

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

Departamento de Química - Pós-graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO E  
GÁLIO DE INTERESSE BIOINORGÂNICO**

**CLAUDIA MARA PEREIRA**

**DISSERTAÇÃO**

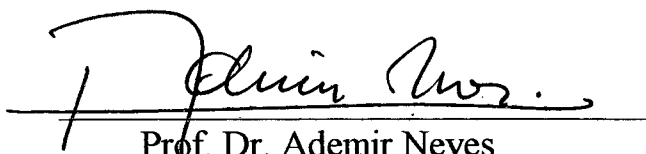
SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO  
DE GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

Outubro de 1997

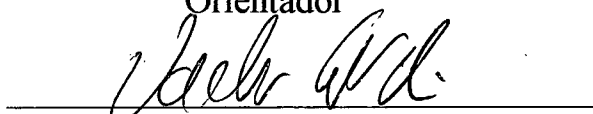
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE  
FERRO E GÁLIO DE INTERESSE BIOINORGÂNICO

**Claudia Mara Pereira**

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

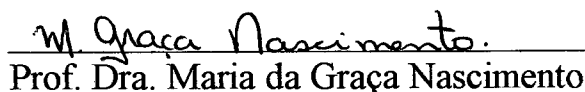


Prof. Dr. Ademir Neves  
Orientador



Prof. Dr. Valdir Soldi  
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento



Prof. Dr. Bruno Szoganicz



Prof. Dr. Eduardo Stadler

Dedico este trabalho à minha mãe  
Vanda Pereira e a Manoel de Passos  
Gavinho (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela orientação e paciência demonstrados ao longo deste trabalho.
- Aos professores, e funcionários do Departamento de Química, sempre dispostos a ajudar.
- Aos colegas do Laboratório de Bioinorgânica, especialmente a Gledir Melânia e Márcia, pelo apoio, incentivo e amizade demonstrados.
- Às amigas Claudia Stocco e Sheila Hiba pela amizade incondicional.
- À Lenise e Sônia do Laboratório de Húmus e Fertilizantes da UFPR.
- Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Foram sintetizados e caracterizados dois novos ligantes binucleantes 2,6-bis-[(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metil-fenol ( $H_3BBPhMP$ ), 2-bis{(2-metilpiridil)-aminometil}-6{(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)-aminometil-4metilfenol ( $H_3BPBPhMP$ ), e cinco novos complexos binucleares:

(1):  $[Fe_2(BPBPhMP)(\mu-OH)(\mu-O_2P(OPh)_2)]ClO_4 \cdot 2CH_3OH$ ;

(2):  $[Fe_2(HBPBPhMP)(\mu-O_3P(OPh))(O_2P(ONa)OPh)(H_2O)]ClO_4 \cdot CH_3COCH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ;

(3):  $[Fe_2(BPBPhMP)(\mu-OH)(\mu-OAc)]ClO_4 \cdot CH_3COCH_3$ ;

(4):  $[Fe_2(H_2BBPhMP)(\mu-OH)_2]ClO_4 \cdot CH_3CHOHCH_3$ .

(5)  $[Ga_2^{III}(BBPhMP)(OH)(H_2O)_2] \cdot CH_3OH \cdot H_2O$

onde:  $O_2P(OPh)_2$ =difenilfosfato,  $O_3P(OPh)$ =fenilfosfato e  $OAc$ =acetato.

As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos complexos binucleares de ferro foram comparadas com as respectivas propriedades das Fosfatases Ácidas Púrpuras (PAPs). As análises realizadas nos complexos de (1) a (3) indicaram não ser possível a presença de dois restos tirosinatos ligados a um dos centros de ferro da enzima. Porém o complexo (2),  $\lambda_{m\acute{a}x} = 551$  nm é um bom cromóforo da forma púrpura da *Bovine Spleen*.

O complexo (5) é de interesse radiofarmacêutico e teve sua estrutura resolvida por cristalografia de raios X, apresentando os seguintes dados: grupo espacial: monoclinico,  $P_2/C$ ;  $a=13,116(2)\text{\AA}$ ,  $b=14,332(2)\text{\AA}$ ,  $c=28,361(8)\text{\AA}$ ;  $\beta=101,80(2)$ ;  $Z=4$  e  $R=0,1074$ .

## ABSTRACT

Two new binucleating ligands, 2,6-bis-[(2-hydroxybenzyl)(2-hydroxyphenyl)-aminomethyl]-4-methylphenol (H<sub>5</sub>BBPhMP), 2-bis[[(2-pyridylmethyl)-amino-methyl]-6-[(2-hydroxybenzyl)(2-hydroxyphenyl)]-aminomethyl]-4-methylphenol (H<sub>3</sub>BPBPhMP), and five new binuclear iron and gallium complexes have been synthesized and characterized:

(1): [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)(μ-OH)(μ-O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub>.2CH<sub>3</sub>OH;

(2): [Fe<sub>2</sub>(HBPBPhMP)(μ-O<sub>3</sub>P(OPh))(μ-O<sub>2</sub>P(ONa)OPh)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.½ H<sub>2</sub>O;

(3): [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)(μ-OH)(μ-OAc)]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>;

(4): [Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>BBPhMP)(μ-OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>.

(5) [Ga<sub>2</sub><sup>III</sup>(BBPhMP)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].CH<sub>3</sub>OH.H<sub>2</sub>O

Where: O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>=diphenylphosphate, O<sub>3</sub>P(OPh)=phenylphosphate and OAc= acetate.

The complexes (1) to (3) have been prepared and their spectroscopic and electrochemical properties have been investigated to provide synthetic analogues for the coordination environment of the active site for Purple Acid Phosphatases (PAPs), and spectroscopic and electrochemical properties have been investigated. These properties suggested that only one tyrosinate is coordinated to the iron(III) center of the enzyme. The complex (2), absorbs in λ<sub>max</sub>= 551 nm, and represents a good analogue for the purple form of *Bovine Spleen*.

The crystal structure of (5) has been determined by X ray crystallography. Crystal data were: monoclinic, space group P<sub>2</sub>/C; a=13,116(2)Å, b=14,332(2)Å, c=28,361(8)Å; β=101,80(2); Z=4 and R=0,1074. This complex is a probable candidate for application as diagnostic radiopharmaceutical.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>Página</b>
1.1 Fosfatases Ácidas Púrpuras.....	1
1.2 Complexos de Gálio de Interesse Radiofarmacêutico.....	5
1.3 Objetivos.....	7
 <b>CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL</b>	
2.1 Técnicas empregadas.....	8
2.2 Síntese dos ligantes.....	10
2.2.1. Síntese do ligante 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol-H <sub>3</sub> BBPhMP.....	10
2.2.2. Síntese do ligante 2-bis[{2-metilpiridilaminometil}-6-{(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)}-aminometil]-4-metilfenol, H <sub>3</sub> BPBPhMP.....	13
2.3 Síntese dos compostos de coordenação.....	15
2.3.1 Síntese do perclorato de (μ-hidroxo)(μ-difenilfosfato)(2-bis [{2-metilpiridil-aminometil}-6-{(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)}-aminometil]-4-metilfenol) diferro (III) [Fe <sup>II</sup> (BPBPhMP)(μ-OH) (μ-O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> )] ClO <sub>4</sub> 2CH <sub>3</sub> OH.....	15
2.3.2. Síntese do perclorato de (fenilfosfato)(fenilfosfato de sódio) (aquo)(2-bis[{2-metilpiridil-aminometil}-6-{(2-hidroxibenzil)(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)}-aminometil]-4-metilfenol) diferro(III)- [Fe <sup>III</sup> (HBPBPHMP) (μ-O <sub>3</sub> P(OPh)) (H <sub>2</sub> O) (OP(ONa) <sub>2</sub> OPh)]ClO <sub>4</sub> . CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O.....	16

2.3.3 Síntese do perclorato de ( $\mu$ -hidroxo) ( $\mu$ -acetato) (2-bis [ {2-metilpiridil-aminometil} -6- { (2-hidroxibenzil) (2-hidroxi- fenil) } aminometil] -4-metilfenol) diferro (III) [ $\text{Fe}_2^{\text{III}}$ (BPBPhMP)( $\mu$ -OH) ( $\mu$ -OAc)] $\text{ClO}_4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .....	18
2.3.4 Síntese do perclorato de ( $\mu$ -dihidroxo) (2,6-bis[(2-hidroxi- benzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol) diferro(III) [ $\text{Fe}_2^{\text{III}}$ (BBPhMP)( $\mu$ -OH) $_2$ ] $\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ .....	19
2.3.5. Síntese do digálio(III)( $\mu$ -hidroxo)(diaquo) (2,6-bis[(2-hidroxi- benzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol) [Ga $_2$ (BBPhMP) ( $\mu$ -OH)(H $_2$ O) $_2$ ] $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	20

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do ligante 2,6-bis [ (2-hidroxibenzil) (2-hidroxifenil)- aminometil]-4-metilfenol H $_5$ BBPhMP.....	21
3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	21
3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio .....	26
3.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Carbono.....	27
3.1.4. Espectrometria de Massa.....	28
3.2. Caracterização do ligante 2-bis[ {2-metilpiridilaminometil} -6- { (2- hidro-xibenzil) (2-hidroxifenil) } - aminometil ] - 4 - metilfenol H $_3$ BPBPhMP.....	29
3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	29



3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio.....	31
3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Carbono.....	32
3.2.4. Espectrometria de Massa.....	33
<b>3.3 Caracterização dos complexos binucleares de ferro com os ligantes H<sub>5</sub>BBPhMP e H<sub>3</sub>BPBPhMP.....</b>	<b>34</b>
3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho.....	34
3.3.2. Espectroscopia Eletrônica.....	40
3.3.3. Voltametria Cíclica.....	44
3.3.4. Espectroscopia Mössbauer.....	50
3.3.5. Proposição para a estrutura dos compostos binucleares de ferro(III).....	57
<b>3.4 Caracterização do complexo digálio(III)(μ-hidroxo)(diaquo) (2,6-bis [(2-hidroxibenzil) (2-hidroxifenil) aminometil] - 4 - metilfenol - [Ga<sub>2</sub>(BBPhMP)(μOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH.H<sub>2</sub>O].....</b>	<b>60</b>
3.4.1. Espectroscopia Infravermelho.....	60
3.4.2. Descrição da estrutura cristalina do complexo [Ga <sub>2</sub> (BBPhMP)(μOH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH.H <sub>2</sub> O].....	61
<b>CAPÍTULO 4-CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>

**Abreviações utilizadas:**

Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
BMPA	Bis-(2-metilpiridil)amina
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrila
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Acetona
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
EXAFS	Estrutura fina estendida de absorção de raios X
E <sub>1/2</sub>	Potencial de oxiredução
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday
Fc <sup>+</sup> /Fc	Par redox ferrocínio/ferroceno
H <sub>3</sub> BBPhMP	2,6-Bis-(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)amino- metil]-4-metifenol
H <sub>3</sub> BBPMP	2,6-Bis-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amino- metil]-4- metifenol
H <sub>3</sub> BBPPNOL	1,3-Bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil) amino]- 2- propanol
H <sub>3</sub> BPBPhMP	2-Bis[ {(2-metilpiridil)-amino-metil} -6- {(hidroxi- benzil) (2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol

H <sub>2</sub> BPBMP	2-Bis[ {(2-metilpiridil)-amino-metil} -6- {(hidroxi-benzil)(2-metilpiridil)aminometil]-4-metilfenol
HBpz <sub>3</sub>	Hidrotris(1-pirazolil)borato
HL3	Tris(5-bromo-2-hidroxibenzil-aminometil)amina
H <sub>3</sub> [(5-MeOsal) <sub>3</sub> tame]	1,1,1-Tris(5-metoxi-salicil-iminometil)etano
H <sub>2</sub> SALAP.HCl	2-[( <i>O</i> -hidroxibenzil)amino]fenol hidrocloreto
J	Constante de Acoplamento Magnético
K <sub>C</sub>	Constante de Comproporcionamento
L	2-Bis [ {2-metilpiridil}- aminometil } -6- Bis {2-hidroxi-benzil)- aminometil]-4-metilfenol
NaBH <sub>4</sub>	Tetrahidreto Borato de Sódio
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio
O(OH)P(OPh) <sub>2</sub>	Difenilfosfato
OP(ONa) <sub>2</sub> OPh	Monofenilfosfato Dissódico
Ph	Fenol
PM	Peso molecular
Py	Piridina
SALAM	N,N'-etileno-bis(salicilamina)
SALAP	2-[[( <i>O</i> -hidroxifenil)imino]metil]fenol
SCE	Eletrodo Saturado de Calomelano
THF	Tetrahidrofurano
ΔE <sub>Q</sub>	Desdobramento Quadrupolar
Λ <sub>M</sub>	Condutividade Molar
ε	Coefficiente de Absortividade Molar
δ	Deslocamento Isomérico

## CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO

### 1.1 Fosfatases Ácidas Púrpuras (PAPs)

O estudo de complexos carboxilato e fosfato ponteados é de relevância para o conhecimento estrutural e do comportamento físico-químico do sítio ativo de enzimas contendo dois centro de ferro (III) não heme. Tais centros podem estar presente nas *Fosfatases Ácidas Púrpuras* isoladas da *Bovine Spleen* e na proteína obtida do fluido uterino de suínas prenhas, *Uteroferrina*.<sup>(1)</sup> As enzimas encontradas em plantas apresentam sítos bimetálicos com ferro e manganês (encontradas na batata doce), ou com ferro e zinco (encontradas em feijões).<sup>(2)</sup>

As *PAPs* constituem uma classe de metaloenzimas envolvidas na regulação dos níveis de fosfato e metabólitos fosforilados numa ampla faixa de organismos. São assim chamadas devido a sua coloração intensa.<sup>(3)</sup> As *PAP's* catalizam a hidrólise de ésteres de fosfato sob condições de pH ácido (pH=5).<sup>(4)</sup>

O sítio ativo das *PAPs* isoladas do baço de bovinos e uteroferrina consiste de um centro de ferro binuclear com dois estados de oxidação acessíveis- um, cataliticamente inativo, na forma púrpura Fe(III)-Fe(III), caracterizado por um máximo de absorção intenso entre 550-570 nm e um ombro na região do uv-próximo entre 315-320 nm. O outro estado de oxidação é cataliticamente ativo, na forma rosa Fe(III)-Fe(II) e mostra absorção máxima entre 505-510 nm e um ombro no uv-próximo em 310 nm.<sup>(5)</sup>

Observa-se um coeficiente de absorvidade molar elevado ( $\epsilon=4000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as duas formas (púrpura e rosa). O estudo de compostos modelos de  $\text{Fe}^{+3}$  indica valores de  $\epsilon$  entre 1000-2000  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  por grupo fenolato coordenado ao centro metálico, o que sugere a presença de dois grupos tirosinatos no sítio ativo da proteína.<sup>(4)</sup>

O espectro de Ressonância Raman, das formas púrpura e rosa, usando excitação visível, mostra claramente a presença de modos vibracionais de anel tirosina.<sup>(2)</sup>

A interconvenção das duas formas da enzima pelo uso de redutores, tais como ascorbato e ditionitrol e oxidantes, tais como ferricianeto e peróxido de hidrogênio e os coeficientes de extinção similares estabelecidos em ambos os estados, sugere que o tirosinato está coordenado ao centro de ferro que não é reduzido.<sup>(6)</sup>

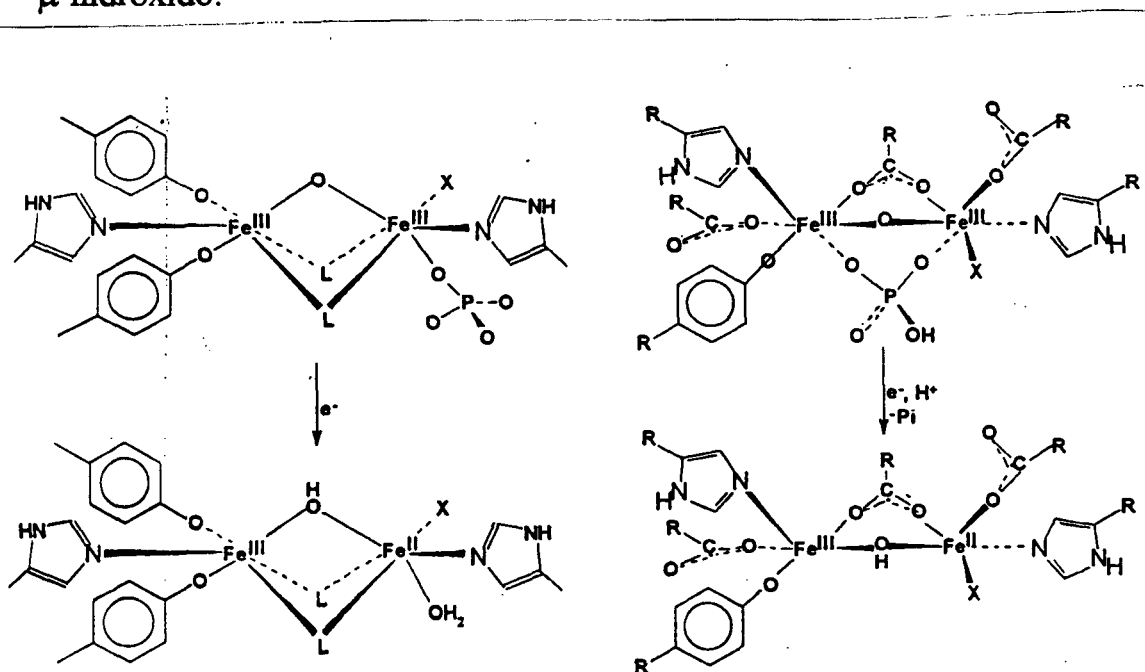
A presença de histidina imidazólica ligada a ambos os centros de ferro, foi demonstrado por estudos de RMN e ENDOR. <sup>(6)</sup>

Os dados de espectroscopia Mössbauer do complexo fosfato da forma púrpura confirmam o sítio diférrico acoplado e indicam que os átomos de ferro estão em ambientes de baixa simetria. <sup>(2)</sup>

A forma oxidada das *PAPs* não apresenta sinal no EPR e a forma reduzida apresenta um sinal de EPR rômboico intenso com valores de  $g$  de 1,93 ; 1,75 e 1,59 em temperaturas menores que 30K, consistente com um acoplamento antiferromagnético alto-spin ( $S=1/2$ ). <sup>(5)</sup>

Através das técnicas coulométricas, determinou-se o potencial redox da *Uteroferrina* em diversos pHs, o qual é de +0,367V vs NHE a pH=5, pH ótimo da atuação da proteína. <sup>(8)</sup>

Ainda não foi possível obter-se a estrutura cristalina das *PAPs* de *Bovine Spleen* e *Uteroferrina*. Averill e colaboradores <sup>(2)</sup> propuseram modelos baseados, principalmente nas medidas de susceptibilidade magnética, a qual indica a presença de ponte  $\mu$ -oxo, devido ao alto valor de  $J = -150\text{cm}^{-1}$  (Figura 1.1). Porém esse valor não está de acordo com as medidas mais recentes realizadas por Witzel, onde o valor de  $J$  foi determinado como sendo  $-15\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de ponte  $\mu$ -hidróxido.



Figural.1 Modelos propostos por Averill para o sítio ativo das *PAPs*.

Um modelo, baseado na dependência da atividade enzimática com o pH, foi proposto por Witzel e colaboradores <sup>(7)</sup>, para a estrutura do sítio ativo da Bovine Spleen, na sua forma oxidada (Figura 1.2). Este modelo propõe a existência de uma ponte  $\mu$ -carboxilato e duas pontes  $\mu$ -OH, onde uma das pontes  $\mu$ -OH poderia ser substituída por fosfato e a outra faria interação do sítio ativo com o substrato.

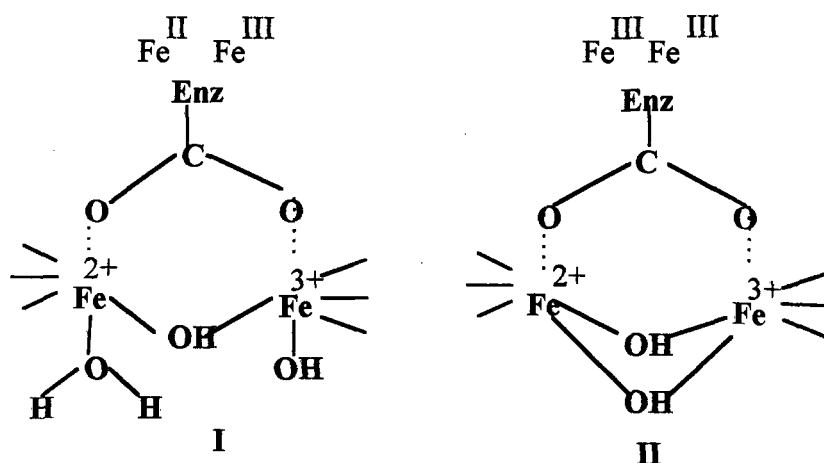


Figura 1.2 Modelo proposto por Witzel para o sítio ativo das *PAPs*.

Neves e Brito <sup>(9)</sup> propuseram um modelo, baseados em compostos modelos, onde um dos centros de ferro apresenta duas histidinas ligadas e um grupo carboxilato terminal e o outro centro apresenta duas tirosinas e uma histidina. Entre estes dois centros de ferro, encontram-se duas pontes hidroxilo e uma ponte carboxilato (Figura 1.3)

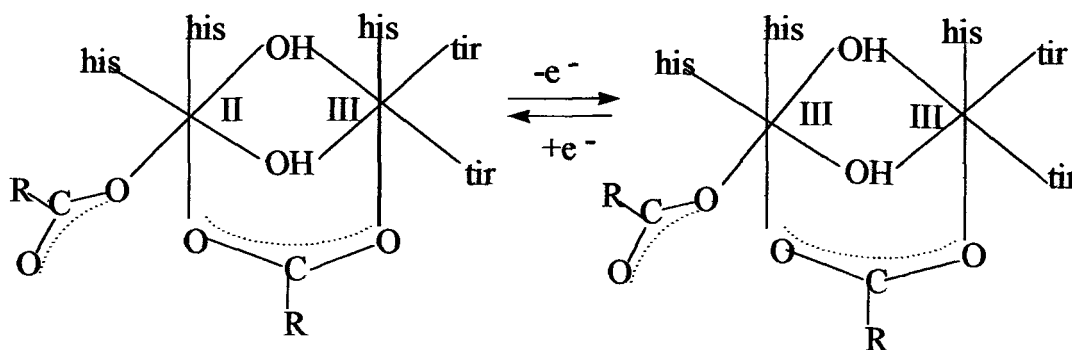


Figura 1.3 Modelo proposto por Neves e Brito para o sítio ativo das *PAPs*.

Witzel e colaboradores apresentam a estrutura cristalina resolvida para a *PAPs* isolada do feijão.<sup>(10)</sup> Esta estrutura apresenta um sítio ativo bimetálico de ferro e zinco, com duas histidinas, uma asparagina e uma molécula de água ligadas ao átomo de zinco e um grupo tirosinato, um aspartato, uma histidina e uma hidroxila coordenados ao centro de ferro. Ligando os dois centros, apresentam-se um aspartato ponte e uma ponte  $\mu$ -OH (Figura 1.4).

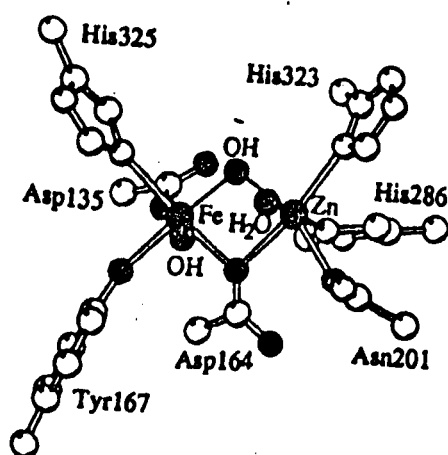


Figura 1.4 Estrutura cristalina do sítio ativo da *PAPs* isolada do feijão.

## 1.2 Complexos de Gálio de Interesse Radiofarmacêutico

A aplicação de técnicas químicas modernas para o estudo de compostos de interesse em diagnóstico em medicina nuclear tem aumentado grandemente o conhecimento da química radiofarmacêutica do tecnécio e levado ao desenvolvimento de novos radiofármacos  $^{99}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 6\text{h}$ )  $\gamma$ -emissores. Tomografia de Emissão de Póstron (PET) é superior a emissão  $\gamma$  convencional, devido a esta ser uma técnica inerentemente quantitativa e que permite que radionuclídeos adequados possam ser preparados com isótopos emissores de pósitrons. Enquanto a maior parte dos isótopos emissores de pósitron requerem produção cyclotron para o sítio onde eles são usados, o  $^{68}\text{Ga}$  é útil para um sistema gerador pai/filho ( $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ) e decai por emissão de prósitron com uma meia-vida curta desejável. (68 min.). Radiofármacos de  $\text{Ga}^{68}$  podem, assim, facilitar um uso mais amplo do PET para diagnósticos médicos.

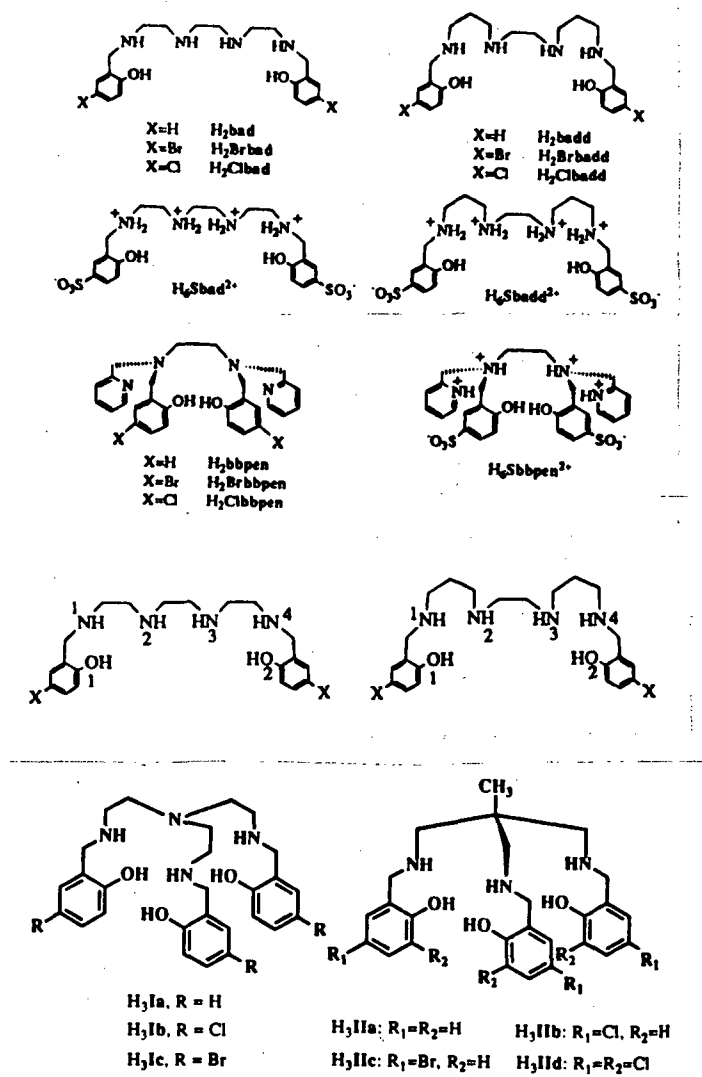
Têm sido utilizados éteres e álcoois com  $^{11}\text{C}$  lábil ( $t_{1/2} = 20\text{ min.}$ ) lipofílicos para medidas da região cerebral e fluxo do sangue miocárdial por PET. Para que complexos de  $^{68}\text{Ga}$  possam ser usado para esses fins, ele devem ser capazes de resistir à troca com a proteína do plasma, transferrina, a qual liga-se com o íon  $\text{Ga(III)}$  com alta afinidade ( $\log K_1 = 23,7$ ).<sup>(11,12)</sup>

A grande constante de ligação do  $\text{Ga}^{3+}$  com os dois sítios da transferrina bilobal, juntamente com a alta concentração de sítios de ligação de transferrina livre no sangue humano ( $\approx 50\mu\text{M}$ ), fazem da transferrina um poderoso quelante desses íons metálicos.<sup>(12)</sup>

Recentemente, examinou-se a química de coordenação do  $\text{Ga}^{3+}$  com uma série de ligantes amino-fenol hexadentados e heptadentados, todos os quais possuem átomos doadores de nitrogênio amínico e oxigênio fenólico (Figura 1.5). Complexos de Ga com ligantes amino-fenol hexadentados modificados que possuem átomos doadores de nitrogênio piridínico também têm sido descritos.<sup>(13)</sup>

Destes estudos sintéticos, foi observado que os modos de coordenação e as estabilidades qualitativas dos complexos metálicos estão intimamente relacionados à flexibilidade do ligante, com o tamanho do íon metálico coordenado, e o tipo e organização espacial dos átomos doadores.<sup>(13,14)</sup>





Figural.5 Ligantes amino-fenóis utilizados na síntese de complexos de  $Ga^{III}$ .

