

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Horn Junior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES– RJ

MARÇO - 2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

Aprovada em 06 de março de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ademir Neves – UFSC

Prof. Dr. Luís César Passoni – UENF

Prof. Dr. Paulo César Muniz de Lacerda Miranda – UENF

Prof. Dr. Adolfo Horn Junior – UENF
(Orientador)

Aos meus pais que tanto me ensinaram e incentivaram.

Aos meus irmãos, pelo apoio.

Ao Bruno, pelo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, razão da minha existência;
- Aos meus familiares, pelo incentivo diante às dificuldades e compreensão perante minhas ausências;
- Ao Prof. Adolfo pela orientação, incentivo e disponibilidade;
- À Prof^a. Christiane pelo auxílio e discussões;
- Aos professores Adailton João Bortoluzzi, Bruno Spoganicz, Manfredo Horner, Valderes Drago, pela colaboração na realização deste trabalho;
- Aos companheiros de laboratório Josane, Érika, Sarah, Marcione, Michele, Vagner, Valéria, Nathália e Luciana pelo companherismo e ajuda nestes dois anos;
- Às meninas da república por tornarem esta caminhada mais serena;
- Ao Bruno, o qual esteve ao meu lado em todo o percurso desta caminhada, pelo amor, paciência e compreensão;
- Aos professores Ademir Neves, Luís César Passoni e Paulo César Muniz de Lacerda Miranda, que fizeram parte da banca;
- A todos aqueles que, direta e indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa da minha caminhada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas do sítio ativo da (A) lipoxigenase e (B) catecol dioxigenase extradiol (Costas et al., 2004).....	19
Figura 2. Estruturas dos sítios ativos (A) da fosfatase ácida púrpura isolada de ratos (Uppenberg et al., 1999) e (B) da forma oxidada da metano monoxigenase (Costas et al., 2000).	20
Figura 3. Estruturas dos ligantes e seus respectivos complexos desenvolvidos por Pascaly e colaboradores (2001), como modelos para o sítio ativo das catecóis dioxigenases.	23
Figura 4. Progresso da reação de $[\text{Fe}(\text{bpba})(\text{dbc})]^+$ com ar. Intervalo entre as medidas: 30 s.	24
Figura 5. Estruturas do ligante 6-Me ₃ -TPA e seu complexo desenvolvido por Kim e colaboradores (2001).	24
Figura 6. Estruturas de ligantes tripodais tetradentados PABMPA e LiPBMPA e seus respectivos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (C7) (Carvalho et al., 2006-a) e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (C8) (Carvalho et al., 2006-b).....	26
Figura 7. Estrutura do ligante tripodal tetradentado H ₂ BPCINOL e seus respectivos complexos $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]\text{ClO}_4$ (C9), $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C10) (Horn Jr. et al., 2000) e $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (C11) (Horn Jr. et al., 2006).	28
Figura 8. Esquema representativo dos produtos formados a partir da oxidação do cicloexano, utilizando t-BuOOH como oxidante e complexos binucleares de ferro como catalisador.	29
Figura 9. Estrutura do ligante tris(2-piridilmetil)amina (TPA) e seu complexo $[\text{Fe}_2(\text{TPA})_2\text{O}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3$ (C12).	29
Figura 10. Esquema de síntese do precursor BMPA.....	36
Figura 11. Esquema de síntese do pró-ligante HPCINOL.	37
Figura 12. Esquema de síntese dos complexos sintetizados durante o mestrado. ...	38
Figura 13. Espectro de infravermelho do precursor BMPA.	43

Figura 14. Espectro de infravermelho do pró-ligante HPCINOL.	44
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H do precursor BMPA realizado em CDCl ₃	46
Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do precursor BMPA realizado em CDCl ₃	48
Figura 17. Espectro de RMN ¹ H do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl ₃	50
Figura 18. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl ₃	51
Figura 19. Estrutura de raios X do complexo [Fe(HPCINOL)(SO ₄)] _{2-μ} -O.6H ₂ O (1) . ..	53
Figura 20. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.Cl ₂ .2H ₂ O (2)	57
Figura 21. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.(NO ₃) ₂ (3)	60
Figura 22. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .NO ₃ (4) . ..	62
Figura 23. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.2NO ₃ .CH ₃ OH (5)	65
Figura 24. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)(SO ₄)] _{2-μ} -O.6H ₂ O (1)	71
Figura 25. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.Cl ₂ .2H ₂ O (2)	72
Figura 26. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.2NO ₃ (3)	73
Figura 27. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .NO ₃ (4)	74
Figura 28. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] _{2-μ} -O.2NO ₃ .CH ₃ OH (5)	75
Figura 29. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .ClO ₄ .2H ₂ O (6)	76
Figura 30. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ (7)	77

- Figura 31.** Espectro eletrônico do complexo **(1)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curvas das concentrações vs absorvâncias em 252, 326 e 384 nm. 80
- Figura 32.** Espectro eletrônico do complexo **(2)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254, 345 e 420 nm. 81
- Figura 33.** Espectro eletrônico do complexo **(4)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 299 e 362 nm. 82
- Figura 34.** Espectro eletrônico do complexo **(5)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254 e 359 nm. 83
- Figura 35.** Espectro eletrônico do complexo **(6)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 298 e 364 nm. 84
- Figura 36.** Espectro eletrônico do complexo **(7)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 256, 348 e 416 nm. 85
- Figura 37.** Voltamograma cíclico do complexo **(1)** com o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹. 87
- Figura 38.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(2)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹ em **(A)** e 50 mV.s⁻¹ em **(B)**. 88
- Figura 39.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(4)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹ em **(A)** e 50 mV.s⁻¹ em **(B)**. 89

- Figura 40.** Voltamograma cíclico do complexo **(5)** sem o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} 90
- Figura 41.** Voltamograma cíclico com adição de cloreto de tetraetilamônio **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(5)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em **(A)** e 50 mV.s^{-1} em **(B)**..... 91
- Figura 42.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(6)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em **(A)** e 50 mV.s^{-1} em **(B)**..... 92
- Figura 43.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(7)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em **(A)** e 50 mV.s^{-1} em **(B)**..... 93
- Figura 44.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{SO}_4)]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ **(1)** obtido a 298 K. 94
- Figura 45.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)** obtido a 298 K. 95
- Figura 46.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 2\text{NO}_3$ **(3)** obtido a 298 K. 96
- Figura 47.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ **(4)** obtido a 298 K. 97
- Figura 48.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)** obtido a 298 K. 97
- Figura 49.** Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** obtido a 298 K. 98
- Figura 50.** Representação dos diferentes tipos de coordenação do ligante ao centro metálico: **(A)** coordenação meridional e **(B)** coordenação facial. 98

Figura 51. Esquema representando a possível interação de hidrogênio entre o complexo (6) e seu contraíon perclorato.	99
Figura 52. Espectro Mössbauer do complexo [Fe(HPCINOL)Cl ₂] (7) obtido a 298 K.	100
Figura 53. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do ligante HPCINOL.....	101
Figura 54. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do complexo (2)	101
Figura 55. Esquema ilustrando as estruturas das espécies presentes em solução para valores de pH entre 2,0 e 12,0.	102
Figura 56. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (4) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso (esquerda) e voltametria cíclica (direita).....	106
Figura 57. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (2) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.....	107
Figura 58. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (1) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do precursor BMPA e do pró-ligante HPCINOL e suas respectivas atribuições.....	45
Tabela 2. Dados do espectro de RMN ¹ H do precursor BMPA.....	46
Tabela 3. Dados do espectro de RMN ¹³ C do precursor BMPA	47
Tabela 4. Dados do espectro de RMN ¹ H do pró-ligante HPCINOL	49
Tabela 5. Dados do espectro de RMN ¹³ C do pró-ligante HPCINOL	51
Tabela 6. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (1) ..	53
Tabela 7. Parâmetros cristalográficos do complexo (1)	54
Tabela 8. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (2) ..	57
Tabela 9. Parâmetros cristalográficos do complexo (2)	58
Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (3)	60
Tabela 11. Parâmetros cristalográficos do complexo (3)	61
Tabela 12. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (4)	62
Tabela 13. Parâmetros cristalográficos do complexo (4)	63
Tabela 14. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (5)	65
Tabela 15. Parâmetros cristalográficos do complexo (5)	66
Tabela 16. Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.....	67
Tabela 17. Dados de análise condutivimétrica dos complexos sintetizados.....	69
Tabela 18. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (1) com suas respectivas atribuições	71
Tabela 19. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (2) com suas respectivas atribuições	72
Tabela 20. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (3) com suas respectivas atribuições	73
Tabela 21. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (4) com suas respectivas atribuições	74

Tabela 22. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (5) com suas respectivas atribuições	75
Tabela 23. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (6) com suas respectivas atribuições	76
Tabela 24. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (7) com suas respectivas atribuições	77
Tabela 25. Dados dos espectros eletrônicos para os complexos sintetizados	78
Tabela 26. Resultados dos voltamogramas dos complexos (1) , (2) , (4) , (5) e (6)	86
Tabela 27. Resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer para os complexos estudados.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

δ – Deslocamento químico (RMN) e deslocamento isomérico (espectroscopia Mössbauer)

ΔE_q – Desdobramento quadrupolar

6-Me₃-TPA – Tris[(6-metil-2-piridil)amina]

BMPA – bis-(2-piridilmetil)amina

CumOOH – Hidroperóxido de cumila

$E_{1/2}$ – Potencial de meia onda

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio

ESI-MS – Espectrometria de massas com ionização por *electron spray*

Fc – Ferroceno

H₂BPCINOL – N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina

HPCINOL – 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol

J – Constante de acoplamento

LiPBMPA – N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina de lítio

MeOH – Metanol

MMO – Metano monoxigenase

PABMPA – N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina

PBMPA – N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina

py – Piridina

RMN ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono

RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RLO – Lipoxigenase isolada de coelhos

t-BuOOH – Hidroperóxido de terc-butila

TC – Transferência de carga

TCLM – Transferência de carga ligante-metal

TLC – Análise cromatográfica em camada delgada

TPA – Tris[(2-piridil)metil]amina

SUMÁRIO

RESUMO	16
ABSTRACT	17
1- INTRODUÇÃO.....	18
2- OBJETIVOS	31
3- PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1- TÉCNICAS EMPREGADAS	32
3.1.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	32
3.1.2- Espectroscopia de Infravermelho.....	32
3.1.3- Análise Elementar	33
3.1.4- Condutividade	33
3.1.5- Difração de Raios X	33
3.1.6- Espectroscopia Eletrônica.....	33
3.1.7- Voltametrias Cíclica e Diferencial de Pulso.....	34
3.1.8- Espectroscopia Mössbauer.....	34
3.1.9- Titulação Potenciométrica.....	35
3.2- SÍNTESES ORGÂNICAS	35
3.2.1- Síntese do bis(2-piridilmetil)amina (BMPA).....	36
3.2.2- Síntese do 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol (HPCINOL) .	37
3.3- SÍNTESES INORGÂNICAS	38
3.3.1- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{SO}_2]_2\text{-}\mu\text{-O}\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (1)	39
3.3.2- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2\text{-}\mu\text{-O}\cdot (\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	39
3.3.3- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2\text{-}\mu\text{-O}\cdot (\text{NO}_3)_2$ (3)	39
3.3.4- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{NO}_3$ (4) e do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2\text{-}\mu\text{-O}\cdot 2\text{NO}_3\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (5)	40
3.3.5- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	41

3.3.6- Síntese do [Fe(HPCINOL)Cl ₂] (7)	41
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1- SÍNTESES ORGÂNICAS	42
4.1.1- Espectroscopia de Infravermelho.....	42
4.1.2- Ressonância Magnética Nuclear.....	45
4.2- SÍNTESES INORGÂNICAS	52
4.2.1- Cristalografia de Raios X	52
4.2.2- Análise Elementar	67
4.2.3- Condutivimetria	69
4.2.4- Espectroscopia de Infravermelho.....	70
4.2.5- Espectroscopia Eletrônica.....	77
4.2.6- Eletroquímica	85
4.2.7- Espectroscopia Mössbauer.....	93
4.2.8- Titulação Potenciométrica.....	100
4.2.9- Eletroquímica Variando pH	104
CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

RESUMO

A síntese e as caracterizações do ligante 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol (HPCINOL) são apresentadas. Novos compostos de coordenação obtidos pela complexação do ligante HPCINOL também são apresentados nesta dissertação, os quais foram obtidos na busca por compostos de ferro de interesse bioinorgânico. O ligante HPCINOL foi complexado com diferentes sais de ferro, obtendo os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ **(4)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)**. Os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas por difração de raios X de monocristal, as quais revelaram que os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(5)** são binucleares com ponte oxo, enquanto que o complexo **(4)** apresenta uma estrutura mononuclear de ferro. Estes complexos foram também investigados por diversas técnicas físico-químicas, como análise elementar, estudos eletroquímicos (condutivimetria, voltametria cíclica, voltametria diferencial de pulso e titulação potenciométrica) e as espectroscopias eletrônica, de infravermelho e Mössbauer. Cristais do complexo **(3)** foram obtidos apenas após a formação de um óleo viscoso, apresentando um baixo rendimento (4,4 %). Visto que nenhum íon cloreto foi adicionado à síntese do complexo **(3)**, a presença deste íon na estrutura do complexo é decorrente da degradação do ligante, o que justifica o baixo rendimento da reação e a obtenção de cristais somente após a formação do óleo. Os complexos **(6)** e **(7)** não tiveram suas estruturas resolvidas por difração de raios X. Assim, as estruturas dos complexos **(6)** e **(7)** foram propostas com base nas técnicas físico-químicas citadas, revelando que o complexo **(6)** possui ferro(III), enquanto **(7)** possui ferro(II). Os complexos sintetizados apresentaram características importantes para serem considerados modelos para diversas metaloenzimas mono e binucleares de ferro.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPCINOL) are presented. Herein are also described new compounds obtained by the complexation of the ligand HPCINOL with iron salts, aiming to obtain iron compounds with bioinorganic application. The reactions of the ligand with different iron salts afforded the complexes $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ **(4)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)**. The crystal structures of complexes **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** were determined by single crystal X-ray diffraction, which shows that the compounds **(1)**, **(2)**, **(3)** and **(5)** are dinuclear complexes with oxo bridge, while complex **(4)** presents a mononuclear structure. These complexes were also investigated by several techniques, as elementary analysis, electrochemistry methods (conductivity, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and potentiometric titration), infrared, Mössbauer and electronic spectroscopy. Crystals of the complex **(3)** were only obtained after the formation of a viscous oil, revealing a low yield (4,4 %). Once chloride ion was not added during the synthesis of the complex **(3)**, the presence of this ion in the structure of the compound is attributed to the degradation of the ligand, justifying the low yield and the acquisition of crystals only after the formation of the oil. The structures of complexes **(6)** and **(7)** were not solved by X-ray analysis. Thus, the structures of the complexes **(6)** and **(7)** are proposed based on the results obtained by the techniques cited, revealing that the compound **(6)** is an iron(III), while **(7)** is an iron(II) complex. The complexes synthesized presented important characteristics that allow to consider them model compounds for several mono and dinuclear iron metalloenzymes.

1- INTRODUÇÃO

A manutenção da vida de um organismo exige a presença de vários elementos químicos em quantidades específicas, sendo que a ausência ou diminuição destes elementos pode causar uma redução na função realizada por ele ou, até mesmo, a morte do organismo. Por outro lado, o excesso de um determinado elemento pode ser tóxico (de Farias, 2005).

O ferro é o elemento de transição mais abundante da crosta terrestre e do mar, sendo também o mais utilizado dentre todos os metais, constituindo 6,2 % em peso da crosta terrestre (Lee, 1999). Devido à grande disponibilidade deste elemento na natureza, não é de se estranhar que diversos sistemas vivos (animais e vegetais) tenham optado por incluí-lo como elemento essencial à manutenção de diversos processos bioquímicos, sendo encontrado como um constituinte natural de várias enzimas (da Silva e Wilians, 2001; Westerheide et al., 2000). Assim, atualmente o ferro é tido como um elemento traço essencial para todos os organismos vivos com exceção de lactobacilos. Um humano adulto normalmente contém cerca de 3 a 4 gramas de ferro no corpo, dos quais 70 % estão presentes na hemoglobina e mioglobina, enquanto que enzimas intracelulares possuem aproximadamente 0,7 % desta quantidade (Satake e Mido, 2006).

A importante e diversificada função do ferro em sistemas vivos tem sido há muito tempo reconhecida e intensivamente estudada (Ye et al., 1997). Proteínas de ferro não-heme têm atraído muita atenção nos últimos anos, visto que centros de ferro não-heme mono e binucleares estão presentes em uma variedade de enzimas, tendo grupos protéicos coordenados ao metal no sítio ativo (Iranzo et al., 2003; Seo et al., 1996). Tais enzimas participam de muitas reações metabólicas com significância ambiental, farmacêutica e medicinal, o que tem estimulado muitas pesquisas e investigações sobre o modo de ação destas proteínas (Tshuva e Lippard, 2004; Velusamy e Palaniandavar, 2003; Wang et al., 2003). Isto resultou em um aumento do conhecimento das estruturas do sítio ativo, atividade catalítica e mecanismo de ação de muitas enzimas existentes.

Na última década, estruturas protéicas de muitas enzimas mononucleares de ferro não-heme foram resolvidas, tais como isopinicilina N sintase (Roach et al., 1997), taurina dioxigenase (Elkins et al., 2002), prolina 3-hidroxilase (Clifton et al.,

2001), lipoxigenase (Boyington et al., 1993) e catecóis dioxigenases (Sugimoto et al., 1999; Ohlendorf et al., 1994). Estas enzimas mononucleares de ferro possuem características comuns, especialmente com relação à coordenação do centro metálico. Em muitas destas enzimas mononucleares de ferro, os átomos doadores são nitrogênios de resíduos de histidinas, e oxigênios de resíduos de carboxilato e/ou fenolato, sendo que o conjunto destes átomos coordenantes pode determinar a reatividade das enzimas correspondentes (Rodriguez et al., 1996).

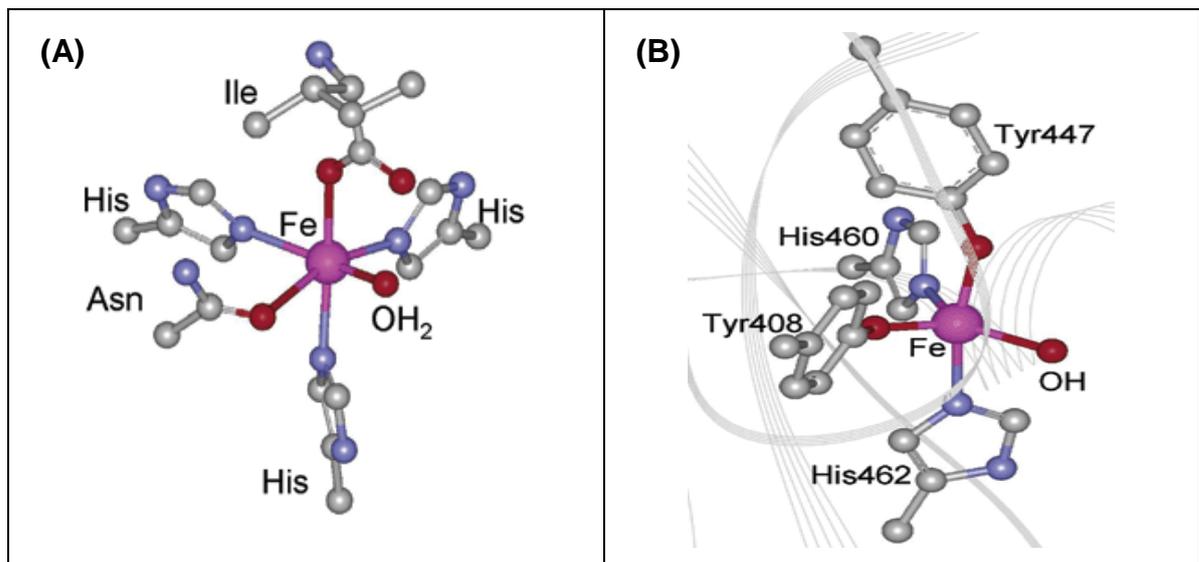


Figura 1. Estruturas do sítio ativo da (A) lipoxigenase e (B) catecol dioxigenase extradiol (Costas et al., 2004).

Enzimas mononucleares de ferro que, por exemplo, interagem com a molécula de oxigênio constituem uma classe importante, podendo-se citar as lipoxigenases e as catecóis dioxigenases (Figura 1). As primeiras catalisam a dioxigenação de unidades 1,4-dieno de ácidos gordurosos aos correspondentes hidroperóxidos (Costas et al., 2004), enquanto que as últimas são responsáveis por catalisar a clivagem oxidativa de uma ligação aromática, incorporando oxigênio molecular a derivados de catecol (Shongwe et al., 2005). Complexos de ferro como modelos para o sítio ativo destas enzimas têm sido sintetizados e muitos destes compostos são capazes de ativar o oxigênio (Pascaly et al., 2001; Kim et al., 2001). Tais complexos são de grande interesse para químicos bioinorgânicos, pois a elucidação das estruturas dos compostos miméticos ajuda a entender as funções e os mecanismos desenvolvidos por sistemas biológicos (Carvalho et al., 2006-a).

As enzimas binucleares de ferro também são enzimas bastante comuns na natureza. Como exemplo destas enzimas pode-se citar as fosfatases ácidas púrpuras e as metano monoxigenases (Figura 2) (Bhattacharyya et al., 2007; Mitić et al., 2006). As primeiras são enzimas capazes de agir nas ligações de ésteres de fosfato, catalisando a clivagem das mesmas. Tal comportamento enzimático desperta grande interesse, visto que algumas fosfatases, denominadas genericamente de nucleases, parecem atuar no reparo das fitas do DNA, ajudando na manutenção da integridade do código genético (Rossi et al., 2005; Hegg e Burstyn, 1998). Já a metano monoxigenase é uma enzima capaz de realizar a conversão do metano a metanol e a busca por complexos capazes de realizar a conversão direta de metano a metanol é de grande interesse industrial, bem como compostos capazes de catalisar a oxidação de outros hidrocarbonetos (Salomão et al., 2007; Shul'pin, 2003; Ensing et al., 2004).

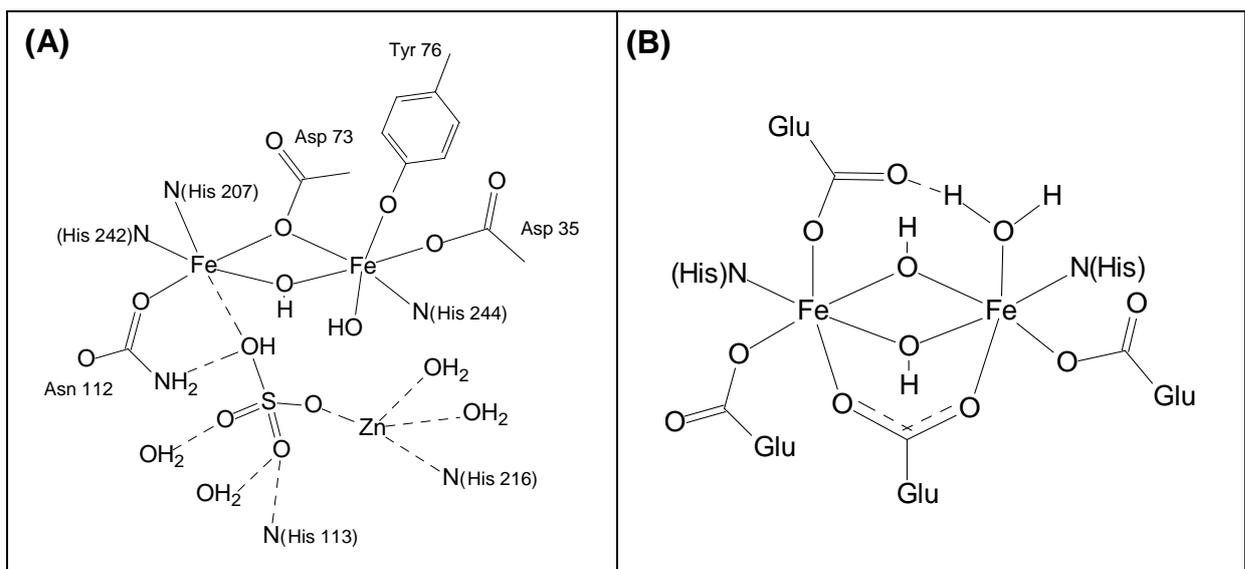


Figura 2. Estruturas dos sítios ativos **(A)** da fosfatase ácida púrpura isolada de ratos (Uppenberg et al., 1999) e **(B)** da forma oxidada da metano monoxigenase (Costas et al., 2000).

Outros exemplos de enzimas binucleares de ferro são a hemeritina, a rubonucleotídeo redutase, as bacterioferritina e as rubreritina (Bois et al., 2000). Todas as enzimas mencionadas apresentam os átomos de ferro ligados a resíduos de aminoácidos em seus sítios ativos.

A unidade $\text{Fe}_2(\mu\text{-oxo})$ tem sido assunto de interesse entre químicos bioinorgânicos durante muitos anos, tendo em vista a sua ocorrência em diversas

enzimas binucleares de ferro não-heme (Majumder et al., 2007; Dimitrakopoulou et al., 2007; Dong et al., 1995). Desta forma, vários complexos modelos estão sendo desenvolvidos para contribuir para o melhor entendimento do mecanismo de ação de biomoléculas e/ou mimetizar suas atividades enzimáticas (Bhattacharyya et al., 2007; Trukhan et al., 2000; Kojima et al., 1993).

As estruturas de muitas macromoléculas contendo centros binucleares de ferro têm sido elucidadas através de extensivos estudos bioquímicos, espectroscópicos e cristalográficos. Mesmo assim, o entendimento de detalhes mecanísticos de como algumas proteínas ligam-se ou ativam o substrato não são bem delineados. Desta forma, a construção de pequenas moléculas que mimetizem as estruturas e/ou propriedades das metaloenzimas é uma forma tradicionalmente utilizada para se estudar o comportamento das mesmas (Horn Jr. et al., 2006). Assim, sistemas modelos que imitam sítios ativos de metaloproteínas são ferramentas mecanísticas importantes, tendo em vista que suas propriedades podem ser ajustadas adequadamente, pela modificação das unidades ligantes. Desta forma, a preparação de novos ligantes é importante, pois com a modificação de tais unidades é possível realizar uma investigação sistemática dos fatores que afetam a reatividade dos compostos modelos e, por conseguinte, das metaloenzimas (Yang et al., 2005; Rodriguez et al., 1997; Cox e Que, 1988).

O desenvolvimento de novas e pequenas moléculas como miméticos funcionais e estruturais de metaloenzimas oferece um grande desafio para químicos interessados no desenvolvimento de compostos com fins catalíticos e terapêuticos (Bois et al., 2000). Desta forma, recentes desenvolvimentos nos campos da química bioinorgânica têm propiciado avanços nas áreas de catálise e medicina. Enquanto que o desenvolvimento de compostos de coordenação tem sido essencial ao entendimento das características estruturais e funcionais de metaloproteínas, a aplicação dos mesmos em medicina varia desde sua utilização como agentes contrastantes em imagem de ressonância magnética ($[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$), radiofármacos, quimioterápicos (cis-platina, carboplatina) ou no tratamento de intoxicação por metais (Brabec e Nováková, 2006; Musie et al., 2004; Davies et al., 2004; Lauffer, 1987). Por outro lado, a aplicação de compostos de coordenação em catálise tem levado ao desenvolvimento de catalisadores de grande importância industrial (Thomas e Williams, 2005; Britovsek et al., 2005; Raffard et al., 2002). Catalisadores deste tipo são muito utilizados, por exemplo, em indústrias

petroquímicas na busca de produtos com qualidade cada vez melhor e do cumprimento das especificações ambientais (Moon et al., 2004; Kerby et al., 2005) e em indústrias que produzem compostos químicos (Konarzycka-Bessler e Jaeger, 2006). Foto-catalisadores também estão sendo utilizados na degradação solar de poluentes provenientes de indústrias de papel (Amat et al., 2005).

Existem na literatura, vários complexos metálicos com diferentes tipos de ligantes, os quais são escolhidos de forma a melhor se adequarem ao estudo de interesse. No caso de sistemas modelos para metaloenzimas, por exemplo, procuram-se ligantes que possibilitem a formação de complexos com ambientes de coordenação similares ao sítio ativo da enzima ou então compostos que apresentem a capacidade de catalisar a mesma reação catalisada pela metaloenzima estudada (Funabiki et al., 2002; Klopstra et al., 2003; Mukhopadhyay et al., 2004; Horn Jr. et al., 2005-a). Visto que os ligantes mais comumente envolvidos em sistemas biológicos são os aminoácidos de cadeias laterais e os ácidos nucléicos, os ligantes desenvolvidos para a obtenção de compostos modelos geralmente apresentam grupos que mimetizem os sítios de coordenação destas unidades.

Ligantes tripodais têm recebido recentemente considerável atenção e encontrado aplicações em vários campos de pesquisa, tais como na química bioinorgânica e na polimerização catalítica de olefinas. Ligantes deste tipo comumente possuem átomos de nitrogênio e/ou oxigênio que ligam-se ao íon metálico. No caso de ligantes ricos em nitrogênio é comprovado que tais grupos são particularmente adequados para a estabilização de íons metálicos de baixo estado de oxidação (Mukhopadhyay et al., 2004).

Para comprovar a importância de ligantes tripodais para a química bioinorgânica, Pascaly e colaboradores (2001) desenvolveram uma série de complexos (Figura 3) contendo ligantes tripodais tetradentados com grupos nitrogenados. Tais ligantes resultaram em complexos com geometria de coordenação distorcida similar ao observado em diversas metaloenzimas.

Os ligantes utilizados nas sínteses dos complexos por Pascaly são derivados do ligante tris[(2-piridil)metil]amina (TPA), o qual encontra-se extensivamente estudado na literatura (Davies et al., 2004; Mandon et al., 2002; Hazell et al., 1994; Cox et al., 1988). Os complexos foram sintetizados com o intuito de estudar o comportamento dos mesmos frente a derivados de catecol, verificando

suas atividades de catecóis dioxigenases. Desta forma, após a caracterização dos complexos, examinaram-se suas atividades de catecol dioxigenase.

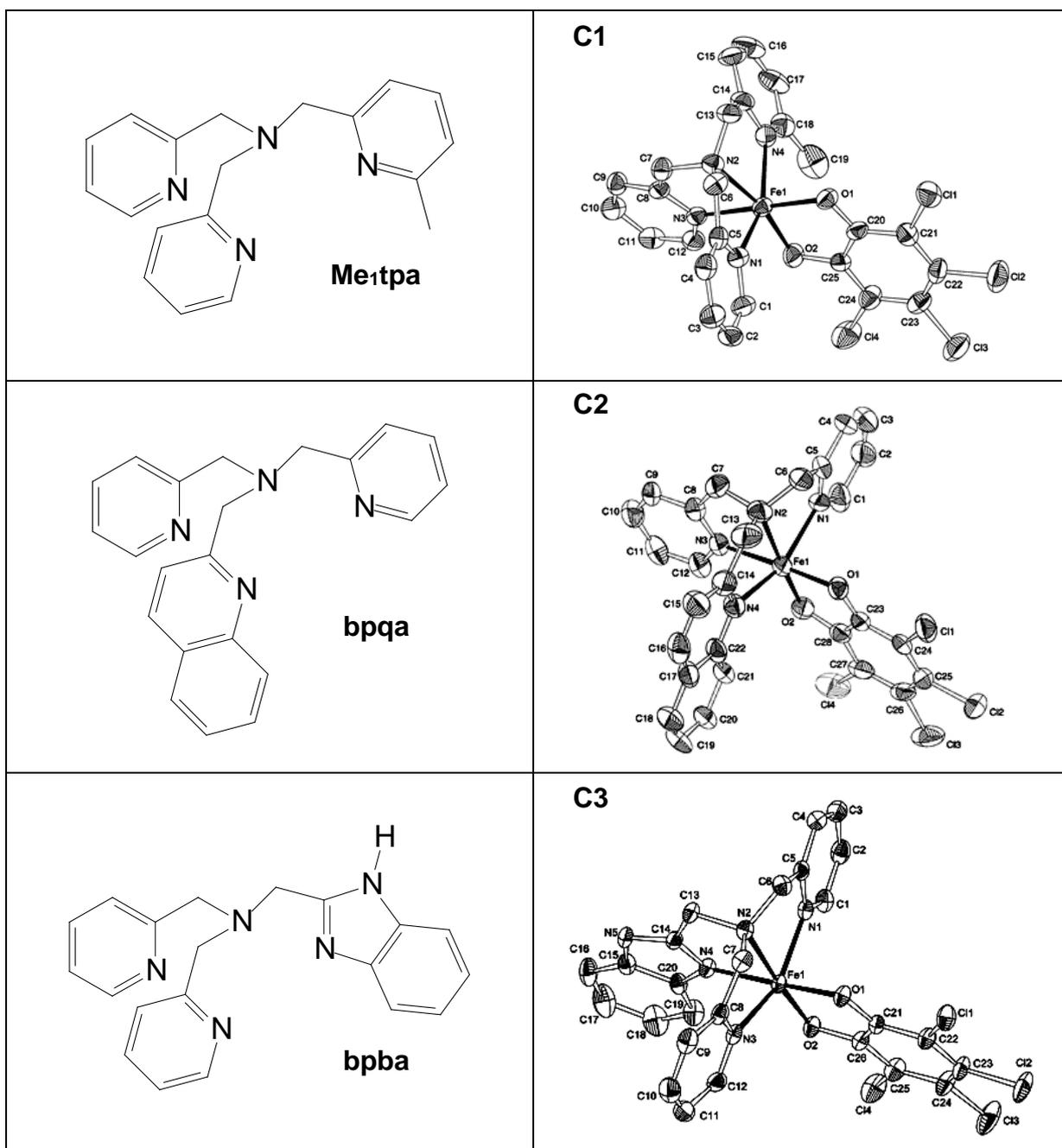


Figura 3. Estruturas dos ligantes e seus respectivos complexos desenvolvidos por Pascaly e colaboradores (2001), como modelos para o sítio ativo das catecóis dioxigenases.

O aparecimento de bandas de transferência de carga catecolato \rightarrow ferro indicou que o substrato (tetraclorocatecol) coordenava-se ao centro metálico dos compostos **C1**, **C2** e **C3**, assim como a diminuição da intensidade das referidas

bandas com o passar do tempo na presença de oxigênio, indicou que o catecol estava sendo degradado (Figura 4). Com estes resultados, Pascaly e colaboradores (2001) mostraram que os complexos sintetizados modelam o comportamento estrutural e funcional das catecóis 1,2-dioxigenases.

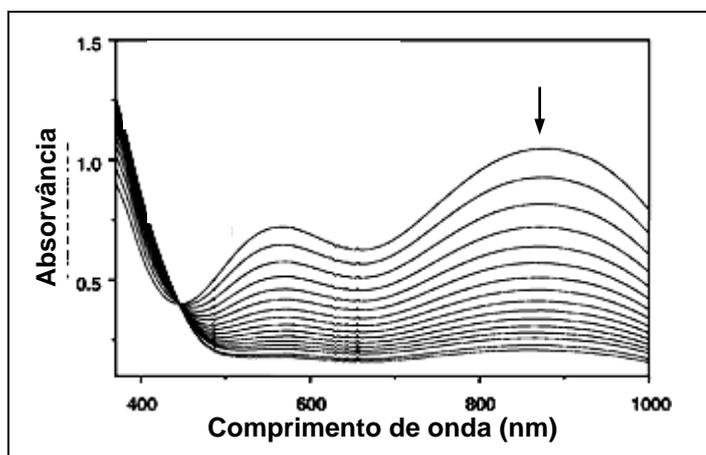


Figura 4. Progresso da reação de $[Fe(bpba)(dbc)]^+$ com ar. Intervalo entre as medidas: 30 s.

Em 2001, Kim e colaboradores desenvolveram o complexo mononuclear de ferro $[Fe^{II}(6-Me_3-TPA)(O_2CPh)](ClO_4)$ (**C4**) (Figura 5), onde 6-Me₃-TPA é o ligante tris(6-metil-2-piridilmetil)amina]. Este complexo foi sintetizado como modelo para o sítio ativo da lipoxigenase de Fe^{II} , onde o ligante tetradentado modela os quatro resíduos de histidinas da lipoxigenase isolada de coelhos (RLO), enquanto o carboxilato bidentado ocupa os sítios do carboxilato N-terminal e do ligante exógeno da enzima. Desta forma, o complexo **C4** mimetiza o ambiente de coordenação 4-His-1-Carboxilato encontrado na lipoxigenase RLO (Kim et al., 2001).

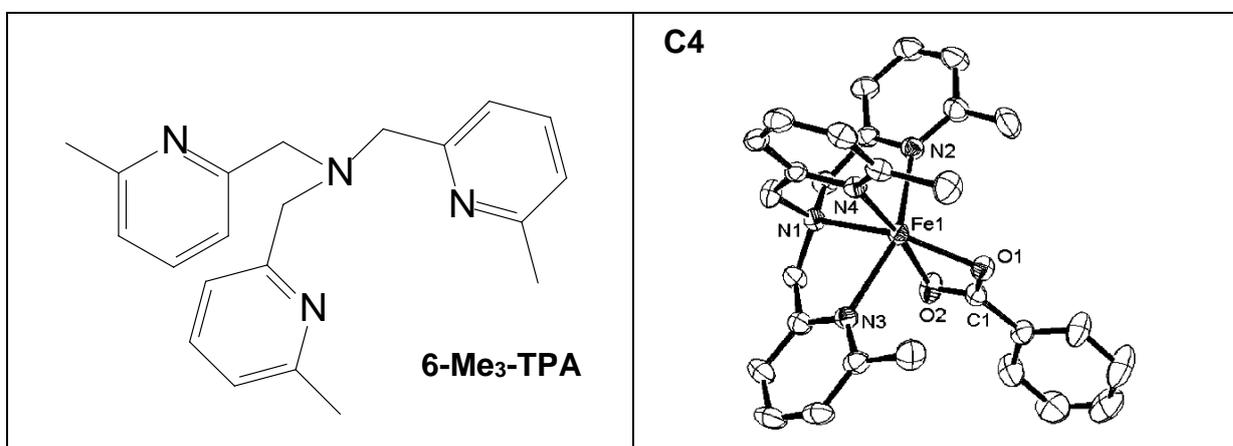


Figura 5. Estruturas do ligante 6-Me₃-TPA e seu complexo desenvolvido por Kim e colaboradores (2001).

Estudos realizados por Kim (2001) mostraram que apesar do complexo **C4** ser estável quando exposto ao ar, o mesmo pode ser oxidado a Fe^{III} com peróxidos. O tratamento de **C4** com 0,5 equivalente de hidroperóxido de terc-butila (t-BuOOH) em CH₂Cl₂ a -60 °C convertem este complexo em uma espécie de coloração amarela que pode ser caracterizada por espectrometria de massas por *electrospray* como [Fe^{III}(OH)(6-Me₃-TPA)(O₂CPh)]⁺ (**C5**). Tal complexo apresenta ambiente de coordenação parecido com o proposto para a forma amarela da lipoxigenase. A adição de mais t-BuOOH (ou hidroperóxido de cumila - CumOOH) converte a espécie **C5** formada em novas espécies **C6-a** (R = t-Bu) ou **C6-b** (R = Cum), as quais foram caracterizadas por ESI-MS e espectroscopia Raman como sendo [Fe^{III}(OOR)(6-Me₃-TPA)(O₂CPh)]⁺. Esta conversão de amarelo para rosa para os complexos sintéticos corresponde ao observado para as lipoxigenases com excesso de produto hidroperóxido, o que sugere que a coloração púrpura da lipoxigenase é decorrente da coordenação do produto hidroperóxido ao centro metálico. Os complexos alquilperóxidos formados são metaestáveis e se decompõem para regenerar o complexo inicial de Fe^{II}. Os resultados apresentados para o complexo de Fe^{II} **C4** mostraram que, embora outros complexos já tenham sido considerados modelos para a lipoxigenase, o complexo **C4** é o único complexo de ferro que se submete às transformações no centro metálico similares àquelas associadas com a lipoxigenase em sua reação com seu produto hidroperóxido.

