

CHRISTIANE FERNANDES

Síntese, Caracterização e Reatividade de Novos Complexos
de Ferro e Cobre como Modelos para Hemeretrina,
Anidrase Carbônica e Catecol Oxidase

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

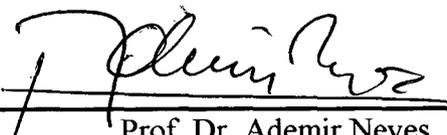
Florianópolis

Março de 2001

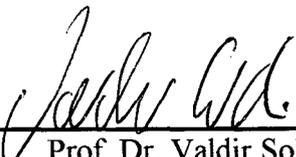
CHRISTIANE FERNANDES

Síntese, Caracterização e Reatividade de Novos Complexos
de Ferro e Cobre como Modelos para Hemeretrina,
Anidrase Carbônica e Catecol Oxidase

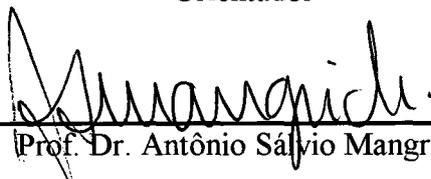
Tese aprovada como requisisto parcial para a obtenção do grau de Doutor no Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela banca examinadora formada pelos professores:


Prof. Dr. Ademir Neves

Orientador


Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador do Curso


Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich

Relator

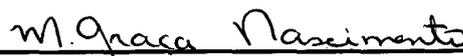

Prof. Dra. Sueli Maria Drechsel

Universidade Federal do Paraná

Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. Faruk José Nome

Universidade Federal de Santa Catarina


Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento

Universidade Federal de Santa Catarina

“Se algo em seu íntimo lhe disser: “você não é um pintor”, é então que você deve pintar, e também esta voz se calará, mas somente desta maneira. Aquele que ao sentir isso corre a seus amigos contar suas penas perde um pouco da sua energia, um pouco do que tem de melhor em si. Só podem ser seus amigos aqueles que também lutam contra isto, aqueles que pelo exemplo da sua própria atividade estimulam o que há de ativo em você mesmo. É preciso pôr-se ao trabalho com firmeza, com uma certa consciência de que o que se está fazendo está de acordo com a razão, como o camponês que guia o seu arado, ou como nosso amigo que, no pequeno esboço ara seu campo e o ara sozinho. Se não temos cavalo, somos nosso próprio cavalo”.

(Vincent Van Gogh em Cartas a Théo).

Aos meus pais, Alceu e Maria Luci, pela minha formação e educação.

Às minhas irmãs Christine e Miriam, pelo apoio.

Ao Adolfo pelo imenso companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ademir Neves pela acolhida em seu grupo de pesquisa, pela orientação, apoio e convívio,

Aos professores Dr. Antônio Sálvio Mangrich, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Dr. Bruno Spoganicz, Dr. César Zucco, Dr. Erineu Schwingel, Dra. Eva Rentschler, do Max-Planck Institute, Alemanha, Dr. Ivo Vencato, Dr. Valderes Drago, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, pela colaboração, discussões e sugestões,

Aos companheiros de laboratório: Adolfo, Ademir, Adailton, Alessandra, Annelise, Fabricia, Liane, Márcia, Marciela, Maurício, Peter, Rafael, René, Rosmari, Stela e Suzana, pela amizade e discussões proveitosas,

Aos professores, funcionários e pós-graduandos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina,

Aos funcionários da Central de Análises, Secretaria da Pós-graduação em Química e Biblioteca Setorial do CFM pelos serviços prestados,

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

ÍNDICE

ÍNDICE	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	ix
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
HEMERETRINA	1
ANIDRASE CARBÔNICA	17
CATECOL OXIDASE	26
OBJETIVOS	36
PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS	37
3.1.1 Análise elementar	37
3.1.2 Condutividade	37
3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho	37
3.1.4 Espectroscopia eletrônica	37
3.1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	38
3.1.6 Difração de Raios x	38
3.1.7 Eletroquímica	38
3.1.8 Coulometria	39
3.1.9 Espectroeletróquímica	41
3.1.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	42

3.1.11 Espectroscopia Mössbauer	42
3.1.12 Medidas Magnéticas	42
3.1.13 Titulação Potenciométrica	43
3.1.14. Medidas Cinéticas	44
3.2. SÍNTESES ORGÂNICAS	45
3.3. SÍNTESES INORGÂNICAS	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1- SÍNTESES ORGÂNICAS	55
4.1.1. Síntese da Ftalimida Potássica (PRODUTO A)	55
4.1.2. Síntese do (Ftalimidometil)oxirano (PRODUTO B)	56
4.1.3. Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (BMPA) (PRODUTO C)	57
4.1.4. Síntese do N-Ftaloil-N',N'- bis-(2- piridilmetil)-1,3- propanodiamina-2-ol. (PRODUTO D)	60
4.1.5. Síntese do N',N'-bis- (2- piridilmetil)-1,3- propanodiamina- 2- ol (PRODUTO E)	62
4.1.6. Síntese do N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamino-2-ol (PRODUTO F)	64
4.2. SÍNTESES INORGÂNICAS	67
4.2.1. Cristalografia de Raios-X para o composto tetranuclear de ferro	67
4.2.2. Cristalografia de Raios X para os compostos de cobre	75
4.2.3. Análise de CHNS	87
4.2.4. Condutivimetria	93
4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho	94

4.2.6. Espectroscopia Eletrônica	103
4.2.7. Eletroquímica	107
4.2.8. Espectroscopia Mössbauer	113
4.2.9. Magnetoquímica	119
4.2.10. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	131
4.2.11. Titulação Potenciométrica	135
Reatividade	138
5.1. Fixação de CO ₂ : caracterização e estudos de reversibilidade	138
5.2. Fixação de SO ₂ : caracterização e estudos de reversibilidade	145
5.3. Atividade Catalítica : Oxidação do 3,5-di-terc-butilcatecol	149
Propostas de Estruturas	155
6.1. Propostas de estruturas para os complexos de ferro	155
6.1.1. Proposta de estrutura para o complexo de ferro (II) (1)	155
6.1.2. Proposta de estrutura para o complexo de valência mista (2)	155
6.1.3. Proposta de estrutura para o complexo (4)	156
6.1.4. Proposta de estrutura para o complexo (5)	157
6.2. Propostas de estruturas para os complexos de cobre	158
6.2.1 Proposta de estrutura para o complexo (7)	158
6.2.2 Proposta de estrutura para o complexo (10)	159
6.2.3 Proposta de estrutura para o complexo (11)	160
Conclusões	161
Apêndice I	166

<i>Apêndice II</i>	10
<i>Glossário</i>	10
<i>Referências Bibliográficas</i>	221

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura primária para a hemeretrina, obtida de eritrócitos da <i>G. gouldii</i> . ²	2
Figura 2. Estrutura de subunidade da forma Met-Hr isolada do <i>Themiste dyscritum</i> , baseada no mapa de densidade eletrônica, obtido com resolução de 2.0 Å. Os números se referem aos resíduos de aminoácidos identificados como ligados ao ferro. ²	3
Figura 3. Estrutura da forma azidomet-hemeretrina. ⁴	3
Figura 4. Espectro eletrônico para a hemeretrina nas formas deoxi, oxi e met. ⁴	6
Figura 5. Espectro de Raman ressonante obtido com excitação a 363,8 nm, a 0 °C, para a forma oxi-hemeretrina. ⁸	8
Figura 6. Estruturas propostas para as formas deoxi e oxi-Hr e um possível mecanismo para a sua interconversão. ⁸	9
Figura 7. Espectro de absorção para a oxi-Hr. Intensidades Raman para os picos a 486, 503 e 844 cm ⁻¹ , medidos comparativamente ao pico do sulfato (981 cm ⁻¹ , utilizado como padrão interno). ⁸	10
Figura 8. Espectros de RPE para as formas semimet-Hr R (esquerda) e semimet-Hr O (direita), obtidos a temperatura de hélio líquido, extraídas da <i>Themiste zostericola</i> . ⁴	11
Figura 9. Ligante HPTB. ⁹	13
Figura 10. Complexo Fe ^{III} Fe ^{II} . ⁹	13
Figura 11. Reação com oxigênio. ⁹	13
Figura 12. Esquema do aduto peróxido. ¹⁰	13
Figura 13. Ligante Me ₄ -TPDP. ¹¹	14
Figura 14. Complexo Fe ^{II} Fe ^{II} . ¹¹	14
Figura 15. Ligante HBMDP. ¹²	15

Figura 16. Complexo $Fe^{II}Fe^{II}$. ¹²	15
Figura 17. Complexo (B). ¹²	16
Figura 18. Representação esquemática da cadeia principal para as formas a) C e b) B. A bola negra no centro da molécula define a posição do átomo de zinco, ligado a três resíduos de histidinas. ¹⁶	18
Figura 19. Representação esquemática do sítio ativo da anidrase carbônica, mostrando a geometria de coordenação do metal. ¹⁷	18
Figura 20. Parte do sítio ativo da anidrase carbônica, forma B, presente em humanos. ¹⁸	19
Figura 21. O efeito do pH no espectro eletrônico da anidrase carbônica de cobalto (ACCo). ¹⁴	20
Figura 22. Bandas d-d da ACCo, com a adição de inibidores. ¹⁴	21
Figura 23. Possível mecanismo para a hidratação do CO_2 , efetuada pela metaloenzima anidrase carbônica. ²⁰	23
Figura 24. Estruturas para a Catecol Oxidase, onde em b) é ilustrado o sítio ativo Cu(II)-OH-Cu(II) o qual está representado em cores: carbono = cinza, nitrogênio = azul, enxofre = amarelo. ³⁵	30
Figura 25. Estrutura cristalina do sítio ativo da forma oxidada da catecol oxidase. ³⁵	30
Figura 26. Mecanismo proposto para a monoxigenação de fenóis e oxidação de catecóis catalisadas pela tirosinase. Os ligantes axiais dos átomos de cobre não foram incluídos para tornar o desenho mais claro.	31
Figura 27. Mecanismo proposto para a oxidação catalisada pela catecol oxidase. ³⁵	32
Figura 28. Ligante Hbbpen. ⁴²	34
Figura 29. A) Esquema mostrando a oxidação do substrato 3,5-di-terc-butilcatecol e a concomitante redução do complexo de cobre II a cobre I; B) Figura mostrando o aumento da	

