

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE DE COMPOSTOS DE FERRO, MANGANÊS E COBRE COMO MODELOS FUNCIONAIS DE CATECÓIS OXIRREDUTASES

SARAH DA SILVA FERREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Adolfo Horn Junior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES
MARÇO DE 2008

Aos meus pais Dilson e Ilza

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Adolfo pela orientação, incentivo e disponibilidade.

À prof^a. Christiane pelo interesse, ajuda e contribuição na realização deste trabalho.

Ao prof. Carlos por toda atenção dispensada.

Aos grandes amigos Érika, Marci, Michelle e Vagner pela ajuda, troca de idéias, presteza e companheirismo.

Aos amigos Almir, Carlinhos, Carol, Juliana, Karla, Letícia, Lindomar, Luís Carlos, Marlon, Monique, Nathalia, Neide, Patrícia e Ronan pela boa convivência.

Aos amigos de laboratório Gabrieli, Josane, Thiago e Valéria.

Aos colegas e professores da pós-graduação em Ciências Naturais.

À minha família, em especial meus irmãos Arthur e Letícia, por todo apoio e carinho.

E, é claro, agradeço muito ao Léo por todo amor, companheirismo e paciência.

RESUMO

Este trabalho apresenta as sínteses, caracterizações e estudos da atividade frente ao substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-H₂DBC) de oito compostos de coordenação, sendo estes: [Fe^{III}(HL2)₂(Cl)₄] (1), [Fe^{III}(HL4)₂(Cl)₄].½CH₃OH (2), [Fe^{III}(HL6)(Cl)₂].NO₃ (3), [Fe^{III}(HL8)(Cl)₂].H₂O (4), [Mn^{II}(HL6)(Cl)₂] (5), [Mn^{II}Mn^{III}(HL8)₂(Cl)₂].ClO₄.½C₃H₈O (6), [Cu(HL6)(Cl)]Cl.CH₃OH (7) e [Cu(H₂L8)(Cl)]Cl (8), onde H₂L2 = 1-cloro-3-[(2-hidroxi-propil)(piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol, H₂L4 = 1-cloro-3-[(2-hidroxi-etil) (piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol, HL6 = N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina e H₂L8 = N-(2-hidroxi-benzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina. Os ligantes foram previamente sintetizados a partir dos precursores HL1 = 1-[(piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol, HL3 = 2-[piridil-2-ilmetilamino]etanol, L5 = bis-(2-piridilmetil)amina e HL7 = (2-hidroxi-benzil)(2-piridilmetil)amina, respectivamente, e posteriormente caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C. Após a caracterização dos ligantes, reagiram-se estes com FeCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O e CuCl₂.2H₂O obtendo-se os respectivos complexos. Os complexos foram caracterizados por análises físico-químicas, como espectroscopia de infravermelho, análise elementar (CHN), eletroquímica (condutivimetria, voltametria cíclica e diferencial de pulso), espectroscopia eletrônica, espectroscopia Mössbauer, para os complexos de ferro, e difração de raios X, sendo esta última utilizada para a caracterização dos complexos 3 e 8. Após a caracterização dos complexos, realizaram-se estudos de reatividade por espectroscopia eletrônica frente ao composto 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-H₂DBC), sendo este um substrato sobre o qual as catecóis dioxigenases e catecóis oxidases são ativas. Foi verificado que os complexos de ferro(III) 1, 2, 3 e 4 promovem efetivamente a degradação do 3,5-H₂DBC, resultando na formação de produtos de clivagem. Através da análise destes produtos por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e/ou RMN de ¹H e ¹³C, foi possível classificá-los como produtos oriundos da clivagem intradiol do substrato utilizado. Desta forma, baseado nestes resultados, os complexos 1, 2, 3 e 4 podem ser considerados como modelos funcionais para as

intradiol catecóis dioxigenases. Os complexos de manganês, **5** e **6**, e de cobre(II), compostos **7** e **8**, também tiveram suas atividades frente ao 3,5-H₂DBC avaliadas. Os resultados obtidos mostram que estes complexos são hábeis em catalisar a oxidação do substrato à *o*-quinona. Com isso conclui-se que **5**, **6**, **7** e **8** são complexos miméticos funcionais para as catecóis oxidases.

ABSTRACT

In this work are presented the syntheses, characterizations as well as the evaluation of catechol dioxygenase and catechol oxidase activities of four iron, two manganese and two copper compounds: $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2]$ (**5**), $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HL}6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}8)(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**); $\text{H}_2\text{L}2 = 1\text{-chloro-3-}[(2\text{-hydroxypropyl})(\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{amine}]\text{propan-2-ol}$, $\text{H}_2\text{L}4 = 1\text{-chloro-3-}[(2\text{-hydroxy-ethyl})(\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{amine}]\text{propan-2-ol}$, $\text{HL}6 = \text{N,N-bis-}[(\text{pyridin-2-yl-methyl})[(3\text{-chloro})(2\text{-hydroxy})]\text{propylamine}]$ and $\text{H}_2\text{L}8 = \text{N-(2-hydroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)}[(3\text{-chloro})(2\text{-hydroxy})]\text{propylamine}$. The syntheses of the ligands $\text{H}_2\text{L}2$, $\text{H}_2\text{L}4$, $\text{HL}6$ and $\text{HL}8$ were performed through the reactions of the precursors $\text{HL}1 = 1[(\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{amine}]\text{propan-2-ol}$, $\text{HL}3 = 2\text{-}[(\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{amine}]\text{ethanol}$, $\text{L}5 = \text{bis-}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$ and $\text{HL}7 = (2\text{-hydroxybenzyl})(2\text{-pyridylmethyl})\text{amine}$, respectively, with epichloridine. The ligands and precursors were characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR), ^1H and ^{13}C . After characterization of the ligands, they were reacted with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rendering the compounds with the formulae described above. The complexes were characterized by physico-chemical analyses, as infrared spectroscopy, elemental analysis (CHN), electrochemistry (conductivity, cyclic voltammetry and/or differential pulse voltammetry), electronic spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, for the iron complexes, and X-ray diffraction, the latter being used for the characterization of complexes **3** and **8**. After the characterization of complexes, studies of reactivity were conducted *via* electronic spectroscopy, using the compound 3,5-di-*tert*-butylcatechol (3,5- H_2DBC) as substrate. It was found that the iron (III) complexes **1**, **2**, **3** and **4** promote effectively the degradation of 3,5- H_2DBC resulting in the formation of products of cleavage. The analyses of these products by gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS) and/or NMR of ^1H and ^{13}C allowed to classify them as products of intradiol cleavage. Therefore, based on these results, the complexes **1**, **2**, **3** and **4** may be considered as functional models for catechol dioxygenase. The manganese complexes, **5** and **6**,

and copper(II) complexes **7** and **8**, also had your activities on the 3,5-H₂DBC evaluates. The obtained results show that these complexes are able to catalyze the oxidation of the substrate to o-quinone. Therefore, it is possible to conclude that **5**, **6**, **7** and **8** are functional mimetic complexes for catechol oxidase.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Potencias compostos poluentes produzidos pelo homem, onde 1= inseticida carbamato carbaril; 2= herbicida 2,4-D; 3= inseticida diclorodifeniltricloroetano (DDT); 4= inseticida hexaclorocicloexano (HCH) ; 5= policlorinados bifenólicos (PCBs) resíduo de atividades industriais de óleos e fluidos; 6= fungicida pentaclorofenol (PCP); 7= manufaturado de plásticos PVC tricloroetileno (TCE); 8= manufaturado de plásticos PVC tetracloroetileno (PCE); 9= policlorinados benzodioxinas (PCDDs) resíduos de manufaturas de herbicidas; 10= 4-clorofenol resíduo de industrias petroquímicas e 11= corante cresol (BUGG e WINFIELD, 1998) | 24 |
| Figura 2. Reações de clivagem intradiol e extradiol promovidas por catecóis dioxigenases | 27 |
| Figura 3. Geometria de coordenação em torno do centro de Fe(II) na molécula da catecol 2,3-dioxigenase de <i>Pseudomonas putida</i> . Os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio são representados como esferas pretas, azuis e vermelhas, respectivamente. As linhas tracejadas representam as ligações metal-ligante..... | 28 |
| Figura 4. Proposta de mecanismo de ação da ECD | 29 |
| Figura 5. Sítio ativo da (A) 3,4-PCD e (B) seu complexo enzima substrato | 30 |
| Figura 6. Proposta de mecanismo de ação da ICD..... | 31 |
| Figura 7. Sítio ativo da catecol oxidase isolada de <i>Ipomoea batatas</i> | 33 |
| Figura 8. Proposta para o ciclo catalítico da catecol oxidase | 34 |
| Figura 9. Estrutura do complexo Fe ^{III} (TACN)(DBC)(Cl)..... | 38 |
| Figura 10. Estruturas dos ligantes estericamente impedidos H ₂ (L ₂) e H(L ₃) | 38 |
| Figura 11. Espectro de absorção eletrônica do complexo [Fe(L ₃)Cl ₂] (2,0 x 10 ⁻⁴ mol/L) antes (a) e depois (b) da remoção dos íons Cl ⁻ pela adição de dois equivalentes de AgNO ₃ e seu complexo catecolato gerado <i>in situ</i> antes (c) e depois (d) da remoção dos íons Cl ⁻ pela adição de dois equivalentes de AgNO ₃ | 39 |
| Figura 12. Produtos da clivagem do H ₂ DBC catalisados pelo complexo [Fe(L ₃)Cl ₂] na presença de O ₂ | 40 |
| Figura 13. Estruturas dos ligantes L1 (3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propionato), L2 (3,3-bis-(1-metilbenzimidazol-2-il)propionato) e L3 (3,3-bis(1-etil-4-isopropilimidazol-2-il)propionato) | 41 |
| Figura 14. Complexos catecolatos de ferro(II) e ferro(III) e estrutura dos substratos catecóis | 41 |
| Figura 15. Esfera de coordenação do centro metálico de ferro(II) da enzima 2,3-dihidroxibifenil-1,2-dioxigenase (BphC) (A) e o complexo [Fe(L ₃)(TCC)(H ₂ O)] (6) (B) | 42 |
| Figura 16. Espectro de UV-vis gerado pelo complexo [Fe ^{III} (L1)(DTBC)] (7) em metanol sob condições ambientes. Os espectros foram obtidos a cada 20 minutos. As setas indicam o decréscimo da absorção com o tempo..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Produtos orgânicos obtidos a partir da reação dos complexos [Fe(L)(DTBC)] com O ₂ | 43 |
| Figura 18. Estrutura do complexo [Fe ^{III} (TPA)(DBC)] ⁺ (COSTAS et al, 2004) | 44 |
| Figura 19. Ligantes utilizados por Wang e colaboradores (2007) | 44 |
| Figura 20. Progresso da reação do [Fe(L ₂)DBC] com O ₂ em solução de metanol. No detalhe gráfico de ln(A) por tempo para a reação do [Fe(L ₂)DBC] com O ₂ a 25 °C em metanol | 45 |
| Figura 21. Produtos de clivagem do 3,5-di- <i>terc</i> -butilcatecol mediante os complexos [Fe(L ₁₋₄)Cl ₂]..... | 45 |
| Figura 22. Estrutura dos ligantes A, B, C e D..... | 46 |
| Figura 23. Estrutura cristalina do complexo [Fe(D)Cl ₃]..... | 46 |
| Figura 24. Estrutura do cátion binuclear [Cu ₂ (TPPNOL)(OAc)] ²⁺ . As elipsóides são mostradas com nível de probabilidade de 40%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza..... | 47 |
| Figura 25. Aumento da banda da quinona após a adição do 3,5-H ₂ DBC a uma solução do complexo [Cu ₂ (TPPNOL)(OAc)](ClO ₄) ₂ (solução de metanol saturada com oxigênio). Os espectros foram obtidos a cada 1 minuto | 47 |
| Figura 26. Estrutura dos ligantes H ₃ BBPPNOL, H ₂ BTPPNOL e P1-OH e dos complexos 1-3, utilizados no estudo da atividade de catecol oxidase..... | 48 |
| Figura 27. Estrutura dos ligantes Hbbp, Hbbpen, ntb e HL | 49 |
| Figura 28. Estruturas dos ligantes ntb e bispicpn, utilizados na síntese dos complexos [Fe(ntb)Cl ₂]Cl.3H ₂ O e [Fe(bispicpn)Cl ₂]Cl | 49 |
| Figura 29. Estrutura dos ligantes BIPA, BPIA, Hmimppa utilizados na complexação com manganês..... | 50 |
| Figura 30. Esquema de síntese do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL2) ₂ (Cl) ₄] (1) | 67 |
| Figura 31. Esquema de síntese do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL4) ₂ (Cl) ₄].½CH ₃ OH (2)..... | 68 |
| Figura 32. Esquema de síntese do complexo [Fe ^{III} (HL6)(Cl) ₂].NO ₃ (3) | 69 |
| Figura 33. Esquema de síntese do complexo [Fe ^{III} (HL8)(Cl) ₂].H ₂ O (4) | 69 |
| Figura 34. Esquema de síntese do complexo [Mn ^{II} (HL6)(Cl) ₂] (5) | 70 |
| Figura 35. Esquema de síntese do complexo [Mn ^{II} Mn ^{III} (HL8) ₂ (Cl) ₂].ClO ₄ .½C ₃ H ₈ O (6)..... | 71 |
| Figura 36. Esquema de síntese do complexo [Cu(HL6)(Cl)]Cl.H ₂ O (7) | 71 |
| Figura 37. Esquema de síntese do complexo [Cu(H ₂ L8)(Cl)]Cl.2H ₂ O.CH ₃ OH (8) ... | 72 |
| Figura 38. Espectro na região do infravermelho do ligante HL1..... | 74 |
| Figura 39. Espectro na região do infravermelho do ligante H ₂ L2 | 75 |
| Figura 40. Espectro na região do infravermelho do ligante HL3..... | 76 |
| Figura 41. Espectro na região do infravermelho do ligante H ₂ L4 | 77 |
| Figura 42. Espectro na região do infravermelho do ligante L5 | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 43. Espectro na região do infravermelho do ligante HL6..... | 79 |
| Figura 44. Espectro na região do infravermelho do ligante HL7..... | 80 |
| Figura 45. Espectro na região do infravermelho do ligante H ₂ L8 | 81 |
| Figura 46. Espectro de RMN ¹ H para o ligante HL1, em CDCℓ ₃ | 82 |
| Figura 47. Espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL1, em CDCℓ ₃ | 84 |
| Figura 48. Espectro de RMN ¹ H para o ligante H ₂ L2, em CDCℓ ₃ | 85 |
| Figura 49. Espectro de RMN ¹ H para o ligante HL3, em CDCℓ ₃ | 87 |
| Figura 50. Espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL3, em CDCℓ ₃ | 89 |
| Figura 51. Espectro de RMN ¹ H para o ligante H ₂ L4, em CD ₃ OD..... | 90 |
| Figura 52. Espectro de RMN ¹ H para o ligante L5, em CDCℓ ₃ | 92 |
| Figura 53. Espectro de RMN ¹³ C (APT) para o L5, em CDCℓ ₃ | 94 |
| Figura 54. Espectro de RMN ¹ H para o ligante HL6, em CDCℓ ₃ | 95 |
| Figura 55. Espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL6, em CDCℓ ₃ | 97 |
| Figura 56. Espectro de RMN ¹ H do HL7, obtido em CDCℓ ₃ | 98 |
| Figura 57. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do ligante HL7, em CDCℓ ₃ | 100 |
| Figura 58. Espectro de RMN ¹ H do H ₂ L8, em CDCℓ ₃ | 101 |
| Figura 59. Espectro de RMN ¹³ C (APT) do ligante H ₂ L8, em CDCℓ ₃ | 103 |
| Figura 60. Diagrama Ortep da estrutura de raios X do cátion [Fe ^{III} (HL6)(Cℓ) ₂] ⁺ | 106 |
| Figura 61. Diagrama Ortep da estrutura de raios X do cátion [Cu(H ₂ L8)(Cℓ)] ⁺ | 108 |
| Figura 62. Espectro de Infravermelho do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL2) ₂ (Cℓ) ₄] (1) | 111 |
| Figura 63. Espectro de Infravermelho do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL4) ₂ (Cℓ) ₄].½CH ₃ OH (2) | 112 |
| Figura 64. Espectro de Infravermelho do complexo [Fe ^{III} (HL6)(Cℓ) ₂].NO ₃ (3) | 114 |
| Figura 65. Espectro de Infravermelho do complexo [Fe ^{III} (HL8)(Cℓ) ₂].H ₂ O (4) | 115 |
| Figura 66. Espectro de Infravermelho do complexo [Mn ^{II} (HL6)(Cℓ) ₂] (5)..... | 116 |
| Figura 67. Espectro de Infravermelho do complexo [Mn ^{II} Mn ^{III} (HL8) ₂ (Cℓ) ₂].CℓO ₄ . ½C ₃ H ₈ O (6) | 117 |
| Figura 68. Espectro de Infravermelho do complexo [Cu(HL6)(Cℓ)]Cℓ.CH ₃ OH (7)... | 119 |
| Figura 69. Espectro de Infravermelho do complexo [Cu(H ₂ L8)(Cℓ)]Cℓ (8) | 120 |
| Figura 70. Espectro eletrônico do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL2) ₂ (Cℓ) ₄] (1) em acetonitrila nas concentrações de 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ ; 7,5x10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; 5,0x10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; 2,5x10 ⁻⁵ mol/dm ³ | 125 |
| Figura 71. Espectro eletrônico do complexo [Fe ₂ ^{III} (HL4) ₂ (Cℓ) ₄].½CH ₃ OH (2) em acetonitrila nas concentrações de 1x10 ⁻⁴ mol/dm ³ ; 7,5x10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; 2,5x10 ⁻⁵ mol/dm ³ ; 1,2x10 ⁻⁵ mol/dm ³ | 126 |

| | |
|--|-----|
| Figura 72. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2].\text{NO}_3$ (3) em acetonitrila nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 127 |
| Figura 73. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2].\text{H}_2\text{O}$ (4) em acetonitrila nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 128 |
| Figura 74. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) em metanol nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 129 |
| Figura 75. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2].\text{ClO}_4. \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) em acetonitrila nas concentrações de $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 130 |
| Figura 76. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}.\text{CH}_3\text{OH}$ (7) em água desionizada nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 132 |
| Figura 77. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) em água desionizada nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ | 132 |
| Figura 78. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) em água desionizada na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Espectro 1: apenas complexo 8. Espectro 2: complexo 8 + Et_3N . Espectro 3: mesma condição espectro 2 obtido após 7 horas. | 133 |
| Figura 79. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1), sendo ferroceno o padrão interno | 136 |
| Figura 80. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4].\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2), sendo ferroceno o padrão interno..... | 137 |
| Figura 81. (a) Voltamograma cíclico e (b) Diferencial de pulso em acetonitrila para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2].\text{NO}_3$ (3)..... | 138 |
| Figura 82. Voltamograma cíclico em acetonitrila para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2].\text{H}_2\text{O}$ (4), sendo ferroceno (Fc) o padrão interno | 139 |
| Figura 83. Voltamogramas cíclicos em DMF do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) na presença de ferroceno e de diferentes concentrações de cloreto de tetraetilamônio | 141 |
| Figura 84. Voltamograma diferencial de pulso em DMF para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2].\text{ClO}_4. \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6)..... | 142 |
| Figura 85. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}.\text{CH}_3\text{OH}$ (7), sendo ferroceno (Fc) o padrão interno..... | 142 |
| Figura 86. (a) Voltamograma cíclico e (b) diferencial de pulso em acetonitrila para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) | 143 |
| Figura 87. Espectros Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1) a 298 K | 145 |

| | |
|--|-----|
| Figura 88. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) a 297 K | 146 |
| Figura 89. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (3) a 298 K | 146 |
| Figura 90. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) a 298 K | 147 |
| Figura 91. Progresso da reação de 1 com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo 1. Espectro 2: complexo 1 + H_2DBC . Espectro 3: complexo 1 + H_2DBC + Et_3N . Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos | 149 |
| Figura 92. Progresso da reação de 2 com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo 2. Espectro 2: complexo 2 + H_2DBC . Espectro 3: complexo 2 + H_2DBC + Et_3N . Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos | 150 |
| Figura 93. Progresso da reação de 3 com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo 3. Espectro 2: complexo 3 + H_2DBC . Espectro 3: complexo 3 + H_2DBC + Et_3N . Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos | 150 |
| Figura 94. Progresso da reação de 4 com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo 4. Espectro 2: complexo 4 + H_2DBC . Espectro 3: complexo 4 + H_2DBC + Et_3N . Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos | 151 |
| Figura 95. Cromatogramas obtidos para os produtos de clivagem nas reações dos complexos 1–4 | 154 |
| Figura 96. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 1 em tempo de retenção (a) 7,008 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,483 minutos (PASCALY et al, 2001) | 155 |
| Figura 97. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 2 em tempo de retenção (a) 6,996 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,459 minutos (PASCALY et al, 2001) | 155 |
| Figura 98. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 3 em tempo de retenção (a) 7,044 minutos (WANG et al, 2007); (b) 6,478 minutos (PASCALY et al, 2001) e 6,344 minutos (VELUSAMY et al, 2005) | 156 |
| Figura 99. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 4 em tempo de retenção (a) 7,008 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,492 minutos (PASCALY et al, 2001) | 157 |
| Figura 100. Espectro de RMN ^1H obtido após reação de 3 com o 3,5- H_2DBC em CDCl_3 | 159 |
| Figura 101. Espectro de RMN ^{13}C APT obtido após reação de 3 com o 3,5- H_2DBC em CDCl_3 | 160 |
| Figura 102. Estrutura do produto (a) metilado A e (b) de clivagem intradiol B | 162 |
| Figura 103. Proposta de fragmentação do composto A | 162 |
| Figura 104. Progresso da reação de 5 com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo 5. Espectro 2: complexo 5 + H_2DBC . | |

| | |
|--|-----|
| Espectro 3: complexo 5 + H ₂ DBC + Et ₃ N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos | 164 |
| Figura 105. Progresso da reação de 6 com o 3,5-H ₂ DBC em DMSO na presença de O ₂ e Et ₃ N. Espectro 1: somente complexo 6. Espectro 2: complexo 6 + H ₂ DBC. Espectro 3: complexo 6 + H ₂ DBC + Et ₃ N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos | 164 |
| Figura 106. Progresso da reação de 7 com o 3,5-H ₂ DBC em DMSO na presença de O ₂ e Et ₃ N. Espectro 1: somente complexo 7. Espectro 2: complexo 7 + H ₂ DBC. Espectro 3: complexo 7 + H ₂ DBC + Et ₃ N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos | 165 |
| Figura 107. Progresso da reação de 8 com o 3,5-H ₂ DBC em DMSO na presença de O ₂ e Et ₃ N. Espectro 1: somente complexo 8. Espectro 2: complexo 8 + H ₂ DBC. Espectro 3: complexo 8 + H ₂ DBC + Et ₃ N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos | 166 |
| Figura 108. Proposta de estrutura para o complexo [Fe ^{III} (HL2) ₂ (Cl) ₄] (1) | 168 |
| Figura 109. Proposta de estrutura para o complexo [Fe ^{III} (HL4) ₂ (Cl) ₄].½CH ₃ OH (2) | 168 |
| Figura 110. Proposta de estrutura para o complexo [Fe ^{III} (HL8)(Cl) ₂].H ₂ O (4) | 169 |
| Figura 111. Proposta de estrutura para o complexo [Mn ^{II} (HL6)(Cl) ₂] (5) | 170 |
| Figura 112. Proposta de estrutura para o complexo [Mn ^{II} Mn ^{III} (HL8) ₂ (Cl) ₂].ClO ₄ .½C ₃ H ₈ O (6)..... | 171 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|---|-----|
| Esquema 1. Rota sintética para o ligante HL1 | 57 |
| Esquema 2. Rota sintética para o ligante H ₂ L2 | 59 |
| Esquema 3. Rota sintética para o ligante HL3 | 60 |
| Esquema 4. Rota sintética para o ligante H ₂ L4 | 61 |
| Esquema 5. Rota sintética para o ligante L5 | 62 |
| Esquema 6. Rota sintética para o ligante HL6 | 63 |
| Esquema 7. Rota sintética para o ligante HL7 | 64 |
| Esquema 8. Rota sintética para o ligante H ₂ L8 | 65 |
| Esquema 9. Representação simplificada da ativação do substrato e formação do produto de clivagem através de um mecanismo intradiol..... | 153 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Exemplos de oxirredutases de ferro, manganês e cobre | 26 |
| Tabela 2. Alguns ligantes utilizados na síntese de complexos modelos para o sítio ativo da catecol dioxigenase e catecol oxidase..... | 37 |
| Tabela 3. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL1 com suas respectivas atribuições | 74 |
| Tabela 4. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H ₂ L2 com suas respectivas atribuições..... | 75 |
| Tabela 5. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL3 com suas respectivas atribuições | 76 |
| Tabela 6. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H ₂ L4 com suas respectivas atribuições..... | 77 |
| Tabela 7. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante L5 com suas respectivas atribuições..... | 78 |
| Tabela 8. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL6 com suas respectivas atribuições | 79 |
| Tabela 9. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL7 com suas respectivas atribuições | 80 |
| Tabela 10. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H ₂ L8 com suas respectivas atribuições..... | 81 |
| Tabela 11. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante HL1 | 83 |
| Tabela 12. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL1 | 84 |
| Tabela 13. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante H ₂ L2..... | 86 |
| Tabela 14. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante HL3..... | 88 |
| Tabela 15. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL3 | 89 |
| Tabela 16. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante H ₂ L4..... | 91 |
| Tabela 17. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante L5..... | 93 |
| Tabela 18. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante L5..... | 94 |
| Tabela 19. Dados para espectro de RMN ¹ H para o ligante HL6..... | 96 |
| Tabela 20. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante HL6 | 97 |
| Tabela 21. Resultados de RMN ¹ H para o ligante HL7 | 99 |
| Tabela 22. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para HL7 | 100 |
| Tabela 23. Resultados de RMN ¹ H para H ₂ L8 | 102 |
| Tabela 24. Dados para espectro de RMN ¹³ C (APT) para o ligante H ₂ L8 | 104 |
| Tabela 25. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados para o complexo 3 | 106 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 26. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (3)..... | 107 |
| Tabela 27. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados para o complexo 8..... | 108 |
| Tabela 28. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8)..... | 110 |
| Tabela 29. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1) com suas respectivas atribuições | 112 |
| Tabela 30. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4]\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) com suas respectivas atribuições..... | 113 |
| Tabela 31. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (3) com suas respectivas atribuições | 114 |
| Tabela 32. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) com suas respectivas atribuições | 115 |
| Tabela 33. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) com suas respectivas atribuições..... | 116 |
| Tabela 34. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) com suas respectivas atribuições | 118 |
| Tabela 35. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (7) com suas respectivas atribuições..... | 119 |
| Tabela 36. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) com suas respectivas atribuições..... | 120 |
| Tabela 37. Resultado de CHN dos complexos 1 e 2..... | 121 |
| Tabela 38. Resultado de CHN dos complexos 3 e 4..... | 121 |
| Tabela 39. Resultado de CHN dos complexos 5 e 6..... | 122 |
| Tabela 40. Resultado de CHN dos complexos 7 e 8..... | 122 |
| Tabela 41. Dados da análise de condutivimetria para os complexos sintetizados .. | 123 |
| Tabela 42. Dados do espectro eletrônico para os complexos 1, 2, 3 e 4..... | 128 |
| Tabela 43. Dados do espectro eletrônico para os complexos 5, 6, 7 e 8..... | 134 |
| Tabela 44. Resultados dos voltamogramas cíclicos e/ou diferencial de pulso para os complexos 1, 2, 3 e 4, com potenciais em volts (V) | 135 |
| Tabela 45. Resultados dos voltamogramas cíclicos e/ou diferencial de pulso para os complexos 5, 6, 7 e 8, com potenciais em volts (V). | 140 |
| Tabela 46. Resultados obtidos pela Espectroscopia Mössbauer | 144 |
| Tabela 47. Bandas de absorções no visível dos complexos 1–4, em nm | 151 |
| Tabela 48. Porcentagem relativa (área) dos sinais obtidos nos cromatogramas das reações dos complexos 1-4..... | 158 |
| Tabela 49. Dados de RMN ^1H do produto A..... | 159 |
| Tabela 50. Dados de RMN ^{13}C do produto A | 161 |

Tabela 51. Bandas de absorções no visível dos complexos 5–8, em nm 163

LISTA DE ABREVIATURAS

2,3-HPCD – Homoprotocatecoato 2,3-dioxigenase

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

3,4-PCD – Protocatecoato 3,4-dioxigenase

3,5-H₂DBC – 3,5-Di-*terc*-butilcatecol

β -anel – Deformação angular do anel

δ – Deslocamento químico em ressonância magnética nuclear e deslocamento isomérico em espectroscopia Mössbauer

ΔE_q – Desdobramento quadrupolar

γ -CH_{piridina} – Deformação angular fora do plano de C-H de piridina

Asp – Aspartato

BIPA - Bis(*N*-metilimidazol-2-il)(picolil)amina

Bispicpn - *N,N'*-bis(2-piridilmetil)-1,2-propanodiamina

BPIA - Bis(picolil)(*N*-metilimidazol-2-il)amina

BphC – 2,3-Di-hidroxibifenil 1,2-dioxigenase

CDC ℓ_3 – Clorofórmio deuterado

CD₃OD – Metanol deuterado

CG-DIC - Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

CH₂C ℓ_2 – Diclorometano

CH₃CN – Acetonitrila

C₃H₈O - Isopropanol

CH₃OH – Metanol

DBC – Di-*terc*-butilcatecol

DDT – Diclodifeniltricloroetano

DMF – *N,N*-Dimetilformamida

ECD – Extradiol catecol dioxigenase

$E_{1/2}$ – Potencial de meia célula

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio

E_{pa} – Potencial anódico

E_{pc} – Potencial catódico

Et_3N – Trietilamina

fen – Fenol

Fc – Ferroceno

Glu – Glutamato

Hbbp – 1,3-bis(2-benzilimidazol)-2-propanol

Hbbpen – 1,5-bis(2-benzilimidazol)-3-pentanol

HCH – Hexaclorocicloexano

H(HDP) – 2-[Bis(2-piridilmetil)-aminometil]-4,6-dimetilfenol

His – Histidina

Hmimppa – ((1-metilimidazol-2-il)metil)((2-piridil)metil)(2-hidroxifenil)amina

HPCD – Homoprotocatecoato 2,3-dioxigenase de *Brevibacterium fuscum*

H_2TCC – Tetraclorocatecol

HTPPNOL – *N,N,N'*-tris-(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropan-2-ol

ICD – Intradiol catecol dioxigenase

J – Acoplamento de spins

KBr – Brometo de potássio

Me – Metila (CH_3)

$MgSO_4$ – Sulfato de magnésio

MndD – Homoprotocatecoato 2,3-dioxigenase de *Arthrobacter globiformis*

m/z – massa/carga

NaBH₄ – Boroidreto de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

ntb – Tris(2-benzilimidazolilmetil)amina

OAc – Acetato

p – para-

PCBs – Policlorinados bifenólicos

PCDDs – Policlorinados benzodioxinas

PCE – Tetracloroetileno

PCP – Pentaclorofenol

pir – Piridina

RMN ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono

RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

TACN – Triazaciclononano

TBACℓO₄ – Perclorato de tetrabutílamônio

TC – Transferência de carga

TCE – Tricloroetileno

TCLM – Transferência de carga ligante metal

TPA – Tris-(2-metilpiridilmetil)amina

Tyr – Tirosina

UV-vis – Ultravioleta visível

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1. ENZIMAS OXIRREDUTASES | 24 |
| 1.2. CATECÓIS DIOXIGENASES..... | 26 |
| 1.3. CATECÓIS OXIDASES | 32 |
| 1.4. IMPORTÂNCIA DO DESENVOLVIMENTO DE MODELOS SINTÉTICOS..... | 35 |
| 2. OBJETIVOS | 51 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 52 |
| 3.1. TÉCNICAS EMPREGADAS..... | 52 |
| 3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho..... | 52 |
| 3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear | 52 |
| 3.1.3. Análise Elementar de CHN | 52 |
| 3.1.4. Condutivimetria | 53 |
| 3.1.5. Difração de Raios X..... | 53 |
| 3.1.6. Espectroscopia Eletrônica | 53 |
| 3.1.7. Eletroquímica..... | 54 |
| 3.1.8. Espectroscopia Mössbauer..... | 54 |
| 3.1.9. Reatividade..... | 55 |
| 3.1.10. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) 56 | 56 |
| 3.2. SÍNTESES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS | 57 |
| 3.2.1. Síntese do 1[(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (HL1) | 57 |
| 3.2.2. Síntese do 1-cloro-3-[(2-hidroxi)propil](piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (H ₂ L2) 59 | 59 |
| 3.2.3. Síntese do 2-[piridin-2-ilmetilamino]etanol (HL3) | 60 |
| 3.2.4. Síntese do 1-cloro-3-[(2-hidroxi-etil)(piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (H ₂ L4) 61 | 61 |
| 3.2.5. Síntese do bis-(2-piridilmetil) amina (L5) | 62 |
| 3.2.6. Síntese do N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)] propilamina (HL6) (HORN Jr et al, 2005)..... | 63 |
| 3.2.7. Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HL7) (NEVES et al, 1993) 64 | 64 |
| 3.2.8. Síntese do N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (H ₂ L8) (HORN Jr et al, 2000) | 65 |
| 3.3. SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO | 67 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.3.1. | Síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_2)_2(\text{Cl})_4]$ (1)..... | 67 |
| 3.3.2. | Síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2)..... | 68 |
| 3.3.3. | Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}_6)(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (3) | 69 |
| 3.3.4. | Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}_8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) | 69 |
| 3.3.5. | Síntese do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}_6)(\text{Cl})_2]$ (5) | 70 |
| 3.3.6. | Síntese do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}_8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) | 71 |
| 3.3.7. | Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{HL}_6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) (FERNANDES et al, 2006) 71 | |
| 3.3.8. | Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_8)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (8) | 72 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 73 |
| 4.1. | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS | 73 |
| 4.1.1. | Espectroscopia de Infravermelho..... | 73 |
| 4.1.2. | Espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C (APT)..... | 82 |
| 4.2. | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO..... | 105 |
| 4.2.1. | Difração de Raios X | 105 |
| 4.2.2. | Espectroscopia de Infravermelho..... | 111 |
| 4.2.3. | Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)..... | 121 |
| 4.2.4. | Condutivimetria | 123 |
| 4.2.5. | Espectroscopia Eletrônica | 124 |
| 4.2.6. | Caracterização Eletroquímica..... | 134 |
| 4.2.7. | Espectroscopia Mössbauer..... | 144 |
| 5. | REATIVIDADE | 148 |
| 5.1. | ATIVIDADE DE CATECOL DIOXIGENASE..... | 148 |
| 5.2. | ATIVIDADE DE CATECOL OXIDASE | 163 |
| 6. | PROPOSTAS DE ESTRUTURAS | 167 |
| 6.1. | PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_2)_2(\text{Cl})_4]$ (1) 167 | |
| 6.2. | PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2)..... | 168 |
| 6.3. | PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}_8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) 169 | |
| 6.4. | PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}_6)(\text{Cl})_2]$ (5).170 | |
| 6.5. | PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}_8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) | 170 |
| 7. | CONCLUSÃO | 172 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 173 |

1. INTRODUÇÃO

A biossíntese e quebra de anéis aromáticos, como da lignina, componente de plantas e árvores, ocorrem naturalmente no ambiente e são de grande importância para o ciclo global do carbono. A quebra da lignina, por exemplo, é iniciada por fungos, como o *Phanerocheate chrysosporium* através uma enzima extracelular, a lignina peroxidase, sendo os fragmentos aromáticos menores gerados por esta quebra, degradados tanto por fungos quanto por bactérias (BUGG e WINFIELD, 1998).

No entanto, com o início da era Industrial, houve um aumento do número de compostos aromáticos produzidos pelo homem, os quais são lançados no ambiente podendo ser acumulados no solo, em fontes de águas subterrâneas ou ainda em águas de rios e lagos, tornando-se motivo de grande preocupação ambiental (GIANFREDA et al, 2003; BUGG e WINFIELD, 1998). Dentre estes se encontram os pesticidas, detergentes, solventes, tintas e explosivos. Muitos destes compostos podem ser rapidamente degradados por microorganismos com a utilização das mesmas enzimas usadas na degradação de compostos de ocorrência natural. Entretanto, um número significativo destes compostos não naturais, ou xenobióticos, são degradados muito lentamente ou não totalmente por microorganismos e então persistem no ambiente (BUGG e WINFIELD, 1998). Como exemplo pode-se citar o herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) (Figura 1), assim como seus derivados, fenol e 2,4-diclorofenol. A Figura 1 apresenta alguns destes compostos xenobióticos.

Como alternativa para o tratamento destes tipos de resíduos uma classe de enzimas denominadas oxirredutases (lacases, peroxidases, tirosinases, etc.) tem sido utilizada, visando a transformação, principalmente dos compostos fenólicos, em derivados menos tóxicos (GIANFREDA et al, 2003).

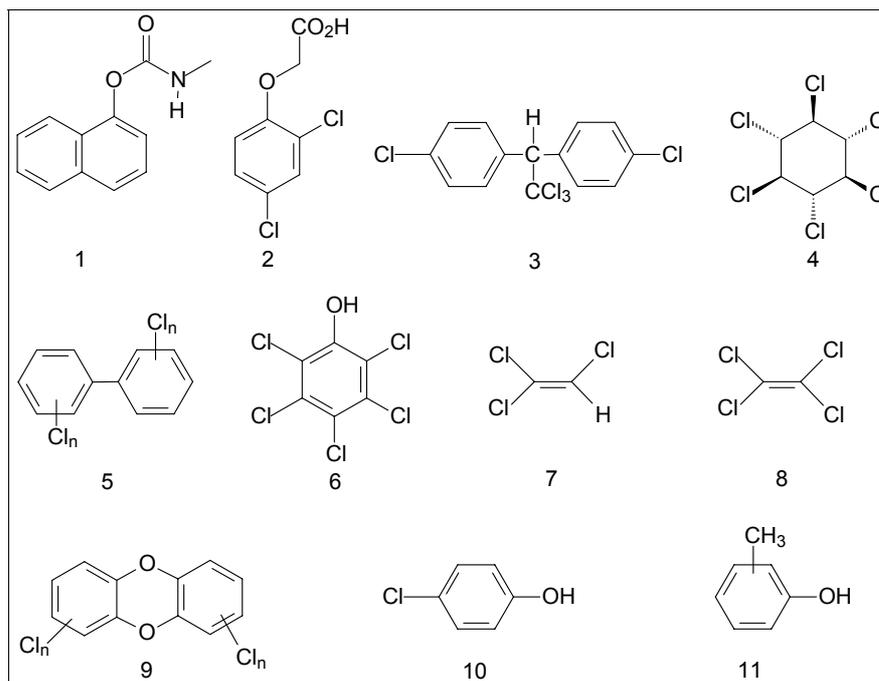


Figura 1. Potencias compostos poluentes produzidos pelo homem, onde 1= inseticida carbamato carbaril; 2= herbicida 2,4-D; 3= inseticida diclorodifeniltricloroetano (DDT); 4= inseticida hexaclorociclohexano (HCH) ; 5= policlorinados bifenólicos (PCBs) resíduo de atividades industriais de óleos e fluidos; 6= fungicida pentaclorofenol (PCP); 7= manufaturado de plásticos PVC tricloroetileno (TCE); 8= manufaturado de plásticos PVC tetracloroetileno (PCE); 9= policlorinados benzodioxinas (PCDDs) resíduos de manufaturas de herbicidas; 10= 4-clorofenol resíduo de industrias petroquímicas e 11= corante cresol (BUGG e WINFIELD, 1998)

1.1. ENZIMAS OXIRREDUTASES

As oxirredutases são metaloenzimas que catalisam a transferência de elétrons de um substrato para uma espécie receptora, ou que catalisam a transferência de elétrons acoplada com a transferência de oxigênio (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994). Estas metaloenzimas são capazes de catalisar a transformação de vários compostos fenólicos poluentes através de reações de acoplamento oxidativo. Estas reações geram compostos pouco solúveis e de alto peso molecular que podem, então, ser facilmente removidos da água por processos de sedimentação ou de filtração (GIANFREDA et al, 2003).

As oxirredutases que catalisam as reações de redução/oxidação envolvendo um ou vários elétrons, participam de uma ampla variedade de processos biológicos incluindo respiração, produção de energia, biosíntese e desintoxicação

(BERNHARDT, 2006). As oxirredutases que catalisam apenas a transferência de elétrons são chamadas de oxidases, sendo esta uma categoria de enzimas que emprega o oxigênio molecular como um receptor de elétrons. Os produtos de redução do oxigênio, dependendo do número de elétrons envolvidos, são a água ou o peróxido de hidrogênio. Já as oxirredutases que catalisam a transferência de elétrons acoplada com a transferência de oxigênio são chamadas de oxigenases. Esta classe de enzimas é hábil em incorporar oxigênio molecular em substratos orgânicos ou inorgânicos (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994).

Assim, as oxirredutases, foco desse trabalho, incluem diversas famílias de proteínas que podem promover a oxidação de substratos com ou sem a incorporação de oxigênio. Essas enzimas são denominadas de monoxigenases, quando envolvem a incorporação de um átomo de oxigênio em seus substratos e de dioxigenases quando incorporam dois átomos de oxigênio (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas oxirredutases de ferro, manganês e cobre que participam de uma ampla gama de reações de interesse biológico.

Tabela 1. Exemplos de oxirredutases de ferro, manganês e cobre

| Enzima representativa | Estrutura do Sítio Ativo | Tipo de Reação | Reação Catalítica |
|---|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| Catecol 2,3-dioxigenase ^a (2,3-CTD) | | Dioxigenação Extradiol | |
| Protocatecoato 3,4-dioxigenase ^b (3,4-PCD) | | Dioxigenação Intradiol | |
| [*] 3,4-Diidroxifenilacetato 2,3-dioxigenase ^c (MndD) | | Dioxigenação Extradiol | |
| **Catecol oxidase ^d (CO) | | Oxidação | |

^{*}Catecol dioxigenase de *Arthrobacter globiformis*; ^{**}Catecol oxidase de *Ipomoea batatas* (batata doce);
^aSOLOMON et al, 2000; KITA et al, 1999; ^bSOLOMON et al, 2000; COSTAS et al, 2004; ^cCOSTAS et al, 2004;
 GEORGIEV et al, 2006; ^dEICKEN et al, 1999.

1.2. CATECÓIS DIOXIGENASES

As enzimas dioxigenases ocorrem predominantemente em bactérias aeróbicas do solo, mas também são encontradas em vertebrados. Estas enzimas são importantes na degradação da lignina, de terpenos, taninos e de poluentes xenobióticos.

Há relatos de aplicação das dioxigenases na remediação ambiental, tendo em vista que as mesmas são capazes de oxidar compostos aromáticos poluentes, sendo o produto quiral *cis*-di-hidrodiol (JOERN et al, 2001) da reação com dioxigenases, um intermediário útil na síntese de produtos naturais (CIRINO e ARNOLD, 2002).

Dentro da classe das dioxigenases encontram-se as catecóis dioxigenases, que são enzimas com sítio ativo de ferro mononuclear não-heme ativadas pelo oxigênio. Estas enzimas participam de muitas reações com importância ambiental, farmacêutica e medicinal (CARVALHO et al, 2006; QUE e HO, 1996). As catecóis dioxigenases são responsáveis pela última etapa do processo de biodegradação de moléculas aromáticas, sendo os produtos resultantes utilizados como fonte de carbono para o desenvolvimento celular (VELUSAMY et al, 2005; COSTAS et al, 2004).

As catecóis dioxigenases são divididas em intradiol e extradiol dioxigenases, dependendo da regioseletividade da clivagem oxidativa do anel aromático. As intradiol catecóis dioxigenases (ICD) utilizam um sítio ativo de Fe(III) ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(His)}_2\text{(Tyr)}_2$) para catalisar a clivagem da ligação C=C localizada entre as duas hidroxilas do catecol. Já as extradiol catecóis dioxigenases (ECD) possuem um sítio ativo tipicamente de Fe(II) ($\text{M}^{\text{II}}\text{(His)}_2\text{(Asp/Glu)}$) (em alguns casos $\text{M} = \text{Mn(II)}$), para catalisar a clivagem da ligação C=C adjacente aos grupos hidroxilas (BUGG, 2001; COSTAS et al, 2004; QUE e HO, 1996; VELUSAMY et al, 2005; VISWANATHAN et al, 1998). Embora estas enzimas atuem sobre substratos similares, as ICD e ECD interagem com o catecol de forma específica, gerando produtos diferenciados, sugerindo então mecanismos distintos para a ação destas enzimas. A Figura 2 mostra os produtos das clivagens intradiol e extradiol, segundo modelo proposto por Solomon e colaboradores (2000).

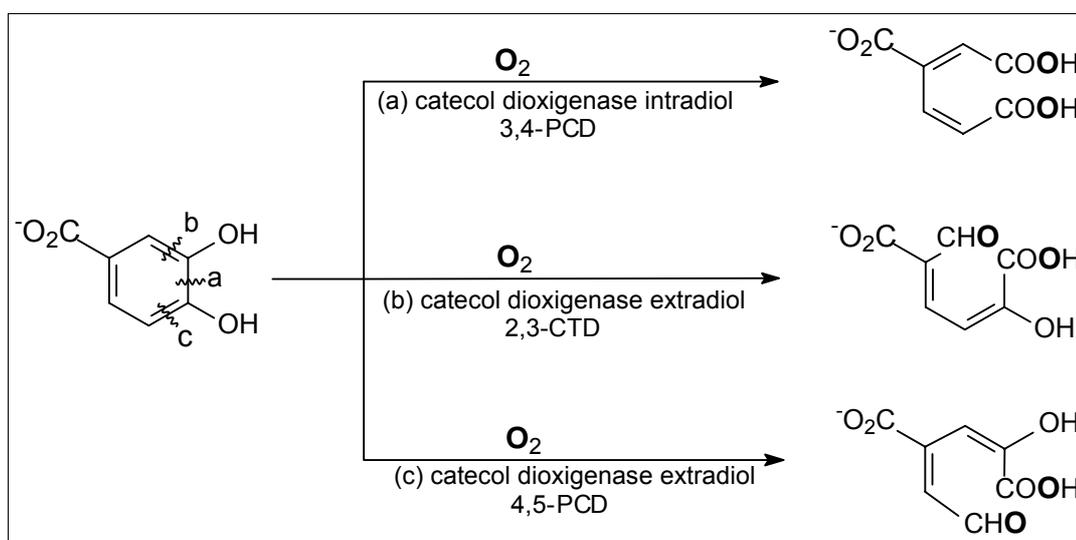


Figura 2. Reações de clivagem intradiol e extradiol promovidas por catecóis dioxigenases

As ECD catalisam a inserção de ambos os átomos do oxigênio molecular em derivados do catecol, levando à formação do ácido 2-hidroxiacetaldeído, produto de clivagem do anel. Uma enzima representativa das extradiol dioxigenases é a catecol 2,3-dioxigenase (KITA et al, 1999; COSTAS et al, 2004). A estrutura do sítio ativo da catecol 2,3-dioxigenase de *Pseudomonas putida* contém um centro de Fe(II) numa geometria piramidal quadrática, coordenado por duas histidinas (His153 e His214), um ácido glutâmico (Glu265) e duas moléculas de água (KITA et al, 1999; BUGG, 2001), conforme mostrado na Figura 3.

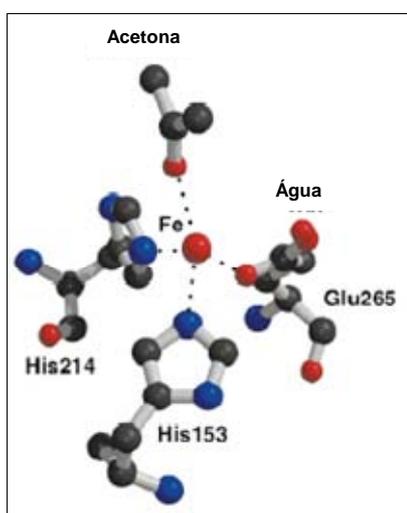


Figura 3. Geometria de coordenação em torno do centro de Fe(II) na molécula da catecol 2,3-dioxigenase de *Pseudomonas putida*. Os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio são representados como esferas pretas, azuis e vermelhas, respectivamente. As linhas tracejadas representam as ligações metal-ligante

Esta estrutura não é apenas a primeira das dioxigenases a mostrar preferência por substratos cíclicos pequenos, como o catecol, mas também a primeira das enzimas tetraméricas, na família das dioxigenases, com habilidade em clivar o anel do substrato de forma extradiol. A estrutura da catecol 2,3-dioxigenase fornece informações importantes com relação ao mecanismo catalítico de uma série de extradiol dioxigenases (KITA et al, 1999).

Várias outras estruturas de ECD com o substrato ligado são conhecidas (VETTING et al, 2004; SENDA et al, 1996; URAGAMI et al, 2001; VAILLANCOURT et al, 2002; DAVIS et al, 2003). Os dados estruturais da 2,3-diidroxibifenil 1,2-dioxigenase (BphC) de *Burkholderia cepacia* (VAILLANCOURT et al, 2002) e de *Pseudomonas sp.* (SATO et al, 2002; SENDA et al, 1996; URAGAMI et al, 2001)

foram relatadas. Recentemente a estrutura da homoprotocatecoato 2,3-dioxigenase (2,3-HPCD) também foi descrita (VETTING et al, 2004).

As homoprotocatecoato 2,3-dioxigenases isoladas de *Brevibacterium fuscum* e *Arthrobacter globiformis* são enzimas de grande interesse, por participarem do catabolismo de moléculas aromáticas no ambiente (VETTING et al, 2004). As resoluções das estruturas de raios X destas duas enzimas revelaram que ambas possuem seus sítios ativos coordenados por duas histidinas e um ácido glutâmico. Estudos mostraram que a enzima isolada de *B. fuscum* (HPCD) possui no seu sítio ativo um átomo de ferro(II) enquanto que a enzima isolada de *A. globiformis* (MndD) possui sítio ativo de manganês(II). Apesar de o motivo para esta distinção entre os sítios ativos não ser ainda claro, sabe-se que ambas são capazes de catalisar a clivagem extradiol do catecol (COSTAS et al, 2004; GEORGIEV et al, 2006).

A Figura 4 mostra o mecanismo de clivagem extradiol do substrato relatado em 2004 por Costas e colaboradores.

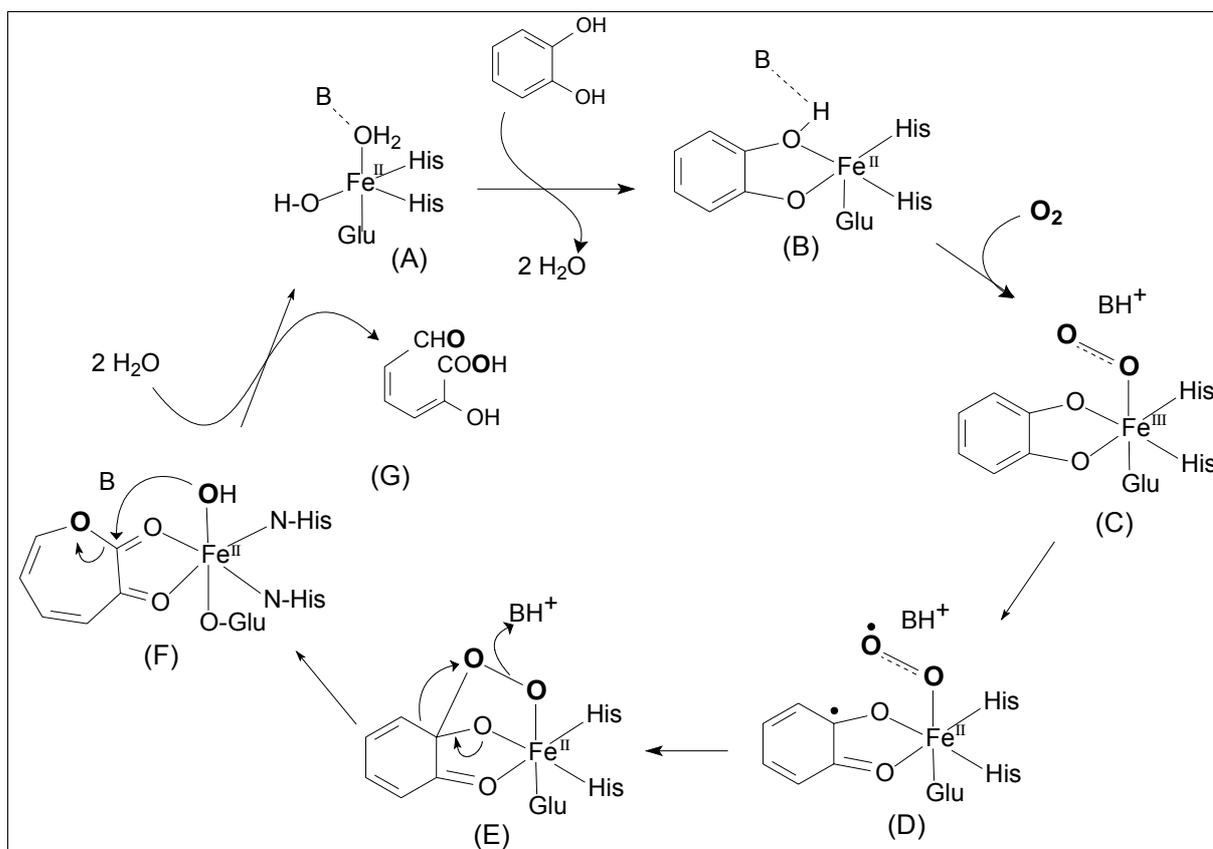


Figura 4. Proposta de mecanismo de ação da ECD

Neste mecanismo há a liberação de duas moléculas de H₂O após o substrato catecol se ligar ao sítio de ferro formando o complexo (B), no qual o íon ferroso permanece pentacoordenado. Este ambiente de coordenação insaturado permite que a molécula de O₂ interaja com o centro metálico, transformando-se num radical superóxido com concomitante oxidação do íon ferroso (C). Posteriormente, no complexo (C) o íon Fe^{III} é reduzido dando origem à espécie superóxido-semiquinonatoferro(II) (D). O ataque nucleofílico do oxigênio superóxido ao anel aromático, leva à formação do intermediário alquilperóxido (E). Este acoplamento radicalar do catecol com o superóxido resulta na incorporação de um oxigênio ao anel do catecol, formando uma lactona (F) (SANVOISIN et al, 1995), a qual é em seguida hidrolisada pela espécie hidróxido ligada ao átomo de ferro, levando à formação do produto (G) (COSTAS et al, 2004; QUE e Ho, 1996; MENDEL et al, 2004).

Dentro da subclasse das ICD, a enzima mais extensivamente investigada é a protocatecoato 3,4-dioxigenase (3,4-PCD) de *Pseudomonas aeruginosa*, que teve a estrutura do seu sítio ativo determinada em 1988 (BUGG, 2001). A caracterização da estrutura deste sítio ativo revela que o centro metálico de Fe(III) encontra-se numa geometria de pirâmide trigonal, ligado por duas histidinas (His460 e His462) e duas tirosinas (Tyr408 e Tyr477), além de um ligante hidróxido (VELUSAMY et al, 2003; COSTAS et al, 2004), como pode ser visto na Figura 5a.

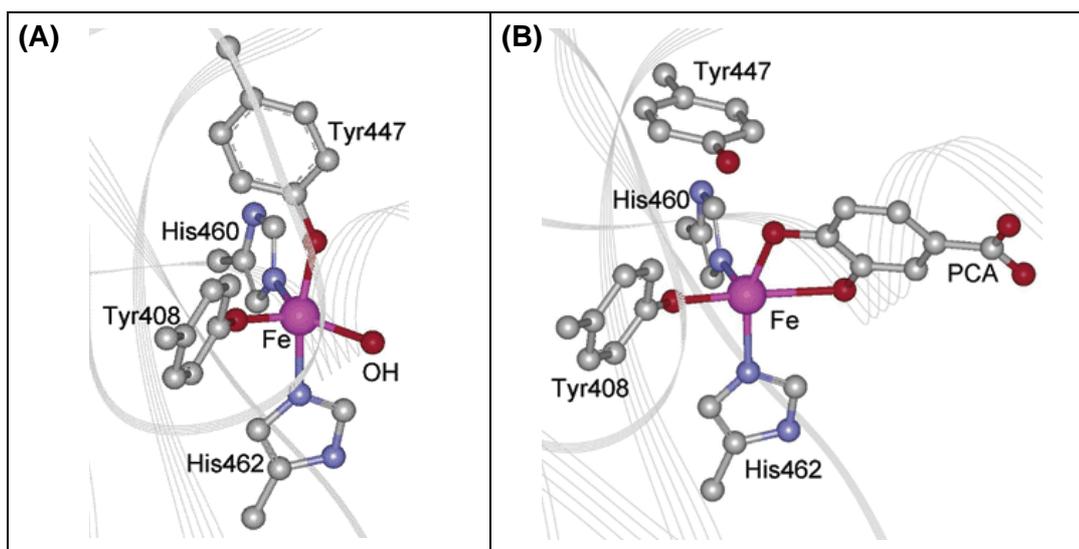


Figura 5. Sítio ativo da (A) 3,4-PCD e (B) seu complexo enzima substrato

A resolução da estrutura de raios X da 3,4-PCD ligada ao seu substrato (complexo enzima-substrato) (Figura 5b) revelou que a coordenação do catecol resulta no deslocamento do grupo hidroxila e da tirosina447, concordando com a primeira etapa do mecanismo proposto para a clivagem intradiol, mostrado na Figura 6, gerando o complexo intermediário $[\text{Fe}(\text{His})_2(\text{Tyr})\text{-catecolato}]$ (A) (QUE e HO, 1996; COSTAS et al, 2004).