Outros ligantes tripodais tetradentados presentes na literatura são os ligantes N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina (PABMPA) e N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina de lítio (LiPBMPA), onde cada um possui um complexo mononuclear de ferro relatado (Figura 6) (Carvalho et al., 2006-a; Carvalho et al., 2006-b).

Os complexos com os ligantes PABMPA e PBMPA foram obtidos por Carvalho e colaboradores e testados frente a diferentes substratos com o intuito de servirem de modelos miméticos para uma variedade de metaloenzimas.

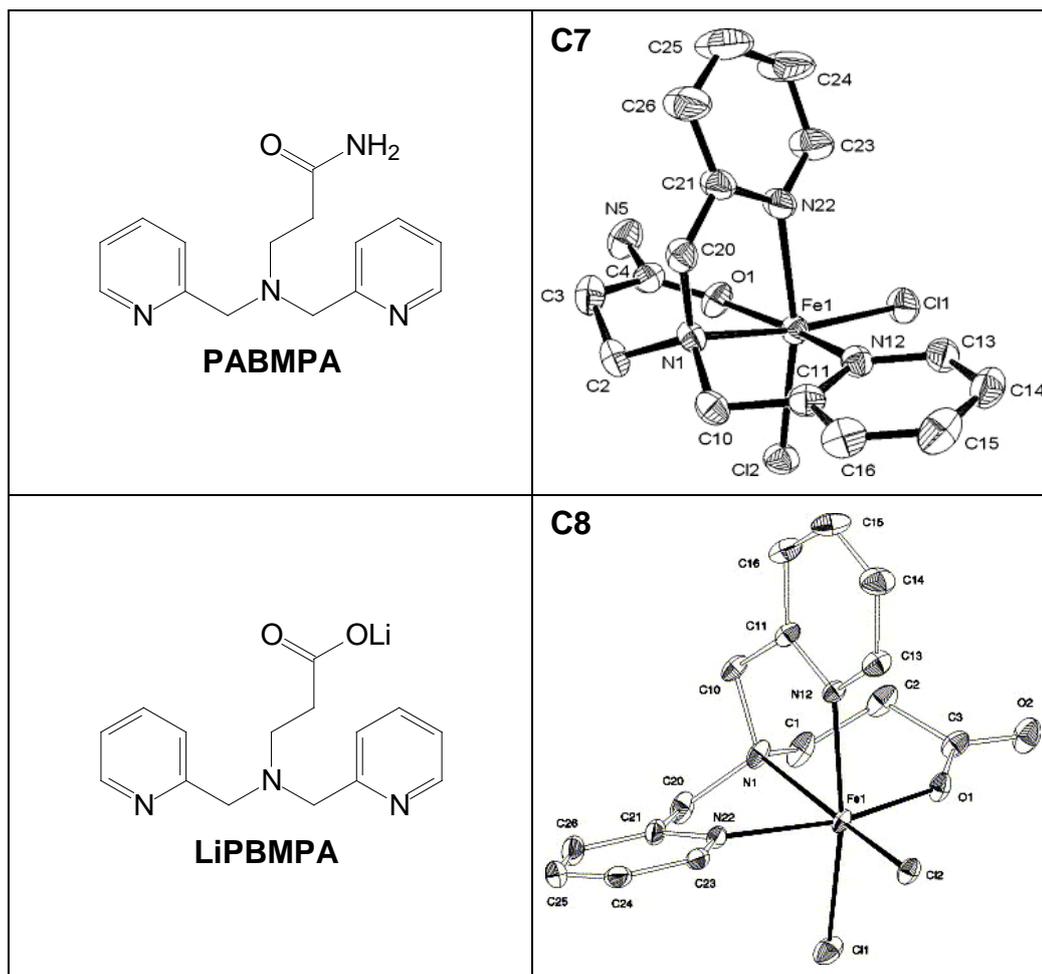


Figura 6. Estruturas de ligantes tripodais tetradentados PABMPA e LiPBMPA e seus respectivos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (**C7**) (Carvalho et al., 2006-a) e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (**C8**) (Carvalho et al., 2006-b).

A atividade catalítica dos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (**C7**) e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (**C8**) foi testada na oxidação do cicloexano por t-BuOOH e H_2O_2 em soluções de acetonitrila (Carvalho et al., 2006-c).

Os resultados obtidos para ambos os complexos mostraram que estes são capazes de oxidar cicloexano gerando principalmente cicloexanol e cicloexanona, em condições brandas, o que é uma grande vantagem em relação aos atuais processos industriais. Tal característica faz destes complexos miméticos funcionais para as metano monoxigenases.

O complexo **C7** também teve avaliada a sua atividade catalítica na dismutação do H_2O_2 para verificar seu possível comportamento como mimético das catalases, as quais são enzimas que promovem a dismutação do H_2O_2 em O_2 e H_2O (Carvalho et al., 2006-b). A reação de interesse foi verificada através da

evolução de oxigênio molecular em temperatura constante de 25 °C, utilizando água como solvente. As condições utilizadas foram escolhidas com o intuito de obter condições similares daquelas onde as enzimas são encontradas. Desta forma, Carvalho mostrou que o complexo **C7**, quando colocado na presença de H₂O₂, leva à formação de oxigênio, exibindo atividade de catalase. Desta forma, observa-se que o complexo **C7** pode ser utilizado no estudo de metaloenzimas diferentes. Este comportamento também é observado na literatura para outros complexos, o que demonstra a diversificada aplicabilidade que tais compostos podem apresentar.

Além de complexos mononucleares, muitos complexos binucleares contendo ligantes tripodais encontram-se descritos na literatura. O ligante H₂BPCINOL (Horn Jr. et al., 2000) foi utilizado na síntese de diferentes complexos de ferro, o qual é capaz de formar complexos binucleares com este metal (Figura 7) (Horn Jr. et al., 2006; Horn Jr. et al., 2000).

Os complexos de ferro obtidos com o ligante H₂BPCINOL foram caracterizados, de forma a terem suas estruturas confirmadas. Além da caracterização apresentada para os três complexos, o [Fe₂(BPCINOL)₂(OAc)].ClO₄ (**C9**) e o [Fe₂(BPCINOL)₂(H₂O)₂].(ClO₄)₂.4H₂O (**C10**) foram submetidos a testes de reatividade frente ao DNA plasmidial, o qual revelou que o composto (**C10**) é hábil em promover a clivagem hidrolítica do DNA sob condições fisiológicas de pH, funcionando como um possível mimético para as nucleases e apresentando interesse terapêutico. Por outro lado, o composto **C10** não mostrou nenhuma atividade frente a substratos miméticos do DNA, tais como 4-nitrofenilfosfato e bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (Horn Jr. et al., 2005-a). A ausência de atividade de **C10** com ésteres de fosfato simples é atribuída à configuração *anti* de suas moléculas de água, corroborando para a necessidade da configuração *sin* dos ligantes H₂O e OH no sitio ativo proposto para a estrutura das fosfatases ácidas púrpuras, bem como em seu mecanismo. Já o composto **C9** não apresentou a capacidade de hidrolisar nem o DNA, nem ésteres de fosfato. Desta forma, a comparação dos resultados apresentados para **C9** e **C10** revela como complexos miméticos podem ser utilizados na proposta de estrutura e mecanismo de ação de metaloenzimas.

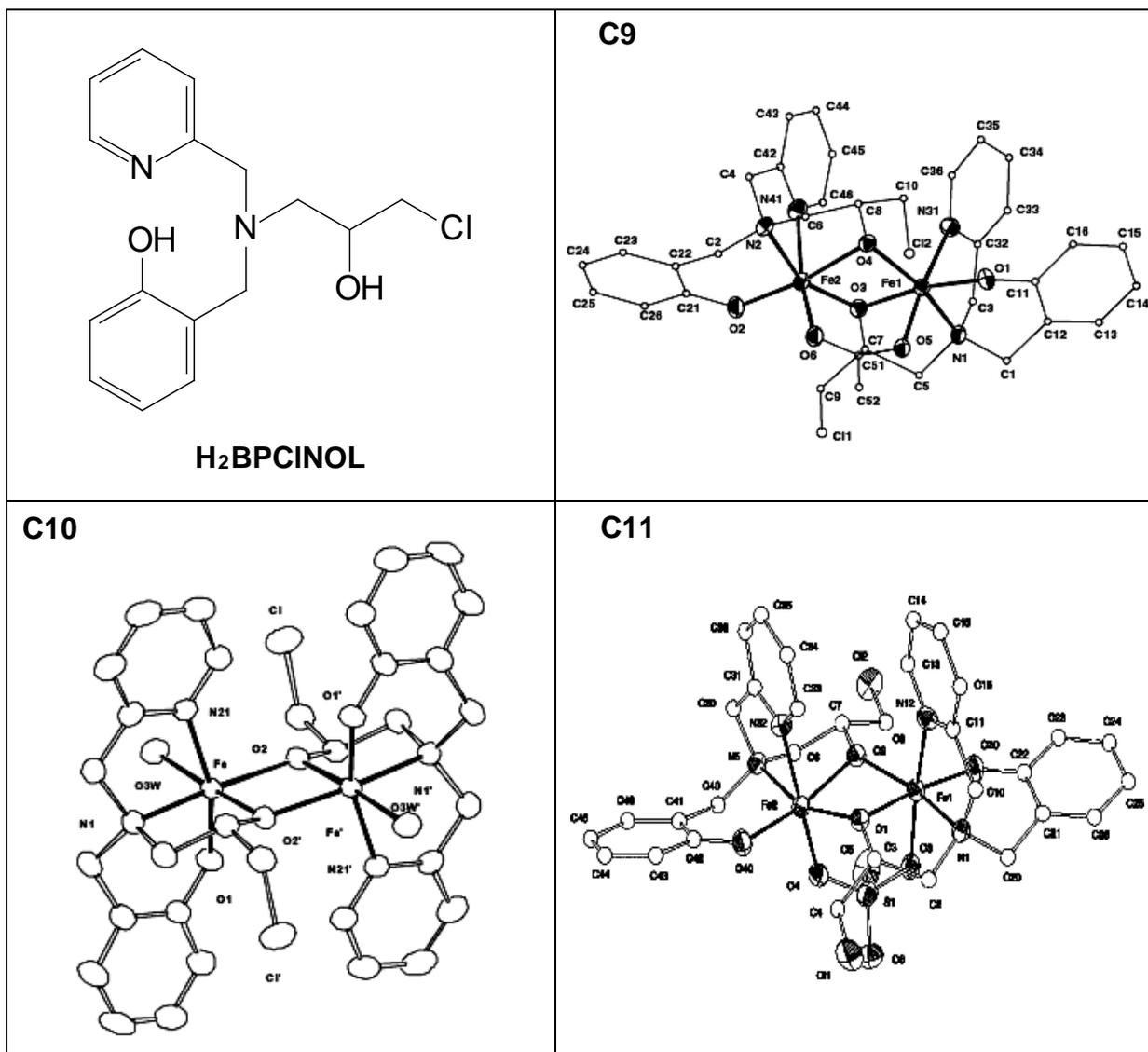


Figura 7. Estrutura do ligante tripodal tetradentado H₂BPCINOL e seus respectivos complexos [Fe₂(BPCINOL)₂(OAc)]ClO₄ (**C9**), [Fe₂(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (**C10**) (Horn Jr. et al., 2000) e [Fe₂(BPCINOL)₂(SO₄)]H₂O.CH₃OH (**C11**) (Horn Jr. et al., 2006).

Outra atividade relatada na literatura para compostos binucleares de ferro é o estudo destes complexos como miméticos para as metano monoxigenases (MMOs). Buscando estudar o comportamento desta metaloenzima, Leising e colaboradores (1993) exploraram compostos modelos adequados como catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos saturados. Os esforços de Leising para modelar a reatividade de MMO foram focados em sistemas catalíticos consistindo de um complexo Fe₂^{III}-O como catalisador e t-BuOOH como oxidante, utilizando o cicloexano como substrato. Leising verificou que os complexos analisados mostraram-se eficientes catalisadores para a oxidação do cicloexano,

gerando os produtos cicloexanol (A), ciclohexanona (C) e (terc-butilperoxo)cicloexila (P) (Figura 8).

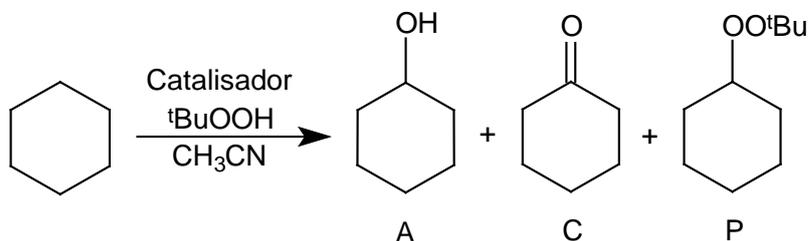


Figura 8. Esquema representativo dos produtos formados a partir da oxidação do cicloexano, utilizando $t\text{-BuOOH}$ como oxidante e complexos binucleares de ferro como catalisador.

Assim, o complexo $[\text{Fe}_2(\text{TPA})_2\text{O}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3$ (**C12**) (Figura 9) foi capaz de oxidar o cicloexano apresentando os produtos de oxidação em 0,25 horas. Após a observação da reatividade do complexo **C12**, verificou-se também a sua estabilidade catalítica. Isto foi verificado por análises de RMN ^1H realizadas antes e depois da reação de oxidação do cicloexano. Além disso, a adição de uma segunda alíquota de $t\text{-BuOOH}$ à mistura reacional dobra o rendimento da reação, indicando que a atividade catalítica do complexo **C12** parece não diminuir e mostrando que, sob estas condições, o complexo é capaz de manter a atividade. Tais características tornam este complexo um ótimo mimético funcional para as MMOs.

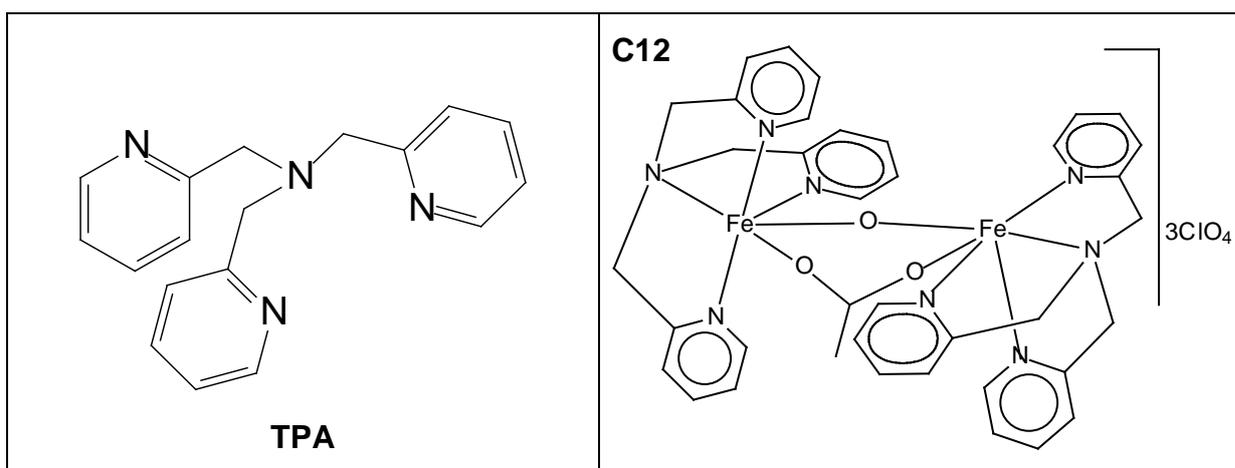


Figura 9. Estrutura do ligante tris(2-piridilmetil)amina (TPA) e seu complexo $[\text{Fe}_2(\text{TPA})_2\text{O}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3$ (**C12**).

A atividade catalítica de **C12** foi também comparada com vários complexos $\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{-O}$, sendo verificado que o ambiente de coordenação do centro de ferro apresenta uma grande influência sobre a atividade catalítica do composto.

Desta forma, os estudos realizados por Leising e colaboradores (1993) demonstraram a utilidade do TPA como ligante, gerando catalisadores para a reação de oxidação de cicloexano, os quais servem como miméticos funcionais para as MMOs.

Como pode-se observar, a síntese de novos complexos com ligantes cada vez mais elaborados tem permitido aos químicos obter modelos sintéticos que mimetizam cada vez melhor as propriedades verificadas nos sítios ativos das metaloenzimas. Além de procurar a mimetização das propriedades enzimáticas, o desenvolvimento de modelos sintéticos com diferentes tipos de ligantes também proporciona um grande avanço no entendimento da química de coordenação. Desta forma, o desenvolvimento de novas estratégias de síntese tem-se feito necessário.

Baseado no exposto acima, esta dissertação foi norteadada para a obtenção de novos complexos mono e binucleares de ferro, através da complexação de diferentes sais de ferro com o ligante N,O-doador HPCINOL (Horn Jr. et al., 2005-b). Buscou-se entender as propriedades do ligante, seu efeito na coordenação com o ferro e implicações sobre as propriedades dos complexos. As propriedades dos complexos sintetizados foram comparadas com as de outros complexos já descritos na literatura, buscando contribuir para o entendimento das propriedades físico-químicas atribuídas pelo ligante.

2- OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação foi a obtenção de novos complexos mono e binucleares de ferro a partir de um ligante N,O-doador (HPCINOL), buscando obter complexos que possam servir como miméticos para metaloenzimas de ferro. Tal objetivo foi atingido através de um planejamento experimental fundamentado nas seguintes etapas:

- 1- Obtenção do ligante tripodal tetradentado HPCINOL, contendo grupos com átomos N,O-doadores, o qual possibilita ao íon metálico apresentar ligantes lábeis;
- 2- Desenvolvimento de novos complexos de ferro, obtidos através da complexação do ligante com sais ferro;
- 3- Estudo das propriedades físico-químicas dos complexos sintetizados por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e estruturais.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- TÉCNICAS EMPREGADAS

As reações foram realizadas utilizando-se de solventes grau PA e reagentes adquiridos de fontes comerciais (Aldrich, Acros, Vetec, Synth e Merck) sem prévia purificação. Estas foram mantidas sob agitação magnética utilizando placas de agitação com aquecimento marca Fisatom ou Fisher. Todas as reações foram realizadas utilizando-se vidrarias de uso comum em laboratório. As reações orgânicas foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (TLC) (sílica gel 60 F₂₅₄ – Merck), no solvente adequado. Quando necessário, as reações foram concentradas no evaporador rotatório, marca Fisatom.

3.1.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas para os compostos orgânicos em um espectrômetro Jeol, modelo eclipse 400+, operando a 400 MHz para ¹H e a 100 MHz para ¹³C, utilizando-se CDCl₃ como solvente. As soluções foram preparadas a partir de 10-15 mg de amostra, em 550 µL de solvente, em tubos de 5,0 mm de diâmetro.

3.1.2- Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier FTIR – 8300, da marca Shimadzu. Os espectros foram manipulados utilizando-se o programa ACDLabs 8.0 (Free). Os compostos sintetizados foram analisados em pastilha de KBr, sendo que os compostos orgânicos foram previamente dissolvidos em clorofórmio e a solução foi adicionada sobre a pastilha de KBr já pronta, realizando a análise após a evaporação do solvente.

3.1.3- Análise Elementar

As análises de C, H e N foram efetuadas em um analisador elementar Perkin-Elmer 2400 alocado no Departamento de Química Inorgânica da UFRJ pela técnica Leonice Bezerra.

3.1.4- Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro de bancada microprocessado Biocristal modelo PHN. Utilizou-se acetonitrila grau espectroscópico como solvente e concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ das espécies analisadas. As análises foram realizadas a 25°C e o condutivímetro foi previamente calibrado com uma solução padrão de KCl ($1412 \mu\text{S.cm}^{-1}$ a 25°C).

3.1.5- Difração de Raios X

A obtenção dos dados de análises cristalográficas teve a colaboração de dois professores. Para alguns compostos as análises foram realizadas na Central de Análise do Departamento de Química da UFSC pelo Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf Nonius, à temperatura ambiente. Um segundo colaborador foi do Prof. Dr. Manfred Höfner, no Instituto de Química da UFSM. Neste caso, os dados foram coletados em um Difratômetro APEX II, também à temperatura ambiente. Para a coleta, resolução e refinamento das estruturas cristalinas foram utilizados os programas CAD-4 Express e PLATOON.

3.1.6- Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram realizados em um espectrofotômetro de UV-Vis 1610, Shimadzu acoplado a um computador. As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sempre utilizando-se acetonitrila de grau espectroscópico como solvente.

3.1.7- Voltametrias Cíclica e Diferencial de Pulso

O comportamento eletroquímico dos compostos inorgânicos sintetizados foi investigado em solventes de grau espectroscópico (dimetilformamida e acetonitrila) por meio de um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 10 da Autolab. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio, utilizando-se a seguinte configuração de eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: carbono vítreo;
- Eletrodo auxiliar: platina;
- Pseudo eletrodo de referência: fio de platina.

Perclorato de lítio em concentração $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ foi utilizado como eletrólito suporte e ferroceno foi utilizado como padrão interno para monitorar o eletrodo de referência ($0,400 \text{ V vs ENH}$) (Gagné et al., 1980).

Para investigar o comportamento dos complexos com a variação do pH, os estudos eletroquímicos foram realizados em água desionizada sob atmosfera de argônio, onde LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) também foi utilizado como eletrólito suporte. A configuração de eletrodos utilizada por estes experimentos foi:

- Eletrodo de trabalho: carbono vítreo;
- Eletrodo auxiliar: fio de platina;
- Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Para todos os complexos observou-se valores de pH em torno de 3, quando os mesmos eram dissolvidos em água para gerar uma solução $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O aumento do pH foi realizado através da adição de pequenos volumes de solução de KOH ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e acompanhado por um pHmetro B374, marca Micronal.

3.1.8- Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física da UFSC pelo Prof. Dr. Valderes Drago em um equipamento Wissel, empregando modo de aceleração constante com geometria de transmissão. Todas as medidas de efeito Mössbauer foram realizadas com uma fonte de ^{57}Co em matriz Rh com atividade de

24 mCi, utilizando-se ferro metálico na calibração de energia e como referência para os deslocamentos químicos.

3.1.9- Titulação Potenciométrica

Experimentos de titulação potenciométrica foram obtidos no Departamento de Química da UFSC pelo Prof. Dr. Bruno Spoganicz. Os estudos foram realizados utilizando-se um pH-metro digital Corning, modelo 350 e eletrodos blue-glass e Ag/AgCl calibrados para leitura de pH. As soluções foram preparadas em água bidestilada na presença de KMnO_4 . As medidas foram realizadas em uma célula termostatizada contendo as soluções dos complexos ($0,05 \text{ mol}/50 \text{ cm}^3$) com força iônica ajustada para $0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela adição de KCl, a $25,00 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$. Os experimentos foram feitos sob atmosfera de argônio para eliminar a presença de CO_2 atmosférico, sendo que as amostras foram tituladas pela adição de volumes determinados de solução padrão de KOH ($0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) livre de CO_2 . Os dados foram tratados utilizando-se o programa BEST7 e os diagramas das espécies foram obtidos através dos programas SPE e SPEPLOT (Martell e Motekaitis, 1992).

3.2- SÍNTESES ORGÂNICAS

Neste item são apresentadas as rotas sintéticas do pró-ligante HPCINOL e do seu precursor BMPA, onde o HPCINOL foi utilizado na síntese dos complexos de ferro que são apresentados nesta dissertação.

3.2.1- Síntese do bis(2-piridilmetil)amina (BMPA)

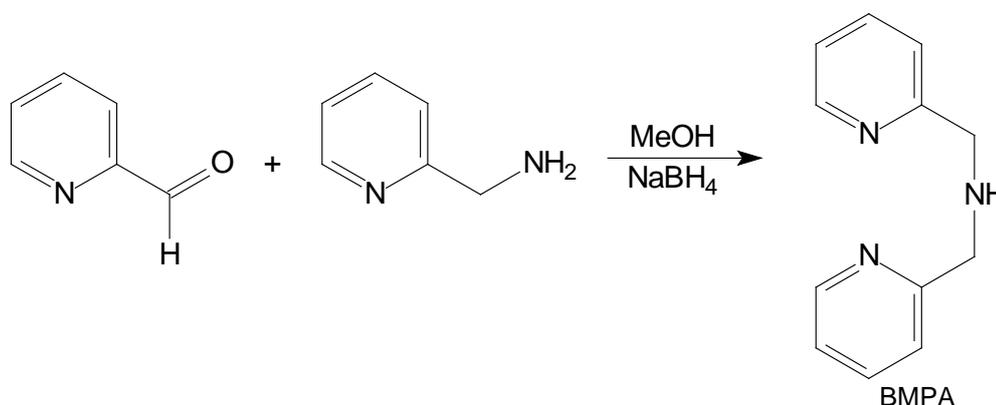


Figura 10. Esquema de síntese do precursor BMPA.

A síntese do BMPA (Figura 10) foi realizada seguindo a rota sintética apresentada na literatura, conforme descrito abaixo (Carvalho et al., 2006-a).

Em um balão de fundo redondo contendo 50 cm³ de metanol sob banho de gelo foram adicionados 5,0 cm³ (5,2 x 10⁻² mol) de 2-carboxipiridilaldeído, seguida pela adição lenta de quantidade eqüimolar (5,4 cm³) de 2-aminometilpiridina. A solução inicialmente incolor adquiriu coloração laranja intensa. Após aproximadamente 1 hora sob agitação, foram adicionados paulatinamente 2,0 g de boroidreto de sódio por um período de 1 hora. A reação prosseguiu durante a noite (18 horas), à temperatura ambiente. Após este período, a reação foi novamente colocada sob banho de gelo e lentamente foi sendo adicionado HCl concentrado gota-a-gota até pH 3. Em seguida a solução foi concentrada no evaporador rotatório a 50 °C. O produto obtido foi solubilizado em 50 cm³ de água destilada e submetido a sucessivas extrações com CH₂Cl₂, até a fase orgânica apresentar-se incolor. Posteriormente, a fase aquosa foi basificada com adição lenta de Na₂CO₃ até pH 10, mantendo a solução sob constante agitação. Observou-se a formação de uma camada oleosa sobre a solução aquosa. A solução foi novamente submetida a extrações com CH₂Cl₂ até a fase orgânica apresentar-se incolor. Adicionou-se sulfato de magnésio anidro à fase orgânica, deixando-a em repouso por 30 minutos. A solução foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50 °C até secura, obtendo um óleo de cor amarela. O produto final foi submetido a uma análise prévia de cromatografia em camada delgada utilizando metanol como eluente, a qual

revelou a presença de apenas um produto. O rendimento obtido foi 69 % (m = 7,3 g). IV (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$, 3313; $\nu(\text{C=C, C=N})$, 1591, 1570, 1474, 1435; $\tau(\text{C-H})$, 758. RMN ^1H δ^* (ppm, em CDCl_3): 2,94 (s, 1H, N-H); 3,90 (s, 4H, py- CH_2 -N); 7,06 (td, 2H aromáticos); 7,27 (d, 2H aromáticos); 7,55 (td, 2H aromáticos); 8,47 (d, 2H aromáticos). RMN ^{13}C δ (ppm, em CDCl_3): 54,7; 121,8; 122,1; 136,3; 149,0; 159,4.

3.2.2- Síntese do 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol (HPCINOL)

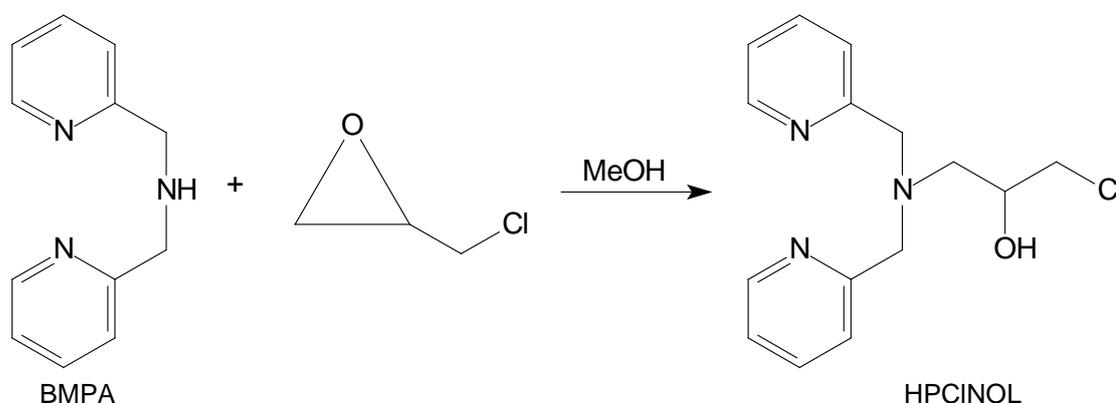


Figura 11. Esquema de síntese do pró-ligante HPCINOL.

A síntese do pró-ligante HPCINOL (Figura 11) também encontra-se na literatura e sua descrição é apresentada a seguir (Horn Jr., et al., 2005-b).

Em um balão de fundo redondo contendo 30 cm^3 de metanol foram solubilizados 2,5 g ($1,3 \times 10^{-2}$ mol) de BMPA, seguidos de 1,1 cm^3 (excesso de 10 %) de epicloridrina. O balão foi tampado e mantido sob agitação por 48 horas. A solução apresentou uma coloração castanha. Em seguida, a solução foi concentrada no evaporador rotatório a 50 $^{\circ}\text{C}$. O produto obtido foi diluído em 50 cm^3 de CH_2Cl_2 e submetido a sucessivas extrações com solução aquosa saturada com NaCl e com pequena quantidade de NaHCO_3 (*Brine*) até a fase aquosa tornar-se incolor. Adicionou-se MgSO_4 anidro à fase orgânica, deixando-a em repouso por 30 minutos. A solução foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50 $^{\circ}\text{C}$ até *secura*, obtendo um óleo castanho avermelhado. O produto final foi submetido a uma análise

* As letras s, d, td presentes nos resultados obtidos para o RMN ^1H do precursor BMPA referem-se às multiplicidades dos sinais observados, sendo estes simpleto, duplete e triplo duplete, respectivamente.

prévia de cromatografia em camada delgada, utilizando uma mistura metanol:acetato de etila (1:1) como eluente, onde foi observada a presença de apenas um produto. O rendimento obtido foi 61 % ($m = 2,2$ g). IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$, 3258; $\nu(\text{C=C,C=N})$, 1593, 1570, 1475, 1435; $\tau(\text{C-H})$, 764. RMN ^1H δ (ppm, em CDCl_3): 2,80 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3,00 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3,53 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Cl}$); 3,97 (m, 6H, $\text{py-CH}_2\text{-N}$; $-\text{CH-OH}$); 7,15 (td, 2H aromáticos); 7,28 (d, 2H aromáticos); 7,60 (td, 2H aromáticos); 8,54 (d, 2H aromáticos). RMN ^{13}C δ (ppm, em CDCl_3): 46,8; 58,5; 60,4; 69,3; 122,2; 123,1; 136,6; 148,9; 158,9.

3.3- SÍNTESES INORGÂNICAS

Neste item são descritas as sínteses dos complexos obtidos a partir da reação do pró-ligante HPCINOL com diferentes sais de ferro, onde a Figura 12 apresenta um esquema geral de síntese dos complexos.

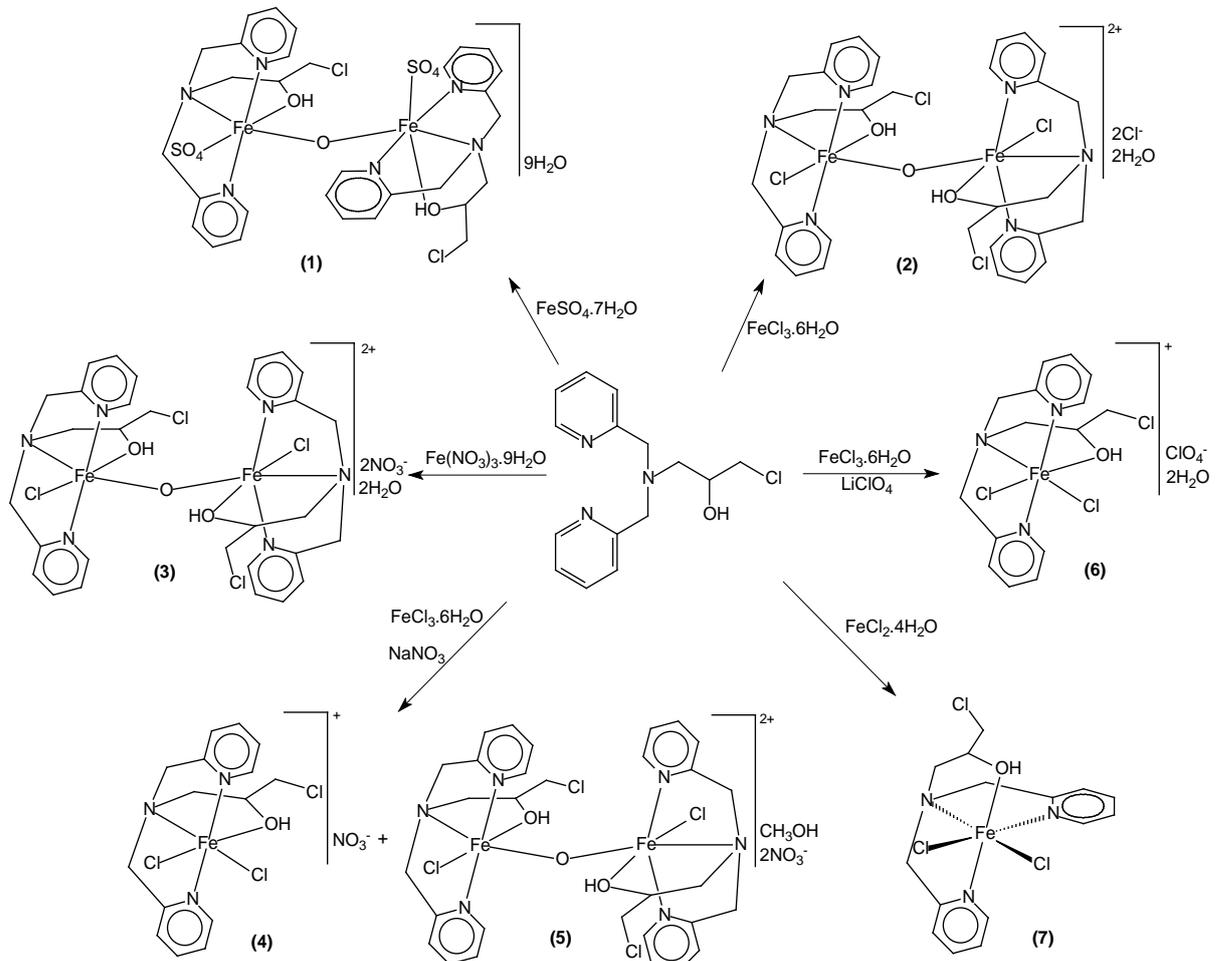


Figura 12. Esquema de síntese dos complexos sintetizados durante o mestrado.

3.3.1- Síntese do $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Em 50 cm^3 de metanol foram dissolvidos 2 mmol (0,58 g) do pró-ligante HPCINOL. Em seguida, acrescentou-se quantidade equimolar (0,56 g) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à solução, a qual adquiriu uma coloração castanha esverdeada. A solução ficou sob agitação por 1 hora. Após este período a solução foi filtrada e deixada em repouso à temperatura ambiente. Desta solução, após uma semana, um produto microcristalino de cor vermelha foi isolado. Rendimento: 60 % ($m = 0,61 \text{ g}$). Este produto foi recristalizado em metanol, gerando monocristais adequados para análise de raios X. IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3463; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1610, 1573, 1487, 1449; $\nu(\text{SO}_4)$ 1175, 1124, 1106, 1036; Fe-O-Fe 832. CHN (%), valor encontrado: C, 33,95; H, 4,88; N, 7,58. Valor calculado para $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{S}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: C, 33,82; H, 5,11; N, 7,89. Mössbauer ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298 K): $\delta = 0,34$; $\Delta E_q = 1,67$.

3.3.2- Síntese do $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Dissolveram-se 2 mmol (0,58 g) de HPCINOL em 20 cm^3 de isopropanol e, em seguida, adicionou-se quantidade equimolar (0,54 g) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvida em 20 cm^3 de isopropanol. Observou-se imediatamente a formação de precipitado amarelo. Acrescentaram-se 50 cm^3 de metanol à solução, a qual foi refluxada por 1 hora e 30 minutos, solubilizando-se todo o precipitado. A solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente da qual originaram-se monocristais vermelhos. Rendimento: 44 % ($m = 0,39 \text{ g}$). IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3421; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1607, 1570, 1483, 1445; Fe-O-Fe 825. CHN (%), valor encontrado: C, 40,49; H, 4,41; N, 9,32. Valor calculado para $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 40,53; H, 4,53; N, 9,45. Mössbauer ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298 K): $\delta = 0,32$; $\Delta E_q = 0,98$.

3.3.3- Síntese do $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**)

À 20 cm^3 de metanol contendo 2 mmol (0,58 g) de HPCINOL, foram adicionados 10 cm^3 de uma solução metanólica contendo quantidade equimolar

(0,81 g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, resultando em uma solução de coloração castanha límpida. A reação ficou sob agitação por 1 hora, sendo, em seguida, filtrada e deixada em repouso à temperatura ambiente por alguns dias. Após a evaporação de todo solvente observou-se a formação de um óleo castanho, do qual obteve-se pequena quantidade de monocristais vermelhos. Rendimento: 4,4 % ($m = 0,019$ g). IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3437; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1607, 1571, 1483, 1443; $\nu(\text{NO}_3)$ 1385; Fe-O-Fe 827. CHN (%), valor encontrado: C, 38,02; H, 4,21; N, 11,76. Valor calculado: C, 38,24; H, 4,28; N, 11,89. Mössbauer ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298 K): $\delta = 0,32$; $\Delta E_q = 0,97$.

3.3.4- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ (**4**) e do $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**5**)

Em 10 cm^3 de metanol foram dissolvidos 2 mmol (0,58 g) de HPCINOL. Separadamente dissolveram-se 0,54 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) em 10 cm^3 de metanol e 0,34 g de NaNO_3 (4 mmol) em 20 gotas de água destilada. Estas soluções foram adicionadas à solução metanólica contendo o pró-ligante e deixada em refluxo sob constante agitação por 2 horas. A solução foi filtrada e colocada em repouso à temperatura ambiente. Após 24 horas verificou-se a formação de monocristais amarelos (complexo **(4)**), os quais foram isolados. Posteriormente (72 horas), a solução começou a apresentar monocristais vermelhos (complexo **(5)**), que também foram isolados. Rendimento de **(4)**: 36 % ($m = 0,034$ g). Rendimento **(5)**: 5 % ($m = 0,049$ g). Rendimento total: 41 %. Complexo **(4)**: IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3435; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1609, 1570, 1481, 1443; $\nu(\text{NO}_3)$ 1385. CHN (%), valor encontrado: C, 37,55; H, 3,64; N, 11,40. Valor calculado para $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$: C, 37,49; H, 3,78; N, 11,66. Mössbauer ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298 K): $\delta = 0,28$; $\Delta E_q = 0,69$. Complexo de **(5)**: IV (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3427; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1607, 1572, 1483, 1445; $\nu(\text{NO}_3)$ 1385; Fe-O-Fe 829. CHN (%), valor encontrado: C, 39,11; H, 4,07; N, 11,58. Valor calculado para $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_9\text{Cl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 38,94; H, 4,43; N, 11,72. Mössbauer ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 298 K): $\delta = 0,32$; $\Delta E_q = 0,98$. Quando a mesma reação é realizada sob refluxo, a formação do complexo binuclear **(5)** é favorecida, fazendo com que o rendimento do mesmo aumente para 31 %, enquanto que o rendimento de **(4)** diminui para 15 %.