### 1.3 Objetivos

Sintetizar e caracterizar dois novos ligantes binucleantes, H<sub>5</sub>BBPhMP=2,6-Bis[(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol e H<sub>3</sub>BPBPhMP=2-Bis[{(2-metilpiridil)-aminometil}-6-[(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)]-aminometil]-4-metilfenol, visando a obtenção de complexos binucleares de ferro que, eventualmente, sirvam de modelos para as *Fosfatases Ácidas Púrpuras*.

Caracterizar os compostos sintetizados por técnicas fisico-químicas, tais como: eletroquímica, espectroscopia eletrônica, espectroscopia de infravermelho, etc.

Comparar os resultados das análises obtidas com os das *PAPs* e de outros modelos já existentes.

Sintetizar e caracterizar o complexo binuclear de gálio com o ligante H<sub>5</sub>BBPhMP, o qual é de interesse bioinorgânico devido ao possível uso como radiofármaco.

Obter a estrutura do complexo de Gálio, através de Difractometria de raios X.

## CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Técnicas Empregadas

Os pontos de fusão das amostras foram obtidos em um equipamento eletrotermal modelo MQ APF-301.

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

Os espectros infravermelho foram efetuados na Central de Análises do Departamento de Química em um espectrofotômetro FT da Perkin Elmer 16 PC, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio - grau espectroscópico.

Os espectros eletrônicos foram efetuados em um espectrofotômetro L-19 da Perkin Elmer, acoplado a um microcomputador PC-AT-286 e impressora Okidata Microliner-320. As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1cm, na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

As medidas de condutividade foram realizadas em condutivímetro Digimed CD-21. Preparam-se soluções  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  em acetonitrila - grau espectroscópico. A calibração do equipamento foi realizada com uma solução padrão KCl 0,1M, termostalizada em 25°C, antes de cada medida. A temperatura das soluções foi mantida a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  durante os experimentos.

As análises de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN foram realizadas em um espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear da Bruker AC-200F, na Central de Análises do Departamento de Química-UFSC.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato-galvanostato da Princeton Applied Research (PAR), modelo 273, acoplado a um microcomputador PC-AT-286 e plotadora HP-7475. Utilizou-se célula eletrolítica com sistema de três eletrodos: a) eletrodo de trabalho planar de platina BAS; b) eletrodo auxiliar: fio de platina; c) eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano (SCE) e prata /cloroeto de prata orgânico (Ag/AgClorg.). As medidas foram efetuadas em solvente orgânico de grau espectroscópico ( $\text{CH}_3\text{CN}$  e DMF), utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) como eletrólito suporte, com concentração de 0,1M. Todas as medidas foram efetuadas sob atmosfera inerte de argônio. Varreduras na faixa de potencial a serem

utilizadas, foram efetuados em solução contendo apenas o eletrólito para obtenção da linha base.

Os espectros de massa foram efetuados na Central de Análises do Departamento de Química-UFSC, em um espectrômetro GCMS-QP 2000 A da Shimadzu.

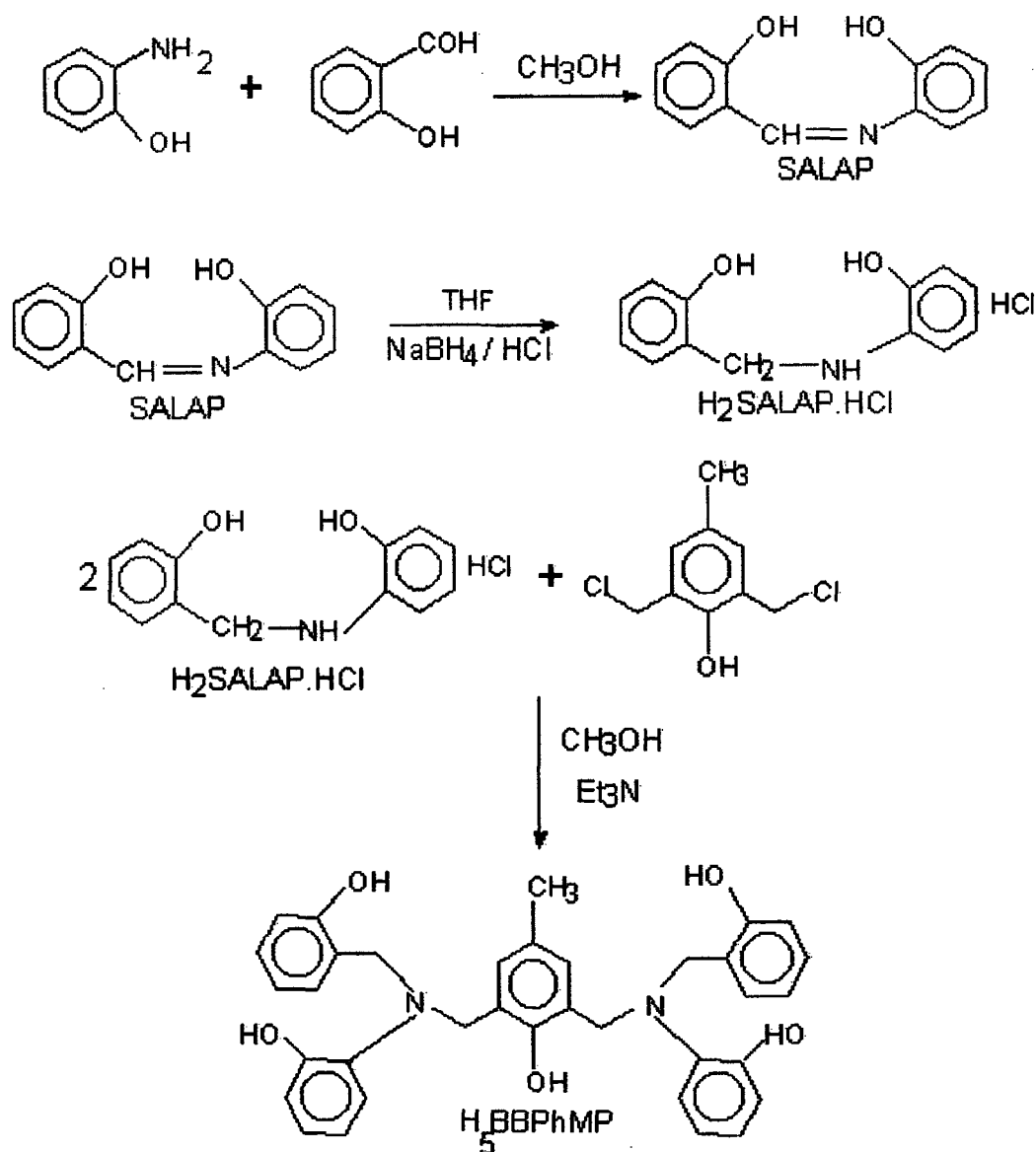
Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física pelo Prof. Dr. Valderes Drago-UFSC. Todas as análises foram efetuadas em uma fonte de Co em matriz de Rh com atividade de 24 mCi, utilizando-se nitropussiato de sódio como calibrador. As medidas à baixas temperaturas foram efetuadas com auxílio de criostato, constituído de uma barra cilíndrica de cobre imersa em nitrogênio líquido. O acompanhamento da temperatura foi realizado através de termopares.<sup>(16)</sup>

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

## 2.2 Síntese dos Ligantes

### 2.2.1 Síntese do Ligante 2,6-Bis[(2-Hidroxi-benzil)(2-Hidroxi-fenil) Aminometil]-4-Metilfenol ( $H_5BBPhMP$ )

O ligante  $H_5BBPhMP$  foi sintetizado segundo o seguinte esquema reacional:



### Síntese do 2-[[*O*-hidroxifenil]imino]metil]fenol-SALAP

Este composto foi sintetizado segundo o método descrito por BUTLE e colaboradores.<sup>(17)</sup>

À uma solução metanólica (160mL), foi adicionado aldeído salicílico (13mL; 106mmol) e 2-aminofenol (9,82g; 90mmol). Ao final da adição houve formação de precipitado laranja, o qual foi filtrado, lavado com metanol e seco em estufa à 50°C.

Rendimento: 18,2g (98%)

Ponto de fusão: 185-186 °C (valor teórico:<sup>(17)</sup> 184-186 °C )

### Síntese do 2-[[*O*-hidroxibenzil]amino]fenolhidroclorato-H<sub>2</sub>SALAP HCl

Modificou-se o método de síntese já descrito em literatura.<sup>(18)</sup>

À uma solução de SALAP ( 13,05g.; 61,2 mmol ) em 300 mL de THF, sob atmosfera inerte e protegido da luz, foi adicionado NaBH<sub>4</sub> (2,45g.; 64,8mmol ). Após 2 horas, o solvente foi evaporado em um rotaevaporador, e o óleo resultante foi dissolvido em solução aquosa saturada com NaCl(brine). A solução foi acidificada com HCl concentrado até pH~1. Misturou-se éter à solução, filtrando-se o sólido formado. Em seguida, o filtrado foi lavado com éter etílico e seco em dessecador.

Rendimento: 12,4g. (94%)

Ponto de fusão: 198-200 °C

Análise elementar: C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl.H<sub>2</sub>O

PM = 269,73g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	57,88 %	5,23 %	5,98 %
Encontrado	58,52 %	5,26 %	5,28 %

### Síntese do 2,6-Bis(clorometil)-4-metilfenol

Seguiu-se o procedimento de síntese utilizado por Borovik.<sup>(19)</sup>

À uma solução de cloreto de tionila (8,53mL) em diclorometano(75mL), foi adicionada uma solução de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (5,0g, 30 mmol) em 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A mistura reacional foi deixada sob agitação por 24 horas e neutralizada com solução aquosa de NaOH. O produto foi extraído da solução com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 porções de 50 mL) e lavado com solução de salmoura. O solvente foi evaporado em rotaevaporador, obtendo-se um sólido branco.

Rendimentos: 6,15g (99%)

Ponto de fusão: 83-84°C (valor teórico: 83°C)

### Síntese do H<sub>5</sub>BBPhMP

À uma solução de H<sub>2</sub>SALAP.HCl (9,04; 33,5 mmol) em 100ml de metanol (sob argônio e protegido da luz) foi adicionado lentamente, através de uma seringa, trietilamina (30mL; 215 mmol). Em seguida, foi adicionada, utilizando-se um funil de separação, uma solução metanólica (50mL) de 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol (3,43g; 16,73 mmol). A mistura reacional foi deixada sob agitação por um dia. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol e éter etílico. O sólido branco formado foi seco em dessecador.

Rendimento: 8,3g (87,8%)

Ponto de fusão: 166-167° C

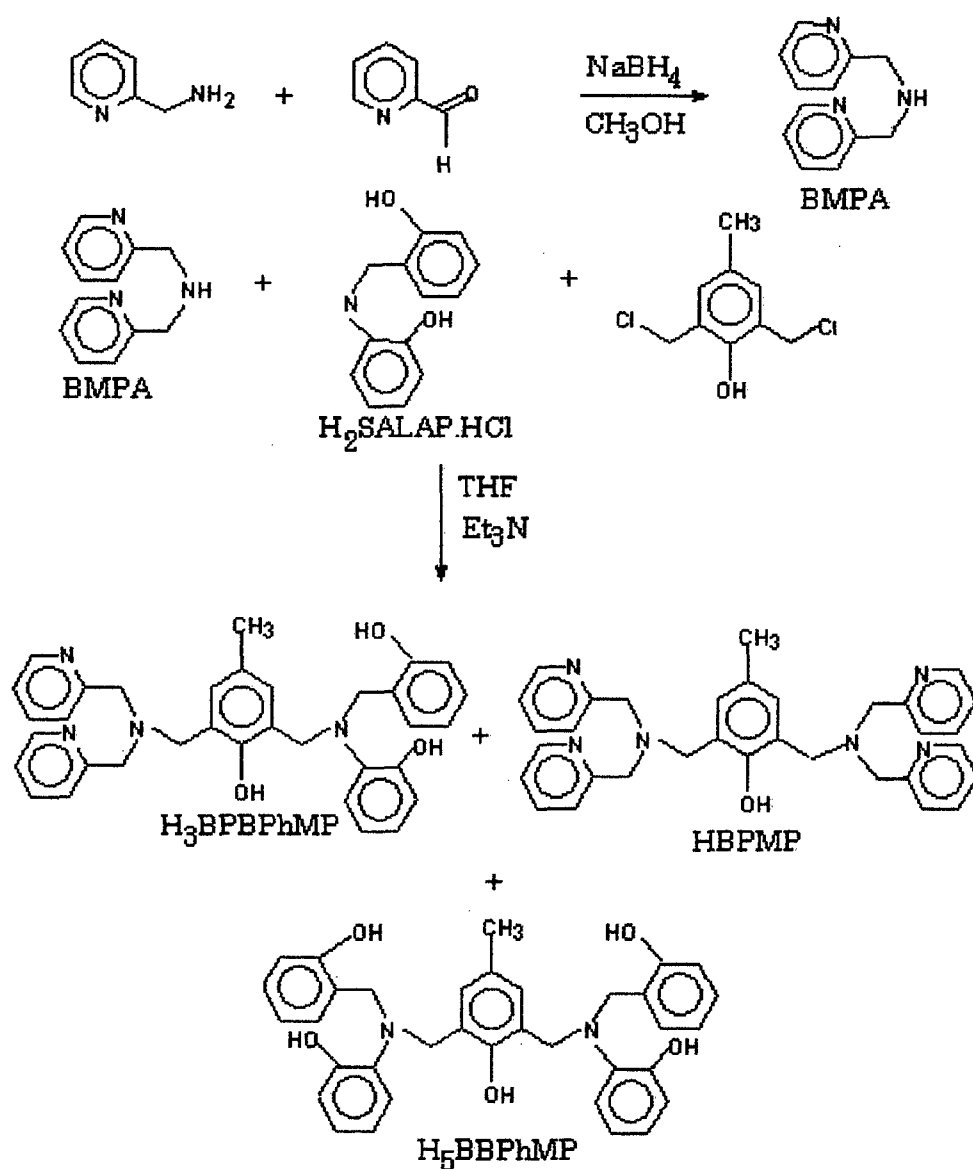
Análise Elementar: C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O

PM=562,67g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	72,39 %	6,25 %	4,82 %
Encontrado	72,87 %	6,29 %	4,82 %

### 2.2.2 Síntese do Ligante 2-Bis[2-Metilpiridil Aminometil]-6-[(2-Hidroxibenzil) (2-Hidroxifenil)]-Aminometil]-4-Metilfenol (H<sub>3</sub>BPBPhMP)

O ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP foi sintetizado segundo o esquema reacional:





### Síntese do Bis (2-metilpiridil) amina (BMPA)

Este composto foi sintetizado segundo o método de síntese descrito por M. Brito.<sup>(9)</sup>

À uma solução metanólica contendo piridina-2-carboxialdeído (15,74g; 147 mmol) foram adicionados 15,74g. (145,5mmol) de 2-aminometil-piridina sob agitação. A mistura permaneceu em reação por 1 hora e foi adicionado lentamente NaBH<sub>4</sub> (5,5g; 145,5 mmol). A solução foi concentrada em rotaevaporador e o óleo obtido foi dissolvido em 50mL de água e extraído com seis porções de 50mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O produto contido na fase orgânica foi lavado com solução aquosa saturada com NaCl (brine) e seco com MgSO<sub>4</sub>. O MgSO<sub>4</sub> foi filtrado e a solução foi concentrada em rotaevaporador. O óleo resultante foi passado em coluna de sílica gel 60, utilizando-se metanol como eluente. O produto foi obtido como um óleo alaranjado.

Rendimento: 23,2g. (86%)

### Síntese do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP

À uma solução contendo H<sub>2</sub>SALAP.HCl (8,57g; 31,8 mmol ) e BMPA(6,32g.; 31,8 mmol) em 100 mL de THF (sob argônio e protegido da luz) foi adicionado trietilamina (20 mL; 143,5 mmol ), através de uma seringa. A mistura permaneceu sob agitação por 1 hora. Uma solução de 2,6-bis(clorometil)-4-metilfenol ( 6,51g; 31,8mmol ) em 50mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi adicionada através de um funil de separação e a mistura reacional foi deixada sob agitação por um dia. O precipitado formado foi filtrado e a solução foi concentrada em rotaevaporador. O óleo resultante foi dissolvido em 100 mL de clorofórmio e lavado com solução aquosa saturada com NaCl (brine). A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> e evaporou-se o solvente em rotaevaporador. Os produtos H<sub>5</sub>BBPhMP(sólido branco), H<sub>3</sub>BPBPhMP(sólido branco) e HBPMP(óleo amarelo) foram separados por cromatografia de coluna com uma mistura clorofórmio/ acetona (9:1).

Rendimento: H<sub>3</sub>BPBPhMP =2,61g. (15%); H<sub>5</sub>BBPhMP=7,6g.(45%)

Ponto de fusão: H<sub>3</sub>BPBPhMP=147-148°C

Análise Elementar do H<sub>3</sub>BPBPhMP: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>

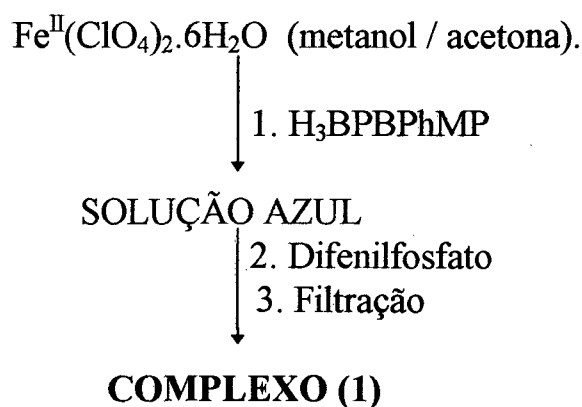
PM = 604,73g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	73,48 %	6,67 %	9,26 %
Encontrado	73,27 %	6,35 %	9,38 %

## 2.3 Síntese dos Compostos de Coordenação

### 2.3.1. Síntese do Perclorato de ( $\mu$ -Hidroxo)( $\mu$ -Difenilfosfato)( 2- Bis [(2-Metilpiridil)-Aminometil]-6-{(2-Hidroxibenzil)(2- Hidroxifenil )-Aminometil]-4-Metilfenol)Diferro (III) COMPLEXO (1)

O complexo (1) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



À uma solução contendo  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,726g; 2 mmol) em 50mL de acetona/metanol (1:1), foi adicionado o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP (1mmol, 0,604g), sob agitação. Houve a formação de uma solução azul e, a seguir, difenilfosfato (0,50g; 2 mmol) foi adicionado. Após alguns dias um precipitado azul escuro foi formado, o qual foi filtrado, lavado com 2-propanol e éter etílico e, em seguida, seco em dessecador.

Rendimento: 0,75g (70 %)

Condutividade molar:  $\Lambda_M = 120 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  em CH<sub>3</sub>CN

Valores de  $\Lambda_M$  na faixa de 120-160  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , são típicos de eletrólitos 1:1 em acetonitrila a 25°C e concentração 10<sup>-3</sup> M.<sup>(20)</sup>

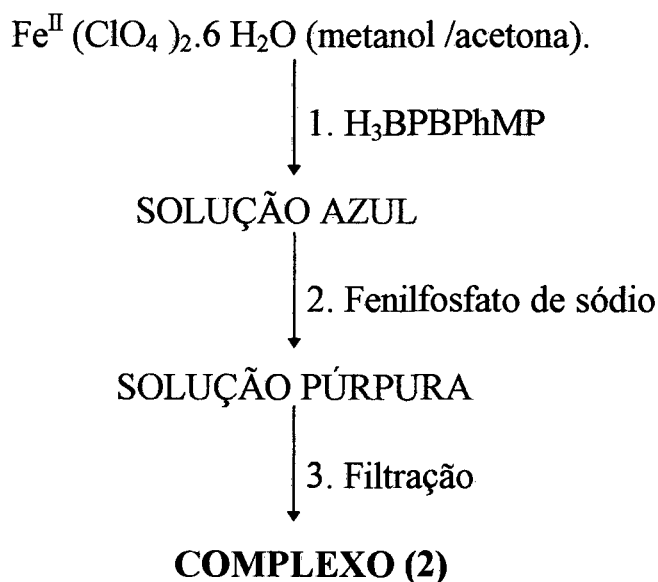
Análise Elementar: Fe<sub>2</sub>C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>PCl<sub>2</sub>.2CH<sub>3</sub>OH

PM = 1083,06g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	53,23 %	4,46 %	5,17 %
Encontrado	53,18 %	4,41 %	5,19 %

**2.3.2. Síntese do Perclorato de ( $\mu$ -Fenilfosfato)( $\mu$ -Fenilfosfato de Sódio (Aquo) (2-Bis[ $\{(2\text{-Metilpiridil})\text{-Aminometil}\}\text{-6-}\{(2\text{-Hidroxibenzil})\text{-}(2\text{-Hidroxifenil})\}\text{-Aminometil}\}\text{-4-Metilfenol})\text{ Diferro(III)}\text{ (COMPLEXO 2)}$**

O complexo (2) foi sintetizado, de acordo com o esquema reacional abaixo:



À uma solução de 50mL de metanol/acetona (1:1) contendo  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,726g; 2mmol), foi adicionado o ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ , sob agitação (0,604g; 1mmol). Após a formação de uma solução azul, fenilfosfato de sódio (0,508g; 2mmol) foi adicionado, formando-se um precipitado púrpura. Este precipitado foi filtrado, lavado com 2-propanol e éter etílico. O produto foi recristalizado com acetona/2-propanol (1:1), obtendo-se um pó microcristalino, o qual foi seco em dessecador.

Rendimento: 0,67g. (56 %) (em relação ao  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ )

Condutividade molar:  $\Lambda_M = 138 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$

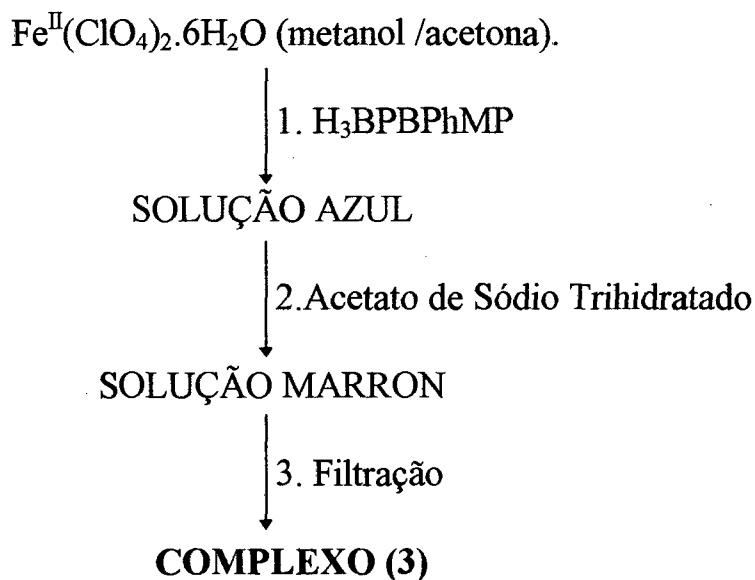
Análise Elementar:  $\text{Fe}_2\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_2\text{ClNaCH}_3\text{COCH}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

$\text{PM} = 1207,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

	C	H	N
Calculado	48,75 %	4,17 %	4,64 %
Encontrado	48,74 %	4,09 %	4,66 %

### 2.3.3 Síntese do Perclorato de ( $\mu$ -Hidroxo) ( $\mu$ -Acetado) (2-Bis[ $\{(2$ -Metilpiridil)-Aminometil]-6- $\{(2$ -Hidroxi-benzil)(2-Hidroxi-fenil)}-6- $\{(2$ -Hidroxi-benzil)(2-Hidroxi-fenil)}Aminometil]-4-Metilfenol) Diferro(III) COMPLEXO (3)

O complexo (3) foi sintetizado, de acordo com o seguinte esquema reacional:



À uma solução metanólica (25mL) Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,726g; 2mmol), foi adicionada, sob agitação, uma solução do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP (0,604g; 1mmol) em 25mL de acetona. Houve a formação de uma solução azul e acetato de sódio (0,272g; 2mmol) foi adicionado. Formou-se, após alguns dias, um precipitado marron, o qual foi filtrado e lavado com 2-propanol e éter etílico. O pó microcristalino foi seco em dessecador.

Rendimento: 0,66g.(75%) (em relação ao H<sub>3</sub>BPBPhMP)

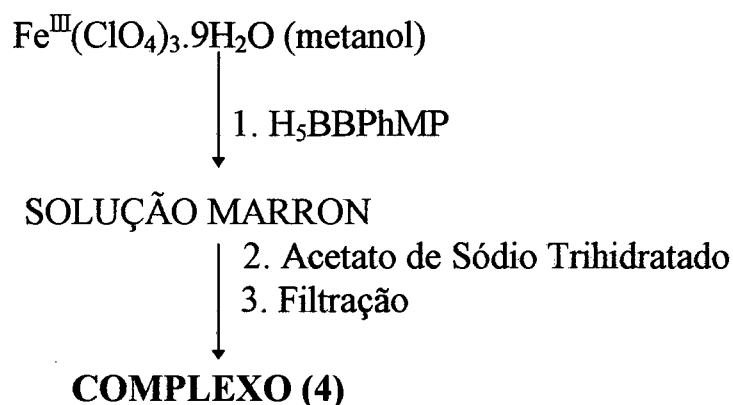
Análise Elementar: Fe<sub>2</sub>C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cl.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>

PM = 886,91g. mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	52,82 %	4,43 %	6,32 %
Encontrado	53,34 %	4,25 %	6,37 %

### 2.3.4 Síntese do Complexo Perclorato de ( $\mu$ -Dihidroxo) (2,6- Bis [(2-Hidroxibenzil)(2-Hidroxifenil)Aminometil]-4- Metilfenol Diferro (III) Complexo (4)

O complexo (4) foi sintetizado de acordo com o esquema reacional:



À uma solução metanólica (50mL) contendo  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,980g; 2 mmol), foi adicionado, sob agitação, o ligante  $\text{H}_5\text{BBPhMP}$  (0,56g; 1 mmol). Após a formação de uma solução marron, foi adicionado  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,272g; 2 mmol). Houve a formação de um precipitado marron escuro, este foi filtrado, lavado com 2- propanol e seco com éter etílico. O produto foi recristalizado em metanol/2propanol (1:1) resultando em um pó marron microcristalino, o qual foi seco em dessecador.