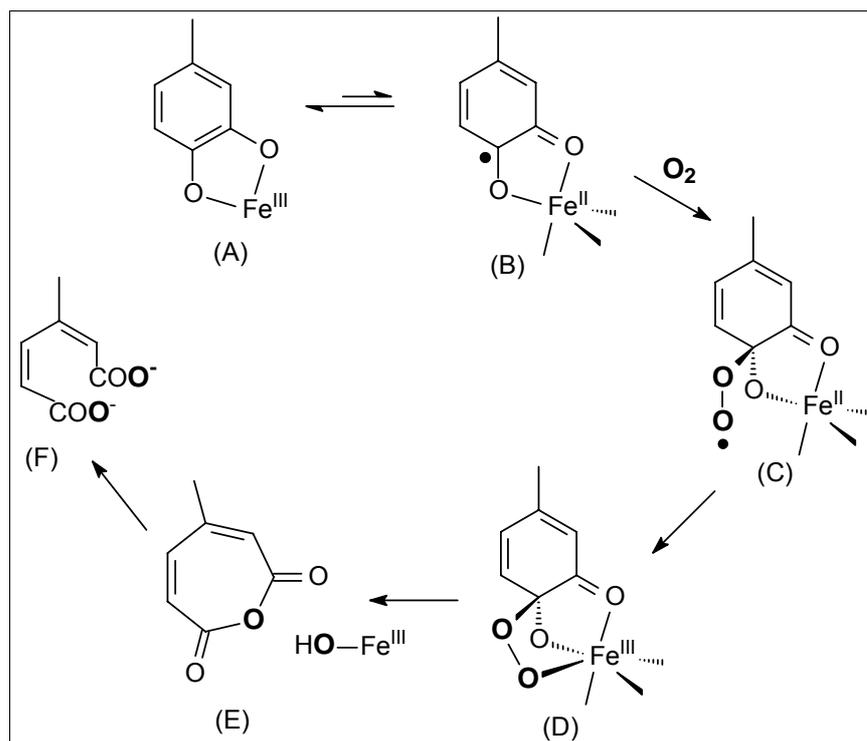


Figura 6. Proposta de mecanismo de ação da ICD

A interação covalente entre o ferro(III) e o catecolato no complexo $[\text{Fe}(\text{His})_2(\text{Tyr})\text{-catecolato}]$ induz a formação de um radical semiquinonato (B) o qual é suscetível ao ataque da molécula de O_2 , resultando em um intermediário alquilperoxoferro(III) (D). O suporte para esta última espécie foi obtido por Bianchini e co-autores em 1990, o qual observou a formação de adutos reversíveis de O_2 com os complexos catecolatos de $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Pfen})_3)$ e $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Pfen})_3)$. A estrutura cristalina do aduto de Ir^{III} revela que o catecolato bidentado é transformado em um ligante peroxi tridentado análogo ao intermediário apresentado na Figura 6D. No mecanismo mostrado, este intermediário sofre posterior rearranjo, resultando no anidrido mucônico (E) que posteriormente é clivado pelo ataque nucleofílico da espécie Fe-OH , gerando produto de clivagem do anel (F) (COSTAS et al, 2004; SOLOMON et al, 2000; PASCALY et al, 2001). A decomposição do intermediário

alquilperoxoferro(III) (D) por um rearranjo de Criegee para fornecer o anidrido mucônico (E) é demonstrada por complexos biomiméticos de Fe(III) (COX et al, 1988; JANG et al, 1991).

Estudos espectrais revelam que durante o processo catalítico a molécula de oxigênio não se liga inicialmente ao centro metálico, mas atacaria um outro sítio (COSTAS et al, 2004). Assim foi proposto que a função do sítio de ferro(III) era de ativar o substrato catecol para que este interagisse diretamente com a molécula de O₂, concordando com o mecanismo proposto na Figura 6.

1.3. CATECÓIS OXIDASES

O cobre é encontrado como constituinte de importantes enzimas, as quais podem exercer diversas funções. Estas enzimas de cobre estão envolvidas, por exemplo, em reações de oxidação-redução, fazem parte do sistema nervoso e, além disto, mediam o transporte e a ativação do oxigênio molecular em certos invertebrados. Os sítios ativos destas enzimas podem compreender tanto centros de cobre mononucleares como dinucleares e/ou trinucleares, nos quais o íon cobre apresenta diferentes números de coordenação e uma estereoquímica diversificada (HORN et al, 2005). As tirosinases, por exemplo, promovem a *orto*-hidroxilação de fenóis e sua subsequente oxidação a *o*-quinonas na casca e na polpa de frutas. As lacases são capazes de oxidar polifenóis e poliaminas presentes em plantas. Já as hemocianinas atuam no transporte de oxigênio em moluscos e artrópodes (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994; KLABUNDE et al, 1998).

As catecóis oxidases, também chamadas de *o*-difenol oxidases ou de polifenol oxidases, são um grupo de enzimas que possuem o cobre como metal nos seus sítios ativos. Estas enzimas, que podem ser encontradas em bactérias, fungos e nas folhas, frutos e flores de plantas superiores, são hábeis em catalisar a oxidação do catecol a *o*-quinona (CHEN et al, 2004; FERNANDES et al, 2001; KLABUNDE et al, 1998; SIEGBAHN, 2004; TRILLER et al, 2003). As caracterizações cristalográficas da catecol oxidase encontrada na batata doce (*Ipomoea batatas*)

revelaram a presença de um sítio ativo dinuclear de cobre, Figura 7, similar àqueles encontrados em outras plantas (TRILLER et al, 2003; EICKEN et al, 1999).

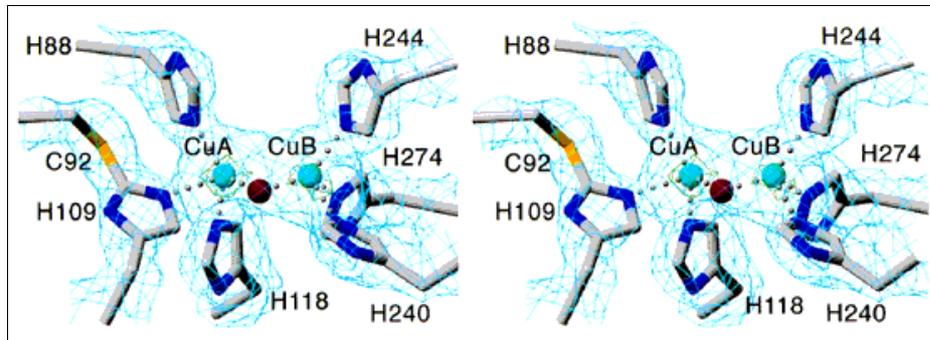


Figura 7. Sítio ativo da catecol oxidase isolada de *Ipomoea batatas*

A grande maioria das proteínas de cobre age ativando o oxigênio molecular e promovendo a oxidação de substratos orgânicos, sendo estas reações de grande interesse para processos industriais. Em sistemas biológicos as metaloproteínas de cobre são utilizadas como catalisadores eficientes em processos de transformação de substâncias orgânicas com o oxigênio molecular (THAN et al, 1999; FERNANDES et al, 2001).

A função fisiológica das catecóis oxidases não foi ainda totalmente esclarecida, no entanto, segundo Siegbahn (2004), há evidências da participação das catecóis oxidases no processo de fotossíntese, desde que foram encontradas firmemente ligadas à membrana tilacóide. Outra função que vem sendo atribuída a essas enzimas é a sua participação na defesa das plantas contra insetos e doenças. Isto se deve ao fato de se encontrar nas plantas a melanina, a qual é produzida para protegê-las de ataques externos sendo formada a partir da polimerização da *o*-quinona, produto da oxidação da catecol oxidase. A participação da catecol oxidase na biosíntese de difenóis também tem sido proposta (SIEGBAHN, 2004; KLABUNDE et al, 1998; TRILLER et al, 2003).

Um mecanismo representativo da ação destas enzimas na conversão do catecol a quinona é mostrado na Figura 8, segundo modelo proposto por Siegbahn (2004).

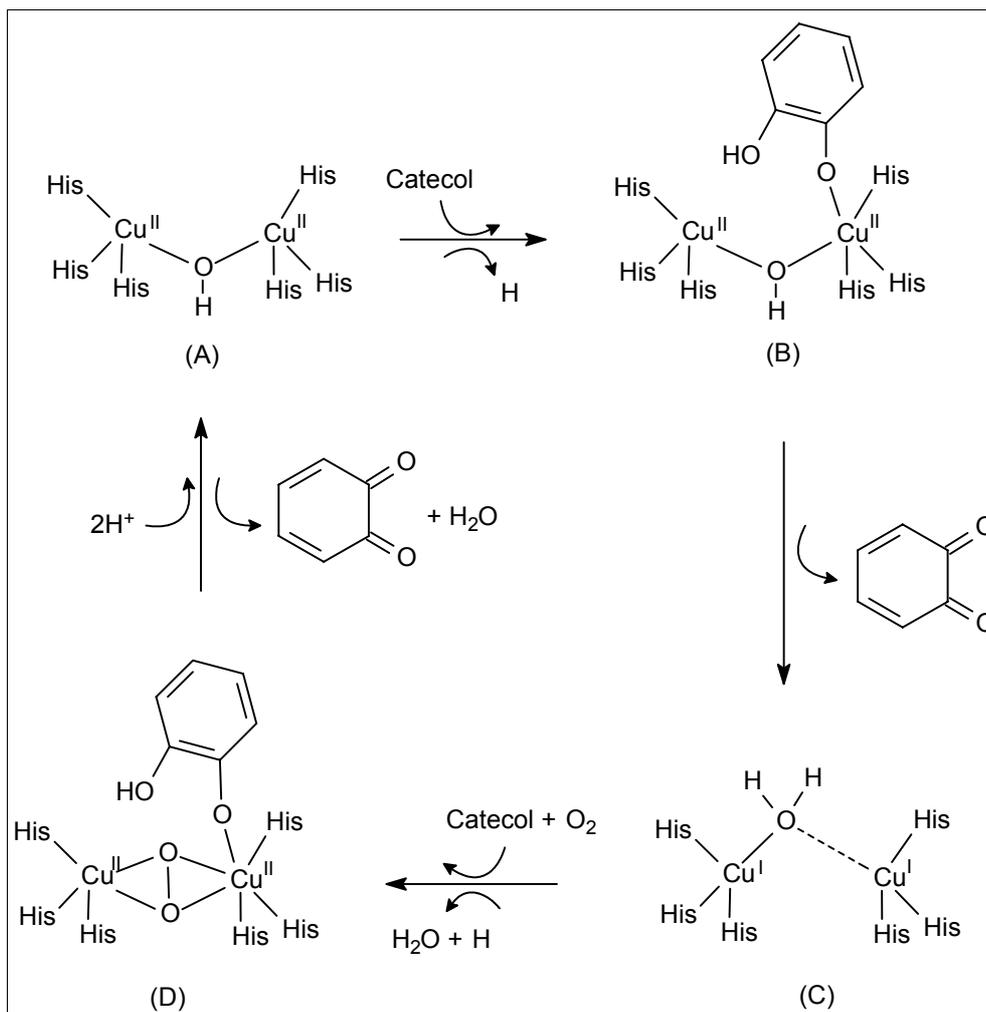


Figura 8. Proposta para o ciclo catalítico da catecol oxidase

Este ciclo catalítico se inicia com os átomos de cobre na sua forma oxidada $[Cu_2(II,II)]$ possuindo uma ponte hidroxila (A). Na primeira etapa pode-se observar a ligação do substrato (catecol) de forma monodentada (B). Ao se ligar, o substrato perde um próton que é transferido para uma base externa. Na próxima etapa o catecol perde seu segundo próton para a ponte hidroxila e se desliga do complexo na forma de quinona. O complexo (C) formado foi então reduzido de $Cu_2(II,II)$ para $Cu_2(I,I)$. Neste complexo, segundo estruturas de raios X, a ponte de água está mais fortemente ligada a um dos cobres, conforme mostrado na estrutura (C). Na terceira etapa do ciclo, a água deixa o complexo e uma segunda molécula do substrato se liga. Assim como para a primeira etapa, nesta também é sugerido que o catecol perca um próton para uma base externa, formando uma ligação monodentada com um dos cobres. Ainda nesta etapa, a molécula de oxigênio também se liga ao complexo e, segundo dados espectroscópicos, esta se liga na forma de uma ponte

peróxido, conforme estrutura (D). Na última etapa, os prótons do substrato que foram perdidos para a base externa retornam para o complexo e a ligação O-O da ponte peróxido é clivada. Como consequência há a formação da segunda molécula de quinona e de água, que deixam então o ciclo (SIEGBAHN, 2004; EICKEN et al, 1999).

1.4. IMPORTÂNCIA DO DESENVOLVIMENTO DE MODELOS SINTÉTICOS

Nas últimas décadas vários trabalhos relacionados às catecóis dioxigenases e catecóis oxidases têm sido relatados (SIEGBAHN et al, 2004; BOROWSKI e SIEGBAHN, 2006). Os avanços das técnicas de biologia molecular, técnicas espectroscópicas e a realização de estudos cinéticos, bem como a elucidação da estrutura cristalina de um grande número de proteínas, têm permitido um melhor entendimento sobre estas biomoléculas naturais. Além disso, o desenvolvimento de modelos sintéticos funcionais tem contribuído significativamente para a compreensão do modo de ação destas moléculas (QUE e HO, 1996).

Embora as catecóis dioxigenases e catecóis oxidases apresentem mecanismos diferentes de reatividade, ambas formam um complexo metal-catecolato como intermediário reacional nos seus ciclos catalíticos. A reatividade do complexo metal-catecolato com o oxigênio molecular tem atraído a atenção dos pesquisadores na área da química bioinorgânica, pois as reações de oxidação e de oxigenação catalisadas por metaloenzimas têm importantes funções em sistemas biológicos. Com o intuito de se entender os mecanismos de reação destas enzimas, vários complexos metal-catecolato de ferro, manganês e cobre estão sendo desenvolvidos e suas reatividades frente ao oxigênio molecular estão sendo estudadas. Além disto, complexos metal-catecolato de outros íons metálicos tais como cobalto, ródio e irídio, têm oferecido informações valiosas acerca dos mecanismos propostos para estas enzimas (HITOMI et al, 2005).

Ainda no sentido de elucidar a ação destas enzimas, compostos modelos de baixo peso molecular vêm sendo largamente estudados por químicos inorgânicos

como compostos miméticos que simulam as principais características espectroscópicas, estruturais e a reatividade de muitos sistemas biológicos (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994).

A utilização de modelos sintéticos é uma das formas tradicionalmente empregadas no estudo das metaloenzimas. Isto se deve à facilidade de obtenção e caracterização de compostos modelos quando comparados com as metaloenzimas. Estes estudos são particularmente apropriados quando detalhes estruturais de metaloenzimas não estão disponíveis ou não foram totalmente esclarecidos.

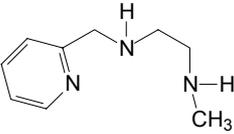
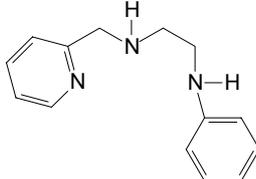
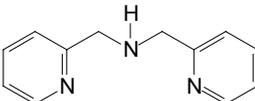
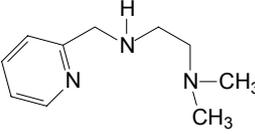
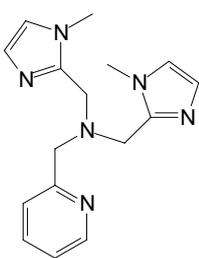
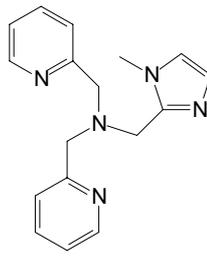
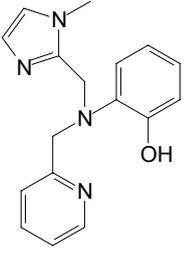
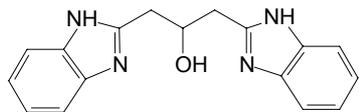
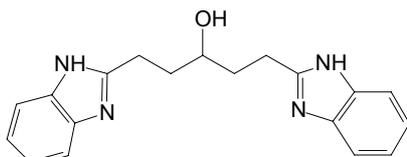
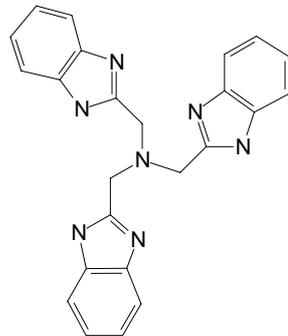
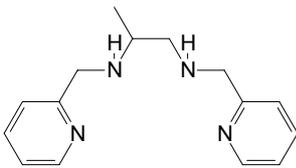
Para ser considerado um modelo sintético, um composto de coordenação deve apresentar propriedades espectroscópicas e/ou estruturais similares às do sistema natural de interesse, sendo que a simulação qualitativa e quantitativa da reatividade do sistema também é de grande importância (SATCHER et al, 1995).

A obtenção de compostos sintéticos com atividade similar a de metaloenzimas tem grande potencial de aplicação industrial, como por exemplo, em substituição a degradação microbiana de resíduos tóxicos, síntese de moléculas com maior valor agregado, etc. (KAIM e SCHWEDERSKI, 1994).

Complexos de ferro, manganês e cobre com ligantes polidentados têm sido caracterizados e estudados como modelos estruturais e funcionais para o sítio ativo das catecóis dioxigenases e catecóis oxidases (VELUSAMY et al, 2005; BLAY et al, 2006). No entanto grande parte dos compostos biomiméticos para a catecol oxidase são complexos de Cu(II) (TRILLER et al, 2003).

Exemplos de ligantes utilizados na síntese de complexos modelos são apresentados na Tabela 2. Dependendo do metal a que se complexam, estes ligantes podem inferir aos compostos de coordenação diferentes reatividades frente ao catecol.

Tabela 2. Alguns ligantes utilizados na síntese de complexos modelos para o sítio ativo da catecol dioxigenase e catecol oxidase

| Ligantes | | Referência |
|---|--|------------|
|  |  | |
| A | B | |
|  |  | a |
| C | D | |
|  |  | |
| BIPA | BPIA | |
|  | | b |
| Hmimppa | | |
|  |  | |
| Hbbp | Hbbpen | c |
|  |  | |
| ntb | bispicpn | d |

^a VELUSAMY et al, 2005; ^bTRILLER et al, 2003; ^cTHAN et al, 1999; ^dPANJA et al, 2005.

A=*N*-Metil-*N'*-(piridin-2-ilmetil)etilenodiamina; B=*N*-Fenil-*N'*-(piridin-2-ilmetil)etilenodiamina; C=*N,N*-Bis(piridin-2-ilmetil)amina; D=*N,N*-dimetil-*N'*-(piridin-2-ilmetil)etilenodiamina; BIPA=Bis(*N*-metilimidazol-2-il)(picolil)amina; BPIA=Bis(picolil)(*N*-metilimidazol-2-il)amina; Hmimppa=((1-metilimidazol-2-il)metil)((2-piridil)metil)(2-hidroxifenil)amina; Hbbp=1,3-bis(2-benzilimidazol)-2-propanol; Hbbpen=1,5-bis(2-benzilimidazol)-3-pentanol; ntb=Tris(2-benzilimidazolilmetil)amina; bispicpn=*N,N'*-bis(2-piridilmetil)-1,2-propanodiamina.

A maioria dos estudos de bioinorgânica relacionados às catecóis oxigenases e oxidases reportam que os produtos da oxigenação do catecol condiz com a clivagem intradiol ou ainda a simples oxidação do catecol a quinona (COSTAS et al,

2004; VELUSAMY et al, 2005). Assim as intradiol catecóis dioxigenases (ICD) são mais extensivamente estudadas e caracterizadas do que as extradiol catecóis dioxigenases (ECD) (VELUSAMY et al, 2004; VISWANATHAN et al, 1998).

No tocante a modelos para as ECD, o primeiro modelo sintético do tipo metal-catelolato que apresentou uma transformação praticamente quantitativa (98%) foi o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TACN})(\text{DBC})(\text{Cl})$ em CH_2Cl_2 na presença de Ag^+ e piridina (TACN=triazaciclono-nano; DBC = di-*terc*-butilcatecol), sintetizado por Dei e colaboradores (1993). A estrutura do complexo é mostrada na Figura 9.

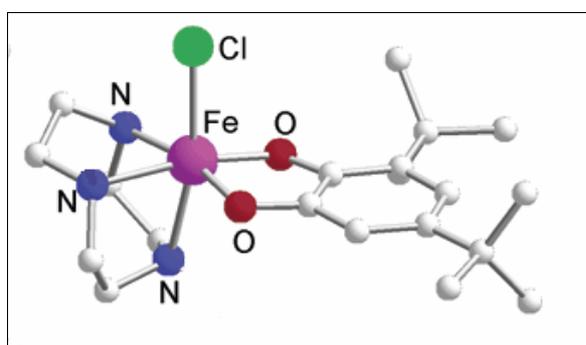


Figura 9. Estrutura do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TACN})(\text{DBC})(\text{Cl})$

Recentemente observou-se que a incorporação de dois grupos 3,5-dimetilfenolato no complexo fenolato de ferro(III) $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}]$, onde $\text{H}_2(\text{L}_2)$ é *N,N*-dimetil-*N',N'*-bis(2-hidroxi-3,5-dimetilbenzil)etilenodiamina (Figura 10), confere uma geometria de coordenação bipirâmide trigonal para o ferro(III), mas o complexo falha em mimetizar a atividade de catecol dioxigenase (VELUSAMY, 2003).

Desta forma, Mayilmurugan e colaboradores (2007), aprofundando os estudo acerca da atividade de complexos de ferro(III) com ligantes estericamente impedidos frente ao catecol, sintetizou o complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ ($\text{H}(\text{L}_3)$ = *N,N*-dimetil-*N'*-(2-hidroxi-3,5-dimetilbenzil)-*N'*-(piridin-2-ilmetil)etilenodiamina; Figura 10).

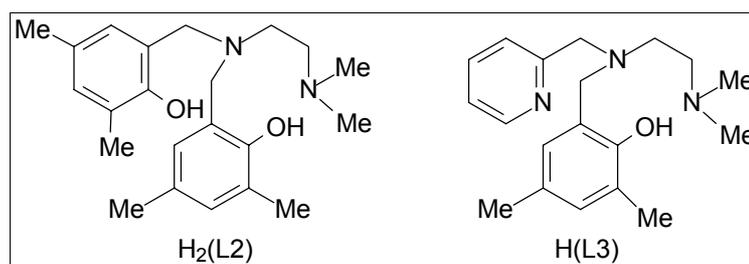


Figura 10. Estruturas dos ligantes estericamente impedidos $\text{H}_2(\text{L}_2)$ e $\text{H}(\text{L}_3)$

Os estudos por espectroscopia eletrônica realizados para o complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ sugerem diferentes modos de interação do H_2DBC com o referido complexo a partir da adição de base e AgNO_3 , este último para remover os cloretos coordenados ao centro metálico. Os dados obtidos por Mayilmurugan e co-autores (2007) são mostrados na Figura 11.

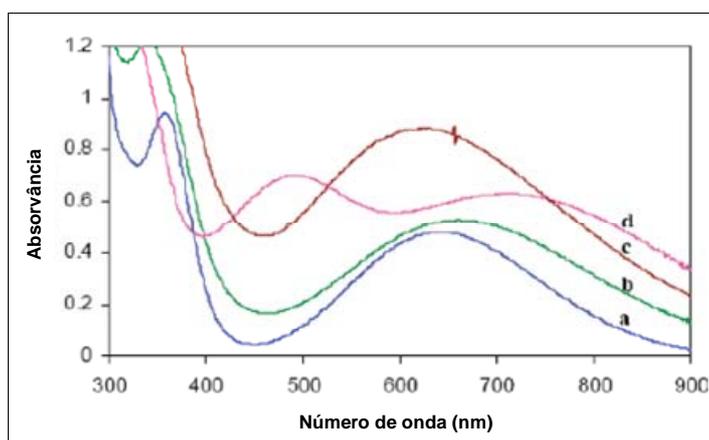


Figura 11. Espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ ($2,0 \times 10^{-4}$ mol/L) antes (a) e depois (b) da remoção dos íons Cl^- pela adição de dois equivalentes de AgNO_3 e seu complexo catecolato gerado *in situ* antes (c) e depois (d) da remoção dos íons Cl^- pela adição de dois equivalentes de AgNO_3

Os espectros (a) e (b) mostram apenas as bandas referentes à transição de transferência de carga (TCLM) fenolato-ferro(III) próximas a 360 e 650 nm. Quando o complexo é tratado com o catecol na presença de Et_3N como base (c), uma nova banda é observada na região de 617 nm, característica da transição de TCLM catecolato \rightarrow Fe(III). Este mesmo perfil foi observado para o complexo $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (VELUSAMY, 2003), o qual mostrou apenas uma banda de TCLM catecolato \rightarrow Fe(III), sugerindo então uma coordenação monodentada do íon catecolato ao centro de ferro(III) também no complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ (MAYILMURUGAN et al 2007).

O aparecimento de duas bandas de TCLM catecolato \rightarrow Fe(III) (720 e 494 nm) em (d) após remoção dos íons Cl^- , assim como para o complexo $[\text{Fe}(\text{HDP})(\text{DBC})]$ (726 e 476 nm) ($\text{H}(\text{HDP}) = 2$ -[(bis(2-piridilmetil)-aminometil)-4,6-dimetilfenol] (COX et al, 1988), é originado da transferência de carga de dois diferentes orbitais do catecolato para o ferro(III), correspondente à coordenação bidentada do DBC^{2-} (VELUSAMY et al, 2004), possivelmente pela presença de sítios de coordenação vazios gerados pela saída dos íons Cl^- .

Assim o complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ liga-se efetivamente ao catecol, o qual é clivado regioseletivamente para produzir majoritariamente produtos de clivagem extradiol frente à clivagem intradiol. Isto é interessante, sabendo-se que poucos dos complexos sintéticos de ferro(III) relatados na literatura mimetizam a atividade de ECD.

Além disto, nenhum complexo de ferro(III) contendo fenolato tinha sido até o momento apresentado como tendo habilidade em fornecer produtos de clivagem extradiol, e portanto a observação do presente complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ gerando produtos de clivagem extradiol é extraordinária (MAYILMURUGAN et al 2007). No entanto, produtos de clivagem intradiol foram obtidos em grande quantidade em solução de metanol e obtidos como produtos exclusivos em solução de DMF e de CH_3CN quando os íons cloretos coordenados eram removidos, revelando que o meio influi no mecanismo da reação.

Os produtos de oxigenação obtidos por Mayilmurugan e colaboradores (2007) foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e foram quantificados por cromatografia gasosa (CG-DIC). Os produtos de clivagem extradiol e intradiol formados são mostrados na Figura 12. Estes produtos também são propostos no estudo desenvolvido por Palaniandavar e Mayilmurugan (2007).

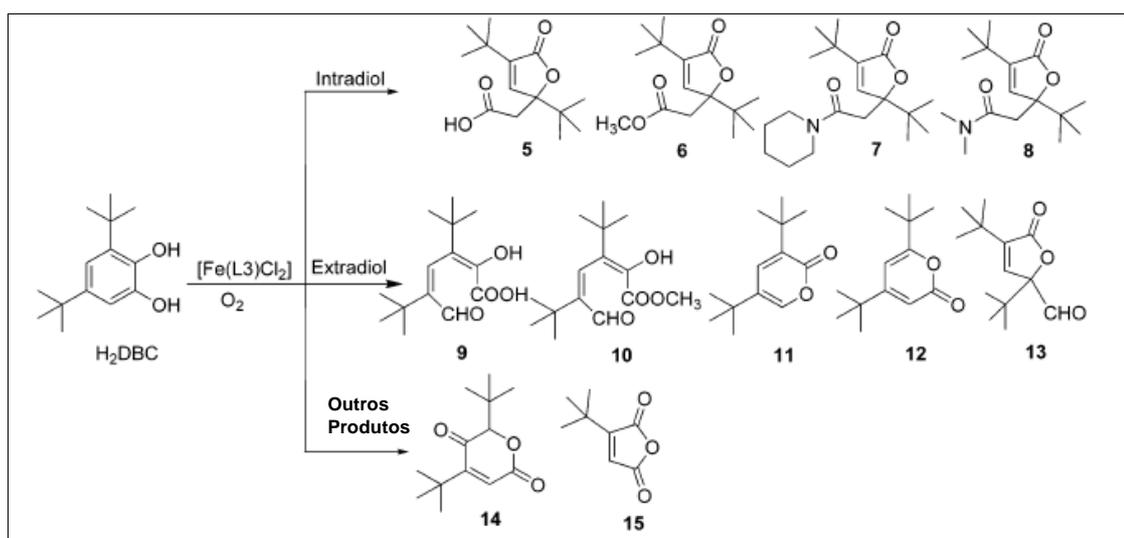


Figura 12. Produtos da clivagem do H₂DBC catalisados pelo complexo $[\text{Fe}(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$ na presença de O_2

Alguns complexos catecolatos mononucleares de ferro(II) e ferro(III) com ligantes da família 3,3-bis(1-alquilimidazol-2-il)propionato, têm sido sintetizados como modelos para o sítio ativo das ECD. As estruturas de três ligantes utilizados neste estudo, sintetizados por Bruijninx e colaboradores (2007), são mostradas na Figura 13.

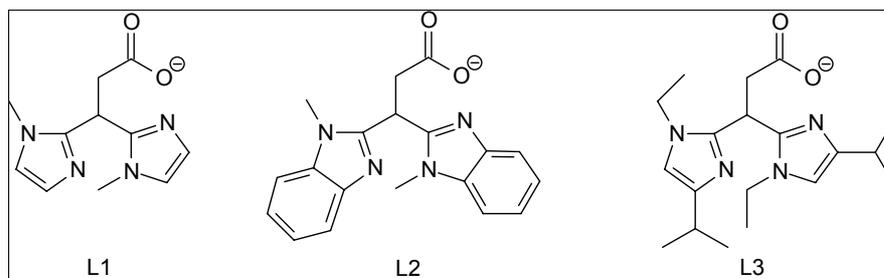


Figura 13. Estruturas dos ligantes **L1** (3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propionato), **L2** (3,3-bis-(1-metilbenzimidazol-2-il)propionato) e **L3** (3,3-bis(1-etil-4-isopropilimidazol-2-il)propionato)

Nove complexos catecolatos de ferro(II) com os três ligantes monoaniônicos tridentados *N,N,O* **L1**, **L2** e **L3** e dois catecóis diferentemente substituídos, H₂TCC e H₂DBC, foram sintetizados (Figura 14).

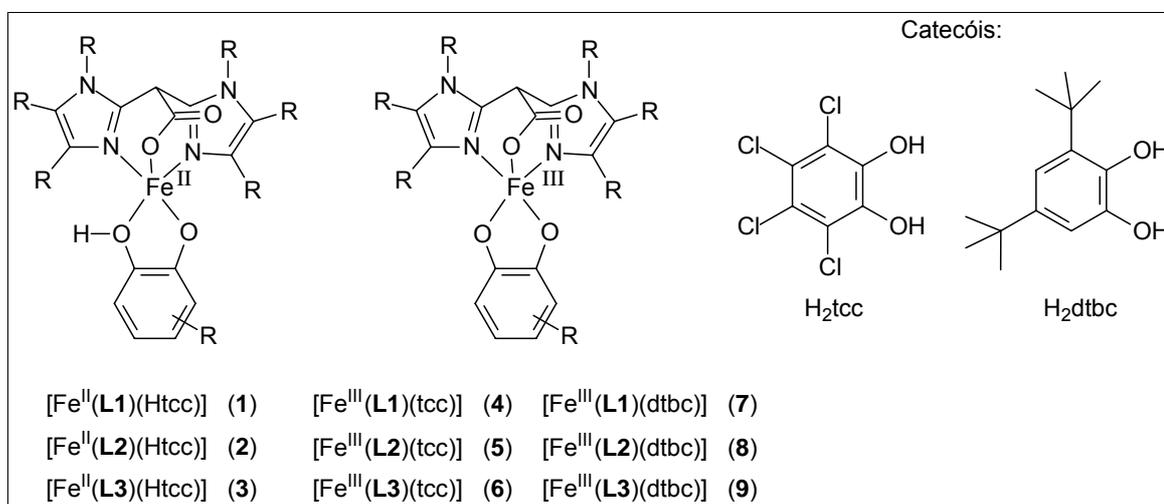


Figura 14. Complexos catecolatos de ferro(II) e ferro(III) e estrutura dos substratos catecóis

Estes complexos apresentam ambiente de coordenação penta-coordenado para o ferro, no qual o ligante tridentado monoaniônico e um catecolato dianiônico neutralizam a carga do íon metálico (BRUIJNINCX et al, 2007).

A geometria ao redor do átomo de ferro na enzima 2,3-di-hidroxibifenil-1,2-dioxigenase de *Burkholderia cepacia* (BphC) (VAILLANCOURT et al, 2002) pode ser

descrita como um octaedro distorcido, tendo um sítio de coordenação ligado a uma molécula de água. O centro metálico de ferro(II) é coordenado por três ligantes (N, N e O) do aminoácido e um ligante catecolato bidentado ligado assimetricamente. Esta assimetria nas distâncias Fe-O_{cat} (2,263 e 1,953 Å) é resultado da ligação do substrato como um monoânion (um átomo de oxigênio protonado) (CHIOU et al, 1995; VAILLANCOURT et al, 2002).

Na Figura 15 a estrutura do sítio ativo da BphC é comparada com a estrutura do complexo [Fe^{III}(L3)(TCC)(H₂O)] **6** (BRUIJNINCX et al, 2007). Desta comparação pode-se inferir que o complexo **6** é um mimético estrutural para as ECD. A diferença está na ligação do catecol.

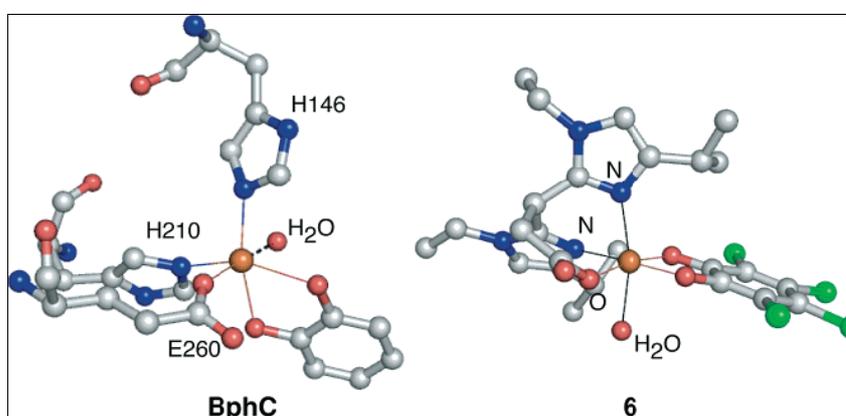


Figura 15. Esfera de coordenação do centro metálico de ferro(II) da enzima 2,3-di-hidroxibifenil-1,2-dioxigenase (BphC) (A) e o complexo [Fe(L3)(TCC)(H₂O)] (**6**) (B)

Como o complexo **6** é formado por uma molécula de ligante, o metal possui um sítio livre que pode ser ocupado por uma molécula do solvente, como no estado inativo da enzima, ou pelo oxigênio durante a catálise. No entanto, diferente da enzima natural, o complexo possui um centro metálico de ferro(III).

No intuito de determinar se os complexos sintetizados em seu estudo exibem atividade de clivagem intradiol e/ou extradiol, Buijnincx e colaboradores (2007) estudaram a atividades destes frente à molécula de oxigênio. A mudança de coloração das soluções foi acompanhada por espectroscopia de absorção eletrônica UV-vis. As bandas observadas em 490 e 800 nm foram atribuídas à transição de transferência de carga catecolato → Fe(III) (COX et al, 1988). A Figura 16 apresenta o espectro de UV-vis mostrando o desaparecimento da banda TCLM catecolato → Fe(III).

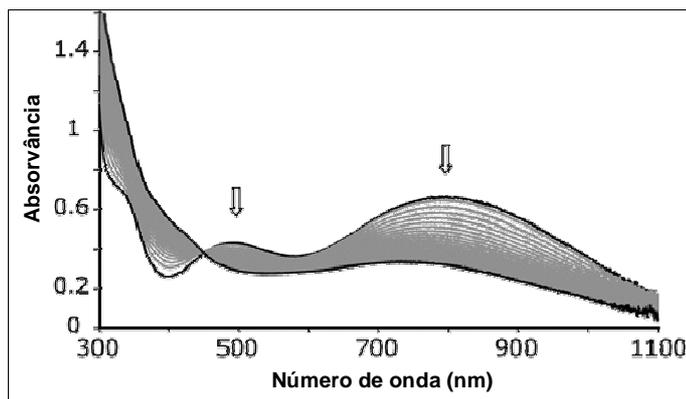


Figura 16. Espectro de UV-vis gerado pelo complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1})(\text{DTBC})]$ (7) em metanol sob condições ambientes. Os espectros foram obtidos a cada 20 minutos. As setas indicam o decréscimo da absorção com o tempo

A fim de estabelecer a identidade dos produtos, assim como a regioseletividade da reação, os produtos das reações dos complexos obtidos por Bruijninx e colaboradores (2007) com o oxigênio molecular, foram isolados da mistura reacional e caracterizados por RMN ^1H e por CG-EM. Foram observados tanto produtos de clivagem intradiol, extradiol quanto da auto oxidação do catecol. A Figura 17 mostra os produtos obtidos a partir da oxidação do catecol.

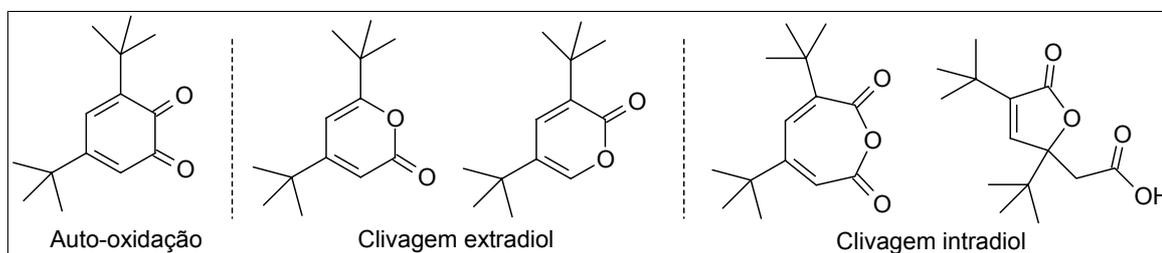


Figura 17. Produtos orgânicos obtidos a partir da reação dos complexos $[\text{Fe}(\text{L})(\text{DTBC})]$ com O_2

Os complexos relatados por Bruijninx e co-autores (2007), apesar de produzirem também produtos de auto oxidação e de clivagem intradiol do catecol, somam-se ao restrito grupo de complexos de ferro capazes de gerar a clivagem extradiol e fornecer um aprofundamento maior dos fatores que determinam a regioseletividade das enzimas.

Como dito anteriormente, a maioria dos estudos de modelagem bioinorgânica que reportam os produtos da oxigenação do catecol condiz com a clivagem intradiol. Desta forma vários complexos de ferro(III) com ligantes tripodais tetradentados têm sido relatados como modelos para as ICD. (COSTAS et al, 2004; QUE e HO, 1996;

KRYATOV et al, 2005; SOLOMON et al, 2000; HITOMI et al, 2005; MERKEL et al, 2005).

Um aspecto que tem sido considerado como facilitador da atividade de clivagem intradiol é a energia da banda de transferência de carga catecol \rightarrow Fe(III) (COX e QUE, 1988). Quanto menor a energia da transição, maior a atividade de clivagem. Este comportamento foi relacionado com a acidez de Lewis do átomo de ferro, sendo que os compostos que apresentam a transferência de carga em menor energia são os mais ácidos, o que facilita a formação da espécie radicalar semiquinonato e conseqüentemente a reação com a molécula de oxigênio (JANG et al, 1991; COX et al, 1988).

No caso do emprego de ligantes tetradentados como o TPA (tris(2-metilpiridilmetil)amina) e seus derivados, observa-se uma preferência pela clivagem intradiol (BUGG, 2001). Uma possível explicação é a não disponibilidade de sítios de coordenação que possibilitem a aproximação de molécula de O_2 e do catecol. A Figura 18 ilustra um complexo de ferro(III) com o ligante TPA.

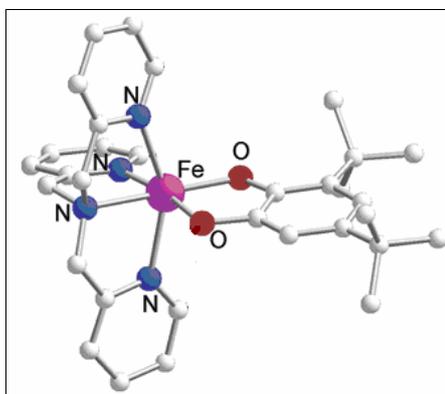


Figura 18. Estrutura do complexo $[Fe^{III}(TPA)(DBC)]^+$ (COSTAS et al, 2004)

Dentro da classe de compostos hábeis em catalisar a atividade das ICD encontram-se os complexos $[Fe(L_{1-4})Cl_2]$, sintetizados a partir dos ligantes apresentados na Figura 19 (WANG et al, 2007).

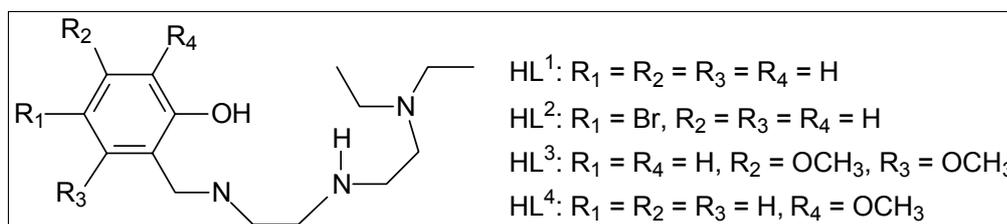


Figura 19. Ligantes utilizados por Wang e colaboradores (2007)

A fim de investigar a atividade de clivagem do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol (H_2DBC), os complexos $[Fe(L_{1-4})Cl_2]$ foram reagidos com o referido catecol na presença de base (piperidina) para gerar *in situ*, os complexos de catecolatos de Fe(III). A atividade foi monitorada por espectroscopia de absorção no UV-vis e o resultado obtido para o complexo $[Fe(L_2)DBC]$, preparado *in situ*, é mostrado na Figura 20.

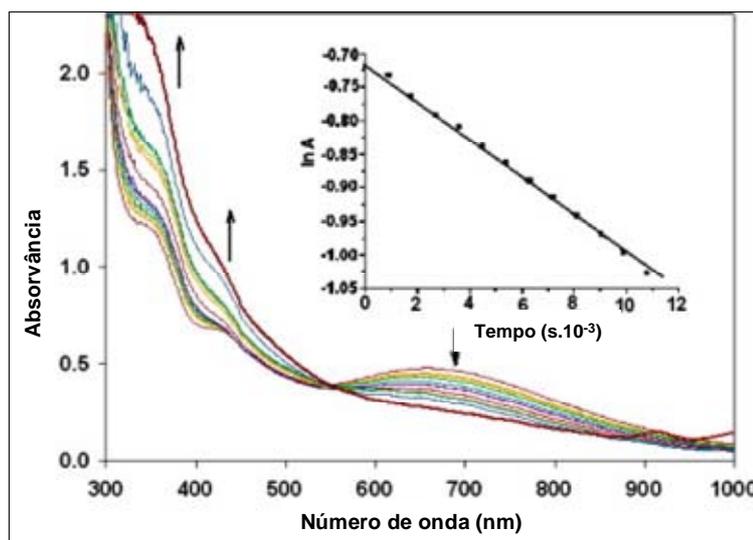


Figura 20. Progresso da reação do $[Fe(L_2)DBC]$ com O_2 em solução de metanol. No detalhe gráfico de $\ln(A)$ por tempo para a reação do $[Fe(L_2)DBC]$ com O_2 a $25^\circ C$ em metanol

A atividade de clivagem dos complexos foi determinada pela observação do decréscimo da banda de transição de TCLM catecolato $\rightarrow Fe(III)$, como mostrado na Figura 20 para o complexo $[Fe(L_2)DBC]$ na região de 690 nm.

Os produtos de clivagem oxidativa do H_2DBC foram detectados e identificados por CG-EM, assim como por RMN 1H . Os produtos encontrados por Wang e co-autores (2007) nos sistemas citados são condizentes com a clivagem intradiol do substrato. Os produtos formados são apresentados na Figura 21.

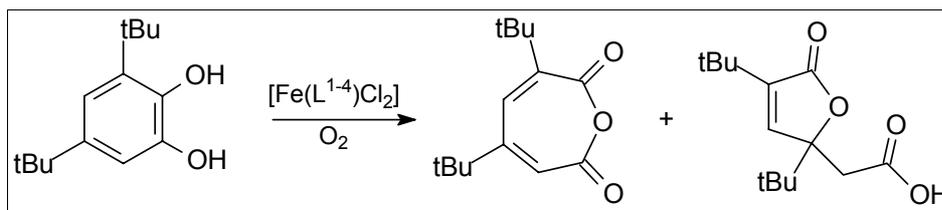


Figura 21. Produtos de clivagem do 3,5-di-*tert*-butilcatecol mediante os complexos $[Fe(L_{1-4})Cl_2]$

Desta forma os complexos $[\text{Fe}(\text{L}_{1-4})\text{Cl}_2]$ fornecem sustentação para a ativação do substrato por mecanismos de clivagem intradiol.

Segundo Velusamy e colaboradores (2005), os ligantes A, B, C e D (Figura 22) quando complexados com ferro também formam complexos hábeis em catalisar a clivagem intradiol do anel aromático do 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

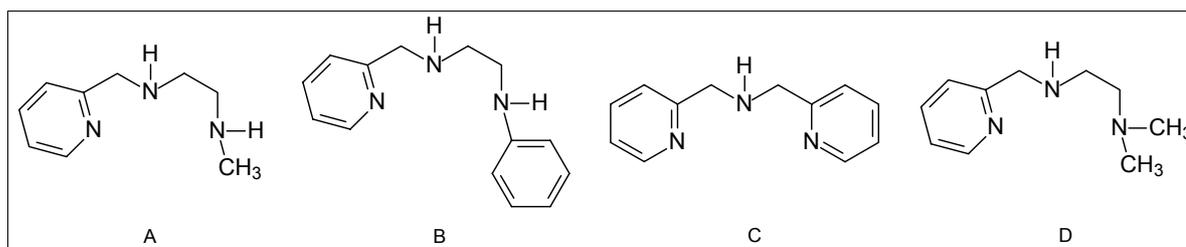


Figura 22. Estrutura dos ligantes A, B, C e D

A Figura 23 mostra a estrutura cristalina do complexo formado a partir da reação de cloreto de ferro(III) com o ligante D $[\text{Fe}(\text{D})\text{Cl}_3]$. Os complexos $[\text{Fe}(\text{A})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{B})\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{C})\text{Cl}_3]$ possuem estruturas similares com coordenação *cis*-facial.

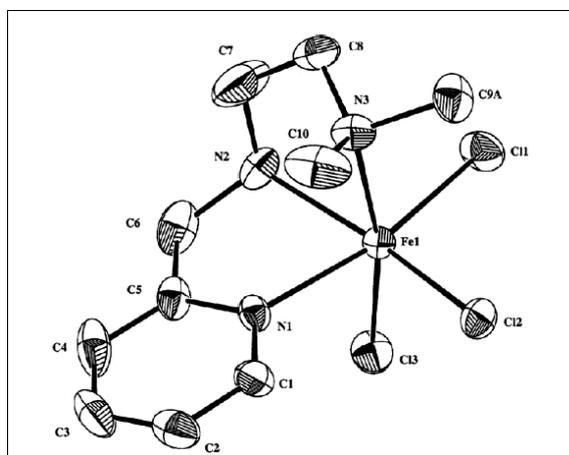


Figura 23. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Fe}(\text{D})\text{Cl}_3]$

No tocante ao desenvolvimento de compostos miméticos para as catecóis oxidases, complexos de cobre com ligantes nitrogenados, têm sido largamente sintetizados (ZIPPEL et al, 1996; FERNANDES et al, 2001).

Em 2001, Fernandes e colaboradores sintetizaram o complexo dinuclear de cobre: $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (HTPPNOL= *N,N,N'*-tris-(2-piridilmetil)-1,3-

diaminopropan-2-ol; OAc= acetato) (Figura 24) com o intuito de encontrar um composto modelo funcional e/ou estrutural para as catecóis oxidases.

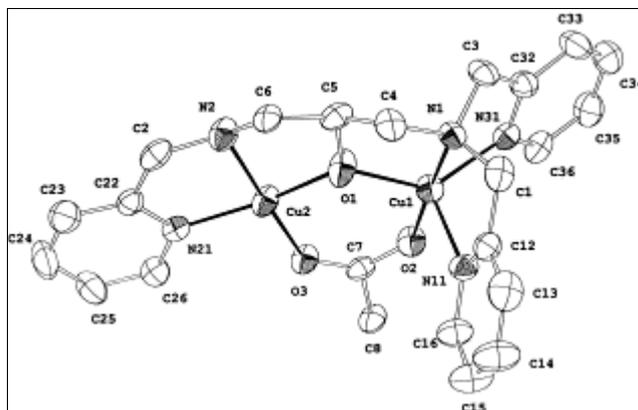


Figura 24. Estrutura do cátion binuclear $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})]^{2+}$. As elipsóides são mostradas com nível de probabilidade de 40%. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza

A oxidação do 3,5-H₂DBC a *o*-quinona catalisada pelo complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ foi investigada, já que esta é a reação que a catecol oxidase, enzima que contém cobre no seu sítio ativo, é hábil em catalisar.

Sabendo que a quinona possui uma banda de absorção característica em 400 nm, Fernandes e co-autores (2001) monitoraram o crescimento desta banda com o tempo, através da espectroscopia de UV-vis, para inferir se o referido complexo possui atividade de oxidar o substrato 3,5-H₂DBC a *o*-quinona. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 25.

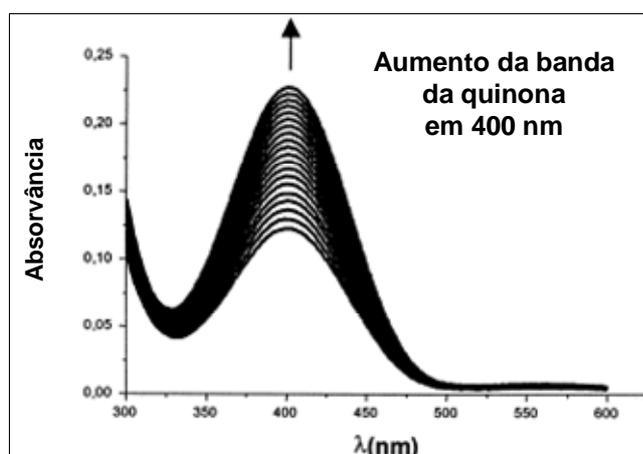


Figura 25. Aumento da banda da quinona após a adição do 3,5-H₂DBC a uma solução do complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (solução de metanol saturada com oxigênio). Os espectros foram obtidos a cada 1 minuto

Ainda no sentido de estudar a atividade de complexos de cobre como modelos para as catecóis oxidases, uma série de complexos binucleares de cobre(II) contendo um número diferente de grupos fenolatos coordenados ao centro metálico (Figura 26) foram reagidos com o substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol (3,5-H₂DBC) (NEVES et al, 2002).

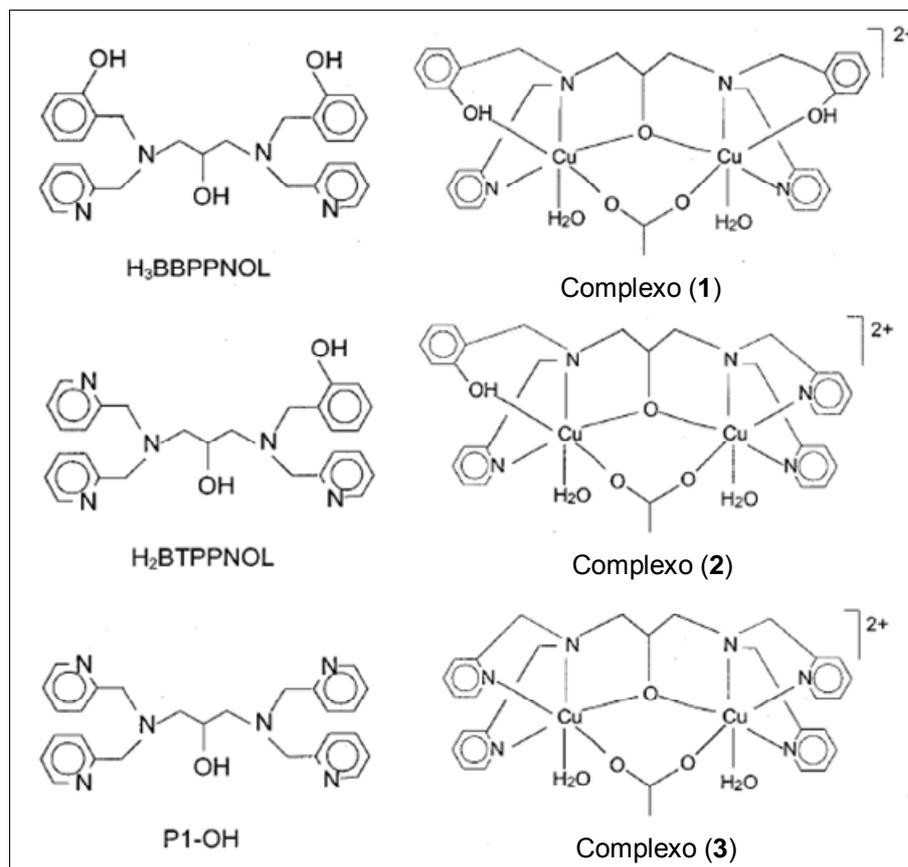


Figura 26. Estrutura dos ligantes H₃BBPPNOL, H₂BTPPNOL e P1-OH e dos complexos 1-3, utilizados no estudo da atividade de catecol oxidase

Os resultados obtidos por Neves e co-autores (2001) são semelhantes aos encontrados por Fernandes e colaboradores (2001), mostrando que os complexos 1-3 são hábeis em catalisar a oxidação do 3,5-H₂DBC a *o*-quinona, somando-se ao grupo de compostos de cobre(II) miméticos para as catecóis oxidases.

Ainda no que diz respeito à síntese de complexos que mimetizam a atividade das catecóis oxidases, pode-se citar os complexos de cobre [Cu₂(bbp)₂](ClO₄)₂·2MeOH, [Cu₂(bbpen)₂](ClO₄)₂·3MeOH (THAN et al, 1999), [Cu(ntb)Cl]₂[CuCl₄]₂·2H₂O (PANJA et al, 2005) e [Cu₂(μ-OH)(L)](ClO₄)₂·H₂O (REY et al, 2007), contendo os ligantes Hbbp, Hbbpen, ntb e L, mostrados na Figura 27.

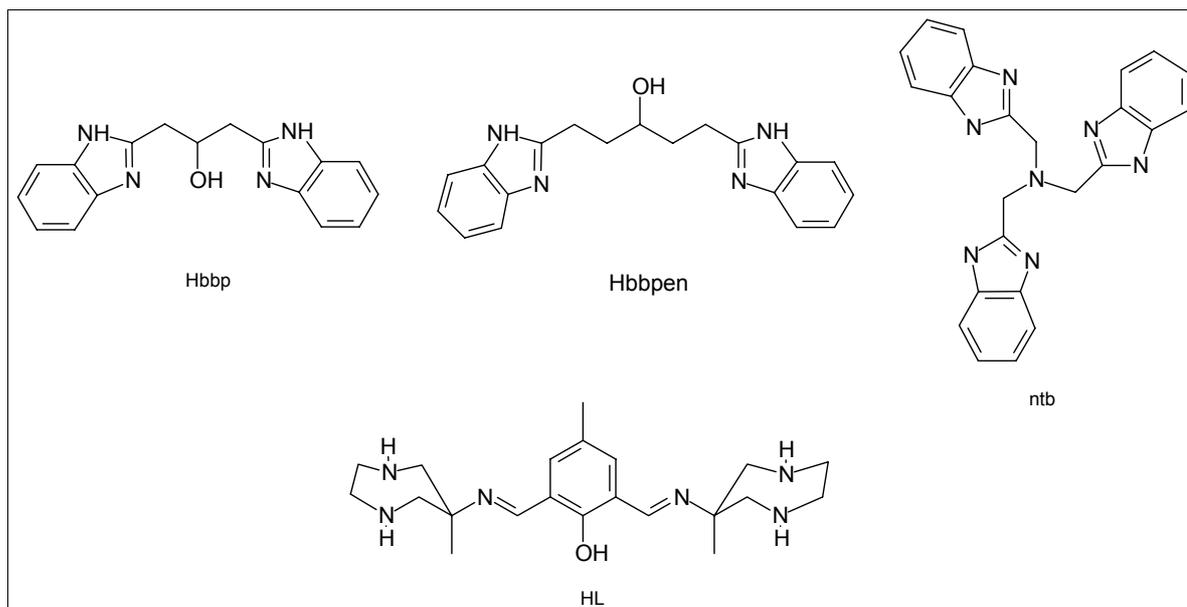


Figura 27. Estrutura dos ligantes Hbbp, Hbbpen, ntb e HL

Os quatro complexos citados tiveram suas reatividades, frente ao 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-H₂DBC) estudadas. Os resultados obtidos por espectroscopia de UV-Vis (THAN et al, 1999; PANJA et al, 2005; REY et al, 2007) concordam com os relatados por Fernandes e colaboradores (2001) e Neves e co-autores (2002), sendo estes complexos miméticos para a catecol oxidase.

Apesar de a enzima natural catecol oxidase possuir sítio ativo de cobre, os ligantes ntb e bispicpn, apresentados na Figura 28, interessadamente, formam com o ferro os complexos [Fe(ntb)Cl₂]Cl.3H₂O e [Fe(bispicpn)Cl₂]Cl, os quais mostraram-se ser miméticos funcionais para a catecol oxidase (PANJA et al, 2005).

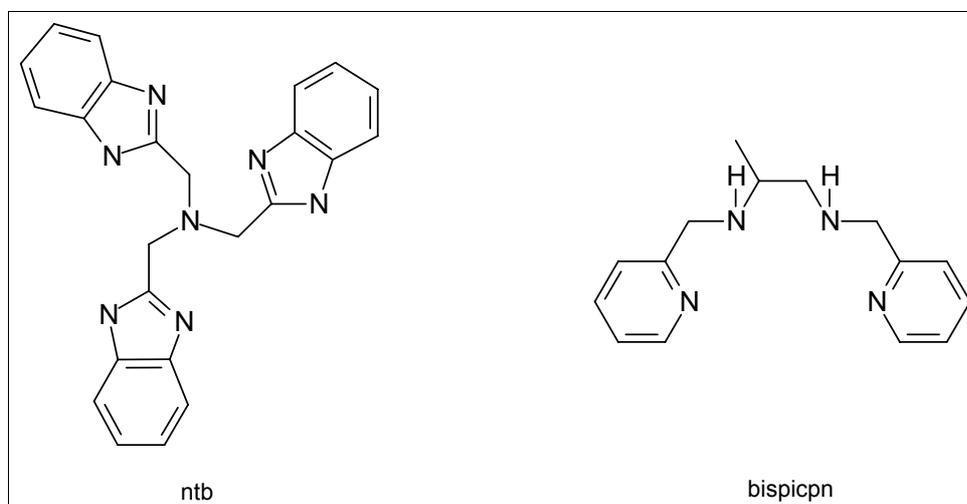


Figura 28. Estruturas dos ligantes ntb e bispicpn, utilizados na síntese dos complexos [Fe(ntb)Cl₂]Cl.3H₂O e [Fe(bispicpn)Cl₂]Cl

Triller e colaboradores relataram em 2003 a utilização dos ligantes tetradentados tripodais BIPA, BPIA e Hmimppa (Figura 29) na complexação com o manganês, obtendo os complexos $[\text{Mn}(\text{BIPA})(\text{OAc})(\text{OCH}_3)](\text{PF}_6)$, $[\text{Mn}(\text{BIPA})(\text{Cl}_2)](\text{ClO}_4)$, $[\text{Mn}(\text{BPIA})(\text{OAc})(\text{OCH}_3)](\text{PF}_6)$ e $[\text{Mn}(\text{Hmimppa})(\text{Cl}_2)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$.