3.3.5- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Reagiu-se quantidade equimolar do pró-ligante HPCINOL e do $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), ambos previamente dissolvidos em isopropanol. Tal reação foi realizada em banho de gelo. Após a adição do sal de ferro no balão contendo o pró-ligante, observou-se a formação imediata de um precipitado amarelo. A reação ficou sob constante agitação por 1 hora. No entanto, o produto obtido transformava-se em um óleo sempre que o mesmo era filtrado. Assim, uma segunda tentativa foi realizada. Desta vez, 15 cm³ de isopropanol contendo 0,54 g de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) e 0,44 g de LiClO_4 (4mmol) foram adicionados à uma solução isopropanólica (10 cm³) do pró-ligante, a qual estava sob banho de gelo. Houve formação imediata de um precipitado amarelo (**6**) e a reação ficou em constante agitação por 1 hora. Após este período, a solução foi filtrada e o precipitado formado foi isolado. Tentativas de se obter um material cristalino não foram bem sucedidas. Rendimento: 95 % (m = 1,05 g). IV (cm⁻¹): $\nu(\text{O-H})$ 3392; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1606, 1570, 1483, 1444; $\nu(\text{ClO}_4)$ 1144, 1115, 1086. CHN (%), valor encontrado: C, 32,79; H, 3,76; N, 7,43. Valor calculado para $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 32,52; H, 4,00; N, 7,58. Mössbauer (mm.s⁻¹, a 298 K): $\delta = 0,30$; $\Delta E_q = 0,52$.

3.3.6- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ (**7**)

A reação do complexo (**7**) foi realizada em atmosfera de argônio, onde 2 mmol (0,58 g) de HPCINOL foram adicionados a 20 cm³ de isopropanol. A reação foi colocada em banho de gelo e quantidade equimolar de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ (0,40 g) foi adicionada à solução, havendo formação imediata de precipitado amarelo esverdeado. A reação ficou sob agitação por 2 horas. O precipitado foi lavado com éter etílico e mantido sob atmosfera de argônio. Rendimento: 77 % (m = 0,65 g). IV (cm⁻¹): $\nu(\text{O-H})$ 3437, 3223; $\nu(\text{C=C,C=N})$ 1603, 1572, 1485, 1429. Mössbauer (mm.s⁻¹, a 298 K): $\delta = 0,99$; $\Delta E_q = 2,37$.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- SÍNTESES ORGÂNICAS

As sínteses orgânicas realizadas são discutidas do ponto de vista reacional e a caracterização e discussão dos produtos obtidos é feita através de espectros de infravermelho e RMN de ^1H e de ^{13}C dos mesmos.

No tocante a síntese do BMPA, uma metodologia descrita anteriormente (Neves et al., 1995) purificava o composto através de uma coluna cromatográfica. Na síntese aqui descrita, foi utilizada uma metodologia alternativa (Carvalho et al., 2006-a) onde foi realizado um processo de acidificação, seguido de extração, o que fez com que a molécula de interesse fosse solúvel em meio aquoso. Posteriormente, a fase aquosa contendo o sal do produto de interesse foi basificada e submetida novamente à extração, fazendo com que o produto retornasse à fase orgânica. A metodologia utilizada proporcionou que o produto fosse formado com maior rendimento, além de mostrar-se eficiente na purificação do BMPA, dispensando a etapa de cromatografia em coluna.

Na reação de síntese do BMPA ocorre inicialmente uma reação de condensação entre o aldeído e a amina, formando a base de Schiff. A reação procede através da redução do produto formado por NaBH_4 . Assim, tal reação trata-se de uma aminação redutiva (Solomons e Fryhle, 2000).

O pró-ligante HPCINOL, por sua vez, foi sintetizado através de uma reação de ataque nucleofílico, na qual o nitrogênio provoca a abertura do anel epóxido através de um mecanismo semelhante ao observado na catálise básica de abertura de anéis epóxidos (Solomons e Fryhle, 2000). A etapa de purificação também empregou um processo de extração que mostrou-se eficiente para a obtenção do mesmo.

4.1.1- Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do BMPA (Figura 13) confirma a presença de anel aromático através de bandas referentes a vibrações características do

esqueleto do anel (C=C e C=N) entre 1435 e 1591 cm^{-1} , além das bandas de deformação axial das ligações C-H (acima de 3000 cm^{-1}). As bandas de deformação axial assimétrica e simétrica de C-H alifáticos também estão presentes em 2831 e 2914 cm^{-1} , confirmando a presença dos hidrogênios dos grupos metilênicos. A inserção de um heteroátomo no anel aromático lhe confere um caráter de anel substituído. Assim, a presença do nitrogênio e de um metileno ligado em posição orto no anel aromático, faz com que o mesmo comporte-se como um anel 1,2-dissubstituído. A presença de um anel deste tipo pode ser avaliada pelo aparecimento da banda intensa em 758 cm^{-1} , a qual é característica de deformação angular fora do plano de C-H (γ C-H) em alquil-piridinas. Uma segunda banda, mais fraca, característica de deformação angular do anel (β -anel) em alquil-piridinas com metileno em posição orto é esperada em aproximadamente 730 cm^{-1} . Porém, devido a sua baixa intensidade, esta foi sobreposta pela banda em 758 cm^{-1} , não sendo observada no espectro do precursor BMPA. O estiramento presente em 3313 cm^{-1} é característico de amina secundária, onde o próton ligado ao nitrogênio amínico apresenta fracas interações por ligações de hidrogênio com átomos vizinhos (Silverstein e Webster, 2000).

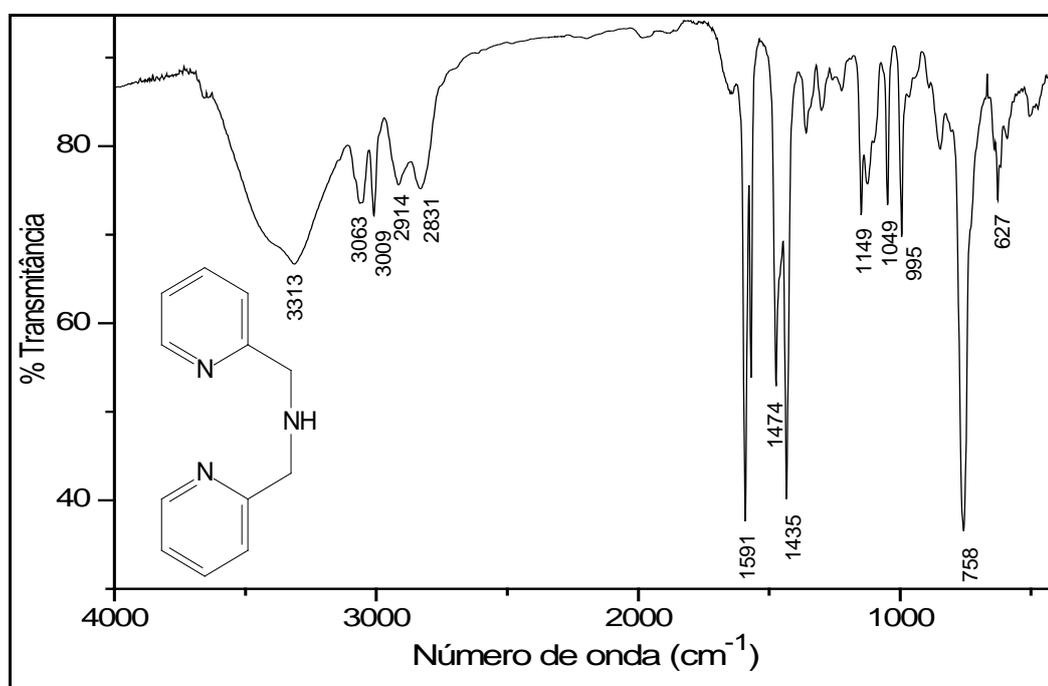


Figura 13. Espectro de infravermelho do precursor BMPA.

Comparando-se o resultado obtido por espectroscopia de infravermelho do precursor BMPA com o pró-ligante HPCINOL, observa-se que as bandas correspondentes ao BMPA estão presentes no espectro do pró-ligante, indicando que o produto formado apresenta o seu precursor em sua estrutura. A obtenção do pró-ligante HPCINOL também foi confirmada pela ausência de banda de vibração referente à amina secundária, a qual estava presente no espectro do precursor BMPA. A ausência desta banda indica que possivelmente a amina terciária foi formada. O espectro de infravermelho do HPCINOL (Figura 14) é bastante similar ao espectro do BMPA, apresentando também as bandas típicas de vibrações C=C e C=N (entre 1435 e 1593 cm^{-1}) do anel, bem como as bandas características de deformação axial das ligações C-H aromáticas. No entanto, a pequena variação observada no número de onda destas bandas mostra que houve variação de energia e geometria da molécula, confirmando a formação de um composto distinto do seu precursor. A presença do grupo piridínico também pode ser avaliada pela banda em 764 cm^{-1} (γ C-H) e em 702 cm^{-1} (β -anel).

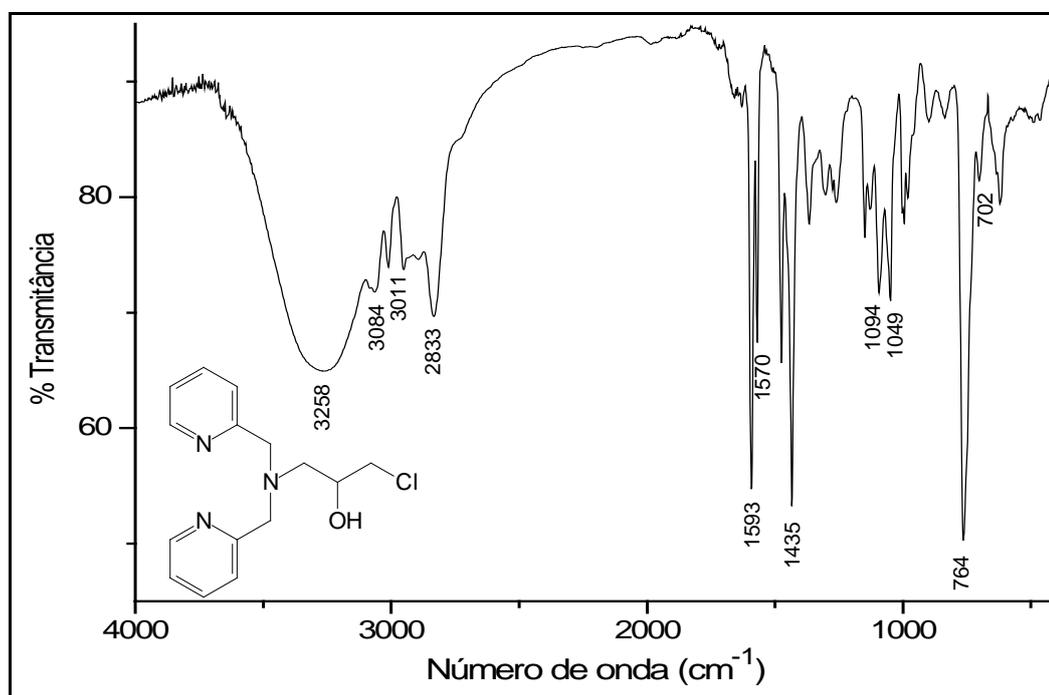


Figura 14. Espectro de infravermelho do pró-ligante HPCINOL.

As principais frequências observadas nos espectros de infravermelho do precursor BMPA e do pró-ligante HPCINOL são apresentadas na Tabela 1, assim como suas respectivas atribuições.

Tabela 1. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do precursor BMPA e do pró-ligante HPCINOL e suas respectivas atribuições

Atribuição	Freqüência (cm ⁻¹)	
	BMPA	HPCINOL
v NH	3313	-----
v OH	-----	3258
v CH aromático	3009, 3063	3011, 3065, 3084
v CH alifático	2831, 2914	2833, 2895, 2951
v C=C e C=N	1435, 1474, 1570, 1591	1435, 1475, 1570, 1593
γ C-H	758	764
β-anel	Pico não observado	702

4.1.2- Ressonância Magnética Nuclear

No espectro de RMN ¹H do BMPA (Figura 15) são observados seis sinais referentes ao composto. O simpleto localizado em 3,90 ppm é atribuído aos quatro hidrogênios alifáticos dos metilenos. Este simpleto mostra que todos os hidrogênios alifáticos possuem o mesmo ambiente químico e que estes não acoplam com o hidrogênio do nitrogênio amínico. Em 2,94 ppm o espectro mostra um simpleto largo, o qual é atribuído ao hidrogênio da amina secundária. O pequeno alargamento deste sinal evidencia uma velocidade de troca intermediária do hidrogênio N-H com o meio, o que vem a explicar o porquê dos hidrogênios dos metilenos não acoplarem com o hidrogênio N-H. Isto também explica a discrepância entre o valor da integral deste pico com os demais picos do espectro, fazendo com que o número de prótons obtidos pela integral não seja coerente com o esperado. Os sinais atribuídos aos hidrogênios aromáticos estão presentes na região entre 7,12 e 8,47, estando mais desprotegidos, uma vez que a ressonância do anel torna estes átomos menos blindados (Silverstein e Webster, 2000). O duplo tripleto e o multipeto presentes em 7,55 e 7,12 ppm são referentes aos hidrogênios que ocupam as posições 4 e 5 (Hc e Hb) do anel piridínico, respectivamente. Por sua vez, os hidrogênios que ocupam as posições 3 e 6 (Há e Hd) do anel piridínico estão localizados em 7,27 e 8,47, como dupeto e multipeto, respectivamente.

Os resultados de RMN ^1H para o BMPA e suas respectivas atribuições são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados do espectro de RMN ^1H do precursor BMPA

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	Atribuição
2,94	Simpleto largo	----	----	H (amina)
3,90	Simpleto	----	4,0	H alifático
7,12	Multipleteo	----	2,0	Hc
7,27	Dupleto	$J_{a-b} = 7,69$	2,0	Ha
7,55	Duplo tripleto	$J_{b-a} \approx J_{b-c} = 7,69$ $J_{b-d} = 1,83$	2,0	Hb
8,47	Dupleto	$J_{d-c} = 4,03$	2,0	Hd

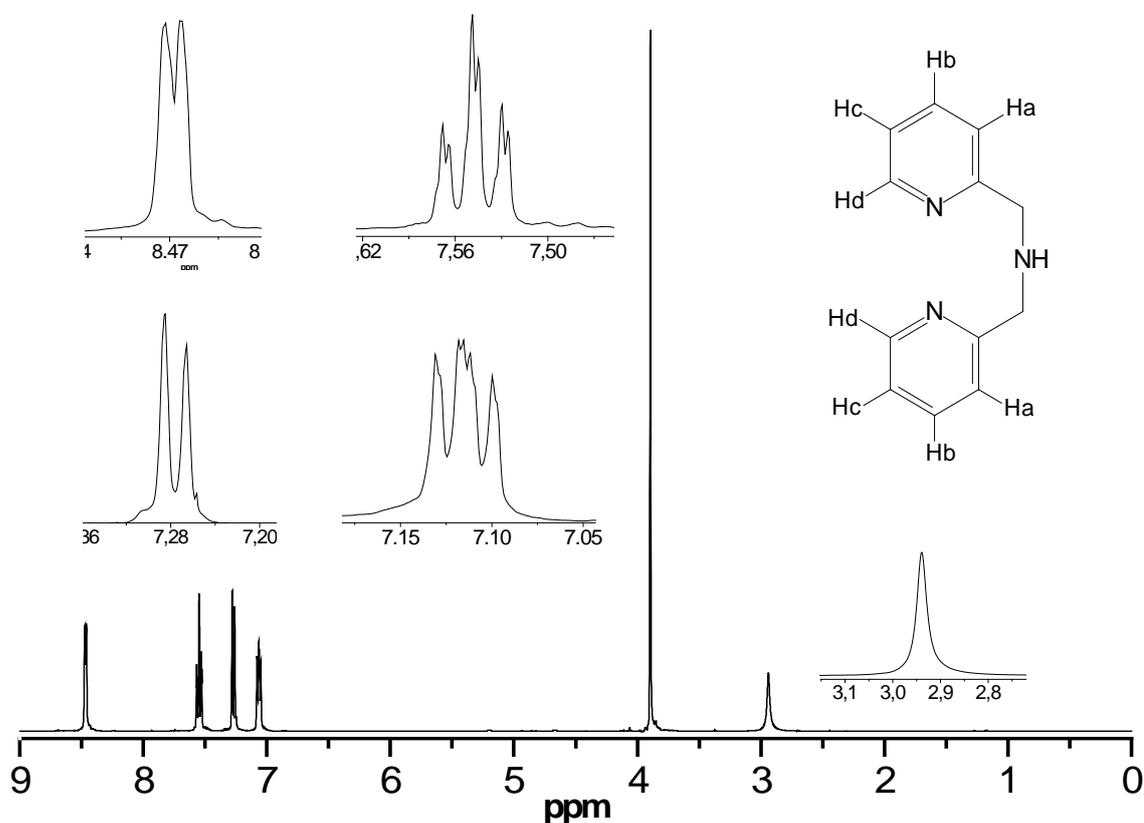


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do precursor BMPA realizado em CDCl_3 .

A obtenção com elevado grau de pureza do BMPA também é confirmada pelo espectro de RMN ^{13}C (APT) (Figura 16), o qual apresenta seis picos que referem-se à presença de seis átomos de carbono em ambientes químicos diferentes. O pico presente em 54,5 ppm refere-se aos carbonos metilênicos (carbonos secundários), que apresentam-se na região de campo mais protegido quando comparados aos carbonos aromáticos. Os demais picos são atribuídos aos carbonos aromáticos, sendo que o pico de menor intensidade (159,4 ppm) é referente ao carbono aromático substituído. Isto pode ser justificado uma vez que intensidades de sinal relativamente baixas estão associadas com átomos de carbono não ligados a átomos de hidrogênios (Silverstein e Webster, 2000). Além disso, em um espectro de APT é esperado que os sinais referentes aos carbonos quaternários e secundários estejam posicionados diferentemente dos demais sinais, sendo observados para baixo, na Figura 16. Os quatro picos restantes são atribuídos aos demais carbonos sp^2 do anel, onde os picos são apresentados para cima, conforme esperado para estes tipos de carbonos (Silverstein e Webster, 2000). Os carbonos aromáticos 2 e 4 apresentam deslocamentos químicos muito similares (121,8 e 122,2 ppm, respectivamente), indicando que estes possuem ambientes químicos semelhantes. O pico presente em 77,0 ppm é referente ao carbono do solvente.

A Tabela 3 apresenta os resultados de RMN ^{13}C do precursor BMPA com suas respectivas atribuições.

Tabela 3. Dados do espectro de RMN ^{13}C do precursor BMPA

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Atribuição	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Atribuição
54,5	6	136,3	3
121,8	2	149,1	1
122,2	4	159,4	5

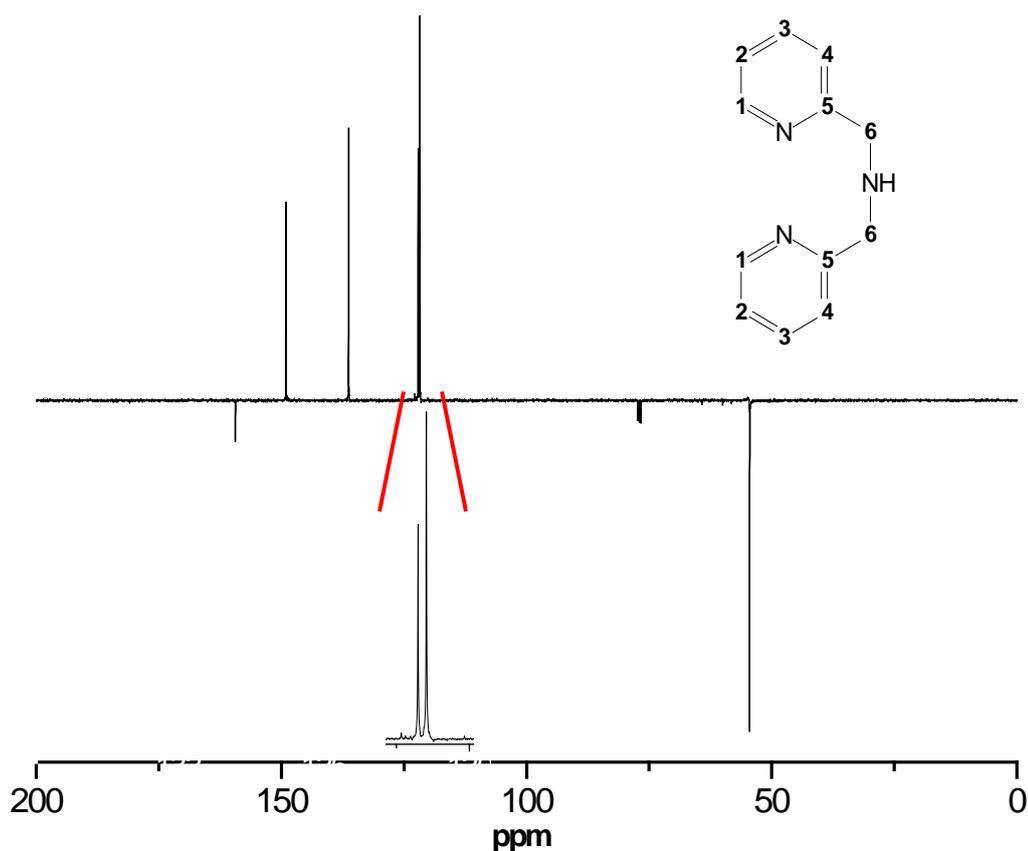


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C (APT) do precursor BMPA realizado em CDCl_3 .

No espectro de RMN ^1H do pró-ligante HPCINOL (Figura 17) os hidrogênios aromáticos estão presentes na região de campo mais desblindado do espectro entre 7,13 e 8,50 ppm. Esta parte do espectro é muito similar àquela observada para o espectro do BMPA e mostra que o esqueleto do precursor BMPA está presente na estrutura do pró-ligante HPCINOL como uma subunidade. Assim, conforme observado para o espectro do BMPA, o pico com maior deslocamento (em 8,50 ppm) refere-se aos hidrogênios que ocupam a posição 6 do anel, os quais estão mais desblindados devido ao nitrogênio piridínico. Os demais picos dos hidrogênios aromáticos do HPCINOL também apresentam deslocamentos químicos similares aos seus correspondentes hidrogênios no espectro do BMPA (Tabela 4). Desta forma, comparando-se os espectros de RMN ^1H do HPCINOL com o do BMPA, verifica-se que a principal diferença entre estes espectros encontra-se na região dos hidrogênios alifáticos. Próximo a 3,90 ppm tem-se um multipletto atribuído aos hidrogênios do carbono terciário, os hidrogênios Hd e hidrogênio do álcool. Os hidrogênios Hc e Hc' correspondem aos duplos dupletos presentes em 2,76 e 2,95

ppm. A existência de picos diferentes para os hidrogênios Hc e Hc' é decorrente da presença do carbono quiral adjacente. Isto faz com que estes hidrogênios não possuam o mesmo ambiente químico e sofram influência um do outro (Silverstein e Webster, 2000). Os hidrogênios Ha e Ha' são observados em 3,49 ppm como um duplo duplete, os quais também sofrem influência do carbono quiral. A ausência de pico na região referente à amina secundária, a qual estava presente no espectro do BMPA, mostra que a amina terciária esperada na formação do HPCINOL foi obtida.

Os resultados de RMN ^1H para o pró-ligante HPCINOL e suas respectivas atribuições são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados do espectro de RMN ^1H do pró-ligante HPCINOL

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Nº de prótons	Atribuição
2,76	Duplo duplete	$J_{\text{c-c}'} = 13,55$ $J_{\text{c-b}} = 8,79$	1,0	Hc
2,95	Duplo duplete	$J_{\text{c}'-c} = 13,64$ $J_{\text{c}'-b} = 2,75$	1,0	Hc'
3,49	Duplo duplete	$J_{\text{a-a}'} = 5,50$ $J_{\text{a-b}} = 2,57$	2,0	Ha e Ha'
3,89 – 3,97	Multiplete	----	2,0	Hb, Hb', Hd e H _{álcool}
7,13	Multiplete	----	2,0	Hf
7,26	Duplete	$J_{\text{h-g}} = 7,64$	2,0	Hh
7,57	Duplo triplete	$J_{\text{g-f}} = J_{\text{g-h}} =$ 7,69 $J_{\text{g-e}} = 1,58$	2,0	Hg
8,50	Duplete	$J_{\text{e-f}} = 4,03$	2,0	He

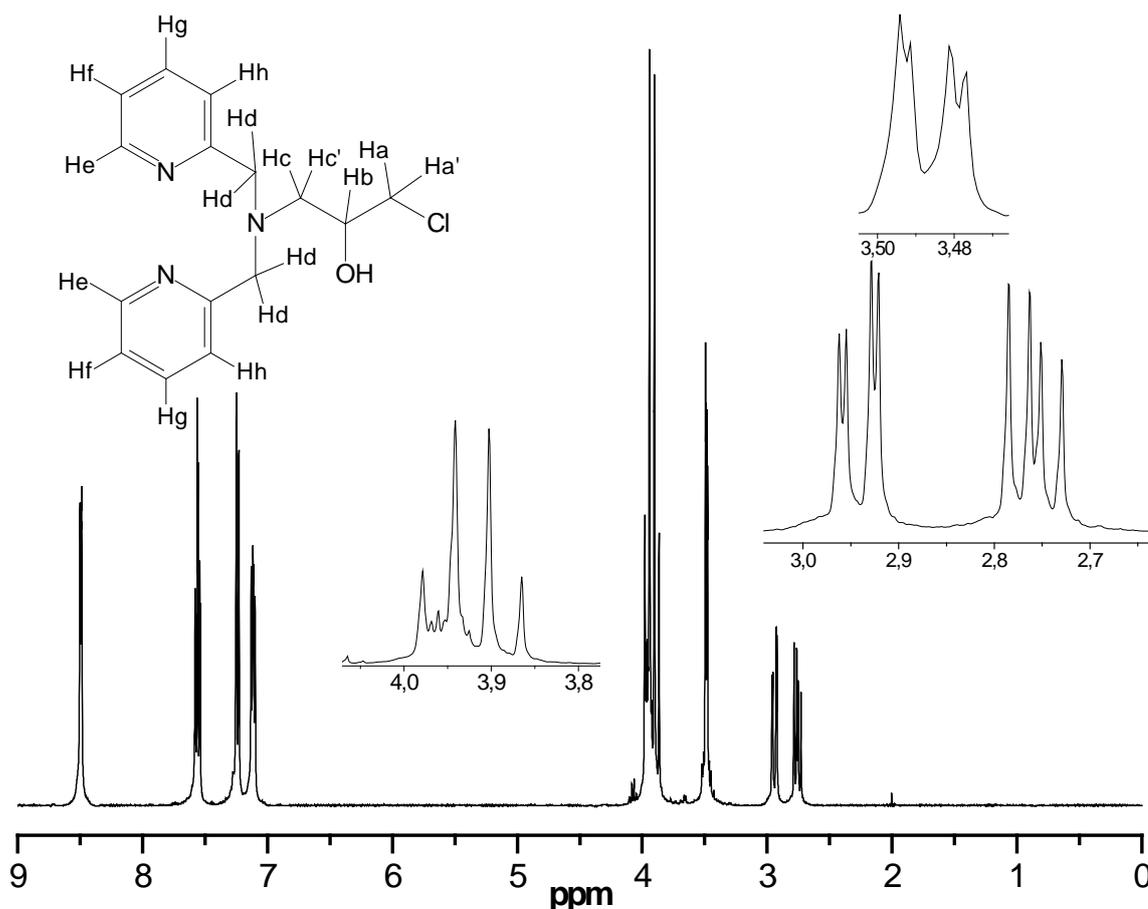


Figura 17. Espectro de RMN ^1H do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl_3 .

O espectro de RMN ^{13}C (APT) do HPCINOL está apresentado na Figura 18, onde estão presentes nove picos. Comparando-se o espectro de RMN de ^{13}C do HPCINOL com o do BMPA, verifica-se que o espectro do pró-ligante apresenta os mesmos sinais referentes ao seu precursor. Os sinais adicionais presentes no espectro do pró-ligante são referentes aos carbonos provenientes do reagente epícloridrina. Assim, tal espectro confirma a presença dos nove átomos de carbono em ambientes químicos diferentes encontrados na estrutura do HPCINOL, onde os picos referentes aos carbonos aromáticos apresentam-se entre 159,9 e 123,0 ppm. Novamente, o pico de menor intensidade presente na região de campo mais desprotegido (159,9 ppm) é referente ao carbono aromático substituído. Os outros quatro picos presentes nesta região são atribuídos aos demais carbonos do anel aromático. O pico localizado em 69,2 ppm corresponde ao carbono ligado ao grupo álcool, sendo que no espectro, carbonos ligados a apenas um hidrogênio estão posicionados para cima. Os demais carbonos alifáticos estão presentes na região de

campo mais protegido, estando todos posicionados para baixo. O pico presente em 77,0 ppm é referente ao solvente. Desta forma, os resultados de RMN de ^1H e de ^{13}C confirmam a obtenção do pró-ligante HPCINOL.

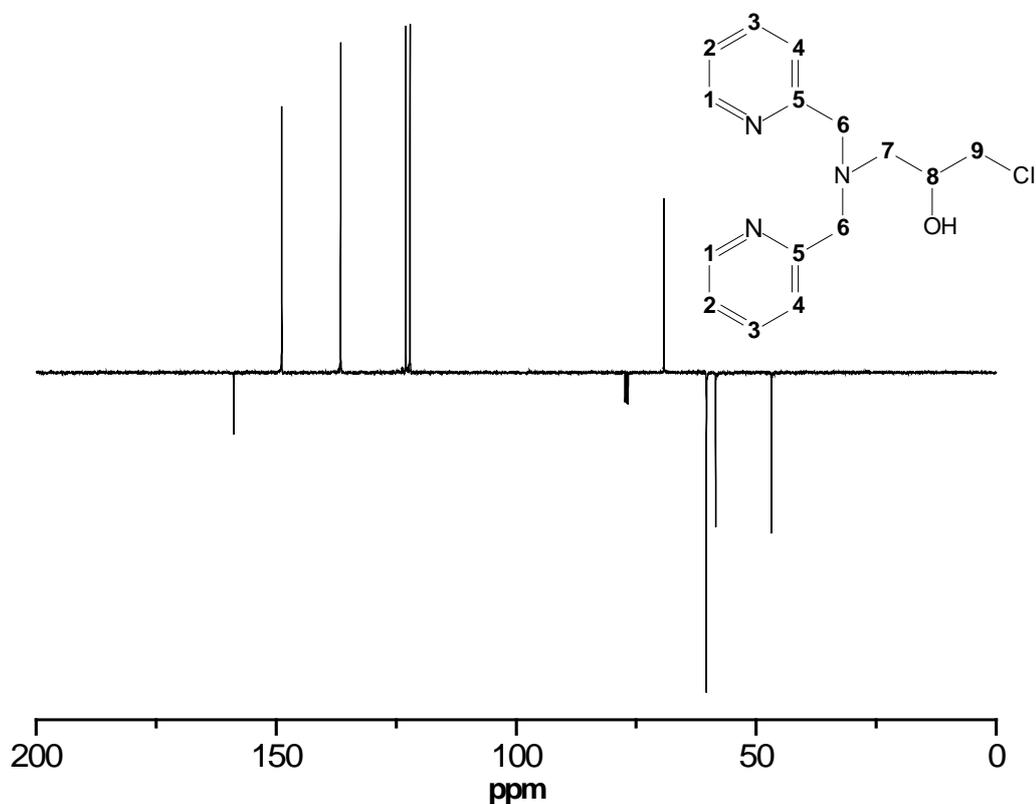


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C (APT) do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl_3 .

Tabela 5. Dados do espectro de RMN ^{13}C do pró-ligante HPCINOL

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Atribuição	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Atribuição
46,8	9	123,0	4
58,5	7	136,6	3
60,4	6	148,8	1
69,2	8	159,9	5
122,1	2	----	----

4.2- SÍNTESES INORGÂNICAS

Com o pró-ligante HPCINOL realizou-se um estudo de complexação com sais de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e posterior caracterização dos produtos através de diversas técnicas físico-químicas (difração de raios X, análise elementar, infravermelho, condutivimetria, espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica, voltametria diferencial de pulso, espectroscopia Mössbauer e titulação potenciométrica), onde os resultados obtidos, bem como a discussão destes, são apresentados nos itens seguintes.

4.2.1- Cristalografia de Raios X

A obtenção de cristais do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) possibilitou o estudo da sua estrutura molecular por difração de raios X, a qual é apresentada na Figura 19, sendo os principais ângulos e distâncias de ligações e os parâmetros cristalográficos apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Para o complexo (**1**), observou-se uma estrutura composta por dois átomos de Fe(III) hexacoordenados, unidos por uma ponte oxo, além de duas moléculas do ligante. Cada um dos ligantes coordena-se terminalmente a um dos átomos de Fe(III) através do oxigênio do grupo álcool, do nitrogênio amínico e dos dois nitrogênios piridínicos. O ambiente de coordenação dos átomos de Fe(III) é completado com um íon sulfato coordenado de forma monodentada para cada ferro.

Considerando-se como plano equatorial aquele formado pelo átomo de oxigênio ponte e pelos nitrogênios amínicos e piridínicos do ligante, o eixo axial é ocupado pelos átomos de oxigênio da função álcool e dos íons sulfato. Verifica-se também que os ligantes em torno do íon Fe1 apresentam um ângulo de torção médio de 54° com relação aos ligantes em torno do íon Fe2. Este comportamento é incomum em complexos binucleares de ferro com a unidade oxo, onde comumente observa-se um posicionamento a cerca de 180° (Zhang et al., 2005; Batten et al., 2004; Fontecave et al., 1998).

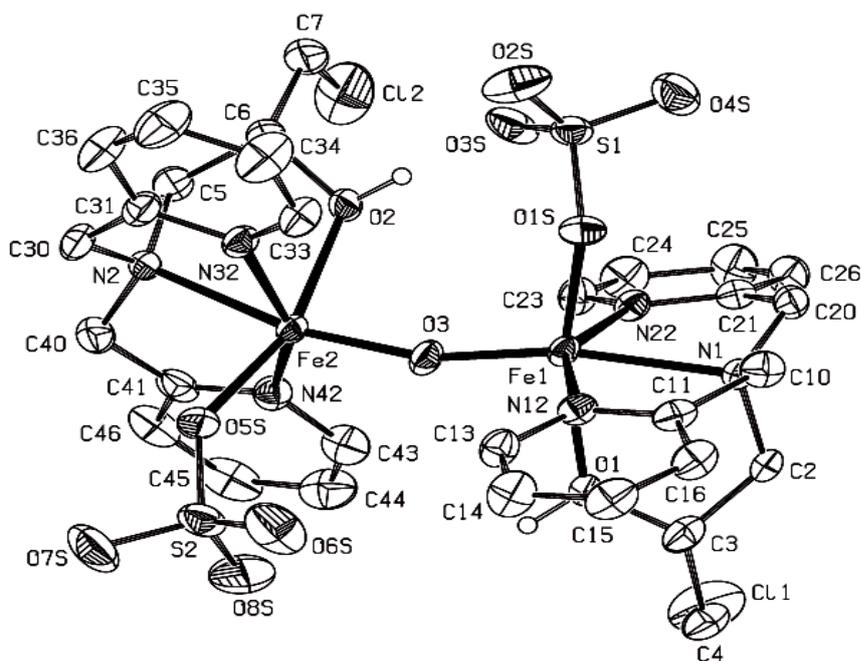


Figura 19. Estrutura de raios X do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Tabela 6. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações do complexo (**1**)

Fe(1)-O(3)	1,777(4)	O(1)-Fe(1)-N(22)	88,56(18)
Fe(1)-O(1s)	1,961(4)	O(3)-Fe(1)-N(1)	167,0(2)
Fe(1)-N(12)	2,140(5)	O(1s)-Fe(1)-N(1)	88,38(19)
Fe(1)-O(1)	2,144(4)	N(12)-Fe(1)-N(1)	76,53(19)
Fe(1)-N(22)	2,145(5)	O(1)-Fe(1)-N(1)	76,48(17)
Fe(1)-N(1)	2,235(5)	N(22)-Fe(1)-N(1)	75,00(19)
Fe(2)-O(3)	1,793(4)	O(3)-Fe(2)-O(5s)	108,71(19)
Fe(2)-O(5s)	1,958(4)	O(3)-Fe(2)-N(32)	105,0(2)
Fe(2)-N(32)	2,120(5)	O(5s)-Fe(2)-N(32)	87,1(2)
Fe(2)-O(2)	2,135(4)	O(3)-Fe(2)-O(2)	89,78(18)
Fe(2)-N(42)	2,146(6)	O(5s)-Fe(2)-O(2)	161,20(18)
Fe(2)-N(2)	2,237(5)	N(32)-Fe(2)-O(2)	84,72(19)
Fe(1)-Fe(2)	3,5323(13)	O(3)-Fe(2)-N(42)	102,2(2)
O(3)-Fe(1)-O(1s)	104,6(2)	O(5s)-Fe(2)-N(42)	88,4(2)
O(3)-Fe(1)-N(12)	103,7(2)	N(32)-Fe(2)-N(42)	152,4(2)
O(1s)-Fe(1)-N(12)	86,96(19)	O(2)-Fe(2)-N(42)	91,04(19)
O(3)-Fe(1)-O(1)	90,58(18)	O(3)-Fe(2)-N(2)	165,05(19)
O(1s)-Fe(1)-O(1)	163,84(18)	O(5s)-Fe(2)-N(2)	86,11(19)
N(12)-Fe(1)-O(1)	84,06(19)	N(32)-Fe(2)-N(2)	76,9(2)
O(3)-Fe(1)-N(22)	103,89(19)	O(2)-Fe(2)-N(2)	75,55(17)
O(1s)-Fe(1)-N(22)	93,02(19)	N(42)-Fe(2)-N(2)	75,7(2)
N12-Fe(1)-N(22)	151,5(2)	Fe(1)-O(3)-Fe(2)	163,2(3)

Tabela 7. Parâmetros cristalográficos do complexo (1)

Fórmula empírica	C30 H48 Cl2 Fe2 N6 O17 S2	
Peso molecular	1011,46	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2/c	
Parâmetros de cela	a = 19,104(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15,071(3) Å	$\beta = 08,81(3)^\circ$
	c = 16,826(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume de cela	4585,6(16) Å ³	
Z	4	
Densidade calculada	1,465 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	0,911 mm ⁻¹	
F(000)	2096	
Dimensões do cristal	0,40 x 0,26 x 0,23 mm ³	
Intervalo de θ na coleta	1,13 a 25,08 °	
Intervalo de hkl na coleta	-22 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 17; -18 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas	8380	
Reflexões únicas	8124 [R(int) = 0,0249]	
Correção de absorção	Psi-scan	
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,808 e 0,769	
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ₂	
GOF	1,090	
Índices finais R [I > 2.sigma(I)]	R1 = 0,0681; wR2 = 0,1985	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1387; wR2 = 0,2171	
Picos máx. e mín.	1,610 e -0,645 e.Å ⁻³	

Para ambos os centros metálicos, o nitrogênio amínico encontra-se *trans* ao oxigênio da ponte oxo, apresentando uma distância N_{amínico}-Fe média de 2,236(5). A média das distâncias entre os centros de Fe(III) e o oxigênio da ponte oxo é 1,785(4) Å, sendo a distância entre os dois átomos de Fe(III) igual a 3,5323(13) Å e o ângulo

formado por Fe1-O3-Fe2 de 163,2(3) °. Estes valores estão na faixa dos valores observados na literatura (Fernandes et al., 2004; Yan et al., 1996). Embora observe-se que a ponte oxo exerce um significativo efeito *trans*, este efeito não é muito pronunciado em **(1)**, visto que as distâncias Fe-N_{amínico} (2,236(5) Å, em média) estão na faixa observada em compostos de ferro contendo aminas terciárias.

Conforme observado em outros complexos análogos, os nitrogênios piridínicos encontram-se mais próximos do átomo de Fe(III) que os nitrogênios amínicos (Carvalho et al., 2006-b; Horn Jr., et al., 2006). Os nitrogênios piridínicos estão em média a 2,13775(5) Å dos átomos de Fe(III) aos quais estão ligados, enquanto que a média das distâncias entre os nitrogênios amínicos e os átomos de Fe(III) é de 2,236(5) Å. A diferença nas ligações Fe-N refletem a maior basicidade dos átomos de nitrogênio piridínicos em relação aos átomos de nitrogênios amínicos. A média das distâncias de ligação existentes entre os átomos de Fe(III) e os oxigênios provenientes do ligante é de 2,140(4) Å e, conforme observado em outros complexos similares, um valor deste tipo indica que o grupo álcool permanece protonado (Takahashi et al., 1985). Além disso, seus átomos de hidrogênios foram observados no mapa de diferença de Fourier. Curiosamente, os comprimentos de ligações Fe-O_{álcool} e Fe-N_{py} são muito similares, indicando que em termos de parâmetros estruturais ambos os grupos possuem basicidade similar.

