

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com
Ligantes não Simétricos N,O-Doadores como Modelos para o
Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras

Florianópolis

Abril de 2000

ADOLFO HORN JUNIOR

Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com
Ligantes não Simétricos N,O-Doadores como Modelos para o
Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras

Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor,
Curso de Pós-Graduação em Química;
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas;
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

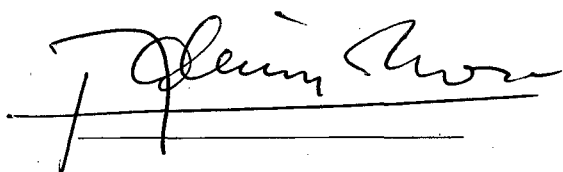
FLORIANÓPOLIS

Abril de 2000

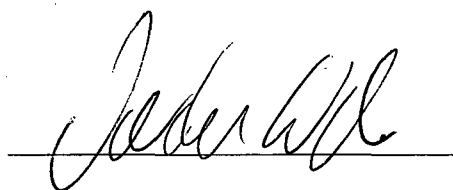
ADOLFO HORN JUNIOR

Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com
Ligantes não Simétricos N,O-Doadores como Modelos para o
Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras

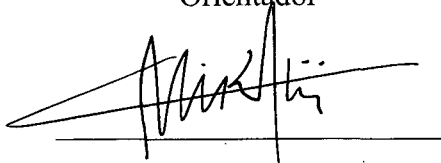
Tese aprovada pelos membros da banca examinadora e pelo coordenador do curso, como
requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química no Curso da Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



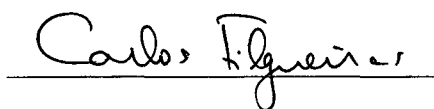
Prof. Dr. Ademir Neves
Orientador



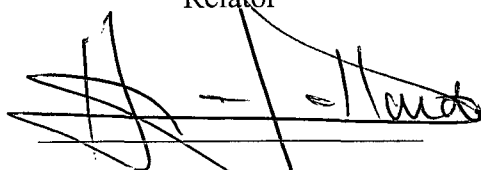
Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso



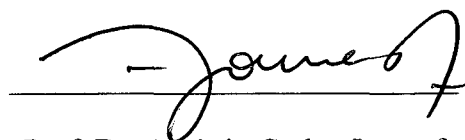
Prof. Dr. Manfredo Hörner
Relator



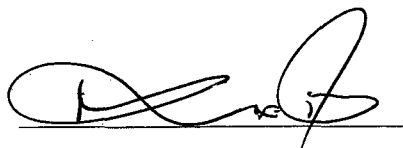
Prof. Dr. Carlos A. L. Filgueiras



Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo



Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef



Prof. Dr. Marcos Aires de Brito

À Chris, com amor.
À meu pai, Adolfo
minha mãe, Domingas
e meus irmãos pelo apoio que me
deram nesta jornada

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ademir Neves, por sua orientação, estímulo, amizade e dedicação.

Aos Profs. Dr. Augusto S. Ceccato, Dr. Marcos Aires de Brito, Dr. Ivo Vencato, Dr. Valdir Correia, Dr. Antônio C. Joussef e Dr. Valderes Drago, pelas proveitosas sugestões, discussões e amizade.

A todos os companheiros de laboratório que se fizeram presentes durante esta jornada: Christiane, Adailton, Alessandra, Annelise, Cláudio, Cláudia, Gledir, Gustavo, Leonardo, Liane, Márcia, Marciela, Maurício, Melânia, Patrícia, Ricardo, Rosmari, Stela, Sueli, Suzana.

A todos os professores, funcionários e pós-graduandos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo coleguismo, colaboração e sugestões.

Aos funcionários da Central de Análises, Secretária de Pós-Graduação em Química e Biblioteca Setorial do CFM, pelos serviços prestados.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo e demais recursos financeiros que viabilizaram este trabalho

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXIII
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	20
PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS	21
3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho	21
3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	21
3.1.3 Análise Elementar	21
3.1.4 Condutividade	21
3.1.5 Difração de Raios-X.....	22
3.1.6 Espectroscopia Eletrônica	22
3.1.7 Eletroquímica	22
3.1.8 Coulometria	23
3.1.9 Espectroeletrólise	25
3.1.10 Espectroscopia Mössbauer	26
3.1.11 Medidas Magnéticas.....	26
3.1.12 Espectroscopia Raman	28
3.1.13 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	29
3.1.14 Titulação Potenciométrica.....	29

3.1.15	Reatividade.....	30
3.2	SÍNTESES ORGÂNICAS.....	31
3.2.1	Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA).....	31
3.2.2	Síntese do bis(2-piridilmetil)amina (BMPA).....	32
3.2.3	Síntese do ligante N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (H₂BPCINOL): ⁵⁷	35
3.2.4	Síntese do ligante N-(2-hidroxibenzil)-N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (H₂BTPPNOL): ³⁸	35
3.2.5	Síntese do ligante 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol (H₂BPBPMP):.....	39
3.3	SÍNTESES INORGÂNICAS.....	39
3.3.1	[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ .4H ₂ O (1) ⁵⁷	40
3.3.2	[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (OAc)](ClO ₄) (2) ⁵⁷	40
3.3.3	[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (SO ₄)] ₂ .H ₂ O.MeOH (3).....	41
3.3.4	[Fe ₂ ^{III} (BTPPNOL)(OAc) ₂](ClO ₄) ₂ .H ₂ O.CH ₃ CN (4).....	41
3.3.5	[Fe ^{II} Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc)(H ₂ O) ₂](BPh ₄) ₂ .0,5MeOH (5).....	41
3.3.6	[Fe ₄ ^{III} (BTPPNOL) ₂ (O) ₂ (OAc) ₂](BPh ₄) ₂ .H ₂ O.CH ₃ CN.CH ₃ OH (6).....	41
3.3.7	[Fe ₂ ^{III} (BTPPNOL)(SO ₄) ₂] (7).....	42
3.3.8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (BPBPMP)(OAc) ₂].(ClO ₄) (8).....	42
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	SÍNTESES ORGÂNICAS.....	43
4.2	SÍNTESES INORGÂNICAS.....	66
4.2.1	Análise de CHNS.....	66
4.2.2	Condutivimetria.....	70
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho.....	70
4.2.3	Cristalografia de Raios-X.....	80
4.2.4	Espectroscopia Eletrônica.....	102
4.2.4	Eletroquímica.....	107
4.2.5	Espectroeletroquímica.....	116
4.2.7	Espectroscopia Mössbauer.....	126

4.2.8 Magnetoquímica	139
4.2.9 Espectroscopia Raman Ressonante	147
4.2.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica	151
4.2.11 Titulação Potenciométrica	152
REATIVIDADE	155
5.1 Reatividade frente a ésteres de fosfato	155
5.2 Reatividade frente ao DNA	156
PROPOSTAS DE ESTRUTURAS	160
6.1 Proposta de estrutura do complexo [Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc) ₂](ClO ₄) ₂ .H ₂ O.CH ₃ CN (4)	160
6.2 Proposta de estrutura para o complexo [Fe ^{II} Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc)(H ₂ O) ₂].(BPh ₄) ₂ .0,5MeOH (5)	161
6.3 Proposta de estrutura para o complexo [Fe ^{III} (BTPPNOL)(SO ₄) ₂] (7)	164
CONCLUSÕES	165
APÊNDICE I	170
APÊNDICE II	174
GLOSSÁRIO	235
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	238

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectros mostrando a interconversão da forma púrpura (Fe_2^{III} , 550 nm) na forma rosa ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, 505 nm) da UFPAP. ⁶	5
Figura 2. Espectros Raman da forma inativa (A) e ativa (B) da BSPAP. ¹⁸	6
Figura 3. Espectros de RPE da forma ativa (superior) e inativa (inferior) da BSPAP em pH 5,2 a 5 K. O sinal em 4,3 observado na forma inativa é atribuído a presença de impurezas de Fe^{III} . ⁸	7
Figura 4. Espectros Mössbauer da forma ativa a 185 K (A) e inativa a 10 K(B) da UFPAP. ²²	8
Figura 5. Estrutura de raios-X do sítio ativo da KBPAP na ausência de fosfato (A) ²¹ e na presença de fosfato (B). ²⁶	10
Figura 6. Estrutura de raios-X da TRAP isolada de ratos com resolução de 2,2 Å. ¹⁴	11
Figura 7. Mecanismo proposto para a hidrólise de ésteres de fosfato promovido pelas PAPs. ¹⁴	12
Figura 8. Modelos propostos por Averill para o sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras. (A) fosfato coordena-se terminalmente. ¹⁸ (B) fosfato coordena-se formando ponte. ²⁷	13
Figura 9. Modelos sugeridos por Witzel para as pontes presentes no sítio ativo da forma (A) inativa e (B) ativa das fosfatases ácidas púrpuras. ²⁸	14
Figura 10. Modelos sugeridos por Brito para as formas rosa e púrpura do sítio ativo das PAPs. ^{29,31}	14

Figura 11. Ligante HBPMP.....	15
Figura 12. Ligante H ₃ BPBBMP	15
Figura 13. Ligante H ₃ BBPMP.....	16
Figura 14. Ligante H ₂ BPBPMP	16
Figura 15. Ligante H ₃ BBPPNOL	18
Figura 16. Esquema de síntese do HBPA.....	32
Figura 17. Esquema de síntese do BMPA e BH ₃ BMPA.O esquema também mostra a	34
Figura 18. Esquema de síntese do H ₂ BPCINOL.	35
Figura 19. Esquema de síntese do ligante H ₂ BTPPNOL.	37
Figura 20. Sobreposição dos espectros de infravermelho do BMPA (superior) e BH ₃ BMPA (inferior).	45
Figura 21. Representação esquemática dos modos vibracionais das ligações B-H observados na moléculada BH ₃ BMPA (por analogia ao PH ₃). ⁶²	46
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H do BMPA em CDCl ₃	47
Figura 23. Esquema mostrando como se dá o acoplamento dos hidrogênios metilênicos, o qual resulta em um quádruplo dubleto.	49
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H do BH ₃ BMPA em CDCl ₃	50
Figura 25. Zortep do composto BH ₃ BMPA.	52
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₂ BPCINOL	56
Figura 27. Espectro de RMN ¹ H do HFBPPNOL.....	58
Figura 28. RMN ¹ H do HBPPNOL em CDCl ₃ + D ₂ O.	61
Figura 29. RMN ¹ H do H ₂ BBPPNOL em CDCl ₃	63
Figura 30. Espectro de NMR ¹ H do ligante H ₂ BTPPNOL.....	65

Figura 31.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)	71
Figura 32.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2)	73
Figura 33.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	75
Figura 34.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4)	76
Figura 35.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ MeOH}$ (5)	77
Figura 36.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6)	78
Figura 37.	Espectro de infravermelho do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7)	80
Figura 38.	Estrutura de raios-X do cátion complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1)	82
Figura 39.	Estrutura de raios-X do cátion complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)	86
Figura 40.	Estrutura de raios-X do complexo	
	$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3)	90
Figura 41.	Estrutura de raios-X do cátion complexo	
	$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6)	94
Figura 42.	Estrutura de raios-X do cátion complexo	
	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (8)	99
Figura 43.	Voltamograma cíclico do complexo (1). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 0,1 mol.dm ⁻³ , solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s.	108
Figura 44.	Voltamograma cíclico do complexo (2). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 0,1 mol.dm ⁻³ ; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s.	109

- Figura 45. Voltamograma cíclico do complexo (3). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV/s. 110
- Figura 46. Gráfico da energia da TCLM fenolato $p\pi \rightarrow Fe^{III} d\pi$ versus o potencial redox do processo $Fe_2^{III} \rightarrow Fe^{III}Fe^{II}$. Os potenciais redox são dados versus Fc/Fc⁺. 111
- Figura 47. Voltamograma cíclico do complexo (4). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV/s. 112
- Figura 48. Voltamograma cíclico (A) e diferencial de pulso (B) do complexo (5). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV/s na voltametria cíclica e 50 mV/s na voltametria diferencial de pulso..... 113
- Figura 49. Voltamograma cíclico do complexo (7). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV/s. 114
- Figura 50. Voltamograma cíclico do complexo (6). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV/s. 115
- Figura 51. Espectroeletrólítica do complexo (1). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH₃CN; eletrólito suporte: TBAPF₆. 117
- Figura 52. Espectroeletrólítica do complexo (2). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH₃CN; eletrólito

suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,676; -0,701, -0,711, -0,716; -0,731; -0,741; -0,763; -0,783, -0,825, -0,900 V. Os potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	119
Figura 53. Espectroeletróquímica do complexo (3). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: DMF; eletrólito suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,800; -0,830; -0,845; -0,855; -0,880; -0,890; -0,900; -0,920; -0,940; -0,970 V. Potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	120
Figura 54. Espectroeletróquímica do complexo (4). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH ₃ CN; eletrólito suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,350; -0,380; -0,415; -0,425; -0,445; -0,470; -0,480; -0,490; -0,510. Potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	121
Figura 55. Espectroeletróquímica do complexo (5). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH ₃ CN; eletrólito suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,170; -0,150; -0,120; -0,100; -0,085; -0,070; -0,055; -0,040. V. Potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	123
Figura 56. Espectroeletróquímica do complexo (7). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: DMF; eletrólito suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,580; -0,600; -0,620; -0,640; -0,660; -0,680; -0,700; -0,720. Potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	124
Figura 57. Espectroeletróquímica do complexo (8). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH ₃ CN; eletrólito suporte: TBAPF ₆ ; potenciais aplicados: -0,075; -0,055; -0,040; -0,030; -0,020; -0,010; -0,000; 0,010; 0,030; 0,060 V. Potenciais são dados versus Fc/Fc ⁺	126
Figura 58. Espectros Mössbauer do complexo (1) a 298 e 115 K.....	128
Figura 59. Espectros Mössbauer do complexo (2) a 298 e 115 K.....	130

Figura 60. Espectros Mössbauer do complexo (3) a 295 e 115 K.....	131
Figura 61. Espectros Mössbauer do complexo (4) a 298 e 115 K.....	132
Figura 62. Espectro Mössbauer do complexo (5) a 115 K.....	134
Figura 63. Espectros Mössbauer do complexo (6) a 298 e 115 K.....	135
Figura 64. Espectros Mössbauer do complexo (7) a 298 e 115 K.....	137
Figura 65. Gráfico da susceptibilidade magnética (●) e momento magnético efetivo (o) do complexo (1) em função da temperatura.....	139
Figura 66. Gráfico da susceptibilidade magnética (●) e momento magnético efetivo (o) do complexo (2) em função da temperatura.....	140
Figura 67. Correlação de J_{exp} versus J_{calc} utilizando-se o método de Gorun e Lippard (a) e a equação (13) (b).....	145
Figura 68. Gráfico da susceptibilidade magnética (●) e momento magnético efetivo (o) do complexo (6) em função da temperatura.....	146
Figura 69. Espectro Raman ressonante do complexo (8) com excitação em 406,7 (inferior), 514,5 (médio) e 647,1 nm (superior).....	148
Figura 70. Espectro eletrônico e perfil de excitação do espectro Raman ressonante do complexo (8).....	150
Figura 71. Espectro de RPE de uma solução do complexo (8) em acetonitrila, obtido a várias temperaturas.....	152
Figura 72. Gráfico da variação da concentração das espécie $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ com o pH.....	153
Figura 73. Eletroforese do experimento de clivagem do DNA (plasmídico) promovido pelo complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1) em pH 6,1 e 8,0.....	157

Figura 74. Gráficos da variação da degradação do DNA com a concentração do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1). Os dados são referentes a figura 73.	157
Figura 75. Eletroforese mostrando a degradação do DNA genômico promovido pelo	158
Figura 76. Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4).	161
Figura 77. Propostas de estrutura para o complexo.	163
Figura 78. Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7).....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados do espectro de RMN ¹ H do BMPA.	48
Tabela 2. Dados do espectro de RMN ¹ H do composto BH ₃ BMPA.....	49
Tabela 3. Parâmetros cristalográficos do composto BH ₃ BMPA.....	52
Tabela 4. Principais comprimentos (Å) e ângulos(°) de ligações do composto BH ₃ BMPA.	53
Tabela 5. Dados do espectro de RMN ¹ H do composto H ₂ BPCINOL.....	56
Tabela 6. Dados do espectro de RMN ¹ H do composto HFBPPNOL	59
Tabela 7. Dados do espectro de RMN ¹ H do composto HBPPNOL.....	61
Tabela 8. Dados do espectro de RMN ¹ H do composto H ₂ BBPPNOL.....	63
Tabela 9. Dados do espectro de NMR ¹ H do composto H ₂ BTPPNOL.....	65
Tabela 10. CHN do complexo [Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ .4H ₂ O (1)	66
Tabela 11. CHN do complexo [Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (OAc)](ClO ₄) (2).....	67
Tabela 12. CHNS do complexo [Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (SO ₄)].CH ₃ OH.H ₂ O (3)	67
Tabela 13. CHN do complexo [Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc) ₂](ClO ₄) ₂ .H ₂ O.CH ₃ CN (4).....	68
Tabela 14. CHN do complexo [Fe ^{II} Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc)(H ₂ O) ₂](BPh ₄) ₂ .0,5MeOH (5) 68	68
Tabela 15. CHN do complexo [Fe ^{III} (BTPPNOL) ₂ (O) ₂ (OAc) ₂](BPh ₄) ₂ .CH ₃ CN (6).....	69
Tabela 16. CHNS do complexo [Fe ^{III} (BTPPNOL)(SO ₄) ₂] (7).	69
Tabela 17. Dados da análise condutivimétrica dos complexos sintetizados.	70
Tabela 18. Principais frequências observados no espectro de infravermelho do complexo [Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ .4H ₂ O (1) com suas respectivas atribuições.	71

Tabela 19. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2) com suas respectivas atribuições.....	73
Tabela 20. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$ (3) com suas respectivas atribuições.....	74
Tabela 21. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2.\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{CN}$ (4) com suas respectivas atribuições.	76
Tabela 22. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2.0,5\text{MeOH}$ (5) com suas respectivas atribuições.	77
Tabela 23. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2.\text{CH}_3\text{CN}$ (6) com suas respectivas atribuições.	78
Tabela 24. Principais freqüências observados no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7) com suas respectivas atribuições.....	79
Tabela 25. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1).	83
Tabela 26. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados no complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1).....	84
Tabela 27. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2).....	86
Tabela 28. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação presentes no complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)	88
Tabela 29. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3).	91
Tabela 30. Principais comprimentos (Å) e ângulos(°) de ligações observados no	92

Tabela 31. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6).	95
Tabela 32. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6).	96
Tabela 33. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (8).	100
Tabela 34. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (8).	101
Tabela 35. Dados de espectroscopia eletrônico para os complexos sintetizados.	102
Tabela 36. Resultados dos voltamogramas cíclicos para os complexo (1), (2) e (3).	107
Tabela 37. Resultados dos voltamogramas cíclicos para os complexo (4), (5) e (7).	111
Tabela 38. Resultados dos experimentos de espectroeletróquímica.	116
Tabela 39. Resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer	127
Tabela 40. Dados de espectroscopia Mössbauer para alguns composto citados relatados na literatura.	137
Tabela 41. Dados da análise de susceptibilidade magnética	139
Tabela 42. Dados estruturais e magnéticos para alguns complexos binucleares de Fe^{III} .	143

RESUMO

Com o intuito de obter modelos sintéticos para o sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras, dois novos ligantes binucleantes N,O-doadores não simétricos foram sintetizados e caracterizados, sendo eles: H₂BPCINOL, N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina e H₂BTPPNOL, N-(2-hidroxibenzil)-N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano. O ligante H₂BPCINOL foi complexado com sais de ferro (Fe(ClO₄)₃·9H₂O, FeSO₄·7H₂O) e três novos complexos binucleares de Fe^{III} foram obtidos, [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·4H₂O (1), [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(OAc)]ClO₄ (2) e [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(SO₄)]·CH₃OH·H₂O (3). Estes complexos tiveram as suas estruturas moleculares elucidadas por difração de raios-X. A maior diferença estrutural observada entre os três complexos é no tocante aos grupos que formam pontes entre os dois átomos de ferro. O complexo (1) apresenta apenas duas pontes alcoxo, enquanto que os complexos (2) e (3) apresentam, além das mesmas duas pontes alcoxo, uma terceira ponte, acetato e sulfato, respectivamente. Em (1), o ligante H₂BPCINOL ocupa uma coordenação meridional, enquanto que em (2) e (3), o ligante coordena-se facialmente. No complexo (1) verifica-se a presença de duas moléculas de H₂O coordenadas, uma a cada átomo de ferro, sendo que as mesmas encontram-se coordenadas de forma anti entre si. Os três complexos também foram investigados por análise elementar, espectroscopias de infravermelho, eletrônica, Mössbauer e técnicas eletroquímicas como espectroeletroquímica e voltametria cíclica. A espectroscopia eletrônica revelou que o máximo de absorção dos complexos desloca-se para maior energia

com a adição das pontes acetato e sulfato, sendo que o complexo (1) absorve em 580 nm ($\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o complexo (2) em 540 nm ($\epsilon = 5,4 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e o complexo (3) em 519 nm ($\epsilon = 1,4 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De forma similar, verificou-se que as propriedades eletroquímicas também variam com a adição dos grupos pontes acetato e sulfato, provocando um deslocamento catódico no potencial redox. Para os acoplamentos $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$ o complexo (1) apresentou um potencial de $-0,408$ e $-0,918$ V, o complexo (2) de $-0,673$ e $-1,259$ V e o complexo (3) de $-0,843$ V, vs Fc/Fc^+ . Com estas duas técnicas, verificou-se que a adição das pontes acetato e sulfato, provoca um decréscimo na acidez de Lewis dos centros de ferro. A análise de espectroscopia Mössbauer apresentou parâmetros típicos de Fe^{III} spin alto. Os complexos (1) e (2) também foram estudados por susceptibilidade magnética, o que mostrou que ambos os complexos apresentam acoplamento antiferromagnético com $J = -4,8(2) \text{ cm}^{-1}$ para o complexo (1) e $J = -3,9(2)$ para o complexo (2). Com a comprovação da presença de moléculas de H_2O coordenadas em (1), realizou-se a investigação dos pKas destas moléculas, sendo obtidos os valores de 5,05 e 7,03 para os equilíbrios de protonação/desprotonação. Com este resultado, efetuou-se um estudo cinético para avaliar a atividade hidrolítica do complexo (1) frente a ésteres de fosfato e ao DNA. O complexo não apresentou atividade hidrolítica frente aos ésteres de fosfato utilizados, contudo foi capaz de promover a clivagem do DNA, possivelmente por um mecanismo hidrolítico. Com o ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$ foram sintetizados três complexos binucleares e um complexo tetranuclear de ferro, sendo eles: $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4), $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5), $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6) e $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7). A caracterização deste complexos por espectroscopia eletrônica mostrou que o complexo (4)

absorve em 533 nm ($\epsilon = 2,5 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o complexo (5) absorve em 490 nm ($\epsilon = 3,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o complexo (6) absorve em 495 nm ($\epsilon = 9,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e o complexo (7) absorve em 529 nm ($\epsilon = 2,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Dados de voltametria cíclica para os acoplamentos $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$ apresentaram valores de -0,450 e -1,035 V para o complexo (4), -0,096 e -1,012 V para o complexo (5) e -0,627 e -1,773 V para o complexo (7). Para o complexo tetranuclear (6), obteve-se os valores de -0,886 e -1,228 V, sendo o primeiro processo atribuído a redução de apenas um dos centros de Fe^{III} e o segundo atribuído a redução simultânea de três centros de Fe^{III} . Os potenciais são referenciados vs Fc/Fc^+ . Dados de Mössbauer revelam que os complexos (4), (6) e (7) apresentam dois tipos de átomos de Fe^{III} spin alto com coordenações distintas, o que é inferido pela coordenação do ligante não simétrico $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$. Já o complexo (5) apresenta átomos de Fe^{III} e Fe^{II} spin alto. O complexo (6) teve a sua estrutura molecular elucidada por difração de raios-X, tendo também investigadas a suas propriedades magnéticas por susceptibilidade magnética, a qual mostrou que o mesmo apresenta dois tipos de acoplamentos antiferromagnéticos, um mediado por ponte alcoxo, $J = -8,7(5) \text{ cm}^{-1}$, e outro mediado por ponte oxo, $J = -83(6) \text{ cm}^{-1}$.

A estrutura molecular do complexo revela que o mesmo apresenta um arranjo conhecido como dímero de dímero, no qual o contato entre os átomos de ferro intradímero se dá via pontes alcoxo, enquanto o contato entre os átomos de ferro interdímeros se dá via pontes oxo e acetato. Com o ligante H_2BPBPMP , previamente descrito na literatura, foi sintetizado o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4$ (8), o qual teve a sua estrutura molecular resolvida por difração de raios-X, sendo também investigado por espectroeletróquímica, a qual mostrou que o complexo de valência mista absorve em 551 nm ($\epsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) enquanto que na forma oxidada, o complexo absorve

em 633 nm ($\epsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). O complexo (8) também foi investigado por Raman ressonante, o que possibilitou confirmar a participação dos grupos fenolatos na transição de transferência de carga que o complexo apresenta. A investigação do complexo (8) por RPE à temperatura de 1 K, mostrou que o mesmo apresenta um espectro rômico com $g = 1,74; 1,49$ e $1,28$, resultante do acoplamento antiferromagnético que o complexo apresenta a baixas temperaturas.

ABSTRACT

Two new dinucleating unsymmetrical N,O-donor ligands H₂BPCINOL (N-(2-hydroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)[(3-chloro)(2-hydroxy)]propylamine) and H₂BTPPNOL (N-(2-hydroxybenzyl)-N,N',N'-tris-(2-pyridylmethyl)-2-ol-1,3-diamine propane) have been synthesized and characterized, in an attempt to obtain synthetic models for the active site of purple acid phosphatases. From the reaction between the ligand H₂BPCINOL and iron salts, three new compounds have been obtained [Fe^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·4H₂O (1), [Fe^{III}(BPCINOL)₂(OAc)]ClO₄ (2) and [Fe^{III}(BPCINOL)₂(SO₄)]·CH₃OH·H₂O (3). The structures for these compounds have been determined by X-ray diffraction. The main structural difference between these three compounds is relative to the bridge group involved, which act linking the two iron centers. Compound (1) shows only two alkoxo bridges, while the compounds (2) and (3) show the two alkoxo bridges and a third acetate bridge in (2) and a sulphate bridge in (3). In (1), the ligand H₂BPCINOL occupies an meridional fashion, while in (2) and (3) the coordination fashion exhibited by the ligand is facial. Complex (1) shows one water molecule coordinated to each one of the iron center, in an anti-configuration. These three compounds were characterized by elemental analysis, infrared and electronic spectroscopy, Mössbauer, electrochemical methods as spectroelectrochemistry and cyclic voltammetry. Results from electronic spectroscopy show the influence of the bridges in the λ_{max}. Compound (1) absorbs at 580 nm (ε = 3,9 x 10³ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹), compound (2) at 540 nm (ε = 5,4 x 10³ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) and the compound (3) at 519 nm (ε = 1,4 x 10³ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹). Similarly, it was observed that the electrochemical properties show dependence on the bridges group, resulting in cathodic shifts for the redox processes. The redox couples 2Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{II} and

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/2\text{Fe}^{\text{II}}$ for compound (1) are -0.48 and -0.918 V; for (2) are -0.673 and -1.259 V and compound (3) shows the value of -0.843 V vs Fc^+/Fc for the first redox process. It was observed, by the electronic spectroscopy and cyclic voltammetry experiments, that the addition of acetate and sulphate bridges resulted in decreases order of Lewis acidity of the ferric centers. Mössbauer results indicate typical parameters of high-spin iron (III) for the compounds (1), (2) and (3). Compounds (1) and (2) were further characterized by magnetic susceptibility and the coupling constants $J = -4.8(2) \text{ cm}^{-1}$ and $J = -3.9(2) \text{ cm}^{-1}$ were obtained for the compounds (1) and (2), respectively. For compound (1), which shows water molecule coordinated determined by X-ray diffraction, investigation by potentiometric titration suggested pKa values of 5.05 and 7.03, which were attributed to the protonation/desprotonation equilibriums. With the potentiometric results, the hydrolytic activity was investigated, on the phosphate esters and on DNA. Compound (1) did not show hydrolytic activity on the phosphate esters, however the compound successfully promoted the hydrolytic cleavage of DNA, possibly by a hydrolytic mechanism. The reaction between the ligand $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$ resulted in three new binuclear compounds and a new tetranuclear compound: $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTTPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4), $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTTPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5), $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTTPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6) and $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTTPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7). The characterization carried out by electronic spectroscopy has showed that compound (4) absorbs at 533 nm ($\epsilon = 2,5 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), compound (5) at 490 nm ($\epsilon = 3,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), compound (6) absorbs at 495 nm ($\epsilon = 9,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and the compound (7) absorbs at 529 nm ($\epsilon = 2,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cyclic voltammetry experiments give the values of -0.450 and 1.035 V for (4); -0.096 and -1.012 V vs for (5) and -1.773 V for (7) vs Fc^+/Fc , which are related to the redox couples $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$

and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$. For the tetranuclear compound (6) a value of -0.886 V was attributed to the reduction of only one iron center, and the redox process observed at -1.228 V vs Fc^+/Fc was attributed to the simultaneous reduction process for three iron (III) centers. Mössbauer spectroscopy indicated for the compounds (4), (6) and (7), a distinct coordination environment for the iron centers, due to the coordination of the unsymmetrical ligand $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, and indicated the presence of iron (II) and iron (III) centers for compound (5). The X-ray structure for compound (6) has been determined and consists of a “dimer of dimers” core, in which the iron centers are connected by the alkoxo, oxo and acetate bridges. Susceptibility measurements for compound (6) demonstrated antiferromagnetic couplings ($J = -8.7(5) \text{ cm}^{-1}$ and $J = -83(6) \text{ cm}^{-1}$), mediated by the alkoxo and oxo bridges, respectively. The reaction between the ligand H_2BPBPMP , iron salt and sodium acetate, which was already reported in the literature, resulted in the mixed-valence compound $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4$ (8), and was characterized by X-ray diffraction in this work. Compound (8) shows a band at 551 nm ($\epsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and at 633 nm ($\epsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) for the oxidized form. Compound (8) was further investigated by Raman Resonance, and with these results it was possible to elucidate the participation of the phenolate groups in the charge transfer transition. The EPR analysis for (8), carried out at 1K show g values of 1.74; 1.49 and 1.28, typical of antiferromagnetic coupling, which is observed only at low temperature.

INTRODUÇÃO

A obtenção de informações sobre as propriedades e modo de ação das enzimas sempre foi de especial interesse. Isto se deve, em grande parte, por elas exercerem papéis de fundamental importância na manutenção da vida dos seres vivos. De forma geral, as enzimas aceleram reações químicas específicas em condições brandas de pH e temperatura, promovem reações sem a formação de produtos laterais e apresentam um alto grau de especificidade por seus substratos.^{1,2}

As enzimas são classificadas de acordo com o tipo de catálise que promovem. Desta forma, elas se dividem em:¹

- 1 – oxirredutases
- 2 – transferases
- 3 – hidrolases
- 4 – liases
- 5 – isomerasas
- 6 – ligases

Entre as várias classes de enzimas, a das hidrolases tem despertado muito o interesse dos pesquisadores.³ Estas enzimas promovem a hidrólise de uma vasta série de ligações químicas, como por exemplo as ligações peptídicas, presentes nas proteínas, e as ligações nucleotídicas, presentes no DNA e no RNA.⁴ Pode-se dizer que estes últimos são os mantenedores da vida, pois trazem consigo as informações do código genético, sendo

utilizados na síntese de proteínas.¹ Qualquer alteração na seqüência do DNA pode acarretar na inibição da síntese proteica ou na sua síntese descontrolada, o que pode levar ao desenvolvimento de células cancerosas.⁴

Certos tipos de hidrolases (fosfatases) parecem atuar no reparo das fitas do DNA, ajudando desta forma a manter a integridade do código genético.⁴ Assim, tem-se buscado a síntese de hidrolases artificiais, procurando-se com isso, informações sobre o modo de ação das hidrolases naturais.^{4,5} Além disso, as hidrolases artificiais podem ser úteis no mapeamento genético desde que elas apresentem uma certa especificidade para uma dada seqüência de bases.⁴

Outra função de relevante importância atribuída as hidrolases, especificamente as fosfatases, é atuar no controle do equilíbrio de fosforilação/desfosforilação de uma vasta gama de compostos químicos presentes nos seres vivos, como por exemplo nas proteínas fosforiladas.³

As duas classes de hidrolases com atividade de fosfatase (fosfohidrolases) melhor estudadas são as fosfatases alcalinas e as fosfatases ácidas.⁶

As fosfatases alcalinas são assim denominadas porque sua faixa ótima de trabalho situa-se num pH próximo de 8. O seu sítio ativo envolve três átomos metálicos, sendo dois átomos de Zn^{2+} e um de Mg^{2+} .³

Já as fosfatases ácidas são assim chamadas pois sua região ótima de trabalho está entre pH 2 e 7.³ Estas estão subdivididas em:

- 1 - Fosfatases sensíveis ao tartarato^{3,6}
- 2 - Fosfatases resistentes ao tartarato^{3,6-10}

No caso das fosfatases ácidas sensíveis ao tartarato, elas já foram detectadas em todas as células animais já investigadas, exceto nas hemáceas.⁶ Seu peso molecular situa-se na faixa de 40 a 60 KDa.³

Já as fosfatases resistentes ao tartarato englobam diversas subclasses. Entre elas pode-se citar a isolada do baço de bovinos (bovine spleen, BSPAP) e a do fluido uterino de suínos (uteroferrina, UFPAP).⁸ Concomitantemente ao isolamento e identificação das fosfatases acima mencionadas, pesquisadores da área médica isolaram e caracterizaram uma fosfatase ácida proveniente do tecido humano e que foi chamada de fosfatase ácida humana tipo 5 resistente ao tartarato (TRAP).⁸ Apesar dos diferentes nomes atribuídos a essas enzimas, estudos imunológicos revelam que as fosfatases isoladas de animais e a humana são de fato idênticas.⁸ Estas enzimas apresentam peso molecular entre 35 e 40 KDa e, *in vitro*, promovem a hidrólise do monoéster ortofosfórico. São metaloenzimas que contém dois átomos de ferro no seu sítio ativo.⁶⁻¹⁰

As fosfatases ácidas também têm sido isoladas de diversas outras fontes, como por exemplo, plantas e bactérias.⁸ Na classe das plantas, uma das fosfatases mais bem estudadas é a isolada do feijão vermelho (red kidney bean, KBPAP). Ela possui peso molecular de 111 KDa e o seu sítio ativo heterobinuclear é constituído por ferro e zinco.¹⁰ A enzima também é encontrada na batata doce (sweet potato, SPPAP), apresentando o seu sítio ativo formado por ferro e manganês.¹¹ As fosfatases ácidas isoladas de bactérias são as menos conhecidas, tendo sido isoladas da *Aspergillus ficuum* (AFPAP) e *Neurospora crassa* (NCPAP).⁸

Todas as enzimas acima citadas, além de promoverem a hidrólise de ésteres de fosfato em pH ácido, apresentam uma coloração púrpura bem característica, o que fez com que elas fossem conhecidas genericamente como fosfatases ácidas púrpuras (PAP).^{3,6-8}

Mesmo sendo de origens diferentes, estudos revelam que as fosfatases ácidas púrpuras oriundas de mamíferos, plantas e bactérias, apesar de diferirem no tamanho e em algumas regiões da cadeia polipeptídica, apresentam o mesmo conjunto de aminoácidos formando o seu sítio ativo.⁸

Entre as diversas PAPs conhecidas, as melhores estudadas são a UFPAP, BSPAP e a KBPAP, sendo as duas primeiras encontradas em mamíferos e a terceira encontrada no feijão vermelho.⁸ Apesar das PAPs de origem animal (UFPAP e BSPAP) serem muito bem caracterizadas do ponto de vista físico-químico, ainda não se sabe ao certo a sua real atividade fisiológica. Por apresentarem atividade hidrolítica frente a ésteres de fosfato, atribui-se que essas enzimas possam atuar na degradação das células envelhecidas de eritrócitos.⁸ Observou-se também que as PAPs são fontes catalíticas de radicais hidroxila,¹²⁻¹⁴ sendo que os mesmos parecem ter atuação sobre a matriz óssea.¹³ Desta forma, possivelmente as PAPs têm influência na degradação óssea. Concentrações elevadas de TRAP tem sido encontradas no soro sanguíneo de crianças, mulheres no período pós-menopausa, e pacientes com doenças ósseas metabólicas.¹⁴ Já as PAPs encontradas em vegetais parecem ter importância na liberação de fosfato oriundo de organofosforados.⁸

As PAPs encontradas em mamíferos podem apresentar-se em dois estados de oxidação. O estado totalmente oxidado (Fe_2^{III}) é inativo no que se refere a hidrólise de ésteres de fosfato. Já a forma reduzida ou de valência mista ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) é a espécie ativa.^{6,7}

Quando tratadas com agentes oxidantes (ferricianeto, peróxido de hidrogênio), passam a apresentar a sua cor púrpura característica, com máximo de absorção entre 550 e 570 nm (figura 1).⁶⁻⁸ Na presença de agentes redutores (ácido ascórbico), observa-se um deslocamento hipsocrômico no espectro de absorção, passando as enzimas a absorverem

entre 505 e 510 nm.⁶⁻⁸ Fato interessante de ser observado é que a intensidade da absorção não se altera ao passar-se da forma oxidada para a forma reduzida. Ambas apresentam um coeficiente molar de extinção (ϵ) de $4000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^{6-8, 15} Isto sugere que apenas um dos centros metálicos é reduzido, enquanto que o outro se mantém inerte e é o responsável pelas propriedades do cromóforo.^{4, 8} O elevado valor da absorvidade molar ($\epsilon = 4.000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sugeriu inicialmente a coordenação de duas tirosinas ao átomo de ferro responsável pelas propriedades cromofóricas.⁸ Isto era baseado na observação de modelos sintéticos, onde cada fenolato coordenado a um átomo de Fe^{III} seria responsável por uma contribuição de 1000 a $2000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ no valor do coeficiente de absorvidade molar.¹⁶ Contudo, um modelo sintetizado por Que,¹⁷ o qual continha apenas um fenolato coordenado ao átomo de Fe^{III} e apresentou um valor de ϵ próximo de $4.000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, sugeriu a possibilidade da coordenação de apenas uma tirosina ao centro de Fe^{III} responsável pelas propriedades cromofóricas do sítio ativo da metaloenzima.

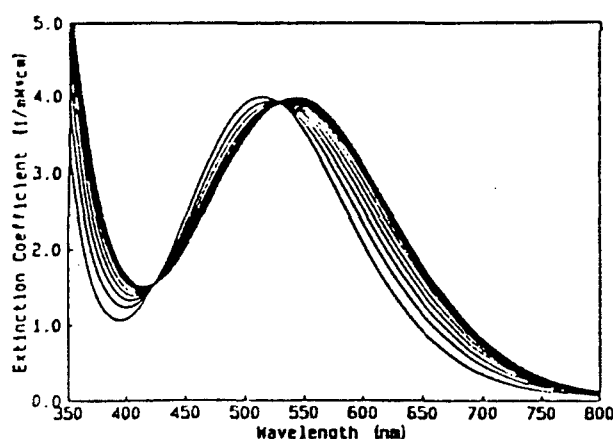


Figura 1. Espectros mostrando a interconversão da forma púrpura (Fe_2^{III} , 550 nm) na forma rosa ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, 505 nm) da UFPAP.⁶

Através da espectroscopia Raman, pode-se observar a variação da intensidade das bandas da tirosina¹⁸ (figura 2), sendo que a partir desta informação, a intensa cor púrpura

da forma oxidada da enzima foi atribuída a um processo de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}. O espectro Raman da espécie de valência mista da enzima continuou mostrando a presença da TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}, vindo desta forma, contribuir para a proposta de que apenas um dos átomos de ferro possuía tirosina coordenada, sendo este o que se mantinha na forma de ion férrico, enquanto que o outro, sem tirosina coordenada, seria o centro passível de redução.

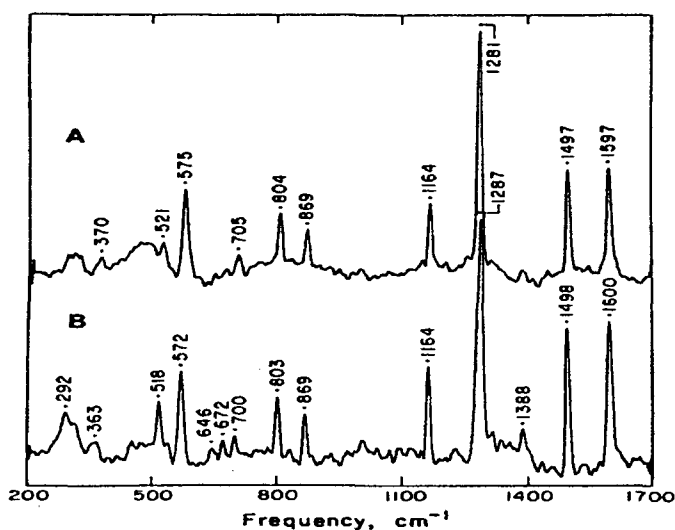


Figura 2. Espectros Raman da forma inativa (A) e ativa (B) da BSPAP.¹⁸

Estudos sobre o acoplamento antiferromagnético das PAPs, foram realizados utilizando-se técnicas como ressonância paramagnética eletrônica (RPE), ressonância magnética nuclear de próton (RMN¹H), SQUID e balança de Faraday.⁸ Uma das primeiras medidas realizadas, apresentou um valor de constante de acoplamento $J = -150 \text{ cm}^{-1}$ para a forma oxidada da BSPAP e $J = -6 \text{ cm}^{-1}$ para a forma reduzida.¹⁸ Contudo, novos experimentos foram realizados e apresentaram valores de $J = -9 \text{ cm}^{-1}$ para a forma oxidada e $J = -13 \text{ cm}^{-1}$ para a forma reduzida ($\text{pH} \approx 5$).¹⁹ Valores semelhantes foram relatados para a UFPAP, com $J = -15 \text{ cm}^{-1}$ para a forma oxidada e $J = -9 \text{ cm}^{-1}$ para a forma reduzida.²⁰

Estudos de RPE realizados com as formas de valência mista da UFPAP e da BSPAP em temperaturas abaixo de 30 K, mostraram um espectro fortemente rômico (figura 3) e dependente do pH. Para baixos valores de pH, obteve-se valores de $g = 1,94; 1,78$ e $1,65$. Em pH elevado, obteve-se $g = 1,85; 1,75$ e $1,58$. Através de estudos com variação do pH, obteve-se inicialmente um $pK_a \cong 4,5$.^{6, 8, 18} Recentemente Averill⁹ realizou uma nova investigação, e através de observações cinéticas do processo de hidrólise do p-nitrofenilfosfato, observou um $pK_a \cong 5,5$. Este pK_a foi atribuído ao equilíbrio de desprotonação/protonação de uma molécula de H_2O , a qual é sugerido compor o ambiente de coordenação de um dos átomos metálicos.^{9,21} Já para as espécies totalmente oxidadas, a RPE não apresentou sinal.^{6-8, 19}

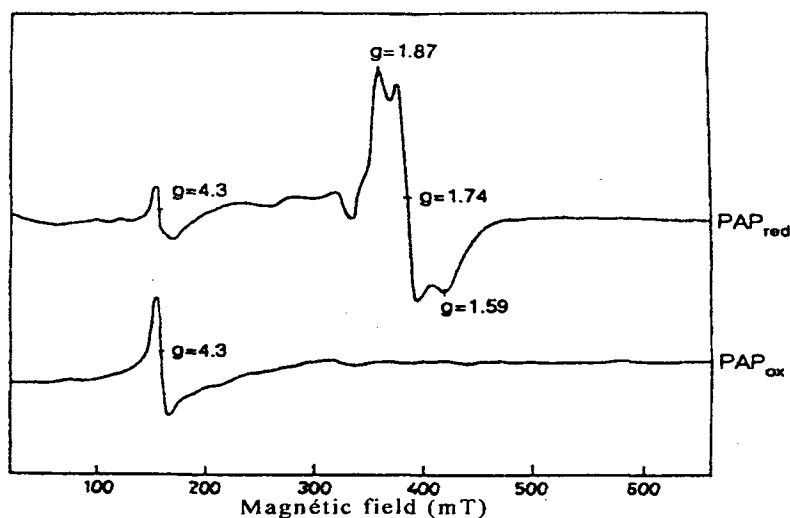


Figura 3. Espectros de RPE da forma ativa (superior) e inativa (inferior) da BSPAP em pH 5,2 a 5 K. O sinal em 4,3 observado na forma inativa é atribuído a presença de impurezas de Fe^{III} .⁸

Os espectros Mössbauer, tanto da forma ativa ($Fe^{III}Fe^{II}$) como da forma inativa (Fe_2^{III}) da UFPAP (figura 4), revelaram a presença de dois sítios de ferro spin-alto com diferentes ambientes de coordenação.²² Para a forma ativa, observaram-se valores de

deslocamento isomérico (δ) de 1,18 mm/s e desdobramento quadrupolar (ΔE_q) de 2,58 mm/s para o centro de Fe^{II} a 185 K, enquanto o centro de Fe^{III} apresentou valores de deslocamento isomérico de 0,48 mm/s e desdobramento quadrupolar de 1,81 mm/s.²² Na forma oxidada, observou-se um centro de ferro com deslocamento isomérico de 0,46 mm/s e desdobramento quadrupolar de 2,12 mm/s a 10 K. O segundo centro de Fe^{III} apresentou valores de deslocamento isomérico de 0,55 mm/s com desdobramento quadrupolar de 1,65 mm/s.²² Os valores obtidos para os parâmetros Mössbauer concordam com um ambiente de coordenação bastante distorcido e rico em oxigênio e nitrogênio.²²

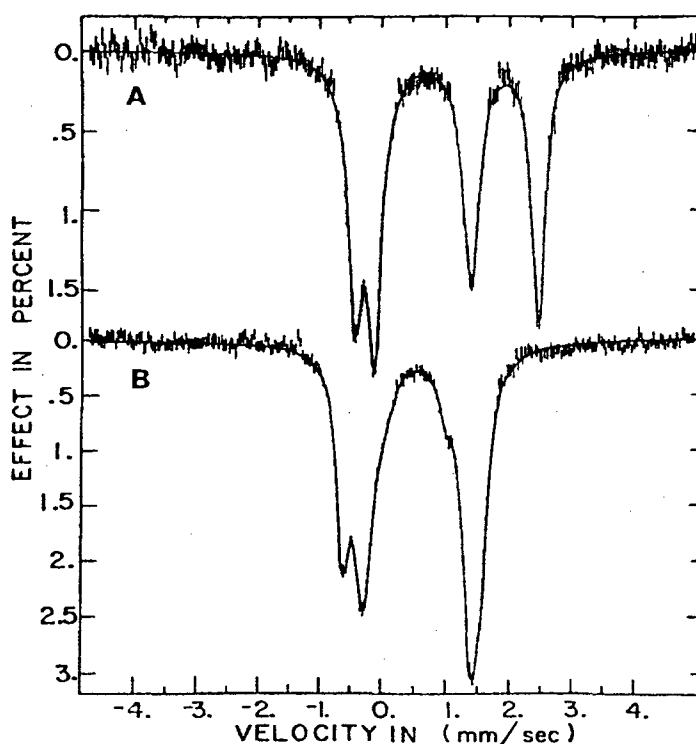


Figura 4. Espectros Mössbauer da forma ativa a 185 K (A) e inativa a 10 K(B) da UFPAP.²²

Estudos de RMN^1H , utilizando-se a técnica de deslocamento paramagnético isotrópico da UFPAP,²³ BSPAP e da KBPAP, a qual teve o seu átomo de zinco trocado por um átomo de Fe^{II} ,⁸ evidenciaram que os tipos de ligantes e a geometria de coordenação

eram similares, tanto nas enzimas provenientes de mamíferos como na vegetal. A técnica possibilitou a confirmação da presença de resíduos de histidina e tirosina coordenados aos centros metálicos.^{6-8, 23}

Através da técnica de microcoulometria, a UFPAP teve o seu potencial redox avaliado em função do pH. Em pH = 5 observou-se um $E_{1/2} = 0,367$ V vs. ENH. Em pH = 6 obteve-se $E_{1/2} = 0,306$ V.²⁴

Dados de análise de difração de raios-X foram inicialmente obtidos para a BSPAP. A análise revelou que cada átomo metálico provavelmente encontra-se em um ambiente octaédrico distorcido e de baixa simetria.²⁵ A obtenção de monocristais da KBPAP possibilitou uma melhor análise do sítio ativo da enzima (figura 5 (a)).²¹ Esta fosfatase apresenta o seu sítio ativo formado por um átomo de ferro e um de zinco, estando ambos provavelmente com uma geometria octaédrica distorcida. O átomo de ferro encontra-se coordenado por uma tirosina (tir 167), uma histidina (his 325) e um aspartato (asp 135). O átomo de zinco tem seu ambiente de coordenação formado por duas histidinas (his 286, his 323) e pelo oxigênio amida da asparagina (asn 201). Formando ponte entre os dois átomos metálicos, tem-se um aspartato (asp 164) ligado de forma monodentada e provavelmente um grupo hidroxila exógeno. A distância Fe-Zn é de 3,26 Å.²⁶ Apesar de não ter sido confirmado pela análise de raios-X, os autores ainda atribuíram a presença de mais dois ligantes exógenos. Uma provável hidroxila coordenada ao centro de ferro e uma molécula de água coordenada ao átomo de zinco. Também foi obtida a resolução da estrutura cristalina da KBPAP com fosfato coordenado (figura 5 (b)).²⁶ O mesmo encontra-se coordenado de forma bidentada e formando ponte entre os dois átomos metálicos. A coordenação do fosfato resultou no aumento da distância Fe-Zn (3,33 Å). O fosfato

aparece coordenado nas posições possivelmente antes ocupadas pelas moléculas de água e hidroxila.

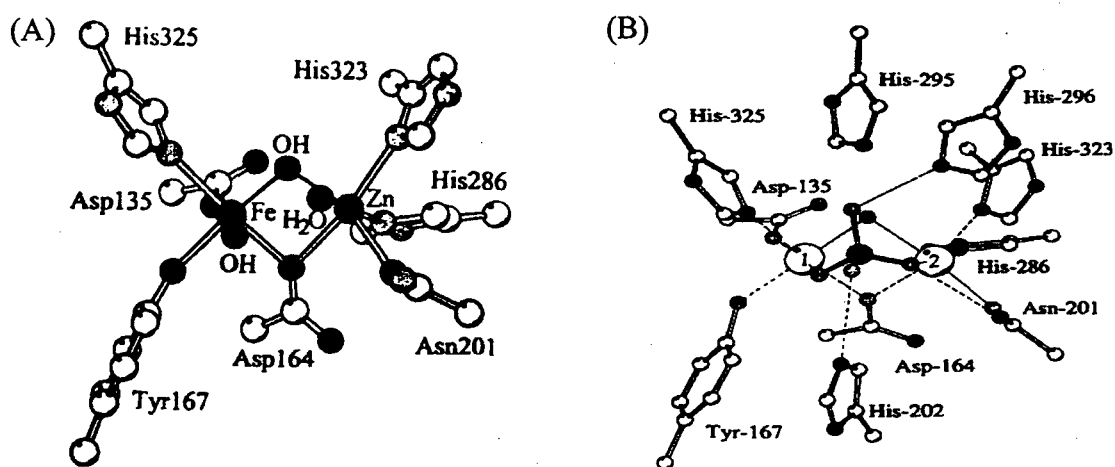


Figura 5. Estrutura de raios-X do sítio ativo da KBPAP na ausência de fosfato (A)²¹ e na presença de fosfato (B).²⁶

Recentemente foram publicadas as estruturas de raios-X da UFPAP¹² e da TRAP.^{13,14} Ambas apresentam um sítio ativo similar ao observado na KBPAP, sendo que no lugar do átomo de zinco encontrado na KBPAP foi observado a presença de ferro.

A estrutura da UFPAP foi obtida com uma resolução de 1,55 Å. A estrutura refere-se a enzima oxidada e com fosfato coordenado. O fosfato coordena-se simetricamente aos dois átomos metálicos. A distância Fe-Fe observada foi de 3,31 Å, sendo similar a observada na KBPAP. A ponte μ -(hidr)oxo está a 2,08 Å dos átomos de Fe^{III} e forma um ângulo de 105,7° com os mesmos. O mesmo conjunto de aminoácidos que compõem o sítio ativo da KBPAP foi observado na UFPAP.¹²

A estrutura da TRAP publicada com resolução de 2,2 Å (figura (6)) refere-se a forma oxidada da enzima. Os mesmos restos de aminoácidos encontrados na UFPAP foram observados compor o ambiente de coordenação dos átomos metálicos desta enzima. No sítio ativo também foram observados a presença de uma molécula de SO₄²⁻ e de um átomo

de Zn^{2+} . Os mesmos faziam parte da solução utilizada na cristalização da enzima, e foram incorporados pela mesma. Um dos oxigênios do SO_4^{2-} apresentou-se coordenado a um dos átomos de Fe^{3+} . O mapa de densidade eletrônica também evidencia a presença da ponte μ -(hidr)oxo e de uma molécula de H_2O ou OH^- coordenada a um dos centros de Fe^{III} .¹⁴

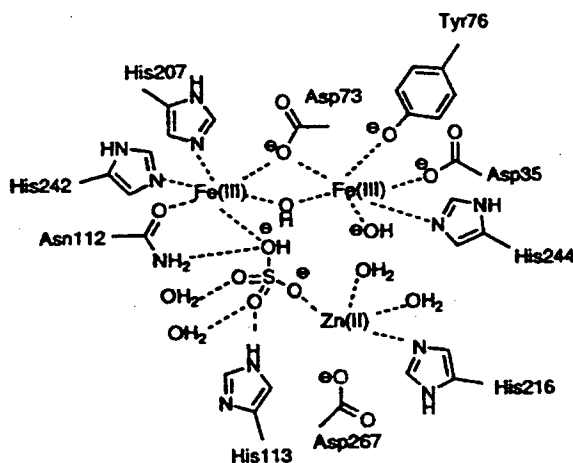


Figura 6. Estrutura de raios-X da TRAP isolada de ratos com resolução de 2,2 Å.¹⁴

Baseado na estrutura de raios-X da TRAP, Lindqvist¹⁴ propõe o mecanismo ilustrado na figura 7 para a hidrólise de ésteres de fosfato promovido pela enzima. Um mecanismo similar é proposto por Klabunde com base na estrutura da KBPAP.²⁶ Inicialmente, o oxigênio do éster de fosfato coordena-se ao metal com valência 2+, possivelmente pelo deslocamento de uma molécula de H_2O . Devido ao efeito da coordenação, o átomo de fósforo passa a apresentar um caráter positivo, o que facilita um ataque nucleofílico pela molécula de OH^- coordenada ao outro átomo metálico. Ocorre a formação de um estado de transição com o fósforo pentacoordenado com subsequente clivagem da ligação P-O-R, liberando-se desta forma a molécula do álcool. A hidrólise se dá com inversão de configuração do fosfato. Ao final do processo hidrolítico o fosfato encontra-se coordenado

de forma bidentada formando ponte entre os dois centros metálicos. Propõe-se que o mesmo seja deslocado possivelmente por moléculas de H_2O .^{12, 14, 26}

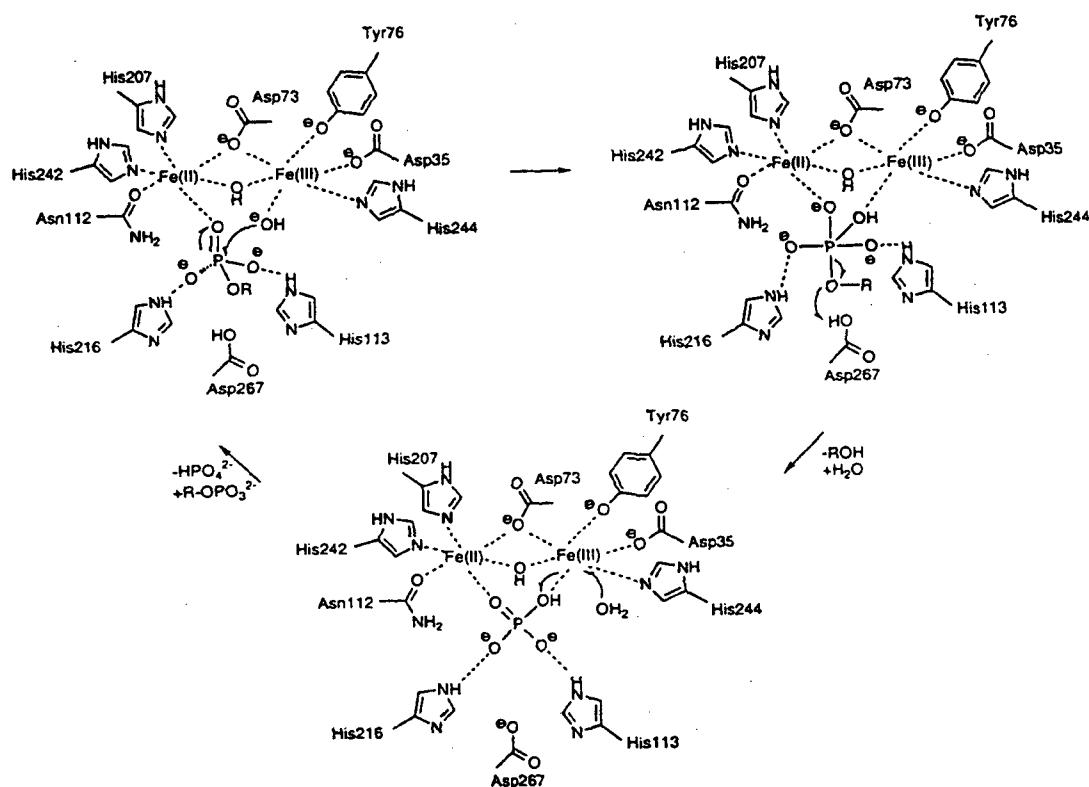


Figura 7. Mecanismo proposto para a hidrólise de ésteres de fosfato promovido pelas PAPs.¹⁴

O somatório de informações obtidas por diversas técnicas de investigação, aliado a um trabalho de comparação dos resultados com modelos sintéticos, foram gerando informações sobre o sítio ativo da enzima, possibilitando, assim, a proposta de modelos para o complicado “quebra-cabeça” que é o sítio ativo de uma metaloenzima.

Estas propostas de sítio ativo, é o que leva os pesquisadores a sintetizarem modelos que possam apresentar propriedades similares às da enzima estudada, culminando, às vezes, em modelos que apresentam inclusive propriedades de catálise, o que ajuda a

esclarecer o mecanismo de ação da enzima. Desta forma, a medida que as propriedades físico-químicas das PAPs foram sendo obtidas, diversos grupos de pesquisa tem corroborado com propostas para o seu sítio ativo, tentando assim, aproximar as propriedades dos complexos modelos com as da enzima natural.

Um dos primeiros modelos propostos para o sítio ativo das PAPs e o seu modo de atuação foi sugerido por Averill (figura 8).^{18, 27}

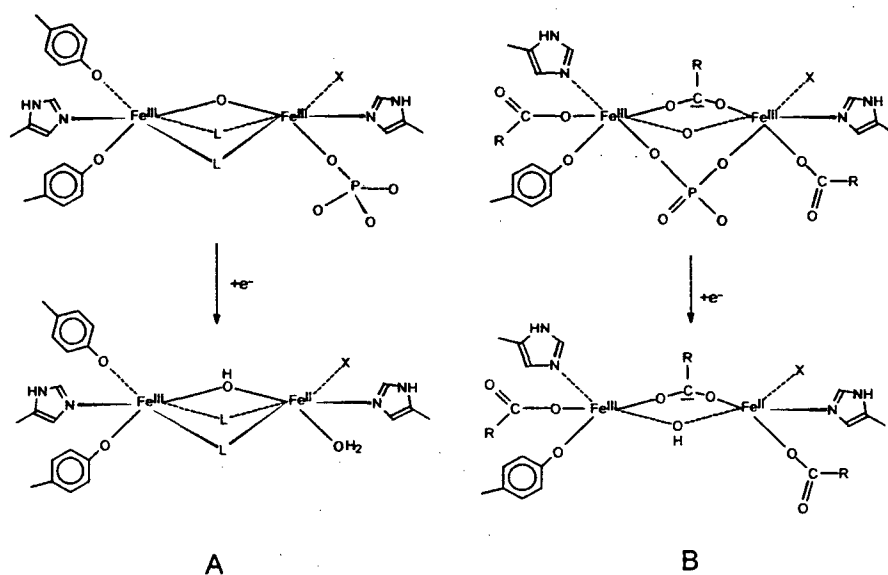


Figura 8. Modelos propostos por Averill para o sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras. (A) fosfato coordena-se terminalmente.¹⁸ (B) fosfato coordena-se formando ponte.²⁷

Os modelos de Averill estão baseados principalmente no valor encontrado para a constante de acoplamento antiferromagnética ($J = -150 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸ da forma oxidada da BSPAP e que concorda com a presença de uma ponte μ -oxo.

A publicação de uma nova constante de acoplamento antiferromagnética ($J = -15 \text{ cm}^{-1}$)²⁰ levou Witzel²⁸ a propor um novo sítio ativo para as PAPs, modificando principalmente as pontes que unem os dois átomos metálicos (figura 9).

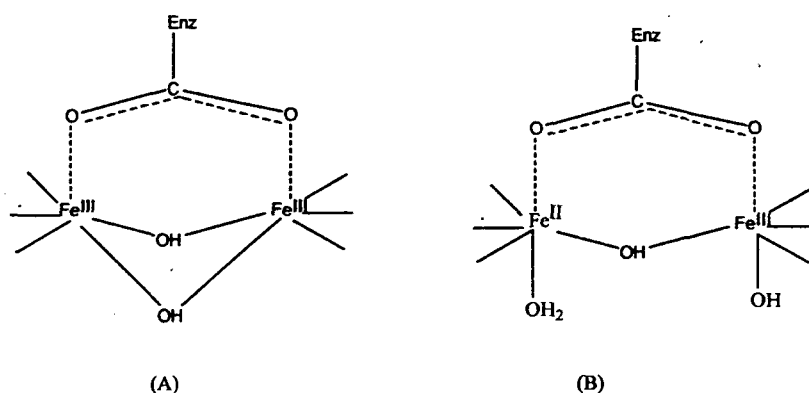


Figura 9. Modelos sugeridos por Witzel para as pontes presentes no sítio ativo da forma (A) inativa e (B) ativa das fosfatases ácidas púrpuras.²⁸

Brito, baseado na obtenção do cromóforo²⁹ e do análogo das propriedades redox^{29,30} da enzima propôs dois modelos similares ao descrito por Witzel para o sítio ativo das PAPs (figura 10).^{29,31}

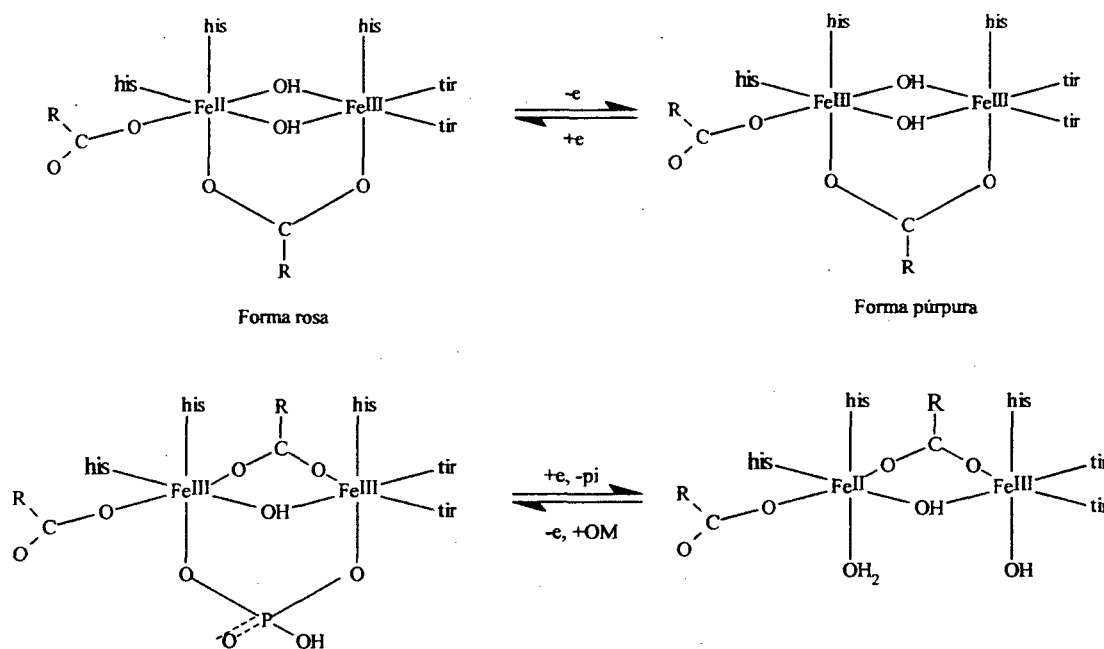


Figura 10. Modelos sugeridos por Brito para as formas rosa e púrpura do sítio ativo das PAPs.^{29,31}

Comparando-se os modelos sugeridos por Witzel e por Brito com as estruturas cristalinas da KBPAP,²¹ UFPAP¹² e TRAP,¹⁴ observa-se grande semelhança, principalmente no que se refere aos grupos que estão ponteando os centros metálicos.

Entretanto, estas propostas foram possíveis principalmente a partir do desenvolvimento e estudo das propriedades de modelos sintéticos, os quais, a princípio, são resultados do desenvolvimento de novos ligantes. Com base neste tipo de estudo, pode-se destacar a evolução da síntese de ligantes binucleantes, de modo a buscar propriedades semelhantes àsquelas encontradas na enzima natural.

Com esse raciocínio, M. Suzuki e colaboradores³² sintetizaram o ligante HBPMP (figura 11) o qual foi amplamente utilizado na síntese de modelos de metaloenzimas binucleares. No caso dos complexos³² sintetizados por Suzuki com o ligante HBPMP, estes mostraram estabilizar preferencialmente a unidade Fe_2^{II} e no máximo $Fe^{II}Fe^{III}$, sendo inacessível a estabilização de espécies Fe_2^{III} , pois a presença de grande número de piridinas, deixa o ligante muito mole, o que favorece a estabilização de baixos estados de oxidação. Além disso, a análise de Mössbauer mostrou um ambiente muito simétrico em torno dos átomos metálicos. Devido a isto, este ligante é considerado inadequado para mimetizar a maioria das propriedades das fosfatases ácidas púrpuras.

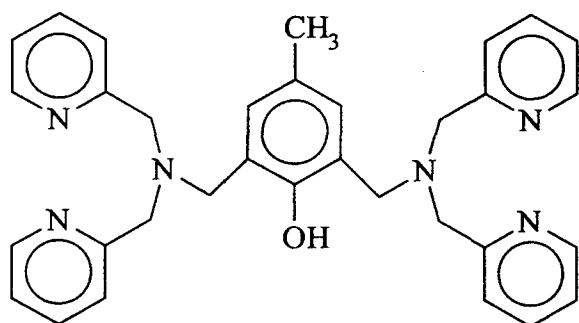


Figura 11. Ligante HBPMP

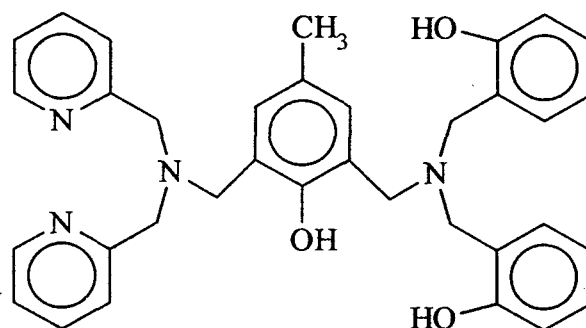


Figura 12. Ligante H₃BPBBMP

Com o ligante $H_3BPBBMP^{33}$ (figura 12) obteve-se um complexo binuclear de ferro com os dois metais apresentando ambientes de coordenação distintos e onde um dos átomos de ferro é coordenado por dois fenolatos terminais, o que vai de encontro a proposta feita por Brito²⁹ para o sítio ativo das PAPs. No entanto, o complexo não se mostrou adequado na mimetização das propriedades redox e cromofóricas das PAPs ($E_{1/2} = -0,120$ V para o acoplamento $Fe_2^{III}/Fe^{II}Fe^{III}$, $\lambda_{m\acute{a}x} = 438$ nm para Fe_2^{III} e $\lambda_{m\acute{a}x} = 321$ nm para $Fe^{II}Fe^{III}$).