Rendimento: 0,717g. (83%) ( em relação ao  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ )

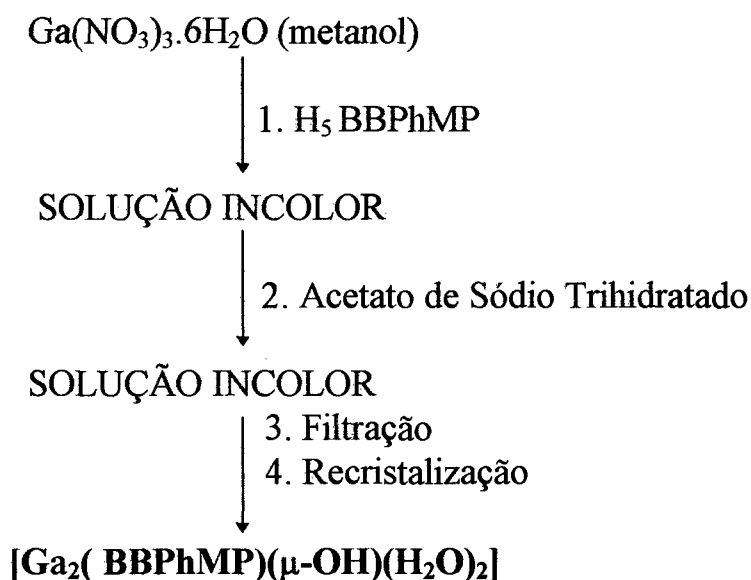
Análise Elementar:  $\text{Fe}_2\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$

PM = 864,90g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	52,77%	4,78 %	3,24 %
Encontrado	52,76 %	4,75 %	3,26 %

**2.3.5. Síntese do Complexo Digálio (III) ( $\mu$ -Hidroxo) (Diaquo) (2,6-Bis [(2-Hidroxibenzil) (2-Hidroxifenil) Aminometil ]-4-Metilfenol [Ga<sub>2</sub>( BBPhMP)( $\mu$ -OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Este complexo foi sintetizado, conforme o esquema abaixo:



À uma solução metanólica (50mL), contendo Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,72g; 2 mmol) foi adicionado, sob agitação, o ligante H<sub>5</sub>BBPhMP (0,56g; 1mmol). Após alguns minutos, foi adicionado CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O (0,272g; 2mmol). Depois de cerca de 5 dias houve a formação de um precipitado branco, o qual foi lavado com 2-propanol e recristalizado em metanol, obtendo-se monocristais adequados para a análise de Difração de raios X.

Rendimento: 0,71g.(89 %) (em relação ao H<sub>5</sub>BBPhMP)

Análise elementar: Ga<sub>2</sub>C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>.CH<sub>3</sub>OH.H<sub>2</sub>O

PM = 800,17g.mol<sup>-1</sup>

	C	H	N
Calculado	54,00 %	5,04 %	3,50 %
Encontrado	53,54 %	4,93 %	3,42 %

## CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do Ligante 2,6-Bis [2-Hidroxibenzil](2-Hidroximetil)-4-Metilfenol - H<sub>5</sub>BBPhMP

A estrutura proposta para o ligante H<sub>5</sub>BBPhMP está apresentada na figura abaixo:

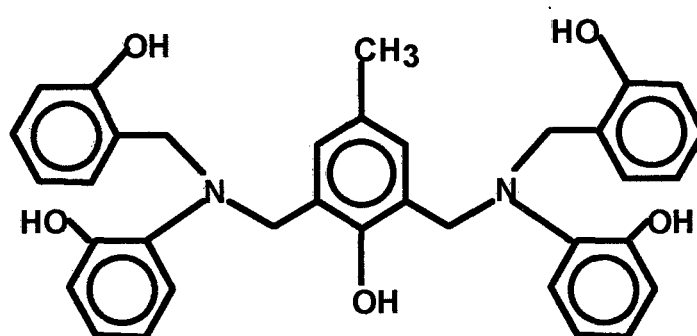


Figura 3.1. Estrutura proposta do ligante H<sub>5</sub>BBPhMP

#### 3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

A imina 2-[[*O*-hidroxifenil]imino]metil]fenol (SALAP), foi caracterizada pelas bandas em  $3450\text{cm}^{-1}$  e  $1350\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento e à deformação do grupo OH, respectivamente. A banda em  $1630\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=N. (Figura 3.2)

No espectro da amina 2-[(*o*-hidroxibenzil)amino]fenol.hidrocloreto (H<sub>2</sub>SALAP.HCl), observou -se o desaparecimento da banda da imina em  $1630\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento de uma banda estreita e intensa em  $3356\text{cm}^{-1}$ , a qual é característica do estiramento N-H de aminas secundárias. (Figura 3.3)

O ligante H<sub>5</sub>BBPhMP (Figura 3.4) apresenta as bandas em  $3308\text{cm}^{-1}$  e  $1362\text{cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, ao estiramento e a deformação OH no plano. Também verifica-se a ausência da banda em  $3356\text{cm}^{-1}$ , indicando a substituição dos hidrogênios nos nitrogênios amínicos da amina H<sub>2</sub>SALAP.HCl pelos grupos metil do 2,6-Bis(clorometil)-4-metilfenol.

Tabela 3.1: Intensidades das principais bandas do espectro de infravermelho dos compostos SALAP, H<sub>2</sub>SALAP.HCl e H<sub>5</sub>BBPhMP.

Atribuições	SALAP (v, cm <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> SALAP.HCl (v, cm <sup>-1</sup> )	H <sub>5</sub> BBPhMP (v, cm <sup>-1</sup> )
v(OH)	3450 (F)	3488 (F)	3308 (F)
v(NH)		3356 (F)	
v <sub>s</sub> (CH) (CH <sub>2</sub> )		3046 (F)	3046 (F)
v (C=N)	1630 (F)		
v (C=C)	1530 (M) 1462 (F)	1588 (F) 1518 (F) 1488 (F) 1448 (M)	1590 (M) 1490 (F) 1460 (M)
δ(OH) no plano	1350 (M)	1356 (F)	1362 (F)
v (CO) (PhOH)	1222 (F)	1230 (F)	1250 (F)
δ (CH) do anel	742 (M)	742 (M)	752 (F)

Onde: F=forte, M=médio, f=fraco



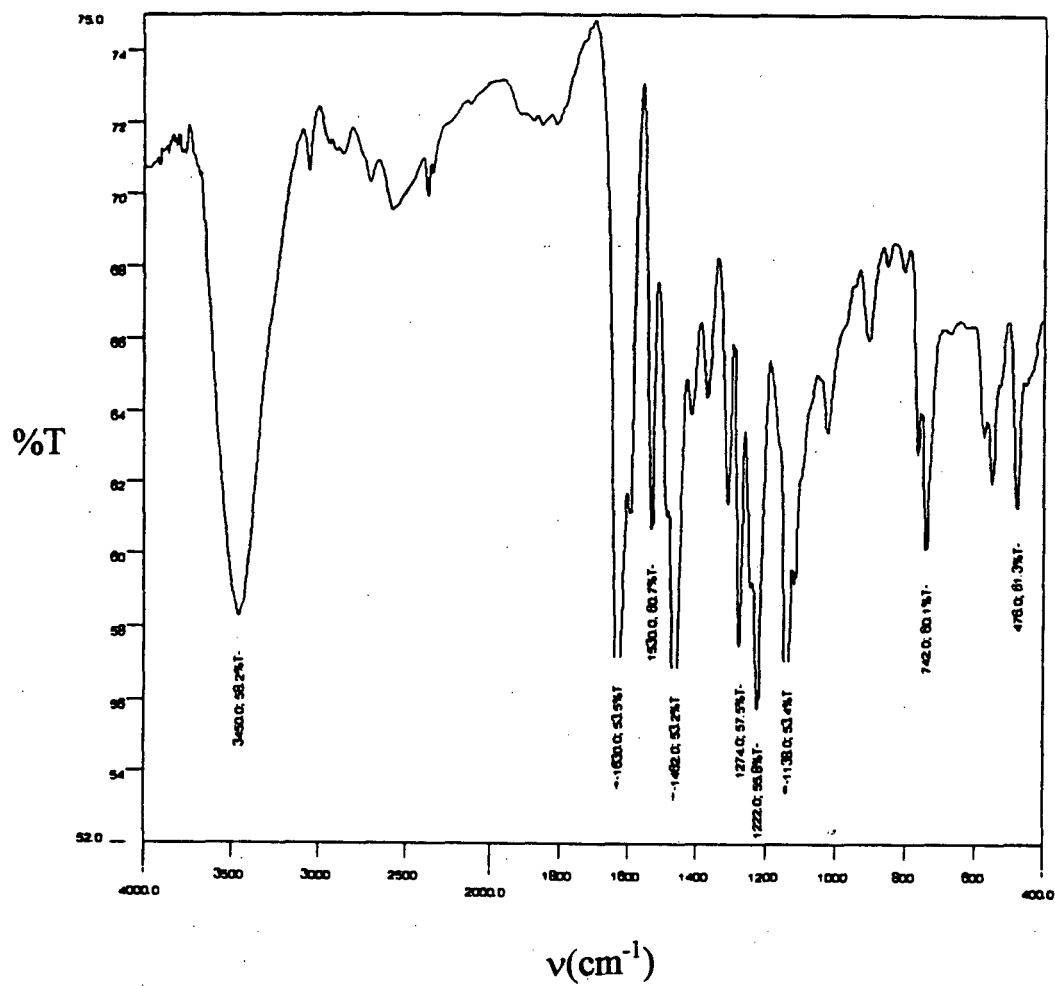


Figura 3.2 Espectro de Infravermelho do composto SALAP

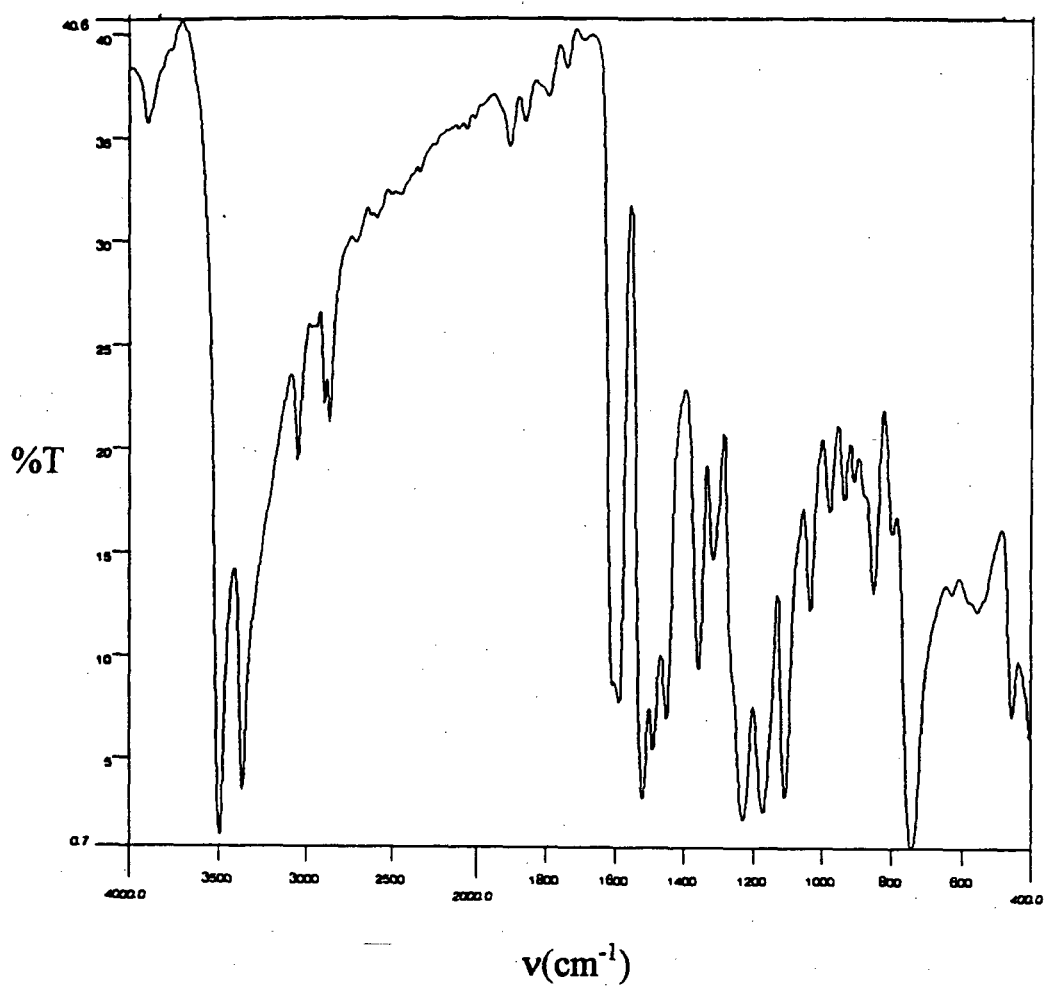


Figura 3.3 Espectro de Infravermelho do composto H<sub>2</sub>SALAP.HCl

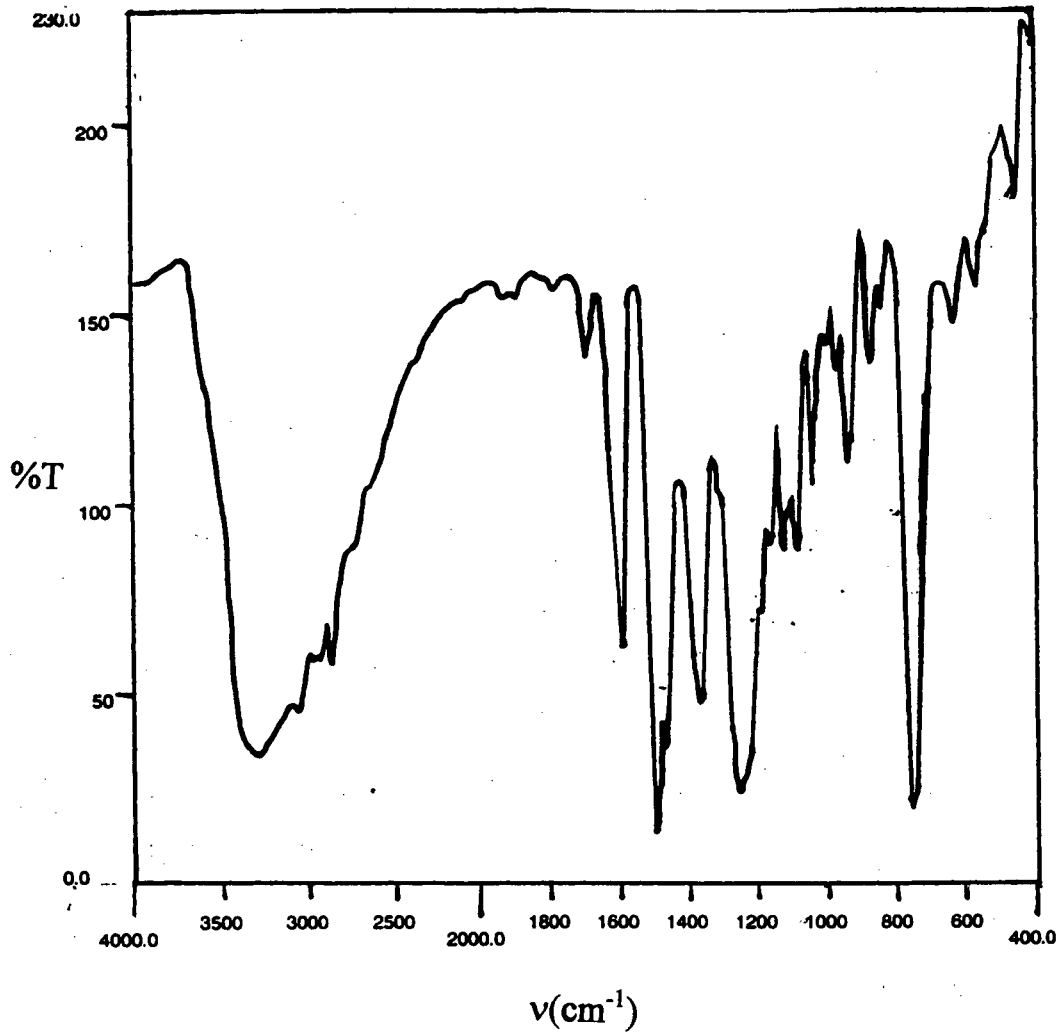


Figura 3.4 Espectro de Infravermelho do ligante H<sub>5</sub>BBPhMP

### 3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio RMN<sup>1</sup>H

Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 são apresentados os espectros correspondentes à imina SALAP, à amina H<sub>2</sub>SALAP.HCl e ao ligante H<sub>5</sub>BBPhMP, respectivamente. Na Tabela 3.2 estão relacionados os valores de deslocamentos químicos, números de hidrogênios e atribuições dos picos destes compostos.

Os deslocamentos químicos, para os três compostos, estão de acordo com os valores esperados para os diferentes grupos de prótons.

Através da integração dos sinais e suas proporcionalidades, obtém-se um número total de 9 hidrogênios para a imina SALAP, 12 hidrogênios para o H<sub>2</sub>SALAP.HCl e 33 hidrogênios para o ligante H<sub>5</sub>BBPhMP. Os hidrogênios referentes aos 2 grupos OH da imina, NH da amina e a um grupo OH fenólico do ligante podem estar deslocados para  $\delta$  maiores que 10 ppm, devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares.

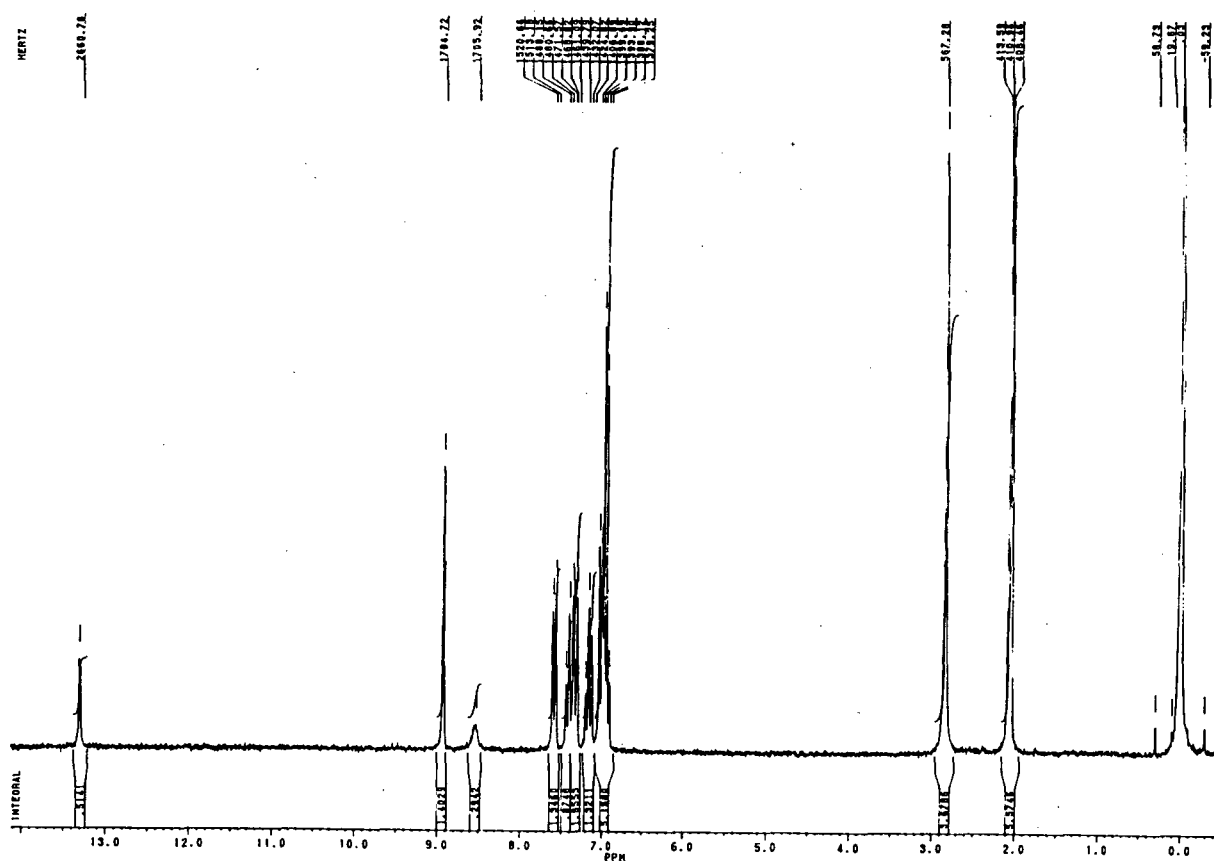


Figura 3.5: Espectro de RMN <sup>1</sup>H da imina SALAP

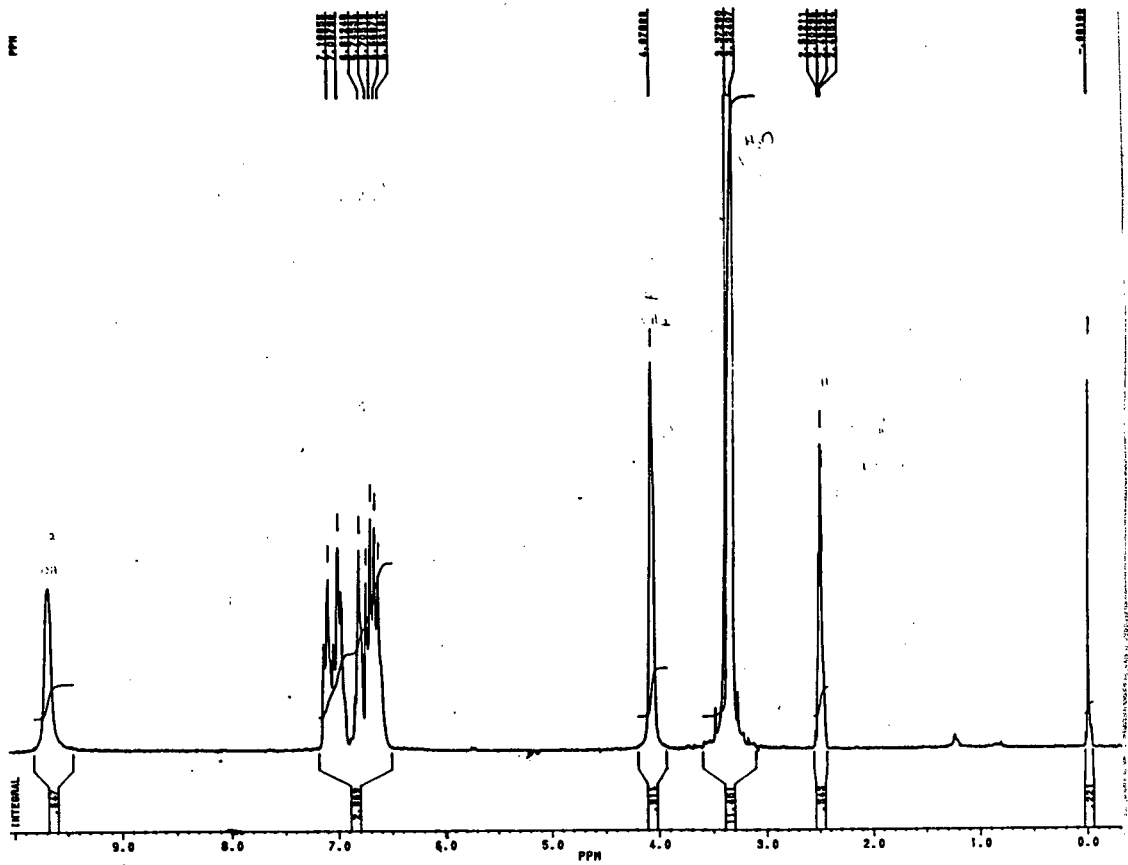


Figura3.6: Espectro de RMN <sup>1</sup>H da amina H<sub>2</sub>SALAP.HCl

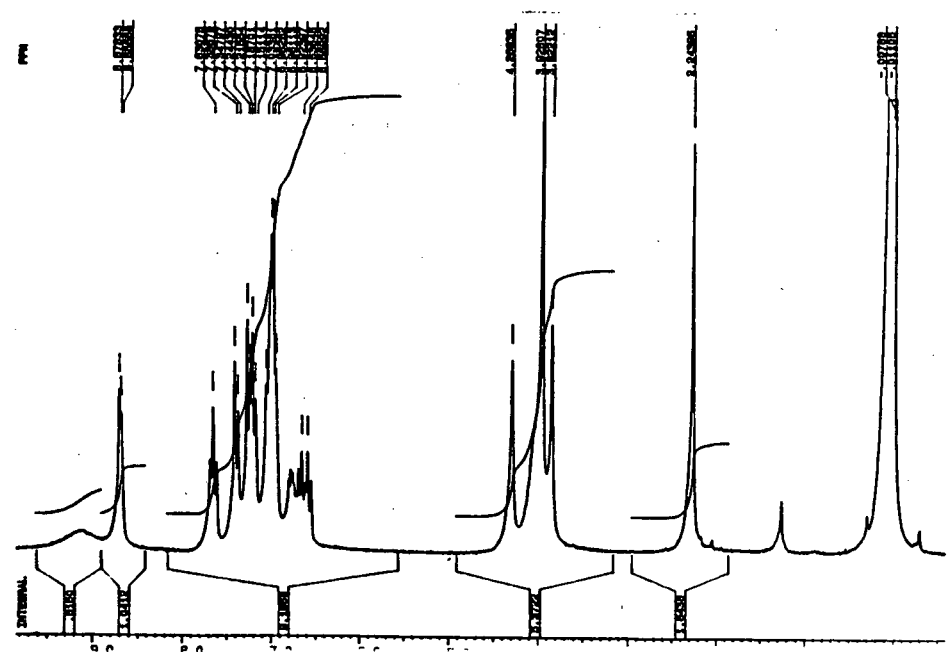


Figura3.7: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do ligante H<sub>5</sub>BBPhMP

Tabela 3.2: Valores dos deslocamentos químicos, número de H e atribuições dos picos para os compostos SALAP, H<sub>2</sub>SALAP.HCl, e H<sub>3</sub>BBPhMP.

SALAP $\delta$ (ppm)	H <sub>2</sub> SALAP $\delta$ (ppm)	H <sub>3</sub> BBPhMP $\delta$ (ppm)	multiplicidade e	Nº de H	atribuição
		2,1	s	3	CH <sub>3</sub>
	4,07		s	2	CH <sub>2</sub>
		4,1	s	8	CH <sub>2</sub>
7,6-6,9	7,1-6,6		m	8	H-Ph
		7,1-6,5	m	18	H-Ph
8,9			s	1	CH=N
	9,8		s	2	Ph-OH
		9,9	s	4	Ph-OH

### 3.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética de Carbono RMN $^{13}\text{C}$

Os deslocamentos químicos, para o ligante  $\text{H}_5\text{BBPhMP}$ , correspondem aos valores esperados. O número total de carbonos é 35, concordando com o número total de carbonos esperados na molécula.

O seu espectro está representado na Figura 3.8, os deslocamentos químicos, número de carbonos e atribuições dos picos estão relacionados Tabela 3.3.

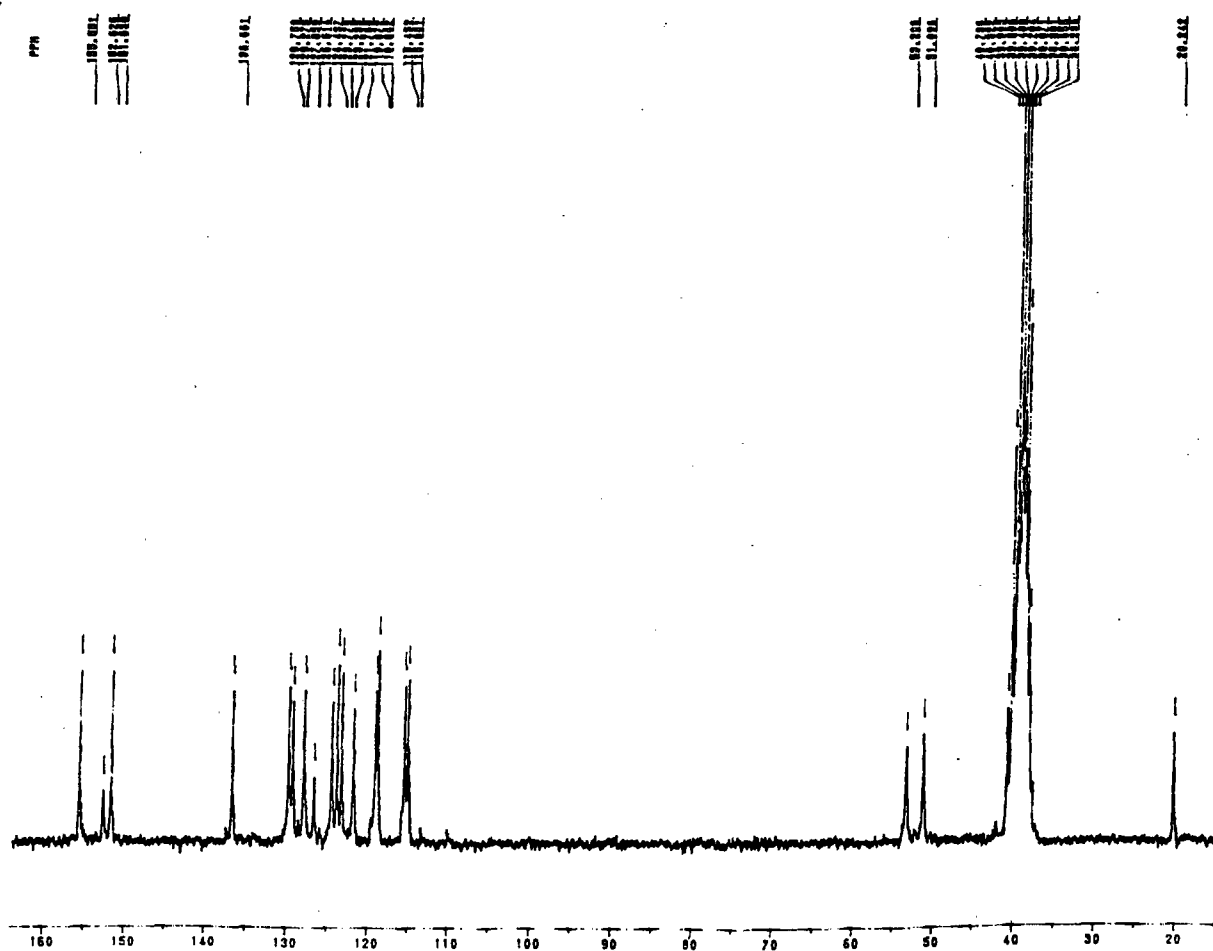


Figura 3.8: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante  $\text{H}_5\text{BBPhMP}$

Tabela 3.3: Valores de deslocamentos químicos, número de carbono e atribuições dos picos correspondentes ao ligante H<sub>5</sub>BBPhMP.