banda da quinona, após a adição de 3,5-di-terc-butilcatecol (100 equivalentes) a uma solução do complexo $[Cu_2(bbpen)_2](ClO_4)_2 \cdot 3CH_3OH$ ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), em metanol. Os espectros foram obtidos a cada 10 minutos. ⁴²	35
Figura 30. Esquema de síntese do ligante HTPPNOL.	48
Figura 31. Espectro de infravermelho da ftalimida potássica.	55
Figura 32. Espectro no infravermelho do (fatloimidometil)-oxirano.	57
Figura 33. Espectro de infravermelho do BMPA, em filme.	58
Figura 34. Espectro de 1H RMN do BMPA, em $CDCl_3$.	58
Figura 35. Espectro de infravermelho do PRODUTO D, em filme.	60
Figura 36. Espectro de 1H RMN do PRODUTO D, em $CDCl_3$.	61
Figura 37. Espectro de infravermelho do PRODUTO E, em filme.	63
Figura 38. Espectro de 1H RMN do PRODUTO E, em $CDCl_3 + H_2O$.	63
Figura 39. Espectro de infravermelho do PRODUTO F, em filme.	65
Figura 40. Espectro de 1H RMN do PRODUTO F em $CDCl_3$.	65
Figura 41. Estrutura de Raios-X do cátion $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_2L_2(H_2O)_2]^{4+}$ (3). ⁶⁰	70
Figura 42. Estrutura de Raios-X do cátion $[Cu_2(TPPNOL)(OAc)]^{2+}$ (6). ⁶⁷	76
Figura 43. Estrutura de raios-X do cátion $[Cu_4(TPPNOL)_2(CO_3)_2]^{2+}$ (8). ⁶⁷	81
Figura 44. Estrutura de raios-X do cátion $[Cu_4(TPPNOL)_2(SO_4)_2]^{2+}$ (9). ⁶⁷	87
Figura 45. Espectro de infravermelho do complexo (2), obtido em pastilha de KBr.	94
Figura 46. Espectro de infravermelho do complexo (3), obtido em pastilha de KBr.	95
Figura 47. Espectro de infravermelho do complexo (4), obtido em pastilha de KBr.	96
Figura 48. Espectro de infravermelho do complexo (5), obtido em pastilha de KBr.	96
Figura 49. Espectro de infravermelho do complexo (6), obtido em pastilha de KBr.	98
Figura 50. Espectro de infravermelho do complexo (7), obtido em pastilha de KBr.	99

<i>Figura 51. Espectro de infravermelho do complexo (8), obtido em pastilha de KBr.</i>	99
<i>Figura 52. Espectro de infravermelho do complexo (9), obtido em pastilha de KBr.</i>	100
<i>Figura 53. Espectro de infravermelho do complexo (10), obtido em pastilha de KBr.</i>	101
<i>Figura 54. Espectro de infravermelho do complexo (11), obtido em pastilha de KBr.</i>	101
<i>Figura 55. Espectros eletrônicos para os compostos (3) e (4), obtidos em acetonitrila.</i>	104
<i>Figura 56. Espectros eletrônicos para os compostos (6), (7), (8) e (9), obtidos em acetonitrila.</i>	106
<i>Figura 57. Voltamogramas cíclicos para os complexos (3) e (4). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.</i>	108
<i>Figura 58. Voltamogramas cíclicos para os complexos (6), (7), (9) e (10). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.</i>	109
<i>Figura 59. Voltamogramas cíclicos para os compostos (8) e (11) (obtidos in situ). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.</i>	111
<i>Figura 60. Espectroeletróquímica do composto (3). Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina, eletrodo de referência: ESC, solvente: acetonitrila; eletrólito suporte: TBAPF₆; potenciais aplicados: 0,00; -0,10; -0,20; -0,40; -0,50; -0,60; -0,70; -0,80; -0,90; -1,10; -1,20; -1,30 V vs ESC. Intervalo de tempo entre cada espectro: 180 s.</i>	112
<i>Figura 61. Espectros Mössbauer para os compostos (1)^a, (2), (3) e (4), a 115 K.</i>	114
<i>Figura 62. Espectros Mössbauer para o composto (5), obtidos a diferentes temperaturas: a) 115K, b)228K e c)298K.</i>	116

<i>Figura 63. Gráfico da susceptibilidade magnética (°) e momento magnético efetivo (*) em função da temperatura para o composto (3).</i>	119
<i>Figura 64. Interações antiferromagnéticas entre os centros de ferro no composto (3).</i>	120
<i>Figura 65. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (6), em função da temperatura.</i>	122
<i>Figura 66. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (8), em função da temperatura.</i>	122
<i>Figura 67. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (9), em função da temperatura.</i>	123
<i>Figura 68. Interações magnéticas entre os centros de cobre, mediadas via pontes do tipo alcoxo e carboxilatos para a) composto (8); b) composto (9).</i>	124
<i>Figura 69. Representação esquemática para a orientação dos orbitais no complexo (6).</i>	126
<i>Figura 70. Espectro de RPE em solução congelada do complexo (6), em acetonitrila, obtido a 77 K.</i>	132
<i>Figura 71. Espectro de RPE em solução congelada do complexo (7), em acetonitrila, obtido a 77 K (I se refere ao espectro experimental e II se refere ao espectro simulado).</i>	133
<i>Figura 72. Gráfico da variação das espécies $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{OH})]^{1+}$</i>	136
<i>Figura 73. Gráfico k_{OBS} versus pH para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6).</i>	137
<i>Figura 74. Mudanças espectrais durante a reação do composto mononuclear $[\text{Cu}(\text{TPPNOL})](\text{ClO}_4)_2$ (7) com CO_2, em água/metanol, em meio básico. Espectros foram obtidos a cada 15 minutos. O espectro final está em concordância com aquele obtido para o composto tetranuclear com ponte carbonato (8).</i>	139

Figura 75. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[Cu_4(TPPNOL)_2(CO_3)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (8) com solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,03 \mu\text{L}$ de base foram adicionados à solução de (8)). Espectros foram obtidos a cada 5 minutos. _ 140

Figura 76. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[Cu_4(TPPNOL)_2(CO_3)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (8) com solução aquosa de HClO₄ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,02 \mu\text{L}$ de ácido foram adicionados à solução de (8)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto. _ 141

Figura 77. Esquema mostrando a reversibilidade do processo de fixação de CO₂ pelo composto mononuclear de cobre, e a interconversão entre os compostos mononuclear e tetranuclear de cobre. _____ 141

Figura 78. Espectros de infravermelho para o composto (6) : a) composto (6); a) infravermelho do composto resultante da reação do composto (6) com CO₂, sem controle do pH; b) infravermelho do composto resultante da reação do composto (6) com CO₂, realizada a pH=8,0; b) após reação com bicarbonato de sódio (8). _____ 143

Figura 79. Mudanças espectrais durante a reação do composto binuclear $[Cu_2(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6) com solução aquosa de HClO₄ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,01 \mu\text{L}$ de ácido foram adicionados à solução de (6)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto. _____ 144

Figura 80. Mudanças espectrais durante a reação do composto binuclear $[Cu_2(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6) com solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,03 \mu\text{L}$ de base foram adicionados à solução de (8)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto. _____ 144

Figura 81. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[Cu_4(TPPNOL)_2(SO_4)_2](ClO_4)_2$ (9) com solução aquosa de HClO₄ $0,1N$ ($0,01 \mu\text{L}$ de ácido foram adicionados à solução de (9)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto. _____ 147

<i>Figura 82. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[Cu_4(TPPNOL)_2(SO_4)_2](ClO_4)_2$ (9) com solução aquosa de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (0,03 μL de base foram adicionados à solução de (9)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.</i>	147
<i>Figura 83. Acompanhamento espectral da reação entre o complexo mononuclear, com adição de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e SO₂</i>	148
<i>Figura 84. Gráfico de absorvância versus tempo para reação de oxidação do 3,5-dtbc catalisada pelo composto $[Cu(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6).</i>	149
<i>Figura 85. Gráfico voc versus concentração do substrato.</i>	150
<i>Figura 86. Gráfico 1/voc versus 1/concentração do substrato.</i>	151
<i>Figura 87. Gráfico de absorvância versus tempo para a cinética de oxidação do 3,5-dtbc catalisada pelo composto $[Cu(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6), variando-se o volume de substrato adicionado (0,165 mol.L⁻¹), a 25 °C, a uma solução 8x10⁻⁴ mol.L⁻¹ do complexo em metanol oxigenado.</i>	151
<i>Figura 88. Comparação entre atividade de catecolase entre o complexo (6) e alguns complexos sintetizados por Krebs e colaboradores⁹⁹</i>	154
<i>Figura 89. Proposta de estrutura para o composto (1).</i>	155
<i>Figura 90. Proposta de estrutura para o composto (2).</i>	156
<i>Figura 91. Proposta de estrutura para o complexo (4).</i>	157
<i>Figura 92. Proposta de estrutura para o complexo (5).</i>	158
<i>Figura 93. Proposta de estrutura para o complexo (7).</i>	158
<i>Figura 94. Proposta de estrutura para o complexo (10).</i>	159
<i>Figura 95. Proposta de estrutura para o complexo (11).</i>	160

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Principais distâncias e ângulos de ligação para as formas met-hemeretrina e met-hemeretrina-azida.</i> ⁴	4
<i>Tabela 2. Dados de ¹H RMN para o BMPA.</i>	59
<i>Tabela 3. Dados de ¹H RMN para o PRODUTO D.</i>	61
<i>Tabela 4. Dados de ¹H RMN para o PRODUTO E.</i>	64
<i>Tabela 5. Dados de ¹H RMN para o PRODUTO F.</i>	66
<i>Tabela 6. Parâmetros cristalográficos para o cátion $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_2L_2(H_2O)_2]^{4+}$ (3).</i> 71	71
<i>Tabela 7. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (3).</i>	72
<i>Tabela 8. Comparação entre os dados estruturais para compostos tetranucleares de ferro e met-hemeretrina, onde A= $[Fe_4(\mu-O)_2(\mu-TBDP)_2(\mu-OAc)_2]^{4+}$⁶³, B= $[Fe_4(\mu-O)_2(\mu-BMDP)_2(\mu-OAc)_2](NO_3)_3(OH).12H_2O$⁶⁴, C= $[Fe_4(\mu-O)_2(\mu-HPTA)_2(\mu-CO_3)_2]$⁶⁵.</i>	74
<i>Tabela 9. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (6).</i>	77
<i>Tabela 10. Parâmetros cristalográficos para os compostos de cobre : (6), (8) e (9).</i>	79
<i>Tabela 11. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (8).</i>	82
<i>Tabela 12. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (9).</i>	86
<i>Tabela 13. Dados de análise de CHN para o composto $[Fe_2^{III}Fe_2^{II}(TPPNOL)_2(OAc)_2(OH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2.7CH_3OH.5H_2O$ (2).</i>	88