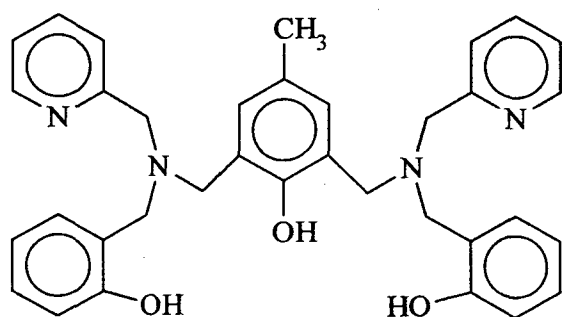


Figura 13. Ligante H_3BBPMP

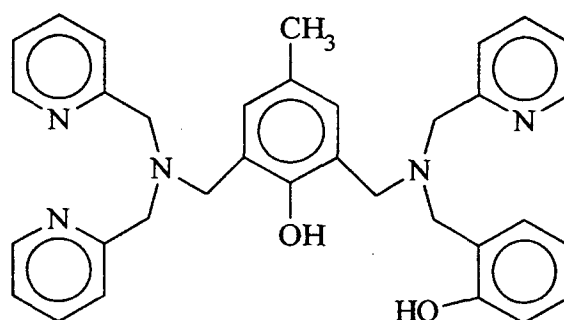


Figura 14. Ligante $H_2BPBPMP$

Buscando a obtenção de ligantes mais adequados, Brito sintetizou o $H_3BBPMP^{29, 34}$ (figura 13) e o $H_2BPBPMP^{29, 30}$ (figura 14). Utilizando o ligante H_3BBPMP , Brito conseguiu sintetizar complexos modelos que possuíam propriedades semelhantes as da enzima. Com o complexo $[Fe_2^{III}(BBPMP)(OAc)_2](ClO_4)_2$,^{29, 34} ele obteve um valor de $J = -6$ cm^{-1} , portanto, próximo ao valor de $J = -15$ cm^{-1} apresentado pela uteroferrina. Contudo, as propriedades redox não estavam de acordo com as observadas para as fosfatases, $E_{1/2} = -0,17$ V vs ENH para o acoplamento $Fe_2^{III}/Fe^{III}Fe^{II}$ no complexo e $E_{1/2} = 0,37$ V vs ENH para a enzima. As propriedades espectrais também distanciaram-se

daquelas observadas na uteroferrina, $\lambda_{\text{máx}} = 601$ nm na espécie totalmente oxidada e $\lambda_{\text{máx}} = 540$ nm na espécie de valência mista.

Já no complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAc})(\text{OH})](\text{ClO}_4)$,²⁹ verificou-se a obtenção das propriedades cromofóricas da forma inativa da uteroferrina, apresentando um $\lambda_{\text{máx}} = 547$ nm. Contudo o valor da absorvidade molar para o complexo foi muito elevado ($\epsilon = 9200$ $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), provavelmente devido ao grande número de fenolatos coordenados aos centros de ferro. O valor do acoplamento antiferromagnético mostrou-se bem próximo ao da enzima natural ($J = -10$ cm^{-1}). Porém, as propriedades eletroquímicas deste modelo não são compatíveis com as da enzima. $E_{1/2} = -0,17$ V vs ENH para o acoplamento $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

Com o ligante H_2BPBPMP , Brito sintetizou o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)$,^{29, 30} o qual apresentou um potencial redox semelhante ao da enzima natural, $E_{1/2} = 0,38$ V vs ENH para o acoplamento $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, sendo eleito assim, como o primeiro análogo sintético das propriedades redox da UFPAP que possuía fenolato coordenado. Entretanto, este modelo não mostrou-se apropriado no que se refere as propriedades espectrais.

Com o ligante $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ ^{35,36} (figura 15) formando o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{PF}_6)$, obteve-se uma grande aproximação das propriedades magnéticas encontradas na uteroferrina, $J = -13,7$ cm^{-1} para o complexo e $J = -15$ cm^{-1} para a enzima. O espectro eletrônico da forma oxidada mostrou-se semelhante ao da enzima inativa, $\lambda_{\text{máx}} = 540$ nm no complexo e $\lambda_{\text{máx}} = 550$ nm na enzima. Entretanto, na forma reduzida, o complexo se afastou do valor observado para a enzima ativa, $\lambda_{\text{máx}} = 484$ nm para o complexo e $\lambda_{\text{máx}} = 505-510$ nm para a enzima. Outra propriedade que se afastou

bastante do observado na enzima foi o potencial redox, $E_{1/2} = -0,21 \text{ V vs ENH}$ no complexo para o equilíbrio $\text{Fe}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ e $E_{1/2} = 0,37 \text{ V vs ENH}$ para a enzima .

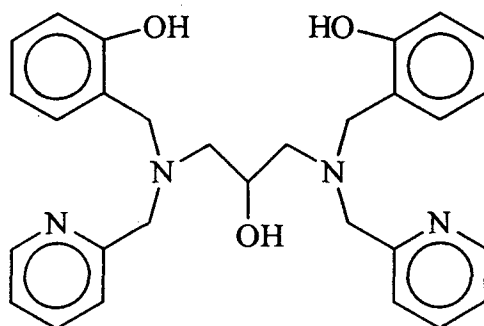


Figura 15. Ligante H₃BBPPNOL

Como pode-se observar, a síntese de novos complexos com ligantes cada vez mais elaborados, tem levado os químicos a obter modelos sintéticos que mimetizam cada vez melhor as propriedades verificadas no sítio ativo das PAPs. Desta forma, o desenvolvimento racional de novas estratégias de síntese tem-se feito necessário, principalmente para a obtenção de complexos que apresentam os centros metálicos com ambientes de coordenação distintos.^{37, 38} Além de procurar a mimetização das propriedades da enzima, vale destacar o grande avanço que o estudo de modelos sintéticos com diferentes ligantes proporciona do ponto de vista do entendimento da química de coordenação.

Baseado no exposto acima, este trabalho foi norteado na obtenção de novos ligantes polidentados N,O doadores, os quais foram complexados com sais de ferro. Um trabalho investigativo do ponto de vista da química fundamental é apresentado, de modo a fazer entender as propriedades dos ligantes individuais, seus efeitos na coordenação com ferro e implicações sobre as propriedades do mesmo. Os complexos obtidos tiveram suas propriedades comparadas com outros já descritos na literatura, buscando deste modo

contribuir para o entendimento das propriedades físico-químicas inferidas pelos novos ligantes. Nos complexos sintetizados, procurou-se utilizar, tanto quanto possível, as mesmas técnicas de caracterização utilizadas para as PAPs. Estudos de reatividade, quando pertinentes, foram realizados, de modo a propiciar informações sobre o sistema estudado e contribuir para o entendimento de sistemas mais complexos, como por exemplo o modo de atuação das fosfatases.

OBJETIVOS

Os objetivos desta tese de doutorado foram:

- * Obtenção de modelos sintéticos que apresentem propriedades semelhantes às verificadas no sítio ativo das PAPs.
- * Desenvolvimento de novas rotas de síntese para a obtenção de ligantes N,O-doadores, com ênfase na obtenção de ligantes não simétricos.
- * Estudo de complexação de sais de ferro com os ligantes obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS

3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram efetuados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1600 alocado na central de análises do Departamento de Química da UFSC. Os espectros foram registrados utilizando-se o programa IRDM-2000 (Perkin-Elmer). As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr e as amostras líquidas em filme.

3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN¹H foram efetuados em um espectrofotômetro Bruker-FT-200 MHz, na central de análise do departamento de química da UFSC.

3.1.3 Análise Elementar

As análises de C, H, N e S foram efetuadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC em um analisador elementar da Carlo Erba Instrument – CHNS-O-E1110.

3.1.4 Condutividade

As medidas de condutividade foram efetuadas em um condutivímetro Digimed CD-21. Utilizou-se acetonitrila grau espectroscópico como solvente e concentrações de

1.10^{-3} mol.dm⁻³ das espécies analisadas. As medidas foram realizadas a 25°C e o condutivímetro fora previamente calibrado com uma solução padrão de KCl 0,1 mol.dm⁻³. Os resultados são apresentados em condutividade molar (Λ_M , $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$).

3.1.5 Difração de Raios-X

A análise cristalográfica dos compostos que deram origem a monocristais adequados à técnica, foi realizada na Central de Análises do departamento de Química da UFSC, pelo Prof. Dr. Ivo Vencato e/ou pelo doutorando Adailton J.Bortoluzzi. Os dados foram coletados em um difratômetro CAD-4 Enraf Nonius, a temperatura ambiente.

Para a coleta, resolução e refinamento das estruturas cristalinas foram utilizados os programas CAD-4 Express,³⁹ SHELXS97,⁴⁰ SHELXL97,⁴¹ Platon,⁴² Helena⁴³ e Zortep.⁴⁴

3.1.6 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram realizados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 19. Os dados foram registrados utilizando-se o programa UVCSS-Perkin-Elmer. As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sempre utilizando-se solventes de grau espectroscópico.

3.1.7 Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato, modelo 273 e/ou 263A da Princeton Applied Research (PAR).

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em solventes de grau espectroscópico, sob atmosfera de argônio ultra puro. Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($0,1$ mol.dm⁻³) foi utilizado como eletrólito suporte. Nestes experimentos foi utilizada uma

célula eletrolítica com sistema de três eletrodos, sendo: 1- eletrodo de trabalho: eletrodo plano de platina; 2- eletrodo auxiliar: fio de platina; 3- eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano (ESC). Para monitorar o eletrodo de referência foi utilizado ferroceno como padrão interno.⁴⁵

A reversibilidade dos processos eletroquímicos heterogêneos foi analisada considerando os seguintes pontos:

- A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p), a qual deve ser de $59/n$ mV para processos reversíveis.
- A razão I_{pa}/I_{pc} deve ser aproximadamente igual a 1, sendo I_{pa} = corrente máxima anódica e I_{pc} corrente máxima catódica.
- O cálculo da função de corrente (f_c), dada pela equação (1), deve ser constante para processos reversíveis e irreversíveis, ou uma função da velocidade de varredura para processos quasi-reversíveis.

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

onde: I_p = corrente máxima de pico (A)

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

C_o = concentração da espécie em solução ($mol \cdot dm^{-3}$)

F_c = função de corrente ($A \cdot s^{-1} \cdot V^{-1/2} \cdot mol \cdot dm^{-3}$)

3.1.8 Coulometria

Utilizou-se um sistema de célula eletrolítica para coulometria desenvolvida pela PAR. Este sistema consiste de um copo de vidro com suporte para três eletrodos e um agitador mecânico.

- Eletrodo de trabalho: rede cilíndrica de platina ($\cong 100 \text{ cm}^2$ de área).

- Eletrodo auxiliar: rede retangular de platina.
- Eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano.

Os eletrodos de referência e auxiliar são acoplados ao sistema através de suportes de vidro, os quais são preenchidos com solução solvente/eletrolito suporte. O eletrodo de trabalho é totalmente submerso na solução a ser eletrolisada.

As medidas foram realizadas sob atmosfera de argônio, em aproximadamente 40 cm³ de solvente com uma concentração de eletrólito suporte 0,1 mol.dm⁻³.

Inicialmente aplicou-se o potencial de eletrólise apenas no sistema solvente/eletrolito, de modo a obter a carga residual (Q_r) do sistema. Em seguida adicionou-se a espécie ativa e novamente aplicou-se o potencial necessário a eletrólise do composto, até a obtenção de corrente constante (i_r).

A carga aplicada (Q_a) (equação 2) para que o processo redox fosse realizado, foi calculada descontando-se a carga residual (Q_r) obtida na eletrólise do sistema solvente/eletrolito, da carga total (Q_t), obtida na eletrólise do sistema contendo a espécie investigada. A carga final e a residual foi obtida pela integração da área da curva de coulometria, a qual é dada diretamente pelo software do equipamento .

$$Q_a = Q_t - Q_r \quad (2)$$

O número total de elétrons transferidos envolvidos no processo eletroquímico foi calculado segundo a lei de Faraday (equação 3).

$$n = \frac{Q_a \cdot PM}{F \cdot m} \quad (3)$$

onde n = número de elétrons transferidos

Q_a = Carga aplicada na eletrólise

PM = peso molecular da espécie eletrolisada

F = constante de Faraday = 96.487 C

m = massa da substância eletrolisada

3.1.9 Espectroeletróquímica

Nesta técnica foi utilizada uma célula para espectroeletróquímica desenvolvida por Ceccato,⁴⁶ a qual é constituída por um sistema de 3 eletrodos, sendo:

- eletrodo de trabalho: minitela de ouro
- eletrodo auxiliar: fio de platina
- eletrodo de referência: eletrodo saturado de calomelano

O potencial foi aplicado por um potenciostato-galvanostato modelo 263 da Princeton Applied Research (PAR) e, para a leitura dos correspondentes espectros eletrônicos, foi utilizado o espectrofotômetro Lambda-19 da Perkin-Elmer através do programa UVCSS.

Com base nos potenciais de $E_{1/2}$ determinados por voltametria cíclica para as espécies em estudo, foram escolhidos os potenciais a serem aplicados, sendo que estes foram aplicados por tempo suficiente para que o equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas fosse atingido (em média 180 s). Os experimentos foram realizados em solventes de grau espectroscópico sob atmosfera de argônio. Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio foi utilizado como eletrólito suporte e, em determinação separada, ferroceno foi utilizado como potencial de referência. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se a equação de Nernst (equação 4)⁴⁷

$$E_{aplic} = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[A_i - A_{red}]}{[A_{oxi} - A_i]} \quad (4)$$

onde: E_{aplic} = potencial aplicado

$E^{0'}$ = potencial padrão de oxirredução

n = número de elétrons transferidos

A_i = absorvância dos equilíbrios intermediários

A_{red} = absorvância da solução totalmente reduzida

A_{oxi} = absorvância da solução totalmente oxidada

Utilizando-se da equação (4), o gráfico de E_{aplic} em função do $\log\left[\frac{A_i - A_{red}}{A_{oxi} - A_i}\right]$ deve fornecer uma reta para sistemas que obedecem a lei de Nernst, ou seja, eletroquimicamente reversíveis. Da equação da reta obtém-se os valores de E^0 e n , uma vez que E^0 corresponde ao seu coeficiente linear e $0,059/n$ ao seu coeficiente angular.

3.1.10 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram efetuados no Departamento de Física pelo Prof. Dr. Valderes Drago. Todas as medidas de efeito Mössbauer foram realizadas com uma fonte de Co em matriz de Rh com atividade de 24 mCi, utilizando-se nitroprussiato de sódio como calibrador. O sistema utilizado está descrito detalhadamente na dissertação de mestrado de Maurício A. C. de Melo.⁴⁸

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

3.1.11 Medidas Magnéticas

Para as espécies dímeras, as medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas na faixa de 4 a 293 K, no Instituto de Físico-Química, Technische Hochschule – Darmstadt pelo doutorando Rüdiger Werner, utilizando-se uma balança de Faraday. Os dados foram simulados utilizando-se a equação (5)⁴⁹ para a susceptibilidade molar versus a temperatura, a qual deriva do Hamiltoniano $H = -2J(S_1 S_2)$, com $S_1 = S_2 = 5/2$.

$$\chi(T) = (1 - x_p) \cdot \chi_{\text{dim}}(T) + 2x_p \chi_p(T) + 2N_a \quad (5)$$

Com :

$$\chi_{\text{dim}}(T) = -\left(\frac{C}{T}\right) \cdot \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x) + 60 \exp(20x) + 110 \exp(30x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x) + 7 \exp(20x) + 11 \exp(30x)} \quad (6)$$

$$\chi_p = \frac{C}{3T} S(S+1) \quad (7)$$

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k} \quad (8)$$

$$x = \frac{J}{kT} \quad (9)$$

No caso do tetrâmero, a susceptibilidade magnética foi medida no instituto de Física da Universidade Federal de São Carlos pelo Prof. Dr. Wilson Ortiz e os dados foram tratados pelo Prof. Dr. Valderes Drago, do departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina. A medida foi realizada utilizando-se um magnetômetro SQUID na faixa de 2 a 300 K.

Para ambas as medidas, foi realizada a correção diamagnética utilizando-se a tabela de Pascal.⁵⁰

A susceptibilidade molar teórica do tetrâmero foi calculada utilizando-se a equação (10) através do sistema MINUIT para minimização e análise.⁵¹

$$\chi_M = \frac{nNg^2 \beta^2 [F(J, T)]}{k(T - 2z' J' [F(J, T)])} + PAR.S.(S+1) \frac{Ng^2 \beta^2}{3kT} + TIP \quad (10)$$

Onde: n = número de subunidades diméricas contidas no tetrâmero (n = 2)

z' = número de dímeros vizinhos contidas no tetrâmero (z' = 1)

F(J,T) é definido pela equação (11)

$$F(J,T) = \frac{[2 \exp(A) + 10 \exp(B) + 28 \exp(C) + 60 \exp(D) + 110 \exp(E)]}{[1 + 3 \exp(A) + 5 \exp(B) + 7 \exp(C) + 9 \exp(D) + 11 \exp(E)]} \quad (11)$$

onde:

$$A = 2J/kT$$

$$B = 6J/kT$$

$$C = 12J/kT$$

$$D = 20J/kT$$

$$E = 30 J/kT$$

O segundo termo na equação (10) retrata a magnetismo do “spin-only” associado com a impureza paramagnética (PAR) e spin (S), e o último termo (TIP) representa o paramagnetismo independente da temperatura. A equação (10) é baseada no modelo da avaliação do campo molecular (molecular field approximation) onde assume-se que $|J| > |J'|$.^{52,53}

3.1.12 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizado em um espectrofotômetro Jobin-Yvon U-1000, com duplo monocromador e com detecção por tubo fotomultiplicador acoplado a contador de fótons. Utilizou-se uma resolução espectral de 5 cm^{-1} . Como fonte de excitação, foram utilizados Lasers de íons de argônio (488,0; 457,9; 514,5 nm) e de íons de Criptônio (406,7; 647,1 e 568,2 nm), ambos da Coherent (modelo Innova 90). A potência dos lasers variou entre 100 e 200 mW. A amostra foi diluída na proporção de 1:50 em KNO_3 (padrão interno) e colocada em uma cela rotatória, de modo a evitar a decomposição térmica. As análises foram realizadas pela Dra. Lucia Kiyomi Noda, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

3.1.13 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE em banda X foram obtidos a partir de soluções congeladas, em acetonitrila de grau espectroscópico.

Os espectros foram realizados no Departamento de Química da Universidade Estadual de São Paulo - São Carlos pelo Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, em um espectrofotômetro ELEXSYS da Bruker, equipado com controlador de temperatura.

A amostra foi dissolvida em CH_3CN e resfriada até 1K, de modo que foi possível a obtenção de espectros numa faixa grande de temperaturas. Foi utilizado uma frequência de modulação de KHz e uma amplitude de 10 G. O espectro foi obtido utilizando-se a banda X, com frequência de 9,5 GHz.

3.1.14 Titulação Potenciométrica

Experimentos de titulação potenciométrica foram realizados no laboratório de equilíbrio químico pelo Prof. Dr. Bruno Spoganicz.

Os estudos potenciométricos foram realizados em solução aquosa. Foi utilizado água bidestilada na presença de KMnO_4 para o preparo das soluções. Foi empregado um peagâmetro da Micronal modelo B373 para se fazer as medidas de pH. O eletrodo foi calibrado através de uma titulação potenciométrica de um volume conhecido de uma solução padrão de HCl $0,0100 \text{ mol.dm}^{-3}$ com uma solução padrão de KOH $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$. A força iônica da solução de HCl foi mantida constante através da utilização de uma solução de KCl $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$.

A temperatura do experimento foi mantida constante a $25,00 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$, e as soluções experimentais tiveram as suas forças iônicas ajustadas pela adição de KCl $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$.

A solução inicial foi acidificada pela adição de 0,05 mmols de HCl antes do início da titulação. As medidas de equilíbrio foram feitas com soluções contendo 0,05 mmol de complexo em um volume total de 50 cm^3 , em uma cela termostaticada e purgada com argônio. A titulação foi realizada em triplicata.

Os dados foram tratados utilizando-se o programa BEST7 e o gráfico com o diagrama das espécies foi obtido com os programas SPE e SPEPLOT.⁵⁴

3.1.15 Reatividade

Estudos de reatividade frente ao DNA foram realizados pela doutoranda Rosmari Hörner sob supervisão do Prof. Dr. Hernán Terenzi do laboratório de Expressão Gênica do departamento de Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os estudos de clivagem foram realizados frente a moléculas de DNA plasmídico (pBSKII) e DNA genômico (gDNA). Foram preparadas soluções com um volume final de $0,2 \text{ mm}^3$. Estas soluções continham: $1 \mu\text{g}$ de DNA plasmídico ou genômico e diferentes concentrações do composto analisado. O estudo foi feito em pH 6,1 e 8,0 tamponados com soluções de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de PIPES e $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Tris-HCl respectivamente. As soluções foram encubadas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, ao final das quais foram adicionados $2 \mu\text{l}$ de uma solução contendo $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ Tris-HCl, $5 \text{ } 0,005 \text{ mol.dm}^{-3}$ EDTA, 50% de glicerol e 0,01% de azul de bromofenol. As amostras foram analisadas através de eletroforese, utilizando-se gel de agarose, sendo a corrida realizada por 2 horas em um potencial de 50 V. Ao final, a molécula de DNA era revelada com brometo de etídio. As bandas reveladas com brometo de etídio foram scaneadas e quantificadas através do Scion Image Software (Scion Corporation). Nas análises envolvendo a forma superenovelada do DNA (forma 1), um fator de correção de 1,42 foi usado de forma a contabilizar a menor

habilidade que o brometo de etídio apresenta em se intercalar com esta forma do DNA.⁵⁵ As quantidades relativas das diversas formas do DNA (I, II e III ou superenovelada, circular e linear) foram determinadas pela divisão da intensidade da fluorescência de uma determinada banda pela soma das intensidades de todas as bandas, na referida concentração. O percentual total de clivagem foi calculado com [% da forma II + 2(% da forma III)]. As posições das formas I, II e III na eletroforese, foram confirmadas com a utilização de enzimas de restrição.⁵⁶

3.2 SÍNTESES ORGÂNICAS

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

3.2.1 Síntese do (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA)

O HBPA (figura 16) foi sintetizado utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura.^{29, 34} A um balão de fundo redondo contendo uma solução metanólica (100 cm³) de salicilaldeído (10 cm³, 0,094 mol) sob banho de gelo, adicionou-se lentamente quantidade equimolar de 2-aminometilpiridina (9,7 cm³). Após a adição da amina, a solução adquiriu uma coloração amarela bem intensa. A solução ficou sob agitação por 1 hora. Em seguida adicionou-se lentamente quantidade equimolar de borohidreto de sódio (3,6 g). A solução foi deixada sob agitação, a temperatura ambiente, durante a noite. Concentrou-se a solução no evaporador rotatório à 50°C, obtendo-se um óleo de cor laranja. Este óleo foi dissolvido em diclorometano e sucessivas extrações foram

realizadas empregando-se uma solução salina^{*}. As extrações foram realizadas até que a fase aquosa saísse incolor. À fase orgânica foi adicionado $MgSO_4$ e após 30 minutos a mesma foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório até a secura. Obteve-se deste modo um óleo amarelo, o qual, após 24 horas, começou a cristalizar e deu origem a um sólido branco. Ponto de fusão: $63\text{ }^{\circ}C$. Rendimento: 14 g, 70 %.

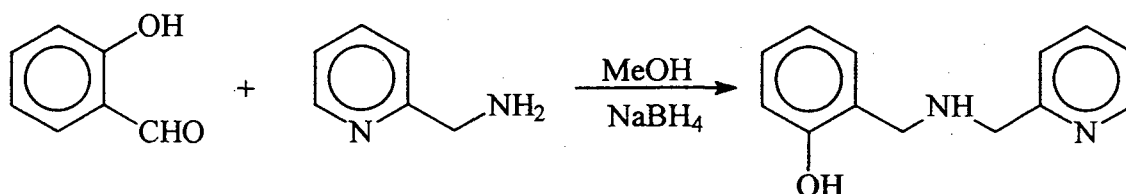


Figura 16. Esquema de síntese do HBPA

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

A síntese do BMPA foi realizada e aprimorada através da modificação da rota sintética já descrita na literatura.³⁰ Duas rotas de síntese são aqui apresentadas:

Rota sintética 1 - Em um balão de fundo redondo contendo 100 cm^3 de metanol sob banho de gelo, foi adicionado $8,9\text{ cm}^3$ (0,093 mol) de 2-carboxipiridilaldeído. Em seguida, adicionou-se lentamente quantidade equimolar ($9,7\text{ cm}^3$) de 2-aminometilpiridina. A solução que inicialmente era incolor, rapidamente adquiriu uma coloração laranja bem intensa. A reação foi deixada sob agitação por aproximadamente 1 hora, ao cabo das quais, quantidade equimolar (3,5 g) de borohidreto de sódio foi adicionado paulatinamente por um período de 1 hora. Após a adição do borohidreto de sódio, a reação prosseguiu durante a noite, a temperatura ambiente. A reação foi concentrada no evaporador rotatório $50\text{ }^{\circ}C$, obtendo-se assim, um óleo de cor laranja. O óleo foi solubilizado em 100 cm^3 de CH_2Cl_2

^{*} Solução aquosa saturada de NaCl com uma pequena quantidade de $NaHCO_3$.

e sucessivas extrações foram feitas utilizando-se uma solução salina. As extrações foram realizadas até que a fase aquosa apresentou-se incolor. À fase orgânica (CH_2Cl_2) foi adicionado MgSO_4 anidro, e a mesma foi deixada em repouso por 30 minutos, sendo então filtrada e concentrada até a secura no evaporador rotatório a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Obteve-se deste modo um óleo de cor laranja (17g), o qual foi submetido a uma análise previa por cromatografia de camada delgada, a qual revelou a presença de dois produtos. O óleo laranja obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica. Inicialmente empregou-se éter etílico como eluente, o que possibilitou o isolamento de um dos produtos (BH_3BMPA). Após o isolamento do primeiro produto, a coluna foi eluída com metanol, o que possibilitou o isolamento do segundo produto (BMPA). O produto BH_3BMPA , apresentou-se na forma de um sólido branco. Ponto de fusão = $103 - 105\text{ }^\circ\text{C}$. Rendimento: 3,1 g, 15,6 %. O produto BMPA apresentou-se na forma de um óleo fluido de coloração laranja. Rendimento: 12,1 g, 65 %.

Rota sintética 2 - Em um balão de fundo redondo contendo 100 cm^3 de metanol sob banho de gelo foi adicionado $8,9\text{ cm}^3$ (0,094 mol) de 2-carboxipiridilaldeído. Em seguida, adicionou-se lentamente quantidade equimolar ($9,7\text{ cm}^3$) de 2-aminometilpiridina. A solução que inicialmente era incolor, rapidamente adquiriu uma coloração laranja bem intensa. A reação foi deixada sob agitação por aproximadamente 1 hora, ao cabo das quais, quantidade equimolar (3,5 g) de borohidreto de sódio foi adicionado paulatinamente por um período de 1 hora. Após a adição do borohidreto de sódio, a reação prosseguiu durante a noite a temperatura ambiente. A reação foi novamente colocada sob banho de gelo e lentamente foi sendo adicionado HCl concentrado até obter-se um pH = 4. Durante o processo de acidificação verificou-se a formação de um precipitado branco (NaCl). A

solução foi concentrada no evaporador rotatório a 50°C. O produto obtido foi solubilizado em 50 cm³ de água destilada e submetido a sucessivas extrações com CH₂Cl₂. As extrações foram realizadas até a fase orgânica apresentar-se incolor, sendo estas descartadas. A fase aquosa foi colocada em um béquer com vigorosa agitação e Na₂CO₃ foi lentamente adicionado até obter-se pH = 10. À medida que o pH foi sendo elevado, verificou-se a formação de uma emulsão, a qual aumentou gradativamente até formar uma camada oleosa sobre a solução aquosa. Esta solução foi novamente submetida a uma extração com CH₂Cl₂. O processo de extração foi realizado até a fase orgânica apresentar-se incolor. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ e a mesma foi deixada em repouso por 30 minutos, sendo então filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50 °C até a secura. Obteve-se um óleo fluído de cor amarela. Rendimento : 17,1g; 92 %. O produto isolado foi submetido a uma análise previa de cromatografia de camada delgada, a qual revelou a presença de apenas um produto, o qual foi identificado como sendo o BMPA.

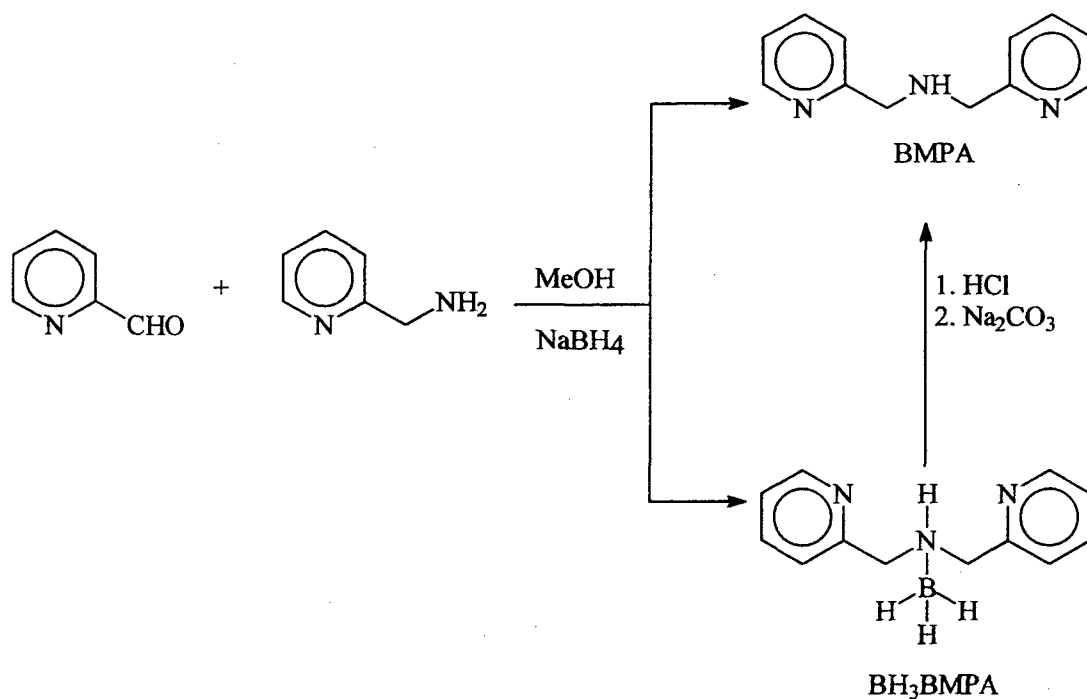


Figura 17. Esquema de síntese do BMPA e BH₃BMPA. O esquema também mostra a conversão do BH₃BMPA em BMPA, observada em meio ácido.

3.2.3 Síntese do ligante N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (**H₂BPCINOL**):⁵⁷

Em um balão de fundo redondo contendo 100 cm³ de uma solução de HBPA (5 g, 23,3 mmols) em metanol, foi adicionado quantidade equimolar (1,8 cm³) de epícloridrina. A solução foi mantida sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente ao final das quais a solução apresentava uma coloração alaranjada. A solução foi concentrada no evaporador rotatório à 60° C, obtendo-se um óleo de cor laranja avermelhado. Este óleo foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando-se sílica como fase estacionária e acetonitrila como eluente, obtendo-se desta forma um óleo levemente alaranjado. Rendimento = 6,2 g; 87 %.

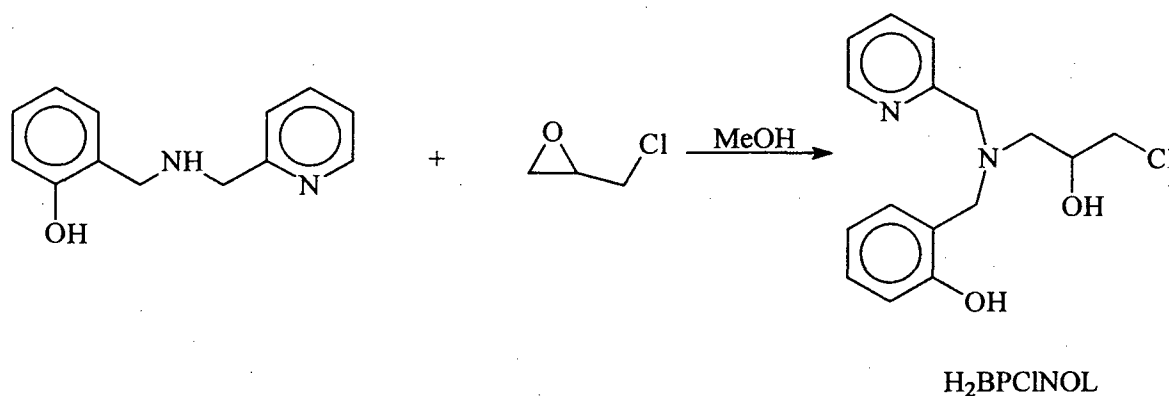


Figura 18. Esquema de síntese do H₂BPCINOL.

3.2.4 Síntese do ligante N-(2-hidroxibenzil)-N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (**H₂BTPPNOL**):³⁸

O ligante H₂BTPPNOL foi sintetizado adaptando-se uma rota sintética previamente descrita na literatura.⁵⁸ As diversas etapas de síntese são apresentadas na figura 19, sendo relatadas a seguir.

3.2.4.1 Síntese do (ftalimidometil)oxirano (FO)

Uma mistura de ftalimida potássica (9,26 g, 50 mmols) e epicloridrina (40 cm³) foi refluxada por 6 h a 120 °C. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e o excesso de epicloridrina foi retirada por destilação a vácuo, obtendo-se desta forma um sólido branco, o qual foi dissolvido em metanol a quente e filtrado. A parte não solúvel trata-se de KCl formado durante a reação, o qual foi desprezado. Logo que a solução metanólica começou a resfriar-se, verificou-se a formação de precipitado. O precipitado formado foi filtrado e seco em dessecador. Rendimento = 7,35 g; 72%. Ponto de fusão = 95 °C.

3.2.4.2 Síntese do N-ftaloil-N'N'-bis(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (HFBPPNOL):

A uma solução metanólica (70 cm³) de BMPA (4,9 g, 0,0246 mols) foi adicionado quantidade equimolar de FO. Como o FO foi adicionado no estado sólido, este não se solubilizou imediatamente. À medida que FO se tornou solúvel, a coloração da solução alterou-se de laranja para vermelho, tornando-se, no final, negra. A reação foi deixada a temperatura ambiente pelo período de 48 horas, ao final das quais ela foi concentrada no evaporador rotatório à 50 °C, resultando em um óleo negro. Este óleo foi purificado em uma coluna de sílica, onde utilizou-se CHCl₃/MeOH (99/1) como eluente. Desta forma, obteve-se um óleo de cor laranja. Rendimento: 7,8 g, 78,7%.

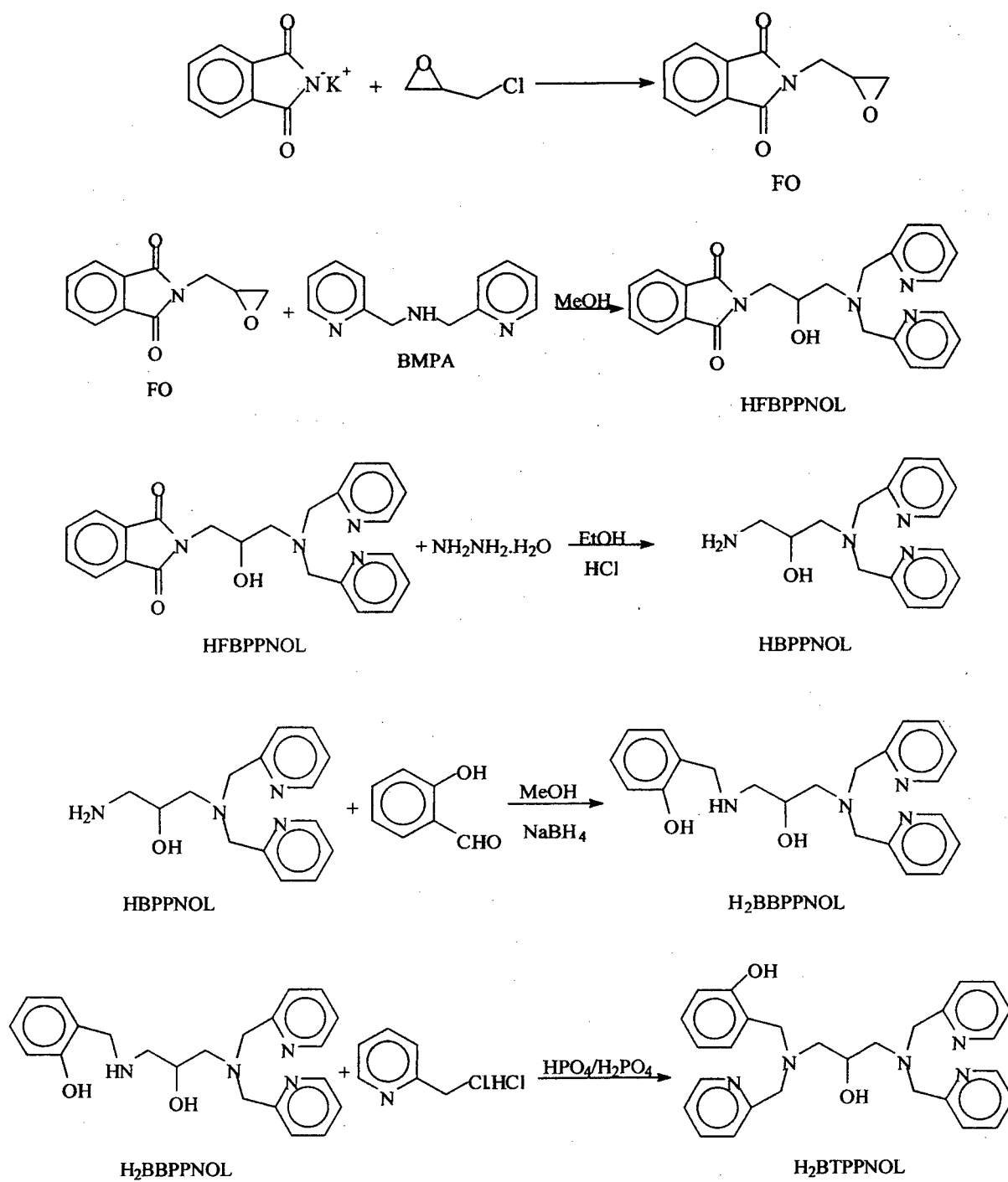


Figura 19. Esquema de síntese do ligante H₂BTPPNOL.

3.2.4.3 Síntese do N,N-bis(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (HBPPNOL).

A uma solução etanólica (50 cm³) de HFPPNOL (7,8 g, 0,0194 mol) foi adicionado monohidrato de hidrazina (1,4 cm³, 0,0291 mol). A solução foi deixada em refluxo durante a noite a 90° C. A solução foi resfriada a temperatura ambiente e acidificada lentamente com HCl concentrado até pH 4. Após a acidificação, a reação foi novamente refluxada a 90 °C por um hora. Durante a acidificação, formou-se um precipitado que após o refluxo, foi filtrado e descartado. A solução foi concentrada em evaporador rotatório e mais precipitado foi obtido. Adicionou-se água destilada, de modo a solubilizar o óleo. Filtrou-se novamente e descartou-se o precipitado. A fase aquosa foi basificada com KOH até pH 10. Realizou-se sucessivas extrações com CHCl₃. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro e após 30 minutos a mesma foi filtrada em papel filtro e concentrada no evaporador rotatório, obtendo-se assim, um óleo de cor laranja. Rendimento : 3,93 g, 72%.

3.2.4.4 Síntese do N-(2-hidroxibenzil)-N',N'-bis(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (H₂BBPPNOL):

A uma solução metanólica (50 cm³) de HBPPNOL (3,8 g, 0,014 mol) adicionou-se quantidade equimolar (1,5 cm³) de salicilaldeído. Deixou-se a solução sob agitação em banho de gelo por 30 minutos e adicionou-se lentamente quantidade equimolar de NaBH₄. A solução foi mantida sob agitação durante a noite a temperatura ambiente. Concentrou-se a solução no evaporador rotatório a 50°C obtendo-se um óleo de cor laranja. O óleo foi dissolvido em CH₂Cl₂ e sucessivas extrações com brine foram realizadas. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ e após 30 minutos a mesma foi filtrada e concentrada no evaporador

rotatório a 50°C até a completa secura. Um óleo laranja foi obtido. Rendimento: 4,75 g, 90%.

3.2.4.5 Síntese do ligante N-(2-hidroxibenzil)-N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano (**H₂BTTPNOL**):

Uma solução metanólica (25 cm³) de H₂BBPPNOL (4,7 g, 0,012 mol) foi sendo adicionado lentamente sobre uma solução aquosa (75 cm³) (tampão HPO₄/H₂PO₄ pH = 8,0) de cloreto de picolila (2,30 g, 0,014 mol). Após a completa adição do H₂BBPPNOL, a solução foi deixada sob leve refluxo por 4 horas. A coloração da solução muda de levemente rosada para um vermelho bem intenso. A solução foi resfriada e concentrada no evaporador rotatório, obtendo-se deste modo um óleo de cor negra avermelhada. Este óleo foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel usando CHCl₃/MeOH (99/1) como eluente. Obteve-se um óleo alaranjado. Rendimento = 3,38 g, 60 %.

3.2.5 Síntese do ligante 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[2-hidroxibenzil](2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol (**H₂BPBPMP**):

O ligante foi cedido pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Jussef, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, o qual sintetizou o mesmo utilizando-se do método previamente descrito na literatura.³⁰

3.3 SÍNTESES INORGÂNICAS

Neste ítem relatam-se as sínteses de complexos de ferro com os ligantes obtidos, conforme relatado na seção anterior.

3.3.1 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)⁵⁷

Dissolveram-se 2 mmols (0,61 g) de $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ em 20 cm^3 de metanol e em seguida adicionou-se quantidade equimolar de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,0 g), o qual fez a solução adquirir imediatamente uma coloração azul-marinho. Em seguida adicionou-se 1 mmol de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e não foi verificada alteração da coloração. A solução foi deixada em repouso a temperatura ambiente por alguns dias, e verificou-se que após a evaporação do solvente um óleo havia sido formado. Este óleo foi solubilizado em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MeOH}$ (1:1) e a solução foi novamente colocada em repouso a temperatura ambiente. Desta solução originaram-se monocristais azul-marinho. Rendimento: 1,48 g; 72%.

3.3.2 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2)⁵⁷

Em 20 cm^3 de metanol foram dissolvidos 2 mmols (0,61 g) de $\text{H}_2\text{BPCINOL}$. Adicionou-se em seguida quantidade equimolar de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,0 g). Após a adição do sal de ferro sobre a solução do ligante, a solução adquiriu imediatamente uma coloração azul-marinho. Esperou-se a dissolução de todo o sal de ferro na solução e em seguida adicionou-se 4 mmols (0,54 g) de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à mesma. À medida que o sal de acetato foi sendo solubilizado, a coloração da solução foi mudando de azul-marinho para púrpura. Após alguns minutos de reação, verificou-se a formação de um precipitado, o qual foi filtrado a vácuo, lavado com isopropanol gelado e éter etílico. A solução mãe foi deixada em repouso na geladeira, e dela obteve-se mais produto, o qual passou pelo mesmo processo de filtragem. Rendimento: 1,19 g; 68%. O sólido púrpuro formado foi solubilizado em CH_3CN e MeOH (1:1), e desta solução originaram-se monocristais.

3.3.3 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (3)

À 20 cm³ de MeOH contendo 2 mmols (0,61 g) de H₂BPCINOL foi adicionado quantidade equimolar (0,56 g) de FeSO₄·7H₂O. A solução foi lentamente adquirindo uma coloração púrpura. A mesma foi deixada em repouso a temperatura ambiente, e dela originaram-se monocristais. Rendimento: 1 g, 60 %.

3.3.4 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4)

À uma solução metanólica (20 cm³) contendo 1 mmol (0,47 g) de H₂BTPPNOL foi adicionado 2 mmols (1,0 g) de Fe(ClO₄)₃·9H₂O e 2 mmols (0,27 g) de NaOAc. A solução resultante apresentou uma coloração púrpura. A mesma foi deixada em repouso a temperatura ambiente e originou um precipitado microcristalino. Rendimento: 0,53 g; 56%

3.3.5 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5)

Em 20 ml de MeOH foi adicionado 1 mmol (0,46 g) de H₂BTPPNOL, 2 mmols (0,27 g) de NaOAc·3H₂O e 3 mmols (1,0 g) de NaBPh₄. A solução foi purgada com argônio por 10 minutos, sendo então adicionado 2 mmols (0,72 g) de Fe(ClO₄)₂·6H₂O. A solução adquiriu uma tonalidade castanha avermelhada e um sólido começou a precipitar. O sólido foi filtrado sob atmosfera de argônio e apresentava uma coloração castanha avermelhada. Rendimento: 0,60g; 45% .

3.3.6 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6)

O complexo (5) foi solubilizado em CH₃CN/EtOAc (1:1) e deu origem a monocristais cuja investigação (CHN, raios-X) revelou tratar-se de um tetrâmero de ferro com a composição dada acima.

3.3.7 [Fe^{II}Fe^{III}(BTTPNOL)(SO₄)₂] (7)

À uma solução metanólica (20 cm³) contendo 1 mmol (0,46 g) de H₂BTTPNOL previamente purgada com argônio foi adicionado 2 mmols (0,56 g) de FeSO₄·7H₂O. A solução adquiriu uma coloração castanha. Agitou-se a solução por 15 minutos sob atmosfera de argônio. Com a mesma em repouso, deixou-se que ela lentamente entrasse em contato com o ar atmosférico, o que fez com que a sua coloração mudasse de castanha para azul bem intenso. Aproximadamente após 12 horas verificou-se a formação de um precipitado azul escuro cristalino. Rendimento: 0,39 g; 50%.

3.3.8 [Fe^{II}Fe^{III}(BPBPMP)(OAc)₂].(ClO₄) (8)

Em 10 cm³ de CH₃CN foi solubilizado 0,5 mmol de H₂BPBPMP. Separadamente foram preparadas duas soluções metanólicas, uma contendo 1 mmol (0,36 g) de Fe(ClO₄)₂·6H₂O e outra contendo 1 mmol (0,13 g) de NaOAc·3H₂O. Todas as soluções foram preparadas e mantidas sob argônio. Sobre a solução contendo o ligante H₂BPBPMP foi adicionado a solução contendo o sal de ferro seguida pela solução com NaOAc. As transferências foram realizadas utilizando-se um sistema purgado com argônio, por diferença de pressão, através de uma cânula. Após a mistura de todas as soluções, obteve-se uma solução de coloração púrpura. À esta, foi adicionado 5 cm³ de éter diisopropílico sob atmosfera de argônio. A reação foi colocada no freezer e após 24 horas, monocristais começaram a precipitar. Rendimento: 0,31 g; 70%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESES ORGÂNICAS

As sínteses orgânicas realizadas, são aqui discutidas do ponto de vista reacional e a caracterização e discussão dos referidos produtos é feita através da análise do ponto de fusão, espectro de infravermelho e/ou de RMN¹H dos mesmos.

A reação de síntese do HBPA trata-se de uma aminação redutiva, onde inicialmente ocorre a reação de condensação entre o aldeído e a amina, formando a base de Schiff, e em seguida verifica-se a redução pelo uso de NaBH₄. O composto apresentou ponto de fusão = 63°C, concordando com o observado na literatura (62 – 63).^{29, 34}

A reação de formação do BMPA é idêntica a do HBPA. Para a obtenção do BMPA duas rotas de síntese foram apresentadas. Isto deve-se ao fato de que pela rota sintética 1, verificou-se a obtenção, no final da mesma, de um produto (estável) que é um intermediário⁵⁹ formado durante o processo de redução da imina (figura 17). Este composto apresenta uma molécula de BH₃ ligada ao nitrogênio amínico e não era de interesse para o projeto, pois a formação do mesmo diminuía o rendimento do BMPA. Tentando otimizar o processo de síntese e purificação do BMPA desenvolveu-se uma metodologia alternativa para a síntese do mesmo, onde através de um ataque ácido, provoca-se a clivagem da ligação B-N, aumentando-se deste modo o rendimento do BMPA.

Na primeira rota de síntese do BMPA, o sólido obtido (ponto de fusão = 103 – 105 °C) foi identificado como sendo o bis(2-piridilmetil)aminoborano (BH₃BMPA), sendo

caracterizado por espectroscopia de infravermelho, RMN¹H, e difração de raios-X. O BMPA foi identificado como sendo o óleo laranja isolado, tendo sido caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN¹H.

O espectro de infravermelho do BMPA (figura 20) é característico de uma amina secundária (ν N-H, 3312 cm^{-1}) em que o hidrogênio ligado ao nitrogênio amínico apresenta fracas interações por ligação de hidrogênio com átomos vizinhos.⁶⁰ O espectro também confirma a presença do anel aromático piridínico, o qual é verificado pelas vibrações características do esqueleto do anel (1400 – 1600 cm^{-1}) e pelos estiramentos e vibrações fora do plano dos C-H aromáticos (3000 – 3100 cm^{-1}). A presença do heteroátomo (nitrogênio) no anel aromático pode ser avaliada pelo aparecimento de apenas 1 banda de elevada intensidade na região entre 600 e 800 cm^{-1} . Uma única banda nesta região caracteriza a presença de anel aromático 1,2-dissubstituído. A inserção de um heteroátomo em um anel aromático lhe confere um caráter de anel substituído.⁶⁰ Portanto, a presença do heteroátomo nitrogênio no anel aromático (anel piridínico) e de uma metilena ligada em orto a este no anel aromático, resulta em um anel 1,2-dissubstituído, justificando assim, a presença de apenas uma banda intensa entre 600 e 800 cm^{-1} e caracterizando que este anel aromático é um anel piridínico. A presença das metilenas é confirmada pelo aparecimento dos estiramentos C-H alifáticos (ν_s , 2914; ν_{as} , 2830 cm^{-1}).

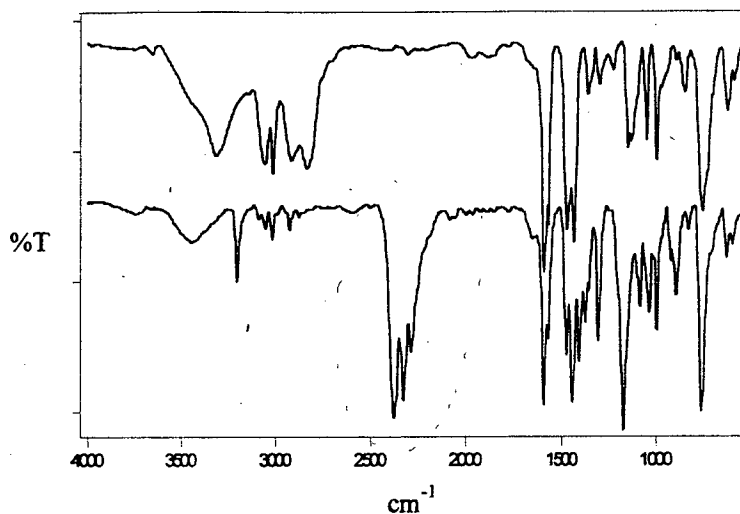


Figura 20. Sobreposição dos espectros de infravermelho do BMPA (superior) e BH_3BMPA (inferior).

O espectro de infravermelho do BH_3BMPA (figura 20), apresenta, de forma geral, o mesmo perfil do espectro do BMPA. O composto BH_3BMPA apresenta o estiramento relativo a amina secundária ($\nu \text{N-H}$, 3200 cm^{-1}) onde verifica-se a presença de interações via ligação de hidrogênio entre o hidrogênio amínico e o nitrogênio dos anéis piridínicos presentes na molécula.⁶⁰ A presença de anel aromático também é evidente, conforme pode ser verificado pela presença dos estiramentos C=C, C=N ($1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), C-H aromático ($3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) e por uma única banda de deformação fora do plano dos C-H do anel, característico de anel 1,2-disubstituído.

Comparando-se os espectros de infravermelho do BMPA e do BH_3BMPA (figura 20), verifica-se imediatamente a presença de 3 bandas intensas entre 2280 e 2360 cm^{-1} no segundo composto e que estão ausentes no primeiro. Outra diferença essencial entre os espectros dos dois compostos é a banda localizada em 1068 cm^{-1} , a qual apresenta grande intensidade e esta presente somente no espectro do composto que apresenta o grupo

borano. A presença destas quatro bandas (1068, 2280, 2320, 2360 cm^{-1}) é atribuída ao estiramento simétrico e de deformação fora do plano das ligações B-H.⁶¹ Utilizando-se da teoria de grupo de ponto, pode-se prever o número de bandas que deverão aparecer no espectro de infravermelho do BH_3BMPA como resultado das vibrações B-H. Observando a simetria local do grupo BH_3 , confirmada pela resolução da estrutura cristalina do composto BH_3BMPA (figura 25), verificou-se que a unidade BH_3 pertence ao grupo de ponto C_{3v} (semelhante a molécula de amônia). Utilizando-se da tabela de caracteres própria do grupo C_{3v} pode-se avaliar o número de bandas que o grupo BH_3 deve apresentar tanto no espectro de infravermelho como no de Raman. O tratamento para obter o número de bandas do grupo BH_3 que são ativas no infravermelho é mostrado no apêndice 1. Deste modo, 4 bandas ($2A_1$, $2E$) seriam avaliadas do ponto de vista vibracional. Através da tabela de caracteres pode-se verificar que as 4 bandas são ativas tanto no infravermelho como no Raman. Este resultado está de acordo com o observado experimentalmente. Os quatro modos vibracionais para o grupo BH_3 podem ser visualizados na figura 21, sendo localizados em 1068, 2280, 2320 e 2360 cm^{-1} .

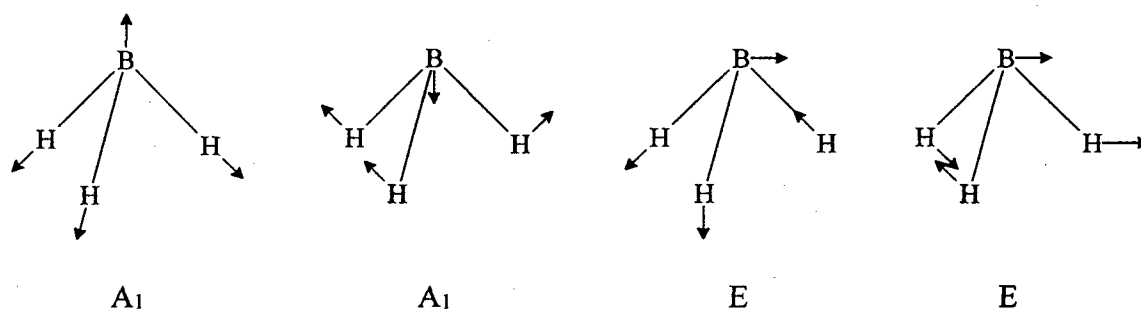


Figura 21. Representação esquemática dos modos vibracionais das ligações B-H observados na moléculada BH_3BMPA (por analogia ao PH_3).⁶²

Analisando os espectros de infravermelho do BMPA e do BH_3BMPA , distingue-se com facilidade entre os dois. A presença das bandas do BH_3 entre 2280 e 2360 possibilita a fácil verificação de uma possível contaminação do BMPA por BH_3BMPA , assim como em outras aminas, sintetizadas pela mesma rota sintética.

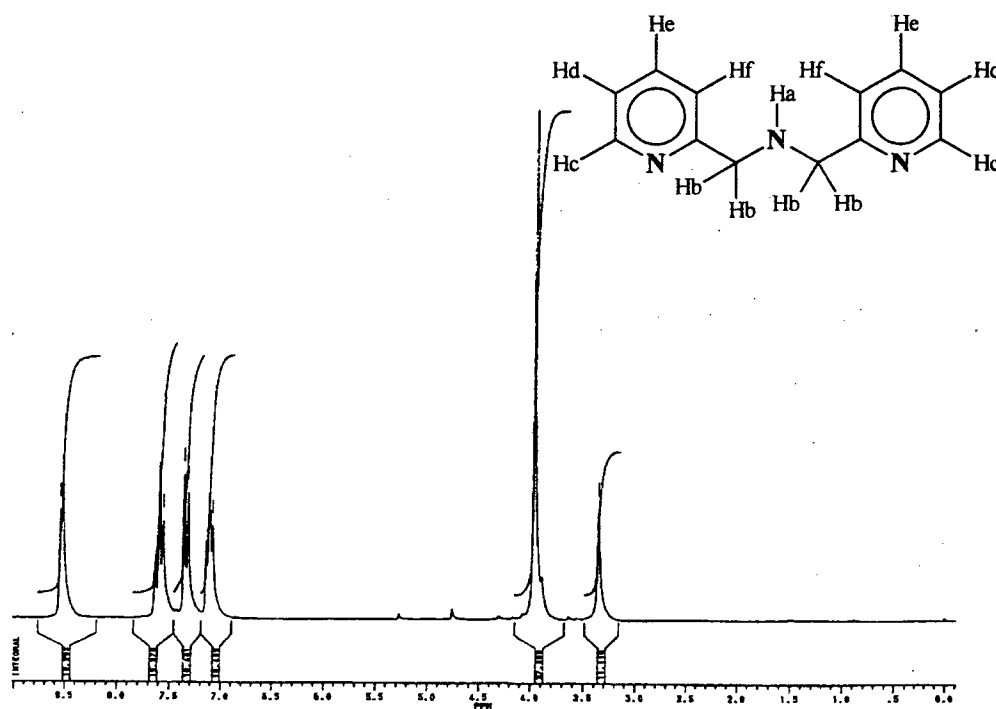


Figura 22. Espectro de RMN^1H do BMPA em CDCl_3 .

O espectro de RMN^1H do BMPA (figura 22) apresenta um singlete localizado em 3,97 ppm, o qual é atribuído aos 4 hidrogênios das metilenas, mostrando desta forma que ambas as metilenas estão em um mesmo ambiente químico e não acoplam com o hidrogênio ligado ao nitrogênio amínico. Em 3,36 ppm o espectro mostra um singlete, o qual é atribuído ao hidrogênio do N-H. Este singlete apresenta um perfil bem fino, o que evidencia uma alta velocidade de troca deste hidrogênio com o meio.⁶⁰ Isto também explica porque os hidrogênios das metilenas não acoplam com o hidrogênio amínico. Entre 7,0 e 7,6 ppm encontram-se os hidrogênios ligados aos carbonos 3, 4, 5 do anel

piridínico, sendo observados como um conjunto de dubleto, tripleto, tripleto, respectivamente. Em 8,5 ppm localiza-se um dubleto atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono da posição 6.

Tabela 1. Dados do espectro de RMN¹H do BMPA.

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	n ^o de hidrogênios	Atribuição
3,35		Singleto	11,118	1	Ha
3,97	3,98	Singleto	37,488	4	Hb
7,10	6,99 ^b	Tripleto	18,468	2	Hd
7,34		Dubleto	18,441	2	Hf
7,58		Tripleto	19,378	2	He
8,53	8,50 ^b	Dubleto	18,293	2	Hc

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60 . b – valor observado para a piridina.⁶⁰

O espectro de RMN¹H do BH₃BMPA (figura 24) apresenta na região entre 3,9 e 4,2 ppm um quádruplo dubleto, atribuído aos 4 hidrogênios das metilenas. Curiosamente, estes mesmos hidrogênios metilênicos apresentaram-se apenas como um singleto no espectro do BMPA. Este quádruplo dubleto indica que no composto BH₃BMPA, os hidrogênios metilênicos estão acoplado tanto com o hidrogênio do N-H como entre si. A diferença nas intensidades dos sinais pode ser justificada pela presença de um sistema de acoplamento ABX. Um esquema simplificado mostrando como se dá a formação do quádruplo dubleto é mostrado na figura 23.

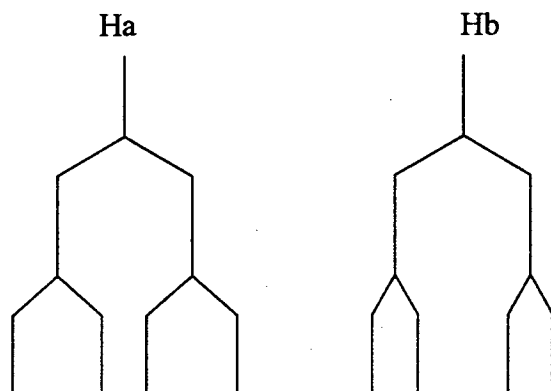


Figura 23. Esquema mostrando como se dá o acoplamento dos hidrogênios metilênicos, o qual resulta em um quádruplo dubleto.

Em 6,3 ppm observa-se um singleto alargado, o qual atribui-se ao hidrogênio amínico com baixa velocidade de troca com o meio.⁶⁰ Esta dificuldade do hidrogênio do N-H trocar com o meio pode ser justificada pela presença de ligações de hidrogênio com grupos vizinhos.

Tabela 2. Dados do espectro de RMN¹H do composto BH₃BMPA

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	n ^o de hidrogênios	Atribuição
1,75		Singleto	85,87	3	Hh
3,9 – 4,2	3,9	Quádruplo dubleto	109,75	4	Ha, Hb
6,38		Singleto	24,74	1	Hc
7,21	7,34 ^b	Multiplete	112,64	4	He, Hg
7,65	7,58 ^b	Duplo triplete	51,91	2	Hf
8,60	8,53 ^b	Dubleto	49,37	2	Hd

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b – valor observado no BMPA.

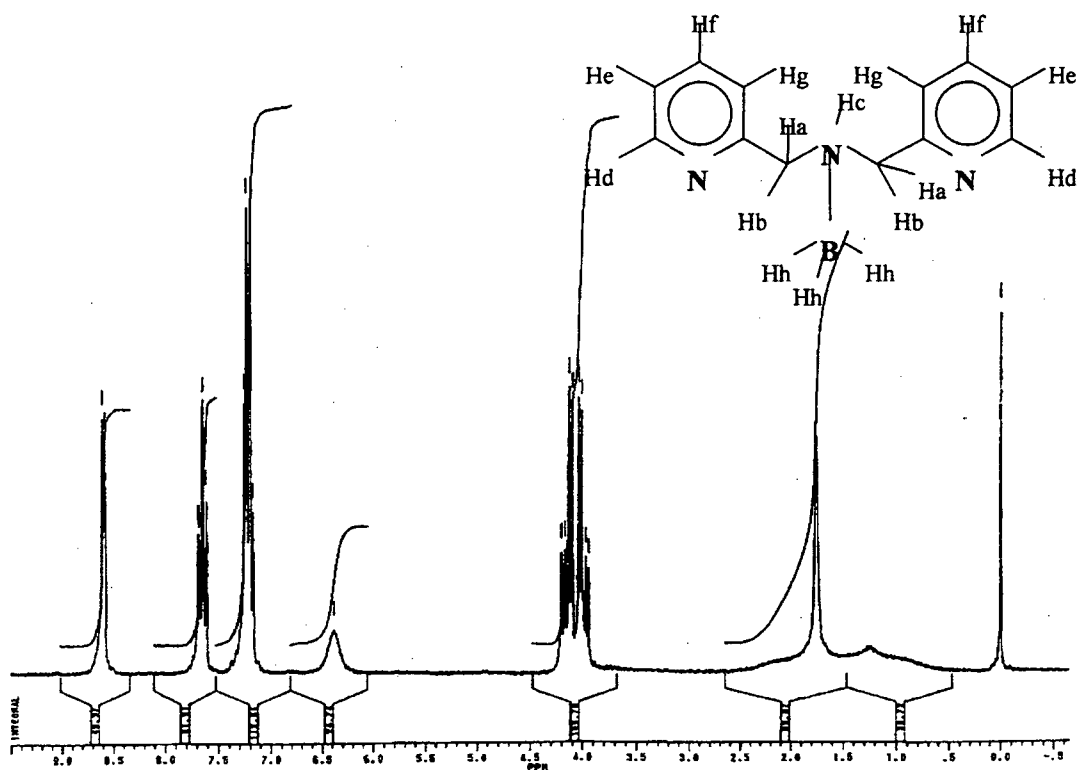


Figura 24. Espectro de RMN¹H do BH₃BMPA em CDCl₃

Interessante é o deslocamento para campo baixo verificado para o hidrogênio amínico do BH₃BMPA frente ao do BMPA (6,38 e 3,36 ppm respectivamente). No caso do BH₃BMPA o deslocamento do hidrogênio do N-H está localizado na região onde observa-se a presença de hidrogênio relacionados a sais de aminas quaternárias.⁶⁰ Apesar da amina em questão representar um composto de coordenação (o nitrogênio amínico é uma base de Lewis e o Boro um ácido de Lewis), o nitrogênio amínico apresenta quatro ligações, justificando desta forma o aparecimento do sinal do hidrogênio do N-H em campo mais baixo. Na região entre 7,1 e 7,2 ppm, o espectro do BH₃BMPA apresenta um multiplete referente aos hidrogênios ligados aos carbonos que ocupam a posição 3 e 5 do anel piridínico. No composto BMPA estes mesmos hidrogênios aparecem com

deslocamentos químicos diferentes, aparecendo como um tripleto e um dubleto. Em 7,6 ppm o espectro apresenta um tripleto atribuído aos hidrogênios ligados ao carbono da posição 4 e em 8,5 ppm observa-se um dubleto dos hidrogênios ligados aos carbonos da posição 6 dos anéis. Ainda em 1,76 ppm pode-se observar um singlete atribuído aos 3 hidrogênios do BH_3 . Se tivéssemos um átomo de carbono no lugar do boro, os 3 hidrogênios iriam absorver próximo a 2,17 ppm,* portanto em campo mais baixo do que o observado na presença do boro. Este resultado concorda com o esperado, visto que o átomo de carbono é mais eletronegativo do que o átomo de boro. Desta forma, o átomo de carbono exerce uma maior desblindagem sobre os hidrogênios quando comparado ao átomo de boro.⁶⁰

A estrutura cristalina do composto BH_3BMPA (figura 25) reflete os resultados observados através das técnicas de infravermelho e RMN^1H . O átomo de boro apresenta uma geometria tetraédrica. A distância de ligação B-N(3) (1,614(3) Å) é bem superior as distâncias observadas para as ligações C-N (1,485(3) e 1,483(3) Å), possivelmente refletindo a maior eletronegatividade do C frente ao B, conforme foi discutido no RMN^1H .

O hidrogênio do nitrogênio amínico interage por ligação de hidrogênio com os dois nitrogênios piridínicos da molécula (distância 2,32 (2) e 2,42(2) Å). Isto deve resultar numa maior estabilização da molécula do BH_3BMPA frente ao BMPA , justificando, desde modo o motivo pelo qual o mesmo apresenta-se como um sólido estável.

As distâncias das ligações C-C e C-N são equiparáveis as encontradas em outros compostos orgânicos.⁶³

* Deslocamento previsto teóricamente, utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60

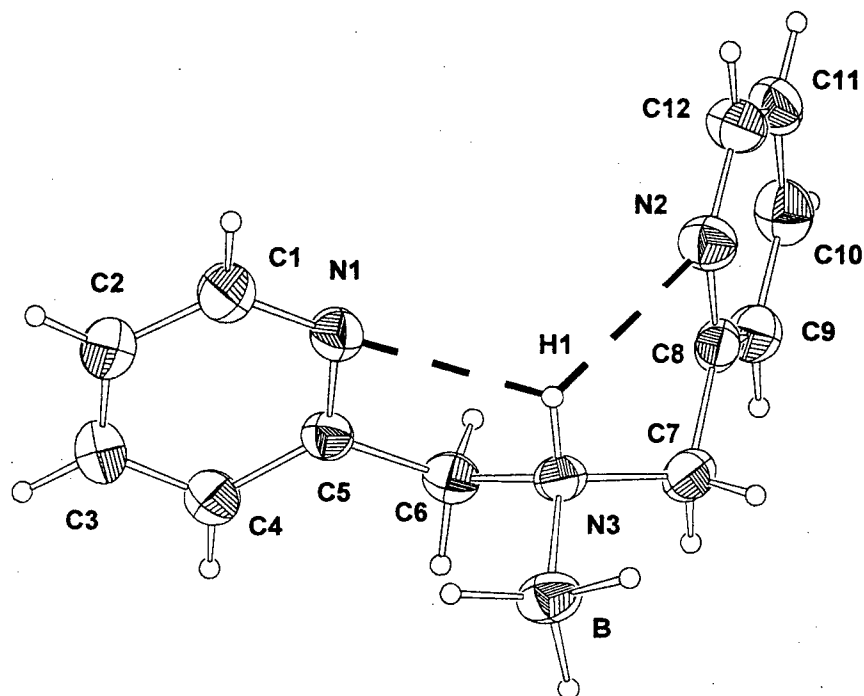


Figura 25. Zortep do composto BH_3BMPA .