$\delta$ (ppm)	Nº de C	Atribuição
20,24	1	CH <sub>3</sub>
51,09	2	CH <sub>2</sub>
53,20	2	CH <sub>2</sub>
115,00	2	C (Ph)
115,45	2	C (Ph)
118,80	2	C (Ph)
119,07	2	C (Ph)
121,76	2	C (Ph)
123,20	2	C (Ph)
123,78	2	C (Ph)
124,44	2	C (Ph)
126,61	1	C (Ph)
127,86	2	C (Ph)
129,27	2	C (Ph)
129,76	2	C (Ph)
136,66	2	C (Ph)
151,64	2	C (Ph)
152,626	1	C (Ph)
155,55	2	C (Ph)



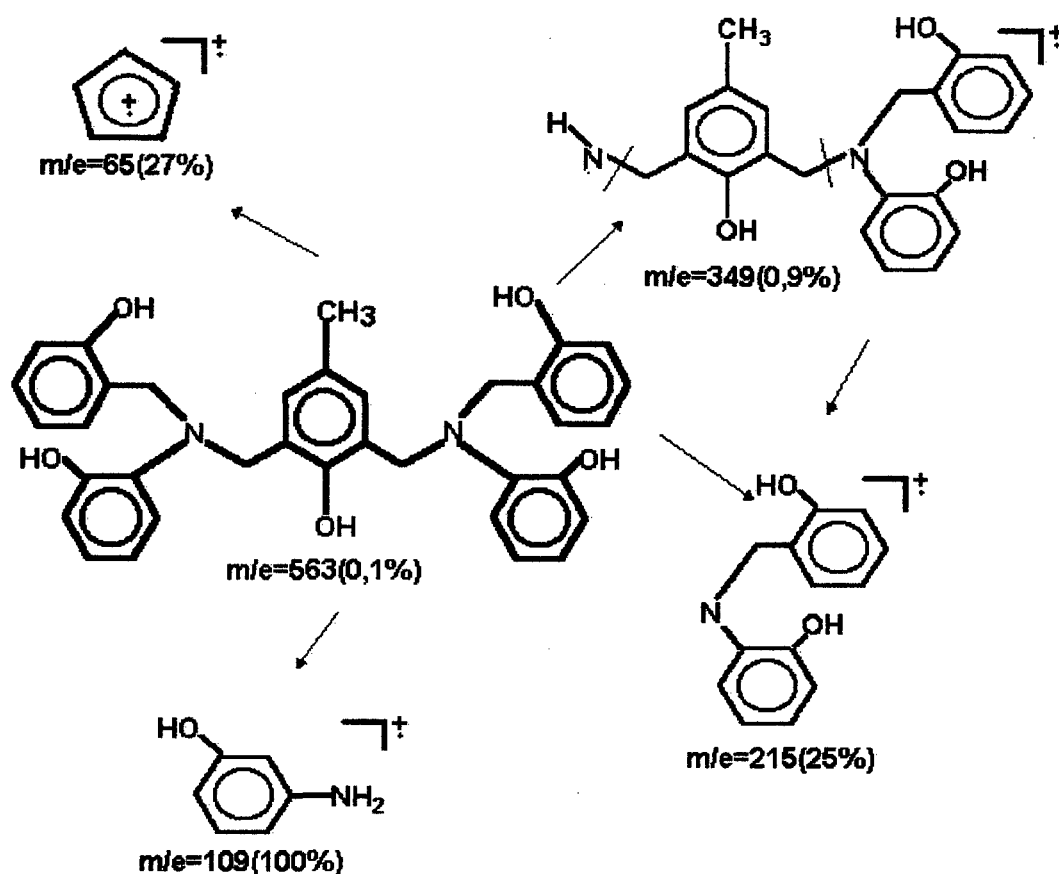
### 3.1.4 Espectrometria de Massa

O pico de massa 65, corresponde ao fragmento  $C_5H_5^+$  referente ao rearranjo do fenol.<sup>(21)</sup>

Em 109, encontra-se o pico base, o qual é referente aos fragmentos  $PhOH-NH_2$  e  $PhOH-1H$ .

O pico molecular  $M^+$ , principal, está presente em 563 (m/z).

As massas dos principais fragmentos e suas concentrações relativas são apresentados no Esquema 3.1



Esquema 3.1: Massas dos principais fragmentos do espectro de massa do ligante  $H_3BBPhMP$  suas concentrações relativas.

### 3.2. Caracterização do Ligante 2-Bis [2-Metilpiridil]-amino-metil}-6-{ (2 -Hidroxibenzil) ( 2-Hidroxifenil)}-Aminometil]-4-Metilfenol (H<sub>3</sub>BPBPhMP)

A estrutura proposta para o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP é apresentada na figura abaixo:

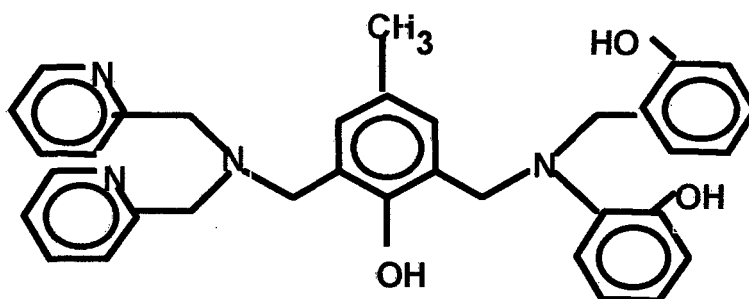


Figura 3.9 Estrutura proposta para o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP.

#### 3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

No espectro do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP verifica-se a ausência da banda correspondente ao estiramento N-H (Figura 3.10). Observa-se, também, o estiramento devido ao OH dos grupamentos fenólicos em 3278 cm<sup>-1</sup> e à deformação OH, fora do plano, em 1360 cm<sup>-1</sup>.

Como o esperado, o espectro do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP mostra-se muito similar ao do H<sub>5</sub>BBPhMP. As intensidades das principais bandas do espectro infravermelho do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP e suas respectivas atribuições estão relacionadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Intensidades das principais bandas do espectro infravermelho do ligante H<sub>3</sub>BPBhPMP.

Atribuições	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ (OH)	3276 (F)
$\nu_s$ (CH) (CH <sub>2</sub> )	3046 (F)
$\nu$ (C=C)	1590 (F) 1488 (F) 1430 (M)
$\delta$ (OH) no plano	1360 (F)
$\nu$ (CO) (PhOH)	1260 (F)
$\delta$ (CH) (Ph)	752 (F)

Onde: F=forte, M=médio.

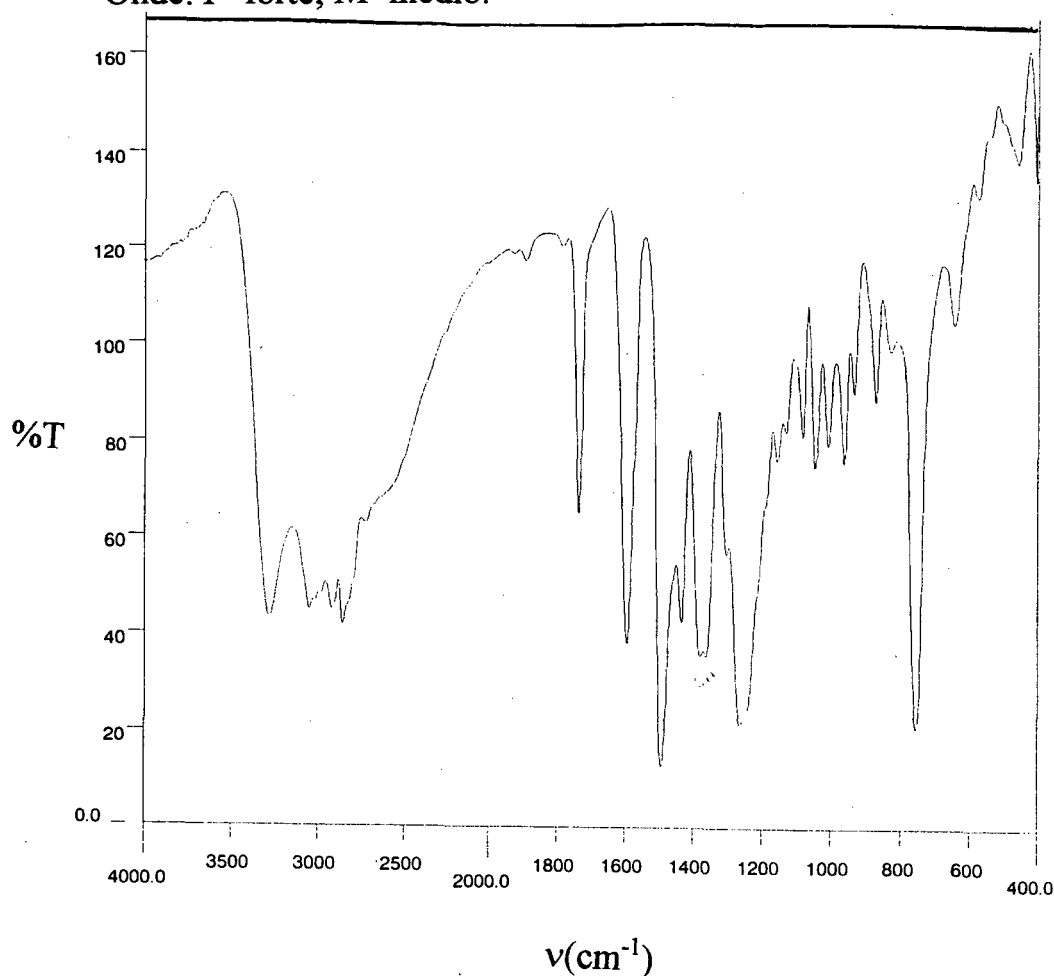


Figura 3.10: Espectro de Infravermelho do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP

### 3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio RMN $^1\text{H}$

Os deslocamentos químicos, para o ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ , estão dentro dos valores esperados para os diferentes grupos de prótons presentes.

Através da integração dos sinais e suas proporcionalidades, obtém-se um número total de 32 hidrogênios. Os 2 prótons correspondentes às hidroxilas fenólicas podem estar deslocados para  $\delta$  acima de 10 ppm, devido à formação de pontes de hidrogênio intramoleculares entre estes grupamentos.

O espectro RMN  $^1\text{H}$  está representado na Figura 3.11 e os deslocamentos químicos, número de hidrogênios e atribuições dos picos estão relacionados na Tabela 3.5.

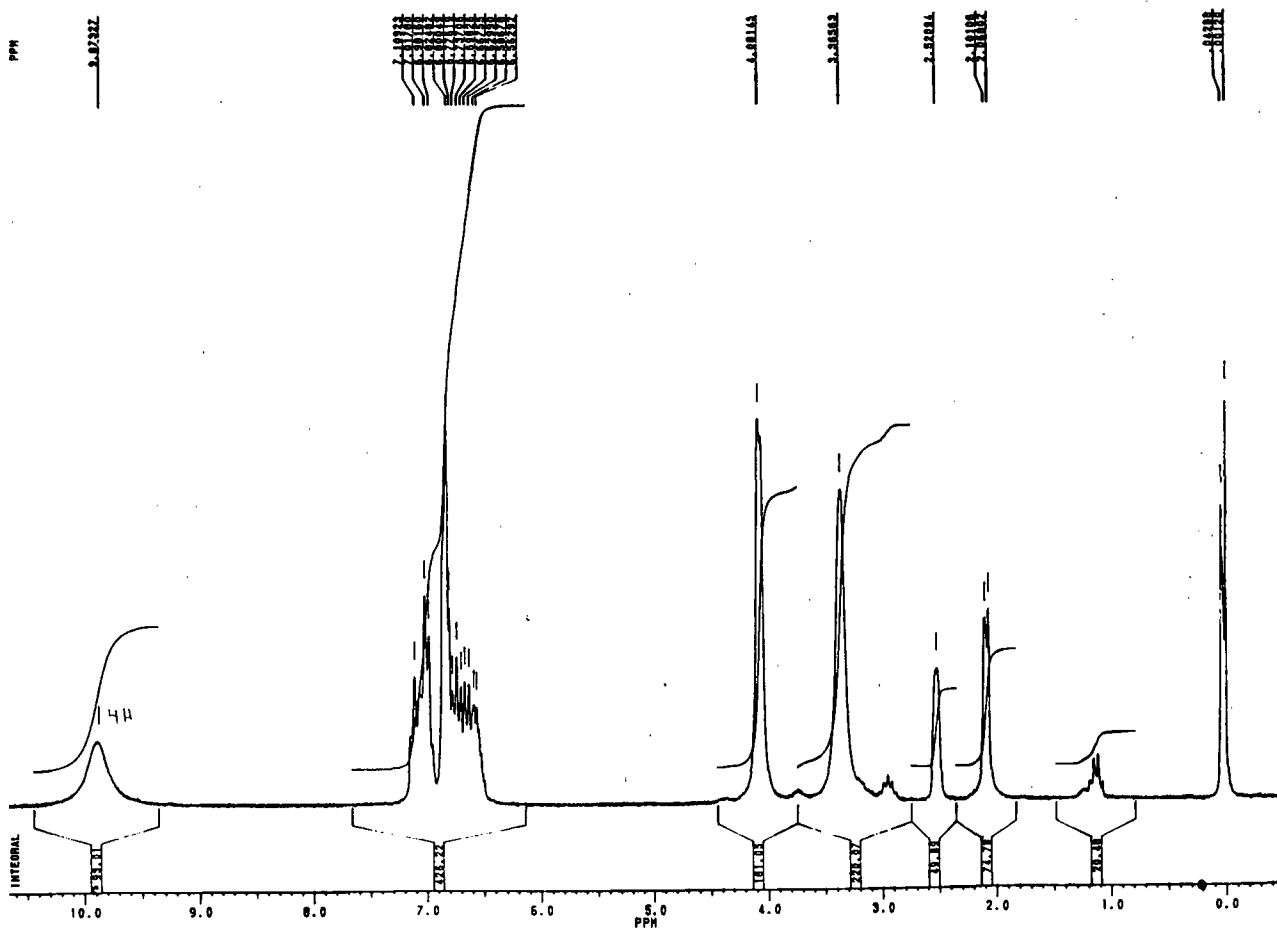


Figura 3.11: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ .

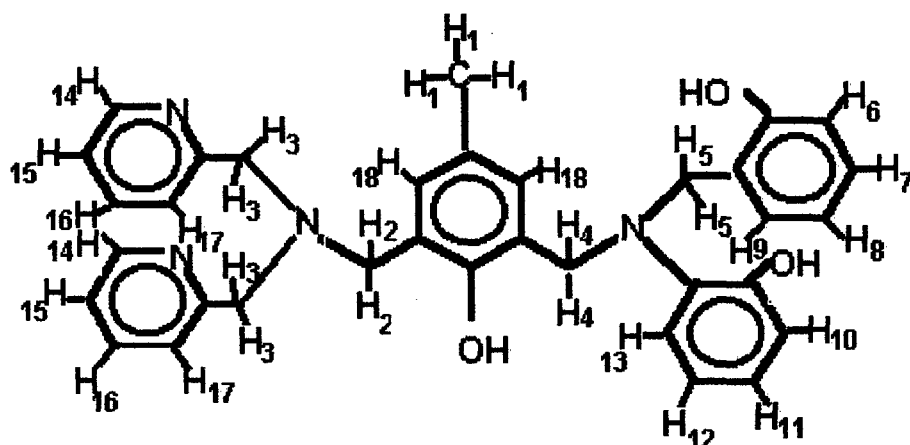


Tabela 3.5: Valores dos deslocamentos químicos, multiplicidade número de hidrogênios e atribuições para o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP.

$\delta$ (ppm)	multiplicidade	Nº de H	Atribuições
2,25	s	3	H <sub>1</sub>
3,82	s	2	H <sub>2</sub>
3,94	s	4	H <sub>3</sub>
4,07	s	2	H <sub>4</sub>
4,27	s	2	H <sub>5</sub>
6,56	d	1	H <sub>13</sub>
6,63	ddd	1	H <sub>11</sub>
6,70-6,79	m	1	H <sub>12</sub>
6,92	d	1	H <sub>10</sub>
6,96	d	2	H <sub>7</sub> e H <sub>8</sub>
7,00	s	2	H <sub>6</sub>
7,04	d	1	H <sub>18</sub>
7,17	d	2	H <sub>15</sub>
7,22	s	1	H <sub>9</sub>
7,37	d	2	H <sub>17</sub>
7,63	ddd	2	H <sub>16</sub>
8,67	d	2	H <sub>14</sub>
8,9-9,8	s (largo)	1	H-PhO

### 3.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética de Carbono RMN $^{13}\text{C}$

Os deslocamentos químicos correspondem aos valores esperados para o ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$ . O número total de carbonos encontrado é 34, concordando com o número de carbonos esperados para a molécula.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$  está representado na Figura 3.12. Os deslocamentos químicos, número de carbonos e atribuições dos picos estão relacionados na Tabela 3.6

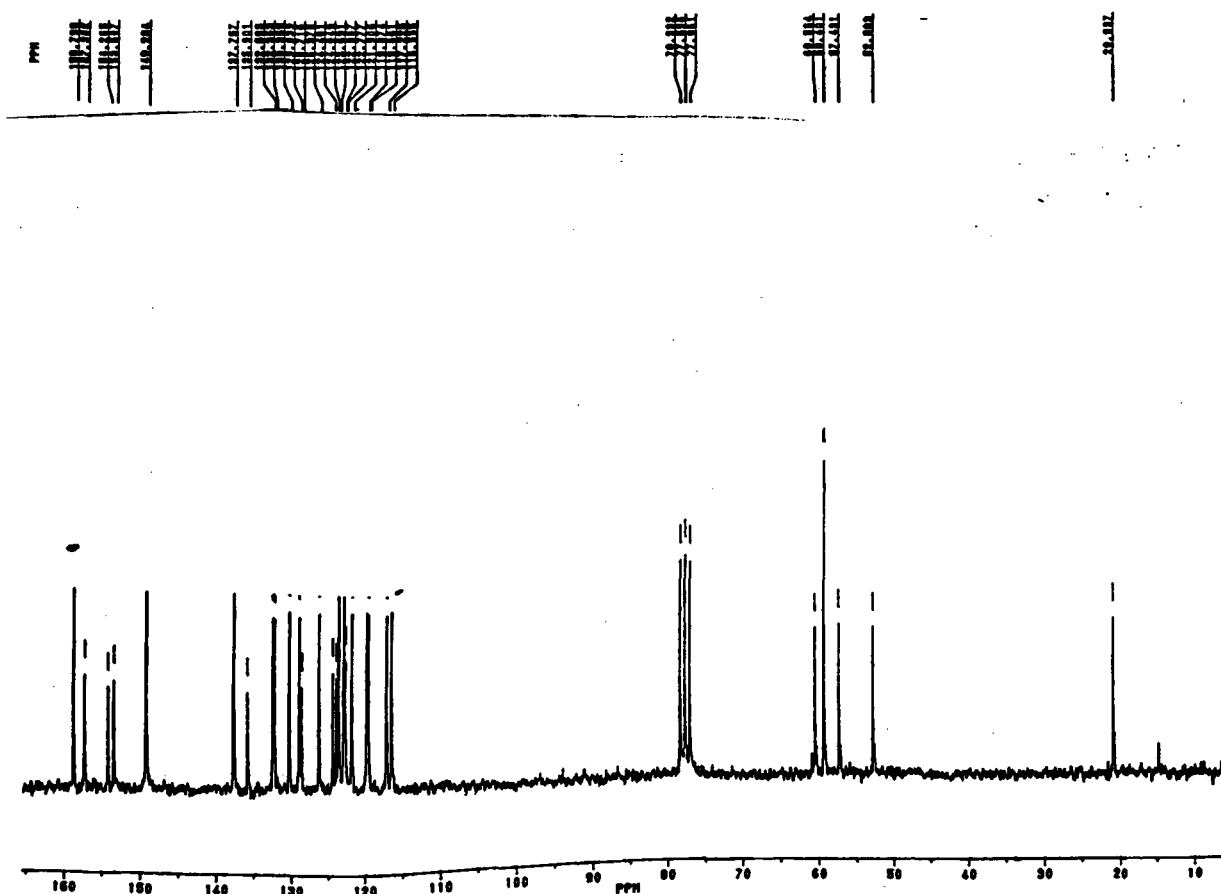


Figura 3.12: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante  $\text{H}_3\text{BPBPhMP}$

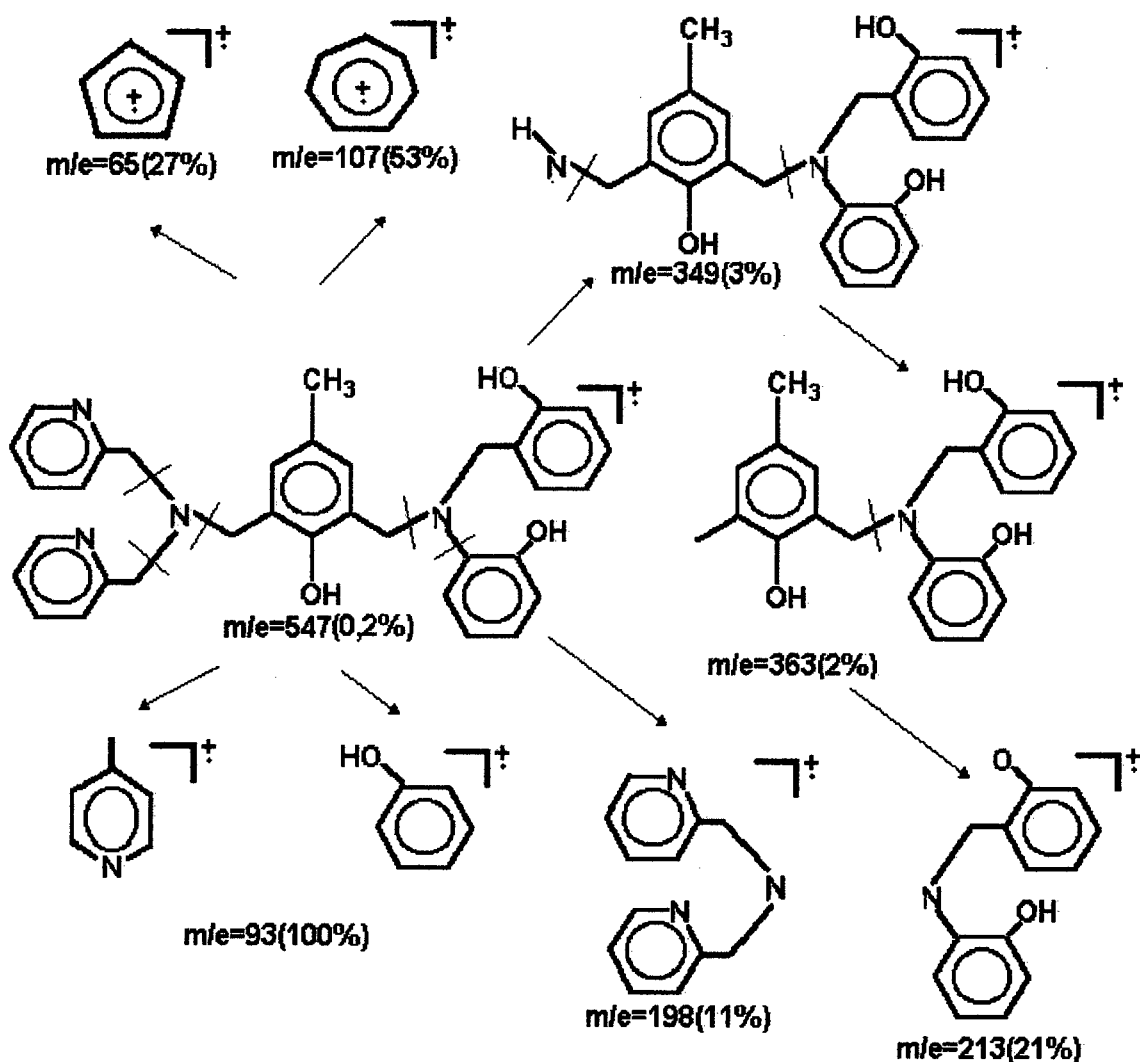
Tabela 3.6: Valores de deslocamento químico, número de carbonos e atribuições dos picos para o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP.

$\delta$ (ppm)	Nº de C	Atribuições
20,94	1	CH <sub>3</sub>
52,88	1	CH <sub>2</sub>
57,43	1	CH <sub>2</sub>
59,40	2	CH <sub>2</sub>
60,56	1	CH <sub>2</sub>
116,56-122,77	6	C (Ph)
124,05-135,90	9	C (Ph)
153,51-157,35	3	C (Ph)
122,98	2	C (Py)
123,69	2	C (Py)
137,76	2	C (Py)
149,28	2	C (Py)
158,80	2	C (Py)

### 3.2.4 Espectrometria de Massa

O pico de massa 93, corresponde ao fragmento PhOH do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP. O pico molecular M<sup>+</sup>, principal, está presente em 546.

As massas dos principais fragmentos e suas concentrações relativas são apresentadas no Esquema 3.2



Esquema 3.2: Principais fragmentos do espectro de massa do ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP e suas concentrações relativas.



### 3.3 Caracterização dos Complexos Binucleares de Ferro com os Ligantes H<sub>5</sub>BBPhMP e H<sub>3</sub>BPBPhMP

Foram caracterizados os complexos abaixo relacionados:

**Complexo (1):** [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)(μ-OH)(μ-O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub>.2CH<sub>3</sub>OH;

**Complexo (2):** [Fe<sub>2</sub>(HBPBPhMP)(μ-O<sub>3</sub>P(OPh))(μ-O<sub>2</sub>P(ONa)OPh)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.½ H<sub>2</sub>O;

**Complexo (3):** [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)(μ-OH)(μ-OAc)]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>;

**Complexo (4):** [Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>BBPhMP)(μ-OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>.

#### 3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os valores da intensidades das principais bandas no espectro de infravermelho, bem como suas respectivas atribuições, estão relacionados na Tabela 3.7 para complexos de (1) a (4).

Observa-se a ausência da banda em torno de 1380cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento OH e à deformação do grupo OH de fenóis para os complexos de (1) à (3), os quais estão relacionados nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15. Isto indica que houve a coordenação dos grupos fenólicos nestes complexos. Para o complexo (4) (Figura 3.16), a banda em 1380 cm<sup>-1</sup> indica a presença de OH (fenol) não-coordenado.

Nos complexos (1) e (2), observa-se a presença das bandas referentes as pontes mono e difenilfosfato.

Em todos os complexos, verifica-se as bandas correspondentes ao ligante e ao contra-íon perclorato em 1100 e 626 cm<sup>-1</sup>.

As bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo acetato, estão presentes no espectro correspondente ao complexo (3). A diferença entre as energias dos estiramentos  $\nu_{sim}$  e  $\nu_{ass}$  é de 100cm<sup>-1</sup>, o que indica a coordenação do grupo acetato como ponte.

TABELA 3.7: Intensidades das principais bandas do espectro de Infravermelho para os complexos de (1) à (4).

Atribuições	Complexo (1) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexo (2) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexo (3) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexo (4) $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ (OH)				3401
$\nu$ (CH)	3070	3064	3054	3063
$\nu$ (C=C)	1591 1492	1609 1593 1487 1452	1602 1462	1601 1483
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$			1536	
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$			1440	
$\delta$ OH (fenol)				1382
$\nu$ C-O (fenol)	1290	1292	1260	1257
$\nu$ (PO <sub>2</sub> )	1200	1220		
ClO <sub>4</sub>	1102	1103	1102	1110
$\nu$ (P-O)	1026	1021		
$\nu$ (P-O-C)	960	926		
$\delta$ (C-H, Ar)	752	760	760	752
ClO <sub>4</sub>	626	623	626	624

Onde:

- (1):  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
 (2):  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  
 (3):  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  
 (4):  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ .

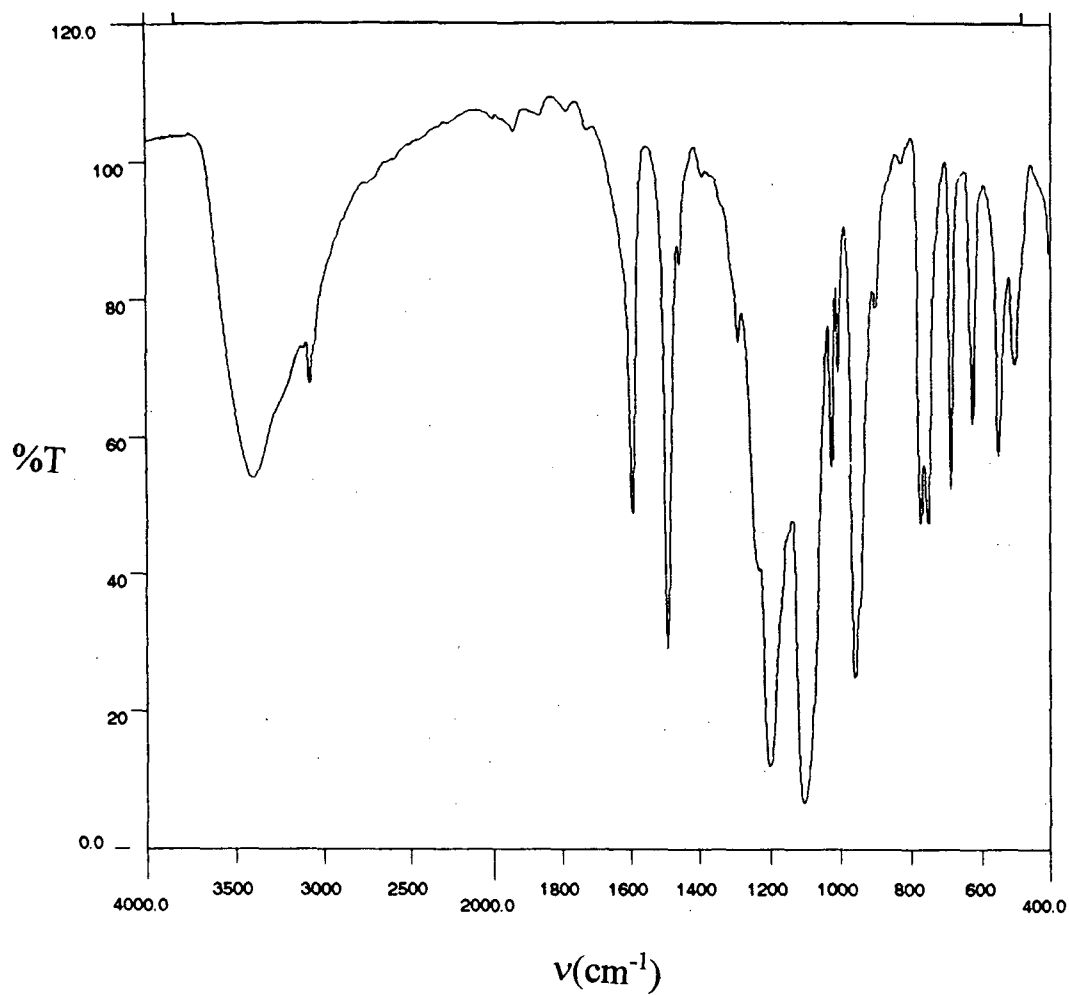


Figura 3.13 Espectro Infravermelho do Complexo (1)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

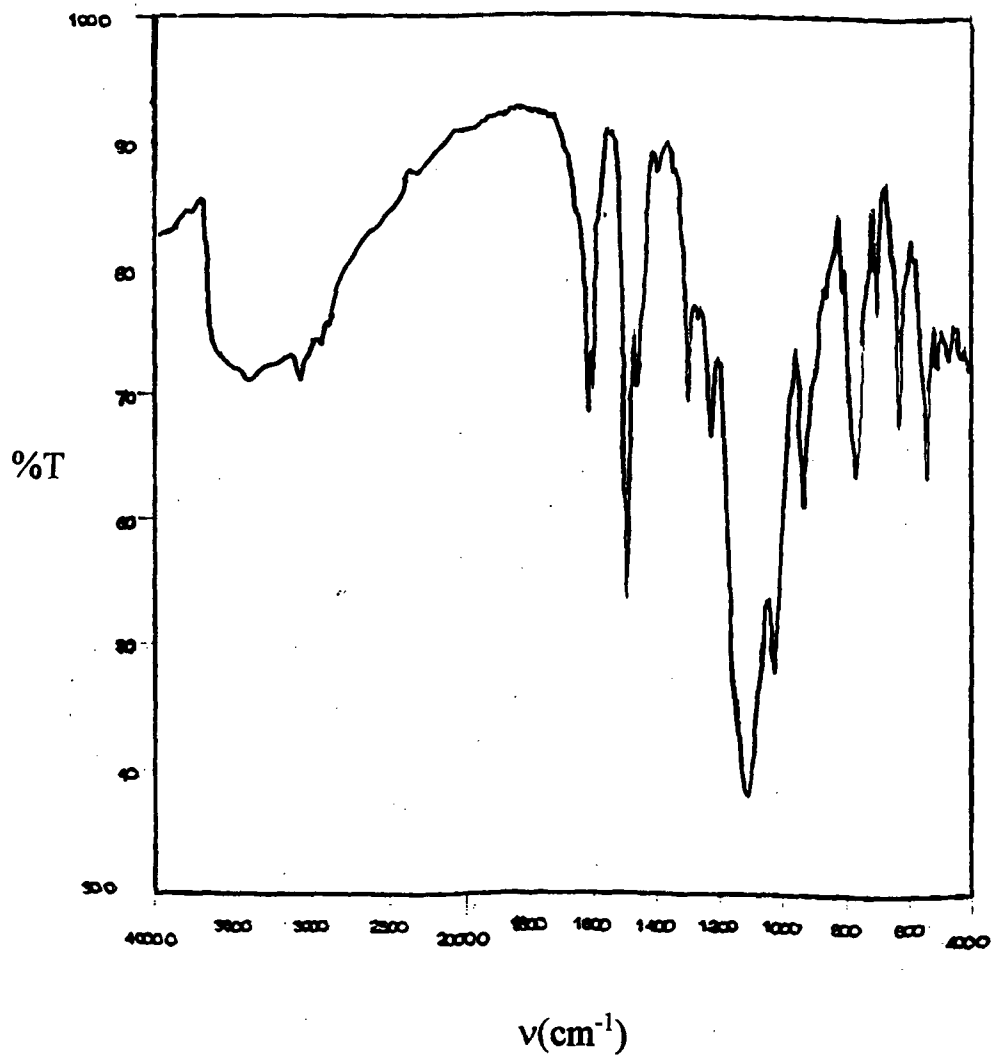


Figura 3.14 Espectro Infravermelho do Complexo (2)  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

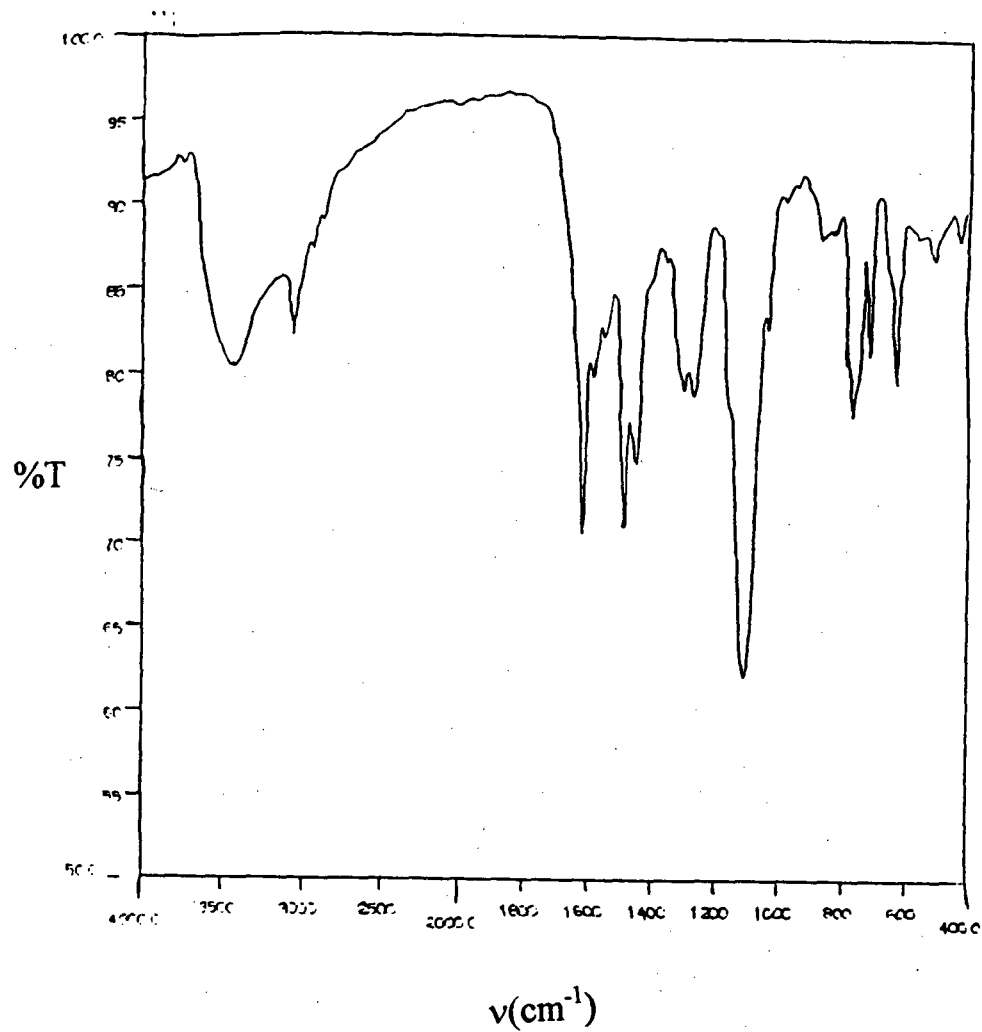


Figura 3.15 Espectro Infravermelho do Complexo (3)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,

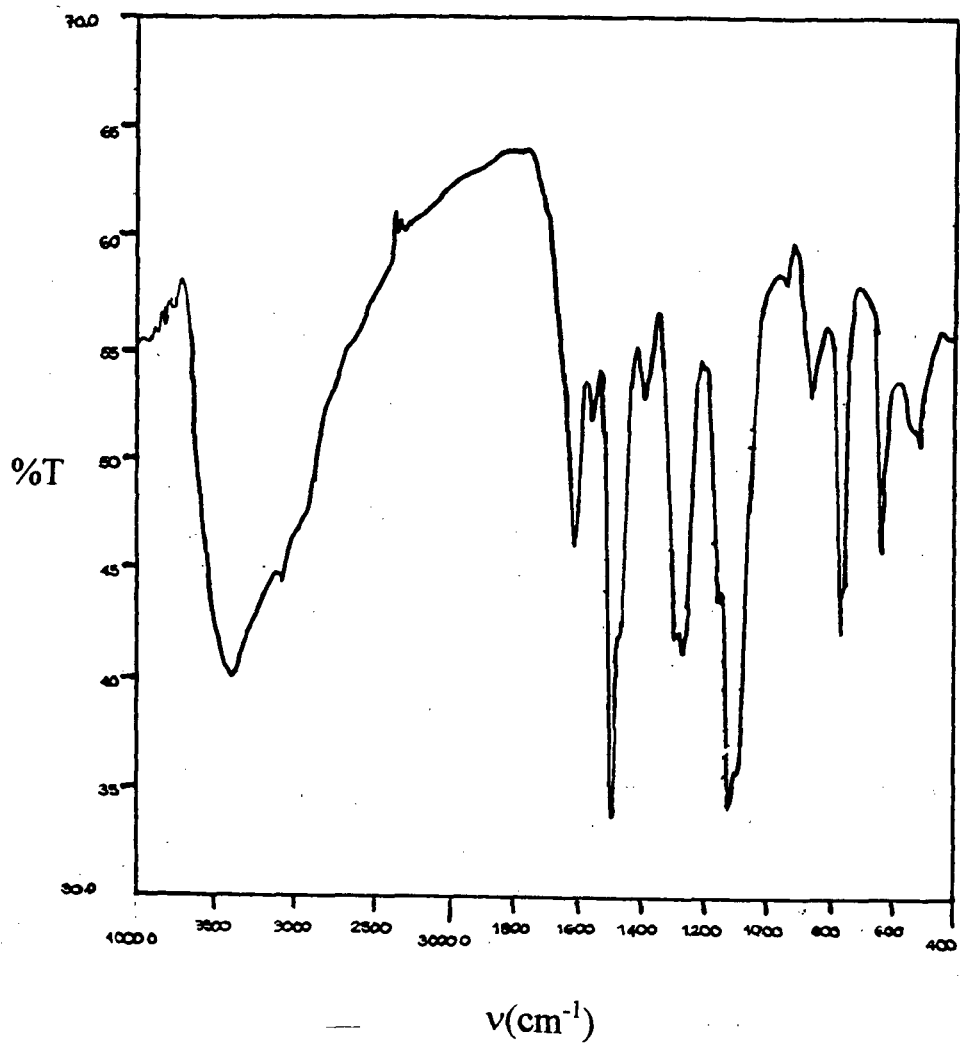


Figura 3.16 Espectro Infravermelho do Complexo (4)  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$

### 3.3.2 Espectroscopia Eletrônica

Todas as medidas foram realizadas em CH<sub>3</sub>CN, verificando-se para os complexos (1) a (4), uma coloração intensa. As propriedades espectrais destes complexos encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ , nm ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) para os complexos de (1) à (4) e outros complexos binucleares de ferro.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$ , nm ( $\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Fe <sub>2</sub> (BPBPhMP)( $\mu$ -OH)( $\mu$ -O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> )]ClO <sub>4</sub> .2CH <sub>3</sub> OH (1)	333(4680)(ombro) 586(1780)
[Fe <sub>2</sub> (HBPBPhMP)( $\mu$ -O <sub>3</sub> P(OPh))(O <sub>2</sub> P(ONa)OPh)(H <sub>2</sub> O)] ClO <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> .½ H <sub>2</sub> O (2)	551(2300)
[Fe <sub>2</sub> (BPBPhMP)( $\mu$ -OH)( $\mu$ -OAc)]ClO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (3)	284(11160) 406(7920)
[Fe <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> BBPhMP)( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub> (4)	278(18840) 410(7920)
[Fe <sub>2</sub> (BBPNOL)(O <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> <sup>(21)</sup>	324(3600) 341(3500)(ombro) 573(2100)
[Fe <sub>2</sub> L( $\mu$ -OCH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> )]BPh <sub>4</sub> .1/2CH <sub>3</sub> CN.1/2CH <sub>3</sub> OH <sup>(22)</sup>	321(9410) 438(5610)
<i>Bovine Spleen oxidada</i> <sup>(2)</sup>	550( $\approx$ 4000)

Onde: H<sub>3</sub>BBPPNOL= 1,3-Bis [(2-hidroxibenzil) (2-piridilmetil)amino]- 2 - propanol

L=2-Bis[(2-metipiridil)-aminometil]-6-Bis{(2-hidroxibenzil)-aminometil}-4-metilfenol

O espectro eletrônico do complexo (1) apresenta uma banda e um ombro intensos, em 586nm e 333nm, respectivamente. Os elevados valores de  $\epsilon$  resultam em processos de transferência de carga do tipo fenolato $\rightarrow$ Fe<sup>III</sup>, onde a banda em energia mais alta pode ser atribuída à transição  $p\pi\rightarrow d\sigma^{*}$ <sup>(6)</sup> ou  $p\pi\rightarrow d\pi^{*}$ .<sup>(23)</sup> A banda de menor energia apresenta um coeficiente de absorvidade molar de 1780 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>/Fe. Esta

intensidade é um pouco menor que a esperada para a coordenação de dois grupos fenolatos ao centro de ferro, já que valores entre 1000-2000  $M^{-1}cm^{-1}$  são esperados por ligação Fe(III)–fenolato.<sup>(20)</sup> O espectro eletrônico do complexo (1) é apresentado na Figura 3.17.

Para o complexo (2) observa-se a presença de uma banda intensa em 551nm, a qual possui um coeficiente de absorvidade molar de 2300  $M^{-1}cm^{-1}/Fe$ , este valor encontra-se dentro do esperado para a coordenação de dois grupos fenolatos ao centro de ferro, e está próximo ao estabelecido para o complexo  $[Fe_2(BBPPNOL)(O_2P(OPh)_2)_2]BPh_4^{(21)}$ , no qual há a presença de um fenolato ligado a cada centro de ferro. Verifica-se que este complexo possui a banda em 551nm, correspondente à transição de transferência de carga do orbital  $p\pi$  do átomo de oxigênio do fenolato aos orbitais  $d\pi^*$  do íon férrico<sup>(22)</sup>, coincidindo em energia com a banda correspondente à *Uteroferrina* e *Bovine Spleen* oxidadas.<sup>(2)</sup> Portanto o complexo (2) representa um bom cromóforo para o sítio ativo da *PAPs* oxidada. O espectro eletrônico do complexo (2) é apresentado na Figura 3.18.

Para o complexo (3), observa-se a presença de duas bandas bastante intensas, em 284nm e 410nm, respectivamente. Os valores de absorvidade molar das duas bandas estão próximos aos obtidos para o complexo  $[Fe_2L(\mu-OCH_3)(OCH_3)]BPh_4^{(22)}$ , o qual também possui dois fenolatos ligados a um centro de ferro e possui o ligante L muito semelhante ao  $H_3BPBPhMP$ . Os dois ligantes diferem apenas por um carbono, já que o ligante L apresenta dois grupamentos hidroxibenzil ligados ao nitrogênio amínico, enquanto o ligante  $H_3BPBPhMP$  possui um grupo hidroxibenzil e um hidroxifenil ligados ao nitrogênio. O ligante  $H_3BPBPhMP$  deve formar anéis de cinco e seis membros com o centro de ferro que coordena os fenolatos, enquanto o ligante L forma apenas anéis de seis membros. As diferenças espectrais nos dois complexos podem ter origem neste fato, pois anéis de seis membros costumam conferir maior estabilidade aos complexos. Também deve-se observar que as pontes são diferentes nestes complexos. O espectro eletrônico do complexo (3) é apresentado na Figura 3.19.

O complexo (4) apresenta a banda de menor energia em 410nm ( $\epsilon \cong 3960 M^{-1} cm^{-1}$ ), possuindo valores de energia e intensidade muito próximos aos do complexo (3), indicando coordenação de apenas dois grupos fenolatos terminais. O espectro eletrônico do complexo (4) é apresentado na Figura 3.20.



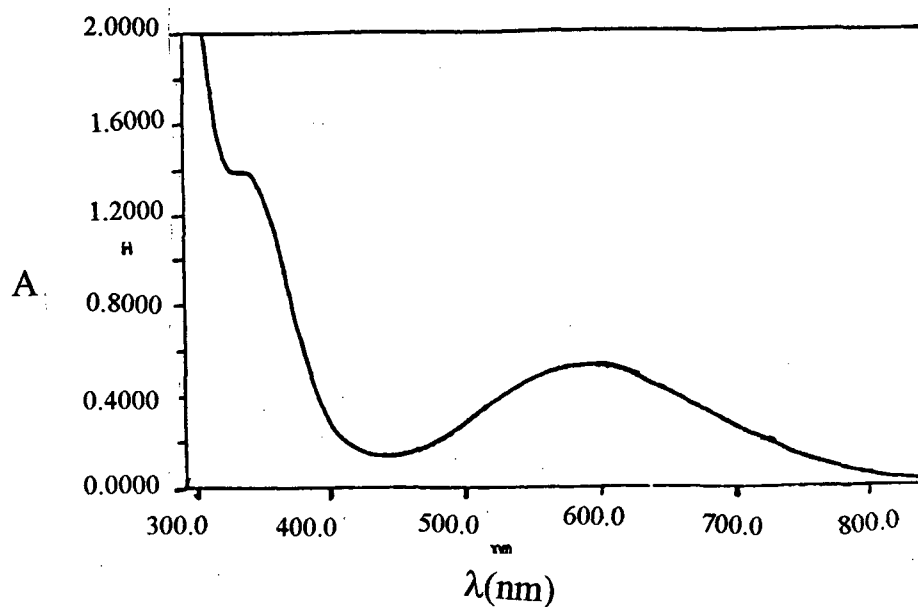


Figura 3.17 Espectro eletrônico do Complexo(1)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , solução  $3 \times 10^{-4}$  M em  $\text{CH}_3\text{CN}$

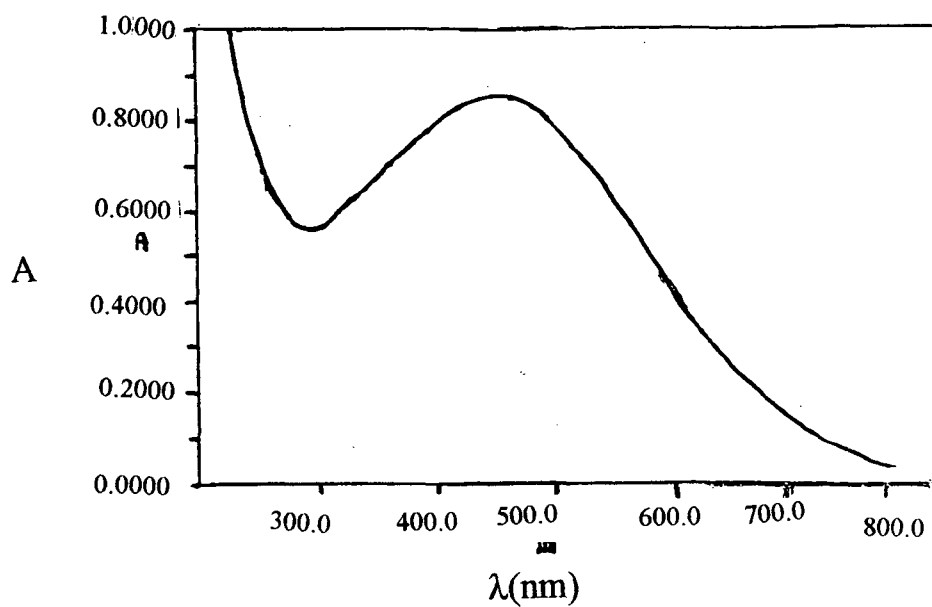


Figura 3.18 Espectro eletrônico do Complexo (2)  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , solução  $3,7 \times 10^{-4}$  M em  $\text{CH}_3\text{CN}$

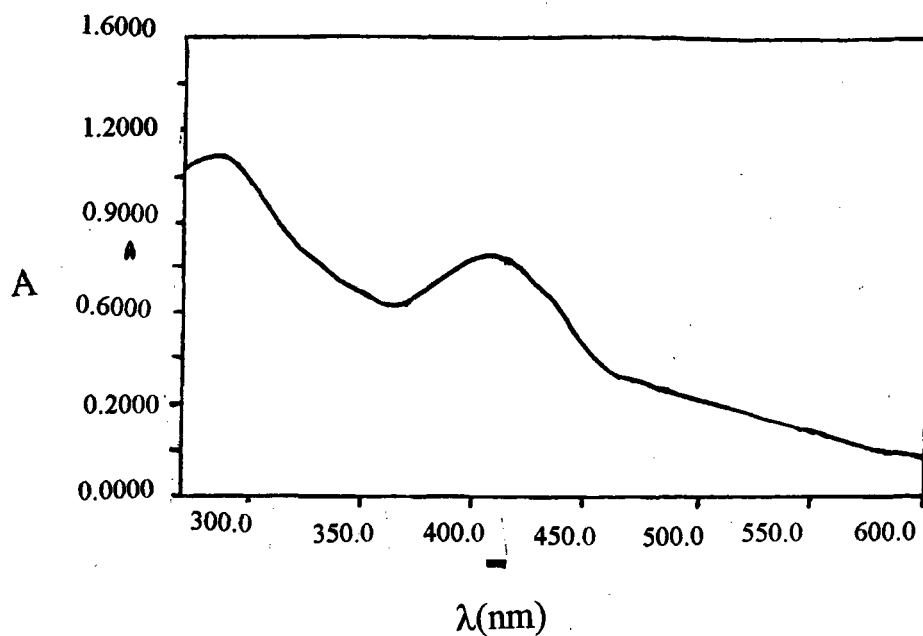


Figura 3.19 Espectro eletrônico do Complexo(3)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , solução  $1,0 \times 10^{-4}\text{M}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

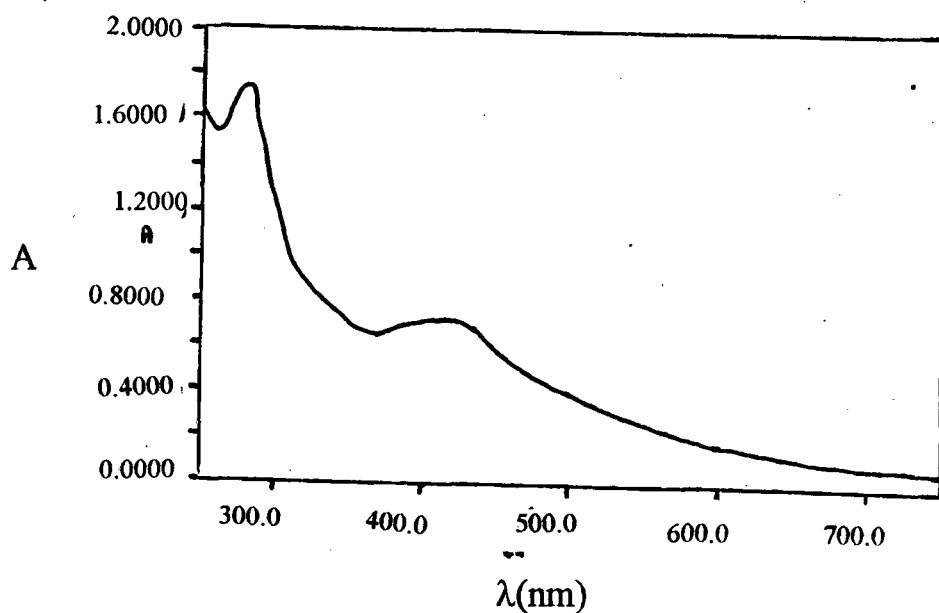


Figura 3.20 Espectro eletrônico do Complexo(4)  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4.\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , solução  $1,0 \times 10^{-4}\text{M}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 3.3.3 Voltametria Cíclica

As propriedades eletroquímicas dos complexos (1) a (4) foram estudadas através de voltmetria cíclica, utilizando-se  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1M como eletrólito suporte, na faixa de potencial de +2 a -2V Vs SCE e Ag/AgCl em acetonitrila, e +1,5 a -2V Vs Ag/AgCl em DMF.<sup>(23)</sup> Para os compostos (1) e (4), utilizou-se eletrodo de referência Ag/AgCl e acetonitrila como solvente ( $E_{1/2}=+0,406\text{V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). As medidas para o complexo (2) foram realizadas em acetonitrila com eletrodo de referência SCE ( $E_{1/2}=+0,22\text{V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Para o complexo (3) utilizou-se DMF como solvente e eletrodo de referência Ag/AgCl ( $E_{1/2}=+0,416\text{V}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).