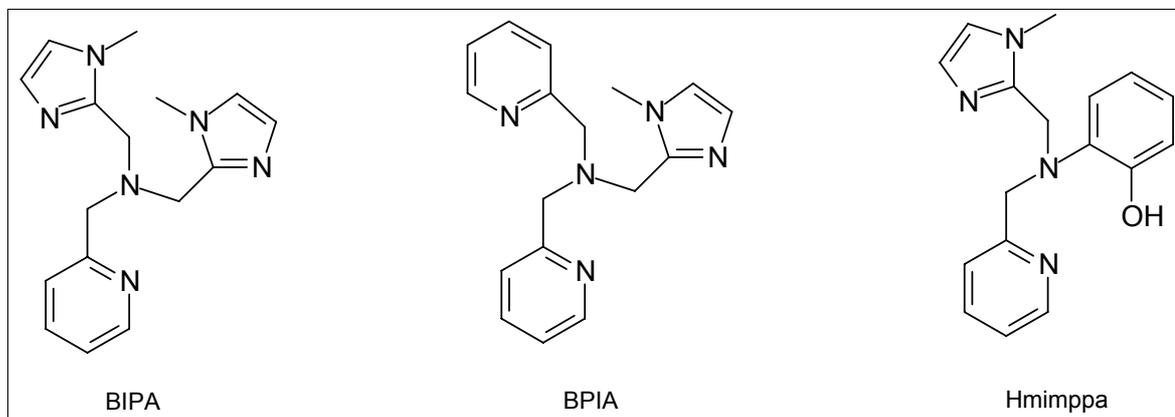


Figura 29. Estrutura dos ligantes BIPA, BPIA, Hmimppa utilizados na complexação com manganês

Os complexos sintetizados por Triller e co-autores (2003) tiveram sua atividade frente ao 3,5-di-*terc*-butilcatecol (H_2DBC) avaliada. Os resultados obtidos mostraram que os complexos sintetizados com os ligantes BIPA e BPIA eram capazes de promover a oxidação do H_2DBC a sua respectiva *o*-quinona, enquanto que o complexo $[\text{Mn}(\text{Hmimppa})(\text{Cl}_2)]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ mostrou atividade de clivagem intradiol do anel aromático do substrato (TRILLER et al, 2003).

Buscando contribuir para o entendimento da presença de ferro e manganês no sítio ativo das catecóis dioxigenases e de cobre no sítio ativo das catecóis oxidases, esta dissertação foi norteadada no sentido de desenvolver complexos de ferro, manganês e cobre e estudar suas reatividades frente ao catecol, buscando contribuir para o melhor entendimento da ação destas enzimas. Além disto, este trabalho visa comparar as atividades de complexos contendo diferentes metais (Fe, Mn, Cu) complexados com o mesmo ligante, de modo a tentar entender a influência do metal no processo de oxidação do 3,5-di-*terc*-butilcatecol.

2. OBJETIVOS

- Desenvolver ligantes polidentados e caracterizá-los por espectroscopia de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C (APT);
- Desenvolver complexos mono e binucleares de ferro, manganês e cobre através da complexação dos cloretos destes metais com os ligantes obtidos;
- Caracterizar os complexos obtidos de forma a confirmar as estruturas propostas para os mesmos;
- Estudar a atividade dos complexos desenvolvidos frente ao substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol para verificar se os mesmos podem ser classificados como modelos funcionais para as catecóis dioxigenases e catecóis oxidases.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS EMPREGADAS

3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de infravermelho dos compostos sintetizados (orgânicos e inorgânicos) foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu FT IR 8300, alocado no Laboratório de Ciências Químicas da UENF. Tanto as amostras sólidas quanto as líquidas foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr.

3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C (APT) foram registrados em um espectrômetro Jeol modelo eclipse+ 400, operando a 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C , no Laboratório de Ciências Químicas da UENF.

3.1.3. Análise Elementar de CHN

Os compostos inorgânicos foram caracterizados por análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, sendo esta realizada em um analisador de CHN Perkin Elmer 2400, no Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio Janeiro (UFRJ), pela técnica Leonice Bezerra.

3.1.4. Condutivimetria

Para medida de condutividade dos compostos inorgânicos foi utilizado o Condutímetro de bancada microprocessador mod. PHM. Foram realizadas medidas de soluções $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ dos compostos inorgânicos em solventes apropriados dependendo das suas respectivas solubilidades, a 25 °C.

3.1.5. Difração de Raios X

As análises por difração de raios X dos compostos inorgânicos foram realizadas sob colaborações do professor Adailton J. Bortoluzzi e Manfredo Horner, do Departamento de Química da UFSC e da UFSM, respectivamente, sendo os dados coletados a temperatura ambiente em um difratômetro CAD4 e APEX II, respectivamente. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas usando os programas SIR97 e SHELXL97.

3.1.6. Espectroscopia Eletrônica

Estudos de espectroscopia eletrônica dos complexos sintetizados foram realizados utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu 1601 PC, acoplado a um microcomputador. Os dados foram registrados utilizando-se o programa UV-PC. As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sempre utilizando solventes grau espectroscópico.

3.1.7. Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos compostos inorgânicos sintetizados foi investigado em solventes adequados de acordo com as suas respectivas solubilidades, utilizando-se um Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 10. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de argônio. Utilizou-se para tal, a seguinte configuração de eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: Platina;
- Eletrodo Auxiliar: carbono vítrio;
- Eletrodo de Referência: fio de Platina.

Uma solução $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4) foi utilizado como eletrólito suporte e ferroceno foi utilizado como padrão interno (GAGNÉ et al, 1980).

3.1.8. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física da UFSC pelo Prof. Dr. Valderes Drago. Todas as medidas de efeito Mössbauer foram realizadas com uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh com atividade de 24 mCi, utilizando-se nitroprussiato de sódio como calibrador.

3.1.9. Reatividade

A reatividade dos complexos sintetizados frente ao 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-DTBC), foi estudada por espectroscopia eletrônica utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu 1601 PC, acoplado a um microcomputador. Os dados foram registrados utilizando-se o programa UV-PC. Os experimentos foram efetuados em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sempre utilizando solventes grau espectroscópico. As concentrações e respectivos volumes utilizados dos reagentes foram de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ e $2,0 \text{ cm}^3$ para os complexos; $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ e $0,3 \text{ cm}^3$ para o 3,5-DTBC e $0,20 \text{ mol.dm}^{-3}$ e $0,1 \text{ cm}^3$ para a base trietilamina (Et_3N). Uma bomba de aquário foi utilizada para manter a solução saturada com O_2 . Para cada experimento foram realizadas 100 leituras sendo estas feitas a cada 10 minutos, para o caso dos complexos de ferro, e cada 2 minutos para os complexos de manganês e cobre.

Para o caso dos complexos com atividade de catecol dioxigenase (complexos de ferro), foram realizados experimentos em maior escala com o intuito de isolar os produtos de clivagem formados. Estes experimentos foram realizados em frascos Schlenk adaptados a uma bomba de aquário utilizada para manter a solução saturada com O_2 . As reações foram feitas adicionando-se à solução metanólica de cada complexo dois equivalentes de 3,5-di-*terc*-butilcatecol e de hidróxido de lítio. A solução foi mantida sob agitação por 36 horas. Após isto a solução reacional foi concentrada num evaporador rotatório e em seguida solubilizada em 10 cm^3 de uma solução de HCl 1 mol.dm^{-3} . Realizou-se extração com éter etílico ($3 \text{ de } 10 \text{ cm}^3$) e a fase orgânica foi concentrada para se retirar o excesso de água possivelmente presente. O sólido obtido foi novamente solubilizado em éter etílico e tratado com pequenas porções de diazometano (agente esterificante). Este último foi obtido pela adição de solução de *N*-metil-*N*-nitrosotolueno-*p*-sufonamida (2,14 g em 40 cm^3 de éter etílico), resfriada por um banho de gelo, a uma solução etanólica de hidróxido de potássio (0,4 g em 10 cm^3 de etanol). Após cinco minutos a solução etérea de diazometano foi destilada pelo aquecida por um banho de água a 60-65 °C. A solução diazometano foi obtida da destilação numa aparelhagem sem junta esmerilhada (FURNISS, 1989).

A solução reacional tratada com diazometano foi deixada na capela por 12 horas para total evaporação do excesso de diazometano. Os produtos de clivagem foram então caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) e/ou ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e ^{13}C (APT)).

3.1.10. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM)

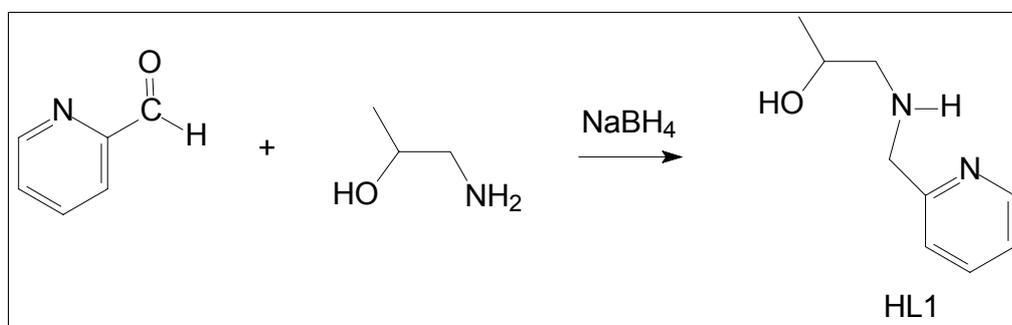
As análises de CG-EM dos produtos de clivagem foram feitas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas SHIMADZU modelo QP5050A (LCQUI-UENF) utilizando-se um método com as seguintes especificações:

- Coluna: DB-5 30 metros; Diâmetro interno: 0,25 mm.
- Gás de arraste: Hélio.
- Temperatura do injetor: 280 °C.
- Programa de temperatura para a coluna:
 - Temperatura inicial: 100 °C.
 - Temperatura final: 280 °C (26 min).
 - Gradiente de temperatura: 15 °C/min (12 min).
- Temperatura do detector: 280 °C.
- Programa de pressão:
 - Pressão inicial: 111 kPa.
 - Pressão final: 194 kPa (26 min).
 - Gradiente de Pressão: 7,0 kPa/min (12 min).
- Ionização por impacto eletrônico (IE) 70 eV.
- Obtenção do cromatograma de íons totais (TIC)

3.2. SÍNTESES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Neste item são apresentadas as rotas sintéticas dos ligantes e de seus respectivos intermediários. Os ligantes aqui relatados foram utilizados em sínteses de complexos de ferro, manganês e cobre, os quais são apresentados no item seguinte.

3.2.1. Síntese do 1[(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (HL1)



Esquema 1. Rota sintética para o ligante HL1

A síntese do ligante HL1 foi realizada através de duas rotas de síntese diferentes, as quais são aqui apresentadas.

Rota sintética 1 (adaptado de HORN Jr, 2000) – O ligante HL1 foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído (5,0 cm³; 52,3 mmol) e 1-amino-2-propanol (4,1 cm³; 52,3 mmol) em 50 cm³ de metanol. Após 1 hora foi adicionado boridreto de sódio (NaBH₄) (2,0 g; 52,3 mmol) sob banho de gelo. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina usando acetato de etila como eluente. Após cerca de 20 horas, acidificou-se o meio com ácido clorídrico, sob banho de gelo, com o acréscimo de 1,0 cm³ a cada 5 minutos até que o valor do pH da solução fosse 3. Houve a formação de precipitado (NaCl). A solução acidificada foi então mantida sob agitação por 12 horas. A seguir, removeu-se o solvente em um evaporador rotatório, obtendo-se um óleo de coloração amarelada. O óleo foi dissolvido em 50 cm³ de água destilada e este foi extraído com 4 x 50 cm³ de diclorometano. A solução aquosa foi basificada com bicarbonato de sódio. Este foi

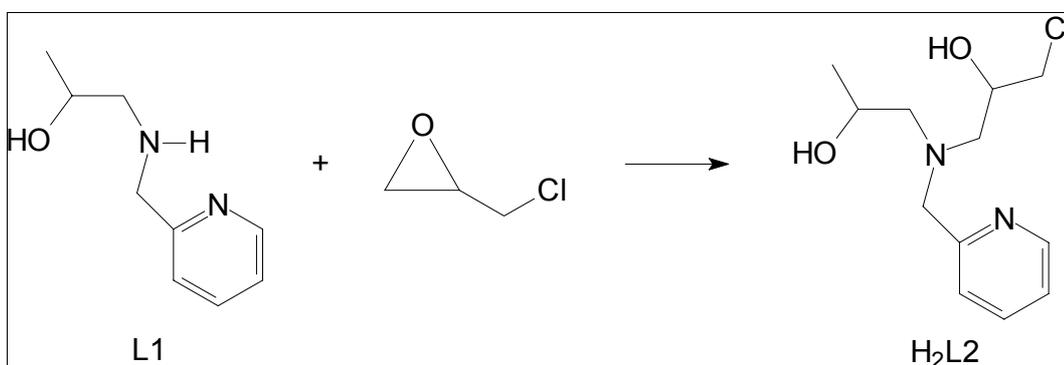
adicionado aos poucos até que se atingisse pH igual a 9. Procedeu-se a uma segunda extração com 4 x 25 cm³ de diclorometano. À fase orgânica foi acrescentado sulfato de magnésio anidro como agente secante (MgSO₄) e após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando em um óleo amarelado, com rendimento de apenas 2,4% (0,29 g). Como havia a suspeita de que o produto poderia estar na fase aquosa, esta foi concentrada no evaporador rotatório à 80 °C, resultando em grande quantidade de NaCl, além de um óleo amarelado. A seguir, diclorometano foi adicionado a esta mistura de sal e óleo a fim de retirar todo o produto que pudesse estar misturado ao sal. À solução de diclorometano foi adicionado sulfato de magnésio. Após 15 minutos de repouso a solução foi filtrada e concentrada, resultando em um óleo amarelado, com rendimento de 70% (8,5 g).

Rota sintética 2 (adaptado de STRIENGLER e DITTEL, 2005) – Em um balão de fundo redondo contendo 50 cm³ de metanol sob banho de gelo foi adicionado 5,0 cm³ (52,3 mmol) de piridin-2-carbaldeído. Em seguida adicionou-se lentamente quantidade equimolar (4,1 cm³) de 1-amino-2-propanol. A reação foi deixada sob agitação por aproximadamente 2 horas. Após este período NaBH₄ foi adicionado (2,0 g; 52,3 mmol) lentamente e a reação prosseguiu durante mais 2 horas. Adicionou-se então 50 cm³ de água destilada e a solução foi concentrada no evaporador rotatório até cerca de 20 cm³. A seguir foi realizada extração com diclorometano (2 x 20 cm³). À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro e a mesma foi deixada em repouso por 30 minutos, sendo então filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50 °C. Rendimento: 71% (8,7 g). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3315 (ν OH), 2966, 2926, 2847 (ν CH₂ e ν CH₃), 1593, 1570, 1475, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764 (γ-CH_{piridina} e β-anel)¹. RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,54–7,15 (4H; pir-H)²; 3,91 (2H, s; pir-CH₂NH-); 3,81 (1H, m; HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 2,74 e 2,71 (2H, dd; HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 1,13 (3H, d; HO-CH(CH₃)CH₂NH-). RMN ¹³C (em CD₃Cl), δ (ppm): 159,52; 149,16; 136,59; 122,28; 122,06 (pir-); 65,63 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 56,73 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 54,57 (pir-CH₂NH-); 20,38 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-).

¹γ-CH_{piridina}= deformação angular fora do plano de C–H de piridina e β-anel= deformação angular do anel.

²pir-= piridina

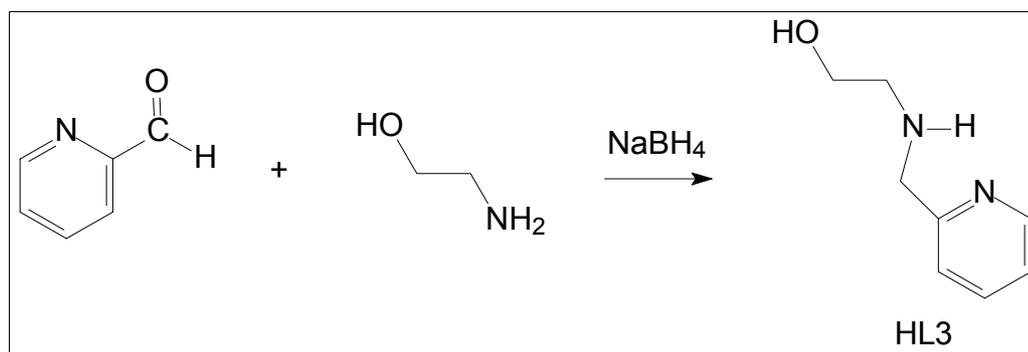
3.2.2. Síntese do 1-cloro-3-[(2-hidroxipropil)(piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (H₂L2)



Esquema 2. Rota sintética para o ligante H₂L2

O ligante H₂L2 foi sintetizado a partir da reação entre a amina secundária 1[(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L1) (3,0 g; 18,1 mmol) e 2-clorometil-oxirano (epicloridrina) em 50% de excesso (2,2 cm³; 27,1 mmol). Os reagentes foram agitados por 48 horas, em metanol (40 cm³) resultando numa solução de coloração castanho-escuro. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada fina utilizando acetato de etila como eluente. Para purificação do produto utilizou-se o seguinte método: o solvente foi removido em um evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm³) e extraído com sucessivas porções de solução salina (NaCl) (50 cm³ cada), até que a fração aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado MgSO₄ anidro (agente secante) e após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente foi removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando num óleo castanho. Rendimento: 56% (4,1 g). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3348 (ν OH), 3015 (ν CH_{Aromático}), 2966, 2932, 2895, 2833 (ν CH₂ e ν CH₃), 1595, 1572, 1477, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764, 737 (γ-CH_{piridina} e β-anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,52–7,16 (4H; pir-H); 3,96–3,86 (4H, m; pir-CH₂NCH₂CH(CH₃)OH, -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 3,48 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,95 e 2,39 (4H, m; -N(CH₂CH-)CH₂CH(OH)CH₃); 1,06 (3H, m; -NCH₂CH(CH₃)OH).

3.2.3. Síntese do 2-[piridin-2-ilmetilamino]etanol (HL3)



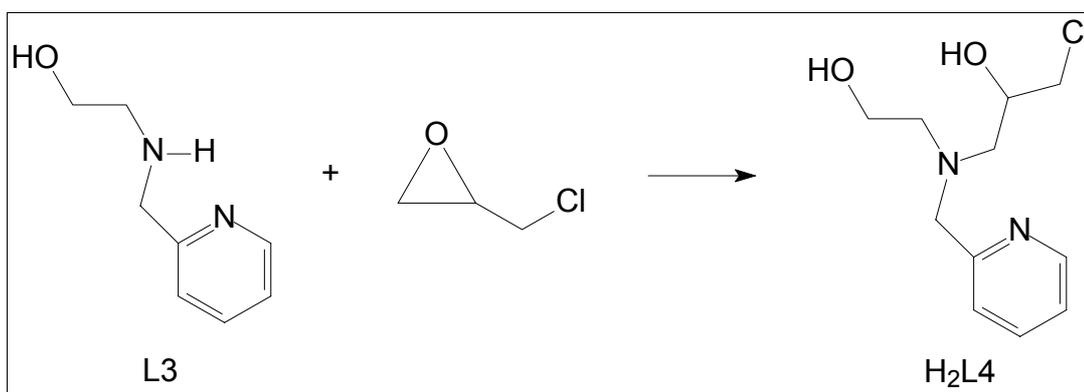
Esquema 3. Rota sintética para o ligante HL3

O ligante HL3 foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído (5,0 cm³; 52,3 mmol) e monoaminoetanol (3,2 cm³; 52,3 mmol) através de duas metodologias distintas.

Rota sintética 1 (adaptado de HORN Jr, 2000) – Os reagentes foram agitados por 1 hora, em 50 cm³ de metanol, quando então foi adicionado NaBH₄ (2,0 g; 52,3 mmol) sob banho de gelo. Após cerca de 20 horas acidificou-se o meio com ácido clorídrico, sob banho de gelo, até que o valor do pH da solução fosse 3. Houve a formação de precipitado (NaCl). A seguir a solução acidificada foi deixada sob agitação por 12 horas. Após este período, o solvente foi removido em um evaporador rotatório, obtendo-se um óleo, o qual foi dissolvido em 50 cm³ de água destilada, e procedeu-se a extração com 4 x 50 cm³ de diclorometano. A solução aquosa foi basificada com bicarbonato de sódio. Este foi adicionado aos poucos até que se atingisse pH igual a 9. Procedeu-se a uma segunda extração com 4 x 25 cm³ de diclorometano. À esta solução foi acrescentado sulfato de magnésio anidro como agente secante (MgSO₄) e após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando em um óleo amarelado, com rendimento de apenas 7% (0,56 g). Como havia suspeita de que o produto poderia estar na fase aquosa, a mesma foi concentrada, resultando em grande quantidade de NaCl, além de um óleo de coloração amarelada. A seguir, diclorometano foi adicionado a esta mistura de sal e óleo a fim de retirar todo o produto que pudesse estar misturado ao sal. À solução de diclorometano foi adicionado sulfato de magnésio. Após 15 minutos em repouso a solução foi filtrada e concentrada, resultando num óleo amarelado, com rendimento de 67% (5,3 g).

Rota sintética 2 (STRIENGLER e DITTEL, 2005) – Em um balão de fundo redondo contendo 50 cm³ de metanol sob banho de gelo foi adicionado o piridin-2-carbaldeído e em seguida adicionou-se lentamente quantidade equimolar de monoaminoetanol. A reação foi deixada sob agitação por aproximadamente 2 horas. Após este período NaBH₄ foi adicionado (2,0 g; 52,3 mmol) lentamente e a reação prosseguiu durante mais 2 horas. Adicionou-se então 50 cm³ de água destilada e a solução foi concentrado no evaporador rotatório até cerca de 20 cm³. A seguir foi realizada uma extração com diclorometano (CH₂Cl₂) (2 x 20 cm³). À fase orgânica (CH₂Cl₂) foi adicionado MgSO₄ anidro e a mesma foi deixada em repouso por 30 minutos, sendo então filtrada e concentrada em um evaporador rotatório a 50 °C. Rendimento: 71% (5,6 g). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3296 (ν OH), 3059, 3015 (ν CH_{Aromático}), 2926, 2850 (ν CH₂), 1593, 1574, 1477, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764 (γ-CH_{piridina} e β-anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,47–7,11 (4H; pir-H); 3,87 (2H, s; pir-CH₂NH-); 3,61 (2H, t; -NHCH₂CH₂OH); 3,32 (1H, s; -NH-); 2,76 (2H, t; -NHCH₂CH₂OH). RMN ¹³C (em CD₃Cl), δ (ppm): 156,0; 149,0; 137,0; 122,8; 122,6 (pir-); 59,0 (HO-CH₂CH₂NH-); 53,0 (HO-CH₂CH₂NH-); 50,0 (pir-CH₂NH-).

3.2.4. Síntese do 1-cloro-3-[(2-hidroxi-etil)(piridil-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (H₂L4)

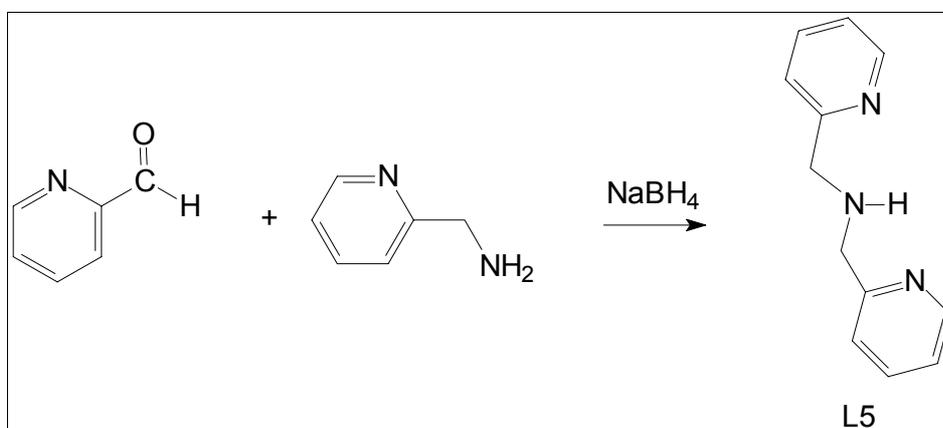


Esquema 4. Rota sintética para o ligante H₂L4

O ligante H₂L4 foi sintetizado a partir da reação entre a amina secundária 2-[piridin-2-ilmetilamino]etanol (L3) (2,5 g; 16,4 mmol) e 2-clorometil-oxirano

(epicloridrina) ($1,9 \text{ cm}^3$; $16,4 \text{ mmol}$). Os reagentes foram agitados por 48 horas, em metanol (40 cm^3) resultando numa solução de coloração verde-escuro. Para purificação do produto utilizou-se o seguinte método: o solvente foi removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm^3) e extraído com sucessivas porções de solução salina (50 cm^3 cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado MgSO_4 anidro (agente secante) e após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente foi removido sob pressão reduzida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando em um óleo laranja. Rendimento: 56% ($2,3 \text{ g}$). Infravermelho (KBr , cm^{-1}): 3340 ($\nu \text{ OH}$), 3012 ($\nu \text{ CH}_{\text{Aromático}}$), 2951, 2929, 2851 ($\nu \text{ CH}_2$), 1595, 1570, 1475, 1435 ($\nu \text{ C=C}$ e $\nu \text{ C=N}$), 762, 700 ($\gamma\text{-CH}_{\text{piridina}}$ e $\beta\text{-anel}$). RMN ^1H (em CD_3OD), δ (ppm): 8,46–7,14 (4H; pir-H); 3,77–3,93 (3H, m; $-\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ e pir- CH_2N); 3,63–3,45 (4H, m; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$); 2,81–2,62 (4H, m; $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$).

3.2.5. Síntese do bis-(2-piridilmetil) amina (L5)

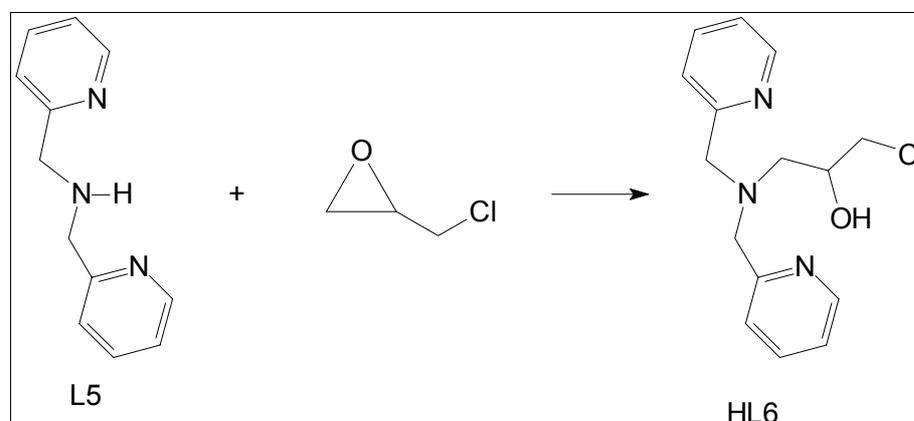


Esquema 5. Rota sintética para o ligante L5

O ligante L5 foi sintetizado realizando modificações na rota sintética descrita na literatura (NEVES et al, 1995). L5 foi sintetizado a partir da reação de condensação entre 2-(aminometil)piridina ($5,5 \text{ cm}^3$; $52,3 \text{ mmol}$) e piridin-2-carbaldeído ($5,5 \text{ cm}^3$; $52,3 \text{ mmol}$) em 40 cm^3 de metanol. Após 1 hora foi adicionado NaBH_4 ($2,0 \text{ g}$; $52,3 \text{ mmol}$), sob banho de gelo. Depois de 24 horas adicionou-se gota a gota, sob banho de gelo, ácido clorídrico concentrado até que a solução atingisse

pH 3. A solução foi concentrada em um evaporador rotatório. O óleo obtido foi solubilizado em 50 cm³ de água destilada. Sucessivas extrações foram realizadas com diclorometano. À fase aquosa foi adicionado, sob agitação, carbonato de sódio até que o valor do pH fosse 7. Realizou-se sucessivas extrações com diclorometano. Adicionou-se MgSO₄ anidro à fase orgânica e esta foi deixada em repouso por 15 minutos. A solução foi filtrada e o solvente removido em um evaporador rotatório a 50 °C, resultando em um óleo laranja. Rendimento: 70% (7,3 g). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3314 (ν NH), 3063, 3009 (ν CH_{Aromático}), 2914, 2831 (ν CH₂), 1591, 1570, 1474, 1435 (ν C=C e ν C=N), 758 (γ-CH_{piridina} e β-anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,48–7,07 (4H; pir-H); 3,90 (4H, s; pir-CH₂NH-); 2,90 (1H, s; -NH-). RMN ¹³C (em CD₃Cl), δ (ppm): 159,38; 149,08; 136,28; 122,12; 121,77 (pir-); 54,50 (pir-CH₂NH-).

3.2.6. Síntese do N,N-bis-(piridil-(2-il-metil))[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (HL6) (HORN Jr et al, 2005)

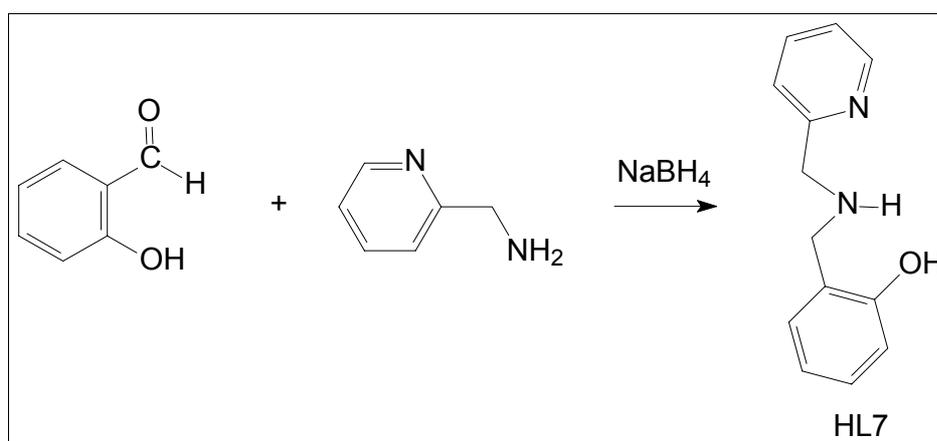


Esquema 6. Rota sintética para o ligante HL6

O ligante HL6 foi sintetizado a partir da reação entre a amina secundária bis-(2-piridilmetil)amina (L5) (9,2 g; 46,1 mmol) e 2-clorometil-oxirano (epicloridrina) (4,3 g; 46,1 mmol). Os reagentes foram agitados por 48 horas, em metanol (40 cm³) resultando numa solução de coloração castanha. O solvente foi removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm³) e extraído com sucessivas porções de solução salina (50 cm³ cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado MgSO₄ anidro (agente

secante), após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida à 50° C, resultando em um óleo castanho avermelhado. Rendimento: 53% (7,1 g). Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3277 (ν OH), 3084, 3065 (ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$), 3011, 2951, 2895 (ν CH_2), 1593, 1570, 1475, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764 (γ - $\text{CH}_{\text{piridina}}$ e β -anel). RMN ^1H (em CD_3Cl), δ (ppm): 8,50–7,11 (8H; pir-H); 3,98–3,88 (5H, m; pir- CH_2N -, - $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})$ -); 3,50 (2H, dd; - $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$); 2,95 e 2,77 (2H, 2dd; - $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})$ -). RMN ^{13}C (em CD_3Cl), δ (ppm): 159,85; 148,84; 136,57; 123,03; 122,12 (pir-); 69,23 (- $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})$ -); 60,38 (pir- CH_2N -); 58,46 (- $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})$ -); 46,84 (- $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$).

3.2.7. Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HL7) (NEVES et al, 1993)

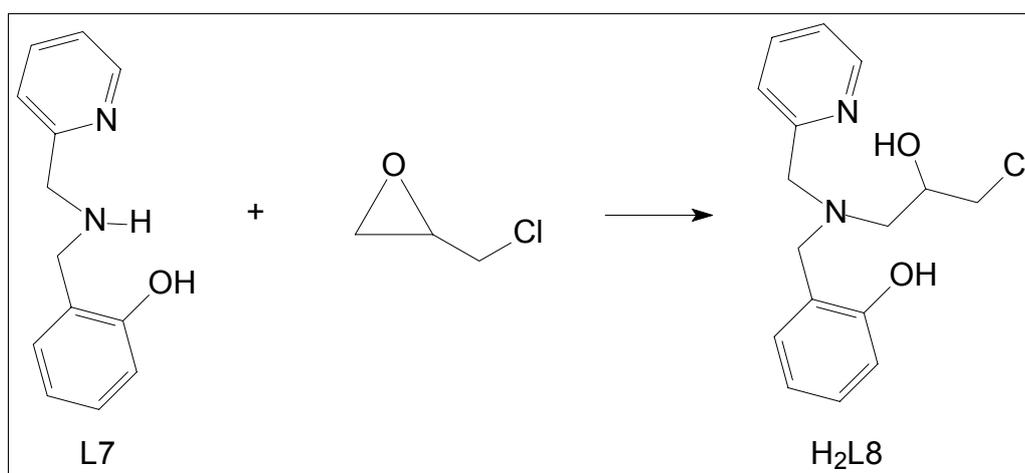


Esquema 7. Rota sintética para o ligante HL7

O ligante HL7 foi sintetizado a partir da reação de condensação entre 2-(aminometil)piridina (3,0 cm^3 ; 28,5 mmol) e 2-hidroxi-benzaldeído (3,0 cm^3 ; 28,5 mmol) em 40 cm^3 de metanol. Após 1 hora, foi adicionado NaBH₄ (6,1 g; 28,5 mmol) sob banho de gelo. A solução passou de amarelada para incolor. Após 24 horas, a solução apresentava coloração rosa. O solvente foi então removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm^3) e extraído com sucessivas porções de solução salina (50 cm^3 cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado MgSO₄ anidro (agente secante) e após 15 minutos a solução foi filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida à

50 °C. O óleo castanho claro formado foi imediatamente vertido, ainda quente, para um béquer resultando na formação imediata de um sólido cristalino incolor. O sólido foi lavado com éter etílico gelado e posto para secar. Rendimento: 63% (3,8 g). Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3263 (ν NH); 3043, 3011 (ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$), 2947, 2930, 2914, 2860 (ν CH_2), 1593, 1568, 1479, 1464, 1454 (ν C=C e ν C=N), 756, 748 (pir-). RMN ^1H (em CD_3Cl), δ (ppm): 8,58–6,77 (8H de pir-H e fen-H)³; 4,00 (2H, s; -pir CH_2NH -); 3,92 (2H, s; -fen CH_2NH -); 2,60 (s; -NH). RMN ^{13}C (em CD_3Cl), δ (ppm): 157,8; 149,4; 136,6; 122,6; 119,0 (pir-); 153,2; 128,7; 128,5; 122,4; 122,5; 116,4 (fen-); 53,1 (pir- CH_2NH -); 51,9 (fen- CH_2NH -).

3.2.8. Síntese do N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (H_2L_8) (HORN Jr et al, 2000)



Esquema 8. Rota sintética para o ligante H_2L_8

O ligante H_2L_8 foi sintetizado a partir da reação entre a amina secundária (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HL7) (3,9 g; 18,0 mmol) e 2-clorometil-oxirano (epicloridrina) (2,1 cm^3 ; 27,0 mmol). Os reagentes foram agitados por 48 horas, em etanol (50 cm^3) resultando numa solução amarela-clara límpida. O solvente foi removido em um evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm^3) e extraído com sucessivas porções de solução salina (50 cm^3 cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado

³ fen= fenol

MgSO₄ anidro (agente secante), após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida à 50° C, resultando em um óleo castanho. Rendimento: 97% (5,4 g). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3182 (ν OH), 3070, 3016 (ν CH_{Aromático}), 2951, 2833 (ν CH₂), 1593, 1587, 1489, 1435 (ν C=C e ν C=N), 754, 636 (γ-CH_{piridina} e β-anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,58–7,11 (4H de pir-H e 1H; fen-H); 7,01–6,74 (3H, fen-H); 4,10–3,68 (5H, m; -pirCH₂N-, -fenCH₂N-, -NCH₂CH(OH)-); 3,48 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,87–2,73 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl). RMN ¹³C (em CD₃Cl), δ (ppm): 157,36; 148,69; 137,24; 123,23; 122,59; (pir-); 156,97; 129,53; 129,24; 122,09; 119,17; 116,64 (fen-); 68,97 (-NH-CH₂CH(OH)-); 58,54 (pir-CH₂NH-); 58,39 (-NH-CH₂CH(OH)-); 57,34 (fen-CH₂NH-); 47,19 (-NH-CH₂CH(OH)-CH₂Cl).

3.3. SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Neste item relatam-se as sínteses de complexos de ferro, manganês e cobre com os ligantes L2, L4, L6 e L8, cujas sínteses encontram-se descritas no item 3.2.

3.3.1. Síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1)

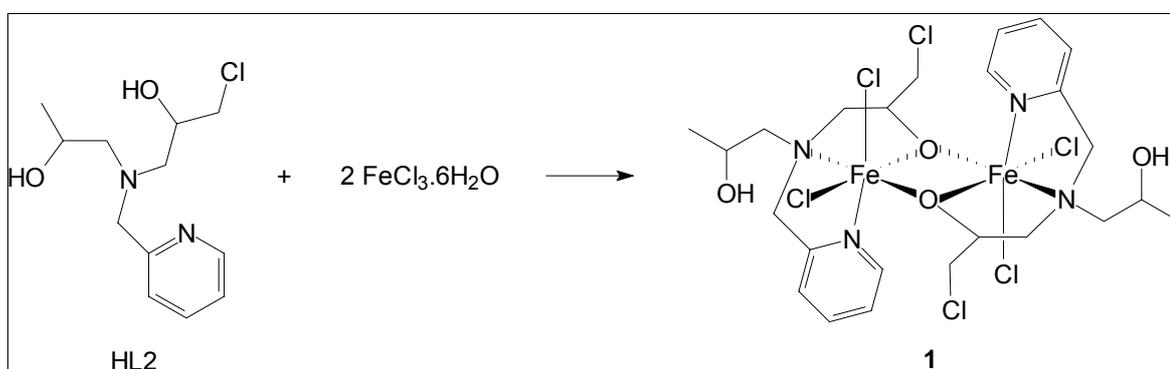


Figura 30. Esquema de síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1)

Dissolveu-se 1 mmol (0,26 g) do ligante $\text{H}_2\text{L2}$ em 10 cm^3 de metanol e em seguida adicionou-se quantidade equimolar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27 g), o qual fez a solução adquirir imediatamente uma coloração alaranjada. A reação permaneceu sob agitação por 1 hora e após este período a solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente. Após uma semana houve formação de cristais alaranjados. Rendimento: 60 % (0,23 g). Análise elementar de C, H e N calculada para $\text{Fe}_2\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_6$: C= 37,49%, H= 4,72%, N= 7,29%. Encontrado: C= 37,41%, H= 4,85%, N= 7,17%. Condutividade (DMF; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): $40 \mu\text{S}/\text{cm}$.

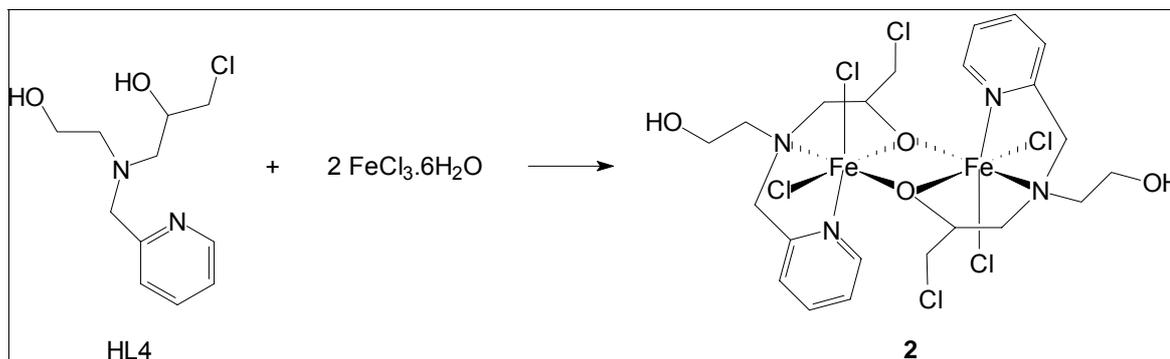
3.3.2. Síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

Figura 31. Esquema de síntese do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

Em 10 cm^3 de metanol foi dissolvido 1 mmol (0,25 g) do ligante $\text{H}_2\text{L4}$. Adicionou-se em seguida quantidade equimolar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27 g) solubilizado em 10 cm^3 de metanol. Após a adição do sal de ferro sobre a solução do ligante, esta adquiriu uma coloração alaranjada. Após 50 minutos de reação, verificou-se a formação de precipitado, o qual foi filtrado a vácuo e lavado com isopropanol gelado. A solução remanescente foi deixada em repouso a temperatura ambiente e dela obteve-se mais produto sólido, o qual passou pelo mesmo procedimento de filtragem citado. Após cerca de uma semana obteve-se ainda cristais vermelhos que foram devidamente isolados. Rendimento total: 48 % (0,18 g). Análise elementar de C, H e N calculada para $\text{Fe}_2\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$: C= 35,70%, H= 4,53%, N=7,40%. Encontrado: C= 35,72%, H= 4,52%, N= 7,33%. Condutividade (DMF; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): $40 \mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3.3. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (3)

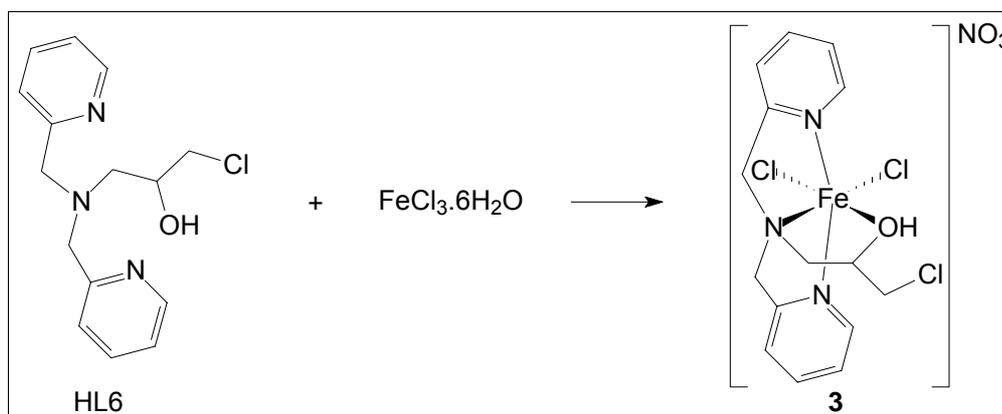


Figura 32. Esquema de síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (3)

À 5 cm^3 de metanol contendo 1 mmol ($0,29\text{ g}$) do ligante HL6 foi adicionada uma solução contendo 1 mmol ($0,27\text{ g}$) de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e quantidade equimolar de NaNO_3 dissolvidos em 5 cm^3 de metanol e 10 gotas de água destilada, para auxiliar na dissolução deste último. Após 30 minutos de reação a solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente. No dia seguinte a solução apresentava cristais amarelos, os quais foram isolados. Rendimento 36% ($0,17\text{ g}$). Análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$: C= $37,49\%$, H= $3,78\%$, N= $11,66\%$. Encontrado: C= $37,55\%$, H= $3,64\%$, N= $11,40\%$. Condutividade (DMF; $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): $73,2\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3.4. Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)

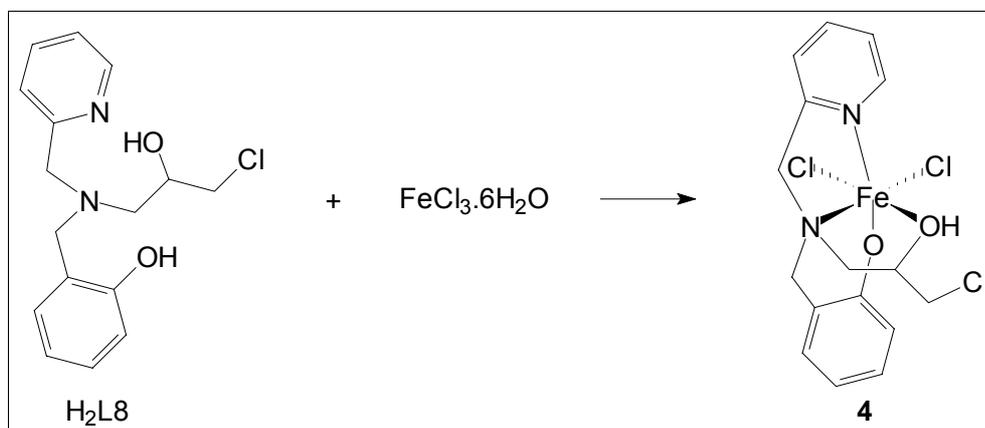


Figura 33. Esquema de síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4)

Em 20 cm³ de isopropanol foi solubilizado 1 mmol (0,31 g) do ligante H₂L8. Sobre a mesma foi adicionado uma solução de FeCl₃.6H₂O (1 mmol; 0,27 g) em isopropanol. A solução, inicialmente amarelada, tornou-se azul e, após 10 minutos, havia a presença de precipitado azul escuro. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e 30 minutos, sendo filtrada após este período. Rendimento: 85 % (0,37 g). Análise elementar de C, H e N calculada para FeC₁₆H₁₈N₂O₂Cl₃: C= 42,65%, H= 4,47%, N= 6,22%. Encontrado: C= 43,01%, H= 4,03%, N= 5,98%. Condutividade (DMF; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 22,7 μS/cm.

3.3.5. Síntese do complexo [Mn^{II}(HL6)(Cl)₂] (5)

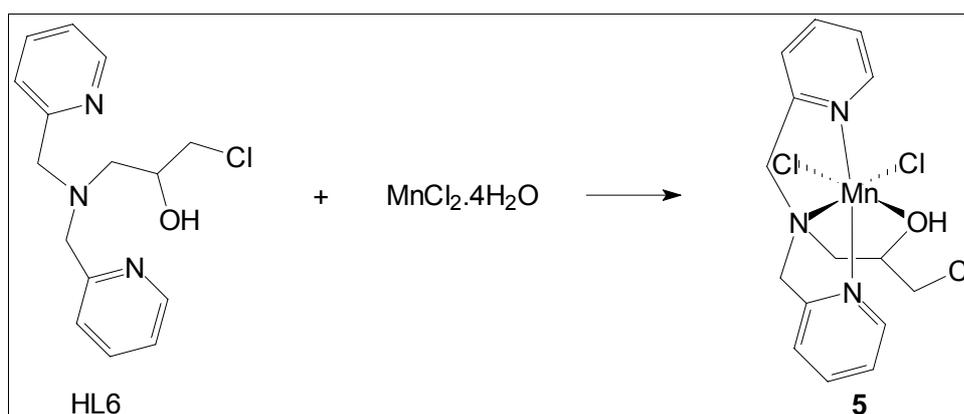


Figura 34. Esquema de síntese do complexo [Mn^{II}(HL6)(Cl)₂] (5)

À uma solução etanólica (10 cm³) contendo 1 mmol (0,29 g) do ligante HL6 foi adicionada uma solução etanólica (10 cm³) do sal MnCl₂.4H₂O (1 mmol; 0,20 g). A solução manteve a coloração castanha. Agitou-se por 30 minutos, havendo formação de precipitado. A solução foi mantida em repouso na geladeira por 12 horas e obteve-se mais produto, o qual foi filtrado. Este produto sólido foi solubilizado em metanol (15 cm³) e mantido sob refluxo por 2 horas. Após este período a solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente e em 4 dias houve formação de um material cristalino incolor. Rendimento: 76 % (0,32 g). Análise elementar de C, H e N calculada para MnC₁₅H₁₈N₃OCl₃: C= 43,14%, H= 4,34%, N= 10,06%. Encontrado: C= 43,34%, H= 4,54%, N= 9,81%. Condutividade (DMF; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 37,7 μS/cm.

3.3.6. Síntese do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6)

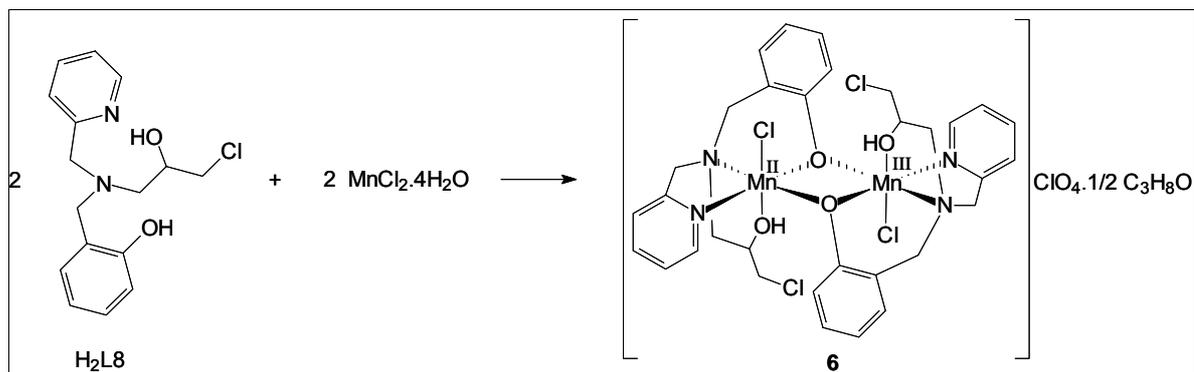


Figura 35. Esquema de síntese do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6)

Dissolveu-se 1 mmol (0,31 g) do ligante $\text{H}_2\text{L8}$ em 10 cm^3 de isopropanol e em seguida adicionou-se quantidade equimolar de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,20 g) solubilizado em 5 cm^3 de isopropanol. Logo em seguida acrescentou-se LiClO_4 em solução de isopropanol (1 mmol; 0,11 g em 5 cm^3 de metanol). A reação, de coloração castanho escuro, foi refluxada por 1 hora. A solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente por duas semanas, e verificou-se que após a evaporação do solvente houve formação de monocristais marrons. Rendimento: 47 % (0,44 g). Análise elementar de C, H e N calculada para $\text{Mn}_2\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_4\cdot(\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$: C= 43,76%, H= 4,23%, N= 6,19%. Encontrado: C= 43,59%, H= 4,39%, N= 6,20%. Condutividade (Acetonitrila; $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): $150,5\ \mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3.7. Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (7) (FERNANDES et al, 2006)

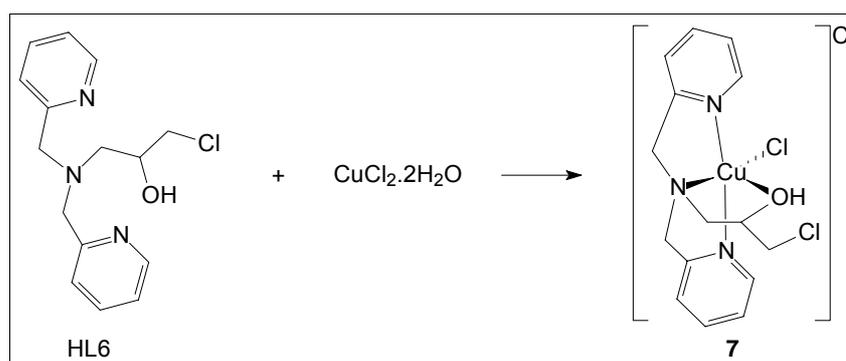


Figura 36. Esquema de síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (7)

O complexo **7** foi obtido a partir da reação de uma solução metanólica (10 cm³) do ligante HL6 (1 mmol; 0,29 g) e uma solução metanólica de CuCl₂·2H₂O (1 mmol; 0,20 g), resultando numa solução azul esverdeada. Após uma semana, cristais azuis foram formados, os quais foram isolados. Rendimento: 67 % (0,35 g). Análise elementar de C, H e N calculada para CuC₁₅H₁₈N₃OCl₃·(H₂O): C= 40,56%, H= 4,54 %, N= 9,46%. Encontrado: C= 40,27%, H= 4,81%, N= 10,05%. Condutividade (CH₃OH; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 81,8 μS/cm.

3.3.8. Síntese do complexo [Cu(H₂L8)(Cl)]Cl·2H₂O·CH₃OH (**8**)

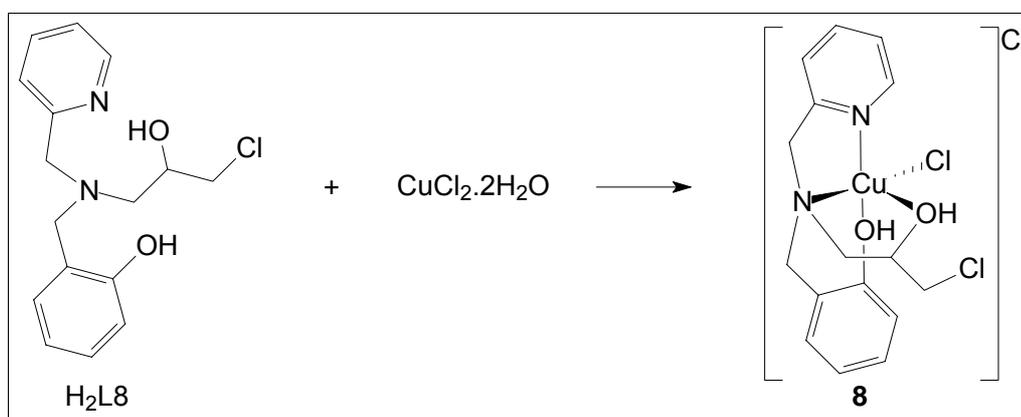


Figura 37. Esquema de síntese do complexo [Cu(H₂L8)(Cl)]Cl·2H₂O·CH₃OH (**8**)

À uma solução metanólica (10 cm³) contendo 1 mmol (0,31 g) do ligante H₂L8, foi adicionado 1 mmol (0,20 g) de CuCl₂·2H₂O dissolvido em 10 cm³ de metanol. Logo após a adição do sal a solução passou de castanho a verde escuro. Com a mesma em repouso, deixou-se a solução evaporar lentamente e após uma semana houve formação de monocristais verdes. Rendimento: 61 % (0,32 g). Análise elementar de C, H e N calculada para CuC₁₆H₁₉N₂O₂Cl₃: C= 40,09%, H= 5,34%, N= 5,50%. Encontrado: C= 40,12%, H= 5,31%, N= 5,06%. Condutividade (CH₃OH; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 129 μS/cm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do ligante HL1 (Figura 38) possui uma banda próxima à 3315 cm^{-1} , característica de deformação axial de -OH (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Seria esperada a observação da vibração N-H de amina secundária. Provavelmente esta se encontra encoberta pela vibração do grupo -OH . O espectro também confirma a presença do anel aromático, o qual é verificado pelas vibrações características do esqueleto do anel (C=C , C=N) em 1595 , 1572 , 1458 e 1437 cm^{-1} . O padrão de absorção da deformação angular fora do plano de C-H ($\gamma\text{-CH}$) e de deformação angular do anel ($\beta\text{-anel}$) dos heteroaromáticos é determinado pelo número de átomos de hidrogênio adjacentes que se deformam em fase. As absorções de deformação angular fora do plano de C-H e do anel para piridinas 1,2-dissubstituídas encontram-se na faixa de $781\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ e $752\text{--}746\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. No espectro do ligante HL1 estas absorções são observadas em 764 cm^{-1} . A presença de grupos metila e metileno é confirmada pelo aparecimento dos estiramentos C-H alifáticos em 2966 , 2926 e 2847 cm^{-1} . Em 1113 cm^{-1} observa-se a banda característica de deformação axial de C-O de álcoois secundários (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

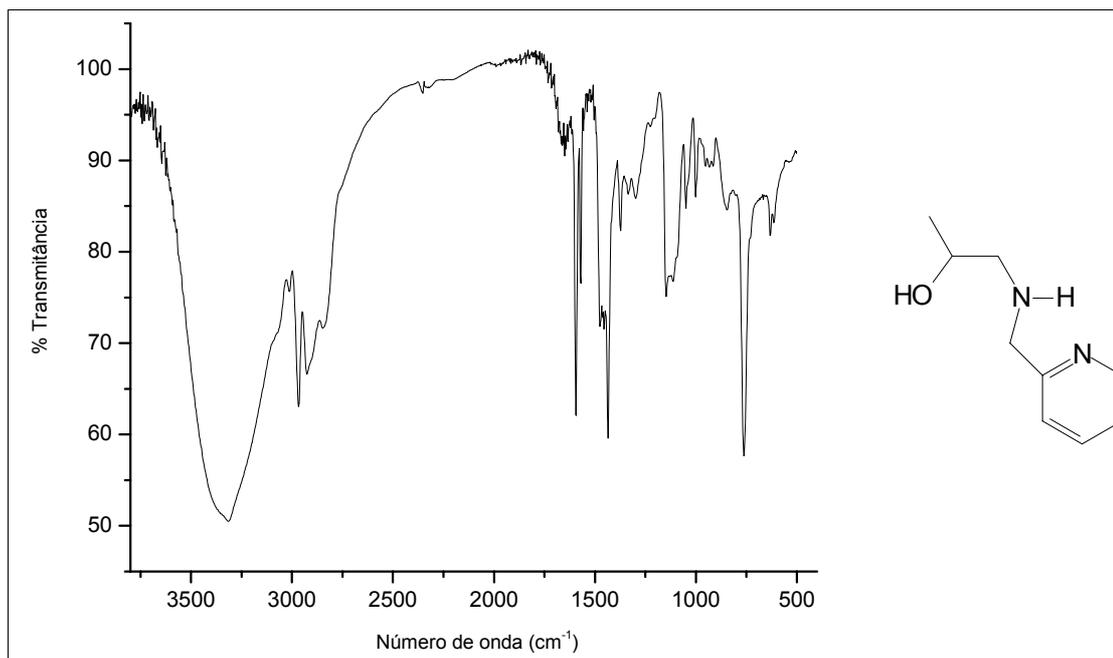


Figura 38. Espectro na região do infravermelho do ligante HL1

Na Tabela 3 estão dispostos os principais dados da análise do espectro de infravermelho.

