilization in Aqueous Solutions of the Iron (II) Complex and Its Dioxygen Adduct*, Inorg. Chem., 21, 595-602 (1982).
- 66 KISSINGER, P. T. e HEINEMAN, W. R., J. Chem. Educ., 60: 9, 702 (1983).
- 67 KOVAL, C. A., NOBLE, R. D., WAY, J. D., LOUIE, B., REYES, Z. E., BATEMAN, B. R., HORN, G. M. e REED, D. L., *Selective Transport of Gaseous CO Through Liquid Membranes Using an Iron(II) Macrocyclic Complex*, Inorg. Chem., 24, 1147-1152 (1985).
- 68 KRUMHOLTZ, P., Inorg. Chem., 4: 612 (1965).
- 69 KRUMHOLTZ, P., Struct. Bonding (Berlin), 9: 139 (1971).
- 70 KURTZ, Jr. D. M., SHRIVER, D. F. e KLOTZ I. M., *Structural Chemistry of Hemerytrin*, Coord. Chem. Rev., 24, 145-178 (1977).

- 71 LANGE, N. A., Lange's Handbook of Chemistry, Ed. John A. Dean - McGraw Hill Book Co., 13<sup>a</sup> Ed., New York (1984).
- 72 LAPPIN, A. G. e LARANJEIRA, M. C. M., J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 1861 (1982).
- 73 LATIMER, W. M., *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, New York, p. 38 (1952).
- 74 LEVER, A. B. P. e GRAY, H. B., *Electronic Spectra of Metal-Dioxygen Complexes*, Acc. of Chem. Res., **11**, 348-355 (1978).
- 75 LEVY, N. M., *Reações com Transferência de Elétrons: Síntese, Caracterização e Eletroquímica de Complexos de Níquel(II) e Ferro(II) Piridil-Imino-Oxima*, Dissertação de Mestrado, Un. Federal de Santa Catarina, Florianópolis (1988).
- 76 LEXA, D., MOMENTEAU, M., SAVEANT, J. M. e XU, F., *Redox Properties and Stability of Hydroxy Complexes of Protected Iron (III) and Iron (II) Porphyrins*, Inorg. Chem., **24**, 122-127 (1985).
- 77 MABBOTT, G. A., J. Chem. Educ., **60**, 697 (1983).
- 78 McLENDON, G. e MARTELL, A. E., J. Chem. Soc., Chem Commun., 233 (1975).
- 79 McLENDON, G. e MARTEL, A. E., Coord. Chem. Rev., **17**, 2341-2344 (1976).
- 80 McLENDON, G. e MASON, M., *Macrocyclic-Promoted Oxygenation Reactions: Equatorial and Axial Ligand Effects*, Inorg Chem., **17**: 2, 362-365 (1978).
- 81 MELO, M. A. C., *Estudos de Complexos Modelo Bio-Inorgânicos por Espectroscopia Mössbauer <sup>57</sup>Fe*, Dissertação de Mestrado, Depto. de Física-UFSC (1990).
- 82 MELSON, G. A., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York and London (1979).
- 83 MILLER, J. R., TAIES, J. A. e SILVER, J., Inorg. Chim. Acta, **138**: 205 (1987).
- 84 MOHANTY, J. G., SINGH, R. P. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., **14**, 9: 2178 (1975).

- 85 MOHANTY, J.G. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., 15: 11, 2912 (1976).
- 86 MOHANTY, J.G. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., 16: 6, 1561 (1977).
- 87 NAGY, S.K. e KLOTZ, I.M., Biochemistry, 4: 5, 919-931 (1965); Biochemistry, 2: 5, 923-927 (1963) e Biochemistry, 2: 3, 445-452 (1963).
- 88 NICHOLSON, R.S. e SHAIN, I., *Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems*, Anal. Chem., 36: 4, 706-723 (1964).
- 89 NICHOLSON, R.S. e SHAIN, I., Anal. Chem., 37, 1351 (1965).
- 90 NIEDERHOFFER, E.C., TIOMMONS, J.H. e MARTELL, A.E., *Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes*, Chem. Rev., 84, 137-203 (1984).
- 91 NISWANDER, R.H. e MARTELL, A.E., Inorg. Chem., 17, 2341-2344 (1978).
- 92 OCHIAI, E-I., *Oxygenation of Cobalt(II) Complexes*, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3375-3389 (1973).
- 93 OCHIAI, E.-I., *Oxygen Activation by Heme, a Theoretical and Comparative Study*, J. Inorg. Nucl. Chem., 36: 2129-2132 (1974).
- 94 OCHIAI, E-I., *Bioinorganic Chemistry - An Introduction*, Allyn and Bacon, Inc., Boston Mass. (1977).
- 95 OCHIAI, E-I., *General Principles of Biochemistry of the Elements*, Plenum Press, New York (1988).
- 96 OKAMURA, M.Y., KLOTZ, I.M., JOHNSON, C.E., WINTER, M.R.C. e WILLIAMS, R.J.P., *The State of Iron in Hemerythrin. A Mössbauer Study*, Biochemistry, 8, 1951-1958 (1969).
- 97 PACE, E.L. e NOE, L.J., J. Chem Phys., 49: 5317 (1968).
- 98 PASTERNAK, R.F. e SPIRO, E.G., J. Am. Chem. Soc., 100, 968 (1978).
- 99 PRATT, J.M., Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry, C.A. McAuliffe, Ed., Macmillan, London, p.148 (1975).
- 100 RAPSOMANKIS, S., DONAR, O.F.X. e WEBER, J.H., *Applied Organometallic Chemistry*, 115-118, 1987.

- 101 REICHGOTT, D. W. e ROSE, N. J., *Photoassisted Oxidation of Methanol Catalyzed by a Macrocyclic Iron Complex*, J. Am. Chem. Soc., 99: 6, 1813-1818 (1977).
- 102 ROBERTS, J. L., MORRISON, M. M. e SAWYER, D. T., J. Am. Chem. Soc., 100, 329 (1978).
- 103 SADASIVAN, N., EBERSPAECHER, H. I., FUCHSMAN, W. H. e CAUGHEY, W. S., Biochemistry, 8, 534 (1969).
- 104 SAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., 3<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, N. York (1978).
- 105 SAWYER, D. T., McDOWELL, M. S., SPENCER, L. e TSANG, P. K. S., *Preparation and Characterization of a Binuclear Iron- $\mu$ -Dioxygen Complex:  $[Ph_3PO]_4FeOOFe(OPPh_3)_4 \cdot 2H_2O(ClO_4)_4$* , Inorg. Chem., 28, 1166-1170 (1989).
- 106 SCHAEFFER, W. P., Inorg. Chem., 7, 725 (1968).
- 107 SCHUGAR, H. J., HUBBARD, A. T., ANSON, F. C. e GRAY, H. B., *Electrochemical and Spectral Studies of Dimeric Iron (III) Complexes*, J. Am. Chem. Soc., 90: 1, 71-77 (1969).
- 108 SHIN, K., KRAMER, S. K. e GOFF, H. M., *Base-Promoted Autoreduction of Iron (III) Porphyrins in Dimethyl Sulfoxide Solution: Magnetic Resonance Spectroscopy of Hydroxoiron(II) Porphyrin Complexes*, Inorg. Chem., 26, 4103-4106 (1987).
- 109 SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. e LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*, Oxford Un. Press, Oxford (1990) p. 610-615.
- 110 SILVA, A. C. C., Dissertação de Mestrado - Or. Prof. Dr. Henrique H. Toma - USP-SP (1987).
- 111 SILVER, J. e LUCAS, B., *Mössbauer studies on protoporphyrin IX iron (III) solutions*, Inorg. Chim. Acta, 78, 219-224 (1983).
- 112 SMITH, K. M., *Porphyrins*, Academic Press, New York (1978).
- 113 SMOLUCHOWSKI, M. Z., Phys. Chem., 92, 129 (1917).
- 114 SRIVATSA, G. S. e SAWYER, D. T., *Hydroxide-Induced Reduction of (Tetraphenylporphinato)iron(III) in Pyridine*, Inorg. Chem., 24, 1732-1734 (1985).