De forma similar a outros complexos que formam um anel de coordenação de cinco membros (Min et al., 2007; Carvalho et al., 2006-a; Merkel et al., 2005; Boudalis et al., 2004), os ângulos entre as ligações N_{piridínico}-Fe-N_{amínico} presentes no anel formado entre os átomos do ligante são significativamente diferentes de 90 ° (em média 76,03 °). Como resultado, verifica-se a distorção imposta ao centro metálico, desviando-se deste modo de um octaedro perfeito.

Os íons sulfato presentes na estrutura do complexo encontram-se na forma monodentada, sendo que complexos binucleares de ferro com íons sulfato coordenados desta maneira são pouco comuns na literatura (Odoko e Okabe, 2005; Jones et al., 1997; Andrés et al., 1993). Complexos binucleares de ferro normalmente apresentam os íons sulfato como ponte (Li et al., 2006; Horn Jr. et al., 2006; Zhao et al., 2006; Scheidt et al., 1984). A distância média entre os íons sulfato e os átomos de Fe(III) no complexo **(1)** é de 1,9595(4) Å.

O ligante HPCINOL apresenta um modo de coordenação com os centros de ferro diferente do apresentado pelo ligante similar H₂BPCINOL (Figura 7, página 28),

visto que nos complexos obtidos com o último, os grupos álcoois do ligante estão desprotonados e atuam como pontes entre os centros de ferro (Horn Jr. et al, 2006; Horn Jr. et al., 2000). Além disso, os complexos sintetizados com o ligante H₂BPCINOL não apresentam a ponte oxo em suas estruturas. Observa-se também que, na estrutura do complexo **(1)**, o ligante é observado apenas com a forma isomérica equivalente ao isômero R.

A estrutura do complexo **(1)** também apresentou seis moléculas de água como solvente de cristalização.

O complexo [Fe₂O(HPCINOL)₂(Cl₂).Cl₂.2H₂O **(2)** (Figura 20) apresenta uma estrutura centrossimétrica composta por uma unidade binuclear de Fe(III). Os principais ângulos e comprimentos de ligações e os parâmetros cristalográficos são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

O ambiente de coordenação dos centros metálicos em **(2)** é constituído de uma molécula do ligante HPCINOL e um íon cloreto para cada átomo de Fe(III), além de um oxigênio presente como ponte oxo.

Os átomos metálicos do complexo **(2)** encontram-se hexacoordenados em uma estrutura octaédrica distorcida, onde o ângulo de ligação N22-Fe1-N1 presente no anel de cinco membros N22-C21-C20-N1-Fe1 é 77,90(13) Å.

Considerando-se as posições dos três átomos de nitrogênio de cada ligante, verifica-se que estes átomos ocupam uma posição meridional no ambiente de coordenação do centro metálico. Este comportamento foi observado em **(1)** e também é verificado na literatura para alguns complexos com ligantes contendo aminas terciárias similares coordenados ao metal (Horn Jr. et al., 2005-a; Hayashi et al., 1995).

Em **(2)**, o átomo que encontra-se *trans* ao oxigênio da ponte oxo é o oxigênio do grupo OH do ligante HPCINOL, diferente do observado em **(1)** (N_{amínico}), sendo que em **(2)** a distância de ligação entre os íons Fe(III) e o oxigênio da ponte oxo é 1,7901(5) Å. Este valor está bastante próximo do observado para **(1)**, indicando que nenhuma influência significativa é observada na distância de ligação Fe-O_{oxo}. Porém, observa-se que a distância de ligação entre os íons Fe(III) e os átomos de oxigênio do grupo OH é ligeiramente maior (2,239(3) Å) em **(2)** do que em **(1)** (2,140(4) Å, em média), o qual reflete um efeito *trans* mais pronunciado da ponte oxo em **(2)**.

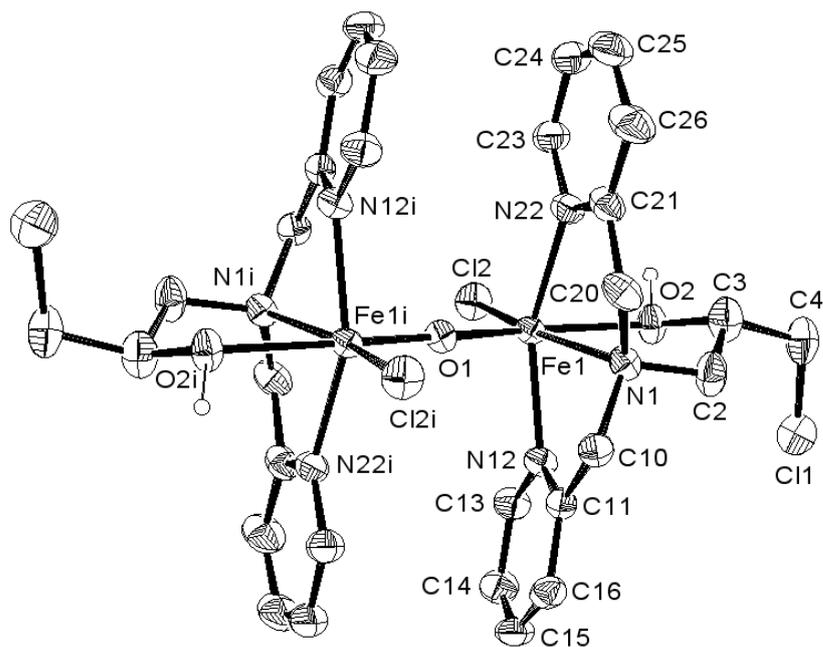


Figura 20. Estrutura de raios X do cátion do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl}_2)] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Tabela 8. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações do complexo (**2**)

Fe(1)- O(1)	1,7901(5)	N(22)-Fe(1)-N(1)	77,90(13)
Fe(1)- N(12)	2,118(3)	O(1)-Fe(1)-O(2)	168,61(8)
Fe(1)- N(22)	2,120(3)	N(12)-Fe(1)-O(2)	87,05(12)
Fe(1)- N(1)	2,191(3)	N(22)-Fe(1)-O(2)	82,68(12)
Fe(1)- O(2)	2,239(3)	N(1)-Fe(1)-O(2)	76,32(11)
Fe(1)- Cl(2)	2,2747(11)	O(1)-Fe(1)-Cl(2)	104,58(4)
O(1)-Fe(1)-N(12)	92,57(9)	N(12)-Fe(1)-Cl(2)	101,06(10)
O(1)-Fe(1)-N(22)	92,85(9)	N(22)-Fe(1)-Cl(2)	102,37(11)
N(12)-Fe(1)-N(22)	153,75(14)	N(1)-Fe(1)-Cl(2)	162,83(9)
O(1)-Fe(1)-N(1)	92,52(9)	O(2)-Fe(1)-Cl(2)	86,65(8)
N(12)-Fe(1)-N(1)	76,22(13)	Fe(1)-O(1)-Fe(1)	180,00(5)

Tabela 9. Parâmetros cristalográficos do complexo (2)

Fórmula empírica	C30 H40 Cl6 Fe2 N6 O5	
Peso molecular	889.08	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Parâmetros de cela	a = 8,4405(7) Å	$\alpha = 66,714(3)^\circ$
	b = 10,2902(12) Å	$\beta = 84.629(3)^\circ$
	c = 12,4575(16) Å	$\gamma = 72.324(3)^\circ$
Volume de cela	946,50(18) Å ³	
Z	2	
Densidade calculada	1,560 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1,236 mm ⁻¹	
F(000)	456	
Dimensões do cristal	0,24 x 0,18 x 0,10 mm ³	
Intervalo de θ na coleta	3,77 a 26,03 °	
Intervalo de hkl na coleta	$-5 \leq h \leq 9$; $-12 \leq k \leq 12$; $-15 \leq l \leq 13$	
Reflexões coletadas	4393	
Reflexões únicas	3174 [R(int) = 0,0171]	
Correção de absorção	SADABS	
Fatores de transmissão máx. e mín.	1,000 e 0,658	
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
GOF	1,098	
Índices finais R [$I > 2.\sigma(I)$]	R1 = 0,0487; wR2 = 0,1253	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0649; wR2 = 0,1318	
Picos máx. e mín.	1,165 e -0,706 e.Å ⁻³	

Considerando-se como plano equatorial do centro metálico aquele formado pelo nitrogênio amínico, o oxigênio de grupo álcool, o íon cloreto e o oxigênio da ponte oxo, tem-se no eixo axial os nitrogênios piridínicos, os quais encontram-se *trans* entre si. O ângulo formado entre os nitrogênios piridínicos é de 153,75(14) °.

Os íons cloreto encontram-se *trans* aos nitrogênios amínicos, estando distantes 2,2747(11) Å dos átomos metálicos e *anti* um em relação ao outro. Este valor está próximo dos valores observados para compostos já relatados, como por exemplo 2,273(2) e 2,287(2) para [Fe(L1)Cl₃], 2,285(3) para [Fe(L2)Cl₂] e 2,290(2) para [tpa(Cl)FeOFe(Cl)tpa](ClO₄)₂ (L1 = N,N-dimetil-N'-(piridin-2-ilmetil)etilenodiamina; L2 = N,N-dimetil-N'-(piridin-2-ilmetil)-N'-(2-hidroxi-4-nitrobenzil)etilenodiamina e tpa = tris(2-piridilmetil)amina) (Velusamy et al., 2005; Velusamy et al., 2004; Hazell et al., 1994). Conforme observado em **(1)**, os nitrogênios piridínicos (2,119(3) Å) encontram-se mais próximos do átomo de Fe(III) que os nitrogênios amínicos (2,191(3) Å). A distância entre os dois centros metálicos é levemente superior à observada no complexo **(1)** (3,5802(5) Å), devido à linearidade da ponte oxo em **(2)** (Fe1-O1-Fe1i igual a 180,00(5) °).

Assim como o complexo **(2)**, o complexo [Fe₂O(HPCINOL)₂(Cl₂)]·(NO₃)₂·2H₂O **(3)**, mostrado na Figura 21, também apresenta uma estrutura centrossimétrica composta por uma unidade binuclear de Fe(III) com geometria octaédrica distorcida.

O ambiente de coordenação dos centros metálicos em **(3)** é o mesmo ambiente de coordenação observado em **(2)**, estando os três nitrogênios de cada ligante ocupando uma posição meridional. As distâncias e ângulos de ligações observados para ambos são bastante similares. A presença de íons cloreto coordenados aos átomos de Fe(III) é proveniente da degradação do ligante HPCINOL, visto que em nenhum momento foram adicionados íons cloreto à síntese deste complexo. Tal consideração justifica o fato de **(3)** só ser isolado após a formação de um óleo viscoso, bem como o baixo rendimento obtido. Da mesma forma que observado em **(2)**, os íons cloreto apresentam uma coordenação *anti* entre si. Estes íons também encontram-se *trans* aos nitrogênios amínicos, estando a 2,291(11) Å dos átomos metálicos. Este valor é similar ao encontrado em **(2)** (2,2747(11) Å).

O oxigênio do grupo álcool do ligante também encontra-se protonado em **(3)** apresentando uma distância de ligação Fe1-O4 de 2,241(3) Å. O ângulo formado pela ligação Fe1-O5-Fe1_2 é de 180,00(5) ° e a distância entre os dois centros metálicos é de 3,572(5) Å.

A estrutura de raios X de **(3)** também revelou a presença de dois íons nitrato atuando como contraíons bem como duas moléculas de água como solvente de cristalização.

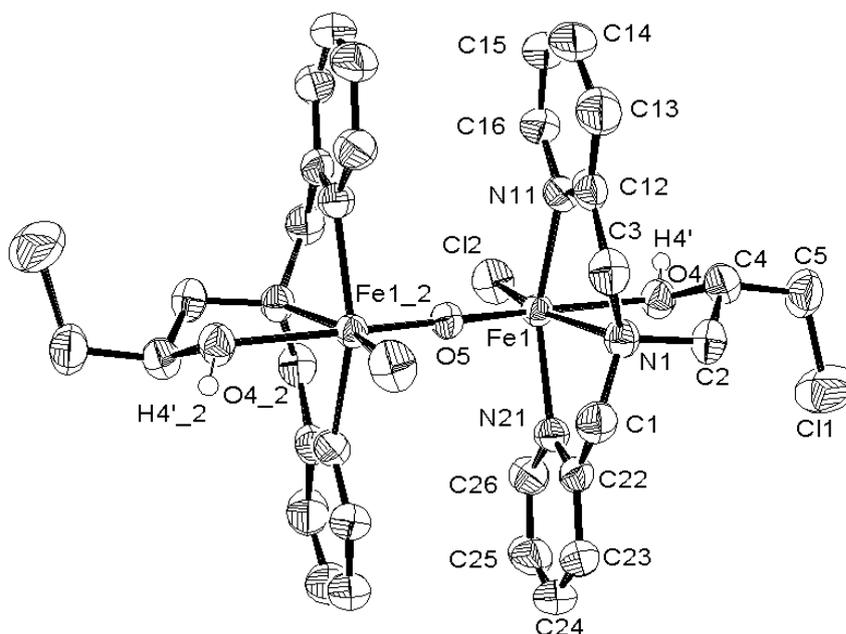


Figura 21. Estrutura de raios X do cátion do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_{2-\mu-\text{O}} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (**3**)

Fe(1)-O(5)	1,786	Cl(2)-Fe(1)-O(4)	86,21
Fe(1)-N(21)	2,117	Cl(2)-Fe(1)-N(21)	101,72
Fe(1)-N(11)	2,131	Cl(2)-Fe(1)-N(11)	101,69
Fe(1)-N(1)	2,205	N(1)-Fe(1)-N(21)	77,08
Fe(1)-O(4)	2,241	N(1)-Fe(1)-O(4)	75,57
Fe(1)-Cl(2)	2,291	N(1)-Fe(1)-N(11)	77,69
O(5)-Fe(1)-Cl(2)	104,09	N(11)-Fe(1)-O(4)	84,29
O(5)-Fe(1)-N(21)	92,06	N(21)-Fe(1)-O(4)	87,84
O(5)-Fe(1)-N(11)	91,42	Fe(1)-O(5)-Fe(12)	180,00
O(5)-Fe(1)-N(1)	94,15		

Tabela 11. Parâmetros cristalográficos do complexo **(3)**

Fórmula empírica	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₄ Fe ₂ N ₈ O ₁₁	
Peso molecular	938,17	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Parâmetros de cela	a = 8,9858(3) Å	$\alpha = 68,7630(10)^\circ$
	b = 10,2740(3) Å	$\beta = 71,5300(10)^\circ$
	c = 12,0616(3) Å	$\gamma = 86,739(2)^\circ$
Volume de cela	982,33(5) Å ³	
Z	1	
Densidade calculada	1,586 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1,076 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Dimensões do cristal	0,26 x 0,22 x 0,14 mm ³	
Intervalo de θ na coleta	1,91 a 25,50 °	
Intervalo de hkl na coleta	-10 ≤ h ≤ 10; -12 ≤ k ≤ 12; -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexões coletadas	19427	
Reflexões únicas	3652 [R(int) = 0,0227]	
Correção de absorção	SADABS	
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,8639 e 0,7672	
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ₂	
GOF	1,047	
Índices finais R [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	R1 = 0,0485; wR2 = 0,1388	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0527; wR2 = 0,1464	
Picos máx. e mín.	2,049 e -0,791 e.Å ⁻³	

Diferente dos compostos apresentados acima, o complexo [Fe(HPCINOL)Cl₂].NO₃ **(4)** (Figura 22) apresenta uma estrutura mononuclear composta por um átomo de Fe(III) hexacoordenado, o qual está ligado a uma molécula do ligante HPCINOL e a dois íons cloreto. Os principais comprimentos e

ângulos de ligações do complexo **(4)** encontram-se nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

A molécula do ligante está coordenada ao centro metálico através do oxigênio do grupo álcool, dos dois átomos de nitrogênio piridínicos e do átomo de nitrogênio amínico, conforme foi observado para os complexos binucleares discutidos acima.

Considerando-se o plano equatorial formado pelos nitrogênios piridínicos, pelo nitrogênio amínico e pelo cloreto Cl2, têm-se no plano axial o outro cloreto (Cl3) e o oxigênio do grupo álcool do ligante.

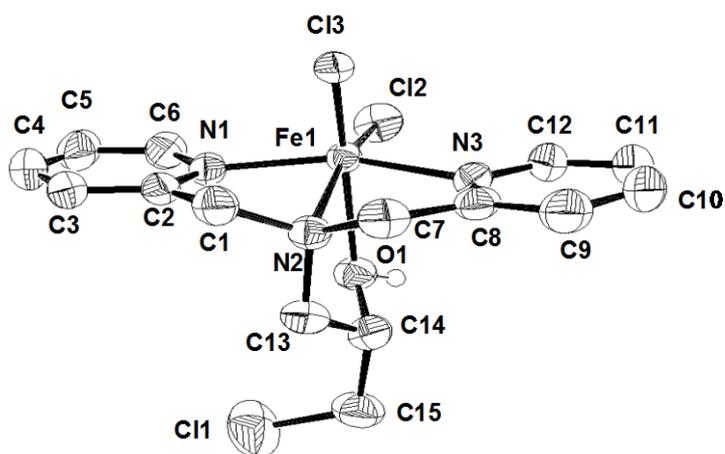


Figura 22. Estrutura de raios X do cátion do complexo $[Fe(HPCINOL)Cl_2].NO_3$ (**4**).

Tabela 12. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (**4**)

Fe(1)-N(1)	2,135(15)	N(2)-Fe(1)-N(3)	78,48(5)
Fe(1)-N(2)	2,203(14)	N(1)-Fe(1)-Cl(2)	100,18(4)
Fe(1)-N(3)	2,119(14)	N(2)-Fe(1)-Cl(2)	163,79(4)
Fe(1)-Cl(2)	2,228(6)	N(3)-Fe(1)-Cl(2)	104,88(5)
Fe(1)-Cl(3)	2,299(5)	N(1)-Fe(1)-Cl(3)	91,09(4)
Fe(1)-O(1)	2,172(1)	N(2)-Fe(1)-Cl(3)	93,27(4)
N(1)-Fe(1)-N(3)	154,41(6)	N(3)-Fe(1)-Cl(3)	88,48(4)
N(1)-Fe(1)-N(2)	76,00(5)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	102,61(2)

Tabela 13. Parâmetros cristalográficos do complexo **(4)**

Fórmula empírica	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ Fe N ₄ O ₄	
Peso molecular	480,53	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c	
Parâmetros de cela	a = 8,7751(3) Å	α = 90 °
	b = 9,0778(4) Å	β = 93,370(2) °
	c = 24,3869(3) Å	γ = 90 °
Volume de cela	1939,27(13) Å ³	
Z	4	
Densidade calculada	1,646 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1,220 mm ⁻¹	
F(000)	980	
Dimensões do cristal	0,16 x 0,23 x 0,70 mm ³	
Intervalo de θ na coleta	2,32 a 25,50 °	
Intervalo de hkl na coleta	-10 ≤ h ≤ 10; -10 ≤ k ≤ 10; -29 ≤ l ≤ 28	
Reflexões coletadas	16688	
Reflexões únicas	3597 [R(int) = 0,0212]	
Correção de absorção	NONE	
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
GOF	1,076	
Índices finais R [I > 2.σ(I)]	R1 = 0,0256; wR2 = 0,0723	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0316; wR2 = 0,0750	
Picos máx. e mín.	0,260 e -0,253 e.Å ⁻³	

O centro metálico do complexo **(4)** também apresenta distorção de uma geometria octaédrica perfeita, conforme pode ser observado pelos ângulos formados pelos átomos N1-Fe1-N2 e N2-Fe1-N3 (76,00(5) e 78,45(5) Å, respectivamente). As ligações N1-Fe1-N3 formam um ângulo de 154,41(6) Å, similar aos respectivos ângulos observados nos complexos anteriores.

Os íons cloreto apresentam distâncias de ligações Fe-Cl diferentes, sendo a ligação do íon cloreto posicionado trans ao grupo álcool ($\text{Fe-Cl3} = 2,299(5) \text{ \AA}$) maior do que aquela apresentada pelo íon cloreto posicionada trans ao nitrogênio amínico ($\text{Fe-Cl3} = 2,228(6) \text{ \AA}$).

O grupo álcool permanece protonado e a distância dos átomos Fe1-O1 é $2,171(1) \text{ \AA}$, sendo intermediária às médias das distâncias Fe-O_{álcool} observadas nos complexos **(1)** ($2,1395(4) \text{ \AA}$), **(2)** ($2,239(3) \text{ \AA}$) e **(3)** ($2,241 \text{ \AA}$). As distâncias entre o centro metálico e os nitrogênios piridínicos ($2,135(15)$ e $2,119(14) \text{ \AA}$) também são menores que aquela existente entre o centro metálico e o nitrogênio amínico ($2,203(14) \text{ \AA}$), sendo estas distâncias similares às aquelas observadas para os demais complexos já descritos.

Completando a estrutura do complexo, tem-se um íon nitrato que atua como contraíon.

O complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)** (Figura 23) não possui uma estrutura centrossimétrica, a qual foi observada para os complexos **(2)** e **(3)**. No entanto, este complexo também apresenta uma estrutura binuclear de Fe(III), onde o ambiente de coordenação dos centros metálicos é o mesmo dos complexos **(2)** e **(3)**. Desta forma, cada átomo de ferro do complexo **(5)** é coordenado a uma molécula do ligante HPCINOL, bem como a um íon cloreto e ao átomo de oxigênio da ponte oxo.

Considerando-se o plano equatorial deste complexo formado por um átomo de nitrogênio amínico, dois átomos de oxigênio (um do grupo álcool e outro da ponte oxo) e por um íon cloreto, tem-se nas posições axiais os átomos de nitrogênios piridínicos do HPCINOL.

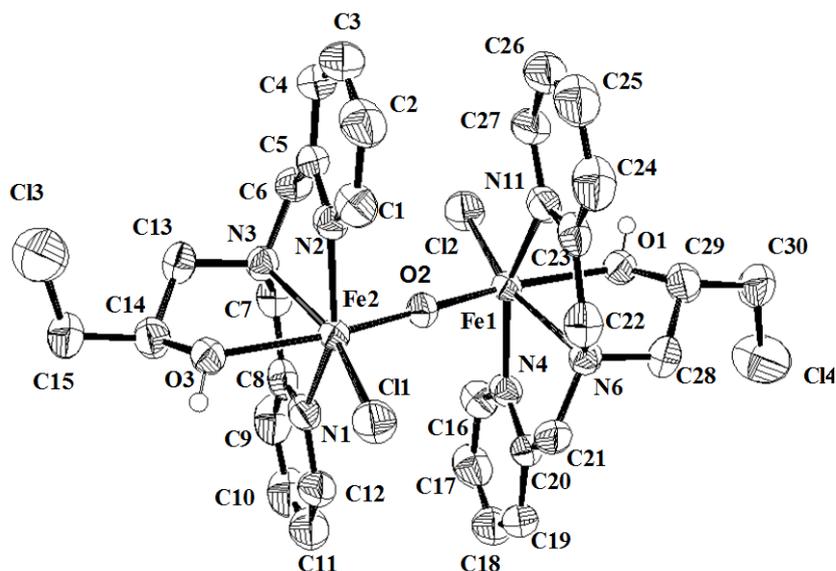


Figura 23. Estrutura de raios X do cátion do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**5**).

Tabela 14. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (**5**)

Fe(1)-O(2)	1,795(7)	N(6)-Fe(1)-N(11)	77,6(3)
Fe(1)-N(4)	2,129(4)	O(2)-Fe(1)-Cl(2)	104,7(3)
Fe(1)-N(11)	2,127(8)	N(4)-Fe(1)-Cl(2)	101,4(3)
Fe(1)-N(6)	2,203(8)	N(11)-Fe(1)-Cl(2)	102,1(3)
Fe(1)-O(1)	2,231(2)	N(6)-Fe(1)-Cl(2)	162,1(2)
Fe(1)-Cl(2)	2,276(3)	O(2)-Fe(2)-N(1)	91,6(3)
Fe(2)-O(2)	1,777(7)	O(2)-Fe(2)-N(2)	92,3(3)
Fe(2)-N(1)	2,130(8)	O(2)-Fe(2)-N(3)	94,5(3)
Fe(2)-N(2)	1,134(8)	N(1)-Fe(2)-N(2)	154,4(4)
Fe(2)-N(3)	2,206(8)	N(1)-Fe(2)-N(3)	77,8(3)
Fe(2)-O(3)	2,244(2)	N(2)-Fe(2)-N(3)	76,7(3)
Fe(2)-Cl(1)	2,281(3)	O(2)-Fe(2)-Cl(1)	104,4(3)
O(2)-Fe(1)-N(4)	92,8(3)	N(1)-Fe(2)-Cl(1)	101,3(3)
O(2)-Fe(1)-N(11)	90,4(3)	N(2)-Fe(2)-Cl(1)	102,1(3)
O(2)-Fe(1)-N(6)	93,2(3)	N(3)-Fe(2)-Cl(1)	161,1(2)
N(4)-Fe(1)-N(11)	154,7(4)	Fe(1)-O(2)-Fe(2)	179,5(5)
N(4)-Fe(1)-N(6)	77,1(3)		

Tabela 15. Parâmetros cristalográficos do complexo **(5)**

Fórmula empírica	C ₃₁ H ₄₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₈ O ₁₀	
Peso molecular	960,17	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Parâmetros de cela	a = 10,4074(7) Å	$\alpha = 71,198(3)^\circ$
	b = 12,0886(7) Å	$\beta = 87,983(3)^\circ$
	c = 18,0680(12) Å	$\gamma = 70,195(3)^\circ$
Volume de cela	2017,6(2) Å ³	
Z	2	
Densidade calculada	1,581 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1,050 mm ⁻¹	
F(000)	980	
Dimensões do cristal	0,58 x 0,15 x 0,09 mm ³	
Intervalo de θ na coleta	1,88 a 25,50 °	
Intervalo de hkl na coleta	$-12 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 13$; $-21 \leq l \leq 10$	
Reflexões coletadas	16507	
Reflexões únicas	7334 [R(int) = 0,0440]	
Correção de absorção	SADABS	
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,9114 e 0,5810	
Método de refinamento	Mínimos-quadrados / Matriz completa em F ²	
GOF	0,882	
Índices finais R [$I > 2 \cdot \sigma(I)$]	R1 = 0,0654; wR2 = 0,1885	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1587; wR2 = 0,2181	
Picos máx. e mín.	1,198 e -0,837 e.Å ⁻³	

As distâncias de ligações em **(5)** praticamente não variam em relação à **(2)** e **(3)**. A distância média entre o oxigênio da ponte oxo e os átomos de ferro é 1,786(7) Å, enquanto que os íons cloreto estão, em média, a 2,2785(3) Å dos centros metálicos. De forma similar ao observado para os compostos discutidos

anteriormente, os nitrogênios piridínicos estão mais próximos dos átomos de Fe(III) que os nitrogênios amínicos. A média dos ângulos formados entre $N_{\text{piridínico}}\text{-Fe-}N_{\text{piridínico}}$ também é comparável com os valores apresentados para os complexos já discutidos, sendo esta igual a $154,55(4)^\circ$. O ângulo formado pelos centros metálicos e a ponte oxo é $179,5(5)^\circ$.

A estrutura do complexo é completada com dois íons nitrato atuando como contraíon, além de uma molécula de metanol presente como solvente de cristalização.

4.2.2- Análise Elementar

Os dados de análise elementar dos complexos sintetizados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Dados de análise elementar dos complexos sintetizados

Complexos		% C	% H	% N
Complexo (1) $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{S}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Valor Encontrado	33,95	4,88	7,58
	Valor Calculado	33,82	5,11	7,89
Complexo (2) $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Valor Encontrado	40,49	4,41	9,32
	Valor Calculado	40,53	4,53	9,45
Complexo (3) $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_9\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Valor Encontrado	38,02	4,21	11,76
	Valor Calculado	38,24	4,28	11,89
Complexo (4) $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$	Valor Encontrado	37,55	3,64	11,40
	Valor Calculado	37,49	3,78	11,66
Complexo (5) $\text{Fe}_2\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_9\text{Cl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Valor Encontrado	39,11	4,07	11,58
	Valor Calculado	38,94	4,43	11,72
Complexo (6) $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Valor Encontrado	32,79	3,76	7,43
	Valor Calculado	32,52	4,00	7,58

O complexo **(1)** apresentou dados de análise elementar que concordam com a presença de dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante HPCINOL, dois íons sulfato, um oxigênio referente à ponte oxo e nove moléculas de água como solventes de hidratação, apresentando um peso molecular de $1065,50 \text{ g.mol}^{-1}$. Desta forma, observa-se que a análise concorda com o resultado obtido pela difração de raios X, exceto pelo aumento no número de moléculas de água. Esta diferença pode ser decorrente da recristalização realizada para a obtenção de monocristais.

O resultado de análise elementar do complexo **(2)** concorda com uma composição contendo dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante HPCINOL, um átomo de oxigênio da ponte oxo e quatro íons cloreto, onde dois destes estão presentes como contraíons. Como solvente de cristalização, a análise revela a presença de duas moléculas de água. O complexo apresenta peso molecular de $889,09 \text{ g.mol}^{-1}$, estando de acordo com o resultado obtido por difração de raios X.

O complexo **(3)** apresentou dados de análise elementar que concordam com a presença de dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante HPCINOL, dois íons cloreto e um oxigênio referente à ponte oxo. Além disso, os resultados obtidos também revelam a presença de dois íons nitrato presentes na estrutura do complexo como contraíons, bem como duas moléculas de água como solvente de cristalização. Assim, o complexo apresenta peso molecular de $942,20 \text{ g.mol}^{-1}$. Desta forma, observa-se que a análise concorda com o resultado obtido pela difração de raios X.

Os dados de análise elementar do complexo **(4)** concordam com um complexo contendo um átomo de ferro, uma molécula do ligante HPCINOL, dois íons cloreto e um nitrato como contraíon íon, apresentando um peso molecular de $480,53 \text{ g.mol}^{-1}$. O resultado obtido pela análise concorda com a estrutura revelada pela difração de raios X deste complexo, sendo corroborado pela mesma.

A análise elementar do complexo **(5)** revela que o complexo apresenta em sua constituição dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante HPCINOL, um átomo de oxigênio, dois íons cloreto e dois contraíons nitrato. Como solvente de cristalização, a análise concorda com a presença de uma molécula de metanol e uma molécula de água, apresentando um peso molecular de $956,22 \text{ g.mol}^{-1}$. Assim como observado para o complexo **(1)**, os resultados da análise elementar de **(5)** estão de acordo com a estrutura obtida pela difração de raios X, exceto pela molécula de água, a qual não está presente na estrutura cristalina devido à recristalização realizada para a obtenção de monocristais.

O resultado de análise elementar do complexo **(6)** concorda com a presença de um átomo de ferro, uma molécula do ligante HPCINOL, dois íons cloreto, um contraíon perclorato e duas moléculas de água como solvente de cristalização. Baseado neste resultado, o complexo apresenta peso molecular de 551,96 g.mol⁻¹.

Os resultados de análise elementar obtidos para o complexo **(7)** não foram adequados para confirmar a proposta de estrutura realizada para o mesmo. Isto pode ser explicado pela presença de impurezas no complexo, as quais são observadas na espectroscopia Mössbauer deste complexo (apresentada no item 4.2.7).

4.2.3- Condutivimetria

As medidas de condutividade foram realizadas em solução de DMF com concentração 1,0.10⁻³ mol.dm⁻³ e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17. A análise condutivimétrica não foi realizada para o complexo **(3)**, pois o baixo rendimento deste complexo não forneceu quantidade suficiente do composto para preparação da solução.

Tabela 17. Dados de análise condutivimétrica dos complexos sintetizados

Complexo	Condutividade (cm ² .Ω ⁻¹ .mol ⁻¹)	Espécie de eletrólito ^a
(1)	22,7	Não eletrólito
(2)	147,8	2:1
(4)	73,2	1:1
(5)	161,3	2:1
(6)	67,1	1:1
(7)	36,7	Não eletrólito

^a Atribuição realizada conforme Geary (1971)

Analisando-se os valores de condutividade apresentados pelos complexos verifica-se que estes concordam com os resultados obtidos pela difração de raios X e pela análise elementar dos mesmos. Desta forma, os resultados para as análises

condutivimétricas de **(1)** e de **(7)** indicam que os complexos são moléculas neutras. Por sua vez, complexos **(2)** e **(5)** apresentam-se como eletrólitos do tipo 2:1, enquanto que as condutividades apresentadas pelos complexos mononucleares (**(4)** e **(6)**) revelaram que estes são eletrólitos do tipo 1:1.

4.2.4- Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)** é apresentado na Figura 24, sendo suas principais frequências vibracionais mostradas na Tabela 18. O espectro deste composto apresentou as bandas características do ligante HPCINOL, principalmente pela presença das bandas C=C e C=N do anel aromático, as quais aparecem como quatro bandas na região entre 1606 e 1443 cm^{-1} . Tais bandas encontram-se próximas das observadas na literatura para compostos contendo ligantes com grupos piridínicos (Carvalho et al., 2006-a; Carvalho et al., 2006-b). As bandas equivalentes às deformações fora do plano das ligações C-H e às ligações C-H aromático também reforçam a presença do anel aromático. O espectro ainda confirma a presença do grupo sulfato através das duas bandas intensas verificadas em 1113 e 1192 cm^{-1} (Jones et al., 1997). Este resultado está de acordo com o observado por difração de raios X. A banda alargada em 3437 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo álcool do ligante, bem como às moléculas de água presentes como moléculas de cristalização, as quais foram observadas na estrutura obtida por raios X e na análise elementar. O estiramento assimétrico Fe-O-Fe da unidade oxo é usualmente verificado no espectro de infravermelho na região entre 720 e 870 cm^{-1} (Zheng et al., 1999). Assim, a presença da ponte oxo é confirmada pela banda existente em 820 cm^{-1} , similar às observadas em compostos contendo a unidade oxo próxima da linearidade.

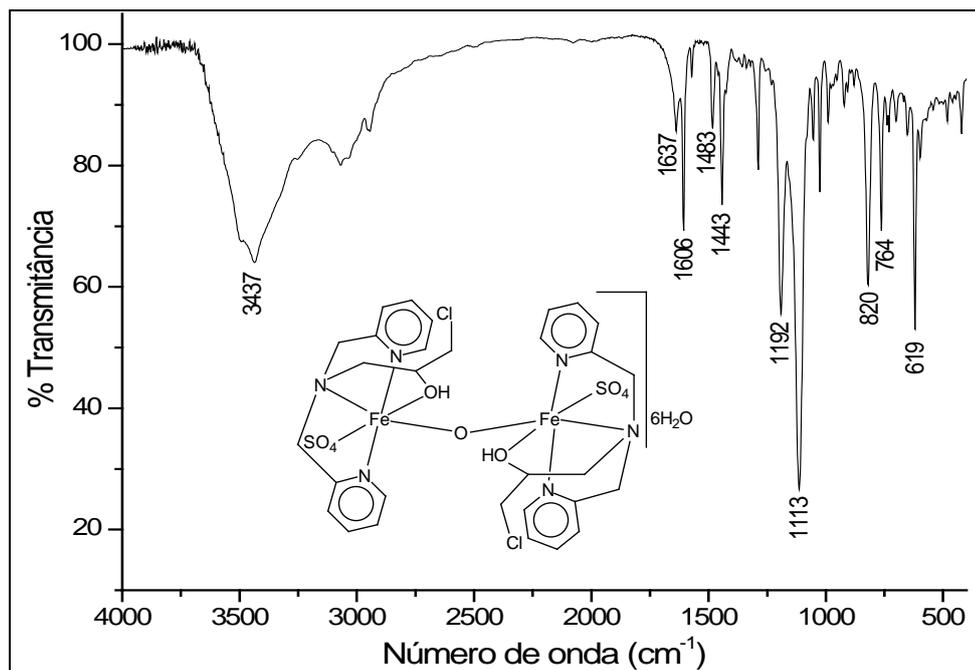


Figura 24. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Tabela 18. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (**1**) com suas respectivas atribuições

Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
3437	ν OH	820	Fe-O-Fe
1606, 1572, 1483, 1443	ν C=C, C=N	764	γ C-H
1192, 1113	ν SO_4	731	β -anel

O espectro de infravermelho de $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (Figura 25) exibe as bandas relativas ao ligante HPCINOL presentes na região entre 1445 e 1607 cm^{-1} , similar ao composto (**1**). Comparando-se os espectros de (**1**) e (**2**), verifica-se que o último não apresenta as bandas intensas entre 1100 e 1200 cm^{-1} , as quais estão presentes em (**1**). Esta diferença novamente confirma a presença do grupo sulfato em (**1**). A presença do grupo álcool protonado e das moléculas de água como solvente de cristalização é confirmada pela banda alargada presente em 3421 cm^{-1} . O espectro também confirma a presença da ponte oxo através da banda presente em 825 cm^{-1} .

As principais freqüências vibracionais de **(2)** são apresentadas na Tabela 19 com suas respectivas atribuições.

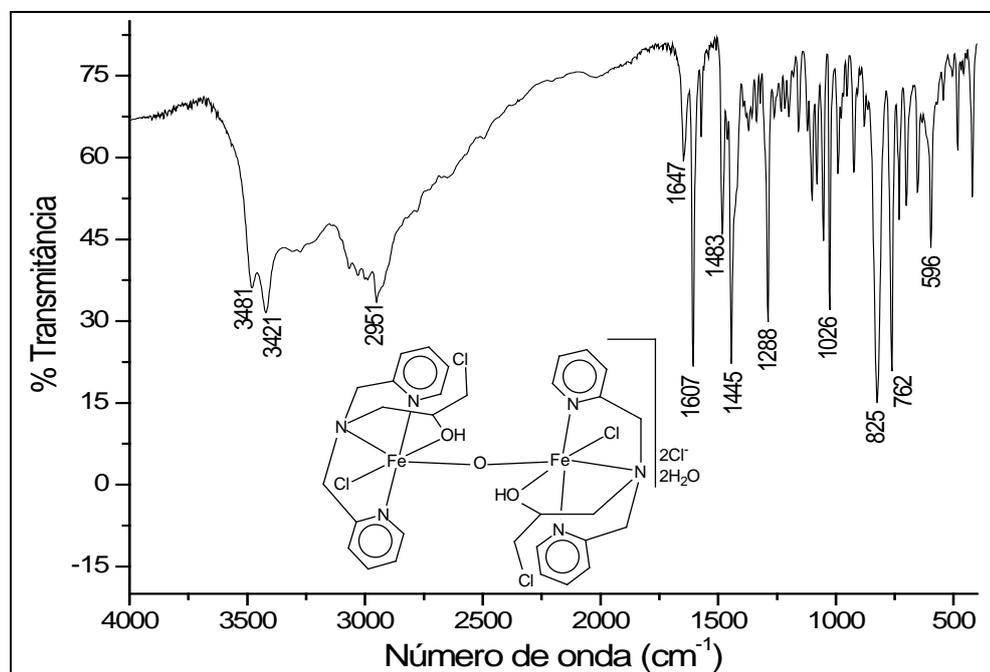


Figura 25. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Tabela 19. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo **(2)** com suas respectivas atribuições

Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
3481, 3421	ν OH	762	γ C-H
1607, 1570, 1483, 1445	ν C=C, C=N	731	β -anel
825	Fe-O-Fe	-----	-----

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (Figura 26) mostra uma banda alargada em 3437 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à função álcool do ligante. Na região entre 1443 e 1607 cm^{-1} verifica-se os modos vibracionais do esqueleto do anel aromático (C=C e C=N), enquanto que a ponte oxo é evidenciada pela banda presente 827 cm^{-1} . A presença do contraíon nitrato é confirmada pela banda em 1385 cm^{-1} (Youngme et al., 2005).