Tabela 3. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL1 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------|---|------------------------------|-----------------------------|
| 3315 | ν OH | 1113 | ν C-O ^a |
| 2966, 2926, 2847 | ν CH ₂ , ν CH ₃ | 764 | γ -CH; β -anel |
| 1595, 1570, 1475, 1435 | ν C=C; ν C=N | | |

^a Deformação axial de C-O de álcoois secundários

O espectro de infravermelho do ligante H₂L2 (Figura 39) apresenta, de forma geral, o mesmo perfil do espectro do ligante HL1. As bandas características de deformação axial do anel aromático (C=C e C=N) e as bandas características do anel piridínico 1,2-dissubstituído podem ser observadas no espectro. A presença de bandas de deformação axial de C-H, de -OH e de C-O, além das bandas de deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, também são observadas. A variação do número de onda destas bandas mostra que houve variação de energia e geometria da molécula, confirmando a formação de um composto distinto do HL1. (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

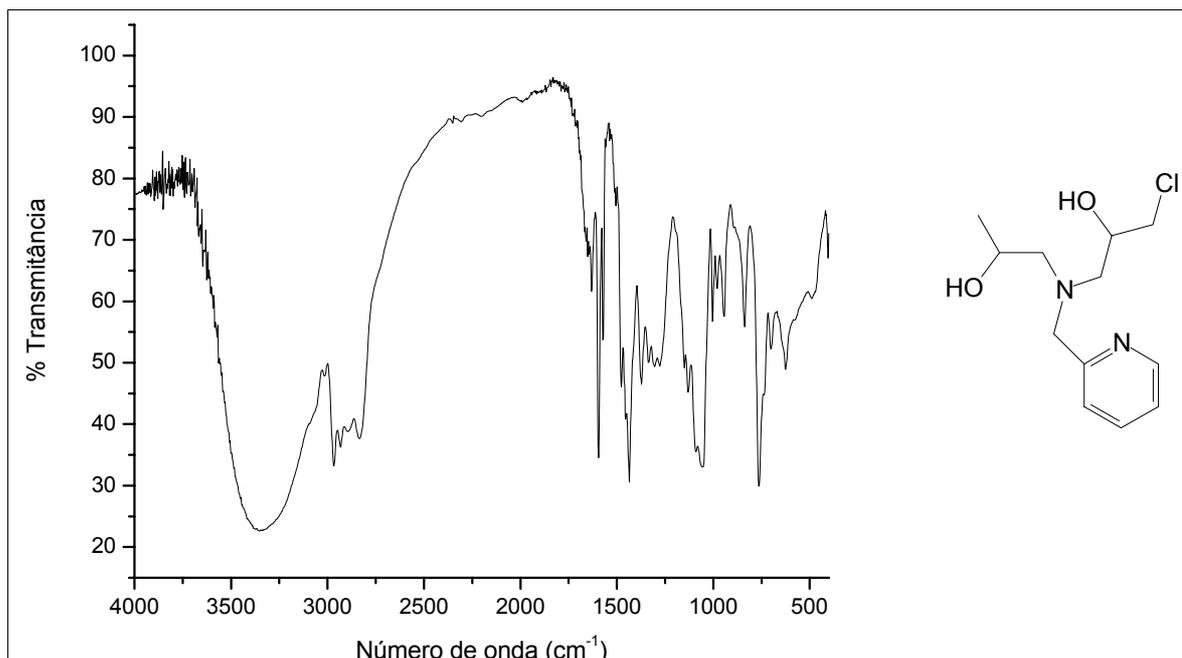


Figura 39. Espectro na região do infravermelho do ligante H₂L2

Os dados da análise do espectro de infravermelho para o ligante H₂L2 são encontrados na Tabela 4.

Tabela 4. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H₂L2 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 3348 | ν OH | 1595, 1572, 1477, 1435 | ν C=C; ν C=N |
| 3015, | ν CH _{Aromático} | 1090 | ν C-O ^a |
| 2966, 2932, 2895, 2833 | ν CH ₂ , ν CH ₃ | 764, 737 | γ-CH; β-anel |

^a Deformação axial de C-O de álcoois secundários

O espectro de infravermelho do ligante HL3 (Figura 40) apresenta as bandas características dos grupos funcionais presentes na estrutura proposta, tendo um espectro com mesmo perfil do apresentado pelo ligante HL1. No entanto, diferente de HL1, HL3 possui em sua estrutura um álcool primário e, portanto apresenta em seu espectro uma banda em 1053 cm⁻¹, característica da presença deste grupo.

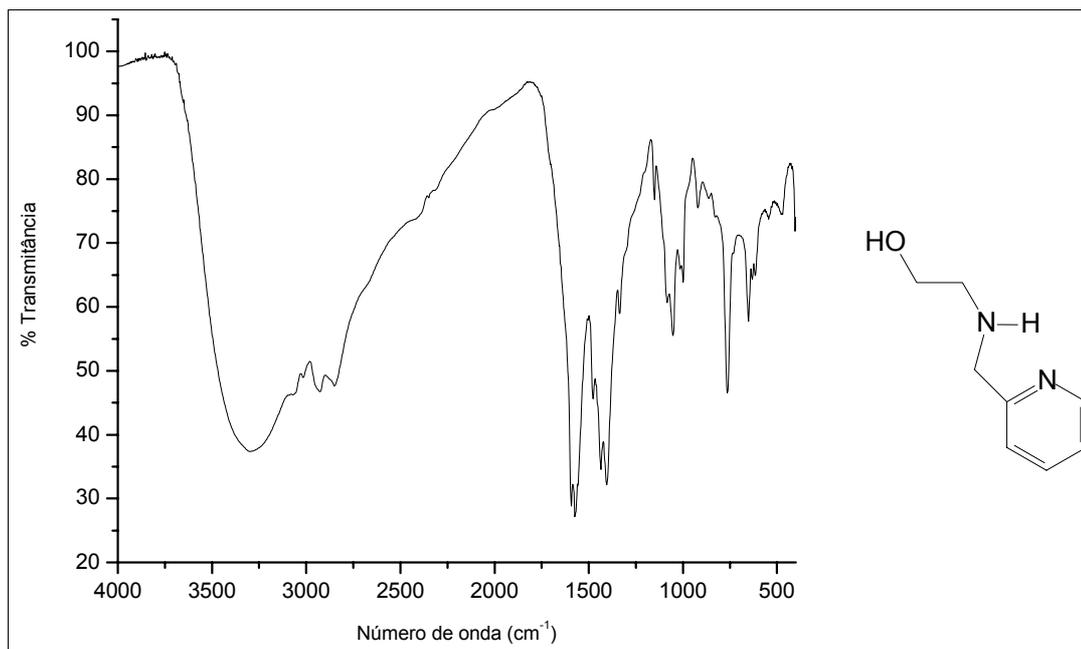


Figura 40. Espectro na região do infravermelho do ligante HL3

Os dados das principais bandas de vibração do ligante HL3 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL3 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 3296 | ν OH | 1593, 1574, 1477, 1435 | ν C=C; ν C=N |
| 3015 | ν CH _{Aromático} | 1053 | ν C-O ^a |
| 2926 | ν_{as} CH ₂ | 764 | γ -CH; β -anel |
| 2850 | ν_s CH ₂ | | |

^a Deformação axial de C-O de álcoois primários

Em relação ao ligante H₂L4, observa-se em seu espectro de infravermelho (Figura 41) uma banda em 3340 cm⁻¹, característica de deformação axial de -OH com ligação de hidrogênio intermolecular (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). No geral, o espectro do ligante H₂L4 se apresenta similar ao de seu precursor HL3, já que se observa a presença das bandas correspondentes ao ligante HL3 no espectro do ligante H₂L4. A variação do número de onda destas bandas mostra que houve variação de energia e geometria da molécula, confirmando a formação de um

composto distinto do HL3. Além disto H₂L4 apresenta em 1092 cm⁻¹ uma banda de deformação axial de C-O de álcool secundário.

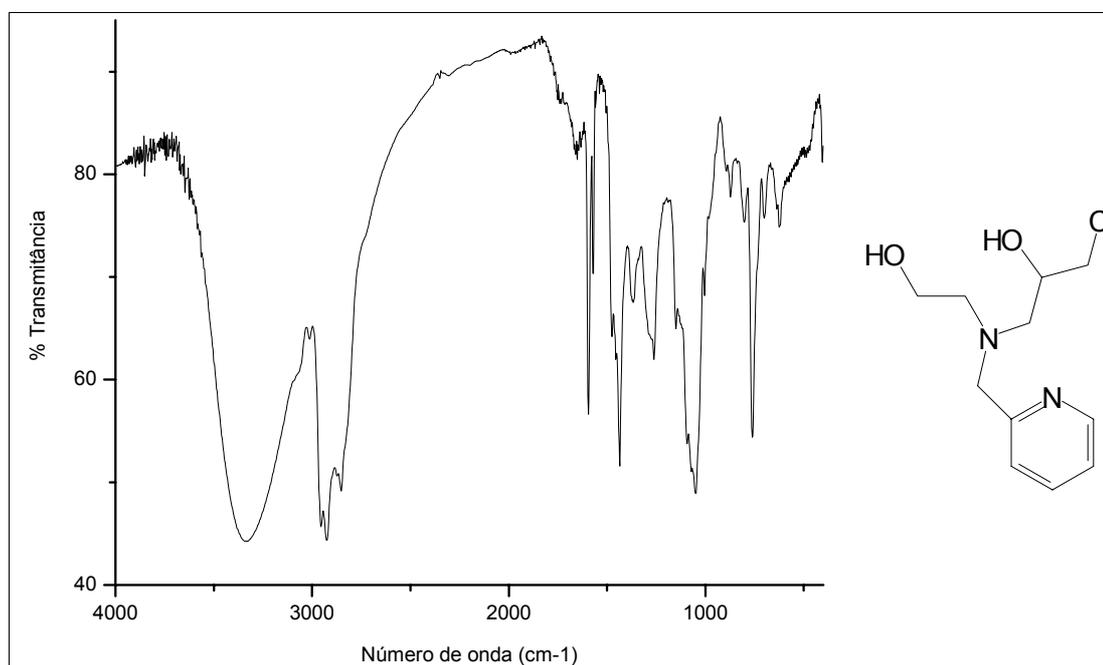


Figura 41. Espectro na região do infravermelho do ligante H₂L4

Os dados obtidos a partir da análise do espectro de infravermelho, assim como suas respectivas atribuições, são encontrados na Tabela 6.

Tabela 6. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H₂L4 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 3340 | ν OH | 1595, 1570, 1475, 1435 | ν C=C; ν C=N |
| 3012 | ν CH _{Aromático} | 1049, 1092 | ν C-O ^a |
| 2951, 2926 | ν_{as} CH ₂ | 700 | γ -CH; β -anel |
| 2851 | ν_s CH ₂ | | |

^a Deformação axial de C-O de álcoois primários e secundários, respectivamente

O espectro de infravermelho do L5 (Figura 42) possui um perfil geral muito similar ao espectro do ligante HL1, possuindo as bandas do esqueleto do anel C=C e C=N e de vibrações fora do plano das ligações C-H aromáticos. Além destas, há a presença da banda característica do grupo piridínico e dos estiramentos C-H

alifáticos simétricos e assimétricos. A banda de vibração de deformação axial de N-H aparece em 3314 cm^{-1} .

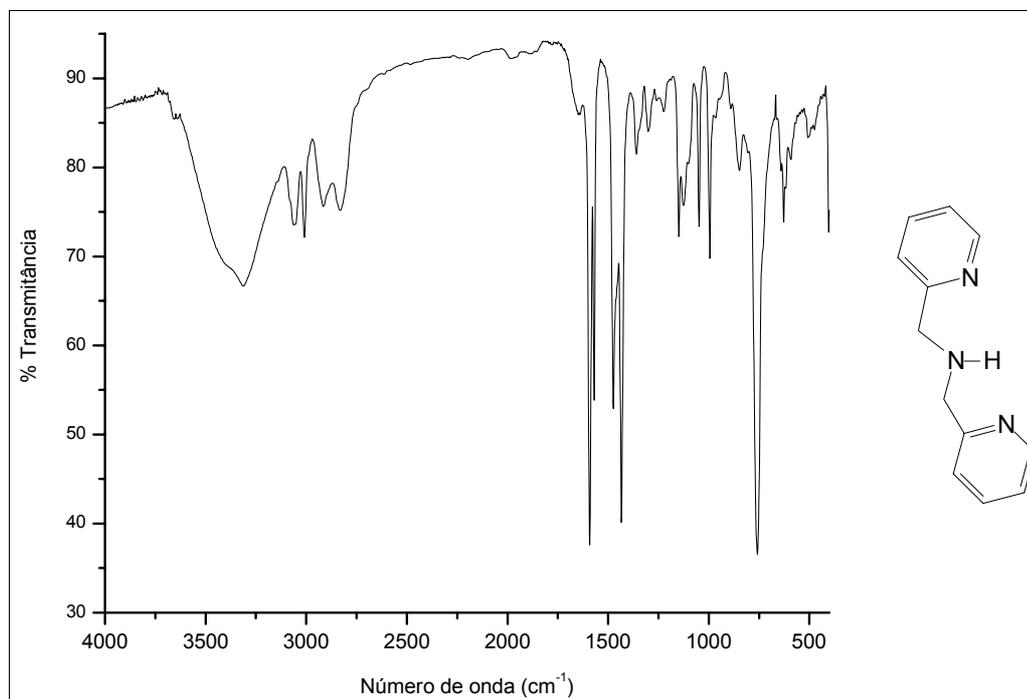


Figura 42. Espectro na região do infravermelho do ligante L5

Os dados obtidos para as bandas de vibração do ligante L5 são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante L5 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3314 | ν NH | 2831 | ν_s CH ₂ |
| 3063, 3009 | ν CH _{Aromático} | 1591, 1570, 1474, 1435 | ν C=C; ν C=N |
| 2914 | ν_{as} CH ₂ | 758 | γ -CH; β -anel |

Comparando-se o resultado obtido por espectroscopia de infravermelho do ligante HL6 (Figura 43) com o espectro obtido para o seu precursor L5, observa-se que as bandas correspondentes ao L5 estão presentes no espectro do ligante HL6, indicando que o produto formado apresenta o intermediário em sua estrutura. No entanto observa-se uma variação do número de onda destas bandas, mostrando que houve variação de energia e geometria da molécula, confirmando a formação de

um composto distinto do L5. Além disto, diferente de L5, HL6 possui em 1093 cm^{-1} uma banda característica de deformação axial de C-O de álcoois secundários.

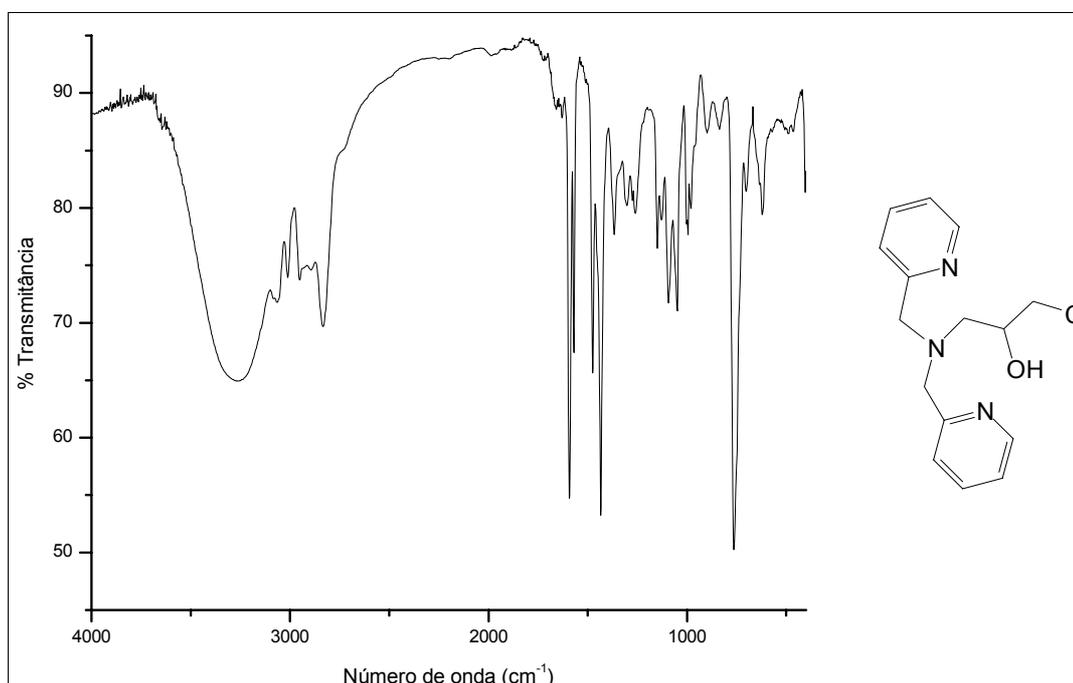


Figura 43. Espectro na região do infravermelho do ligante HL6

Na Tabela 8 encontram-se os dados da análise do espectro de infravermelho do ligante HL6 com suas respectivas atribuições.

Tabela 8. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL6 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3277 | ν OH | 1593, 1570, 1475, 1435 | ν C=C; ν C=N |
| 3084, 3065, 3011 | ν CH _{Aromático} | 1093 | ν C-O ^a |
| 2951, 2895 | ν_{as} CH ₂ | 764 | γ -CH; β -anel |
| 2833 | ν_{s} CH ₂ | | |

^a Deformação axial de C-O de álcoois secundários

O espectro de infravermelho do HL7 (Figura 44) possui um perfil geral similar ao espectro do ligante HL1, no que diz respeito às bandas características do esqueleto do anel C=C e C=N, de vibrações fora do plano das ligações C-H aromáticos, do grupo piridínico e dos estiramentos C-H alifáticos simétricos e assimétricos. Além destas, há a presença de uma banda característica de amina

secundária em 3263 cm^{-1} . A região alargada próxima a 3000 cm^{-1} é decorrente da deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular. Na região de 1280 cm^{-1} observa-se a banda característica de deformação axial de C-O de fenol. (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

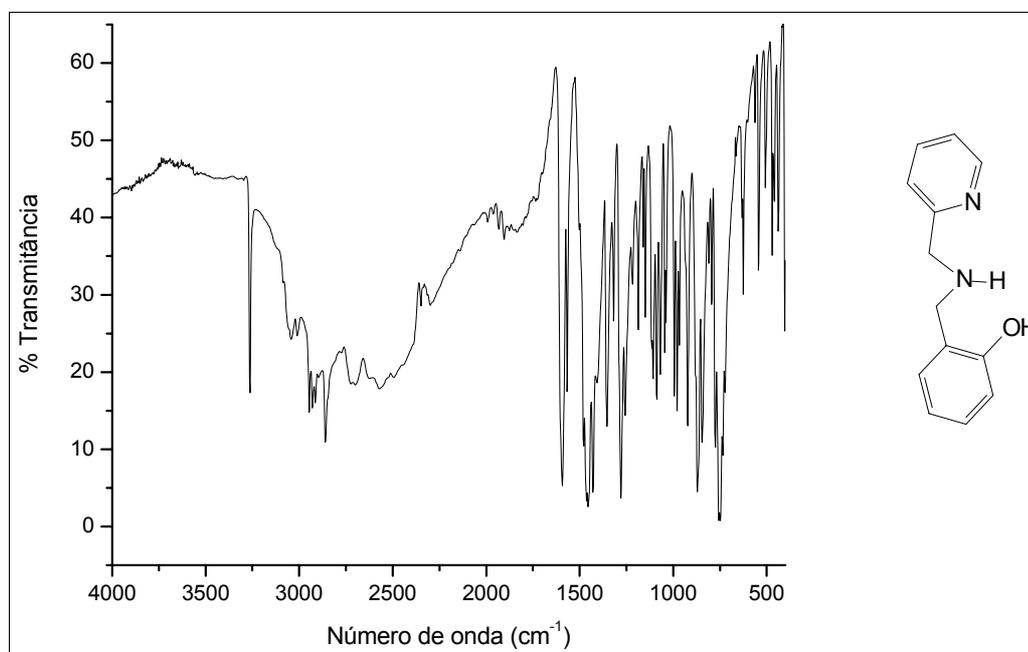


Figura 44. Espectro na região do infravermelho do ligante HL7

Os dados completos das bandas de vibração do ligante HL7 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante HL7 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3263 | ν NH | 1593, 1568, 1479, 1454, 1464 | ν C=C; ν C=N |
| 3043, 3011 | ν CH _{Aromático} | 1280 | ν C-O ^a |
| 2947, 2930, 2914 | ν_{as} CH ₂ | 756, 748 | γ -CH; β -anel |
| 2860 | ν_{s} CH ₂ | | |

^a Deformação axial de C-O de fenol

A espectroscopia de infravermelho para o ligante H₂L8 (Figura 45) fornece um espectro com perfil geral similar aos espectros dos ligantes H₂L2 e HL3. Neste é possível observar as bandas características da hidroxila com ligação de hidrogênio

intermolecular, banda do anel piridínico, assim com as bandas características de C-H aromático e alifático. Além destas, observa-se ainda as bandas de vibrações características do esqueleto do anel (C=C e C=N). Com relação à banda característica de deformação axial de C-O de fenol, o ligante H₂L8 apresenta uma banda em 1250 cm⁻¹, região um pouco distinta da presente no espectro de HL7, indicando modificações na estrutura e, portanto a formação de um composto diferente.

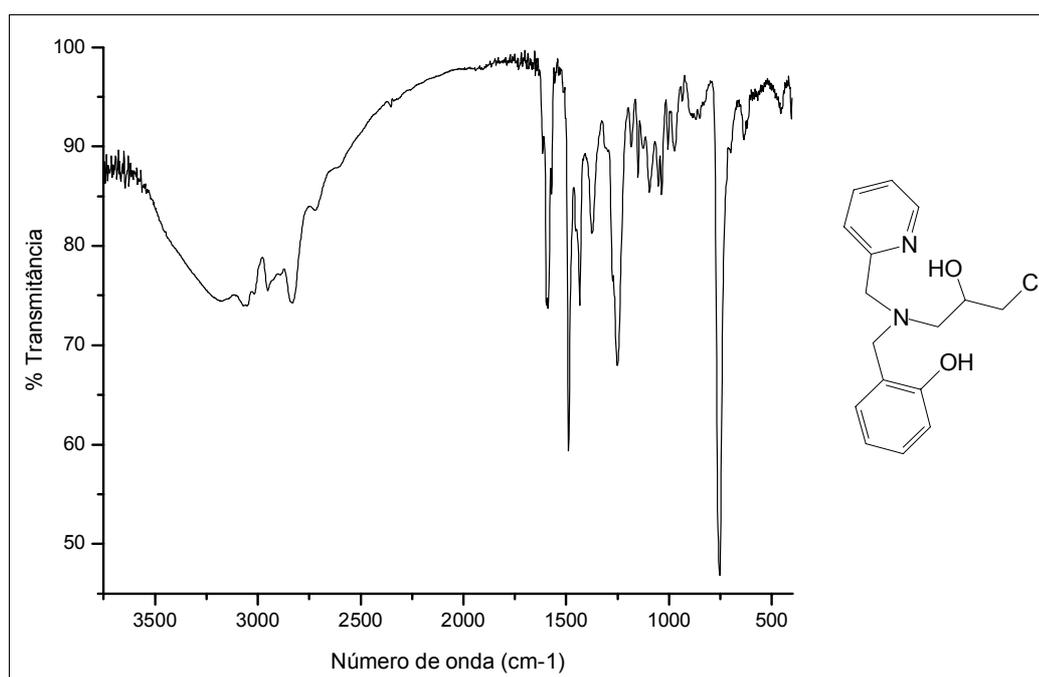


Figura 45. Espectro na região do infravermelho do ligante H₂L8

Os dados da análise do espectro de infravermelho do ligante H₂L8, assim como as suas respectivas atribuições, são encontrados na Tabela 10.

Tabela 10. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do ligante H₂L8 com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Absorção (cm ⁻¹) | Atribuição |
|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 3182 | v OH | 1595, 1587, 1489, 1435 | v C=C; v C=N |
| 3070, 3016 | v CH _{Aromático} | 1250 | v C-O ^a |
| 2951 | v _{as} CH ₂ | 754; 636 | γ-CH; β-anel |
| 2833 | v _s CH ₂ | | |

^a Deformação axial de C-O de fenol

4.1.2. Espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C (APT)

O espectro de RMN ^1H do ligante HL1 (Figura 46) apresenta entre 8,54 e 7,15 ppm os picos referentes aos hidrogênios aromáticos, os quais ocupam as posições 1, 2, 3 e 4, do anel, observados como um multipletto, duplo dupletto, duplo tripletto e dupletto, respectivamente. Em 3,91 ppm observa-se um simpleto, o qual é atribuído aos hidrogênios do metileno ligado ao anel (6). O multipletto referente ao hidrogênio do carbono terciário alifático (9) é visto na região de 3,84 a 3,77 ppm. Dois duplo dupletos são observados em 2,74 e 2,71 ppm, sendo atribuídos aos hidrogênios do metileno ligado à amina alifática (8). Este comportamento pode ser atribuído à uma possível ligação de hidrogênio entre a amina alifática e o grupo O-H, o que impede a rotação da molécula, tornando o ambiente químico dos hidrogênios 8 e 8' diferentes. Os hidrogênios do grupo metila (10) apresentam-se como um dupletto em 1,13 ppm. Em 5,27 observa-se um simpleto, o qual é atribuído à presença de diclorometano residual (GOTTLIEB et al, 1997).

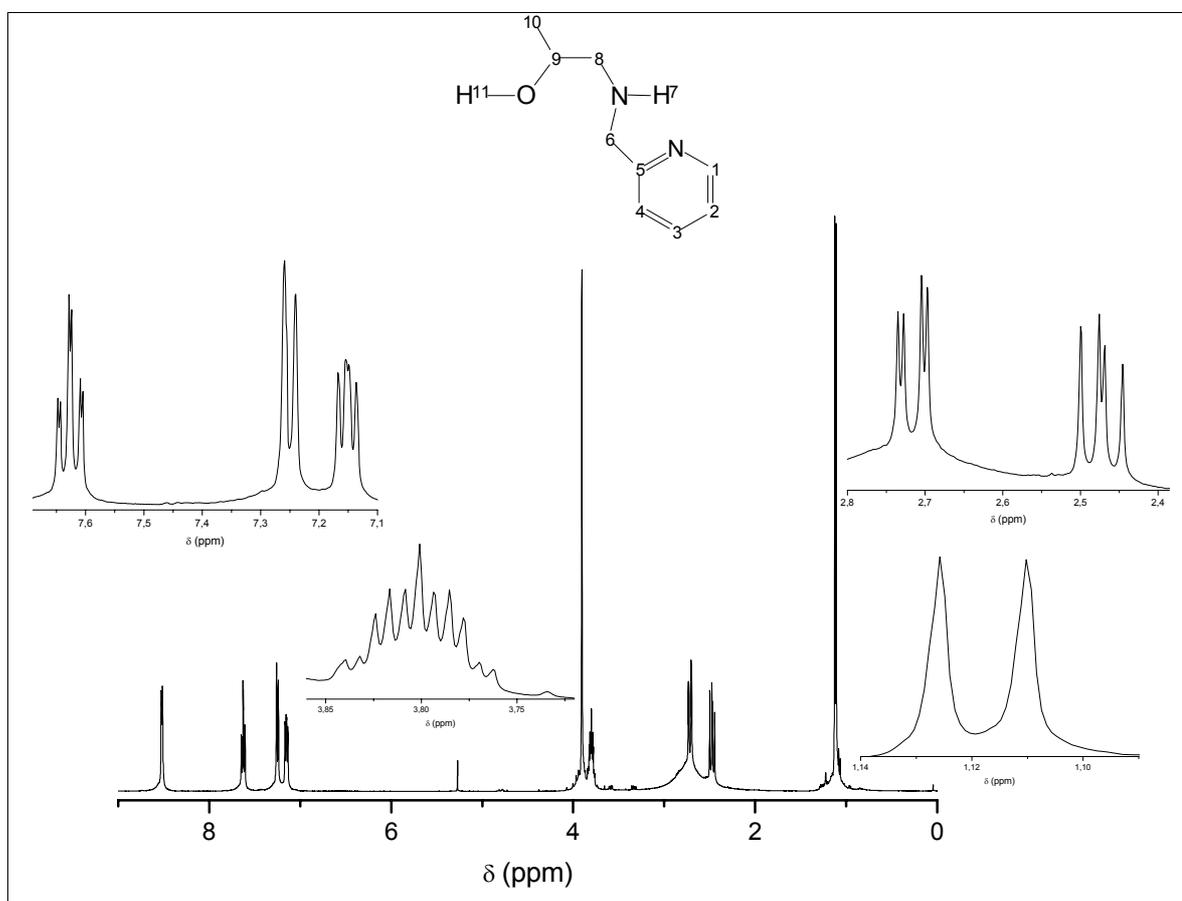


Figura 46. Espectro de RMN ^1H para o ligante HL1, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H são apresentados na Tabela 11. Verifica-se que a multiplicidade observada não coincide totalmente com a esperada teoricamente para a molécula em questão, isto pode ter ocorrido devido à falta de resolução do espectro.

Tabela 11. Dados para espectro de RMN ^1H para o ligante HL1

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,54 | Multiplete | - | 1 | 1 |
| 7,63 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$ | 1 | 3 |
| 7,26 | Dupleto | $J_{4-3} = 7,69$ | 1 | 4 |
| 7,15 | Duplo dupleto | $J_{2-3} = 7,69$ $J_{2-1} = 4,76$ | 1 | 2 |
| 3,91 | Simpleto | - | 2 | 6 |
| 3,81 | Multiplete | - | 1 | 9 |
| 2,74 | Duplo dupleto | $J_{8-8} = 12,08$ $J_{8-9} = 2,23$ | 1 | 8 |
| 2,71 | Duplo dupleto | $J_{8'-8} = 12,08$ $J_{8'-9} = 9,52$ | 1 | 8' |
| 1,13 | Dupleto | $J_{10-9} = 6,22$ | 3 | 10 |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL1 (Figura 47) apresenta nove sinais, sendo que os carbonos aromáticos encontram-se à esquerda do espectro entre 159,52 e 122,06 ppm. Como no APT os sinais dos carbonos quaternários e secundários encontram-se em intensidades negativas, os sinais dos carbonos 5, 6 e 8 podem ser observados nesta situação, enquanto que os demais sinais, referentes aos carbonos terciário, carbono 9 e primário, carbono 10, encontram-se em intensidades positivas em 65,63 e 20,38, respectivamente.

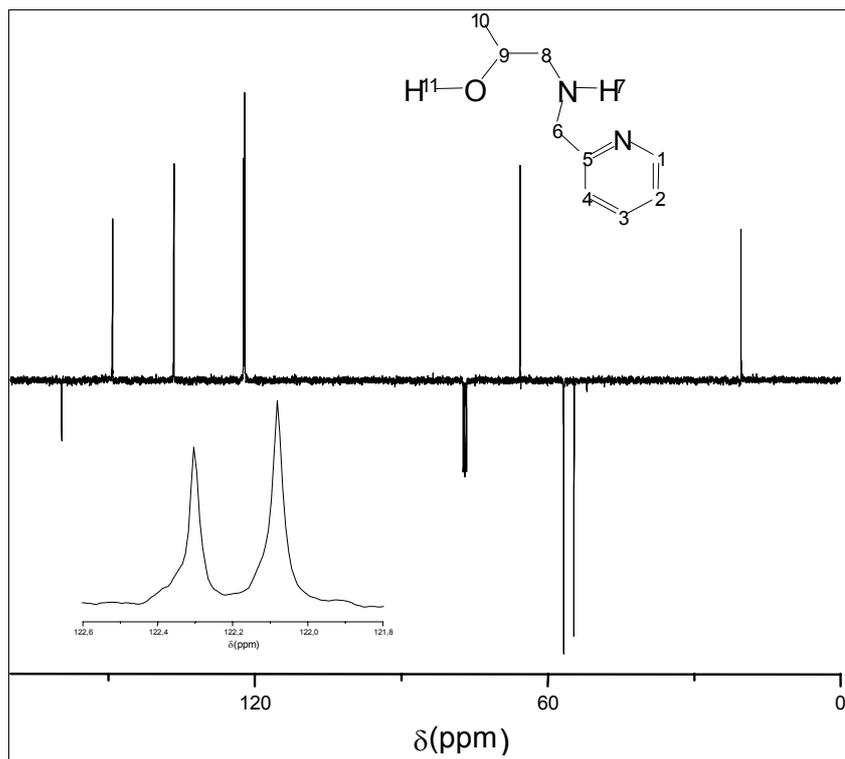


Figura 47. Espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL1, em CDCl_3

Os dados obtidos do espectro de RMN ^{13}C (APT) do ligante HL1 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL1

| $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição |
|---|------------|---|-----------------|
| 159,52 | 5 | 77,00 | CDCl_3 |
| 149,16 | 1 | 65,63 | 9 |
| 136,59 | 3 | 56,73 | 8 |
| 122,28 | 4 | 54,57 | 6 |
| 122,06 | 2 | 20,38 | 10 |

O RMN ^1H para o ligante H_2L_2 é apresentado na Figura 48. A análise do espectro permitiu a atribuição dos sinais, no entanto não foi possível identificar a multiplicidade de alguns sinais, de forma que estes foram classificados como multipletos. A Figura 48 mostra que o espectro de H_2L_2 apresenta entre 8,52 e 7,16

ppm os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos, os quais ocupam as posições 1, 2, 3 e 4, do anel. Observa-se que os hidrogênios em 2 e 4 encontram-se na mesma faixa de deslocamento químico (7,20 – 7,16 ppm), diferindo do observado para o seu precursor HL1. Na região de 3,96 a 3,86 ppm observa-se um multipletto correspondente aos hidrogênios 6, 9 e 12. O multipletto referente aos dois hidrogênios alifáticos em 13 é observado em 3,48 ppm. A faixa de deslocamento químico dos hidrogênios dos metilenos ligados à amina alifática (hidrogênios 8 e 11) está na região de 2,95 a 2,39 ppm na forma de multipletos. Os hidrogênios do grupo metila (10) apresentam deslocamento em 1,06 ppm na forma de um multipletto.

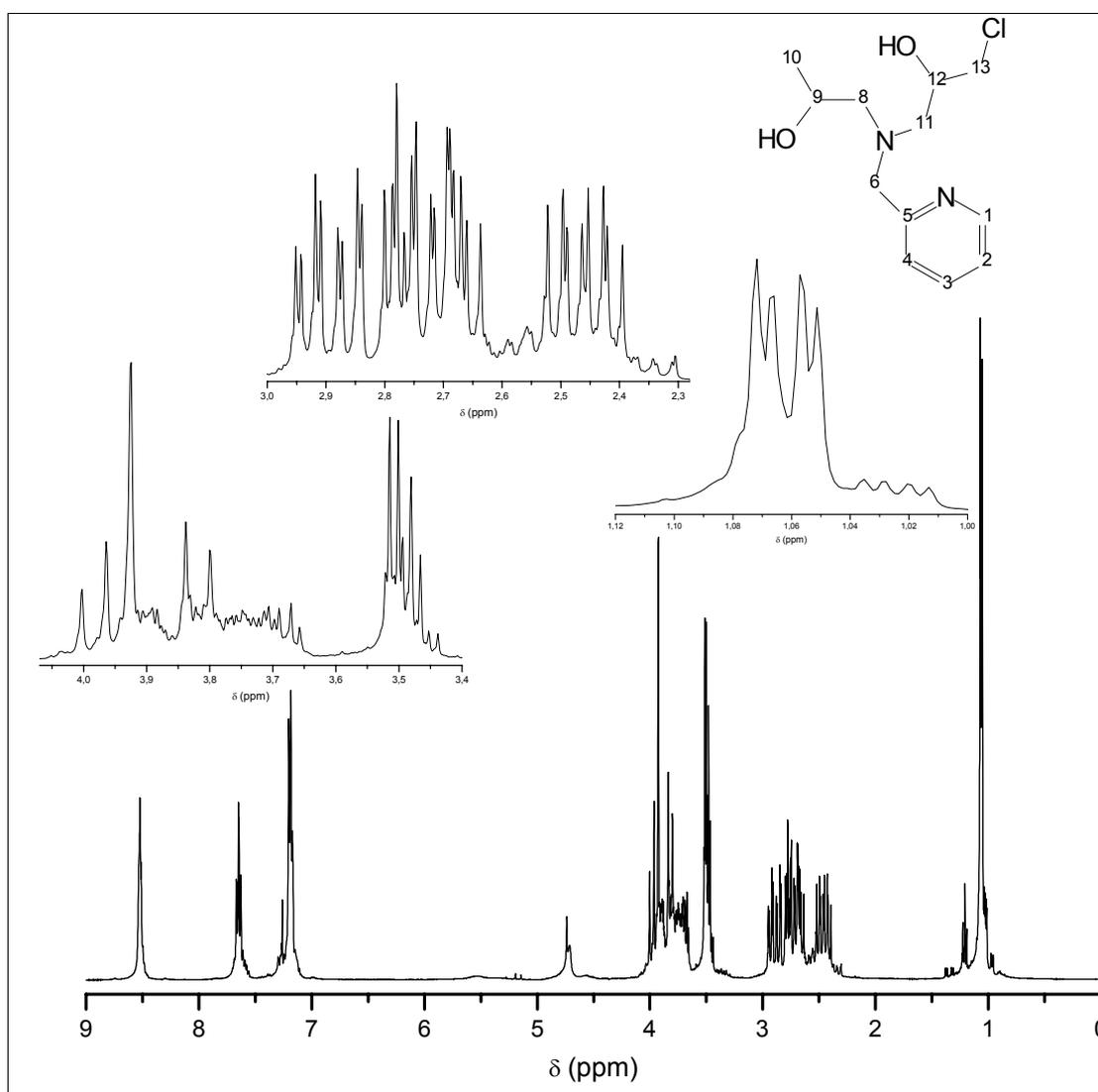


Figura 48. Espectro de RMN ^1H para o ligante H_2L_2 , em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H para o ligante H_2L_2 são apresentados na Tabela 13. Verifica-se que, assim como para o ligante HL1, a multiplicidade

observada no espectro do ligante H₂L2 não coincide com a esperada teoricamente para a molécula em questão, isto pode ocorrer por falta de resolução dos espectros.

Tabela 13. Dados para espectro de RMN ¹H para o ligante H₂L2

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------|
| 8,52 | Simpleto | - | 1 | 1 |
| 7,65 | Tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,61$ | 1 | 3 |
| 7,18 | Tripleto | $J_{2-3} = J_{4-3} = 7,61$ | 2 | 4 e 2 |
| 3,96-3,86 | Multipleteo | - | 4 | 6, 9 e 12 |
| 3,48 | Multipleteo | - | 2 | 13 |
| 2,95-2,39 | Multipleteo | - | 4 | 8 e 11 |
| 1,06 | Multipleteo | - | 3 | 10 |

O espectro de RMN ¹H do ligante HL3 (Figura 49), semelhante aos dos ligantes HL1 e H₂L2, apresenta os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos na região entre 8,47 e 7,11 ppm. O hidrogênio do metileno 6 é observado como um simpleto em 3,87 ppm. O tripleto em 3,61 ppm refere-se aos hidrogênios do carbono metilênico 9. O sinal referente aos hidrogênios 8, observado em 2,76 ppm é visto como um tripleto. Diferente dos ligantes HL1 o ligante HL3 observa-se um simpleto alargado em 3,32 ppm, atribuído ao hidrogênio N-H. Este perfil alargado evidencia a baixa velocidade de troca do hidrogênio N-H com o meio (SILVERTAEIN E WEBSTER, 2000).

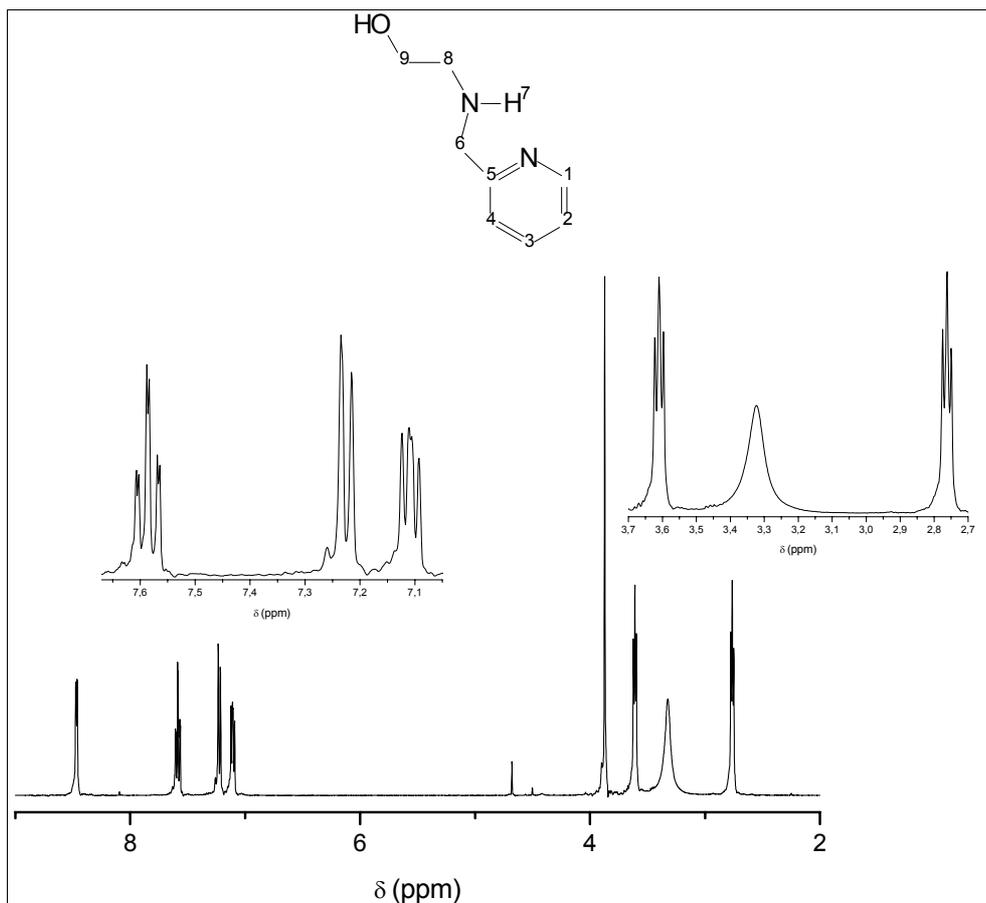


Figura 49. Espectro de RMN ^1H para o ligante HL3, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H para o ligante HL3 são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados para espectro de RMN ^1H para o ligante HL3

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,47 | Multipleteo | - | 1 | 1 |
| 7,59 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,46$ | 1 | 3 |
| 7,23 | Dupleto | $J_{4-3} = 7,69$ | 1 | 4 |
| 7,11 | Duplo dupleto | $J_{2-3} = 7,69$ $J_{2-1} = 4,40$ | 1 | 2 |
| 3,87 | Simpleto | - | 2 | 6 |
| 3,61 | Tripleto | $J_{9-8} = 5,27$ | 2 | 9 |
| 3,32 | Simpleto | - | 1 | 7 |
| 2,76 | Tripleto | $J_{8-9} = 5,27$ | 2 | 8 |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL3, Figura 50, apresenta oito sinais, sendo que os carbonos aromáticos (1, 2, 3 e 4) encontram-se à esquerda do espectro entre 156 e 122,6 ppm. Os sinais dos carbonos quaternários e secundários, carbonos 5, 6, 8 e 9 respectivamente, encontram-se em intensidades negativas, sendo estes últimos observados no espectro de RMN ^{13}C (APT) na região de 59 a 50 ppm.

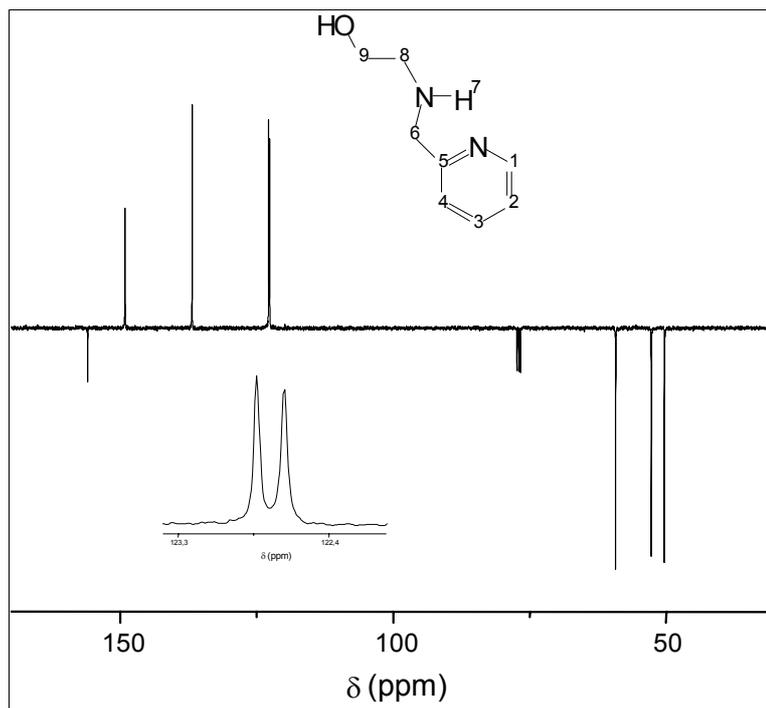


Figura 50. Espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL3, em CDCl_3

Os dados obtidos do espectro de RMN ^{13}C (APT) do ligante HL3 são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL3

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Atribuição |
|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------|
| 156 | 5 | 77,00 | CDCl_3 |
| 149 | 1 | 59 | 9 |
| 137 | 3 | 53 | 6 |
| 122,8 | 4 | 50 | 8 |
| 122,6 | 2 | | |

O RMN ^1H para o ligante H_2L_4 (Figura 51) apresenta os sinais dos hidrogênios aromáticos de forma semelhante ao ligante H_2L_2 , com deslocamentos na região entre 8,46 e 7,14 ppm. Em 4,71 ppm observa-se o simpleto atribuído à presença de água no metanol deuterado (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Na região de 3,77 a 3,93 ppm observa-se um multipletto correspondente aos hidrogênios

12 e 6. Outros dois multipletos são verificados de 3,63 a 3,45 ppm e de 2,81 a 2,62 ppm, correspondentes aos hidrogênios 9; 13 e 8; 11, respectivamente. O simpleto em 5,24 ppm é atribuído à presença de diclorometano residual (GOTTLIEB et al, 1997).

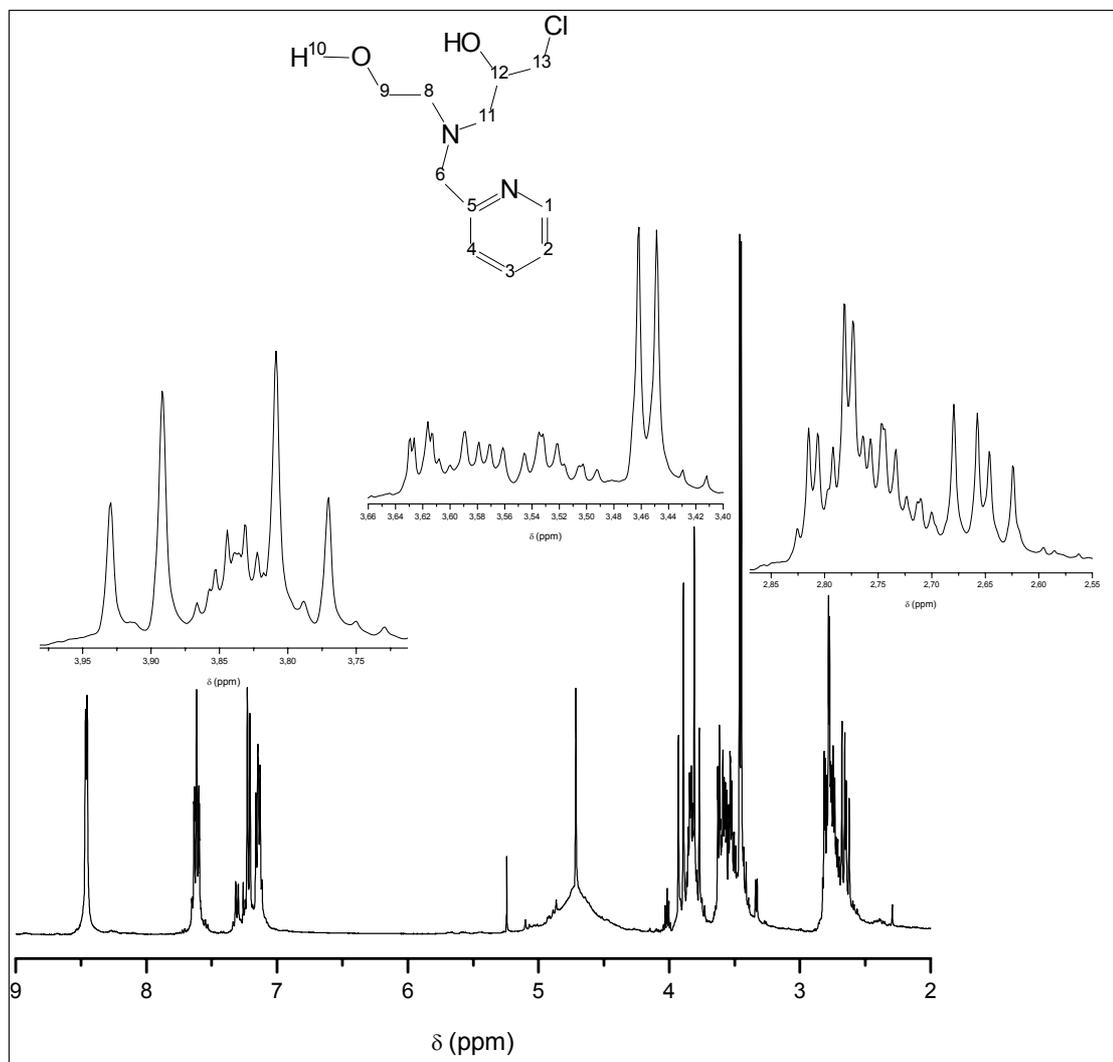


Figura 51. Espectro de RMN ¹H para o ligante H₂L4, em CD₃OD

Os dados do espectro de RMN ¹H para o ligante H₂L4 encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16. Dados para espectro de RMN ^1H para o ligante $\text{H}_2\text{L4}$

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,46 | Multiplete | - | 1 | 1 |
| 7,61 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$ | 1 | 3 |
| 7,22 | Duplete | $J_{4-3} = 7,69$ | 1 | 4 |
| 7,14 | Duplo duplete | $J_{2-3} = 7,69$ $J_{2-1} = 4,76$ | 1 | 2 |
| 3,77 – 3,93 | Multiplete | - | 3 | 12 e 6 |
| 3,63 – 3,45 | Multiplete | - | 4 | 9 e 13 |
| 2,81 – 2,62 | Multiplete | - | 4 | 8 e 11 |

No espectro de RMN ^1H do ligante L5 (Figura 52) são observados seis sinais referentes ao composto. Entre 8,48 e 7,07 ppm encontram-se os picos referentes aos hidrogênios aromáticos. Em 3,90 ppm observa-se um simpleto, o qual é atribuído aos hidrogênios dos metilenos ligados aos anéis (6). Observa-se ainda um simpleto em 2,90 ppm, atribuído ao hidrogênio N-H. Este apresenta um perfil alargado, o que evidencia a baixa velocidade de troca do hidrogênio do grupo N-H com o meio (SILVERTEIN E WEBSTER, 2000).

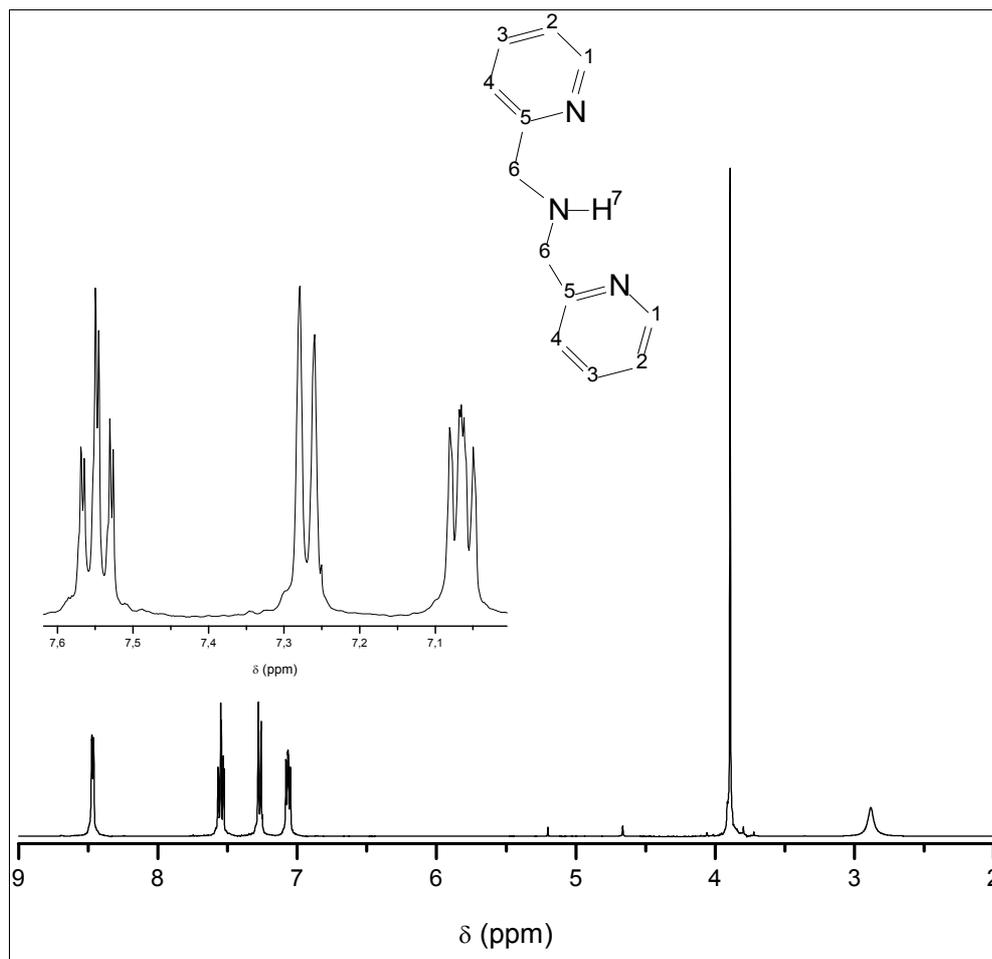


Figura 52. Espectro de RMN ^1H para o ligante L5, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H para o ligante L5 são apresentados na Tabela 17. Verifica-se que a multiplicidade observada não coincide totalmente com a esperada para a molécula em questão, devido, provavelmente, à falta de resolução do experimento.

Tabela 17. Dados para espectro de RMN ^1H para o ligante L5

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,48 | Duplo duplete | $J_{1-2} = 4,03$ $J_{1-3} = 1,83$ | 2 | 1 |
| 7,56 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$ | 2 | 3 |
| 7,28 | Duplete | $J_{4-3} = 7,69$ | 2 | 4 |
| 7,07 | Multiplete | - | 2 | 2 |
| 3,90 | Simpleto | - | 4 | 6 |
| 2,90 | Simpleto | - | 1 | 7 |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante L5 (Figura 53) apresenta seis sinais, sendo que os carbonos aromáticos estão na faixa de 159,38 a 121,77 ppm. Observa-se que os carbonos 2 e 4 possuem ambientes similares, já que se encontram em regiões muito próximas de deslocamento químico (121,77 e 122,12 ppm, respectivamente). Os sinais dos carbonos 5, 6 (159,38 e 54,50 ppm, respectivamente) podem ser observados em intensidades negativas, confirmando que estes são carbonos quartenário e secundário, respectivamente.

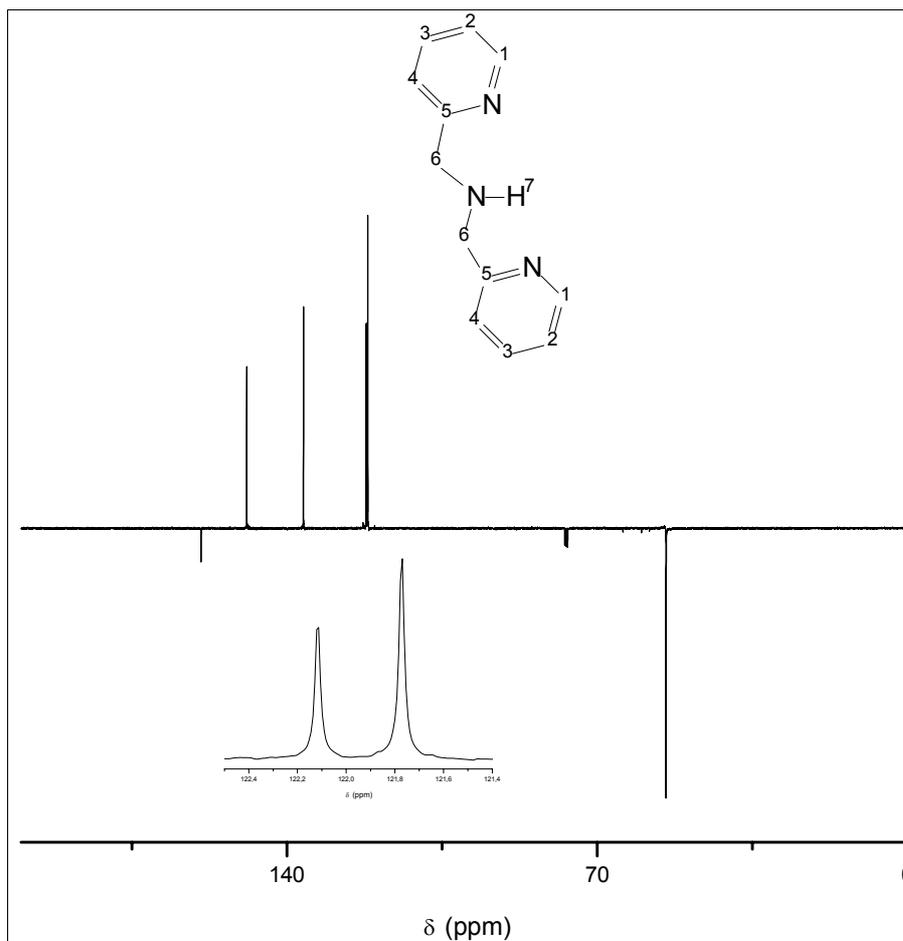


Figura 53. Espectro de RMN ^{13}C (APT) para o L5, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^{13}C (APT) obtidos para o ligante L5 são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante L5

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Atribuição |
|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------|
| 159,38 | 5 | 121,77 | 2 |
| 149,08 | 1 | 77,00 | CDCl_3 |
| 136,28 | 3 | 54,50 | 6 |
| 122,12 | 4 | | |

O espectro de RMN ^1H para o ligante HL6 (Figura 54), assim como os ligantes anteriormente citados, apresenta entre 8,50 e 7,11 ppm os picos referentes aos

Tabela 19. Dados para espectro de RMN ^1H para o ligante HL6

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,50 | Duplo duplete | $J_{1-2} = 4,03$ $J_{1-3} = 1,58$ | 2 | 1 |
| 7,57 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,58$ | 2 | 3 |
| 7,26 | Duplete | $J_{4-3} = 7,69$ | 2 | 4 |
| 7,12 | Multiplete | - | 2 | 2 |
| 3,98 - 3,93 | Multiplete | - | 1 | 9 |
| 3,97 | Duplete | $J_{6-6'} = 15,02$ | 2 | 6 |
| 3,89 | Duplete | $J_{6'-6} = 15,02$ | 2 | 6' |
| 3,50 | Multiplete | - | 2 | 10 |
| 2,95 | Duplo duplete | $J_{8-8'} = 13,64$ $J_{8-9} = 2,75$ | 1 | 8 |
| 2,77 | Duplo duplete | $J_{8'-8} = 13,64$ $J_{8'-9} = 8,79$ | 1 | 8' |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL6 (Figura 55) apresenta nove sinais, sendo que os cinco carbonos aromáticos estão na faixa de 159,85 a 122,12 ppm. Observa-se que, como nos ligantes anteriores, os carbonos 4 e 2 possuem ambiente similares, já que encontram-se com valores de deslocamento químico próximos (123,03 e 122,12 ppm, respectivamente). Os sinais dos carbonos 5, 6, 8 e 10 encontram-se em intensidades negativas, confirmando que estes são carbonos quartenário (5) e secundários (6, 8 e 10).