- 115 STADLER, E. e TOMA, H. E., An. V Simp. Bras. Eletroq. Electroan., 213 (1986).
- 116 STADLER, E., *Estudos de Reatividade de Complexos Macrocíclicos de Ferro (II)*, Tese de Doutorado, IQ-USP-SP, (1988).
- 117 STADTHERR, L. G., PRADOS, R e MARTIN, R. B., Inorg. Chem., 12, 1815 (1973).
- 118 STENKAMPF, R. E., SIEKER, L. C. e JENSEN, L. H., *Structure of the Iron Complex in Methemerytrin*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 73: 349-351 (1976).
- 119 STENKAMPF, R. E., SIEKER, L. C., JENSEN, L. H., McCALLUM, J. D. e SAUNDERS-LOEHR, J., *Active Site Structure of deoxyhemerytrin and oxyhemerytrin*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 82: 713-716 (1985).
- 120 STYNES, H. C. e IBERS, J. A., *Effect of Metal-Ligand Bond Distances on Rates Electron Transfer Reactions: The Crystal Structures of Hemaamine Ruthenium(II) Iodide  $Ru(NH_3)_6I_2$  and Hexaamine Ruthenium(III) Tetrafluorborate  $Ru(NH_3)_6(BF_4)_3$* , Inorg. Chem., 10: 2304-2308 (1971).
- 121 STYNES, D. V. e JAMES, B. R., J. Am. Chem. Soc., 96, 2733-2738 (1974).
- 122 SUGIURA, Y., J. Am. Chem. Soc. 102, 5208-5216 (1980).
- 123 TAYLOR, L. T., ROSE, N. J. e BUSH, D. H., Inorg. Chem., 7: 785 (1968).
- 124 TOMA, H. E., BATISTA, A. A. e H. B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 104, 7509, (1982).
- 125 TOMA, H. E., *Química Bioinorgânica*, Org. Est. Americanos, V. 29, Washington, DC, (1984).
- 126 TOMA, H. E. e STADLER, E., *Electrochemical Behaviour of a Heme Model Complex in Aqueous Solution*, J. Electroanal. Chem., 235, 179, (1987).
- 127 TOMA, H. E., MORINO, L. A. e RECHEMBERG, H. R., *Correlation of Mössbauer and charge-transfer spectra of bis(dimethylglyoximato)iron (II) complexes containing axial n-heterocyclic ligands*, Spectroscopy Letters, 22, 795-807 (1989).
- 128 TORRE, L. P. e LINGAFELTER, E. C., Program and Abstracts of American Crystallographic Association Meeting, Columbia, S. C. (1971).

- 129 TOVROG, B. S., KITKO, D. J. e DRAGO, R. S., *Nature of the Bound O<sub>2</sub> in a Series of Cobalt Dioxygen Adducts*, J. Am. Chem. Soc., 98: 17, 5144-5153 (1976).
- 130 TRAUTWEIN, A. X. e BILL, E., *Transition Metal Chemistry*, Müller, A./Diemann, E., Ed. Verlag Chemie (1981).
- 131 VINCENT, J. B., OLIVIER-LILLEY, G. L. e AVERILL, B. A., *Proteins Containing Oxo-Bridged Dinuclear Iron Centers: A Bioinorganic Perspective*, Chem. Rev., 90, 1447-1467 (1990).
- 132 WALKER, F. A., LO, M.-W. e REE, M. T., *Electronic Effects in Transition Metal Porphyrins. The Reactions of Imidazoles and Pyridines with a Series of Para-Substituted Tetraphenylporphyrin Complexes of Chloroiron(III)*, J. Am. Chem. Soc., 98: 18, 5552-5559 (1976).
- 133 WANG, J. H., J. Am. Chem. Soc., 80, 3168 (1958).
- 134 WILSON, G. S e NERI, B. P., Ann. N. Y. Acad. Sci., 206, 568 (1973).

A P Ê N D I C E

A R T I G O P U B L I C A D O  
N O J O U R N A L  
T R A N S I T I O N  
M E T A L C H E M I S T R Y

# TRANSITION METAL CHEMISTRY

AN INTERNATIONAL JOURNAL

Dr N M Levy  
Departamento Fisico-Quimico  
Laboratorio Central de  
Electrotecnica e Eletronica-LAC  
Caixa Postal 6600  
80011-970 CURITIBA  
Brasil

**Editor:**  
Dr. D.R.M. Walton  
School of Molecular Sciences  
University of Sussex  
Brighton BN1 9QJ,  
England  
Telephone: (0273) 606755

Manuscript title

Synthesis and characterisation of a binuclear iron- $\mu$ -peroxo complex/...

Manuscript code

TMC 2893

Date of receipt

08 October 1992

Date: 15.12.92

Dear Dr Levy

Your manuscript has been refereed and the following recommendation has been made:

- The paper is accepted for publication. It will be forwarded for type-setting and you will receive galley proofs in due course.
- The paper requires changes and/or additions, as detailed on the attached pages. Please revise the manuscript accordingly and resubmit it for publication.
- The paper is unacceptable for publication in "Transition Metal Chemistry" for the reasons given in the attached report.

Yours sincerely,



M D.R.M. Walton

Synthesis and characterization of a binuclear iron- $\mu$ -peroxo complex of a tetraaza macrocyclic ligand

Noel M. Levy\*

Departamento Físico-Químico - Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - LAC - Convênio UFPR - COPEL, C. Postal 6600, 80011-970, Curitiba, Brasil

Eduardo Stadler

Departamento de Química da UFSC - 88040-900, Florianópolis, Brasil

Antonio S. Mangrich

Departamento de Química da UFPR - 81531-970, Curitiba, Brasil

Mauricio A. C. Melo and Valderes Drago

Departamento de Física da UFSC - 88040-900, Florianópolis, Brasil

Summary

The dimerization of complex (1),  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , (TIM = 2,3,9,10 - tetramethyl - 1,4,8,11 - tetraazacyclotetradeca - 1,3,8,10 - tetraene) in aeriated aqueous solution results in formation of the binuclear complex (2),  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{TIM})\text{Fe}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ . Complex (2) has been characterized by elemental analysis, spectroscopy and electrochemical data.

\* Author to whom all correspondence should be directed.

## Introduction

There is currently substantial interest in the characterization of iron complexes that resemble the active centers of heme-containing biomolecules, especially when the model contains reduced forms of dioxygen. Such molecules are potential analogs of intermediates in the activation of dioxygen by some enzymes<sup>(1,2,3)</sup>.

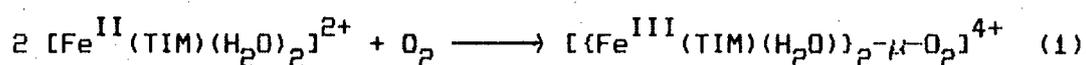
The complex  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , (TIM = 2,3,9,10 - tetramethyl - 1,4,8,11 - tetraazacyclotetradeca - 1,3,8,10 - tetraene) (1), studied by Butler and Linck<sup>(4)</sup> was obtained in water under a nitrogen atmosphere by dissolution of the complex  $[\text{Fe}(\text{TIM})(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)_2$  (characterized by Rose et al.<sup>(5)</sup>). When air is sparged through an aqueous solution of complex (1), the bright blue color changes to orange, characteristic of iron(III) complexes. The suspicion that the iron(III) complex could be a dioxygen carrier<sup>(6,7,8,9,10)</sup> induced us to study this species by spectroscopic and electrochemical methods.