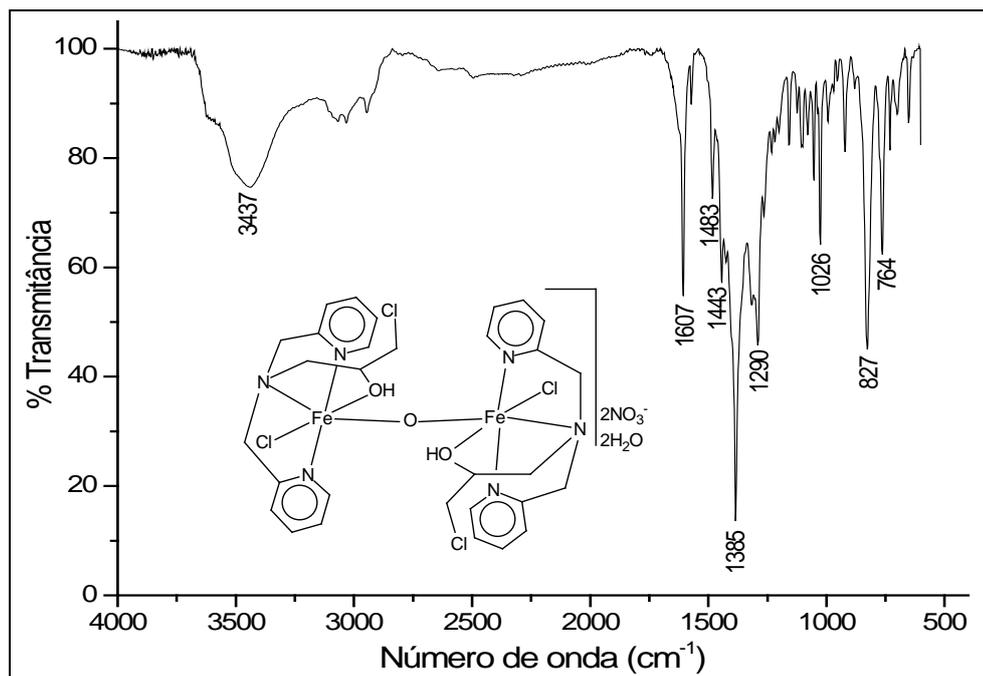


Figura 26. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Tabela 20. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (**3**) com suas respectivas atribuições

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3437	ν OH	827	Fe-O-Fe
1607, 1571, 1483, 1443	ν C=C, C=N	764	γ C-H
1385	ν NO_3	731	β -anel

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ (**4**) confirma a presença do ligante através das bandas presentes entre 1443 e 1609 cm^{-1} , bem como pela banda equivalente às deformações fora do plano das ligações C-H encontrada em 786 cm^{-1} . A presença do grupo álcool do ligante também pode ser evidenciada pela banda alargada em 3433 cm^{-1} . O espectro também apresenta uma banda intensa em 1385 cm^{-1} , a qual é atribuída à presença do contraíon nitrato. Comparando-se o espectro de (**4**) com os demais espectros, observa-se que ele não apresenta a banda na região de 820 cm^{-1} de intensidade similar à banda presente

entre 760 e 780 cm^{-1} . Isto se justifica pela ausência da ponte oxo em **(4)**, o que é esperado para um composto mononuclear.

As principais freqüências vibracionais de **(4)** são mostradas na Tabela 21.

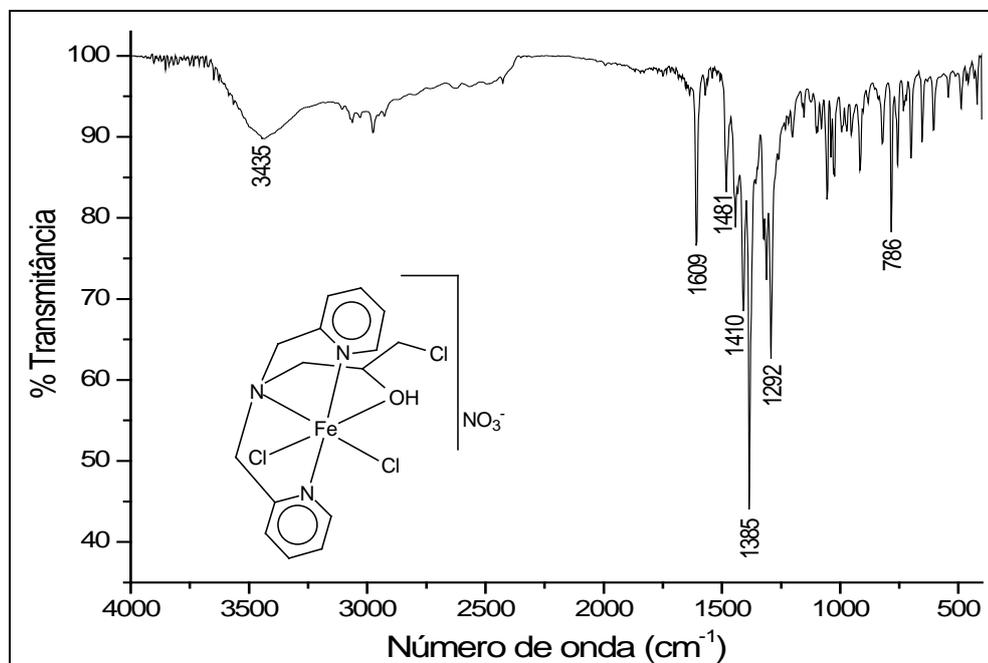


Figura 27. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot\text{NO}_3$ (**4**).

Tabela 21. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo **(4)** com suas respectivas atribuições

Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
3435	ν OH	786	γ C-H
1609, 1570, 1481, 1443	ν C=C, C=N	731	β -anel
1385	ν NO_3	-----	-----

O espectro de infravermelho de $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**), assim como os espectros dos outros complexos, apresenta as bandas referentes aos modos vibracionais do esqueleto do anel, as quais encontram-se presentes entre 1410 e 1607 cm^{-1} . O espectro deste complexo é semelhante ao espectro do complexo **(3)**, apresentando também a banda referente ao contraíon nitrato (1385

cm^{-1}) e a banda alargada (3437 cm^{-1}) atribuída à presença do grupo álcool do ligante, bem como da molécula de CH_3OH presente como solvente de cristalização. A principal diferença entre os espectros de **(4)** e **(5)** é que no último observa-se a presença da banda referente à ponte oxo em 827 cm^{-1} , o que confirma que **(5)** é binuclear e **(4)** mononuclear.

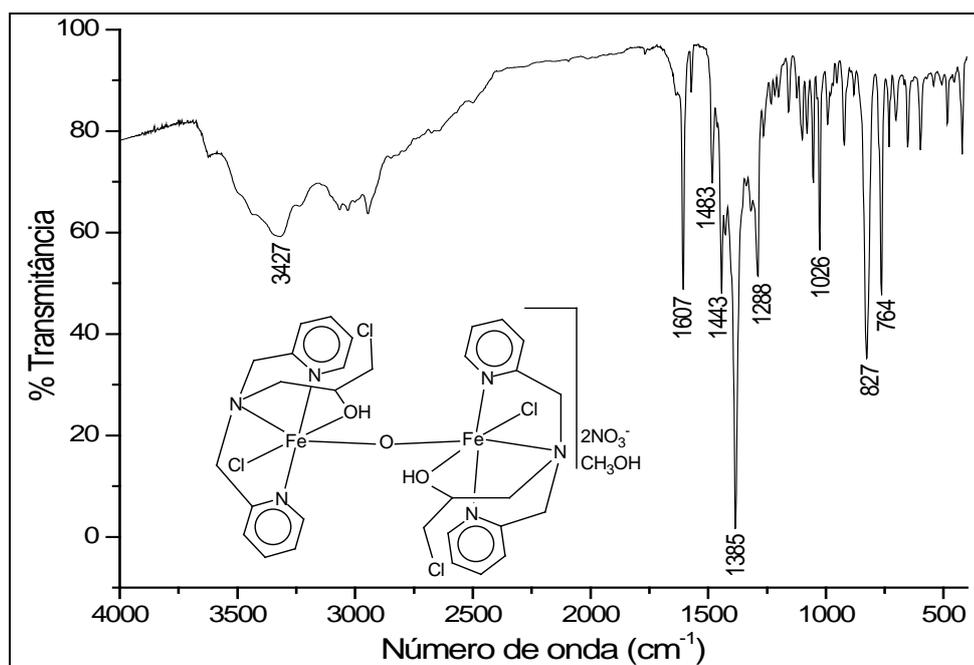


Figura 28. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**.

Tabela 22. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo **(5)** com suas respectivas atribuições

Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
3427	ν OH	827	Fe-O-Fe
1607, 1572, 1483, 1443	ν C=C, C=N	764	γ C-H
1385	ν NO_3	731	β -anel

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** (Figura 29) apresenta as bandas características do esqueleto aromático do ligante entre 1606 a 1444 cm^{-1} além da banda referente às deformações fora do plano das ligações C-H encontrada em 770 cm^{-1} . A banda alargada em 3419 cm^{-1} é atribuída à

presença do grupo álcool do ligante, bem como das moléculas de água presentes como solvente de cristalização. A presença do contraíon perclorato é evidenciada pelas bandas presentes em 1144, 1115, 1086 cm^{-1} (Gao et al., 2005) e, assim como verificado no espectro de **(4)**, não observou-se nenhuma banda intensa na região de 820 cm^{-1} , o que confirma a ausência da ponte oxo, sugerindo que o mesmo é um composto mononuclear.

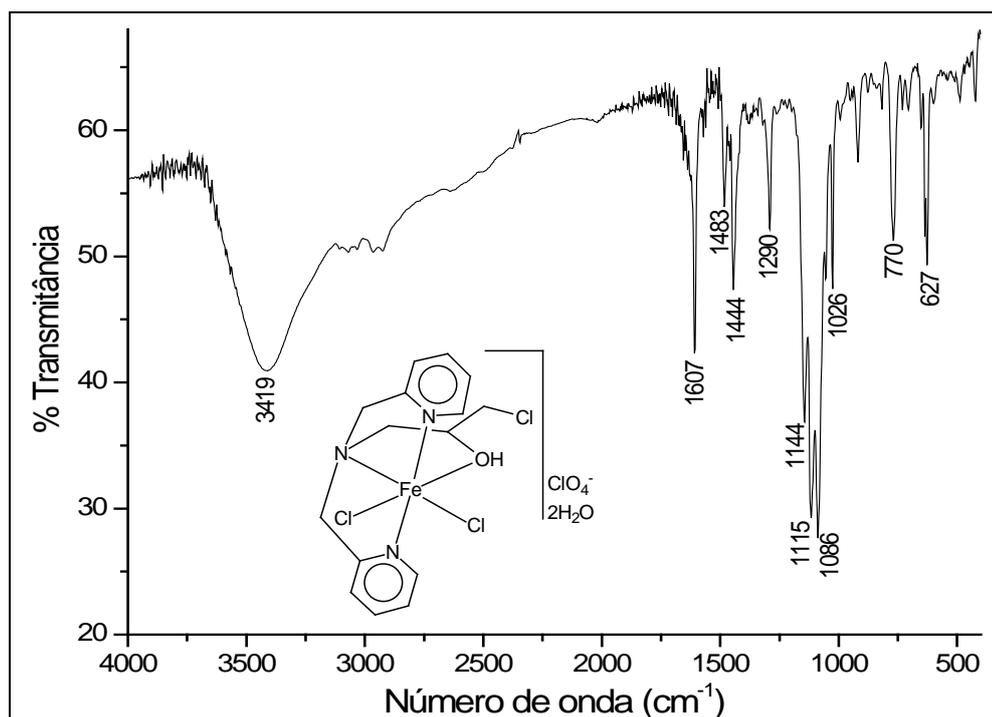


Figura 29. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)**.

Tabela 23. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo **(6)** com suas respectivas atribuições

Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
3419	ν OH	770	γ C-H
1607, 1572, 1483, 1444	ν C=C, C=N	731	β -anel
1144; 1115; 1086	ν ClO_4	-----	-----

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)** confirma a presença do ligante HPCINOL, exibindo as bandas entre 1429 e 1603 cm^{-1} ,

referentes às vibrações C=C e C=N do anel aromático. A presença do grupo álcool do ligante também é evidenciada pela presença de vibrações ν OH presentes em frequências superiores a 3200 cm^{-1} . As bandas equivalentes às deformações fora do plano das ligações C-H e às ligações C-H aromático também reforçam a presença do ligante na estrutura do complexo.

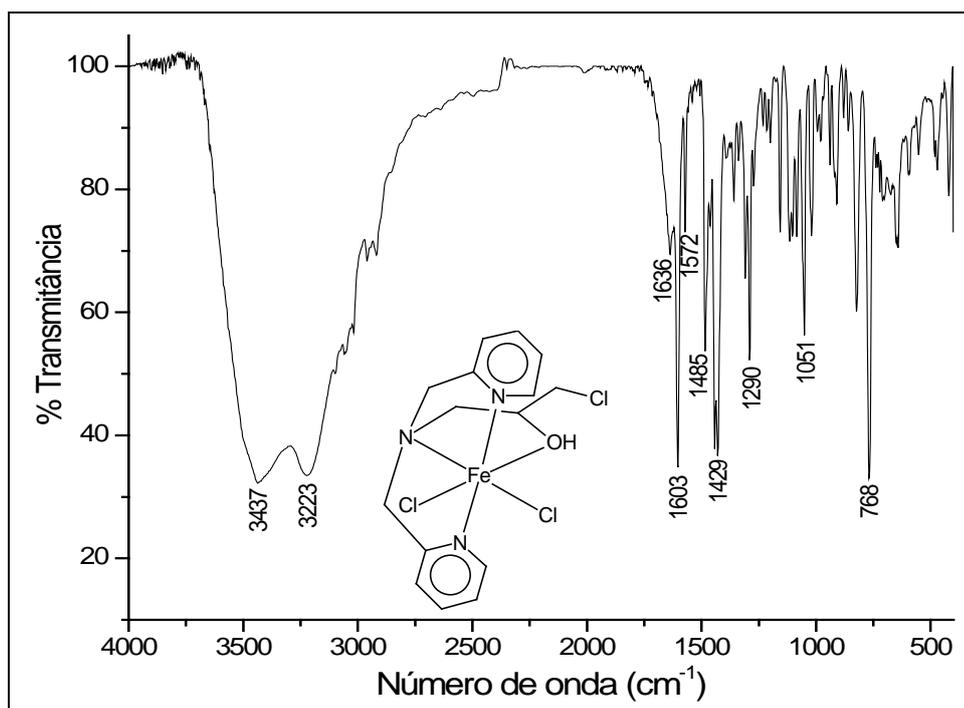


Figura 30. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ (**7**).

Tabela 24. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (**7**) com suas respectivas atribuições

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3437, 3223	ν OH	768	γ C-H
1603, 1572, 1485, 1429	ν C=C, C=N	729	β -anel

4.2.5- Espectroscopia Eletrônica

Os dados da espectroscopia eletrônica dos complexos sintetizados (exceto para o complexo (**3**)) são apresentados na Tabela 25. Espectros eletrônicos não foram obtidos para o complexo (**3**) devido ao baixo rendimento deste complexo,

dificultando a preparação das soluções. Entretanto, devido a similaridade estrutural entre o complexo **(3)** e os complexos **(5)** e **(2)**, propõe-se que **(3)** apresente um espectro eletrônico similar a estes últimos.

Tabela 25. Dados dos espectros eletrônicos para os complexos sintetizados

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
(1)	252	$2,1 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	326	$6,1 \times 10^3$	TCLM O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
	384	$4,0 \times 10^3$	TCLM O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
(2)	254	$2,2 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	345	$6,6 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺ + O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
	420	$3,5 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺ + O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
(4)	253	$1,2 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	299	$5,5 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺
	362	$3,8 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺
(5)	254	$2,2 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	359	$6,3 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺ + O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
(6)	253	$1,3 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	298	$6,0 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺
	364	$4,0 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺
(7)	256	$1,1 \times 10^4$	Intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	348*	$3,4 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺ + O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺
	416*	$1,6 \times 10^3$	TCLM Cl \rightarrow Fe ³⁺ + O _{oxo} \rightarrow Fe ³⁺

* Transições de TC decorrentes de espécies binucleares formadas na solução.

Para complexos de Fe(III), spin alto, as transições eletrônicas d-d são proibidas por Spin (transições que implicam na mudança do número de elétrons

desemparelhados) e por Laporte (transições que envolvem a redistribuição dos elétrons numa mesma subcamada eletrônica). Assim, os valores de coeficiente de extinção molar (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) deveriam apresentar valores de ϵ muito baixos (Huheey et al., 1993). No entanto, os espectros eletrônicos obtidos apresentam valores elevados de ϵ , os quais são decorrentes das transições de transferência de carga que ocorrem nos complexos.

As bandas localizadas em maior energia (252 a 254 nm) nos espectros eletrônicos dos complexos sintetizados são decorrentes de transições de transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, características de compostos apresentando derivados de piridina (Wasser et al., 2004; Mentham et al., 2002). Desta forma, o espectro eletrônico do complexo **(1)** (Figura 31) confirma a presença do ligante HPCINOL na sua estrutura, apresentando absorção em 252 nm. Analisando-se o espectro eletrônico de **(1)** também verifica-se a presença de dois ombros, localizados em 326 e 384 nm. Tais ombros encontram-se relatados na literatura para uma variedade de compostos binucleares de ferro que apresentam a unidade oxo (Marchi-Delapierre et al., 2007; Nagataki et al., 2005; Taktak et al., 2004). Estas transições são decorrentes da transição de transferência de carga ligante-metal (TCLM) permitida $\text{O}^{2-}_{\text{oxo}} \rightarrow \text{Fe(III)}$ (Glerup et al., 1998; Graham et al., 1997). Além das bandas presentes entre 300 e 420 nm, verifica-se na literatura que espectros eletrônicos de muitos compostos binucleares contendo a unidade μ -oxo também apresentam transições na região de 550 a 700 nm, as quais não estão presentes no espectro de **(1)** (Honda et al., 2007; Holz et al., 1993). Transições nesta região também são referentes à transferência de carga ligante-metal $\text{O}_{\text{oxo}} \rightarrow \text{Fe(III)}$. No entanto, estudos mostraram que tais transições são dependentes do ângulo Fe-O-Fe e tendem a desaparecer à medida que o ângulo Fe-O-Fe tende à linearidade (Wilkinson et al., 1994; Norman et al., 1990). Assim, a ausência de bandas nesta região é consistente com o ângulo Fe-O-Fe observado para **(1)**.

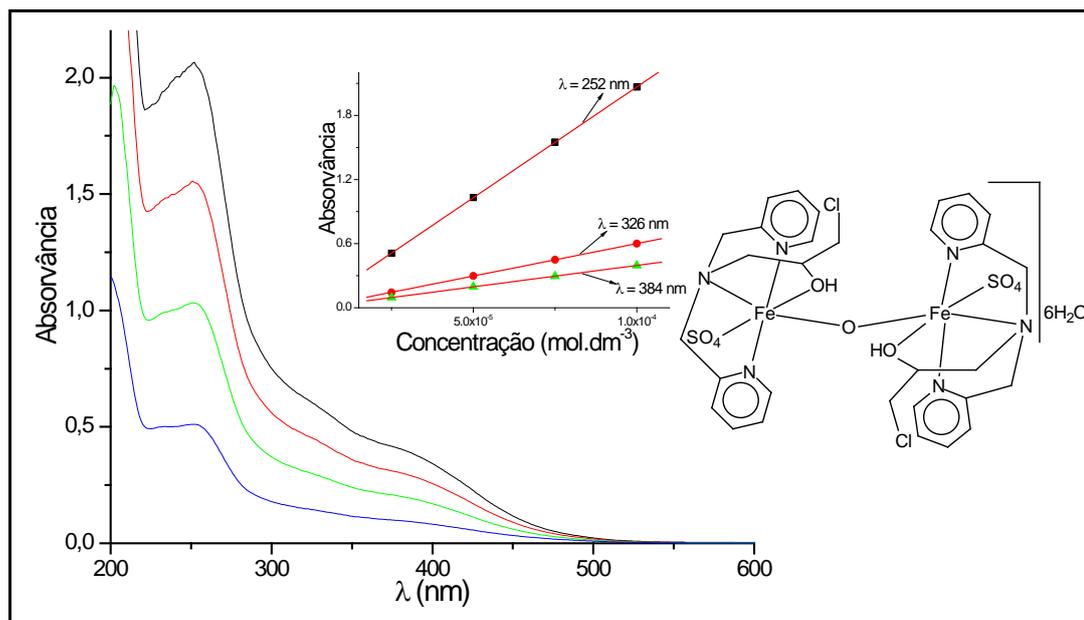


Figura 31. Espectro eletrônico do complexo **(1)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curvas das concentrações vs absorvâncias em 252, 326 e 384 nm.

O espectro eletrônico do complexo **(2)** apresentado na Figura 32 também apresenta a banda de transferência de carga intraligante e sua absorção máxima encontra-se em comprimento de onda muito similar ao observado em **(1)**. No entanto, comparando-se o espectro de **(2)** com o de **(1)**, observa-se que as bandas localizadas em 345 e 420 nm apresentam-se mais definidas e deslocadas batocromicamente quando comparadas com as bandas presentes no espectro eletrônico de **(1)**. No caso do complexo **(2)**, verifica-se a presença de íons cloreto coordenados aos centros de ferro, os quais também são responsáveis por transições TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe(III)}$ (Li et al., 2006; Carvalho et al., 2006-a; Kojima et al., 1993). Desta forma, pode-se sugerir que a sobreposição das transições TCLM $\text{O}_{\text{oxo}} \rightarrow \text{Fe(III)}$ e $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe(III)}$ (presentes em 345 e 420 nm) é responsável pelas diferenças observadas nos espectros eletrônicos de **(1)** e **(2)**.

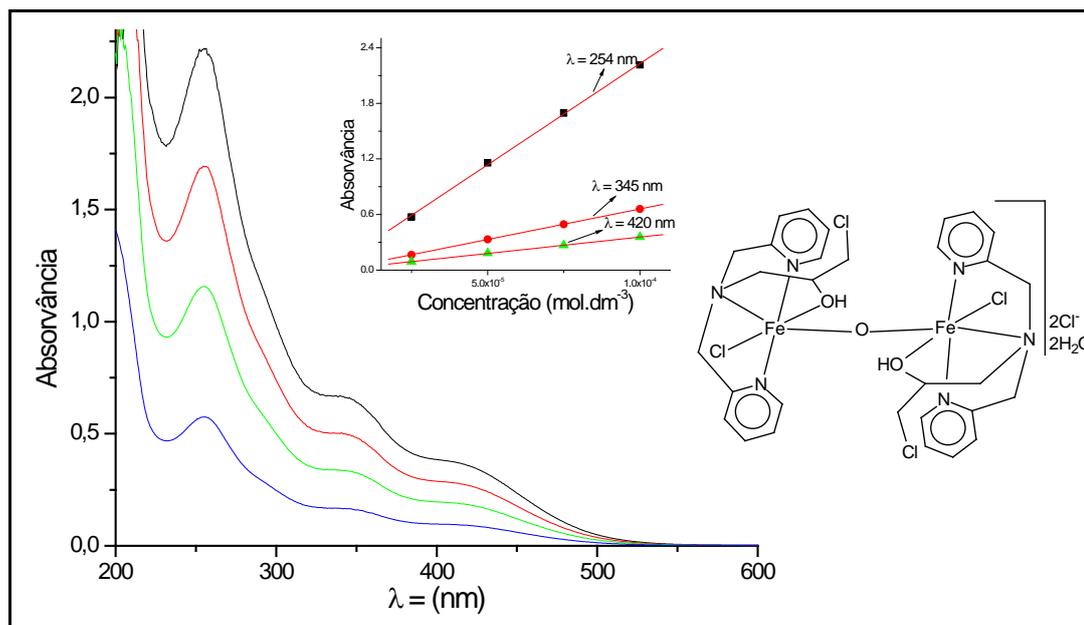


Figura 32. Espectro eletrônico do complexo **(2)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254, 345 e 420 nm.

O espectro eletrônico de **(4)** (Figura 33) é similar ao espectro eletrônico de **(2)**, apresentando a banda referente à transferência de carga intraligante (253 nm) e as bandas atribuídas às transições de transferência de carga Cl → Fe(III) (299 e 362 nm). No entanto, comparando-se o valor de ϵ da TC intraligante do complexo **(4)** ($1,2 \times 10^4$ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) com os valores observados para os complexos **(1)** e **(2)** ($2,1 \times 10^4$ e $2,2 \times 10^4$ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) verifica-se que este é aproximadamente a metade dos valores observados para os complexos binucleares. Isto indica uma redução no número de piridinas presentes na estrutura do complexo **(4)**, confirmando que este é um composto mononuclear e apresenta apenas uma molécula do ligante HPCINOL na sua estrutura. A ausência da transição TCLM O_{oxo} → Fe(III) no complexo **(4)** torna as transições presentes em 299 e 362 nm mais definidas que aquelas observadas no espectro eletrônico de **(2)**, visto que não ocorre nenhuma sobreposição de transições de transferência de carga. Além disso, o espectro de **(4)** encontra-se deslocado hipsocromicamente em relação ao composto **(2)**. Desta forma, pode-se especular que a diferença no máximo de absorção dos dois complexos seja provocada pela presença da ponte oxo no complexo **(2)**, a qual não existe em **(4)**.

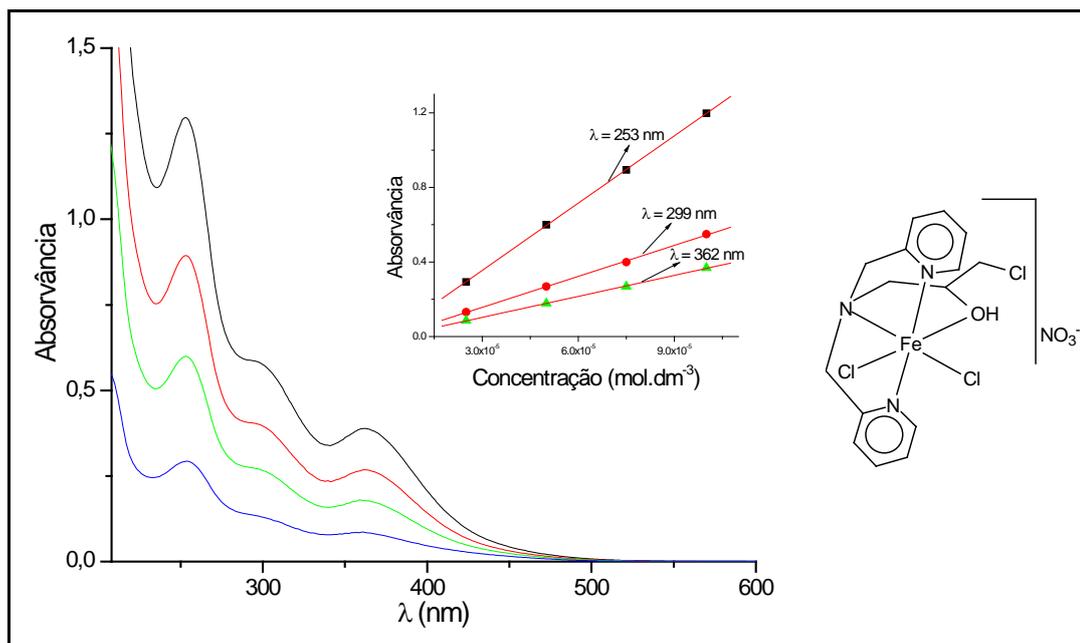


Figura 33. Espectro eletrônico do complexo **(4)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 299 e 362 nm.

A banda de transferência de carga intraligante no espectro eletrônico de **(5)** (Figura 34) apresenta sua absorção máxima em 254 nm, estando próxima das observadas para os complexos anteriores. O valor de ϵ verificado para a TC intraligante deste composto encontra-se na faixa daquelas observadas para os complexos **(1)** e **(2)**, correspondendo a um composto binuclear, contendo duas moléculas do ligante HPCINOL. Comparando-se o espectro de **(5)** com os espectros de **(2)** verifica-se que as bandas referentes às transições de TC $O_{oxo} \rightarrow Fe(III)$ e $Cl \rightarrow Fe^{III}$, estão pouco resolvidas.

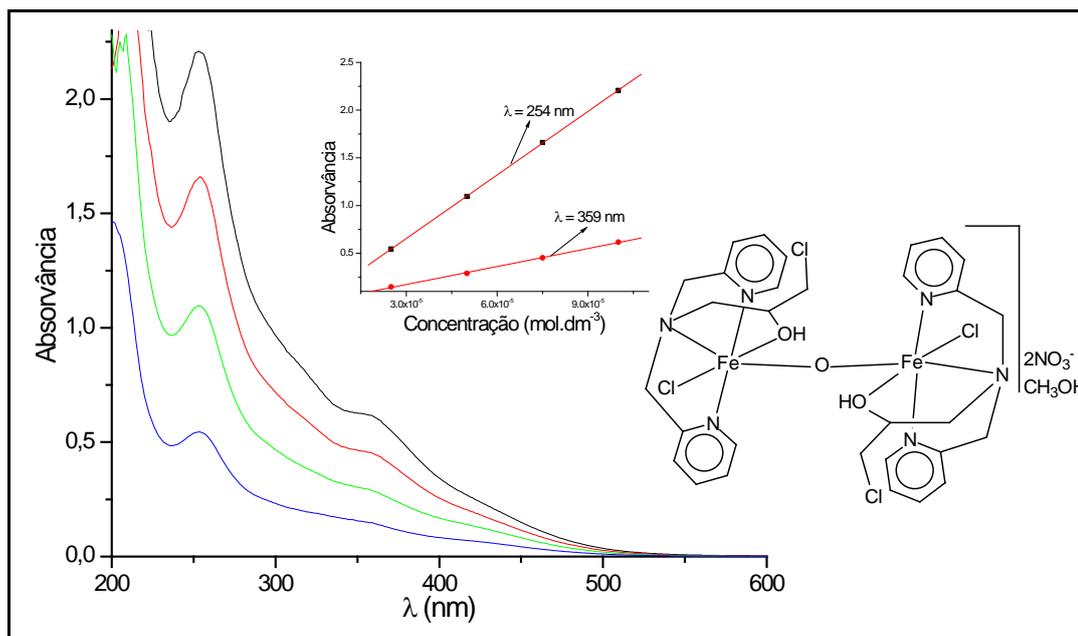


Figura 34. Espectro eletrônico do complexo **(5)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254 e 359 nm.

O composto **(6)** apresenta as três bandas de transição de transferência de carga observadas para o complexo **(4)**, estando estas em comprimentos de onda muito similares (253, 299 e 362 nm para **(4)** e 253, 298 e 364 nm para **(6)**). A presença das bandas de transições de TCLM em comprimentos de onda menores que os observados para os complexos **(2)** e **(5)** reforça a discussão realizada para o complexo **(4)**, onde espera-se, para compostos mononucleares, bandas em maior energia e mais definidas. A similaridade nos espectros de **(4)** e **(6)** reforça a proposta de estrutura realizada para **(6)**, indicando que o ambiente de coordenação para os centros metálicos de ambos os complexos é o mesmo. Além disso, o ϵ ($1,3 \times 10^4$ dm³. mol⁻¹. cm⁻¹) da banda em 253 nm também reforça a proposta de um composto mononuclear, sendo seu valor similar ao apresentado pelo complexo mononuclear **(4)** ($1,2 \times 10^4$ dm³. mol⁻¹. cm⁻¹).

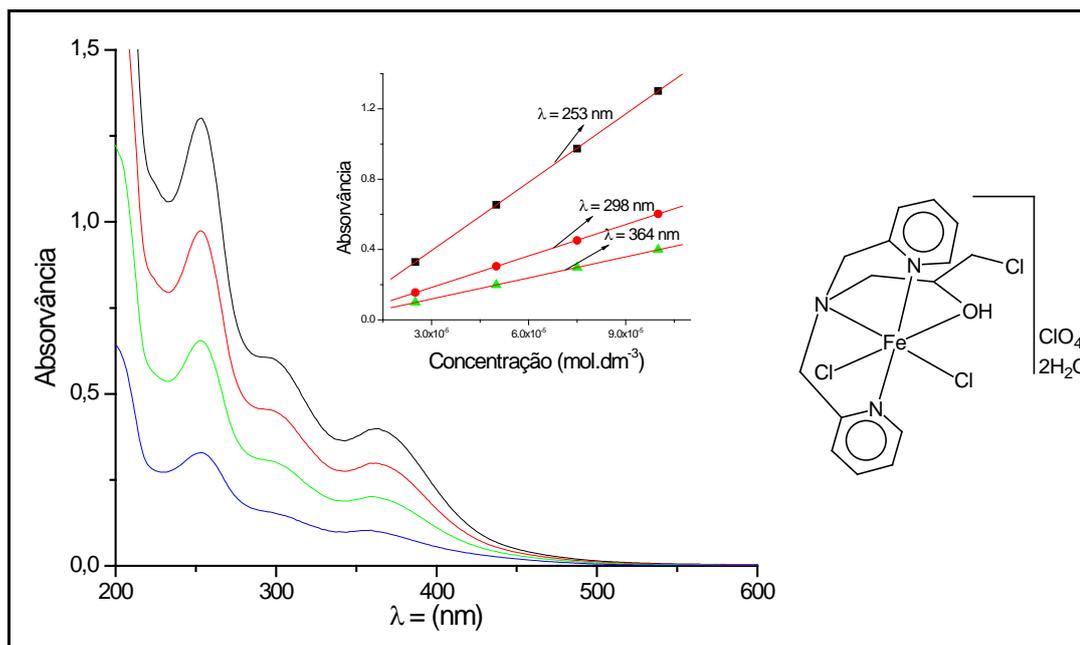


Figura 35. Espectro eletrônico do complexo **(6)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 298 e 364 nm.

O espectro eletrônico do complexo **(7)** (Figura 36) apresenta a banda de transferência de carga intraligante em 256 nm, estando em comprimento de onda similar aos observados para os demais complexos sintetizados. O espectro eletrônico revela também a presença de duas bandas de TC, as quais estão presentes em comprimentos de onda próximos dos observados para os complexos binucleares contendo íons cloreto coordenados. Além disso, verifica-se que estas bandas encontram-se menos definidas que as observadas para os complexos mononucleares, sendo similar às verificadas para os binucleares. Desta forma, a similaridade entre o espectro do complexo **(7)** e os espectros dos complexos binucleares sugere que, em solução, o complexo que é mononuclear de Fe(II) no estado sólido (ver análise elementar e Mössbauer) está sendo oxidado com o tempo, formando uma espécie binuclear com mesmo ambiente de coordenação existentes nos complexos **(2)**, **(3)** e **(5)**. Baseado nesta justificativa, as bandas presentes nestes comprimentos de onda são atribuídas às transições de $\text{TCLM O}_{\text{oxo}} \rightarrow \text{Fe(III)}$ e $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe(III)}$.

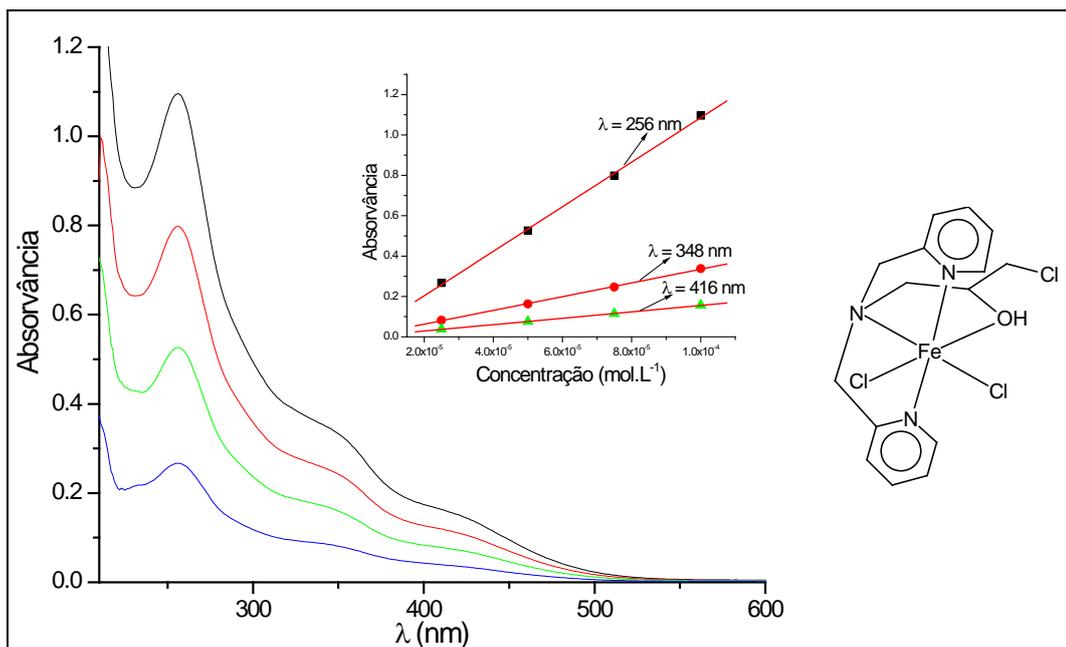


Figura 36. Espectro eletrônico do complexo **(7)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 256, 348 e 416 nm.

4.2.6- Eletroquímica

Os estudos eletroquímicos dos complexos sintetizados foram realizados utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e diferencial de pulso, sendo a última utilizada para obter os valores de $E_{1/2}$ para os complexos que apresentaram seus processos redox sobrepostos ao padrão interno ferroceno. Devido ao baixo rendimento apresentado pelo complexo **(3)**, estudos eletroquímicos não foram realizados para este. Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram obtidos na velocidade de 100 mV.s^{-1} e os voltamogramas de diferencial de pulso na velocidade de 50 mV.s^{-1} . A caracterização eletroquímica do complexo **(1)** foi realizada em dimetilformamida, enquanto que as caracterizações dos demais complexos foram realizadas em acetonitrila.

Os dados dos voltamogramas dos complexos são apresentados na Tabela 26 e os potenciais são dados vs eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

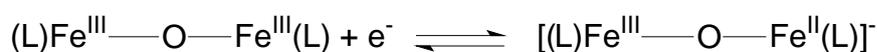
Tabela 26. Resultados dos voltamogramas dos complexos **(1)**, **(2)**, **(4)**, **(5)**, **(6)** e **(7)** obtidos vs ENH

Complexo ^a	$E_{1/2} \text{ 2Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \text{ (V)}$	$E_{1/2} \text{ Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{II}} \text{ (V)}$	$E_{1/2} \text{ Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} \text{ (V)}$
(1)	-0,279	-0,847	-----
(2)	-0,088	-0,477 ^b	-----
(4)	-----	-----	0,312
(5)	-0,188	-0,665	-----
(6)	-----	-----	0,317
(7)	-----	-----	0,292

^a Os voltamogramas do complexo **(1)** foram realizados em DMF, enquanto os demais voltamogramas foram obtidos em acetonitrila.

^b Potencial de pico catódico

O voltamograma cíclico do complexo **(1)** (Figura 37) mostra a presença de dois processos redox, confirmando a presença de um complexo binuclear de ferro. O primeiro processo redox apresenta um potencial de meia onda ($E_{1/2}$) de -0,279 V vs ENH, sendo atribuído à redução de um dos centros de Fe(III), enquanto que o segundo é atribuído à redução do outro centro de Fe(III) e apresenta $E_{1/2}$ de -0,847 V vs ENH. No entanto, durante a oxidação da espécie reduzida, verifica-se a presença de um terceiro processo. Sugere-se que este processo seja decorrente de uma espécie mononuclear formada em solução após a redução da espécie binuclear, conforme já foi relatado na literatura (Costes e Tommasino, 1995). Esta quebra da unidade binuclear durante a medida eletroquímica é ilustrada no esquema abaixo.



Conforme mostrado acima, após a redução do primeiro centro de ferro, forma-se a espécie de valência mista $[(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{SO}_4)]^-$, a qual não é estável. Este resultado pode implicar na clivagem da ligação Fe-O_{oxo}, gerando as espécies $(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{II}}$ e $[(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}]^-$, o qual pode reagir com moléculas de água

residuais. A oxidação da espécie mononuclear $(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{II}}$ por sua vez, leva à formação do complexo binuclear inicial. Por outro lado, a espécie $(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ formada pode então ser reduzida à $[(\text{SO}_4)(\text{L})\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}]^-$. Desta forma, a redução desta espécie mononuclear justifica o aparecimento de um terceiro processo de oxidação, além de justificar a baixa reversibilidade dos processos redox, a qual é decorrente da diminuição das espécies binucleares após estas sofrerem redução.