Tabela 14. Dados de análise de CHN para o composto $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_2(TPPNOL)_2(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 7H_2O$ (3).....	88
Tabela 15. Dados de análise de CHN para o composto $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(TPPNOL)_2(O_4PPhNO_2)_2](ClO_4)_2 \cdot 3CH_3OH$ (4).....	89
Tabela 16. Dados de análise de CHN para o composto $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(TPPNOL)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 3CH_3OH$ (5).....	89
Tabela 17. Dados de análise de CHN para o composto $[Cu_2^{II}(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6)..	90
Tabela 18. Dados de análise de CHN para o composto $[Cu(HTPPNOL)](ClO_4)(BPh_4)$ (7)...	90
Tabela 19. Dados de análise de CHN para o composto $[Cu_4^{II}(TPPNOL)_2(CO_3)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (8).....	91
Tabela 20. Dados de análise de CHNS para o composto $[Cu_4(TPPNOL)_2(SO_4)_2](ClO_4)_2$ (9).	91
Tabela 21. Dados de análise de CHNS para o composto $[Cu_4^{II}(TPPNOL)_2(O_4PPhNO_2)_2](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (10).....	92
Tabela 22. Dados de análise de CHN para o composto $[Cu_2(TPPNOL)(OH)_2](BPh_4)$ (11)...	92
Tabela 23. Dados de análise condutivimétrica para os compostos sintetizados.	93
Tabela 24. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para os compostos de ferro, com as suas respectivas atribuições.	97
Tabela 25. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para os compostos de cobre, com as suas respectivas atribuições.	102
Tabela 26. Resultados de espectroscopia eletrônica para os compostos em estudo.	103
Tabela 27. Resultados de Voltametria Cíclica para os compostos sintetizados.	107
Tabela 28. Parâmetros Mössbauer para os compostos em estudo.	113
Tabela 29. Dados de susceptibilidade magnética para os compostos de cobre.	121

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho a rota sintética de um novo ligante não simétrico *N,N,N'*-tris-(2-piridilmetil)-1,3-diaminopropano-2-ol (HTPPNOL) e os resultados obtidos das reações de complexação deste ligante com sais de ferro e cobre, com ênfase na síntese e caracterização de compostos modelo para as metaloenzimas hemeretrina, anidrase carbônica e catecol oxidase. A partir de reações entre o ligante HTPPNOL, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e CH_3COONa , as quais mostram-se dependentes do nível de oxigênio do meio reacional, foram obtidos três novos complexos. Inicialmente foi obtido um sólido amarelo, extremamente sensível ao oxigênio, que foi identificado como um complexo de composição $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{S})_3](\text{BPh}_4)_2$, (**1**), onde $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ ou CH_3OH , de acordo com a literatura. Este complexo oxida-se rapidamente em contato com o oxigênio, resultando em um composto verde-oliva, identificado por técnicas espectroscópicas e magnéticas como um complexo tetranuclear de valência-mista: $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Recristalizações do composto (**2**), em metanol, originaram o complexo tetranuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**), o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada, e foi amplamente caracterizado por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e magnéticas. A partir da reação entre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e o ligante HTPPNOL foi isolado o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{OH})_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**), o qual foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer a três temperaturas distintas e foi observado, através de variações na absorção Mössbauer, que os centros de ferro apresentam distintos arranjos, o que traduz a assimetria do ligante HTPPNOL. A reação entre $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, HTPPNOL e *p*-nitrofenilfosfato de sódio originou o complexo tetranuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**4**), o qual foi

caracterizado por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. A reação entre o ligante HTPPNOL, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e NaBPh_4 , resulta na formação do complexo mononuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (**7**), o qual foi caracterizado por técnicas convencionais de análise. Observou-se que este complexo, em meio básico, apresenta a habilidade de fixar CO_2 atmosférico. Desta reação, foi isolado um complexo tetranuclear de cobre: $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**), que teve a sua estrutura de raios X elucidada, o qual apresenta carbonato como ponte em um arranjo estrutural pouco comum. Neste arranjo, um átomo de oxigênio da ponte carbonato une as duas estruturas diméricas, resultando num arranjo tetranuclear. O mesmo complexo foi obtido pela reação entre $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, HTPPNOL e Na_2CO_3 . A reação entre $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, o ligante HTPPNOL e CH_3COONa resultou no complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**), o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada. Estudos de titulação potenciométrica indicam $\text{pK}_a = 8,0$ para uma molécula de água coordenada a um dos sítios de Cu^{II} em solução. Assim, a reação entre o composto (**6**) e CO_2 , em meio básico ($\text{pH} = 8,0$) resultou na formação do complexo tetranuclear (**8**), o qual foi caracterizado por técnicas espectroscópicas. Desta forma, foi proposto o ataque nucleofílico do íon hidróxido coordenado ao centro de cobre sobre a molécula de CO_2 , resultando no complexo com carbonato coordenado. Realizou-se acompanhamento espectral da reação de fixação de CO_2 pelo complexo mononuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{ClO}_4)_2$ (**7**), e desta forma foi isolado e identificado o complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**), o qual foi caracterizado por técnicas espectroscópicas e análise elementar. O complexo (**11**) é considerado a espécie intermediária no processo de fixação de CO_2 , e representa a espécie responsável por este processo. A reversibilidade do processo de fixação de CO_2 pelo complexo (**7**) foi estudada em meio ácido e básico, e foi proposto um esquema de interconversão entre os complexos (**7**), (**8**) e (**11**), dependente do pH

do meio reacional. A reação entre HTPPNOL, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e Na_2SO_4 resultou em um complexo tetranuclear: $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada, na qual o arranjo de grupo sulfato é similar ao observado para o grupo carbonato no complexo (**8**). Similar composto foi obtido pela reação entre o composto mononuclear (**6**) e SO_2 , em meio básico. Similarmente à reação de (**6**) e CO_2 , em meio básico, é proposto o ataque do íon hidróxido coordenado ao centro de cobre à molécula de SO_2 , resultando no composto tetranuclear, com sulfato coordenado, após a oxidação do enxofre de +4 para +6. A partir da reação entre HTPPNOL, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e *p*-nitrofenilfosfato de sódio foi isolado o complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**10**), o qual foi caracterizado por técnicas convencionais de análise. O complexo (**6**) promove a oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol à respectiva quinona. Assim, o complexo (**6**) pode ser considerado um composto modelo para o sítio ativo da catecol oxidase, e o complexo (**7**) pode ser considerado um modelo funcional para a anidrase carbônica. O complexo (**3**) pode ser considerado um complexo modelo para a forma met-Hr, devido a similaridade entre as propriedades estruturais, espectroscópicas e magnéticas obtidas para este complexo e para esta forma da enzima.

ABSTRACT

In this work, the synthetic route for a new unsymmetrical ligand *N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminepropane-2-ol (HTPPNOL) is presented along with the results obtained from the complexation reactions between this ligand and iron and copper salts, which can be rationalized in terms of model compounds for the metalloenzymes as hemerythrin, carbonic anhydrase and catechol oxidase. From the reaction between the ligand HTPPNOL, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ and CH_3COONa , which shows dependence on the dioxygen level, three new compounds have been obtained. Initially, very air sensitive yellow solid was obtained, identified as $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{S})_3](\text{BPh}_4)_2$, (**1**), where $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ or CH_3OH , in agreement with the literature. This compound is highly susceptible to oxidation in contact with the air, resulting in an olive-green compound, which was identified by spectroscopic and magnetic analysis as a mixed-valence compound $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Recrystallization of (**2**), in methanol, results in the tetranuclear compound $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**), the structure of which has been determined by X-ray diffraction, and the further characterization was carried out by spectroscopic, electrochemical and magnetic analysis. From the reaction between $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ and the ligand HTPPNOL, the compound $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{OH})_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) was isolated, which was characterized by Mössbauer spectroscopy at three temperatures, and it was observed, through the Mössbauer's absorption, that the iron centres show distinct arrangements, which are attributable to the asymmetry of the ligand HTPPNOL. The reaction between $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, the ligand HTPPNOL and sodium *p*-nitrophenylphosphate, gives the tetranuclear complex $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**4**), which

was characterized by spectroscopic and electrochemical analysis. The reaction between the ligand HTPPNOL and $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, results in the formation of the mononuclear complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (**7**), which was characterised by conventional methods of analysis. It was noted that this complex, in basic medium, readily absorbs atmospheric CO_2 . From this reaction a tetranuclear copper complex $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) was isolated, which was characterized by X-ray diffraction, showing a carbonate bridge in an unusual arrangement, in which the oxygen atoms from the carbonate bridges are linking two dinuclear complexes, resulting in a tetranuclear arrangement. The same complex was obtained by the reaction between $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, the ligand HTPPNOL and Na_2CO_3 . The reaction between $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, the ligand HTPPNOL and CH_3COONa , resulted in the binuclear complex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**), which was characterised by X-ray diffraction. Potentiometric titration studies revealed $\text{pK}_a = 8,0$, for one water molecule coordinated to one Cu^{II} center, in solution, then, the reaction between compound (**6**), and CO_2 , in basic medium ($\text{pH} = 8$), resulted in the formation of the tetranuclear compound (**8**), which was characterised by spectroscopic analysis. As a result, a nucleophilic attack by the hydroxo ion on the CO_2 molecule was proposed, resulting in a complex which is carbonate coordinated. The fixation of CO_2 by the mononuclear complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{ClO}_4)_2$ (**7**), was followed by electronic spectroscopy, and a compound $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**), was isolated and characterized by spectroscopic and elemental analysis. Compound (**11**) can be considered as an intermediate specie in the CO_2 fixation process, and represents the active specie for this process. The reversibility of this process by complex (**7**) has been studied in acid and basic mediums, and a scheme was proposed for the conversion between complexes (**7**), (**8**) and (**11**), which is dependent on the pH value. The reaction between $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, the

ligand HTPPNOL and Na_2SO_4 resulted in the tetranuclear compound: $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), which was characterized by X-ray diffraction. The coordination for the sulphate group in (**9**) is similar to that found in (**8**), for the carbonate group. The reaction between (**6**) and SO_2 is similar to that between (**6**) and CO_2 , in basic medium, a nucleophilic attack of the hydroxide ion to the SO_2 molecule was therefore proposed, resulting in a tetranuclear compound with a sulphate bridge, as a result of the oxidation process of the sulfur from +4 to +6. The reaction between $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, the ligand HTPPNOL and sodium *p*-nitrophenyl phosphate resulted in a compound identified as $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**10**), by conventional analytical methods. Compound (**6**) is able to oxidise 3,5-di-*tert*-butylcatechol to the respective quinone, and so, the compound (**6**) can be considered as a model compound for the active site of catechol oxidase, and complex (**7**) can be considered as a functional model for carbonic anhydrase. Compound (**3**) can be considered as a model compound for the met-Hr form, due the similarity between the structural, spectroscopic and magnetic results obtained for this compound.