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos do composto BH_3BMPA .

Formula empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{B}\text{N}_3$
Peso molecular	213,09
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$ [nr. 14]
Parâmetros de cela	$a = 5,3876(1)\text{Å}$ $b = 25,017(5)\text{Å}$ $\beta = 103,01(3)^\circ$ $c = 9,455(3)\text{Å}$
Volume da cela	$1241,3(4)\text{Å}^3$
Z, Densidade calculada	4, 1,140 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Coefficiente de absorção	0,069 mm^{-1}
F(000)	456
Dimensões do cristal	0,43 X 0,33 X 0,23 mm
Intervalo de θ na coleta	2,36 a 24,98°

Continuação da tabela 3

Intervalo de hkl na coleta	$-6 \leq h \leq 0; 0 \leq k \leq 29; -10 \leq l \leq 11$
Reflexões coletadas/ únicas	2424/ 2186[R(int) = 0,0233]
Correção de Absorção	Psi scan
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/Matriz completa em F^2
Parâmetros refinados	158
Restrições aplicadas	0
GOF	1,115
Índices finais R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0442, wR_2 = 0,1034$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,1053, wR_2 = 0,1415$
Densidade eletrônica residual máxima e mínima	0,170 a – 0,137 e.Å ³

Tabela 4. Principais comprimentos (Å) e ângulos(°) de ligações do composto BH₃BMPA.

N(1)- C(5)	1.332(3)
N(1)- C(1)	1.340(3)
N(2)- C(8)	1.336(3)
N(2)- C(12)	1.342(3)
N(3)- C(6)	1.483(3)
N(3)- C(7)	1.485(3)
N(3)- B	1.614(3)
C(1)- C(2)	1.364(4)
C(2)- C(3)	1.363(4)
C(3)- C(4)	1.381(4)
C(4)- C(5)	1.370(3)
C(5)- C(6)	1.500(3)

Continuação da tabela 4

C(7)- C(8)	1.505(3)
C(8)- C(9)	1.374(3)
C(9)- C(10)	1.375(4)
C(10)- C(11)	1.362(4)
C(10)- C(11)	1.362(4)
B-H(1C)	1.10(3)
B-H(1B)	1.14(3)
B-H(1A)	1.14(3)
N(3)-H(1)	0,94(2)
C(5)-N(1)-C(1)	117.1(2)
C(8)-N(2)-C(12)	116.5(2)
C(6)-N(3)-C(7)	111.2(2)
C(6)-N(3)-B	112.6(2)
C(7)-N(3)-B	111.72(19)
N(1)-C(1)-C(2)	123.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.0(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)
N(1)-C(5)-C(4)	123.0(2)
N(1)-C(5)-C(6)	115.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(2)
N(3)-C(6)-C(5)	111.67(19)
N(3)-C(7)-C(8)	112.32(19)

Continuação da tabela 4

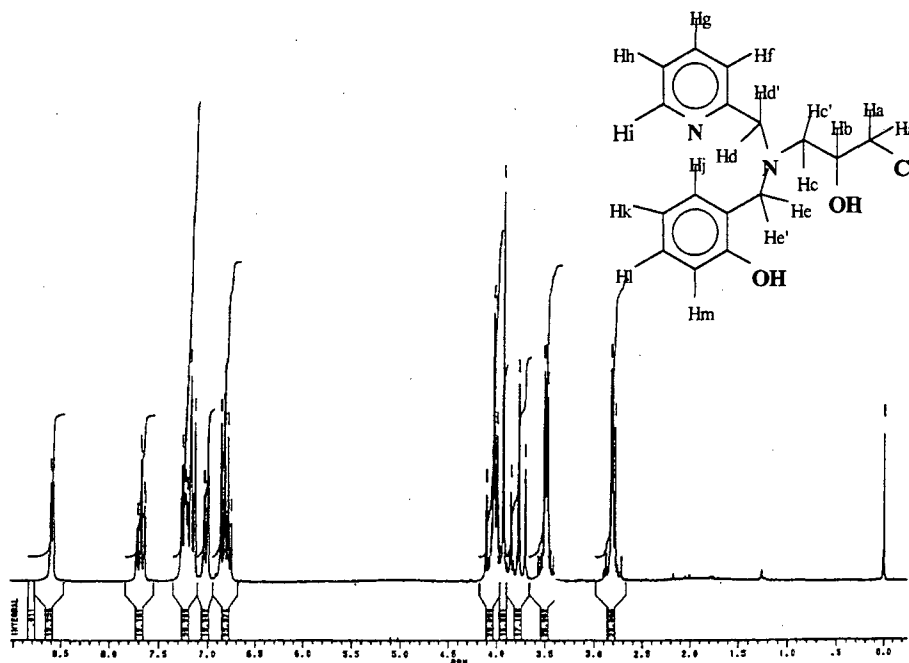
N(2)-C(8)-C(9)	122.9(2)
N(2)-C(8)-C(7)	115.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(3)
H(1C)-B-H(1B)	115(2)
H(1C)-B-H(1A)	111(2)
H(1B)-B-H(1A)	113(2)
H(1C)-B-N(3)	107(1)
H(1B)-B-N(3)	105(1)
H(1A)-B-N(3)	105(1)

O composto H₂BPCINOL foi sintetizado através de uma reação de ataque nucleofílico (S_N2), onde o nitrogênio amínico provoca a abertura do anel epóxido através de um mecanismo semelhante ao observado na catálise básica de abertura de anéis epóxidos.⁶⁴ Inicialmente, o ligante H₂BPCINOL seria apenas um produto intermediário para a obtenção do ligante H₂BTPPNOL. Contudo, tentativas de substituição do átomo de cloro por diversas aminas (NH₃, RNH₂, R₂NH), não foram eficazes, indicando que esta rota sintética não era viável para a obtenção do ligante H₂BTPPNOL. Apesar disto, o produto H₂BPCINOL (inicialmente apenas um intermediário) mostrou-se muito interessante para o estudo de complexação com ferro.

Tabela 5. Dados do espectro de RMN¹H do composto H₂BPCINOL

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^a$	Multiplicidade	Integral	n ^o de hidrogênios	Atribuição
2,8	2,60	Duplo dubleto	23,866	2	Hc, Hc'
3,49	3,63	Duplo dubleto	25,062	2	Ha, Ha'
3,7-4,1		Multiplete	61,768	5	Hb, Hd,Hd', He, He'
6,81		Multiplete	25,374	5	Hj, Hk
7,05		Duplo dubleto	12,682	5	Hm
7,2		Multiplete	39,205	3	Hh, Hf, Hl
7,68	7,58 ^b	Duplo triplete	12,151	1	Hg
8,59	8,53 ^b	Dubleto	12,212	1	Hi

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b – valor observado para no BMPA

Figura 26. Espectro de RMN¹H do ligante H₂BPCINOL

O composto H₂BPCINOL foi caracterizado por RMN¹H (figura 26) e o seu espectro apresenta em 2,8 ppm um duplo dubleto (sistema ABX) atribuído aos hidrogênios metilênicos (N-CH₂-CH), os quais acoplam tanto com o hidrogênio do carbono terciário como entre si. O mesmo tipo de acoplamento é verificado com os hidrogênios da metilena ligada ao átomo de cloro, sendo que estes apresentam um duplo dubleto em 3,49 ppm. Na região de 3,7 a 4,1 ppm, tem-se um multiplete atribuído a presença dos hidrogênios das duas metilenas ligadas aos anéis aromáticos, bem como do hidrogênio do carbono terciário. Entre 6,8 e 8,6 ppm, encontram-se os hidrogênios correspondentes aos sistemas aromáticos.

Como o ligante H₂BTPPNOL não pode ser sintetizado pela primeira rota sintética idealizada, uma segunda metodologia foi desenvolvida. Na primeira reação, aplicou-se o método de Gabriel para a síntese de aminas, onde a ftalimida potássica realiza um ataque nucleofílico sobre a epícloridrina. Inicialmente este ataque poderia dar-se de dois modos: 1º) A ftalimida realiza uma substituição nucleofílica (S_N2) sobre a epícloridrina, deslocando deste modo o átomo de cloro, formando o ftalimidometiloxirano (FO). Uma outra possibilidade seria o ataque da ftalimida sobre o anel epóxido, o que provocaria a ruptura do mesmo. Como o meio reacional é aprótico, o alcóxido formado realizaria um ataque nucleofílico intramolecular sobre o átomo de carbono que está ligado ao átomo de cloro, deslocando assim o mesmo e regenerando o anel epóxido. O produto foi caracterizado pelo seu ponto de fusão (95 °C).

Na etapa seguinte da síntese do ligante H₂BTPPNOL, a formação do HFBPPNOL se dá pelo ataque nucleofílico do BMPA sobre o anel oxirano. Este mecanismo é similar ao relatado na síntese do H₂BPCINOL.

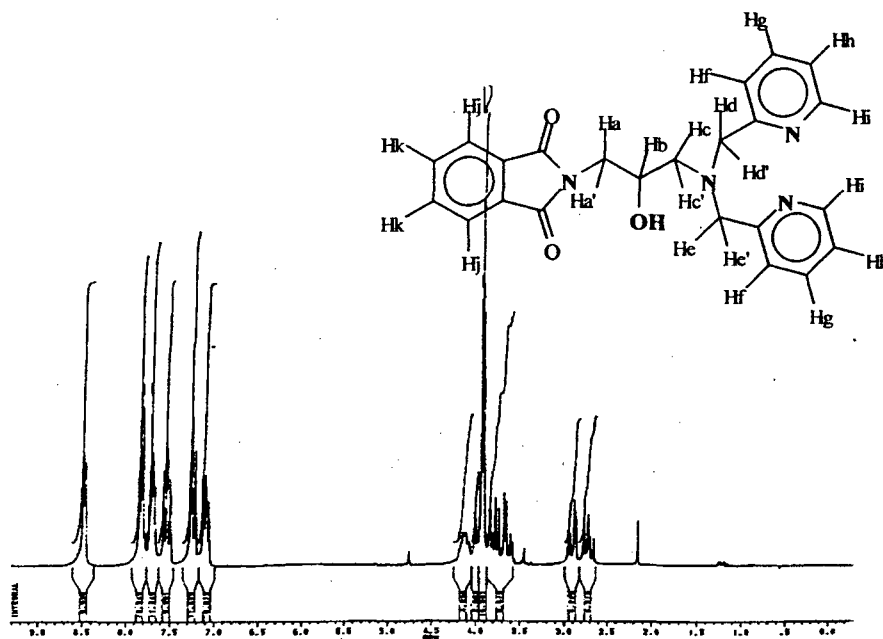


Figura 27. Espectro de RMN¹H do HFBPPNOL

O HFBPPNOL foi caracterizado por RMN¹H. O seu espectro (figura 27) apresenta entre 2,6 e 3 ppm um quadruplo dubleto atribuído aos hidrogênios da metilena ligada ao nitrogênio amínico e ao carbono terciário. Além de acoplarem com o hidrogênio do carbono vicinal, eles também acoplam entre si (sistema ABX). Os dois hidrogênios desta metilena apresentam deslocamentos químicos diferentes, resultado da interação diferenciada com a sua vizinhança, o que por sua vez, parece refletir a formação de um arranjo conformacional rígido do esqueleto da molécula. Entre 3,6 e 3,8 observa-se um novo quadruplo dubleto atribuído aos hidrogênios da metilena ligada ao nitrogênio imídico. Entre 3,8 e 4,0 ppm verifica-se um conjunto de dois dubletos que apresentam a forma de um quarteto (sistema AB). Este conjunto de sinais é atribuído aos hidrogênios das duas metilenas situadas entre os anéis piridínicos e o nitrogênio amínico. No espectro de NMR¹H do BMPA os hidrogênios destas metilenas possuem o mesmo deslocamento químico, apresentando-se como um singletto. Já no espectro do HFBPPNOL observou-se que estes hidrogênios apresentam uma pequena diferença no deslocamento químico,

diferenciando desta forma os dois prótons da metilena. Este resultado indica que esta parte da molécula deve apresentar uma certa rigidez quando comparado com a molécula do BMPA. Em 4,1 ppm observa-se um multiplete atribuído aos hidrogênios do carbono terciário. Entre 7 e 8 ppm observa-se um conjunto de multipletes atribuído aos hidrogênios dos anéis piridínicos (7,1; 7,2; 7,5 ppm) e aos hidrogênios do anel do grupo ftalimida (7,7; 7,8 ppm). Em 8,5 verifica-se o dubleto característico do hidrogênio do carbono α ao nitrogênio piridínico.

Tabela 6. Dados do espectro de RMN¹H do composto HFBPPNOL

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	nº de hidrogênios	Atribuição
2,7	2,7	Duplo dubleto	4,816	1	Ha
2,9	2,7	Duplo dubleto	4,726	1	Ha'
3,6-3,8		Quadruplo dubleto	8,815	2	Hc, Hc'
3,6-4,1	3,98 ^b	Duplo dubleto	19,065	4	Hd, Hd', He, He'
4,1-4,2	3,75	Multiplete	4,936	1	Hb
7,1	7,10 ^b	Multiplete	9,875	2	Hh
7,2	7,34 ^b	Multiplete	11,859	2	Hf
7,5	7,58 ^b	Multiplete	9,991	2	Hg
7,7	7,69 ^c	Multiplete	11,449	2	Hk
7,8	7,82 ^c	Multiplete	10,949	2	Hj
8,5	8,53 ^b	Dubleto	9,936	2	Hi

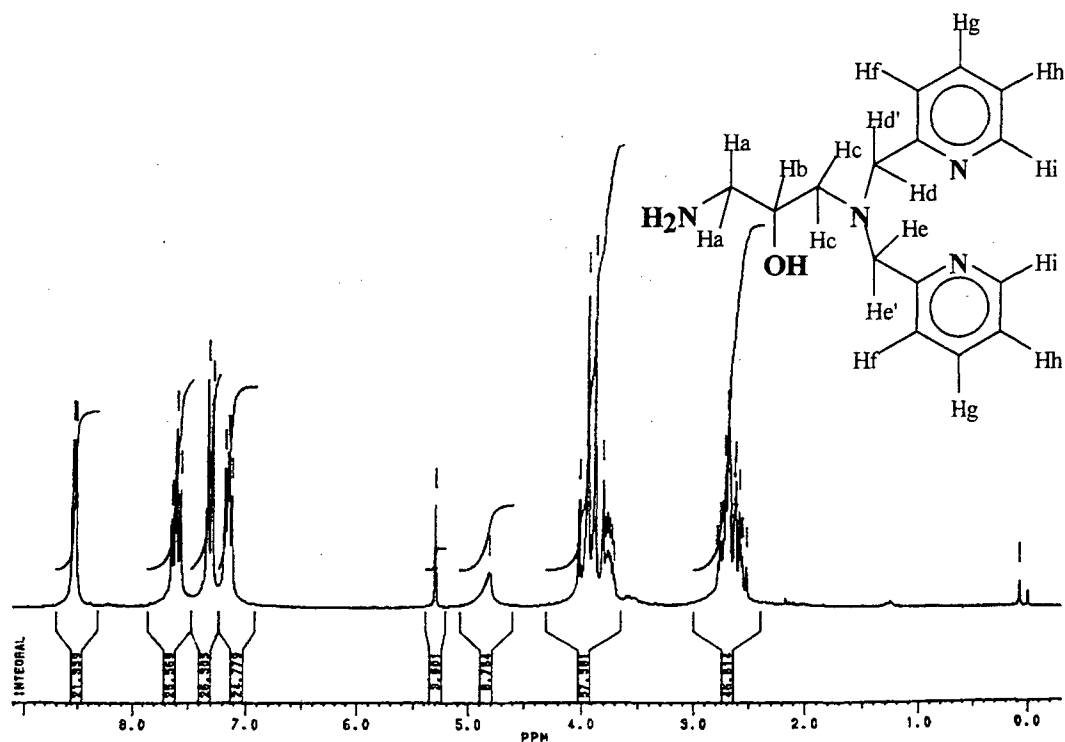
a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b – valor observado para a BMPA. c – Referência 58.

Na reação seguinte, realizou-se uma reação de hidrazinólise, onde num mecanismo de várias etapas,⁶⁴ a hidrazina realiza um ataque nucleofílico sobre os carbonos das carbonilas da ftalimida, provocando a clivagem da ligação C(O)-N-C(O) e liberando a amina primária. O composto HBPPNOL foi caracterizado por infravermelho e RMN¹H. O infravermelho do composto mostrou os estiramentos do NH₂ em 3358 e 3282 cm⁻¹, todas as bandas do BMPA e a ausência das bandas das carbonilas do grupo ftalimida (1772,1712 cm⁻¹), ficando assim comprovada a hidrólise do grupo ftalimido. O espectro de RMN¹H (figura 28) apresenta um multiplete entre 2,5 e 2,8 ppm atribuído aos hidrogênios das duas metilenas ligadas ao carbono terciário. Observando-se atentamente o espectro, verifica-se em 3,8 ppm a presença de um multiplete, o qual caracteriza o hidrogênio do carbono terciário que está acoplando com os hidrogênios das metilenas vicinais. Este mesmo multiplete era observado em 4,1 ppm no composto precursor (HFBPPNOL). Entre 3,8 e 4,1 ppm observa-se nitidamente o duplo dubleto atribuído aos hidrogênios das metilenas ligadas aos anéis piridínicos (sistema AB). Isto mostra que assim como na molécula do HFBPPNOL, a molécula de HBPPNOL deve apresentar uma estrutura rígida. Na região entre 7 e 8,5 ppm verifica-se a presença dos hidrogênios dos anéis piridínicos. A ausência dos hidrogênios do grupo ftalimido comprova novamente a hidrólise do mesmo. O espectro registrado na ausência de D₂O apresenta um sinal largo centrado em 3 ppm que é atribuído aos prótons do NH₂.

Tabela 7. Dados do espectro de RMN¹H do composto HBPPNOL

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^a$	Multiplicidade	Integral	n ^o de hidrogênios	Atribuição
2,5-2,7	2,7	Multiplete	46,614	4	Ha, Hc
3,7-4,0		Multiplete	57,381	5	Hb, Hd, Hd' He, He'
7,14	7,10 ^b	Duplo tripleto	24,779	2	Hh
7,30	7,34 ^b	Dubleto	26,305	2	Hf
7,60	7,58 ^b	Duplo tripleto	25,569	2	Hg
8,53	8,53 ^b	Dubleto	21,569	2	Hi

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b – Deslocamentos observados para o BMPA

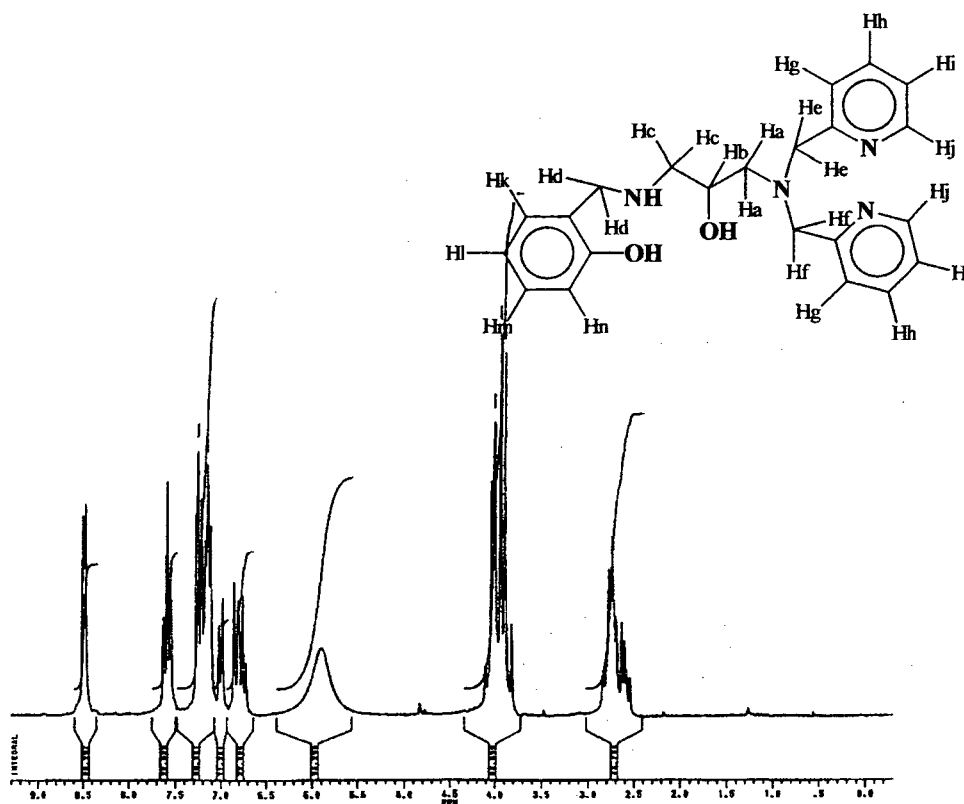
Figura 28. RMN¹H do HBPPNOL em CDCl₃ + D₂O.

Na etapa de síntese do intermediário H₂BBPPNOL, realizou-se uma reação de aminação redutiva similar à descrita para o HBPA. O produto foi caracterizado por espectroscopia de RMN¹H (figura 29). O seu espectro apresenta entre 2,5 e 2,8 ppm a presença de um multiplete atribuído aos hidrogênios das metilenas ligadas ao carbono terciário. Na região entre 3,8 e 4,1 ppm observa-se nitidamente a presença de 6 sinais. Destes, 4 são atribuídos aos hidrogênios das metilenas ligadas aos anéis piridínicos, conforme já discutido anteriormente. Os outros dois sinais devem estar relacionados aos hidrogênios da metilena ligada ao anel fenólico, os quais também devem estar acoplados entre si (sistema AB). O multiplete esperado para o próton do carbono terciário não está visível, provavelmente por encontrar-se encoberto pelo conjunto de seis sinais relatados acima. Contudo o mesmo é confirmado pela integração. Na região entre 6,7 e 8,5 ppm, verifica-se um incremento no número de sinais, atribuídos a presença do anel fenólico. A atribuição desta região do espectro pode ser feita de modo similar a do H₂BPCINOL. No espectro feito sem a presença de D₂O, observa-se um singleto alargado centrado em 5,9 ppm, o qual é atribuído ao hidrogênio ligado ao nitrogênio da amina secundária. Hidrogênios amínicos que se encontram nesta região do espectro são atribuídos a presença de sais de aminas quaternárias.⁶⁰ Isto indica que o nitrogênio da amina secundária deve apresentar fortes interações via ligação de hidrogênio. Provavelmente isto se dá com o hidrogênio do OH fenólico ou com o OH do álcool.

Tabela 8. Dados do espectro de RMN¹H do composto H₂BBPPNOL.

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	n ^o de hidrogênios	Atribuição
2,5-2,8	2,7	Multiplete	44,764	4	Ha, Hc
3,8-4,1	3,5 -4,1 ^b	Multiplete	80,698	7	Hb, Hd, He, Hf
6,7-6,9	6,81 ^b	Multiplete	22,396	2	Hl, Hm
7,0	7,05 ^b	Dublete	11,261	1	Hk
7,1-7,3	7,2 ^b	Multiplete	63,801	6	Hg, Hi, Hn
7,6	7,68 ^b	Triplete	22,025	2	Hh
8,5	8,59 ^b	Dublete	20,297	2	Hj

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b deslocamentos observados no H₂BPCINOL.

Figura 29. RMN¹H do H₂BBPPNOL em CDCl₃

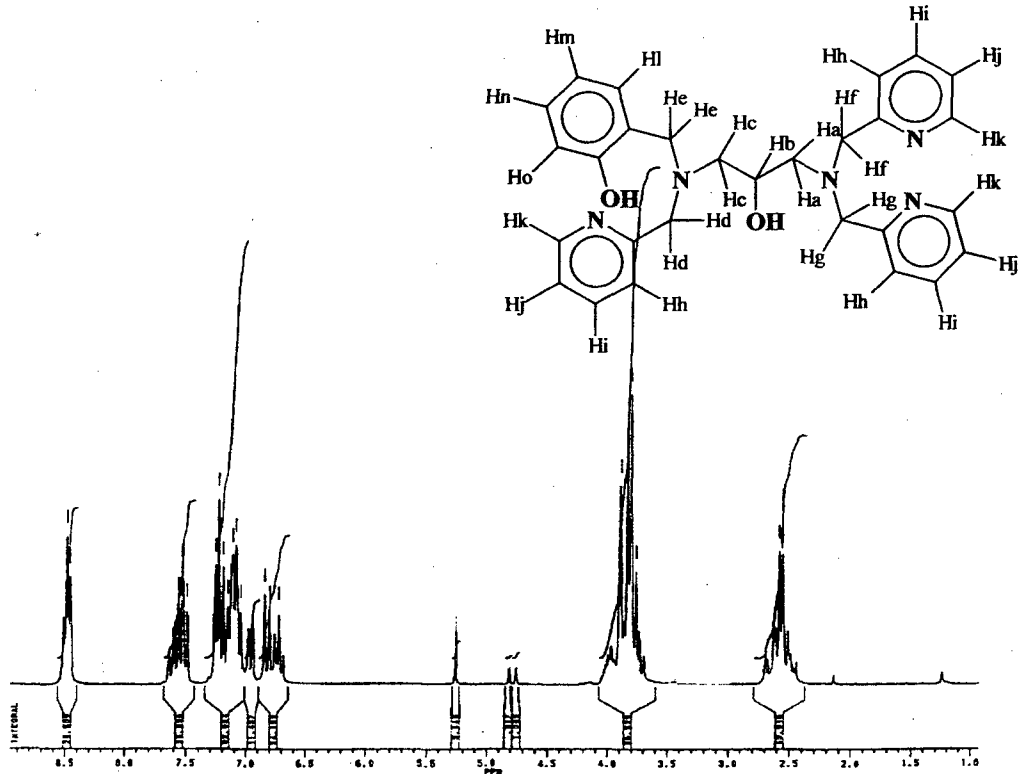
Na última etapa da síntese do H₂BTPPNOL, realiza-se uma reação de substituição nucleofílica (S_N2), onde a amina secundária do H₂BBPPNOL substitui o átomo de cloro do cloreto de picolila. Esta etapa de síntese foi uma modificação do método já existente na literatura.³⁵ No método reacional tradicional,^{2,35} a reação se dá pela neutralização inicial do cloridrato do cloreto de picolila, seguido pela adição da amina. À medida que a reação ocorre, o pH do meio vai tornando-se ácido, inibindo a reação. Devido a isso, de tempos em tempos, é necessário checar o pH da reação e basificá-la. Contudo, ao basificá-la, é necessário que não se ultrapasse o pH 10, pois segundo observações experimentais, isto provoca a degradação do cloreto de picolila. Talvez o que realmente possa acontecer, é a reação de substituição do cloreto por íons hidróxidos gerados no meio, concorrendo deste modo com a reação principal. No método desenvolvido, utiliza-se um sistema tamponado (HPO₄/H₂PO₄), de forma a garantir um pH estável o que evita o repetitivo trabalho de adição da base.

O produto da reação foi caracterizado por RMN¹H. O seu espectro (figura 30) apresenta entre 2,4 e 2,7 ppm o multiplete dos hidrogênios das metilenas ligadas ao carbono terciário. Entre 3,7 e 4,1 ppm verifica-se os hidrogênios das metilenas ligadas aos anéis aromáticos e o hidrogênios do carbono terciário. Entre 6,7 e 8,5 ppm verifica-se vários conjuntos de multipletes, atribuídos aos hidrogênios dos grupos aromáticos, conforme já foi discutido anteriormente.

Tabela 9. Dados do espectro de NMR¹H do composto H₂BTPPNOL

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^a$	Multiplicidade	Integral	n° de hidrogênios	Atribuição
2,4-2,7	2,7	Multiplete	43,916	4	Ha, Hc
3,7-4,1	3,7 – 4,1 ^b	Multiplete	96,529	9	Hb, Hd, He, Hf, Hg
6,7-6,9	6,81 ^b	Multiplete	24,136	2	Hm, Hn
6,95	7,05 ^b	Dublete	11,457	1	Hi
7,0-7,3	7,2 ^b	Multiplete	82,064	7	Hh, Hj, Ho
7,4-7,6	7,68 ^b	Multiplete	30,896	3	Hi
8,5	8,59 ^b	Triplete	29,509	3	Hk

a – Deslocamento calculado utilizando-se a tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 60. b – valor observado para o H₂BPCINOL

Figura 30. Espectro de NMR¹H do ligante H₂BTPPNOL

O ligante H₂BTPPNOL trata-se de um produto há muito tempo procurado em nosso laboratório. O mesmo vem de encontro à evolução dos ligantes polidentados que visam a obtenção de compostos de coordenação que possam mimetizar as propriedades do sítio ativo de metaloenzimas, como por exemplo, as fosfatases ácidas púrpuras.

4.2 SÍNTESES INORGÂNICAS

Com os ligantes H₂BPCINOL, H₂BTPPNOL, H₂BPBPMP, realizou-se um estudo de complexação com sais de ferro e caracterização dos produtos através de diversas técnicas físico-químicas. Com relação ao complexo [Fe^{II}Fe^{III}(BPBPMP)(OAc)₂](ClO₄), serão apresentados somente os dados inéditos, visto que o complexo já foi sintetizado e caracterizado por diversas técnicas por Brito.^{29,30}

4.2.1 Análise de CHNS

O complexo [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (**1**) apresentou dados de análise elementar de CHN (tabela 10) que concordam com a presença de 2 átomos de ferro, 2 moléculas do ligante H₂BPCINOL, 6 moléculas de água e 2 moléculas do contraíon perclorato, apresentando um peso molecular de 1028,23 g.mol⁻¹, estando de acordo com o resultado obtido por difração de raios-X.

Tabela 10. CHN do complexo [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (**1**)

C ₃₂ H ₄₆ N ₄ O ₁₈ Cl ₄ Fe ₂	C%	H%	N%
Encontrado	37,77	4,57	5,50
Calculado	37,38	4,50	5,45

Os dados de análise elementar de CHN para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2) (tabela 11) concordam com uma molécula contendo dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$, um acetato e um perclorato, apresentando um peso molecular de $879,73 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 11. CHN do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2)

$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Fe}_2$	C%	H%	N%
Encontrado	46,48	4,27	6,49
Calculado	46,42	4,24	6,37

A análise elementar de CHNS do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]\text{CH}_3\text{OH.H}_2\text{O}$ (3) (tabela 12) concorda com uma molécula contendo dois átomos de ferro, duas moléculas do ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ e uma molécula de sulfato. Como solvatos de hidratação, a análise revela a presença de uma molécula de metanol e uma de água. O composto apresenta peso molecular de $867,37 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 12. CHNS do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH.H}_2\text{O}$ (3)

$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{SFe}_2$	C%	H%	N%	S%
Encontrado	45,31	3,97	6,3	3,6
Calculado	45,69	4,64	6,46	3,69

O resultado da análise elementar de CHN para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) (tabela 13) concorda com uma molécula que possui dois átomos de ferro, uma molécula do ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, duas moléculas de acetato, duas moléculas de perclorato como contraíon e uma molécula de água e outra de acetonitrila como solvatos de hidratação. O complexo apresenta um peso molecular de $955,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabela 13. CHN do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**)

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Cl}_2\text{Fe}_2$	C%	H%	N%
Encontrado	43,32	4,30	8,86
Calculado	42,74	4,22	8,80

A análise elementar do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (**5**) (tabela 14) revela que o complexo apresenta em sua constituição dois átomos de ferro, uma molécula do ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, uma molécula de acetato, duas moléculas de água e duas moléculas de tetrafenilborato. Como solvatos de hidratação o CHN concorda com a presença de meia molécula de metanol. O complexo apresenta peso molecular de $1328,82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabela 14. CHN do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (**5**)

$\text{C}_{78,5}\text{H}_{78}\text{N}_5\text{O}_{6,5}\text{B}_2\text{Fe}_2$	C%	H%	N%
Encontrado	71,52	5,90	5,30
Calculado	70,95	5,91	5,27

Dados de análise elementar de CHN para o complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**) (tabela 15) concordam com um complexo contendo 4 átomos de ferro, duas moléculas do ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, duas moléculas de acetato, duas unidades oxo e duas moléculas de tetrafenilborato. Os dados ainda concordam com a presença de uma molécula de H_2O e uma de CH_3CN como solventes de cristalização. O complexo possui um peso molecular de $2006,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 15. CHN do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**).

$\text{C}_{110}\text{H}_{107}\text{N}_{11}\text{O}_{10}\text{B}_2\text{Fe}_4$	C%	H%	N%
Encontrado	66,30	5,47	7,75
Calculado	66,46	5,42	7,75

O resultado da análise de CHN do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (**7**) (tabela 16) concorda com uma composição contendo 2 átomos de ferro, uma molécula do ligante, e duas moléculas de sulfato. Baseado neste resultado, o complexo apresenta peso molecular de $781,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 16. CHNS do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (**7**).

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Fe}_2$	C%	H%	N%	S%
Encontrado	43,56	3,90	10,05	8,35
Calculado	43,04	3,74	10,23	8,20

4.2.2 Condutivimetria.

Medidas de condutividade foram realizadas em solução de CH₃CN e os resultados são apresentados na tabela 17.

Tabela 17. Dados da análise condutivimétrica dos complexos sintetizados.

Complexo	Condutividade ($\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	Espécie de eletrólito ^a
(1)	336	2:1
(2)	129	1:1
(3)	16	Não eletrólito
(4)	214	2:1
(5)	200	2:1
(6)	240	2:1
(7)	10	Não eletrólito

a Atribuição conforme referência 65.

Com base nos dados da tabela 17, verifica-se que os complexos (1), (4), (5), e (6) apresentam caráter dicatiônico, enquanto o complexo (2) refere-se a uma espécie monocatiônica e os complexos (3) e (7) são compostos neutros.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) (figura 31) apresentou as bandas características do ligante H₂BPCINOL, principalmente pela presença das bandas C=C e C=N do anel aromático. O mesmo confirma a presença do contraíon perclorato e uma banda fina em 3584 cm⁻¹ acompanhada de outra com um perfil

alargado em 3318 cm^{-1} evidenciam a presença de possíveis moléculas de solvente, com ligação OH, coordenadas e/ou como solvatos de cristalização.

Tabela 18. Principais freqüências observados no espectro de infravermelho do complexo

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) com suas respectivas atribuições.

Freqüência(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3584	ν OH	1448	ν C=C, C=N
3318	ν OH	1268	ν C-O
1608	ν C=C, C=N	1118	ν ClO_4
1574	ν C=C, C=N	1076	ν ClO_4
1484	ν C=C, C=N	754	τ C-H

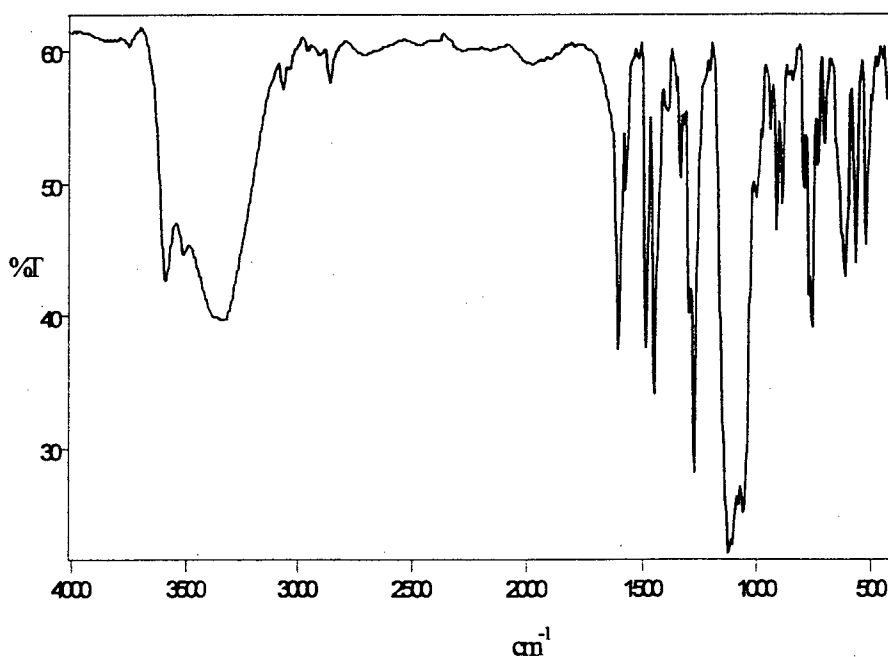


Figura 31. Espectro de infravermelho do complexo

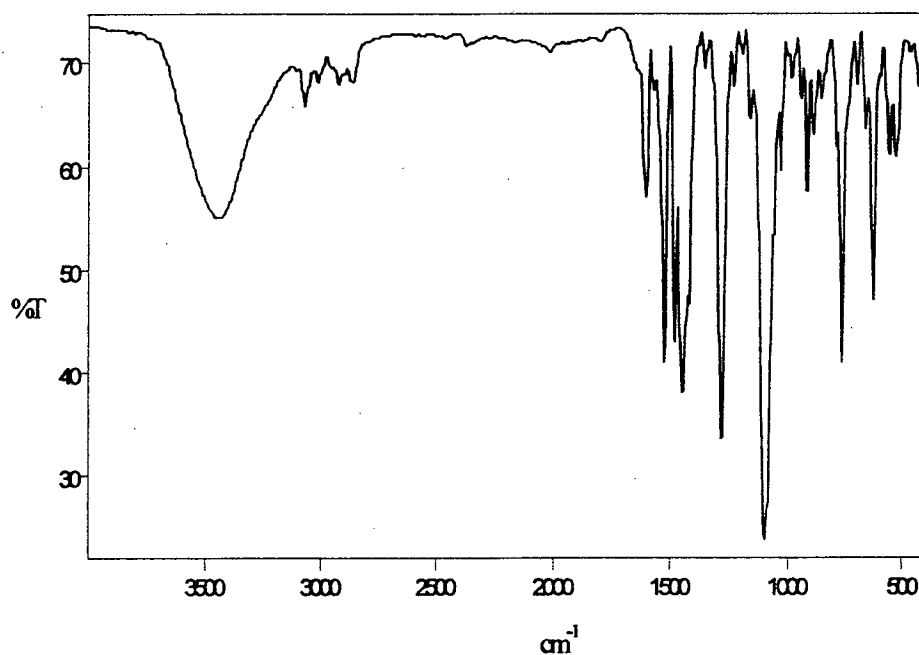
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)

O espectro de infravermelho do $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2) (figura 32) exibe as bandas relativas ao ligante e ao contraíon perclorato. Comparando-se o espectro do complexo (2) com o do complexo (1), verifica-se como diferença a região entre 1400 e 1610 cm^{-1} , principalmente ao que se refere as intensidades das bandas. No complexo (2) as bandas em 1414, 1442, 1476 e 1520 cm^{-1} apresentam praticamente o dobro da intensidade da banda localizada em 1604 cm^{-1} . Já no complexo (1) estas bandas apresentam praticamente a mesma intensidade. O aumento das intensidades das referidas bandas no complexo (2) é atribuído a presença das vibrações do grupo acetato ponte que se sobrepõe a alguns modos vibracionais do esqueleto do anel aromático do ligante. Além disso a presença das bandas em 1520 e 1414 cm^{-1} no espectro de (2) e que estão ausentes no espectro de (1), confirmam a presença do grupo acetato no complexo. A diferença entre as frequências das bandas do grupo acetato ($\Delta_{\text{vas}} - \nu_{\text{s}} = 106 \text{ cm}^{-1}$), está no intervalo observado para grupos acetatos atuando como ligantes na forma de ponte.⁶⁶ Uma banda larga centrada em 3450 cm^{-1} poderia indicar a presença de moléculas de solvatos de cristalização, contudo a análise de CHN não concorda com a presença de solvatos de cristalização que apresentassem vibrações O-H e pudessem ser responsáveis por este tipo de banda no espectro de infravermelho. Portanto, esta banda pode ser proveniente de moléculas de água presentes no KBr.

Tabela 19. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2) com suas respectivas atribuições.

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3450	ν OH	1442	ν C=C, C=N
1604	ν C=C, C=N	1414	ν CH_3COO^-
1570	ν C=C, C=N	1276	ν C-O
1520	CH_3COO^-	1090	ν ClO_4
1476	ν C=C, C=N	764	τ C-H

Figura 32. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (2).

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$ (3) (figura 33) mostra uma banda alargada em 3450 cm^{-1} atribuída a presença de moléculas de solvato de cristalização que apresentem ligações O-H. Na região entre 1450 e 1600 cm^{-1} verifica-se os modos vibracionais do esqueleto do anel aromático do ligante com um perfil de intensidades e frequências semelhantes ao do complexo (1) indicando a ausência de grupos acetato. A presença de um conjunto de 4 bandas intensas entre 980 e 1212 cm^{-1} no espectro de infravermelho de (3) e que estão ausentes nos espectros dos complexos (1) e (2) confirma a presença do grupo sulfato ponte. Isto concorda com a presença do SO_4^{2-} com uma simetria local C_{2v} formando ponte entre os átomos de Fe^{III} .⁶⁶

Tabela 20. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$ (3) com suas respectivas atribuições.

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3450	ν OH	1212	ν SO_4
1600	ν C=C, C=N	1126	ν SO_4
1568	ν C=C, C=N	1076	ν SO_4
1480	ν C=C, C=N	980	ν SO_4
1450	ν C=C, C=N	750	τ C-H
1274	ν C-O		

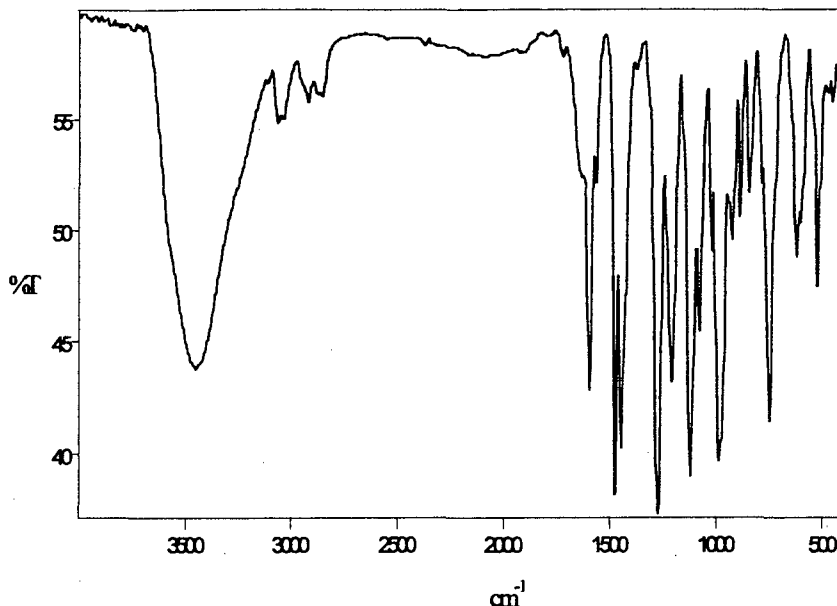


Figura 33. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)].\text{CH}_3\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$ (3).

A análise de infravermelho de $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2.\text{H}_2\text{O}.\text{CH}_3\text{CN}$ (4) (figura 34) apresenta um conjunto de 4 bandas entre 1440 e 1606 cm^{-1} , caracterizando inicialmente o esqueleto carbônico dos anéis aromáticos. Dentre estas bandas, as localizadas em 1546 e 1426 cm^{-1} são as mais intensas, indicando a presença do grupo acetato. A banda em 1546 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação C=O do grupo acetato. Esta mesma banda aparece em 1520 cm^{-1} no complexo (2). A banda em 1440 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico da ligação C=O do acetato e no complexo (2), aparece em 1414 cm^{-1} . No entanto, o $\Delta_{\text{vas} - \text{vs}}$ do complexo (4) é igual ao do complexo (2) (106 cm^{-1}), indicando que o modo de coordenação do acetato em (4) é igual ao encontrado em (2), ou seja, acetato bidentado formando ponte entre os dois centros de ferro. O espectro mostra também a presença do íon perclorato e em 3418 cm^{-1} observa-se uma intensa banda com perfil gaussiano, a qual pode ser atribuída a presença de moléculas de solvente.

Tabela 21. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**) com suas respectivas atribuições.

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3418	ν OH	1440	ν C=C, C=N, CH_3COO^-
1606	ν C=C, C=N	1288	ν C-O
1546	ν CH_3COO^-	1088	ν ClO_4
1480	ν C=C, C=N	768	τ C-H

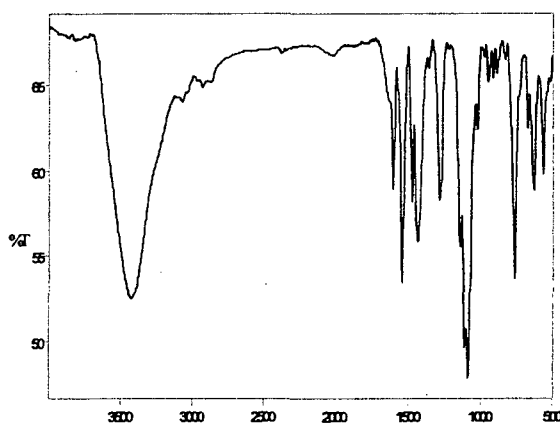


Figura 34. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**4**).

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (**5**) (figura 35) mostra as bandas referentes ao ligante e confirma a presença do contraíon BPh_4 . A banda em 1540 cm^{-1} e a elevada intensidade das bandas localizadas em 1428 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} frente a banda em 1606 cm^{-1} , confirmam a presença do grupo acetato. A banda alargada em 3450 cm^{-1} indica a presença de moléculas de solvente, o que concorda com a composição verificada no CHN.

Tabela 22. Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5) com suas respectivas atribuições.

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3448	ν OH	1444	ν C=C, C=N
1604	ν C=C, C=N	1426	ν CH_3COO^-
1583	ν C=C, C=N	1222	ν C-O
1540	ν CH_3COO^-	762	τ C-H
1480	ν C=C, C=N	728, 706	τ BPh_4

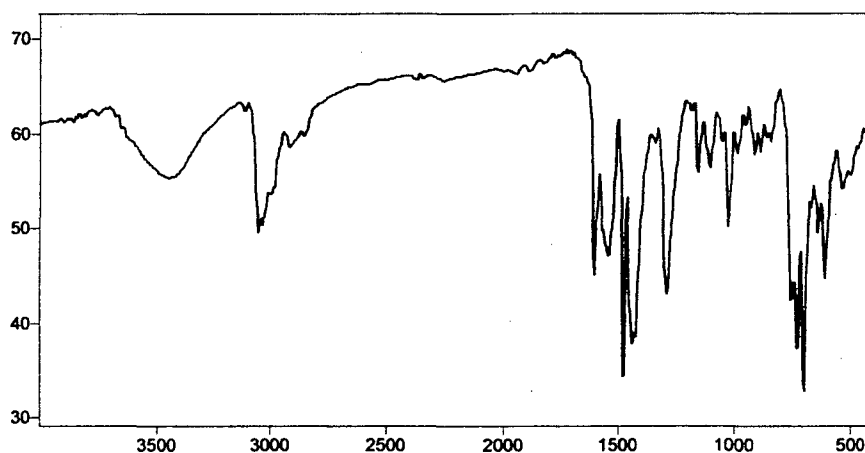


Figura 35. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5 \text{MeOH}$ (5)

O infravermelho do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6) (figura 36), além das bandas relativas ao ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$ já discutidas para o complexo (4), apresenta bandas que podem ser atribuídas a presença do grupo acetato ponte. A relação entre as intensidades do conjunto de bandas localizadas entre 1428 e 1602 cm^{-1} no complexo (6) é bem semelhante a observada no complexo (5) e no (2). Isto indica que a ponte acetato observada no complexo (5) apresenta uma coordenação idêntica ao

dos grupos acetatos observados nos complexos (6) e (2), os quais possuem suas respectivas estruturas moleculares resolvidas por difração de raios-X. No espectro de infravermelho do complexo (6) também foram observadas as bandas relativas ao contraíon tetrafenilborato.

Tabela 23. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo

$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6) com suas respectivas atribuições.

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3450	ν OH	1442	ν C=C, C=N
1602	ν C=C, C=N	1428	ν CH_3COO^-
1574	ν C=C, C=N	1294	ν C-O
1540	ν CH_3COO^-	748	τ BPh_4
1478	ν C=C, C=N,	704	τ BPh_4

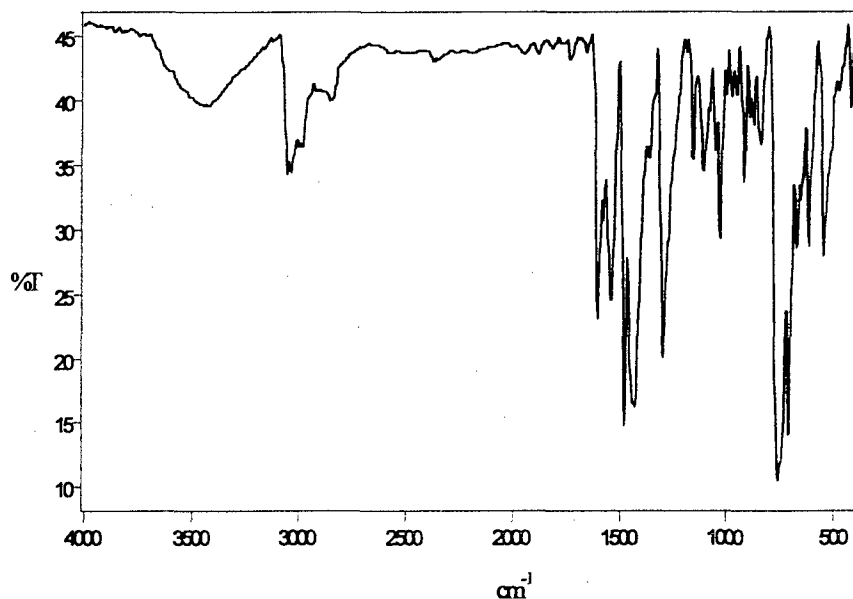


Figura 36. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6)

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7) (figura 37) apresenta as bandas características do ligante, um conjunto de 4 bandas referentes ao grupo SO_4^{2-} ponte, similar àquele observado para o complexo (3), contudo, deslocadas levemente para frequências maiores. Uma banda alargada, centrada em 3384 cm^{-1} pode indicar a presença de moléculas de solvente. Contudo, o mesmo não foi observado na análise de CHN.

Tabela 24. Principais frequências observados no espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7) com suas respectivas atribuições.

FREQUÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	FREQUÊNCIA(cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3384	ν OH	1138	ν SO_4
1608	ν C=C, C=N	1116	ν SO_4
1570	ν C=C, C=N	1024	ν SO_4
1480	ν C=C, C=N	982	ν SO_4
1446	ν C=C, C=N	766	τ C-H
1272	ν C-O		

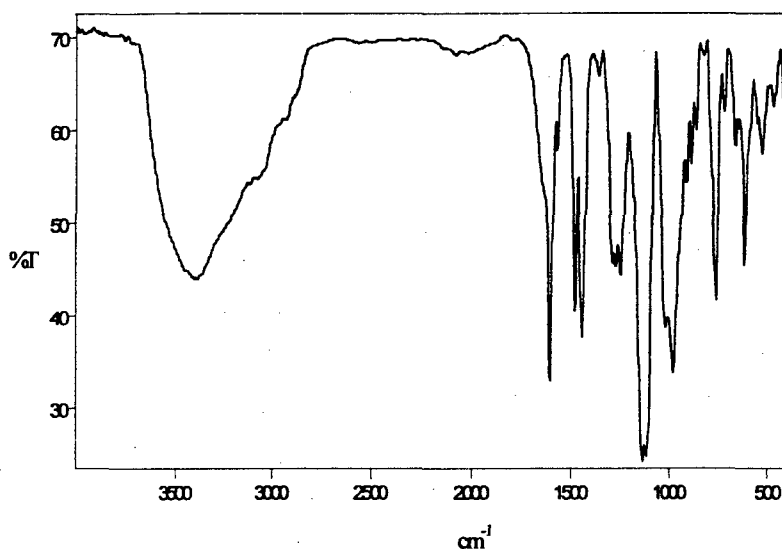


Figura 37. Espectro de infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7).

4.2.3 Cristalografia de Raios-X

O complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), apresenta uma estrutura molecular (figura 38) centrosimétrica, composta por dois átomos de Fe^{III} hexacoordenados, unidos por duas pontes alcoxo, provenientes das duas moléculas do ligante $[\text{BPCINOL}]^{2-}$. Cada um dos ligantes também coordena-se terminalmente a um dos átomos de Fe^{III} através do oxigênio fenólico, do nitrogênio amínico e do nitrogênio piridínico. Este conjunto de átomos ocupa uma posição meridional no ambiente de coordenação do centro metálico. Este tipo de coordenação só foi observado em poucos complexos binucleares de ferro com ligantes semelhantes.^{33, 58} Ligantes contendo aminas terciárias coordenadas, em complexos análogos, geralmente apresentam este conjunto de átomos coordenados facialmente.⁶⁷⁻⁷⁰ O ambiente de coordenação dos átomos de Fe^{III} é completado por uma molécula de H_2O coordenada a cada um dos átomos metálicos. As moléculas de H_2O apresentam uma coordenação *anti* entre si, diferentemente de outros complexos binucleares de ferro, os quais apresentam moléculas de solvente em configuração *syn*.^{71, 72} A configuração *anti* é imposta pela coordenação meridional do ligante.

Os oxigênios fenólicos encontram-se trans aos nitrogênios piridínicos, formando um ângulo de $164,58(9)^\circ$ com estes e ocupando o eixo axial do centro metálico. Em complexos análogos,^{30, 34, 67} os oxigênios fenólicos geralmente apresentam-se trans aos grupos pontes. Mesmo assim, o comprimento de ligação Fe-O_{fenólico} ($1,886(2) \text{ \AA}$) encontra-se na faixa observada para complexos contendo fenolatos em posição trans a outros átomos de oxigênio ($1,850-1,920 \text{ \AA}$).^{34, 67, 73, 74} Formando o plano equatorial dos íons Fe^{III} encontram-se o nitrogênio amínico, os dois oxigênios alcoos que formam as pontes e a molécula de H₂O.

As moléculas de H₂O estão a $2,029(2) \text{ \AA}$ dos átomos metálicos, encontrando-se trans aos oxigênios alcoos das pontes. O nitrogênio amínico também está trans a um dos grupos alcoos ponte, apresentando-se a $2,189(2) \text{ \AA}$ do átomo de Fe^{III}. Já o nitrogênio piridínico encontra-se mais próximo do centro metálico ($2,162(2) \text{ \AA}$) do que o nitrogênio amínico.

Como em outros complexos que apresentam um anel de 5 membros,^{34, 58} no anel formado pelo conjunto de átomos Fe1-N21-C22-C2-N1, o ângulo entre as ligações N21-Fe1-N1 ($77,99(9)^\circ$) difere significativamente de 90° . Como resultado, verifica-se a distorção imposta ao centro metálico, desviando-se deste modo de um octaedro perfeito.

As pontes alcoxó não estão ligadas simetricamente aos dois centros de Fe^{III} (Fe1-O2 = $1,9613(19)$ e Fe2-O2 = $2,0569(19) \text{ \AA}$). A distância média das ligações Fe-O_{alcoxó} ($2,009(19) \text{ \AA}$) está na faixa observada para outros complexos contendo pontes alcoxó e hidroxó ($1,937(6)-2,055(6) \text{ \AA}$).⁷⁵ A ligação assimétrica do O_{alcoxó} com os dois centros metálicos pode ser explicada pelo efeito trans, onde no Fe1, o alcoxó está trans ao N_{amínico} (distância mais curta) e na ligação com o Fe2, o alcoxó está trans ao grupo H₂O (distância menor). O ângulo formado pela ligação Fe1-O2-Fe1#1 é de $101,95(8)^\circ$,

apresentando-se no limite inferior do observado em outros complexos binucleares de Fe^{III} ($101,1 - 110,7^\circ$)^{75, 76}. As pontes alcoxo formam um anel plano com os átomos de Fe^{III} , sendo a soma dos ângulos internos do anel formado igual a 360° . O centro geométrico do dímero coincide com um centro de inversão cristalográfico. A distância entre os átomos de Fe é de $3,122(1) \text{ \AA}$, sendo semelhante a outras encontradas na literatura.^{75, 76}

A estrutura de raios-X de (1) também revelou a presença de quatro moléculas de H_2O como solvatos de cristalização.

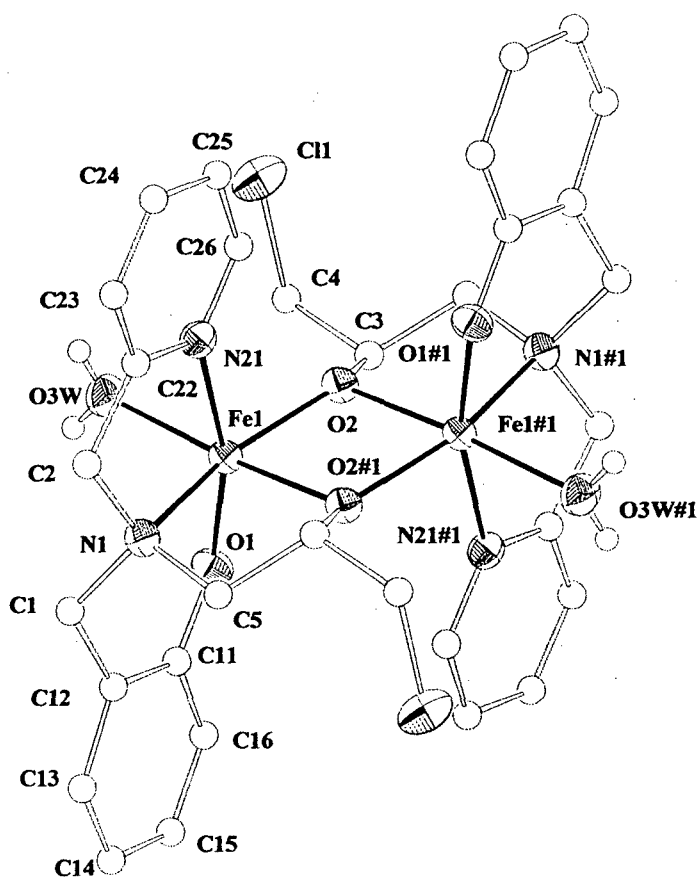


Figura 38. Estrutura de raios-X do cátion complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1)

Tabela 25. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1).

Fórmula empírica	C32 H46 Cl4 Fe2 N4 O18
Peso molecular	1028.23 g.mol ⁻¹
Temperatura	293,5 K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c [nr. 14]
Parâmetros de cela	a = 9,573(2)Å b = 10,989(2)Å β = 101,62(3)° c = 20,462(4)Å
Volume da cela	2108.4(7) Å ³
Z, Densidade calculada	2, 1,620 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	1,020 mm ⁻¹
F(000)	1060
Dimensões do cristal	0,10 X 0,36 X 0,60 mm
Intervalo de θ na coleta	2,66 a 24,98°
Intervalo de hkl na coleta	0 ≤ h ≤ 11; -13 ≤ k ≤ 0; -24 ≤ l ≤ 23
Reflexões coletadas/ únicas	4170/ 3704 [R _{int} = 0,0208]
Reflexões observadas [I > 2σ(I)]	2964
Correção de Absorção	Psi scan
Fatores de transmissão max. e min.	1,0000; 0,8517
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/Matriz completa em F ²
Parâmetros refinados	325
Restrições aplicadas	28
GOF	1,011
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0340, wR ₂ = 0,0882
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0537, wR ₂ = 0,1063
Densidade eletrônica residual máxima e mínima	0,388 a -0,362 e.Å ³

Tabela 26. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação observados no complexo

$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**1**).

Fe-O(1)	1.886(2)	Fe-O(2)#1	2.0569(19)
Fe-O(2)	1.9613(19)	Fe-N(21)	2.162(2)
Fe-O(3W)	2.029(2)	Fe-N(1)	2.189(2)
Fe1...Fe1#1	3.122(1)		
O(1)-Fe-O(2)	100.84(8)	Fe1-O2-Fe(1)#1	101.95(8)
O(1)-Fe-O(3W)	87.29(10)	O(3W)-Fe-N(21)	83.67(10)
O(2)-Fe-O(3W)	103.45(9)	O(2)A-Fe-N(21)	88.54(8)
O(1)-Fe-O(2)#1	100.06(8)	O(1)-Fe-N(1)	90.80(9)
O(2)-Fe-O(2)#1	78.05(8)	O(2)-Fe-N(1)	156.76(8)
O(3W)-Fe-O(2)#1	172.14(9)	O(3W)-Fe-N(1)	97.08(10)
O(1)-Fe-N(21)	164.58(9)	O(2)A-Fe-N(1)	80.16(8)
O(2)-Fe-N(21)	93.42(9)	N(21)-Fe-N(1)	77.99(9)

Operação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: #1 -x+1, -y+2, -z

O complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ (**2**) de forma diferente do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), não apresenta uma estrutura molecular centrosimétrica. Os dois átomos de Fe^{III} são hexacoordenados, estando unidos por duas pontes alcoxo e uma ponte acetato. A ponte acetato coordena-se aos átomos de ferro, substituindo as moléculas de H_2O do complexo (**1**). A coordenação do acetato ponte impõe uma coordenação facial ao ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$, contra a meridional observada em (**1**). Esta mudança de conformação faz com que no complexo (**2**), os oxigênios fenólicos estejam coordenados em posições trans aos alcoxos ponte, o que é comumente observado

em complexos análogos. As distâncias de ligações Fe-O_{fenólico} são: Fe1-O1 = 1,885(3) e Fe2-O2 = 1,859(3) Å, muito semelhantes às observadas no complexo (1).

Em conjunto com o O_{fenólico}, tem-se o N_{amínico} e os O_{alcoxo} formando o plano equatorial. O N_{amínico} está em média a 2,174(3) Å dos átomos de Fe^{III}.

Formando o eixo axial tem-se os N_{piridínicos} trans aos oxigênios do grupo acetato. A distância média dos N_{piridínicos} para os átomos de Fe^{III} é de 2,166(4) Å. Assim como em (1), eles apresentam distâncias de ligações levemente mais curtas que as dos N_{amínicos}. O anel de 5 membros formado com o N_{amínico} e com o centro metálico justifica a distorção frente ao ângulo de 90° esperado para complexos octaédricos perfeitos.

Os oxigênios do acetato ponte estão em média a 2,025(3) Å dos átomos de Fe^{III}, estando com valores semelhantes aos observados em outros complexos que também apresentam o grupo carboxilato ponte.^{34, 58} O grupo acetato impõe a perda do centro de simetria do complexo (2) quando comparado com (1).

As pontes alcoxo presentes em (2) estão coordenadas assimetricamente, como observado no complexo (1) (Fe1-O4 = 1,924(3) ; Fe2-O4 = 2,079(3); Fe2-O3 = 1,959(3); Fe1-O3 2,071(3) Å), sendo que as distâncias de ligação entre as duas pontes alcoxo também diferem entre si. Contudo a distância média (2,008(3) Å) é muito semelhante a observada em (1) (2,009(19) Å). O quadrilátero formado entre os átomos de Fe^{III} e as pontes alcoxo não formam uma unidade perfeitamente plana (356°). Isto pode ser atribuído a coordenação do grupo acetato, o qual força os átomos de Fe^{III} para baixo do plano. Isto também acaba resultando numa distância Fe^{III}-Fe (3,041(1) Å) menor do que a observada em (1) (3,122 Å). A média dos ângulos formados entre os átomos de Fe^{III} e as pontes alcoxo são de 98,3° e representam os menores ângulos já observados para complexos do tipo bis(μ-alcoxo) que se tem relatado na literatura.^{75, 76} De forma análoga, a distância

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}$ é uma das menores que se tem na literatura para complexos de Fe^{III} com ponte alcoxo e/ou hidroxó.^{75, 76}

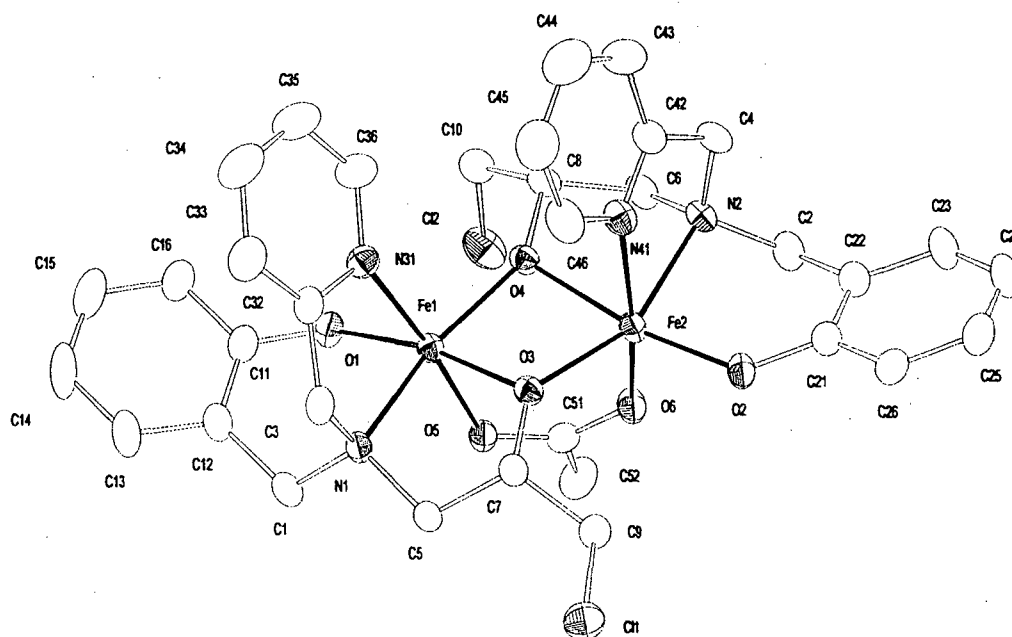


Figura 39. Estrutura de raios-X do cátion complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)

Tabela 27. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2).