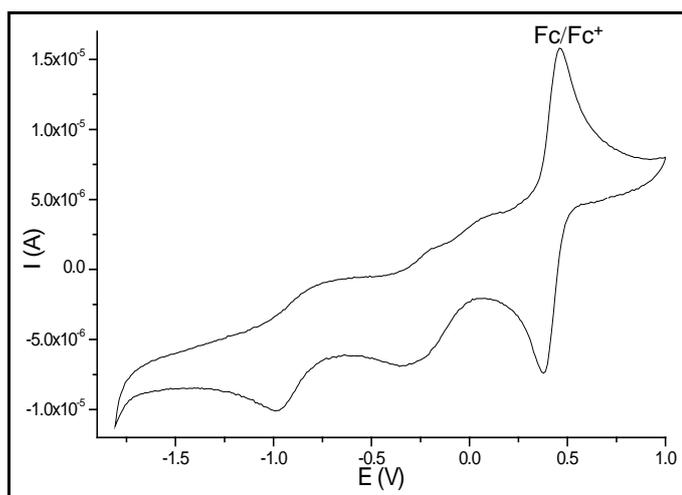


Figura 37. Voltamograma cíclico do complexo **(1)** com o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

O voltamograma cíclico do complexo **(2)** (Figura 38-A) mostra a presença de três processos redox, sendo que para um composto binuclear são esperados apenas dois processos. Isto pode ser explicado pelo mesmo raciocínio apresentado para o complexo **(1)**, onde a redução de um dos centros de ferro leva à formação de uma espécie de valência mista não estável, a qual gera uma espécie mononuclear. Entretanto, comparando-se os estudos eletroquímicos dos complexos **(1)** e **(2)**, verifica-se que o voltamograma cíclico de **(2)** apresenta o processo redox referente à espécie mononuclear com intensidade bastante superior ao do complexo **(1)**. Isto indica que a formação da espécie mononuclear é mais favorecida no complexo **(2)**. Costes e Tommasino (1995) realizaram uma série de estudos eletroquímicos, nos quais eles verificaram que a adição de íons Cl^- em soluções contendo complexos binucleares de ferro com ponte oxo favorece a formação de complexos mononucleares, quando um dos centros de ferro é reduzido. Com base nos

resultados obtidos por Costes e Tommasino, o comportamento eletroquímico do complexo **(2)** está em concordância com o esperado, visto que este apresenta íons cloreto em sua estrutura, os quais não estão presentes em **(1)**.

A presença dos outros processos redox (potenciais mais negativos) são referentes às reduções dos dois centros de ferro do complexo binuclear. Desta maneira, resultados eletroquímicos do complexo **(2)** são consistentes com a estrutura observada para este complexo, estando de acordo com resultados observados na literatura para complexos similares.

O processo redox referente ao ferroceno é muito próximo daquele atribuído à espécie mononuclear, encobrindo o mesmo no voltamograma cíclico do composto. Assim, por motivo de clareza, o voltamograma cíclico do complexo **(2)** não apresenta o padrão interno, sendo este apresentado na análise de diferencial de pulso (Figura 38-B).

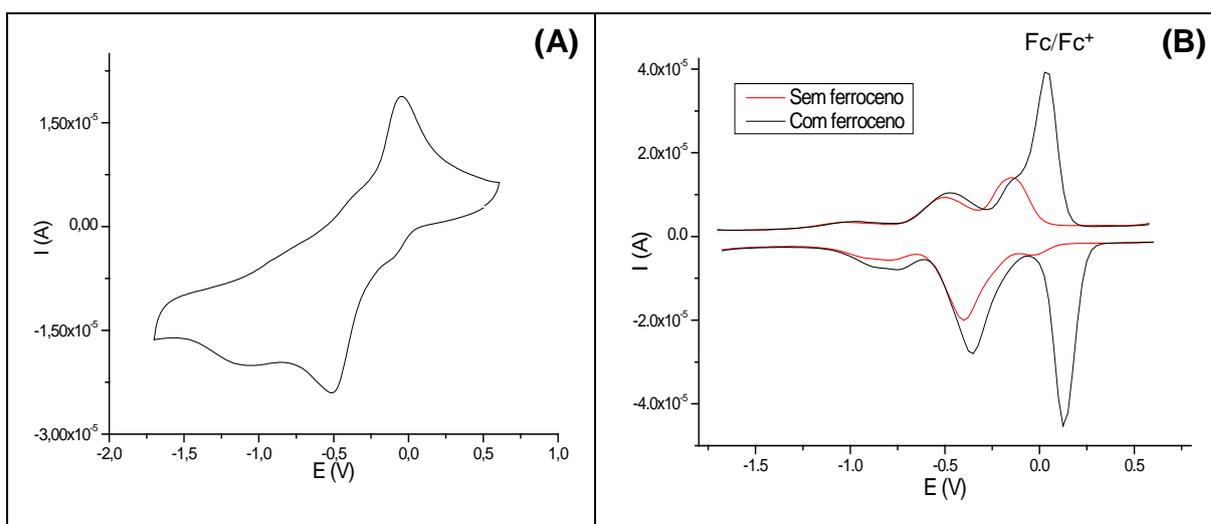


Figura 38. Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(2)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol. dm^{-3} ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(A)** e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(B)**.

O voltamograma cíclico do complexo **(4)** (Figura 39-A) difere-se dos voltamogramas dos complexos anteriores, apresentando apenas um processo redox intenso, o que é esperado para complexos mononucleares. A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) é de 138 mV, indicando que trata-se de

um processo redox *quasi* reversível (Rodriguez et al., 1996; Kissinger e Heineman, 1984).

O voltamograma diferencial de pulso na presença de ferroceno é apresentado na Figura 39-B, o qual revelou um valor de $E_{1/2}$ para **(4)** de 0,312 V vs ENH.

Além do processo redox referente ao complexo **(4)**, o voltamograma cíclico apresenta um segundo processo redox de intensidade bastante inferior. Uma vez que a amostra do complexo é cristalina e o resultado de análise elementar obtido da mesma confirmou a estrutura molecular obtida pelo raios X, espera-se que este processo não seja referente a impurezas do composto. Assim, tal processo redox pode ser atribuído a uma segunda espécie em equilíbrio originada da substituição de íons cloreto por moléculas de solvente na estrutura do composto. Uma segunda justificativa é a formação de uma espécie binuclear de ferro em solução.

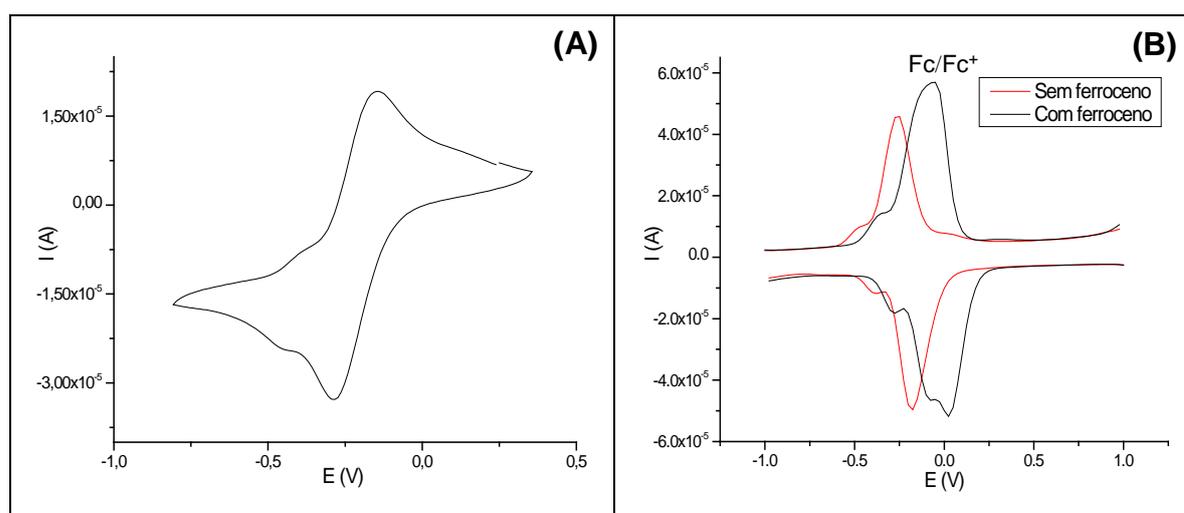


Figura 39. Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(4)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol. dm^{-3} ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(A)** e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(B)**.

O voltamograma cíclico do complexo **(5)** (Figura 40) apresenta um processo *quasi*-reversível em 125 V vs ENH atribuído à presença da espécie mononuclear formada após a redução de um dos centros metálicos. No entanto, durante o processo de redução do segundo centro de ferro do complexo binuclear, observa-se a presença de dois processos, enquanto que apenas um era esperado. Este

comportamento já foi observado na literatura para um composto binuclear similar (composto $[(\text{trispicMeen})\text{ClFeOFeCl}(\text{trispicMeen})]\text{Cl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7$), o qual também era unido por uma ponte oxo e possuía íons cloretos coordenados ao metal (Nivorozhkin et al., 1997). Para justificar a presença dos dois processos, Nivorozhkin realizou um estudo eletroquímico adicionando-se cloreto de tetrabutylamônio à solução. Desta forma, ele observou que um dos processos desapareceu, enquanto que o outro aumentou de intensidade e, assim, atribuiu a presença do processo excedente como sendo referente a uma espécie pentacoordenada ou contendo moléculas de solvente coordenadas ao centro metálico.

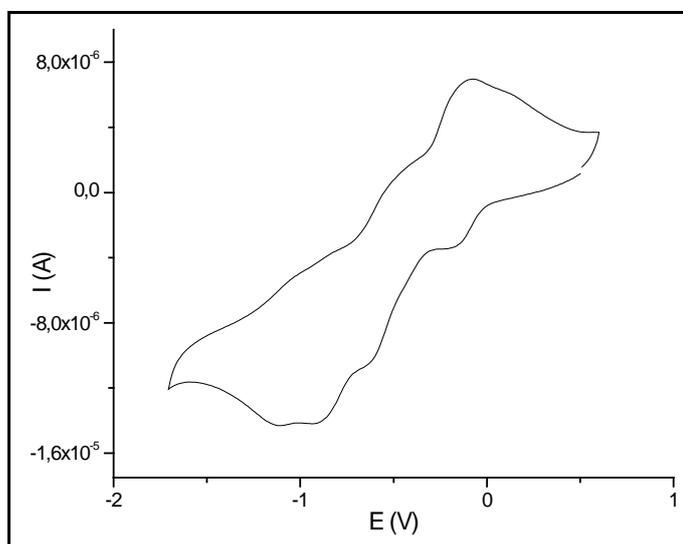


Figura 40. Voltamograma cíclico do complexo **(5)** sem o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

Um estudo similar para o complexo **(5)** foi realizado através da adição gradativa de cloreto de tetraetilamônio à solução. Isto resultou em um voltamograma cíclico com o mesmo comportamento apresentado pelo complexo **(2)**, onde observa-se apenas dois processos de redução relacionados com os centros de ferro binucleares (Figura 41-A). A partir do resultado obtido, pode-se propor com base na literatura (Nivorozhkin et al., 1997), que a presença destes dois processos é decorrente de espécies binucleares similares, onde a diferença entre eles está no número de íons cloreto coordenados aos centros de ferro.

A utilização do ferroceno como padrão interno é apresentada no voltamograma de diferencial de pulso (Figura 41-B), uma vez que tal processo apresenta-se em 0,400 V vs ENH, encobrindo o processo redox atribuído à espécie mononuclear, conforme verificado para os complexos **(2)** e **(4)**.

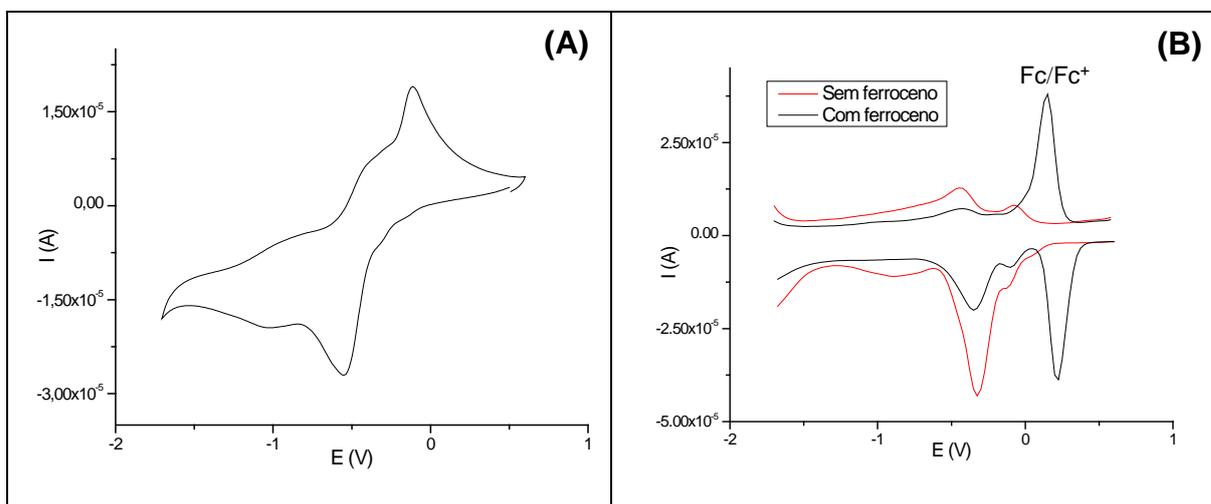


Figura 41. Voltamograma cíclico com adição de cloreto de tetraetilamônio **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(5)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eleto: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol. dm^{-3} ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(A)** e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(B)**.

O voltamograma cíclico do complexo **(6)** (Figura 42-A) é similar ao apresentado pelo complexo **(4)**, o qual também apresenta um processo redox *quasi* reversível com um $\Delta E_p = 100$ mV. Além deste processo, é observado um segundo processo redox de intensidade inferior. Apesar deste complexo não ser cristalino, tal processo não é atribuído a impurezas devido ao resultado da análise elementar que mostrou tratar-se de um composto puro. Além disso, os complexos **(4)** e **(6)** apresentam o mesmo ambiente de coordenação do centro metálico, sugerindo que o mesmo comportamento eletroquímico ocorra. Assim, a presença de um segundo processo redox de intensidade baixa pode ser justificada pelos mesmos argumentos utilizados para o complexo **(4)**.

Da mesma forma que observado em **(4)**, o processo redox do complexo **(6)** é encoberto pelo processo redox do ferroceno e, por este motivo, o padrão interno é apresentado apenas no voltamograma de diferencial de pulso (Figura 42-B). O valor de $E_{1/2}$ para **(6)** também está próximo do valor observado em **(4)** (0,312 V), sendo igual a 0,317 V, o que reforça a similaridade estrutural entre eles.

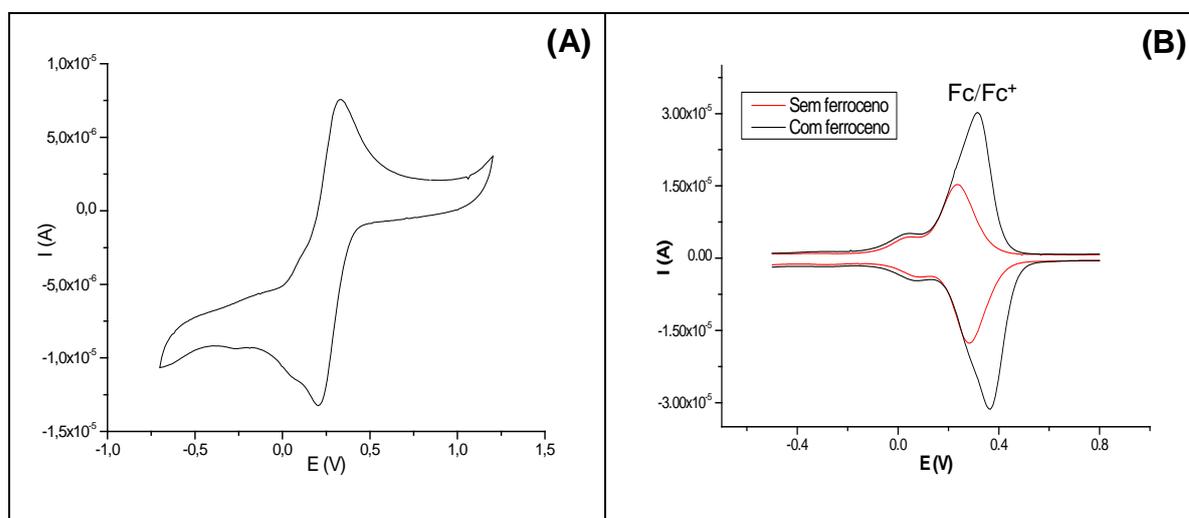


Figura 42. Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(6)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol. dm^{-3} ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(A)** e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(B)**.

O voltamograma cíclico do complexo **(7)** apresentou um processo redox *quasi* reversível com ΔE_p de 100 mV referente ao par redox Fe(III)/Fe(II). Este processo redox encontra-se em 292 mV vs ENH e é atribuído à espécie mononuclear proposta. No entanto, observa-se também a presença de um segundo processo redox em potencial mais negativo. A presença de espécies de Fe(III) observadas pela espectroscopia Mössbauer não justifica a presença de um composto mononuclear de Fe(III), visto que tal espécie apresentaria o mesmo par redox Fe(III)/Fe(II) da espécie de ferro(II), fazendo com que os processos apresentem-se no mesmo potencial. Desta forma, a presença do segundo processo redox é atribuída a espécies binucleares de ferro, as quais são formadas durante a oxidação das espécies mononucleares de Fe(II), conforme mencionado para os complexos mononucleares **(4)** e **(6)**.

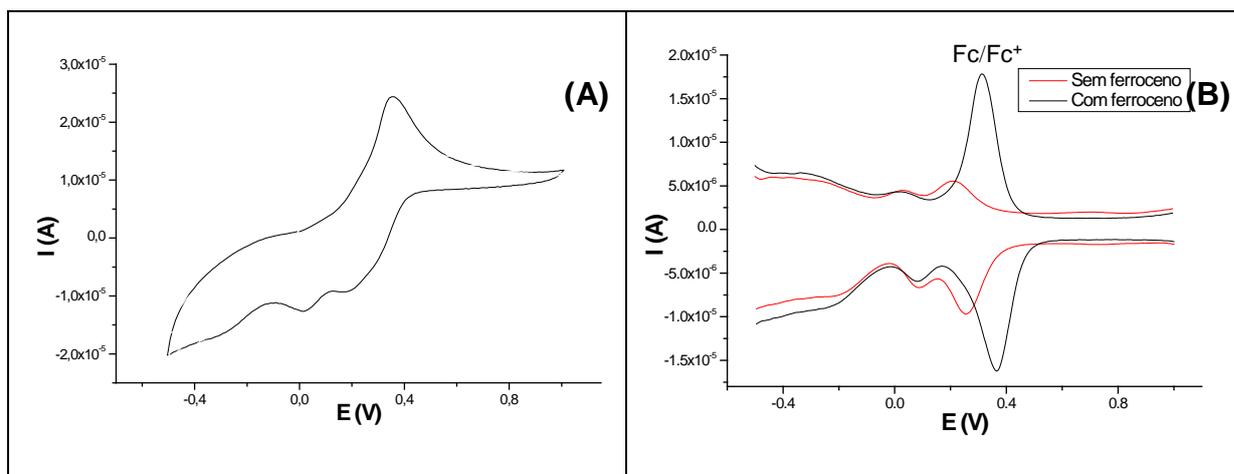


Figura 43. Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(7)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol. dm^{-3} ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(A)** e 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em **(B)**.

4.2.7- Espectroscopia Mössbauer

Os dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos estudados são apresentados na Tabela 27, sendo que os mesmos foram obtidos a temperatura de 298 K.

Tabela 27. Resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer para os complexos estudados

Complexo	Ambiente de Coordenação	δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	ΔE_q ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,34	1,67
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2]\cdot \text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})$	0,32	0,98
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})$	0,32	0,97
$[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{NO}_3$ (4)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{OCl}_2)$	0,28	0,69
$[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (5)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})$	0,32	0,98
$[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{OCl}_2)$	0,30	0,52
	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3\text{OCl}_2)$ (75%)	0,99	2,37
$[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ (7)	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{OCl}_2)$	0,30	0,52
	(25%)		

Os espectros Mössbauer dos complexos estudados, exceto o espectro do complexo **(7)**, se caracterizam por apresentarem um único dubleto, o que indica que o ferro está em um ambiente eletrônico esfericamente assimétrico. Estes resultados estão de acordo com as estruturas propostas para os complexos, visto que os ambientes de coordenação dos centros de ferro são compostos por átomos diferentes (nitrogênio, oxigênio e cloro).

O dubleto observado no espectro do complexo **(1)** (Figura 44) é praticamente simétrico com linhas finas. Os parâmetros obtidos para este complexo concordam com a presença de Fe(III) spin alto ($\delta = 0,34 \text{ mm.s}^{-1}$; $\Delta E_q = 1,67 \text{ mm.s}^{-1}$) (Carvalho et al., 2006-a). A presença do dubleto revela que este composto apresenta uma geometria octaédrica distorcida, onde o valor de ΔE_q revela a presença de um composto binuclear de Fe(III), o que está de acordo com o observado na análise de raios X.

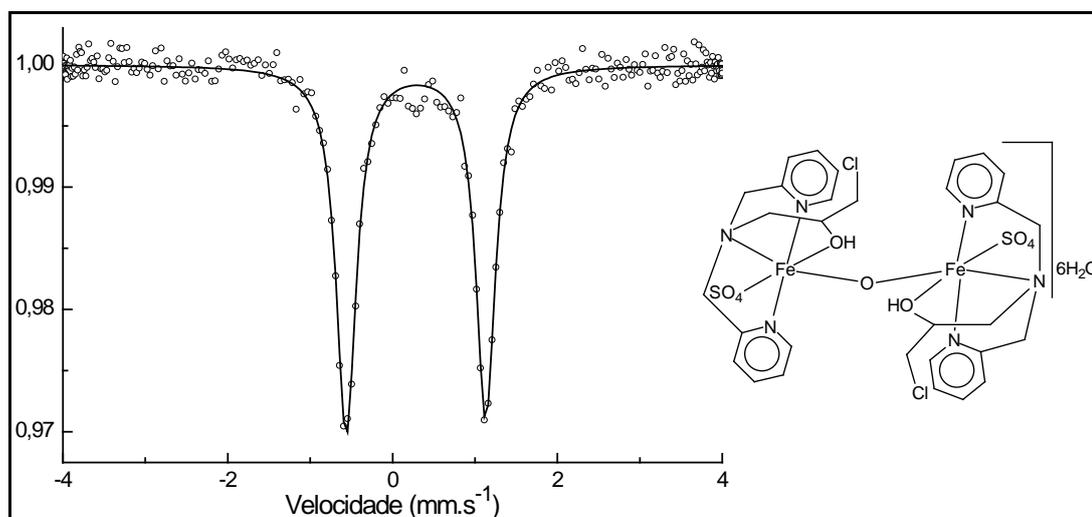


Figura 44. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)** obtido a 298 K.

O espectro Mössbauer do complexo **(2)** (Figura 45) é similar ao do complexo **(1)**, apresentando um dubleto quase simétrico com linhas finas. Os parâmetros Mössbauer deste complexo também concordam com uma espécie de Fe(III) spin alto, a qual possui uma geometria octaédrica distorcida. No entanto, um valor de desdobramento quadrupolar menor em **(2)** do que em **(1)** indica que o ambiente de coordenação dos centros de Fe(III) são menos distorcidos quando estes estão

coordenados aos íons cloreto no lugar dos íons sulfato. A pequena mudança no valor do deslocamento isomérico de **(2)** quando comparado ao de **(1)** mostra que a troca dos íons sulfato em **(1)** pelos íons cloreto em **(2)** alterou a densidade eletrônica no núcleo de ferro. Isto está em concordância com os resultados de eletroquímica, onde verificou-se que a troca de íons sulfato por íons cloreto provocou alterações significativas nos potenciais redox dos centros de ferro.

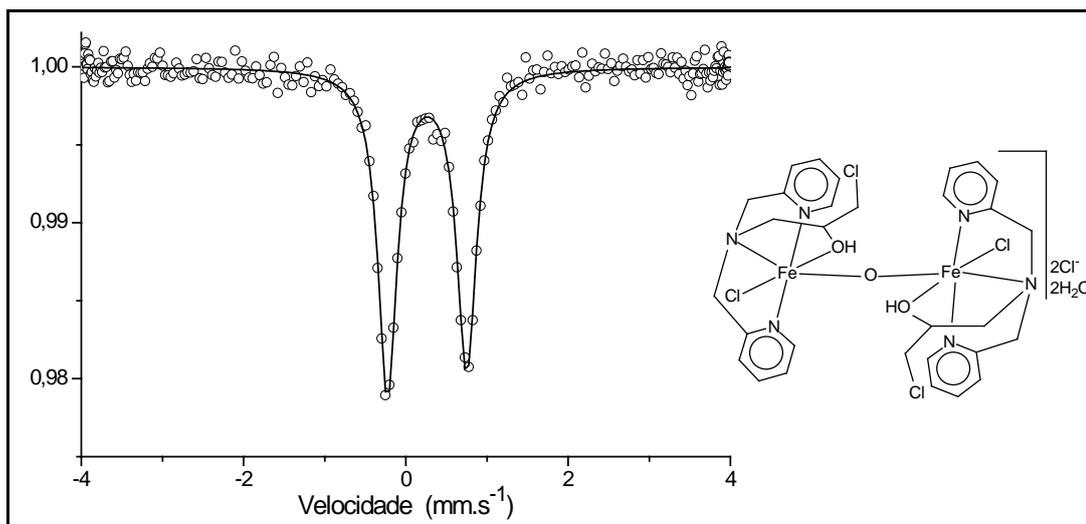


Figura 45. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)** obtido a 298 K.

O espectro Mössbauer do complexo **(3)** (Figura 46) apresenta um comportamento similar ao observado nos espectros de **(1)** e **(2)**, com o dubleto de linhas finas e quase simétrico, apresentando parâmetros de Fe(III) spin alto ($\delta = 0,32 \text{ mm.s}^{-1}$; $\Delta E_q = 0,97 \text{ mm.s}^{-1}$). Comparando-se os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar do complexo **(3)** com os do complexo **(2)**, verifica-se que há apenas um decréscimo de $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ no valor de ΔE_q . Isto indica que a densidade eletrônica no núcleo de ferro não varia de um composto para o outro e que a distorção sofrida pelos centros de ferro em ambos os compostos é a mesma. Assim, estes valores estão de acordo com o observado na análise cristalográfica, onde os centros de ferro de ambos os compostos apresentam o mesmo ambiente de coordenação.

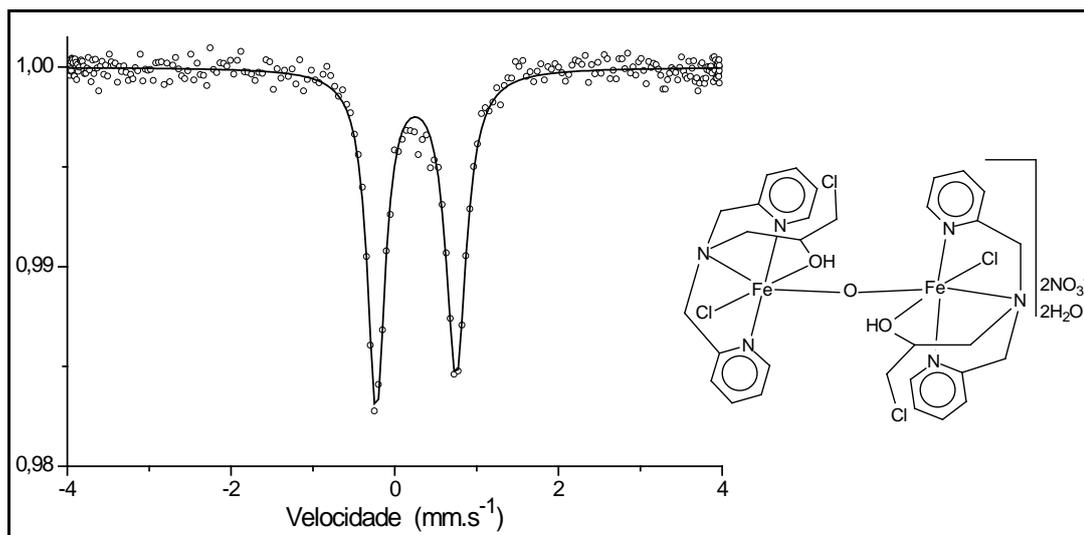


Figura 46. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) obtido a 298 K.

O espectro Mössbauer de (**4**) (Figura 47) apresenta um comportamento diferente dos observados nos espectros dos complexos (**1**), (**2**) e (**3**) com um dubleto assimétrico e linhas ligeiramente mais largas. Os parâmetros obtidos do espectro de (**4**) são característicos de espécie Fe(III) spin alto. O considerável decréscimo no valor do desdobramento quadrupolar de (**4**), quando comparado aos complexos anteriores, é justificado pelo fato do composto ser mononuclear, conforme observado por difração de raios X e pela análise eletroquímica. O valor do deslocamento isomérico do complexo (**4**) também é ligeiramente menor que o observado nos compostos binucleares (**1**), (**2**) e (**3**), sendo similar ao observado na literatura (Carvalho et al., 2006-a).

A observação de um único dubleto no espectro Mössbauer sugere que o composto está puro, o que concorda com a análise elementar e o raios X. Este resultado reforça a discussão dos resultados eletroquímicos deste complexo, onde o aparecimento de um segundo processo redox não foi atribuído a impurezas.

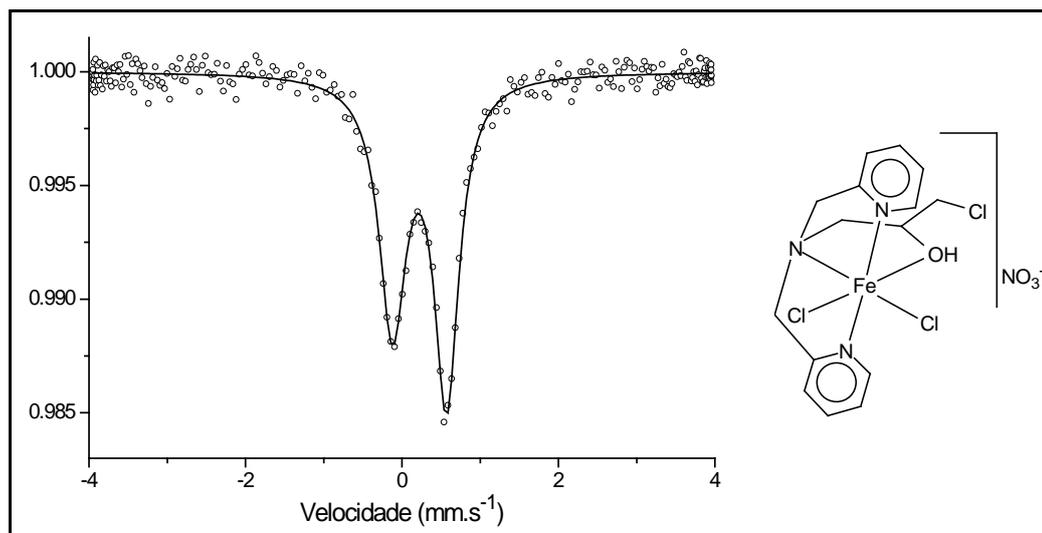


Figura 47. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot\text{NO}_3$ (**4**) obtido a 298 K.

O dubleto observado no espectro Mössbauer do complexo (**5**) (Figura 48) é similar ao do complexo (**4**), sendo assimétrico com linhas finas. Os parâmetros obtidos concordam com uma espécie binuclear Fe(III) spin alto e são iguais àqueles observados para o complexo (**2**), concordando com a análise cristalográfica, a qual revela que o ambiente de coordenação dos centros metálicos em ambos os complexos é o mesmo.

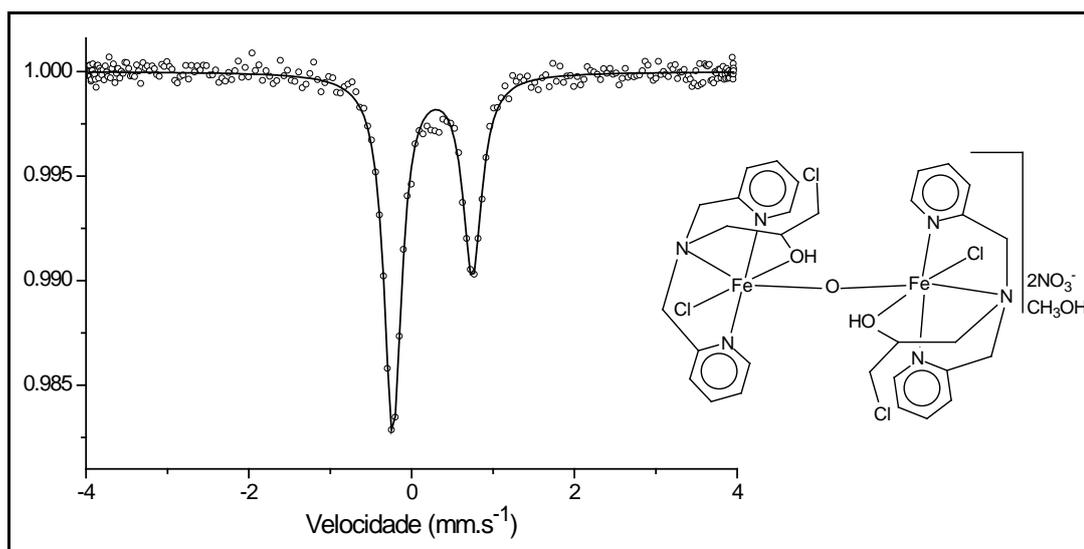


Figura 48. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) obtido a 298 K.

O espectro Mössbauer de **(6)** (Figura 49) apresenta um dubleto com linhas largas, cujos parâmetros ($\delta = 0,30 \text{ mm.s}^{-1}$; $\Delta E_q = 0,52 \text{ mm.s}^{-1}$) concordam com uma espécie Fe(III) spin alto. O baixo valor de desdobramento quadrupolar indica que este é um composto mononuclear, assim como observado em **(4)**.

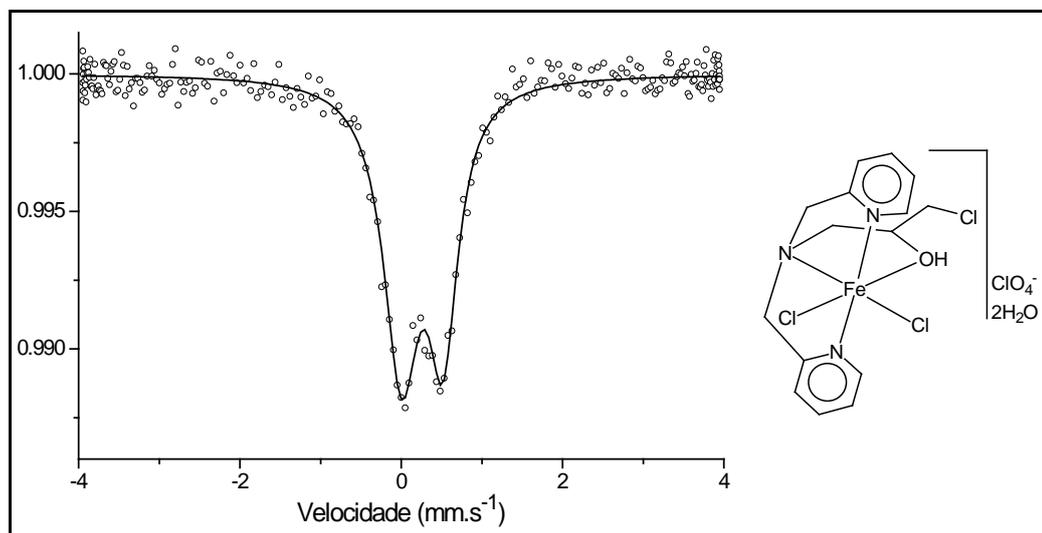


Figura 49. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** obtido a 298 K.

A discussão dos resultados eletroquímicos do complexo **(6)** também é reforçada pelo seu espectro Mössbauer, o qual confirma a pureza do composto através do aparecimento de apenas um dubleto.

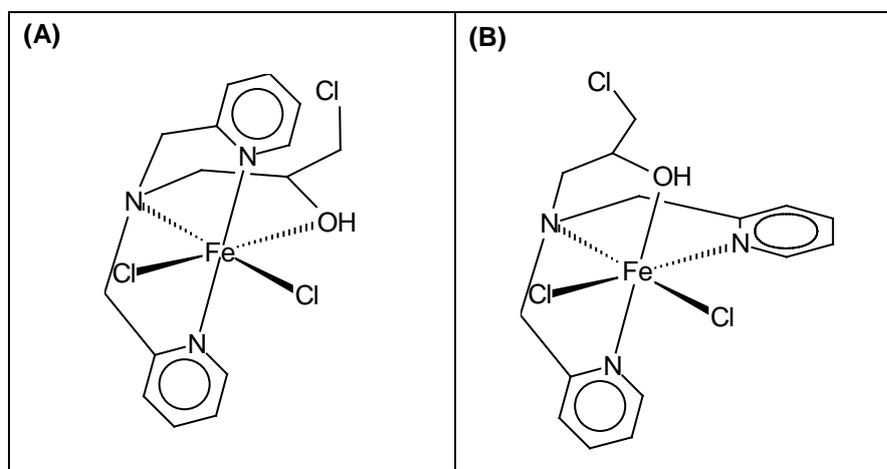


Figura 50. Representação dos diferentes tipos de coordenação do ligante ao centro metálico: **(A)** coordenação meridional e **(B)** coordenação facial.

Tendo em vista que diversas análises indicam que o ambiente de coordenação do composto **(6)** é igual ao do composto **(4)**, seria esperado que os parâmetros Mössbauer de ambos os compostos fossem iguais. Entretanto, a espectrometria Mössbauer revelou valores de deslocamento isomérico de desdobramento quadrupolar diferentes.

Considerando que o modo de coordenação do complexo **(4)** apresenta seus nitrogênios amínico e piridínicos coordenados meridionalmente (conforme verificado pela difração de raios X), o ambiente de coordenação do seu centro metálico pode ser representado pela Figura 50-A. Desta forma, o complexo **(6)** pode possuir um ambiente de coordenação similar ao apresentado pela Figura 50-B, onde seus nitrogênios amínico e piridínicos apresentam-se coordenados facialmente ao centro metálico. Isto poderia justificar a diminuição nos valores dos parâmetros Mössbauer deste complexo quando comparado com o complexo **(4)**. Uma coordenação similar à proposta para o complexo **(6)** é observada no complexo $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (Carvalho et al., 2006-b), o qual apresentou um valor de desdobramento quadrupolar ($0,57 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) muito próximo do observado para o complexo **(6)**.

Outra justificativa para a diminuição dos valores dos parâmetros Mössbauer do complexo **(6)** é a possibilidade de estar ocorrendo uma interação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo álcool do ligante e um oxigênio proveniente do contraíon perclorato (Figura 51). Esta interação faria com que ocorresse uma variação na densidade eletrônica distribuída sobre o núcleo de ferro do complexo **(6)** em relação ao complexo **(4)**, resultando em uma diferença nos valores dos seus parâmetros.

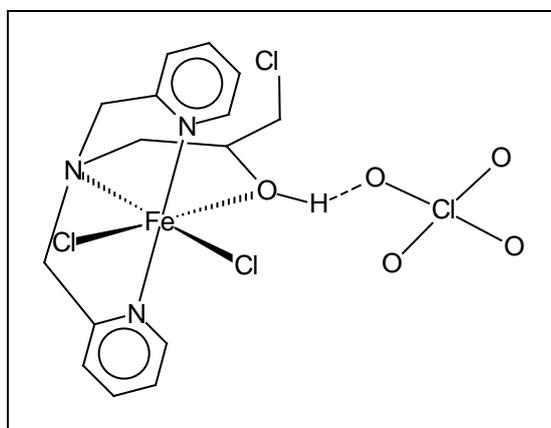


Figura 51. Esquema representando a possível interação de hidrogênio entre o complexo **(6)** e seu contraíon perclorato.