## Results and discussion

### *Formation of complex (2)*

In the solid state the hexafluorophosphate salt of complex (2) has a stoichiometry consistent with the formulation  $[\text{Fe}_2(\text{TIM})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2](\text{PF}_6)_4$  (see experimental section). The stoichiometry in aqueous solution for formation (2) was determined by cyclic voltammetry using an adaptation of the method of Kimura et al.<sup>(11)</sup>. The c.v. measurements indicate dioxygen uptake by complex (1) in aqueous solution to be stoichiometric and

reproducible from sample to sample in acetate (pH = 4.92) and phosphate (pH = 7.98) buffers. Measuring the current of a c. v. catalytic reduction wave<sup>(12)</sup> of an aqueous solution,  $1.35 \times 10^{-2}$  M in  $[O_2]$  and  $1.01 \times 10^{-3}$  M [complex (1)], mole ratios for complex (1): $O_2$  of 1.98:1 at pH 7.98 and 2.12:1 at pH 4.92 were obtained. The reaction can therefore be represented by equation (1).



The oxygenation reaction is the only one to occur and no hydrolyzed or oxidized products were detected.

#### *Characterization of complex (2).*

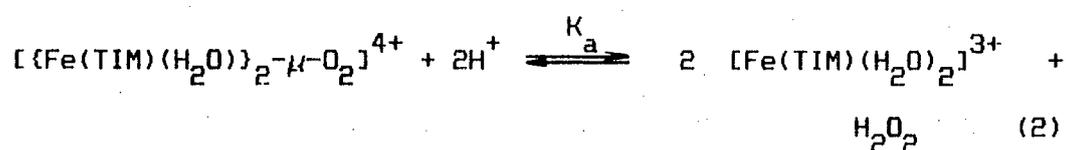
Figure 1 illustrates a set of u.v.-vis. spectra for the autoxidation of complex (1). Before aeration of the complex (1) solution, the spectrum is dominated by a broad metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) band at 648 nm [ $\epsilon = 4.3 (\pm 0.6) \times 10^3$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]<sup>(13)</sup>, characteristic of diiminic complexes<sup>(14)</sup> (spectrum A). Upon aeration the deep blue solution turned orange, and formation of complex (2) (spectrum B) was characterized by the lowering of the 648 nm band, an increase of the ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) band at 516 nm [ $\epsilon = 1.5 (\pm 0.3) \times 10^3$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>] and the appearance of a MLCT band at 448 nm [ $\epsilon = 1.7 (\pm 0.3) \times 10^3$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]. The latter is possibly a consequence of charge transfer from the two irons to the axial waters, and the former is characteristic of oxygenated iron complexes<sup>(11,15,16,17)</sup>. Hester and Nour<sup>(18)</sup> observed an absorption band at 505 nm for the peroxo complex



(Figure 1)

The i.r. spectra of the sulfate salts of complex (2) and its monomer  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ , complex (3), are similar, except that the spectrum of complex (2) has an absorption band at  $830 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the stretching mode of a O-O bond<sup>(19,20)</sup>. The average magnetic moment of complex (2) is  $5.97 \mu_B$ /iron on the basis of solid-phase measurements (Gouy method)<sup>(21)</sup> at 293 K.

The spectrophotometric acid-titration of an aqueous solution of complex (2) (Figure 2) shows that lowering the pH results in the disappearance of the 516 nm absorption band, assigned as  $\text{O}_2^{2-} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}} \text{CT}$  (11,15,16,17). This is a consequence of the  $\mu$ -peroxo bridge protonation yielding complex (3), in the following monomerization reaction:



The hydrogen peroxide produced in reaction (2), and the peroxo complex (2), were both characterized by a peroxide test (Merckoquant 10011)<sup>(22)</sup>.

(Figure 2)

The dimerization constant,  $K_D = 1/K_a = 7.7 (\pm 0.4) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  at  $298.0 (\pm 0.1) \text{ K}$  and ionic strength of  $0.1 \text{ M}$  ( $\text{NaNO}_3$ ), was determined from the intercept with the y axis of a plot of  $\log[(A_t - A_f)/(A_i - A_t)]$  versus pH with an slope of 1.19 and an correlation coefficient of 0.9993, according equation (3):

$$\log \left[ \frac{(A_t - A_f)}{(A_i - A_t)} \right] = \log K_a + \text{pH} \quad (3)$$

where,  $A_t$  is the intermediate,  $A_f$  is the final, and  $A_i$  is the initial absorbance.

Cyclic voltammograms for complex (1) (pattern A) and complex (2) (pattern B) are shown in Figure 3. The complex (1) solution presents a single pseudo-reversible voltammogram with  $E_{1/2} = +0.34 (\pm 0.01) \text{ V}$  versus NHE and  $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$ . On the other hand, the solution of complex (2) shows two reduction peaks at  $E_{pc} = +0.29 (\pm 0.01) \text{ V}$  versus NHE (reversible) and at  $E_{pc} = +0.06 (\pm 0.01) \text{ V}$  versus NHE (irreversible). Figure 4 show the sweep rate dependence of the c. v.'s of the monomeric and the dimeric species in aqueous solution. The more positive  $E_{pc}$  (peak a) is a consequence of the reduction of the monomeric complex (3), and the other  $E_{pc}$  (peak c) is due to reduction of the dimeric complex (2), as proposed by Forshey and Kuwana<sup>(23)</sup> for porphyrinic complexes.

(Figure 3)

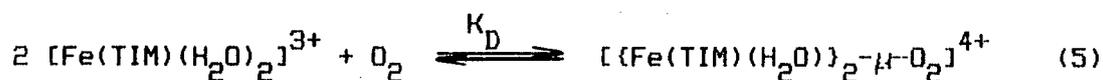
(Figure 4)

Further c. v. experiments were conducted at fast sweep rates in an effort to observe the reverse wave of (c), which is the oxidation of an iron(II) dimer. No coupled reverse wave was noted however, and only a single anodic wave appeared on the reverse scan. This reverse wave is pH dependent and is coupled to wave (a). Thus when the dimer is reduced, it rapidly dissociates to the iron(II) state of the monomer. The relative magnitude of the currents for the waves (a) and (c) (Figure 4) are dependent on the total iron(III) concentration. The ratio of the peak current due to the reduction of the dimer (peak c) to that of the reduction of the monomer (peak a) was found to be dependent on the sweep rate. At fast scan rates the ratio became constant, as reported in the literature<sup>(23)</sup>. The relative concentrations of the monomer and the dimer were calculated from the peak currents at high sweep rates, assuming the validity of the Randles-Sevcik equation<sup>(12)</sup>. The treatment developed by Forshey and Kuwana<sup>(23)</sup> was used here. It is worth noting that the only electroactive substances on the electrode surface at the cathodic sweep range potential are iron(II) and iron(III) monomer complexes (peak a), and iron(II) and iron(III) dimer complexes (peak c) (Figure 4). Therefore it is correct to express  $K_D$  as:

$$K_D = C_d/C_m \quad (4)$$

where  $C_d$  and  $C_m$  are the concentrations of the dimer and the monomer species at the electrode surface, respectively. Then the value of

the peak current ratio at fast sweep rates was used to calculate the dimerization constant ( $K_D$ ) for the reaction (4):