INTRODUÇÃO

HEMERETRINA

Dentre todas as metaloenzimas de ferro, a hemeretrina (Hr) é uma das mais bem caracterizadas. Diferencia-se da hemoglobina (Hb) e mioglobina (Mb) por não apresentar grupos heme. É um transportador de oxigênio em algumas classes de invertebrados marinhos como o *Spinculids*. Investigações espectroscópicas da hemeretrina isolada da *Golfingia gouldii*, indicam que esta proteína consiste de oito subunidades idênticas.¹ Cada subunidade contém 113 aminoácidos e dois átomos de ferro, sendo que a cada par de átomos de ferro liga-se reversivelmente uma molécula de oxigênio. Contudo, sua afinidade pelo oxigênio é levemente menor quando comparada à hemoglobina, e não é encontrada cooperatividade na reação de oxigenação. A estrutura primária da Hr é vista na Figura 1. A hemeretrina apresenta em seu sítio ativo dois átomos de ferro, unidos por pontes do tipo μ -(hidroxo)- μ -(carboxilato)₂ na forma $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (forma deoxi-hemeretrina), e por pontes μ -(oxo)- μ -(carboxilato)₂ na forma $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (forma met-hemeretrina). A forma deoxi-Hr (incolor) torna-se rosa-escuro após a oxigenação, resultando na forma oxi-Hr ou “pink blood”.² Quando da ligação do oxigênio ao centro binuclear de ferro, os átomos de ferro são oxidados de ferrosos a férricos com a concomitante redução do oxigênio a peróxido.³ A auto-oxidação para a forma met-Hr ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$) resulta na perda da habilidade do centro de ferro em ligar-se ao oxigênio molecular, bem como aumenta sua afinidade por ânions pequenos, como azida, cianeto e hidróxido. Enquanto a Hr é mais frequentemente encontrada como um octâmero, formas monoméricas (a miohemeretrina contém uma única subunidade de 13kDa), diméricas, triméricas e tetraméricas também são conhecidas.

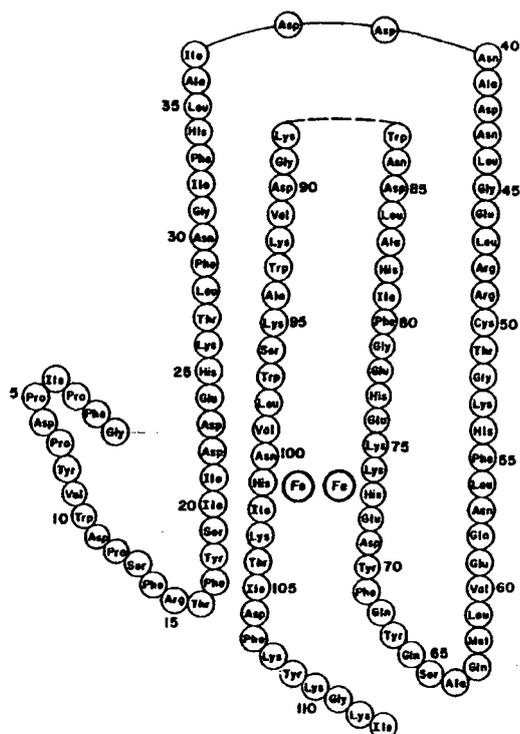


Figura 1. Estrutura primária para a hemeretrina, obtida de eritrócitos da *G. gouldii*.²

A estrutura cristalina da Hr obtida com resolução de 2.0 Å indica, para a forma met, que cada subunidade contém dois átomos de ferro os quais estão localizados no interior de quatro segmentos de α -hélice aproximadamente paralelos (Figura 2). A parte superior de duas das hélices fornece três histidinas ao centro de ferro localizado na parte superior e um carboxilato, ligado como ponte, enquanto que as outras duas hélices localizadas na parte inferior fornecem duas histidinas e outro carboxilato ao segundo centro de ferro. O terceiro ligante ponte tem sido atribuído a um grupo oxo derivado do solvente. O sexto ligante é uma azida na forma azidomethemeretrina (Figura 3), peróxido na forma oxihemeretrina¹ e é ausente na forma methemeretrina.¹

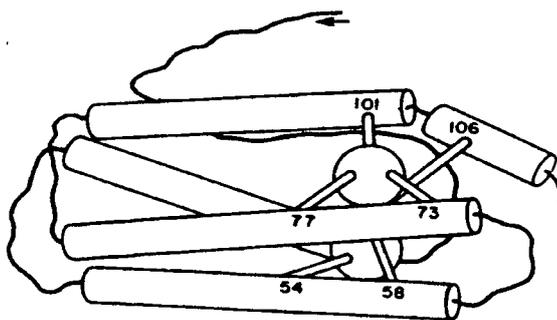


Figura 2. Estrutura de subunidade da forma Met-Hr isolada do *Themiste dyscritum*, baseada no mapa de densidade eletrônica, obtido com resolução de 2.0 Å . Os números se referem aos resíduos de aminoácidos identificados como ligados ao ferro. ²

Análises de raios X para as formas metazidohemeretrina (met-N₃Hr) e oxihemeretrina (oxi-Hr), ⁴ indicam um sítio ativo composto de dois átomos de ferro a 3,25 Å entre si, unidos por ponte oxo e dois grupos carboxilatos, estes últimos provenientes da cadeia peptídica. A estrutura encontrada para a met-Hr-azida é similar a da oxi-Hr, onde o íon peróxido protonado foi substituído pelo íon azida.

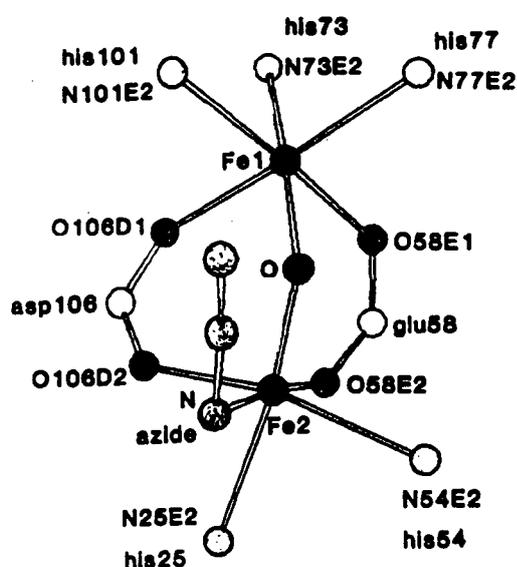


Figura 3. Estrutura da forma azidomethemeretrina. ⁴

Tabela 1. Principais distâncias e ângulos de ligação para as formas methemeretrina e methemeretrina-azida.⁴

Ligação/ângulo	Forma met-Hr	Forma met-Hr-Azida
Fe...Fe	3,21 Å	3,25 Å
Fe-O oxo	1,68 e 1,92 Å	1,64 e 1,89 Å
Fe-O aspartato	2,03 e 2,10 Å	2,16 e 2,20 Å
Fe-O glutamato	2,04 e 2,28 Å	2,33 e 2,24 Å
Fe-N histidina	2,15 e 2,19 Å (Fe penta-coordenado) 2,17; 2,24 e 2,31 Å (Fe hexa-coordenado)	2,22 e 2,25 Å (Fe penta-coordenado) 2,27; 2,29 e 2,13 Å (Fe hexa-coordenado)
Fe-N azida	----	2,34 Å
Fe-O oxo- Fe	127 °	135 °
Fe-N1 azida- N2 azida	----	111 °

Embora a estrutura da forma oxi-Hr ainda não tenha sido obtida com alta resolução, a mesma parece ser estruturalmente similar à forma met-Hr. O estado de oxidação do oxigênio coordenado tem sido identificado como peróxido (O_2^{2-}) (configuração *end-on*), através de estudos de Raman ressonante.⁴ A forma deoxi-Hr contém dois átomos de ferro (II), sendo cada um deles oxidado a ferro (III) após a ligação do oxigênio, o qual é reduzido a peróxido, resultando na forma oxi-Hr.

Medidas de susceptibilidade magnética para as formas oxi-Hr e met-Hr confirmam a presença de dois centros de ferro antiferromagneticamente acoplados. As constantes de acoplamento J para os íons ferro (III) ($S= 5/2$), empregando-se o Hamiltoniano $H= -2JS_1S_2$, são, respectivamente, -77 e -134 cm^{-1} (estes valores constituem mais uma forte evidência da presença de ponte do tipo hidroperóxido para a forma oxi-Hr).⁸ Para a forma deoxi-Hr, a medida da susceptibilidade, obtida empregando-se o método de Evans, resulta em uma constante de acoplamento $J= -15 \text{ cm}^{-1}$.⁵ Estudos de ^1H NMR para a forma semimet-Hr-azida indicam dois sinais atribuídos a prótons histidínicos, a 72 e 54 ppm, sendo relacionados às histidinas coordenadas aos centros de Fe(III) e Fe(II), respectivamente. Estes dados sugerem que, na escala de tempo do NMR, este sistema está eletronicamente localizado. A dependência do deslocamento paramagnético isotrópico com a temperatura resultou numa constante de acoplamento $J= -20 \text{ cm}^{-1}$, para a forma semimet-Hr-azida.⁴

Para as formas oxi-Hr, met-Hr-azida e met-Hr-NCS são observadas bandas a 500, 446 e 452 nm, respectivamente, atribuídas a transferência de carga ligante (O_2^{2-} , N_3^- , NCS^-) para o metal, como resultado de suas intensidades. Na Figura 4 é apresentado o espectro eletrônico para as formas deoxi, oxi e met-Hr, obtidos por Dunn *et al.*² A forma oxi exibe uma banda a 500 nm a qual é inexistente na forma deoxi. Experimentos de Raman Ressonante, utilizando laser com comprimento de onda próximo ao desta absorção eletrônica resultam em aumentam de ressonância das bandas a 844 e 500 cm^{-1} , as quais são deslocadas para 798 e 478 cm^{-1} , respectivamente, pela substituição de $^{16}\text{O}_2$ por $^{18}\text{O}_2$. Estas duas bandas são atribuídas a $\nu(\text{O}_2)$ e $\nu(\text{Fe-O}_2)$ na forma oxi-Hr, respectivamente. Aparentemente, a transição eletrônica a 500 nm é devido à transferência de carga $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)}$.⁶ A presença de $\nu(\text{O}_2)$ a 844 cm^{-1} sugere que o oxigênio está ligado como peróxido e não como superóxido (na forma de superóxido esta vibração é observada entre 1150 e 1100 cm^{-1}).