O complexo **(7)** apresenta um espectro Mössbauer diferente dos espectros observados para os complexos anteriores, revelando a presença de dois dupletos (Figura 52). O duplete de maior intensidade (75 %) é atribuído ao composto mononuclear $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$, onde os parâmetros Mössbauer obtidos para este duplete concordam com um composto de Fe(II) spin alto. A presença do segundo duplete de menor intensidade (25 %) é atribuída à presença de impurezas. Tentativas de purificar o complexo não foram bem sucedidas e uma explicação plausível para a presença de tal impureza é considerar que processos de oxidação do centro de Fe(II) estejam ocorrendo com o passar do tempo. Esta justificativa está de acordo com os parâmetros observados para o duplete, o qual apresenta $\delta = 0,30 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\Delta E_q = 0,52 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo estes valores característicos de compostos contendo Fe(III) spin alto.

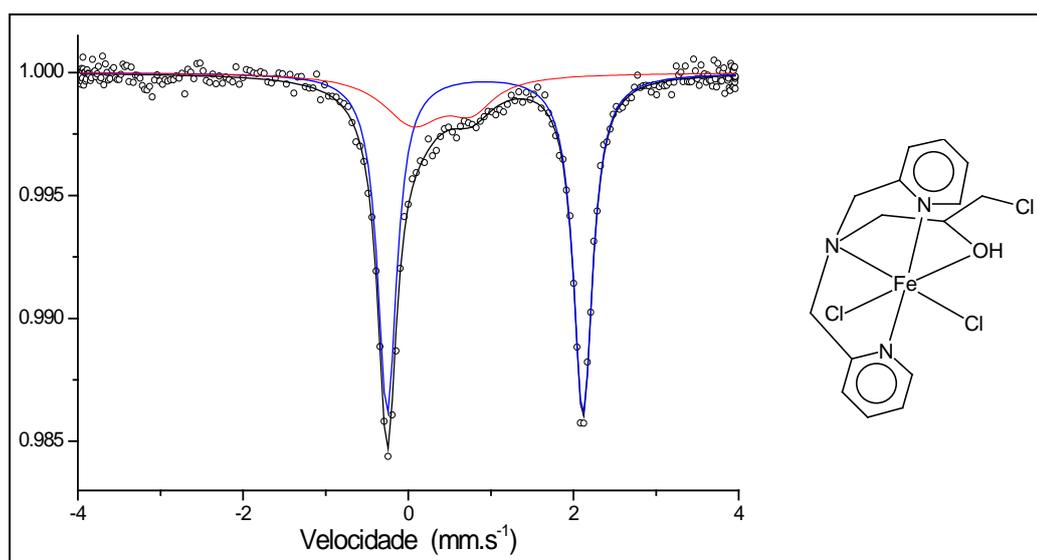


Figura 52. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ (**7**) obtido a 298 K.

4.2.8- Titulação Potenciométrica

Na titulação do ligante HPCINOL aparecem 3 protonações com valores de pKa de 4,86; 3,88 e 2,90. Estas protonações ocorrem no grupo amina e nas duas piridinas. O grupo álcool não desprotona na faixa de 0 até 13, pois seu pKa é muito elevado. Por isso só aparecem 3 protonações. Assim, em valores de pH acima de 4,86, predomina a espécie desprotonada. Essa espécie decresce em valores de pH

menores, dando espaço para a espécie monoprotonada (amino-protonada), que atinge um máximo de 61 % em pH 4,4. Em valores de pH menores, aparecem as espécies di- e tri-protonadas.

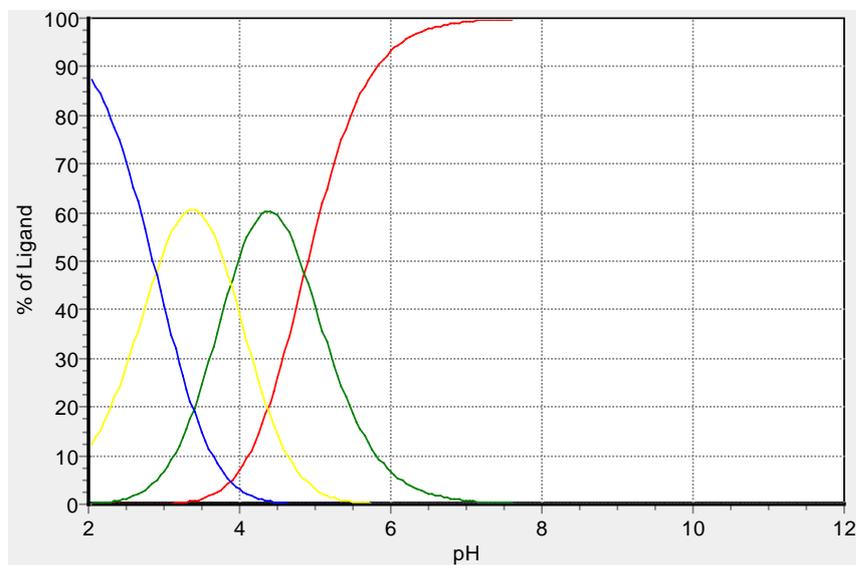


Figura 53. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do ligante HPCINOL.

Estudos de titulação potenciométrica também foram realizados para os complexos sintetizados, exceto os complexos **(3)** e **(7)**, tendo em vista que o primeiro apresentou um baixo rendimento e o segundo apresentou impurezas. O intuito foi avaliar o comportamento dos complexos em solução, na faixa de pH de 2 a 12, determinando as espécies presentes em solução aquosa para os diferentes valores de pH.

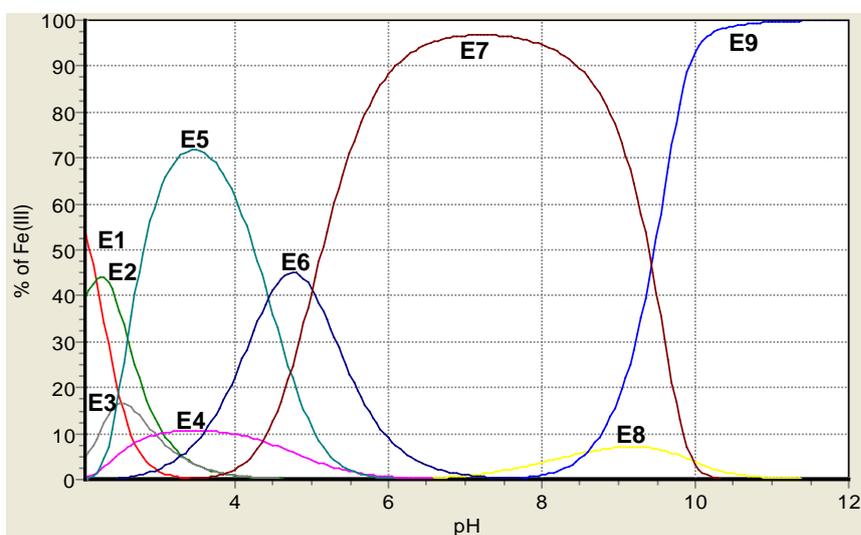


Figura 54. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do complexo **(2)**.

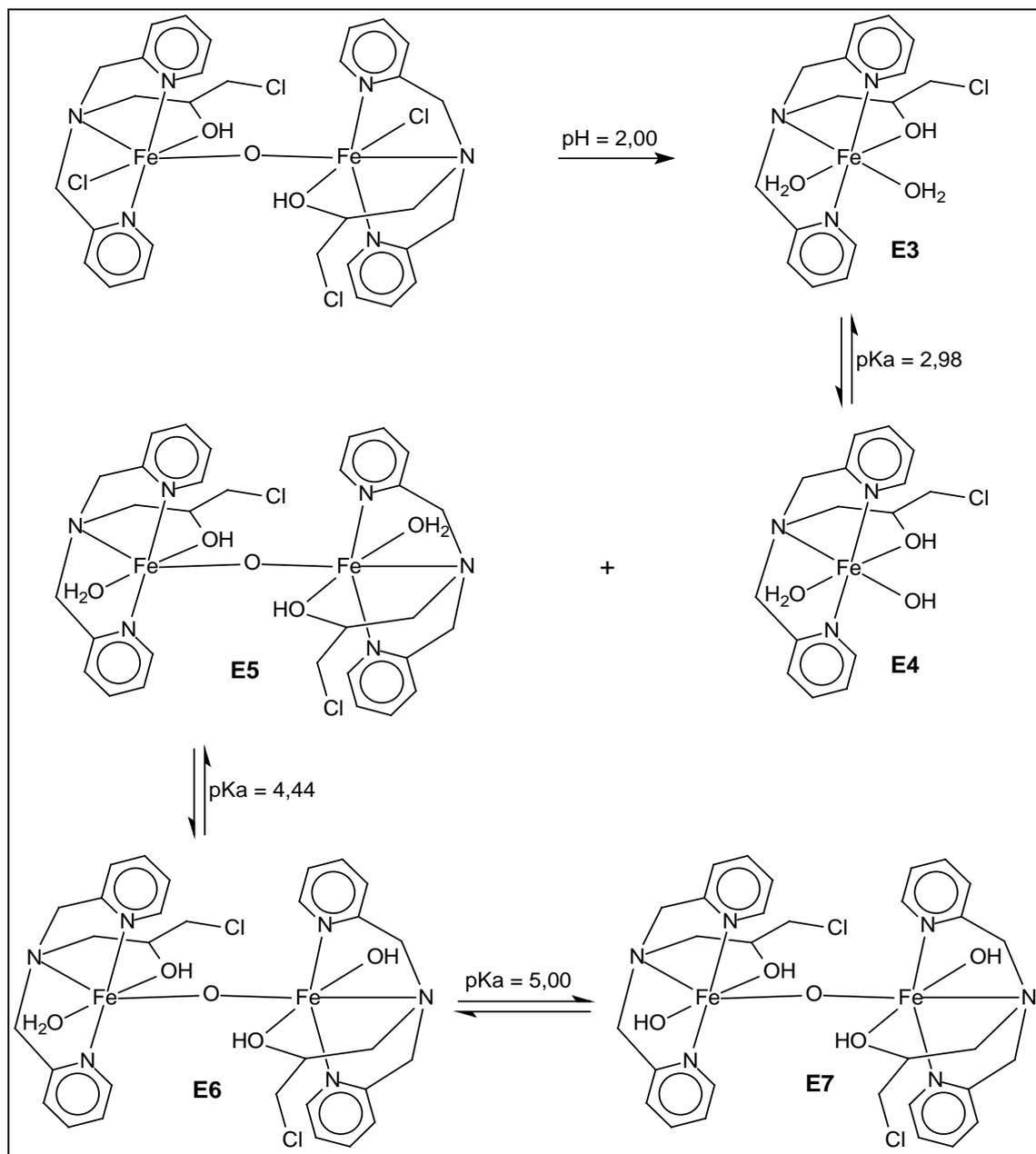


Figura 55. Esquema ilustrando as estruturas das espécies presentes em solução para valores de pH entre 2,0 e 12,0.

De forma interessante, todos os compostos estudados apresentaram o mesmo comportamento. Isso se deve ao fato de que a acidificação da solução contendo os complexos leva à formação de um composto mononuclear no qual os íons sulfato, em (1), e cloreto, em (2), (4), (5) e (6), devido a sua labilidade, são substituídos por moléculas de H_2O . Desta forma, a distribuição das espécies em solução para todos os compostos estudados é representada pela Figura 54.

Os resultados de titulação potenciométrica dos complexos apresentaram um total de 9 espécies em solução na faixa de pH estudada (2-12), onde na Figura 55 é apresentado um diagrama com as propostas de estruturas das espécies contendo o ligante HPCINOL envolvidas em equilíbrios de protonação/desprotonação.

Analisando-se o gráfico da distribuição das espécies (Figura 54), propõem-se que em pH 2,0, 54,2 % do íon metálico presente encontra-se na forma de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ não hidrolisado (**E1**), enquanto que 40 % apresenta-se hidrolisado como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (**E2**). Desta forma, neste pH apenas 5,8 % dos íons metálicos encontram-se complexados, na forma do complexo mononuclear $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (**E3**), na qual os íons monodentados (sulfato e cloreto) observados no estado sólido, são deslocados do ambiente de coordenação de centro metálico, sendo substituído por moléculas de água. Esta espécie atinge seu máximo em pH 2,5, representando 16,5 % das espécies em solução. A diminuição da concentração deste complexo é seguida da formação da espécie $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)]^{2+}$ (**E4**). Tal espécie apresenta sua quantidade máxima em pH 3,4, contribuindo com 11,0 % das espécies presentes em solução. Concomitante à existência da espécie $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)]^{2+}$ (**E4**), observa-se a presença da espécie binuclear $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (**E5**) que representa 72,5 % das espécies em solução no pH 3,5. Aumentando-se o valor do pH, verifica-se a desprotonação de uma das moléculas de H_2O , gerando a espécie aquo/hidróxido $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{3+}$ (**E6**) a qual atinge 45,1% em pH 4,8. A desprotonação da segunda molécula de H_2O apresenta pKa de 5,00, o que resulta na formação da espécie di-hidróxido $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (**E7**). Esta espécie predomina até pH 9,4. Em valores de pH mais elevados observam-se as curvas referentes às espécies hidrolisadas $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ (**E8**) e $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ (**E9**).

Desta forma, comparando-se os valores de pKa obtidos para as desprotonações das moléculas de água das espécies binucleares (4,44 e 5,00), verifica-se que estes valores são inferiores àqueles observados na literatura para complexo similar (Horn Jr. et al, 2005-a), onde verifica-se valores de pKa de 5,00 e 7,03 para a primeira e segunda desprotonação, respectivamente. Estes resultados revelam que o ferro presente nos complexos que apresentam o ligante HPCINOL são ácidos de Lewis melhores, quando comparado ao ligante similar $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ (Figura 7). Isto é corroborado através dos valores de $E_{1/2}$ destes complexos, onde verifica-se que os complexos relatados nesta dissertação (apresentando o ligante HPCINOL)

apresentam valores mais positivos de $E_{1/2}$ que os complexos que possuem o ligante H₂BPCINOL.

4.2.9- Eletroquímica Variando pH

Estudos eletroquímicos foram feitos em solução aquosa para os complexos sintetizados, realizando medidas em diferentes valores de pH. Estas análises foram obtidas para posterior comparação dos seus resultados com os resultados da titulação potenciométrica, possibilitando corroborar com as espécies propostas a partir desta última.

Buscando facilitar o entendimento dos comportamentos verificados pelos estudos eletroquímicos, neste item serão analisados primeiramente os resultados do complexo mononuclear **(4)**, seguido dos resultados obtidos para os complexos binucleares **(2)** e **(1)**. Desta forma, os resultados obtidos para o complexo **(4)** estão presentes na Figura 56.

Embora o voltamograma cíclico não apresente definição suficiente, observa-se que a voltametria diferencial de pulso revela a presença de dois processos redox praticamente sobreponíveis próximo de 0,3 V vs Ag/AgCl em pH 2,66 e 2,98. Tal resultado indica que existem pelo menos duas espécies em solução que apresentam potencial redox muito similares e provavelmente uma esfera de coordenação semelhante. Outros dois processos anódicos são observados apenas na voltametria diferencial de pulso em potenciais negativos ($E < -0,5$ V). Analisando-se os dados da titulação potenciométrica, observa-se nesta faixa de pH a coexistência de cinco espécies: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$. Devido à coexistência destas diferentes espécies, não é trivial a atribuição da espécie responsável pelos processos redox observados. Entretanto, é possível inferir que os mesmos estão indicando a presença de espécies mononucleares.

As análises eletroquímicas realizadas em pH 3,70 e 4,13 apresentam dois processos redox com potenciais bastante distintos, sendo que apresentam um perfil típico de uma espécie binuclear. Comparando-se com os dados da titulação potenciométrica, nesta faixa de pH predomina a espécie binuclear $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, embora a espécie mononuclear

$[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ também coexista, sendo também observado o surgimento da espécie binuclear $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{3+}$. Devido a um dos processos redox observados apresentar potencial redox positivo e ser similar ao das espécies mononucleares observadas no pH 2,66, sugere-se que este processo seja relativo a um composto mononuclear, provavelmente $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$. Já o processo redox observado em potencial negativo pode ser atribuído a uma espécie binuclear. A existência de apenas um processo redox atribuído à espécie binuclear pode ser justificada pela provável ruptura da unidade binuclear após a redução de um dos centros de ferro, conforme discutido nos estudos eletroquímicos previamente apresentados.

Concordando com a atribuição da coexistência das espécies mono e binucleares nos pH 3,70 e 4,13, o estudo eletroquímico em valores de pH mais elevados mostra o total desaparecimento do processo redox com potencial positivo (composto mononuclear), o que está de pleno acordo com a titulação potenciométrica, tendo em vista que em pH superiores a 4,5, a espécie mononuclear praticamente não existe. Assim, os voltamogramas obtidos com valores de pH acima de 6,0, revelam a tendência do aparecimento de processos redox sobrepostos em potenciais negativos, o que culmina em um único processo próximo de -0,5 V para valores de pH superiores a 10,0. Além disso, observou-se durante estes experimentos a formação de precipitado para valores de pH acima de 9,0. Comparando-se com os dados da titulação potenciométrica sugere-se que o processo redox observado em -0,5 V seja referente à espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$.

Desta forma, verifica-se que os dados eletroquímicos obtidos em diferentes valores de pHs estão em concordância com o observado na titulação potenciométrica.

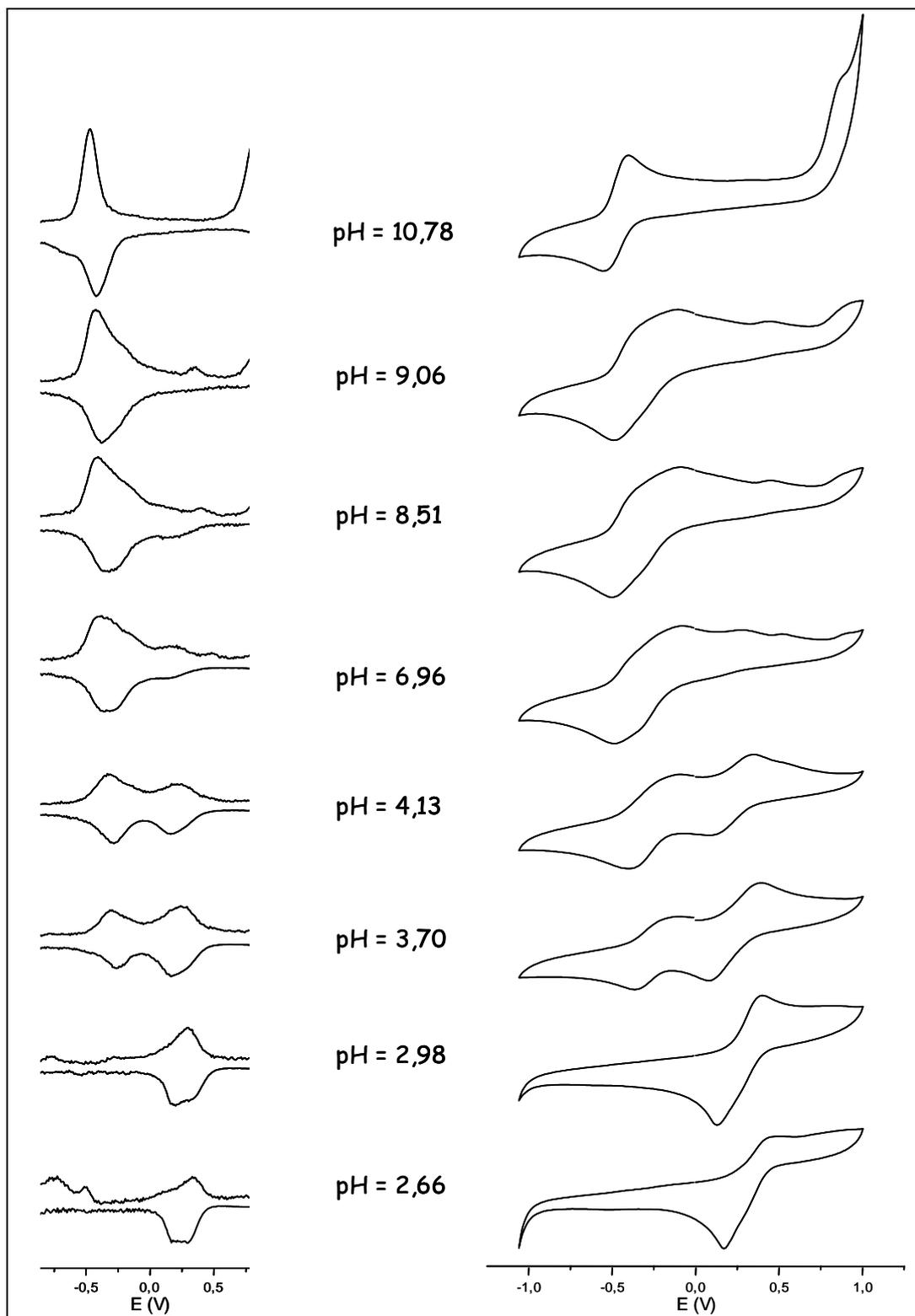


Figura 56. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (4) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso (esquerda) e voltametria cíclica (direita).

Visto que o complexo (6) possui o mesmo ambiente de coordenação, é esperado para este o mesmo comportamento do complexo (4). Desta forma os

resultados para este complexo não são aqui apresentados. O mesmo comportamento também pôde ser verificado para os estudos eletroquímicos realizados para as espécies binucleares **(2)** e **(5)**, conforme apresentado na Figura 57 para o complexo **(2)**.

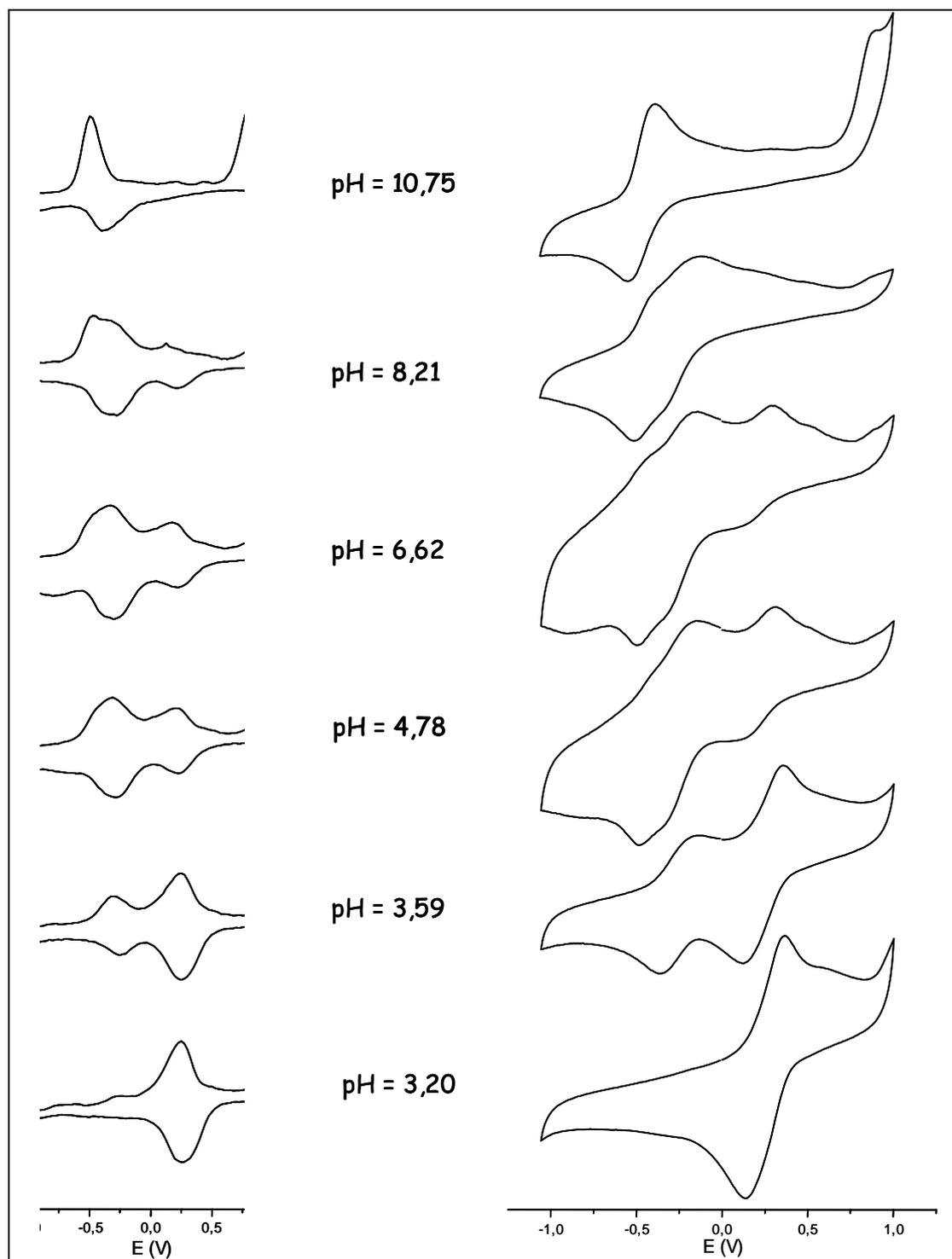


Figura 57. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo **(2)** em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.

Um comportamento deste tipo era esperado para estes complexos, tendo em vista que os resultados de titulação potenciométrica sugerem que estes complexos apresentam as mesmas espécies em solução. Assim, pode-se admitir que a discussão apresentada para o complexo **(4)** pode ser extrapolada para os demais complexos que apresentam íons cloreto coordenados aos centros metálicos.

Os resultados dos estudos realizados para o composto **(1)**, por sua vez, são apresentados na Figura 58 e foram mais complexos que os observados para os demais compostos.

A maior complexidade destes resultados pode ser atribuída à observação de um maior número de espécies em solução. Tal fato pode ser devido à ausência de íons cloreto neste complexo o que dificulta a quebra da ligação Fe-O_{oxo}, quando comparado com os complexos que possuem estes íons. Assim, pode-se verificar através dos voltamogramas a presença de diferentes espécies, embora a atribuição destas espécies seja dificultada. No entanto, o comportamento redox do composto **(1)** em diferentes pHs mostra a mesma tendência dos outros compostos, ou seja, a presença de espécies mononucleares em pH mais ácidos e a formação de espécies binucleares como resultado do aumento do pH, estando de acordo com os dados da titulação potenciométrica.

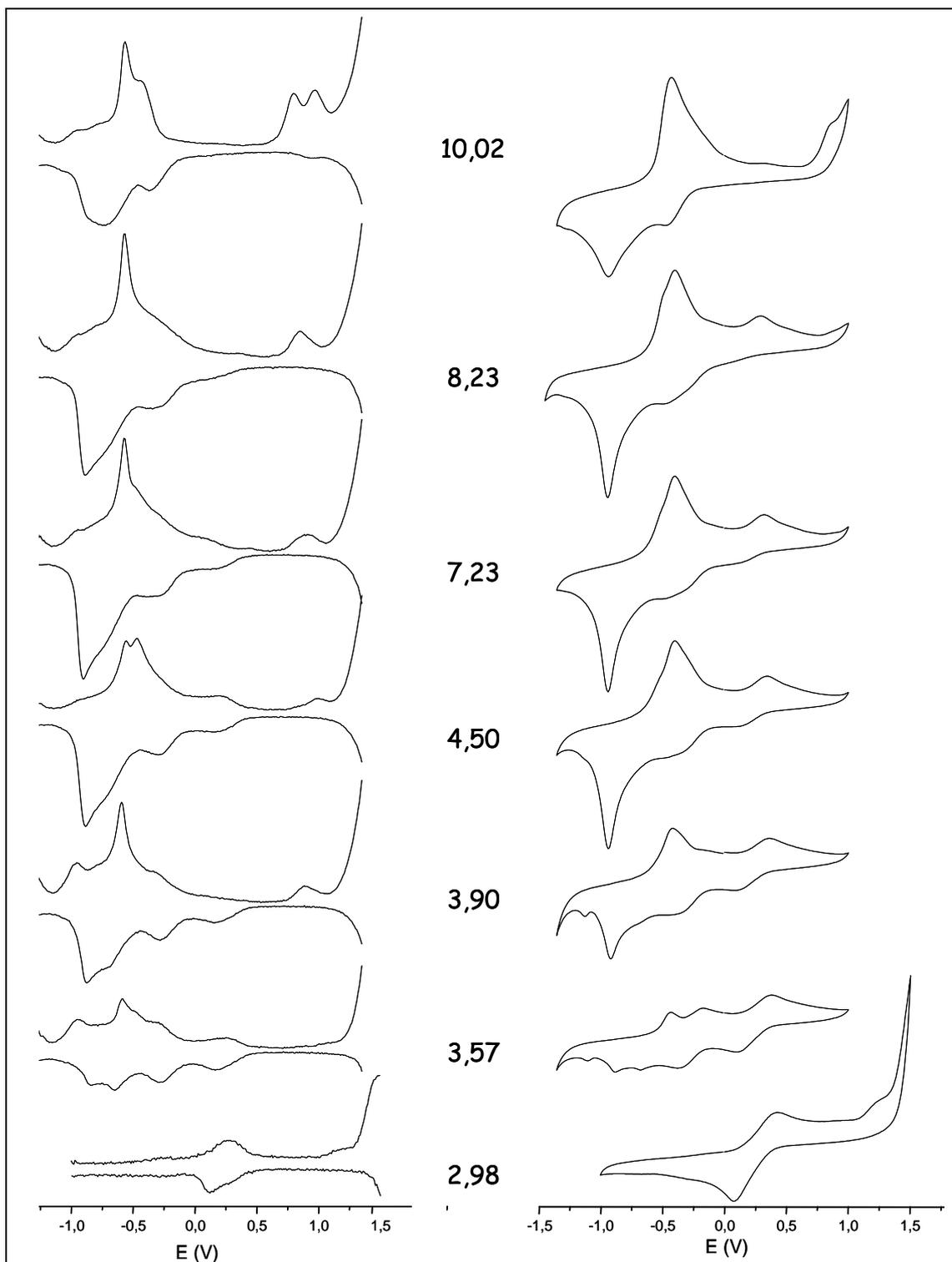


Figura 58. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (1) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.

CONCLUSÃO

A rota sintética utilizada para a síntese do pró-ligante não simétrico HPCINOL mostrou-se adequada e permitiu a obtenção do composto intermediário, bem como do ligante final. Esta rota pode ser expandida e, a partir da utilização de outros precursores, podem ser obtidos ligantes muito mais assimétricos, o que possibilitaria a obtenção de complexos que apresentem propriedades físico-químicas muito mais semelhantes daquelas observadas em metaloenzimas com sítio ativo não simétrico.

Apesar de possuir apenas quatro grupos quelantes, o ligante HPCINOL mostrou-se capaz de formar complexos mono e binucleares, onde os complexos binucleares possuem os centros metálicos unidos por uma ponte oxo. Tal comportamento já foi observado para ligantes similares, tal como o ligante TPA.

Com o ligante HPCINOL foram sintetizados sete complexos de ferro inéditos, sendo eles: $[\text{Fe}_2(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_4)_2].6\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2].(\text{Cl})_2.2\text{H}_2\text{O}$ **(2)**, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2].\text{NO}_3$ **(4)**, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2].2\text{NO}_3.\text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**, $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2].\text{ClO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)**. Os procedimentos de síntese utilizados mostraram que a preferência por complexos mono ou binucleares de ferro com o ligante HPCINOL é altamente dependente da temperatura e do solvente utilizado. Assim, observou-se que as sínteses dos complexos realizadas sob refluxo favoreciam a formação de compostos binucleares, enquanto que sínteses realizadas em banho de gelo geraram complexos mononucleares. Além disso, também verificou-se que a utilização de isopropanol como solvente ocasionava a formação imediata de precipitado, correspondente aos compostos mononucleares. Estas observações indicam a importância na escolha do método de síntese e a possibilidade de obter-se diferentes compostos, quando diferentes métodos são utilizados. Outra característica interessante do ligante HPCINOL é a capacidade que este apresentou em formar complexos cristalinos, os quais foram adequados para difração de raios X, possibilitando a determinação de suas estruturas por esta técnica.

A estrutura obtida por difração de raios X do complexo **(3)** mostrou que este possui íons cloreto coordenados aos centros de ferro, fazendo com que o ambiente

de coordenação deste complexo seja o mesmo dos complexos **(2)** e **(5)**. Este resultado foi comprovado pela análise elementar, sendo que tais íons são decorrentes da degradação do ligante.

Resultados de análise elementar do complexo **(7)** não possibilitaram a obtenção de uma proposta de estrutura, sugerindo a presença de impurezas no composto. Isto foi confirmado pela espectroscopia Mössbauer, a qual revelou a presença de espécies contendo centros de Fe(III). Tentativas de purificar o composto não foram bem sucedidas indicando que o complexo de Fe(II) não é muito estável quando exposto ao ar. Mesmo assim, os valores de $E_{1/2}$ dos complexos sintetizados revelam que o ligante HPCINOL estabiliza mais facilmente as espécies de Fe(II) do que ligantes similares que apresentam grupos contendo átomos de oxigênio, tais como H₂BPCINOL (Figura 7) e LiPBMPA (Figura 6).

Estudos eletroquímicos dos complexos binucleares mostraram que a unidade Fe-O-Fe não é estável para uma espécie de valência mista, gerando espécies mononucleares quando um dos centros de ferro é reduzido. Estes resultados estão de acordo com os observados na literatura para complexos similares.

A espectroscopia Mössbauer dos complexos sintetizados mostrou um duplete para estes, cujos valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar foram bastante distintos quando complexos com diferentes ambientes de coordenação ou estado de oxidação eram comparados.

A solubilidade dos complexos sintetizados em água possibilitou um estudo do comportamento destes complexos em meio aquoso, para verificar as diferentes espécies existentes, enquanto o pH da solução era modificado. Além disso, a solubilidade dos complexos em água é uma característica importante para miméticos de muitas metaloenzimas, bem como a utilização destes complexos em testes biológicos.

Os estudos de titulação potenciométrica mostraram que todos os complexos sintetizados apresentam ligantes lábeis, sendo os íons sulfato em **(1)** e os íons cloreto para os demais complexos. Além disso, verificou-se que, quando o pH da solução era reduzido para 2, as mesmas espécies mononucleares eram observadas para todos os compostos, fazendo com que as espécies posteriores também fossem as mesmas. Os resultados de titulação potenciométrica também revelaram a

predominância de espécies binucleares em solução, em valores de pH superiores a 2,5.

Os voltamogramas obtidos em meio aquoso para diferentes valores de pH revelaram que, tanto os compostos mononucleares quanto os compostos binucleares com íons cloreto coordenados aos centros metálicos, apresentam o mesmo comportamento em solução. Estes resultados estão em concordância com a titulação potenciométrica, a qual apresentou gráficos de distribuição de espécies com o mesmo perfil para todos os complexos sintetizados. No entanto, ao contrário do observado na titulação potenciométrica, os voltamogramas obtidos para o complexo **(1)** foram diferentes dos demais complexos. Isto é justificado pela ausência de íons cloreto, visto que tais íons favorecem a quebra da ligação Fe-O_{oxo}. Estes íons estavam presentes na titulação potenciométrica devido à utilização da solução de KCl, o qual é utilizado para manter a força iônica.

Conclui-se então que os objetivos deste trabalho foram alcançados, uma vez que foram realizadas as sínteses de novos complexos de ferro, os quais foram estudados, tanto em estado sólido quanto em solução. Assim, as técnicas utilizadas foram adequadas para a determinação das estruturas dos complexos, revelando características importantes, tais como a presença de ligantes lábeis nos mesmos, tornando-os compostos de relevância bioinorgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amat, A. M.; Arques, A.; López, F.; Miranda, M. A. (2005) Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy* 79: 393-401.
- Andrés, E.; de Munno, G.; Julve, M.; Real, J. A.; Lloret, F. (1993) 2,2'-Bipyrimidine (bipym)-bridged dinuclear complexes. Part 2. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipym})(\text{SO}_4)_2]$. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 14: 2169-2174.
- Batten, S. R.; Bjernemose, J.; Jensen, P.; Leita, B. A.; Murray, K. S.; Moubaraki, B.; Smith, J. P.; Toftlund, H. (2004) Designing dinuclear iron(II) spin crossover complexes. Structure and magnetism of dinitrile-, dicyanamido-, tricyanomethanide-, bipyrimidine- and tetrazine-bridged compounds. *Dalton Transactions* 20: 3370-3375.
- Bhattacharyya, J.; Das, S.; Mukhopadhyay, S. (2007) Mechanistic studies on oxidation of L-ascorbic acid by an oxo-bridged diiron complex in aqueous acidic media. *Dalton Transactions*: 1214-1220.
- Bois, J. D.; Mizoguchi, T. J.; Lippard, S. J. (2000) Understanding the dioxygen reaction chemistry of diiron proteins through synthetic modeling studies. *Coordination Chemistry Reviews* 200-202: 443-485.
- Boudalis, A. K.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Perlepes, S. P. (2004) 2,2'-Bipyrimidine (bpym) in iron(III) carboxylate chemistry: preparation and characterization of $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, and the influence of weak interactions in the formation of metal clusters. *Polyhedron* 23: 1271-1277.
- Boyington, J. C.; Gaffney, B. J.; Amzel, L. M. (1993) The 3-dimensional structure of an arachidonic-acid 15-lipoxygenase. *Science* 260: 1482-1486.
- Brabec, V.; Nováková, O. (2006) DNA binding mode of ruthenium complexes and relationship to tumor cell toxicity. *Drug Resistance Updates* 9: 111-122.

- Britovsek, G. J. P.; England, J.; White, A. J. P. (2005) Non-heme iron(II) complexes containing tripodal tetradentate nitrogen ligands and their application in alkane oxidation catalysis. *Inorganic Chemistry* 44: 8125-8134.
- Carvalho, N. M. F.; Horn Jr., A.; Antunes, O. A. C. (2006-c) Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complex. *Applied Catalysis A: General* 305: 140-145.
- Carvalho, N. M. F.; Horn Jr., A.; Bortoluzzi, A. J.; Drago, V.; Antunes, O. A. C. (2006-a) Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro[N-propanamide-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate. *Inorganica Chimica Acta* 359: 90-98.
- Carvalho, N. M. F.; Horn Jr., A.; Faria, R. B.; Bortoluzzi, A. J.; Drago, V.; Antunes, O. A. C. (2006-b) Synthesis, characterization, X-ray molecular structure and catalase-like activity of a non-heme iron complex: dichloro[N-propanoate-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III). *Inorganica Chimica Acta* 359: 4250-4258.
- Clifton, I. J.; Hsueh, L.; Baldwin, J. E.; Harlos, K.; Schofield, C. J. (2001) Structure of proline 3-hydroxylase. Evolution of the family of 2-oxoglutarate dependent oxygenases. *European Journal of Biochemistry* 268: 6625-6636.
- Costas, M.; Chen, K.; Que Jr., L. (2000) Biomimetic nonheme iron catalysts for alkane. *Coordination Chemistry Reviews* 200-202: 517-544.
- Costas, M.; Mehn, M. P.; Jensen, M. P.; Que Jr., L. (2004) Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models, and intermediates. *Chemical Reviews* 104: 939-986.
- Costes, J. P.; Tommasino, J. B. (1995) Electrochemical studies of iron(III) schiff base complexes – II. Dimeric μ -oxo[Fe^{III}(N₂O₂)₂O] complexes. *Polyhedron* 14: 771-780.
- Cox, D. D.; Benkovic, S. J.; Bloom, L. M.; Bradley, F. C.; Nelson, M. J.; Que Jr., L.; Wallick, D. E. (1988) Catecholate LMCT bands as probes for the active sites of nonheme iron oxygenases. *Journal of the American Chemical Society* 110: 2026-2032.