In this reaction, the peroxo species is produced by dissociation of the iron(II) dimer due to its instability on the electrode surface. The value of  $K_D$ , equal to  $8.4 (\pm 0.5) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  at pH 4.25, 298.0 ( $\pm 0.1$ ) K, and 0.1 M of  $\text{NaNO}_3$ , is in excellent agreement with  $K_D = 7.7 (\pm 0.4) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ , determined by absorption spectroscopy (Figure 2). The values are comparable to a porphyrinic complex studied by Forshey and Kuwana<sup>(23)</sup> [ $K_D = 2.2 (\pm 0.5) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ], and  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]$  ( $K_D = 6.31 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ )<sup>(24)</sup>, also characterized by Hester and Nour<sup>(18)</sup> and Ahmad et al.<sup>(25)</sup> as a peroxo complex. Reaction (2) was also studied by Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectra for the monomer and the dimer complexes were obtained at various pH's (see Table and Figure 5). At the more acidic pH (Figure 5F) only a doublet at isomer shift (IS) = 0.17 mm  $\text{s}^{-1}$ , quadrupole splitting (QS) = 2.67 mm  $\text{s}^{-1}$ , and line width of 0.51 to 0.37 mm  $\text{s}^{-1}$  is observed (doublet a), assigned to the monomer species only. Upon increasing the pH a new doublet appears (doublet b) assigned to the dimer, and the first one decreases. At the more basic pH (Figure 5A) only doublet b is observed. On the right side of Figure 5 the distribution probabilities of quadrupolar splitting are shown (histogram method), applied only to the doublet formed at the highest pH (doublet b).

(Figure 5)

The two peaks in the quadrupole distribution of the dimer are interpreted as being due to two dimer conformations presented in the condensed phase, one with  $QS = 0.70 \text{ mm s}^{-1}$  and the other with  $QS = 1.10 \text{ mm s}^{-1}$ , both with the same average value for  $IS (=0.47 \text{ mm s}^{-1})$ . There is no evidence for the presence of these two dimer conformations in aqueous solution. It is possible that the methods used for the aqueous phase are not sensitive to these two kinds of point symmetry, since it is highly probable that they relax too quickly to be observed. The presence of two conformations for the dimer species is consistent only with a  $\mu$ -peroxo bridge that is more flexible than a more rigid  $\mu$ -oxo bond. Thus doublet b cannot have significant variations in its local symmetry due to its smaller line width. The average values for this doublet are  $IS = 0.47 \text{ mm s}^{-1}$  and  $QS = 0.70 \text{ mm s}^{-1}$ . The Mössbauer parameters for an iron(III) binuclear species with a  $\mu$ -oxo bridge described in the literature <sup>(26,27,28)</sup> are similar to the data presented here, but with a narrower line width that seems to be a feature of the rigid  $\mu$ -oxo bridge.

(Table)

### Conclusions.

Our experimental data support the dimerization process (equation 1) proposed by Kimura et al. <sup>(11)</sup> and Niswander and Martell <sup>(29)</sup> for the oxygenation of five-coordinate iron(II) complexes. Our data also suggest that the compound  $[\{\text{Fe}(\text{TIM})(\text{H}_2\text{O})\}_2\mu\text{-O}_2]^{4+}$  is a  $\mu$ -peroxo bridged complex, in spite of the fact that  $\mu$ -peroxo species are known to be unstable at room temperature <sup>(30)</sup>. The capture of dioxygen by complex (1), forming a  $\mu$ -peroxo bridge, in a reversible coupling reaction, has also been demonstrated. The reversible reduction of complex (2), over a large pH range, by nitrogen bases such as imidazole, pyridine, L-histidine, ammonia and N-methylimidazole, supports the formation of  $\mu$ -peroxo species <sup>(31)</sup>. The reversible process is more appropriate to a dimeric  $\mu$ -peroxo complex than to a  $\mu$ -oxo complex due to the fact that both ion nuclei of the  $\mu$ -peroxo complex are formally oxidized and the dioxygen is also formally reduced.

The well-known trend of the irreversible autoxidation of  $\mu$ -oxo dimers also suggests a  $\mu$ -peroxo bridge structure for complex (2). The stability of complex (2) is promoted by the macrocyclic effect of TIM. The equilibrium between complex (1) and dioxygen, shifted to favor the oxygenation, is a consequence of: (1) occupation of the oxygen atom's  $\pi^*$  orbital by the metal's  $d_{z^2}$  electrons, forming a  $\sigma$  molecular orbital; (2) the kinetic stabilization due to the reduction of dioxygen and the oxidation of the iron(II) ions in an inner-sphere mechanism without modification of the TIM configuration; (3) the macrocyclic structure provides rigid

stereochemical control, and (4) the  $\sigma$ -electron donating ability of the four methyl groups of the TIM structure. Figure 6 show the proposed complex (2) structure.

(Figure 6)

## Experimental

### *Apparatus*

A Hewlett-Packard model 8450A diode-array spectrophotometer was used for the u.v.-vis. measurements, with a cell of 1 cm optical path. I. r. spectra were recorded on solid samples prepared in KBr pellets on a Perkin-Elmer model 5100 spectrometer in the 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  range. Mössbauer spectra were obtained operating in the constant acceleration mode, using a 25 mCi  $^{57}\text{Co}$  (Rh) radioactive source with a full line width of  $0.28 \text{ mm s}^{-1}$ , when measured against a sodium nitroprussate standard. A three-electrode potentiostat, Bioanalytical System model CV-27, and a Houston Instruments model 100 Omnigraphic X-Y recorder were used for c. v. experiments. A microcell assembly was adapted to use a glassy-carbon working electrode, a Pt-wire auxiliary electrode, and a Ag/AgCl reference electrode filled with KCl saturated solution. Elemental analyses were performed with a Perkin-Elmer model 240C analyser.

### *Methods.*

Thermodynamic parameters were determined by spectrophotometric titration, adding successive 2  $\mu\text{l}$  injections of standard  $\text{HNO}_3$  0.1 M solution to a 25 ml flask adapted on a quartz cell which contained

a known volume and concentration of complex (2) in aqueous solution under  $N_2$ . Spectra were recorded after each injection, when the maximum absorption peak stabilized. Mössbauer spectra were obtained from solid samples, isolated at various pH's, and were transferred to an acrylic support that was immersed in a liquid nitrogen finger Dewar, which was irradiated with  $\gamma$ -rays. Some samples were aged inside a desiccator at room temperature and in the absence of light. All of the isomeric shifts were converted to the natural  $\alpha$ -iron scale at room temperature. The spectra were least squares fitted by Lorentzian curves using a PC version of the "NORMOS" program<sup>(32)</sup>. C. v.'s were initiated at the proper potential of the solution, and all voltages are reported versus normal hydrogen electrode (NHE) adding 0.204V to the Ag/AgCl potential. All the solutions, at  $25.0 (\pm 0.1)^\circ C$ , contained 0.1 M of  $NaNO_3$  as supporting electrolyte.

#### *Preparation of complex (2)*

Complex (2) was prepared by aeration of complex (1) in acetone-water solution for about one minute. The product was obtained by adding  $CH_2Cl$  and isolated by filtration, washed several times with  $Et_2O$ , and dried under vacuum, over  $P_2O_5$ . (Found: C, 25.7; H, 4.5; N, 8.6.  $C_{25}H_{55}N_5O_7P_4F_{24}Fe_2$  calcd.: C, 25.7; H, 4.5; N, 8.6%).