Fórmula empírica	C34 H37 Cl3 Fe2 N4 O10
Peso molecular	879,73 g.mol ⁻¹
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c [nr. 14]

Continuação da tabela 27

Parâmetros de cela	a = 12,284(3)Å b = 13,642(3)Å β = 99,90(3)° c = 23,040(5)Å
Volume da cela	3805,5(15) Å ³
Z, Densidade calculada	4, 1,536 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	1,034 mm ⁻¹
F(000)	1080
Dimensões do cristal	0,16 X 0,26 X 0,50 mm
Intervalo de θ na coleta	2,25 a 24,97°
Intervalo de hkl medidos	-14 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 16; -26 ≤ l ≤ 27
Reflexões coletadas/ únicas	7019/ 6683[R _{int} = 0,0269]
Reflexões observadas [I > 2σ(I)]	4742
Correção de absorção	Psi scan
Parâmetros refinados	479
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/ Matriz completa em F ²
Restrições aplicadas	0
GOF	1,107
Índices finais [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0438, wR ₂ = 0,1018
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0890, wR ₂ = 0,1294
Densidade eletrônica residual máxima e mínima	1,044 e -0,588 e.Å ⁻³

Tabela 28. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação presentes no complexo



Fe(1)-O(1)	1.885(3)	Fe(2)-O(2)	1.859(3)
Fe(1)-O(4)	1.925(3)	Fe(2)-O(3)	1.959(3)
Fe(1)-O(5)	2.017(3)	Fe(2)-O(6)	2.034(3)
Fe(1)-O(3)	2.071(3)	Fe(2)-O(4)	2.079(3)
Fe(1)-N(31)	2.155(4)	Fe(2)-N(2)	2.178(3)
Fe(1)-N(1)	2.171(3)	Fe(2)-N(41)	2.178(4)
Fe1-Fe2	3.041(1)		
Fe1-O3-Fe2	97.93(12)	O(2)-Fe(2)-O(3)	111.96(13)
Fe1-O4-Fe2	98.74(12)	O(2)-Fe(2)-O(6)	95.36(14)
O(1)-Fe(1)-O(4)	111.28(13)	O(3)-Fe(2)-O(6)	93.61(12)
O(1)-Fe(1)-O(5)	90.25(13)	O(2)-Fe(2)-O(4)	169.28(12)
O(4)-Fe(1)-O(5)	91.85(12)	O(3)-Fe(2)-O(4)	78.63(11)
O(1)-Fe(1)-O(3)	168.97(12)	O(6)-Fe(2)-O(4)	85.36(12)
O(4)-Fe(1)-O(3)	79.60(11)	O(2)-Fe(2)-N(2)	90.78(14)
O(5)-Fe(1)-O(3)	87.54(12)	O(3)-Fe(2)-N(2)	155.64(13)
O(1)-Fe(1)-N(31)	86.83(14)	O(6)-Fe(2)-N(2)	92.78(13)
O(4)-Fe(1)-N(31)	93.74(13)	O(4)-Fe(2)-N(2)	78.50(12)
O(5)-Fe(1)-N(31)	174.33(13)	O(2)-Fe(2)-N(41)	95.93(15)
O(3)-Fe(1)-N(31)	94.41(13)	O(3)-Fe(2)-N(41)	90.30(13)
O(1)-Fe(1)-N(1)	92.47(13)	O(6)-Fe(2)-N(41)	165.69(14)
O(4)-Fe(1)-N(1)	154.75(13)	O(4)-Fe(2)-N(41)	81.92(13)
O(5)-Fe(1)-N(1)	96.66(13)	N(2)-Fe(2)-N(41)	78.31(14)
O(3)-Fe(1)-N(1)	77.08(12)	O(5)-C(51)-O(6)	124.1(4)
N(31)-Fe(1)-N(1)	78.63(14)		

O complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3) possui uma unidade binuclear de Fe^{III} , onde os átomos metálicos encontram-se hexacoordenados com uma geometria octaédrica distorcida. Os dois átomos de Fe^{III} estão unidos por duas pontes alcoxó e uma ponte

sulfato. Assim como em (2), o $N_{\text{amínico}}$, o $N_{\text{piridínico}}$ e o $O_{\text{fenólico}}$ formam uma coordenação facial. Formando o plano equatorial tem-se o $O_{\text{fenólico}}$ trans a um O_{alcoxo} ponte e o $N_{\text{amínico}}$ trans ao outro O_{alcoxo} ponte. No eixo axial está coordenado o $N_{\text{piridínico}}$ trans ao O do grupo sulfato. De modo claro, verifica-se que (3) apresenta praticamente o mesmo ambiente de coordenação de (2), sendo que a única diferença é que (3) apresenta o grupo sulfato formando a terceira ponte, enquanto que em (2), a terceira ponte é formada pelo grupo acetato.

As distâncias de ligações em (3) praticamente não variam em relação a (2). O comprimento médio das ligações em (3) é 2,041(4) Å enquanto que em (2) a média é de 2,042(4) Å. As distâncias de ligações Fe- O_{alcoxo} em (3) (Fe1-O2 = 1,940(3); Fe1-O1 = 2,077(3); Fe2-O1 = 1,957(3) e Fe2-O2 = 2,084(3) Å) são levemente mais longas que as observadas em (2) (Fe1-O4 = 1,925(3); Fe1-O3 = 2,071(3); Fe2-O3 = 1,959(3); Fe2-O4 2,079(3) Å). O anel de 4 membros formado entre os átomos de Fe e os O_{alcoxo} não formam uma unidade perfeitamente plana (354,7°) sendo portanto similar ao que foi observado em (2). Por isso, pode-se inferir que o desvio de um plano perfeito seja provocado pela coordenação da ponte sulfato. Os oxigênios da ponte sulfato apresentam distâncias de ligações com os átomos de Fe^{III} (Fe1-O3 = 2,012(3); Fe2-O4 = 2,002(4)) levemente mais curtas que as observadas para os oxigênios do grupo acetato em (2) (Fe1-O5 = 2,017(3); Fe2-O6 = 2,034(3)). Entre os complexos $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{SO}_4)_2]^{-73}$ e o $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]^+ 34$ a relação inversa foi observada. Nestes mesmos complexos verificou-se o aumento da distância Fe^{III}-Fe em aproximadamente 0,1 Å quando se trocou as pontes acetato por sulfato. Contudo, este efeito não foi observado no complexo (3) (Fe^{III}-Fe = 3,056(1) Å) em relação a (2) (aumento da distância Fe^{III}-Fe \cong 0,01 Å). De modo análogo, a ponte sulfato não alterou significativamente os ângulos das ligações Fe-O-Fe

(98,53 e 98,8 °) em (3) quando comparado com (2) (97,9 e 98,7 °). Comprova-se assim a rigidez do anel de quatro membros formado. O complexo (3) também é um dos raros exemplos de compostos binucleares de Fe^{III} que apresentam ângulos de ligações Fe-OR-Fe menor do que 100 °. O menor ângulo da ligação Fe-O(R)-Fe em conjunto com a menor distância Fe \cdots Fe observada para os complexos (2) e (3) frente ao complexo (1), provavelmente é resultado da coordenação da terceira ponte (acetato ou sulfato).

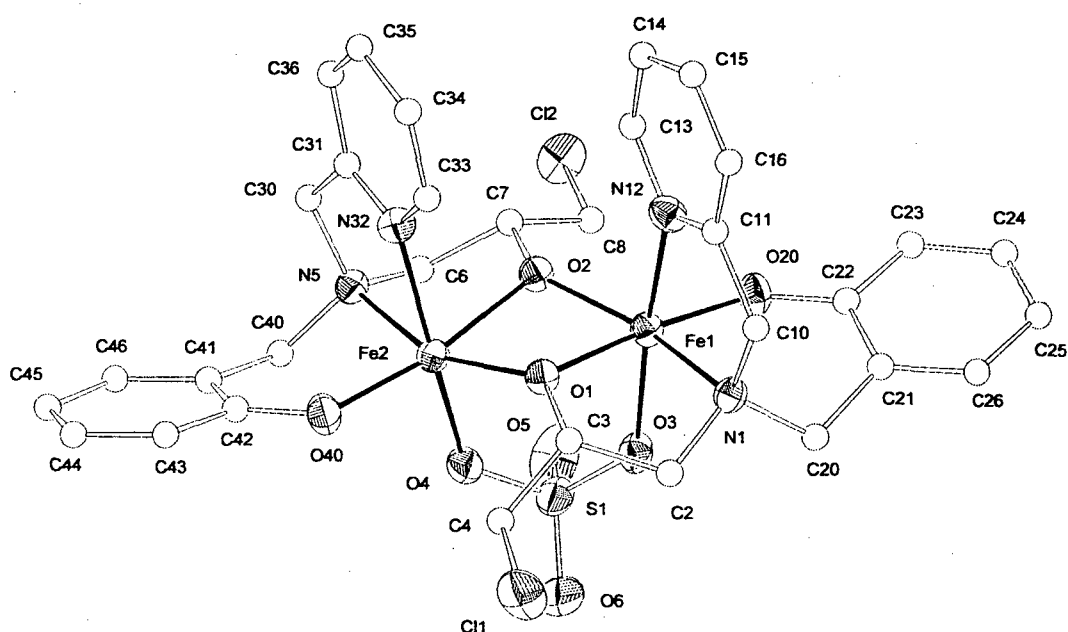


Figura 40. Estrutura de raios-X do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3)

Tabela 29. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3).

Fórmula empírica	C33 H40 Cl2 Fe2 N4 O10 S
Peso molecular	867,35 g.mol ⁻¹
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	ortorrômbico, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Parâmetros de cela	a = 13,115(3)Å b = 14,647(3)Å c = 18,936(4)Å
Volume	3637,5(14) Å ³
Z, Densidade calculada	4, 1,584 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	1,064mm ⁻¹
F(000)	1792
Dimensões do cristal	0,47 X 0,30 X 0,23 mm
Intervalo de θ na coleta	2,35 a 28,00°
Intervalo de hkl na coleta	0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 19; 0 ≤ l ≤ 25
Reflexões coletadas/ únicas	4865/4865 [R _{int} = 0,0000]
Correção de absorção	Psi scan
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,94383 e 0,84533
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/Matriz completa em F ²
Parâmetros refinados	481
Restrições aplicadas	0
GOF	1,024
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0409, wR ₂ = 0,0986
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0887, wR ₂ = 0,1077
Picos máx. e mín.	0,507 e -0,585 e.Å ³
Parâmetros da estrutura absoluta	0,00
Densidade eletrônica residual máxima e mínima	0,507 e -0,585 Å ³

Tabela 30. Principais comprimentos (Å) e ângulos(°) de ligações observados no complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3)

Fe(1)-O(20)	1.878(3)	Fe(2)-O(40)	1.878(4)
Fe(1)-O(2)	1.940(3)	Fe(2)-O(1)	1.957(3)
Fe(1)-O(3)	2.012(3)	Fe(2)-O(4)	2.002(4)
Fe(1)-O(1)	2.077(3)	Fe(2)-O(2)	2.084(3)
Fe(1)-N(12)	2.149(4)	Fe(2)-N(32)	2.169(4)
Fe(1)-N(1)	2.181(4)	Fe(2)-N(5)	2.182(4)
Fe(1)···Fe(2)	3.0563(11)		
O(20)-Fe(1)-O(2)	110.16(14)	O(40)-Fe(2)-O(1)	111.86(14)
O(20)-Fe(1)-O(3)	92.37(15)	O(40)-Fe(2)-O(4)	93.15(16)
O(2)-Fe(1)-O(3)	95.17(14)	O(1)-Fe(2)-O(4)	92.82(14)
O(20)-Fe(1)-O(1)	170.69(14)	O(40)-Fe(2)-O(2)	168.77(14)
O(2)-Fe(1)-O(1)	79.04(13)	O(1)-Fe(2)-O(2)	78.47(12)
O(3)-Fe(1)-O(1)	88.06(14)	O(4)-Fe(2)-O(2)	90.61(14)
O(20)-Fe(1)-N(12)	90.72(17)	O(40)-Fe(2)-N(32)	91.01(17)
O(2)-Fe(1)-N(12)	93.65(15)	O(1)-Fe(2)-N(32)	92.61(14)
O(3)-Fe(1)-N(12)	169.02(15)	O(4)-Fe(2)-N(32)	171.41(15)
O(1)-Fe(1)-N(12)	87.20(14)	O(2)-Fe(2)-N(32)	83.95(15)
O(20)-Fe(1)-N(1)	92.09(15)	O(40)-Fe(2)-N(5)	91.05(15)
O(2)-Fe(1)-N(1)	156.52(15)	O(1)-Fe(2)-N(5)	155.99(14)
O(3)-Fe(1)-N(1)	91.14(14)	O(4)-Fe(2)-N(5)	92.98(14)
O(1)-Fe(1)-N(1)	78.60(14)	O(2)-Fe(2)-N(5)	78.19(14)
N(12)-Fe(1)-N(1)	78.21(15)	N(32)-Fe(2)-N(5)	79.42(14)
Fe(1)-O(2)-Fe(2)	98.78(14)	O(3)-S(1)-O(4)	107.5(3)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	98.44(13)		

A unidade assimétrica da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2](\text{BPh}_4)_2$ (**6**) é formada por dois íons Fe^{III} coordenados pela espécie desprotonada $[\text{BTPPNOL}]^{2-}$ do ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, sendo que os dois átomos de Fe^{III} interagem entre si através de uma ponte alcoxo provida pelo ligante. A esta unidade binuclear, liga-se uma segunda unidade binuclear, dando origem a um tetrâmero, em um arranjo conhecido como dímero de dímero⁵² ou bicamada.⁷⁷ O contato interdímero se dá através de duas pontes oxo e duas pontes acetato. Cada átomo de Fe^{III} é hexacoordenado, apresentando uma geometria octaédrica bastante distorcida. Os braços do ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$ apresentam uma coordenação facial sobre os átomos metálicos.

O comprimento médio das ligações $\text{Fe}-\text{O}_{\text{alcoxo}}$ (2,043(4) Å) e o ângulo $\text{Fe}-\text{O}(\text{R})-\text{Fe}$ (129,2(2) °) estão na faixa observada em outros complexos tetranucleares como o $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{L}_2(\mu-\text{O})_2(\text{CO}_3)_2]^{6-*}$ ($\text{Fe}-\text{O}_{\text{alcoxo}} = 2,053(4)$ Å; $\text{Fe}-\text{O}(\text{R})-\text{Fe} = 132,3^\circ$)⁵³ e o $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu-\text{O})_2(\mu\text{-TPPNOL})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ ($\text{Fe}-\text{O}_{\text{alcoxo}} = 2,018$ Å; $\text{Fe}-\text{O}(\text{R})-\text{Fe} = 131,65^\circ$)⁷⁸ os quais também apresentam a unidade 1,3-diamino-2-hidroxo-propano. Os comprimentos das ligação formadas entre os átomos de $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}$ (1,802(4) Å) são semelhantes aos encontrados no $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{L}_2(\mu-\text{O})_2(\text{CO}_3)_2]^{6-}$ ($\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}} = 1,828(4)$ Å)⁵³ e no $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu-\text{O})_2(\mu\text{-TPPNOL})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ ($\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}} = 1,791$ Å).⁷⁸ Já a média dos ângulos $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ (122,4 °) em (**6**) é menor do que os observados nos tetrâmeros acima citados, 136,4(3) e 126,05 ° respectivamente.

As distâncias de ligações $\text{Fe}-\text{N}_{\text{amínico}}$ (média = 2,272 Å) são maiores do que as ligações $\text{Fe}-\text{N}_{\text{piridínicos}}$ (média = 2,178 Å). Isto se deve basicamente ao fato dos $\text{N}_{\text{amínico}}$ s

* $\text{H}_5\text{L} = \text{Ácido (1,3-diamino-2-hidroxiopropano)tetraacético}$

estarem trans aos grupos oxo, os quais exercem forte efeito trans. No complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-TPPNOL})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ o comprimento de ligação Fe-N amínico é 2,239(5) Å. Em complexos binucleares análogos, as ligações Fe-N_{amínicos} apresentam distâncias de ligações entre 2,18 e 2,20 Å,⁵⁸ visto que não estão trans a grupos oxo. O comprimento de ligações Fe-O_{fenólico} está na faixa observada em complexos binucleares.⁶⁷

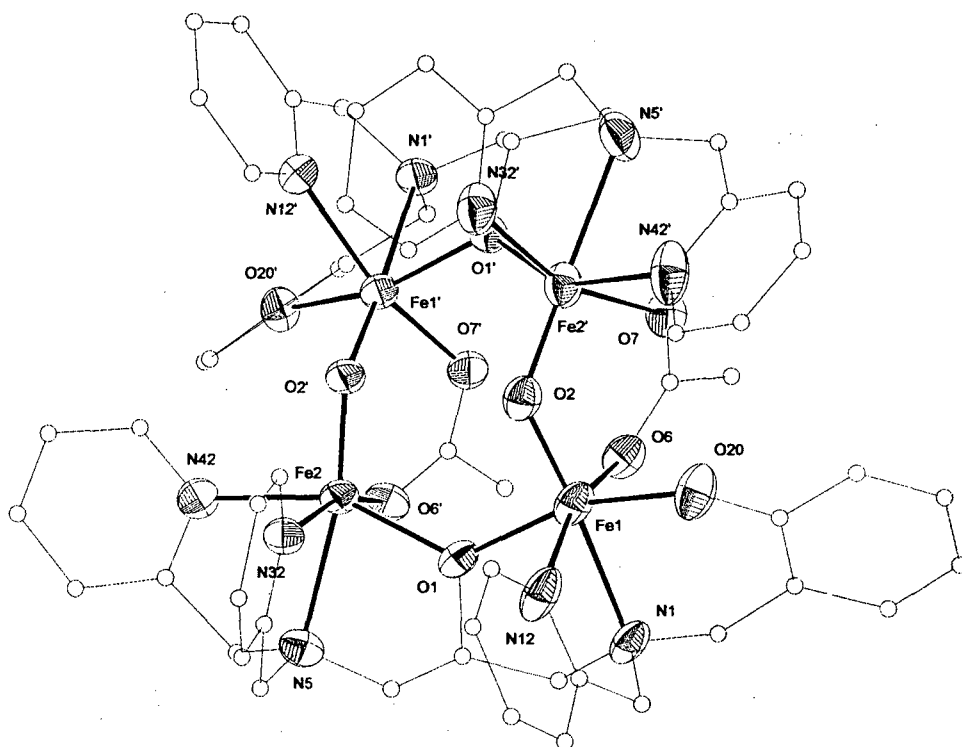
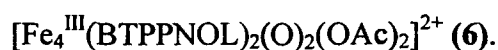


Figura 41. Estrutura de raios-X do cátion complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6).

Tabela 31. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6).

Fórmula empírica	C111 H113 B2 Fe4 N11 O12
Peso molecular	2038,14 g.mol ⁻¹
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	triclínico, P $\bar{1}$ (n° 2)
Parâmetros de cela	a = 13,071(4)Å α = 80,66(2)° b = 15,753(3)Å β = 80,54(3)° c = 27,919(7) Å γ = 71,09(2)°
Volume	5328(2) Å ³
Z, Densidade calculada	2, 1,270 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	0,598 mm ⁻¹
F(000)	2132
Dimensões do cristal	0,50 X 0,40 X 0,33 mm
Intervalo de θ na coleta	2,36 a 22,65°
Intervalo de hkl na coleta	0 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 17; -28 ≤ l ≤ 29
Reflexões coletadas/ únicas	13691/12997 [R _{int} = 0,0381]
Correção de absorção	Psi scan
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,94518 e 0,87095
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/Matriz completa em F ²
Parâmetros refinados	1290
Restrições aplicadas	70
GOF	1,062
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0599, wR ₂ = 0,1758
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,1316, wR ₂ = 0,1961
Densidades eletrônicas residuais máximas e mínimas	0,619 e -0,459 e.Å ³

Tabela 32. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo



Fe(1')-O(2')	1.819(4)	Fe(2)-O(2')	1.776(4)
Fe(1')-O(20')	1.947(4)	Fe(2)-O(1)	2.018(4)
Fe(1')-O(7')	2.043(4)	Fe(2)-O(6')	2.048(4)
Fe(1')-O(1')	2.043(4)	Fe(2)-N(32)	2.139(5)
Fe(1')-N(12')	2.185(6)	Fe(2)-N(42)	2.195(5)
Fe(1')-N(1')	2.259(5)	Fe(2)-N(5)	2.269(5)
Fe(1)-O(2)	1.815(4)	Fe(2')-O(2)	1.797(4)
Fe(1)-O(20)	1.944(5)	Fe(2')-O(7)	2.024(5)
Fe(1)-O(6)	2.053(4)	Fe(2')-O(1')	2.024(4)
Fe(1)-O(1)	2.061(4)	Fe(2')-N(32')	2.156(6)
Fe(1)-N(12)	2.188(5)	Fe(2')-N(42')	2.206(6)
Fe(1)-N(1)	2.268(5)	Fe(2')-N(5')	2.295(6)
Fe(1)···Fe(2)	3.693(2)	Fe(2)···Fe(1')	3.146(1)
Fe(1)···Fe(1')	4.795(2)	Fe(2)···Fe(2')	4.773(2)
Fe(1)···Fe(2')	3.168(2)	Fe(1)···Fe(2')	3.674(2)
O(2')-Fe(1')-O(20')	99.87(17)	O(2')-Fe(2)-O(1)	110.22(17)
O(2')-Fe(1')-O(7')	99.53(17)	O(2')-Fe(2)-O(6')	102.21(17)
O(20')-Fe(1')-O(7')	91.70(18)	O(1)-Fe(2)-O(6')	88.03(17)
O(2')-Fe(1')-O(1')	98.57(17)	O(2')-Fe(2)-N(32)	95.80(19)
O(20')-Fe(1')-O(1')	160.85(16)	O(1)-Fe(2)-N(32)	87.27(17)
O(7')-Fe(1')-O(1')	90.29(17)	O(6')-Fe(2)-N(32)	161.92(18)
O(2')-Fe(1')-N(12')	98.6(2)	O(2')-Fe(2)-N(42)	96.83(19)
O(20')-Fe(1')-N(12')	85.6(2)	O(1)-Fe(2)-N(42)	152.70(19)
O(7')-Fe(1')-N(12')	161.8(2)	O(6')-Fe(2)-N(42)	89.83(18)
O(1')-Fe(1')-N(12')	86.59(19)	N(32)-Fe(2)-N(42)	86.40(19)
O(2')-Fe(1')-N(1')	175.2(2)	O(2')-Fe(2)-N(5)	167.79(19)
O(20')-Fe(1')-N(1')	81.18(19)	O(1)-Fe(2)-N(5)	79.12(18)
O(7')-Fe(1')-N(1')	85.09(19)	O(6')-Fe(2)-N(5)	85.58(18)
O(1')-Fe(1')-N(1')	80.02(19)	N(32)-Fe(2)-N(5)	76.39(19)

Continuação da tabela 32

N(12')-Fe(1')-N(1')	76.8(2)	N(42)-Fe(2)-N(5)	73.6(2)
O(2)-Fe(1)-O(20)	99.2(2)	O(2)-Fe(2')-O(7)	102.47(19)
O(2)-Fe(1)-O(6)	99.89(18)	O(2)-Fe(2')-O(1')	110.79(17)
O(20)-Fe(1)-O(6)	90.80(19)	O(7)-Fe(2')-O(1')	89.01(18)
O(2)-Fe(1)-O(1)	98.10(17)	O(2)-Fe(2')-N(32')	96.5(2)
O(20)-Fe(1)-O(1)	161.84(19)	O(7)-Fe(2')-N(32')	160.4(2)
O(6)-Fe(1)-O(1)	91.68(17)	O(1')-Fe(2')-N(32')	88.8(2)
O(2)-Fe(1)-N(12)	98.3(2)	O(2)-Fe(2')-N(42')	96.5(3)
O(20)-Fe(1)-N(12)	86.0(2)	O(7)-Fe(2')-N(42')	87.7(2)
O(6)-Fe(1)-N(12)	161.8(2)	O(1')-Fe(2')-N(42')	152.6(3)
O(1)-Fe(1)-N(12)	86.1(2)	N(32')-Fe(2')-N(42')	85.3(2)
O(2)-Fe(1)-N(1)	174.90(19)	O(2)-Fe(2')-N(5')	168.1(2)
O(20)-Fe(1)-N(1)	82.6(2)	O(7)-Fe(2')-N(5')	84.5(2)
O(6)-Fe(1)-N(1)	84.84(18)	O(1')-Fe(2')-N(5')	78.7(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	79.72(18)	N(32')-Fe(2')-N(5')	76.0(2)
N(12)-Fe(1)-N(1)	77.0(2)	N(42')-Fe(2')-N(5')	74.0(3)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	129.7(2)	Fe(2')-O(2)-Fe(1)	122.6(2)
Fe(2')-O(1')-Fe(1')	129.2(2)	Fe(2)-O(2')-Fe(1')	122.2(2)

O complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)$ (**8**) apresenta uma estrutura binuclear não simétrica com os dois átomos de ferro hexacoordenados presentes em dois estados de oxidação ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$). Os centros metálicos são unidos por uma ponte fenóxido oriunda do ligante não simétrico H_2BPBMP e duas pontes carboxilato provenientes de dois grupos acetato. Completando o ambiente de coordenação do Fe1 tem-se um $\text{N}_{\text{piridínico}}$, um $\text{N}_{\text{aminico}}$ e o $\text{O}_{\text{fenólico}}$ terminal. Coordenados ao Fe2 tem-se dois $\text{N}_{\text{piridínico}}$ e um $\text{N}_{\text{aminico}}$. Os braços do ligante ocupam uma coordenação facial sobre os átomos de ferro.

O $O_{\text{fenólico}}$ ponte está coordenado assimetricamente aos dois centros metálicos, com distâncias de ligações ($Fe1-O1 = 2,005(3)$ e $Fe2-O1 = 2,102(3)$ Å) levemente maiores do que as observadas em outros complexos de valência mista $\{[Fe^{II}Fe^{III}(L1)(mpdp)]^+\}^{79}$ * $Fe2-O1 = 1,949$; $Fe1-O1 = 2,073$ Å e $[Fe^{II}Fe^{III}(BPMP)(Opr)_2]^{2+}$ ⁶⁸ $Fe3-O1 = 1,943(2)$; $Fe2-O1 = 2,090(2)$ Å}. Ocupando uma posição trans ao $O_{\text{fenólico}}$ ponte, tem-se coordenado ao Fe1 o $O_{\text{fenólico}}$ terminal, estando a $1,902$ Å do centro metálico. Esta distância é maior do que a observada no complexo $[Fe_2(BBPMP)(OAc)_2]^+$ (média $Fe-O_{\text{fenólico}} = 1,855$ Å)³⁴ sendo praticamente equivalente à verificada no $[Fe^{II}Fe^{III}(L1)(mpdp)]^+$ ($1,936$ Å).⁷⁹ No Fe2 tem-se um $N_{\text{piridínico}}$ trans ao $O_{\text{fenólico}}$ ponte. O $N_{\text{piridínico}}$ está a $2,143$ Å do centro de Fe2. Esta distância é bastante similar as observadas nos complexos $[Fe^{II}Fe^{III}(L1)(mpdp)]^+$ ($2,118$ Å)⁷⁹ e $[Fe_2(BBPMP)(OAc)_2]^+$ ($2,141$ Å).³⁴ Coordenado ao átomo de Fe2 tem-se ainda um segundo $N_{\text{piridínico}}$ ($2,217(3)$ Å) com comprimento de ligação idêntico ao $N_{\text{amínico}}$ ($2,219(3)$ Å). O $N_{\text{piridínico}}$ coordenado ao Fe1 está trans ao O51 do grupo acetato ponte e apresenta comprimento de ligação ($2,192$ Å) levemente menor que o seu equivalente coordenado ao Fe2. O $N_{\text{amínico}}$ ligado ao Fe1 possui praticamente o mesmo comprimento de ligação observado na ligação $N2-Fe2$. Os oxigênios dos grupos acetatos estão coordenados com distâncias de ligações diferentes aos átomos de Fe1 e Fe2 ($Fe1-O51 = 2,022(3)$; $Fe1-O61 = 1,963(3)$; $Fe2-O62 = 2,127(3)$; $Fe2-O52 = 2,033(3)$ Å). As médias de ligações em torno dos centros metálicos são idênticas às observadas no análogo sintético

-
- L1 = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol.
 - mpdp = 1,3-benzenodipropionato

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{mpdp})]^+$ (2,137 e 2,049 Å)⁷⁹ sendo superior às médias observadas no complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (2,028 e 2,027 Å).³⁴ A distância $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (3,5041 Å) em **(8)** é mais longa do que a observada nos análogos $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMP})(\text{OPr})_2]^{2+}$ (3,365 Å)⁷² e $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{mpdp})]^+$ (3,417 Å),⁷⁹ bem como o ângulo Fe-O-Fe : 117,14° para **(8)**, 113,1 no $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMP})(\text{OPr})_2]^{2+}$ e 116,4 no $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{mpdp})]^+$. Contudo, estes parâmetros são similares aos observados para o análogo simétrico $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]^{2+}$ ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} = 3,528$ Å e $\text{Fe-O-Fe} = 118,3^\circ$)³⁴. Analisando estes dados, verifica-se que o aumento do ângulo Fe-O-Fe provoca um aumento no comprimento de ligação $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

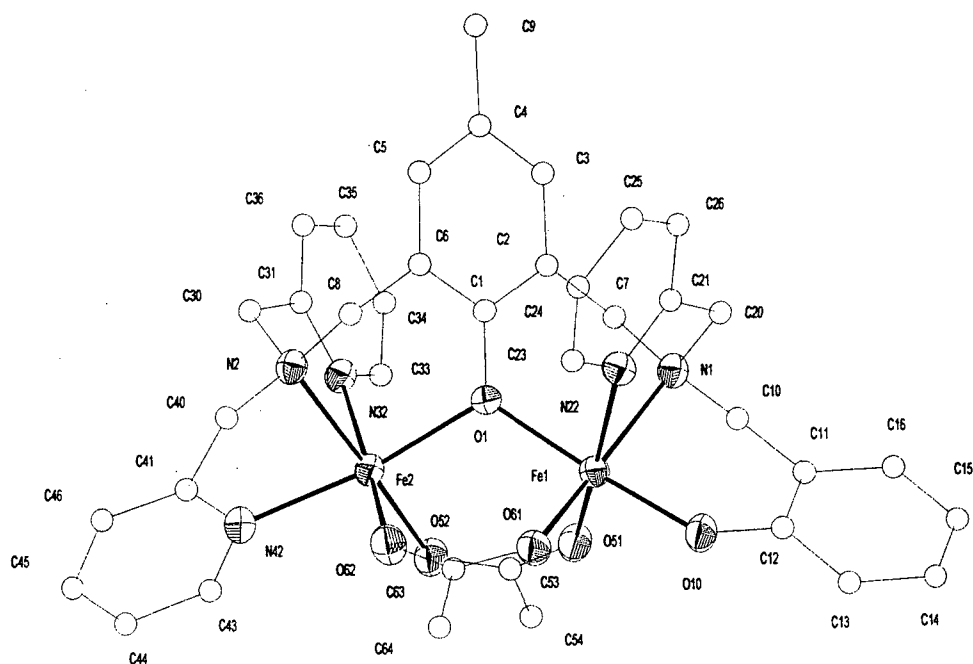
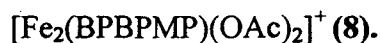


Figura 42. Estrutura de raios-X do cátion complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBMP})(\text{OAc})_2]^+$ **(8)**.

Tabela 33. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (8).

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₄₁ Cl Fe ₂ N ₅ O ₁₁
Peso molecular	890,91 g.mol ⁻¹
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 2 ₁ /n
Parâmetros de cela	a = 12,746(3) Å b = 18,309(4) Å β = 93,87(3)° c = 17,077(3) Å
Volume	3976,0(14) Å ³
Z, Densidade calculada	4, 1,488 g.cm ⁻³
Coefficiente de absorção	0,863 mm ⁻¹
F(000)	1844
Dimensões do cristal	0,47 X 0,20 X 0,16 mm
Intervalo de θ na coleta	2,06 a 25°
Intervalo de hkl na coleta	0 ≤ h ≤ 115, 0 ≤ k ≤ 21; -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões coletadas/ únicas	7331/6996 [R _{int} = 0,0346]
Correção de absorção	Psi scan
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,95940 e 0,86947
Método de Refinamento	Mínimos-quadrados/Matriz completa em F ²
Parâmetros refinados	533
Restrições aplicadas	140
GOF	0,974
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0431, wR ₂ = 0,1024
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,1275, wR ₂ = 0,1145
Densidade eletrônica residual máxima e mínima	0,364 e -0,375 e.Å ³

Tabela 34. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo



Fe(1)-O(10)	1.902(3)	Fe(2)-O(52)	2.032(3)
Fe(1)-O(61)	1.963(3)	Fe(2)-O(1)	2.102(3)
Fe(1)-O(1)	2.005(3)	Fe(2)-O(62)	2.127(3)
Fe(1)-O(51)	2.022(3)	Fe(2)-N(42)	2.143(3)
Fe(1)-N(22)	2.192(3)	Fe(2)-N(32)	2.217(3)
Fe(1)-N(1)	2.223(4)	Fe(2)-N(2)	2.219(3)
Fe(1)-Fe(2)	3.5041(13)		
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	117.14(13)	O(52)-Fe(2)-O(1)	94.33(11)
O(10)-Fe(1)-O(61)	90.20(13)	O(52)-Fe(2)-O(62)	95.75(13)
O(10)-Fe(1)-O(1)	175.60(12)	O(1)-Fe(2)-O(62)	88.35(12)
O(61)-Fe(1)-O(1)	94.17(12)	O(52)-Fe(2)-N(42)	100.75(13)
O(10)-Fe(1)-O(51)	89.91(13)	O(1)-Fe(2)-N(42)	163.83(13)
O(61)-Fe(1)-O(51)	100.12(13)	O(62)-Fe(2)-N(42)	84.41(13)
O(1)-Fe(1)-O(51)	89.80(12)	O(52)-Fe(2)-N(32)	93.25(13)
O(10)-Fe(1)-N(22)	95.36(13)	O(1)-Fe(2)-N(32)	90.16(12)
O(61)-Fe(1)-N(22)	92.31(13)	O(62)-Fe(2)-N(32)	170.96(13)
O(1)-Fe(1)-N(22)	83.99(12)	N(42)-Fe(2)-N(32)	94.73(13)
O(51)-Fe(1)-N(22)	166.49(13)	O(52)-Fe(2)-N(2)	170.46(13)
O(10)-Fe(1)-N(1)	87.53(13)	O(1)-Fe(2)-N(2)	89.41(12)
O(61)-Fe(1)-N(1)	168.00(13)	O(62)-Fe(2)-N(2)	93.12(13)
O(1)-Fe(1)-N(1)	88.09(12)	N(42)-Fe(2)-N(2)	76.61(13)
O(51)-Fe(1)-N(1)	91.67(13)	N(32)-Fe(2)-N(2)	77.95(13)
N(22)-Fe(1)-N(1)	76.19(13)		

4.2.4 Espectroscopia Eletrônica

Os dados de espectroscopia eletrônica para os 8 complexos sintetizados são apresentados na tabela 35.

Tabela 35. Dados de espectroscopia eletrônica para os complexos sintetizados.

COMPLEXO	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Atribuição
[Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ (1)	580	3,9.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
	323	7,4.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$
[Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (OAc)] ⁺ (2)	540	5,4.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
	327	1,08.10 ⁴	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$
[Fe ^{III} (BPCINOL) ₂ (SO ₄)] (3)	519	1,4.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
	318	3,2.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$
[Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc) ₂] ²⁺ (4)	533	2,5.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
[Fe ^{II} Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc)(H ₂ O) ₂] ²⁺ (5)	490	3,0.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
	323	7,9.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$
[Fe ^{III} (BTPPNOL) ₂ (O) ₂ (OAc) ₂] ²⁺ (6)	495	9,3.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
	328	2,8.10 ⁴	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$
			TCLM Oxo $p \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$
[Fe ^{III} (BTPPNOL)(SO ₄) ₂] (7)	529	2,3.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$
[Fe ^{II} Fe ^{III} (BPBMP)(OAc) ₂] ^{1a} (8)	555	4,56.10 ³	TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi^*$

a – Referência 30.

As bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos acima, são características de compostos de Fe^{III} que apresentam grupos fenolatos coordenados. As bandas localizadas em menor energia (490 a 570 nm) são características de transições de transferência de carga do tipo fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, envolvendo a transferência de elétrons dos orbitais π do oxigênio fenólico para os orbitais $d\pi^*$ do Fe^{III} .^{16, 67} A banda em maior energia, também é atribuída a uma TCLM fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. No entanto, os orbitais envolvidos são os orbitais π do oxigênio fenólico e $d\sigma^*$ do Fe^{III} .⁶⁷

Comparativamente, (1) apresenta um espectro deslocado batocromicamente em relação aos composto (2), (3) e ao $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$ ³⁶ o qual absorve em 540 nm. Visto que (1) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$ apresentam uma coordenação muito semelhante em torno dos átomos de Fe^{3+} , sendo que uma das poucas diferenças entre eles é a presença de apenas duas pontes em (1) (2 pontes alcoxo) e de três pontes no $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$ (1 alcoxo, 2 acetatos), pode-se especular que a diferença no máximo de absorção dos dois complexos seja provocada pela presença da terceira ponte no complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$, de modo que o aumento do número de pontes em complexos com coordenações similares, provocaria um deslocamento hipsocrômico no máximo de absorção.

De modo análogo, observa-se que no composto (2), há 3 pontes unindo os centros de Fe^{III} , e o referido composto apresenta um espectro deslocado hipsocromicamente com relação ao espectro do composto (1), concordando deste modo com o afirmado acima. Curiosamente, (2) absorve no mesmo comprimento de onda do complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$. O complexo (2) apresenta praticamente o mesmo ambiente de coordenação do complexo $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$, sendo que a única diferença é que o último apresenta uma ponte alcoxo e duas acetato, enquanto (2) apresenta duas

pontes alcoxo e apenas uma acetato. Apesar das basicidades dos grupos pontes em (2) e no $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$ serem diferentes, isto parece não influenciar o comprimento de onda em que ambos absorvem. Pelo que tudo indica, o menor ou maior caráter aniônico dos grupamentos pontes é que influenciam no deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$, de modo que uma ponte acetato e uma ponte alcoxo exerceriam o mesmo efeito sobre o máximo de absorção. Concordando com esta tendência, verifica-se que o complexo (3), o qual apresenta 3 grupos pontes (2 alcoxo, 1 sulfato) absorve em menor comprimento de onda do que os complexos (2) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$. A diferença de (3) em relação aos dois últimos, reside no aumento do caráter aniônico das pontes presentes em (3), o que inicialmente justifica porque o mesmo deve absorver em menor comprimento de onda.

É claro que o observado acima é apenas uma tendência, não podendo-se inferir que apenas o caráter aniônico dos grupos pontes determinam o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ em compostos que apresentam TCLM do tipo fenolato $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. Como exceção a regra, podemos citar o composto $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2].\text{ClO}_4$,³⁴ o qual absorve em 601 nm e que, se obedecesse a regra, deveria absorver em torno de 540 nm, assim como absorvem os complexos (2) e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2].\text{PF}_6$, pois o mesmo apresenta uma ponte fenóxido e duas acetato unindo os centros de Fe^{III} . Outro exemplo que foge a regra é o composto de ferro com o ligante $\text{H}_3\text{BBPPNOL}$ contendo pontes difenilfosfato $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2].\text{BPh}_4$,⁶⁷ que absorve em 586 nm. Pela regra do caráter aniônico, este complexo deveria absorver próximo de 540 nm. Assim, fica claro que não se consegue abranger muitos complexos dentro desta regra. Contudo, é importante observar esta tendência dentro da série de complexos com o ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$. Este comportamento também é observado, quando são trocadas as pontes acetato do complexo

$[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]\cdot\text{ClO}_4$ ³⁴ por pontes sulfato.⁷³ Verifica-se assim um deslocamento de 601 nm no complexo com acetato para 587 nm naquele com sulfato.

Talvez a real influência das pontes sobre o espectro eletrônico, seja o de diminuir o caráter catiônico do complexo, elevando deste modo a densidade de carga sobre os átomos de ferro, o que diminui a acidez de Lewis dos mesmos e faz com que os orbitais t_{2g} do átomo metálico tenham o seu nível de energia aumentado, provocando assim uma necessidade de maior energia para que a transição de transferência de carga ocorra e consequentemente fazendo com que o complexo absorva em menor comprimento de onda.

Na série de compostos obtidos com o ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$, as bandas em menor energia são atribuídas, de modo análogo as dos complexos (1), (2) e (3), a processos de TCLM fenolato $\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$. As bandas em maior energia também são atribuídas igualmente aos complexos (1), (2) e (3), tratando-se de TCLM fenolato $p\pi\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$. A exceção é o complexo (6), onde o elevado valor de ϵ sugere a sobreposição das TCLM fenolato $p\pi\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}} d\sigma^*$ e $\text{oxo}\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$. Segundo Kurtz,⁷⁵ as transferências de carga $\text{oxo}\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$ parecem ter um forte caráter π .

Observando-se o máximo de absorção do complexo (4) (533 nm), verifica-se que o mesmo absorve em maior energia do que o seu análogo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ ³⁰ (620 nm), o qual apresenta uma ponte fenóxido unindo os dois centros de Fe^{III} . Este comportamento é similar ao observado entre os complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]\cdot\text{ClO}_4$ ³⁴ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2]\cdot\text{PF}_6$,^{35, 36} os quais diferem entre si justamente pela presença de uma ponte fenóxido no primeiro e uma ponte alcóxido no segundo. Deste modo, verifica-se que a ponte alcóxido desloca o máximo de absorção para maior energia frente a ponte fenóxido. Assim, verifica-se que o composto (4) é um análogo muito mais adequado das

propriedades cromofóricas da forma oxidada das PAPs (550 nm) do que o complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$.³⁴

De forma similar, o complexo (5) (490 nm), mostra-se bem mais adequado para mimetizar as propriedades cromofóricas da forma reduzida das PAPs (505-510 nm) do que seu análogo $[\text{Fe}_2^{\text{III/II}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2].\text{ClO}_4^{30}$ (555 nm), o qual apresenta uma ponte fenóxido.

No caso do complexo (7), verifica-se que a ponte sulfato presente não exerceu o efeito de deslocar o máximo de absorção para menor comprimento de onda frente ao seu análogo com acetato, como observado no caso do complexo (3) frente ao (2). Deste modo, é preciso atentar que a adição de grupos pontes aniônicos, nem sempre exercem o mesmo efeito para séries de complexos contendo ligantes diferentes.

No caso do complexo (6), verifica-se que a presença da ponte oxo na unidade tetranuclear faz o complexo absorver em maior energia do que seu análogo binuclear. Isto reflete o aumento da densidade eletrônica sobre os átomos de ferro provocado pela coordenação do grupo oxo.

Segundo Gaber¹⁶ a contribuição ao valor de absorvidade molar dada por cada fenolato coordenado a um átomo de Fe^{III} é da ordem de 1000 a 2000 $\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. De modo geral, os complexos concordam com esta regra. O complexo (1) apresenta uma contribuição de $1,8.10^3 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, no complexo (2) verifica-se uma contribuição acima destes valores, sendo de $2,7.10^3 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ por fenolato coordenado a cada átomo de Fe^{III} . No outro extremo, encontra-se o complexo (3), que apresenta valores abaixo do observado comumente, sendo este da ordem de $7,0.10^2 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para cada fenolato coordenado ao centro de Fe^{III} . No complexo (4) a contribuição do fenolato é de $2,5.10^3 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, enquanto que no complexo (5) o fenolato contribui com $3,0.10^3$

$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. No complexo (6) cada fenolato contribui com $4,6 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ no valor de ϵ , sendo esta contribuição muito superior a observada comumente para complexos de ferro. Contudo, se equipara ao valor de $4000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ observado nas PAPs. No complexo (7) a contribuição do fenolato é de $2,3 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. No complexo (8) cada fenolato parece contribuir com $2,3 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ no valor do ϵ . Contudo, comparando-se o complexo (5) que possui apenas um fenolato terminal ($\epsilon = 3,0 \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMP})(\text{OAc})]^{2+}$ ($\epsilon = 9 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{32, 68} que possui apenas um fenolato ponte, pode inferir que a contribuição do fenolato terminal para o valor de ϵ deve ser bem maior do que a contribuição do fenolato ponte.

4.2.4 Eletroquímica

Os estudos eletroquímicos dos complexos sintetizados, foram realizados utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, espectroeletroquímica e coulometria.

4.2.4.1 Voltametria Cíclica

Os dados dos voltamogramas cíclicos para os complexos (1), (2) e (3), são apresentados na tabela 36.

Tabela 36. Resultados dos voltamogramas cíclicos para os complexo (1), (2) e (3).

Complexo	${}^a E_{1/2} 2\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$	${}^a E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{II}}$
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1)	-0,408 ^b	-0,918 ^b
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)	-0,673	-1,259
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3)	-0,843	

a Potenciais são dados vs Fc/Fc^+ . b Potencial de pico catódico

O voltamograma cíclico do complexo **(1)** (figura 43), mostra a presença de dois processos redox irreversíveis. O potencial de $-0,408\text{ V vs Fc/Fc}^+$ para o primeiro processo redox observado, é significativamente deslocado anodicamente, quando comparado com os potenciais redox de outros complexos que apresentam a mesma relação no número de fenolatos e piridinas coordenados. Isto indica que o potencial redox não está atrelado apenas ao número de fenolatos e piridinas coordenadas ao centro metálico, como foi verificado em outros trabalhos.^{30, 76} Analisando-se o potencial redox do complexo **(1)** verifica-se que o número de pontes que fazem a comunicação entre os centros metálicos pode influir diretamente sobre o potencial redox da espécie estudada, de forma que deve ser um fator levado em consideração quando tenta-se obter correlações entre as propriedades redox e estruturais.

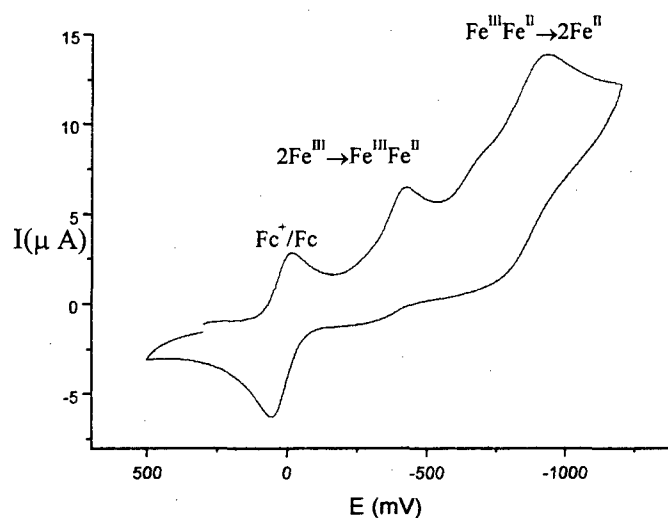


Figura 43. Voltamograma cíclico do complexo **(1)**. Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³, solvente: CH₃CN; velocidade de varredura: 100 mV/s.

O complexo (2) (figura 44) apresenta o primeiro processo redox caracterizado como reversível e o segundo como *quasi*-reversível. Os seus potenciais redox são semelhantes aos observados para complexos que apresentam a mesma razão entre o número de piridinas e fenolatos coordenados.⁷⁶

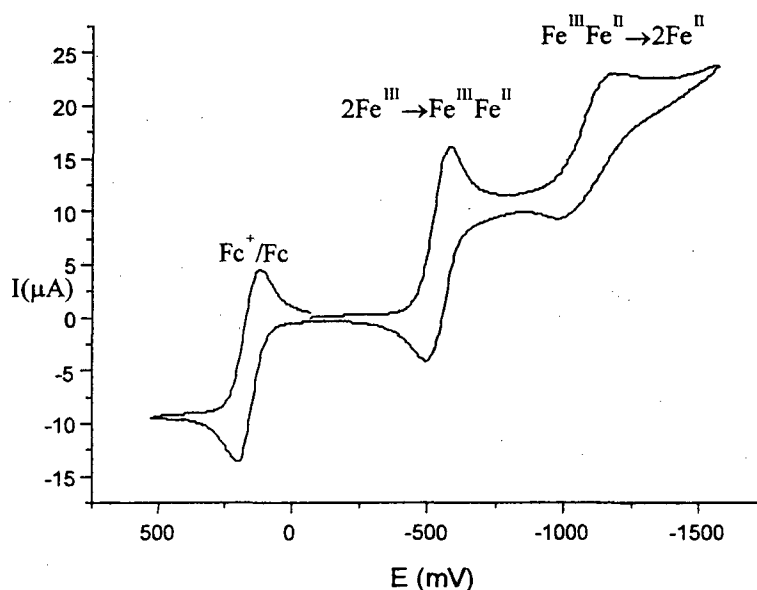


Figura 44. Voltamograma cíclico do complexo (2). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s .

O voltamograma do complexo (3) (figura 45) apresenta apenas um processo redox, quando analisado na faixa de 1 a -2 V . O processo localizado em $-0,843 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc apresenta um perfil reversível e é atribuído a redução de apenas um dos centros de ferro, de forma que verifica-se neste potencial a formação do complexo de valência mista $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. O potencial do segundo processo redox, provavelmente está localizado em uma faixa de potencial que não é possível ser acessada com o sistema de solvente utilizado. Assim como observado para outros complexos,^{34, 73} a troca de ponte acetato por sulfato provocou um deslocamento catódico do potencial redox de (3) com relação a (2).

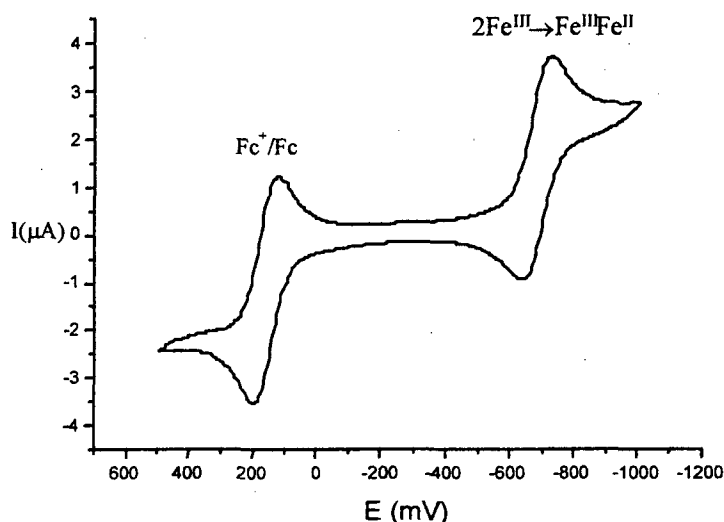


Figura 45. Voltamograma cíclico do complexo (3). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV/s.

Comparativamente, pode-se inferir que a principal diferença entre os três complexos analisados, a qual parece estar dirigindo o potencial redox, são os grupos pontes. Deste modo, os dados revelam que a adição de pontes (OAc⁻, SO₄²⁻) sobre a unidade [Fe₂(BPCINOL)₂] provoca um deslocamento catódico dos potenciais de redução. Isto vai de encontro ao esperado, visto que a adição de grupos carregados negativamente diminui a acidez de Lewis dos centros de ferro,⁸⁰ facilitando a retirada de elétrons do mesmo, pois os átomos metálicos apresentam uma maior densidade de carga negativa. Isto comprova que a presença de pontes adicionais, pode alterar o potencial redox do composto.

Uma análise comparativa entre os dados eletroquímicos e os dados espectrais mostrou uma correlação linear (figura 46) entre os potenciais redox e a energia de absorção da banda de TCLM fenolato $p\pi \rightarrow Fe^{III} d\pi^*$ para os complexos (1), (2) e (3). Isto indica que

a alteração dos grupos pontes, altera de modo proporcional tanto as propriedades eletroquímicas como as eletrônicas, dentro dessa série de complexos.

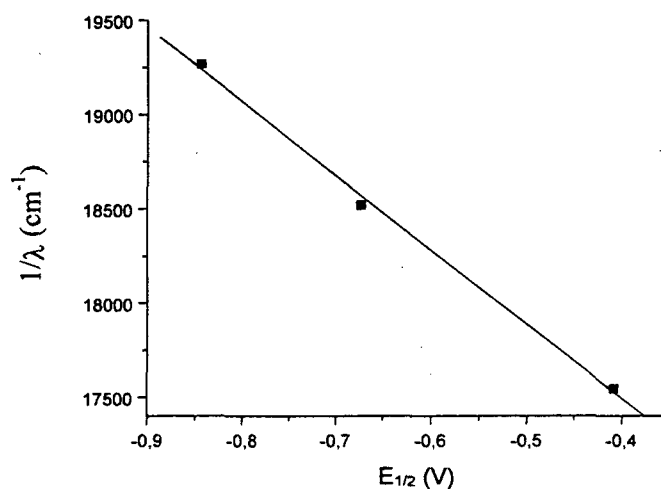


Figura 46. Gráfico da energia da TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} d\pi$ versus o potencial redox do processo $\text{Fe}_2^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Os potenciais redox são dados versus Fc/Fc^+ .

Os resultados dos voltamogramas cíclicos dos complexos binucleares com o ligante $\text{H}_2\text{BTPPNOL}$ (complexos (4), (5) e (7)) são apresentados na tabela 37.

Tabela 37. Resultados dos voltamogramas cíclicos para os complexo (4), (5) e (7).

Complexo	${}^a E_{1/2} 2\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$	${}^a E_{1/2} \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{II}}$
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2]^{2+}$ (4)	-0,450	-1,035
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (5)	-0,096	-1,012
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7)	-0,627	-1,773

^a Potenciais são dados versus Fc/Fc^+

O complexo (4) (figura 47) apresenta 2 processos redox em seu voltamograma. O primeiro em $-0,450$ V é atribuído a transferência de 1 elétron, resultando na redução de um dos centros de Fe^{III} para Fe^{II} e apresenta um perfil reversível. O segundo, localizado em $-1,035$ V, refere-se a redução do segundo centro de Fe^{III} e apresenta um perfil *quasi*-reversível. Comparando-se o seu primeiro potencial redox com o do seu análogo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$,³⁰ verifica-se um deslocamento catódico de $0,4$ V no potencial do complexo (4) em relação a este. O esperado seria uma diferença máxima de $0,1$ V, como no observado para os complexos $[\text{Fe}_2(\text{BBPMP})(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4$ ³⁴ e $[\text{Fe}_2(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2]\text{PF}_6$.³⁶ O complexo (4) apresenta um potencial redox muito semelhante ao do complexo (1) que apresenta dois fenolatos coordenados terminalmente, enquanto que (4) possui apenas um fenolato terminal.

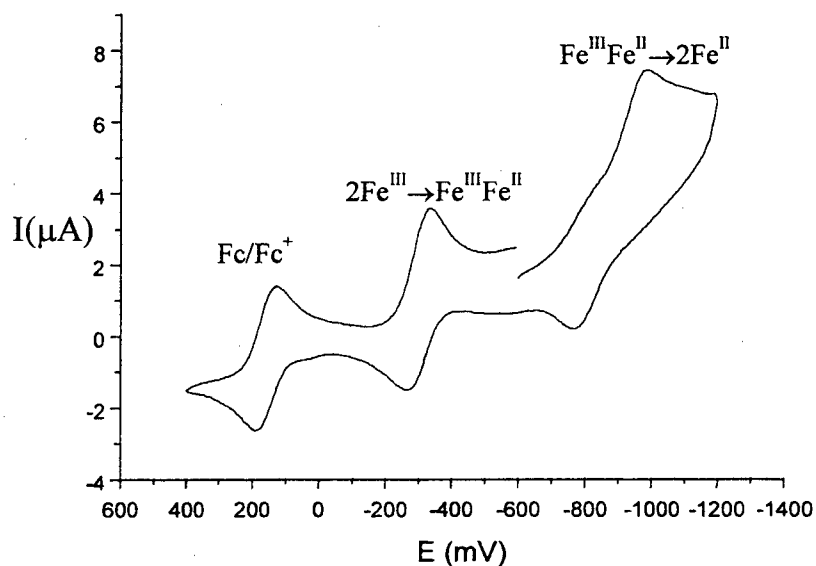


Figura 47. Voltamograma cíclico do complexo (4). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s .

O complexo (5) (figura 48) apresenta dois processos redox. O primeiro localizado em $-0,096$ V, representa o potencial redox do acoplamento $\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ e o segundo em $-1,012$ V representa o acoplamento $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{II}}$. O primeiro processo redox é deslocado catodicamente em $0,08$ V frente ao complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$.³⁰ No entanto, difere significativamente do complexo (4). Isto pode indicar que o ambiente de coordenação dos átomos de ferro no complexo (4) e (5) sejam diferentes. Por motivo de clareza, o voltamograma cíclico (figura 48 (A)) referente ao complexo (5) não apresenta o padrão interno Fc/Fc^+ , pois o processo redox do complexo (5) ficaria encoberto pelo processo redox do padrão. Por este motivo, é apresentado o voltamograma de pulso diferencial (figura 48 (B)), o qual possibilitou visualizar os dois processos.

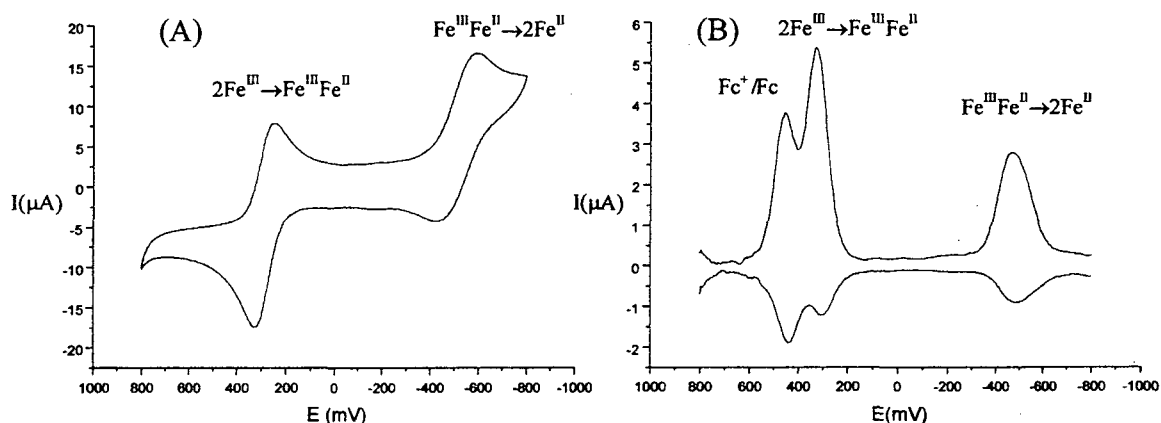


Figura 48. Voltamograma cíclico (A) e diferencial de pulso (B) do complexo (5). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s na voltametria cíclica e 50 mV/s na voltametria diferencial de pulso.

O voltamograma do complexo (7) (figura 49) apresenta dois processos redox, o primeiro reversível em $-0,627$ V, atribuído a redução de um dos centros de ferro, dando origem a espécie de valência mista. O segundo *quasi*-reversível, em $-1,773$ V e que dá origem a espécie Fe_2^{II} . Assim como observado nos complexos (1),(2) e (3), a adição de pontes sulfato no complexo (7) desloca o seu potencial redox catodicamente frente aos seus análogos (4) e (5), os quais apresentam pontes acetato.

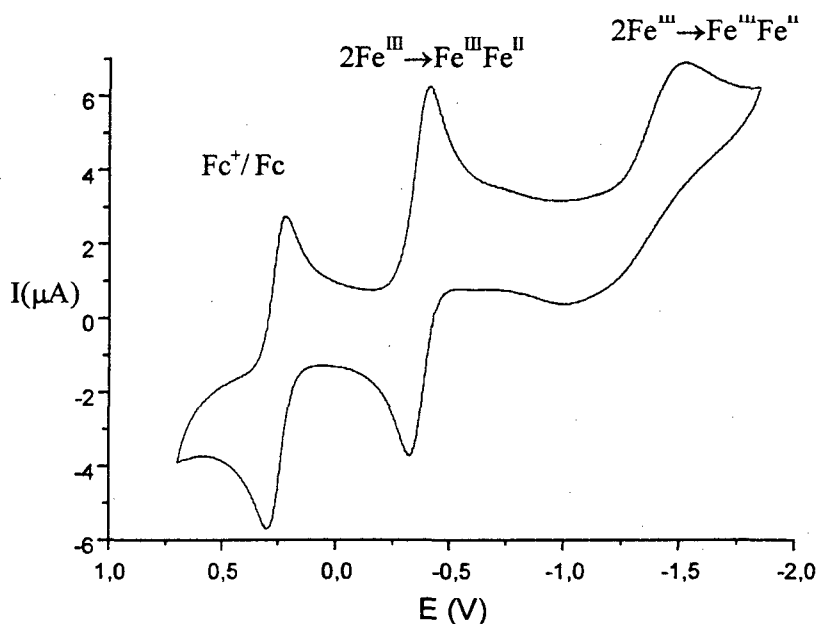


Figura 49. Voltamograma cíclico do complexo (7). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solvente: DMF; velocidade de varredura: 100 mV/s .

O voltamograma do complexo (6) (figura 50), o qual trata-se de um complexo tetranuclear, difere significativamente daqueles observados para os complexos (4), (5) e (7). Dois processos irreversíveis são observados, o primeiro em $-0,886$ V e com baixa intensidade de corrente, provavelmente representa a transferência de apenas 1 elétron e o

segundo, em $-1,228$ V, com maior intensidade de corrente, pode representar a transferência de até 3 elétrons. O Voltamograma cíclico do complexo (6), quando comparado aos dos complexos (4) e (5) torna fácil a identificação da espécie tetranuclear com o ligante $H_2BTPPNOL$. Estudos de coulometria com potencial controlado, utilizando-se um potencial de $-1,3$ V, revelou a transferência de 4 elétrons. Este fato confirma a atribuição feita acima, na qual o processo com baixa intensidade de corrente deve representar a transferência de 1 elétron, enquanto que o processo com corrente mais elevada representa a transferência de 3 elétrons, dando origem ao tetrâmero totalmente reduzido.

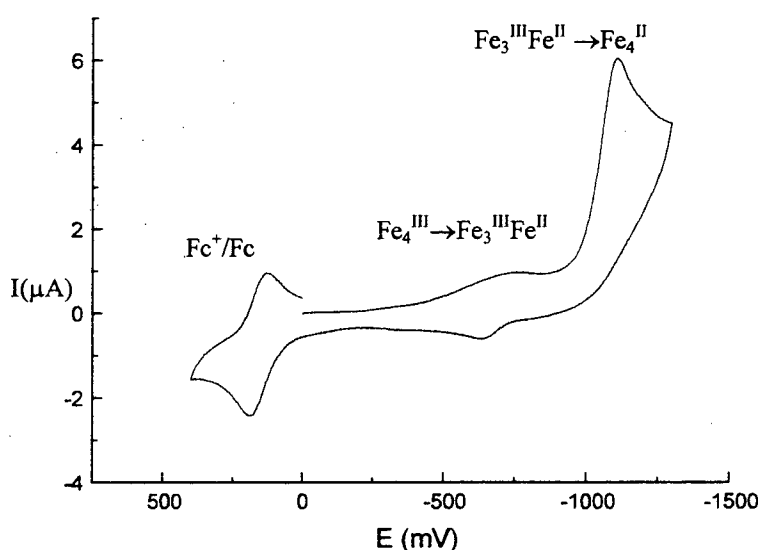


Figura 50. Voltamograma cíclico do complexo (6). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: $TBAPF_6$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN ; velocidade de varredura: 100 mV/s .

4.2.5 Espectroeletróquímica

Os dados de espectroeletróquímica dos complexos sintetizados são apresentados na tabela 38.

Tabela 38. Resultados dos experimentos de espectroeletróquímica.

Complexo	Espécie		Potencial Redox (V vs Fc/Fc ⁺)	Número de elétrons transferidos	$\Delta\lambda_{\text{máx}}^a$
	Fe ^{II} Fe ^{III} ($\lambda_{\text{máx}/\epsilon}^a$)	Fe ^{III} Fe ^{III} ($\lambda_{\text{máx}/\epsilon}^a$)			
[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ (1)	499/3,2.10 ³	579/3,9.10 ³			80
[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (OAc)] ⁺ (2)	447/3,8.10 ³	540/5,4.10 ³	-0,743	0,90	93
[Fe ₂ ^{III} (BPCINOL) ₂ (SO ₄)] (3)	439/9,8.10 ²	519/1,4.10 ³	-0,883	0,92	80
[Fe ₂ ^{III} (BTPPNOL)(OAc) ₂] ²⁺ (4)	499/2,5.10 ³	533/2,5.10 ³	-0,447	0,90	34
[Fe ^{II} Fe ^{III} (BTPPNOL)(OAc)(H ₂ O) ₂] ²⁺ (5)	490/3,0.10 ³	523/2,7.10 ³	-0,110	0,92	33
[Fe ₂ ^{III} (BTPPNOL)(SO ₄) ₂] (7)	483/2,5.10 ³	515/2,1.10 ³	-0,648	0,93	32
[Fe ^{II} Fe ^{III} (BPBPMP)(OAc) ₂] ⁺ (8)	551/4,6.10 ³	633/4,9.10 ³	-0,008	1,05	82

a – Unidade de comprimento de onda, nm. Unidade do coeficiente de absorvidade molar, dm³.mol⁻¹.cm⁻¹

A presença de pontos isobésticos na espectroeletróquímica do complexo (1) (figura 51), revela a presença de duas espécies em equilíbrio. A diminuição do coeficiente de absorvidade molar da espécie reduzida frente a oxidada (cerca de 20%) indica que a banda formada em 499 nm é resultante de uma TCLM fenolato→Fe^{III} pura. Em complexos análogos, verificou-se que a absorbância da espécie reduzida é igual a da espécie oxidada.³⁶ Neste caso, os autores atribuem a presença de duas bandas sobrepostas na espécie de valência mista. Uma delas sendo referente a uma TCLM fenolato→Fe^{III} e outra a uma TCML Fe^{II}→piridina. No caso do complexo (1), a presença de uma TCML

$\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{piridina}$ não pode estar sobreposta a $\text{TCLM fenolato} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, visto que a absorvância da espécie de valência mista é menor do que a da espécie oxidada. Uma possível TCML $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{piridina}$, se houver, deve estar deslocada para maior energia e pouco deve contribuir para o valor da absorvância da banda localizada em 499 nm.

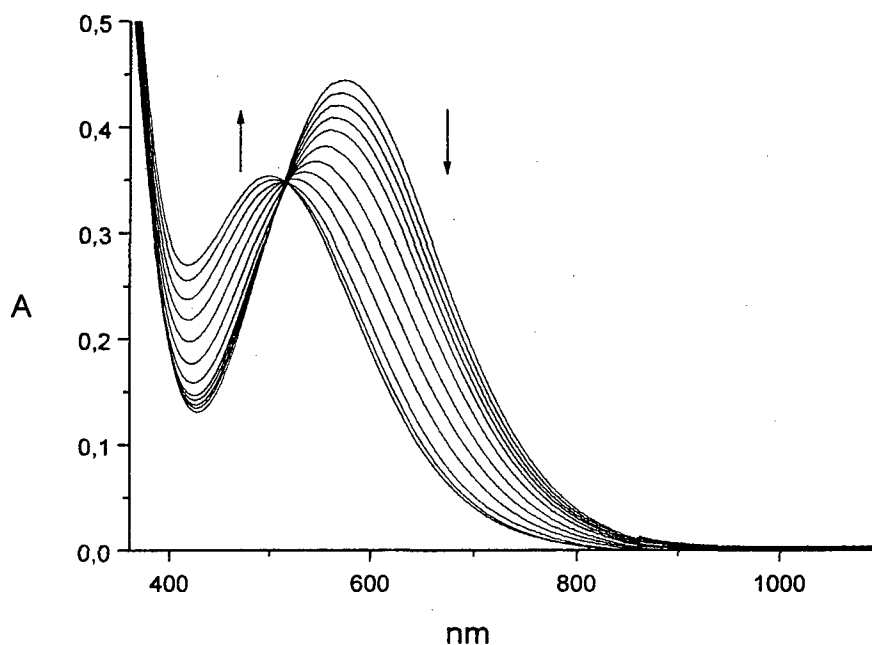


Figura 51. Espectroeletródico do complexo (1). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH_3CN ; eletrólito suporte: TBAPF_6 .

O gráfico de Nernst para o complexo (1) não foi apresentado, visto que o mesmo não apresenta um perfil linear, o qual é próprio de espécies eletroquimicamente reversíveis. Este resultado concorda com o observado na voltametria cíclica, onde verifica-se a presença de processos irreversíveis.

O complexo (1) é o primeiro exemplo da literatura, no qual os espectros eletrônicos, tanto da forma oxidada (579 nm) como da forma de valência mista (499 nm)

do complexo apresentam máximos de absorção similares aos observados nos espectros eletrônicos das Fosfatases Ácidas Púrpuras (550 – 570 para a forma oxidada da enzima, 505-510 para a forma reduzida da enzima).⁶⁻⁸

A espectroeletróquímica do complexo (2) (figura 52) apresenta um perfil similar a espectroeletróquímica do complexo (1). Observa-se em (2) a diminuição da absorvidade molar da espécie de valência mista frente a oxidada (cerca de 29%), de forma que a banda em 447 nm é atribuída, de modo análogo a (1), a presença de um único processo de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}.

O potencial redox obtido pelo gráfico de Nernst (-0,743 V vs Fc/Fc⁺) está deslocado catodicamente em 70 mV frente ao valor observado no voltamograma cíclico.

Comparando o espectro da espécie de valência mista do complexo (2) (447 nm), com o do seu análogo [Fe^{III}Fe^{II}(BBPPNOL)(OAc)₂]³⁶ (484 nm), verifica-se que o primeiro é deslocado hipsocromicamente com relação ao segundo. Contudo, nas espécies totalmente oxidadas, os dois complexos absorvem no mesmo comprimento de onda (540 nm). A primeira diferença entre os dois, é que no complexo (2) a banda em 447 nm é atribuída a presença de uma TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III} pura, enquanto que no complexo [Fe^{III}Fe^{II}(BBPPNOL)(OAc)₂], os autores atribuem a presença de duas transições de transferência de carga sobrepostas. Uma atribuída a TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III} e a outra a uma TCML Fe^{II} \rightarrow piridina. Deste modo, sugere-se aqui, que a diferença no máximo de absorção entre os complexos (2) (Fe^{III}Fe^{II}) e [Fe^{III}Fe^{II}(BBPPNOL)(OAc)₂] seja resultante da TCML Fe^{II} \rightarrow piridina. De uma forma geral, pode-se afirmar que o aumento da densidade eletrônica sobre os centros de ferro, resulta em um deslocamento para menor comprimento de onda da banda de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}.^{9, 80} Isto pode ser atribuído ao aumento da densidade eletrônica sobre os orbitais d do metal, o que provoca um aumento de energia

dos mesmos e conseqüentemente resulta numa absorção em menor comprimento de onda. Com este pensamento, pode-se inferir que a densidade eletrônica sobre os átomos de ferro no complexo (2) seja maior do que a densidade eletrônica sobre os centros de ferro do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2]$. Esta observação pode justificar a diferença entre as densidades eletrônicas dos centros metálicos nos dois complexos, ou seja, a presença de um processo de TCML $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{piridina}$ no complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2]$, drena densidade eletrônica dos orbitais d do metal e desta forma resulta na diminuição da densidade eletrônica sobre os mesmos. Isto, portanto, justifica porque os dois complexos, na forma de valência mista, absorvem em comprimentos de onda diferentes e corrobora para a atribuição da presença de duas transições sobrepostas no espectro do complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BBPPNOL})(\text{OAc})_2]$ e de apenas uma transição no complexo de (2).