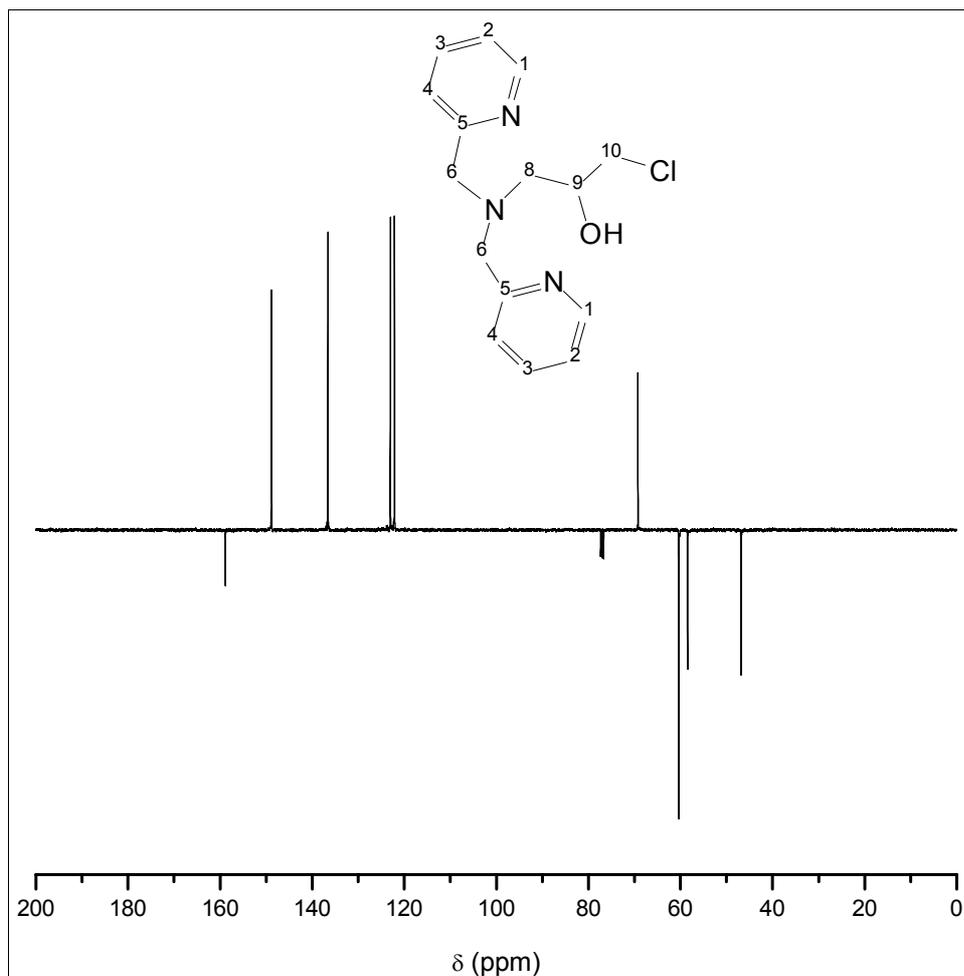


Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL6, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^{13}C (APT) do ligante HL6 são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL6

| $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição |
|---|------------|---|-----------------|
| 159,85 | 5 | 77,00 | CDCl_3 |
| 148,84 | 1 | 69,23 | 9 |
| 136,57 | 3 | 60,38 | 6 |
| 123,03 | 4 | 58,46 | 8 |
| 122,12 | 2 | 46,84 | 10 |

No espectro de RMN ^1H para o ligante HL7 (Figura 56) são observados nove sinais referentes ao composto. Entre 8,58 e 6,77 ppm apresentam-se os seis picos referentes aos hidrogênios aromáticos. O espectro apresenta também três simpletos, sendo dois referentes aos hidrogênios alifáticos dos metilenos, hidrogênios 7 e 6, em 4,00 e 3,92 ppm, respectivamente, e o outro em 2,60 ppm, o qual refere-se ao hidrogênio da amina (hidrogênio 14).

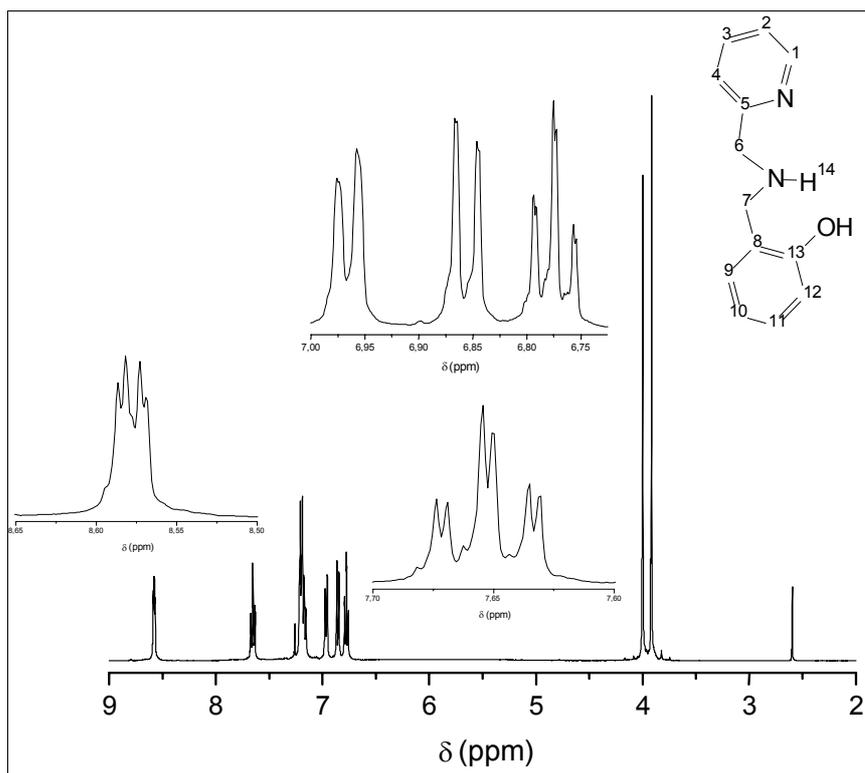


Figura 56. Espectro de RMN ^1H do HL7, obtido em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H para o ligante HL7 são apresentados na Tabela 21. Verifica-se que a multiplicidade observada também não coincide com a esperada para a molécula em questão, o que pode ter ocorrido devido à falta de resolução dos espectros.

Tabela 21. Resultados de RMN ^1H para o ligante HL7

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|---|-----------------------|------------|
| 8,58 | Duplo duplete | $J_{1-2} = 5,31$ $J_{1-3} = 1,65$ | 1 | 1 |
| 7,65 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,65$ | 1 | 3 |
| 7,23 - 7,15 | Multiplete | - | 3 | 4, 2, 11 |
| 6,97 | Duplete | $J_{9-10} = 7,32$ | 1 | 9 |
| 6,86 | Multiplete | - | 1 | 12 |
| 6,77 | Duplo tripleto | $J_{10-9} = J_{10-11} = 7,32$ $J_{10-12} = 0,92$ | 1 | 10 |
| 4,00 | Simpleto | - | 2 | 7 |
| 3,92 | Simpleto | - | 2 | 6 |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL7 (Figura 57) apresenta treze sinais, sendo que os carbonos aromáticos encontram-se à esquerda do espectro ($\delta > 100$ ppm), enquanto os alifáticos apresentam-se à direita do mesmo, confirmando a obtenção do ligante HL7.

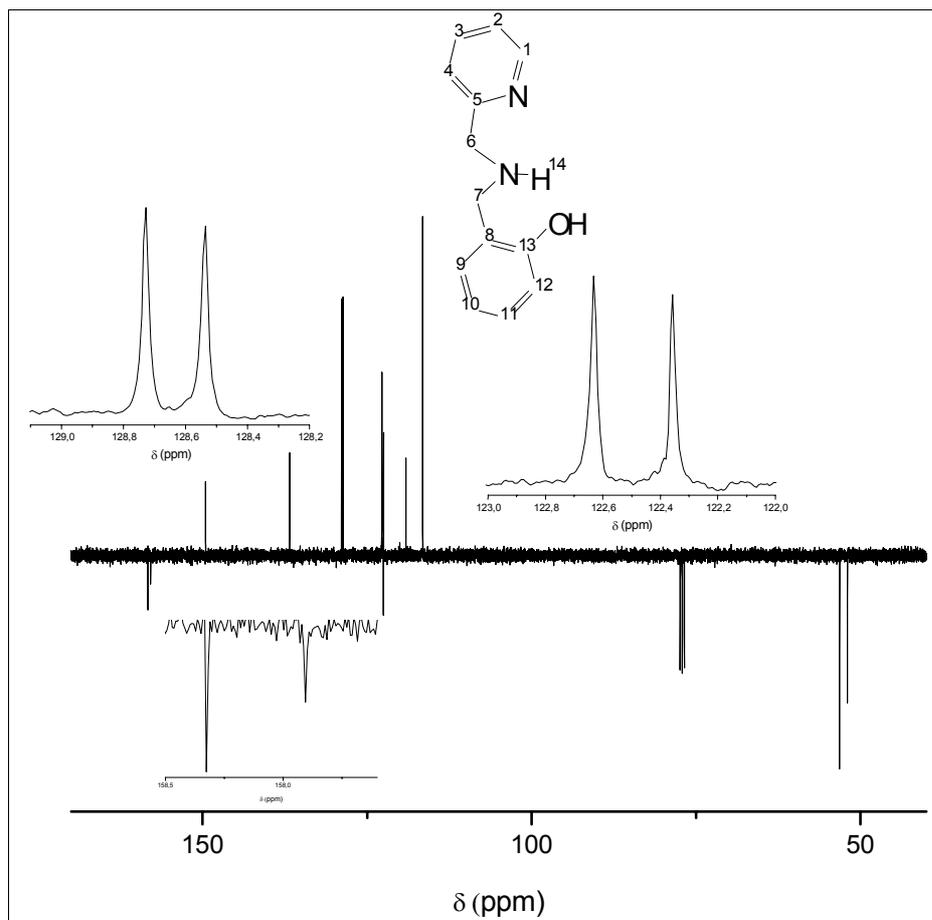


Figura 57. Espectro de RMN ^{13}C (APT) do ligante HL7, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante HL7 são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para HL7

| $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição |
|---|------------|---|------------|
| 157,8 | 5 | 122,5 | 8 |
| 153,2 | 13 | 122,4 | 2 |
| 149,4 | 1 | 119,0 | 10 |
| 136,6 | 3 | 116,4 | 12 |
| 128,7 | 9 | 53,1 | 6 |
| 128,5 | 11 | 51,9 | 7 |
| 122,6 | 4 | | |

O RMN ^1H para o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ (Figura 58) apresenta entre 8,58 e 6,74 ppm os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos. Observa-se que os hidrogênios em 2, 4 e 11 apresentam-se na mesma faixa de deslocamento (7,28 – 7,11 ppm), isto ocorre devido à semelhança do ambiente químico que estes se encontram. O multipletto referente a cinco hidrogênios alifáticos (6, 7, 15) é visto entre 4,10 – 3,68 ppm. Um multipletto é observado em 3,48 ppm, sendo atribuídos aos hidrogênios do metileno ligado ao cloro (16). O sinal do hidrogênio 14 é visto na região de 2,87-2,73 ppm, como um multipletto. O simpleto em 5,29 ppm é atribuído à presença de diclorometano residual.

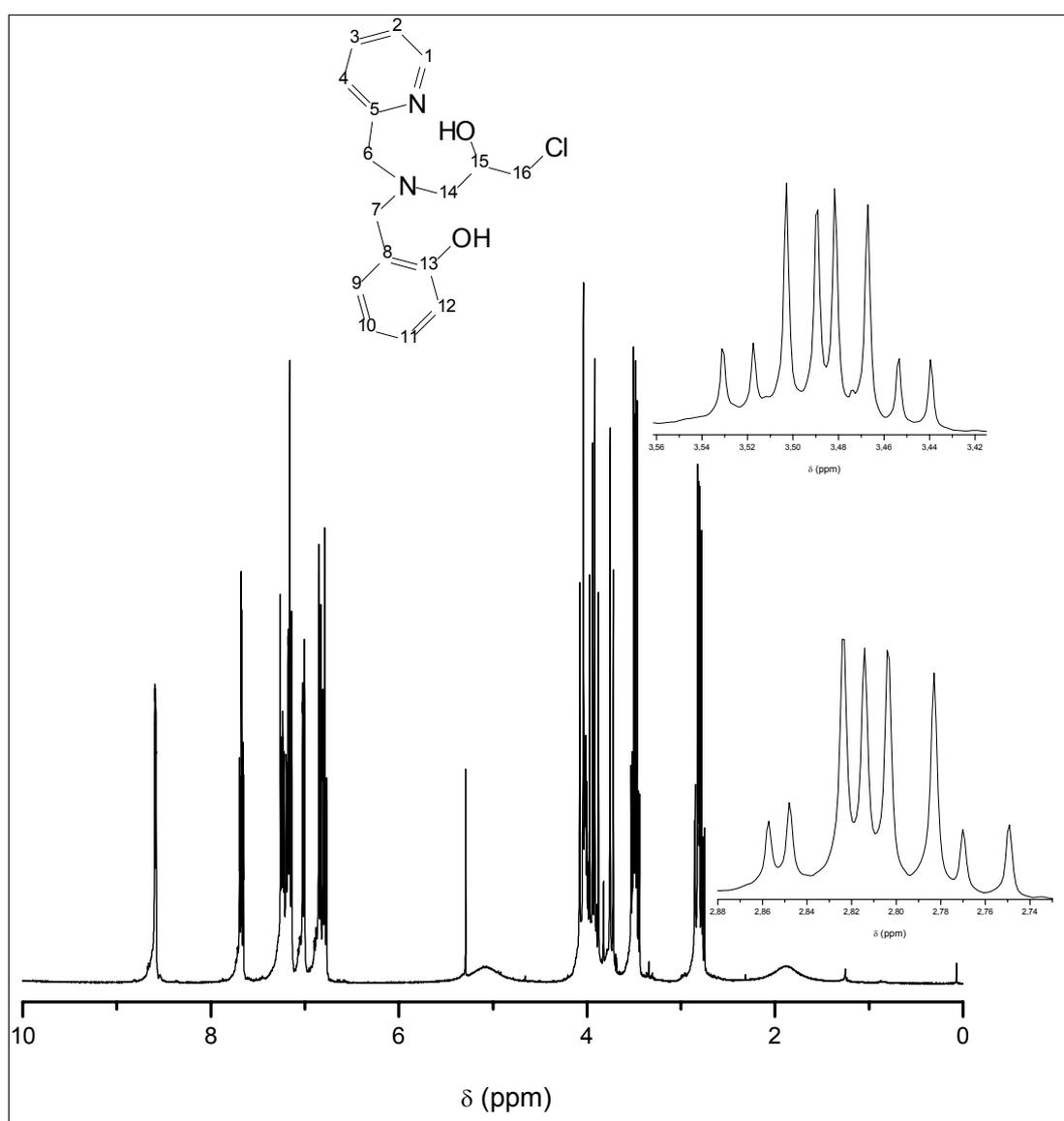


Figura 58. Espectro de RMN ^1H do $\text{H}_2\text{L8}$, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^1H para o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Resultados de RMN ^1H para $\text{H}_2\text{L8}$

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|------------|
| 8,58 | Multipleteo | - | 1 | 1 |
| 7,67 | Duplo tripleto | $J_{3-2} = J_{3-4} = 7,69$ $J_{3-1} = 1,83$ | 1 | 3 |
| 7,28-7,11 | Multipleteo | - | 3 | 2, 4 e 11 |
| 7,01 | Duplo dupleteo | $J_{9-10} = 7,33$ $J_{9-11} = 1,47$ | 1 | 9 |
| 6,90-6,74 | Multipleteo | - | 2 | 10,12 |
| 4,10-3,68 | Multipleteo | - | 5 | 6, 7 e 15 |
| 3,48 | Multipleteo | - | 2 | 16 |
| 2,87-2,73 | Multipleteo | - | 2 | 14 |

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ (Figura 59) apresenta dezesseis sinais, sendo que os carbonos aromáticos estão na faixa de 157,36 a 116,64 ppm, correspondendo aos onze carbonos aromáticos do composto. Observe-se que, diferente dos ligantes anteriores e semelhante ao ligante HL7, os carbonos 6 e 7 de $\text{H}_2\text{L8}$, possuem ambiente diferentes, já que encontram-se em regiões de deslocamento diferentes.

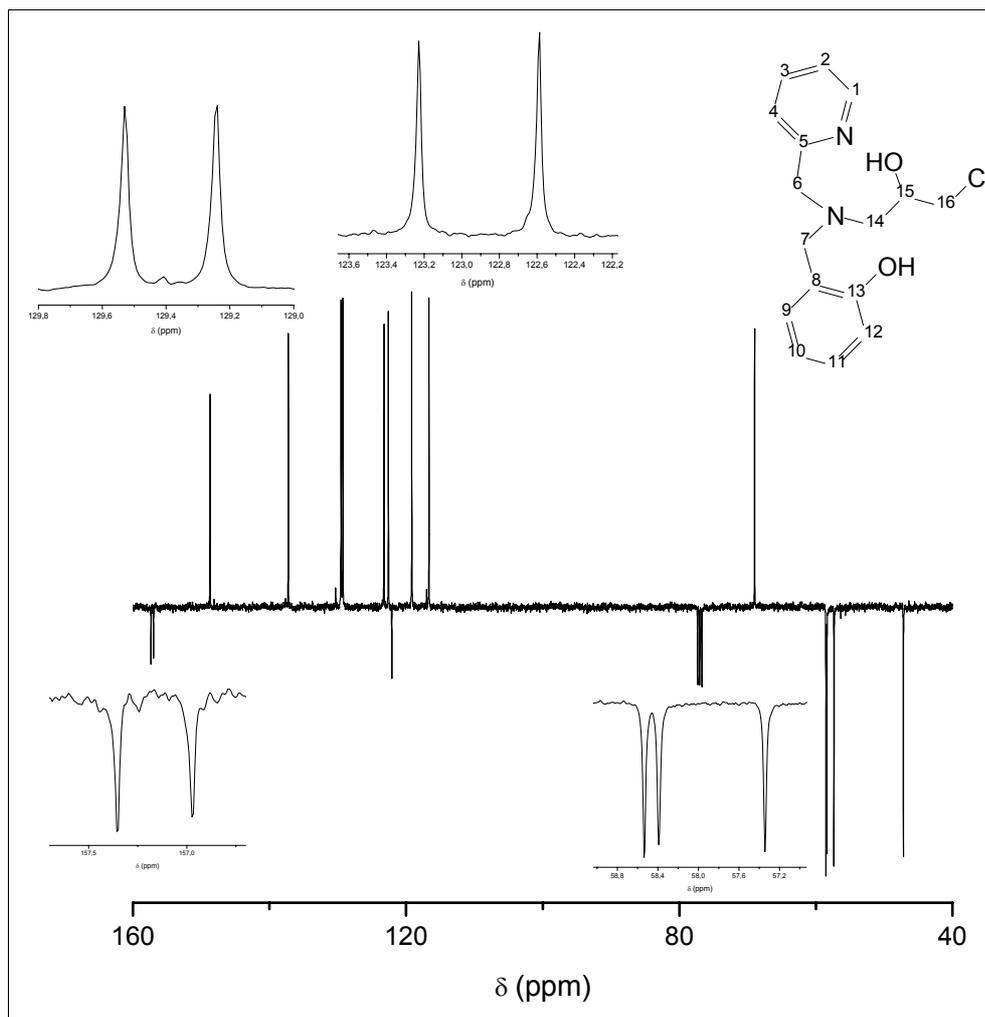


Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C (APT) do ligante $\text{H}_2\text{L8}$, em CDCl_3

Os dados do espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Dados para espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante $\text{H}_2\text{L8}$

| $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição |
|---|------------|---|------------|
| 157,36 | 5 | 122,09 | 8 |
| 156,97 | 13 | 119,17 | 10 |
| 148,69 | 1 | 116,64 | 12 |
| 137,24 | 3 | 68,97 | 15 |
| 129,53 | 9 | 58,54 | 6 |
| 129,24 | 11 | 58,39 | 14 |
| 123,23 | 4 | 57,34 | 7 |
| 122,59 | 2 | 47,19 | 16 |

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Com os ligantes H₂L2, H₂L4, HL6 e H₂L8, realizou-se um estudo de complexação com cloretos de ferro, manganês e de cobre, e caracterizações dos produtos através de técnicas físico-químicas, sendo estas apresentadas nos itens seguintes.

4.2.1. Difração de Raios X

A estrutura molecular obtida por difração de raios X de monocristal para o complexo [Fe^{III}(HL6)(Cl)₂].NO₃ (**3**) é apresentada na Figura 60, sendo que a Tabela 25 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para o complexo **3**.

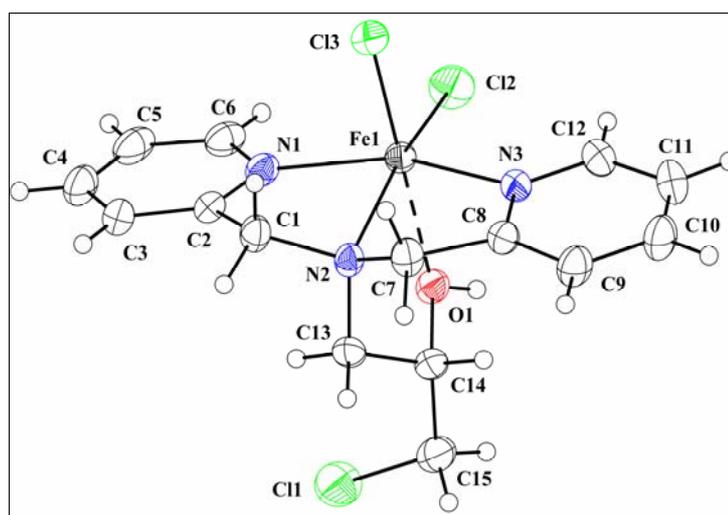
O complexo **3** apresenta uma estrutura composta por um átomo de Fe^{III} hexacoordenado, o qual está ligado a uma molécula do ligante HL6 e a dois íons cloreto. A molécula do ligante está coordenada terminalmente ao centro metálico através do oxigênio do grupo álcool, dos dois átomos de nitrogênio piridínicos e do átomo de nitrogênio amínico.

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

De forma similar a outros complexos que formam um anel de coordenação de cinco membros (MIN et al., 2007; CARVALHO et al., 2006; BOUDALIS et al., 2004), os ângulos entre as ligações N_{piridínico}-Fe-N_{amínico} (N1-Fe1-N2 e N2-Fe1-N3) presentes no anel formado entre os átomos do ligante são significativamente diferentes de 90° (76,00(5) ° e 78,45(5) ° , respectivamente). Como resultado, verifica-se a distorção imposta ao centro metálico, desviando-se deste modo de um octaedro perfeito. As ligações N1-Fe1-N3 formam um ângulo de 154,41(6) °.

Tabela 25. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados para o complexo **3**

| | | | |
|-----------|-----------|--------------|-----------|
| N1-Fe1 | 2.135(15) | N1-Fe1-N2 | 76.00(5) |
| N2-Fe1 | 2.203(14) | N3-Fe1- Cℓ2 | 104.88(5) |
| N3-Fe1 | 2.119(14) | N1-Fe1- Cℓ2 | 100.18(4) |
| Cℓ2-Fe1 | 2.228(6) | N2-Fe1- Cℓ2 | 163.79(4) |
| Cℓ3-Fe1 | 2.299(5) | N3-Fe1- Cℓ3 | 88.48(4) |
| O1-Fe1 | 2.172(1) | N1-Fe1- Cℓ3 | 91.09(4) |
| N3-Fe1-N1 | 154.41(6) | N2-Fe1- Cℓ3 | 93.27(4) |
| N3-Fe1-N2 | 78.48(5) | Cℓ2-Fe1- Cℓ3 | 102.61(2) |

**Figura 60.** Diagrama Ortep da estrutura de raios X do cátion $[Fe^{III}(HL6)(Cl)_2]^+$

As distâncias de ligações Fe-Cℓ2 (2,228 (6) Å) e Fe-Cℓ3 (2,299 (5) Å), são diferentes, o que pode ser justificado pelo efeito trans dos grupos amina e álcool. O grupo álcool permanece protonado e a distância entre os átomos Fe1-O1 é 2,171(1) Å. As distâncias entre o centro metálico e os nitrogênios piridínicos (2,135(15) e 2,119(14) Å) são menores que aquela existente entre o centro metálico e o nitrogênio aminico (2,203(14) Å), refletindo a menor basicidade deste último.

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

A Tabela 26 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**).

Tabela 26. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**)

| | |
|------------------------------------|--|
| 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(10) Å, γ = 90 ° |
| Volume da 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 para 25.50° |
| Intervalo hkl na coleta | -10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 28 |
| Reflexões coletadas | 16688 |
| Reflexões independentes | 3597 [R(int) = 0.0212] |
| Correção de absorção | Nenhum |
| Fatores de transmissão máx. e mín. | 0,5322 e 0,5145 |
| Método de refinamento | Matriz completa em F ² |
| Dados/parâmetros | 3597 / 244 |
| GOF | 1.076 |
| Índices finais R [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0256, wR2 = 0.0723 |
| Índices R (todos os dados) | R1 = 0.0316, wR2 = 0.0750 |
| Picos máx. e mín. | 0.260 and -0.253 e Å ⁻³ |

A análise de difração de raios X de monocristal também foi realizada para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) e a estrutura obtida é apresentada na Figura 61. A Tabela 27 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para o complexo **8**.

Tabela 27. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados para o complexo **8**

| | | | |
|------------------|------------|--------------------|------------|
| Cu(1)-N(22) | 1,983(3) | N(22)-Cu(1)- Cl(1) | 99,31(11) |
| Cu(1)-O(1) | 1,992(3) | O(1)-Cu(1)- Cl(1) | 92,89(9) |
| Cu(1)-N(1) | 2,029(3) | N(1)-Cu(1)- Cl(1) | 174,72(9) |
| Cu(1)- Cl(1) | 2,2079(13) | N(22)-Cu(1)-O(10) | 102,93(12) |
| Cu(1)-O(10) | 2,314(3) | O(1)-Cu(1)-O(10) | 90,29(11) |
| N(22)-Cu(1)-O(1) | 160,43(13) | N(1)-Cu(1)-O(10) | 86,13(11) |
| N(22)-Cu(1)-N(1) | 82,55(13) | Cl(1)-Cu(1)-O(10) | 98,20(8) |
| O(1)-Cu(1)-N(1) | 84,04(11) | | |

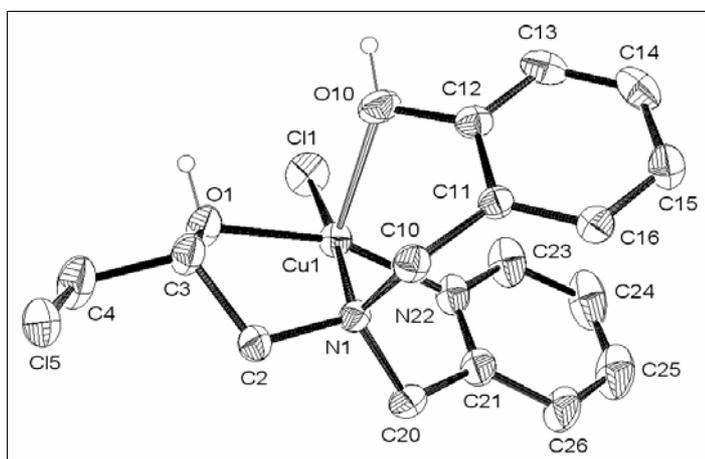


Figura 61. Diagrama Ortep da estrutura de raios X do cátion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]^+$

A análise por difração de raios X de monocristal do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) indica que esta molécula consiste de um cátion, apresentando um centro de cobre ligado a uma molécula do ligante $\text{H}_2\text{L8}$ e a um átomo de cloro, como pode ser observado na Figura 61.

O átomo de cobre está coordenado a um nitrogênio piridínico (N(22)), a um nitrogênio amínico (N(1)), a um oxigênio do álcool (O(1)), a um oxigênio do fenol (O(10)) e a um átomo de cloro (Cℓ(1)).

O átomo do nitrogênio amínico (N(1)), o átomo de nitrogênio piridínico (N(22)), o átomo de oxigênio do álcool (O(1)) e o átomo de cloro (Cℓ(1)) ocupam as posições equatoriais com comprimento de ligação de 2,029(3), 1,983(3), 1,992(3) e 2,2079(13) Å, respectivamente. O átomo de oxigênio do fenol (O(10)) encontra-se na posição axial com comprimento de ligação de 2,314(3) Å. O oxigênio do álcool (O(1)) está *trans* ao nitrogênio piridínico (N(22)) e *cis* ao nitrogênio amínico (N(1)) e ao átomo de cloro (Cℓ(1)). O nitrogênio amínico (N(1)), por sua vez, está *trans* ao átomo de cloro (Cℓ(1)) e *cis* ao nitrogênio piridínico (N(22)) e ao oxigênio do álcool (O(1)). Observa-se que a substituição do grupo fenol do complexo **8**, por um segundo grupo piridina em [Cu(HL6)(Cℓ)]Cℓ.CH₃OH (**7**) acarreta na mudança do átomo que ocupa a posição axial. Para o complexo **7** encontramos o oxigênio do grupo do álcool na posição axial (FERNANDES et al, 2006), enquanto que para o complexo **8**, observa-se que o oxigênio do fenol ocupa esta posição.

Pode-se observar pela Tabela 27 que o complexo **8** possui uma ligação em posição axial mais longa (Cu(1)-O(10)= 2,314(3) Å) e quatro ligações mais curtas, no plano equatorial. Esta distorção tetragonal é uma consequência da configuração d^9 . Por causa da assimetria de preenchimento dos níveis energéticos, ocorre a distorção de Jahn-Teller, com alongação axial (z-out). Este efeito se caracteriza pela quebra da degenerescência dos orbitais d , levando à distorções na geometria do complexo (LEE, 1999). Este efeito também foi observado para o complexo [Cu(HL6)(Cℓ)]Cℓ.CH₃OH (**7**) (FERNANDES et al, 2006).

Em **8**, o íon Cu^{II} apresenta-se pentacoordenado, com geometria pirâmide de base quadrada distorcida. Para complexos pentacoordenados, utiliza-se o parâmetro geométrico τ , o qual define o grau de trigonalidade da estrutura. Este parâmetro é igual a zero para uma geometria piramidal de base quadrada perfeita e igual a 1 para a geometria bipidâmide trigonal perfeita. A geometria pirâmide de base quadrada distorcida para o complexo **8** pode ser confirmada pela obtenção do parâmetro geométrico $\tau = 0,20$ (ADDISON e RAO, 1984).

A geometria piramidal de base quadrada distorcida em **8** pode ser observada pelos ângulos formados pelos átomos N(22)-Cu(1)-N(1), O(1)-Cu(1)-N(1), N(22)-Cu(1)-Cℓ(1), O(1)-Cu(1)-Cℓ(1), os quais são de 82,55(13), 84,04(11), 99,31(11) e 92,89(9) Å, respectivamente. Os grupos álcool e fenol permanecem protonados sendo as distâncias dos átomos Cu(1)-O(1) e Cu(1)-O(10) de 1,992(3) e 2,314(3), respectivamente

A Tabela 28 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo [Cu(H₂L8)(Cℓ)]Cℓ (**8**).

Tabela 28. Parâmetros cristalográficos do complexo [Cu(H₂L8)(Cℓ)]Cℓ (**8**)

| | |
|------------------------------------|---|
| Fórmula empírica | C16 H21 Cl3 Cu N2 O3 |
| Peso molecular | 459,24 |
| Temperatura | 293(2) K |
| Comprimento de onda | 0,71069 Å |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | P-1 |
| Parâmetros de cela | a = 9,338(5) Å, α = 84,67(2)° b = 12,3310(10) Å, β = 89,87(2)° c = 17,528(3) Å, γ = 73,93(4)° |
| Volume da cela | 1930,5(11) Å ³ |
| Z | 4 |
| Densidade calculada | 1,580 Mg/m ³ |
| Coeficiente de absorção | 1,564 mm ⁻¹ |
| F(000) | 940 |
| Dimensões do cristal | 0,47 x 0,43 x 0,40 mm ³ |
| Intervalo de θ na coleta | 1,17 para 25,08° |
| Intervalo hkl na coleta | -11 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 20 |
| Reflexões coletadas | 7094 |
| Reflexões independentes | 6853 [R(int) = 0,0205] |
| Correção de absorção | Psi-scan |
| Fatores de transmissão máx. e mín. | 0,5322 e 0,5145 |
| Método de refinamento | Matriz completa em F ² |
| Dados/parâmetros | 6853 / 478 |
| GOF | 1,057 |
| Índices finais R [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0,0363, wR ₂ = 0,0952 |
| Índices R (todos os dados) | R ₁ = 0,0541, wR ₂ = 0,1014 |
| Picos máx. e mín. | 0,995 e -0,572 e.Å ⁻³ |

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) (Figura 62) apresentou as bandas características do ligante H_2L_2 , confirmado pela presença das bandas de deformação axial do anel aromático, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$, as quais estão presentes na região entre 1607 e 1445 cm^{-1} . O padrão de absorção da deformação angular fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ ($\gamma\text{-CH}$) e de deformação angular do anel ($\beta\text{-anel}$) dos heteroaromáticos é determinado pelo número de átomos de hidrogênio adjacentes que se deformam em fase (SILVERTEIN e WEBSTER, 2000). Assim para o complexo **1** estas absorções encontram-se em 770 e 739 cm^{-1} , respectivamente, dando suporte à presença do ligante H_2L_2 em sua estrutura, o qual apresenta anel aromático 1,2-dissubstituído. As bandas de deformação axial de $\text{C}-\text{H}$ do anel em 3105 , 3067 e 3032 cm^{-1} , também indicam a presença de anel aromático.

A banda larga em 3418 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial de $\text{O}-\text{H}$ da função álcool do ligante. A banda em 1057 cm^{-1} é atribuída à deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ de álcool secundário. A presença dos grupos metilênicos é confirmada pelo aparecimento das bandas em 2978 e 2928 cm^{-1} , características de deformação axial assimétrica e simétrica de $\text{C}-\text{H}$.

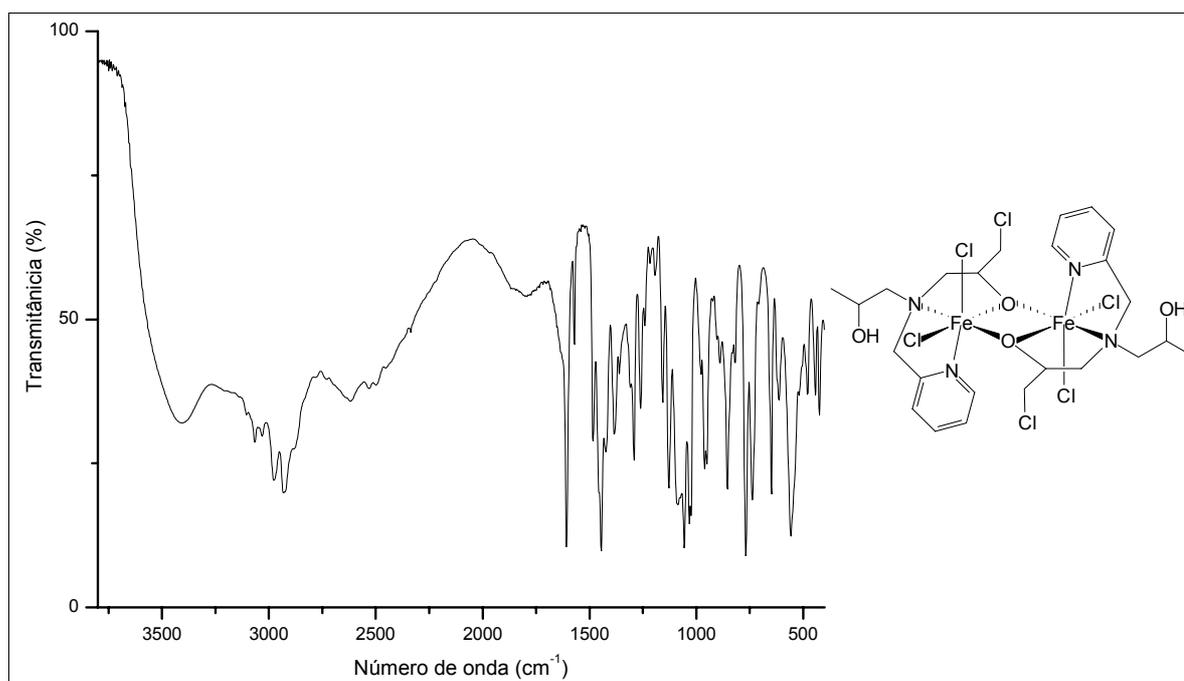


Figura 62. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**)

Os dados da análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|
| 3418 | ν OH | 1607, 1570, 1483, 1445 | ν C=C; ν C=N |
| 3105, 3067, 3032 | ν CH _{Aromático} | 1057 | ν C-O ^a |
| 2978, 2934, 2881 | ν CH ₂ , ν CH ₃ | 770, 739 | γ -CH; β -anel |

^a Deformação axial de álcool secundário

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (Figura 63) apresenta as bandas características do ligante H₂L4, confirmado pela presença das bandas de deformação axial do anel aromático (C=C e C=N) e das bandas em 771 e 735 cm^{-1} , características do anel heteroaromático do grupo piridínico. As bandas de deformação axial de C–H do anel em 3105, 3067 e 3032 cm^{-1} também indicam a presença de anel aromático. A banda larga em 3418 cm^{-1} é atribuída à deformação axial de O–H da função álcool do ligante, e a banda em 1026 cm^{-1} é característica de deformação axial de C-O de álcoois secundários. As bandas características de deformação axial assimétrica e simétrica de C–H alifático, também são observadas em 2955 e 2926 cm^{-1} , respectivamente.

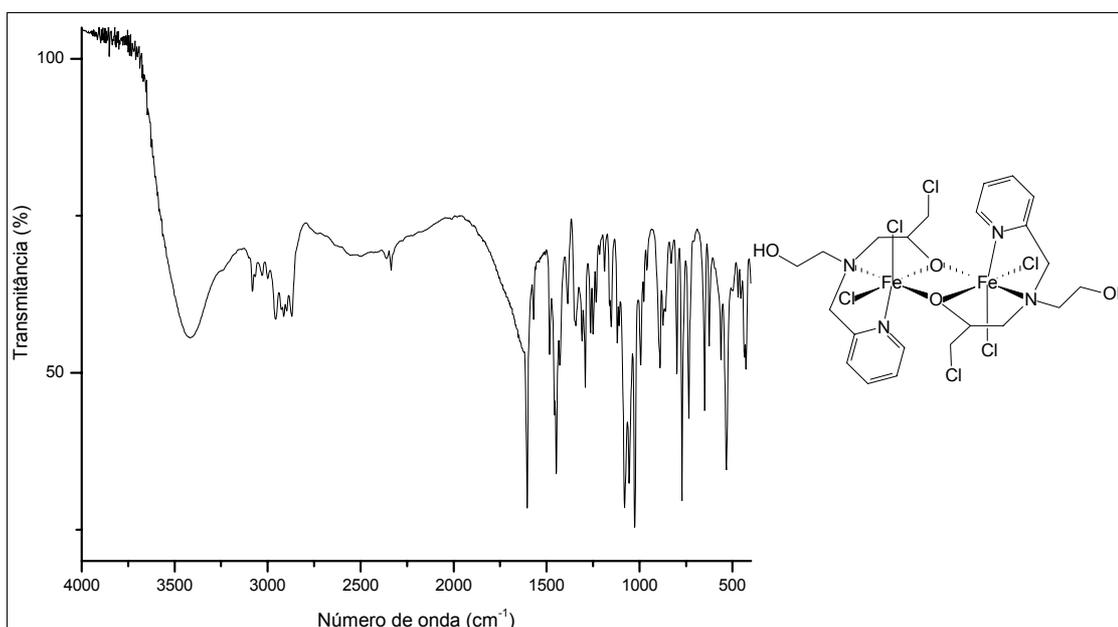


Figura 63. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)

Os dados da análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3418 | ν OH | 1605, 1570, 1483, 1448 | ν C=C; ν C=N |
| 3082, 3067, 3030 | ν CH _{Aromático} | 1026 | ν C-O ^a |
| 2955 | ν_{as} CH ₂ | 771, 735 | γ -CH; β -anel |
| 2926 | ν_{s} CH ₂ | | |

^a Deformação axial de álcool primário

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**), apresentado na Figura 64, no que diz respeito à presença das bandas do ligante HL6, apresenta, assim como os complexos **1** e **2**, as bandas características do anel piridínico, de deformação axial de C–H aromático e alifático, além das bandas em 3427 e 1055 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial de O–H da função álcool do ligante e de C–O de álcoois secundários, respectivamente. A presença de uma banda intensa em 1385 cm^{-1} no complexo **3**, diferente dos espectros dos complexos **1** e **2**, confirma a presença do grupo nitrato como contraíon (YOUNGME et al, 2005), conforme proposto com base em dados de análise elementar e verificado por difração de raios X.

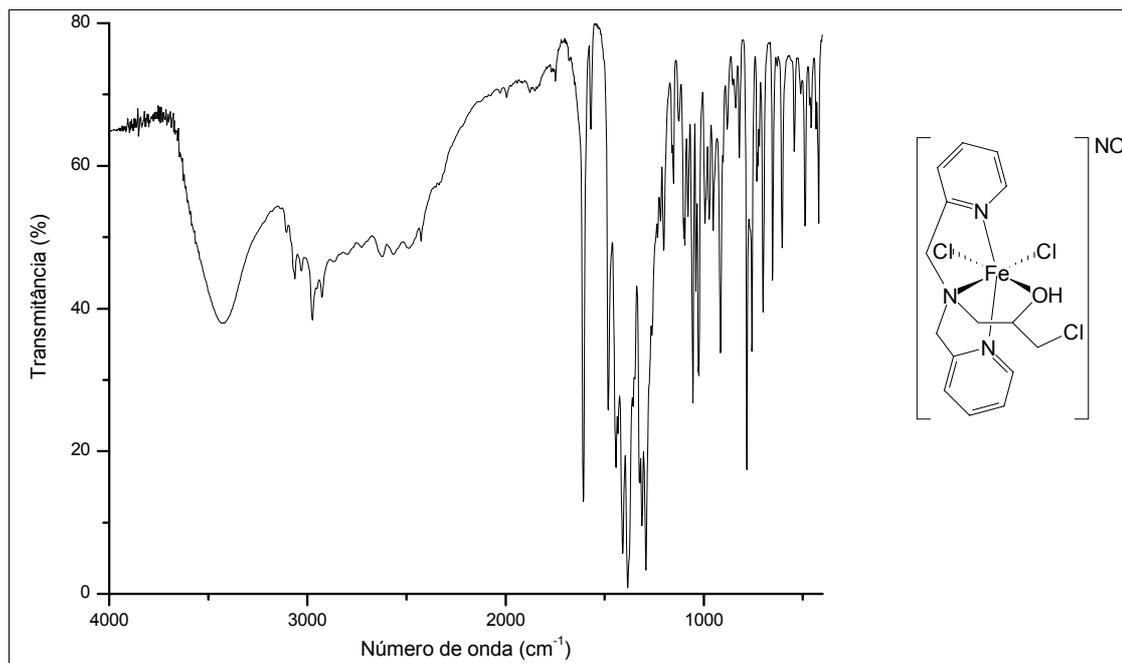


Figura 64. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**)

Na Tabela 31 encontram-se as principais bandas de absorção do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**).

Tabela 31. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3427 | ν OH | 1609, 1570, 1481, 1443 | ν C=C; ν C=N |
| 3107, 3063, 3030 | ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$ | 1385 | ν NO_3 |
| 2976 | ν_{as} CH_2 | 1055 | ν C-O ^a |
| 2926 | ν_{s} CH_2 | 783, 758 | γ -CH; β -anel |

^a Deformação axial de álcool secundário

A análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (Figura 65) possibilita a observação das bandas que caracterizam a presença do ligante $\text{H}_2\text{L8}$ coordenado ao centro metálico de Fe^{III} . Na região de 1277 cm^{-1} observa-se a banda de deformação axial de C–O de fenol (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

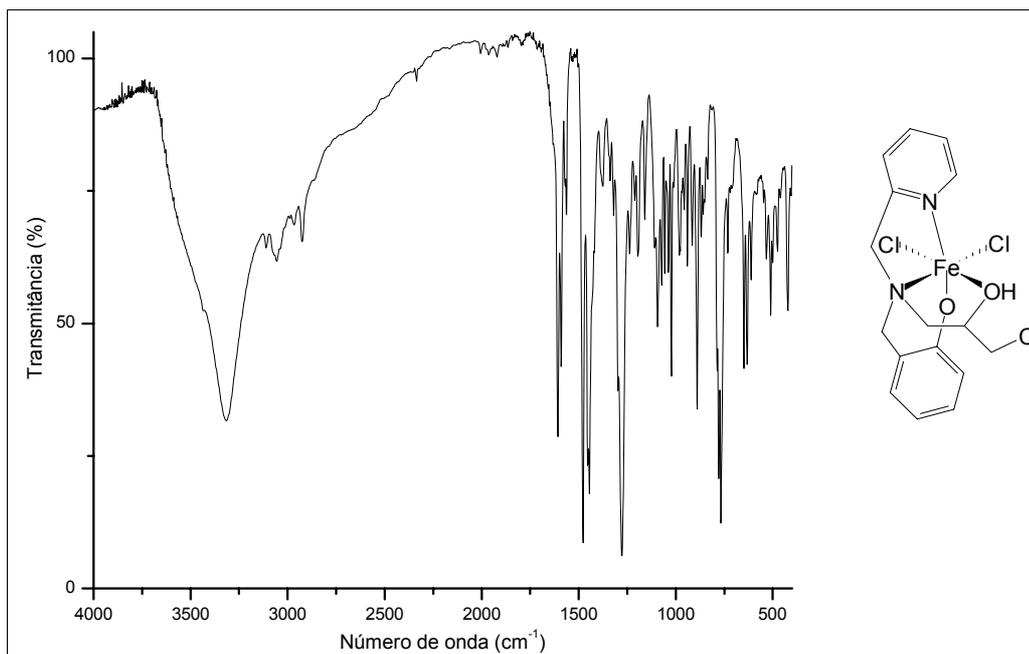


Figura 65. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**)

Os dados da análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3315 | ν OH | 1609, 1591, 1564, 1477 | ν C=C; ν C=N |
| 3111, 3076, 3057 | ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$ | 1277 | ν C-O ^a |
| 2968 | ν_{as} CH_2 | 779, 768 | γ -CH; β -anel |
| 2924 | ν_{s} CH_2 | | |

^a Deformação axial de fenol

Analisando o espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) (Figura 66), observam-se bandas características do ligante HL6, confirmado pela presença das bandas características do anel aromático: deformação axial do anel (C=C e C=N) entre $1601\text{--}1429\text{ cm}^{-1}$; bandas em 770 e 640 cm^{-1} , características do anel heteroatomático dos grupos piridínicos e bandas de deformação axial de C–H em 3097 , 3055 e 3018 cm^{-1} . A banda larga em 3207 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O–H da função álcool do ligante, a banda em 1051 cm^{-1} de deformação axial

de C-O de álcoois secundários, além das bandas características de deformação axial assimétrica e simétrica de C-H alifático, também são observadas. Estas bandas são semelhantes às apresentadas pelo complexo **3**, o qual possui o mesmo ligante. No entanto, diferente de **3**, o espectro do complexo **5** não possui a banda referente ao contra íon nitrato, concordando com a estrutura proposta.

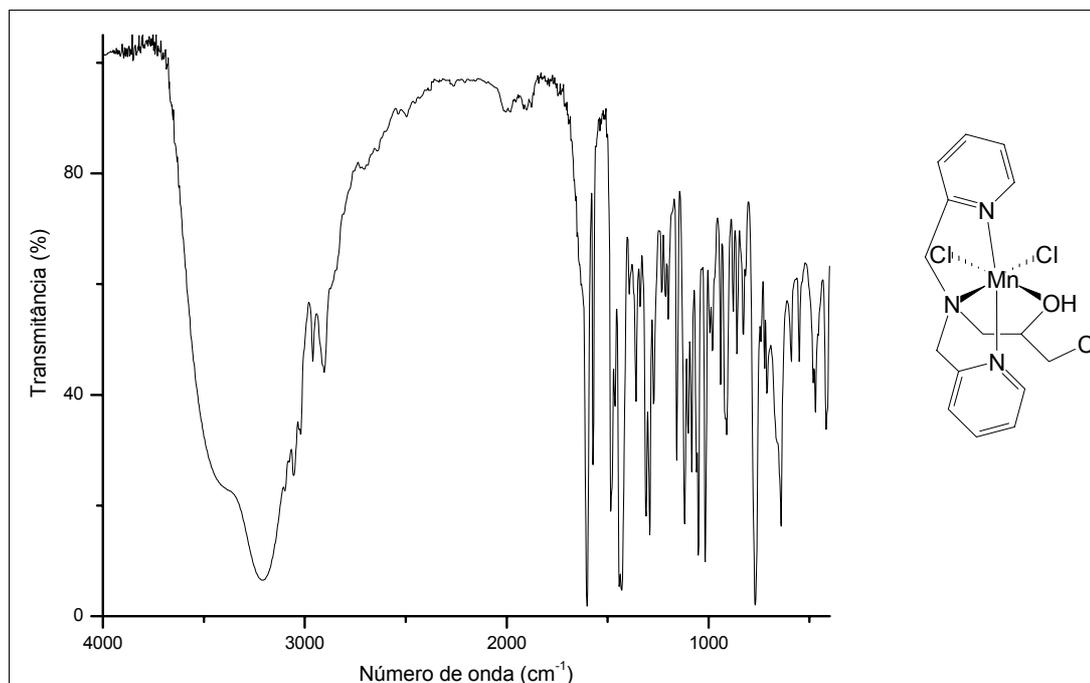


Figura 66. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**)

As principais bandas que caracterizam o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**), assim como as suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3207 | ν OH | 1600, 1572, 1485, 1443 | ν C=C; ν C=N |
| 3097, 3055, 3018 | ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$ | 1051 | ν C-O ^a |
| 2961 | ν_{as} CH_2 | 770, 640 | γ -CH; β -anel |
| 2905 | ν_{s} CH_2 | | |

^a Deformação axial de álcool secundário

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) é mostrado na Figura 67 e apresenta-se similar ao espectro do complexo de ferro **4**, sintetizado com o mesmo ligante ($\text{H}_2\text{L8}$), no que se refere às bandas do ligante, possuindo as bandas características do anel piridínico, de deformação axial de C–H aromático e alifático, além da banda larga em 3423 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O–H da função álcool do ligante. A banda de deformação axial de C–O de fenol é observada em 1259 cm^{-1} , de forma similar ao observado para o complexo **4**, o qual possui o mesmo ligante. No entanto, o espectro de **6** difere daquele do complexo **4** (Figura 65) pela presença das bandas na região de 1120 cm^{-1} , que indicam a presença do grupo perclorato (HORN Jr, 2000). A ausência de bandas com este perfil nos espectros mostrados anteriormente reforça a presença de íon perclorato como contraíon no complexo **6**, conforme proposto com base nos dados de análise elementar.

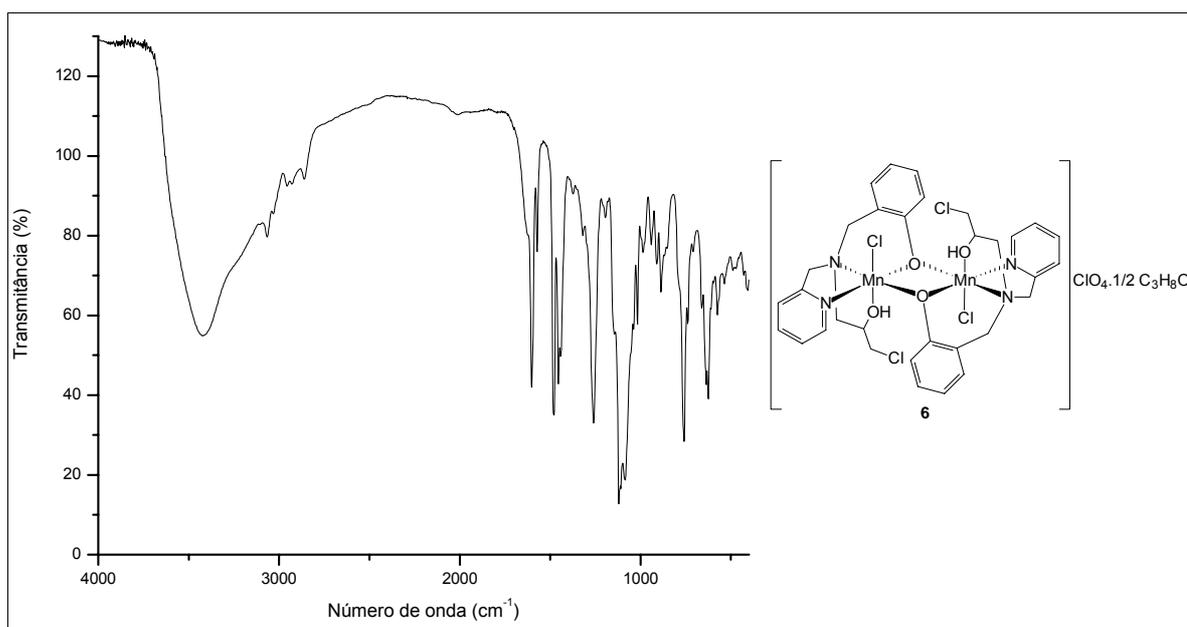


Figura 67. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**)

Os dados da análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 3423 | ν OH | 1603, 1572, 1479, 1454 | ν C=C; ν C=N |
| 3067, 3030 | ν CH _{Aromático} | 1259 | ν C-O ^a |
| 2957 | ν_{as} CH ₂ | 1121, 1086 | ν ClO ₄ ⁻ |
| 2927 | ν_{s} CH ₂ | 760, 625 | γ -CH; β -anel |

^a Deformação axial de fenol

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) (Figura 68) apresentou as bandas características do ligante HL6, confirmadas pela presença da deformação axial do anel aromático (C=C e C=N), presentes na região entre 1610 e 1445 cm^{-1} . A presença do grupo piridínico pode ser avaliada também pelas bandas intensas características de anel heteroaromático do grupo piridínico, em 779 e 762 cm^{-1} . As bandas de deformação axial de C–H em 3107, 3078 e 3040 cm^{-1} , também indicam a presença de anel aromático. Curiosamente, observa-se duas bandas de deformação axial de O–H da função álcool (3481 e 3416 cm^{-1}), as quais podem ser relacionadas com os grupos álcoois do ligante e do solvente metanol de cristalização. Em 1053 cm^{-1} é observada a banda de deformação axial de C–O de álcoois secundários. As bandas de deformação axial assimétrica e simétrica de C–H de metileno (2949 e 2922 cm^{-1}) também confirmam a presença do ligante coordenado ao Cu^{II}.