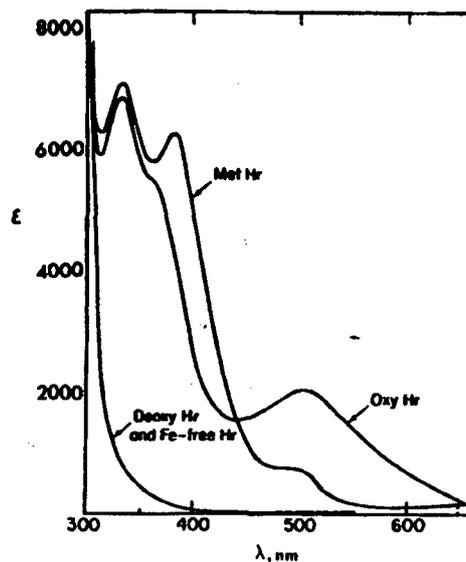


Figura 4. Espectro eletrônico para a hemeretrina nas formas deoxi, oxo e met.⁴

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho-próximo revelam a presença de transições de campo ligante para os centros de Fe(III), com bandas a 990 para a forma oxihemeretrina, a 970 e 1050 nm para a forma met-Hr-N₃, e a 935 e 1040 nm para a forma met-Hr.⁷ Estas bandas são atribuídas a transições ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$, associadas a centros de Fe(III), spin alto, em simetria octaédrica. A presença de duas bandas no espectro da forma met-Hr é atribuído à inequivalência de coordenação para os dois centros de Fe(III), onde um está coordenado a duas e o outro a três histidinas, respectivamente. O espectro para a forma deoxi-Hr é característico de centros de ferro em simetria octaédrica, com bandas a 855 e 1100 nm, associadas à transição de campo ligante ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, para um sistema Fe(II), spin alto. O espectro eletrônico para a forma semimet-Hr é similar ao obtido para a forma met, entretanto menos resolvido. A banda de transferência de carga $N_3^- \rightarrow$ metal, presente na forma met-Hr-azida a 446 nm é retida na forma semimet-Hr-azida, indicando que o ligante liga-se ao centro de Fe(III). Bandas de intervalência têm sido observadas para as formas semimet-Hr na região do infravermelho-próximo (910 e 1190 nm).⁴

Experimentos de Raman ressonante permitem a atribuição das transições eletrônicas para as várias formas da hemeretrina. No espectro eletrônico, todas as formas oxidadas exibem quatro bandas a 320-340 ($\epsilon = 6000-7000$), 360-380 ($\epsilon = 4000-6000$), 410-440 ($\epsilon = 500-950$), e a 590-750 nm ($\epsilon = 140-200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁴ O estiramento Fe-O-Fe aumenta de intensidade no espectro de Raman ressonante com excitação a 380 nm, indicando que a banda localizada a 360-380 nm pode ser atribuída a uma banda de transferência de carga oxo \rightarrow Fe(III).⁴ Evidências que efetivamente confirmaram a presença de uma ponte oxo entre os centros de ferro na forma oxihemeretrina foram obtidas através de espectroscopia Raman. Quando a proteína foi exposta a uma excitação na região do UV-próximo, foi observado um aumento da ressonância do pico a 486 cm^{-1} (Figura 5). A atribuição desta vibração como estiramento simétrico Fe-O-Fe foi estabelecido pelo deslocamento desta vibração para 472 cm^{-1} após a substituição da ponte oxo por ^{18}O (Figura 5b). Embora a ponte oxo na forma oxihemeretrina não troque com o solvente, lentamente ocorrem mudanças quando a proteína é reduzida para a forma deoxihemeretrina e incubada em H_2^{18}O .⁸ Após a reoxigenação da proteína, esta foi transferida para uma solução de H_2^{16}O , cujo espectro é apresentado na figura 5b, no qual somente o ^{18}O permanece na ponte oxo. Com o objetivo de determinar se o grupo oxo está protonado ou interagindo através de ligações de hidrogênio, a proteína foi exposta a uma solução de D_2O . O deslocamento de 4 cm^{-1} para a vibração Fe-O-Fe para região de mais alta energia indica ligações de hidrogênio para o grupo oxo ponte na forma oxihemeretrina (Figura 5c). Como mostrado na Figura 5, a intensidade do pico Fe-O-Fe é aumentada pela excitação na banda de absorção a 360 nm, a qual pode ser atribuída a um processo de transferência de carga oxo \rightarrow Fe(III) da estrutura Fe-O-Fe. Os picos atribuídos ao peróxido têm as suas intensidades seletivamente aumentadas com excitação próxima a 530

nm, sugerindo que a banda de absorção na região do visível é atribuída a um processo de transferência de carga peróxido $O_2^{2-} \rightarrow Fe(III)$.

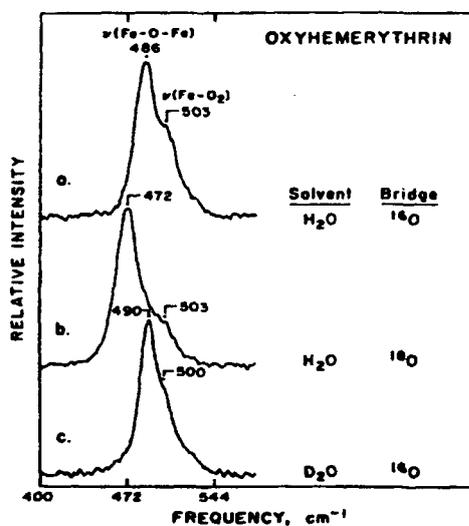


Figura 5. Espectro de Raman ressonante obtido com excitação a 363,8 nm, a 0 °C, para a forma oxihemeretrina. ⁸

Comparações entre os espectros de Raman ressonante para as formas oxi-Hr e algumas met-Hr têm permitido a atribuição de propriedades espectrais típicas da presença de ligação de hidrogênio para a ponte oxo, tais como: localização da vibração Fe-O-Fe próximo a 490 cm^{-1} e deslocamento desta frequência vibracional em água. Na maioria das formas da met-Hr a vibração Fe-O-Fe ocorre entre 507-514 cm^{-1} , região a qual não é afetada pela deuteração da proteína. Isto implica que a conformação da unidade binuclear é inalterada pela substituição por deutério dos grupos funcionais tais como amida e imidazóis. Um modelo, o qual evidencia o comportamento anômalo da forma oxi-Hr é apresentado na Figura 6. Ele prediz que o íon peróxido está protonado e interage via ligações de hidrogênio com o oxigênio da ponte. Propõe-se uma estrutura análoga para a forma hidroxomethemeretrina, devendo

apresentar um ligante hidróxido interagindo via ligações de hidrogênio com o oxigênio da ponte oxo, ou diretamente (requerendo para isto um anel de quatro membros).⁸

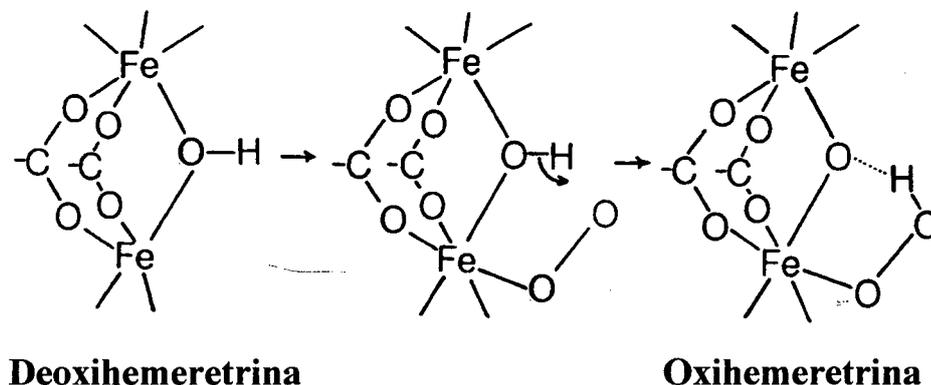


Figura 6. Estruturas propostas para as formas deoxi e oxi-Hr e um possível mecanismo para a sua interconversão.⁸

O oxigênio liga-se ao centro de ferro (II) pentacoordenado, e este é oxidado por um elétron, gerando o aduto superóxido e a forma chamada semimethemeretrina (FeIIIFeII , a qual ainda não foi isolada). O aduto superóxido abstrai um átomo de hidrogênio da ponte hidroxila e torna-se um hidroperoxido. Ao mesmo tempo, o centro de ferro (II) remanescente doa um elétron para o oxigênio da ponte para completar a oxidação por dois elétrons da unidade binuclear, resultando na forma FeIIIFeIII (oxihemeretrina).

Evidências adicionais para a ligação do oxigênio como hidroperoxido na forma oxi-Hr provém da análise dos modos vibracionais associados ao peróxido : o estiramento O-O a 844 cm^{-1} e o estiramento (Fe-O_2) a 503 cm^{-1} . Estes componentes espectrais podem ser separados da vibração Fe-O-Fe pela escolha apropriada de comprimentos de onda de excitação (Figura 7).

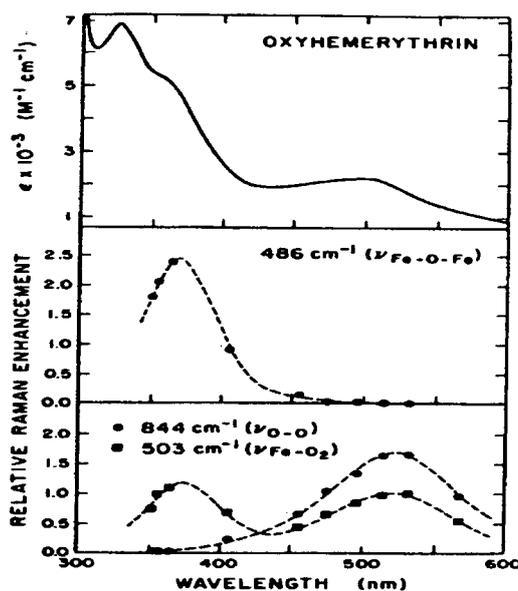


Figura 7. Espectro de absorção para a oxi-Hr. Intensidades Raman para os picos a 486, 503 e 844 cm^{-1} , medidos comparativamente ao pico do sulfato (981 cm^{-1} , utilizado como padrão interno).⁸

As formas semimet-Hr são intermediários termodinamicamente instáveis na oxidação da forma deoxi ou redução da forma met. A estabilidade cinética da forma semimet-Hr é devido a mudanças conformacionais que devem ocorrer entre as formas deoxi e met. As duas formas de semimet-Hr ocorrem dependendo se a forma deoxi-Hr é oxidada para gerar a forma semimet-Hr O ou se provém da redução da forma oxi-Hr, gerando a forma semimet-Hr R. Os espectros de RPE para ambas as formas são levemente diferentes, com valores de g de 1,96; 1,88; 1,66 para a forma semimet-Hr R e 1,95; 1,72 e 1,69 para a forma semimet-Hr O, sugerindo interação antiferromagnética entre os centros de FeIII e FeII. Entretanto este acoplamento é fraco, pois o sinal desaparece a temperaturas acima de 30 K. A ambas as formas ligam-se ânions pequenos como azida, resultando em compostos mais estáveis, os

quais parecem possuir estruturas similares, independentemente de preparados com a forma O ou R da semimet-Hr, obtendo-se valores de $g = 1,94 ; 1,85$ e $1,57$.⁴ Os sinais de RPE para as formas semimethemertrina são muito similares àqueles observados para proteínas de valência mista [2Fe-2S], as quais contém um íon férrico e um ferroso. Um modelo teórico para a análise dos valores de g indica que há uma diferença muito pequena na distorção rômica dos centros de FeII, o que se traduz em espectros levemente diferentes para as formas Oxidada ou Reduzida da semimet-Hr.⁴