- Cox, D. D.; Que Jr., L. (1988) Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. The role of the iron(III) center. *Journal of the American Chemical Society* 110: 8085-8092.
- da Silva, J. J. R. F.; Willians, R. J. P. (2001) *The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*. 2^a ed. Oxford: Oxford University Press.
- Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J. (2004) Synthesis and Structural Characterisation of Cobalt(II) and Iron(II) Chloride Complexes Containig Bis(2-pyridylmethyl)amine and Tris(2-pyridylmethyl)amine Ligands. *Polyhedron* 23: 3105-3114.
- de Farias, R. F. (2005) *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*. São Paulo: Editora Átomo.
- Dimitrakopoulou, A.; Dendrinou-Samara, C.; Pantazaki, A. A.; Raptopouplou, C.; Terzis, A.; Samaras, E.; Kessissoglou, D. P. (2007) Interaction of Fe(III) with herbicide-carboxylato ligands. di-, tri- and tetra-nuclear compounds: structure, antimicrobial study and DNA interaction. *Inorganica Chimica Acta* 360: 546-556.
- Dong, Y.; Fujii, H.; Hendrich, M. P.; Leising, R. A.; Pan, G.; Randall, C. R.; Wilkinson, E. C.; Zang, Y.; Que Jr., L.; Fox, B. G.; Kauffmann, K.; Münck, E. (1995) A high-valent nonheme iron intermediate. Structure and properties of $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(5\text{-Me-TPA})_2](\text{ClO}_4)_3$. *Journal of the American Chemical Society* 117: 2778-2792.
- Elkins, J. M.; Ryle, M. J.; Clifton, I. J.; Dunning Hotopp, J. C.; Lloyd, J. S.; Burzlaff, N. L.; Baldwin, J. E.; Hausinger, R. P.; Roach, P. L. (2002) X-ray crystal structure of *Escherichia coli* taurine/alpha-ketoglutarate dioxygenase complexed to ferrous iron and substrates. *Biochemistry* 41: 5185-5192.
- Ensing, B.; Buda, F.; Gribnau, M. C. M.; Baerends, E. J. (2004) Methane-to-methanol oxidation by the hydrated iron(IV) oxo species in aqueous solution: a combined DFT and car-parrinello molecular dynamics study. *Journal of the American Chemical Society* 126: 4355-4365.
- Fenandes, C.; Wardell, J. L.; Horn Jr., A.; Skale, J. M. S.; Drago, V. (2004) Reactions of $[\{\text{bis}(2\text{-pyridylmethyl)amine}\}\text{trichloroiron(III)}]$ with

(HOCH₂)₃CNHCO(CH₂)_nCONHC(CH₂OH)₃ (n = 0 – 2): crystal structures of (μ-oxo)bis{[bis(pyridylmethyl)amine]iron(III)} and (HOCH₂)₃CNHCO(CH₂)₂CONHC(CH₂OH)₃. *Polyhedron* 23: 1419-1426.

Fontecave, M.; Ménage, S.; Duboc-Toia, C. (1998) Functional models of non-heme diiron enzymes. *Coordination Chemistry Reviews* 178: 1555-15572.

Funabiki, T.; Fukui, A.; Hitomi, Y.; Higuchi, M.; Takashi, Y.; Tanaka, T.; Tani, F.; Naruta, Y. (2002) Structures and electronic properties of the catecholatoiron complexes in relation to catechol dioxygenases: chlorocatecholatoiron complexes are compared to the 3,5-di-tert-butylcatecholatoiron complex in the solid state and in solution. *Journal of Inorganic Biochemistry* 91: 151-158.

Gagné, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. (1980) Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry* 19: 2854-2855.

Gao, Y.; Peng, X.; Sun, S.; Chen, C. (2005) μ-Oxo-bis{[(6-hydroxymethyl-2-pyridylmethyl)bis(2-pyridylmethyl)-amine-κ⁵N,N',N'',N''',O]iron(III)}tetrakis (perchlorate). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* m13-m15.

Geary, W. (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 7: 81-122.

Glerup, J.; Michelsen, K.; Arulsamy, N.; Hodgson, D. J. (1998) Binuclear oxo-bridged iron(III) complexes of chiral tetradentate ligands. *Inorganica Chimica Acta* 274:155-166.

Graham, B.; Mobaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L.; Cashion, J. D.; Hockless, D. C. R. (1997) Synthesis and characterisation of mono- and di-nuclear iron(III) complexes of 1,4,7-triazacyclononane-N-acetate (L). Crystal structures of [FeCl₂L] and [Fe₂(μ-O)(μ-O₂CMe)L₂]ClO₄.NaClO₄.2H₂O. *Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions* (5): 887-893.

Hayashi, Y.; Kayatani, T.; Sugimoto, H.; Suzuki, M.; Inomata, K.; Uehara, A.; Mizutani, Y.; Kitagawa, T.; Maeda, Y. (1995) Synthesis, characterization, and

reversible oxygenation of μ -alkoxo diiron(II) complexes with the dinucleating ligand N,N,N',N'-tetrakis{(6-methyl-2-pyridyl)methyl}-1,3-diamino-propan-2-olate. *Journal of the American Chemical Society* 117: 11220-11229.

Hazell, A.; Jensen, K. B.; McKenzie, C. J.; Toftlund, H. (1994) Synthesis and reactivity of (μ -oxo)diiron(III) complexes of tris(2-pyridylmethyl)amine. X-ray crystal structures of [tpa(OH)FeOFe(H₂O)tpa](ClO₄)₃ and [tpa(Cl)FeOFe(Cl)tpa](ClO₄)₂. *Inorganic Chemistry* 33: 3127-3134.

Hegg, E. L.; Burstyn, J. N. (1998) Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 173: 133-165.

Holz, R. C.; Elgren, T. E.; Pearce, L. L.; Zhang, J. H.; O'Connor, C. J.; Que Jr., L. (1993) Spectroscopic and electrochemical properties of (μ -oxo)diiron(III) complexes related to diiron-oxo proteins. Structure of [Fe₂O(TPA)₂(MoO₄)](ClO₄)₂. *Inorganic Chemistry* 32: 5844-5850.

Honda, Y.; Arii, H.; Okumura, T.; Wada, A.; Funahashi, Y.; Ozawa, T.; Jitsukawa, K.; Masuda, H. (2007) Complexes with Fe^{III}₂(μ -O)(μ -OH) core surrounded by hydrogen-bonding interaction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 80: 1288-1295.

Horn Jr., A.; Fernandes, C.; Bortoluzzi, A. J.; Vugman, N. V.; Herbst, M. H. (2005-b) Coordination chemistry of the new ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPCINOL) with copper(II). X-ray crystal structure, spectroscopic and electrochemical properties of the complex [Cu(HPCINOL)(CH₃CN)](ClO₄)₂. *Journal of Molecular Structure* 749: 96-102.

Horn Jr., A.; Neves, A.; Vencato, I.; Drago, V.; Zucco, C.; Werner, R.; Haase, W. (2000) A new dinucleating N,O donor ligand (H₂BPCINOL) and the structural and magnetic properties of two diiron complexes with the di- μ -alkoxo motif. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11: 7-10.

- Horn Jr., A.; Vencato, I.; Bortoluzzi, A. J.; Drago, V.; Novak, M. A.; Neves, A. (2006) Synthesis, molecular structure and spectroscopic, electrochemical and magnetic properties of a new dinuclear iron complex containing μ -sulfate-di- μ -alkoxo bridges. Evaluating the influence of the sulfate bridge on the physicochemical properties of the di- μ -alkoxo-diiron unit. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17: 1584-1593.
- Horn Jr., A.; Vencato, I.; Bortoluzzi, A. J.; Hörner, R.; Silva, R. A. N.; Spoganicz, B.; Drago, V.; Terenzi, H.; de Oliveira, M. C. B.; Werner, R.; Haase, W.; Neves, A. (2005-a) Synthesis, crystal structure and properties of dinuclear iron(III) complexes containing terminally coordinated phenolate/H₂O/OH⁻ groups as models for purple acid phosphatases: efficient hydrolytic DNA cleavage. *Inorganica Chimica Acta* 358: 339-351.
- Huheey, J.; Keiter, L. R. (1993) *Coordination Chemistry: Bonding, spectra and magnetism. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*. 4. ed. New York: HarperCollins College Publishers.
- Iranzo, O.; Elmer, T.; Richard, J. P.; Morrow, J. R. (2003) Cooperativity between metal ions in the cleavage of phosphate diesters and RNA by dinuclear Zn(II) catalysts. *Inorganic Chemistry* 42: 7737-7746.
- Jones, P. L.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D. (1997) Dinuclear and tetranuclear oxo-bridged iron(III) complexes of the ambidentate ligand 3-(2-pyridyl)-pyrazole. *Polyhedron* 16: 1567-1571.
- Kerby, M. C.; Degnan Jr., T. F.; Marler, D. O.; Beck, J. S. (2005) Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants. *Catalysis Today* 104: 55-63.
- Kim, J.; Zang, Y.; Costas, M.; Harrison, R. G.; Wilkinson, E. C.; Que Jr., L. (2001) A nonheme iron(II) complex that models the redox cycle of lipooxygenase. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 6: 275-284.
- Kissinger, P.; Heineman, W. (1984) *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. New York: Marcel Dekker Inc.

- Klopstra, M.; Hage, R.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. (2003) Non-heme iron catalysts for the benzylic oxidation: a parallel ligand screening approach. *Tetrahedron Letters* 44: 4581-4584.
- Kojima, T.; Leising, R. A.; Yan, S.; Que Jr., L. (1993) Alkane functionalization at nonheme iron centers. Stoichiometric transfer of metal-bound ligands to alkane. *Journal of the American Chemical Society* 115: 11328-11335.
- Konarzycka-Bessler, M.; Jaeger, K. (2006) Select the best: novel biocatalysts for industries applications. *Trends in Biotechnology* 24: 248-250.
- Lauffer, R. B. (1987) Paramagnetic metal complexes as water proton relaxation agents for NMR imaging: theory and design. *Chemical Reviews* 87: 901-927.
- Lee, J. D. (1999) *Química Inorgânica não tão Concisa*. 5ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.
- Leising, R. A.; Kim, J.; Pérez, M. A.; Que Jr., L. (1993) Alkane functionalization at (μ -oxo)diiron(III) centers. *Journal of the American Chemical Society* 115: 9524-9530.
- Li, C.; Dong, E.; Fang, W.; Li, Y. (2006) Di- μ -sulfato-bis[diaqua(dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenazine)iron(II) monohydrate. *Acta Crystallographica Section E – Structure Reports Online* 62: m3122-m3124.
- Majumder, A.; Pilet, G.; Fallah, M. S.; Ribas, J.; Mitra, S. (2007) Isolation of a singly oxo-bridged Fe(III) dinuclear complex: synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic studies. *Inorganica Chimica Acta* 360: 2307-2312.
- Mandon, D.; Machkour, A.; Goetz, S.; Welter, R. (2002) Trigonal bipyramidal geometry and tridentate coordination mode of the tripod in FeCl₂ complexes with tris(2-pyridylmethyl)amine derivatives bis- α -substituted with bulky groups. Structure and spectroscopic comparative studies. *Inorganic Chemistry* 41: 5364-5372.
- Marchi-Delapierre, C.; Jorge-Robin, A.; Thibon, A.; Ménage, S. (2007) A new chiral diiron catalyst for enantioselective epoxidation. *Chemical Communication* 1166-1168.

- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. (1992) *Determination and use of stability constants*. 2. ed. New York: VHC Publishers.
- Mentham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D. (2002) *Colorimetria e espectrofotometria Vogel: Análise Química Quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- Merkel, M.; Pascaly, M.; Krebs, B. (2005) Chelate ring size variations and their effects on coordination chemistry and catechol dioxygenase reactivity of iron(III) complexes. *Inorganic Chemistry* 44: 7582-7589.
- Min, K. S.; Arif, A. M.; Miller, J. S. (2007) Synthesis, structure and magnetic properties of an oxo-bridged dinuclear iron(III) complex [(TpyA)Ffe^{III}Ofe^{III}F(TpyA)](BF₄)₂·0,5MeOH (TpyA = tris(2-pyridylmethyl)amine) containing the Ffe^{III}Ofe^{III}F linkage. *Inorganica Chimica Acta* 360: 1854-1858.
- Mitić, N.; Smith, S. J.; Neves, A.; Guddat, L. W.; Gahan, L. R.; Schenk, G. (2006) The catalytic mechanisms of binuclear metallohydrolases. *Chemical Reviews* 106: 3338-3363.
- Moon, S. H, Lee, W. Y.; Kim, Y. G. (2004) Catalysis in Korea. *Catalysis Surveys from Asia* 8: 225-229.
- Mukhopadhyay, U.; Bernal, I.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A. (2004) Syntheses, structures and some electrochemistry of Cu(II) complexes with tri[(2-pyridyl)methyl]amine: [Cu{N(CH₂-py)₃}(N₃)]ClO₄ (I), [Cu{N(CH₂-py)₃}(O-NO)]ClO₄ (II) and [Cu{N(CH₂-py)₃}(NCS)]ClO₄ (III). *Inorganica Chimica Acta* 357: 3673-3682.
- Musie, G. T.; Li, X.; Powel, D. R. (2004) Synthesis, structural characterization and redox properties of copper(II) and manganese(II) complexes containig tridentate (N-(2-methylpyridine)-2-aminomethyl benzoate) ligand. *Inorganica Chimica Acta* 357: 1134-1140.
- Nagataki, T.; Tachi, Y.; Itoh, S. (2005) Synthesis, characterization, and catalytic oxygenation activity of dinuclear iron(III) complex supported by binaphthol-containing chiral ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 225: 103-109.

- Neves, A.; de Brito, M. A.; Vencato, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W. (1995) A new asymmetric N₅O₂-donor binucleating ligand and its first Fe^{II}Fe^{III} complex as a model for the redox properties of uteroferrin. *Inorganica Chimica Acta* 237: 131-135.
- Nivorozhkin, A. L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Mialane, P.; Davydov, R.; Guilhem, J.; Cesario, M.; Audière, J.; Girerd, J.; Styring, S.; Schussler, L.; Seris, J. (1997) Structure and electrochemical studies of [(trispicMenn)ClFe^{III}OFe^{III}Cl(trispicMeen)]²⁺. Spectroscopic characterization of the mixed-valence Fe^{III}OFe^{III} form. Relevance to the active site of dinuclear iron-oxo proteins. *Inorganic Chemistry* 36: 846-853.
- Norman, R. E.; Holz, R. C.; Ménage, S.; O'Connor, C. J.; Zhang, J. H. (1990) Structures and properties of dibridged (μ -oxo)(diiron(III)) complexes. Effects of the Fe-O-Fe angle. *Inorganic Chemistry* 29: 4629-4637.
- Odoko, M.; Okabe, N. (2005) μ -oxo- κ^2 O:O-bis[bis(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')-(sulfato- κ O)iron(III)] octahydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 61: m587-m589.
- Ohlendorf, D. H.; Orville, A. M.; Lipscomb, J. D. (1994) Structure of protocatechuate 3,4-dioxygenase from *Pseudomonas aeruginosa* at 2.15 angstrom resolution. *Journal of Molecular Biology* 244: 586-608.
- Pascaly, M.; Duda, M.; Schweppe, F.; Zurlinden, K.; Müller, F. K.; Krebs, B. (2001) The systematic influence of tripodal ligands on the catechol cleaving activity of iron(III) containing model compounds for catechol 1,2-dioxygenases. *Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions*: (6) 828-837.
- Raffard, N.; Baland, V.; Simaan, J.; Létard, S.; Nierlich, M.; Miki, K.; Banse, F.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Girerd, J. (2002) Bio-inspired iron catalysts for degradation of aromatic pollutants and alkane hydroxylation. *Comptes Rendus Chimie* 5: 99-109.

- Roach, P. L.; Clifton, I. J.; Hensgens, C. M. H.; Shibata, N.; Schofield, C. J.; Hadju, J.; Baldwin, J. E. (1997) Structure of isopenicillin N synthase complexed with substrate and the mechanism of penicillin formation. *Nature* 387: 827-830.
- Rodriguez, M.; Lambert, F.; Morgentern-Badarau, I.; Cesario, M.; Guilherm, J.; Keita, B.; Nadjo, L. (1997) Selective metal-assited oxidative cleavage of a C-N bound: synthesis and characterization of the mononuclear iron(III) [Fe(BPG)Cl₂] complex and its two [Fe(BPA)Cl₃] e [Fe(BPE)Cl₃] derivatives. *Inorganic Chemistry* 36: 3525-3531.
- Rodriguez, M.; Morgenstern-Badarau, I.; Cesario, M.; Guilherm, J.; Keita, B.; Nadjo, L. (1996) A new tripodal tetradentate ligand and its iron(III) complex, as a model for mononuclear non-heme iron active sites. Reactivity studies toward dioxygen and superoxide. *Inorganic Chemistry* 35: 7804-7810.
- Rossi, L. M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Hörner, R.; Szpoganicz, B.; Terenzi, H.; Mangrich, A. S.; Pereira-Maia, E.; Castellano, E. E.; Haase, W. (2005) Synthesis, structure and properties of unsymmetrical μ -alcoxo-dicopper(II) complexes: biological relevance to phosphodiester and DNA cleavage and cytotoxic activity. *Inorganic Chemistry* 358: 1807-1822.
- Salomão, G. C.; Olsen, M. H. N.; Drago, V.; Fernandes, C.; Cardozo Filho, L.; Antunes, O. A. C. (2007) Oxidation of cyclohexane promoted by [Fe(III)(Salen)Cl] and [Mn(III)(Salen)Cl]. *Catalysis Communications* 8: 69-72.
- Satake, M.; Mido, Y. (2006) *Bioinorganic Chemistry*. New Delhi: Discovery Publishing House.
- Scheidt, W. R.; Lee, Y. J.; Bartzcak, T.; Hatano, K. (1984) Stereochemistry of (μ -sulfato)bis[(meso-tetraphenylporphinato)iron(III)]. *Inorganic Chemistry* 23: 2552-2554.
- Seo, J. S.; Sung, N. D.; Hynes, R. C.; Chin, J. (1996) Structure and reactivity of a dinuclear cobalt(III) complex with a bridging phosphate monoester. *Inorganic Chemistry* 35: 7472-7473.

- Shongwe, M. S.; Kaschula, C. H.; Adsetts, M. S.; Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Morris, M. J. (2005) A phenolate-induced trans influence: crystallographic evidence for unusual asymmetric coordination of an α -diimine in ternary complexes of iron(III) possessing biologically relevant hetero-donor N-centered tripodal ligands. *Inorganic Chemistry* 44: 3070-3079.
- Shul'pin, G. B. (2003) Metal-catalysed hydrocarbon oxidations. *Comptes Rendus Chimie* 6: 163-178.
- Silverstein, R.; Webster, F. (2000) *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- Solomons, G.; Fryhle, C. (2000) *Química Orgânica*. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., v.2.
- Sugimoto, K.; Senda, T.; Aoshima, H.; et al. (1999) Crystal structure of an aromatic ring opening dioxygenase LigAB, a protocatechuate 4,5-dioxygenase, under aerobic conditions. *Structure with Folding & Design* 7: 953-965.
- Takahashi, K.; Nishida, Y.; Maeda, Y.; Kida, S. (1985) Crystal structures and magnetism of binuclear iron(III) complexes with a linear oxo-bridged, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{bbimae})_2\text{X}_2][\text{NO}_3]_2$ {bbimae = 2-[bis(benzimidazol-2-ylmethyl)amino]ethanol, X = Cl or NCS}. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 11: 2375-2380.
- Taktak, S.; Kryatov, S. V.; Rybak-Akimova, E. V. (2004) Reactivity of a (μ -oxo)(μ -hydroxo)diiron(III) diamond core with water, urea, substituted ureas, and Acetamide. *Inorganic Chemistry* 43: 7196-7209.
- Thomas, J. M.; Williams, R. J. P. (2005) Catalysis: principles, progress, prospects. *Philosophical transactions on the Royal Society A* 363: 765-791.
- Trukhan, V. M.; Gritsenko, O. N.; Nordlander, E.; Shteinman, A. A. (2000) Design and synthesis of new models for diiron biosites. *Journal of Inorganic Biochemistry* 79: 41-46.

- Tshuva, E. Y.; Lippard, S. J. (2004) Synthetic model for non-heme carboxylate-bridged diiron metalloproteins: strategies and tactics. *Chemical Reviews* 104: 987-1012.
- Uppenberg, J.; Lindqvist, F.; Svensson, C.; Ek-Rylander, B.; Andersson, G. (1999) Crystal Structure of a Mammalian Purple Acid Phosphatase. *Journal of Molecular Biology* 290: 201-211.
- Velusamy, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M. (2004) Iron(III) complexes of sterically hindered tetradentate monophenolate ligands as functional models for catechol 1,2-dioxygenases: the role of ligand stereoelectronic properties. *Inorganic Chemistry* 43: 6284-6293.
- Velusamy, M.; Mayilmurugan, R.; Palaniandavar, M. (2005) Functional models for catechol dioxygenases: iron(III) complexes of *cis*-facially coordinating linear 3N ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 1032-1042.
- Velusamy, M.; Palaniandavar, M. (2003) Novel iron(III) complexes of tripodal and linear tetradentate bis(phenolate) ligands: close relevance to intradiol-cleaving catechol dioxygenases. *Inorganic Chemistry* 42: 8283-8293.
- Wang, X.; Wang, S.; Li, L.; Sundberg, E. B.; Gacho, G. P. (2003) Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Mononuclear Iron and (μ -oxo)diiron Complexes with the Ligand 2,6-Bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine. *Inorganic Chemistry* 42: 7799-7808.
- Wasser, I. M.; Martens, C. F.; Verani, C. N.; Rentschler, E.; Huang, H.; Moënne-Loccoz, P.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Karlin, K. D. (2004) Synthesis and spectroscopy of μ -oxo (O^2)-bridged heme/non-heme diiron complexes: models for the active site of nitric oxide reductase. *Inorganic Chemistry* 43: 651-662.
- Westerheide, L.; Pascaly, M.; Krebs, B. (2000) Methane monooxygenase and its related biomimetic models. *Bio-inorganic Chemistry* 4: 235-241.
- Wilkinson, E. C.; Dong, Y.; Que Jr., L. (1994) Modeling hydrolysis at dinuclear iron centers. *Journal of the American Chemical Society* 116: 8394-8395.

- Yan, S.; Pan, X.; Taylor, L. F.; Zhang, J. H.; O'Connor, C. J.; Britton, D.; Anderson, O. P.; Que Jr., L. (1996) Diiron(III) complexes of some relevance to the purple acid phosphatases. *Inorganica Chimica Acta* 243: 1-8.
- Yang, Q.; Qian, X.; Xu, J.; Sun, Y.; Li, Y. (2005) Thio-heterocyclic naphthalimides with aminoalkyl side chains: novel alternative tools for photodegradation of genomic DNA without impairment on bioactivities of proteins. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 13: 1615-1622.
- Ye, B.; Li, X.; Xue, F.; Mak, T. C. W. (1997) Formation of a novel tetranuclear iron(III) complex with a μ_4 -PO₄ bridge from 4-nitrophenyl phosphate. *Chemical Communication* 2407-2408.
- Youngme, S.; Phuengphai, P.; Chaichit, N.; van Albada, G. A.; Roubeau, O.; Reedijk, J. (2005) An unprecedented tetranuclear Cu(II) cluster, exclusively bridged by two μ_3, η^3 -hydrogenphosphate anions: synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta* 358: 849-853.
- Zhang, X.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Nagatomo, S.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T.; Suzuki, M. (2005) Structural and spectroscopic characterization of (μ -hydroxo or μ -oxo)(μ -peroxo)diiron(III) complexes: models for peroxo intermediates of non-heme diiron proteins. *Journal of the American Chemical Society* 127: 826-827.
- Zhao, J.; Zhang, H.; Ng, S. W. (2006) μ -Oxo-di- μ -sulfato-bis[aqua(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')]iron(III)] tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section E – Structure Reports Online* 62: m1890-1891.
- Zheng, H.; Zang, Y.; Dong, Y.; Young Jr., V. G.; Que Jr., L. (1999) Complexes with Fe^{III}₂(μ -O)(μ -OH), Fe^{III}₂(μ -O)₂, and [Fe^{III}₃(μ_2 -O)₃] cores: structures, spectroscopy, and core interconversions. *Journal of the American Chemical Society* 121: 2226-2235.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Horn Junior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ

MARÇO - 2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS MONO E BINUCLEARES DE
FERRO DE RELEVÂNCIA BIOINORGÂNICA**

GABRIELI LESSA PARRILHA

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

Aprovada em 06 de março de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ademir Neves – UFSC

Prof. Dr. Luís César Passoni – UENF

Prof. Dr. Paulo César Muniz de Lacerda Miranda – UENF

Prof. Dr. Adolfo Horn Junior – UENF
(Orientador)

Aos meus pais que tanto me ensinaram e incentivaram.

Aos meus irmãos, pelo apoio.

Ao Bruno, pelo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, razão da minha existência;
- Aos meus familiares, pelo incentivo diante às dificuldades e compreensão perante minhas ausências;
- Ao Prof. Adolfo pela orientação, incentivo e disponibilidade;
- À Prof^a. Christiane pelo auxílio e discussões;
- Aos professores Adailton João Bortoluzzi, Bruno Spoganicz, Manfredo Horner, Valderes Drago, pela colaboração na realização deste trabalho;
- Aos companheiros de laboratório Josane, Érika, Sarah, Marcione, Michele, Vagner, Valéria, Nathália e Luciana pelo companherismo e ajuda nestes dois anos;
- Às meninas da república por tornarem esta caminhada mais serena;
- Ao Bruno, o qual esteve ao meu lado em todo o percurso desta caminhada, pelo amor, paciência e compreensão;
- Aos professores Ademir Neves, Luís César Passoni e Paulo César Muniz de Lacerda Miranda, que fizeram parte da banca;
- A todos aqueles que, direta e indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa da minha caminhada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas do sítio ativo da (A) lipoxigenase e (B) catecol dioxigenase extradiol (Costas et al., 2004).....	19
Figura 2. Estruturas dos sítios ativos (A) da fosfatase ácida púrpura isolada de ratos (Uppenberg et al., 1999) e (B) da forma oxidada da metano monoxigenase (Costas et al., 2000).	20
Figura 3. Estruturas dos ligantes e seus respectivos complexos desenvolvidos por Pascaly e colaboradores (2001), como modelos para o sítio ativo das catecóis dioxigenases.	23
Figura 4. Progresso da reação de $[\text{Fe}(\text{bpba})(\text{dbc})]^+$ com ar. Intervalo entre as medidas: 30 s.	24
Figura 5. Estruturas do ligante 6-Me ₃ -TPA e seu complexo desenvolvido por Kim e colaboradores (2001).	24
Figura 6. Estruturas de ligantes tripodais tetradentados PABMPA e LiPBMPA e seus respectivos complexos $[\text{Fe}(\text{PABMPA})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ (C7) (Carvalho et al., 2006-a) e $[\text{Fe}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$ (C8) (Carvalho et al., 2006-b).	26
Figura 7. Estrutura do ligante tripodal tetradentado H ₂ BPCINOL e seus respectivos complexos $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]\text{ClO}_4$ (C9), $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C10) (Horn Jr. et al., 2000) e $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (C11) (Horn Jr. et al., 2006).	28
Figura 8. Esquema representativo dos produtos formados a partir da oxidação do cicloexano, utilizando t-BuOOH como oxidante e complexos binucleares de ferro como catalisador.	29
Figura 9. Estrutura do ligante tris(2-piridilmetil)amina (TPA) e seu complexo $[\text{Fe}_2(\text{TPA})_2\text{O}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3$ (C12).	29
Figura 10. Esquema de síntese do precursor BMPA.	36
Figura 11. Esquema de síntese do pró-ligante HPCINOL.	37
Figura 12. Esquema de síntese dos complexos sintetizados durante o mestrado. ...	38
Figura 13. Espectro de infravermelho do precursor BMPA.	43

Figura 14. Espectro de infravermelho do pró-ligante HPCINOL.	44
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H do precursor BMPA realizado em CDCl ₃	46
Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do precursor BMPA realizado em CDCl ₃	48
Figura 17. Espectro de RMN ¹ H do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl ₃	50
Figura 18. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do pró-ligante HPCINOL realizado em CDCl ₃	51
Figura 19. Estrutura de raios X do complexo [Fe(HPCINOL)(SO ₄)] ₂ -μ-O.6H ₂ O (1) . .	53
Figura 20. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.Cl ₂ .2H ₂ O (2)	57
Figura 21. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.(NO ₃) ₂ (3)	60
Figura 22. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .NO ₃ (4) . .	62
Figura 23. Estrutura de raios X do cátion do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.2NO ₃ .CH ₃ OH (5)	65
Figura 24. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)(SO ₄)] ₂ -μ-O.6H ₂ O (1)	71
Figura 25. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.Cl ₂ .2H ₂ O (2)	72
Figura 26. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.2NO ₃ (3)	73
Figura 27. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .NO ₃ (4)	74
Figura 28. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ -μ-O.2NO ₃ .CH ₃ OH (5)	75
Figura 29. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ .ClO ₄ .2H ₂ O (6)	76
Figura 30. Espectro de infravermelho do complexo [Fe(HPCINOL)Cl] ₂ (7)	77

- Figura 31.** Espectro eletrônico do complexo **(1)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curvas das concentrações vs absorvâncias em 252, 326 e 384 nm. 80
- Figura 32.** Espectro eletrônico do complexo **(2)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254, 345 e 420 nm. 81
- Figura 33.** Espectro eletrônico do complexo **(4)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 299 e 362 nm. 82
- Figura 34.** Espectro eletrônico do complexo **(5)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 254 e 359 nm. 83
- Figura 35.** Espectro eletrônico do complexo **(6)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 253, 298 e 364 nm. 84
- Figura 36.** Espectro eletrônico do complexo **(7)** obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-5}$; $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³. Em destaque, curva das concentrações vs absorvâncias em 256, 348 e 416 nm. 85
- Figura 37.** Voltamograma cíclico do complexo **(1)** com o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹. 87
- Figura 38.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(2)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹ em **(A)** e 50 mV.s⁻¹ em **(B)**. 88
- Figura 39.** Voltamograma cíclico **(A)** e diferencial de pulso com o ferroceno **(B)** do complexo **(4)**. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹ em **(A)** e 50 mV.s⁻¹ em **(B)**. 89

Figura 40. Voltamograma cíclico do complexo (5) sem o padrão interno ferroceno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1}	90
Figura 41. Voltamograma cíclico com adição de cloreto de tetraetilamônio (A) e diferencial de pulso com o ferroceno (B) do complexo (5) . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em (A) e 50 mV.s^{-1} em (B)	91
Figura 42. Voltamograma cíclico (A) e diferencial de pulso com o ferroceno (B) do complexo (6) . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em (A) e 50 mV.s^{-1} em (B)	92
Figura 43. Voltamograma cíclico (A) e diferencial de pulso com o ferroceno (B) do complexo (7) . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de pseudo-referência: fio de platina; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: LiClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} em (A) e 50 mV.s^{-1} em (B)	93
Figura 44. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{SO}_4)]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (1) obtido a 298 K.	94
Figura 45. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) obtido a 298 K.	95
Figura 46. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 0,2\text{NO}_3$ (3) obtido a 298 K.....	96
Figura 47. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ (4) obtido a 298 K.....	97
Figura 48. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2 \cdot \mu\text{-O} \cdot 0,2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (5) obtido a 298 K.....	97
Figura 49. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) obtido a 298 K.	98
Figura 50. Representação dos diferentes tipos de coordenação do ligante ao centro metálico: (A) coordenação meridional e (B) coordenação facial.....	98

Figura 51. Esquema representando a possível interação de hidrogênio entre o complexo (6) e seu contraíon perclorato.	99
Figura 52. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ (7) obtido a 298 K.	100
Figura 53. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do ligante HPCINOL.....	101
Figura 54. Gráfico da distribuição das espécies em função do pH do complexo (2)	101
Figura 55. Esquema ilustrando as estruturas das espécies presentes em solução para valores de pH entre 2,0 e 12,0.	102
Figura 56. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (4) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso (esquerda) e voltametria cíclica (direita).....	106
Figura 57. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (2) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.....	107
Figura 58. Estudos eletroquímicos realizados para o complexo (1) em diferentes valores de pHs, utilizando as técnicas de voltametria diferencial de pulso e voltametria cíclica.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do precursor BMPA e do pró-ligante HPCINOL e suas respectivas atribuições.....	45
Tabela 2. Dados do espectro de RMN ¹ H do precursor BMPA.....	46
Tabela 3. Dados do espectro de RMN ¹³ C do precursor BMPA	47
Tabela 4. Dados do espectro de RMN ¹ H do pró-ligante HPCINOL	49
Tabela 5. Dados do espectro de RMN ¹³ C do pró-ligante HPCINOL	51
Tabela 6. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (1) ..	53
Tabela 7. Parâmetros cristalográficos do complexo (1)	54
Tabela 8. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (2) ..	57
Tabela 9. Parâmetros cristalográficos do complexo (2)	58
Tabela 10. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo (3)	60
Tabela 11. Parâmetros cristalográficos do complexo (3)	61
Tabela 12. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (4)	62
Tabela 13. Parâmetros cristalográficos do complexo (4)	63
Tabela 14. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligações (°) do complexo (5)	65
Tabela 15. Parâmetros cristalográficos do complexo (5)	66
Tabela 16. Dados de análise elementar dos complexos sintetizados.....	67
Tabela 17. Dados de análise condutivimétrica dos complexos sintetizados	69
Tabela 18. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (1) com suas respectivas atribuições	71
Tabela 19. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (2) com suas respectivas atribuições	72
Tabela 20. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (3) com suas respectivas atribuições	73
Tabela 21. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (4) com suas respectivas atribuições	74

Tabela 22. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (5) com suas respectivas atribuições	75
Tabela 23. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (6) com suas respectivas atribuições	76
Tabela 24. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo (7) com suas respectivas atribuições	77
Tabela 25. Dados dos espectros eletrônicos para os complexos sintetizados	78
Tabela 26. Resultados dos voltamogramas dos complexos (1) , (2) , (4) , (5) e (6)	86
Tabela 27. Resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer para os complexos estudados.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

δ – Deslocamento químico (RMN) e deslocamento isomérico (espectroscopia Mössbauer)

ΔE_q – Desdobramento quadrupolar

6-Me₃-TPA – Tris[(6-metil-2-piridil)amina]

BMPA – bis-(2-piridilmetil)amina

CumOOH – Hidroperóxido de cumila

$E_{1/2}$ – Potencial de meia onda

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio

ESI-MS – Espectrometria de massas com ionização por *electron spray*

Fc – Ferroceno

H₂BPCINOL – N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina

HPCINOL – 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol

J – Constante de acoplamento

LiPBMPA – N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina de lítio

MeOH – Metanol

MMO – Metano monoxigenase

PABMPA – N-propanamida-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina

PBMPA – N-propanoato-N,N-bis-(2-piridilmetil)amina

py – Piridina

RMN ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono

RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RLO – Lipoxigenase isolada de coelhos

t-BuOOH – Hidroperóxido de terc-butila

TC – Transferência de carga

TCLM – Transferência de carga ligante-metal

TLC – Análise cromatográfica em camada delgada

TPA – Tris[(2-piridil)metil]amina

SUMÁRIO

RESUMO	16
ABSTRACT	17
1- INTRODUÇÃO.....	18
2- OBJETIVOS	31
3- PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1- TÉCNICAS EMPREGADAS	32
3.1.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	32
3.1.2- Espectroscopia de Infravermelho.....	32
3.1.3- Análise Elementar	33
3.1.4- Condutividade	33
3.1.5- Difração de Raios X	33
3.1.6- Espectroscopia Eletrônica.....	33
3.1.7- Voltametrias Cíclica e Diferencial de Pulso.....	34
3.1.8- Espectroscopia Mössbauer	34
3.1.9- Titulação Potenciométrica.....	35
3.2- SÍNTESES ORGÂNICAS	35
3.2.1- Síntese do bis(2-piridilmetil)amina (BMPA).....	36
3.2.2- Síntese do 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol (HPCINOL) .	37
3.3- SÍNTESES INORGÂNICAS	38
3.3.1- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{SO}_2]_{2-\mu}\text{-O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1)	39
3.3.2- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_{2-\mu}\text{-O}\cdot (\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	39
3.3.3- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_{2-\mu}\text{-O}\cdot (\text{NO}_3)_2$ (3)	39
3.3.4- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{NO}_3$ (4) e do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_{2-\mu}\text{-O}\cdot 2\text{NO}_3\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (5)	40
3.3.5- Síntese do $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]\cdot \text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	41

3.3.6- Síntese do [Fe(HPCINOL)Cl ₂] (7).....	41
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1- SÍNTESES ORGÂNICAS	42
4.1.1- Espectroscopia de Infravermelho.....	42
4.1.2- Ressonância Magnética Nuclear	45
4.2- SÍNTESES INORGÂNICAS	52
4.2.1- Cristalografia de Raios X	52
4.2.2- Análise Elementar	67
4.2.3- Condutivimetria	69
4.2.4- Espectroscopia de Infravermelho.....	70
4.2.5- Espectroscopia Eletrônica.....	77
4.2.6- Eletroquímica	85
4.2.7- Espectroscopia Mössbauer.....	93
4.2.8- Titulação Potenciométrica.....	100
4.2.9- Eletroquímica Variando pH	104
CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

RESUMO

A síntese e as caracterizações do ligante 1-(bis-piridin-2-ilmetilamino)-3-cloropropan-2-ol (HPCINOL) são apresentadas. Novos compostos de coordenação obtidos pela complexação do ligante HPCINOL também são apresentados nesta dissertação, os quais foram obtidos na busca por compostos de ferro de interesse bioinorgânico. O ligante HPCINOL foi complexado com diferentes sais de ferro, obtendo os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ **(4)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)**. Os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** tiveram suas estruturas cristalinas resolvidas por difração de raios X de monocristal, as quais revelaram que os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(5)** são binucleares com ponte oxo, enquanto que o complexo **(4)** apresenta uma estrutura mononuclear de ferro. Estes complexos foram também investigados por diversas técnicas físico-químicas, como análise elementar, estudos eletroquímicos (condutivimetria, voltametria cíclica, voltametria diferencial de pulso e titulação potenciométrica) e as espectroscopias eletrônica, de infravermelho e Mössbauer. Cristais do complexo **(3)** foram obtidos apenas após a formação de um óleo viscoso, apresentando um baixo rendimento (4,4 %). Visto que nenhum íon cloreto foi adicionado à síntese do complexo **(3)**, a presença deste íon na estrutura do complexo é decorrente da degradação do ligante, o que justifica o baixo rendimento da reação e a obtenção de cristais somente após a formação do óleo. Os complexos **(6)** e **(7)** não tiveram suas estruturas resolvidas por difração de raios X. Assim, as estruturas dos complexos **(6)** e **(7)** foram propostas com base nas técnicas físico-químicas citadas, revelando que o complexo **(6)** possui ferro(III), enquanto **(7)** possui ferro(II). Os complexos sintetizados apresentaram características importantes para serem considerados modelos para diversas metaloenzimas mono e binucleares de ferro.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPCINOL) are presented. Herein are also described new compounds obtained by the complexation of the ligand HPCINOL with iron salts, aiming to obtain iron compounds with bioinorganic application. The reactions of the ligand with different iron salts afforded the complexes $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{SO}_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(1)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(2)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(3)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{NO}_3$ **(4)**, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{HPCINOL})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ **(5)**, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **(6)** and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})\text{Cl}_2]$ **(7)**. The crystal structures of complexes **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** e **(5)** were determined by single crystal X-ray diffraction, which shows that the compounds **(1)**, **(2)**, **(3)** and **(5)** are dinuclear complexes with oxo bridge, while complex **(4)** presents a mononuclear structure. These complexes were also investigated by several techniques, as elementary analysis, electrochemistry methods (conductivity, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and potentiometric titration), infrared, Mössbauer and electronic spectroscopy. Crystals of the complex **(3)** were only obtained after the formation of a viscous oil, revealing a low yield (4,4 %). Once chloride ion was not added during the synthesis of the complex **(3)**, the presence of this ion in the structure of the compound is attributed to the degradation of the ligand, justifying the low yield and the acquisition of crystals only after the formation of the oil. The structures of complexes **(6)** and **(7)** were not solved by X-ray analysis. Thus, the structures of the complexes **(6)** and **(7)** are proposed based on the results obtained by the techniques cited, revealing that the compound **(6)** is an iron(III), while **(7)** is an iron(II) complex. The complexes synthesized presented important characteristics that allow to consider them model compounds for several mono and dinuclear iron metalloenzymes.