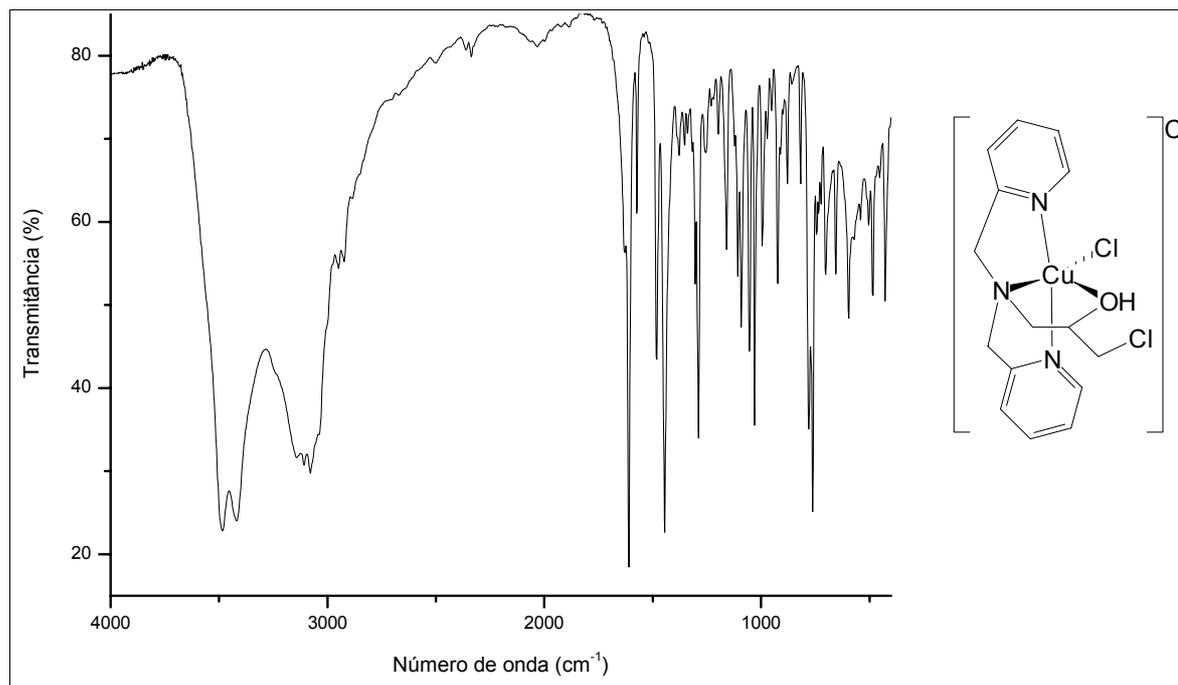


Figura 68. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**)

Os dados da análise do espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) são apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3481, 3416 | ν OH | 1610, 1574, 1481, 1445 | ν C=C; ν C=N |
| 3107, 3078, 3040 | ν $\text{CH}_{\text{Aromático}}$ | 1053 | ν C-O ^a |
| 2949 | ν_{as} CH_2 | 779, 762 | γ -CH; β -anel |
| 2922 | ν_{s} CH_2 | | |

^a Deformação axial de álcool secundário

A análise do espectro do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) (Figura 69) revela que o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ se coordenou efetivamente ao centro metálico de Cu^{II} . O espectro apresenta as bandas do ligante, possuindo as bandas características do anel piridínico e de deformação axial de C–H aromático e alifático, além da banda em 3404 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de O–H da função álcool do ligante. O complexo **8** apresenta duas bandas de deformação axial de C–O, uma em 1111 cm^{-1}

característica de álcoois secundários, e outra em 1261 cm^{-1} de C-O de fenol. Esta última é condizente com a estrutura do ligante e apresenta-se similar aos espectros de **4** e **6**, os quais contêm o mesmo ligante.

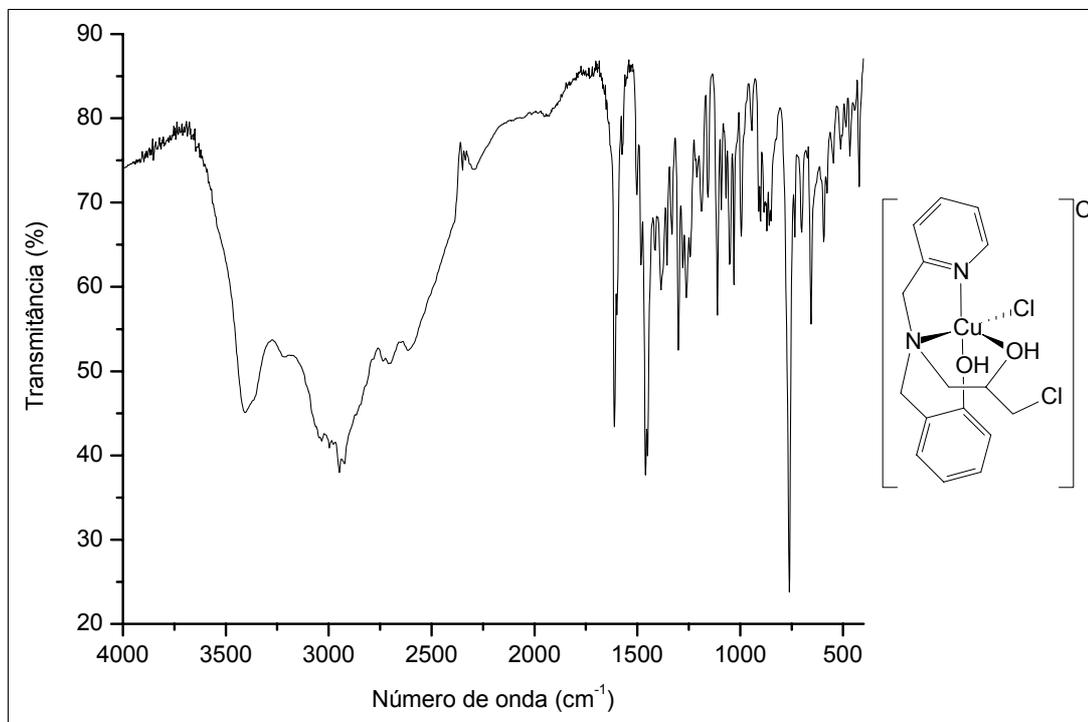


Figura 69. Espectro de Infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**)

As bandas que caracterizam o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) com suas respectivas atribuições são apresentas na Tabela 36.

Tabela 36. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) com suas respectivas atribuições

| Absorção (cm^{-1}) | Atribuição | Absorção (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 3404 | ν OH | 1610, 1599, 1460, 1450 | ν C=C; ν C=N |
| 3034, 2997, 2976 | ν CH _{Aromático} | 1261, 1111 | ν C-O ^a |
| 2949, 2924 | ν CH ₂ | 762, 656 | γ -CH; β -anel |

^a Deformação axial de C-O de fenol e álcool secundário, respectivamente.

4.2.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

A análise de CHN obtida para os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) e $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (Tabela 37) é condizente com a formação de complexos binucleares de ferro contendo duas moléculas de ligante e quatro íons cloreto coordenados aos centros metálicos. Além disto, o resultado de CHN concorda com a presença de meia molécula de metanol como solvente de cristalização em **2**.

Tabela 37. Resultado de CHN dos complexos **1** e **2**

| Complexo | %C (calcd) ^a | %H (calcd) | %N (calcd) |
|---|-------------------------|-------------|-------------|
| $(\text{Fe}_2\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_6)$ (1) | 37,41 (37,49) | 4,85 (4,72) | 7,17 (7,29) |
| $(\text{Fe}_2\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH})$ (2) | 35,72 (35,70) | 4,52 (4,53) | 7,33 (7,40) |

^a calcd = porcentagem calculada

Os dados de análise elementar para os complexos $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2 \cdot \text{NO}_3$ (**3**) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) são mostrados na Tabela 38 e concordam com estruturas contendo um átomo de ferro, uma molécula de ligante e dois íons cloretos. Para **3**, os resultados mostram ainda a presença de nitrato como contra-íon e para **4** uma molécula de água como solvente de cristalização.

Tabela 38. Resultado de CHN dos complexos **3** e **4**

| Complexo | %C (calcd) | %H (calcd) | %N (calcd) |
|--|---------------|-------------|---------------|
| $(\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3)$ (3) | 37,55 (37,49) | 3,64 (3,78) | 11,40 (11,66) |
| $(\text{FeC}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_3)$ (4) | 43,01 (42,65) | 4,03 (4,47) | 5,98 (6,22) |

Os resultados de CHN para os complexos de manganês, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) e $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) (Tabela 39), mostram que o primeiro possui um centro mononuclear com uma molécula de ligante enquanto o segundo, um centro binuclear com duas moléculas de ligante, além de um perclorato como contra-íon e meia molécula de isopropanol como solvente de cristalização.

Tabela 39. Resultado de CHN dos complexos **5** e **6**

| Complexo | %C (calcd) | %H (calcd) | %N (calcd) |
|--|---------------|-------------|--------------|
| $(\text{MnC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OC}_3\text{Cl}_3)$ (5) | 43,34 (43,14) | 4,54 (4,34) | 9,81 (10,06) |
| $[\text{Mn}_2\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_4 \cdot (\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O})]$ (6) | 43,59 (43,76) | 4,39 (4,23) | 6,20 (6,19) |

Os dados de análise elementar para os complexos $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) (Tabela 40) são condizentes com a formação de complexos de cobre mononucleares contendo uma molécula de ligante e dois íons cloretos. Os resultados obtidos para o composto **7**, mostram que este possui uma molécula de metanol como solvente de cristalização.

Tabela 40. Resultado de CHN dos complexos **7** e **8**

| Complexo | %C (calcd) | %H (calcd) | %N (calcd) |
|--|---------------|-------------|--------------|
| $[\text{CuC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OC}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (7) | 40,56 (40,27) | 4,54 (4,81) | 9,46 (10,05) |
| $(\text{CuC}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3)$ (8) | 40,09 (40,12) | 5,34 (5,31) | 5,50 (5,06) |

4.2.4. Condutivimetria

Uma vez propostos os pesos moleculares dos complexos, foi possível medir a condutividade desses em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ em solventes apropriados, com o objetivo de obter informações sobre a presença ou não de íons em solução. A avaliação do tipo de eletrólito é realizada com base em comparação com valores de condutividade tabelados, de acordo com o solvente utilizado (GEARY, 1971). Os resultados obtidos, bem como a proposição do tipo de eletrólito que cada complexo representa são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41. Dados da análise de condutivimetria para os complexos sintetizados

| Complexo | Solvente | Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) ^a | Espécie de eletrólito |
|---|--------------|---|-----------------------|
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (1) | DMF | 40,0 | Não-eletrólito |
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) | DMF | 40,0 | Não-eletrólito |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (3) | DMF | 73,2 | 1:1 |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) | DMF | 22,7 | Não-eletrólito |
| $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2]$ (5) | DMF | 37,7 | Não-eletrólito |
| $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) | Acetonitrila | 150,5 | 1:1 |
| $[\text{Cu}(\text{HL}6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7) | Metanol | 81,8 | 1:1 |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}8)(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) | Metanol | 129,0 | 1:1 |

^a Atribuição conforme Geary (1971)

Com base nos dados apresentados na Tabela 41, verifica-se que os complexos **3**, **6**, **7** e **8** apresentam caráter monocatiônico, enquanto que os complexos **1**, **2**, **4** e **5** são compostos neutros. A atribuição dos complexos **1**, **2** e **4** como sendo neutros pode ser justificada pela presença de Fe^{III} em suas estruturas e para o complexo **5**, devido a presença do centro de Mn^{II} . Além disso, essa

informação também permite propor que os íons cloretos presentes nas estruturas dos complexos estejam atuando como ligantes e não como contra-íons.

Os valores encontrados para as condutividades dos complexos **7** e **8** concordam com a presença de eletrólito 1:1, o que é condizente com a presença de Cu^{II} contendo apenas um cloreto coordenado, estando o outro atuando como contra-íon, já que a análise de CHN indica presença de dois cloretos. A condutividade reforça ainda a análise de infravermelho, a qual indica que os grupos álcool e fenolato dos ligantes estão protonados.

4.2.5. Espectroscopia Eletrônica

Observando o espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}_2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) (Figura 70) verifica-se a presença de uma banda em 247 nm ($\epsilon = 1,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Essa absorção é originada da transição de transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de compostos derivados de piridina (CARVALHO et al, 2006; VELUSAMY et al, 2004). Segundo Carvalho e colaboradores (2006) e Kojima e colaboradores (1993) a absorção verificada em 354 nm ($\epsilon = 6,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) também é atribuída a transição de transferência de carga. Neste caso a transição de transferência de carga é do tipo ligante metal (TCLM) $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Assim, o espectro eletrônico de **1** confirma a presença do ligante, bem como dos íons cloreto coordenados aos átomos de ferro.

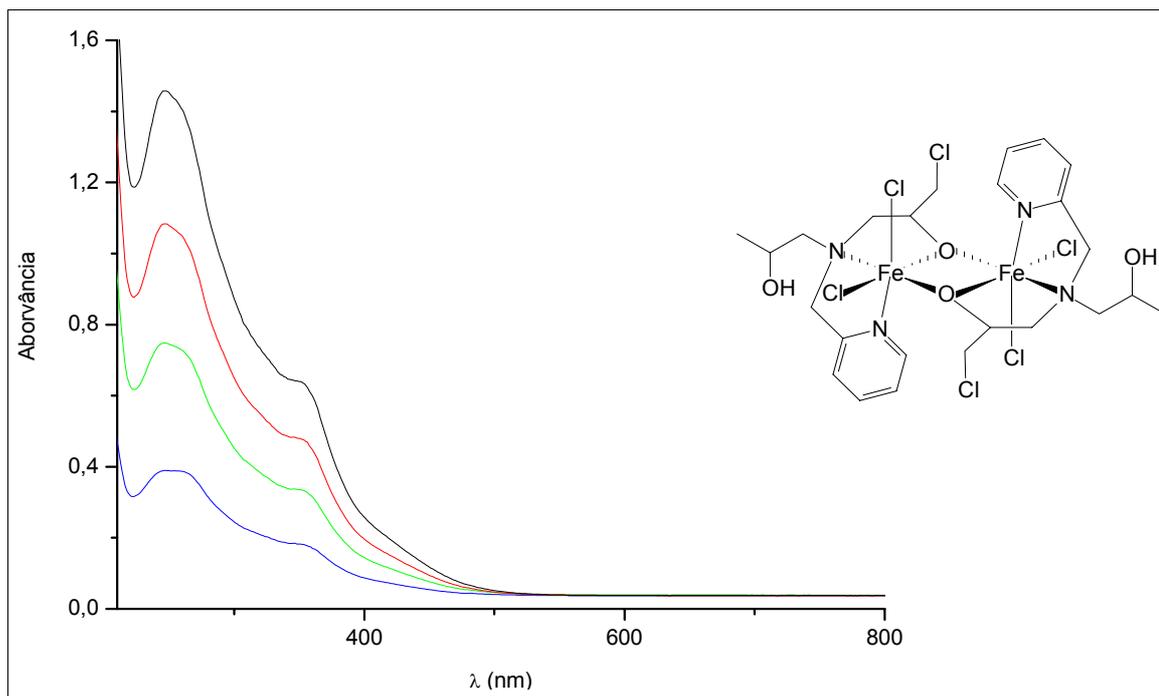


Figura 70. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) em acetonitrila nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (Figura 71) apresenta-se muito similar ao espectro do complexo **1**, possuindo uma banda em 246 nm ($\varepsilon = 1,2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e um ombro em 354 nm ($\varepsilon = 5,2 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Assim como para o complexo **1**, a absorção verificada no comprimento de onda menor pode ser originada da transição de transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de compostos derivados de piridina, enquanto a banda em 354 nm pode ser atribuída à TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$.

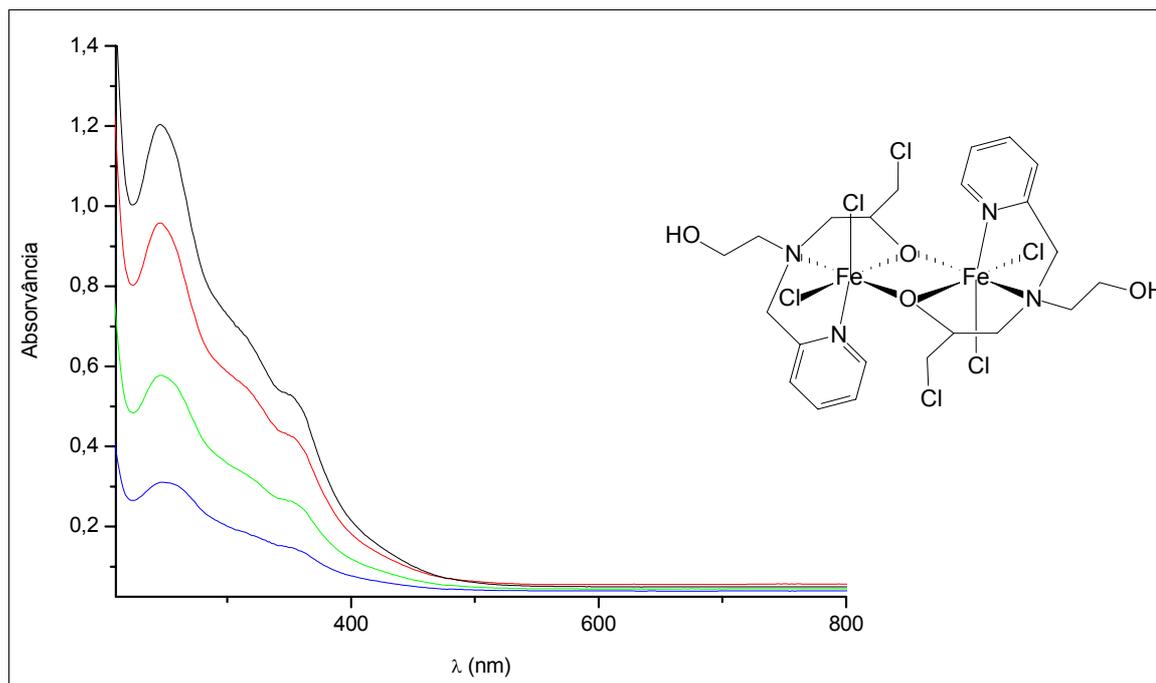


Figura 71. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) em acetonitrila nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**) (Figura 72) apresenta-se muito similar ao espectro de **1**, apresentando as bandas características de transferência de carga intraligante $\pi - \pi^*$ e ligante metal $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, em 255 nm ($\epsilon = 1,3 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 351 nm ($\epsilon = 3,6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectivamente. Assim, o espectro eletrônico de **3** confirma a presença do ligante, bem como dos íons cloreto no complexo.

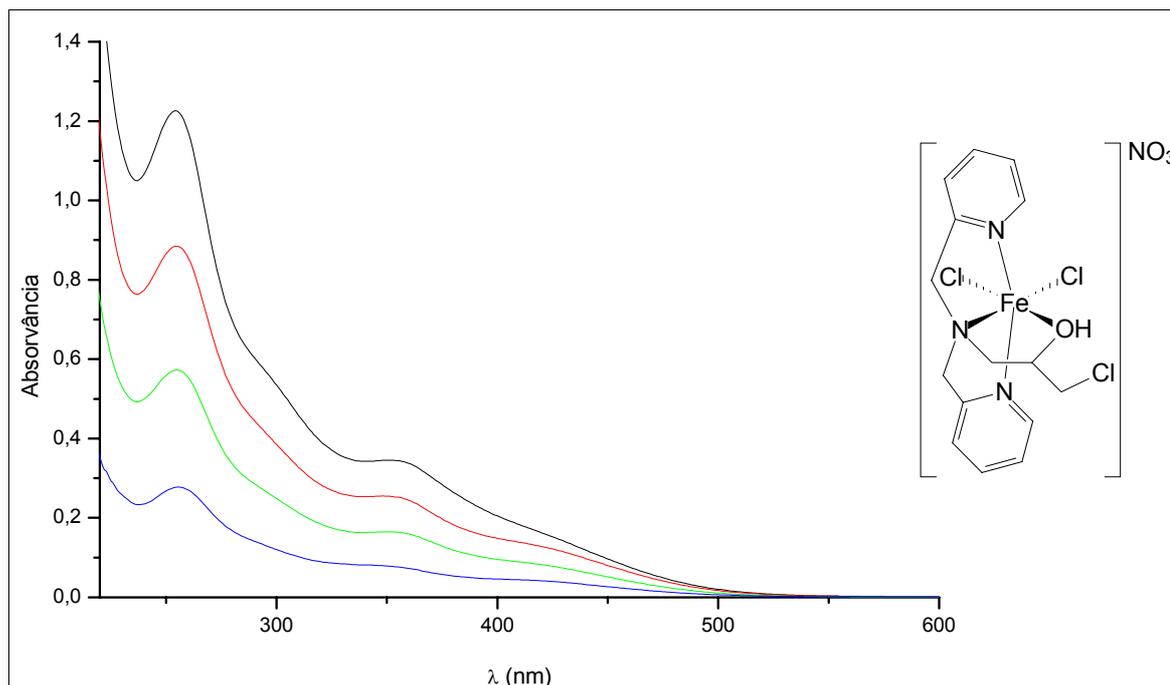


Figura 72. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**) em acetonitrila nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (Figura 73) apresenta a região do ultravioleta similar ao espectro do complexo **3**, possuindo uma banda em 275 nm ($\varepsilon = 1,0 \times 10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e um ombro em 356 nm ($\varepsilon = 5,1 \times 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Assim como para o complexo **3**, a absorção verificada no comprimento de onda menor pode ser originada da transição de transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de compostos derivados de piridina, enquanto a banda em 356 nm é atribuída à sobreposição de duas bandas de TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ e fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$. Propõe-se a sobreposição destas duas bandas devido ao valor de seu ε ($5,1 \times 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ser maior do aquele observado em **3** ($3,6 \times 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), o qual não possui o grupo fenolato. Diferente de **3**, o complexo **4** possui na região do visível uma banda em 578 nm ($\varepsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Shongwe e colaboradores (2005) e Velusamy e co-autores (2003) atribuem as transições nesta região à transição de transferência de carga do orbital $p\pi$ do fenolato para o orbital $d\pi^*$ do Fe^{III} (TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$).

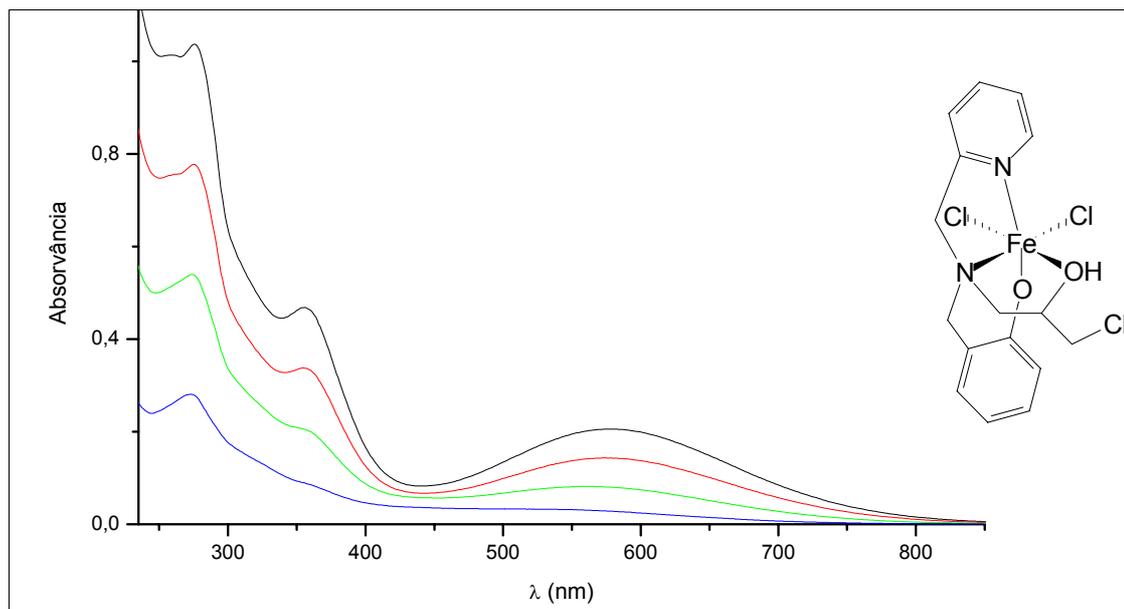


Figura 73. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) em acetonitrila nas concentrações de 1×10^{-4} mol/dm³; $7,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $5,0 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³

Os dados da espectroscopia eletrônica para os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (**1**), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4]\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**), são resumidos na Tabela 42.

Tabela 42. Dados do espectro eletrônico para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**

| Complexo | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | Atribuição |
|---|-----------------------------|---|---|
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL2})_2(\text{Cl})_4]$ (1) | 247 | $1,4 \times 10^4$ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 354 | $6,0 \times 10^3$ | TC $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ |
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4]\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) | 246 | $1,2 \times 10^4$ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 354 | $5,2 \times 10^3$ | TC $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (3) | 255 | $1,3 \times 10^4$ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 351 | $3,6 \times 10^3$ | TC $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) | 275 | $1,0 \times 10^4$ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 356 | $5,1 \times 10^3$ | TC $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ e TC fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ |
| | 578 | $2,4 \times 10^3$ | TC fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ |

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) mostrado na Figura 74, apresenta em 262 nm ($\varepsilon = 7,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) uma banda correspondente à transferência de carga intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de compostos derivados de piridina. Este espectro não apresenta nenhuma banda de absorção intensa na região do visível atribuída ao centro metálico, devido ao estado fundamental ${}^6\text{S}$ do centro de Mn^{II} (TRILLER et al, 2003). Neste estado o centro de Mn^{II} possui cinco elétrons desemparelhados e qualquer transição eletrônica dentro do subnível d só pode ocorrer se tiver acoplado a uma inversão de spin. Assim, como todas as bandas de absorção associadas a transições proibidas por spin, essas também serão muito pouco intensas. Como o termo para o estado fundamental é ${}^6\text{S}$, nenhum dos onze estados excitados (${}^4\text{G}$, ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{D}$, ${}^4\text{P}$, ${}^2\text{I}$, ${}^2\text{H}$, ${}^2\text{G}$, ${}^2\text{F}$, ${}^2\text{D}$, ${}^2\text{P}$ e ${}^2\text{S}$) pode ser alcançado sem que haja inversão de spin de um elétron. Por isso, a probabilidade de ocorrer uma dessas transições é extremamente baixa (LEE, 1999). Desta forma, os dados obtidos a partir do espectro eletrônico do complexo **5**, confirmam a proposta de estrutura feita para o mesmo, tendo um centro metálico de Mn^{II} , assim como a presença do ligante.

A proposição de presença de Mn^{II} na estrutura do complexo **5** é amparada pela observação visual da cor desse complexo, sendo este bege. Isto porque compostos de Mn^{II} geralmente apresentam cores pálidas.

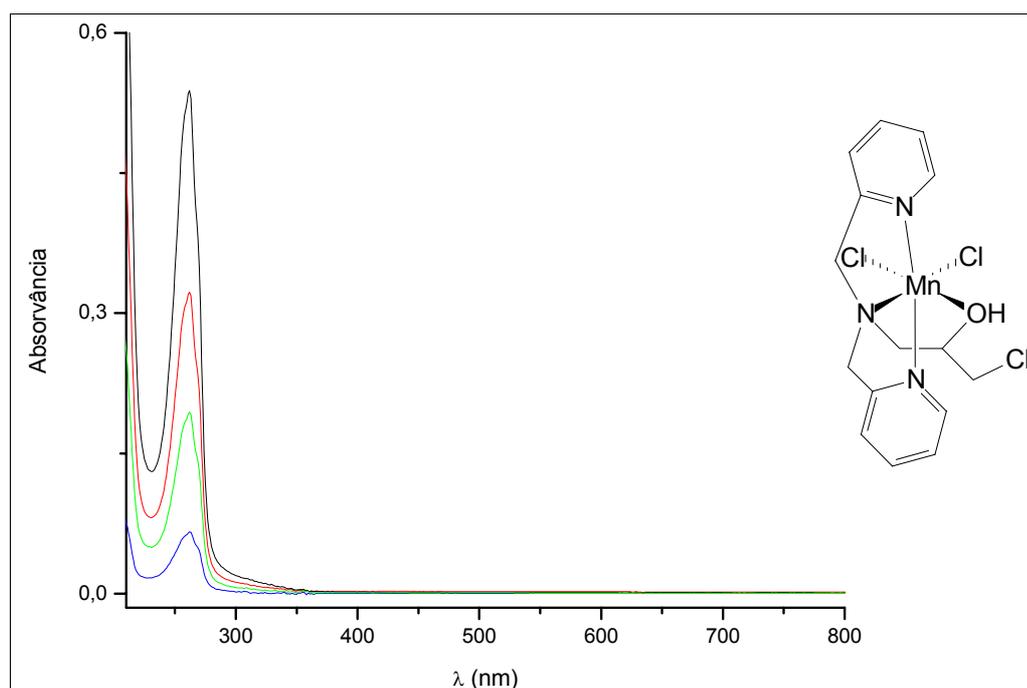


Figura 74. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) em metanol nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

O espectro do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) (Figura 75), diferentemente de **5**, apresenta vários ombros de absorção, estando estes em 459 nm ($\varepsilon = 3,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 316 e 364 nm ($\varepsilon = 4,7 \times 10^4$ e $3,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente) e outros dois em 238 e 262 nm ($\varepsilon = 1,8 \times 10^4$ e $1,5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente). As bandas em menor comprimento de onda (238 e 262 nm), devido aos valores de ε , podem ser atribuídas à transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de compostos derivados de piridina. Uma comparação com complexos de ferro descritos na literatura leva à conclusão de que as bandas em 316 e 364 nm são devido à transição de transferência de carga ligante metal do cloreto para o centro de manganês (TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$) (KOJIMA et al, 1993; CARVALHO et al, 2006; TRILLER et al, 2003). Comparando **6** com o complexo $[\text{Mn}(\text{L}_3)_2](\text{ClO}_4)$ ($\text{L}_3 = (2\text{-hidroxibenzil})(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$) sintetizado por Biswas e colaboradores (2005), o qual também possui um grupo fenolato e possui banda de absorção em 450 nm, atribuída à transição de TCLM fenolato $\rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$, pode-se inferir que a banda em 459 nm presente no espectro de **6** é devida a esta transição. Esta transição, assim como as que ocorrem na região de 350 nm, são condizentes com a presença de um centro de Mn^{III} proposto para o complexo **6**.

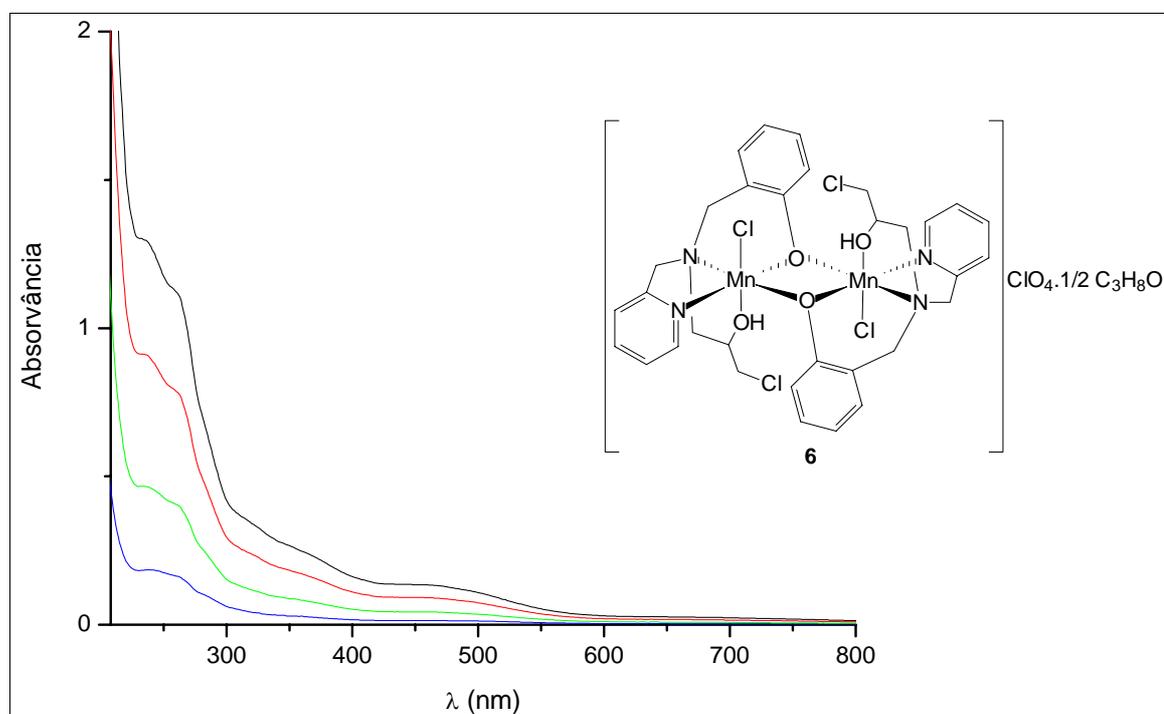


Figura 75. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**) em acetonitrila nas concentrações de $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Os complexos de Cu^{II} por apresentarem configuração d^9 , resultam em espectros eletrônicos com uma única banda de absorção na região do visível, sendo esta larga. Contudo, os complexos de Cu^{II} são algumas vezes distorcidos, devido ao efeito Jahn-Teller, provocando o aparecimento de mais de uma banda, as quais são sobrepostas, tornando a banda assimétrica (LEE, 1999).

Em alguns casos, o espectro eletrônico para complexos de cobre pentacoordenados pode confirmar e/ou indicar a estrutura do complexo em solução. Segundo Uma e colaboradores (1994), complexos com geometria piramidal de base quadrada apresentam banda de absorção na região da alta energia e um ombro na região de baixa energia. Em contraste, complexos com geometria bipiramidal trigonal apresentam uma banda de absorção a baixa energia e um ombro na região de alta energia. Para compostos multinucleares, a regra acima não pode ser aplicada, pois estes podem possuir centros metálicos com geometrias distintas.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) (Figura 76) é mostrado apenas na região de 300 a 1000 nm, focando a presença de uma banda em 667 nm ($\varepsilon = 93,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e de um ombro em 396 nm ($\varepsilon = 23,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Devido ao baixo valor de ε , ambas as transições podem ser consideradas d-d. Desta forma, devido ao aparecimento de uma banda na região de baixa energia (667 nm) e de um ombro na região de alta energia (396 nm) no espectro eletrônico do complexo **7** pode-se supor que, em solução aquosa, este apresenta-se com uma geometria bipiramide trigonal, em contraste à geometria piramidal de base quadrada observada no estado sólido por difração de raios X do monocristal (FERNANDES et al, 2006). Segundo Fernandes e colaboradores (2006) este complexo apresenta no espectro realizado em acetonitrila duas bandas de absorção na região de 255 a 285 nm (257 nm ($\varepsilon = 10,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 281 nm ($\varepsilon = 3,2 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) características de transição intraligante e de TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$, respectivamente.

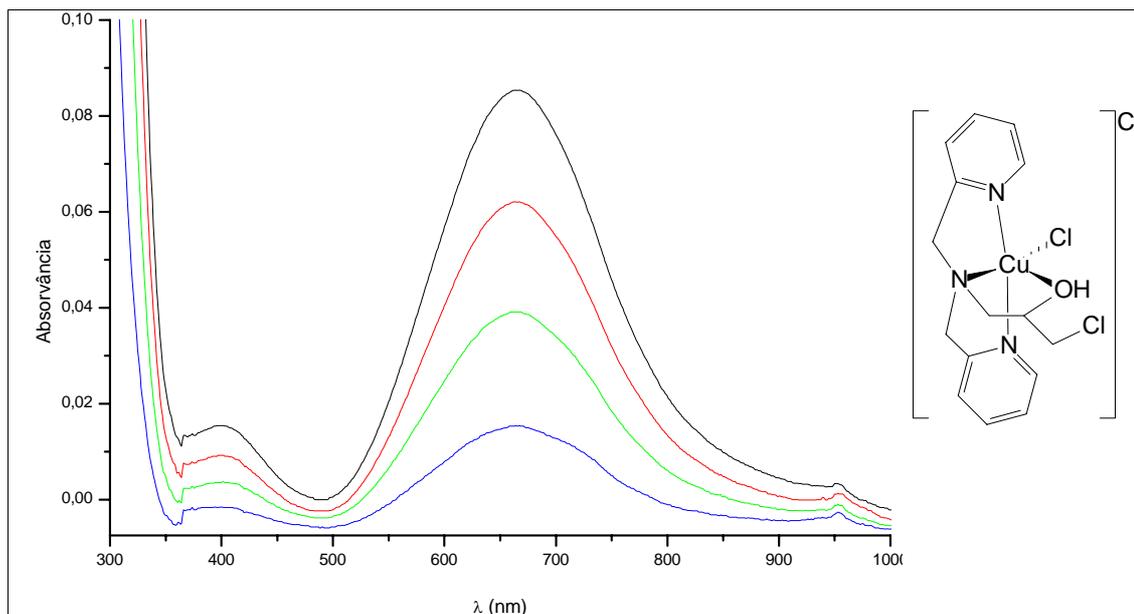


Figura 76. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) em água desionizada nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³; $7,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $5,0 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³

Na Figura 77 é apresentado o espectro eletrônico para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**), no qual são observadas bandas em 684 nm ($\epsilon = 71,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 421 nm ($\epsilon = 235 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Devido ao valor de ϵ , a banda em 684 nm refere-se à transições d-d.

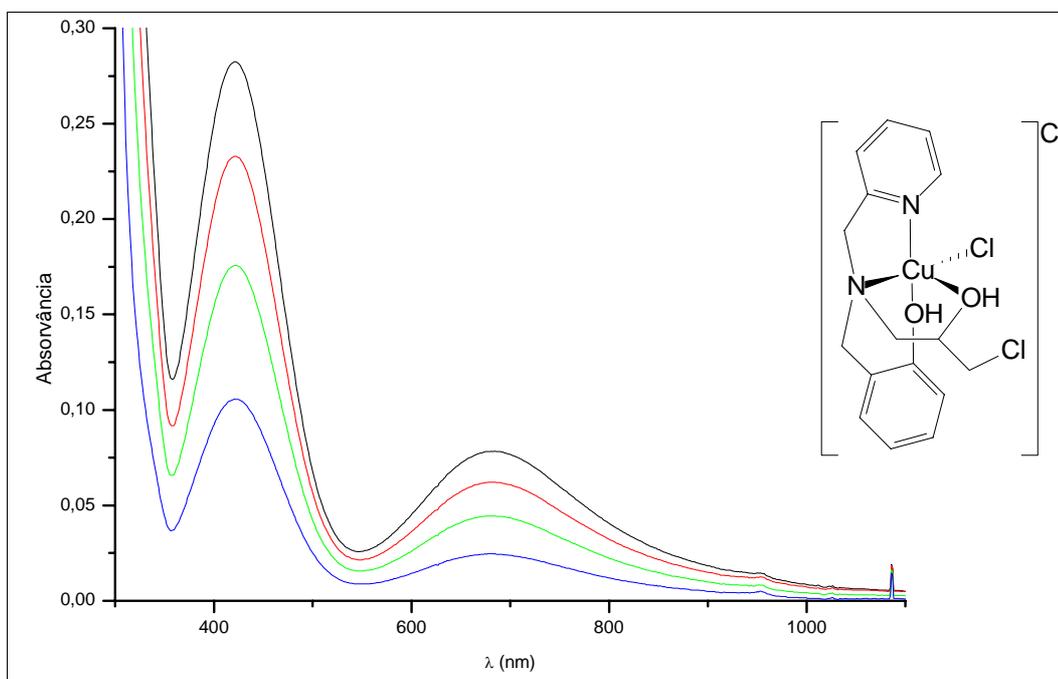


Figura 77. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) em água desionizada nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³; $7,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $5,0 \times 10^{-5}$ mol/dm³; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/dm³

A banda em 421 nm é atribuída à transição de TCLM fenolato \rightarrow Cu^{II} devido à observação experimental, por espectroscopia eletrônica, de que esta banda, após adição de base (Et_3N) ao complexo sofre aumento apreciável da sua intensidade. Tal fato ocorre devido à desprotonação do grupo fenol pela base, dando suporte à atribuição feita. O experimento realizado é apresentado na Figura 78.

O relativo baixo valor de ε ($235 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) encontrado para a banda em 421 nm no espectro apresentado na Figura 77, pode ser explicado pelo fato de apenas uma pequena parcela da amostra do complexo estar na sua forma desprotonada.

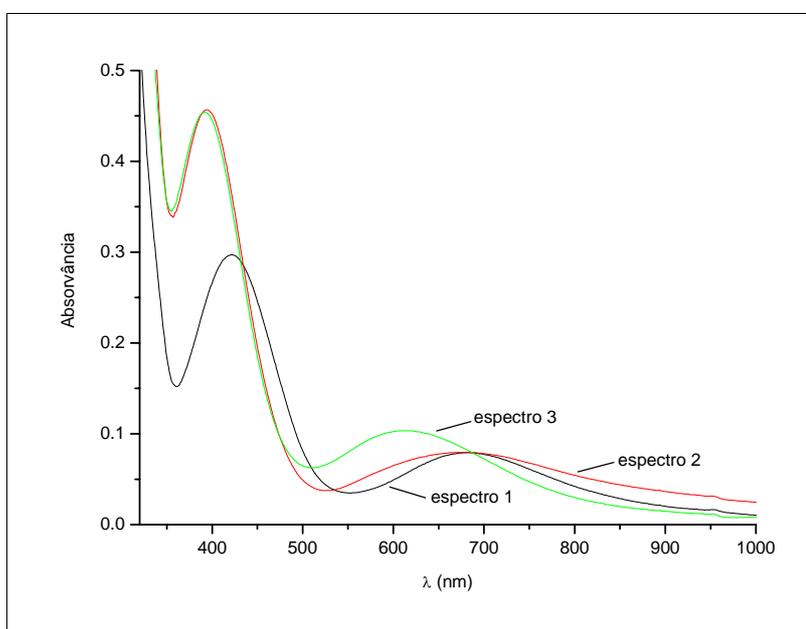


Figura 78. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) em água desionizada na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Espectro 1: apenas complexo **8**. Espectro 2: complexo **8** + Et_3N . Espectro 3: mesma condição espectro 2 obtido após 7 horas.

Na Tabela 43 são apresentados os dados obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**), $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**).

Tabela 43. Dados do espectro eletrônico para os complexos **5**, **6**, **7** e **8**

| Complexo | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | Atribuição |
|--|-----------------------------|--|---|
| [Mn ^{II} (HL6)(Cl) ₂] (5) | 262 | 7,0 x 10 ³ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| [Mn ^{II} Mn ^{III} (HL8) ₂ (Cl) ₂].ClO ₄ . ½C ₃ H ₈ O (6) | 238; 262 | 1,8 x 10 ⁴ ; 1,5 x 10 ⁴ | TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| | 316; 364 | 4,7 x 10 ⁴ ; 3,3 x 10 ³ | TCLM Cl → Mn ^{III} |
| | 459 | 3,0 x 10 ³ | TCLM fenolato → Mn ^{III} |
| [Cu(HL6)(Cl)]Cl.CH ₃ OH (7) | 396 | 23,8 | d – d |
| | 667 | 93,3 | d – d |
| [Cu(H ₂ L8)(Cl)]Cl (8) | 421 | 235 | TCLM fenolato → Cu ^{II} |
| | 684 | 71,8 | d – d |

4.2.6. Caracterização Eletroquímica

Os estudos eletroquímicos dos complexos sintetizados foram realizados utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e diferencial de pulso. O solvente utilizado variou de acordo com a solubilidade de cada complexo e todos os voltamogramas foram obtidos na velocidade de 100 mV.s⁻¹.

Os dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para os complexos [Fe^{III}(HL2)₂(Cl)₄] (**1**), [Fe^{III}(HL4)₂(Cl)₄].½CH₃OH (**2**), [Fe^{III}(HL6)(Cl)₂].NO₃ (**3**) e [Fe^{III}(HL8)(Cl)₂].H₂O (**4**) são apresentados na Tabela 44. Os potenciais são dados em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Para o complexo **3** foi necessário utilizar a voltametria diferencial de pulso para obter os valores de E_½ do mesmo, tendo em vista que nos experimentos de voltametria cíclica os processos redox desta espécie eram sobrepostos ao do padrão interno ferroceno (Fc).

Tabela 44. Resultados dos voltamogramas cíclicos e/ou diferencial de pulso para os complexos **1**, **2**, **3** e **4**, com potenciais em volts (V)

| Complexo | $E_{1/2} 2\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ | $E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{II}}$ | $E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ |
|---|---|--|--|
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{C}\ell)_4]$ (1) | - 0,204 | - 0,748 | – |
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{C}\ell)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) | - 0,063 | - 0,713 | – |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{NO}_3$ (3) | – | – | 0,312 ^a |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) | – | – | $7,25 \times 10^{-3}$ |

^a Potencial obtido a partir do voltamograma diferencial de pulso

O voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{C}\ell)_4]$ (**1**) (Figura 79), mostra a presença de dois processo redox, indicando que o mesmo é binuclear. O primeiro processo em $- 0,204$ V é atribuído a transferência de 1 elétron, resultando na redução de um dos centros de Fe^{III} para Fe^{II} . O primeiro processo, por possuir $\Delta E_p = 0,534$ V é caracterizado como um processo que tende à irreversibilidade, tendo ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) bem diferente do ferroceno neste experimento ($\Delta E_{p_{\text{Fc}}} = 0,111$ V). Esta tendência à irreversibilidade indica que após a redução, o ambiente de coordenação do íon metálico deve sofrer alguma alteração. O segundo processo, localizado em $- 0,748$ V, refere-se à redução do segundo centro de Fe^{III} e, assim como o primeiro também apresenta um processo que tende à irreversibilidade ($\Delta E_p = 0,373$ V).

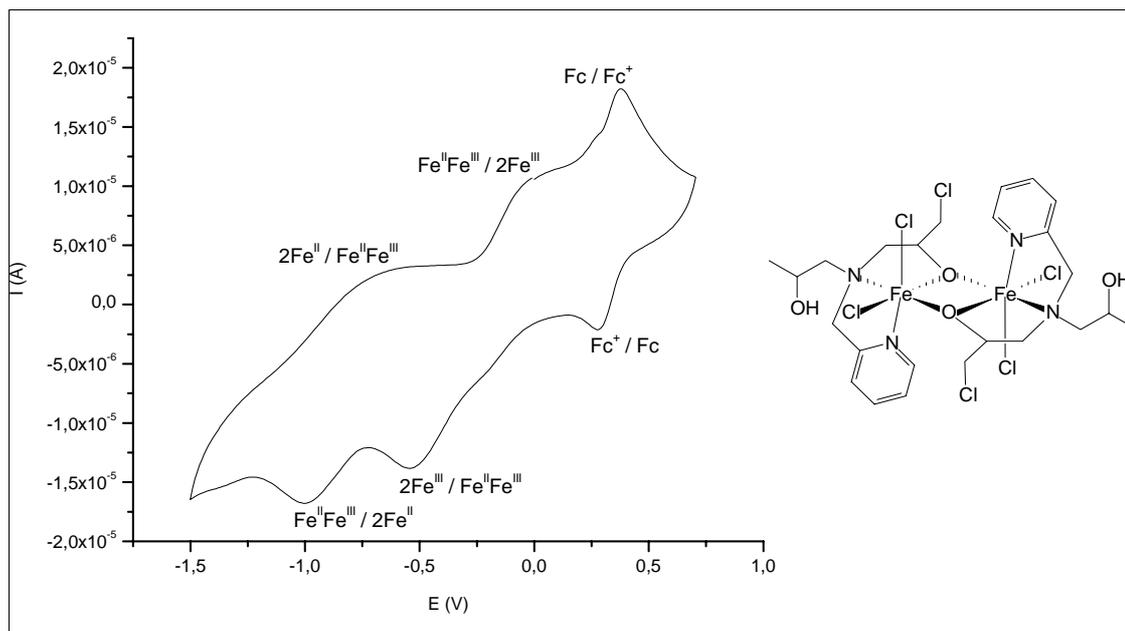


Figura 79. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**), sendo ferroceno o padrão interno

O voltamograma cíclico obtido para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) é mostrado na Figura 80. Os dados condizem com a estrutura proposta de um complexo binuclear, já que é possível a observação de dois processos redox. O primeiro localizado em $-0,063$ V, representa o potencial redox do acoplamento $2\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ e o segundo em $-0,713$ V representa o acoplamento $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/2\text{Fe}^{\text{II}}$. Ambos os processos redox tendem à irreversibilidade, tendo em vista que possuem ΔE_p iguais a $0,504$ e $0,473$ V, respectivamente, sendo estes bem diferentes da variação de potencial do ferroceno neste experimento ($\Delta E_p = 0,081$ V). Comparando-se o primeiro potencial redox de **2** ($-0,063$ V) com o de **1** ($-0,204$ V), verifica-se um deslocamento catódico apreciável no potencial do complexo **1** em relação a **2**.

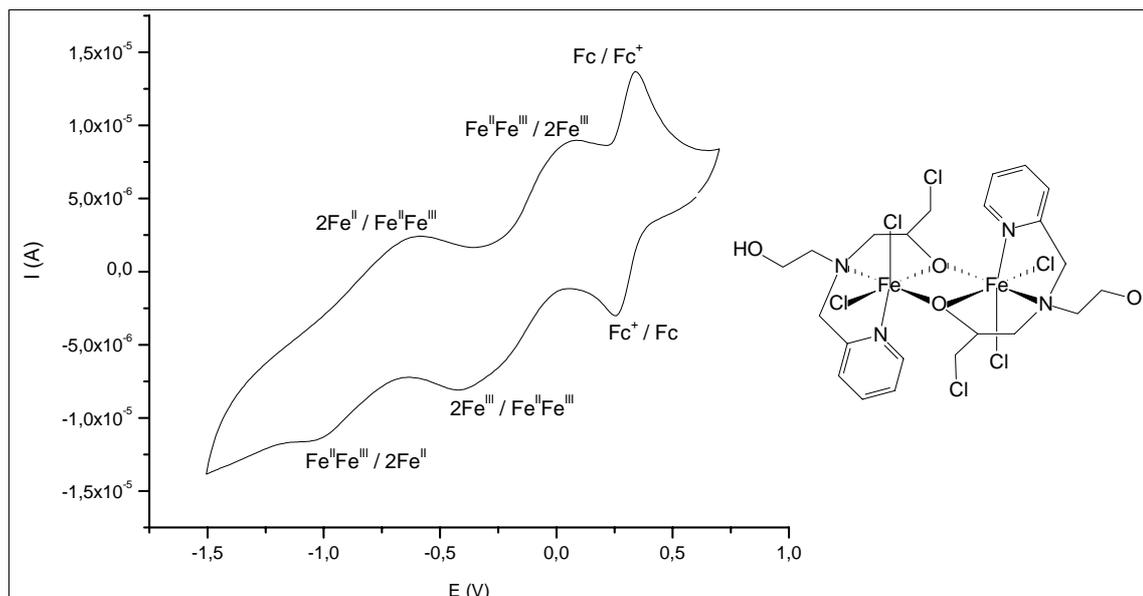


Figura 80. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[Fe_2^{III}(HL4)_2(Cl)_4] \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$ (**2**), sendo ferroceno o padrão interno

Na Figura 81a é mostrado o voltamograma cíclico para o complexo $[Fe^{III}(HL6)(Cl)_2] \cdot NO_3$ (**3**). Verifica-se a existência de apenas um processo redox em 0,312 V, confirmando a formação de um complexo mononuclear. Por motivo de clareza, o voltamograma referente ao complexo **3** não apresenta o padrão interno Fc/Fc^+ , pois o processo redox de **3** ficaria encoberto pelo processo redox do padrão. Por esse motivo, também é apresentado o voltamograma diferencial de pulso (Figura 81b), o qual possibilitou a obtenção do valor de $E_{1/2}$ (0,312 V) do complexo **3** em relação ao ENH.

O valor de ΔE_p encontrado para o complexo **3** (0,027 V) permite inferir que este apresenta um processo redox caracterizado como sendo reversível, tendo em vista o valor de ΔE_p do padrão ferroceno, o qual neste experimento é de -0,073 V.

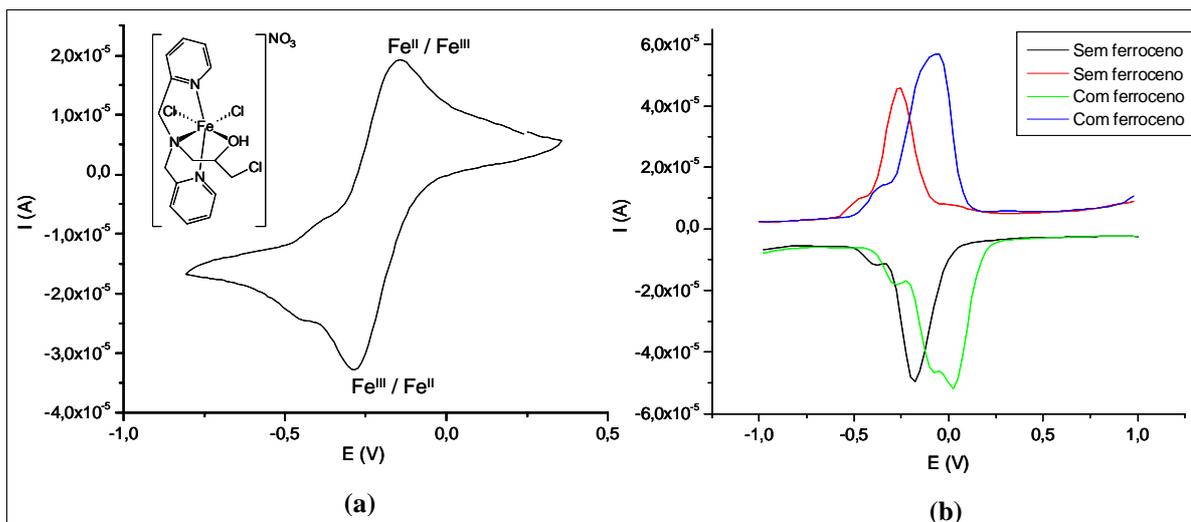


Figura 81. (a) Voltamograma cíclico e **(b)** Diferencial de pulso em acetonitrila para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]\cdot\text{NO}_3$ (**3**)

O voltamograma cíclico obtido para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**4**) é mostrado na Figura 82. Os dados condizem com a estrutura proposta de um complexo mononuclear caracterizado por um processo redox quase reversível ($\Delta E_p = 0,222$ V; $\Delta E_{p_{\text{Fc}}} = 0,081$ V) em $7,25 \times 10^{-3}$ V.

O valor de $E_{1/2}$ ($7,25 \times 10^{-3}$ V) em **4** revela que o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ estabiliza a forma Fe^{III} melhor que o ligante HL6 no complexo **3**. No caso deste último, o valor do potencial redox (0,312 V) indica que a espécie Fe^{II} pode ser estabilizada.

Observando-se as propostas de estruturas para os complexos **4** e **3**, verifica-se que a diferença entre estes é a presença de um oxigênio fenólico coordenado ao centro de ferro em **4**, enquanto em **3** há duas piridinas coordenadas ao ferro. Segundo Mukhopadhyay e colaboradores (2004) ligantes ricos em nitrogênio, como o caso do ligante HL6 em **3**, são particularmente adequados para estabilização de íons metálicos de baixo estado de oxidação. Isto explica o fato de o potencial redox em **4** ser menor do que em **3**.

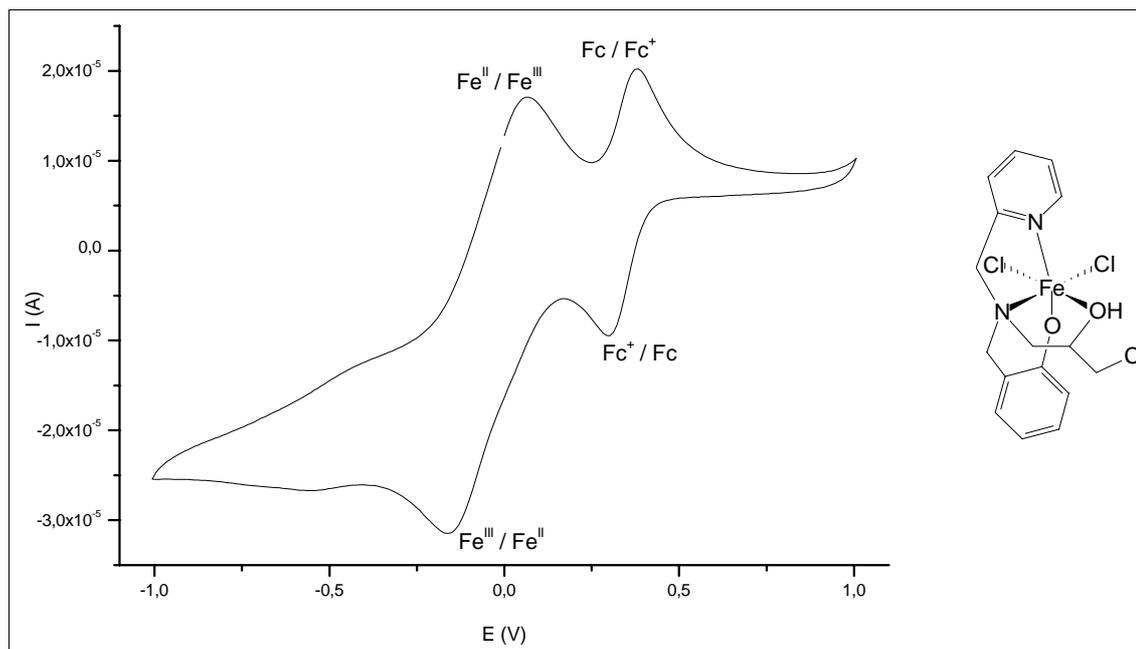


Figura 82. Voltamograma cíclico em acetonitrila para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), sendo ferroceno (Fc) o padrão interno

Os dados obtidos a partir do estudo eletroquímico dos complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**), $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) são apresentados na Tabela 45. Os potenciais, assim como para os complexos acima apresentados, são dados em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

Para os complexos **6** e **8** foi necessário utilizar a voltametria diferencial de pulso para obter os valores de $E_{1/2}$ dos mesmos, tendo em vista que nos experimentos de voltametria cíclica os processos redox destas espécies eram sobrepostos ao do padrão interno ferroceno (Fc).

Tabela 45. Resultados dos voltamogramas cíclicos e/ou diferencial de pulso para os complexos **5**, **6**, **7** e **8**, com potenciais em volts (V).

| Complexo | $E_{1/2} \text{ Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ | $E_{1/2} \text{ Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ | $E_{1/2} \text{ Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV/III}}$ | $E_{1/2} \text{ Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ |
|--|---|---|--|---|
| $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) | 0,712 | – | – | – |
| $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{Cl}$ $\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) | – | -0,265 | 0,355 | – |
| $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7) | – | – | – | - 0,177 |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) | – | – | – | - 0,431 |

De acordo com o voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) (Figura 83) apenas um processo redox é observado para o complexo de manganês. Este processo ocorre em 0,712 V, sendo atribuído ao par redox $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ e caracterizado como um processo reversível ($\Delta E_p = 0,121$ V; $\Delta E_{p_{\text{Fc}}} = 0,091$ V). A presença de apenas um processo redox para o centro metálico permite supor que este se trata provavelmente de um complexo mononuclear. Os demais processos, em 0,949 e 1,180 V foram atribuídos aos íons cloreto presentes na estrutura do complexo. Isto foi verificado pela adição do sal cloreto de tetraetilamônio, resultando no aumento da intensidade de corrente do processo referente ao cloreto, enquanto que as intensidades dos processos redox atribuídos ao ferroceno e ao centro metálico mantiveram-se constantes.