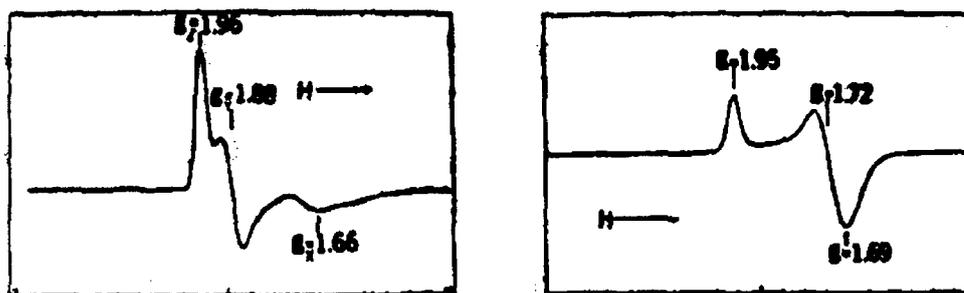


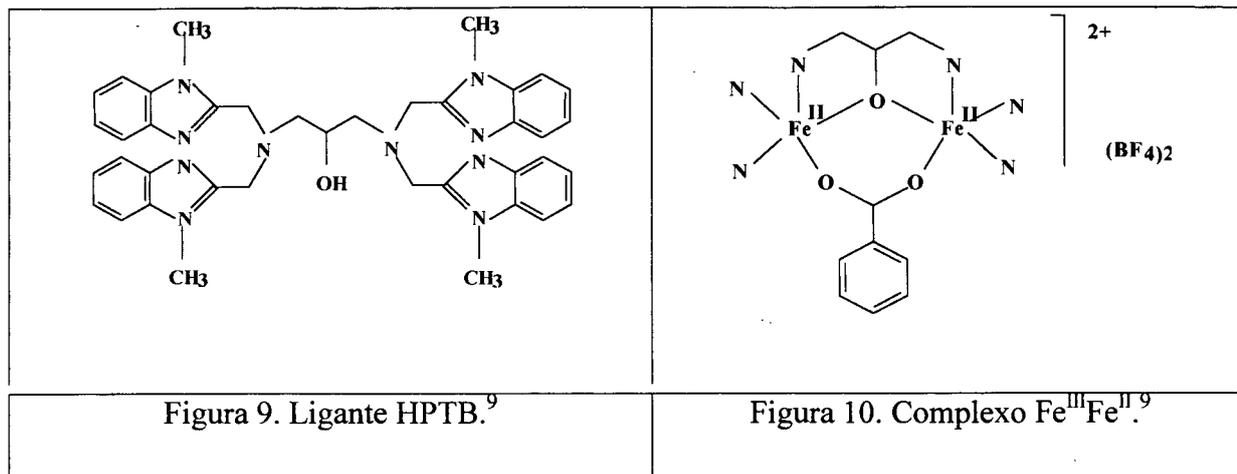
Figura 8. Espectros de RPE para as formas semimet-Hr R (esquerda) e semimet-Hr O (direita), obtidos a temperatura de hélio líquido, extraídas da *Themiste zostericola*.⁴

Resultados de espectroscopia Mössbauer⁴ para a forma oxi-Hr, extraída da *Golfindia gouldii* sugere que os dois átomos de ferro estão em ambientes de coordenação distintos, resultando em dois dubletos. Entretanto para as formas deoxi e met-Hr os ambientes de coordenação devem ser similares, pois observa-se um único dubleto. Para a forma deoxi-Hr tem-se um único dubleto com parâmetros $\delta = 1,14$ mm/s e $\Delta E_Q = 2,76$ mm/s, a 4,2 K, indicativo de Fe(II), spin alto, provavelmente ligados a átomos de nitrogênio e oxigênio, onde os dois centros metálicos são indistinguíveis, o que não traduz a assimetria da estrutura.⁴ Para a forma met-Hr tem-se : $\delta = 0,46$ e $\Delta E_Q = 1,57$ mm/s, a 115 K. A forma oxi-Hr origina um

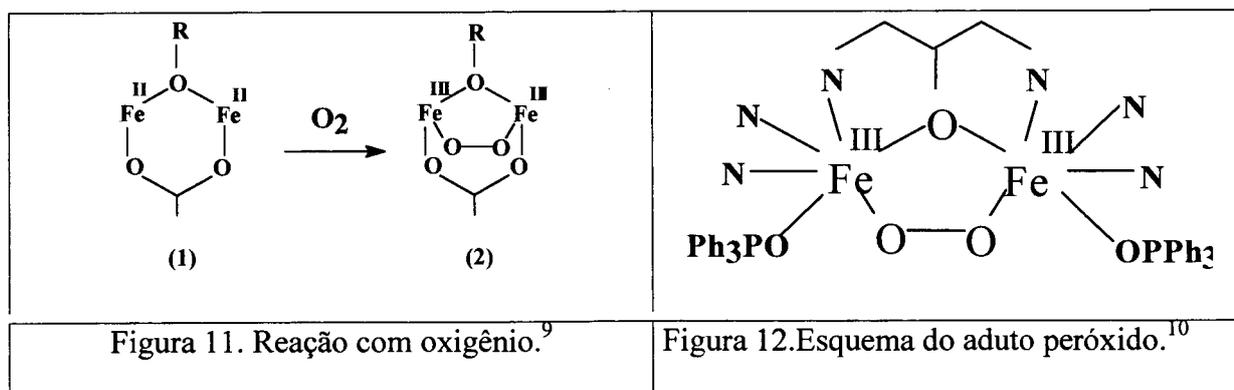
espectro Mössbauer com dois dubletos, com o mesmo valor de deslocamento isomérico para ambos: $\delta = 0,51$ mm/s, mas com diferentes desdobramentos quadrupolares : $\Delta E_Q = 0,91$ e $1,93$ mm/s. Este resultado indica que na forma oxi-Hr tem-se dois centros de ferro, spin alto, antiferromagneticamente acoplados. O espectro para a forma met-Hr-azida (Met-Hr-N₃) consiste de dois dubletos, muito similares à forma oxi-Hr: $\Delta E_Q = 1,95$ e $1,47$ mm/s e ambos com mesmo deslocamento isomérico: $\delta = 0,51$ mm/s, sugerindo centros de ferro (III), spin alto.⁴

À partir destas informações espectroscópicas, estruturais e mecânicas, os pesquisadores vem sintetizando compostos que possam vir a apresentar propriedades similares as da enzima em questão; tais compostos podem ser denominados de compostos análogos, quando a totalidade das propriedades apresentada pelo composto sintético coincide com as relatadas para a enzima em estudo, ou pode ser denominado de composto modelo quando algumas das propriedades apresentadas pelo composto sintético coincidem com as apresentadas pela enzima. Desta forma, à medida que as propriedades físico-químicas da hemeretrina foram sendo obtidas, com os estudos se iniciando na década de oitenta, muitos grupos de pesquisa têm sintetizado novos ligantes e novos complexos na tentativa de reproduzir sinteticamente compostos similares às várias formas da hemeretrina, simulando geometrias, número de coordenação e reatividade.

A seguir, são apresentados em ordem cronológica, alguns dos principais ligantes e compostos sintéticos para a hemeretrina e suas formas. Em 1990 L. Que Jr. e colaboradores publicaram a síntese do ligante simétrico HPTB: *N,N,N',N'*- tetrakis-(2-metilbenzimidazolil)-1,3-propanodiamina-2-ol (Figura 9) e do complexo dimérico $Fe^{II}Fe^{II}$, $[Fe_2^{II}(HPTB)(Obenz)](BF_4)_2$, obtido como um sólido amarelo, sensível ao oxigênio atmosférico, visto na Figura 10.⁹

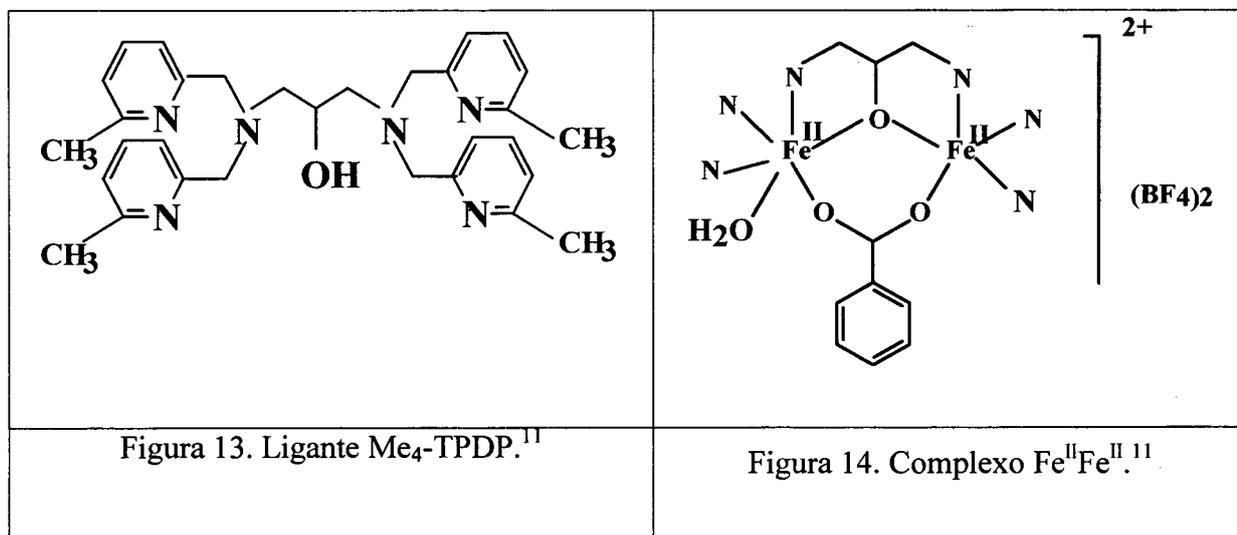


Análise de raios X para o composto dimérico representado na Figura 10 indicou centros de ferro II pentacoordenados, com geometria bipirâmide trigonal, onde o N amínico e o O da ponte benzoato estão em posições axiais. Para a enzima, os centros de ferro apresentam-se pentacoordenados na forma deoxi e hexacoordenados na forma oxi. Quando uma solução deste complexo, em diclorometano, reage com oxigênio (Figura 11), a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, é observada uma drástica mudança de coloração, resultado da transferência de carga peróxido \rightarrow Fe(III) a 588 nm, sendo que para a enzima esta banda é observada a 530 nm.¹⁰ A reação com oxigênio resulta no aduto peróxido Fe^{III}Fe^{III}, publicado seis anos mais tarde pelo mesmo grupo de pesquisadores, o qual foi obtido pela adição de grupos fosfinatos, o que possibilitou o crescimento de cristais a -40°C ¹⁰ (Figura 12).