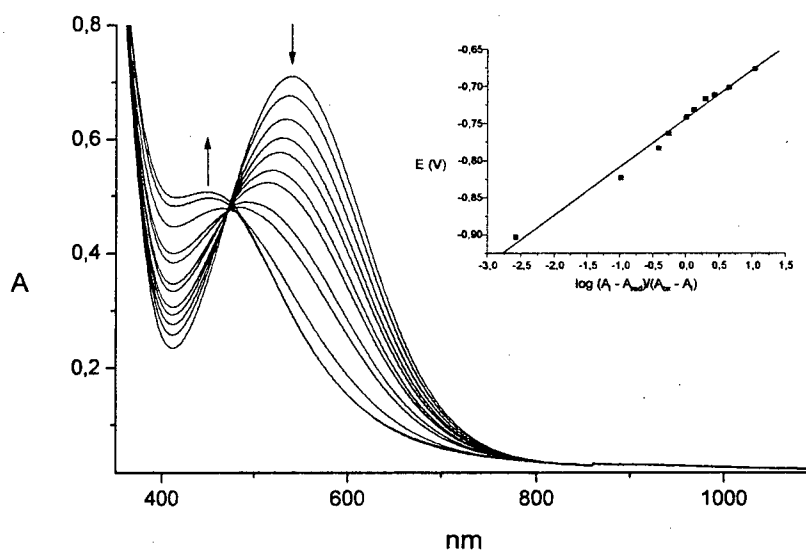


Figura 52. Espectroeletróquímica do complexo (2). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH_3CN ; eletrólito suporte: TBAPF_6 ; potenciais aplicados: -0,676; -0,701, -0,711, -0,716; -0,731; -0,741; -0,763; -0,783, -0,825, -0,900 V. Os potenciais são dados versus Fc/Fc^+ .

Similarmente aos complexos (1) e (2), a espectroeletróquímica do complexo (3) (figura 53) mostra a formação da espécie de valência mista com um coeficiente molar de extinção menor do que o apresentado pela espécie totalmente oxidada (cerca de 30%). A nova banda formada em 439 nm é atribuída a uma TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}.

O gráfico de Nernst concorda com a transferência de 0,92 elétrons e um potencial de redução de $-0,843$ V vs Fc/Fc^+ , concordando, desta forma, com a voltametria cíclica.

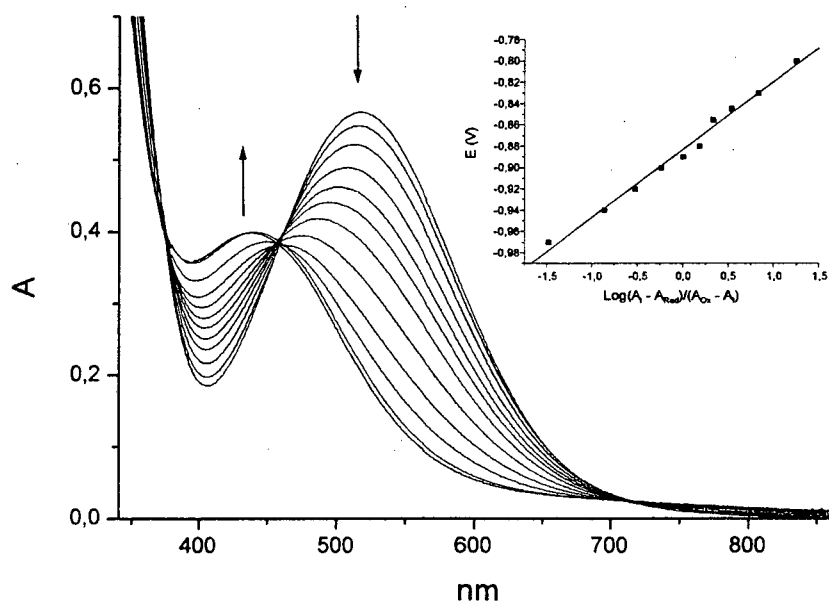


Figura 53. Espectroeletróquímica do complexo (3). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: DMF; eletrólito suporte: TBAPF_6 ; potenciais aplicados: $-0,800$; $-0,830$; $-0,845$; $-0,855$; $-0,880$; $-0,890$; $-0,900$; $-0,920$; $-0,940$; $-0,970$ V. Potenciais são dados versus Fc/Fc^+ .

É interessante observar que o deslocamento (nm) da banda de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III} provocado pela redução de um dos centros metálicos é praticamente

equivalente para os complexos (1), (2) e (3), sendo de 80, 93 e 80 nm respectivamente. De forma análoga, pode-se dizer que a diminuição do coeficiente de absorvidade molar nas espécies de valência mista são equiparáveis nos três complexos. Estes fatos apontam na direção de que os efeitos provocados sobre as propriedades espectrais pela redução de um dos centros metálicos, são similares nos três complexos.

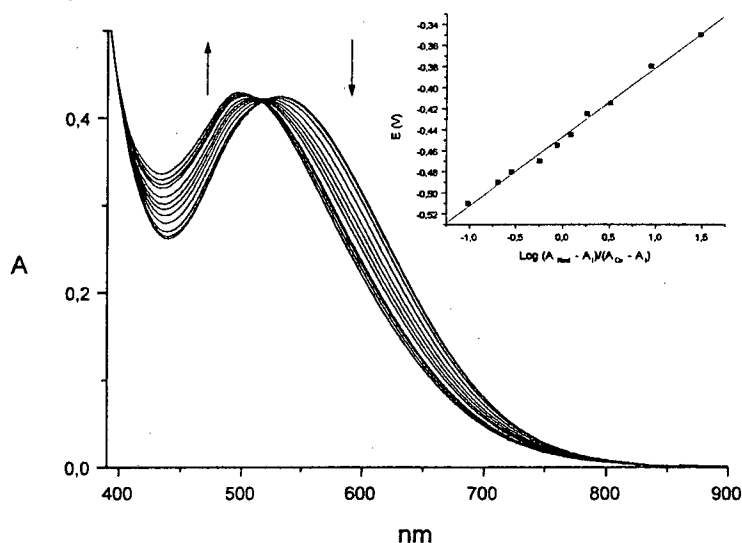


Figura 54. Spectroelectroquímica do complexo (4). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH_3CN ; eletrólito suporte: TBAPF_6 ; potenciais aplicados: -0,350; -0,380; -0,415; -0,425; -0,445; -0,470; -0,480; -0,490; -0,510. Potenciais são dados versus Fc/Fc^+ .

Na spectroelectroquímica do complexo (4) (figura 54), verifica-se que a espécie de valência mista formada, apresenta o mesmo valor de coeficiente de absorvidade molar da espécie oxidada, e que ambas as espécies permaneceram em equilíbrio entre si, durante o processo redox, conforme é comprovado pela presença de pontos isobésticos.

O potencial de $-0,447$ V vs Fc/Fc^+ , obtido pelo gráfico de Nernst, para o processo de redução concorda com o observado pela voltametria cíclica. O gráfico também fornece um total de 0,90 elétrons transferidos.

A banda presente no espectro de valência mista, é atribuída a um processo de transferência de carga fenolato $\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$. Como essa banda apresenta o mesmo valor do coeficiente de absorvidade molar da espécie oxidada, pode-se concluir que o processo de redução deve ocorrer no centro de Fe^{III} o qual não possui fenolato em sua esfera de coordenação. Além disso, pode-se descartar a possibilidade da presença de uma transição de TCML do tipo $\text{Fe}^{\text{II}}\rightarrow\text{piridina}$.

O deslocamento do máximo de absorção de 533 nm para 499 nm, concorda com o discutido para o complexo (2), onde postula-se que o aumento da densidade eletrônica sobre os orbitais d do metal provoca um deslocamento para maior energia do máximo de absorção da banda de TCLM.

O complexo (4) mostra-se um análogo sintético quase perfeito das propriedades espectrais, tanto da forma ativa (505 – 510 nm) como da inativa (550 – 570 nm) das fosfatases ácidas púrpuras, sendo eleito assim como análogo cromofórico das duas formas das fosfatases ácidas púrpuras.

A espectroeletróquímica do complexo (5) (figura 55) mostra que o coeficiente de absorvidade molar da espécie de valência mista é levemente maior do que o da espécie oxidada. Mesmo assim, as bandas de absorção observadas nas duas espécies são atribuídas a transições de TCLM fenolato $\rightarrow\text{Fe}^{\text{III}}$. Também pode-se considerar o complexo (5) como cromóforo das duas formas das fosfatases ácidas púrpuras.

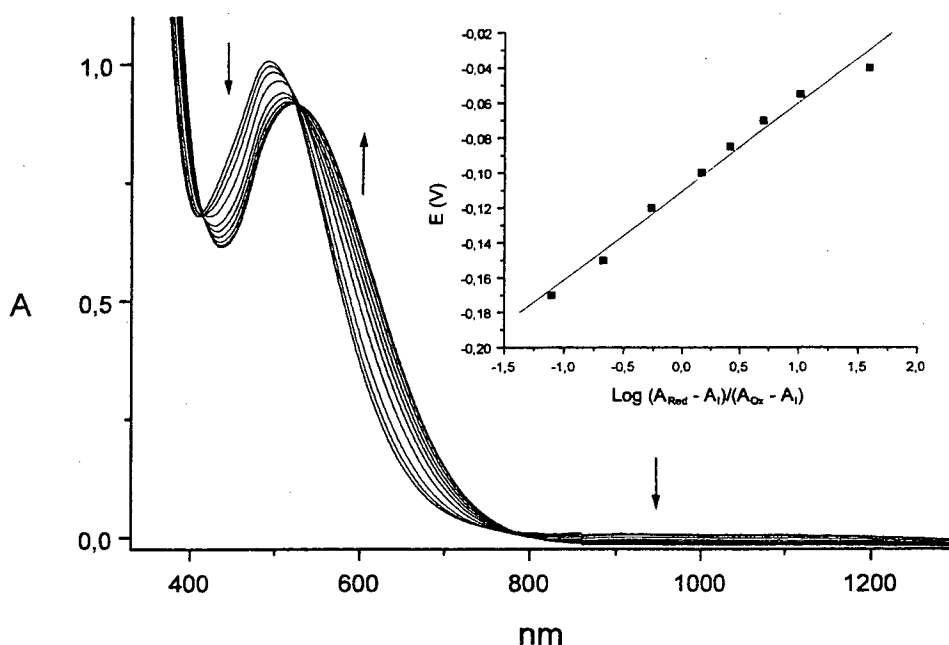


Figura 55. Espectroeletróquímica do complexo (5). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH_3CN ; eletrólito suporte: TBAPF_6 ; potenciais aplicados: -0,170; -0,150; -0,120; -0,100; -0,085; -0,070; -0,055; -0,040. V. Potenciais são dados versus Fc/Fc^+ .

Com o decorrer do processo de oxidação, verificou-se uma diminuição da absorvância na faixa entre 900 e 1300 nm. Este efeito é atribuído ao desaparecimento do processo de intervalência, que se faz presente na espécie de valência mista. Devido ao processo de delocalização eletrônica observado neste complexo, o mesmo é classificado como pertencendo a classe II de Robin e Day.⁸¹

O gráfico de Nernst mostra um total de 0,92 elétrons transferidos no processo de oxidação, com um potencial redox de -0,110 V vs Fc/Fc^+ (0,290 V vs ENH), concordando com o resultado observado na voltametria cíclica. Este potencial elege o complexo (5) como análogo sintético das propriedades redox da UFPAP (0,306 V vs ENH, pH = 6).

O complexo (5) é o primeiro complexo que se tem conhecimento na literatura, o qual apresenta as propriedades redox e espectrais semelhantes às propriedades observadas nas PAPs.

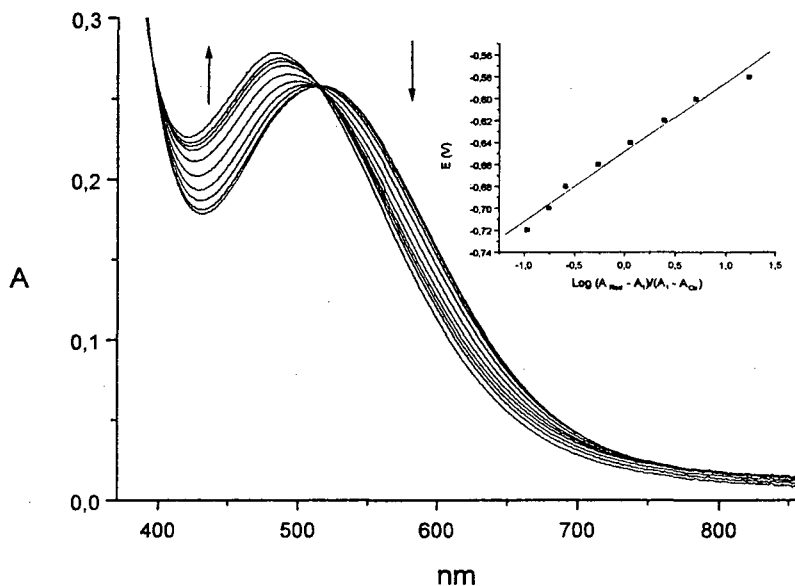


Figura 56. Espectroeletróquímica do complexo (7). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: DMF; eletrólito suporte: TBAPF₆; potenciais aplicados: -0,580; -0,600; -0,620; -0,640; -0,660; -0,680; -0,700; -0,720. Potenciais são dados versus Fc/Fc⁺.

Na espectroeletróquímica do complexo (7) (figura 56), verifica-se um leve aumento do coeficiente de absorvância molar da espécie de valência mista frente a espécie oxidada. Contudo, em ambas as espécies, as bandas são atribuídas a transições de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}. A presença de pontos isobécticos confirma a presença de duas espécies em equilíbrio. O gráfico de Nernst revela um total de 0,93 elétrons transferidos com um potencial de -0,648 V vs Fc/Fc⁺.

Vale ressaltar que, assim como observado para os complexos (1), (2) e (3), nos complexos (4), (5) e (7) verificou-se um deslocamento equivalente quando se passa da espécie oxidada para a espécie de valência mista. Esta diferença entre as duas espécies é de 34 nm para o complexo (4), 33 nm para o complexo (5) e 32 nm para o complexo (7).

Analisando-se a série de complexos com o ligante H₂BPCINOL [(1), (2) e (3)] e com o ligante H₂BTPPNOL [(4), (5) e (7)], verifica-se, dentro da mesma série, um deslocamento similar no comprimento de onda máximo em que o complexo absorve, quando muda o seu estado de oxidação, revelando que a adição de um elétron sobre os centros de ferro influi igualmente sobre as propriedades eletrônicas dos complexos de cada série, independente dos grupos pontes presentes nos mesmos.

A espectroeletrólítica do complexo (8) (figura 57) mostra a transformação da espécie de valência mista na espécie oxidada. Neste processo, o máximo de absorção muda de 551 nm para 633 nm e verifica-se a diminuição da absorbância entre 1000 e 1400 nm, o que comprova a presença da transição de intervalência na espécie de valência mista.

Devido a espécie oxidada apresentar um coeficiente de absorvidade molar similar ao da espécie de valência mista, atribui-se apenas a presença de transições de TCLM fenolato→Fe^{III} na espécie de valência mista.

O potencial redox observado pelo gráfico de Nernst é de -0,008 V vs Fc/Fc⁺ com um total de 1.05 elétrons transferidos.

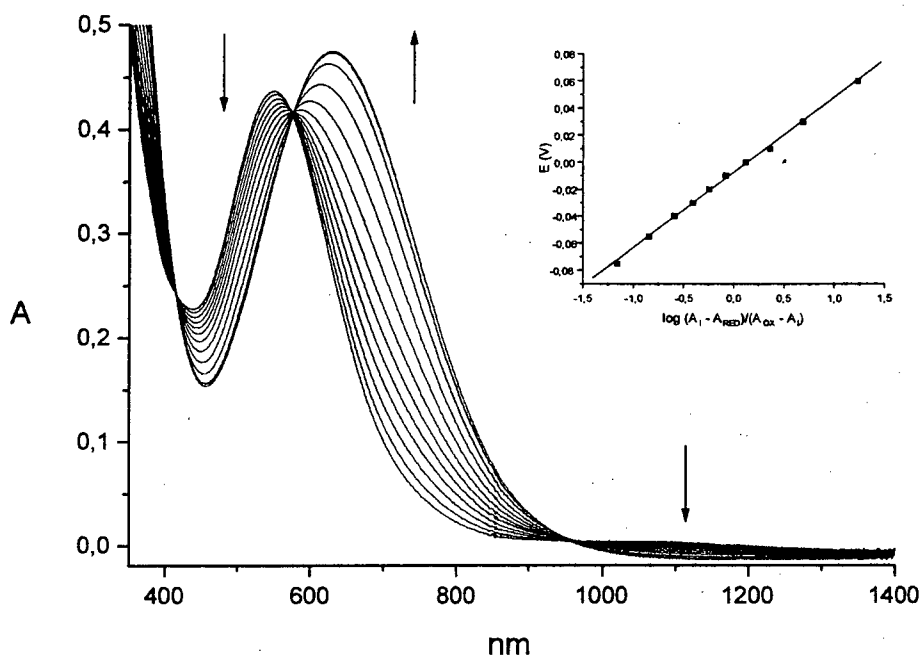


Figura 57. Espectroeletróquímica do complexo (8). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; solvente: CH_3CN ; eletrólito suporte: TBAPF_6 ; potenciais aplicados: -0,075; -0,055; -0,040; -0,030; -0,020; -0,010; -0,000; 0,010; 0,030; 0,060 V. Potenciais são dados versus Fc/Fc^+ .

4.2.7 Espectroscopia Mössbauer

Os dados de espectroscopia Mössbauer para os complexos estudados são apresentados na tabela 39.

Tabela 39. Resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer

Complexo	T (K)	Atribuição	δ (mm/s)	ΔE_q mm/s	Γ_1	Γ_2
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1)	298	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,39	0,93	0,52	0,78
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,49	0,93	0,61	0,79
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)	298	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,38	1,03	0,76	0,71
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,47	1,00	0,84	0,72
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)]$ (3)	295	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,38	1,02	0,65	0,64
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,47	1,08	0,62	0,57
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2]^{2+}$ (4)	298	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,37	1,18	0,43	0,40
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,37	1,76	0,27	0,26
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,45	1,23	0,56	0,56
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,44	1,83	0,26	0,26
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (5)	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,50	1,43	0,27	0,27
		$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	1,09	2,82	0,27	0,27
$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6)	298	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,39	1,23	0,31	0,31
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,37	1,68	0,27	0,27
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,47	1,24	0,28	0,25
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,45	1,65	0,25	0,25
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7)	298	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,41	1,27	0,36	0,39
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,36	0,47	0,36	0,36
	115	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,50	1,28	0,30	0,34
		$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3\text{O}_3)$	0,44	0,49	0,32	0,31

Na série de compostos com o ligante H₂BPCINOL, (1), (2) e (3), os espectros se caracterizam por apresentarem apenas um dubleto assimétrico, com linhas largas, tanto a temperatura ambiente como a 115 K.

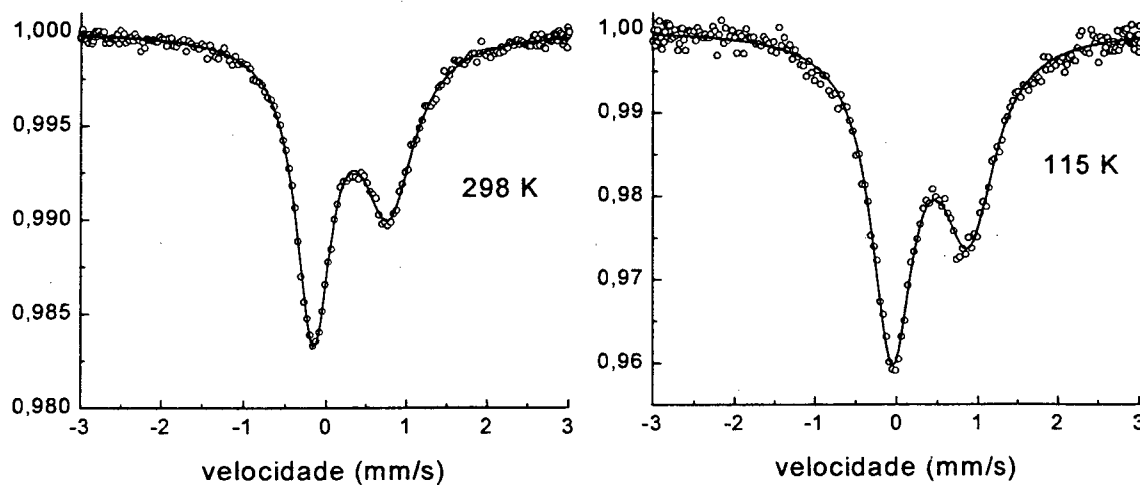


Figura 58. Espectros Mössbauer do complexo (1) a 298 e 115 K

No caso do complexo (1) (figura 58), os parâmetros Mössbauer concordam com a presença de Fe^{III} spin alto ($\delta = 0,39$ e $0,49$ mm/s; $\Delta E_q = 0,93$ e $0,93$ mm/s a 298 e 115 K respectivamente). A anômala assimetria observada tanto a 298 como a 115 K não pode ser explicada por efeito de textura, pois a amostra estava pulverizada e a rotação do porta amostra não diminuiu a amplitude da assimetria. O efeito Goldanski também foi descartado, visto que com a diminuição da temperatura, a assimetria do dubleto não diminuiu. Nos espectros que apresentam assimetria resultante de efeito Goldanski, a diminuição da temperatura acaba equiparando as intensidades do dubleto, devido a restrição das vibrações entre as ligações.⁸² A análise de raios-X mostra que a estrutura do composto (1) é centrosimétrica, por isso o espectro Mössbauer esperado para o mesmo seria um dubleto praticamente simétrico e com linhas estreitas. Ao realizar-se um espectro

a baixa temperatura, normalmente este apresenta um perfil com linhas mais finas do que o obtido a temperatura ambiente. Contudo, o contrário foi observado nos espectros de (1). Isto pode indicar a atuação do efeito de relaxação paramagnética.

O espectro Mössbauer do complexo (2) (figura 59) é similar ao do complexo (1), apresentando apenas um dubleto com linhas largas. Os parâmetros Mössbauer concordam com uma espécie de Fe^{III} spin alto ($\delta = 0,38$ $\Delta E_q = 1,03$ mm/s a 298 e $\delta = 0,47$ mm/s e $\Delta E_q = 1,00$ mm/s a 115 K), sendo muito semelhantes aos parâmetros obtidos para o complexo (1). A intensa largura de linha poderia ser atribuída a presença de dois sítios de ferro com coordenações similares mas com comprimentos de ligações ou posições de coordenação distintos. Contudo, tentativas de ajuste com dois dubletos não forneceram dados razoáveis. É interessante observar que houve uma inversão da assimetria dos dubletos quando o Mössbauer foi medido a 298 e 115 K. Do mesmo modo como observado em (1), verificou-se um aumento da largura de linha do espectro medido a 115 K frente ao medido a 298 K. Isto pode indicar que o mesmo efeito observado em (1) esteja atuando em (2). A leve diferença dos parâmetros Mössbauer entre (2) e (1) são explicados pela diferente coordenação do ligante em torno dos centros de Fe^{III} , como é verificado pela estrutura de raios-X dos dois compostos. Os maiores valores de ΔE_q em (2) revelam que este composto encontra-se com uma geometria octaédrica mais distorcida do que o complexo (1), concordando com o observado na análise de raios-X.

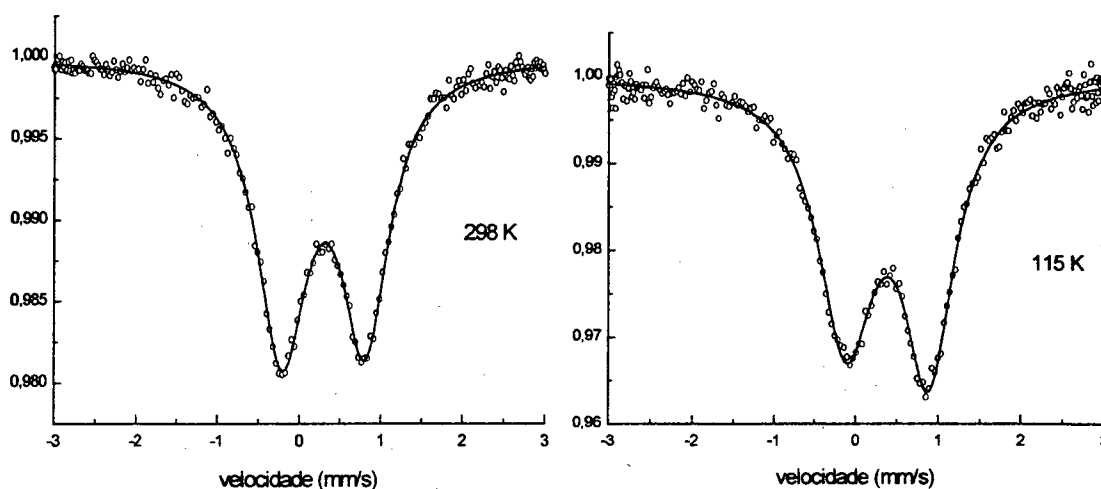


Figura 59. Espectros Mössbauer do complexo (2) a 298 e 115 K

O espectro Mössbauer de (3) (figura 60) também apresenta apenas um único dubleto com parâmetros de Fe^{III} spin alto ($\delta = 0,38$ e $\Delta E_q = 1,02$ mm/s a 295 e $\delta = 0,47$ mm/s e $\Delta E_q = 1,08$ mm/s a 115 K). De modo análogo a (1) e (2), o dubleto presente no espectro de (3) é assimétrico, possui linhas largas e tem a sua assimetria invertida com a mudança de temperatura de 295 para 115 K. O deslocamento isomérico é igual ao verificado em (2), o que demonstra que a troca da ponte acetato em (2) por uma sulfato em (3) não alterou a densidade eletrônica no núcleo Mössbauer. Isso de certa forma está em discordância com o observado na eletroquímica e no espectroeletrônico, onde verificou-se que a troca da ponte acetato em (2) pela sulfato em (3) provocou alterações significativas nas propriedades dos complexos. Um valor de desdobramento quadrupolar levemente maior em (3) do que em (2) indica que a ponte sulfato distorce um pouco mais o ambiente de coordenação do Fe^{III} com relação à ponte acetato.

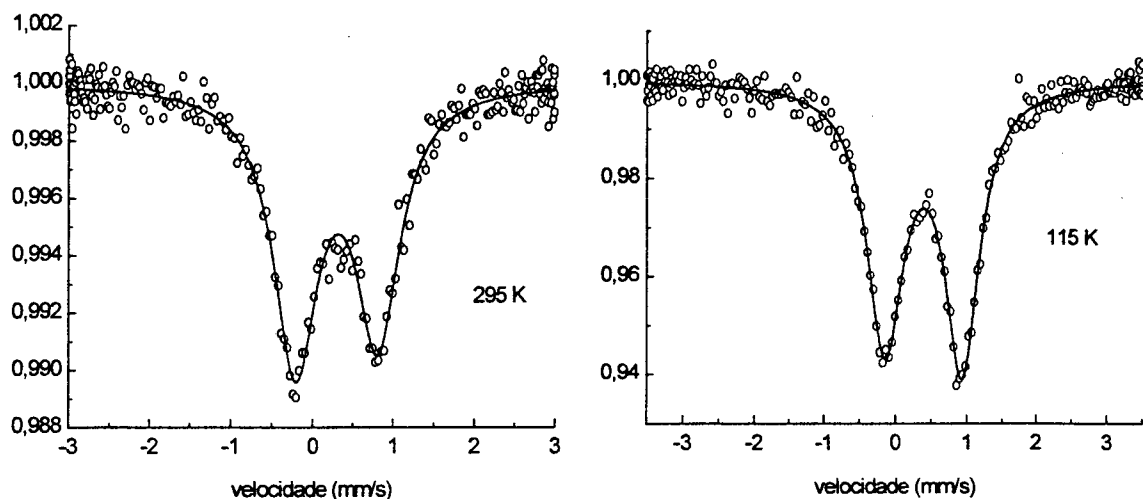


Figura 60. Espectros Mössbauer do complexo (3) a 295 e 115 K

Comparando-se os espectros Mössbauer de (1), (2) e (3), pode-se verificar que o mesmo efeito está presente nos três complexos e é responsável pela assimetria dos dubletos. Numa tentativa de explicar o mesmo, pode-se suspeitar da atuação da relaxação paramagnética causada pelo campo interno do núcleo de ferro (zero field splitting)⁸³, o qual pode surgir em núcleos com baixa simetria local, como a observada nos complexos citados. Um estudo mais profundo precisa ser realizado para uma melhor análise do efeito, necessitando de medidas a temperaturas menores (4 K).

O espectro Mössbauer de (4) (figura 61) é característico de complexos de Fe^{III} com dois centros de Fe^{III} distintos, revelando a assimetria do ligante H₂BTPPNOL coordenado. O dubleto com $\delta = 0,45$ e $\Delta E_q = 1,23$ mm/s a 115 K, refere-se ao átomo de Fe^{III} apresentando uma coordenação N₂O₄. O dubleto com $\delta = 0,44$ e $\Delta E_q = 1,83$ mm/s a 115 K é atribuído ao átomo de Fe^{III} com coordenação N₃O₃. Esta atribuição é feita comparativamente frente ao complexo de valência mista e aos análogos apresentados na

tabela 40. Além disso, vale mencionar que a 298 K, o espectro Mössbauer mostra a presença de dois dubletos de elevada assimetria. Com a diminuição da temperatura os dubletos passam a ser simétricos. Isto pode ser justificado pelos efeitos térmicos vibracionais das ligações presentes nos centros de Fe^{III} .

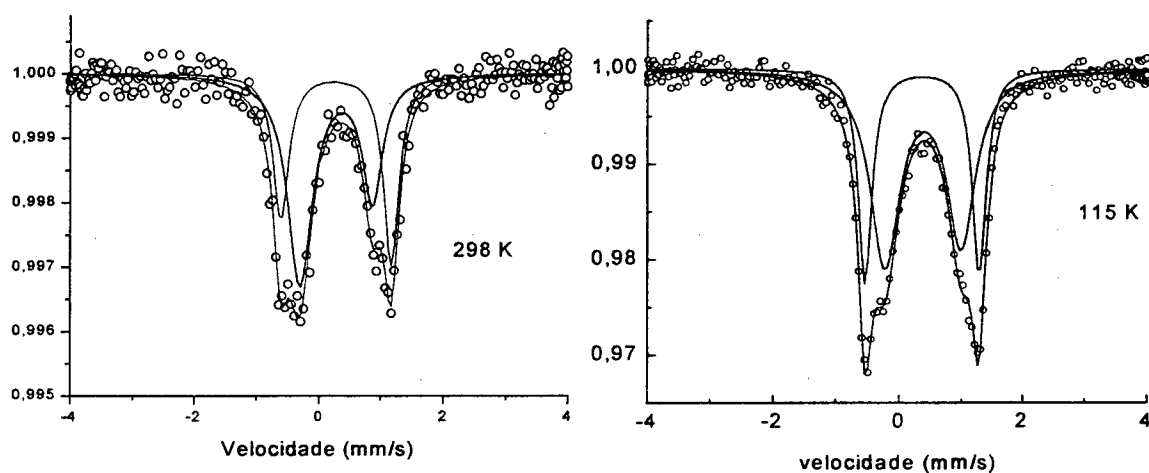


Figura 61. Espectros Mössbauer do complexo (4) a 298 e 115 K

No que se refere ao complexo (5) (figura 62), apenas o espectro obtido a 115 K é apresentado. Tentativas de obter o espectro Mössbauer a temperatura ambiente não apresentaram resultados satisfatórios. Observou-se que com o aumento da temperatura o espectro começou a mostrar a formação de diversos outros sinais. Provavelmente, os mesmos sejam devido a processos de oxidação do centro de Fe^{II} , visto que a espécie de valência mista não é muito estável em contato com o ar.

O espectro Mössbauer do complexo (5) (figura 62) apresenta um perfil que pode ser decomposto em dois dubletos, sendo um deles atribuído a presença de Fe^{II} ($\delta = 1,09$ e $\Delta E_q = 2,82$ mm/s a 115 K) e o segundo ao Fe^{III} ($\delta = 0,52$, $\Delta E_q = 1,43$ mm/s a 115 K). A

equivalência das áreas dos dois dubletos comprova que os dois íons estão presentes na proporção de 1:1. Os centros de Fe^{II} e Fe^{III} apresentam deslocamentos isoméricos equiparáveis aos dos seus análogos não simétricos de valência mista com ponte fenóxido {[Fe^{III}Fe^{II}(BPBPMP)(OAc)₂]⁺ ³⁰ e [Fe^{III}Fe^{II}(L1)(mpdp)]⁺ ⁷⁹ (tabela 40)}, contudo sendo inferior aos deslocamentos isoméricos observados na série de compostos simétricos de valência mista ricos em nitrogênio^{32, 84} (tabela 40). No que se refere ao desdobramento quadrupolar apresentado pelos íons do complexo (5), diferenças significativas são observadas frente aos compostos de valência mista com ligantes simétricos e não simétricos (tabela 40). Um desdobramento quadrupolar de 2,82 mm/s para o átomo de Fe^{II} só é equiparado aos observados nos compostos simétricos [Fe₂(BPMP)(OPr)₂]²⁺ (2,91 mm/s)⁶⁸ e [Fe₂(L-Bzim)(CH₃COO)₂]²⁺ (2,81 mm/s)⁸⁴, sendo levemente maior do que o verificado na uteroferrina (2,66 mm/s).²² Já no que se refere ao desdobramento quadrupolar do íon Fe^{III}, este apresenta um dos maiores valores observados para Fe^{III} em complexos de valência mista, podendo ser equiparado ao valor observado na uteroferrina (1,83 mm/s).²² Como o desdobramento quadrupolar reflete a simetria local sobre o átomo de ferro, os elevados valores encontrados no complexo (5) concordam com um composto que apresenta uma significativa distorção da geometria octaédrica, de forma análoga ao observado no sítio ativo das PAPs, podendo ser eleito como um dos modelos sintéticos das propriedades Mössbauer da enzima.

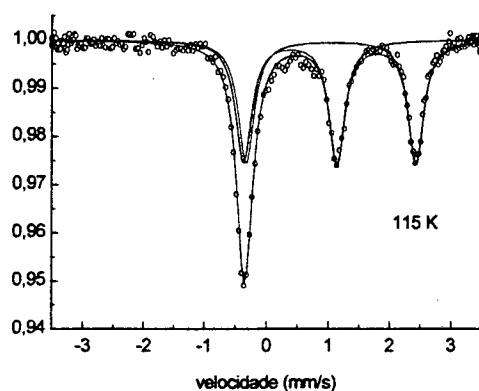


Figura 62. Espectro Mössbauer do complexo (5) a 115 K

O espectro Mössbauer de (6) (figura 63) mostra dois dubletos com áreas equivalentes e parâmetros Mössbauer característicos de Fe^{III} com spin $5/2$ ($\delta = 0,45$ e $0,47$ e $\Delta E_q = 1,65$ e $1,24$ a 115 K). Segundo Satcher⁸⁵ o núcleo com ambiente mais assimétrico apresenta um maior desdobramento quadrupolar. Já quando a densidade eletrônica no núcleo diminui, verifica-se um aumento do deslocamento isomérico. Analisando a estrutura de raios-X, verifica-se dois conjuntos de átomos de ferro com coordenações distintas. Um apresenta um ambiente de coordenação do tipo N_2O_4 e o outro N_3O_3 . Através da observação que o desdobramento quadrupolar aumenta com o aumento da assimetria, poderia-se inferir que o átomo de ferro com coordenação N_2O_4 é o que responde pelos parâmetros $\delta = 0,45$ e $\Delta E_q = 1,65$ mm/s. Contudo, quando se analisa o deslocamento isomérico, verifica-se que este é maior quando a densidade eletrônica nos orbitais d aumenta, provocando uma maior blindagem dos orbitais s e conseqüentemente diminuindo a densidade eletrônica no núcleo atômico.⁸⁶ No complexo (6), uma maior densidade eletrônica nos orbitais d é concentrada sobre o ferro que possui fenolato coordenado, pois este empurra densidade eletrônica sobre o mesmo através de uma TCLM. Esta maior

densidade eletrônica sobre o centro de Fe^{III} que possui fenolato coordenado pode ser comprovada pelo comprimento das ligações Fe-Oxo ($\text{Fe1-O2} = 1,815(4)$, $\text{Fe1'-O2}' = 1,819(4)$, $\text{Fe2'-O2} = 1,797(4)$ e $\text{Fe2-O2}' = 1,776(4)$ Å), onde aumentando-se a densidade eletrônica nos orbitais d, aumenta-se o comprimento das ligações (por analogia ao que se observa entre o Fe^{III} e Fe^{II}). Deste modo, um maior deslocamento isomérico é esperado para o átomo de Fe^{III} com coordenação N_2O_4 . Este centro metálico apresentaria os parâmetros $\delta = 0,47$ e $\Delta E_q = 1,24$ mm/s. Isto estaria contra o discutido acima através da observação do desdobramento quadrupolar. Comparando-se os dados Mössbauer do complexo (6) com os dados observados em complexos tetranucleares com ligantes basicamente nitrogenados, verifica-se que estes apresentam valores de ΔE_q na faixa de 1,40 a 1,62 mm/s para sítios de Fe^{III} .^{77, 78, 85} Portanto, comparativamente infere-se que o átomo de Fe^{III} com ambiente de coordenação N_3O_3 apresenta os parâmetros Mössbauer de $\delta = 0,45$ e $\Delta E_q = 1,65$ mm/s, enquanto o núcleo com coordenação N_2O_4 atribui-se $\delta = 0,47$ e $\Delta E_q = 1,24$ mm/s. Deste modo, a atribuição concorda com o esperado pela análise do deslocamento isomérico e vai contra ao esperado pelo desdobramento quadrupolar.

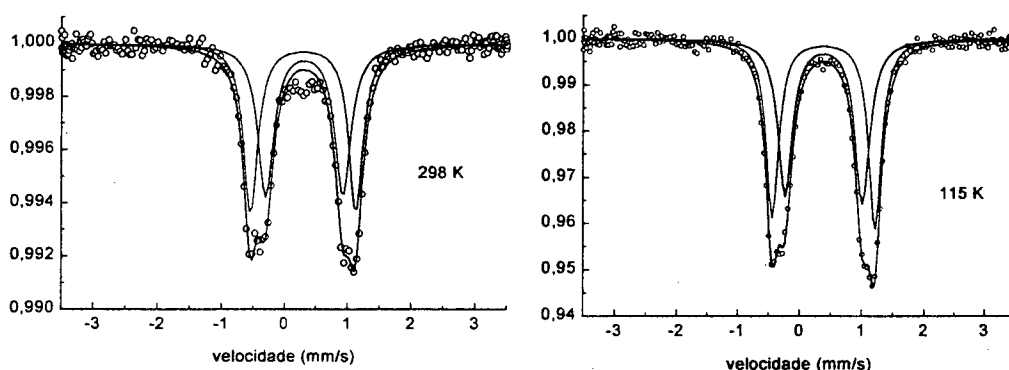


Figura 63. Espectros Mössbauer do complexo (6) a 298 e 115 K

O espectro Mössbauer do complexo (7) (figura 64) é composto de dois dubletos distintos de Fe^{III} os quais são caracterizados pelos valores de deslocamento isomérico ($\delta = 0,50$ e $0,44$ mm/s a 115K). A coordenação do ligante impõe que um sítio de ferro tenha três nitrogênios coordenados, enquanto que o outro tenha apenas dois. Comparativamente aos complexos (4) (5) e (6), pode-se inferir que o átomo de Fe^{III} que tenha menos nitrogênios coordenados apresente parâmetros Mössbauer semelhantes ao do íon Fe^{III} em (5) e ao do Fe^{III} com coordenação N_2O_4 em (4) e (6). Desta forma, o íon Fe^{III} em (7) com dois nitrogênios coordenados é o que apresenta o maior valor de deslocamento isomérico, sendo atribuído a ele o dubleto com $\delta = 0,50$ e $\Delta E_q = 1,28$ mm/s. Ao átomo de Fe^{III} com três nitrogênios coordenados são atribuídos $\delta = 0,44$ mm/s e $\Delta E_q = 0,49$ mm/s. Esta atribuição está de acordo com o observado por Lambert,⁷⁹ o qual verifica que compostos binucleares que apresentam menor razão O/N apresentam valores maiores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar.

É relevante observar a variação do ΔE_q do centro de Fe^{III} do complexo (7) com coordenação N_3O_3 ($0,49$ mm/s) frente ao observado para o mesmo centro de Fe^{III} no complexo (4) ($1,83$ mm/s). Como discutido anteriormente, um valor mais elevado de ΔE_q pode indicar uma diminuição da simetria local. Inicialmente, então, pode-se inferir que o complexo (4) possui uma simetria local muito menor que o complexo (7). Isto pode ser resultante da coordenação de pontes acetato em (4) e de pontes sulfato (íon tetrahédrico) em (7), de forma que o complexo que apresenta ponte acetato parece estar mais distorcido do que o complexo que apresenta o grupo sulfato ponte. Contudo, este possível efeito de distorção provocado pela troca do grupo ponte não foi observado entre os complexos (2) e (3). Desta forma, com os dados por enquanto disponíveis, ainda não se pode atribuir sobre

o que estaria provocando uma diferença tão acentuada nos valores de ΔE_q entre os complexos (4) e (7).

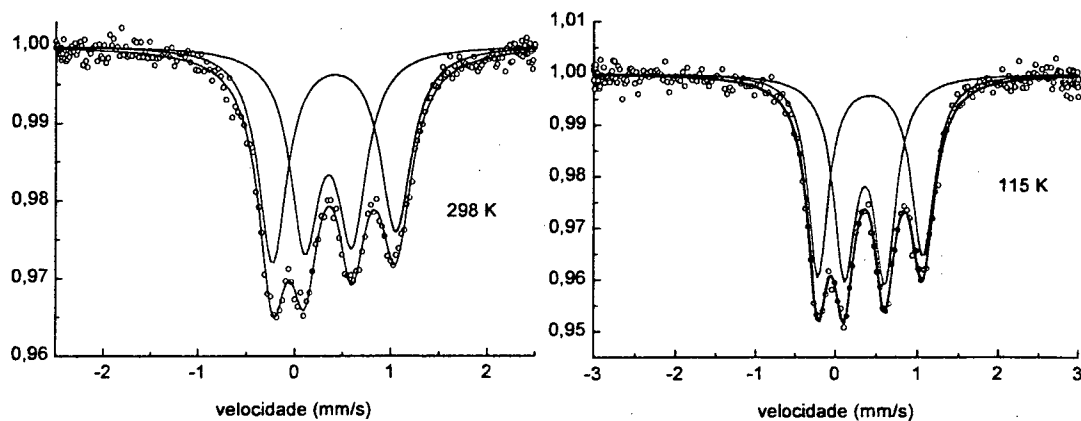


Figura 64. Espectros Mössbauer do complexo (7) a 298 e 115 K

Tabela 40. Dados de espectroscopia Mössbauer para alguns composto citados relatados na literatura.

Composto	Atribuição	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	T (K)	Ref.
[Fe ₂ (BPBPMP)(OAc) ₂] ⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,132	2,544	115	30
	Fe ^{III} (N ₂ O ₄)	0,522	1,096	115	
[Fe ₂ (L1)(mpdp)] ⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,124	2,376	80	79
	Fe ^{III} (N ₂ O ₄)	0,490	0,594	80	
[Fe ₂ (L2)(dpp) ₂] ⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,183	3,358	80	79
	Fe ^{III} (N ₂ O ₄)	0,550	1,220	80	
[Fe ₂ (L-Bzim)(CH ₃ COO) ₂] ²⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,29	2,81	77	84
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,58	0,40	77	
[Fe ₂ (L-Bzim)(C ₆ H ₅ COO) ₂] ²⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,18	2,15	77	84
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,56	0,96	77	

[Fe ₂ (L-Bzim)(C ₆ H ₅ COO)(OH)] ⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,29	2,45	77	84
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,61	0,81	77	
[Fe ₂ (L-py)(CH ₃ COO) ₂] ²⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,16	2,42	77	32
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,47	0,51	77	
[Fe ₂ (L-py)(C ₆ H ₅ COO) ₂] ²⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,15	2,06	77	32
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,56	0,47	77	
[Fe ₂ (BPMP)(OPr) ₂] ²⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₃)	1,13	2,91	55	68
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,48	0,54	0,55	
Uteroferrina (reduzida)	Fe ^{II}	1,22	2,66	100	22
Uteroferrina (oxidada)	Fe ^{III}	0,52	1,83	100	
	Fe ^{III}	0,46	2,12	10	
	Fe ^{III}	0,55	1,65	10	
[Fe ₄ (μ-oxo) ₂ (μ-BMDP) ₂ (μ-OAc) ₂] ³⁺	Fe ^{III} (N ₂ O ₃)	0,48	1,40	80	85
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,24	1,20	80	
[Fe ₄ (μ-oxo) ₂ (TPPNOL) ₂ (μ-OAc) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁴⁺	Fe ^{III} (N ₂ O ₄)	0,46	1,62	115	78
	Fe ^{III} (N ₃ O ₃)	0,46	1,62	115	
[Fe ₄ (Me ₄ -tpdp) ₂ (μ-F) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁴⁺	Fe ^{II} (N ₃ O ₂ F)	1,55	3,13	78	77
	Fe ^{III} (N ₃ O ₂ F)	0,39	0,81	78	

H₂BPBPMP = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenol.

H₂L1 = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxifenil)(2-piridilmetil)}-aminometil]-4-metilfenol.

H₂L2 = H₂BPBPMP.

HL-Bzim = 2,6-bis[bis(2-benzimidazolilmetil)-aminometil]-4-metilfenol.

HL-py = 2,6-bis[bis(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol.

BPMP = HL-py.

HBMDP = N,N,N'-tris((N-metil)-2-benzimidazolilmetil)-N'-metil-1,3-diamino-2-propanol.

HTPPNOL = N,N,N'-tris(2-piridilmetil)-1,3-diamino-2-propanol.

HMe₄-tpdp = N,N,N',N', tetrakis-[2-(6-metilpiridil)metil]-1,3-diamino-2-propanol.

4.2.8 Magnetoquímica

Os dados das propriedades magnéticas, estudadas através da susceptibilidade magnética, são apresentados na tabela 41. Somente os complexos (1), (2) e (6) foram investigados magnetoquimicamente.

Tabela 41. Dados da análise de susceptibilidade magnética

Complexo	$J(\text{cm}^{-1})$	$\chi_{\text{paramagnético}} (\%)$	TIP(cm^3/mol)	g
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1)	-4,8(2)	0,07	400×10^{-6}	2,0
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)	-3,9(2)	0,0	400×10^{-6}	2,0
$[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTTPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$	-83(6)	1,4	1145×10^{-6}	1,82(2)
(6)	-8,7(5)	1,4	1145×10^{-6}	1,82(2)

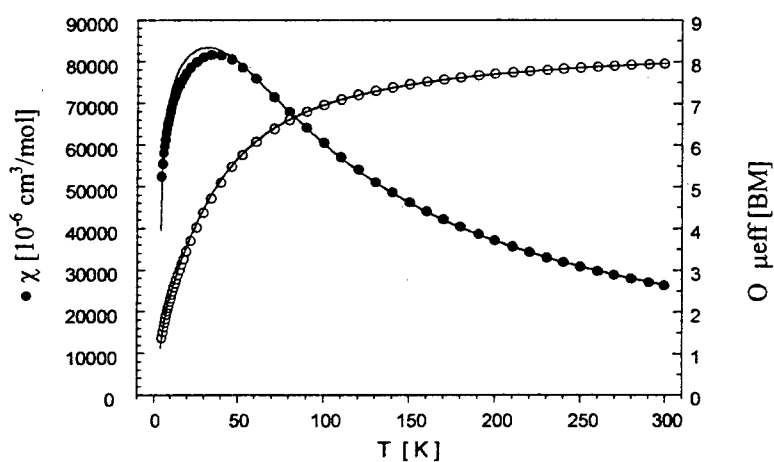


Figura 65. Gráfico da susceptibilidade magnética (●) e momento magnético efetivo (○) do complexo (1) em função da temperatura.

O estudo das propriedades magnéticas na faixa de 4,5 a 300 K (figura 65), revelou que o complexo (1) apresenta fraco acoplamento antiferromagnético com $J = -4,8(2) \text{ cm}^{-1}$, estando no limite inferior do observado em outros complexos binucleares de ferro com pontes di- μ -alcoxo.⁷⁵

À medida da susceptibilidade magnética do complexo (2) (figura 66) também mostra a presença de um fraco acoplamento antiferromagnético, com $J = -3,9(2) \text{ cm}^{-1}$.

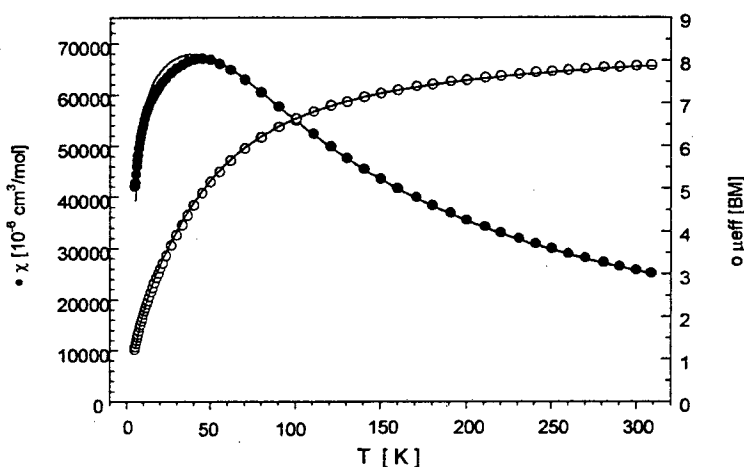


Figura 66. Gráfico da susceptibilidade magnética (•) e momento magnético efetivo (o) do complexo (2) em função da temperatura.

De acordo com Gorun e Lippard,⁸⁷ a magnitude do acoplamento magnético em complexos binucleares de ferro é unicamente dependente da menor distância de comunicação entre os dois centros metálicos. Eles mostraram que a constante de acoplamento J está relacionada com o parâmetro P através da seguinte equação: $-J (\text{cm}^{-1}) = A \cdot \exp(B \cdot P(\text{Å}))$, com $A = 8,763 \cdot 10^{11}$ e $B = -12,663$. O parâmetro P corresponde a metade do comprimento do caminho mais curto de acoplamento entre os dois átomos metálicos. Com este tratamento, os autores sugerem que a constante de acoplamento independe de

parâmetros tais como ângulo de ligação Fe-O(R)-Fe e da distância Fe^{III}-Fe. Recentemente, Weihe e Gudel,⁸⁸ baseados num modelo semi-empírico denominado modelo de sobreposição angular, postularam uma nova equação, na qual considera-se o ângulo formado entre as ligações Fe-O-Fe. Contudo, este modelo foi desenvolvido somente para sistemas que apresentam pontes oxo, não sendo aplicável a sistemas que possuem pontes hidroxio, alcoxo ou fenoxo.

Utilizando-se o modelo de Gorum e Lippard, as constantes de acoplamento que os complexos (1) e (2) deveriam apresentar são $-7,83$ e $-8,56 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o modelo propõe que o complexo (1) seja menos acoplado que o complexo (2), sendo que o observado experimentalmente é justamente o contrário. Desta forma, verifica-se que o modelo teórico não retrata satisfatoriamente os resultados experimentais, de modo que pode-se inferir, que o parâmetro P não deve ser o único parâmetro a ter influência no acoplamento magnético entre os dois átomos de Fe^{III}.

Em valores absolutos, praticamente não há diferença no acoplamento antiferromagnético entre (1) e (2). Contudo, uma comparação mais minuciosa mostra que o complexo (1) é 20% mais acoplado antiferromagneticamente do que o complexo (2). A diferença estrutural mais marcante entre (1) e (2) é o ângulo formado entre as ligações Fe-O-Fe ($101,95^\circ$ em (1) e $98,74^\circ$ em (2)). Além disso, no complexo (1) os átomos de ferro estão levemente mais afastados do que no complexo (2) (Fe^{III}-Fe, $3,122 \text{ \AA}$ em (1) e $3,041 \text{ \AA}$ em (2)). Deste modo, parâmetros como o ângulo da ligação Fe-O-Fe e também a distância Fe^{III}-Fe parecem ter participação na magnitude do acoplamento magnético entre os dois centros de ferro ponteados por pontes alcoxo hidroxio e fenoxo.

Buscando contribuir para o entendimento dos fatores que afetam o acoplamento antiferromagnético nos complexos binucleares de ferro com pontes hidroxio e alcoxo,

propõe-se neste trabalho, um novo modelo matemático para o cálculo da constante de acoplamento. Esta proposta, trata-se de um modelo desenvolvido empiricamente e que além do parâmetro P proposto por Gorum e Lippard, leva em consideração a contribuição do ângulo Fe-O(R)-Fe e da distância Fe^{III}-Fe. O modelo é representado pela equação 13.

$$-J = \frac{|\alpha - \beta| \cdot A \cdot \exp(B \cdot P)}{D} \quad (13)$$

Onde:

α = ângulo da ligação Fe-O(R)-Fe utilizada para obter o parâmetro P.

β = “ângulo mágico” = 100

D = distância Fe^{III}-Fe

A.exp(B.P) tem o mesmo significado e valores apresentados por Gorum e Lippard.⁸⁷

Sendo que, se $|\alpha - \beta| < 1$, então $|\alpha - \beta| = 1$

Utilizando-se da equação 13 os valores calculados para as constantes de acoplamento antiferromagnética dos complexos (1) e (2) são - 4,9 e - 3,7 cm⁻¹ respectivamente, os quais concordam perfeitamente com os valores obtidos experimentalmente (- 4,8 e - 3,9 cm⁻¹ respectivamente).

A tabela 42 traz uma série de complexos onde se apresentam os parâmetros estruturais, os resultados experimentais obtidos para a constante de acoplamento antiferromagnético, os valores de J calculados pelo modelo de Gorum e Lippard e os valores calculados pela equação 13. A figura 67 traz uma correlação entre os valores de J experimentais e os calculados pelos modelos de Gorum e Lippard e pela equação (13). Verifica-se com facilidade que através da equação (13) tem-se uma melhor concordância

entre os valores experimentais e os calculados. Infelizmente, a equação (13) apresenta resultados satisfatórios apenas para complexos que apresentam ângulos de ligação Fe-O(R)-Fe menores do que 108 °. Desta forma, complexos com pontes oxo e fenóxido não apresentaram uma boa concordância entre os valores de J experimental e o calculado pela equação(13) . Contudo, verifica-se na literatura^{75, 76, 87} que a grande maioria dos complexos binucleares de Fe com pontes alcoxo ou hidroxio, apresentam ângulo de ligações Fe-O(R)-Fe entre 97 e 108 °.

A equação (13) pode ainda não ser o modelo matemático ideal, contudo, ela serve para mostra que fatores como ângulo de ligação e distância Fe...Fe tem influência sobre o acoplamento antiferromagnético.

Tabela 42. Dados estruturais e magnéticos para alguns complexos binucleares de Fe^{III}.

Complexo	Fe-Fe (Å)	Fe-O(R)-Fe (°)	P (Å) ^a	J _{exp} (cm ⁻¹)	J _{cal} (cm ⁻¹) ^b	J _{cal} (cm ⁻¹) ^c	Ref
[Fe ₂ (L) ₂] ^d	3,187	101,9	2,0515	-2,8 ^e	-4,6	-2,7	89
[Fe ₂ (DBE) ₂ (OBz) ₂] ^e	3,210	107,4	1,995	-20,5	-9,4	-21,7	90
[Fe(heidi)(H ₂ O) ₂] ^f	3,119	104,3	1,9755	-13,4	-12,0	-16,5	91
[Fe(N(PL) ₂) ₂ ala] ₂ ^{2+g}	3,180	103,8	2,0505	-5,2	-6,8	-8,1	92
[Fe ₂ (Ome) ₂ (chp) ₄ (dmbipy) ₂] ^h	3,194	104,7	2,016	-26,8	-7,2	-10,6	93
[Fe ₂ (Ome) ₂ (chp) ₄ (phen) ₂] ⁱ	3,153	104,3	1,997	-28,6	-9,1	-12,4	93
[Fe ₂ (acac) ₄ (OC ₂ H ₅) ₂] ^j	3,116	103,6	1,982	-11	-11	-12,7	94
[Fe ₂ L(OC ₂ H ₅)Cl ₂] ^k	3,114	104,3	1,991	-15,4	-9,9	-13,7	94
[Fe ₂ (L) ₂ (Ome) ₂] ^l	3,168	104,6	2,002	-10,9	-8,6	-12,5	95
[Fe ₂ (OEt) ₂ Cl] ²⁻	3,117	107,0	1,9755	-24,6	-12,0	-26,9	96
[Fe(cupf) ₂ (Ome) ₂] ^m	3,075	102,4	1,9725	-14,0	-12,5	-9,8	49
[Fe(salpa)Cl] ₂ ⁿ	3,089	104,1	1,955	-17,0	-15,6	-20,7	97

Continuação da tabela 42

$[\text{Fe}_2(\text{bbpnl})_2]^o$	3,125	101,1	2,024	-2,2	-6,5	-2,3	76
$[\text{Fe}(\text{Chel})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^p$	3,078	103,2	1,964	-7,3	-13,0	-14,4	98
$[\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})\text{Cl}_2]^q$	3,162	102,5	1,97	-7,4	-12,8	-10,7	99
$[\text{Fe}_2(\text{Salen})\text{Cl}_2]^r$	3,291	105	2,08	-7,5	-2,08	-4,85	100
$[\text{Fe}_2\text{L}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2]^q$	3,139	102,5	1,975	-8,0	-12	-9,65	101
$[\text{FeL}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Py}]^s$	3,155	102,8	2,021	-10,4	-6,7	-6,0	102
$[\text{Fe}(\text{Dipic})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]^t$	3,089	103,6	1,966	-11,4	-13,5	-15,8	98
$[\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^u$	3,137	102,6	1,960	-12,0	-14,6	-12,10	103
$[\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{Oph})_2](\text{ClO}_4)_2^v$	3,21	107,4	2,00	-20,5	-8,8	-20,3	90

^a = Metade do menor caminho de acoplamento entre dois átomos de Fe^{III} .

^b Calculado pelo modelo de Gorun e Lippard.

^c Calculado pela equação 13.

^d H_3L = 1-salicilidenoamina-3-salicilamina-2-propanol.

^eHDBE = 2-[bis(2-benzimidazolilmetil)amino]etanol.

^f H_3heidi = [N, N'-di(2acetato)-N-(2-hidroxietil)amina.

^g $\text{H}_2\text{N}(\text{PL})_2\text{ala}$ = ácido $\alpha,3$ -dihidroxi- β -[[3—hidroxi-5-[hidroximetil]-2-metil-4-piridil] metileno] amino]-5-hidroximetil)- $\alpha,2$ -dimetil-4 piridinopropanóico.

^hHchp = 6-cloro-2-piridona,

dmbipy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

ⁱphen = 1,10-fenantrolina. ^jacac⁻ = acetilacetato.

^kHL = 1,4-piperazinodiil-bis(N-etilenosalicilaldimina).

^l H_2L = pimelil-bis(ácido N-isopropilhidroxâmico).

^mHcupf = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{OH})\text{NO}$ (cupferon).

ⁿ H_3SALPA = N-(3-hidroxipropil)salicilaldimina.

^oH₃bbpnol = N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

^pChel = 4-hidroxo-2,6-piridinadicarboxilato.

^qL = trisalicilidenotrietilenotetramina.

^rSalen = N,N'-etilenobis(salicilidenoimina).

^sH₂L = N,N'-etilenobis(salicilamina).

^tDipic = 2,6-piridinadicarboxilato.

^uL = N,N'-(2-hidroxi-5-metil-1,3-xilileno)bis[N-carboximetil]glicina.

^vL = 2-[bis(2-benzimidazolimetil)amino]etanol.

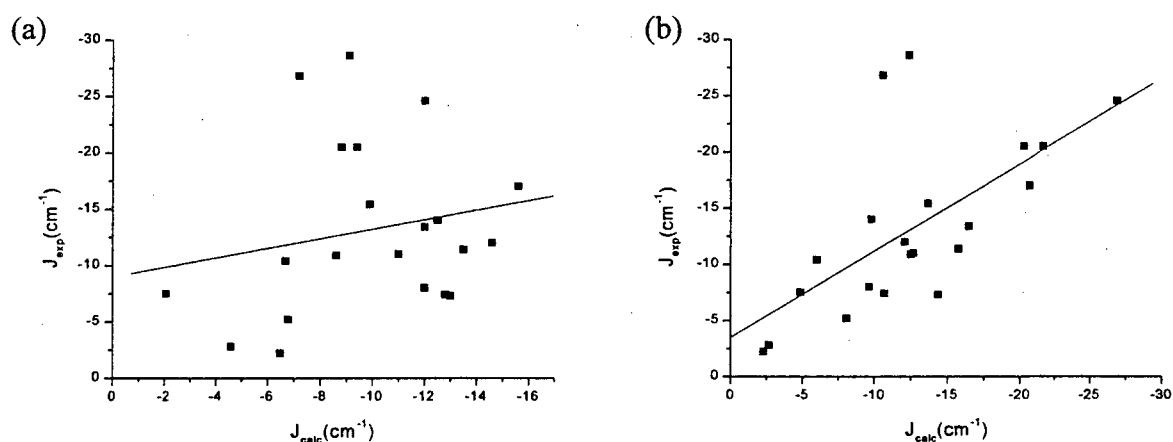


Figura 67. Correlação de J_{exp} versus J_{calc} utilizando-se o método de Gorun e Lippard (a) e a equação (13) (b).

A magnetoquímica do complexo (6) (figura 68) é característica de complexos tetranucleares de Fe^{III} contendo pontes oxo e alcoxo. O perfil da curva de susceptibilidade é semelhante ao encontrado em outros complexos tetranucleares de ferro com geometrias semelhantes.^{78, 84, 85}

O baixo valor do momento magnético efetivo a temperatura ambiente (4,26 MB), indica que os átomos de Fe^{III} já se encontram fortemente acoplados.¹⁰⁴ A 2 K o complexo apresenta-se praticamente como uma espécie diamagnética ($\mu_{\text{eff}} = 0,58 \text{ MB}$).

Os valores das constantes de acoplamento antiferromagnético (J) obtidos pelo tratamento da curva experimental da susceptibilidade, $J = -83(6)$ e $J' = -8,7(5) \text{ cm}^{-1}$, concordam com a presença de acoplamentos mediados por pontes oxo e alcoxo, respectivamente.⁷⁵ Os valores de J obtidos, são similares aos verificados no $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{TPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ ($J = -94,65$ e $J' = -11,81 \text{ cm}^{-1}$).⁷⁸

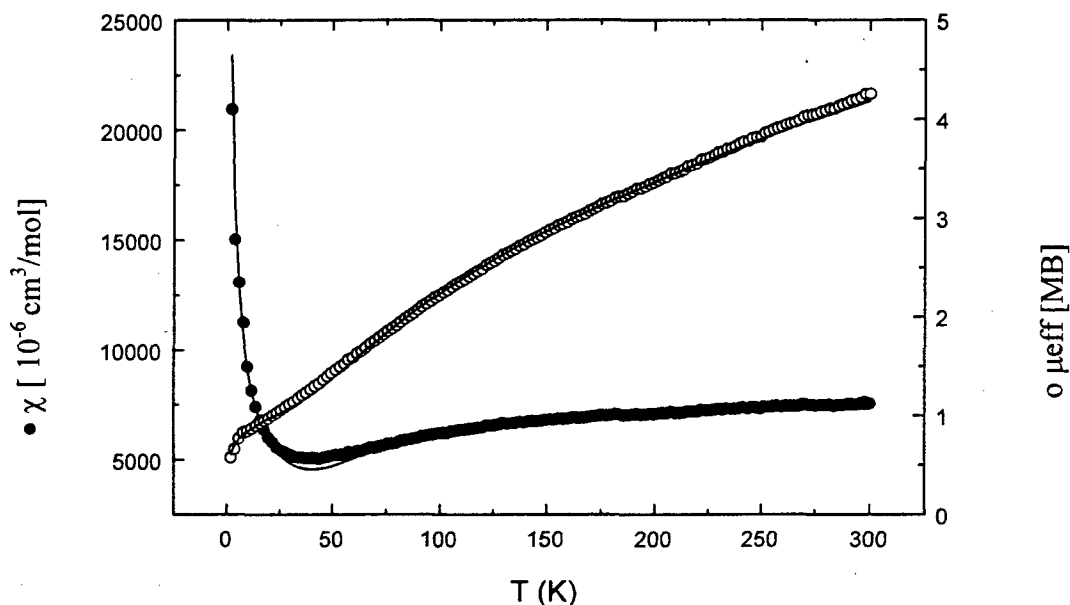


Figura 68. Gráfico da susceptibilidade magnética (●) e momento magnético efetivo (○) do complexo (6) em função da temperatura.

4.2.9 Espectroscopia Raman Ressonante

Estudos de espectroscopia Raman ressonante foram realizados com o complexo (8), promovendo-se excitações em diversos comprimentos de onda (406,7; 457,9; 488,0; 514,5; 568,2 e 647,1 nm).

Em frequências superiores a 1200 cm^{-1} , verificou-se um conjunto de 5 bandas no espectro Raman de (8) (figura 69), as quais também são observadas no análogo $\text{Fe}_2(\text{L})(\text{dpp})_2$.⁷⁹ Estas bandas são atribuídas a modos vibracionais do anel fenólico ($1455, 1481, 1567, 1593\text{ cm}^{-1}$, C=C) e a vibração C-O (1293 cm^{-1}). Metaloproteínas que apresentam tirosina coordenada a átomos de ferro, possuem um espectro Raman similar, contudo com uma quantidade menor de bandas.^{16, 105} A BSPAP, por exemplo, apresenta apenas 3 bandas nesta região ($1597, 1497$ e 1281 cm^{-1}).¹⁸ O pequeno número de bandas no espectro da BSPAP e de outras proteínas da classe Fe-tirosinase é devido ao resíduo tirosínico representar um fenol para-substituído, o que lhe confere uma simetria C_{2v} .¹⁰⁶ Já o complexo (8) apresenta dois tipos de fenolatos. Um deles é orto substituído (terminal) enquanto que o outro é para-bis-orto substituído (ponte) o que acarreta numa quantidade maior de bandas.

A banda em 890 cm^{-1} e atribuída a uma ressonância de Fermi, a qual é observada como um dubleto na BSPAP¹⁸ e em outros complexos férricos com fenolato coordenado.^{16, 105} Desta forma, em (8), o dubleto estaria eclipsado, formando um singleto. O dubleto de Fermi é relacionado com a presença do anel fenólico.^{18, 105}

* L = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil] -4-metilfenol.