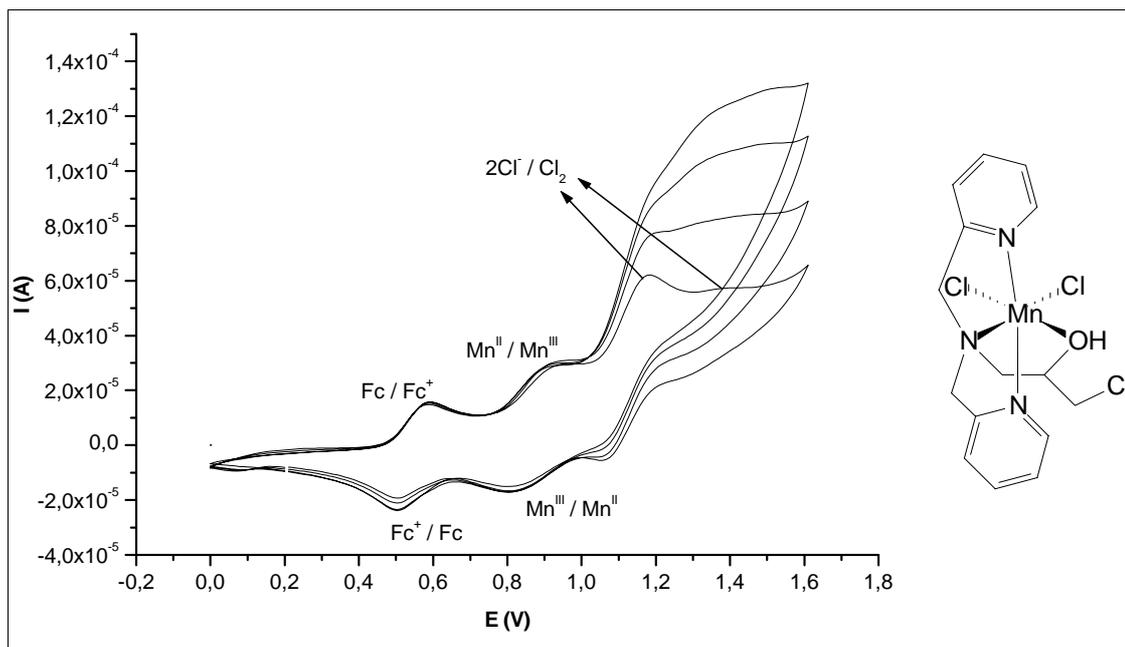


Figura 83. Voltamogramas cíclicos em DMF do complexo $[Mn^{II}(HL6)(Cl)_2]$ (**5**) na presença de ferroceno e de diferentes concentrações de cloreto de tetraetilamônio

Na Figura 84 é mostrado o voltamograma diferencial de pulso para o complexo $[Mn^{II}Mn^{III}(HL8)_2(Cl)_2] \cdot ClO_4 \cdot \frac{1}{2}C_3H_8O$ (**6**). Neste caso não foi utilizada a voltametria cíclica pelo fato de ter sido pouco sensível aos processos redox do complexo em questão.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se a existência de dois picos anódicos, indicando a existência de dois processos de oxidação, $Mn^{II}/Mn^{II} \rightarrow Mn^{II}/Mn^{III}$ (processo 2a) e $Mn^{II}/Mn^{III} \rightarrow Mn^{III}/Mn^{III}$ (processo 1a) (Figura 84) em - 0,348 V (vs ENH) e 0,276 V (vs ENH), respectivamente. No voltamograma diferencial de pulso de **6**, verifica-se ainda que existem quatro picos catódicos, indicando que **6**, após ser oxidado sofre alguma alteração em sua estrutura gerando em solução outras espécies que então interferem nos processos de redução $Mn^{III}/Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}/Mn^{III}$ (processo 1c) e $Mn^{II}/Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}/Mn^{II}$ (processo 2c), os quais ocorrem em 0,433 e - 0,181 V. Os processos 1 e 2, indicados na Figura 84, tiveram seus $E_{1/2}$ medidos. Os valores de $E_{1/2}$ encontrados foram de 0,355 V para o processo 1 e de - 0,265 V para o processo 2. A comparação dos valores de ΔE_p dos processos 1 e 2 com o do ferroceno ($\Delta E_{p1} = -0,156$ V; $\Delta E_{p2} = -0,167$ V; $\Delta E_{p_{Fc}} = -0,067$ V), leva à proposição de processos redox que tendem à irreversibilidade.

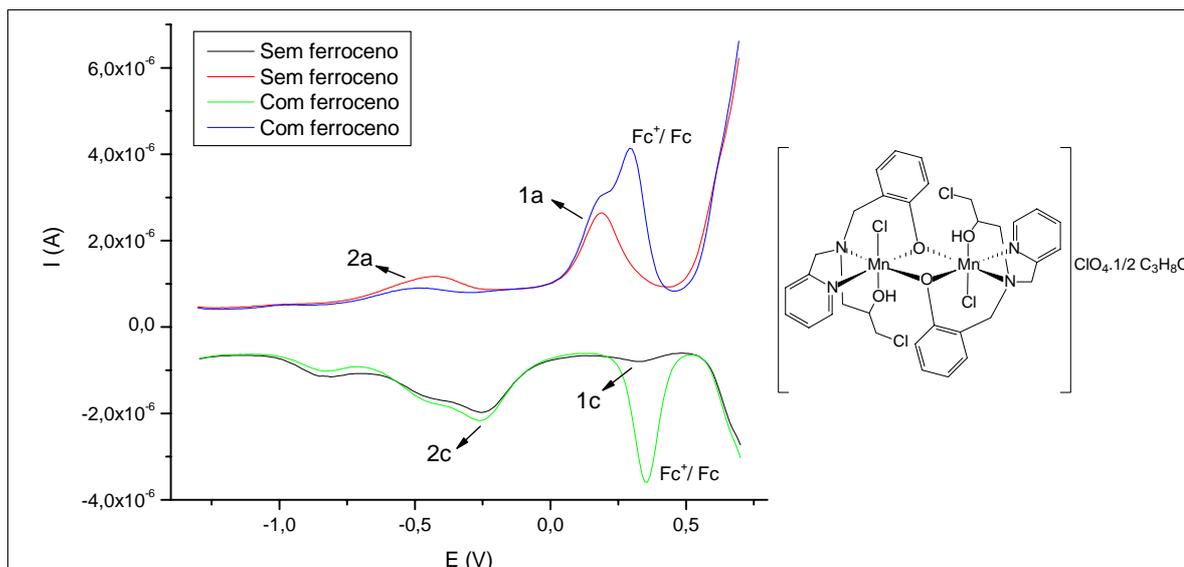


Figura 84. Voltamograma diferencial de pulso em DMF para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**)

Na Figura 85 é mostrado o voltamograma cíclico do complexo $[\text{Cu}(\text{HL}6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**), o qual apresenta apenas um processo redox na faixa de 0,8 a -0,6 V, caracterizado como um processo quase reversível em $-0,177$ V ($\Delta E_p = 0,192$ V; $\Delta E_{p_{\text{Fc}}} = 0,150$ V) atribuído ao par redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. Os dados obtidos confirmam a presença de um complexo mononuclear.

Outros processos irreversíveis foram observados em potenciais mais negativos, sendo atribuídos à processos de adsorção na superfície do eletrodo (HORN et al, 2005).

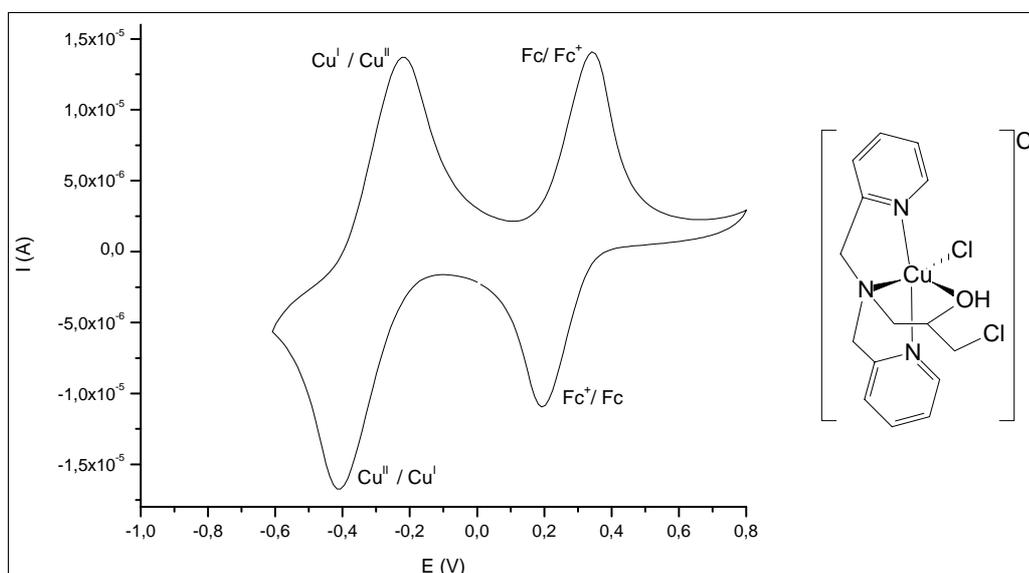


Figura 85. Voltamograma cíclico em DMF para o complexo $[\text{Cu}(\text{HL}6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**), sendo ferroceno (Fc) o padrão interno

Na Figura 86a é apresentado o voltamograma cíclico do composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**). É possível observar um processo irreversível de redução em $-0,202\text{ V}$ ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) e um processo irreversível de oxidação em $0,385\text{ V}$ ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$). Pode-se propor que a irreversibilidade destes processos esteja relacionada com a mudança do ambiente de coordenação do centro metálico. Assim, um ambiente contendo átomos mais eficazes na doação de elétrons para o centro de cobre estaria ligado ao íon Cu^{II} . Por outro lado, ligantes menos eficazes na doação de elétrons para o cobre estariam ligados ao Cu^{I} , resultando em um potencial de oxidação muito mais positivo.

Curiosamente, a voltametria diferencial de pulso (Figura 86b) apresentou um resultado diferente da voltametria cíclica. Na voltametria diferencial de pulso a redução e a oxidação ocorrem em potenciais similares, tendo uma característica típica de um processo reversível ($\Delta E_p = -0,046\text{ V}$; $\Delta E_{p_{\text{FC}}} = -0,016\text{ V}$) em $-0,431\text{ V}$.

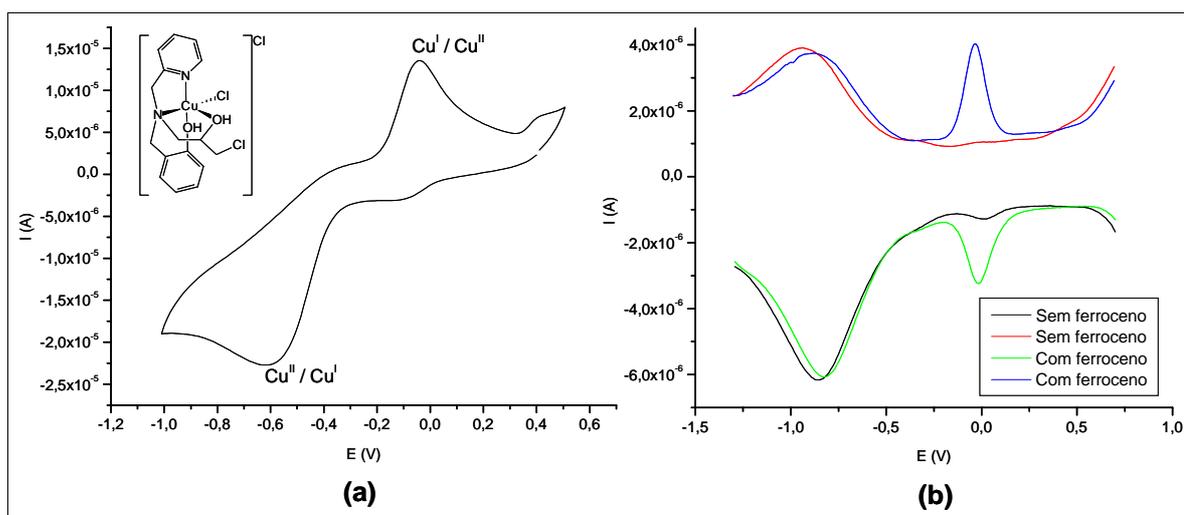


Figura 86. (a) Voltamograma cíclico e (b) diferencial de pulso em acetonitrila para o complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**)

O valor de $E_{1/2}$ ($-0,431\text{ V}$) em **8** revela que o ligante $\text{H}_2\text{L8}$ estabiliza a forma Cu^{II} melhor que o ligante HL6 no complexo **7**. No caso deste último, o valor do potencial redox ($-0,177\text{ V}$) indica que a espécie Cu^{I} pode ser estabilizada sob condições adequadas.

Analisando as propostas de estruturas para os complexos **7** e **8**, verifica-se que a diferença entre estes está na presença de um oxigênio fenólico coordenado ao centro de cobre em **8**, enquanto em **7** há duas piridinas coordenadas ao cobre.

Ligantes ricos em nitrogênio, como o caso do ligante HL6 em **7**, segundo Mukhopadhyay e colaboradores (2004), são particularmente adequados para estabilização de íons metálicos de baixo estado de oxidação. Isto explica o fato de o potencial redox em **8** ser menor do que em **7**.

4.2.7. Espectroscopia Mössbauer

Na série dos compostos de ferro aqui apresentados, os espectros se caracterizam por apresentarem apenas um dubleto assimétrico, com linhas largas. Os parâmetros Mössbauer obtidos para os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{C}\ell)_4]$ (**1**), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{C}\ell)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), são apresentados na Tabela 46. Observa-se o aumento no valor do deslocamento isomérico (δ) na seguinte ordem $3 < 1 = 2 < 4$. Verifica-se que nesta mesma ordem ocorre o aumento do caráter doador de elétrons dos ligantes e conseqüentemente ocorre a diminuição da acidez de Lewis dos centros de ferro.

Tabela 46. Resultados obtidos pela Espectroscopia Mössbauer

| Complexo | δ (mm/s) | ΔE_q (mm/s) |
|---|-----------------|---------------------|
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{C}\ell)_4]$ (1) | 0,33 | 0,96 |
| $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{C}\ell)_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (2) | 0,33 | 0,69 |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{NO}_3$ (3) | 0,28 | 0,69 |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{C}\ell)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) | 0,38 | 0,98 |

No caso do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{C}\ell)_4]$ (**1**) (Figura 87), os parâmetros Mössbauer de deslocamento isomérico ($\delta = 0,33$ mm/s) e desdobramento quadrupolar ($\Delta E_q = 0,96$ mm/s) concordam com a presença de Fe^{III} spin alto.

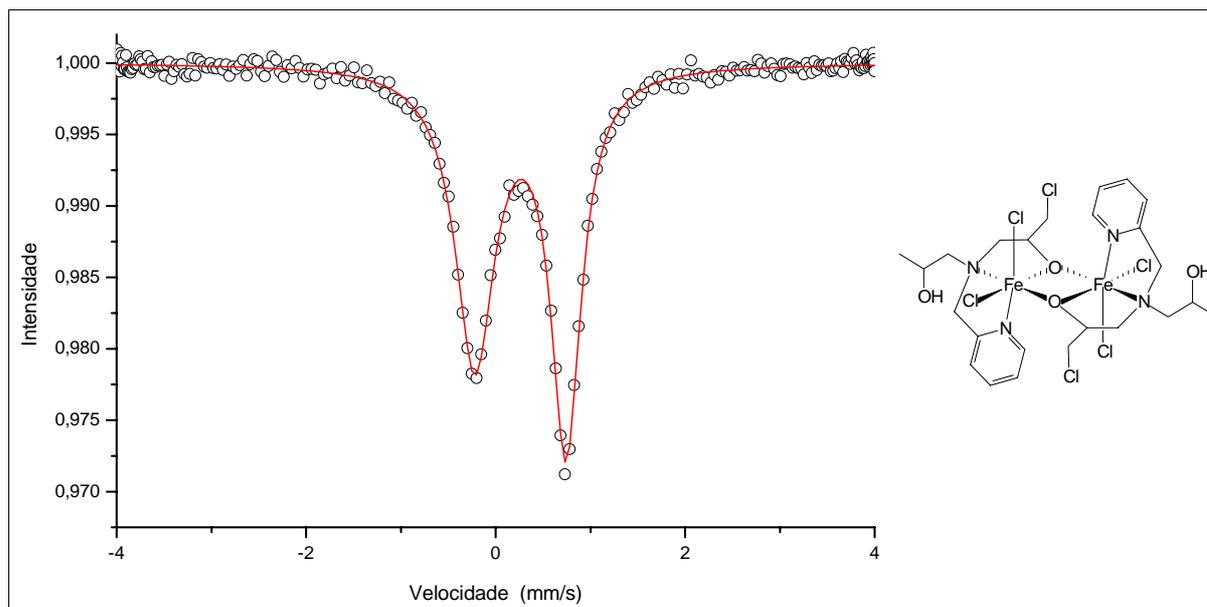


Figura 87. Espectros Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**) a 298 K

O espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) (Figura 88) é similar ao do complexo **1**, apresentando apenas um dubleto com linhas alargadas. Os parâmetros Mössbauer de deslocamento isomérico (δ) igual a 0,33 mm/s e desdobramento quadrupolar (ΔE_q) igual a 0,69 mm/s, também revelam a presença de Fe^{III} spin alto (GREENWOOD e GIBB, 1971). Embora **1** e **2** apresentem ligantes semelhantes e o mesmo valor de δ observa-se uma diferença nos valores de ΔE_q para estes complexos. Os centros de Fe^{III} spin alto mostram que ΔE_q depende tanto da simetria local quanto do ambiente eletrônico que este se encontra (CARVALHO et al, 2006). Tendo em vista a grande semelhança entre os ligantes em ambos complexos, a atuação de efeitos de variação no ambiente eletrônico pode ser descartada, mostrando que ΔE_q está dependente da simetria local do centro de Fe^{III} . Assim o maior valor de ΔE_q em **1** pode indicar que esse composto encontra-se com uma geometria octaédrica mais distorcida do que no complexo **2**.

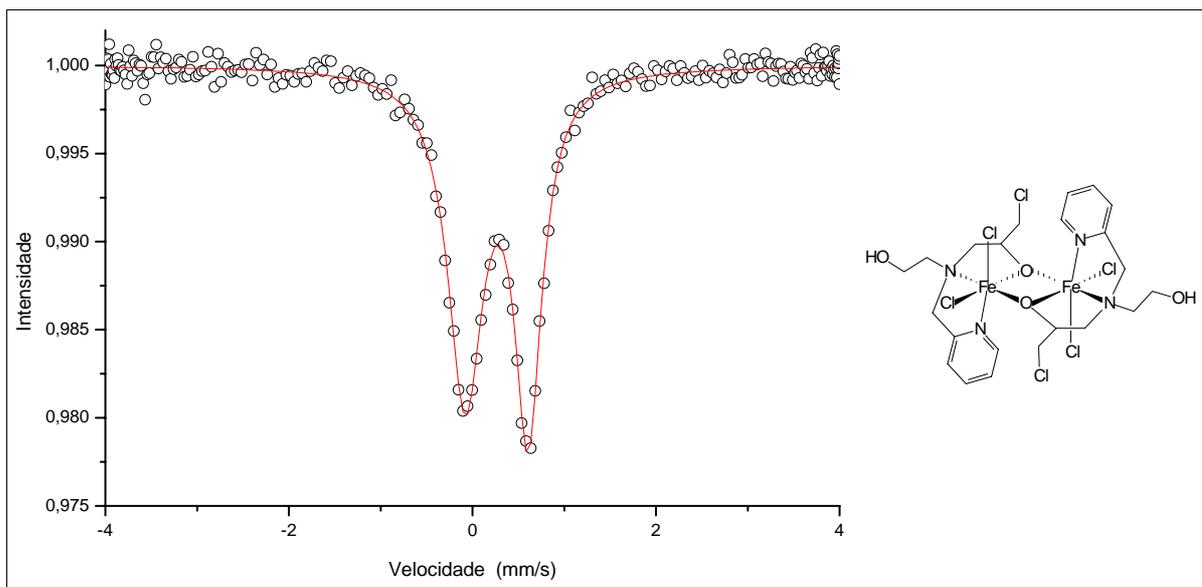


Figura 88. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL4})_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) a 297 K

O espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**) (Figura 89) também apresenta apenas um único dubleto com parâmetros de Fe^{III} spin alto ($\delta = 0,28 \text{ mm/s}$; $\Delta E_{\text{q}} = 0,69 \text{ mm/s}$ a 298 K). De modo análogo aos complexos **1** e **2**, o dubleto presente no espectro de **3** também é assimétrico e possui linhas largas.

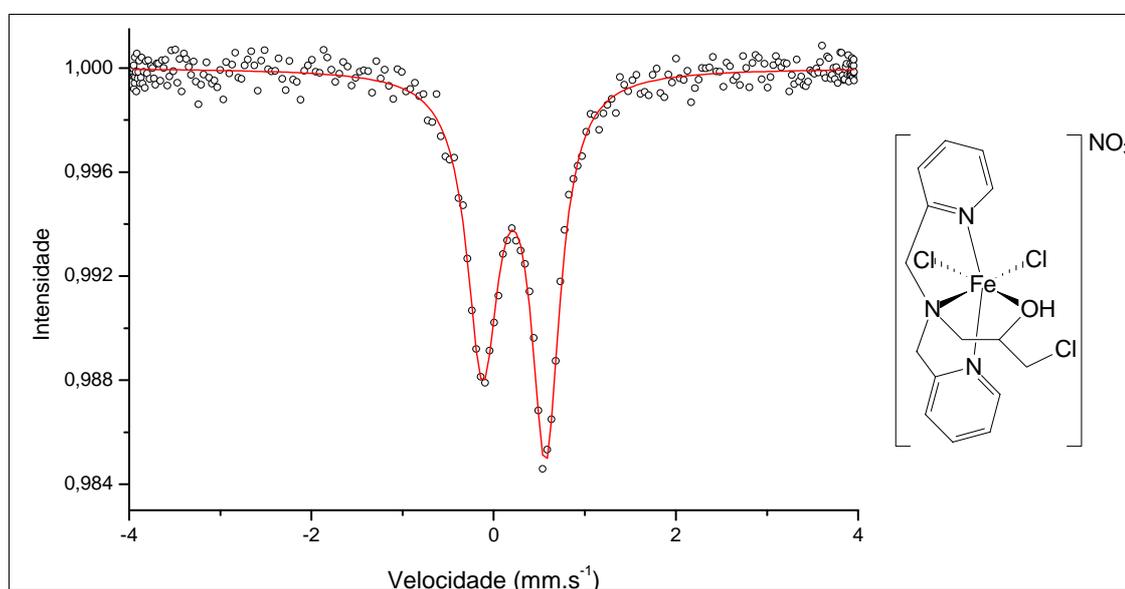


Figura 89. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**) a 298 K

O espectro Mössbauer obtido para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) apresentado na Figura 90, também apresenta um dubleto assimétrico com linhas largas e seus parâmetros Mössbauer são característicos de complexos de Fe^{III} spin

alto ($\delta = 0,38$ mm/s; $\Delta E_q = 0,98$ mm/s). Uma comparação dos dados de desdobramento quadrupolar de **3** e **4** (0,69 mm/s e 0,98 mm/s, respectivamente), mostram o efeito da presença do fenolato no complexo **4**. Um maior valor de ΔE_q para **4**, pode ser atribuído à transferência de carga fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, a qual causa alterações apreciáveis no ambiente eletrônico do núcleo de Fe^{III} .

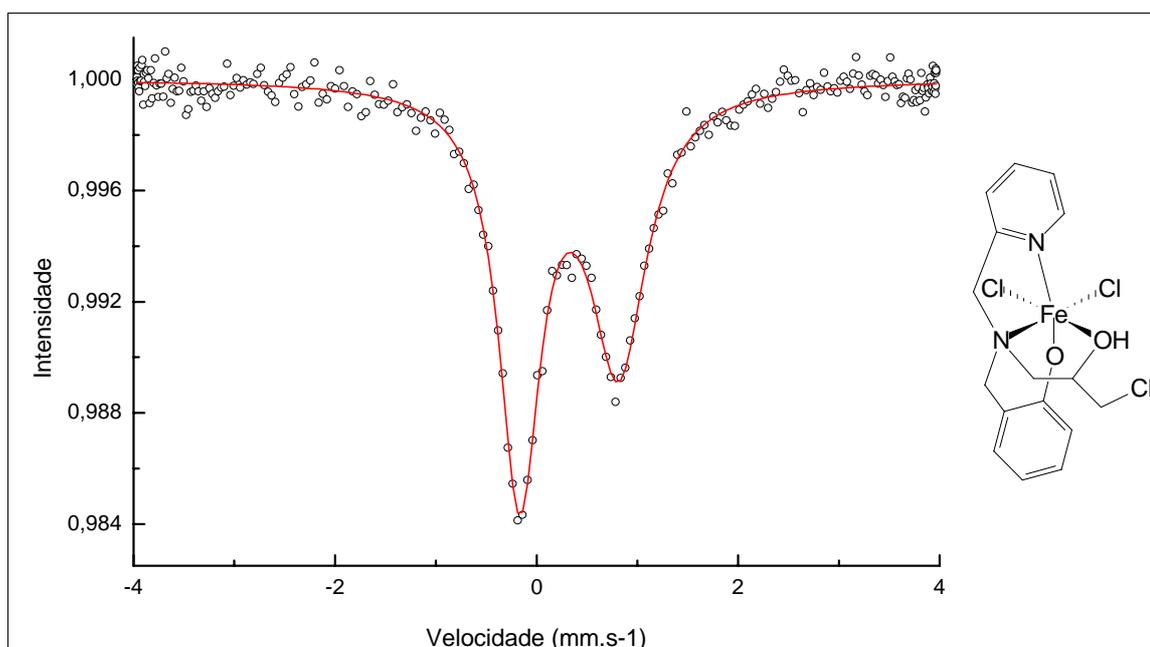


Figura 90. Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL8})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) a 298 K

5. REATIVIDADE

Os oito complexos isolados, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2]$ (**5**), $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HL}6)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}8)(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**) sintetizados com os ligantes tripodais tetradentados ($\text{H}_2\text{L}2$, $\text{H}_2\text{L}4$, $\text{HL}6$ e $\text{H}_2\text{L}8$), foram estudados como modelos para as catecóis dioxigenases e catecóis oxidases.

Os estudos da reatividade dos complexos frente ao substrato 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5- H_2DBC) foram realizados sob condições aeróbicas, na presença de base (triethylamina – Et_3N), e monitorados por espectroscopia eletrônica.

A escolha do 3,5- H_2DBC como substrato modelo é devido à alta estabilidade dos produtos de oxidação e a rápida reação dos complexos contendo catecol com o oxigênio molecular (PALANIANDAVAR e MAYILMURUGAN, 2007).

Observando-se o espectro eletrônico para a reatividade dos complexos, foi possível analisar, através do aparecimento de bandas características, que tipo de interação ocorreu entre o 3,5- H_2DBC e os referidos complexos.

5.1. ATIVIDADE DE CATECOL DIOXIGENASE

As leituras nos experimentos para os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}4)_2(\text{Cl})_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}6)(\text{Cl})_2] \cdot \text{NO}_3$ (**3**) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}8)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), foram realizadas a cada 10 minutos, obtendo-se os espectros apresentados nas Figuras 91 a 94.

Nos espectros eletrônicos dos complexos **1–4** é possível observar o aparecimento de duas bandas intensas na região do visível (456–493 nm e 686–771 nm), que são características de transição de transferência de carga (TCLM) catecolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ (FUNABIKI et al, 1986; COX e QUE, 1988; JANG, et al, 1991; PASCALY et al, 2001) . Este perfil de espectro indica que o substrato se ligou ao

centro de ferro de forma bidentada (WANG et al, 2007) e que as transições de TCLM envolvem diferentes orbitais ligantes do catecolato (PALANIANDAVAR e MAYILMURUGAN, 2007).

A Figura 91 apresenta o espectro eletrônico obtido para o complexo **1**, no qual se observa que a adição da base Et_3N aumenta a intensidade das duas transições devido à desprotonação do 3,5- H_2DBC e conseqüente ligação deste com o centro metálico (PALANIANDAVAR e MAYILMURUGAN, 2007), como pode ser observado nos espectros 2 e 3 da Figura 91. A diminuição da intensidade destas bandas com o passar do tempo, indica que a clivagem do substrato está ocorrendo (VELUSAMY et al, 2005).

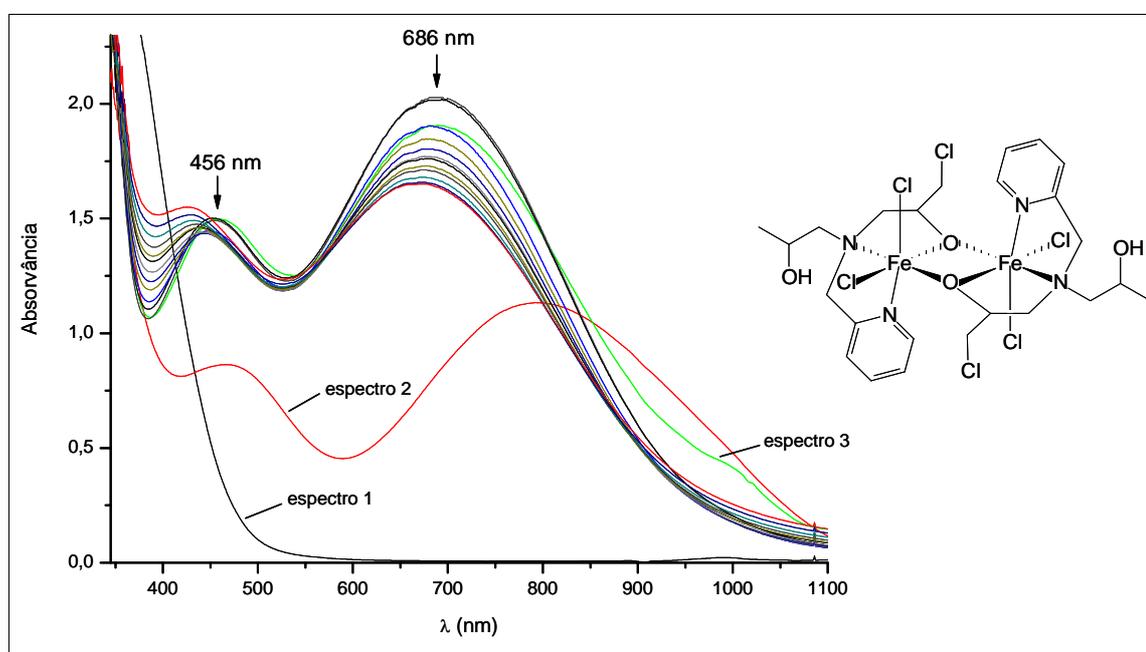


Figura 91. Progresso da reação de **1** com o 3,5- H_2DBC em DMSO na presença de O_2 e Et_3N . Espectro 1: somente complexo **1**. Espectro 2: complexo **1** + H_2DBC . Espectro 3: complexo **1** + H_2DBC + Et_3N . Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos

O espectro eletrônico do complexo **2** (Figura 92) mostra, assim como observado para **1**, duas bandas de TCLM, indicando que o substrato 3,5- H_2DBC se liga a **2** de forma bidentada (WANG et al, 2007). Estas bandas têm suas intensidades diminuídas com o tempo, mostrando que **2** é hábil em catalisar a clivagem do 3,5- H_2DBC .

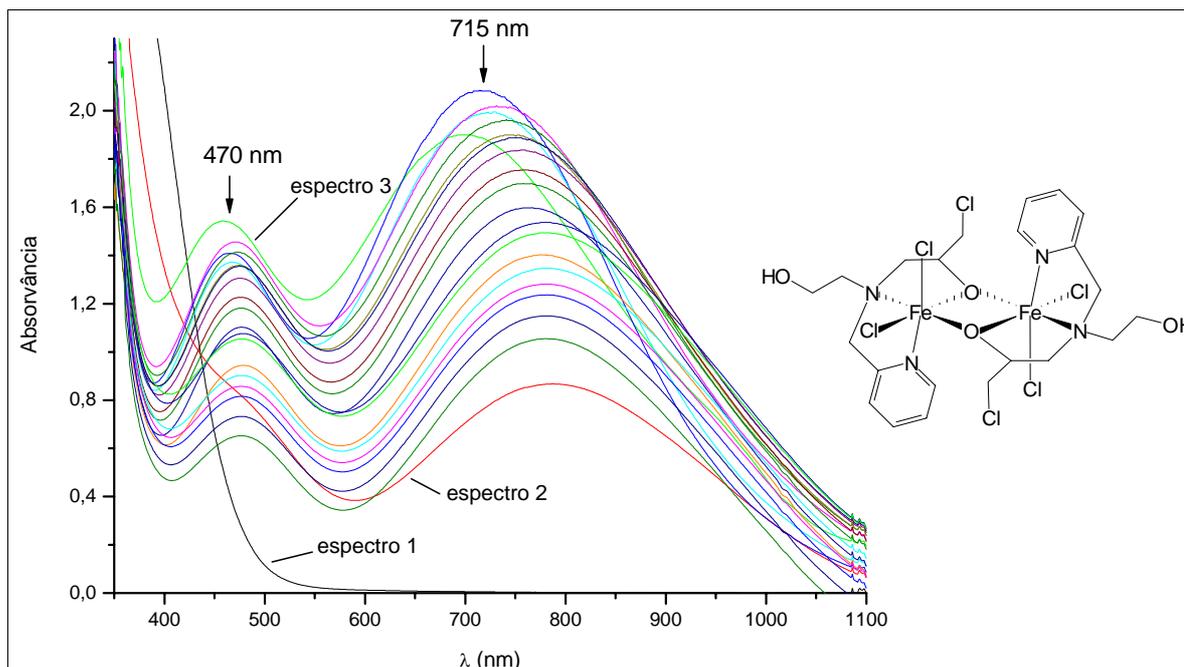


Figura 92. Progresso da reação de **2** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **2**. Espectro 2: complexo **2** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **2** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos

O complexo **3**, após adição do substrato (3,5-H₂DBC) e da base (Et₃N), mostra duas bandas de TCLM em 493 e 771 nm (Figura 93), as quais, com o passar do tempo, têm suas intensidades diminuídas, indicando a clivagem do 3,5-H₂DBC.

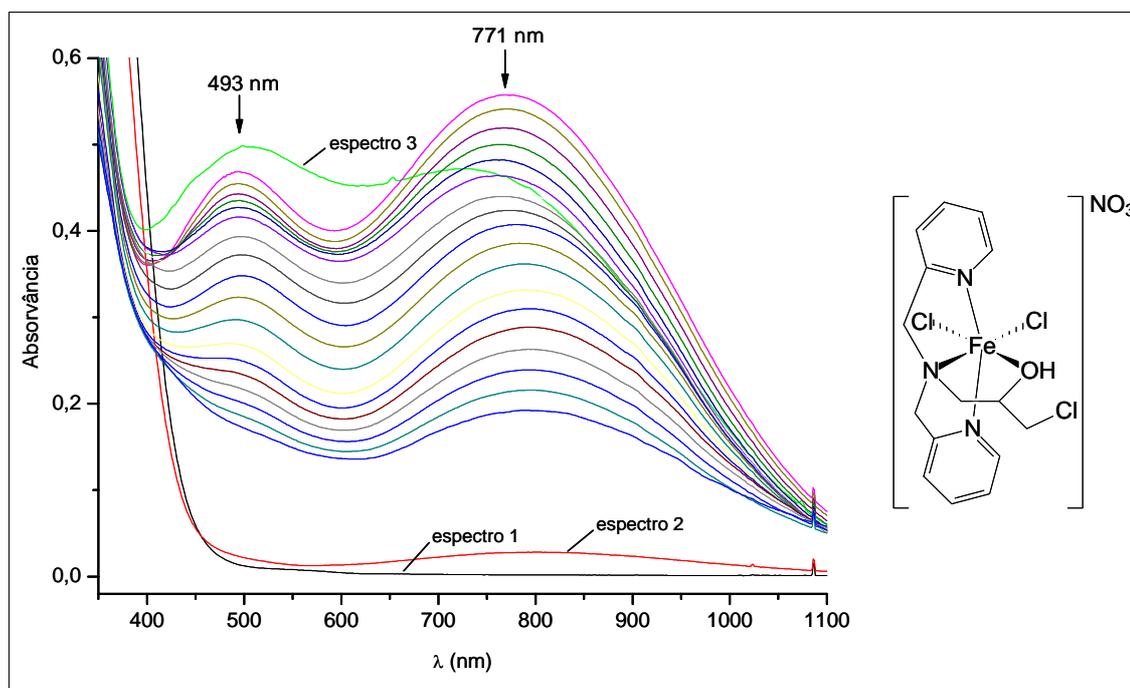


Figura 93. Progresso da reação de **3** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **3**. Espectro 2: complexo **3** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **3** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos

Assim como os complexos anteriores, **4** também apresenta duas bandas de absorção (460 e 715 nm), as quais desaparecem com o tempo, como mostrado na Figura 94.

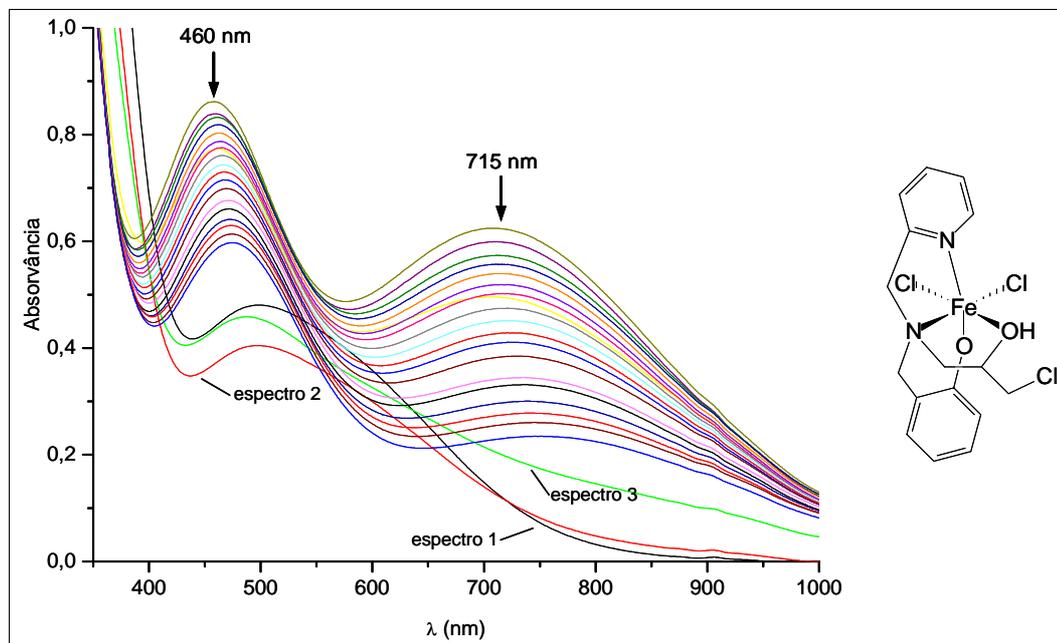


Figura 94. Progresso da reação de **4** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **4**. Espectro 2: complexo **4** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **4** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 10 minutos

Na Tabela 47 são apresentados os dados obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos complexos **1–4**.

Tabela 47. Bandas de absorções no visível dos complexos **1–4**, em nm

| Complexo | Banda 1 | Banda 2 |
|--|---------|---------|
| [Fe ^{III} (HL2) ₂ (Cl) ₄] (1) | 456 | 686 |
| [Fe ^{III} (HL4) ₂ (Cl) ₄].½CH ₃ OH (2) | 470 | 715 |
| [Fe ^{III} (HL6)(Cl) ₂].NO ₃ (3) | 493 | 771 |
| [Fe ^{III} (HL8)(Cl) ₂].H ₂ O (4) | 460 | 715 |

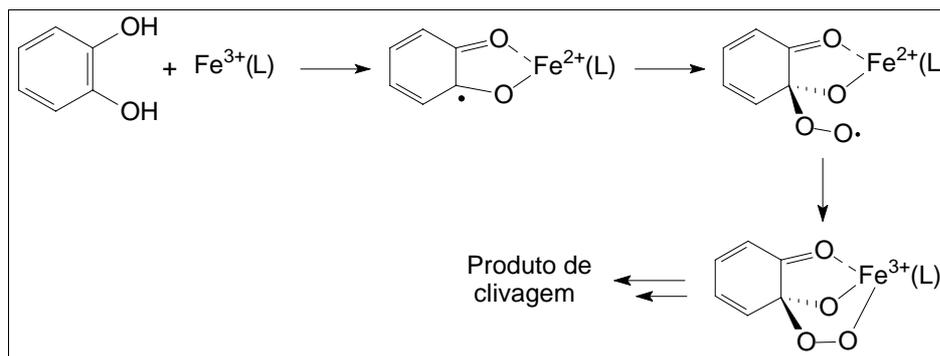
Como observado anteriormente por Cox e Que (1988) e Wang e colaboradores (2007) a posição das duas bandas de transição de TCLM nos complexos ferro-catecolato é dependente da natureza dos ligantes.

Com o aumento do caráter ácido do centro de ferro(III) as bandas de transição de TCLM são deslocadas para menores energias (maiores comprimentos de onda) (PASCALY et al, 2001; WANG et al, 2007). Assim, à medida que os ligantes tripodais se tornam mais nitrogenados, o centro de ferro(III) se torna mais ácido, deslocando as bandas para maiores comprimentos de onda, diminuindo a diferença de energia entre os orbitais do ligante e do metal (COX e QUE, 1988).

Observando-se os valores dos comprimentos de onda obtidos para os quatro complexos de ferro(III) (Tabela 47), verifica-se que **3** apresenta as bandas de absorção em comprimentos de onda maiores, condizente com a presença do ligante HL6, resultando em uma coordenação $N_3OC\ell_2$. Assim, pelas bandas de absorção, pode-se inferir que o complexo **3** possui o centro de ferro(III) mais ácido dentre os quatro, o que é condizente com os resultados observados nos estudos eletroquímicos.

Os complexos **1**, **2** e **4**, apresentam esferas de coordenação diferentes de **3** e similares entre si, $N_2O_2C\ell_2$. Como os grupos oxigênio e cloro são bons doadores de elétrons é de se esperar que a presença destes torne o centro de ferro(III) menos ácido resultando no deslocamento das bandas de transição de TCLM para menores comprimentos de onda, como observado na Tabela 47 (COX e QUE, 1988).

Segundo relatado em vários trabalhos (PALANIANDAVAR e MAYILMURUGAN, 2007) há uma clara relação entre a reatividade dos complexos ferro-catecolato e a acidez do centro de ferro(III). De acordo com o mecanismo proposto para as intradiol catecóis dioxigenases (ICD), representado de forma simplificada no Esquema 9, o ataque do oxigênio molecular ocorre na molécula do substrato, o qual após se ligar ao centro de ferro(III), perde seus dois prótons e se torna suscetível a este ataque, formando um intermediário peróxido que, posteriormente, forma o produto de clivagem. Este mecanismo de ativação do substrato implica que a eficiência no processo de clivagem deve crescer com o aumento da acidez do centro de ferro.



Esquema 9. Representação simplificada da ativação do substrato e formação do produto de clivagem através de um mecanismo intradiol

Com intuito de caracterizar os produtos de clivagem formados após reação dos quatro complexos de ferro com o 3,5- H_2DBC , estes foram isolados por extração, tratados com diazometano e posteriormente identificados e caracterizados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

Os cromatogramas obtidos para os produtos das reações de clivagem são mostrados na Figura 95. Os cromatogramas dos produtos isolados nas reações usando os compostos **2** e **3** como catalisadores apresentam um dos sinais em maior proporção com relações aos demais, próximos a 6,5 e 7,0 minutos, respectivamente. Todos os cromatogramas apresentam em comum estes sinais, entretanto, os cromatogramas dos produtos isolados nas reações usando os compostos **1** e **4** diferem por não possuírem um sinal diferencial em maior proporção com relação aos demais sinais dos respectivos cromatogramas.

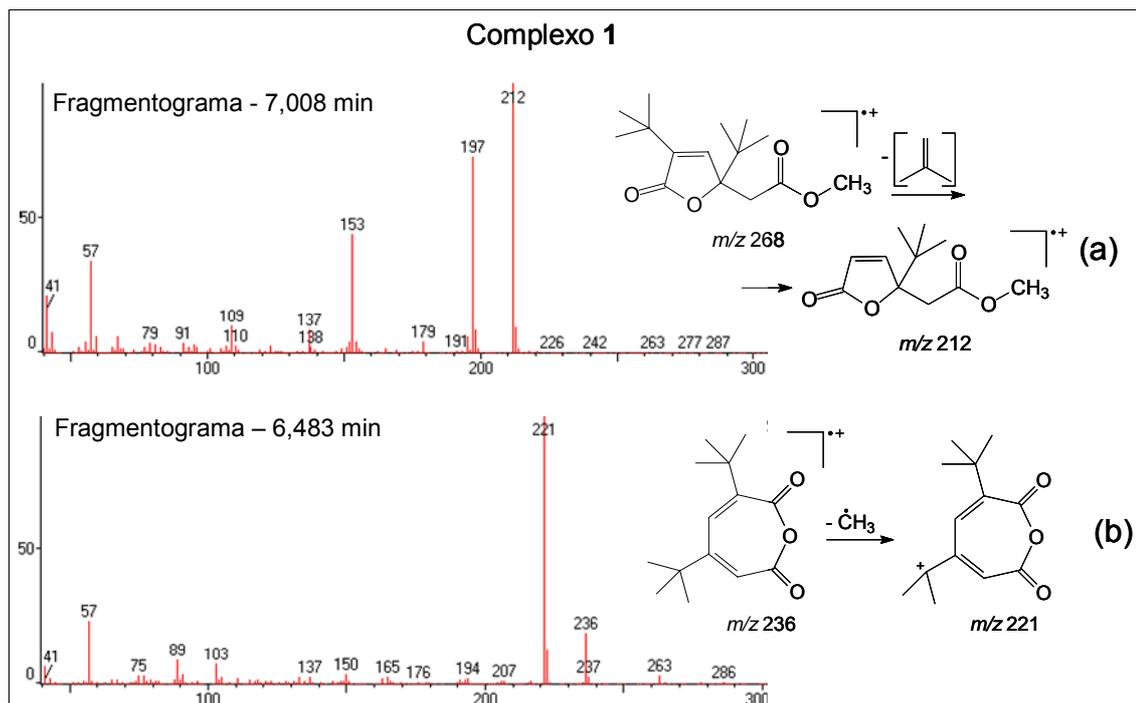


Figura 96. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 1 em tempo de retenção (a) 7,008 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,483 minutos (PASCALY et al, 2001)

Na Figura 97 são apresentados os espectros de massas obtidos para a reação do complexo 2 com o 3,5-H₂DBC, assim como as propostas de produtos de clivagem formados.

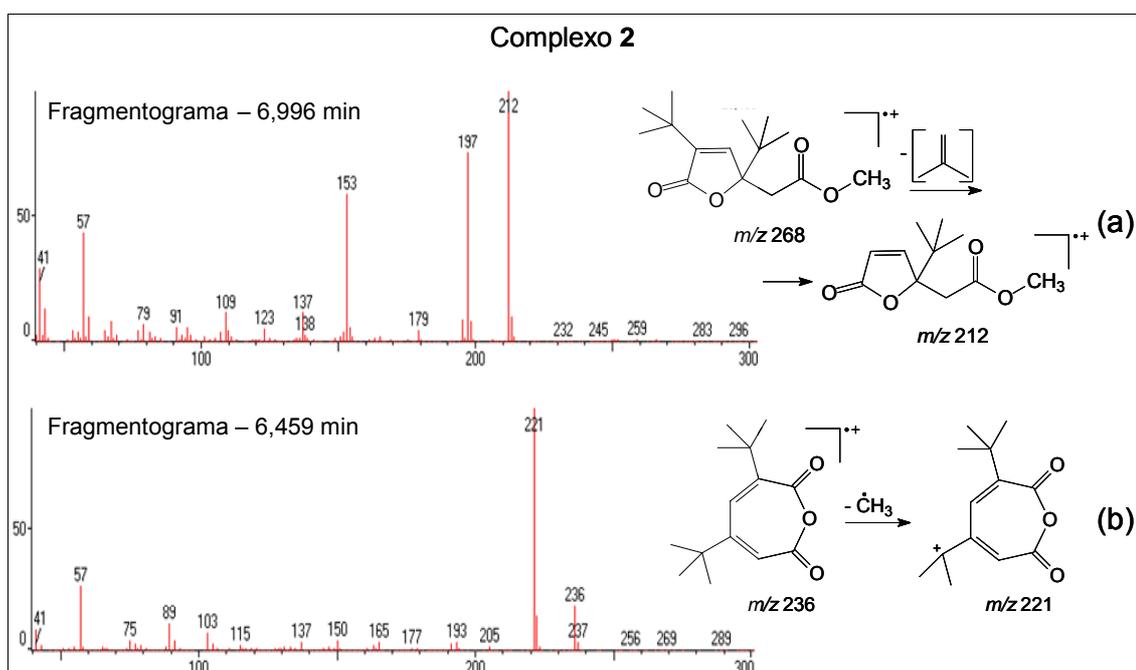


Figura 97. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 2 em tempo de retenção (a) 6,996 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,459 minutos (PASCALY et al, 2001)

Na Figura 98 são apresentados os espectros de massas obtidos para a reação do complexo **3** com o 3,5-H₂DBC, assim como as propostas de produtos de clivagem formados.

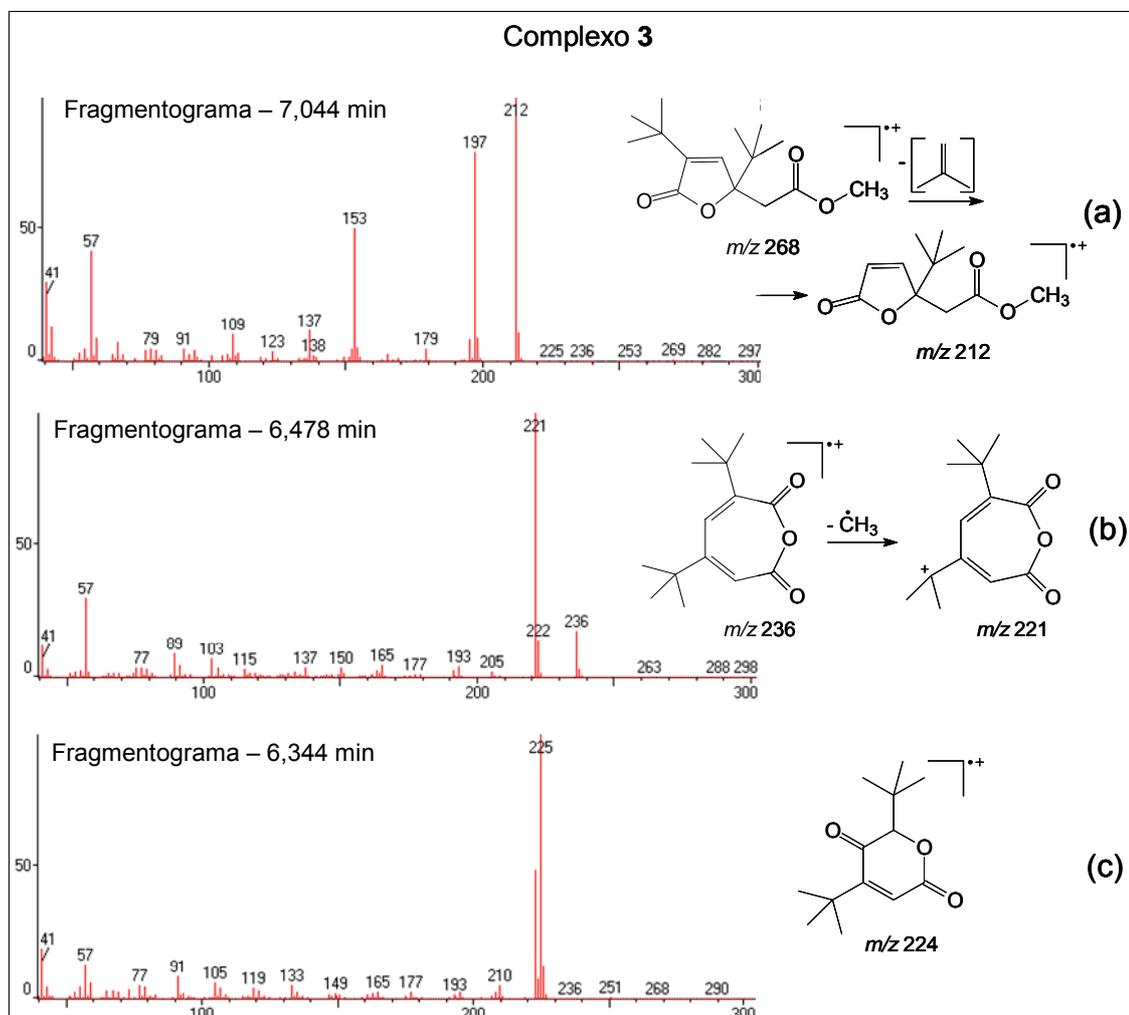


Figura 98. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo **3** em tempo de retenção (a) 7,044 minutos (WANG et al, 2007); (b) 6,478 minutos (PASCALY et al, 2001) e 6,344 minutos (VELUSAMY et al, 2005)

Assim como para os complexos **1-3** foi possível propor para o complexo **4** os produtos obtidos da clivagem do 3,5-di-*tert*-butilcatecol com base em dados da literatura e pela análise do espectro de massas. Na Figura 99 são mostrados os espectros de massas e as respectivas propostas.

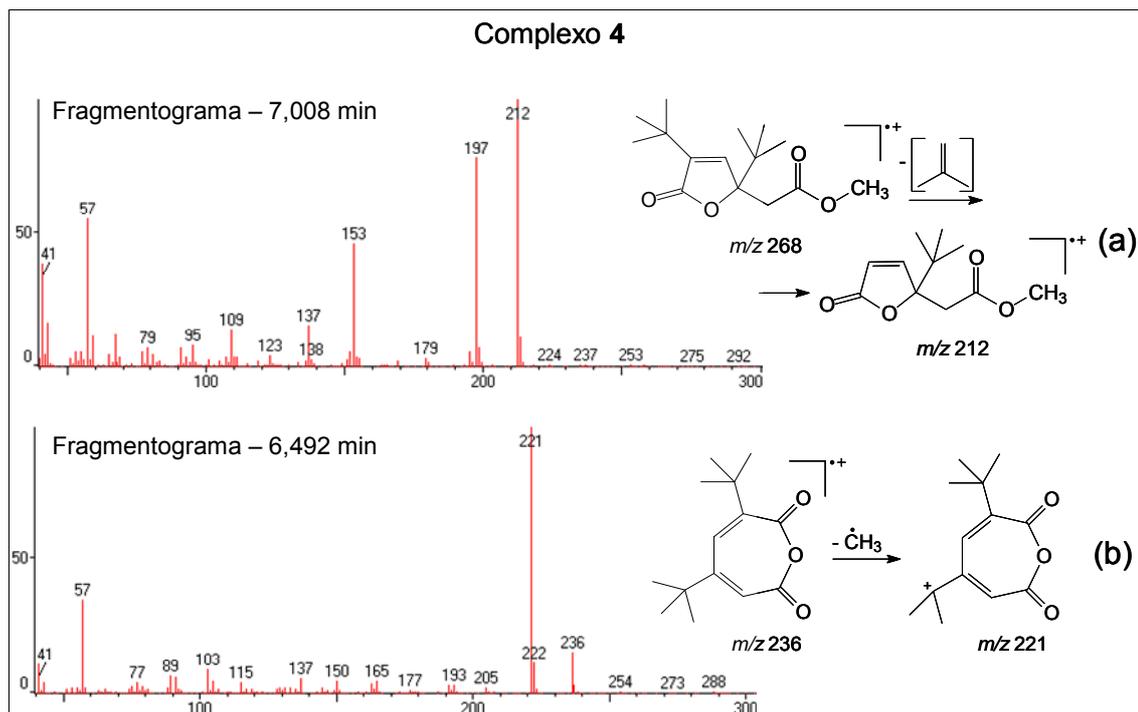


Figura 99. Espectros de massas e propostas de estrutura para reação do complexo 4 em tempo de retenção (a) 7,008 minutos (WANG et al, 2007) e (b) 6,492 minutos (PASCALY et al, 2001)

Através dos cromatogramas foi possível verificar, a partir das áreas dos picos, a proporção entre as espécies formadas. Assim a Tabela 48 apresenta as áreas dos picos (em %) referentes a cada tempo de retenção para cada complexo.

Tabela 48. Porcentagem relativa (área) dos sinais obtidos nos cromatogramas das reações dos complexos 1-4

| Tempo de retenção (minutos) | Porcentagem relativa | | | |
|-----------------------------|----------------------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 4,567 | - | - | - | 20,6 |
| 5,883 | 10,1 | - | - | - |
| 6,175 | 34,5 | - | - | - |
| 6,344 | - | - | 8,3 | - |
| 6,459 - 6,492 | 9,8 | 74,8 | 6,6 | 37,1 |
| 6,517 | 14,6 | - | - | - |
| 6,770 | - | - | 8,7 | - |
| 6,996 - 7,044 | 31,1 | 25,2 | 76,5 | 42,23 |

Como o cromatograma da reação do complexo **3** com o 3,5-H₂DBC revelou que este complexo é o que apresenta a maior seletividade dentre os quatro complexos de ferro estudados (76,5 % para o sinal em 7,044 min), o produto desta reação também foi caracterizado por RMN ¹H e de ¹³C APT

O espectro de RMN ¹H obtido é apresentado na Figura 100. Neste é possível observar dois simpletos localizados em 6,97 e 3,59 ppm, os quais são referentes aos hidrogênios do carbono do anel (4) e da metila (11), respectivamente. Em 2,95 e 2,80 ppm são observados dois dupletos relativos aos hidrogênios do metileno (9). A formação destes dupletos indica que o composto em questão apresenta uma estrutura rígida, tornando possível a diferenciação dos hidrogênios metilênicos. Os simpletos vistos em 1,24 e 0,98 ppm são devidos aos 18 hidrogênios metílicos dos grupos *terc*-butil. Os dados apresentados condizem com a estrutura proposta para o produto **A** mostrado na Figura 100.