The sulfate salt of the monomer complex was synthesized by adding concentrated  $H_2SO_4$  to a solution of complex (2) in acetone containing 5% water. The solid obtained was collected by suction filtration, washed several times with  $Et_2O$ , and dried under vacuum,

over  $P_2O_5$ .

The sulfate salt of the dimer complex was prepared by adding concentrated  $H_2SO_4$  to a solution of complex (2) in acetone containing 5% water, and addition of concentrated NaOH solution until the formation of a red solid. The solid obtained was collected by suction filtration, washed several times with  $Et_2O$ , and dried under vacuum, over  $P_2O_5$ .

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge Dr. I. M. Brinn for useful comments on the manuscript. Our study was sponsored by the Brazilian Research Council (CNPq) and by the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

## References

- (1) P. Jones and I. Wilson, *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, 1978, Vol. 7, pp.185-240.
- (2) H.B. Dunford and J.S. Stillman, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 187 (1976).
- (3) P.F. Guengerich and F.P. MacDonald, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 9 (1984).
- (4) A. Butler and R.G. Linck, *Inorg. Chem.*, **23**, 2227-2231 (1984).
- (5) D.A. Baldwin, R.M. Pfeiffer, D.W. Reichgott and N.J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5152 (1973).
- (6) K. Garbett, D.W. Darnall, I.M. Klotz and R.J.P. Williams, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **103**, 419 (1969).
- (7) G. McLendon and R.J. Motekaitis, *Inorg. Chem.*, **15**, 9, 2307 (1976).
- (8) I.M. Klotz, G.L. Klippenstein and W.A. Hendrickson, *Science*, **192**, 335 (1976).
- (9) D.M. Kurtz Jr., D.F. Schriver and I.M. Klotz, *Coord. Chem. Rev.*, **24**, 145 (1977).

- (10) E.C. Niederhoffer, J.H. Timmons and A.E. Martell, *Chem. Rev.*, **84**, 137 (1984).
- (11) E. Kimura, M. Kodama, R. Machida and K. Ishizu, *Inorg. Chem.*, **21**, 595 (1982).
- (12) P.A. Forshey and T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, **22**, 5, 699 (1983).
- (13) T.K. Cole and R.G. Linck, *Inorg. Chem.*, **27**, 1498-1502 (1988).
- (14) P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, **4**, 612 (1965).
- (15) S. Keresztes-Nagy and I.M. Klotz., *Biochemistry*, **4**, 919 (1965).
- (16) J.E. Baldwin, and J. Huff, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5757 (1973).
- (17) D.T. Sawyer, M.S. McDowell, L. Spencer and P.K.S. Tsang, *Inorg. Chem.*, **28**, 1166 (1989).
- (18) R.E. Hester and E.M. Nour, *J. Raman Spectrosc.*, **11**, 35 (1981).
- (19) J.B. Dunn, D.F. Schriver and I.M. Klotz, *Biochemistry*, **14**, 2689 (1975).

- (20) J.N. Burstyn, J.A. Roe, A.R. Mikszta], B.A. Shaevitz, G. Lag and J.S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1382 (1988).
- (21) B.N. Figgis and J. Lewis, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, Vol. 6, p400, 1960.
- (22) The peroxide test detects inorganic and organic compounds which contain a peroxide or hydroperoxide group in aqueous solution or organic solvents. The method of determination is based on the presence of a peroxidase which transfers oxygen from the peroxide to an organic redox indicator, which is then converted to a blue-coloured oxidation product.
- (23) P.A. Forshey and T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, **20**, 693 (1981).
- (24) R. Gustafson and A.E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **67**, 576 (1963).
- (25) S. Ahmad, J.D. McCallum, A.K. Shienke, E.H. Appelman, T.M. Loehr and J. Sanders-Loher, *Inorg. Chem.*, **27**, 2230 (1988).
- (26) M.A. Torrens, D.K. Straub and L.M. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4160 (1972).
- (27) J. Silver and B. Lucas, *Inorg. Chim. Acta*, **78**, 219 (1983).

- (28) J.R. Miller, J.A. Taies and J. Silver, *Inorg. Chim. Acta*, **138**, 205 (1987).
- (29) R.N. Niswander and A.E. Martell, *Inorg. Chem.*, **17**, 2341 (1978).
- (30) D.H. Chin, A.L. Balch and G.N. LaMar, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1446 (1980).
- (31) N.M. Levy and E. Stadler, submitted for publication in *Quimica Nova*.
- (32) This program was improved by R.A. Brand, IFF - Der KFA Jülich, D-5170 - Jülich - Germany, and kindly ceded by him to us.

## FIGURE CAPTIONS

Figure 1. U.v.-vis. absorption spectra of  $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  only (dashed line); (\*)  $[(\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O}))_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$ , and intermediates taken at regular time intervals.

Figure 2. Spectrophotometric acid titration of  $7.4 \times 10^{-4}$  M  $[(\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O}))_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  in 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  at  $25.0^\circ\text{C}$ .

Figure 3. C.v.'s of  $7.4 \times 10^{-4}$  M  $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (A) and  $[(\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O}))_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  (B) in 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  at a sweep rate of  $0.10 \text{ V s}^{-1}$  at  $25.0^\circ\text{C}$ .

Figure 4. C.v.'s of  $7.4 \times 10^{-4}$  M  $[(\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O}))_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$  in 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  at sweep rates of 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, and  $0.60 \text{ V s}^{-1}$  at  $25.0^\circ\text{C}$ . Wave (a): monomer  $i_{\text{PC}}$ ; (b) monomer  $i_{\text{Pa}}$ ; (c) dimer  $i_{\text{PC}}$ .

Figure 5. Solid state Mössbauer spectra showing the dimerization of  $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . A) dimer only, and F) monomer only. The right side shows the distribution probability of quadrupolar splitting for the dimer doublet.

Figure 6. Proposed structure of  $[(\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O}))_2-\mu-\text{O}_2]^{4+}$ .

Table - Mössbauer parameters for  $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  and  $[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  at 115 K.

#	pH	$[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$				$[\text{Fe}(\text{TlM})(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$		
		IS <sup>a</sup>	QS <sup>a</sup>	$\Gamma^a$	Area	$\langle \text{IS} \rangle^{a,b}$	$\langle \text{QS} \rangle^{a,b}$	Area
A	7	0.171	2.76	0.345	0.20	0.470	0.70	0.42
B	7	0.171	2.71	0.361	0.20	0.476	0.70	0.44
C	5-6	0.171	2.67	0.506	0.20	0.458	0.70	0.42
D	4-5	0.171	2.66	0.327	0.38	0.457	0.65	0.27
E	4	0.162	2.67	0.330	0.53	0.468	0.70	0.18
F	4	0.170	2.67	0.514 0.374	1.00	-----	-----	-----

<sup>a</sup> mm s<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> average values of IS and QS.