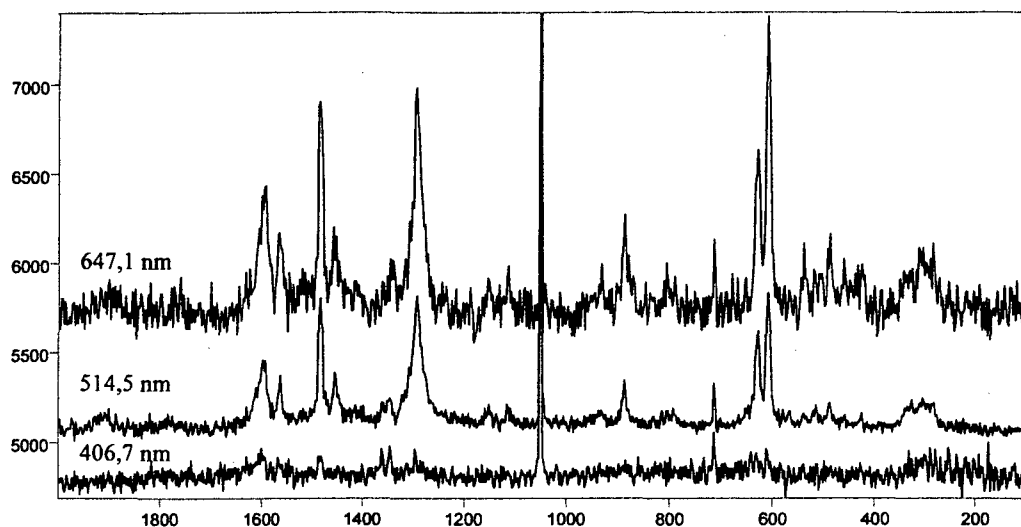


Figura 69. Espectro Raman ressonante do complexo (8) com excitação em 406,7 (inferior), 514,5 (médio) e 647,1 nm (superior).

Duas bandas são observadas na região de 600 cm^{-1} (607 e 627 cm^{-1}). Na literatura observa-se informações desencontradas a respeito de ambas. Carrano¹⁰⁴ atribui a banda em menor frequência como sendo resultante da ligação Fe-O_{fenolato}, pois observou o deslocamento da mesma com a variação do comprimento da ligação Fe-O numa dada série de complexos. Já Pyrz,¹⁰⁶ em um estudo realizado com o Fe(salen)OC₆H₄-4CH₃ verifica também a presença de duas bandas nesta região. Uma localizada em 617 cm^{-1} atribuída a presença do ligante salen e outra localizada em 568 cm^{-1} , atribuída a presença do p-cresol. Utilizando-se de marcação isotópica, ele verificou o efeito sofrido pela frequência atribuída ao p-cresol. No complexo com ⁵⁴Fe foi verificado um deslocamento da banda de $0,7\text{ cm}^{-1}$, sendo que o previsto pelo modelo teórico seria de $2,3\text{ cm}^{-1}$. A substituição do oxigênio do p-cresol por ¹⁸O provocou um deslocamento em cerca de 10 cm^{-1} na frequência da banda, enquanto que o previsto seria um deslocamento de 25 cm^{-1} . Já a deuteração dos prótons do

anel do p-cresol provocou um deslocamento de 8 cm^{-1} . Desta forma, foi atribuído que a banda do p-cresol deveria ter uma contribuição da ligação Fe-O bem como de modos vibracionais (ν_{12}) do anel do p-cresol. Gaber,¹⁶ em um estudo com o complexo $\text{Fe}(\text{EDDHA})^-$, sugere que as bandas localizadas em 610 e 638 cm^{-1} são decorrentes de modos de deformação do anel fenólico, estando a ligação $\text{Fe-O}_{\text{fenólico}}$ presente em 348 cm^{-1} .

Com base no exposto acima, sugere-se que a banda em 607 cm^{-1} seja referente a ligação Fe-O enquanto que a banda em 627 cm^{-1} reflita os modos vibracionais (ν_{12}) do anel fenólico que contribui para a transferência de carga. A banda alargada e de pequena intensidade localizada em 338 cm^{-1} também pode ser atribuída a ligação Fe-O. Infelizmente, a literatura possui poucos exemplos em que esta região do espectro é coberta. Contudo, o espectro da BSPAP também revela uma banda de pequena intensidade em 370 cm^{-1} na espécie oxidada e em 363 cm^{-1} na espécie reduzida.¹⁸ Entretanto, as mesmas não foram atribuídas. Uma possibilidade de atribuição é que a banda em 610 cm^{-1} seja referente ao estiramento Fe-O simétrico, enquanto que a banda em 338 cm^{-1} possa representar o estiramento Fe-O assimétrico.

A figura 70 mostra o perfil de excitação graficado em conjunto com o espectro eletrônico do complexo (8). Verifica-se o aumento das intensidades dos referidos perfis com a utilização de radiações com comprimento de onda próximo ao máximo de absorvância do espectro eletrônico. Isto evidencia a participação do grupo fenólico na transição eletrônica observada.

Através da figura 70, observa-se que os máximos obtidos através dos perfis de excitação não coincidem com o máximo do espectro eletrônico. Esta discrepância entre os máximos também foi observada no complexo $\text{Fe}_2(\text{L}2)(\text{dpp})_2 \cdot \text{BPh}_4$.^{*79}

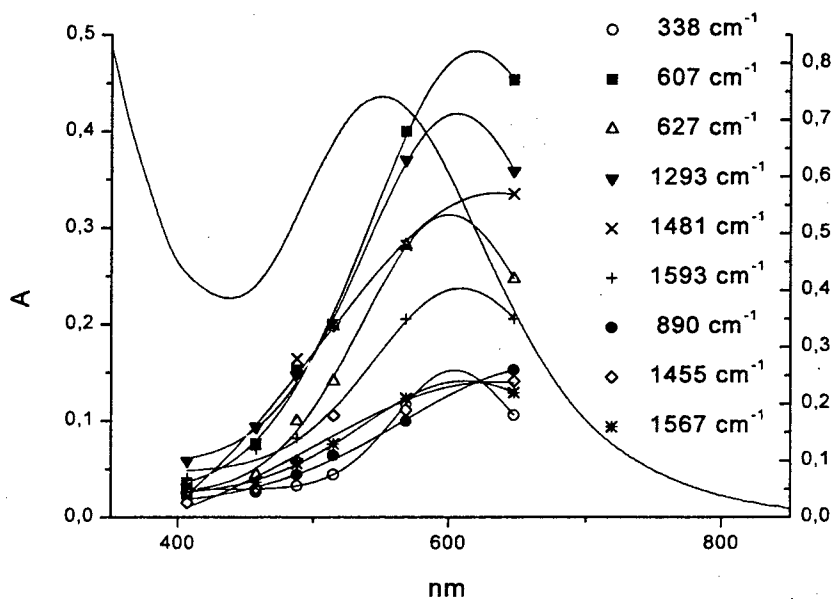


Figura 70. Espectro eletrônico e perfil de excitação do espectro Raman ressonante do complexo (8)

Um olhar mais apurado nos perfis de excitação revela a presença de dois conjuntos com comportamentos distintos. O primeiro conjunto compreende os perfis que chegam a definir um máximo, sendo representados pelas frequências de 1593, 1567, 1293, 627, 607 e 338 cm^{-1} . O segundo conjunto é composto pelos perfis que não chegam a definir um máximo, estando relacionados com as frequências de 1481, 1455 e 890 cm^{-1} . Pode-se

* L = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenol.

especular que este comportamento diferenciado possa refletir a presença de dois fenolatos distintos, sendo um orto substituído e ocupando uma coordenação terminal e o outro para-bis-orto substituído, formando ponte entre os dois átomos de Fe^{III} . Desta forma, a espectroscopia Raman estaria diferenciando os dois fenolatos. Inferir sobre qual dos dois fenolatos é o responsável pelos perfis que atingem o máximo, é de certa forma complicado. Todavia, é atribuído que o perfil que apresenta a maior variação de intensidade, esteja relacionado com a espécie que apresenta a maior contribuição para o valor de ϵ . Analisando-se outros complexos de ferro,^{30, 36, 68, 84} verifica-se que a contribuição no valor de ϵ do fenolato terminal é muito superior a contribuição do fenolato ponte. Desta forma, infere-se ao fenolato terminal, os perfis que definem um máximo, enquanto que o fenolato ponte é relacionado com os perfis que não chegaram a definir um máximo.

4.2.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Análise de RPE foi realizada com o complexo (8) variando-se a temperatura entre 300 e 1 K. O espectro (figura 71) revela o acoplamento dos spins dos elétrons dos átomos de Fe^{III} e Fe^{II} a 1 K, o que dá origem a uma espécie acoplada antiferromagneticamente resultando em um spin fundamental $S = \frac{1}{2}$. Este resultado concorda com o observado na susceptibilidade magnética.³⁰

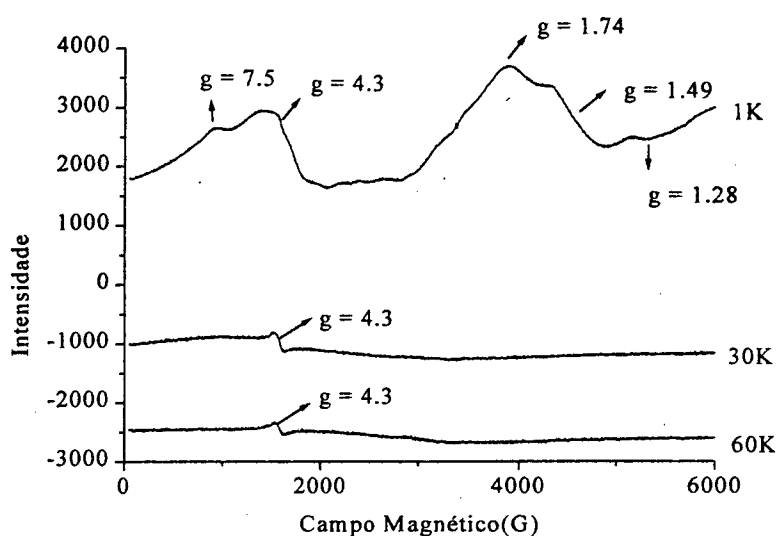


Figura 71. Espectro de RPE de uma solução do complexo (8) em acetonitrila, obtido a várias temperaturas.

Os três valores de g observados (1,74; 1,49 e 1,28) refletem uma simetria rômbrica, concordando deste modo com o observado na estrutura cristalina do complexo analisado.

Estes resultados vão de encontro ao observado na RPE das PAPs, onde verificou-se que a enzima apresenta acoplamento antiferromagnético com valores de $g = 1,87$; 1,74 e 1,59 em pH 5,2 a 5 K.¹⁸

Os sinais em 7,5 e 4,3 resultam da presença de espécies desacopladas, revelando que em solução, a totalidade das moléculas não apresentam acoplamento, mesmo a 1 K.

4.2.11 Titulação Potenciométrica

O estudo de titulação potenciométrica foi realizado com o complexo (1), de modo a determinar os pKas das moléculas de H₂O que encontram-se coordenadas aos átomos de Fe^{III}, conforme mostra a estrutura de raios-X do cátion [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂]²⁺.

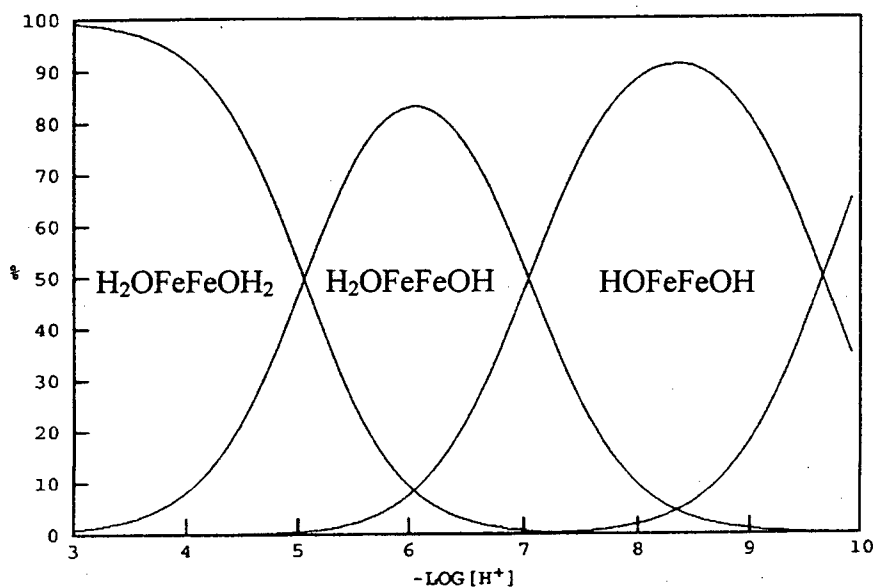
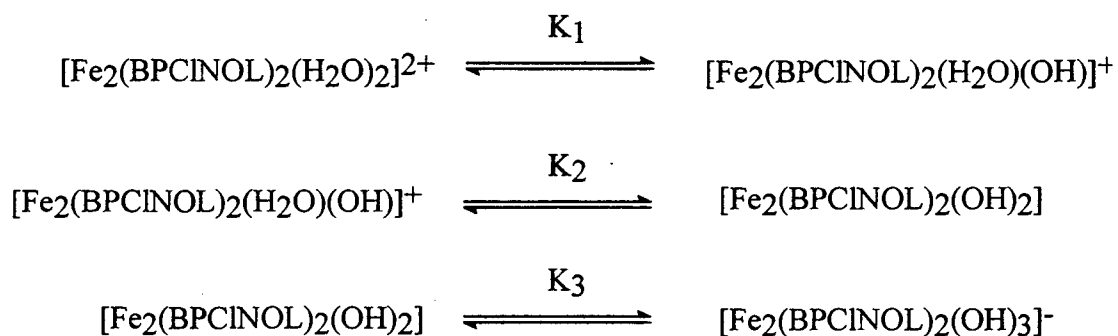


Figura 72. Gráfico da variação da concentração das espécies $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$ com o pH.

O tratamento da curva de titulação revelou o perfil mostrado na figura 72 para os equilíbrios das espécies $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$. Três pKas foram determinados através da titulação, podendo ser representados pelos equilíbrios:



Para o primeiro equilíbrio, observou-se um $pK_a = 5,05$, refletindo o equilíbrio de protonação/desprotonação de uma das moléculas de H_2O . No segundo equilíbrio, obteve-se um $pK_a = 7,03$, referente a protonação/desprotonação da segunda molécula de H_2O coordenada no complexo. De forma interessante, observou-se um terceiro equilíbrio de protonação/desprotonação. Contudo, o complexo apresenta apenas duas moléculas de H_2O coordenadas. O que pode estar ocorrendo, é que em meio aquoso, e em valores de pH mais elevados, uma das piridinas coordenadas pode estar sendo deslocada por uma molécula de H_2O , a qual seria responsável pelo terceiro equilíbrio de protonação/desprotonação. Este terceiro equilíbrio apresenta um $pK_a = 9,65$.

O complexo (1) apresenta uma das características imprescindíveis de uma metalohidrolase, que é a de prover nucleófilos em condições brandas de pH. Como pode-se verificar, em pH entre 5 e 9, o complexo (1) disponibiliza grupos hidroxila para atuar como nucleófilos. Segundo Gani,³ isto ocorre devido ao nucleófilo dissipar a sua carga negativa através da ligação com o metal.

Outra característica importante do complexo (1), é que o mesmo apresenta uma razoável solubilidade em água. Provavelmente isto se deve a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de H_2O , coordenadas aos centros de Fe^{III} , com o solvente. A solubilidade em água também é um fator importante que as metalohidrolases artificiais devem apresentar, pois facilita o estudo e a comparação da sua atividade hidrolítica frente as hidrolases naturais.

REATIVIDADE

No presente capítulo relatam-se alguns estudos de reatividade que foram realizados com o complexo (1). O complexo (1), por apresentar duas moléculas de H₂O coordenadas aos átomos de ferro, teve sua reatividade investigada no que se refere a hidrólise de ésteres de fosfato e frente a clivagem de moléculas de DNA.

5.1 Reatividade frente a ésteres de fosfato

A análise da atividade hidrolítica do complexo (1) foi realizada em um sistema aquoso tamponado em pH 6, o que garante a presença de uma molécula de H₂O e uma de OH. A presença destas duas espécies parece ser essencial para que o processo de hidrólise ocorra, e ambas estão sempre presentes nos mecanismos propostos para a hidrólise de ésteres de fosfato promovido pelas PAPs.^{9, 10} Isto se deve ao fato de que a molécula de H₂O pode ser facilmente substituída pelo grupo fosfato enquanto que a molécula de OH deve realizar o ataque nucleofílico sobre o átomo de fósforo, promovendo desta forma a clivagem do mesmo. Para tamponar o sistema foi utilizado o tampão MES.

Como substrato, foi utilizado o 4-nitrofenilfosfato de sódio e o bis(2,4-dinitrofenil)fosfato de sódio. O primeiro é o substrato utilizado para verificar a atividade das PAPs. O segundo também é largamente empregado no estudo de processos hidrolíticos, pois apresenta uma reatividade superior a verificada para o 4-nitrofenilfosfato.

Experimentos cinéticos típicos foram realizados e acompanhados por 24 horas a 25°C. Os experimentos foram realizados utilizando-se quantidades equimolares de complexo e substrato ou com excesso de substrato. Paralelamente aos experimentos

cinéticos foi realizado um acompanhamento de autohidrólise dos substratos, de modo a propiciar uma comparação entre ambos.

Os resultados observados revelaram que o complexo (1) não promove um aumento substancial na velocidade de hidrólise dos ésteres de fosfato, quando comparado ao processo de auto hidrólise dos mesmos.

Uma possível explicação para que o processo hidrolítico não tenha apresentado um resultado satisfatório é justificado em termos estruturais. Conforme pode ser observado pela estrutura de raios-X do complexo (1), as duas moléculas de H₂O ocupam uma conformação *anti* entre si. Deste modo, com a substituição de uma molécula de H₂O pelo éster de fosfato, a outra molécula de H₂O, agora OH⁻ devido a condição de pH, não pode realizar o ataque nucleofílico sobre o átomo de fósforo, pois encontra-se muito distante deste. Para que isso ocorresse seria necessário uma mudança de conformação do ligante. Contudo, como não foi observado nenhum processo catalítico, é provável que o mesmo não ocorra.

Apesar de não apresentar atividade hidrolítica sobre ésteres de fosfato, o complexo (1) pode ser considerado um modelo interessante para o sítio ativo das PAPs. Através dele, pode-se inferir que o sítio ativo das PAPs deve realmente apresentar uma molécula de H₂O e outra de OH⁻ em conformação *syn* entre si, visto que uma conformação *anti* não deve propiciar que o processo hidrolítico ocorra.

5.2 Reatividade frente ao DNA

Apesar de não apresentar atividade hidrolítica frente a ésteres de fosfato simples, o complexo (1) foi capaz de promover a clivagem do DNA.

Conforme pode ser observado na figura 73, com o aumento da concentração do complexo (I) de 0 à 375 μM verifica-se a transformação da forma superenovelada (I) para forma circular (II) e desta para a forma linear (III). O experimento foi realizado utilizando-se DNA plasmídico. A figura 74, mostra um tratamento quantitativo para o processo de clivagem.

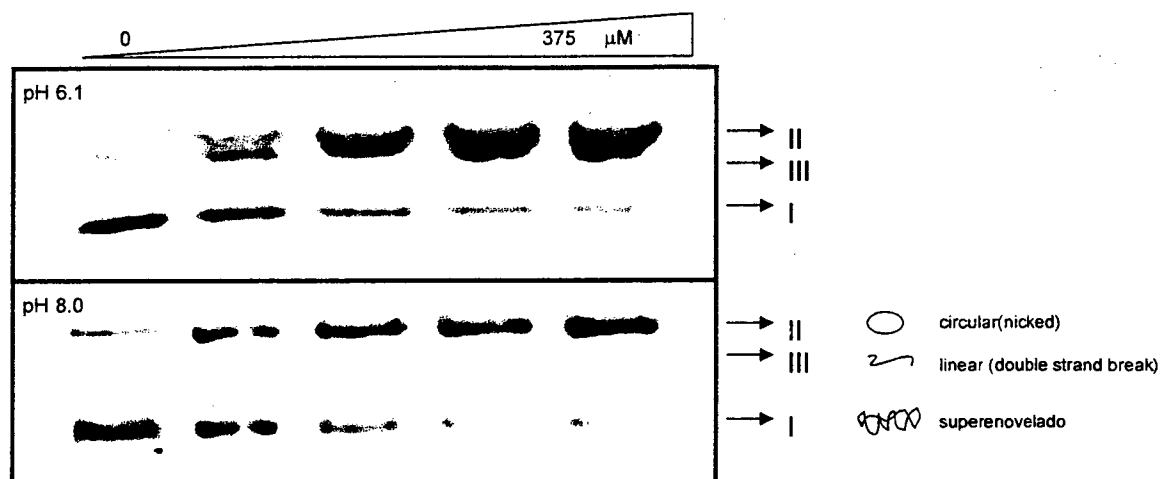


Figura 73. Eletroforese do experimento de clivagem do DNA (plasmídico) promovido pelo complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (I) em pH 6,1 e 8,0.

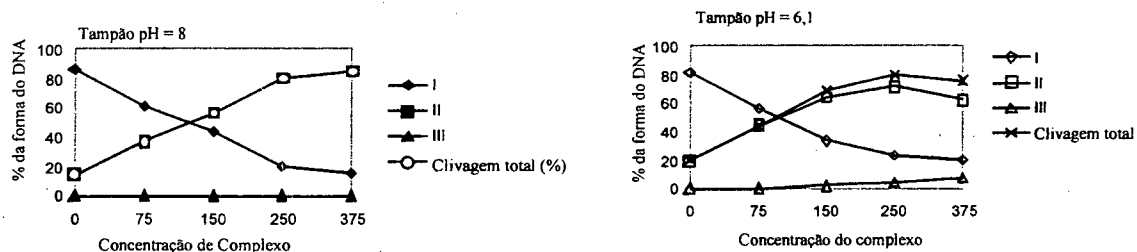


Figura 74. Gráficos da variação da degradação do DNA com a concentração do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (I). Os dados são referentes a figura 73.

O complexo (1) apresentou atividade hidrolítica similar nas duas condições de pH estudadas.

A figura 75 mostra a ação do complexo (1) sobre o DNA genômico em pH = 8 .

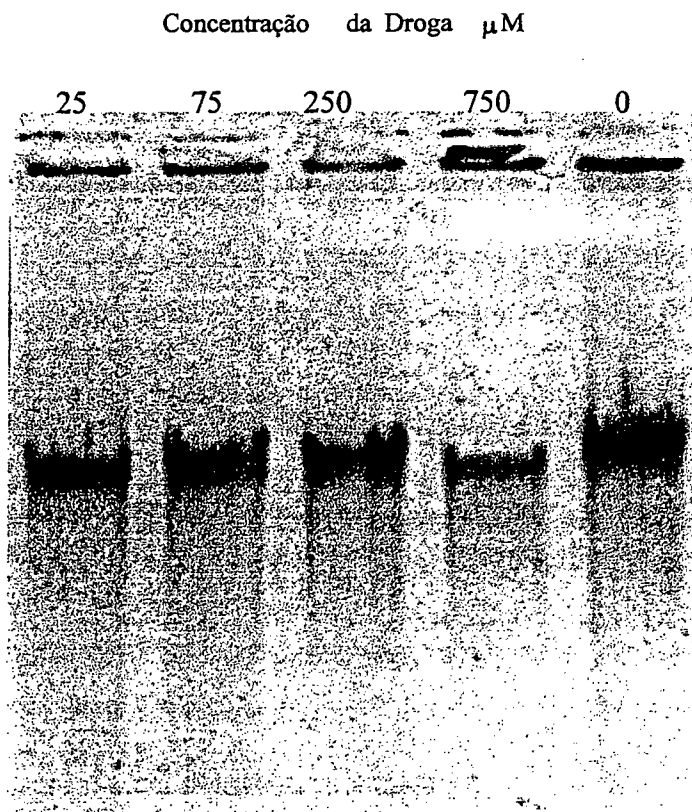


Figura 75. Eletroforese mostrando a degradação do DNA genômico promovido pelo complexo (1).

Estudos revelam que metais podem promover a clivagem do DNA por dois mecanismos: hidrolítico ou radicalar.⁴ No caso da presença de átomos de ferro, sabe-se que a espécie Fe^{II} pode dar origem a radicais livres através da reação de Fenton.¹² Como o complexo (1) apresenta um potencial redox ($-0,408 \text{ V vs Fc/Fc}^+$) que possibilita que o

mesmo seja facilmente reduzido, uma possibilidade levantada é que o complexo estivesse sendo reduzido na presença do DNA, formando a espécie $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, a qual poderia dar origem a radicais livres, que por sua vez promoveriam a clivagem do DNA. Para verificar esta hipótese repetiu-se o mesmo experimento, agora na presença de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, o qual é um forte agente oxidante e evita a formação de Fe^{II} . Deste modo, se fosse observado a inibição da clivagem do DNA, poder-se-ia inferir que o processo de clivagem estaria se dando via um mecanismo radicalar, pois a ausência de Fe^{II} não propiciaria a formação de radicais livres e portanto não se deveria verificar nenhum processo de clivagem do DNA. Contudo, ocorreu a clivagem mesmo na presença de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Isto nos leva a propor que o mecanismo de clivagem do DNA pelo complexo (1) esteja se dando por um mecanismo hidrolítico.

Pelo que se tem conhecimento até o momento, o complexo (1) é o primeiro exemplo de composto que não apresenta atividade hidrolítica frente a ésteres de fosfato simples mas que é ativo na clivagem do DNA. Sugere-se como provável mecanismo de hidrólise que moléculas de OH^- coordenadas ao centro de Fe^{III} , geradas pelas condições de pH *in situ*, promovam o ataque nucleofílico diretamente no átomo de fósforo, não ocorrendo portanto, o mecanismo geralmente proposto para a hidrólise de ésteres de fosfato, onde o fosfato inicialmente coordena-se ao átomo metálico através da substituição de uma molécula de H_2O coordenada ao ferro e depois sofre um ataque nucleofílico por um OH^- coordenada a um segundo átomo metálico.

Desta forma, o complexo (1) fica eleito como uma metalohidrolase artificial em potencial.

PROPOSTAS DE ESTRUTURAS

Neste capítulo apresentar-se-ão as propostas de estruturas para os complexos que não tiveram as mesmas resolvidas pela técnica de difratometria de raios-X. Neste contexto, enquadram-se os complexos (4), (5) e (7). As estruturas propostas são fundamentadas nos resultados obtidos por diversas técnicas, os quais foram apresentados anteriormente. Estes resultados são aqui novamente discutidos, de modo a evidenciar a sua contribuição para a proposta da estrutura dos referidos complexos.

6.1 Proposta de estrutura do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4)

Segundo o verificado pelo resultado do CHN, o complexo (4) apresentaria uma composição $\text{Fe}_2\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Cl}_2$, a qual pode estar distribuída conforme demonstra a figura 76.

A análise de infravermelho concorda com a presença de acetato formando ponte e com perclorato como contraíon.

A condutividade observada em uma solução do complexo mostra tratar-se de uma espécie dicatiônica.

Os dados do espectro eletrônico confirmam que o fenolato está coordenado a um centro de Fe^{III} .

A espectroscopia Mössbauer evidencia a presença de dois sítios de ferro com coordenações distintas e bastante distorcidas.

A estrutura proposta é similar àquela do complexo (8).

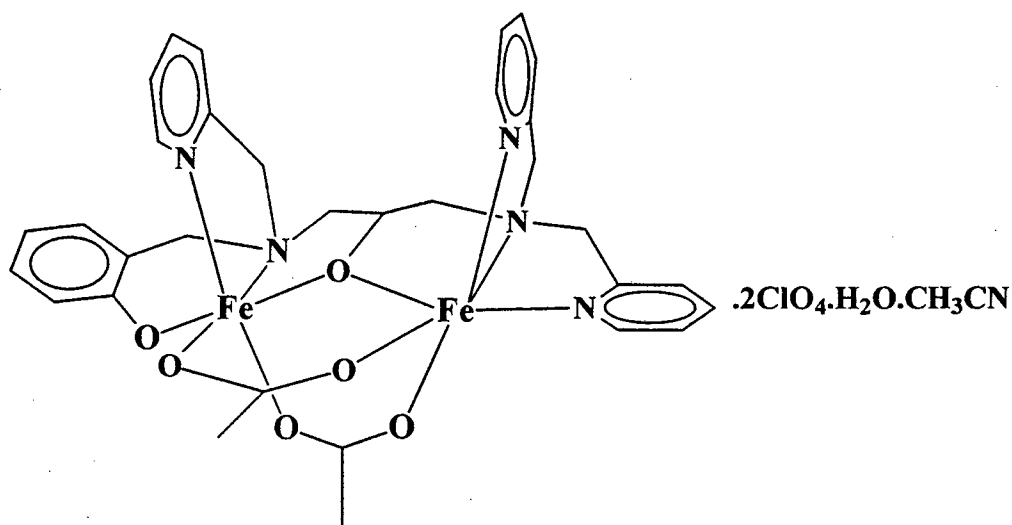


Figura 76. Proposta de estrutura para o complexo
 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4).

6.2 Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot 0,5\text{MeOH}$ (5)

O CHN do complexo (5) é significativamente diferente do observado para o complexo (4). Isto devido a (5) conter moléculas de tetrafenilborato como contraíon, o que faz aumentar drasticamente o percentual de carbono e hidrogênio. Além disso, o CHN concorda com a presença de apenas uma molécula de acetato, diferindo deste modo de (4), no qual o CHN revela a presença de duas moléculas de acetato.

O infravermelho demonstra que a molécula de acetato deve estar formando ponte entre os dois átomos de ferro e também mostra a presença de tetrafenilborato.

A valor da condutividade observada para o complexo (5) revela tratar-se de um dicátion.

É interessante observar que os complexos (4) e (5) apresentam potenciais redox significativamente diferentes, apesar de ambos estarem coordenados pelo mesmo ligante.

Isto evidencia que algo deve estar diferindo no ambiente de coordenação dos mesmos. A proposta é que a diferença de potencial observada entre eles seja devido a presença de dois acetatos coordenados no complexo (4) e de apenas um acetato coordenado no complexo (5). Deste modo a coordenação de um acetato a mais em (4) justificaria porque o mesmo apresenta um potencial redox deslocado catodicamente frente ao do complexo (5). Esta atribuição é respaldada nos potenciais redox observados para os complexos (1) e (2), onde verificou-se que a presença de ponte acetato em (2) provoca um deslocamento catódico do seu potencial frente ao de (1).

A espectroeletróquímica também evidencia que os complexos (4) e (5) devem apresentar ambientes de coordenação distintos, visto que as espécies reduzidas e oxidadas dos mesmos apresentam máximo de absorção diferenciados. Além disso, os diferentes valores dos coeficientes de absorvidade molar observados, podem estar indicando que os fenolatos estão coordenados de forma distinta nos dois complexos, ou seja, que grupos diferentes estejam ocupando a posição trans ao fenolato nos dois complexos.

Com base no discutido acima, uma proposta de estrutura seria aquela apresentada na figura 77A, a qual difere da proposta feita para a complexo (4) por apresentar apenas uma molécula de acetato ponte e duas moléculas de água coordenadas. Além disso, sugere-se que o fenolato esteja trans ao nitrogênio piridínico.

Os elevados valores de desdobramento quadrupolar (ΔE_q) obtidos pela espectroscopia Mössbauer sugerem um ambiente de coordenação bastante distorcido. Valores da magnitude observada no complexo (5) são observados principalmente em complexos de ferro pentacoordenados. Comparando-se os valores de ΔE_q (os quais

refletem a presença de distorções) do complexo (5) com o do seus análogos $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]\text{ClO}_4^{30}$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1})(\text{mpdp})]\text{ClO}_4^{*,79}$ verifica-se uma diferença bastante acentuada, tanto ao que se refere ao Fe^{II} como ao Fe^{III} . Portanto, baseado na espectroscopia Mössbauer, pode-se propor uma segunda estrutura para o complexo (5) (figura 77 B), onde se teria os dois centros metálicos pentacoordenados, estando as duas moléculas de H_2O observadas pelo CHN presentes apenas como solvato de cristalização.

A proposta da figura 77 B também reflete a reatividade observada para o complexo (5), de forma que em solução, o complexo (5) acaba dando origem a um tetrâmero (complexo (6)). Esta facilidade de tetramerização pode ser decorrente da presença de uma posição de coordenação livre, onde moléculas de O_2 , H_2O e/ou OH podem coordenar-se e dar origem ao tetrâmero.

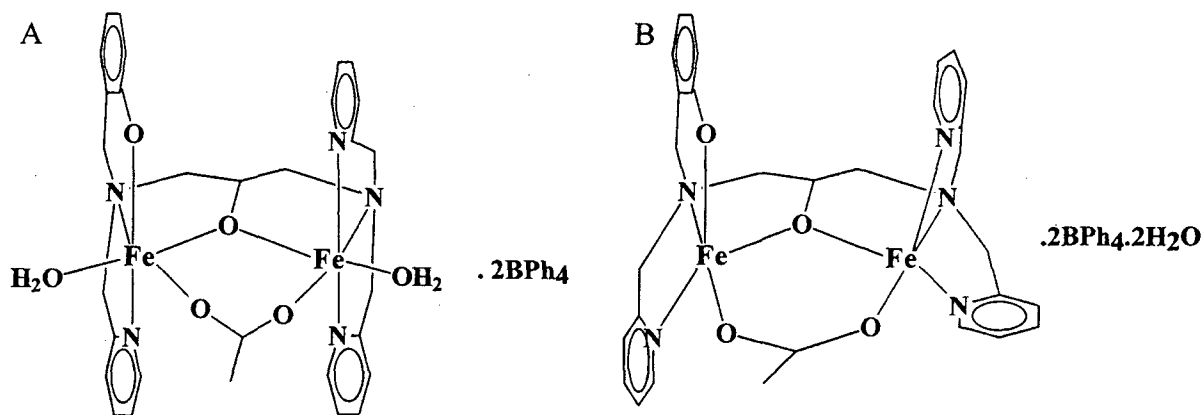
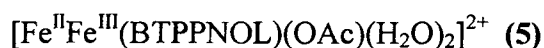


Figura 77. Propostas de estrutura para o complexo



* L1 = 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenol.

6.3 Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7)

A estrutura proposta para o complexo (7) é apresentada na figura 78. Três dados experimentais contribuíram decididamente para a proposta da estrutura. O primeiro deles foi o infravermelho, que mostrou claramente a presença de 4 bandas referentes ao grupo sulfato. Estas quatro bandas retratam que os grupos sulfatos apresentam uma geometria C_{2v} ,⁶⁶ a qual é característica de sulfato ponte. O segundo foi o CHNS, que revelou a presença de dois sulfatos no complexo (7). O terceiro foi a condutividade, que garantiu que o complexo (7) é uma espécie neutra.

Além disso, os dados do espectro eletrônico concordam com uma complexo de Fe^{III} contendo fenolato coordenado.

A espectroeletróquímica indica que há fenolatos coordenados em apenas um dos centros de ferro.

A espectroscopia Mössbauer revela a presença de dois sítios de ferro com ambientes de coordenação distintos.

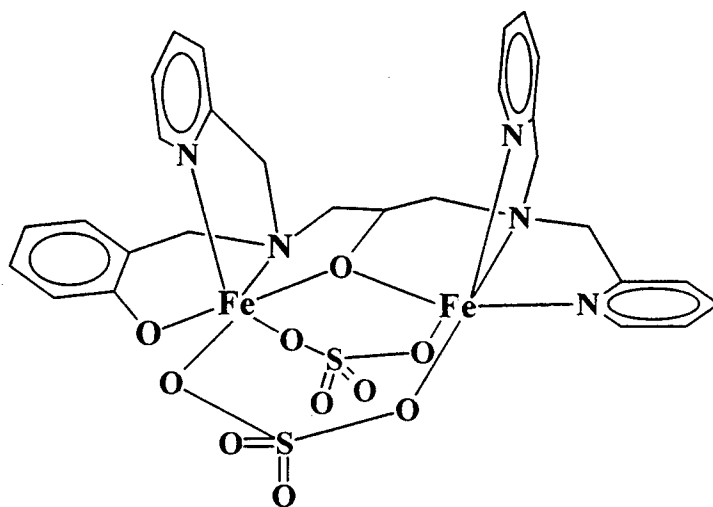


Figura 78. Proposta de estrutura para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{SO}_4)_2]$ (7)

CONCLUSÕES

Com base no que foi apresentado nos capítulos anteriores, pode-se concluir que:

O isolamento e completa caracterização do produto BH₃BMPA mostra que a utilização de NaBH₄ como agente redutor do grupamento imina, possibilita a obtenção de moléculas contendo o grupo borano ligado. Contudo, o mesmo pode ser eficazmente hidrolisado através de um ataque ácido. A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada com eficácia para se observar a presença de moléculas contendo o grupo BH₃, principalmente pela observação de bandas na faixa de 2200 a 2400 cm⁻¹, as quais referem-se a vibrações das ligações B-H.

O ligante H₂BPCINOL, apesar de possuir apenas 4 grupos quelantes, mostrou-se hábil para formar complexos binucleares, sendo que o alcoxo atua como grupo ponte. Tentativas de substituição do átomo de cloro presente no ligante, utilizando-se aminas, não foram eficazes.

A rota sintética desenvolvida para a obtenção do ligante H₂BTPPNOL pode ser facilmente expandida para a obtenção de ligantes muito mais assimétricos, possibilitando a obtenção de complexos que venham a ter propriedades físico-químicas muito mais semelhantes daquelas observadas em metaloenzimas que apresentam sítio ativo não simétrico.

Com o ligante H₂BPCINOL foram sintetizados três novos complexos binucleares de ferro, sendo eles: [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (1), [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(OAc)](ClO₄) (2) e [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(SO₄)] (3).

Com a obtenção desta pequena série de complexos pode-se avaliar o efeito das pontes sobre as propriedades dos mesmos. Assim, a espectroscopia eletrônica e os dados

de eletroquímica mostraram que a adição de grupos pontes aniônicos aumenta a densidade eletrônica sobre os centros de ferro. Com isso, verifica-se um deslocamento para maior energia da banda de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III} e um deslocamento catódico do potencial redox.

Os dados de voltametria cíclica indicam que o número e o caráter aniônico do grupo ponte que liga os dois centros de ferro, influem sobre o potencial redox dos mesmos, sendo que, com o aumento do número e do caráter aniônico das pontes, verifica-se um deslocamento catódico dos potenciais redox dos complexos.

A técnica de espectroeletroquímica mostrou que na série sintetizada a espécie de valência mista apresenta apenas o processo de TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III}, não sendo verificado a presença de processos de TCML Fe^{II} \rightarrow piridina.

Verificou-se que para uma dada série de complexos contendo o mesmo ligante e variando-se o grupo ponte, a redução de um dos centros de Fe^{III} provoca um deslocamento similar do $\lambda_{\text{máx}}$ na série de complexos, sendo este deslocamento independente dos grupos pontes presentes.

A espectroscopia Mössbauer revelou que os complexos (1), (2) e (3) apresentam a mesma característica espectral, um dubleto largo e assimétrico, provavelmente provocado pelo efeito do desdobramento de campo zero (zero field splitting), que se faz presente somente em complexos de ferro com baixa simetria.

O complexo [Fe^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (1), pode ser considerado um análogo sintético das propriedades cromofóricas das PAPs, tanto da forma ativa (Fe^{III}Fe^{II}) como da forma inativa (Fe₂^{III}), apesar de possuir fenolatos coordenados nos dois centros de ferro.

A estrutura de raios-X do complexo (1), a qual mostrou que as duas moléculas de H₂O apresentam-se coordenadas de forma *anti* entre si, foi de fundamental importância para o entendimento da sua não atividade hidrolítica frente a ésteres de fosfato simples. Com esta evidência, pode-se inferir que as PAPs precisam apresentar as moléculas de H₂O e a de OH⁻ coordenadas em posição *syn*. Vale destacar que em nenhuma das estruturas de raios-X publicadas até o momento se conseguiu localizar com precisão as posições das referidas moléculas.

Apesar de não ser ativo frente a ésteres de fosfato simples, o complexo [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (1) apresentou atividade de fosfatase frente a moléculas do DNA. Este fato elega o mesmo como uma fosfohidrolase artificial em potencial.

Nos complexos [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(OAc)](ClO₄) (2) e [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(SO₄)] (3), a coordenação dos ligantes pontes OAc⁻ e SO₄⁻ provocou um rearranjo dos braços quelantes do ligante H₂BPCINOL, fazendo com que os mesmos ocupassem uma coordenação facial contra a meridional observada no complexo [Fe₂^{III}(BPCINOL)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.4H₂O (1).

Com o ligante H₂BTPPNOL foram sintetizados quatro novos complexos, sendo três binucleares, [Fe₂^{III}(BTPPNOL)(OAc)₂]²⁺ (4), [Fe^{II}Fe^{III}(BTPPNOL)(OAc)(H₂O)₂]²⁺ (5), [Fe₂^{III}(BTPPNOL)(SO₄)₂] (7) e um tetranuclear, ([Fe₄^{III}(BTPPNOL)₂(O)₂(OAc)₂]²⁺ (6).

Na série dos binucleares com o ligante H₂BTPPNOL, não foi verificado o efeito das pontes sobre o λ_{máx}, o qual foi observado para a série de compostos com o ligante H₂BPCINOL. Contudo, o aumento do número de pontes e do caráter aniônico das mesmas, provocou um deslocamento catódico dos potenciais redox dos complexos.

Através da espectroeletróquímica verificou-se que quando se passa da espécie oxidada para a espécie de valência mista, nos complexos (4), (5) e (7), observa-se uma variação constante do $\lambda_{\text{máx}}$, sendo que este comportamento também foi observado na série de complexos com o ligante H₂BPCINOL.

O complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})_2]^{2+}$ (4), pode ser considerado um análogo das propriedades cromofóricas das PAPs, tanto da forma oxidada como da forma reduzida. Contudo, o seu potencial redox difere em aproximadamente $-0,3$ V do potencial redox apresentado pelas PAPs. O espectro Mössbauer revela que os centros de ferro estão com um ambiente de coordenação bastante distorcido, indo de encontro ao observado no sítio ativo das PAPs.

O complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (5) apresentou propriedades espectrais similares as observadas nas PAPs, tanto no que se refere a forma oxidada como na reduzida ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ e Fe_2^{III}). De significativa importância foi a propriedade redox apresentada pelo complexo para o acoplamento $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_2^{\text{III}}$ ($0,304$ V vs ENH) frente ao potencial observado na enzima ($0,306$ V vs ENH, pH = 6). Deste modo, o complexo (5) pode ser considerado um análogo sintético das propriedades redox e espectrais das PAPs, sendo o primeiro composto que apresenta estas duas propriedades similares às observadas na enzima. O espectro Mössbauer do complexo também mostrou um ambiente de coordenação bastante distorcido, similar ao observado na enzima. Infelizmente, o complexo (5) não apresenta grande estabilidade frente ao ar. Isto pode indicar que os centros de ferro estão pentacoordenados.

O tetrâmero sintetizado com o ligante H₂BTPPNOL $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6) pode ser considerado o produto da reação do complexo (5) com oxigênio. Como característica relevante pode-se citar o valor do

coeficiente de absorvidade molar atribuído a TCLM fenolato \rightarrow Fe^{III} ($4,6 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) o qual é similar ao observado nas PAPs ($4000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). O comportamento eletroquímico anômalo observado neste complexo, com a redução inicial de um centro de Fe^{III} por um elétron, seguido pela redução sincronizada dos centros de Fe^{III} restantes, em um único processo que envolve a transferência de três elétrons possibilita especular que a transferência do primeiro elétron não seja para um de centro Fe^{III} específico, mas sim que o mesmo fique deslocalizado sobre o sistema tetranuclear.

A obtenção da estrutura de raios-X do complexo [Fe^{II}Fe^{III}(BPBPMP)(OAc)₂](ClO₄) (**8**) comprovou a estabilidade do complexo de valência mista ao ar. Isto possibilitou a investigação do composto por técnicas como a RPE, a qual mostrou que a baixa temperatura (1 K) o complexo apresenta os dois centros de ferro acoplados, dando origem a um estado fundamental $S = \frac{1}{2}$, de modo similar ao observado nas PAPs. Através da espectroscopia Raman ressonante foi possível distinguir entre o fenolato terminal e o fenolato ponte coordenados no complexo. Com base em dados obtidos na literatura e no espectro Raman ressonante obtido para o complexo (**8**), atribui-se que a banda localizada em torno de 360 cm^{-1} no espectro Raman da BSPAP seja decorrente da vibração Fe-O_{fenólico}.

O novo modelo teórico sugerido para o cálculo da constante de acoplamento antiferromagnético em sistemas binucleares com pontes alcoxo e/ou hidroxó fornece resultados mais satisfatórios do que o modelo de Gorum e Lippard, contudo ele é restrito a complexos que apresentam ângulos de ligação Fe-O(R)-Fe menores que 108° . Talvez o mais importante neste novo modelo seja a comprovação da importância do ângulo da ligação Fe-O(R)-Fe e da distância Fe^{III}Fe no acoplamento magnético.

APÊNDICE I

No apêndice I mostra-se o cálculo realizado para prever o número de bandas que o grupo BH_3 deve apresentar no espectro de infravermelho. Como confirmado pela estrutura de raios-X, o grupo BH_3 apresenta uma simetria local C_{3v} . A tabela de caracteres do grupo C_{3v} é:

C_{3v}	E	$2C_3$	σ_v		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	1		

onde :

- na primeira linha primeira coluna esta o grupo de ponto da molécula;
- na primeira linha segunda coluna são apresentados as operações de simetria próprias do referido grupo de ponto
- na segunda linha primeira coluna são apresentados os símbolos de Mulliken , também denominados classe de simetria ou espécies de vibração;
- na segunda linha segunda coluna são apresentados os caracteres da representação irreduzível (χ_i);

- na segunda linha terceira coluna os símbolos x , y e/ou z representam movimentos de translação em relação as coordenadas x , y e/ou z . Os símbolos R_x , R_y e/ou R_z representam rotações em torno de x , y e/ou z . Através desta coluna é avaliada quais espécies vibracionais são possíveis de serem observadas no espectro de infravermelho;
- na segunda linha quarta coluna são apresentados os produtos binários e quadráticos das coordenadas de acordo com as propriedades das transformações (componentes do tensor de polarizabilidade). Através desta coluna verifica-se quais espécies vibracionais são ativas no Raman
- na terceira linha primeira coluna tem-se o símbolo da contribuição do caracter redutível;
- na terceira linha segunda coluna estão os valores da contribuição do caracter redutível;

Utilizando-se os dados apresentados na tabela de caracter, verificou-se o número de átomos fixos para cada operação de simetria. Desta forma, para o grupo BH_3 , tem-se:

Operação de simetria	E	C_3	σ
Número de átomos fixos por operação de simetria (NAF)	04	1	2

Os números de átomos fixos obtidos para cada operação de simetria foram multiplicados pela contribuição por átomo fixo, obtendo-se desta forma, o caracter da representação redutível (χ_R).

Operação de simetria	E	C ₃	σ _v
(NAF).(Γ)	(4).(3)	(1).(0)	(1).(2)
χ _R	12	0	2

Utilizando a equação (14)

$$n_j = 1/h \sum N_i \cdot \chi_R \chi_i \quad (14)$$

onde:

j = número de vezes que a representação irreduzível ocorre na representação reduzível;

h = ordem do grupo (número total de operações de simetria);

N = número de elementos de simetria na classe;

χ_R = caracter da representação reduzível;

χ_i = caracter da representação irreduzível;

tem-se:

$$n_{A_1} = 1/6[(1.12.1) + (2.0.1) + (3.1.2)] = 3 \quad \therefore 3A_1$$

$$n_{A_2} = 1/6\{[1.12.1] + [2.1.0] + [3.(-1).2]\} = 1 \quad \therefore 1A_2$$

$$n_E = 1/6\{[1.12.2] + [2.0.(-1)] + [3.2.0]\} = 4 \quad \therefore 4E$$

Deste modo tem-se a contribuição total (Γ_{total}) do caracter reduzível, portanto:

$$\Gamma_{\text{total}} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

sendo que:

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{translacional, rotacional}} + \Gamma_{\text{vibracional}}$$

$$\Gamma_{\text{vibracional}} = \Gamma_{\text{total}} - \Gamma_{\text{translacional, rotacional}}$$

A contribuição do $\Gamma_{\text{translacional, rotacional}}$ é obtida diretamente da terceira coluna da tabela de caracteres, onde x, y e z representam contribuições de $\Gamma_{\text{translacional}}$ e R_x, R_y e R_z representam contribuições de $\Gamma_{\text{rotacional}}$, de forma que:

$\Gamma_{\text{translacional}}$	$\Gamma_{\text{rotacional}}$
$z \rightarrow A_1$	$R_z \rightarrow A_2$
$(x, y) \rightarrow E$	$R_x, R_y \rightarrow E$

portanto:

$$\Gamma_{\text{rotacional, vibracional}} = A_1 + A_2 + 2E$$

$$\Gamma_{\text{vibracional}} = \Gamma_{\text{total}} - (\Gamma_{\text{translacional, rotacional}})$$

$$\Gamma_{\text{vibracional}} = 3A_1 + A_2 + 4E - (A_1 + A_2 + 2E)$$

$$\Gamma_{\text{vibracional}} = 2A_1 + 2E$$

APÊNDICE II

O apêndice II traz as tabelas completas dos dados de difração de raios-X

Dados Cristalográficos referente ao complexo $[\text{Fe}_2(\text{BPCINOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (1).

Empirical formula	C ₃₂ H ₄₆ Cl ₄ Fe ₂ N ₄ O ₁
Formula weight	1028.23
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P ₂ ₁ /c [nr. 14]
Unit cell dimensions	a = 9.573(2) Å b = 10.989(2) Å beta = 101.62(3) deg. c = 20.462(4) Å
Volume	2108.4(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.620 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.020 mm ⁻¹
Absorp. corr. :	psi-scan
Tmax, Tmin	1.0000, 0.8517
F(000)	1060
Crystal size	0.10 x 0.36 x 0.60 mm
Theta range for data collection	2.66 to 24.98 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 0, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	4170 / 3704 [R _{int} = 0.0208]
Reflections [I > 2σ(I)]	2964
Completeness to 2θ = 24.98	94.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3704 / 28 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0882
R indices (all data)	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1063
Largest diff. peak and hole	0.388 and -0.362 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe	3850(1)	9590(1)	397(1)	26(1)
Cl	3706(1)	13409(1)	801(1)	59(1)
O(1)	2301(2)	9106(2)	-277(1)	36(1)
O(2)	4480(2)	11060(2)	-5(1)	29(1)
O(3W)	2392(2)	10229(2)	907(1)	42(1)
N(1)	4025(2)	7752(2)	818(1)	31(1)
C(1)	2601(3)	7127(3)	690(2)	39(1)
C(2)	4542(4)	7837(3)	1551(2)	41(1)
C(3)	3797(3)	12102(3)	-344(2)	32(1)
C(4)	2801(3)	12740(3)	34(2)	40(1)
C(5)	5035(3)	7070(3)	484(2)	36(1)
C(11)	1689(3)	8022(3)	-459(2)	36(1)
C(12)	1878(3)	7032(3)	-26(2)	39(1)
C(13)	1242(4)	5918(3)	-262(2)	50(1)
C(14)	427(4)	5806(4)	-896(2)	60(1)
C(15)	209(4)	6810(4)	-1308(2)	57(1)
C(16)	834(3)	7906(3)	-1099(2)	45(1)
N(21)	5324(2)	9858(2)	1336(1)	32(1)
C(22)	5488(3)	8913(3)	1758(1)	36(1)
C(23)	6409(4)	8967(3)	2374(2)	50(1)
C(24)	7143(4)	10026(4)	2563(2)	57(1)
C(25)	6963(4)	11002(3)	2132(2)	50(1)
C(26)	6056(3)	10889(3)	1523(2)	39(1)
O(4W)	121(3)	4221(3)	4343(1)	54(1)
O(5W)	65(7)	2734(5)	3285(2)	130(2)

Continuação da tabela 2

Cl(2)	2346(1)	10285(1)	2681(1)	57(1)
O(21)	3031(4)	10932(3)	2225(2)	86(1)
O(22)	2364(8)	11085(8)	3233(3)	76(2)
O(22')	3015(14)	10431(12)	3323(5)	125(4)
O(23)	3119(13)	9238(11)	2922(7)	145(5)
O(23')	2278(13)	9061(6)	2480(6)	106(3)
O(24)	920(10)	10093(12)	2407(6)	122(5)
O(24')	935(13)	10643(15)	2605(10)	141(6)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg].

Fe-O(1)	1.886(2)	C(14)-C(15)	1.378(6)
Fe-O(2)	1.9613(19)	C(15)-C(16)	1.375(5)
Fe-O(3W)	2.029(2)	N(21)-C(22)	1.339(4)
Fe-O(2)#1	2.0569(19)	N(21)-C(26)	1.346(4)
Fe-N(21)	2.162(2)	C(22)-C(23)	1.386(4)
Fe-N(1)	2.189(2)	C(23)-C(24)	1.374(5)
Cl-C(4)	1.792(3)	C(24)-C(25)	1.378(5)
O(1)-C(11)	1.348(4)	C(25)-C(26)	1.373(4)
O(2)-C(3)	1.428(3)	Cl(2)-O(22')	1.352(9)
O(2)-Fe#1	2.0569(19)	Cl(2)-O(24')	1.386(11)
N(1)-C(2)	1.485(4)	Cl(2)-O(24)	1.384(8)
N(1)-C(5)	1.493(4)	Cl(2)-O(23')	1.403(7)
N(1)-C(1)	1.502(4)	Cl(2)-O(23)	1.402(8)
C(1)-C(12)	1.493(4)	Cl(2)-O(22)	1.429(6)
C(2)-C(22)	1.498(4)	Cl(2)-O(21)	1.432(3)
C(3)-C(5)#1	1.514(4)	O(22)-O(22')	0.945(13)
C(3)-C(4)	1.515(4)	O(22)-O(24')	1.746(17)
C(5)-C(3)#1	1.514(4)	O(22')-O(23)	1.560(17)
C(11)-C(12)	1.392(4)	O(23)-O(23')	1.100(13)
C(11)-C(16)	1.402(4)	O(23')-O(24)	1.709(15)

Continuação da tabela 3

C(12)-C(13)	1.408(5)	O(24)-O(24')	0.73(2)
C(13)-C(14)	1.379(5)		
O(1)-Fe-O(2)	100.84(8)	N(21)-C(22)-C(2)	116.4(2)
O(1)-Fe-O(3W)	87.29(10)	C(23)-C(22)-C(2)	121.9(3)
O(2)-Fe-O(3W)	103.45(9)	C(24)-C(23)-C(22)	119.2(3)
O(1)-Fe-O(2)#1	100.06(8)	C(23)-C(24)-C(25)	119.2(3)
O(2)-Fe-O(2)#1	78.05(8)	C(26)-C(25)-C(24)	119.1(3)
O(3W)-Fe-O(2)#1	172.14(9)	N(21)-C(26)-C(25)	122.1(3)
O(1)-Fe-N(21)	164.58(9)	O(22')-Cl(2)-O(24')	109.5(10)
O(2)-Fe-N(21)	93.42(9)	O(22')-Cl(2)-O(24)	130.3(8)
O(3W)-Fe-N(21)	83.67(10)	O(24')-Cl(2)-O(24)	30.4(8)
O(2)#1-Fe-N(21)	88.54(8)	O(22')-Cl(2)-O(23')	112.5(7)
O(1)-Fe-N(1)	90.80(9)	O(24')-Cl(2)-O(23')	104.6(8)
O(2)-Fe-N(1)	156.76(8)	O(24)-Cl(2)-O(23')	75.6(7)
O(3W)-Fe-N(1)	97.08(10)	O(22')-Cl(2)-O(23)	69.0(7)
O(2)#1-Fe-N(1)	80.16(8)	O(24')-Cl(2)-O(23)	134.9(10)
N(21)-Fe-N(1)	77.99(9)	O(24)-Cl(2)-O(23)	115.2(8)
C(11)-O(1)-Fe	133.31(19)	O(23')-Cl(2)-O(23)	46.2(6)
C(3)-O(2)-Fe	135.65(17)	O(22')-Cl(2)-O(22)	39.6(6)
C(3)-O(2)-Fe#1	113.84(16)	O(24')-Cl(2)-O(22)	76.6(8)
Fe-O(2)-Fe#1	101.95(8)	O(24)-Cl(2)-O(22)	105.5(6)
C(2)-N(1)-C(5)	112.2(2)	O(23')-Cl(2)-O(22)	144.4(5)
C(2)-N(1)-C(1)	108.2(2)	O(23)-Cl(2)-O(22)	107.7(7)
C(5)-N(1)-C(1)	109.8(2)	O(22')-Cl(2)-O(21)	112.7(5)
C(2)-N(1)-Fe(1)	108.84(17)	O(24')-Cl(2)-O(21)	110.5(9)
C(5)-N(1)-Fe(1)	106.82(17)	O(24)-Cl(2)-O(21)	110.9(6)
C(1)-N(1)-Fe(1)	111.00(17)	O(23')-Cl(2)-O(21)	106.6(4)
C(12)-C(1)-N(1)	115.4(2)	O(23)-Cl(2)-O(21)	111.0(5)
N(1)-C(2)-C(22)	113.3(2)	O(22)-Cl(2)-O(21)	105.9(3)
O(2)-C(3)-C(5)#1	106.9(2)	O(22')-O(22)-Cl(2)	65.8(8)

Continuação da tabela 3

O(2)-C(3)-C(4)	113.4(2)	O(22')-O(22)-O(24')	108.7(11)
C(5)#1-C(3)-C(4)	112.5(2)	Cl(2)-O(22)-O(24')	50.6(5)
C(3)-C(4)-Cl(1)	113.2(2)	O(22)-O(22')-Cl(2)	74.6(8)
N(1)-C(5)-C(3)#1	110.8(2)	O(22)-O(22')-O(23)	130.2(11)
O(1)-C(11)-C(12)	121.4(3)	Cl(2)-O(22')-O(23)	57.0(6)
O(1)-C(11)-C(16)	118.6(3)	O(23')-O(23)-Cl(2)	67.0(6)
C(12)-C(11)-C(16)	120.0(3)	O(23')-O(23)-O(22')	117.8(10)
C(11)-C(12)-C(13)	118.0(3)	Cl(2)-O(23)-O(22')	54.0(5)
C(11)-C(12)-C(1)	123.0(3)	O(23)-O(23')-Cl(2)	66.9(7)
C(13)-C(12)-C(1)	118.7(3)	O(23)-O(23')-O(24)	111.9(10)
C(14)-C(13)-C(12)	121.6(4)	Cl(2)-O(23')-O(24)	51.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(3)	O(24')-O(24)-Cl(2)	75.0(13)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(3)	O(24')-O(24)-O(23')	125.1(17)
C(15)-C(16)-C(11)	120.4(3)	Cl(2)-O(24)-O(23')	52.7(5)
C(22)-N(21)-C(26)	118.8(3)	O(24)-O(24')-Cl(2)	74.6(13)
C(22)-N(21)-Fe(1)	116.0(2)	O(24)-O(24')-O(22)	124.5(18)
C(26)-N(21)-Fe(1)	125.2(2)	Cl(2)-O(24')-O(22)	52.8(5)
N(21)-C(22)-C(23)	121.6(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	26(1)	25(1)	28(1)	2(1)	5(1)	1(1)
Cl	67(1)	59(1)	50(1)	-14(1)	12(1)	12(1)
O(1)	31(1)	35(1)	38(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)

Continuação da tabela 4

O(2)	29(1)	24(1)	34(1)	3(1)	7(1)	4(1)
O(3W)	31(1)	55(2)	42(1)	-7(1)	10(1)	-2(1)
N(1)	32(1)	29(1)	32(1)	5(1)	6(1)	2(1)
C(1)	36(2)	32(2)	48(2)	6(1)	9(1)	-3(1)
C(2)	52(2)	34(2)	36(2)	8(1)	6(1)	1(1)
C(3)	30(1)	28(1)	35(2)	3(1)	1(1)	6(1)
C(4)	37(2)	33(2)	50(2)	0(1)	8(1)	8(1)
C(5)	39(2)	25(2)	43(2)	5(1)	7(1)	7(1)
C(11)	29(1)	39(2)	42(2)	-6(1)	9(1)	-4(1)
C(12)	32(2)	37(2)	49(2)	-2(1)	10(1)	-2(1)
C(13)	45(2)	38(2)	67(2)	-4(2)	12(2)	-7(2)
C(14)	59(2)	48(2)	72(3)	-21(2)	7(2)	-18(2)
C(15)	46(2)	69(3)	52(2)	-15(2)	2(2)	-14(2)
C(16)	38(2)	51(2)	44(2)	-3(2)	5(1)	-4(2)
N(21)	32(1)	35(1)	29(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(22)	38(2)	39(2)	30(1)	2(1)	6(1)	9(1)
C(23)	59(2)	53(2)	34(2)	3(2)	-1(2)	10(2)
C(24)	58(2)	65(2)	38(2)	-9(2)	-8(2)	10(2)
C(25)	46(2)	54(2)	45(2)	-14(2)	2(2)	-5(2)
C(26)	36(2)	41(2)	39(2)	-2(1)	7(1)	0(1)
O(4W)	36(1)	53(2)	70(2)	-5(1)	6(1)	-7(1)
O(5W)	169(4)	122(4)	100(3)	-21(3)	31(3)	55(4)
Cl(2)	65(1)	58(1)	48(1)	-6(1)	13(1)	-10(1)
O(21)	121(3)	82(2)	63(2)	-21(2)	41(2)	-42(2)
O(22)	84(5)	95(6)	54(4)	-26(4)	27(4)	-25(4)
O(22')	138(10)	148(11)	68(5)	16(7)	-33(6)	-47(6)
O(23)	155(10)	125(9)	170(11)	54(8)	65(7)	81(8)
O(23')	144(9)	33(3)	165(10)	1(5)	88(7)	-6(5)
O(24)	89(6)	168(13)	88(6)	26(7)	-31(6)	-71(8)
O(24')	100(8)	136(13)	204(18)	38(9)	71(10)	53(9)

Tabela 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)	
H(1W3)	2580(4)	10430(4)	1260(2)	51	
H(2W3)	1690(4)	9990(4)	830(2)	51	
H(1A)	2728	6313	875	58	
H(1B)	1977	7563	927	58	
H(2A)	5064	7100	1706	61	
H(2B)	3727	7885	1765	61	
H(3)	3220(4)	11850(3)	-756(18)	48	
H(4A)	2106	12158	129	60	
H(4B)	2287	13372	-248	60	
H(5A)	4450(4)	6780(3)	31(18)	54	
H(5B)	5400(4)	6420(3)	755(18)	54	
H(13)	1375	5242	17	60	
H(14)	28	5059	-1045	72	
H(15)	-366	6745	-1731	68	
H(16)	689	8575	-1383	54	
H(23)	6529	8294	2655	60	
H(24)	7753	10083	2977	68	
H(25)	7448	11727	2251	59	
H(26)	5945	11546	1230	47	
H(1W4)	750(5)	4680(4)	4420(2)	65	
H(2W4)	340(4)	3790(4)	3889(17)	65	
H(1W5)	680(8)	1950(7)	3210(4)	156	
H(2W5)	60(9)	3220(7)	2990(4)	156	

Dados Cristalográficos referente ao complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{OAc})]^+$ (2)

Empirical formula	C34 H37 Cl3 Fe2 N4 O10
Formula weight	879.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$ [nr. 14]
Unit cell dimensions	a = 12.284(3) Å b = 13.642(3) Å beta = 99.90(3) deg. c = 23.040(5) Å
Volume	3803.5(15) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.536 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.034 mm ⁻¹
F(000)	1808
Crystal size	0.16 x 0.26 x 0.50 mm
Theta range for data collection	2.25 to 24.97 deg.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	7019 / 6683 [$R_{\text{int}} = 0.0269$]
Reflections [$I > 2\sigma(I)$]	4742
Completeness to $2\theta = 24.97$	95.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6683 / 0 / 479
Goodness-of-fit on F^2	1.107
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0438$, $wR_2 = 0.1018$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0890$, $wR_2 = 0.1294$
Extinction coefficient	0.00108(17)
Largest diff. peak and hole	1.044 and -0.580 e.Å ⁻³

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	2656(1)	2816(1)	1589(1)	30(1)
Fe(2)	2663(1)	2411(1)	292(1)	33(1)
Cl(1)	-1020(1)	686(1)	422(1)	65(1)
Cl(2)	4033(1)	5338(1)	1309(1)	58(1)
O(4)	3645(2)	3002(2)	1035(1)	33(1)
O(3)	1954(2)	1877(2)	923(1)	34(1)
O(5)	1622(2)	3862(2)	1199(1)	36(1)
O(6)	1819(3)	3698(2)	256(1)	42(1)
N(1)	1442(3)	2022(3)	1988(1)	33(1)
N(2)	4003(3)	3059(3)	-86(2)	36(1)
C(1)	1060(4)	2685(4)	2433(2)	45(1)
C(2)	3524(4)	3471(4)	-675(2)	48(1)
C(3)	1915(4)	1095(3)	2264(2)	41(1)
C(4)	4882(4)	2330(3)	-129(2)	44(1)
C(5)	518(4)	1827(4)	1502(2)	38(1)
C(6)	4436(4)	3873(3)	318(2)	41(1)
C(7)	955(3)	1388(3)	971(2)	37(1)
C(8)	4622(4)	3505(3)	956(2)	37(1)
C(9)	129(4)	1486(4)	413(2)	48(1)
O(1)	3048(2)	3622(2)	2257(1)	39(1)
C(10)	4949(4)	4308(4)	1404(2)	45(1)
C(11)	2944(4)	3391(3)	2814(2)	40(1)
C(12)	1975(4)	2939(3)	2928(2)	43(1)
C(13)	1905(5)	2723(4)	3514(2)	55(1)
C(14)	2750(6)	2938(4)	3967(2)	70(2)
C(15)	3700(6)	3366(5)	3845(2)	70(2)
C(16)	3801(4)	3591(4)	3274(2)	51(1)

Continuação da tabela 2

O(2)	1986(3)	1975(2)	-447(1)	45(1)
C(21)	2291(4)	2008(4)	-978(2)	43(1)
C(22)	3049(4)	2703(4)	-1110(2)	48(1)
C(23)	3337(5)	2686(5)	-1674(2)	64(2)
C(24)	2887(5)	2022(6)	-2093(2)	75(2)
C(25)	2138(5)	1343(5)	-1962(2)	67(2)
C(26)	1835(4)	1329(4)	-1411(2)	52(1)
N(31)	3667(3)	1698(3)	2076(2)	39(1)
C(32)	3149(4)	1102(3)	2403(2)	40(1)
C(33)	3726(5)	506(4)	2832(2)	58(1)
C(34)	4859(5)	519(5)	2927(3)	72(2)
C(35)	5401(5)	1129(5)	2594(3)	71(2)
C(36)	4779(4)	1706(4)	2174(2)	55(1)
N(41)	3907(3)	1258(3)	439(2)	41(1)
C(42)	4886(4)	1491(3)	295(2)	42(1)
C(43)	5832(5)	969(4)	511(3)	61(2)
C(44)	5761(6)	183(5)	875(3)	74(2)
C(45)	4763(6)	-78(4)	1011(3)	68(2)
C(46)	3860(5)	473(4)	791(2)	55(1)
C(51)	1543(4)	4182(3)	680(2)	37(1)
C(52)	1122(5)	5202(4)	561(2)	55(1)
Cl(3)	7851(1)	3643(1)	975(1)	69(1)
O(11)	8957(4)	3745(4)	932(3)	111(2)
O(12)	7131(5)	3945(7)	504(3)	185(4)
O(13)	7555(7)	2851(5)	1256(4)	180(3)
O(14)	7646(7)	4415(7)	1369(5)	202(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg]

Fe(1)-O(1)	1.885(3)	O(1)-C(11)	1.349(5)
Fe(1)-O(4)	1.925(3)	C(11)-C(16)	1.387(6)
Fe(1)-O(5)	2.017(3)	C(11)-C(12)	1.405(7)
Fe(1)-O(3)	2.071(3)	C(12)-C(13)	1.399(6)
Fe(1)-N(31)	2.155(4)	C(13)-C(14)	1.370(8)
Fe(1)-N(1)	2.171(3)	C(14)-C(15)	1.375(9)
Fe(2)-O(2)	1.859(3)	C(15)-C(16)	1.377(7)
Fe(2)-O(3)	1.959(3)	O(2)-C(21)	1.341(5)
Fe(2)-O(6)	2.034(3)	C(21)-C(22)	1.398(7)
Fe(2)-O(4)	2.079(3)	C(21)-C(26)	1.405(7)
Fe(2)-N(2)	2.178(3)	C(22)-C(23)	1.405(6)
Fe(2)-N(41)	2.178(4)	C(23)-C(24)	1.370(8)
Cl(1)-C(9)	1.787(5)	C(24)-C(25)	1.375(9)
Cl(2)-C(10)	1.790(5)	C(25)-C(26)	1.385(7)
O(4)-C(8)	1.421(5)	N(31)-C(32)	1.341(6)
O(3)-C(7)	1.418(5)	N(31)-C(36)	1.346(6)
O(5)-C(51)	1.261(5)	C(32)-C(33)	1.379(6)
O(6)-C(51)	1.272(5)	C(33)-C(34)	1.371(8)
N(1)-C(5)	1.477(5)	C(34)-C(35)	1.379(8)
N(1)-C(3)	1.488(6)	C(35)-C(36)	1.373(7)
N(1)-C(1)	1.501(5)	N(41)-C(42)	1.341(6)
N(2)-C(4)	1.483(6)	N(41)-C(46)	1.350(6)
N(2)-C(6)	1.487(6)	C(42)-C(43)	1.381(7)
N(2)-C(2)	1.493(6)	C(43)-C(44)	1.372(8)
C(1)-C(12)	1.499(6)	C(44)-C(45)	1.364(9)
C(2)-C(22)	1.497(7)	C(45)-C(46)	1.364(8)
C(3)-C(32)	1.494(6)	C(51)-C(52)	1.493(6)
C(4)-C(42)	1.504(6)	Cl(3)-O(12)	1.342(6)
C(5)-C(7)	1.538(6)	Cl(3)-O(13)	1.342(6)