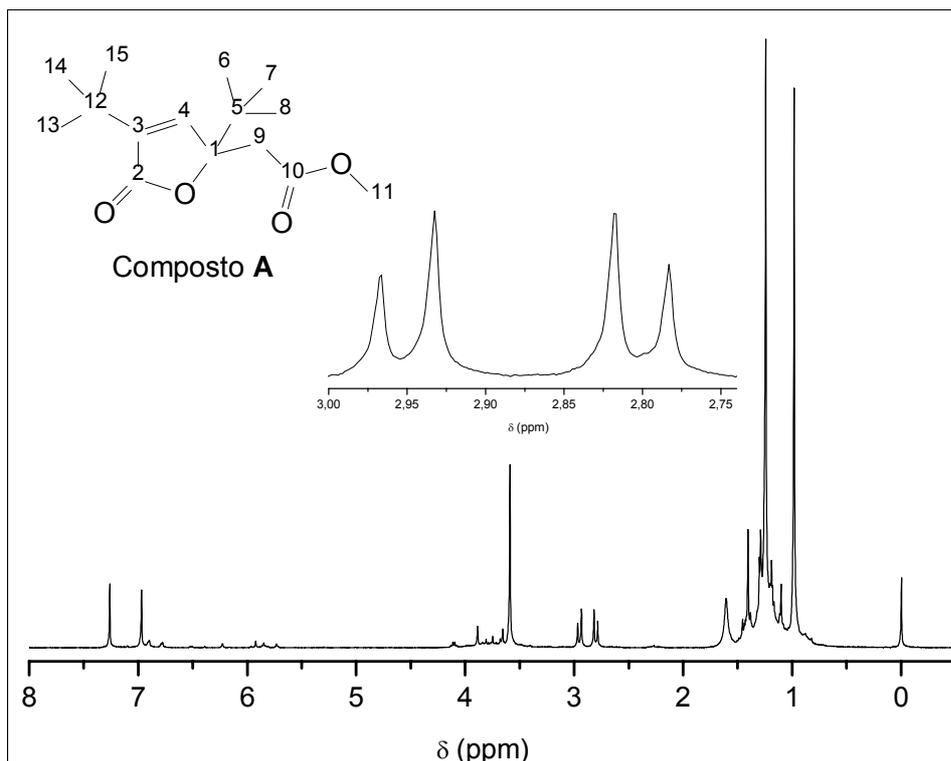


Figura 100. Espectro de RMN ^1H obtido após reação de **3** com o 3,5- H_2DBC em CDCl_3

A Tabela 49 apresenta os dados obtidos a partir da análise do espectro de RMN ^1H com suas respectivas atribuições.

Tabela 49. Dados de RMN ^1H do produto **A**

| $\delta_{\text{observado}}$ (ppm) | Multiplicidade observada | $J_{\text{observado}}$ (Hz) | Número de hidrogênios | Atribuição |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| 7,26 | Simpleto | – | 1 | CDCl_3 |
| 6,97 | Simpleto | – | 1 | 4 |
| 3,59 | Simpleto | – | 3 | 11 |
| 2,95 | Dupleto | $J_{9-9'} = 13,5$ | 1 | 9 |
| 2,80 | Dupleto | $J_{9'-9} = 14,0$ | 1 | 9' |
| 1,24 | Simpleto | – | 18 | 13, 14, 15 |
| 0,98 | Simpleto | – | 18 | 6, 7, 8 |

O espectro de RMN ^{13}C APT obtido é apresentado na Figura 101. Neste é possível observar na região de 169,90 – 88,57 ppm quatro sinais relativos aos carbonos do anel da furanona (2, 4, 3 e 1, respectivamente). O sinal da metila 11 é visto em 51,91 ppm com intensidade positiva, já que se trata de um carbono primário. Em 38,12, 31,65 e 29,78 ppm com intensidades negativas estão presentes os sinais do metileno (9) e dos carbonos quaternários dos grupos *terc*-butil (5 e 12), respectivamente. Os sinais das seis metilas dos grupos *terc*-butil são vistos em 28,18 e 25,40 ppm.

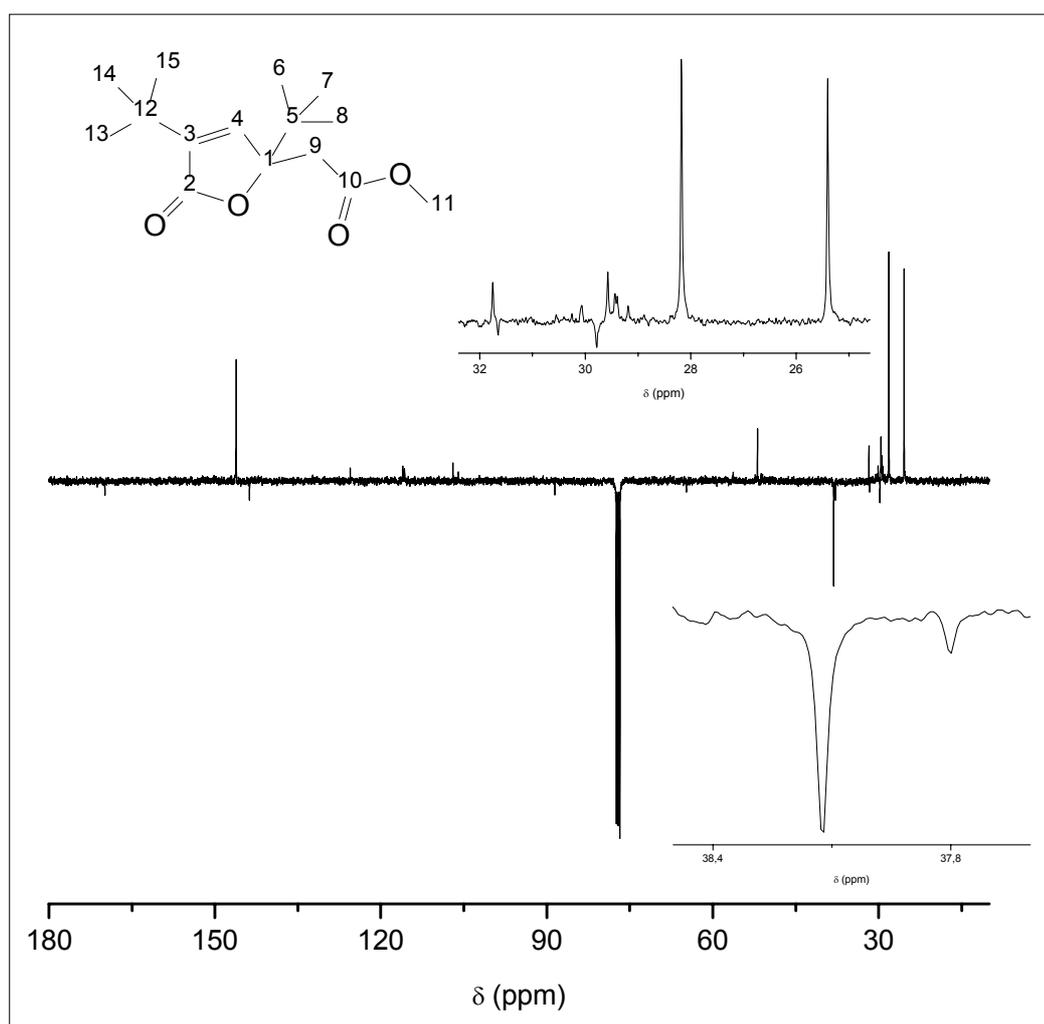


Figura 101. Espectro de RMN ^{13}C APT obtido após reação de **3** com o 3,5- H_2DBC em CDCl_3

As atribuições para os dados de deslocamento químico apresentados no espectro de RMN de ^{13}C do produto **A** são mostradas na Tabela 50.

Tabela 50. Dados de RMN ^{13}C do produto **A**

| $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição | $\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$ | Atribuição |
|---|--------------------|---|------------|
| 169,90 | 2 | 38,12 | 9 |
| 146,16 | 4 | 31,65 | 5 |
| 143,75 | 3 | 29,78 | 12 |
| 88,57 | 1 | 28,18 | 13, 14, 15 |
| 77,00 | $\text{CDC}\ell_3$ | 25,40 | 6, 7, 8 |
| 51,91 | 11 | | |

Verifica-se que as análises de RMN confirmam a estrutura porposta pela CG-EM para o sinal observado em 7,044 min na reação do 3,5- H_2DBC com o complexo **3**. Como este mesmo sinal foi observado em todos os outros compostos, é possível inferir que trata-se do mesmo produto e que portanto, uma mecanismo de clivagem oxidativa comum deve estar ocorrendo, sendo que os produtos de clivagem obtidos após reação dos complexos de ferro com o 3,5- H_2DBC na presença de base e sob atmosfera de oxigênio (a furanona: metil-2-(2,4-di-*terc*-butil-5-oxo-2,5-diidrofurano-2-il)acetato e o anidrido mucônico: 3,5-di-*terc*-butil-1-oxaciclohepta-3,5-dieno-2,7-diona) revelam que um mecanismo de clivagem intradiol esta ocorrendo.

As reações dos complexos de ferro **1–4** com o 3,5- H_2DBC , segundo os dados de caracterização por espectroscopia de massas, formaram o composto **A**, apresentado na Figura 102a. Este composto corresponde ao composto **B** (Figura 102b) metilado, já que o produto isolado das reações dos complexos foi metilado com o intuito de formar um composto cromatografável. Assim, o composto **B** é o produto de clivagem do 3,5-di-*terc*-butilcatecol.

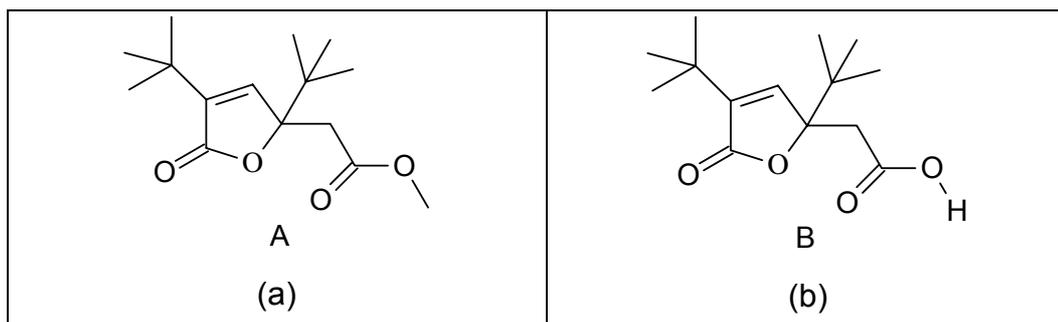


Figura 102. Estrutura do produto (a) metilado **A** e (b) de clivagem intradiol **B**

A partir do espectro de massas obtido para o produto **A**, foi possível propor um esquema da sua fragmentação, o qual é mostrado na Figura 103.

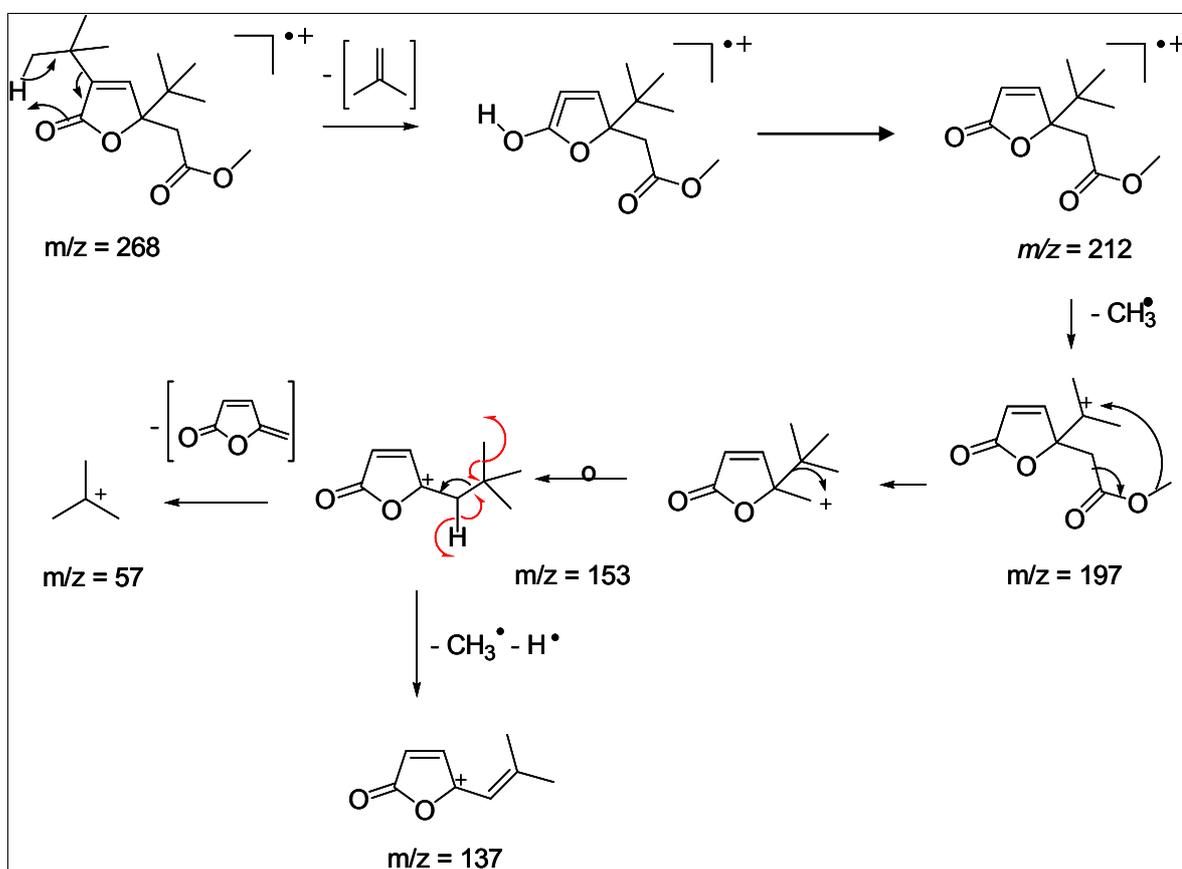


Figura 103. Proposta de fragmentação do composto **A**

A proposta de fragmentação mostrada apresenta os principais sinais observados no espectro de massas do composto **A** (Figura 98a), dando suporte à proposta de estrutura feita para o mesmo.

5.2. ATIVIDADE DE CATECOL OXIDASE

Quando o complexo é capaz de promover a oxidação do catecol a sua respectiva quinona e assim mimetizar a atividade das catecóis oxidases, é possível observar no espectro eletrônico o surgimento de uma banda intensa na região de 400 nm, característica da formação da *o*-quinona (THAN et al, 1999; PANJA et al, 2005; FERNANDES et al, 2001). Esta banda pode ser observada na reação dos complexos $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (**5**) e $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (**8**), com o 3,5- H_2DBC e são resumidas na Tabela 51.

Tabela 51. Bandas de absorções no visível dos complexos **5–8**, em nm

| Complexo | Banda |
|--|-------|
| $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL6})(\text{Cl})_2]$ (5) | 404 |
| $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (6) | 401 |
| $[\text{Cu}(\text{HL6})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (7) | 404 |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L8})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (8) | 435 |

As leituras nos experimentos de reatividade dos referidos complexos frente ao substrato 3,5- H_2DBC foram feitas a cada 2 minutos, obtendo-se os espectros apresentados nas Figuras 104 a 107.

O espectro eletrônico obtido para o complexo **5** após reação com o 3,5- H_2DBC é apresentado na Figura 104. O surgimento da banda em 404 nm indica que a *o*-quinona está sendo formada.

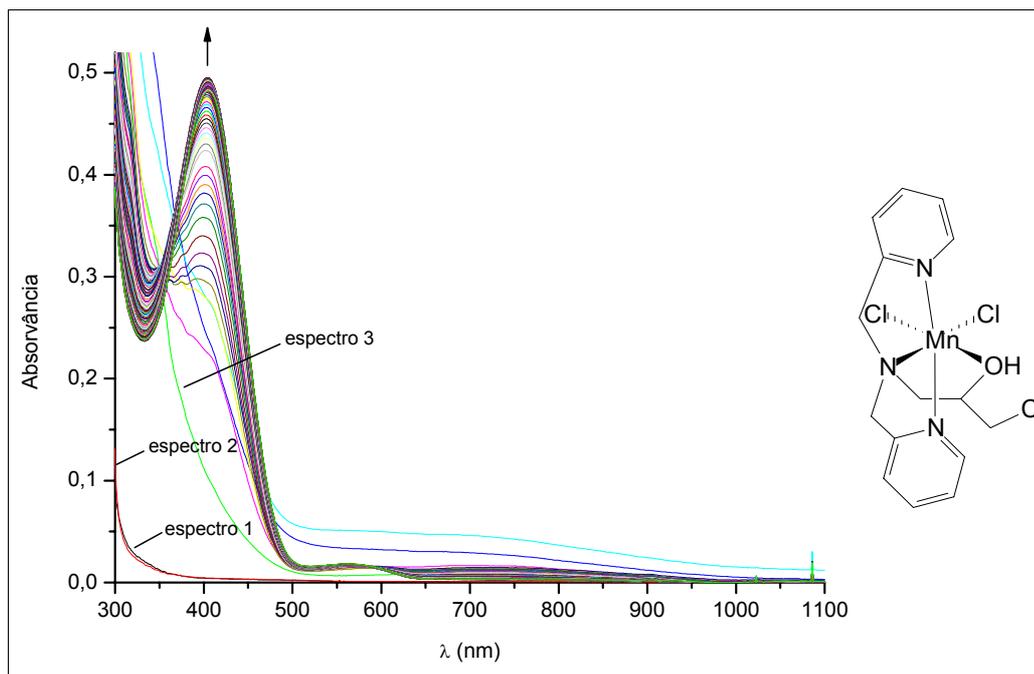


Figura 104. Progresso da reação de **5** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **5**. Espectro 2: complexo **5** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **5** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos

Na Figura 105 é apresentado o espectro eletrônico obtido para o complexo **6** após reação com o substrato. A banda característica da *o*-quinona aparece em 401 nm.

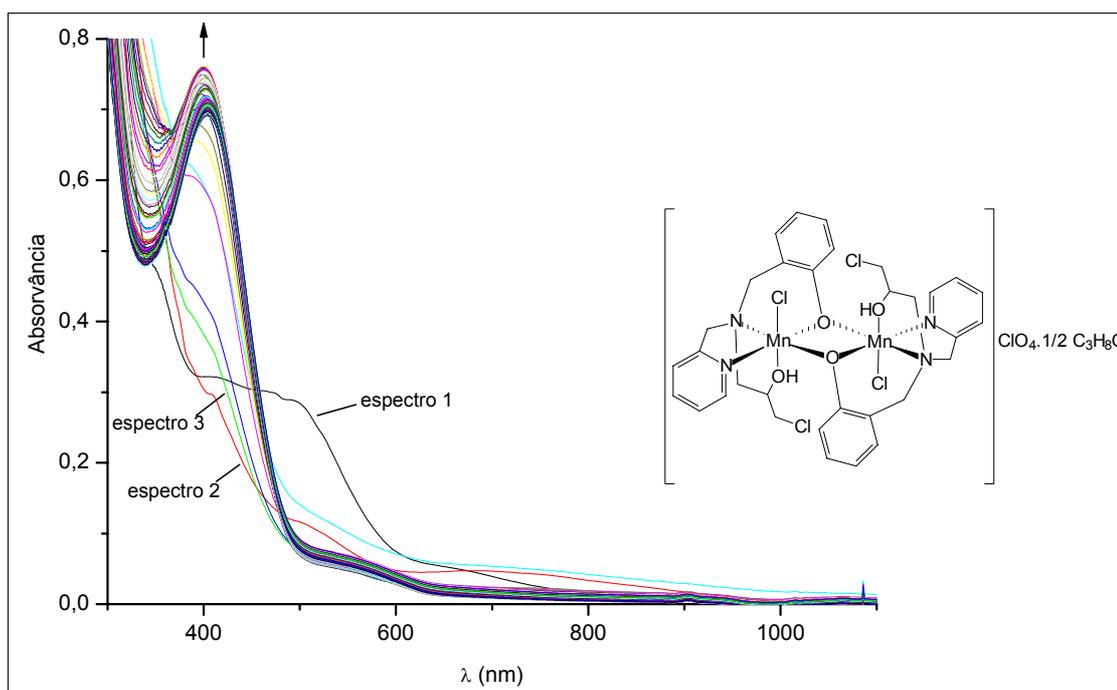


Figura 105. Progresso da reação de **6** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **6**. Espectro 2: complexo **6** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **6** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos

O complexo de cobre, **7**, assim como os de manganês apresentados, também mostra o surgimento de uma banda em 404 nm (Figura 106), indicando formação da *o*-quinona e, conseqüentemente, que **7** é capaz de mimetizar a atividade das enzimas catecóis oxidases.

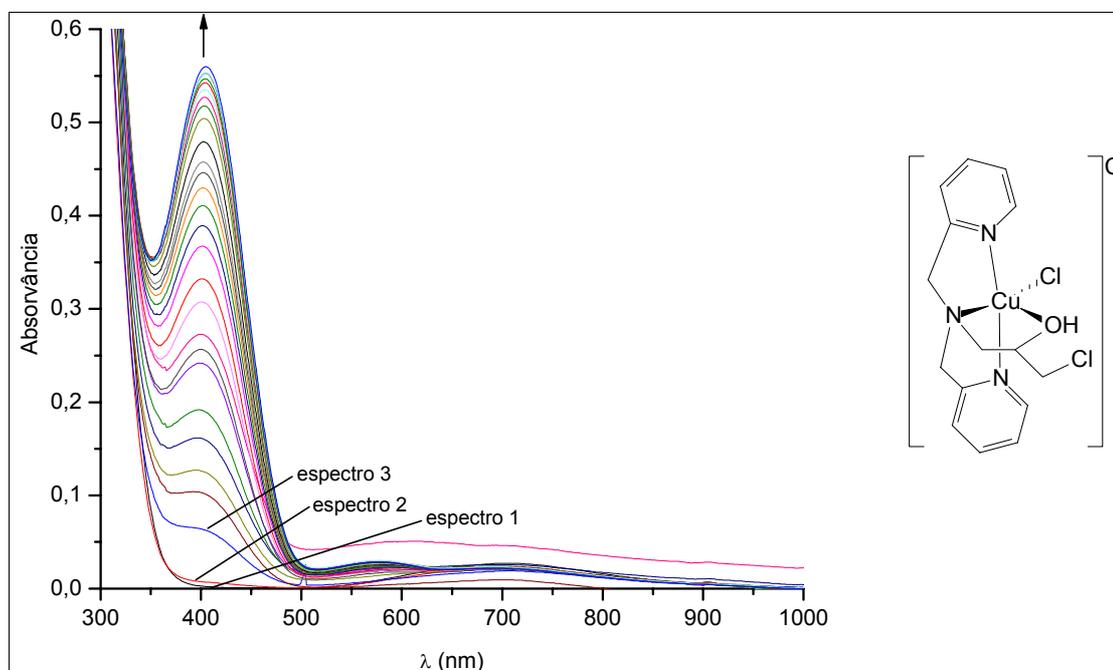


Figura 106. Progresso da reação de **7** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **7**. Espectro 2: complexo **7** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **7** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos

O complexo **8** apresenta em 435 nm a banda referente à formação da *o*-quinona, como mostrado na Figura 107. O deslocamento desta banda para um comprimento de onda maior que o característico da *o*-quinona (400 nm) é atribuído à desprotonação do grupo fenol do ligante, conforme mostrado no experimento de espectroscopia eletrônica realizado para o mesmo na presença de base (Figura 78), e concomitante formação do produto de auto-oxidação. Como observado na Figura 107, a banda próxima a 684 nm também sofre alteração, a qual é atribuída à mudanças no ambiente do centro metálico após a desprotonação do fenol e ligação da molécula do 3,5-H₂DBC.

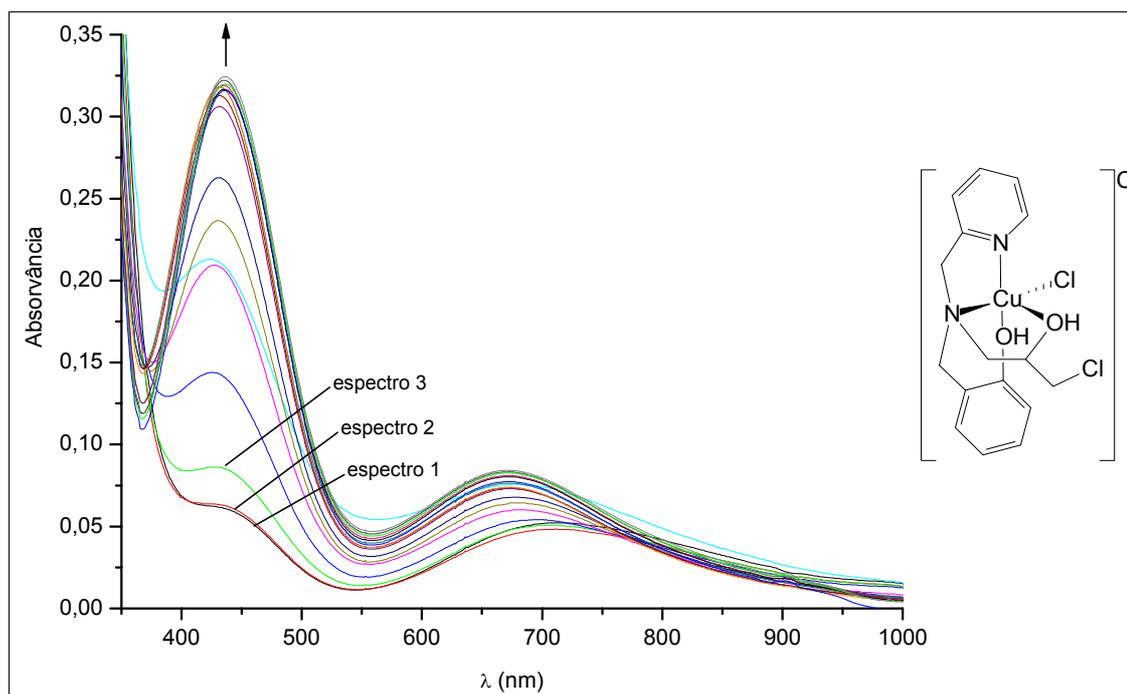


Figura 107. Progresso da reação de **8** com o 3,5-H₂DBC em DMSO na presença de O₂ e Et₃N. Espectro 1: somente complexo **8**. Espectro 2: complexo **8** + H₂DBC. Espectro 3: complexo **8** + H₂DBC + Et₃N. Demais espectros: mesma condição do espectro 3 obtidos em intervalos de 2 minutos

6. PROPOSTAS DE ESTRUTURAS

Os complexos **1**, **2**, **4**, **5** e **6**, que não tiveram as suas estruturas resolvidas por difração de raios X, têm as mesmas descritas neste item, as quais são fundamentadas nos resultados anteriormente apresentados obtidos por diversas técnicas. Estes resultados são novamente discutidos, de modo a evidenciar a sua contribuição para a proposta da estrutura dos referidos complexos.

6.1. PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HL}2)_2(\text{Cl})_4]$ (**1**)

Segundo verificado pelo resultado da análise de CHN, o complexo **1** poderia ser tanto um composto mononuclear de composição $\text{FeC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ como um binuclear de composição $\text{Fe}_2\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_6$. Dentre estas duas possibilidades, a espécie binuclear é suportada pela voltametria cíclica, tendo em vista que dois processos redox foram observados.

A análise de infravermelho indica presença de grupo álcool protonado pelo aparecimento da banda de deformação axial de O-H em 3418 cm^{-1} , enquanto a medida de condutividade em uma solução de DMF do complexo mostra a formação de um composto neutro. Tais resultados indicam que os íons cloretos precisam estar coordenados ao centro de ferro para a obtenção de um composto neutro, tendo em vista somente a presença de ferro(III), como verificado no espectro Mössbauer. Os dados do espectro eletrônico também confirmam que há cloreto coordenado ao centro de ferro(III), devido à observação da banda de TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$.

A proposta da ponte alcóxido é suportada pela estrutura molecular obtida para o composto $[\text{Fe}_2(\text{BPClNOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, descrita por Horn e colaboradores (2000).

Devido a este conjunto de informações, propõe-se que a estrutura do composto (**1**) seja o apresentado na Figura 108.

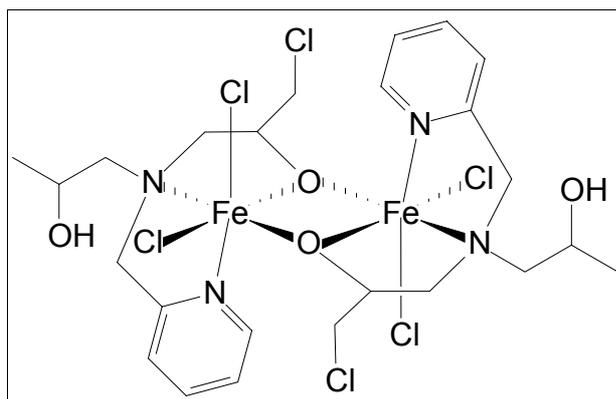


Figura 108. Proposta de estrutura para o complexo $[Fe_2^{III}(HL_2)_2(Cl)_4]$ (1)

6.2. PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[Fe_2^{III}(HL_4)_2(Cl)_4] \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$ (2)

Apesar da semelhança entre os ligantes H₂L₂ e H₂L₄, uma comparação dos dados de CHN obtidos para os complexos **1** e **2** mostram que este possui, além do ligante e dos quatro cloretos, meia molécula de metanol.

Assim como em **1**, os dados de voltametria cíclica para **2** indicam formação de um complexo binuclear.

A análise dos resultados obtidos através das espectroscopias de infravermelho, eletrônica e Mössbauer e da condutivimetria (em DMF), mostra que o complexo **2** é semelhante a **1**, podendo desta forma ser proposta uma estrutura similar, a qual é apresentada na Figura 109.

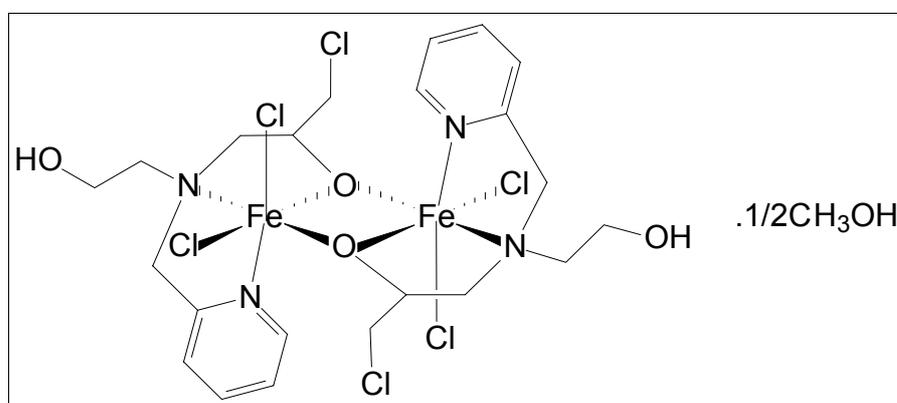


Figura 109. Proposta de estrutura para o complexo $[Fe_2^{III}(HL_4)_2(Cl)_4] \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$ (2)

6.3. PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO [Fe^{III}(HL8)(Cl)₂].H₂O (4)

A estrutura proposta para o complexo **4** é apresentada na Figura 110. Dois dados experimentais contribuíram decididamente para a proposta da estrutura. O primeiro deles foi a análise eletroquímica, que mostrou apenas um processo redox, caracterizando a espécie como mononuclear. O segundo foi o valor da condutividade (em DMF) condizente com a formação de um complexo neutro, o que indica que os cloretos não estão presentes como contra-íons e sim coordenados ao centro metálico.

Além disto, os dados do espectro eletrônico concordam com um complexo de Fe^{III} contendo fenolato e cloreto coordenados devido à observação das bandas de TCLM $Cl \rightarrow Fe^{III}$ e fenolato $\rightarrow Fe^{III}$.

A presença de centro de ferro(III) é confirmada pelos parâmetros Mössbauer obtidos.

A análise de CHN concorda com a composição apresentada na Figura 110, confirmando a presença de dois cloretos, uma molécula do ligante, um íon ferro(III) e uma molécula de água como solvente de cristalização.

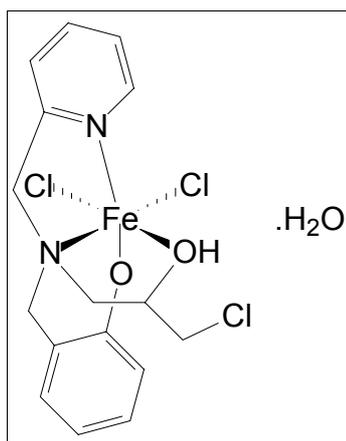


Figura 110. Proposta de estrutura para o complexo [Fe^{III}(HL8)(Cl)₂].H₂O (**4**)

6.4. PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[Mn^{II}(HL6)(Cl)_2]$ (5)

Conforme verificado pelo resultado de CHN, o complexo **5** apresentaria uma composição $MnC_{15}H_{18}N_2OCl_3$, a qual pode ser distribuída da maneira apresentada na Figura 111. A proposta de uma estrutura mononuclear é aportada pela voltametria cíclica, a qual apresentou apenas um potencial redox.

A ausência de bandas na região do visível atribuídas ao centro metálico na espectroscopia eletrônica indicam presença de Mn^{II} .

A condutividade observada em uma solução de DMF do complexo mostra que dois cloretos constantes na composição proposta pelo CNH devem estar coordenados ao centro de Mn^{II} para que se obtenha um complexo neutro.

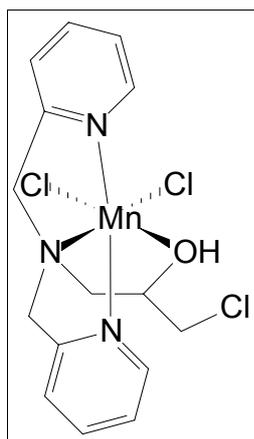


Figura 111. Proposta de estrutura para o complexo $[Mn^{II}(HL6)(Cl)_2]$ (5)

6.5. PROPOSTA DE ESTUTURA PARA O COMPLEXO $[Mn^{II}Mn^{III}(HL8)_2(Cl)_2].ClO_4.1/2C_3H_8O$ (6)

Os dados obtidos pela voltametria diferencial de pulso mostram que **6** deve ser um complexo binuclear, pelo fato de possuir dois processos redox.

A composição $Mn_2C_{32}H_{36}N_4O_4Cl_4(ClO_4.1/2C_3H_8O)$, com o complexo contendo meia molécula de isopropanol como solvente de cristalização é condizente com a análise de CHN, podendo de arrajanda da forma apresentada na Figura 112.

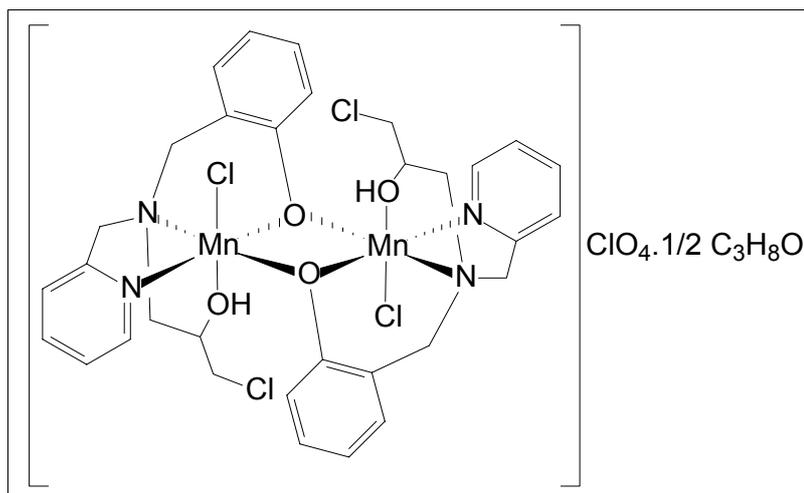


Figura 112. Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL8})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (**6**)

A análise de infravermelho concorda com a presença do perclorato, possuindo as bandas características deste grupo.

A espectroscopia eletrônica indica presença de Mn^{III} devido ao aparecimento de bandas de TCLM $\text{Cl} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ e fenolato $\rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$.

A condutividade observada em uma solução de acetonitrila do complexo mostra a presença de um cátion, indicando que o perclorato se encontra na forma de contra-íon e que os dois cloretos estão coordenados aos centros metálicos.

Para que seja possível a obtenção de um composto monocatiônico é necessário a presença do íon manganês(II), o que revela a obtenção de um composto de valência mista $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$.

7. CONCLUSÃO

Com base no que foi apresentado conclui-se que as metodologias de síntese empregadas para a obtenção dos ligantes foram adequadas, conforme pode-se verificar pelas caracterizações dos ligantes por espectroscopia de infravermelho e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono, as quais confirmam suas obtenções com alto grau de pureza. Os ligantes H₂L₂ e H₂L₄ formaram complexos estáveis somente com o ferro(III). Por outro lado, os demais ligantes (HL₆ e H₂L₈) formaram compostos estáveis com ferro, manganês e cobre.

As caracterizações dos compostos de coordenação realizadas pelo emprego de técnicas como espectroscopia de infravermelho, análise elementar, condutivimetria, voltametria cíclica e/ou diferencial de pulso, espectroscopia eletrônica, espectrometria Mössbauer (para os complexos de ferro **1**, **2**, **3** e **4**) e difração de raios X (para os compostos **3** e **8**) indicam que os composto de ferro **1** e **2** e o composto de manganês **6** são binucleares, com fórmulas [Fe^{III}(HL₂)₂(Cl)₄] (**1**), [Fe^{III}(HL₄)₂(Cl)₄].½CH₃OH (**2**) e [Mn^{II}Mn^{III}(HL₈)₂(Cl)₂].ClO₄.½C₃H₈O (**6**). Por outro lado as análises mostraram que os compostos **3**, **4**, **5**, **7** e **8** são mononucleares, apresentando fórmulas [Fe^{III}(HL₆)(Cl)₂].NO₃ (**3**), [Fe^{III}(HL₈)(Cl)₂].H₂O (**4**), [Mn^{II}(HL₆)(Cl)₂] (**5**), [Cu(HL₆)(Cl)]Cl.CH₃OH (**7**) e [Cu(L₈)(Cl)]Cl (**8**).

O estudo de reatividade dos complexos **1**, **2**, **3** e **4** frente ao 3,5-di-*terc*-butilcatecol (3,5-H₂DBC) mostrou que todos eles apresentam a capacidade de degradar a molécula do substrato, após a formação de ligação ferro-catecolato, podendo desta forma, ser considerados miméticos funcionais para as catecóis dioxigenases. A caracterização dos produtos de clivagem obtidos da reação destes complexos com o 3,5-H₂DBC, permitiu inferir que o mecanismo pelo qual a clivagem ocorre é intradiol. O composto metil-2-(2,4-di-*terc*-butil-5-oxo-2,5-diidrofuran-2-yl)acetato pôde ser identificado, por CG-EM e RMN ¹H e ¹³C, como um dos produtos de clivagem intradiol do substrato utilizado, sendo também o anidrido mucônico identificado como produto por CG-EM.. Os complexos **5**, **6**, **7** e **8** apresentaram um comportamento distinto dos complexos de ferro promovendo a oxidação do 3,5-H₂DBC a *o*-quinona, sendo considerados modelos funcionais para as catecóis oxidases.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISON, A. W.; RAO, T. N., REEDIJK, J., RIJN, J. VAN, VERSCHOOR, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate, **Journal of the American Chemical Society Dalton Transitions**, v. 7, p. 1349-1356, 1984.
- BERNHARDT, P. V. Enzyme Electrochemistry – Biocatalysis on an Electrode, **Australian Journal of Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 233-256, 2006.
- BIANCHINI, C., FREDIANI, P., LASCHI, F., MELI, A., VIZZA, F., ZANELLOF, P. A Novel Oxygen-Carrying and Activating System of Rhodium(III). Oxidation and Oxygenation Reactions of 3,5-Di-*tert*-butylcatechol Catalyzed by a Rhodium(III) Cathecolate through It's (η^1 -Superoxo) (η^2 -semiquinonato)rhodium(III)Complex, **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 18, p. 3402-3409, 1990.
- BISWAS, S., MITRA, K., CHATTOPADHYAY, S. K., ADHIKARY, B., LUCAS, C. R. Mononuclear manganese(II) and manganese(III) complexes of N₂O donors involving amine and phenolate ligands: absorption spectra, electrochemistry and crystal structure of [Mn(L₃)₂](ClO₄), **Transition Metal Chemistry**, v. 30, p. 393-398, 2005.
- BLAY, G., FERNÁNDEZ, I., PEDRO, J. R., GARCÍA, R. R., SÁNCHEZ, T. T., PARDO, E., LLORET, F., MUÑOZ, M. C. Chemistry and reactivity of dinuclear manganese oxamate complexes: Aerobic catechol oxidation catalyzed by high-valent bis(oxo)-bridged dimanganese(IV) complexes with a homologous series of binucleating 4,5-disubstituted-*o*-phenylenedioxamate ligands, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 250, p. 20-26, 2006.
- BOROWSKI, T., SIEGBAHN, P. E. M. Mechanism for Catechol Ring Cleavage by Non-Heme Iron Intradiol Dioxygenases: A Hybrid DFT Study, **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 39, p. 12941-12953, 2006.
- BOUDALIS, A. K., RAPTOPOULOU, C. P., TERZIS, A., PERLEPES, S. P. 2,2'-Bipyrimidine (bpym) in iron(III) carboxylate chemistry: preparation and characterization of [Fe₂O(O₂CMe)₂(bpym)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂, and the influence of weak

interactions in the formation of metal clusters, **Polyhedron**, v. 23, p. 1271-1277, 2004.

BRUIJNINCX, P. C. A., LUTZ, M., SPEK, A. L., HAGEN, W. R., WECKHUYSEN, B. M., KOTEN, G. V., GEBBINK, R. J. M. K. Modeling the 2-His-1-Carboxylate Facial Triad: Iron-Catecholato Complexes as Structural and Functional Models of the Extradial Cleaving Dioxygenases, **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 8, p. 2275-2286, 2007.

BUGG, T. D. H. Oxygenases: mechanisms and structural motifs for O₂ activation, **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 5, p. 550-555, 2001.

BUGG, T. D. H., WINFIELD, C. J. Enzymatic cleavage of aromatic rings: mechanistic aspects of the catechol dioxygenases and later enzymes of bacterial oxidative cleavage pathways, **Natural Product Reports**, p. 513, 1998.

CARVALHO, N. M. F., HORN, A. Jr., BORTOLUZZI, A. J., DRAGO, V., ANTUNES, O. A. C. 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**, v. 359, p. 90-98, 2006.

CHEN, Z., LIAO, Z., LI, D., LI, W., MENG, X. Crystal structure and catecholase-like activity of a mononuclear complex [Cu(EDTB)]²⁺ (EDTB = *N, N, N', N'*-tetrakis(2'-benzimidazolyl methyl)-1,2-ethanediamine), **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, p. 1315-1318, 2004.

CHIOU, YU-MIN, QUE, Jr., L. Structure of a Mononuclear Iron(II)-Catecholate Complex and Its Relevance to the Extradial-Cleaving Catechol Dioxygenases, **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 14, p. 3577-3578, 1995.

CIRINO, P. C., ARNOLD, F. H. Protein engineering of oxygenases for biocatalysis, **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 6, p. 130-135, 2002.

COSTAS, M., MEHN, M. P., JENSEN, M. P., QUE, Jr., L. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates, **Chemical Reviews**, v. 104, n. 2, p. 939-986, 2004.

COX, D. D., BENKOVIC, S. J., BLOOM, L. M., BRADLEY, F. C., NELSON, M. J., QUE, Jr., L., WALLICK, D. E. Catecholate LMCT Bands as Probes for the Active

Sites of Nonheme Iron Oxygenases, **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 7, p. 2026-2032, 1988.

COX, D. D., QUE, Jr., L. Functional Models for Catechol 1,2-Dioxygenase. The Role of the Iron(III) Center, **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 24, p. 8085-8092, 1988.

DAVIS, M. I., WASINGER, E. C., DECKER, A., PAU, M. Y. M., VAILLANCOURT, F. H., BOLIN, J. T., ELTIS, L. D., HEDMAN, B., HODGSON, K. O., SOLOMON, E. I. Spectroscopic and Electronic Structure Studies of 2,3-Dihydroxybiphenyl 1,2-Dioxygenase: O₂ Reactivity of the Non-Heme Ferrous Site in Extradiol Dioxygenases, **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 37, p. 11214-11227, 2003.

DEI, A., GATTESCHI, D., PARDI, L. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Catecholato Adducts of Iron(III) Triaza- and Tetraazamacrocyclic Complexes: Chemical Evidence of the Role of the Metal Ion in the Oxidative Cleavage, **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 8, p. 1389-1395, 1993.

EICKEN, C., KREBS, B., SACCHETTINI, J. C. Catechol oxidase – structure and activity, **Current Opinion in Structural Biology**, v. 9, p. 677-683, 1999.

FERNANDES, C., PARRILHA, G. L., LESSA, J. A., SANTIAGO, L. J. M., KANASHIRO, M. M., BONIOLO, F. S., BORTOLUZZI, A. J., VUGMAN, N. V., HERBST, M. H., HORN, A. Jr. Synthesis, crystal structure, nuclease and in vitro antitumor activities of a new mononuclear copper(II) complex containing a tripodal N₃O ligand, **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 3167-3176, 2006.

FERNANDES, C., NEVES, A., BORTOLUZZI, A. J., MANGRICH, A. S., RENTSCHLER, E., SZPOGANICZ, B., SCHWINGEL, E. A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase, **Inorganica Chimica Acta**, v. 320, p. 12-21, 2001.

FUNABIKI, T., MIZOGUCHI, A., SUGIMOTO, T., TADA, S., TSUJI, M., SAKAMOTO, H., YOSHIDA, S. Oxygenase Model Reactions. 1. Intra- and Extradiol Oxygenations of 3,5-Di-*tert*-butylcatechol Catalyzed by (Bipyridine)(pyridine)iron(III) Complex, **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 11, p. 2921-2932, 1986.

FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P. W. G., TATCHELL, A. R. **Vogel's. Textbook of practical organic chemistry**. England: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 430-433.

GAGNÉ, R. R., KOVAL, C. A., LISENSKY, G. C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements, **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 2854-2855, 1980.

GEARY, W. The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, p. 81-122, 1971.

GEORGIEV, V., BOROWSKI, T., SIEGBAHN, P. E. M. Theoretical study of the catalytic reaction mechanism of MnD, **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 571-585, 2006.

GIANFREDA, L., SANNINO, F., RAO, M. A., BOLLAG, J. M. Oxidative transformation of phenols in aqueous mixtures, **Water Research**, v. 37, p. 3205-3215, 2003.

GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V., NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512-7515, 1997.

GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**, London: Chapman and Hall, 1971.

HITOMI, Y., ANDO, A., MATSUI, H., ITO, T., TANAKA, T., OGO, S., FUNABIKI, T. Aerobic Catechol Oxidation Catalyzed by a Bis(μ -oxo)dimanganese(III,III) Complex via a Manganese(II)-Semiquinonate Complex, **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 3473-3478, 2005.

HORN, A. Jr. **Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com Ligantes não Simétricos N,O-Doadores como Modelos para o Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras**. 2000. Tese (Doutor em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HORN, A. Jr., FERNANDES, C., BORTOLUZZI, A. J., VUGMAN, N. V., HERBST, M. H. Coordination chemistry of 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 $[\text{Cu}(\text{HPCINOL})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$, **Journal of Molecular Structure**, v. 749, p. 96-102, 2005.

HORN, A. Jr., NEVES, A., VENCATO, I., DRAGO, V., ZUCCO, C., RÜDIGER, W., HAASE, W. A New Dinuclear N,O Donor Ligand ($\text{H}_2\text{BPCINOL}$) and the Structural and Magnetic Properties of two Diiron Complexes with the di- μ -Alkoxo Motif, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 7-10, 2000.

JANG, H. G., COX, D. D., QUE, L. Jr. A Highly Reactive Functional Model for the Catechol Dioxygenases. Structure and Properties of $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{DBC}]\text{BPh}_4$, **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 24, p. 9200-9204, 1991.

JOERN, J. M., SAKAMOTO, T., ARISAWA, A., ARNOLD, F. H. A Versatile High Throughput Screen for Dioxygenase Activity Using Solid-Phase Digital Imaging, **Journal of Biomolecular Screening**, v. 6, n. 4, p. 219-223, 2001.

KAIM, W., SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of life. An Introduction and Guide**. Chichester: John Wiley & Sons Ltda, 1994. p. 35-36, 128-147, 185-212.

KITA, A., KITA, S., FUJISAWA, I., INAKA, K., ISHIDA, T., HORIIKE, K., NOZAKI, M., MIKI, K. An archetypical extradiol-cleaving catecholic dioxygenase: the crystal structure of catechol 2,3-dioxygenase (metapyrocatechase) from *Pseudomonas putida* mt-2, **Research Article**, v. 7, n. 1, p. 25-34, 1999.

KLABUNDE, T., EICKEN, C., SACCHETTINI, J. C., KREBS, B. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center, **Nature Structural Biology**, v. 5, n. 12, p. 1084-1090, 1998.

KOJIMA, T., LEISING, R. A., YAN, S., QUE, Jr, L. Alkane Functionalization at Nonheme Iron Centers. Stoichiometric Transfer of Metal-Bound Ligands to Alkane, **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 24, p. 11328-11335, 1993.

KRYATOV, S. V., RYBAK-AKIMOVA, E. V., SCHINDLER, S. Kinetics and Mechanisms of Formation and Reactivity of Non-heme Iron Oxygen Intermediates, **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2175-2226, 2005.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**, Tradução da 5ª edição inglesa. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999.

MAYILMURUGAN, R., SURESH, E., PALANIANDAVAR, M. A New Tripodal Iron(III) Monophenolate Complex: Effects of Ligand Basicity, Steric Hindrance, and Solvent on Regioselective Extradiol Cleavage, **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 6038-6049, 2007.

MENDEL, S., ARNDT, A., BUGG, T. D. H. Acid-Base Catalysis in the Extradiol Catechol Dioxygenase Reaction Mechanism: Site-Directed Mutagenesis of His-115 and His-179 in *Escherichia coli* 2,3-Dihydroxyphenylproprionate 1,2-Dioxygenase (MhpB), **Biochemistry**, v. 43, n. 42, p. 13390-13396, 2004.

MERKEL, M., PASCALY, M., KREBS, B., ASTNER, J., FOXON, S. P., SCHINDLER, S. Chelate Ring Size Variations and Their Effects on Coordination Chemistry and Catechol Dioxygenase Reactivity of Iron(III) Complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 21, p. 7582-7589, 2005.

MIN, K. S., ARIF, A. M., MILLER, J. S. 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**, v. 360, p. 1854-1858, 2007.

MUKHOPADHYAY, U., BERNAL, I., MASSOUD, S. S., MAUTNER, F. A. Syntheses, structures and some electrochemistry of Cu(II) complexes with tris[(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**, v. 357, p. 3673-3682, 2004.

NEVES, A., BRITO, M. A., DRAGO, V. A New Asymmetric N₅O₂-donor Binucleating Ligand and First FeII/FeIII Complex as a Model for Redox Properties of Uteroferrin, **Inorganica Chimica Acta**, v. 237, p. 131-135, 1995.

NEVES, A., BRITO, M. A., VENCATO, I. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Binuclear Iron (III) Complexes as a Model for the Purple Acid Phosphatase, **Inorganica Chimica Acta**, v. 214, p. 5-8, 1993.

NEVES, A., ROSSI, L. M., BORTOLUZZI, A. J., SZPOGANICZ, B., WIEZBICKI, C., SCHWINGEL, E., HAASE, W., OSTROVSKY, S. Catecholase Activity of a Series of Dicopper(II) Complexes with Variable Cu-OH(phenol) Moieties, **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 7, p. 11788-11794, 2002.

PALANIANDAVAR, M., MAYILMURUGAN, R. Mononuclear non-heme iron(III) complexes as functional models for catechol dioxygenases, **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, p. 366-379, 2007.

PANJA, A., GOSWAMI, S., SHAIKH, N., ROY, P., MANASSERO, M., BUTCHER, R. J., BANERJEE, P. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of copper and iron complexes with tetradentate- N_4 ligands: Reactivity towards catechol oxidation, **Polyhedron**, v. 24, p. 2921-2932, 2005.

PASCALY, M., DUDA, M., SCHWEPPE, F., ZURLINDEN, K., MÜLLER, F. K., KREBS, B. 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 American Chemical Society Dalton Transitions**, p. 828-837, 2001.

QUE, L. Jr., HO, R. Y. N. Dioxygen Activation by Enzymes with Mononuclear Non-Heme Iron Active Sites, **Chemical Reviews**, v. 96, n. 7, p. 2607-2624, 1996.

REY, N. A., NEVES, A., BORTOLUZZI, A. J., PICH, C. T., TERENCEZI, H. Catalytic Promiscuity in Biomimetic Systems: Catecholase-like Activity, Phosphatase-like Activity, and Hydrolytic DNA Cleavage Promoted by a New Dicopper(II) Hydroxo-Bridged Complex, **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 348-350, 2007.

SANVOISIN, J., LANGLEY, G. J., BUGG, T. D. H. Mechanism of Extradial Catechol Dioxygenases: Evidence for a Lactone Intermediate in the 2,3-Dihydroxyphenylpropionate 1,2-Dioxygenase Reaction, **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 29, p. 7836-7837, 1995.

SATCHER, Jr., J. H.; DROEGE, M. W.; WEAKLEY, T. J. R.; TAYLOR, R. T. Use of Ligand Design To Provide Coordination Asymmetry in a Binuclear Metalloprotein Model System: Ligand Synthesis, Coordination Chemistry with Copper, and Demonstration of Site-Directed Reactivity, **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 12, p. 3317-3328, 1995.

SATO, N., URAGAMI, Y., NISHIZAKI, T., TAKAHASHI, Y., SAZAKI, G., SUGIMOTO, K., NONAKA, T., MASAI, E., FUKUDA, M., SENDA, T. Crystal Structures of the Reaction Intermediate and its Homologue of an Extradial-cleaving Catecholic Dioxygenase, **Journal of Molecular Biology**, v. 321, p. 621-636, 2002.

SENDA, T., SUGIYAMA, K., NARITA, H., YAMAMOTO, T., KIMBARA, K., FUKUDA, M., SATO, M., YANO, K., MITSUI, Y. Three-dimensional Structures of Free Form and Two Substrate Complexes of an Exradiol Ring-cleavage Type Dioxygenase, the BphC Enzyme from *Pseudomonas* sp. Strain KKS102, **Journal of Molecular Biology**, v. 255, p. 735-752, 1996.

SHONGWE, M., KASCHULA, C., ADSETTS, M., AINSCOUGH, E. 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**, v. 44, p. 3070-3079, 2005.

SIEGBAHN, P. E. M. The catalytic cycle of catechol oxidase, **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 577-590, 2004.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.

SOLOMON, E. I., BRUNOLD, T. C., DAVIS, M. I., KEMSLEY, J. N., LEE, S., LEHNERT, N., NEESE, F., SKULAN, A. J., YANG, Y., ZHOU, J. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes, **Chemical Reviews**, v. 100, n. 1, p. 235-349, 2000.

STRIEGLER, S., DITTEL, M. A Sugar's Choice: Coordination to a Mononuclear or a Dinuclear Copper(II) Complex?, **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 2728-2733, 2005.

THAN, R., FELDMANN, A. A., KREBS, B. Structural and functional studies on model compounds of purple acid phosphatases and catechol oxidases, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 182, p. 211-241, 1999.

TRILLER, M. U., PURSCHE, D., HSIEH, W. Y., PECORARO, V. L., ROMPEL, A., KREBS, B. Catalytic Oxidation of 3,5-Di-*tert*-butylcatechol by a Series of Mononuclear Manganese Complexes: Synthesis, Structure, and Kinetic Investigation, **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 20, p. 6274-6283, 2003.

UMA, R., VISWANATHAN, R., PALANIANDAVAR, M., LAKSHMINARAYANANB, M. Copper(II) Complexes of Novel Tripodal Ligands containing Phenolate and

Benzimidazole/Pyridine Pendants: Synthesis, Structure, Spectra and Electrochemical Behaviour, **Journal of the American Chemical Society Dalton Transitions**, p. 1219-1226, 1994.

URAGAMI, Y., SENDA, T., SUGIMOTO, K., SATO, N., NAGARAJAN, V., MASAI, E., FUKUDA, M., MITSUI, Y. Crystal structures of substrate free and complex forms of reactivated BphC, an extradiol type ring-cleavage dioxygenase, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 83, p. 269-279, 2001.

VAILLANCOURT, F. H., BARBOSA, C. J., SPIRO, T. G., BOLIN, J. T., BLADES, M. W., TURNER, R. F. B., ELTIS, L. D. Definitive Evidence for Monoanionic Binding of 2,3-Dihydroxybiphenyl to 2,3-Dihydroxybiphenyl 1,2-Dioxygenase from UV Resonance Raman Spectroscopy, UV/Vis Absorption Spectroscopy, and Crystallography, **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 11, p. 2485-2496, 2002.

VELUSAMY, M., MAYILMURUGAN, R., PALANIANDAVAR, M. Functional models for catechol dioxygenases: Iron(III) complexes of *cis*-facially coordinating linear 3N ligands, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, p. 1032-1042, 2005.

VELUSAMY, M., PALANIANDAVAR, M., GOPALAN, R. S., KULKARNI, G. U. Novel Iron(III) Complexes of Tripodal and Linear Tetradentate Bis(phenolate) Ligands: Close Relevance to Intradiol-Cleaving Catechol Dioxygenases, **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 25, p. 8283-8293, 2003.

VELUSAMY, M., MAYILMURUGAN, R., PALANIANDAVAR, M. 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**, v. 43, n. 20, p. 6284-6293, 2004.

VETTING, M. W., WACKETT, L. P., QUE, Jr., L., L. J. D., OHLENDORF, D. H. Crystallographic Comparison of Manganese- and Iron-Dependent Homoprotocatechuate 2,3-Dioxygenases, **Journal of Bacteriology**, v. 186, n. 7, p. 1945-1958, 2004.

VISWANATHAN, R., PALANIANDAVAR, M., BALASUBRAMANIAN, T., MUTHIAH, T. P. Functional Models for Catechol 1,2-Dioxygenase. Synthesis, Structure, Spectra, and Catalytic Activity of Certain Tripodal Iron(III) Complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 12, p. 2943-2951, 1998.

WANG, CHI-HUENG, LU, JIAN-WEI, WEI, HO-HSIANG, TAKEDA, M. Functional model for intradiol-cleaving catechol 1,2-dioxygenase: Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of iron(III) complexes with substituted salicylaldimine ligands, **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 2944-2952, 2007.

YOUNGME, S., PHUENGPхай, P., CHAICHIT, N., VAN ALBADA, G. A., ROUBEAU, O., REEDIJK, J. An unprecedented tetranuclear Cu(II) cluster, exclusively bridged by two μ_3, η^3 -hydrogenphosphate anions: synthesis, structure, and magnetic properties, **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 849-853, 2005.

ZIPPEL, F., AHLERS, F., WERNER, R., HAASE, W., NOLTING, HANS-FRIEDRICH, KREBS, B. Structural and Functional Models for the Dinuclear Copper Active Site in Catechol Oxidases: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Magnetic and Spectral Properties, and X-ray Absorption Spectroscopic Studies in Solid State and in Solution, **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 3409-3419, 1996.