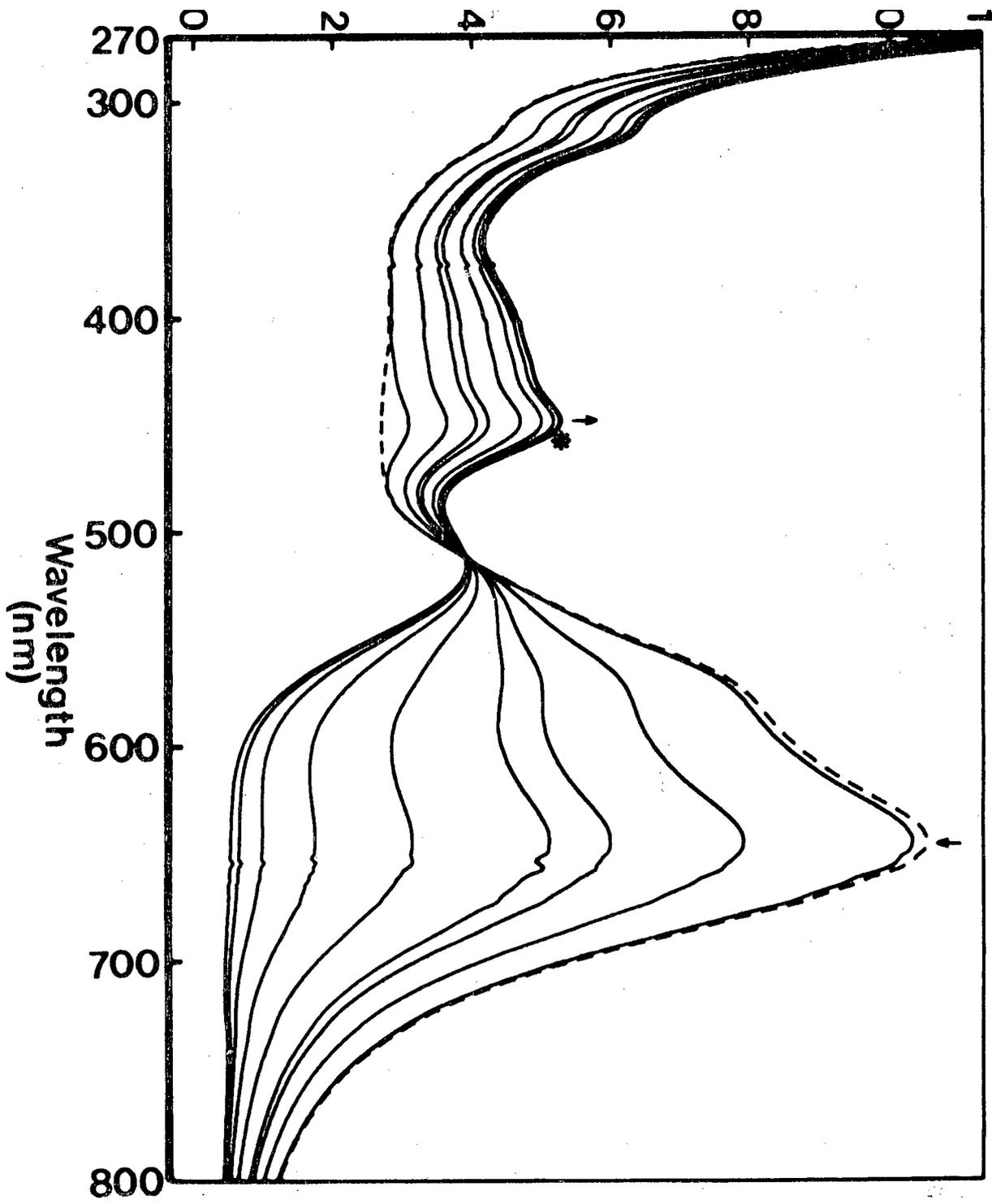


Fig. 1

N. M. Levy et al.

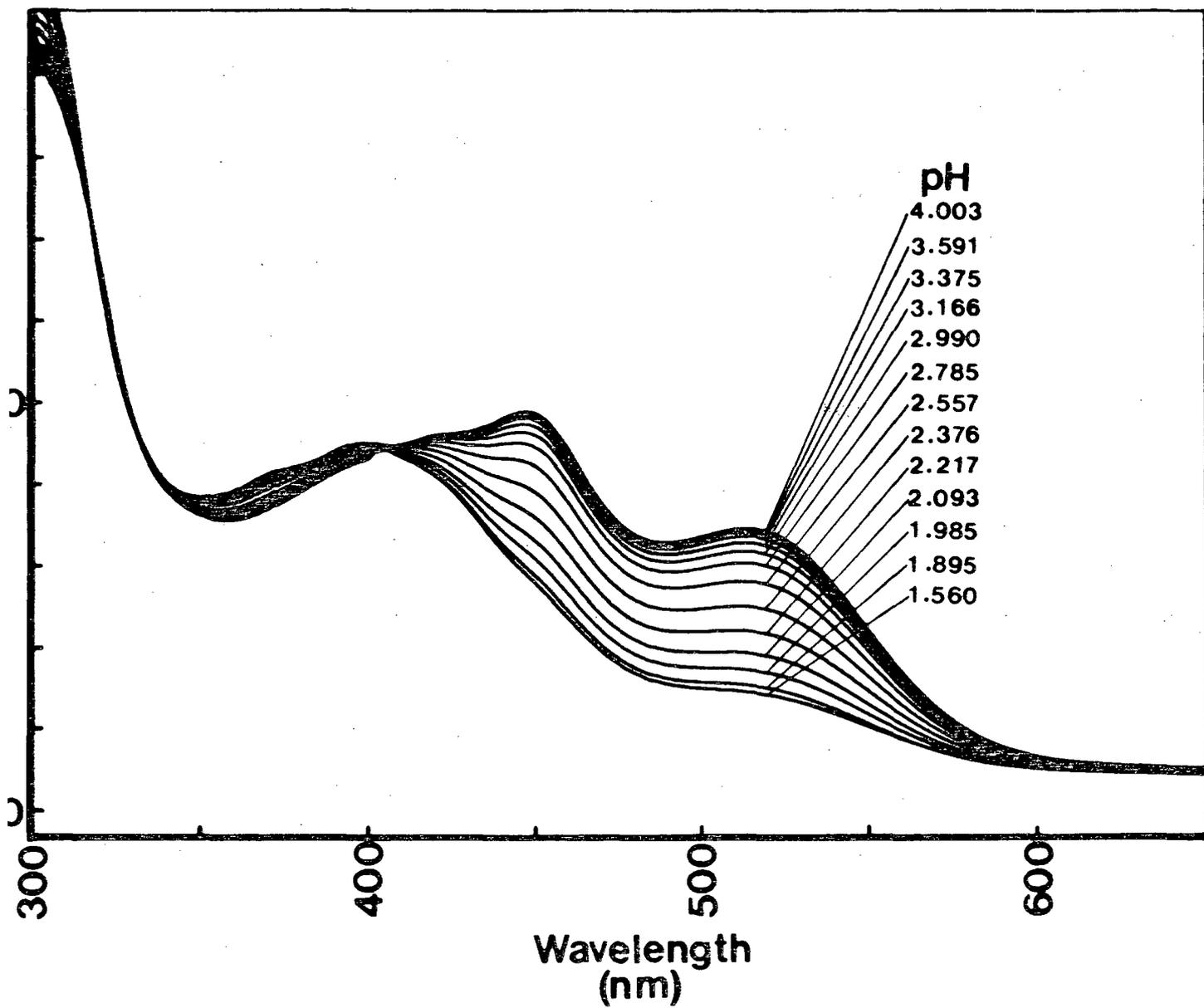


Fig. 2

N. M. LEVY *et al.*