Parâmetros Mössbauer para o aduto peróxido indicam $\delta = 0,52$ mm/s e $\Delta_{EQ} = 0,72$ mm/s, típico de ferro III, spin alto, sugerindo que o oxigênio está coordenado de forma simétrica aos centros metálicos, o que resulta em um único dubleto.

Em 1995, Y. Hayashi e colaboradores publicaram a síntese de um novo ligante simétrico $\text{Me}_4\text{-TPDP}$: *N,N,N',N'*-tetrakis{(6-metil-2-piridil)metil}-1,3-propanodiamina -2-ol (Figura 13) e de seu complexo dimérico de ferro II : $[\text{Fe}_2(\text{Me}_4\text{-TPDP})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (Figura 14).¹¹ Similarmente ao composto obtido por L. Que, Jr. e colaboradores, este complexo na forma $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ reage com oxigênio, a -35°C , resultando em uma solução azul, sendo que esta torna-se amarela após a adição de argônio, ou seja, verifica-se neste complexo a incorporação reversível de oxigênio.

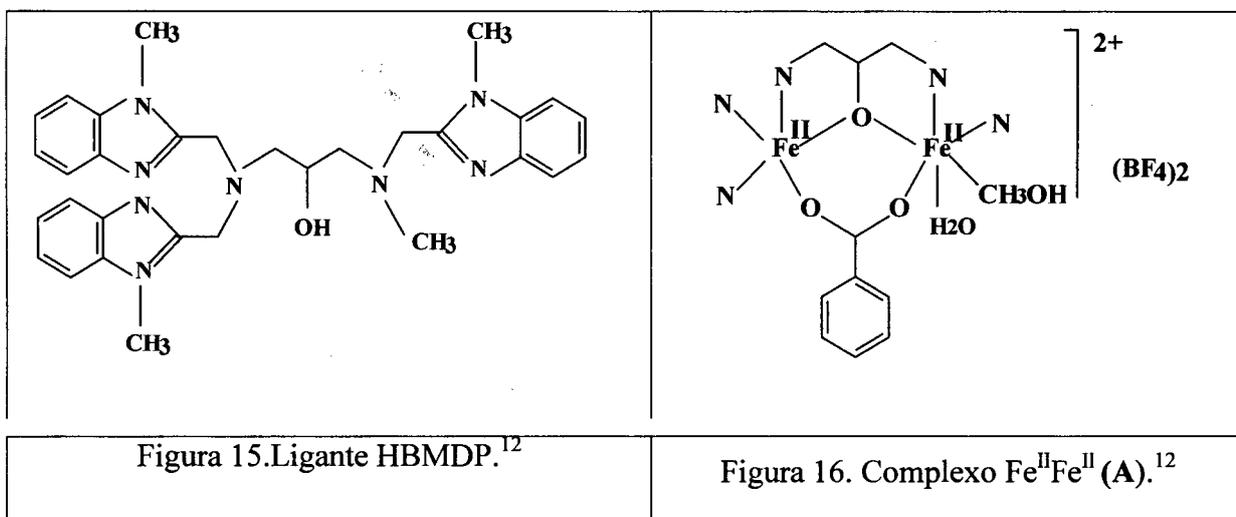


Parâmetros Mössbauer indicam para o composto $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$: $\delta = 0,92$ mm/s e $\Delta_{EQ} = 2,30$ mm/s, e $\delta = 1,08$ mm/s e $\Delta_{EQ} = 2,98$ mm/s, típicos de ferro II, spin alto, sendo que para a enzima na forma deoxi, os parâmetros são: $\delta = 1,14$ mm/s e $\Delta_{EQ} = 2,76$ mm/s.

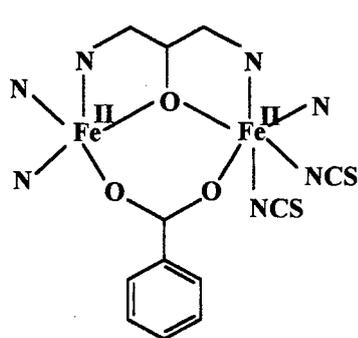
Uma nova classe de ligantes chamados não simétricos começou a ser sintetizada por grupos de pesquisa, e o interesse neste novo tipo de ligantes se baseia no fato de que muitas metaloenzimas apresentam sítios de coordenação com geometrias distintas, o que repercute

diretamente na reatividade, a qual é dificilmente reproduzível em compostos sintéticos obtidos a partir de ligantes simétricos.

Assim, um dos primeiros ligantes não-simétrico foi publicado por M. W. Droege e colaboradores, em 1996, intitulado HBMDP: *N,N,N'*-tris-(*N*-metil-2-benzimidazolil)metil-*N'*-metil-1,3-propanodiamina-2-ol (Figura 15), o qual foi utilizado inicialmente na síntese de complexos de cobre. A estrutura de raios X para o composto dimérico de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$: $[\text{Fe}_2(\text{BMDP})(\text{OBz})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ (**A**) apresenta uma característica importante e antes nunca obtida; um centro de ferro é hexacoordenado e o outro pentacoordenado, traduzindo-se a assimetria do ligante HBMDP, e a geometria encontrada na forma deoxi-Hr.¹² (Figura 16)



A reação entre um equivalente do complexo (**A**) e dois equivalentes de tiocianato de sódio (NaSCN), resulta em um complexo de coloração amarelo-laranja, intitulado (**B**), (Figura 17) sensível a oxidação ao ar, da mesma forma que o composto (**A**), sendo que a assimetria persiste no complexo (**B**), o qual apresenta um centro de ferro pentacoordenado e o outro hexacoordenado.



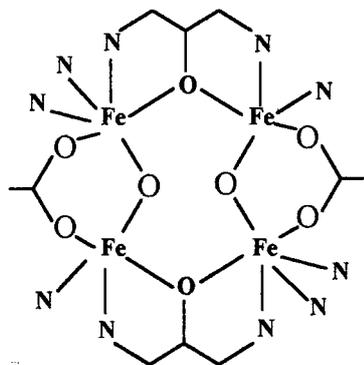
2+

(BF₄)₂

Dados magnéticos para o composto (1), ajustados pelo Hamiltoniano $H = -2JS_1S_2$, onde $S_1 = S_2 = 2$, indicam $2J = -11 \text{ cm}^{-1}$, sendo o valor encontrado para a forma deoxi-Hr de $J = -15 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 17. Complexo (2).¹²

Utilizando-se do mesmo ligante não-simétrico HBMDP, J. H. Satcher e colaboradores, publicaram em 1998, um novo complexo tetranuclear não-simétrico: $[\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-BMDP})_2(\mu\text{-OAc})_2](\text{NO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o qual, diferentemente dos compostos (1) e (2), foi obtido empregando-se ponte por acetato e não benzoato, mostrando a influencia do efeito estérico na ponte na estrutura final do complexo.¹³

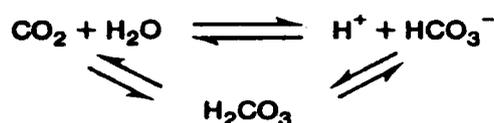


A estrutura indica que, em virtude da assimetria do ligante, dois centros de Ferro são pentacoordenados e dois centros são hexacoordenados, ou seja, traduz a geometria encontrada para a forma met-Hr. Parâmetros Mössbauer sugerem dois centros de ferro III alto-spin distintos: $\delta = 0,30 \text{ mm/s}$ e $\Delta\text{EQ} = 1,29 \text{ mm/s}$, e $\delta = 0,34 \text{ mm/s}$ e $\Delta\text{EQ} = 1,14 \text{ mm/s}$. (parâmetros para

a forma met-Hr: $\delta = 0,46$ e $\Delta\text{EQ} = 1,57 \text{ mm/s}$).⁴

ANIDRASE CARBÔNICA

A anidrase carbônica foi a primeira metaloenzima de zinco a apresentar a atividade catalítica de hidratação reversível de dióxido de carbono, a qual é essencial para a respiração.¹⁴ Esta enzima catalisa a interconversão de CO_2 a HCO_3^- , como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Hidratação do CO_2 catalisada pela metaloenzima anidrase carbônica.

Esta metaloenzima foi extraída de células do sangue de bovinos por Keilin e Mann, os quais encontraram 0,33% de zinco presente na enzima.¹⁵ Está presente em animais, plantas e em alguns microorganismos, embora certos tipos de anidrase carbônica encontradas em plantas não apresentem metal. Também é encontrada em tecidos de um grande número de mamíferos.¹⁶ Esta enzima, além de catalisar a hidratação do dióxido de carbono (de onde se origina o nome : anidrido carbônico), catalisa a hidrólise de certos ésteres e aldeídos.

As anidrases carbônicas presentes em eritrócitos de bovinos e humanos são as mais estudadas. Esta enzima ocorre em três formas : A, B e C, sendo a forma C trinta vezes mais ativa do que a B. O peso molecular é aproximadamente de 30 kDa, e apresentam um átomo de zinco por molécula. A sequência completa de aminoácidos para as formas B e C indica 260 aminoácidos e 259 aminoácidos, respectivamente, com similaridade de aproximadamente 60%. Em todas as formas cujas sequências de aminoácidos já foram elucidadas, o átomo de zinco se encontra coordenado a três histidinas.¹⁷ As estruturas cristalinas para as formas B e C foram obtidas com resolução de 2,0 Å, e ambas são apresentadas na Figura 18.