Continuação da tabela 3

C(6)-C(8)	1.533(6)	Cl(3)-O(11)	1.386(5)
C(7)-C(9)	1.501(6)	Cl(3)-O(14)	1.442(9)
C(8)-C(10)	1.512(6)	C(9)-C(7)-C(5)	111.7(4)
O(1)-Fe(1)-O(4)	111.28(13)	O(4)-C(8)-C(10)	113.2(3)
O(1)-Fe(1)-O(5)	90.25(13)	O(4)-C(8)-C(6)	106.9(3)
O(4)-Fe(1)-O(5)	91.85(12)	C(10)-C(8)-C(6)	113.4(4)
O(1)-Fe(1)-O(3)	168.97(12)	C(7)-C(9)-Cl(1)	110.8(3)
O(4)-Fe(1)-O(3)	79.60(11)	C(11)-O(1)-Fe(1)	125.9(3)
O(5)-Fe(1)-O(3)	87.54(12)	C(8)-C(10)-Cl(2)	113.4(3)
O(1)-Fe(1)-N(31)	86.83(14)	O(1)-C(11)-C(16)	119.8(4)
O(4)-Fe(1)-N(31)	93.74(13)	O(1)-C(11)-C(12)	120.2(4)
O(5)-Fe(1)-N(31)	174.33(13)	C(16)-C(11)-C(12)	120.0(4)
O(3)-Fe(1)-N(31)	94.41(13)	C(13)-C(12)-C(11)	117.9(5)
O(1)-Fe(1)-N(1)	92.47(13)	C(13)-C(12)-C(1)	121.6(4)
O(4)-Fe(1)-N(1)	154.75(13)	C(11)-C(12)-C(1)	120.5(4)
O(5)-Fe(1)-N(1)	96.66(13)	C(14)-C(13)-C(12)	121.7(5)
O(3)-Fe(1)-N(1)	77.08(12)	C(13)-C(14)-C(15)	119.6(5)
N(31)-Fe(1)-N(1)	78.63(14)	C(14)-C(15)-C(16)	120.5(5)
O(2)-Fe(2)-O(3)	111.96(13)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(5)
O(2)-Fe(2)-O(6)	95.36(14)	C(21)-O(2)-Fe(2)	132.3(3)
O(3)-Fe(2)-O(6)	93.61(12)	O(2)-C(21)-C(22)	121.5(4)
O(2)-Fe(2)-O(4)	169.28(12)	O(2)-C(21)-C(26)	119.0(5)
O(3)-Fe(2)-O(4)	78.63(11)	C(22)-C(21)-C(26)	119.5(4)
O(6)-Fe(2)-O(4)	85.36(12)	C(21)-C(22)-C(23)	118.2(5)
O(2)-Fe(2)-N(2)	90.78(14)	C(21)-C(22)-C(2)	121.8(4)
O(3)-Fe(2)-N(2)	155.64(13)	C(23)-C(22)-C(2)	119.9(5)
O(6)-Fe(2)-N(2)	92.78(13)	C(24)-C(23)-C(22)	121.8(6)
O(4)-Fe(2)-N(2)	78.50(12)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(5)
O(2)-Fe(2)-N(41)	95.93(15)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(5)
O(3)-Fe(2)-N(41)	90.30(13)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(5)

Continuação da tabela 3

O(6)-Fe(2)-N(41)	165.69(14)	C(32)-N(31)-C(36)	118.5(4)
O(4)-Fe(2)-N(41)	81.92(13)	C(32)-N(31)-Fe(1)	115.7(3)
N(2)-Fe(2)-N(41)	78.31(14)	C(36)-N(31)-Fe(1)	124.0(3)
C(8)-O(4)-Fe(1)	142.3(3)	N(31)-C(32)-C(33)	121.7(5)
C(8)-O(4)-Fe(2)	117.7(2)	N(31)-C(32)-C(3)	116.5(4)
Fe(1)-O(4)-Fe(2)	98.74(12)	C(33)-C(32)-C(3)	121.8(4)
C(7)-O(3)-Fe(2)	137.3(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119.3(5)
C(7)-O(3)-Fe(1)	119.3(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(5)
Fe(2)-O(3)-Fe(1)	97.93(12)	C(36)-C(35)-C(34)	118.3(5)
C(51)-O(5)-Fe(1)	127.4(3)	N(31)-C(36)-C(35)	122.6(5)
C(51)-O(6)-Fe(2)	128.2(3)	C(42)-N(41)-C(46)	118.0(4)
C(5)-N(1)-C(3)	111.4(3)	C(42)-N(41)-Fe(2)	115.2(3)
C(5)-N(1)-C(1)	109.7(3)	C(46)-N(41)-Fe(2)	124.4(3)
C(3)-N(1)-C(1)	111.4(3)	N(41)-C(42)-C(43)	121.5(5)
C(5)-N(1)-Fe(1)	105.2(2)	N(41)-C(42)-C(4)	116.0(4)
C(3)-N(1)-Fe(1)	111.0(3)	C(43)-C(42)-C(4)	122.4(5)
C(1)-N(1)-Fe(1)	107.9(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.1(6)
C(4)-N(2)-C(6)	110.9(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.9(6)
C(4)-N(2)-C(2)	111.7(3)	C(44)-C(45)-C(46)	118.4(6)
C(6)-N(2)-C(2)	109.3(3)	N(41)-C(46)-C(45)	123.0(5)
C(4)-N(2)-Fe(2)	111.3(3)	O(5)-C(51)-O(6)	124.1(4)
C(6)-N(2)-Fe(2)	105.4(2)	O(5)-C(51)-C(52)	117.6(4)
C(2)-N(2)-Fe(2)	108.0(3)	O(6)-C(51)-C(52)	118.2(4)
C(12)-C(1)-N(1)	112.2(4)	O(12)-Cl(3)-O(13)	116.2(5)
N(2)-C(2)-C(22)	113.1(4)	O(12)-Cl(3)-O(11)	115.5(4)
N(1)-C(3)-C(32)	113.2(4)	O(13)-Cl(3)-O(11)	117.7(4)
N(2)-C(4)-C(42)	112.9(4)	O(12)-Cl(3)-O(14)	97.1(6)
N(1)-C(5)-C(7)	110.2(3)	O(13)-Cl(3)-O(14)	101.1(6)
N(2)-C(6)-C(8)	109.5(3)	O(11)-Cl(3)-O(14)	104.6(4)
O(3)-C(7)-C(9)	111.0(3)	O(3)-C(7)-C(5)	107.7(3)

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ? The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	31(1)	34(1)	26(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
Fe(2)	36(1)	37(1)	28(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
Cl(1)	47(1)	87(1)	59(1)	-8(1)	7(1)	-27(1)
Cl(2)	67(1)	44(1)	71(1)	-13(1)	30(1)	-4(1)
O(4)	32(2)	36(2)	33(2)	1(1)	10(1)	-5(1)
O(3)	32(2)	39(2)	31(2)	1(1)	9(1)	-6(1)
O(5)	39(2)	42(2)	28(2)	2(1)	6(1)	6(1)
O(6)	51(2)	44(2)	31(2)	4(1)	10(1)	10(2)
N(1)	37(2)	38(2)	26(2)	-2(2)	9(2)	-3(2)
N(2)	38(2)	37(2)	37(2)	1(2)	16(2)	0(2)
C(1)	45(3)	54(3)	39(2)	-7(2)	18(2)	-9(2)
C(2)	58(3)	49(3)	38(3)	9(2)	16(2)	-4(2)
C(3)	54(3)	38(3)	30(2)	4(2)	7(2)	-9(2)
C(4)	37(2)	49(3)	49(3)	-4(2)	19(2)	-1(2)
C(5)	34(2)	51(3)	30(2)	-2(2)	9(2)	-8(2)
C(6)	47(3)	37(3)	43(3)	1(2)	19(2)	-5(2)
C(7)	38(2)	41(3)	33(2)	3(2)	9(2)	-6(2)
C(8)	34(2)	37(2)	42(3)	-1(2)	13(2)	-5(2)
C(9)	41(3)	66(3)	36(3)	-4(2)	6(2)	-13(2)
O(1)	46(2)	40(2)	29(2)	0(1)	3(1)	-6(1)
C(10)	43(3)	45(3)	48(3)	-5(2)	12(2)	-9(2)
C(11)	51(3)	36(3)	32(2)	-2(2)	3(2)	5(2)
C(12)	54(3)	44(3)	32(2)	-3(2)	12(2)	0(2)
C(13)	81(4)	55(3)	32(3)	-4(2)	17(3)	-11(3)
C(14)	114(5)	68(4)	27(3)	-1(3)	13(3)	-10(4)

Continuação da tabela 4

C(15)	89(5)	77(4)	37(3)	0(3)	-9(3)	-5(4)
C(16)	58(3)	56(3)	37(3)	-2(2)	-1(2)	-9(3)
O(2)	46(2)	60(2)	28(2)	1(2)	8(1)	-6(2)
C(21)	44(3)	55(3)	32(2)	2(2)	7(2)	9(2)
C(22)	46(3)	63(3)	34(2)	6(2)	10(2)	6(2)
C(23)	66(4)	93(5)	38(3)	2(3)	22(3)	-4(3)
C(24)	72(4)	122(6)	33(3)	-6(3)	19(3)	5(4)
C(25)	65(4)	98(5)	36(3)	-21(3)	1(3)	11(4)
C(26)	47(3)	67(4)	39(3)	-4(2)	0(2)	8(3)
N(31)	39(2)	36(2)	39(2)	4(2)	4(2)	2(2)
C(32)	51(3)	35(2)	33(2)	5(2)	6(2)	-2(2)
C(33)	72(4)	47(3)	52(3)	18(3)	4(3)	-2(3)
C(34)	70(4)	65(4)	71(4)	27(3)	-14(3)	10(3)
C(35)	49(3)	73(4)	85(4)	18(4)	-6(3)	10(3)
C(36)	43(3)	56(3)	63(3)	10(3)	4(3)	3(3)
N(41)	49(2)	33(2)	43(2)	-3(2)	15(2)	5(2)
C(42)	44(3)	38(3)	44(3)	-10(2)	13(2)	5(2)
C(43)	47(3)	61(4)	75(4)	-9(3)	8(3)	13(3)
C(44)	78(4)	56(4)	82(4)	-1(3)	-4(4)	28(3)
C(45)	96(5)	42(3)	66(4)	8(3)	12(3)	21(3)
C(46)	77(4)	38(3)	55(3)	1(2)	25(3)	7(3)
C(51)	33(2)	39(2)	38(3)	1(2)	3(2)	3(2)
C(52)	65(3)	48(3)	48(3)	10(2)	-2(3)	13(3)
Cl(3)	43(1)	71(1)	90(1)	16(1)	6(1)	-1(1)
O(11)	45(3)	128(5)	160(5)	28(4)	15(3)	9(3)
O(12)	72(4)	325(11)	144(6)	92(7)	-24(4)	-19(5)
O(13)	174(7)	129(6)	239(9)	84(6)	45(6)	-22(5)
O(14)	137(6)	187(8)	292(12)	-61(8)	64(7)	4(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1 ^A)	764	3283	2239	67
H(1B)	469	2365	2592	67
H(2 ^A)	4096	3825	-830	71
H(2B)	2948	3936	-627	71
H(3 ^A)	1677	554	2000	61
H(3B)	1626	985	2625	61
H(4 ^A)	5595	2655	-51	66
H(4B)	4779	2075	-527	66
H(5 ^A)	127	2433	1385	57
H(5B)	2	1374	1633	57
H(6 ^A)	3911	4411	273	61
H(6B)	5126	4111	221	61
H(7)	1113	691	1047	55
H(8)	5225	3026	1000	55
H(9 ^A)	480	1328	79	72
H(9B)	-130	2158	370	72
H(10 ^A)	5689	4529	1377	67
H(10B)	4968	4040	1796	67
H(13)	1270	2426	3599	66
H(14)	2682	2796	4353	84
H(15)	4278	3505	4151	84
H(16)	4447	3878	3197	62
H(23)	3848	3139	-1766	77
H(24)	3087	2030	-2464	89
H(25)	1833	890	-2246	81
H(26)	1327	868	-1326	62
H(33)	3351	100	3055	69

Continuação da tabela 5

H(34)	5259	119	3214	86
H(35)	6169	1150	2652	85
H(36)	5141	2119	1948	65
H(43)	6507	1147	412	73
H(44)	6393	-170	1028	89
H(45)	4700	-620	1248	82
H(46)	3181	301	888	66
H(52A)	945	5480	917	83
H(52B)	471	5189	264	83
H(52C)	1680	5594	428	83

Dados Cristalográficos referentes ao complexo $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{BPCINOL})_2(\text{SO}_4)] (3)$.

Empirical formula	C33 H40 Cl2 Fe2 N4 O10 S
Formula weight	867.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P 2_1 2_1 2_1$
Unit cell dimensions	a = 13.115(3) Å b = 14.647(3) Å c = 18.936(4) Å
Volume	3637.5(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.584 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.064 mm ⁻¹
F(000)	1792
Crystal size	0.47 x 0.30 x 0.23 mm
Theta range for data collection	2.35 to 28.00 deg.
Index ranges	$0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 25$
Reflections collected / unique	4865 / 4865 [$R_{\text{int}} = 0.0000$]
Completeness to $2\theta = 28.00$	99.9%
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.94383 and 0.84533
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4865 / 0 / 481
Goodness-of-fit on F^2	1.024
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0409$, $wR_2 = 0.0986$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0887$, $wR_2 = 0.1077$
Absolute structure parameter	0.00
Extinction coefficient	0.0011(4)
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.585 e.Å ⁻³

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	4777(1)	9342(1)	1463(1)	30(1)
Fe(2)	2729(1)	8724(1)	2067(1)	30(1)
S(1)	3721(1)	10605(1)	2635(1)	43(1)
Cl(1)	1342(1)	10842(1)	121(1)	64(1)
Cl(2)	6123(1)	7908(1)	3796(1)	53(1)
O(1)	3252(2)	9230(2)	1181(2)	31(1)
O(2)	4290(2)	8491(2)	2172(2)	32(1)
O(3)	4409(3)	10470(2)	2013(2)	40(1)
O(4)	2863(3)	9918(2)	2574(2)	40(1)
O(5)	4286(4)	10392(4)	3268(2)	75(2)
O(6)	3299(4)	11505(3)	2630(3)	81(2)
O(20)	6180(3)	9549(2)	1580(2)	40(1)
O(40)	1299(3)	8747(3)	2101(2)	42(1)
N(1)	4747(3)	10104(3)	473(2)	32(1)
N(5)	2793(3)	7936(3)	3044(2)	31(1)
N(12)	5083(3)	8287(3)	703(2)	37(1)
N(32)	2709(3)	7345(3)	1650(2)	35(1)
C(2)	3704(4)	10509(4)	447(3)	39(1)
C(3)	2887(4)	9804(3)	623(3)	39(1)
C(4)	1910(4)	10237(4)	842(3)	47(1)
C(6)	3793(4)	8150(4)	3346(2)	34(1)
C(7)	4637(4)	8036(3)	2788(2)	33(1)
C(8)	5656(4)	8423(4)	3003(3)	40(1)
C(10)	4959(5)	9521(4)	-154(2)	45(1)
C(11)	5083(4)	8522(4)	16(2)	35(1)

Continuação da tabela 2.

C(13)	5222(5)	7393(4)	868(3)	48(1)
C(14)	5364(5)	6731(4)	376(3)	59(2)
C(15)	5375(6)	6985(4)	-333(3)	63(2)
C(16)	5236(5)	7889(4)	-509(3)	55(2)
C(20)	5509(4)	10868(3)	530(3)	35(1)
C(21)	6602(3)	10565(4)	624(2)	33(1)
C(22)	6882(4)	9940(4)	1155(2)	34(1)
C(23)	7907(4)	9750(4)	1275(3)	39(1)
C(24)	8628(4)	10182(4)	879(3)	48(1)
C(25)	8385(4)	10784(5)	357(3)	49(2)
C(26)	7370(4)	10976(4)	233(3)	41(1)
C(30)	2662(5)	6940(3)	2907(2)	39(1)
C(31)	2770(4)	6682(3)	2139(3)	34(1)
C(33)	2740(4)	7121(4)	975(3)	41(1)
C(34)	2809(5)	6232(4)	749(3)	52(2)
C(35)	2902(6)	5556(4)	1246(3)	61(2)
C(36)	2899(5)	5781(4)	1948(3)	56(2)
C(40)	1992(4)	8282(4)	3526(3)	40(1)
C(41)	920(4)	8133(4)	3252(3)	39(1)
C(42)	642(4)	8378(4)	2558(3)	39(1)
C(43)	-382(4)	8247(4)	2346(3)	49(1)
C(44)	-1118(5)	7904(5)	2798(4)	66(2)
C(45)	-854(4)	7685(5)	3460(4)	62(2)
C(46)	164(5)	7778(4)	3694(3)	52(2)
O(1S)	933(6)	10668(5)	3182(3)	113(2)
C(1S)	72(7)	10673(6)	2715(5)	101(3)
O(1W)	2236(13)	12270(2)	3981(10)	87(9)
O(1W')	2270(13)	11600(2)	4130(6)	95(8)

Tabela 3. Bond lengths [Å] and angles [deg]

Fe(1)-O(20)	1.878(3)	N(32)-C(31)	1.344(6)
Fe(1)-O(2)	1.940(3)	C(2)-C(3)	1.526(7)
Fe(1)-O(3)	2.012(3)	C(3)-C(4)	1.488(7)
Fe(1)-O(1)	2.077(3)	C(6)-C(7)	1.539(7)
Fe(1)-N(12)	2.149(4)	C(7)-C(8)	1.509(7)
Fe(1)-N(1)	2.181(4)	C(10)-C(11)	1.507(7)
Fe(1)-Fe(2)	3.0563(11)	C(11)-C(16)	1.374(7)
Fe(2)-O(40)	1.878(4)	C(13)-C(14)	1.356(8)
Fe(2)-O(1)	1.957(3)	C(14)-C(15)	1.395(9)
Fe(2)-O(4)	2.002(4)	C(15)-C(16)	1.377(9)
Fe(2)-O(2)	2.084(3)	C(20)-C(21)	1.510(6)
Fe(2)-N(32)	2.169(4)	C(21)-C(26)	1.388(7)
Fe(2)-N(5)	2.182(4)	C(21)-C(22)	1.409(7)
S(1)-O(6)	1.429(5)	C(22)-C(23)	1.392(7)
S(1)-O(5)	1.442(5)	C(23)-C(24)	1.363(8)
S(1)-O(3)	1.498(3)	C(24)-C(25)	1.363(8)
S(1)-O(4)	1.514(4)	C(25)-C(26)	1.381(8)
Cl(1)-C(4)	1.791(5)	C(30)-C(31)	1.509(7)
Cl(2)-C(8)	1.789(5)	C(31)-C(36)	1.380(7)
O(1)-C(3)	1.432(6)	C(33)-C(34)	1.373(8)
O(2)-C(7)	1.419(5)	C(34)-C(35)	1.373(8)
O(20)-C(22)	1.350(6)	C(35)-C(36)	1.368(8)
O(40)-C(42)	1.335(6)	C(40)-C(41)	1.514(7)
N(1)-C(10)	1.488(6)	C(41)-C(46)	1.399(7)
N(1)-C(2)	1.492(6)	C(41)-C(42)	1.410(7)
N(1)-C(20)	1.504(6)	C(42)-C(43)	1.414(7)
N(5)-C(6)	1.465(6)	C(43)-C(44)	1.383(8)
N(5)-C(40)	1.481(6)	C(44)-C(45)	1.341(9)
N(5)-C(30)	1.491(6)	C(45)-C(46)	1.413(9)

Continuação da tabela 3

N(12)-C(11)	1.346(6)	O(1S)-C(1S)	1.433(10)
N(12)-C(13)	1.360(7)	O(1W)-O(1W')	1.022(16)
N(32)-C(33)	1.321(6)	C(2)-N(1)-Fe(1)	104.4(3)
O(20)-Fe(1)-O(2)	110.16(14)	C(20)-N(1)-Fe(1)	107.9(3)
O(20)-Fe(1)-O(3)	92.37(15)	C(6)-N(5)-C(40)	108.7(4)
O(2)-Fe(1)-O(3)	95.17(14)	C(6)-N(5)-C(30)	112.4(4)
O(20)-Fe(1)-O(1)	170.69(14)	C(40)-N(5)-C(30)	111.1(4)
O(2)-Fe(1)-O(1)	79.04(13)	C(6)-N(5)-Fe(2)	104.6(3)
O(3)-Fe(1)-O(1)	88.06(14)	C(40)-N(5)-Fe(2)	108.3(3)
O(20)-Fe(1)-N(12)	90.72(17)	C(30)-N(5)-Fe(2)	111.5(3)
O(2)-Fe(1)-N(12)	93.65(15)	C(11)-N(12)-C(13)	118.0(4)
O(3)-Fe(1)-N(12)	169.02(15)	C(11)-N(12)-Fe(1)	117.6(3)
O(1)-Fe(1)-N(12)	87.20(14)	C(13)-N(12)-Fe(1)	124.3(3)
O(20)-Fe(1)-N(1)	92.09(15)	C(33)-N(32)-C(31)	119.1(4)
O(2)-Fe(1)-N(1)	156.52(15)	C(33)-N(32)-Fe(2)	125.7(4)
O(3)-Fe(1)-N(1)	91.14(14)	C(31)-N(32)-Fe(2)	114.9(3)
O(1)-Fe(1)-N(1)	78.60(14)	N(1)-C(2)-C(3)	111.6(4)
N(12)-Fe(1)-N(1)	78.21(15)	O(1)-C(3)-C(4)	109.4(4)
O(20)-Fe(1)-Fe(2)	149.84(11)	O(1)-C(3)-C(2)	108.9(4)
O(2)-Fe(1)-Fe(2)	42.38(10)	C(4)-C(3)-C(2)	112.2(4)
O(3)-Fe(1)-Fe(2)	80.72(10)	C(3)-C(4)-Cl(1)	110.9(4)
O(1)-Fe(1)-Fe(2)	39.31(8)	N(5)-C(6)-C(7)	110.6(4)
N(12)-Fe(1)-Fe(2)	101.63(12)	O(2)-C(7)-C(8)	109.2(4)
N(1)-Fe(1)-Fe(2)	117.20(11)	O(2)-C(7)-C(6)	106.5(4)
O(40)-Fe(2)-O(1)	111.86(14)	C(8)-C(7)-C(6)	114.2(4)
O(40)-Fe(2)-O(4)	93.15(16)	C(7)-C(8)-Cl(2)	111.8(4)
O(1)-Fe(2)-O(4)	92.82(14)	N(1)-C(10)-C(11)	114.0(4)
O(40)-Fe(2)-O(2)	168.77(14)	N(12)-C(11)-C(16)	121.8(5)
O(1)-Fe(2)-O(2)	78.47(12)	N(12)-C(11)-C(10)	117.0(4)
O(4)-Fe(2)-O(2)	90.61(14)	C(16)-C(11)-C(10)	121.2(5)

O(40)-Fe(2)-N(32)	91.01(17)	C(14)-C(13)-N(12)	123.3(5)
O(1)-Fe(2)-N(32)	92.61(14)	C(13)-C(14)-C(15)	118.2(6)
O(4)-Fe(2)-N(32)	171.41(15)	C(16)-C(15)-C(14)	119.2(6)
O(2)-Fe(2)-N(32)	83.95(15)	C(11)-C(16)-C(15)	119.6(5)
O(40)-Fe(2)-N(5)	91.05(15)	N(1)-C(20)-C(21)	114.9(4)
O(1)-Fe(2)-N(5)	155.99(14)	C(26)-C(21)-C(22)	118.3(4)
O(4)-Fe(2)-N(5)	92.98(14)	C(26)-C(21)-C(20)	119.9(5)
O(2)-Fe(2)-N(5)	78.19(14)	C(22)-C(21)-C(20)	121.5(4)
N(32)-Fe(2)-N(5)	79.42(14)	O(20)-C(22)-C(23)	118.4(5)
O(40)-Fe(2)-Fe(1)	152.34(11)	O(20)-C(22)-C(21)	121.6(4)
O(1)-Fe(2)-Fe(1)	42.25(9)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(5)
O(4)-Fe(2)-Fe(1)	81.02(10)	C(24)-C(23)-C(22)	119.2(5)
O(2)-Fe(2)-Fe(1)	38.84(9)	C(25)-C(24)-C(23)	122.5(5)
N(32)-Fe(2)-Fe(1)	98.64(12)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(5)
N(5)-Fe(2)-Fe(1)	116.13(11)	C(25)-C(26)-C(21)	121.4(5)
O(6)-S(1)-O(5)	113.8(3)	N(5)-C(30)-C(31)	113.7(4)
O(6)-S(1)-O(3)	110.5(3)	N(32)-C(31)-C(36)	121.1(5)
O(5)-S(1)-O(3)	108.4(3)	N(32)-C(31)-C(30)	118.6(4)
O(6)-S(1)-O(4)	109.0(3)	C(36)-C(31)-C(30)	120.3(5)
O(5)-S(1)-O(4)	107.5(3)	N(32)-C(33)-C(34)	122.6(5)
O(3)-S(1)-O(4)	107.5(2)	C(35)-C(34)-C(33)	118.4(5)
C(3)-O(1)-Fe(2)	137.5(3)	C(36)-C(35)-C(34)	119.5(6)
C(3)-O(1)-Fe(1)	117.7(3)	C(35)-C(36)-C(31)	119.1(6)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	98.44(13)	N(5)-C(40)-C(41)	113.4(4)
C(7)-O(2)-Fe(1)	140.0(3)	C(46)-C(41)-C(42)	118.0(5)
C(7)-O(2)-Fe(2)	118.0(3)	C(46)-C(41)-C(40)	120.5(5)
Fe(1)-O(2)-Fe(2)	98.78(14)	C(42)-C(41)-C(40)	121.5(5)
S(1)-O(3)-Fe(1)	131.3(2)	O(40)-C(42)-C(41)	122.6(5)
S(1)-O(4)-Fe(2)	133.0(2)	O(40)-C(42)-C(43)	119.0(5)
C(22)-O(20)-Fe(1)	131.8(3)	C(41)-C(42)-C(43)	118.4(5)
C(42)-O(40)-Fe(2)	131.3(3)	C(44)-C(43)-C(42)	122.4(6)
C(10)-N(1)-C(2)	111.9(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.0(6)

Continuação da tabela 3

C(10)-N(1)-C(20)	111.1(4)	C(44)-C(45)-C(46)	120.9(6)
C(2)-N(1)-C(20)	108.4(4)	C(41)-C(46)-C(45)	121.2(6)
C(10)-N(1)-Fe(1)	112.9(3)		

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	29(1)	35(1)	26(1)	2(1)	1(1)	0(1)
Fe(2)	30(1)	30(1)	29(1)	2(1)	2(1)	0(1)
S(1)	53(1)	34(1)	43(1)	-9(1)	14(1)	-8(1)
Cl(1)	47(1)	87(1)	58(1)	25(1)	-7(1)	20(1)
Cl(2)	56(1)	61(1)	42(1)	6(1)	-21(1)	-7(1)
O(1)	28(2)	37(2)	29(2)	4(1)	-3(1)	0(2)
O(2)	31(2)	36(2)	28(2)	5(1)	0(1)	1(2)
O(3)	43(2)	38(2)	38(2)	-6(2)	11(2)	-10(2)
O(4)	37(2)	37(2)	45(2)	-8(2)	9(2)	-1(2)
O(5)	90(4)	97(4)	38(2)	-8(2)	-10(2)	-45(3)
O(6)	82(4)	38(2)	122(4)	-6(3)	40(3)	2(2)
O(20)	27(2)	54(2)	38(2)	12(2)	-1(2)	-2(2)
O(40)	32(2)	49(2)	46(2)	12(2)	3(2)	2(2)
N(1)	35(2)	34(2)	29(2)	5(2)	0(2)	-2(2)
N(5)	33(2)	31(2)	30(2)	-1(2)	1(2)	-4(2)
N(12)	37(2)	43(2)	31(2)	-1(2)	3(2)	6(2)
N(32)	34(2)	34(2)	36(2)	-1(2)	-6(2)	0(2)
C(2)	37(3)	39(3)	41(3)	13(2)	-1(2)	6(2)
C(3)	43(3)	38(3)	36(2)	8(2)	-7(2)	5(2)
C(4)	35(3)	59(4)	45(3)	14(3)	0(2)	5(3)
C(6)	37(3)	38(3)	27(2)	3(2)	-2(2)	0(2)

Continuação da tabela 4

C(7)	38(3)	34(2)	27(2)	5(2)	-5(2)	2(2)
C(8)	41(3)	45(3)	33(3)	6(2)	-3(2)	0(2)
C(10)	59(4)	50(3)	24(2)	-2(2)	-2(2)	-9(3)
C(11)	27(2)	45(3)	31(2)	-3(2)	2(2)	3(2)
C(13)	61(4)	44(3)	38(3)	3(2)	6(3)	17(3)
C(14)	74(4)	46(3)	56(4)	-5(3)	3(3)	18(3)
C(15)	86(5)	49(4)	55(4)	-17(3)	6(4)	14(4)
C(16)	64(4)	66(4)	36(3)	-3(3)	2(3)	4(4)
C(20)	38(3)	32(3)	37(3)	0(2)	-1(2)	0(2)
C(21)	28(2)	40(3)	31(2)	-5(2)	-2(2)	2(2)
C(22)	32(2)	41(3)	28(2)	-4(2)	-1(2)	-1(2)
C(23)	28(3)	50(3)	37(3)	0(2)	-2(2)	4(2)
C(24)	30(3)	60(4)	53(3)	-4(3)	-1(3)	-1(3)
C(25)	36(3)	69(4)	40(3)	-3(3)	1(2)	-13(3)
C(26)	38(3)	50(3)	35(3)	3(2)	3(2)	-6(3)
C(30)	50(3)	34(2)	33(2)	2(2)	0(3)	-1(3)
C(31)	35(3)	31(2)	36(2)	-2(2)	0(2)	2(2)
C(33)	47(3)	45(3)	31(2)	-1(2)	-6(2)	-5(3)
C(34)	66(4)	54(3)	37(3)	-16(3)	-1(3)	2(4)
C(35)	88(5)	41(3)	54(3)	-11(3)	-5(4)	11(4)
C(36)	76(4)	42(3)	49(3)	-4(3)	-6(3)	14(3)
C(40)	44(3)	48(3)	28(2)	-4(2)	6(2)	-6(2)
C(41)	41(3)	31(3)	45(3)	4(2)	14(2)	3(2)
C(42)	34(3)	35(3)	47(3)	1(2)	4(2)	2(2)
C(43)	35(3)	52(3)	60(3)	8(3)	7(3)	8(3)
C(44)	36(3)	75(5)	86(5)	21(4)	9(3)	-2(3)
C(45)	39(3)	73(4)	73(4)	17(4)	21(3)	-6(3)
C(46)	52(3)	54(4)	50(3)	9(3)	20(3)	-3(3)
O(1S)	119(5)	136(6)	85(4)	-6(4)	27(4)	18(5)
C(1S)	99(7)	73(5)	132(8)	-9(5)	-28(6)	22(6)

Continuação da tabela 4

O(1W)	64(8)	120(2)	82(9)	7(10)	14(7)	31(10)
O(1W')	88(8)	130(2)	65(6)	16(8)	24(6)	-26(10)

Tabela 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3580	10753	-21	47
H(2B)	3663	11010	781	47
H(3)	2762	9427	205	47
H(4A)	2036	10656	1229	56
H(4B)	1443	9770	1008	56
H(6A)	3928	7748	3742	40
H(6B)	3794	8773	3519	40
H(7)	4718	7385	2682	39
H(8A)	5591	9076	3074	47
H(8B)	6144	8324	2626	47
H(10A)	5577	9738	-380	53
H(10B)	4404	9590	-488	53
H(13)	5221	7226	1342	58
H(14)	5452	6125	509	70
H(15)	5475	6549	-684	76
H(16)	5246	8069	-980	66
H(20A)	5322	11251	927	43
H(20B)	5465	11238	106	43
H(23)	8098	9333	1622	46
H(24)	9312	10061	968	57
H(25)	8893	11061	90	58
H(26)	7197	11389	-121	49

Continuação da tabela 5

H(30A)	1993	6754	3071	47
H(30B)	3165	6606	3179	47
H(33)	2713	7583	639	49
H(34)	2792	6092	270	63
H(35)	2967	4950	1108	73
H(36)	2983	5332	2290	67
H(40A)	2097	8930	3600	48
H(40B)	2061	7980	3979	48
H(43)	-567	8396	1886	59
H(44)	-1786	7827	2644	79
H(45)	-1348	7469	3771	74
H(46)	334	7600	4151	63
H(1S1)	-538	10553	2980	152
H(1S2)	159	10209	2362	152
H(1S3)	19	11259	2491	152

Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Fe}_4(\text{BTPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2]^{2+}$ (6)

Empirical formula	C110.50 H110 B2 Fe4 N11 O11
Formula weight	2013.11
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, $P \bar{1}$ ($n^\circ 2$)
Unit cell dimensions	a = 13.071(4) Å alpha = 80.66(2) deg. b = 15.753(3) Å beta = 80.54(3) deg. c = 27.919(7) Å gamma = 71.098(18) deg.
Volume	5328(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.255 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.596 mm ⁻¹
F(000)	2104
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.33 mm
Theta range for data collection	2.36 to 22.65 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	13691 / 12997 [$R_{\text{int}} = 0.0381$]
Completeness to 2theta = 22.65	91.6%
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.94518 and 0.87095
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12997 / 14 / 1261
Goodness-of-fit on F ²	1.095
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1904
R indices (all data)	R1 = 0.1356, wR2 = 0.2109
Extinction coefficient	0.0007(4)
Largest diff. peak and hole	0.933 and -0.413 e.Å ⁻³

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1')	13557(1)	2343(1)	2440(1)	45(1)
Fe(1)	17286(1)	2167(1)	2447(1)	51(1)
Fe(2)	14562(1)	3331(1)	3044(1)	42(1)
Fe(2')	16086(1)	1972(1)	1592(1)	55(1)
O(1)	16191(3)	2763(3)	3007(2)	48(1)
O(1')	14607(3)	1826(3)	1856(2)	54(1)
O(2)	16446(3)	2653(3)	1954(2)	51(1)
O(2')	14095(3)	3247(3)	2497(1)	44(1)
O(6')	14403(3)	2188(3)	3477(2)	50(1)
O(6)	16922(3)	976(3)	2648(2)	54(1)
O(7)	16788(4)	703(3)	1901(2)	63(1)
O(7')	14445(3)	1339(3)	2906(2)	50(1)
O(20)	18636(4)	1552(3)	2068(2)	70(1)
O(20')	12293(3)	2594(3)	2934(2)	54(1)
N(1)	18332(4)	1687(4)	3069(2)	55(2)
N(1')	12832(4)	1289(4)	2313(2)	58(2)
N(5')	15792(6)	1261(4)	996(2)	75(2)
N(5)	14902(4)	3738(3)	3731(2)	52(1)
N(12)	18004(4)	3254(4)	2417(2)	65(2)
N(12')	12411(4)	3072(4)	1915(2)	59(2)
N(32')	15310(5)	3066(4)	1072(2)	68(2)
N(32)	14861(4)	4597(3)	2801(2)	45(1)
N(42')	17542(5)	1792(5)	1045(2)	79(2)
N(42)	12983(4)	4117(3)	3394(2)	50(1)
C(2')	13633(6)	761(5)	1956(3)	76(2)

Continuação da tabela 2

C(2)	17571(5)	1904(5)	3511(3)	66(2)
C(3')	14194(6)	1329(5)	1585(3)	62(2)
C(3)	16687(5)	2798(5)	3417(3)	60(2)
C(4)	15859(5)	2986(5)	3865(3)	61(2)
C(4')	15105(7)	740(6)	1275(3)	79(2)
C(8')	14555(5)	1443(5)	3332(3)	50(2)
C(8)	16924(5)	460(5)	2344(3)	57(2)
C(9')	14915(7)	597(5)	3682(3)	80(2)
C(9)	17086(8)	-515(5)	2541(4)	107(3)
C(11')	11706(6)	2669(6)	1830(3)	73(2)
C(11)	18814(5)	3095(5)	2693(3)	70(2)
C(13)	17748(6)	4021(5)	2128(3)	83(3)
C(13')	12338(6)	3893(5)	1688(3)	68(2)
C(14')	11567(8)	4344(6)	1378(3)	97(3)
C(14)	18244(7)	4687(6)	2113(4)	105(3)
C(15')	10848(9)	3913(8)	1297(4)	111(4)
C(15)	19070(7)	4521(6)	2422(4)	106(3)
C(16)	19354(6)	3728(6)	2704(4)	87(3)
C(16')	10917(7)	3084(7)	1530(4)	96(3)
C(17)	19155(5)	2174(5)	3006(3)	77(2)
C(17')	11789(6)	1766(6)	2122(3)	78(2)
C(21)	19619(5)	379(5)	2646(4)	67(2)
C(21')	11994(5)	1151(5)	3195(3)	60(2)
C(22)	19437(5)	782(5)	2166(3)	66(2)
C(22')	11872(5)	2051(4)	3258(3)	51(2)
C(23)	20117(6)	388(5)	1762(3)	76(2)
C(23')	11231(5)	2387(5)	3690(3)	67(2)
C(24)	20973(7)	-386(6)	1836(4)	90(3)
C(24')	10755(6)	1866(6)	4037(3)	78(2)
C(25)	21176(7)	-782(6)	2305(5)	93(3)

Continuação da tabela 2

C(25')	10875(7)	995(6)	3965(4)	86(3)
C(26)	20517(6)	-411(5)	2701(4)	79(3)
C(26')	11488(6)	646(5)	3559(3)	73(2)
C(27)	18882(5)	705(5)	3111(3)	67(2)
C(27')	12679(6)	693(5)	2777(3)	70(2)
C(31')	14941(8)	2888(7)	693(3)	95(3)
C(31)	15203(5)	4974(4)	3106(3)	55(2)
C(33')	15092(7)	3926(6)	1142(3)	81(2)
C(33)	14846(5)	4953(4)	2337(3)	60(2)
C(34)	15198(6)	5707(5)	2142(3)	77(2)
C(34')	14489(9)	4655(6)	855(4)	119(4)
C(35)	15570(7)	6086(5)	2474(4)	85(3)
C(35')	14113(11)	4461(10)	477(5)	144(4)
C(36)	15585(7)	5716(5)	2950(3)	81(2)
C(36')	14327(10)	3572(8)	388(4)	139(5)
C(37)	15112(6)	4617(5)	3641(3)	64(2)
C(37')	15263(8)	1916(7)	602(3)	106(3)
C(41')	17695(8)	1189(7)	725(3)	103(3)
C(41)	12919(6)	4266(4)	3858(3)	58(2)
C(43')	18248(7)	2268(6)	1018(3)	91(3)
C(43)	12097(6)	4485(4)	3165(3)	61(2)
C(44')	19141(8)	2149(8)	665(5)	125(4)
C(44)	11115(6)	5024(5)	3397(3)	79(2)
C(45')	19305(11)	1526(10)	345(5)	155(7)
C(45)	11077(8)	5181(6)	3857(3)	88(3)
C(46')	18587(11)	1047(9)	371(4)	149(6)
C(46)	11999(7)	4808(6)	4098(3)	88(3)
C(47)	13935(6)	3778(5)	4101(3)	64(2)
C(47')	16862(8)	674(6)	816(3)	97(3)
B(1)	7445(7)	7484(6)	667(3)	64(2)

Continuação da tabela 2

C(1B)	7677(8)	6416(5)	553(3)	79(2)
C(2B)	8742(13)	5972(11)	292(6)	114(6)
C(2B')	7892(16)	6112(12)	91(5)	47(6)
C(3B)	8878(17)	5021(14)	193(9)	169(10)
C(3B')	8020(2)	5242(13)	-5(7)	66(7)
C(4B)	8048(17)	4595(9)	396(5)	146(7)
C(5B)	7488(12)	4931(8)	739(7)	154(6)
C(6B)	7235(9)	5806(8)	829(5)	131(4)
C(11B)	6369(7)	7762(5)	1068(3)	78(2)
C(12B)	5359(8)	7756(7)	964(4)	106(3)
C(13B)	4409(11)	8011(10)	1284(6)	148(6)
C(14B)	4468(12)	8251(8)	1719(7)	144(7)
C(15B)	5427(13)	8266(6)	1838(4)	121(4)
C(16B)	6368(8)	8014(5)	1518(4)	91(3)
C(21B)	7296(6)	8183(5)	153(3)	59(2)
C(22B)	6546(8)	9025(6)	134(3)	107(3)
C(23B)	6519(9)	9672(6)	-285(3)	106(3)
C(24B)	7185(7)	9518(6)	-677(3)	66(2)
C(25B)	7900(7)	8697(7)	-683(4)	113(4)
C(26B)	7963(7)	8044(6)	-272(4)	109(4)
C(31B)	8513(6)	7531(5)	877(3)	66(2)
C(32B)	8727(7)	8343(6)	866(3)	92(3)
C(33B)	9538(9)	8451(7)	1085(4)	114(4)
C(34B)	10178(10)	7720(9)	1349(5)	135(4)
C(35B)	10008(9)	6913(8)	1382(5)	137(5)
C(36B)	9185(7)	6834(6)	1151(3)	95(3)
B(2)	6907(7)	6766(5)	3984(3)	57(2)
C(41B)	7203(6)	5679(5)	4141(3)	56(2)
C(42B)	7951(6)	5009(5)	3894(3)	72(2)
C(43B)	8215(7)	4101(6)	4038(4)	91(3)

Continuação da tabela 2

C(44B)	7727(9)	3796(6)	4470(5)	101(3)
C(45B)	6929(8)	4435(7)	4750(3)	89(3)
C(46B)	6686(7)	5351(5)	4582(3)	77(2)
C(51B)	6936(6)	7251(5)	4439(3)	65(2)
C(52B)	7744(7)	6892(6)	4756(3)	77(2)
C(53B)	7849(8)	7299(7)	5136(3)	87(3)
C(54B)	7130(10)	8104(9)	5231(4)	111(4)
C(55B)	6324(9)	8526(7)	4934(4)	121(4)
C(56B)	6244(8)	8090(7)	4539(4)	102(3)
C(61B)	7793(5)	6985(5)	3525(3)	60(2)
C(62B)	7848(7)	6781(5)	3052(3)	82(2)
C(63B)	8554(7)	6972(5)	2654(3)	79(2)
C(64B)	9303(7)	7368(6)	2725(4)	91(3)
C(65B)	9307(7)	7570(6)	3191(4)	96(3)
C(66B)	8574(6)	7364(5)	3575(3)	74(2)
C(71B)	5702(6)	7176(5)	3795(3)	59(2)
C(72B)	4816(6)	6864(5)	4003(3)	77(2)
C(73B)	3799(8)	7216(7)	3855(4)	102(3)
C(74B)	3587(9)	7946(8)	3487(4)	111(4)
C(75B)	4436(10)	8283(7)	3277(4)	106(3)
C(76B)	5446(7)	7889(5)	3434(3)	77(2)
N(1S)	12430(10)	6159(9)	1978(5)	80(4)
C(2S)	12382(11)	6421(9)	2308(5)	56(3)
C(3S)	12448(11)	6681(9)	2743(5)	58(4)
N(4S)	11714(16)	-1248(12)	5175(7)	131(6)
C(5S)	12401(16)	-1102(12)	4949(7)	88(5)
C(6S)	13182(15)	-924(12)	4634(7)	99(6)
O(1M)	383(16)	8352(13)	4153(7)	183(7)
C(2M)	-558(17)	8819(15)	4398(8)	137(8)
O(1W)	2680(2)	6993(19)	526(10)	280(13)

Tabela 3. Bond lengths [Å] and angles [deg].

Fe(1')-O(2')	1.819(4)	C(31)-C(36)	1.395(10)
Fe(1')-O(20')	1.947(4)	C(31)-C(37)	1.506(10)
Fe(1')-O(7')	2.043(4)	C(33')-C(34')	1.380(11)
Fe(1')-O(1')	2.043(4)	C(33)-C(34)	1.407(10)
Fe(1')-N(12')	2.185(6)	C(34)-C(35)	1.404(11)
Fe(1')-N(1')	2.259(5)	C(34')-C(35')	1.348(14)
Fe(1)-O(2)	1.815(4)	C(35)-C(36)	1.362(11)
Fe(1)-O(20)	1.944(5)	C(35')-C(36')	1.393(15)
Fe(1)-O(6)	2.053(4)	C(41')-C(46')	1.382(13)
Fe(1)-O(1)	2.061(4)	C(41)-C(47')	1.525(13)
Fe(1)-N(12)	2.188(5)	C(41)-C(46)	1.371(10)
Fe(1)-N(1)	2.268(5)	C(41)-C(47)	1.510(9)
Fe(2)-O(2')	1.776(4)	C(43')-C(44')	1.383(12)
Fe(2)-O(1)	2.018(4)	C(43)-C(44)	1.410(10)
Fe(2)-O(6')	2.048(4)	C(44')-C(45')	1.375(17)
Fe(2)-N(32)	2.139(5)	C(44)-C(45)	1.334(11)
Fe(2)-N(42)	2.195(5)	C(45')-C(46')	1.368(19)
Fe(2)-N(5)	2.269(5)	C(45)-C(46)	1.390(11)
Fe(2')-O(2)	1.797(4)	B(1)-C(11B)	1.634(12)
Fe(2')-O(7)	2.024(5)	B(1)-C(31B)	1.629(11)
Fe(2')-O(1')	2.024(4)	B(1)-C(21B)	1.657(11)
Fe(2')-N(32')	2.156(6)	B(1)-C(1B)	1.683(12)
Fe(2')-N(42')	2.206(6)	C(1B)-C(6B)	1.351(12)
Fe(2')-N(5')	2.295(6)	C(1B)-C(2B')	1.401(15)
O(1)-C(3)	1.420(7)	C(1B)-C(2B)	1.468(15)
O(1')-C(3')	1.442(7)	C(2B)-C(2B')	1.266(18)
O(6')-C(8')	1.250(7)	C(2B)-C(3B)	1.52(2)
O(6)-C(8)	1.265(8)	C(2B)-C(3B')	2.04(3)
O(7)-C(8)	1.258(8)	C(2B')-C(3B')	1.39(3)
O(7')-C(8')	1.263(7)	C(2B')-C(3B)	1.79(3)
O(20)-C(22)	1.344(8)	C(3B)-C(3B')	1.26(2)

Continuação da tabela 3

O(20')-C(22')	1.321(7)	C(3B)-C(4B)	1.45(2)
N(1)-C(2)	1.465(8)	C(3B')-C(4B)	1.383(19)
N(1)-C(27)	1.474(8)	C(4B)-C(5B)	1.188(18)
N(1)-C(17)	1.483(8)	C(5B)-C(6B)	1.366(15)
N(1')-C(2')	1.464(9)	C(11B)-C(16B)	1.378(11)
N(1')-C(17')	1.468(8)	C(11B)-C(12B)	1.400(12)
N(1')-C(27')	1.496(9)	C(12B)-C(13B)	1.390(15)
N(5')-C(4')	1.459(10)	C(13B)-C(14B)	1.348(18)
N(5')-C(47')	1.465(10)	C(14B)-C(15B)	1.358(17)
N(5')-C(37')	1.474(10)	C(15B)-C(16B)	1.381(14)
N(5)-C(4)	1.468(8)	C(21B)-C(26B)	1.356(10)
N(5)-C(37)	1.473(8)	C(21B)-C(22B)	1.369(10)
N(5)-C(47)	1.485(8)	C(22B)-C(23B)	1.417(11)
N(12)-C(13)	1.317(9)	C(23B)-C(24B)	1.284(10)
N(12)-C(11)	1.346(9)	C(24B)-C(25B)	1.329(11)
N(12')-C(13')	1.326(9)	C(25B)-C(26B)	1.403(11)
N(12')-C(11')	1.345(9)	C(31B)-C(36B)	1.372(10)
N(32')-C(33')	1.330(9)	C(31B)-C(32B)	1.390(11)
N(32')-C(31')	1.335(10)	C(32B)-C(33B)	1.374(12)
N(32)-C(31)	1.319(8)	C(33B)-C(34B)	1.369(13)
N(32)-C(33)	1.326(8)	C(34B)-C(35B)	1.346(14)
N(42')-C(43')	1.351(11)	C(35B)-C(36B)	1.391(12)
N(42')-C(41')	1.354(12)	B(2)-C(51B)	1.598(10)
N(42)-C(43)	1.333(8)	B(2)-C(71B)	1.637(11)
N(42)-C(41)	1.337(8)	B(2)-C(41B)	1.631(10)
C(2')-C(3')	1.513(10)	B(2)-C(61B)	1.652(10)
C(2)-C(3)	1.521(9)	C(41B)-C(42B)	1.376(10)
C(3')-C(4')	1.495(9)	C(41B)-C(46B)	1.408(10)
C(3)-C(4)	1.514(9)	C(42B)-C(43B)	1.365(11)
C(8')-C(9')	1.509(9)	C(43B)-C(44B)	1.360(13)
C(8)-C(9)	1.503(10)	C(44B)-C(45B)	1.421(12)

Continuação da tabela 3

C(11')-C(16')	1.365(11)	C(45B)-C(46B)	1.392(11)
C(11')-C(17')	1.500(11)	C(51B)-C(56B)	1.380(11)
C(11)-C(16)	1.404(10)	C(51B)-C(52B)	1.406(10)
C(11)-C(17)	1.538(10)	C(52B)-C(53B)	1.370(10)
C(13)-C(14)	1.393(11)	C(53B)-C(54B)	1.349(13)
C(13')-C(14')	1.375(11)	C(54B)-C(55B)	1.376(13)
C(14')-C(15')	1.388(13)	C(55B)-C(56B)	1.425(12)
C(14)-C(15)	1.425(13)	C(61B)-C(66B)	1.373(9)
C(15')-C(16')	1.342(13)	C(61B)-C(62B)	1.395(10)
C(15)-C(16)	1.338(12)	C(62B)-C(63B)	1.383(10)
C(21)-C(22)	1.410(11)	C(63B)-C(64B)	1.375(11)
C(21)-C(26)	1.415(10)	C(64B)-C(65B)	1.388(12)
C(21)-C(27)	1.536(11)	C(65B)-C(66B)	1.387(11)
C(21')-C(26')	1.402(10)	C(71B)-C(76B)	1.374(10)
C(21')-C(22')	1.411(9)	C(71B)-C(72B)	1.405(10)
C(21')-C(27')	1.482(10)	C(72B)-C(73B)	1.371(11)
C(22)-C(23)	1.410(11)	C(73B)-C(74B)	1.398(13)
C(22')-C(23')	1.423(10)	C(74B)-C(75B)	1.387(14)
C(23)-C(24)	1.374(11)	C(75B)-C(76B)	1.376(12)
C(23')-C(24')	1.369(10)	N(1S)-C(2S)	1.056(16)
C(24)-C(25)	1.386(12)	C(2S)-C(3S)	1.367(18)
C(24')-C(25')	1.375(11)	N(4S)-C(5S)	1.08(2)
C(25)-C(26)	1.369(12)	C(5S)-C(6S)	1.31(2)
C(25')-C(26')	1.359(11)	O(1M)-C(2M)	1.351(16)
C(31')-C(36')	1.376(12)	O(1W)-H(1WB)	1.0357
C(31')-C(37')	1.503(12)	O(1W)-H(1WA)	1.0691
Fe(1)···Fe(2)	3.693(2)	Fe(2)···Fe(1')	3.146(1)
Fe(1)···Fe(1')	4.795(2)	Fe(2)···Fe(2')	4.773(2)
Fe(1)···Fe(2')	3.168(2)	Fe(1)···Fe(2')	3.674(2)
O(2')-Fe(1')-O(20')	99.87(17)	O(20)-C(22)-C(21)	122.9(7)
O(2')-Fe(1')-O(7')	99.53(17)	O(20)-C(22)-C(23)	116.9(8)

Continuação da tabela 3

O(20')-Fe(1')-O(7')	91.70(18)	C(21)-C(22)-C(23)	120.3(7)
O(2')-Fe(1')-O(1')	98.57(17)	O(20')-C(22')-C(21')	123.5(7)
O(20')-Fe(1')-O(1')	160.85(16)	O(20')-C(22')-C(23')	119.1(6)
O(7')-Fe(1')-O(1')	90.29(17)	C(21')-C(22')-C(23')	117.4(7)
O(2')-Fe(1')-N(12')	98.6(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(9)
O(20')-Fe(1')-N(12')	85.6(2)	C(24')-C(23')-C(22')	122.2(7)
O(7')-Fe(1')-N(12')	161.8(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(9)
O(1')-Fe(1')-N(12')	86.59(19)	C(23')-C(24')-C(25')	119.4(8)
O(2')-Fe(1')-N(1')	175.2(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.2(8)
O(20')-Fe(1')-N(1')	81.18(19)	C(26')-C(25')-C(24')	120.2(8)
O(7')-Fe(1')-N(1')	85.09(19)	C(25)-C(26)-C(21)	121.7(9)
O(1')-Fe(1')-N(1')	80.02(19)	C(25')-C(26')-C(21')	122.4(8)
N(12')-Fe(1')-N(1')	76.8(2)	N(1)-C(27)-C(21)	113.8(6)
O(2)-Fe(1)-O(20)	99.2(2)	C(21')-C(27')-N(1')	116.3(6)
O(2)-Fe(1)-O(6)	99.89(18)	N(32')-C(31')-C(36')	121.1(9)
O(20)-Fe(1)-O(6)	90.80(19)	N(32')-C(31')-C(37')	117.2(8)
O(2)-Fe(1)-O(1)	98.10(17)	C(36')-C(31')-C(37')	121.6(9)
O(20)-Fe(1)-O(1)	161.84(19)	N(32)-C(31)-C(36)	121.7(7)
O(6)-Fe(1)-O(1)	91.68(17)	N(32)-C(31)-C(37)	118.3(5)
O(2)-Fe(1)-N(12)	98.3(2)	C(36)-C(31)-C(37)	119.9(7)
O(20)-Fe(1)-N(12)	86.0(2)	N(32')-C(33')-C(34')	124.7(9)
O(6)-Fe(1)-N(12)	161.8(2)	N(32)-C(33)-C(34)	123.9(7)
O(1)-Fe(1)-N(12)	86.1(2)	C(35)-C(34)-C(33)	115.7(8)
O(2)-Fe(1)-N(1)	174.90(19)	C(35')-C(34')-C(33')	116.2(11)
O(20)-Fe(1)-N(1)	82.6(2)	C(36)-C(35)-C(34)	120.0(7)
O(6)-Fe(1)-N(1)	84.84(18)	C(34')-C(35')-C(36')	121.2(13)
O(1)-Fe(1)-N(1)	79.72(18)	C(35)-C(36)-C(31)	119.5(8)
N(12)-Fe(1)-N(1)	77.0(2)	C(31')-C(36')-C(35')	118.5(11)
O(2')-Fe(2)-O(1)	110.22(17)	N(5)-C(37)-C(31)	112.8(5)
O(2')-Fe(2)-O(6')	102.21(17)	N(5')-C(37')-C(31')	114.6(7)
O(1)-Fe(2)-O(6')	88.03(17)	N(42')-C(41')-C(46')	120.1(12)

Continuação da tabela 3

O(2')-Fe(2)-N(32)	95.80(19)	N(42')-C(41')-C(47')	114.4(7)
O(1)-Fe(2)-N(32)	87.27(17)	C(46')-C(41')-C(47')	125.4(12)
O(6')-Fe(2)-N(32)	161.92(18)	N(42)-C(41)-C(46)	122.8(7)
O(2')-Fe(2)-N(42)	96.83(19)	N(42)-C(41)-C(47)	114.7(6)
O(1)-Fe(2)-N(42)	152.70(19)	C(46)-C(41)-C(47)	122.4(7)
O(6')-Fe(2)-N(42)	89.83(18)	N(42')-C(43')-C(44')	120.8(10)
N(32)-Fe(2)-N(42)	86.40(19)	N(42)-C(43)-C(44)	121.7(7)
O(2')-Fe(2)-N(5)	167.79(19)	C(45')-C(44')-C(43')	118.6(12)
O(1)-Fe(2)-N(5)	79.12(18)	C(45)-C(44)-C(43)	119.1(8)
O(6')-Fe(2)-N(5)	85.58(18)	C(44')-C(45')-C(46')	120.6(11)
N(32)-Fe(2)-N(5)	76.39(19)	C(44)-C(45)-C(46)	119.7(8)
N(42)-Fe(2)-N(5)	73.6(2)	C(45')-C(46')-C(41')	119.4(14)
O(2)-Fe(2')-O(7)	102.47(19)	C(41)-C(46)-C(45)	118.4(8)
O(2)-Fe(2')-O(1')	110.79(17)	N(5)-C(47)-C(41)	108.8(6)
O(7)-Fe(2')-O(1')	89.01(18)	N(5')-C(47')-C(41')	110.1(7)
O(2)-Fe(2')-N(32')	96.5(2)	C(11B)-B(1)-C(31B)	110.5(6)
O(7)-Fe(2')-N(32')	160.4(2)	C(11B)-B(1)-C(21B)	111.4(6)
O(1')-Fe(2')-N(32')	88.8(2)	C(31B)-B(1)-C(21B)	107.2(6)
O(2)-Fe(2')-N(42')	96.5(3)	C(11B)-B(1)-C(1B)	109.3(7)
O(7)-Fe(2')-N(42')	87.7(2)	C(31B)-B(1)-C(1B)	108.0(6)
O(1')-Fe(2')-N(42')	152.6(3)	C(21B)-B(1)-C(1B)	110.3(6)
N(32')-Fe(2')-N(42')	85.3(2)	C(6B)-C(1B)-C(2B')	102.1(11)
O(2)-Fe(2')-N(5')	168.1(2)	C(6B)-C(1B)-C(2B)	111.4(10)
O(7)-Fe(2')-N(5')	84.5(2)	C(2B')-C(1B)-C(2B)	52.3(8)
O(1')-Fe(2')-N(5')	78.7(2)	C(6B)-C(1B)-B(1)	125.5(9)
N(32')-Fe(2')-N(5')	76.0(2)	C(2B')-C(1B)-B(1)	126.4(10)
N(42')-Fe(2')-N(5')	74.0(3)	C(2B)-C(1B)-B(1)	117.2(9)
C(3)-O(1)-Fe(2)	116.7(4)	C(2B')-C(2B)-C(1B)	61.1(8)
C(3)-O(1)-Fe(1)	113.6(4)	C(2B')-C(2B)-C(3B)	79.8(14)
Fe(2)-O(1)-Fe(1)	129.7(2)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	114.0(13)
C(3')-O(1')-Fe(2')	116.6(4)	C(2B')-C(2B)-C(3B')	42.0(11)

Continuação da tabela 3

C(3')-O(1')-Fe(1')	114.2(4)	C(1B)-C(2B)-C(3B')	88.9(11)
Fe(2')-O(1')-Fe(1')	129.2(2)	C(3B)-C(2B)-C(3B')	37.8(9)
Fe(2')-O(2)-Fe(1)	122.6(2)	C(2B)-C(2B')-C(3B')	100.5(16)
Fe(2)-O(2')-Fe(1')	122.2(2)	C(2B)-C(2B')-C(1B)	66.6(8)
C(8')-O(6')-Fe(2)	125.5(4)	C(3B')-C(2B')-C(1B)	126.5(15)
C(8)-O(6)-Fe(1)	123.2(5)	C(2B)-C(2B')-C(3B)	56.2(12)
C(8)-O(7)-Fe(2')	126.7(4)	C(3B')-C(2B')-C(3B)	44.3(9)
C(8')-O(7')-Fe(1')	123.6(4)	C(1B)-C(2B')-C(3B)	102.4(13)
C(22)-O(20)-Fe(1)	132.7(5)	C(3B')-C(3B)-C(4B)	61.0(9)
C(22')-O(20')-Fe(1')	131.4(4)	C(3B')-C(3B)-C(2B)	94.5(18)
C(2)-N(1)-C(27)	108.8(5)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.2(16)
C(2)-N(1)-C(17)	110.5(6)	C(3B')-C(3B)-C(2B')	50.6(14)
C(27)-N(1)-C(17)	109.6(5)	C(4B)-C(3B)-C(2B')	92.7(14)
C(2)-N(1)-Fe(1)	105.0(4)	C(2B)-C(3B)-C(2B')	44.0(8)
C(27)-N(1)-Fe(1)	112.5(4)	C(3B)-C(3B')-C(2B')	85.2(18)
C(17)-N(1)-Fe(1)	110.3(4)	C(3B)-C(3B')-C(4B)	66.3(9)
C(2')-N(1')-C(17')	112.3(6)	C(2B')-C(3B')-C(4B)	116.4(17)
C(2')-N(1')-C(27')	110.0(6)	C(3B)-C(3B')-C(2B)	47.7(13)
C(17')-N(1')-C(27')	111.1(6)	C(2B')-C(3B')-C(2B)	37.5(9)
C(2')-N(1')-Fe(1')	104.8(4)	C(4B)-C(3B')-C(2B)	95.2(13)
C(17')-N(1')-Fe(1')	107.5(4)	C(5B)-C(4B)-C(3B')	110.0(17)
C(27')-N(1')-Fe(1')	110.8(4)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	112.5(15)
C(4')-N(5')-C(47')	111.6(7)	C(3B')-C(4B)-C(3B)	52.7(10)
C(4')-N(5')-C(37')	113.3(7)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	127.2(16)
C(47')-N(5')-C(37')	112.0(7)	C(1B)-C(6B)-C(5B)	123.8(12)
C(4')-N(5')-Fe(2')	101.6(4)	C(16B)-C(11B)-C(12B)	115.5(9)
C(47')-N(5')-Fe(2')	106.1(5)	C(16B)-C(11B)-B(1)	124.5(8)
C(37')-N(5')-Fe(2')	111.6(5)	C(12B)-C(11B)-B(1)	120.0(8)
C(4)-N(5)-C(37)	112.8(5)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	122.7(11)
C(4)-N(5)-C(47)	112.1(5)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	118.6(15)
C(37)-N(5)-C(47)	110.1(5)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	121.0(14)

Continuação da tabela 3

C(4)-N(5)-Fe(2)	102.0(4)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	120.1(13)
C(37)-N(5)-Fe(2)	112.1(4)	C(11B)-C(16B)-C(15B)	122.0(11)
C(47)-N(5)-Fe(2)	107.4(4)	C(26B)-C(21B)-C(22B)	112.3(7)
C(13)-N(12)-C(11)	118.2(6)	C(26B)-C(21B)-B(1)	125.0(7)
C(13)-N(12)-Fe(1)	124.8(5)	C(22B)-C(21B)-B(1)	122.3(7)
C(11)-N(12)-Fe(1)	116.9(5)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	122.4(8)
C(13')-N(12')-C(11')	117.9(6)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	123.1(8)
C(13')-N(12')-Fe(1')	124.7(5)	C(23B)-C(24B)-C(25B)	116.7(8)
C(11')-N(12')-Fe(1')	117.4(5)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	121.7(8)
C(33')-N(32')-C(31')	118.3(7)	C(21B)-C(26B)-C(25B)	123.7(8)
C(33')-N(32')-Fe(2')	121.7(5)	C(36B)-C(31B)-C(32B)	112.3(8)
C(31')-N(32')-Fe(2')	119.7(6)	C(36B)-C(31B)-B(1)	125.0(7)
C(31)-N(32)-C(33)	119.0(6)	C(32B)-C(31B)-B(1)	121.9(7)
C(31)-N(32)-Fe(2)	118.8(4)	C(33B)-C(32B)-C(31B)	125.2(8)
C(33)-N(32)-Fe(2)	121.6(4)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	118.8(10)
C(43')-N(42')-C(41')	120.5(8)	C(35B)-C(34B)-C(33B)	119.4(10)
C(43')-N(42')-Fe(2')	122.5(6)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	119.7(10)
C(41')-N(42')-Fe(2')	117.0(7)	C(31B)-C(36B)-C(35B)	124.5(9)
C(43)-N(42)-C(41)	118.1(6)	C(51B)-B(2)-C(71B)	109.8(6)
C(43)-N(42)-Fe(2)	123.7(5)	C(51B)-B(2)-C(41B)	109.6(6)
C(41)-N(42)-Fe(2)	118.1(4)	C(71B)-B(2)-C(41B)	110.8(6)
N(1')-C(2')-C(3')	112.8(6)	C(51B)-B(2)-C(61B)	109.5(6)
N(1)-C(2)-C(3)	111.0(6)	C(71B)-B(2)-C(61B)	107.1(6)
O(1')-C(3')-C(4')	110.5(6)	C(41B)-B(2)-C(61B)	110.0(6)
O(1')-C(3')-C(2')	106.8(5)	C(42B)-C(41B)-C(46B)	113.6(7)
C(4')-C(3')-C(2')	110.4(6)	C(42B)-C(41B)-B(2)	127.1(7)
O(1)-C(3)-C(4)	111.3(5)	C(46B)-C(41B)-B(2)	119.3(7)
O(1)-C(3)-C(2)	108.5(6)	C(43B)-C(42B)-C(41B)	126.4(8)
C(4)-C(3)-C(2)	110.8(6)	C(44B)-C(43B)-C(42B)	119.3(9)
N(5)-C(4)-C(3)	109.3(5)	C(43B)-C(44B)-C(45B)	118.6(9)
N(5')-C(4')-C(3')	110.1(6)	C(46B)-C(45B)-C(44B)	119.4(9)

Continuação da tabela 3

O(6')-C(8')-O(7')	124.7(6)	C(45B)-C(46B)-C(41B)	122.6(8)
O(6')-C(8')-C(9')	118.4(6)	C(56B)-C(51B)-C(52B)	113.0(7)
O(7')-C(8')-C(9')	116.9(6)	C(56B)-C(51B)-B(2)	124.3(7)
O(7)-C(8)-O(6)	125.3(6)	C(52B)-C(51B)-B(2)	122.5(7)
O(7)-C(8)-C(9)	118.7(7)	C(53B)-C(52B)-C(51B)	125.2(8)
O(6)-C(8)-C(9)	116.0(8)	C(54B)-C(53B)-C(52B)	119.8(9)
N(12')-C(11')-C(16')	122.3(8)	C(53B)-C(54B)-C(55B)	119.6(9)
N(12')-C(11')-C(17')	115.0(6)	C(54B)-C(55B)-C(56B)	119.3(9)
C(16')-C(11')-C(17')	122.5(8)	C(51B)-C(56B)-C(55B)	123.0(9)
N(12)-C(11)-C(16)	122.9(8)	C(66B)-C(61B)-C(62B)	113.0(7)
N(12)-C(11)-C(17)	117.8(6)	C(66B)-C(61B)-B(2)	123.3(7)
C(16)-C(11)-C(17)	119.3(7)	C(62B)-C(61B)-B(2)	123.7(6)
N(12)-C(13)-C(14)	122.8(8)	C(63B)-C(62B)-C(61B)	125.8(7)
N(12')-C(13')-C(14')	122.6(8)	C(62B)-C(63B)-C(64B)	118.3(8)
C(13')-C(14')-C(15')	118.3(9)	C(63B)-C(64B)-C(65B)	118.7(8)
C(13)-C(14)-C(15)	118.2(8)	C(66B)-C(65B)-C(64B)	120.2(8)
C(16')-C(15')-C(14')	119.1(9)	C(61B)-C(66B)-C(65B)	123.8(8)
C(16)-C(15)-C(14)	118.9(8)	C(76B)-C(71B)-C(72B)	113.6(7)
C(15)-C(16)-C(11)	119.0(9)	C(76B)-C(71B)-B(2)	123.1(7)
C(15')-C(16')-C(11')	119.8(9)	C(72B)-C(71B)-B(2)	123.2(7)
N(1)-C(17)-C(11)	112.9(5)	C(73B)-C(72B)-C(71B)	123.6(8)
N(1')-C(17')-C(11')	116.1(6)	C(72B)-C(73B)-C(74B)	120.0(10)
C(22)-C(21)-C(26)	117.3(8)	C(73B)-C(74B)-C(75B)	118.1(10)
C(22)-C(21)-C(27)	124.9(6)	C(76B)-C(75B)-C(74B)	119.2(9)
C(26)-C(21)-C(27)	117.8(8)	C(71B)-C(76B)-C(75B)	125.3(9)
C(26')-C(21')-C(22')	118.4(7)	N(1S)-C(2S)-C(3S)	172.7(16)
C(26')-C(21')-C(27')	117.9(7)	N(4S)-C(5S)-C(6S)	174(2)
C(22')-C(21')-C(27')	123.6(7)	H(1WB)-O(1W)-H(1WA)	113.0