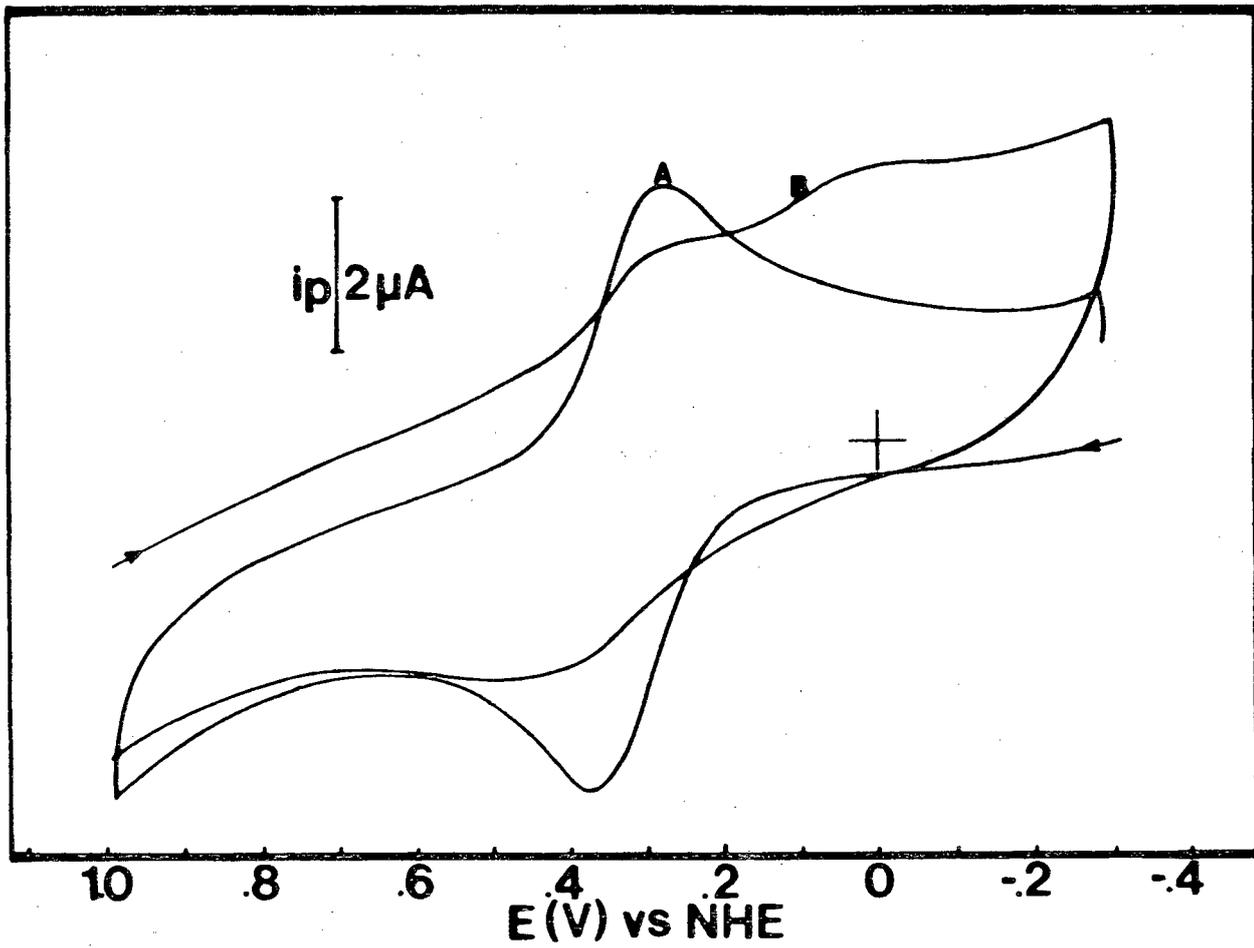


Fig. 3  
N. M. LEVY et al.

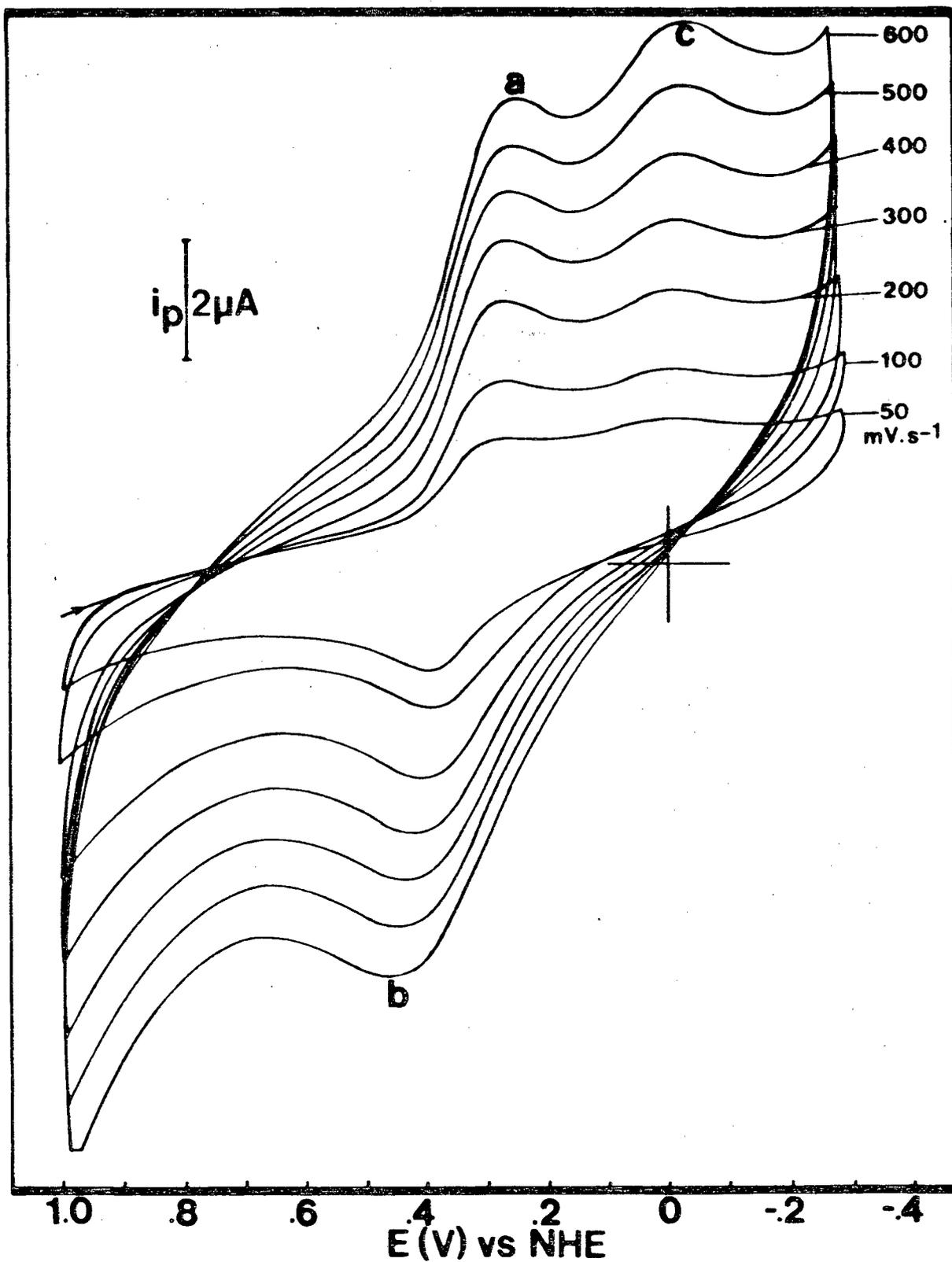
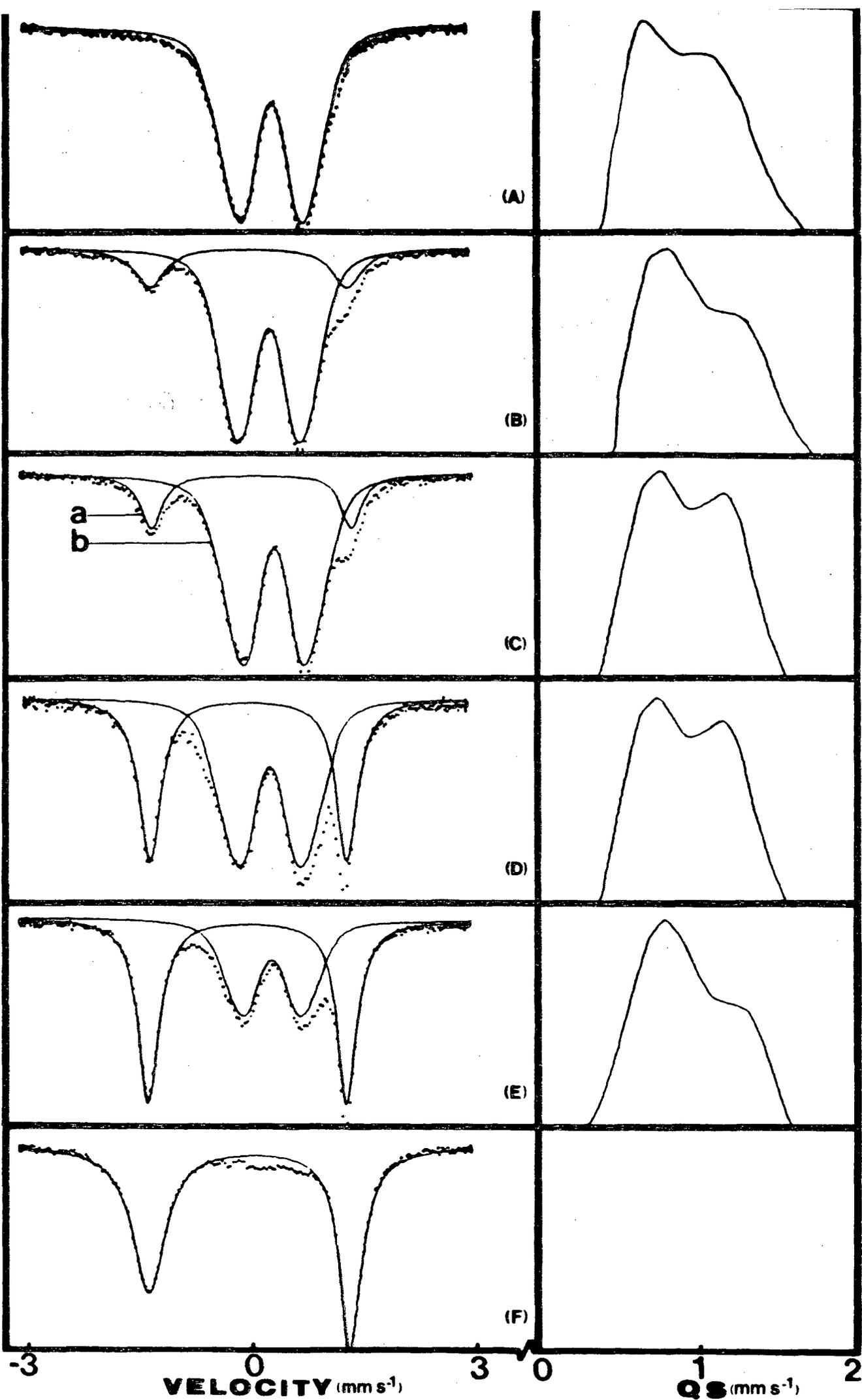