Na tabela 3.11 estão relacionados os valores de  $E_{1/2}$  ou  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  Vs NHE para os processos  $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$  para os complexos (1) a (4) e outros complexos binucleares de ferro.

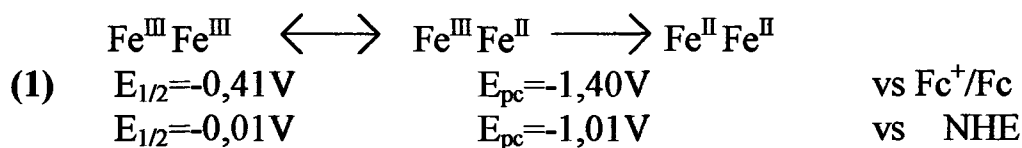
Tabela 3.9: Valores de  $E_{1/2}$  vs NHE para os complexos de (1) à (4) e outros complexos binucleares de ferro.

Complexo	$E_{1/2}$ vs NHE $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$	$E_{1/2}$ vs NHE $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$	$K_c$
(1)	-0,01	$E_{pc} = -1,01$	$1,7 \times 10^{17}$
(2)	$E_{pa} = -0,06$ $E_{pc} = -0,37$	$E_{pa} = -0,69$ $E_{pc} = -1,16$	$1,7 \times 10^{12}$
(3)	-0,32	$E_{pa} = -1,13$ $E_{pc} = -1,25$	$9,8 \times 10^{14}$
(4)	$E_{pc} = -1,28$		
(A) <sup>(22)</sup>	-0,12	$E_{pa} = -0,78$ $E_{pc} = -0,96$	$3,2 \times 10^{12}$
(B) <sup>(9)</sup>	-0,17	-0,75	$1,0 \times 10^{10}$
(C) <sup>(9)</sup>	+0,38	-0,49	$7,3 \times 10^{14}$
<i>Uteroferrina</i> <sup>(8)</sup>	+0,37		

Onde:

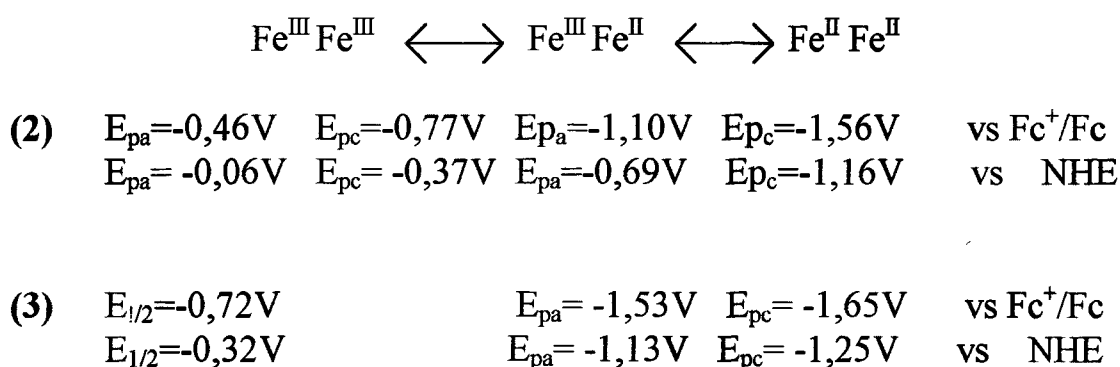
- (1):  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$   
 (2):  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   
 (3):  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$   
 (4):  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$   
 (A):  $[\text{Fe}_2\text{L}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{OCH}_3)]\text{BPh}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$   
 (B):  $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 (C):  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Para o complexo (1) são atribuídos os seguintes processos de transferência de um elétron:



O complexo (1) (Figura 3.21) possui a primeira onda reversível e deslocada para um potencial negativo em relação à Uteroferrina ( $E_{1/2} = +0,37\text{V}$  vs NHE)<sup>(8)</sup> para o acoplamento  $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ , indicando que na proteína não podem existir dois fenolatos terminais num centro de ferro, conforme postulado inicialmente por Averill.<sup>(2)</sup> O valor de potencial observado para este acoplamento no composto  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4]_2$ <sup>(9)</sup> é semelhante ao da proteína, o que leva a crer que deve haver um único fenolato terminal ligado ao centro de ferro que não é reduzido. Portanto, o composto  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4]_2$  é o único modelo coerente para as propriedades redox das PAPs. Na proteína natural, a segunda onda não pode ser observada, pois a espécie sofre denaturação.<sup>(9)</sup> A segunda onda, observada para o composto (1), é irreversível, não havendo a presença da meia onda correspondente ao processo de oxidação da espécie  $\text{Fe}_2^{\text{II}}$ . O valor de  $E_{\text{pc}} = -1,01\text{V}$  vs NHE está muito próximo do valor encontrado para o composto  $[\text{Fe}_2\text{L}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{OCH}_3)]\text{BPh}_4$  ( $E_{\text{pc}} = -0,96\text{V}$  vs NHE), o qual possui dois fenolatos coordenados a um dos centros de ferro, o que indica a provável coordenação dos fenolatos neste complexo.

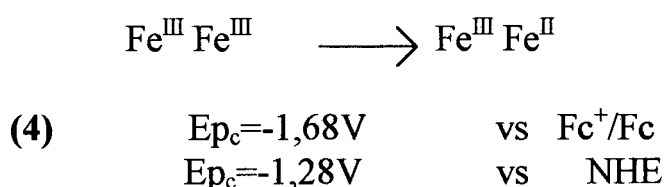
Para os complexos (2) e (3), atribui-se os processos de transferência de um elétron :



O complexo (2) apresenta a primeira onda quasi-reversível e uma segunda onda irreversível (Figura 3.22), verificando-se, tal como para o

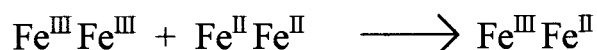
complexo (1), um grande deslocamento para um potencial negativo, em relação à *Uteroferrina*. Esse deslocamento negativo também é observado no complexo (3), no qual a primeira onda é reversível e a segunda quasi-reversível (Figura 3.23). O maior deslocamento catódico, observado para o complexo (3), em relação aos complexos (1) e (2), está relacionado com a presença da ponte acetato entre os centros de ferro, pois nesta ponte a maior densidade de carga está localizada nos oxigênios ligados aos átomos de ferro. Para os complexos (1) e (2), contendo as pontes difenilfosfato e monofenilfosfato, respectivamente, a densidade de carga está mais distribuída, devido à presença de anéis aromáticos, o que diminui a densidade de carga nos átomos de oxigênio ligados aos centros metálicos, e, conseqüentemente, torna o deslocamento catódico menos acentuado que o observado para o complexo (3).

Para o complexo (4) (Figura 3.24), observa-se a presença de apenas uma onda, a qual refere-se ao seguinte processo:



A onda encontrada para o complexo (4) possui um potencial ainda mais negativo que os potenciais verificados para os compostos (1) a (3), o que indica a presença de uma grande densidade de carga negativa ao redor dos centros de ferro, sendo compatível com a coordenação dos quatro grupos fenólicos terminais. A segunda onda não foi verificada, devendo estar em um potencial muito negativo ou fora da escala utilizada do solvente e do eletrólito suporte.

Para os compostos (1), (2) e (3), foi possível, calcular a constante de comproporcionamento ( $K_c$ ), para o seguinte equilíbrio:



Essa constante é obtida através da equação abaixo:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln K_c$$

Onde  $\Delta E_{1/2}$  refere-se à separação entre os valores de  $E_{1/2}$  para as duas ondas correspondentes aos processos de transferência de elétrons, para cada complexo. Através do valor de  $K_c$  pode-se avaliar a estabilidade da espécie  $\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$  nos complexos. Os valores de  $K_c$  estão listados na

Tabela 3.9 para os complexos (1), (2) e (3), bem como para outros complexos citados.

Comparando-se os valores de  $K_C$  destes complexos, observa-se que para os complexos (1) e (3), a espécie  $Fe^{III} Fe^{II}$  encontra-se mais estabilizada com relação aos complexos  $[Fe_2L(\mu-OCH_3)(OCH_3)]BPh_4$ ,  $[Fe_2(BBPMP)(OAc)_2][ClO_4]$  e  $[Fe_2(BPBPMP)(OAc)_2][ClO_4]_2$ . O complexo (1) apresenta o mais alto valor de  $K_C$ , comparado aos outros complexos relacionados na Tabela 3.9. Percebe-se, também, que os complexos (2) e (3) possuem valores elevados de  $K_C$ . Essas observações estão de acordo com o esperado, pois o ligante binucleante  $H_3BPBPhMP$  coordena um dos centros de ferro através do braço contendo dois grupos fenolatos (base dura) e o outro centro de ferro é coordenado pelo braço que possui dois grupos piridínicos (base mole). Isto, deve, portanto estabilizar a espécie  $Fe^{III}Fe^{II}$ .<sup>(24)</sup>

Para os complexos (1), (2) e (3) a transferência do primeiro elétron, a qual leva à espécie de valência mista, ocorre no centro metálico com dois grupos piridil coordenados. A alta densidade eletrônica resultante dos grupos fenolatos desloca o processo redox para potenciais mais catódicos<sup>(3)</sup> quando comparados aos complexos  $[Fe_2(BBPMP)(OAc)_2][ClO_4]$  e  $[Fe_2(BPBPMP)(OAc)_2][ClO_4]_2$ . A assimetria observada entre as duas ondas, para estes complexos, demonstra comportamentos eletroquímicos distintos para cada centro de ferro, devendo ter origem em uma assimetria estrutural da molécula.<sup>(6)</sup>

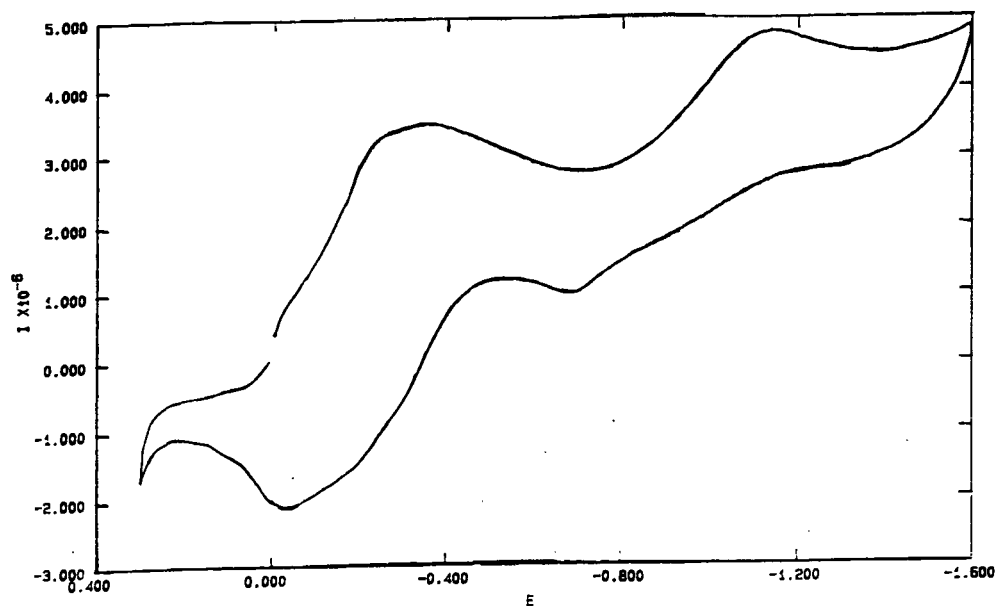


Figura 3.21 Voltamograma cíclico para o Complexo (1)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Eletrodos: trabalho-Pt; Auxiliar-Pt; Referência-Ag/AgCl.

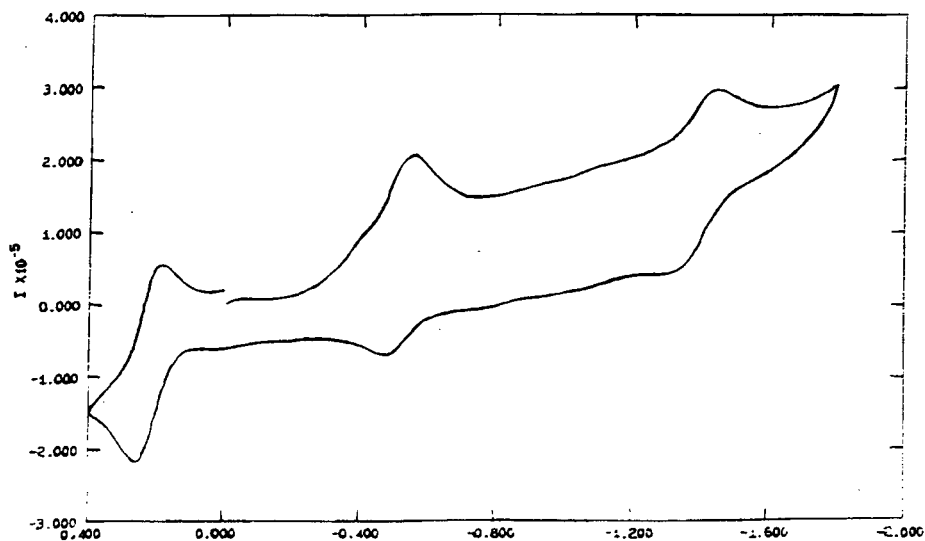


Figura 3.22 Voltamograma cíclico para o Complexo (2)  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , em DMF. Eletrodos: trabalho-Pt; Auxiliar-Pt; Referência-Ag/AgCl.

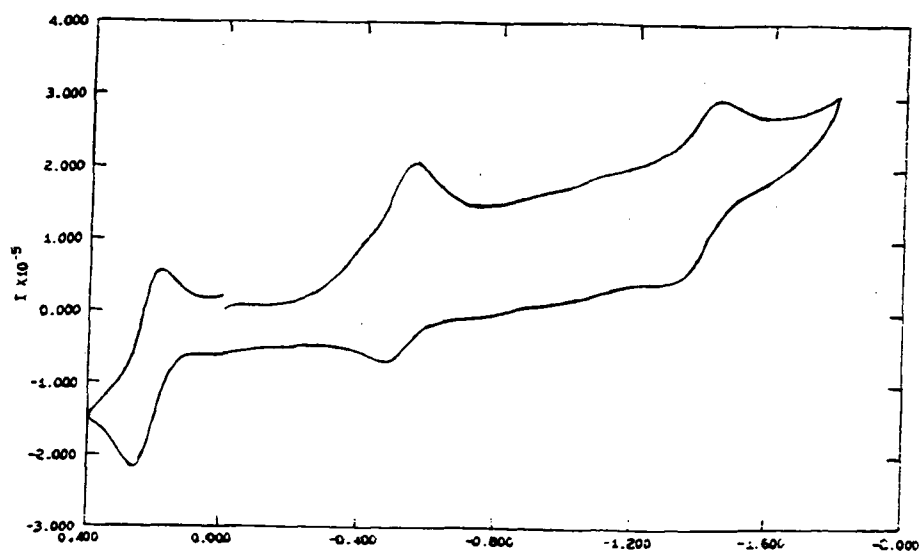


Figura 3.23 Voltamograma cíclico para o Complexo(3)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Eletrodos: trabalho-Pt; Auxiliar- Pt; Referência-SCE

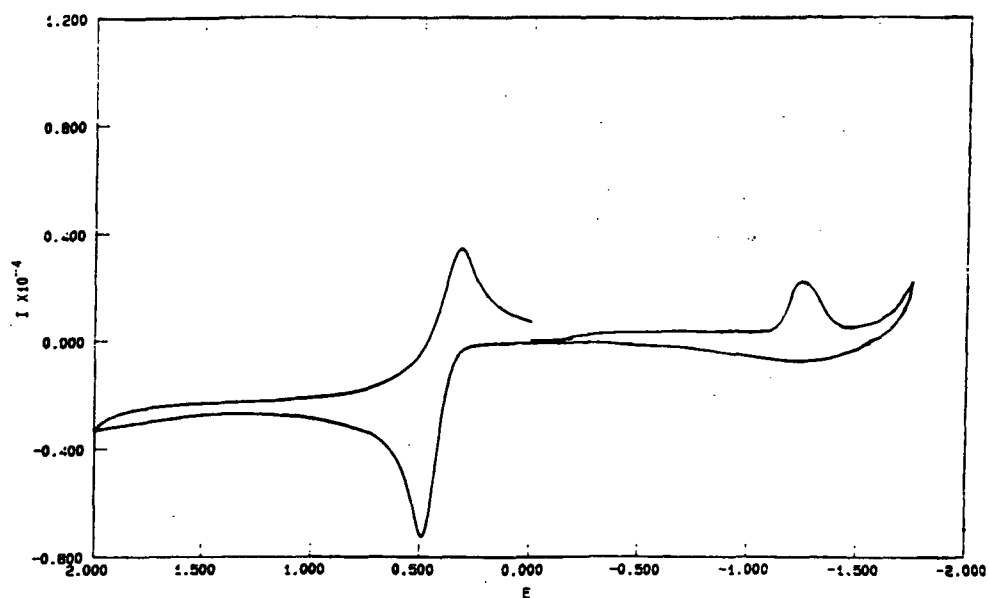


Figura 3.24 Voltamograma cíclico para o Complexo(4)  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , em  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Eletrodos: trabalho-Pt; Auxiliar- Pt; Referência-SCE.



### 3.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Foram obtidos Espectros Mössbauer para os complexos **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(4)** às temperaturas de 298 e 115K, os quais são apresentados nas Figuras 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28; respectivamente. Os valores de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) estão relacionados na Tabela 3.10.

A largura excessiva das linhas não permite ajuste dos dubletos e obtenção precisa dos valores dos deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares para os complexos **(1)**, **(2)** e **(4)**, verificando-se a presença de apenas um dubleto de quadrupolo. Observa-se, também, absorções muito baixas para estes compostos, indicando uma possível perda da cristalinidade devido à evaporação do solvente de cristalização. Para o complexo **(2)** foram efetuadas medidas com os cristais recém isolados, observando-se um grande aumento da absorção para a temperatura de 115K, porém a largura de linha não sofreu alteração apreciável. Para o composto **(3)** foi possível distinguir a presença de dois dubletos.

Nestes complexos, nota-se uma grande assimetria nos dubletos, a qual não desaparece com a diminuição da temperatura para os compostos **(1)** e **(2)**, eliminando a possibilidade de efeito Goldanski. Já, nos complexos **(3)** e **(4)**, a assimetria diminui sensivelmente com a diminuição da temperatura, mas não desaparece, indicando efeito Goldanski acentuado, o que sugere ligações fracas.<sup>(21)</sup>

Através dos valores de deslocamento isomérico ( $\delta$ ), pode-se verificar o estado de oxidação do átomo de ferro, bem como fazer uma avaliação do ambiente químico ao redor do núcleo de ferro.<sup>(25)</sup> Os valores de  $\delta$  obtidos para os quatro complexos estão na faixa entre +0,18 a +0,39mm.s<sup>-1</sup>, em concordância com centros de Fe<sup>3+</sup> alto-spin (+0,1 a +0,5 mm.s<sup>-1</sup>).<sup>(9)</sup>

O desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ), observado em um sistema particular, está relacionado à simetria do ambiente de ligação e estrutura local nas vizinhanças do átomo Mössbauer.<sup>(25)</sup> Para os complexos de **(1)** a **(3)** o desdobramento quadrupolar reflete um gradiente de campo elétrico diferente nos núcleos, sugerindo um ambiente de coordenação não-equivalente, isto está de acordo com o esperado, pois o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP é assimétrico, devendo coordenar duas piridinas em um dos centros de ferro e dois grupos fenólicos no outro centro.

Tabela 3.10: Valores de deslocamentos isomérico e desdobramentos quadrupolares para os complexos de (1) a (4) e outros complexos binucleares de ferro.

Complexo	T (K)	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> )
(1)	298	0,18	0,52
	115	0,36	0,63
(2)	298	0,29	0,54
	115	0,39	0,54
(3)	298	0,27	1,03
	115	0,38	1,37
		0,39	0,93
(4)	298	0,27	0,89
	115	0,39	0,94
(A) <sup>(3)</sup>	300	0,36	
	4,2	0,44	
(B) <sup>(21)</sup>	300	0,40	0,66
		0,43	1,22
	4,2	0,51	0,71
		0,43	1,21
(C) <sup>(1)</sup>	4,2	0,49	0,56
(D) <sup>(1)</sup>	4,2	0,44	0,44
(E) <sup>(9)</sup>	298	0,45	1,15
		0,42	0,36
	115	0,55	1,17
		0,47	0,35
Fe <sup>III</sup> Fe <sup>III</sup> Bovine Spleen <sup>(2)</sup>	100	0,47	0,99
		0,53	1,32
	4,2	0,51	1,03
		0,54	1,36

Onde:

- (1): [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)( $\mu$ -OH)( $\mu$ -O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub>.2CH<sub>3</sub>OH  
 (2): [Fe<sub>2</sub>(HBPBPhMP)( $\mu$ -O<sub>3</sub>P(OPh))(O<sub>2</sub>P(ONa)OPh)(H<sub>2</sub>O)] ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O  
 (3): [Fe<sub>2</sub>(BPBPhMP)( $\mu$ -OH)( $\mu$ -OAc)]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>  
 (4): [Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>BBPhMP)( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>  
 (A): [Fe<sub>2</sub>(BBPMP)(O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>,  
 (B): [Fe<sub>2</sub>(BBPPNOL)(O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>  
 (C): [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Salam],  
 (D): [Fe<sub>2</sub>(OH)(O<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  
 (E): [Fe<sub>2</sub>(BPBPMP)(OAc)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Os grandes valores de  $\Delta E_Q$ , para ambos os sítios de ferro no complexo **(3)** ( $\Delta E_{Q1}=1,37$  e  $\Delta E_{Q2}=0,93\text{mm.s}^{-1}$  a 115K), sugerem uma maior distorção da simetria octaédrica efetiva e são comparáveis aos valores observados para a *Bovine Spleen*<sup>(2)</sup>, em concordância com a presença de um sítio Fe(III)-Fe(III) alto-spin distorcido.

Para os complexos **(1)** e **(2)**, os valores de  $\Delta E_Q$  são muito baixos ( $0,5-0,63\text{mm.s}^{-1}$ ) quando comparados a outros complexos férricos. Porém, comparando-se estes valores aos dos compostos  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Salam})]$  e  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2(\text{HBpz}_3)_2]$ , os quais possuem valores de  $\Delta E_Q$  de  $0,44$  e  $0,56\text{mm.s}^{-1}$ , respectivamente, percebe-se uma grande semelhança. Em complexos binucleares de ferro com o ligante HBpz<sub>3</sub> com ponte  $\mu$ -oxo<sup>(1)</sup>, os valores de  $\Delta E_Q$  estão próximos a  $1,6\text{mm.s}^{-1}$ . Constantes de acoplamento quadrupolar estão relacionadas à anisotropia no gradiente de campo elétrico ao redor do átomo de ferro.<sup>(25)</sup> Nos complexos hidroxoponteados, o campo elétrico apresenta-se relativamente isotrópico e esta característica também é observada para os complexos **(1)** e **(2)**. Já, para os complexos **(3)** e **(4)** este comportamento não é tão evidente, não sendo possível o discernimento da ponte monoatômica. Observa-se que complexos contendo pontes difenilfosfato também podem apresentar campo elétrico isotrópico.<sup>(1)</sup>

No complexo  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\text{OAc})_2][\text{ClO}_4]_2$ , verifica-se uma grande diferença entre os valores de  $\Delta E_Q$  para cada centro de ferro, visto que os ambientes ao redor de cada centro são muito diferentes devido ao ligante ser não-simétrico. Portanto, esperaria-se uma grande diferença entre os valores de  $\Delta E_Q$  para os compostos **(1)**, **(2)** e **(3)**, já que o ligante H<sub>3</sub>BPBPhMP é não-simétrico. Porém, isto não é verificado, podendo estar relacionado com as ligações muito fracas entre os átomos do ligante e os sítios de ferro, o que dificultaria a distinção dos núcleos. Para a *Bovine Spleen*, na forma oxidada, os valores de  $\Delta E_Q$  encontram-se próximos, porém, há indicações de que esta apresente sítios bastante distintos.<sup>(2)</sup>

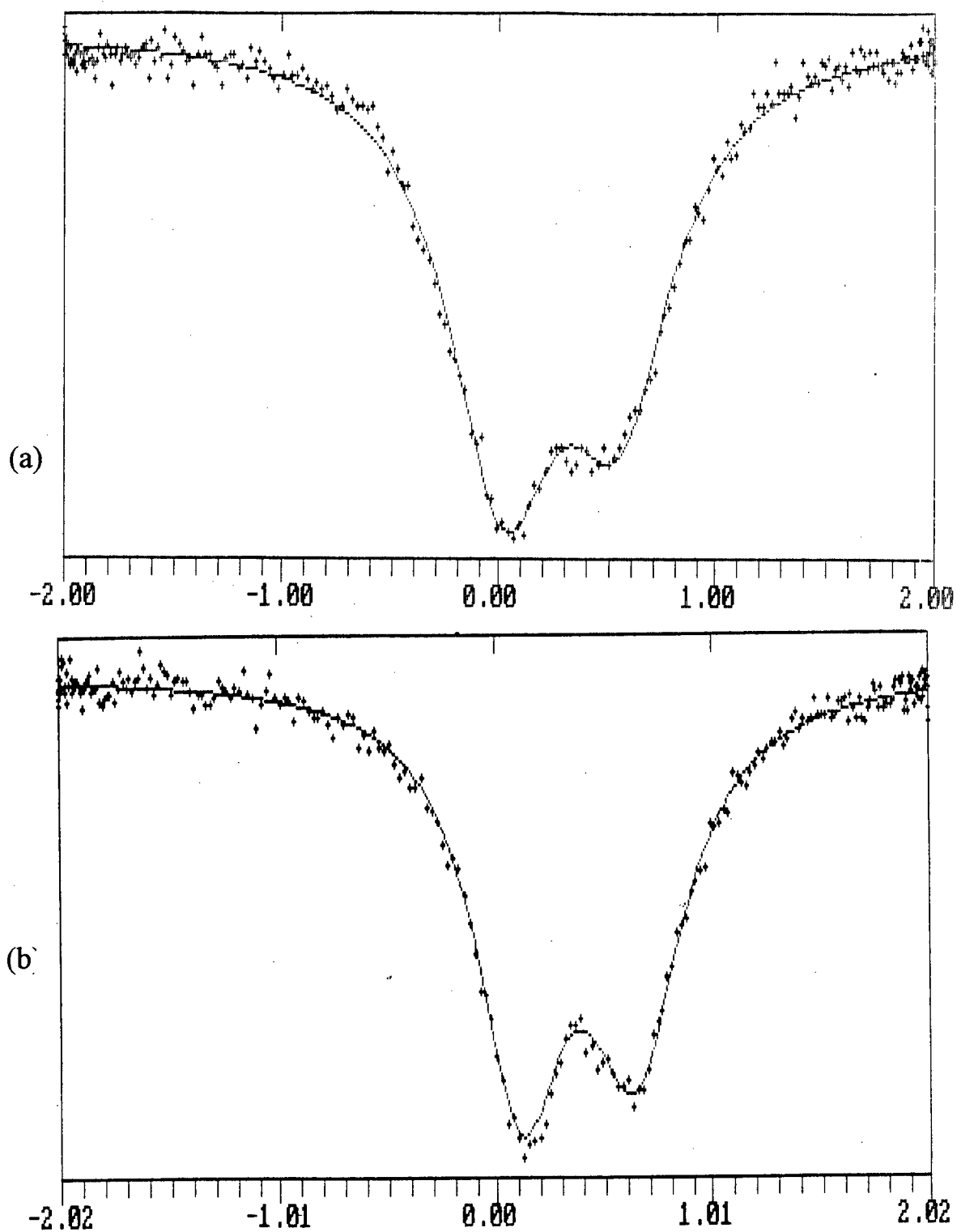


Figura 3.25 Espectro Mössbauer, em amostra sólida, do Complexo (1)  
 $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$   
(a) 298K (b) 115K.