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1')	34(1)	50(1)	58(1)	-15(1)	-7(1)	-18(1)
Fe(1)	31(1)	54(1)	69(1)	1(1)	-5(1)	-18(1)
Fe(2)	37(1)	47(1)	49(1)	-8(1)	-6(1)	-21(1)
Fe(2')	48(1)	56(1)	51(1)	-7(1)	3(1)	-8(1)
O(1)	35(2)	56(3)	56(3)	-3(2)	-12(2)	-17(2)
O(1')	46(3)	54(3)	64(3)	-19(2)	-9(2)	-14(2)
O(2)	42(2)	49(3)	61(3)	-3(2)	-2(2)	-15(2)
O(2')	38(2)	49(2)	53(3)	-11(2)	-7(2)	-20(2)
O(6')	59(3)	49(3)	51(3)	-8(2)	-7(2)	-27(2)
O(6)	46(3)	54(3)	62(3)	3(2)	-8(2)	-20(2)
O(7)	55(3)	57(3)	71(4)	-12(3)	-9(3)	-9(2)
O(7')	44(3)	50(3)	61(3)	-11(2)	-10(2)	-19(2)
O(20)	42(3)	70(3)	82(4)	8(3)	4(2)	-11(3)
O(20')	42(3)	54(3)	69(3)	-15(2)	5(2)	-22(2)
N(1)	27(3)	58(4)	81(4)	-2(3)	-16(3)	-15(3)
N(1')	38(3)	65(4)	86(4)	-33(4)	-11(3)	-23(3)
N(5')	85(5)	71(4)	52(4)	-24(3)	-5(4)	4(4)
N(5)	58(4)	56(3)	52(3)	-11(3)	-7(3)	-27(3)
N(12)	35(3)	49(4)	110(5)	11(3)	-13(3)	-17(3)
N(12')	43(3)	67(4)	68(4)	-19(3)	-15(3)	-10(3)
N(32')	69(4)	63(4)	54(4)	-3(3)	2(3)	-3(3)
N(32)	50(3)	46(3)	47(4)	-3(3)	-8(3)	-25(3)
N(42')	66(4)	71(4)	70(5)	3(4)	23(4)	1(4)
N(42)	46(3)	53(3)	56(4)	-7(3)	-5(3)	-20(3)
C(2')	78(5)	73(5)	95(6)	-31(5)	-16(5)	-37(5)
C(2)	51(4)	80(5)	72(5)	-8(4)	-24(4)	-21(4)

Continuação da tabela 4

C(3')	67(5)	67(5)	62(5)	-32(4)	-22(4)	-16(4)
C(3)	48(4)	73(5)	70(5)	-3(4)	-20(4)	-28(4)
C(4)	59(5)	75(5)	61(5)	-9(4)	-24(4)	-25(4)
C(4')	88(6)	85(6)	74(6)	-42(5)	-3(5)	-26(5)
C(8')	41(4)	59(5)	54(5)	-3(4)	1(3)	-26(3)
C(8)	37(4)	51(5)	81(6)	-9(4)	-10(4)	-10(3)
C(9')	116(7)	58(5)	63(5)	9(4)	-16(5)	-27(5)
C(9)	146(9)	50(5)	129(8)	8(5)	-44(7)	-30(5)
C(11')	59(5)	78(6)	89(6)	-32(5)	-29(5)	-10(4)
C(11)	35(4)	62(5)	111(7)	-12(4)	7(4)	-19(4)
C(13)	50(5)	71(6)	125(8)	12(5)	-8(5)	-29(4)
C(13')	64(5)	73(6)	65(5)	-11(4)	-14(4)	-12(4)
C(14')	99(7)	84(6)	89(7)	-15(5)	-28(6)	5(6)
C(14)	72(6)	60(5)	168(10)	17(6)	6(6)	-26(5)
C(15')	98(8)	120(9)	104(8)	-38(7)	-50(6)	12(7)
C(15)	63(6)	63(6)	196(11)	-22(7)	3(7)	-32(5)
C(16)	49(5)	71(6)	150(9)	-20(6)	-6(5)	-29(4)
C(16')	69(6)	104(8)	122(8)	-41(7)	-48(6)	-6(6)
C(17)	39(4)	66(5)	134(7)	-10(5)	-17(4)	-25(4)
C(17')	59(5)	96(6)	99(6)	-27(5)	-30(5)	-32(4)
C(21)	33(4)	52(4)	122(7)	2(5)	-21(5)	-22(4)
C(21')	34(4)	57(5)	95(6)	-14(4)	-13(4)	-18(3)
C(22)	29(4)	55(5)	113(7)	-2(5)	-8(4)	-17(4)
C(22')	24(3)	57(4)	76(5)	-4(4)	-8(3)	-16(3)
C(23)	44(4)	51(5)	123(7)	-3(5)	2(5)	-12(4)
C(23')	41(4)	71(5)	94(6)	-11(5)	-11(4)	-22(4)
C(24)	70(6)	69(6)	140(9)	-26(6)	3(6)	-34(5)
C(24')	64(5)	93(7)	81(6)	7(5)	-12(4)	-36(5)
C(25)	58(6)	52(5)	162(11)	-14(6)	-6(7)	-8(4)
C(25')	63(6)	93(7)	100(7)	21(6)	-15(5)	-37(5)

Continuação da tabela 4

C(26)	56(5)	47(5)	139(8)	1(5)	-35(5)	-15(4)
C(26')	61(5)	68(5)	99(7)	6(5)	-16(5)	-35(4)
C(27)	45(4)	61(5)	97(6)	10(4)	-29(4)	-19(4)
C(27')	54(5)	62(5)	109(7)	-17(5)	-12(5)	-36(4)
C(31')	106(7)	103(7)	51(5)	-11(5)	-12(5)	4(6)
C(31)	55(4)	46(4)	71(5)	-1(4)	-5(4)	-28(3)
C(33')	80(6)	81(6)	65(6)	7(5)	-7(4)	-12(5)
C(33)	53(4)	53(4)	76(6)	-5(4)	-2(4)	-23(4)
C(34)	74(5)	68(5)	81(6)	8(5)	-4(5)	-22(4)
C(34')	133(9)	60(6)	139(10)	2(6)	-29(8)	3(6)
C(35)	86(6)	58(5)	116(8)	-3(5)	1(6)	-39(5)
C(36)	92(6)	84(6)	88(7)	-14(5)	-15(5)	-51(5)
C(36')	189(12)	125(9)	85(7)	-11(7)	-70(8)	3(8)
C(37)	70(5)	65(5)	74(5)	-24(4)	-12(4)	-37(4)
C(37')	122(8)	110(8)	67(6)	-33(6)	0(6)	-3(6)
C(41')	97(7)	87(7)	73(7)	-8(6)	26(6)	24(6)
C(41)	61(5)	55(4)	56(5)	-7(4)	-4(4)	-17(4)
C(43')	74(6)	67(5)	96(7)	18(5)	33(5)	-6(5)
C(43)	59(5)	55(4)	72(5)	-15(4)	-1(4)	-19(4)
C(44')	77(7)	107(8)	136(10)	21(7)	48(7)	2(6)
C(44)	54(5)	66(5)	102(7)	-3(5)	2(5)	-6(4)
C(45')	124(11)	145(13)	109(10)	30(9)	77(9)	11(9)
C(45)	89(7)	82(6)	69(6)	-22(5)	11(5)	2(5)
C(46')	143(11)	122(10)	100(9)	-9(7)	72(9)	27(8)
C(46)	88(7)	88(6)	74(6)	-23(5)	3(5)	-10(5)
C(47)	64(5)	72(5)	55(5)	-17(4)	4(4)	-22(4)
C(47')	119(8)	83(6)	66(6)	-29(5)	5(6)	4(6)
B(1)	71(6)	68(6)	55(5)	-4(4)	-14(5)	-20(5)
C(1B)	93(7)	72(6)	76(6)	9(5)	-23(5)	-33(5)
C(2B)	119(15)	103(12)	124(14)	4(10)	-54(13)	-30(11)

Continuação da tabela 4

C(2B')	69(15)	50(12)	19(10)	-1(8)	0(9)	-17(10)
C(3B)	240(3)	83(14)	170(2)	-48(14)	-50(2)	1(17)
C(3B')	85(18)	52(15)	55(14)	13(11)	-31(12)	-11(12)
C(4B)	250(2)	69(9)	142(13)	3(8)	-104(14)	-51(11)
C(5B)	170(13)	64(8)	244(19)	-5(9)	-13(12)	-69(8)
C(6B)	117(9)	124(10)	155(11)	-10(8)	15(8)	-60(8)
C(11B)	76(6)	63(5)	75(6)	4(4)	-1(5)	-5(4)
C(12B)	76(7)	134(9)	82(7)	15(6)	-2(6)	-15(6)
C(13B)	95(9)	164(13)	140(12)	35(10)	9(10)	-12(8)
C(14B)	116(11)	80(8)	176(15)	29(9)	59(12)	-7(7)
C(15B)	174(12)	72(7)	93(8)	-5(5)	36(10)	-35(8)
C(16B)	94(7)	75(6)	84(7)	-5(5)	19(6)	-14(5)
C(21B)	60(5)	57(5)	64(5)	-7(4)	-16(4)	-18(4)
C(22B)	139(9)	77(6)	66(6)	-14(5)	22(6)	7(6)
C(23B)	149(9)	60(5)	70(7)	8(5)	-2(7)	9(6)
C(24B)	77(6)	83(6)	49(5)	4(4)	-12(4)	-43(5)
C(25B)	78(6)	118(8)	94(7)	26(6)	32(5)	-1(6)
C(26B)	64(6)	100(7)	107(8)	26(6)	34(6)	10(5)
C(31B)	73(5)	58(5)	60(5)	-7(4)	-5(4)	-13(4)
C(32B)	97(7)	72(6)	108(7)	-21(5)	-48(6)	-4(5)
C(33B)	134(9)	98(7)	130(9)	-36(7)	-62(8)	-30(7)
C(34B)	136(10)	135(10)	158(11)	-17(9)	-89(9)	-39(9)
C(35B)	137(10)	104(8)	183(12)	17(8)	-109(9)	-28(7)
C(36B)	93(7)	83(6)	108(7)	-1(5)	-30(6)	-22(5)
B(2)	68(5)	62(5)	53(5)	-9(4)	1(4)	-37(4)
C(41B)	64(5)	57(4)	55(5)	-4(4)	-10(4)	-29(4)
C(42B)	70(5)	55(5)	92(6)	0(4)	-10(5)	-24(4)
C(43B)	83(6)	78(7)	118(8)	-14(6)	-13(6)	-31(5)
C(44B)	110(8)	55(6)	147(10)	-9(6)	-49(8)	-24(6)
C(45B)	115(8)	108(8)	67(6)	18(6)	-28(6)	-70(7)

Continuação da tabela 4

C(46B)	97(6)	64(5)	81(6)	0(4)	-22(5)	-38(5)
C(51B)	72(5)	62(5)	64(5)	-9(4)	-4(4)	-25(4)
C(52B)	102(7)	83(6)	64(5)	-22(5)	-3(5)	-49(5)
C(53B)	103(7)	97(7)	79(6)	-16(5)	-11(5)	-52(6)
C(54B)	116(9)	168(11)	87(7)	-52(8)	2(7)	-82(8)
C(55B)	111(8)	120(8)	141(10)	-82(8)	-8(8)	-16(7)
C(56B)	100(7)	105(7)	112(8)	-47(6)	-25(6)	-24(6)
C(61B)	57(4)	62(4)	73(5)	-22(4)	-3(4)	-31(4)
C(62B)	89(6)	80(6)	92(7)	-23(5)	10(5)	-50(5)
C(63B)	84(6)	90(6)	69(6)	-8(4)	3(5)	-42(5)
C(64B)	79(6)	91(6)	97(8)	-7(5)	19(5)	-33(5)
C(65B)	73(6)	119(8)	112(8)	-9(6)	-8(6)	-55(6)
C(66B)	70(5)	89(6)	72(5)	-13(4)	1(4)	-41(5)
C(71B)	61(5)	55(4)	64(5)	-9(4)	-2(4)	-23(4)
C(72B)	63(5)	80(6)	86(6)	9(5)	-18(5)	-22(5)
C(73B)	79(7)	99(7)	126(9)	-3(7)	-13(6)	-27(6)
C(74B)	87(8)	122(9)	114(9)	-39(7)	-34(7)	6(7)
C(75B)	122(9)	86(7)	89(7)	-1(5)	-7(7)	-11(7)
C(76B)	73(6)	69(5)	86(6)	-2(5)	-13(5)	-20(5)

Tabela 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2'1)	13270	471	1786	91
H(2'2)	14177	289	2127	91
H(2A)	17966	1939	3769	79
H(2B)	17239	1427	3620	79
H(3')	13667	1751	1377	74

Continuação da tabela 5

H(3)	17025	3283	3339	72
H(4A)	15643	2451	3993	74
H(4B)	16176	3140	4116	74
H(4'1)	15537	240	1481	95
H(4'2)	14809	492	1052	95
H(9'1)	15003	78	3523	120
H(9'2)	14375	617	3962	120
H(9'3)	15596	558	3786	120
H(9A)	17074	-846	2283	161
H(9B)	16512	-558	2797	161
H(9C)	17775	-763	2668	161
H(13)	17214	4122	1924	99
H(13')	12827	4175	1741	82
H(14')	11528	4923	1227	116
H(14)	18041	5225	1908	126
H(15')	10327	4195	1085	133
H(15)	19407	4956	2428	127
H(16)	19901	3600	2904	105
H(16')	10428	2794	1486	115
H(17A)	19839	1802	2853	92
H(17B)	19273	2265	3325	92
H(17C)	11217	1851	2395	94
H(17D)	11650	1382	1918	94
H(23)	19986	651	1446	91
H(23')	11131	2981	3737	80
H(24)	21419	-644	1568	108
H(24')	10355	2100	4319	94
H(25)	21761	-1302	2352	112
H(25')	10536	643	4195	103
H(26)	20663	-686	3013	95
H(26')	11574	49	3522	88

Continuação da tabela 5

H(27A)	18334	394	3188	80
H(27B)	19318	540	3381	80
H(27C)	12358	257	2707	83
H(27D)	13391	358	2876	83
H(33')	15365	4044	1403	97
H(33)	14588	4688	2127	72
H(34)	15185	5939	1814	92
H(34')	14351	5246	918	142
H(35)	15806	6590	2370	102
H(35')	13703	4930	273	173
H(36)	15848	5956	3170	97
H(36')	14060	3443	128	167
H(37A)	15783	4556	3768	76
H(37B)	14526	5051	3817	76
H(37C)	14617	1779	554	128
H(37D)	15756	1839	301	128
H(43')	18131	2681	1240	110
H(43)	12127	4383	2843	74
H(44')	19621	2483	643	150
H(44)	10502	5268	3233	94
H(45')	19908	1430	108	186
H(45)	10436	5537	4014	105
H(46')	18699	629	153	179
H(46)	11992	4924	4415	105
H(47A)	13963	4096	4366	77
H(47B)	13930	3172	4235	77
H(47C)	16817	464	515	117
H(47D)	17090	151	1055	117
H(2B1)	9276	6257	192	136
H(2B')	7976	6529	-177	57
H(3B)	9494	4709	2	202

Continuação da tabela 5

H(3B)	8085	5098	-321	80
H(4B1)	8442	3986	400	175
H(5B)	7189	4555	971	185
H(6B)	6729	5994	1096	157
H(12B)	5323	7574	668	127
H(13B)	3746	8017	1201	178
H(14B)	3842	8409	1940	173
H(15B)	5450	8447	2136	145
H(16B)	7021	8015	1609	109
H(22B)	6036	9178	405	129
H(23B)	5994	10234	-276	127
H(24B)	7168	9959	-943	79
H(25B)	8370	8550	-966	136
H(26B)	8492	7486	-293	131
H(32B)	8287	8853	698	110
H(33B)	9651	9012	1054	137
H(34B)	10725	7779	1503	162
H(35B)	10438	6410	1560	164
H(36B)	9082	6269	1183	114
H(42B)	8311	5192	3599	86
H(43B)	8723	3696	3843	109
H(44B)	7913	3182	4580	121
H(45B)	6571	4242	5043	107
H(46B)	6162	5764	4767	93
H(52B)	8248	6333	4704	92
H(53B)	8413	7021	5326	104
H(54B)	7178	8373	5496	134
H(55B)	5836	9089	4991	146
H(56B)	5701	8385	4338	122
H(62B)	7366	6491	2999	98
H(63B)	8523	6836	2346	94

Continuação da tabela 5

H(64B)	9798	7499	2467	110
H(65B)	9804	7843	3245	115
H(66B)	8614	7490	3884	88
H(72B)	4927	6393	4256	93
H(73B)	3248	6969	3998	123
H(74B)	2897	8199	3387	133
H(75B)	4323	8769	3032	127
H(76B)	6002	8125	3284	92
H(3S1)	12685	6155	2974	86
H(3S2)	11745	7054	2867	86
H(3S3)	12961	7015	2694	86
H(6S1)	13855	-1154	4775	149
H(6S2)	13015	-282	4550	149
H(6S3)	13250	-1204	4344	149
H(2M1)	-854	8408	4626	206
H(2M2)	-1069	9140	4170	206
H(2M3)	-421	9242	4571	206
H(1WA)	2090	6637	631	336
H(1WB)	3192	6792	213	336

Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\text{OAc})_2]^+$ (8)

Empirical formula	C ₃₈ H ₄₁ Cl Fe ₂ N ₅ O ₁₁
Formula weight	890.91
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.746(3) Å b = 18.309(4) Å beta = 93.87(3) deg. c = 17.077(3) Å
Volume	3976.0(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.488 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.863 mm ⁻¹
F(000)	1844
Crystal size	0.47 x 0.20 x 0.16 mm
Theta range for data collection	2.06 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	7331 / 6996 [R _{int} = 0.0346]
Completeness to 2theta = 25.00	96.6%
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.95940 and 0.86947
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6996 / 140 / 533
Goodness-of-fit on F ²	0.974
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.1024
R indices (all data)	R ₁ = 0.1275, wR ₂ = 0.1145
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.375 e.Å ⁻³

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	1947(1)	8567(1)	61(1)	38(1)
Fe(2)	3332(1)	8350(1)	1890(1)	37(1)
O(1)	3087(2)	8045(1)	705(2)	37(1)
O(10)	937(2)	9067(2)	-612(2)	53(1)
O(51)	2551(2)	9535(2)	440(2)	51(1)
O(52)	3248(3)	9439(2)	1663(2)	53(1)
O(61)	887(2)	8415(2)	828(2)	50(1)
O(62)	1693(2)	8205(2)	2003(2)	54(1)
N(1)	2979(3)	8544(2)	-936(2)	40(1)
N(2)	3703(3)	7197(2)	2197(2)	41(1)
N(22)	1651(3)	7489(2)	-468(2)	40(1)
N(32)	5057(3)	8312(2)	1792(2)	39(1)
N(42)	3434(3)	8354(2)	3147(2)	45(1)
C(1)	3717(3)	7528(2)	422(2)	39(1)
C(2)	4248(3)	7672(2)	-248(2)	40(1)
C(3)	4919(3)	7144(3)	-524(3)	50(1)
C(4)	5061(4)	6474(3)	-157(3)	52(1)
C(5)	4521(4)	6340(3)	502(3)	51(1)
C(6)	3847(3)	6852(2)	807(2)	40(1)
C(7)	4097(3)	8405(2)	-641(3)	45(1)
C(8)	3301(4)	6705(2)	1545(3)	47(1)
C(9)	5809(4)	5909(3)	-458(3)	79(2)
C(10)	2933(4)	9288(2)	-1323(3)	50(1)
C(11)	1878(4)	9493(2)	-1686(3)	47(1)
C(12)	948(4)	9397(2)	-1311(3)	46(1)
C(13)	-10(4)	9665(2)	-1663(3)	53(1)
C(14)	-32(5)	9987(3)	-2397(3)	66(2)

Continuação da tabela 2

C(15)	872(5)	10058(3)	-2784(3)	75(2)
C(16)	1829(5)	9812(3)	-2436(3)	64(1)
C(20)	2625(4)	7979(2)	-1513(2)	44(1)
C(21)	2143(3)	7336(2)	-1123(2)	41(1)
C(23)	1200(4)	6931(3)	-101(3)	51(1)
C(24)	1207(4)	6230(3)	-379(3)	65(2)
C(25)	1689(4)	6085(3)	-1053(3)	67(2)
C(26)	2172(4)	6643(3)	-1430(3)	56(1)
C(30)	4852(3)	7121(2)	2353(3)	45(1)
C(31)	5466(3)	7638(2)	1880(2)	37(1)
C(33)	5628(4)	8822(3)	1448(3)	48(1)
C(34)	6587(4)	8688(3)	1171(3)	55(1)
C(35)	6985(4)	7993(3)	1236(3)	54(1)
C(36)	6420(3)	7453(3)	1595(3)	47(1)
C(40)	3143(4)	7065(3)	2921(3)	51(1)
C(41)	3313(3)	7694(3)	3480(3)	46(1)
C(43)	3561(4)	8947(3)	3606(3)	53(1)
C(44)	3574(4)	8898(3)	4408(3)	62(1)
C(45)	3459(4)	8227(3)	4751(3)	70(2)
C(46)	3334(4)	7619(3)	4284(3)	60(1)
C(53)	3033(3)	9788(2)	1053(3)	39(1)
C(54)	3395(4)	10567(2)	1020(3)	68(2)
C(63)	893(4)	8264(2)	1561(3)	41(1)
C(64)	-163(4)	8154(3)	1879(3)	59(1)
O(1W)	-1215(3)	9083(2)	150(2)	77(1)
Cl(1)	5232(1)	10900(1)	3191(1)	72(1)
O(1P)	6175(4)	11294(3)	3269(3)	141(2)
O(2P)	5289(3)	10292(2)	2702(2)	103(2)
O(3P)	4337(7)	11275(6)	3188(8)	141(5)
O(3P')	4767(12)	11405(5)	2564(8)	139(7)

Continuação da tabela 2

O(4P)	5304(10)	10507(5)	3951(4)	114(4)
O(4P')	4605(13)	10932(10)	3752(8)	196(9)

Tabela 3. Bond lengths [Å] and angles [deg].

Fe(1)-O(10)	1.902(3)	C(5)-C(6)	1.396(6)
Fe(1)-O(61)	1.963(3)	C(6)-C(8)	1.504(6)
Fe(1)-O(1)	2.005(3)	C(10)-C(11)	1.491(6)
Fe(1)-O(51)	2.022(3)	C(11)-C(12)	1.397(6)
Fe(1)-N(22)	2.192(3)	C(11)-C(16)	1.405(6)
Fe(1)-N(1)	2.223(4)	C(12)-C(13)	1.413(6)
Fe(1)-Fe(2)	3.5941(13)	C(13)-C(14)	1.383(7)
Fe(2)-O(52)	2.032(3)	C(14)-C(15)	1.372(7)
Fe(2)-O(1)	2.102(3)	C(15)-C(16)	1.395(7)
Fe(2)-O(62)	2.127(3)	C(20)-C(21)	1.504(6)
Fe(2)-N(42)	2.143(3)	C(21)-C(26)	1.376(6)
Fe(2)-N(32)	2.217(3)	C(23)-C(24)	1.370(6)
Fe(2)-N(2)	2.219(3)	C(24)-C(25)	1.366(7)
O(1)-C(1)	1.351(5)	C(25)-C(26)	1.375(7)
O(10)-C(12)	1.337(5)	C(30)-C(31)	1.499(6)
O(51)-C(53)	1.266(5)	C(31)-C(36)	1.382(6)
O(52)-C(53)	1.237(5)	C(33)-C(34)	1.363(6)
O(61)-C(63)	1.282(5)	C(34)-C(35)	1.371(7)
O(62)-C(63)	1.232(5)	C(35)-C(36)	1.390(6)
N(1)-C(20)	1.477(5)	C(40)-C(41)	1.502(6)
N(1)-C(7)	1.501(5)	C(41)-C(46)	1.379(6)
N(1)-C(10)	1.513(5)	C(43)-C(44)	1.373(6)
N(2)-C(30)	1.478(5)	C(44)-C(45)	1.373(7)
N(2)-C(40)	1.488(5)	C(45)-C(46)	1.373(7)
N(2)-C(8)	1.495(5)	C(53)-C(54)	1.501(6)
N(22)-C(23)	1.347(5)	C(63)-C(64)	1.498(6)

Continuação da tabela 3

N(22)-C(21)	1.348(5)	O(1W)-H(1WA)	0.8768
N(32)-C(33)	1.343(5)	O(1W)-H(1WB)	0.8824
N(32)-C(31)	1.344(5)	Cl(1)-O(4P')	1.290(8)
N(42)-C(43)	1.341(5)	Cl(1)-O(3P)	1.331(7)
N(42)-C(41)	1.349(5)	Cl(1)-O(2P)	1.396(4)
C(1)-C(2)	1.394(6)	Cl(1)-O(1P)	1.400(5)
C(1)-C(6)	1.406(6)	Cl(1)-O(4P)	1.482(7)
C(2)-C(3)	1.394(6)	Cl(1)-O(3P')	1.504(9)
C(2)-C(7)	1.508(6)	O(3P)-O(4P')	1.181(16)
C(3)-C(4)	1.383(7)	O(3P)-O(3P')	1.252(13)
C(4)-C(5)	1.380(7)	O(4P)-O(4P')	1.213(16)
C(4)-C(9)	1.520(6)		
O(10)-Fe(1)-O(61)	90.20(13)	C(5)-C(6)-C(8)	121.6(4)
O(10)-Fe(1)-O(1)	175.60(12)	C(1)-C(6)-C(8)	120.2(4)
O(61)-Fe(1)-O(1)	94.17(12)	N(1)-C(7)-C(2)	113.0(3)
O(10)-Fe(1)-O(51)	89.91(13)	N(2)-C(8)-C(6)	111.2(3)
O(61)-Fe(1)-O(51)	100.12(13)	C(11)-C(10)-N(1)	114.6(4)
O(1)-Fe(1)-O(51)	89.80(12)	C(12)-C(11)-C(16)	119.0(5)
O(10)-Fe(1)-N(22)	95.36(13)	C(12)-C(11)-C(10)	123.1(4)
O(61)-Fe(1)-N(22)	92.31(13)	C(16)-C(11)-C(10)	117.9(5)
O(1)-Fe(1)-N(22)	83.99(12)	O(10)-C(12)-C(11)	121.8(4)
O(51)-Fe(1)-N(22)	166.49(13)	O(10)-C(12)-C(13)	118.5(4)
O(10)-Fe(1)-N(1)	87.53(13)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(4)
O(61)-Fe(1)-N(1)	168.00(13)	C(14)-C(13)-C(12)	119.9(5)
O(1)-Fe(1)-N(1)	88.09(12)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(5)
O(51)-Fe(1)-N(1)	91.67(13)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(5)
N(22)-Fe(1)-N(1)	76.19(13)	C(15)-C(16)-C(11)	120.4(5)
O(52)-Fe(2)-O(1)	94.33(11)	N(1)-C(20)-C(21)	111.6(3)
O(52)-Fe(2)-O(62)	95.75(13)	N(22)-C(21)-C(26)	122.3(4)
O(1)-Fe(2)-O(62)	88.35(12)	N(22)-C(21)-C(20)	115.6(4)

Continuação da tabela 3

O(52)-Fe(2)-N(42)	100.75(13)	C(26)-C(21)-C(20)	122.1(4)
O(1)-Fe(2)-N(42)	163.83(13)	N(22)-C(23)-C(24)	122.5(5)
O(62)-Fe(2)-N(42)	84.41(13)	C(25)-C(24)-C(23)	119.2(5)
O(52)-Fe(2)-N(32)	93.25(13)	C(24)-C(25)-C(26)	119.4(5)
O(1)-Fe(2)-N(32)	90.16(12)	C(25)-C(26)-C(21)	118.9(5)
O(62)-Fe(2)-N(32)	170.96(13)	N(2)-C(30)-C(31)	113.0(3)
N(42)-Fe(2)-N(32)	94.73(13)	N(32)-C(31)-C(36)	122.0(4)
O(52)-Fe(2)-N(2)	170.46(13)	N(32)-C(31)-C(30)	115.3(4)
O(1)-Fe(2)-N(2)	89.41(12)	C(36)-C(31)-C(30)	122.6(4)
O(62)-Fe(2)-N(2)	93.12(13)	N(32)-C(33)-C(34)	123.5(4)
N(42)-Fe(2)-N(2)	76.61(13)	C(33)-C(34)-C(35)	118.3(5)
N(32)-Fe(2)-N(2)	77.95(13)	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(4)
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	117.14(13)	C(31)-C(36)-C(35)	118.3(4)
C(12)-O(10)-Fe(1)	135.2(3)	N(2)-C(40)-C(41)	110.3(4)
C(53)-O(51)-Fe(1)	137.6(3)	N(42)-C(41)-C(46)	120.9(4)
C(53)-O(52)-Fe(2)	132.3(3)	N(42)-C(41)-C(40)	115.8(4)
C(63)-O(61)-Fe(1)	136.3(3)	C(46)-C(41)-C(40)	123.3(4)
C(63)-O(62)-Fe(2)	135.3(3)	N(42)-C(43)-C(44)	121.6(5)
C(20)-N(1)-C(7)	110.2(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.3(5)
C(20)-N(1)-C(10)	109.8(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.4(5)
C(7)-N(1)-C(10)	107.9(3)	C(45)-C(46)-C(41)	119.4(5)
C(20)-N(1)-Fe(1)	110.7(3)	O(52)-C(53)-O(51)	125.1(4)
C(7)-N(1)-Fe(1)	110.1(2)	O(52)-C(53)-C(54)	118.2(4)
C(10)-N(1)-Fe(1)	108.0(3)	O(51)-C(53)-C(54)	116.7(4)
C(30)-N(2)-C(40)	111.1(3)	O(62)-C(63)-O(61)	124.6(4)
C(30)-N(2)-C(8)	111.2(3)	O(62)-C(63)-C(64)	119.5(4)
C(40)-N(2)-C(8)	111.2(3)	O(61)-C(63)-C(64)	115.9(4)
C(30)-N(2)-Fe(2)	109.0(2)	H(1WA)-O(1W)-H(1WB)	106.1
C(40)-N(2)-Fe(2)	104.2(3)	O(4P')-Cl(1)-O(3P)	53.5(8)
C(8)-N(2)-Fe(2)	110.0(3)	O(4P')-Cl(1)-O(2P)	122.6(8)
C(23)-N(22)-C(21)	117.7(4)	O(3P)-Cl(1)-O(2P)	119.2(6)

Continuação da tabela 3

C(23)-N(22)-Fe(1)	123.9(3)	O(4P')-Cl(1)-O(1P)	118.5(7)
C(21)-N(22)-Fe(1)	116.9(3)	O(3P)-Cl(1)-O(1P)	117.7(6)
C(33)-N(32)-C(31)	118.0(4)	O(2P)-Cl(1)-O(1P)	112.9(3)
C(33)-N(32)-Fe(2)	125.5(3)	O(4P')-Cl(1)-O(4P)	51.3(7)
C(31)-N(32)-Fe(2)	113.6(3)	O(3P)-Cl(1)-O(4P)	104.8(5)
C(43)-N(42)-C(41)	119.5(4)	O(2P)-Cl(1)-O(4P)	97.7(4)
C(43)-N(42)-Fe(2)	125.7(3)	O(1P)-Cl(1)-O(4P)	99.5(5)
C(41)-N(42)-Fe(2)	114.7(3)	O(4P')-Cl(1)-O(3P')	105.4(7)
O(1)-C(1)-C(2)	119.7(4)	O(3P)-Cl(1)-O(3P')	52.0(5)
O(1)-C(1)-C(6)	120.2(4)	O(2P)-Cl(1)-O(3P')	95.7(5)
C(2)-C(1)-C(6)	120.1(4)	O(1P)-Cl(1)-O(3P')	92.7(6)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(4)	O(4P)-Cl(1)-O(3P')	156.7(7)
C(1)-C(2)-C(7)	118.7(4)	O(4P')-O(3P)-O(3P')	132.5(9)
C(3)-C(2)-C(7)	122.0(4)	O(4P')-O(3P)-Cl(1)	61.5(6)
C(4)-C(3)-C(2)	121.7(4)	O(3P')-O(3P)-Cl(1)	71.2(6)
C(5)-C(4)-C(3)	118.1(4)	O(3P)-O(3P')-Cl(1)	56.9(5)
C(5)-C(4)-C(9)	120.8(5)	O(4P')-O(4P)-Cl(1)	56.1(5)
C(3)-C(4)-C(9)	121.1(5)	O(3P)-O(4P')-O(4P)	137.4(9)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(5)	O(3P)-O(4P')-Cl(1)	65.0(6)
C(5)-C(6)-C(1)	118.2(4)	O(4P)-O(4P')-Cl(1)	72.5(7)

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	38(1)	40(1)	35(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
Fe(2)	39(1)	36(1)	35(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
O(1)	39(2)	35(2)	36(2)	-2(1)	1(1)	6(1)
O(10)	49(2)	67(2)	43(2)	6(2)	-3(2)	9(2)
O(51)	68(2)	35(2)	48(2)	-3(2)	-14(2)	-1(2)
O(52)	75(2)	36(2)	47(2)	-1(2)	-8(2)	2(2)
O(61)	45(2)	64(2)	43(2)	1(2)	5(2)	7(2)
O(62)	41(2)	73(2)	47(2)	3(2)	5(2)	-4(2)
N(1)	40(2)	39(2)	39(2)	1(2)	-3(2)	-6(2)
N(2)	44(2)	37(2)	42(2)	4(2)	0(2)	-4(2)
N(22)	33(2)	44(2)	43(2)	-7(2)	-2(2)	-6(2)
N(32)	38(2)	38(2)	41(2)	1(2)	-3(2)	-3(2)
N(42)	48(2)	47(2)	40(2)	4(2)	-1(2)	-2(2)
C(1)	35(2)	41(3)	40(3)	-10(2)	-2(2)	2(2)
C(2)	32(2)	45(3)	41(3)	-8(2)	-2(2)	-1(2)
C(3)	34(3)	66(3)	50(3)	-13(3)	5(2)	-2(2)
C(4)	42(3)	52(3)	61(3)	-24(3)	-2(2)	5(2)
C(5)	47(3)	38(3)	68(3)	-11(2)	-4(3)	-1(2)
C(6)	40(3)	32(3)	46(3)	-5(2)	-4(2)	2(2)
C(7)	35(3)	56(3)	44(3)	-2(2)	6(2)	-6(2)
C(8)	50(3)	32(2)	57(3)	3(2)	-2(2)	-3(2)
C(9)	62(4)	72(4)	103(5)	-37(4)	6(3)	11(3)
C(10)	56(3)	47(3)	46(3)	7(2)	2(2)	-8(2)
C(11)	61(3)	37(3)	41(3)	5(2)	-6(2)	-2(2)

Continuação da tabela 4

C(12)	64(3)	35(3)	38(3)	-2(2)	-9(2)	-1(2)
C(13)	62(3)	37(3)	57(3)	-5(2)	-20(3)	2(2)
C(14)	79(4)	52(3)	63(4)	8(3)	-19(3)	8(3)
C(15)	105(5)	59(4)	56(4)	19(3)	-19(4)	2(4)
C(16)	82(4)	53(3)	55(3)	14(3)	4(3)	4(3)
C(20)	50(3)	50(3)	32(2)	-9(2)	-3(2)	-1(2)
C(21)	38(3)	49(3)	34(3)	0(2)	-1(2)	-2(2)
C(23)	43(3)	57(3)	54(3)	-4(3)	6(2)	-12(2)
C(24)	66(4)	49(3)	82(4)	-4(3)	15(3)	-22(3)
C(25)	86(4)	41(3)	77(4)	-16(3)	15(3)	-9(3)
C(26)	69(4)	48(3)	53(3)	-17(3)	11(3)	-5(3)
C(30)	49(3)	42(3)	43(3)	11(2)	-3(2)	3(2)
C(31)	34(3)	43(3)	33(2)	-2(2)	-6(2)	0(2)
C(33)	49(3)	41(3)	55(3)	5(2)	-1(2)	-7(2)
C(34)	47(3)	61(4)	57(3)	2(3)	9(3)	-13(3)
C(35)	35(3)	75(4)	51(3)	-12(3)	6(2)	-4(3)
C(36)	44(3)	49(3)	46(3)	-5(2)	-5(2)	4(2)
C(40)	56(3)	46(3)	53(3)	11(2)	8(2)	-7(2)
C(41)	42(3)	53(3)	43(3)	12(2)	3(2)	-5(2)
C(43)	50(3)	56(3)	51(3)	-3(3)	-3(2)	-6(3)
C(44)	64(4)	77(4)	46(3)	-11(3)	0(3)	-6(3)
C(45)	76(4)	92(5)	43(3)	7(3)	6(3)	-9(3)
C(46)	68(4)	66(4)	48(3)	17(3)	11(3)	-5(3)
C(53)	38(3)	34(2)	44(3)	2(2)	0(2)	4(2)
C(54)	81(4)	39(3)	82(4)	4(3)	-19(3)	-9(3)
C(63)	39(3)	35(3)	49(3)	-3(2)	8(2)	0(2)
C(64)	43(3)	62(3)	73(4)	1(3)	16(3)	-3(3)
O(1W)	56(2)	72(3)	104(3)	-7(2)	-1(2)	9(2)
Cl(1)	83(1)	75(1)	59(1)	-16(1)	9(1)	7(1)
O(IP)	114(4)	144(5)	167(5)	-70(4)	19(4)	-35(4)

Continuação da tabela 4

O(2P)	122(4)	92(3)	98(3)	-38(3)	28(3)	-17(3)
O(3P)	109(7)	182(11)	137(12)	35(9)	43(8)	86(7)
O(3P')	229(16)	64(7)	115(11)	-1(7)	-60(11)	12(8)
O(4P)	191(11)	104(7)	43(5)	-7(4)	-12(5)	29(6)
O(4P')	232(19)	280(2)	90(11)	-7(13)	109(13)	36(17)

Tabela 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5281	7244	-967	60
H(5)	4610	5891	752	62
H(7A)	4319	8785	-271	54
H(7B)	4544	8433	-1079	54
H(8A)	2551	6778	1444	56
H(8B)	3416	6200	1702	56
H(9A)	6109	6091	-920	119
H(9B)	5430	5466	-583	119
H(9C)	6359	5811	-60	119
H(10A)	3150	9652	-932	60
H(10B)	3436	9299	-1725	60
H(13)	-625	9626	-1403	64
H(14)	-665	10157	-2630	79
H(15)	846	10270	-3279	90
H(16)	2438	9859	-2703	76
H(20A)	3220	7815	-1791	53
H(20B)	2112	8190	-1893	53
H(23)	871	7026	358	61
H(24)	889	5856	-113	78

Continuação da tabela 5

H(25)	1690	5613	-1255	81
H(26)	2512	6552	-1886	67
H(30A)	5054	6624	2235	54
H(30B)	5031	7207	2906	54
H(33)	5354	9291	1396	58
H(34)	6962	9058	943	66
H(35)	7631	7884	1042	65
H(36)	6677	6978	1641	56
H(40A)	3401	6618	3171	62
H(40B)	2396	7006	2784	62
H(43)	3642	9401	3374	63
H(44)	3659	9315	4717	75
H(45)	3466	8185	5294	84
H(46)	3264	7160	4509	72
H(54A)	3183	10769	515	103
H(54B)	4147	10585	1100	103
H(54C)	3086	10844	1422	103
H(64A)	-703	8218	1464	89
H(64B)	-258	8503	2287	89
H(64C)	-204	7669	2088	89
H(1WA)	-628	9095	-89	93
H(1WB)	-1583	9466	-20	93

Tabela 6. Hydrogen-bonds [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)...O(10)	0.88	2.24	3.115(5)	174.9
O(1W)-H(1WB)...O(51)#1	0.88	2.29	3.175(5)	178.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:#1 -x,-y+2,-z

GLOSSÁRIO

ϵ = coeficiente de extinção molar.

AFPAP – *aspergillus ficuum* fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada da bactéria *aspergillus ficuum*.

BH₃BMPA – bis(2-piridilmetil)aminoborano.

BMPA – bis(2-piridilmetil)amina.

BPh₄ – tetrafenilborato.

BSPAP – bovine spleen fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada do baço de bovinos.

dpp – difenilfosfato.

ENH – eletrodo normal de hidrogênio

ESC – eletrodo saturado de calomelano.

FO – (ftalimidometil)oxirano

H₂BBPPNOL – N-(2-hidroxibenzil)-N', N'-bis(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

H₂BPBPMP – 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-6-[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)-aminometil]-4-metilfenol.

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

H₂BTPPNOL – N-(2-hidroxibenzil)-N,N',N'-tris(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

H₃BBPMP – 2,6-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-4-metilfenol.

H₃BBPPNOL – N, N', N, N',-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)aminometil]-2-ol-1,3-propanodiamina.

H₃BPBBMP – 2-[bis(2-metilpiridil)aminometil]-6-[bis(2-hidroxibenzil)aminometil]-4-metilfenol.

HBPA – [(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)]amina

HBPMP – 2,6-bis{[bis(2-metilpiridil)amino]metil}-4-metilfenol.

HBPPNOL – N, N-bis(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

HFBPPNOL – N-ftaloil-N', N'-bis-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

KBPAP – kidney bean fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada do feijão vermelho *kidney bean*.

KDa – Kilodalton. 1KDa = 1000 g/mol.

MeOH – metanol

MES – ácido (4-morfolinoetanosulfônico) monohidratado.

NCPAP – neurospora crassa fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada da bactéria *neurospora crassa*.

OAc – acetato.

Opr – propanoato.

PAP – fosfatase ácida púrpura.

PIPES - ácido [1,4-piperazina-bis(etanosulfônico)]

RMN¹H – ressonância magnética nuclear de próton.

RPE – ressonância paramagnética eletrônica.

SPPAP – sweet potato fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada da batata doce.

SQUID – superconducting quantum interference device.

TCLM – transferência de carga ligante metal.

TCML – transferência de carga metal ligante.

TPPNOL – N,N,N'-tris(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-diaminopropano.

TRAP – fosfatase ácida púrpura resistente ao tartarato. Enzima isolada inicialmente do tecido humano.

TRIS-HCl – Cloridrato de tris(hidroximetil)aminometano.

UFPAP – uteroferrina fosfatase ácida púrpura. Enzima isolada do útero de suínos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAW, Isaias; FREEDMAN, Aarôn; MENNUCCI, Lalia. **Bioquímica: fundamentos para as ciências biomédicas**. São Paulo : McGraw-Hill, 1981, v. 1.
2. ROMANOWSKI, Stela Maris de Moraes. **Novos complexos biomiméticos para metaloproteínas de cobre e vanádio**. Florianópolis, 1999. Tese de doutorado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
3. GANI, David; WILKIE, John. Metal ions in the mechanism of enzyme-catalysed phosphate monoester hydrolyses. In . **Structure and bonding**. Berlin : Springer-Verlag, 1997, v. 89, p. 133 –175.
4. HEGG, Eric L.; BURSTIN, Judith N. Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**. v.173, p.133 – 165, 1998.
5. ZHU, Bing; ZHAO, Da-Qing; Ni, Jia-Zuan et al. Binuclear lanthanide complexes as catalysts for the hidrolysis of double-stranded DNA. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 2, p. 351 – 353, 1999.
6. DOI, Kei; ANTANAITIS, Bradley C.; AISEN, Philip. The binuclear iron center of uteroferrin and the purple acid phosphatases. In: CLARK, Michael J. et al. **Structure and Bonding**. Berlin : Springer-Verlag, 1988. v.70, p. 1 – 26.

7. QUE Jr.; Lawrence; TRUE, Anne E. Dinuclear iron- and manganese-oxo sites in biology. In: LIPPARD, Stephen J.. **Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry**. J. Wiley & Sons, 1990. v. 38, p 98 – 200.
8. KLABUNDE, Thomas; KREBS, Bernt. The dimetal center in purple acid phosphatases. In: **Structure and Bonding**. 1997. v. 89, p. 177 – 198.
9. MERKX, Maarten, PINKSE, Martijn W. H.; AVERILL, Bruce A.. Evidence for nonbridged coordination of p-nitrophenyl phosphate to the dinuclear Fe(III)-M(II) center in bovine spleen purple acid phosphatase during enzymatic turnover. **Biochemistry**. v. 38, n. 31, p. 9914 – 9925, 1999.
10. STRÄTER, Norbert; LIPSCOMB, William N.; KLABUNDE, Thomas; et al.. Two-metal ion catalysis in enzymatic acyl- and phosphoryl-transfer reaction. **Angewandete Chemie International Edition English**. v. 35, p. 2024 – 2055, 1996.
11. SHENK, Gerhard; GE, Yubin; CARRINGTON, Lyle E.; et al.. Binuclear metal centers in plant purple acid phosphatase: Fe-Mn in sweet potato and Fe-Zn in soybean. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. v. 370, n. 2, p. 183 – 189, 1999.
12. GUDDAT, Luke W.; McALPINE, Alan S.; HUME, David; et al. Crystal Structure of mammalian purple acid phosphatase. **Structure**. v. 7, n.7, p. 757 – 767, 1999.
13. UPPENBERG, Jonas; LINDQVIST, Fredrik; SVENSSON, Carina; et al. Crystal structure of a mammalian purple acid phosphatase. **Journal Molecular Biology**. v. 290, p. 201- 211, 1999.
14. LINDQVIST, Ylva; JOHANSSON, Eva; KAIJA, Helena; et al. Three-dimensional structure of a mammalian purple acid phosphatase at 2,2 Å resolution with a μ -(hydr)oxo bridged di-iron center. **Journal Molecular Biology**. v. 291, p. 135 - 147, 1999.

15. PYRZ, Joseph W.; SAGE, J. Timothy; DEBRUNNER, Peter G.; et al. The interaction of phosphatases with uteroferrin. **The Journal of Biological Chemistry**. v. 261, n. 24, p. 11015 – 11020, 1986.
16. GABER, Bruce. P.; MISKOWSKI, Vincent.; SPIRO, Thomas G. Ressonance raman scattering from iro(III)- and copper(II)- transferrin and an iron (III) model compound. A spectroscopic interpretation of transferrin binding site. **Journal of the American Chemical Society**. v. 96, n. 22, p. 6868 – 6873, 1974.
17. YAN, Shiping, QUE Jr., Lawrence; TAYLOR, Lucille. F.; et al. A model for the chromophoric site of purple acid phosphatases. **Journal of the American Chemical Society**. v. 110, n. 15, 5222-5224, 1988.
18. AVERILL, Bruce A.; DAVIS, James C.; BURMAN, Sudhir; et al. Spectroscopic and magnetic studies of the purple acid phosphatase from bovine spleen. **Journal of the American Chemical Society**. v. 109, n. 12, p. 3760 – 3767, 1987.
19. GEHRING, S.; FLEISCHHAUER, P.; BEHLENDORF, M.; et al. Magnetic susceptibility studies on the diiron forms of the metalloprotein purple acid phosphatase from bovine splenn and kidney bean. **Inorganica Chimica Acta**. v. 252, p. 13 – 17, 1996.
20. GEHRING, S.; FLEISCHHAUER, P.; HAASE, W.; et al. Magnetic susceptibility studies for structural investigation on 2 Fe-enzyme purple acid phosphatase (PAP). **Biology Chemistry Hoppe Seyler**. v. 371, p. 786, 1990.
21. STRÄTER, Norbert; KLABUNDE, Thomas; TRUCKER, Paul; et al. Crystal structure of a purple acid phosphatase containing a dinuclear Fe(III)-Zn(II) active site. **Science**. v. 268, p. 1489 – 1492, 1995.

22. DEBRUNNER, Peter G.; HENDRICH, Michael P.; JERSEY, John; et al. Mössbauer and EPR study of the binuclear iron center in purple acid phosphatases. **Biochimica et biophysica Acta**, v. 745, p. 103 – 106, 1983.
23. SCARROW, Robert C.; PYRZ, Joseph W.; QUE Jr, Lawrence. NMR studies of the dinuclear iron site in reduced uteroferrin and its oxoanion complexes. **Journal of the American Chemical Society**. v. 112, n. 2, p 657 – 665, 1990.
24. WANG, Dan Li; HOLZ, Richard C.; DAVID, Sheila; et al. Electrochemical properties of diiron core of uteroferrin and its anion complexes. **Biochemistry**. v. 30, p. 8187 – 8194, 1991.
25. KAUZLARICH, S. M.; TEO, B. K.; ZIRINO, T.; et al. X-ray absorption studies of the purple acid phosphatase from beef spleen. **Inorganic Chemistry**. v. 25, n. 16, p. 2781 – 2785, 1986.
26. KLABUNDE, Thomas; STRÄTER, Norbert; FRÖHLICH, Roland; et al. Mechanism of Fe(III)-Zn(II) purple acid phosphatase based on crystal structures. **Journal Molecular Biology**. v. 259, p. 737 – 748, 1996.
27. VINCENT, John B.; OLIVER-LILLEY, Gay L.; AVERILL, Bruce A. Proteins containing oxo-bridge dinuclear iron centers: a bioinorganic perspective. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 8, p. 1447 – 1467, 1990.
28. DIETRICH, M.; MUNSTERMANN, D.; SUERBAUM, H.; et al. Purple acid phosphatase from bovine spleen. Interactions at the active site in relation to the reaction mechanism. **Eur. J. Bioch**, v. 199, p. 105 – 113, 1991.
29. BRITO, Marcos Aires de. **Análogos sintéticos para a estrutura do sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras**. Florianópolis, 1994. Tese de doutorado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

30. NEVES, Ademir; BRITO, Marcos Aires de; DRAGO, Valderes; et al. A new asymmetric N_5O_2 -donor binucleating ligand and its first $Fe^{II}Fe^{III}$ complex as a model for the redox properties of uteroferrin. **Inorganica Chimica Acta**, v. 237, p. 131 – 135, 1995.
31. BRITO, Marcos Aires de; Models for the active site structure of purple acid phosphatases. **Southern Brazilian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 19 – 26, 1996.
32. SUZUKI, Masatatu; UEHARA, Akira; OSHIO, Hiroki; et al. Syntheses and characterization of dinuclear iron(II, II) and iron(II, III) complexes with a dinucleating ligand, 2,6-bis[bis(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenolate (1-). **Bulletin of Chemical Society of Japan**. v. 60, n. 10, p 3547 – 3555, 1987.
33. BELLE, Catherine; GAUTIER-LUNEAU, Isabelle; PIERRE, Jean-Louis; et al. A phenoxo-bridged diferric complex with two different coordination numbers in two distinct coordination sites. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n.12, p.3706 – 3708, 1996.
34. NEVES, Ademir; BRITO, Marcos Aires de; VENCATO, Ivo; et al. Synthesis, crystal structure and properties of a new binuclear iron (III) complex as a model for the purple acid phosphatase. **Inorganica Chimica Acta**, v. 214, p. 5 – 8, 1993.
35. ERTHAL, Sueli M. D. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação de ferro e manganês como modelos bioinorgânicos**. Florianópolis, 1994. Tese de doutorado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
36. NEVES, Ademir; Erthal, Sueli M. D.; DRAGO, Valderes; et al. A new N,O-donor binucleating ligand and its first iron(III) complex as a model for the purple acid phosphatase. **Inorganica Chimica Acta**, v. 197, p. 121 – 124, 1992.

37. SATCHER Jr.; Joe H.; DROEGE, Michael W.; WEAKLEY, Timothy J. R.; et al. Use of ligand design to provide coordination asymmetry in a binuclear metalloprotein model system: ligand synthesis, coordination chemistry with copper, and demonstration of site-directed reactivity. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 12; p. 3317 – 3328; 1995.
38. NEVES, Ademir; ROSSI, Liane M.; HORN Jr.; Adolfo; et. al. Synthesis, structure and properties of the first dinuclear copper(II) complex as a structural model for the phenolic intermediate in tyrosinase-cresolase activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 2, p. 334 – 337, 1999.
39. CAD-4 Express. Version 5.1/1.2. Programa de coletas de dados. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1994.
40. SHELXS-97. Program for the solution of crystal structures. Sheldrick, George M. University of Göttingen, Germany, 1990.
41. SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Sheldrick, George M. University of Göttingen, Germany, 1997.
42. PLANTON, An integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. SPEK, A. L.; Acta Crystallografica, A36, C-34. 1990.
43. HELENA. Program for reduction of CAD-4 data. SPEK, A. L.; University of Utrecht. The Netherlands, 1996.
44. ZORTEP. Programa de geração de estruturas. ZSOLNAI, L.; PRITZKOW, H.; HUTTER, G.; University of Heidelberg, Germany, 1996.
45. GAGNÉ, Robert R.; KOVAL, Carl A.; LISENSKY, George C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19; p. 2854 – 2855, 1980.

46. CECCATO, Augusto Suzin; **Síntese, estrutura cristalina, eletroquímica e propriedades espectroscópicas de novos compostos de vanádio de importância bioinorgânica**. Florianópolis, 1993. Tese de doutorado em química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
47. DEANGELIS, Thomas P.; HEINEMAN, William R.; An electrochemical experiment using an optically transparent thin-layer electrode. **Journal of Chemical Education**, v. 53, n. 9, p. 594 – 597, 1976.
48. MELO, Maurício A. C. de. **Estudo de complexos modelo bioinorgânico por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe** . Dissertação de mestrado. Departamento de Física – Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
49. ELMALI, A.; ELERMAN, Y.; SVOBODA, I.; et al. Structure and magnetic properties of a dinuclear complex with iron(III) in octahedral and pyramidal coordination. **Zeitschrift für Naturforschung Section B – A Journal of Chemical Sciences**, v. 49, n. 9, p. 1239 – 1242, 1994.
50. KAHN, Olivier. **Molecular magnetism**. New York : VCH Publishers, 1993.
51. MINUIT. System for function minimization and analysis of parameter errors and correlations. JAMES, F.; ROSS, M.; *Comput Phys Commun*, v. 10, n. 6, p. 343-367, 1975.
52. DRÜEKE, Stefan; WIEGHARDT, Karl; NUBER, Bernhard; et al. A new tetranuclear oxohydroxoiron(III) cluster: crystal structure, magnetic properties, and exafs investigation of $[\text{L}_4\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (l = 1,4,7 – triazacyclononane). **Inorganic Chemistry**, v. 28, n 25, p. 4477 – 4483, 1989.
53. JAMENSON, Donald L.; XIE, Chuang-Ling; HENDRICKSON, David; et al. Molecular structure and magnetic properties of a novel Fe(III) tetranuclear complex

- containing oxo, alkoxo, and carbonato bridges. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 3, p. 740 – 746, 1987.
54. MARTELL, A. E; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants**. 2. Ed. New York : VHC Publishers, 1992.
55. HEGG, Eric L.; BURSTYN, Judith N. Copper (II) macrocycles cleave single-strand and double-strand DNA under aerobic and anaerobic conditions. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 26, p. 7474 –7481, 1996.
56. NEVES, ADEMIR; TERENZI, Hernán; HORNER, Rosmari; et. al. Hydrolytic DNA cleavage promoted by a dinuclear iron(III) complex. Manuscrito em preparação.
57. HORN JR., Adolfo; NEVES, Ademir; VENCATO, Ivo; et al. A new dinucleating N,O donor ligand (H₂BPCINOL) and the structural and magnetic properties of two diiron complexes with the di- μ -alkoxo motif. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 7-10, 2000.
58. HAYASHI, Yoshihito; KAYATANI, Takayuky; SUGIMOTO, Hideki; et. al. Synthesis, characterization, and reversible oxigenation of μ -alkoxo diiron(II) complexes with the dinucleating ligand N, N, N', N'-tetrakis{(6-methyl-2-pyridyl)methyl}-1,3-diamino-propan-2-olate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 45, p. 11220 – 11229, 1995.
59. CRAGG, Gordon M. L. Organoboranes in organic synthesis. In ——. **Studies in Organic Chemistry**. New York : Marcel Dekker, v. 1, 1973.
60. SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. Clayton; MORRIL, Terence C.; **Spectrometric identification of organic compounds**. 5. Ed. New York : John Wiley & Sons, 1991.
61. BUENO, Willie A. **Manual de espectroscopia vibracional**. Rio de Janeiro : McGraw-Hill, 1989.

62. CHANG, Raymond. **Basic principles of Spectroscopy**. International Student Edition. Tokyo : McGraw-Hill, 1971.
63. VENCATO, Ivo; NEVES, Ademir; CECCATO, Augusto Suzin; et. al. N,N-bis(2-hidroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)amine, H₂BBPA. **Acta Crystallographica Section C**, v. C52, p. 949 – 951, 1996.
64. SOLOMONS, T. W. Graham. **Organic Chemistry**. 6. Ed. New York : John Wiley & Sons, 1996.
65. GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, p. 81 – 122, 1971.
66. NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 3. Ed. New York : John Wiley & Sons, 1978.
67. KREBS, B.; SCHEPERS, K.; HENKEL, G.; et al. Model compounds for the oxidized Uteroferrin-phosphate complex with novel dinucleating ligands containing phenolate and pyridine donors. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 1907 – 1914, 1994.
68. BOROVNIK, A. S.; PAPAETHYMIU, Vasilios; TAYLOR, Lucille F.; et al. Models for iron-oxo proteins. Structure and properties of Fe^{II}Fe^{III}, Zn^{II}Fe^{III}, and Fe^{II}Ga^{III} complexes with (μ-phenoxo)bis(μ-carboxylato)dimetal cores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n.16, p. 6183 – 6195, 1989.
69. DONG, Yanhong; MÉNAGE, Stéphane; BRENNAN, Bridget A.; et. al. Dioxygen binding to diferrous centers. Model for diiron-oxo proteins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n.5, p. 1851 – 1859, 1993.

70. SATCHER, Joe H.; BALCH, Alan L.; OLMSTEAD, Marilyn M.; et. al. An unsymmetrical, doubly bridged diiron(II) complex with readily accessible coordination sites. **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1749 – 1750, 1996.
71. HAZELL, Alan; JENSEN, Kenneth B.; McKENZIE, Christine J.; et al. Synthesis and reactivity of (μ -oxo)diiron(III) complexes of tris(2-pyridylmethyl)amine. X-ray crystal structure of $[\text{tpa}(\text{OH})\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})\text{tpa}](\text{ClO}_4)_3$ and $[\text{tpa}(\text{Cl})\text{FeOFe}(\text{Cl})\text{tpa}](\text{ClO}_4)_2$. **Inorganic Chemistry**, n. 33, n.14. p. 3127 – 3134, 1994.
72. DUBOC-TOIA, Carole; MÉNAGE, Stéphane; VINCENT, Jean-Marc; et al. Structure of a (μ -oxo)(dihydroxo)diiron(III) complex and its reactivity toward phosphodiesteres. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 27, p. 6148 – 6149, 1997.
73. BRITO, Marcos Aires de; NEVES, Ademir, VENCATO, Ivo; et. al. A new di- μ -sulfate complex as a model of Purple Acid Phosphatase-sulfate complexes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 443 – 446, 1997.
74. NIE, Hanlin; AUBIN, Sheila M.; MASHUTA, Mark S.; et al, Synthesis, crystal structure, and properties of a polyimidazole diiron(III) complex. A New Model of the active site of purple acid phosphatase. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n.9, p. 2382 – 2388, 1995.
75. KURTZ Jr., Donald M. Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: A chemical perspective on a biological unit. **Chemical Review**, v. 90, n. 4, p. 585 – 606, 1990.
76. NEVES, Ademir; ROSSI, Liane M.; VENCATO, Ivo; et al. A new bis-(μ -alkoxo) diiron(III) complex and its implications regarding the number of Fe(III)-phenolate bonds and the redox potential in uteroferrin. **Journal of the Chemical Society Dalton Transaction**, p. 707 - 712, 2000.

77. SUGIMOTO, Hideki; KOSHI, Chikako; FUJINAMI, Shuhei; et. al. Formation of a tetranuclear high-spin iron(II, III, II, III) mixed valence complex. **Chemistry Letters**, p. 933 – 934, 1996.
78. FERNANDES, Christiane; NEVES, Ademir; VENCATO, Ivo; et. al Crystal Structure, Spectroscopy and Magnetic Properties of a Novel Fe^{III} Unsymmetric Tetranuclear Complex : A Model for met-Hemerythrin. **Chemistry Letters**, p. 540, 2000.
79. LAMBERT, Elisabeth; CHABUT, Barbara; CHARDON-NOBLAT, Sylvie; et al. Synthesis, structural, magnetic and redox properties of asymmetric diiron complex with a single terminally bound phenolate ligand. Relevance to the purple acid phosphatase enzymes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n.40, p. 9424 – 9437, 1997.
80. VISWANATHAN, Rathinam; PALANIANDAVAR, Mallayan; BALASUBRAMANIAN, Thailampillai; et al. Functional models for catechol 1,2-dioxygenase. Synthesis, structure, spectra, and catalytic activity of certain tripodal iron(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n.12, p. 2943 – 2951, 1998.
81. ROBIN, M. B.; DAY, P.. Mixed valence chemistry – A survey and classification. **Inorganic Chemistry Radiochemistry**. v. 10, p. 247 – 422, 1967.
82. GÜTTLICH, Philipp; LINK, Rainer; TRAUTWEIN, Alfred. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. In BECKE, Margot; LAPPERT, Michael F.; MARGRAVE, John L.; et al. **Inorganic Chemistry Concepts**. Berlin : Springer-Verlag, 1978. v. 3.
83. KENNEDY, Brendan J.; BRAIN, Gavin; HORN, Ernst; et. al. Structural and electronic properties of six-coordinated mixed aquo(imidazole) iron(III) schiff-base complexes.

- Crystal structure of $[\text{Fe}(\text{3-MeO-salen})(\text{5-Ph-imid})(\text{H}_2\text{O})]\text{BPh}_4$. **Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 1647 – 1653, 1985.
84. SUZUKI, Masatatu; OSHIO, Hiroki, UEHARA, Akira; et al. Syntheses and characterization of dinuclear high spin iron(II, III) and iron(III, III) complexes with 2,6-bis[bis(2-benzimidazolymethyl)-aminomethyl]-4-methylphenolate(1-). **Bulletin of Chemical Society of Japan**. v. 61, n. 11, p 3907 – 3913, 1988.
85. SATCHER Jr., Joe H.; OLMSTEAD, Marylyn M.; DROEGE, Michael W.; et. al. Novel Square Arrangements in tetranuclear and octanuclear iron(III) complexes with asymmetric iron environments created by the unsymmetric bridging ligand N,N,N'-tris((N-methyl)-2-benzimidazolymethyl)-N'-methyl-1,3-diamino-2-propanol. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 26, p. 6751 – 6758, 1998.
86. DRAGO, Valderes. **Uma introdução à espectroscopia Mössbauer para químicos**. Notas de aula. Semana de ensino de química. Florianópolis, 18 a 22 de jan. 1999.
87. GORUN, Sergiu M.; LIPPARD, Stephen J. Magnetostructural correlations in magnetically couples (μ -oxo)diiron(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 30, n.7, p. 1625 – 1630, 1991.
88. WEIHE, H.; GÜDEL, H. U. Angular and distance dependence of the magnetic properties of oxo-bridged iron(III) dimers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 28, p. 6539-6543, 1997.
89. MIKURIYA, Masahiro; YAMATO, Yo; TOKII, Tadashi. Ferromagnetically coupled diamanganese(III) complex and antiferromagnetically coupled diiron(III) complex with unsymmetrical ligands. **Chemistry Letters**, n. 8, p. 1571-1574, 1992.

90. MÉNAGE, Stéphane; QUE Jr., Lawrence; A bis(μ -alkoxo)diiron complex with novel terminally ligated carboxilates. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 21, p. 4293-4297, 1990.
91. POWEL, A. K.; HEATH, S. L.; GATTESCHI, L. P.; et al. Synthesis, structure, and magnetic-properties of Fe_2 , Fe_{17} , and Fe_{19} oxo-bridged iron clusters – the stabilization of high ground-state spins by clusters aggregate **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 9, p. 2491 - 2502, 1995.
92. LONG, Gary J.; WROBLESKI, James T.; THUNDATHIL, Raju V.; et al. Transition-metal complexes of vitamin-B6 related-compounds. X-ray, mössbauer, and magnetic-properties of a binuclear iron(III) complex containing an unusual pyridoxal derivate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 19, p. 6040 - 6046, 1980.
93. BLAKE, Alexander J.; GRANT, Graig M.; Parsons, Simon; at al. Diiron(III) and polymeric iron(III)-sodium complexes with bridging and terminal pyridonate ligands: Structures and magnetic properties. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction**. n.3, p. 321 - 327, 1996.
94. CHIARI, B.; PIOVESANA, O.; TARANTELLI, T.; et. al. Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes 6.¹ Nature of metal metal coupling in dinuclear iron(III) systems containing Fe-O-Fe-O bridging units. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 21, p. 3398 – 3404, 1984.
95. BARCLAY, Susan J.; RILEY, Paul E.; RAYMOND, Kenneth N. Coordination chemistry of microbial iron transport compounds.²⁶ Dimeric dialkoxo-bridged iron(III) complexes of linear dihydroxamate ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 14, p. 2005 - 2010, 1984.

96. WALKER, J. David; POLI, Rinaldo Iron trichloride-phosphine adducts with tetrahedral geometry and their reaction with ethanol. Structure and magnetic properties of $[\text{PH}\{\text{t-bu}\}_3]_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-OEt})_2\text{Cl}_6]$. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 756-761, 1990.
97. BERTRAND, J. A.; BREECE, J. L.; ELLER, P. G.; Structure studies of iron(III) salicylaldehyde complexes. Coordinate monomeric and dimeric complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 125-131, 1974.
98. THICH, John A.; OU, Chia Chih; POWERS Dana; et al. Molecular structure and magnetic properties of μ -dihydroxo-bis[2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)] and μ -dihydroxo-bis[4-hydroxo-2,6-pyridinedicarboxylatoaquoiron(III)]tetrahydrate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 6, p. 1425-1443, 1976.
99. CHIARI, B.; PIOVESANA, O.; TARANTELLI, T.; et. al. Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes. Relative magnetic coupling in hydroxo-bridged and methoxo-bridged dinuclear complexes of iron(III) with the heptadentate schiff-base trisalicylidenetriethylenetetramine. **Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 19, p. 2781 - 2784, 1983.
100. REIF, W. M.; LONG, G. J.; BAKER, W. A. On the nature of the spin states in some binuclear iron(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, p. 6347-6351, 1968.
101. CHIARI, B.; PIOVESANA, O.; TARANTELLI, T.; et. al.; Exchange interaction in multinuclear transition-metal complexes. Synthesis and structural and magnetic studies of a dinuclear iron(III) derivative of the heptadentate schiff-base "trisalicylidenetriethylenetetramine". **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 2444 - 2448, 1982.

102. BORER, Londa; THALKEN, Linda; CECARRELLI, Christopher; et al. Synthesis and characterization of a hydroxyl-bridged iron(III) dimer of N,N-ethylenebis(salicylamine). **Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 1719 - 1724, 1983.
103. MURCH, Bruce P.; BOYLE, Paul D.; QUE Jr, Lawrence; Structures of binuclear and tetranuclear iron(III) complexes as models for ferritin core formation. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n. 23, p. 6728-6729, 1986.
104. CHEN, Qiu hao; LYNCH, John B.; GOMEZ-ROMERO, Pedro; et al. Iron-oxo aggregates. Binuclear and tetranuclear Complexes of N, N, N', N'- tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n.15, p. 2673 - 2681, 1988.
105. CARRANO, Carl J.; CARRANO, Mary W.; SHARMA, Kamala; et al. Resonance raman spectra of high- and low-spin ferric phenolates. Models for dioxigenases and nitrile hydratase. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n.10, p. 1865 - 1870, 1990.
106. PYRZ, Joseph; ROE, A. Lawrence; STERN, Lawrence J.; et al. Model studies of iron-tyrosinate proteins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n.3, p. 614 - 620, 1985 .