Fig. 4  
N.M. LEVY et al.

TRANSMISSION



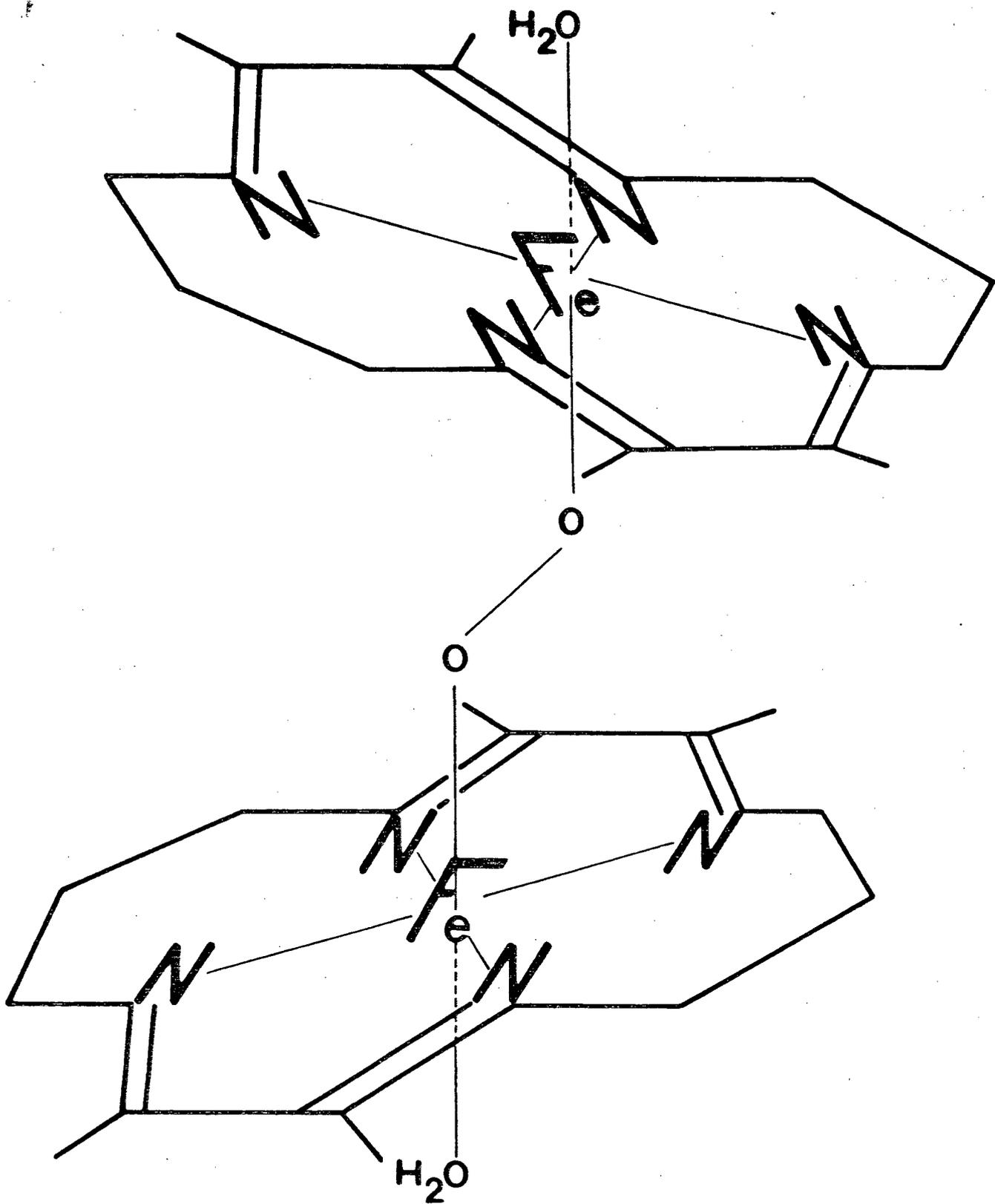


Fig. 6  
N.M. LEVY et al.