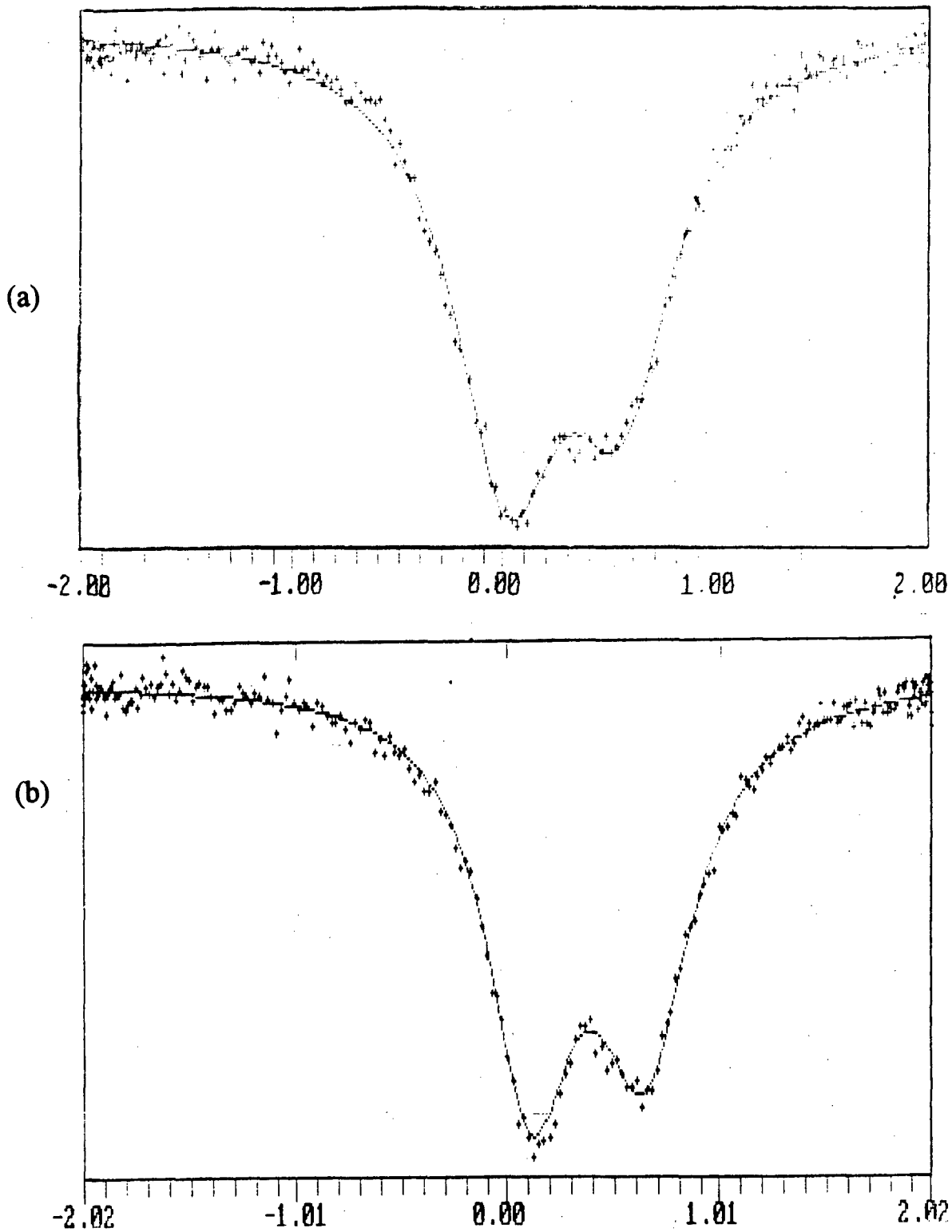


Figura 3.26 Espectro Mössbauer, em amostra sólida, do Complexo (2)  $[\text{Fe}_2(\text{HBPBPhMP})(\mu\text{-O}_3\text{P}(\text{OPh}))(\text{O}_2\text{P}(\text{ONa})\text{OPh})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (a) 298K (b) 115K.

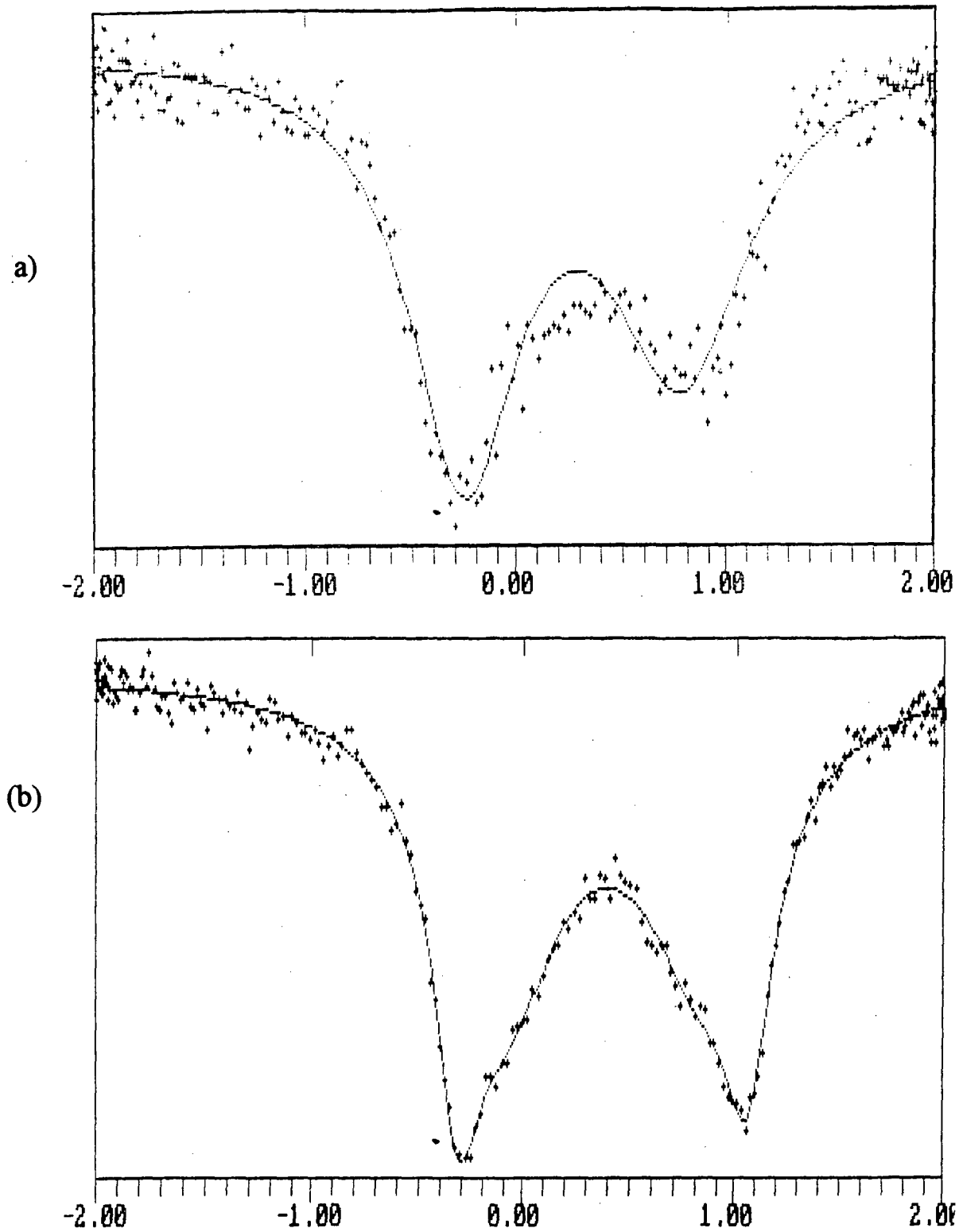


Figura 3.27 Espectro Mössbauer, em amostra sólida, do Complexo (3)  $[\text{Fe}_2(\text{BPBPhMP})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})]\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (a) 298K (b) 115K.

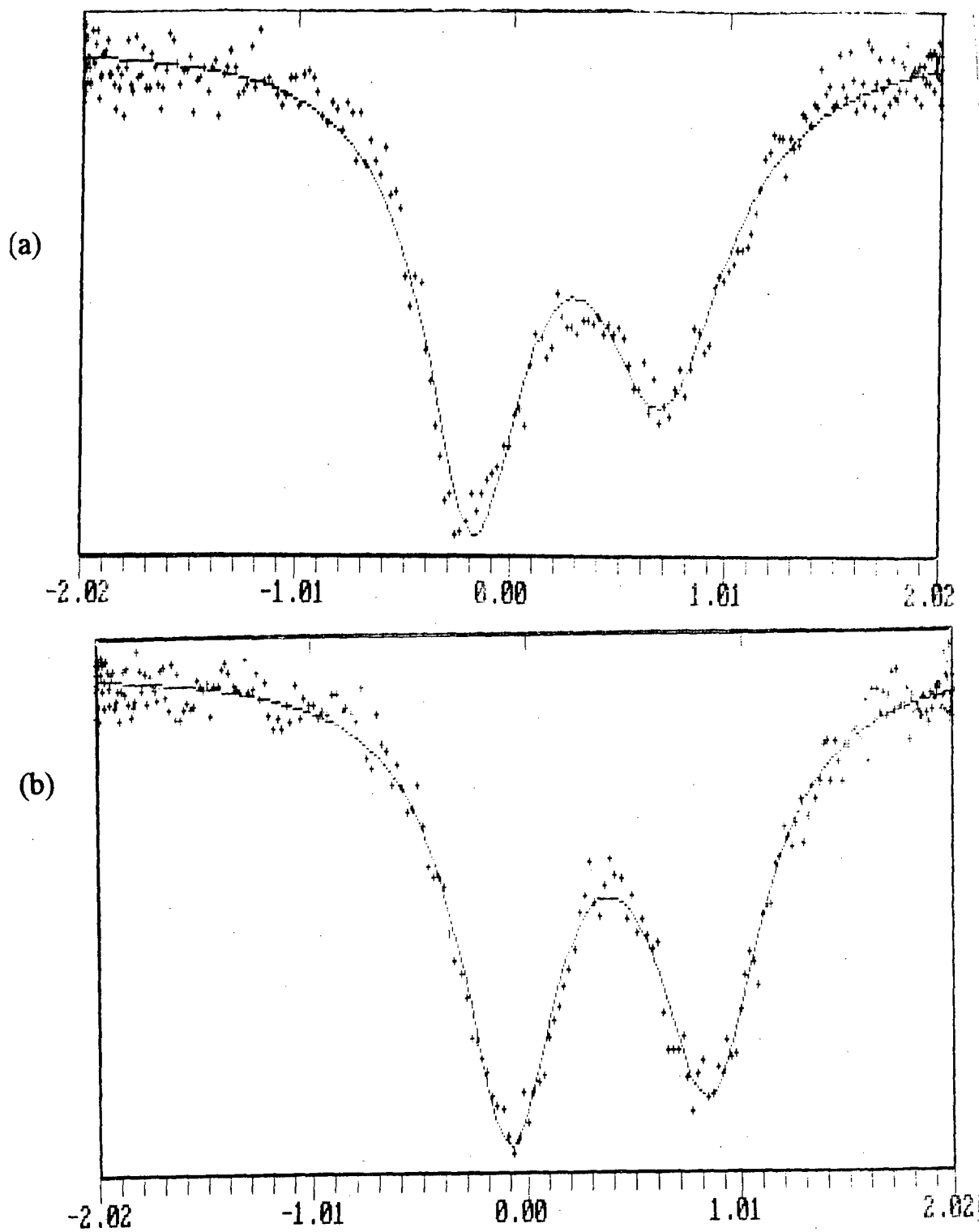


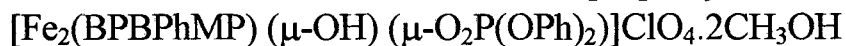
Figura 3.28 Espectro Mössbauer, em amostra sólida, do Complexo (4)  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  (a) 298K (b) 115K

### 3.3.5 Proposição para as Estruturas dos Compostos Binucleares de Ferro (III)

Considerando-se as observações experimentais para cada complexo:

#### Complexo (1):

-Análise elementar concordante com a proposição:



-Ausência do  $\delta(\text{OH})$  no plano em  $1370\text{cm}^{-1}$ , referente aos grupamentos fenólicos, indicando a coordenação destes grupos ao centro de ferro. Presença das bandas correspondentes à ponte difenilfosfato em e das bandas relativas ao contra-íon perclorato.

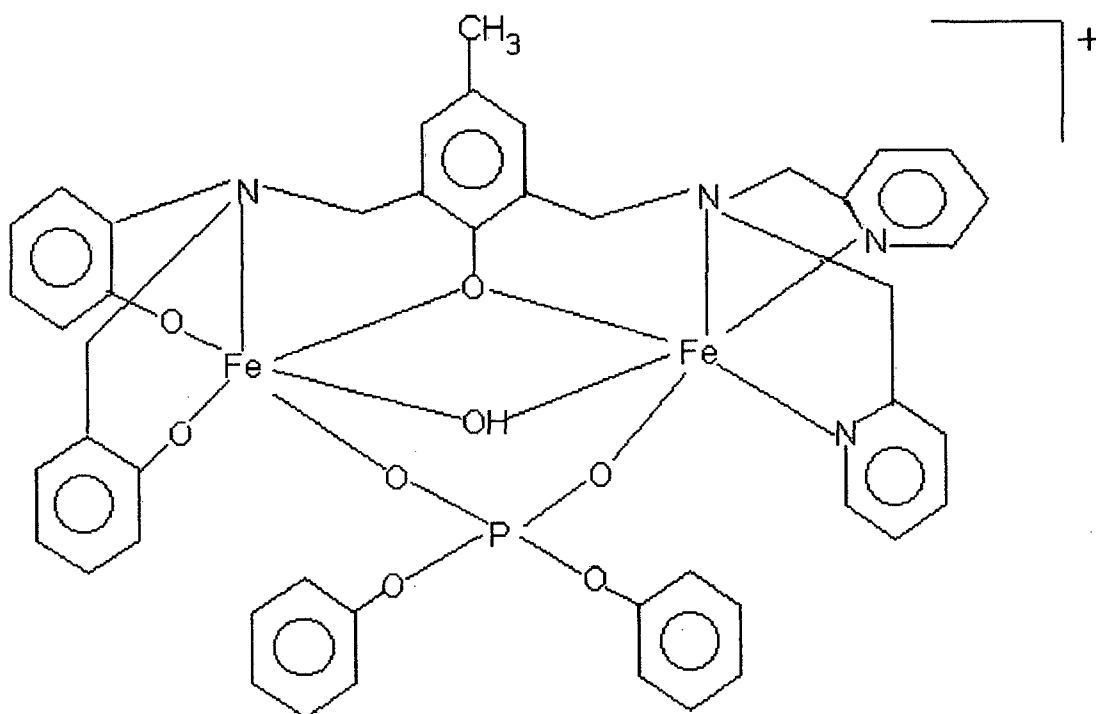
-Condutividade molar característica de eletrólito 1:1.

-Espectro eletrônico apresentando fortes transições, atribuídas à processos de transferência de carga do tipo fenolato  $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ .

-Comportamento eletroquímico indicando a presença de grupos fenólicos ligados aos centros de ferro.

-Espectro Mössbauer com deslocamentos isoméricos em concordância com a presença de centros de  $\text{Fe}^{+3}$  alto-spin e desdobramentos quadrupolares sugerindo ambiente de coordenação não-equivalente e presença de ponte hidroxó.

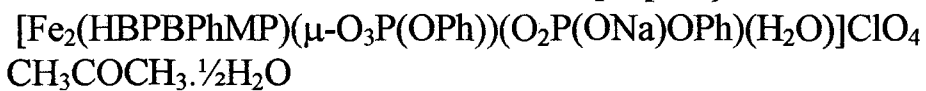
-Estrutura proposta para o cátion correspondente ao complexo(1):





**Complexo (2):**

-Análise elementar concordante com a proposição:



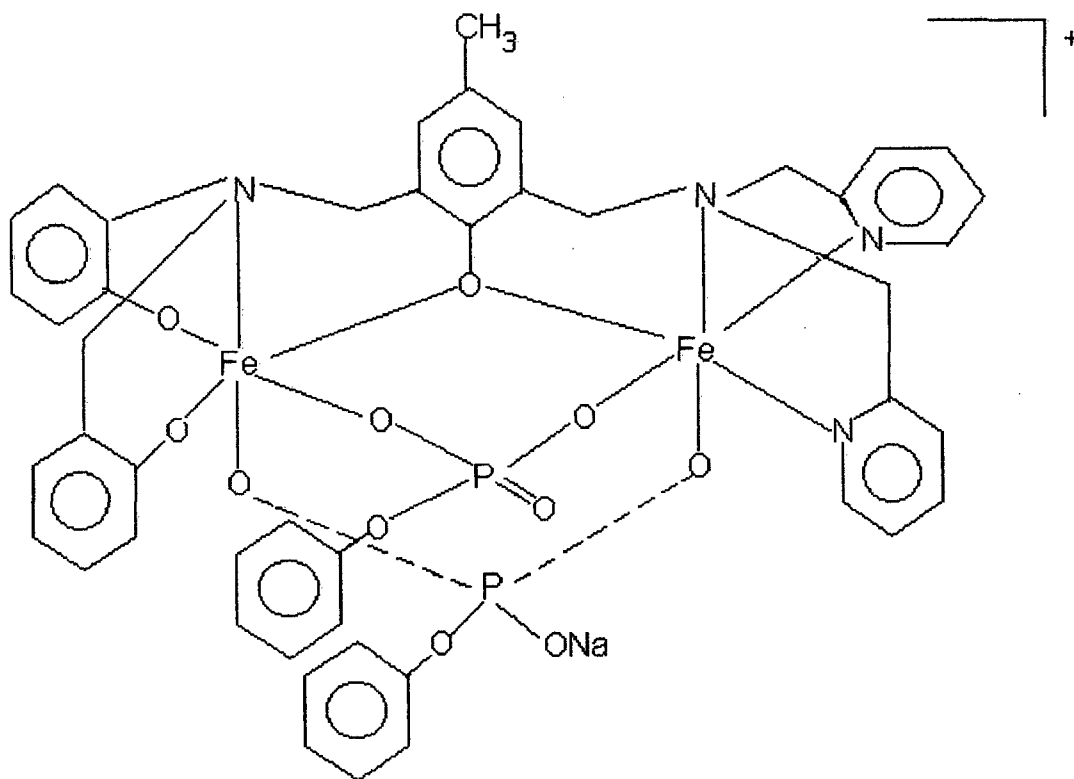
-Espectro infravermelho apresentando as bandas correspondentes à ponte monofenilfosfato e ao íon perclorato.

-Condutividade molar característica de eletrólito 1:1.

-Espectro eletrônico apresentando uma banda intensa em 551nm, com coeficiente de absorvidade molar em concordância com a presença de dois fenolatos ligados a um dos centros de ferro. O comportamento eletroquímico confirma esta proposição.

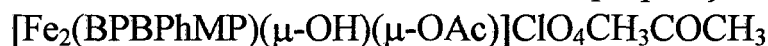
-Espectro Mössbauer indicando a presença de centros de  $\text{Fe}^{+3}$  alto-spin e ambiente de coordenação não-equivalente.

-Estrutura proposta para o cátion correspondente ao complexo(2):



**Complexo (3):**

-Análise elementar concordante com a proposição:

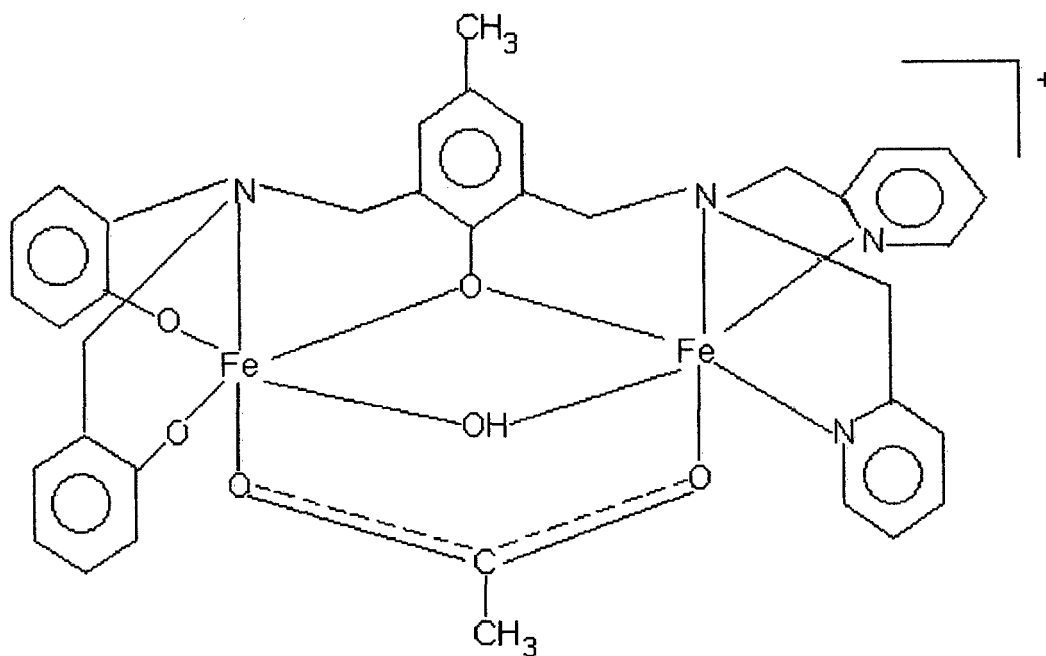


-Presença das bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo acetato, sendo a diferença entre as energias destes estiramentos de  $100\text{cm}^{-1}$ , indicando a coordenação do grupo acetato como ponte. Presença das bandas correspondentes ao íon perclorato.

-Espectro eletrônico semelhante ao obtido para o complexo  $[\text{Fe}_2\text{L}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{OCH}_3)]\text{BPh}_4^{(23)}$ , indicando a coordenação dos grupos fenólicos a um dos centros de ferro. O comportamento eletroquímico também é coerente com esta proposição.

-Altos valores de  $\Delta E_Q$ , no Espectro Mössbauer, para ambos os sítios de ferro, os quais sugerem grande distorção da geometria octaédrica e são comparáveis aos da *Bovine Spleen*<sup>(2)</sup>, em concordância com presença de dois centros de  $\text{Fe}^{+3}$  alto-spin distorcido.

-Estrutura proposta para o cátion correspondente ao complexo(3):



**Complexo (4):**

-Análise elementar concordante com a proposição:



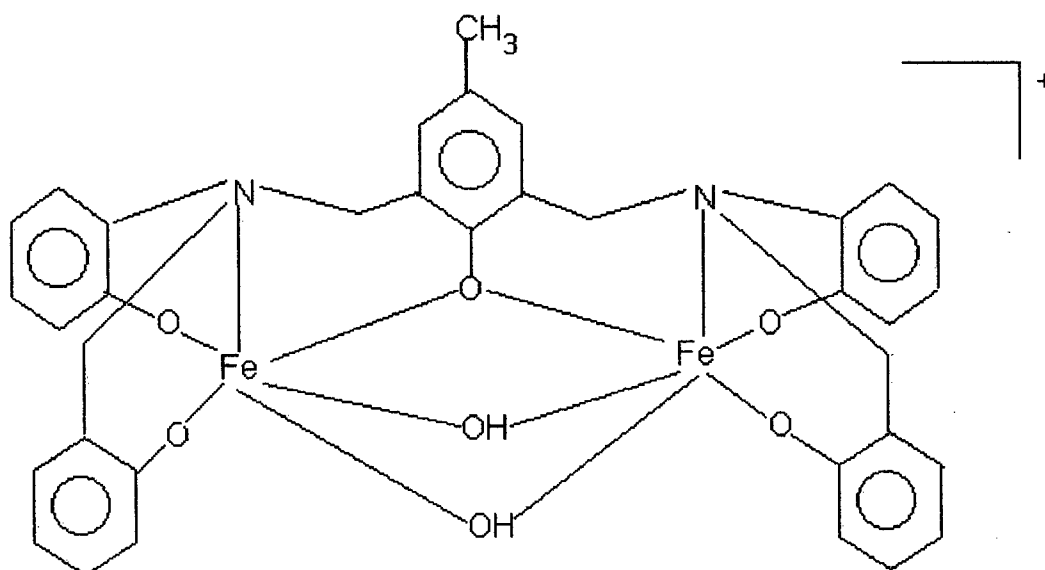
-Presença da banda em  $1380\text{cm}^{-1}$ , indicando que há grupos fenólicos protonados.

-Espectro eletrônico possuindo bandas com valores de energia e intensidade muito próximas as do complexo (3), indicando a coordenação de apenas dois grupos fenólicos terminais aos centros de ferro.

-Comportamento eletroquímico em concordância com a grande densidade de carga negativa ao redor dos centros de ferro, com presença de uma única onda em potencial ainda mais negativo que os verificados para os complexos de (1) a (3).

-Espectro Mössbauer com valores de deslocamento isomérico característicos de complexos contendo centros de  $\text{Fe}^{+3}$  alto-spin.

-Estrutura proposta para o cátion correspondente ao complexo(4):



### 3.4 Caracterização Do Complexo Digálio (III) ( $\mu$ -Hidroxo) (Diaquo) (2,6-Bis[(2-Hidroxi-benzil)(2-Hidrofênil)Aminometil]-4-Metilfenol $[Ga_2(BBPHMP)(\mu-OH)(H_2O)_2].CH_3OH.H_2O$

#### 3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho

Observa-se uma banda larga em torno de  $3.350\text{ cm}^{-1}$ , referente às águas presentes no complexo. A banda em  $1.378\text{ cm}^{-1}$  desapareceu, indicando a coordenação dos fenolatos do ligante aos centros de gálio. As demais bandas são atribuídas ao ligante  $H_5BBPhMP$ . O espectro infravermelho do complexo  $[Ga_2(BBPhMP)(\mu-OH)(H_2O)_2]CH_3OH.H_2O$  é apresentado na Figura 3.28.

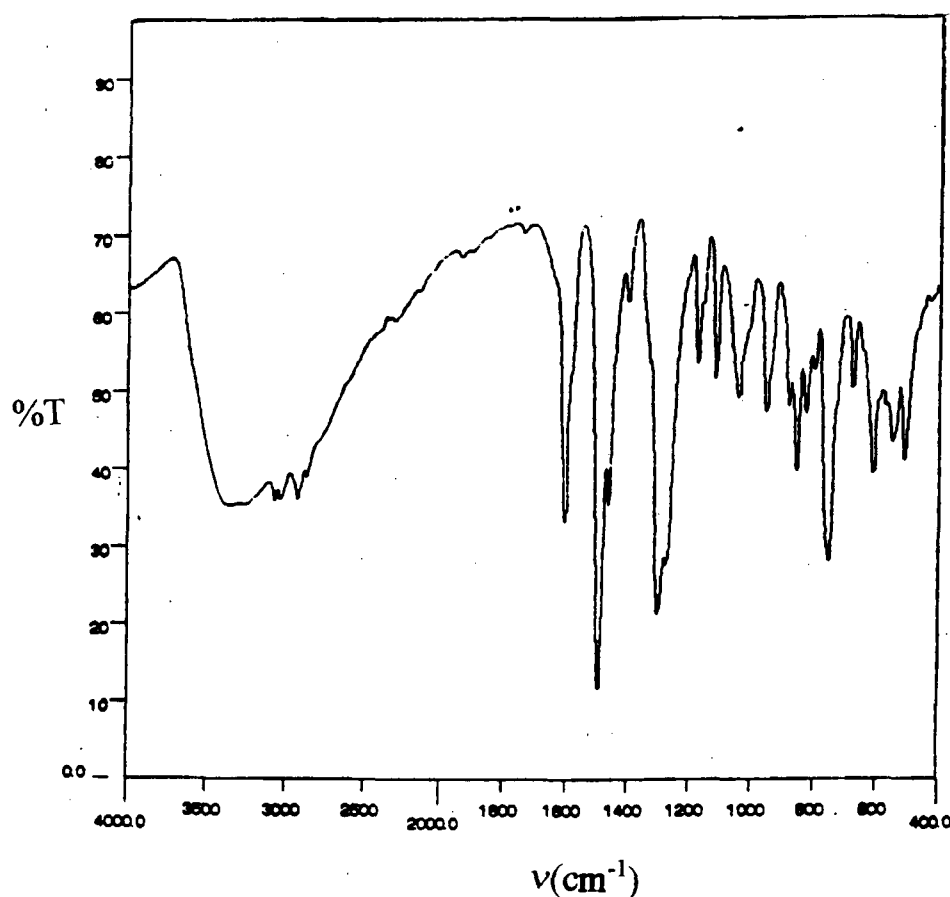


Figura 3.28 Espectro infravermelho para o complexo  $[Ga_2(BBPhMP)(\mu-OH)(H_2O)_2].CH_3OH.H_2O$

### 3.4.2 Descrição da Estrutura Cristalina do Complexo [Ga<sub>2</sub>(BBPhMP)(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>OH.H<sub>2</sub>O

Os cristais incolores do complexo [Ga<sub>2</sub>(BBPhMP)(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>OH.H<sub>2</sub>O pertencem a um sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P2/c. Os parâmetros cristalográficos estão relacionados na Tabela 3.11.

Os dados obtidos da resolução da estrutura revelam a presença, na cela elementar, de um composto neutro [Ga<sub>2</sub>(BBPhMP)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] e meia molécula do complexo fazendo parte da estrutura. A estrutura molecular deste composto está apresentada na Figura 3.29. Na Figura 3.30 apresenta-se a estrutura da meia molécula de [Ga<sub>2</sub>(BBPhMP)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. As coordenadas atômicas, comprimentos de ligação e ângulos estão apresentados nas Tabelas 3.12 e 3.13, respectivamente.

Apresentam-se somente as distâncias de ligação e os ângulos formados entre as ligações para os átomos de gálio e os átomos ligados diretamente à eles. Devido ao cristal não apresentar uma boa qualidade, os cálculos dos valores de distâncias de ligação e ângulos, para os outros átomos do ligante, não apresentam precisão satisfatória.

O sítio de coordenação dos íons Ga(III) está ocupado pelos grupos terminais do ligante BBPhMP<sup>5-</sup>, um doador N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentando dois grupos fenolatos coordenados a cada centro de gálio e um grupo fenolato coordenado como ponte. Completando a esfera de coordenação, há uma ponte hidroxio entre os centros de gálio e uma molécula de água coordenada a cada centro metálico.

Os nitrogênios amínicos estão em posição *cis* relativamente ao fenolato ponte, e os fenolatos terminais do ligante estão dispostos nas posições *cis* e *trans* relativamente ao fenolato ponte para cada centro de gálio. Nota-se que os fenolatos ligados diretamente ao nitrogênio amínico, grupos fenil, formam anéis de cinco membros com os átomos de gálio, ficando em posição *cis* em relação ao fenolato ponte, já os grupos benzil, os quais formam anéis de seis membros com os átomos de gálio, estão em posição *trans* ao fenolato ponte.

A coordenação do ligante BBPhMP<sup>5-</sup> aos átomos de gálio resulta na formação de quatro anéis quelatos de seis membros e dois anéis de cinco membros.

Os ângulos *cis* O(1)-Ga(1)-N(1), N(1)-Ga(1)-O(5), O(5)-Ga(1)-O(6) e O(6)-Ga(1)-O(1) apresentam valores de 93,2°(11),

89,1°(10), 79,9°(10) e 98,1°(10), respectivamente. O ângulo O(5)-Ga(1)-O(6) é muito menor que os outros três ângulos cis, devido à restrição do anel de quatro membros formado pelas pontes hidroxó e fenolato com os átomos de gálio. Os ângulos trans apresentam um valor médio de 169,5°. Os ângulos cis formados pelos átomos O(7)-Ga(1) e O(3)-Ga(1) com os átomos equatoriais, têm valor médio de 90°, porém há uma variação muito grande destes valores, que vão de 80,6°(9) para O(7)-Ga(1)-O(5) à 100,8°(10) para O(3)-Ga(1)-O(1). Observa-se, portanto, uma geometria octaédrica distorcida, o mesmo ocorrendo para o outro centro de gálio.

As distâncias Ga-O(Ph) estão na faixa de 1,89-1,92 Å, próximas aos valores estabelecidos para os compostos [Ga(HL3)]Cl·CHCl<sub>3</sub><sup>(26)</sup>, e [Ga(5-MeO-sal)<sub>3</sub>tame]<sup>(11)</sup>, que estão na faixa de 1,897-1,996 Å.

A distância entre os átomos de gálio é de 3,016 Å. Essa distância é bastante curta, o que impede a coordenação do grupo acetato como ponte, devido ao modo de coordenação do ligante BBPhMP<sup>5-</sup>. Isto é observado, também, pelo comprimento das ligações Ga-O(OH) (1,90(2) Å), o qual é menor que as distâncias de ligação típicas Ga-O, estabelecidas em outros complexos  $\mu$ -hidroxó de Ga<sup>3+</sup> (~1,93 Å).<sup>(27)</sup>

Os comprimentos de ligação Ga(1)-N(1) e Ga(2)-N(2) são de 2,12(3) e 2,10(2) Å, respectivamente e encontram-se na faixa dos valores de comprimentos obtidos para ligantes amino fenóis N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> heptadentados (2,090 - 2,147 Å)<sup>(26)</sup> e estão bastante próximos dos valores obtidos para ligantes amino fenóis N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> hexadentados (2,143-2,179 Å)<sup>(28)</sup> em complexos mononucleares de Ga<sup>3+</sup>. Para Ga(1)-O(7) e Ga(2)-O(8), os comprimentos de ligação são de 2,05(2) Å, indicando a existência de moléculas de água coordenadas aos átomos de gálio, visto que a distância da ligação Ga-O é bem mais longa do que as distâncias de ligação Ga-O(OH) e Ga-O(Ph).

A meia molécula, que está presente na estrutura cristalina apresenta características similares as da molécula inteira, porém menos distorcida.

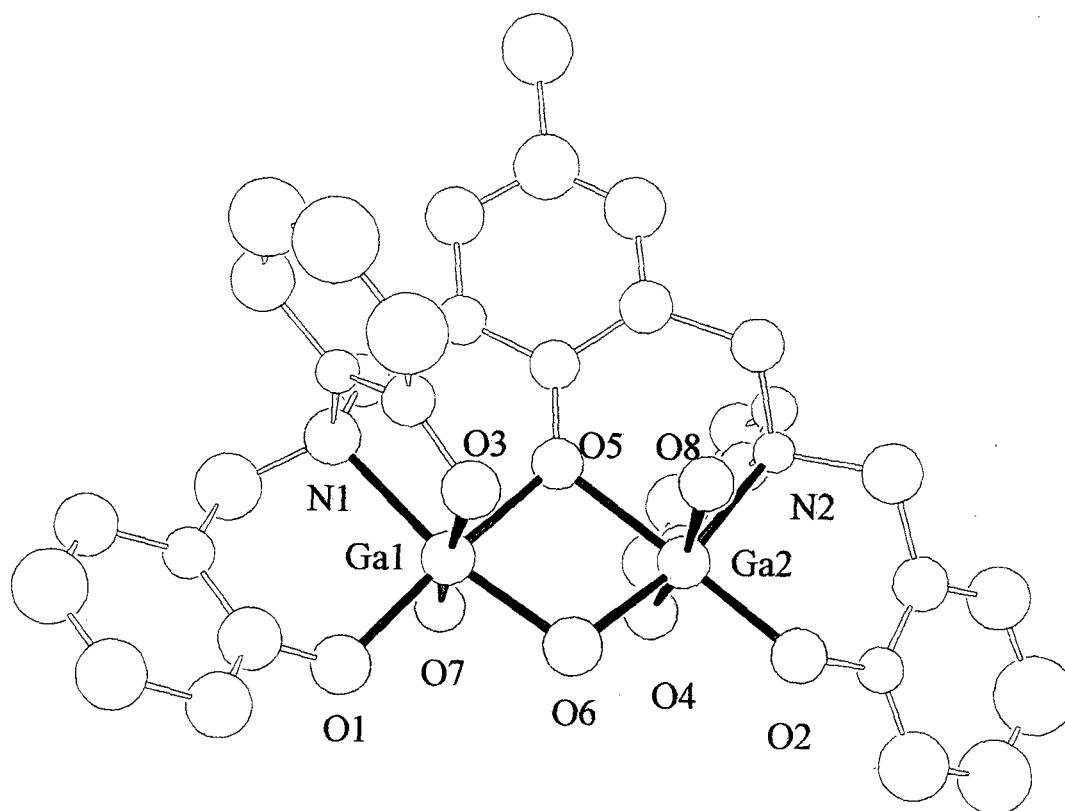


Figura 3.29 Desenho ORTEP, estrutura molecular cristalina do complexo  $[Ga_2(BBPhMP)(\mu-OH)(H_2O)_2]$

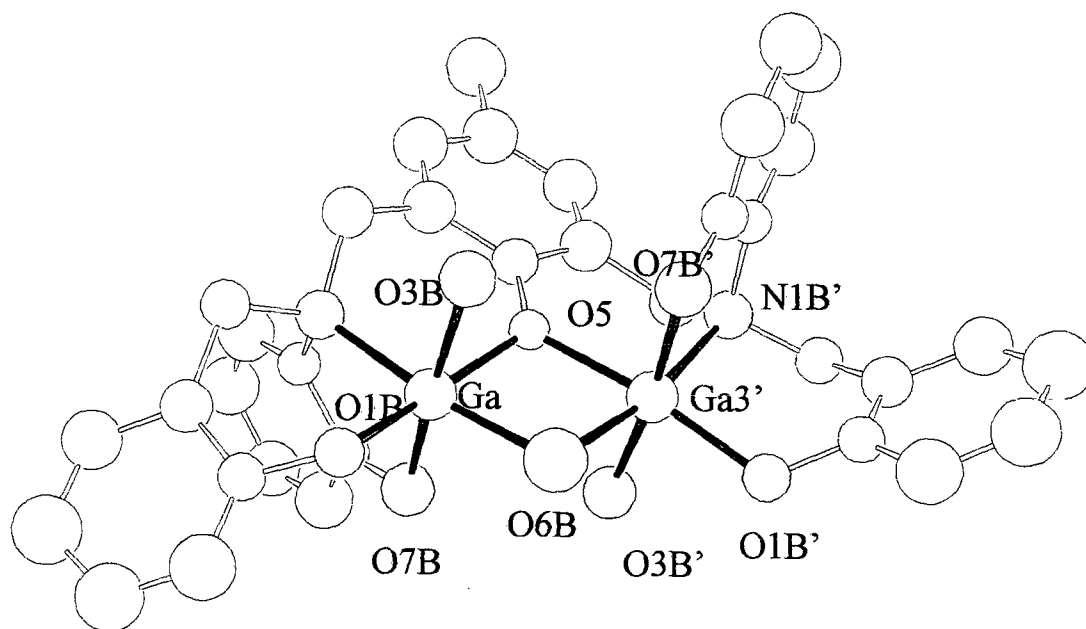


Figura 3.30 Desenho ORTEP, estrutura molecular cristalina da meia molécula do complexo  $[Ga_2(BBPhMP)(\mu-OH)(H_2O)_2]$



Tabela 3.11: Parâmetros cristalográficos para o composto  $[\text{Ga}_2(\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ga}_2$
P.M	800,17
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$\text{P2/c} (n^\circ 13)$
Z	4
a (Å)	13,116 (2)
b (Å)	14,332 (2)
c (Å)	28,361 (8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	101,80 (2)
$\gamma$ (°)	90
$\rho_{\text{cal}} (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1,430
Forma do cristal	Prismático
Volume (Å <sup>3</sup> )	5219 (2)
Tamanho do cristal (mm)	0,04 x 0,20 x 0,25
Temperatura(K)	293 (2)
Radiação	Mo K $\alpha$ (grafite), $\lambda=0,71073$ Å
Reflexões Coletadas	4301
Reflexões Medidas	4055
Reflexões Observadas	4054
N de Parâmetros Refinados	284
R	0,1074
$R_w$	0,2314
Coefficiente de absorção	1,601
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares

Tabela 3.12: Coordenadas atômicas (x,y,z) e Parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ( $B_{eq}$ ) para o complexo  $[Ga_2(BBPhMP)(OH)(H_2O)]$

Átomo	X	Y	Z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Ga (1)	0,3155 (3)	0,2394 (3)	0,1417 (2)	4,8 (2)
Ga (2)	0,3383 (3)	0,0451 (3)	0,1834 (4)	4,7 (2)
O (1)	0,2866 (19)	0,3603 (17)	0,1652 (8)	5,8 (8)
O (2)	0,3742 (17)	-0,0022 (17)	0,2469 (8)	5,1 (7)
O (3)	0,4632 (17)	0,2486 (16)	0,1453 (8)	5,4 (7)
O (4)	0,1905 (17)	0,0341 (17)	0,1739 (8)	5,3 (7)
O (5)	0,3153 (17)	0,1075 (15)	0,1173 (8)	4,6 (7)
O (6)	0,3325 (18)	0,1729 (17)	0,2009 (8)	5,7 (7)
O (7)	0,1593 (17)	0,2108 (15)	0,1322 (8)	4,6 (7)
O (8)	0,4935 (17)	0,0610 (15)	0,1824 (8)	4,7 (7)
N (1)	0,3023 (23)	0,2877 (21)	0,0699 (10)	5,3 (9)
N (2)	0,3318 (19)	-0,0843 (17)	0,1482 (9)	3,1 (7)
Ga (3)	0,0018 (13)	-0,4153 (3)	-0,1964 (2)	5,1 (2)
O (1B)	-0,0130 (17)	-0,3249 (15)	-0,1489 (8)	4,4 (7)
O (3B)	0,1535 (18)	-0,4202 (17)	-0,1809 (8)	5,7 (7)
O (5B)	0	-0,5050 (21)	-0,2500	3,3 (9)
O (6B)	0	-0,3312 (26)	-0,2500	7,5 (12)
O (7B)	-0,1557 (18)	-0,4225 (17)	-0,2181 (8)	5,7 (7)
N (1B)	0,0085 (22)	-0,5256 (20)	-0,1483 (10)	4,8 (9)

Tabela 3.13: Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo  $[\text{Ga}_2(\text{BBPhMP})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Comprimentos de ligação			
Ga (1)-O (6)	1,90 (2)	Ga (2)-O (8)	2,05 (2)
Ga (1)-O (1)	1,92 (2)	Ga (2)-N (2)	2,10 (2)
Ga (1)-O (3)	1,92 (2)	Ga (3)-O (1B)	1,91 (2)
Ga (1)-O (5)	2,01 (2)	Ga (3)-O (6B)	1,94 (2)
Ga (1)-O (7)	2,05 (2)	Ga (3)-O (3B)	1,95 (2)
Ga (1)-N (1)	2,12 (3)	Ga (3)-O (5B)	1,99 (2)
Ga (1)-Ga (2)	3,016 (6)	Ga (3)- O (7B)	2,03 (2)
Ga (2)-O (2)	1,89 (2)	Ga (3)-N (1B)	2,08 (2)
Ga (2)-O (6)	1,90 (2)	O (5B)-Ga (3)#1	1,99 (2)
Ga (2)-O (4)	1,91 (2)	O (6B)-Ga (3)#1	1,94 (2)
Ga (2)-O (5)	2,04 (2)		
Ângulos de ligação			
O(6)-Ga(1)-O(1)	98,1(10)	O(5)-Ga(2)-O(8)	84,3(9)
O(6)-Ga(1)-O(3)	93,0(10)	O(2)-Ga(2)-N(2)	96,6(10)
O(1)-Ga(1)-O(3)	100,8(10)	O(6)-Ga(2)-N(2)	166,9(10)
O(6)-Ga(1)-O(5)	79,9(10)	O(4)-Ga(2)-N(2)	85,3(10)
O(1)-Ga(1)-O(5)	168,3(10)	O(5)-Ga(2)-N(2)	88,1(9)
O(3)-Ga(1)-O(5)	90,8(9)	O(8)-Ga(2)-N(2)	92,0(9)
O(6)-Ga(1)-O(7)	87,1(9)	O(2)-Ga(2)-Ga(1)	133,6(8)
O(1)-Ga(1)-O(7)	87,8(10)	O(6)-Ga(2)-Ga(1)	37,6(7)
O(3)-Ga(1)-O(7)	171,2(10)	O(4)-Ga(2)-Ga(1)	90,2(7)
O(5)-Ga(1)-O(7)	80,6(9)	O(5)-Ga(2)-Ga(1)	41,5(6)
O(6)-Ga(1)-N(1)	168,8(11)	O(8)- Ga(2)Ga(1)	84,9(6)
O(1)-Ga(1)-N(1)	93,2(11)	N(2)-Ga(2)-Ga(1)	129,6(7)
O(3)-Ga(1)-N(1)	85,0(11)	O(1B)-Ga(3)-O(6B)	98,3(11)
O(5)-Ga(1)-N(1)	89,1(10)	O(1B)-Ga(3)-O(6B)	96,4(10)
O(7)-Ga(1)-N(1)	93,2(10)	O(6B)-Ga(3)-O(3B)	92,7(7)
O(6)-Ga(1)Ga(2)	37,6(7)	O(1B)-Ga(3)-O(5B)	173,0(7)
O(1)-Ga(1)Ga(2)	135,0(7)	O(6B)-Ga(3)-O(5B)	78,8(11)
O(3)-Ga(1)Ga(2)	91,4(7)	O(3B)-Ga(3)-O(5B)	90,1(7)
O(5)-Ga(1)Ga(2)	42,3(6)	O(1B)-Ga(3)-O(7B)	90,3(9)
O(7)-Ga(1)Ga(2)	83,3(6)	O(6B)-Ga(3)-O(7B)	86,9(7)
N(1)-Ga(1)Ga(2)	131,3(8)	O(3B)-Ga(3)-O(7B)	173,3(10)
O(2)-Ga(2)-O(6)	96,4(10)	O(5B)-Ga(3)-O(7B)	83,3(7)

O(2)-Ga(2)-O(4)	98,8(10)	O(1B)-Ga(3)-N(1B)	92,9(10)
O(6)-Ga(2)-O(4)	91,3(10)	O(6B)-Ga(3)-N(1B)	168,7(12)
O(2)-Ga(2)-O(5)	172,7(10)	O(3B)-Ga(3)-N(1B)	85,5(11)
O(6)-Ga(2)-O(5)	79,1(9)	O(5B)-Ga(3)-N(1B)	90,1(10)
O(4)-Ga(2)-O(5)	87,2(9)	O(7B)-Ga(3)-N(1B)	93,6(10)
O(2)-Ga(2)-O(8)	89,9(9)	Ga(3)-O(5B)-Ga(3)	99,4(13)
O(6)-Ga(2)-O(8)	89,4(10)	Ga(3)-O(6B)-Ga(3)	103(2)
O(4)-Ga(2)-O(8)	171,1(9)		

## CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

Foram sintetizados dois novos ligantes: um simétrico, 2,6-Bis[(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metifenol ( $H_5BBPhMP$ ), e outro não-simétrico, 2-Bis[ {(2-metilpiridil)-amino-metil}-6- {(2-hidroxibenzil)(2-hidroxifenil)aminometil]-4-metilfenol ( $H_3BPBPhMP$ ). Os resultados obtidos da caracterização destes ligantes foram considerados satisfatórios.

Sintetizou-se e caracterizou-se quatro novos complexos de ferro de relevância bioinorgânica:

**Complexo (1):**  $[Fe_2(BPBPhMP)(\mu-OH)(\mu-O_2P(OPh)_2)]ClO_4 \cdot 2CH_3OH$ ;

**Complexo (2):**  $[Fe_2(HBPBPhMP)(\mu-O_3P(OPh))(O_2P(ONa)OPh)(H_2O)]ClO_4 \cdot CH_3COCH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ;

**Complexo (3):**  $[Fe_2(BPBPhMP)(\mu-OH)(\mu-OAc)]ClO_4 \cdot CH_3COCH_3$ ;

**Complexo (4):**  $[Fe_2(H_2BBPhMP)(\mu-OH)_2]ClO_4 \cdot CH_3CHOHCH_3$ .

Sintetizou-se, também, um novo complexo de gálio  $[Ga_2(BBPhMP)(\mu-OH)(H_2O)_2]CH_3OH \cdot H_2O$ , do qual obteve-se a estrutura cristalina. Por possuir átomos doadores  $N_2O_5$  dos grupos fenolatos e amínicos, este complexo é de interesse no estudo de radiofarmacêuticos.

Verificou-se que os complexos de ferro de (1) a (4) possuem dois centros de  $Fe^{+3}$ , indicando que os ligantes  $H_5BBPhMP$  e  $H_3BPBPhMP$  estabilizam o ferro neste estado de oxidação devido à presença de grupos fenolatos. A presença destes grupos resulta em um voltamograma com potenciais de redução bastante negativos. Os dados eletroquímicos mostram claramente que as PAPS não podem ter dois resíduos tirosinatos ligados a um dos centros de ferro.

Os espectros eletrônicos, para os complexos binucleares de ferro, apresentam bandas intensas, atribuídas à transferência de carga do tipo fenolato  $\rightarrow Fe(III)$ . O complexo (2) possui uma banda em 551 nm, servindo como análogo sintético para o cromóforo da forma oxidada das PAPS ( $\lambda_{max} = 550$  nm).

Os complexos de ferro em questão são bons modelos para as PAPS, por demonstrarem não ser possível a existência de dois resíduos tirosinatos ligados a um dos átomos de ferro da enzima. Esta conclusão está baseada, sobretudo, nos valores de  $E_{1/2}$  obtidos para estes complexos, os quais estão deslocados para potenciais muito negativos, quando comparados aos potenciais obtidos para complexos com apenas um grupo fenolato terminal ligado ao centro de ferro(III) ou com a própria PAPS oxidada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TUROWSKI, O.N.; ARMSTRONG, W.H.; LIU, S.; BROWN, S.N.; LIPARD, S.J. Synthesis and characterization of hydroxo-bridge diiron(III) complexes containing carboxylate or phosphate ester bridges: comparisons to diiron(III) proteins. Inorg. Chem., v. 33, p.636-645, 1994.
2. AVERILL, B.A.; DAVIS, J.C.; BURMAN, S.; ZIRINO, T.; SANDERS LOEHR, T.M.; SAGE, J.T.; DEBRUNNER, P.G. Spectroscopic and magnetic studies of the Purple Acid Phosphatase from Bovine Spleen. J. Am. Chem. Soc., v.109, p.3760-3767, 1987.
3. NEVES, A.; BRITO, M.A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.; MASCARENHAS, Y. Synthesis, crystal structure and properties of a new binuclear iron(III) complex as a model for the purple acid phosphatases. Inorganica Chimica Acta., v.214, p.5-8, 1993.
4. QUE, L Jr.; TRUE, A.E. Dinuclear iron and manganese-oxo sites in biology. Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry., v.38, p.149-164, 1990.
5. DOI, K.; ANTANAITIS, B.C.; AISEN, P. The binuclear iron centers of uteroferrin and the purple acid phosphatases. Structure and Bonding v.70, p.1-26, 1988.
6. NEVES, A.; ERTHAL, S.M.D.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W. A new N,O-donor binucleating ligand and its first iron(III) complex as a model the purple acid phosphatases. Inorganica Chimica Acta. V.197, p.121-124, 1992.
7. DIETRICH, M.; MÜNSTERMANN, D.; SUERBAUM, H.; WITZEL, H. Purple acid phosphatase from bovine spleen. Interactions at the active site in relation to the reaction mechanism. Bar. J. Biochem., v.199, p.105-113, 1991.

8. WANG, D.L.; HOLZ, R.C; DAVID, S.; QUE, L.Jr, STANKOVICH, M.T. Electrochemical properties of the diiron core of uteroferrin and its anion complexes. Biochemistry, v.30, p.8187-8194, 1991.
9. BRITO, M.A. Análogos sintéticos para a estrutura do sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
10. KLABUNDE, T.; STRÄTER, H.; WITZEL, H.; KREBS, A; Crystal structure of dinuclear Fe(III)-Zn(II) purple acid phosphatase. Journal Inorganic Biochemistry, v59, p.363, 1995.
11. GREEN, M.A.; WELCH, M.J. Synthesis and crystallographic characterization of a gallium salicylaldimine complex of radio pharmaceutical interest. J. Am. Chem. Soc., v.106, p. 3689-3691, 1984.
12. WONG, E.; CARAVAN, P.; LIU, S.; RETTING, S.J.; ORVIG, C. Selectivity of potentially hexadentate amine phenols for  $Ga^{3+}$  and  $In^{3+}$  in aqueous solution. Inorg. Chem., v35, p.715-724, 1996.
13. SCWINGEL, I.W. Estudos dos equilíbrios de ligantes com novas combinações de grupos doadores para complexação seletiva de íons metálicos. Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
14. WONG, E.; LIU, S.; RETTING, S.J.; ORVIG, C. Gallium and Indium complexes of hexadentate ligands containing pendant ligands phenolate groups. Inorg. Chem., v.34, p.3057, 1995.
15. LIU, S.; WONG, E.; KARUNARATNE, V.; RETTIG, S.J.; ORVIG, C. Highly flexible chelating ligands for group 13 metals: Design and synthesis of hexadentate ( $N_3O_3$ ) tripodal amine phenol ligand complexes of aluminum, gallium and indium. Inorg. Chem., v.32, p.1756, 1993.
16. MELO, M.A.C. Estudo de complexos modelo bioinorgânicos por espectroscopia Mössbauer  $^{57}Fe$ . Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.

17. CLAGUE, J.M.; KEDER, L.N.; BUTLER, A. Biomimics of vanadium bromoperoxidase; vanadium (V)-Schiff base catalyzed oxidation of bromide by hydrogen peroxide. Inorg. Chem., v.32, p.4754-4761, 1993.
18. BOROVIK, A.S.; PAPAETHYMIU, V.; TAYLOR, L.F.; ANDERSON, O.P.; QUE, L.Jr. Models for iron-oxo proteins. Structure and properties of  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ga}^{\text{III}}$  complexes with ( $\mu$ -carboxylato) dimethyl cores. J. Am. Chem. Soc., v.111, p.6183-6195, 1989.
19. GEARY, W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. Coord. Chem. Rev., v.7, p. 81-122, 1971.
20. SILVESTRIN, R.M.; BASSLER, C.G.; MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara, 1979.
21. ERTHAL, S.M.D. Síntese e caracterização de compostos de coordenação de ferro e de manganês como modelos bioinorgânicos. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
22. BELLE, C.; GAUTIER-LUNEAU, I.; PIERRE, J.L.; SCHEER, C.A. phenoxo-bridged diferric complex with two different coordination numbers in two distinct coordination sites. Inorg. Chem., v.35, p.3706-3708, 1996.
23. SAWYER, D.T.; ROBERTS, J.L. Exp. Elect for Chemists, Wiley, 1974.
24. SUZUKI, M.; OSHIO, H.; UEHARA, A.; ENDO, K.; YANAGA, M.; KIDA, S.; SAITO, K. Synthesis and characterization of dinuclear high-spin iron (II,III) and (III,III) complexes with 2,6 bis {bis (2-benzimidazolyl-methyl)-aminomethyl}-4-methylphenolate (1-)Bull. Chem. Soc. Jpn., v.61, p.3907-3913
25. DICKSON, D.P.E.; BERRY, F.J. Mössbauer Spectroscopy. Cambridge: Ed. Cambridge University Press, 1986.



26. LIU, S.; RETTIG, S.J.; ORVIG, C. Polydentate ligand chemistry of group 13 metals: Effects of the size and donor selectivity of metal ions on the structure and properties of Aluminum, Gallium, and Indium complexes with potentially heptadentate ( $N_4O_3$ ) amine phenol ligands. Inorg. Chem., v.31, p.5400-5407, 1992.
27. LI, W.; OLMSTEAD, M.M.; MIGGINS, D.; FISH, R.H. Synthesis and structural of metal complexes of the biological ligand 2-Quinaldic Acid: Utilization of the polymer pendant analog PS-2-QA for selective Aluminum ion removal from aqueous solution. Inorg. Chem., v.35, p.51-55, 1996.
28. LIU, S.; WONG, E.; RETTIG, S.J.; ORVIG, C. Hexadentate  $N_3O_3$  amine phenol ligands for group 13 metal ions: Evidence for intrastrand or interstrand hydrogen-bonds in polydentate tripodal amine phenols. Inorg. Chem., v.32, p.4268-4276, 1993.