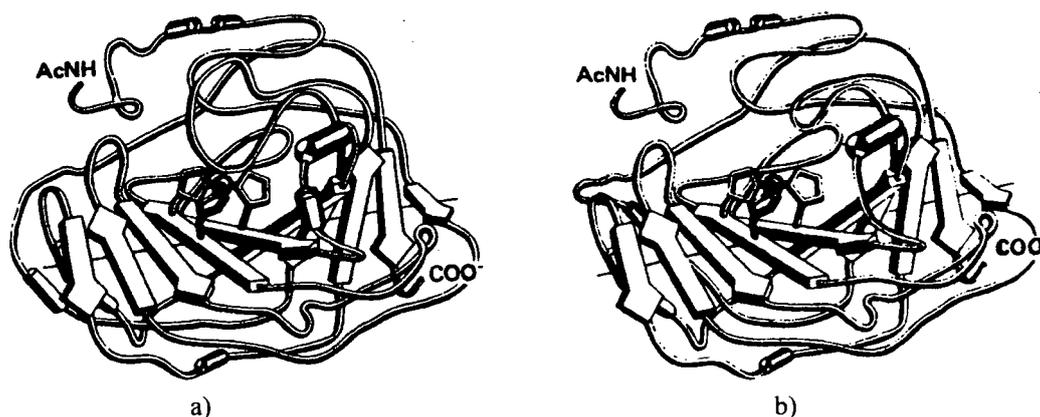


Figura 18. Representação esquemática da cadeia principal para as formas a) C e b) B. A bola negra no centro da molécula define a posição do átomo de zinco, ligado a três resíduos de histidinas.¹⁶

As dimensões da enzima são aproximadamente 40x45x55 Å. O átomo de zinco está ligado a três grupos imidazólicos de resíduos de histidinas, e ocupando a quarta posição tem-se uma molécula de água. A geometria de coordenação do zinco pode ser descrita como tetraédrica distorcida.

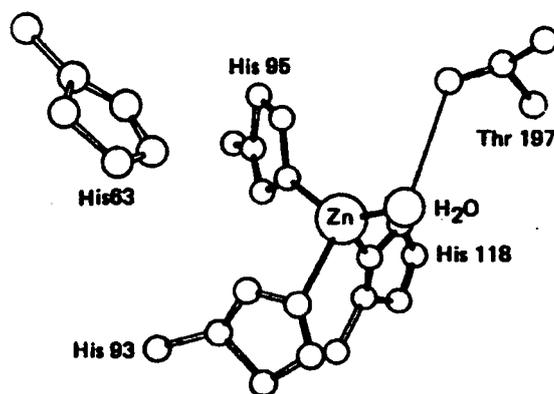


Figura 19. Representação esquemática do sítio ativo da anidrase carbônica, mostrando a geometria de coordenação do metal.¹⁷

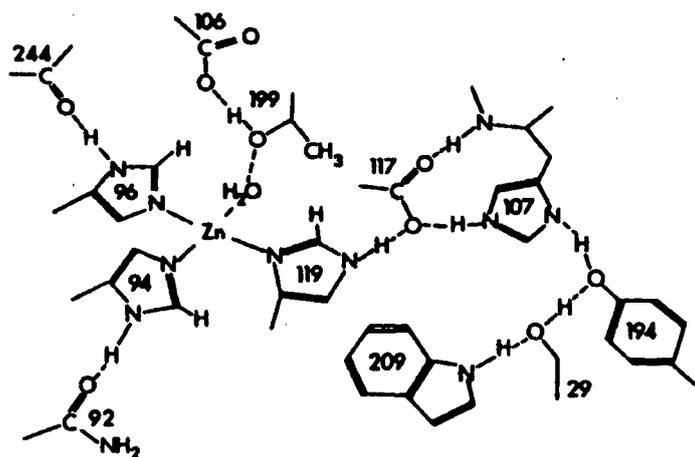


Figura 20. Parte do sítio ativo da anidrase carbônica, forma B, presente em humanos.¹⁸

Anidrases carbônicas sintéticas têm sido preparadas com diversos metais, como : Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Be(II) e com metais alcalinos terrosos. A enzima contendo cobalto é ativa, sendo sua atividade quase de 100% dependendo das condições de reação. As enzimas contendo Ni(II), Fe(II) a Mn(II) são pouco ativas. Estudos efetuados com a anidrase carbônica contendo cobalto têm contribuído para elucidar o mecanismo de ação desta classe de enzimas.

Riepe e Wang¹⁹ obtiveram o espectro de infravermelho da molécula de CO₂ ligada na cavidade do sítio ativo da anidrase carbônica bovina. O espectro foi obtido em solução aquosa contendo 33% da enzima, a pH 5,5, sob atmosfera de CO₂, medido contra uma cela de referência contendo apenas CO₂ (sem a solução da enzima). Uma banda a 2343 cm⁻¹, característica de molécula de CO₂ foi observada em solução aquosa, sendo que a mesma absorção aparece no espectro da enzima a 2341 cm⁻¹.

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho de uma solução da enzima na presença de mistura de CO₂ e N₂O mostram que ambos competem pelo sítio ativo da enzima,

sugerindo que o CO_2 não está coordenado ao zinco. Isto está de acordo com o fato de que as bandas d-d do espectro eletrônico da anidrase carbônica contendo cobalto não sofrem alterações pela ligação do CO_2 . Estudos similares de espectroscopia no infravermelho da enzima na presença de azida mostram que esta coordena-se ao zinco, e isto se reflete pela presença de uma banda em 2094 cm^{-1} , sendo que em uma solução de proteína inerte, a banda é observada a 2046 cm^{-1} . Assim, as bandas em 2094 e a 2046 cm^{-1} sugerem a presença de azida coordenada e livre, respectivamente.

Estudos da dependência da atividade catalítica com o pH têm contribuído para a compreensão da atividade desta metaloenzima, empregando-se a cobalto (II). Seu espectro eletrônico (bandas d-d) apresenta dependência com o pH, sugerindo que há duas formas para a enzima, relacionadas com o equilíbrio de protonação. Assim, atribui-se que o grupo envolvido apresente pK_a de 7,01. Na Figura 21 tem-se a variação do espectro eletrônico em função do pH.

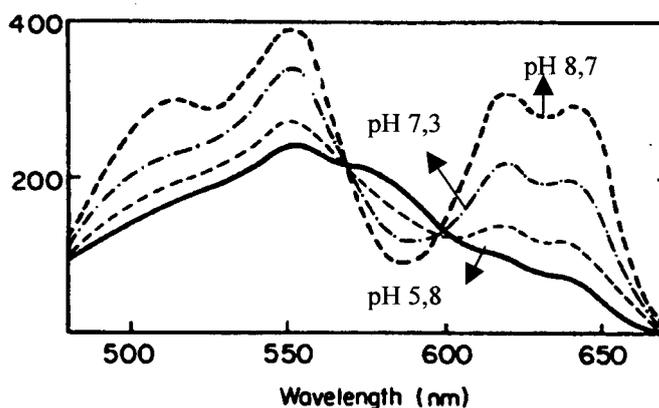


Figura 21. O efeito do pH no espectro eletrônico da anidrase carbônica de cobalto (ACCo).¹⁴

Este equilíbrio entre a forma protonada e não-protonada está associado à atividade catalítica da enzima, e parece que a forma não protonada está envolvida no processo de

hidratação do CO_2 . Kernohan demonstrou que o pK_a deste grupo é 7,1, em boa concordância com o valor determinado espectrofotometricamente.¹⁴

A anidrase carbônica é inibida por muitas classes de compostos, como sulfonamidas, azida, cianeto, iodeto. Imidazol é o único composto conhecido que atua como inibidor competitivo, na hidratação do CO_2 . O espectro eletrônico da ACCo é afetado pela adição de inibidores, sugerindo que estes ligam-se ao centro metálico. De fato, deslocamento na posição da banda com a mudança de inibidor foi observado, e está de acordo com a posição do ligante na série espectroquímica. Os espectros eletrônicos na faixa do visível, para a ACCo , com a adição de inibidores como cianeto, cianato, acetazolamida e hidrosulfeto mostram que estes complexos tem estrutura essencialmente tetraédrica, e são vistos na Figura 22. Isto sugere que o inibidor desloca a molécula de água ligada ao átomo de zinco. Para o inibidor imidazol, um complexo pentacoordenado é proposto, sendo que neste caso a molécula de água não é deslocada, já que o imidazol atua como um inibidor competitivo na reação de hidratação do CO_2 pois sugere-se que a molécula de imidazol liga-se fracamente a esta quinta posição de coordenação do centro metálico.¹⁴

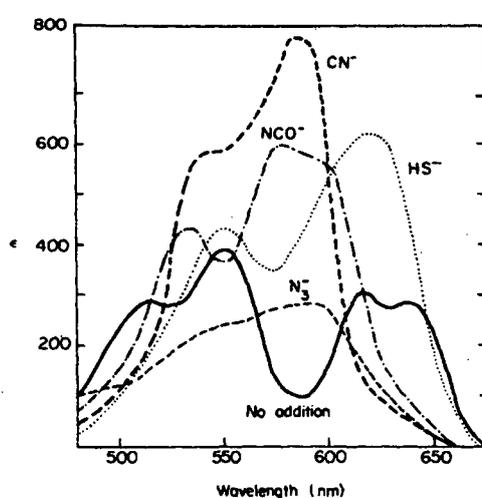
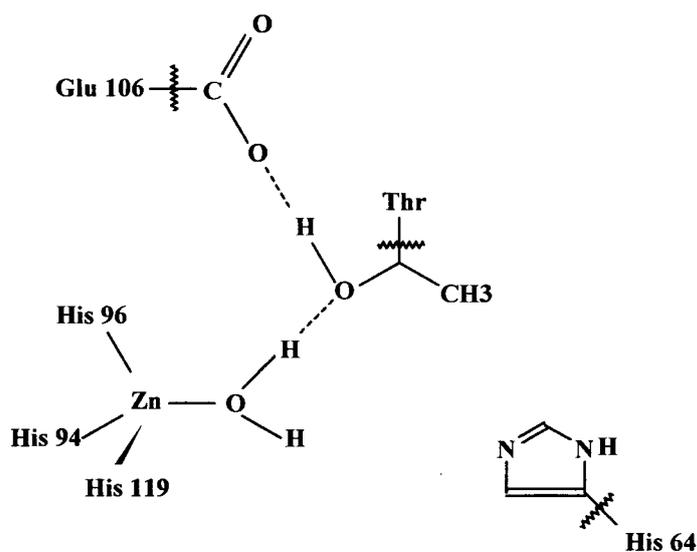


Figura 22. Bandas d-d da ACCo , com a adição de inibidores.¹⁴

Com relação ao mecanismo de ação desta metaloenzima, a questão essencial é a identidade do grupo que apresenta pKa próximo a 7, o qual está envolvido na catálise. Duas possibilidades tem sido sugeridas para este grupo: ou ocorre a desprotonação da molécula de água ligada ao zinco ou a ionização de algum grupo da cadeia proteica. Há algumas evidências do envolvimento de um grupo imidazol na atividade da enzima, podendo este ser um grupo pertencente a cadeia proteica. Como o grupo imidazol está situado na entrada do sítio ativo, pode ocorrer a coordenação ao átomo de zinco após sua desprotonação, aumentando o número de coordenação do zinco para cinco.

Um mecanismo foi proposto por Zheng e Merz, em 1992. Este ilustra o estado intermediário e inclui um resíduo de histidina o qual liga-se ao átomo de zinco via molécula de água, comprovando a dependência da catálise de hidratação do CO_2 com o pH.²⁰ (Figura 23)

a) Estado inicial:



b) Mecanismo de reação hipotético:

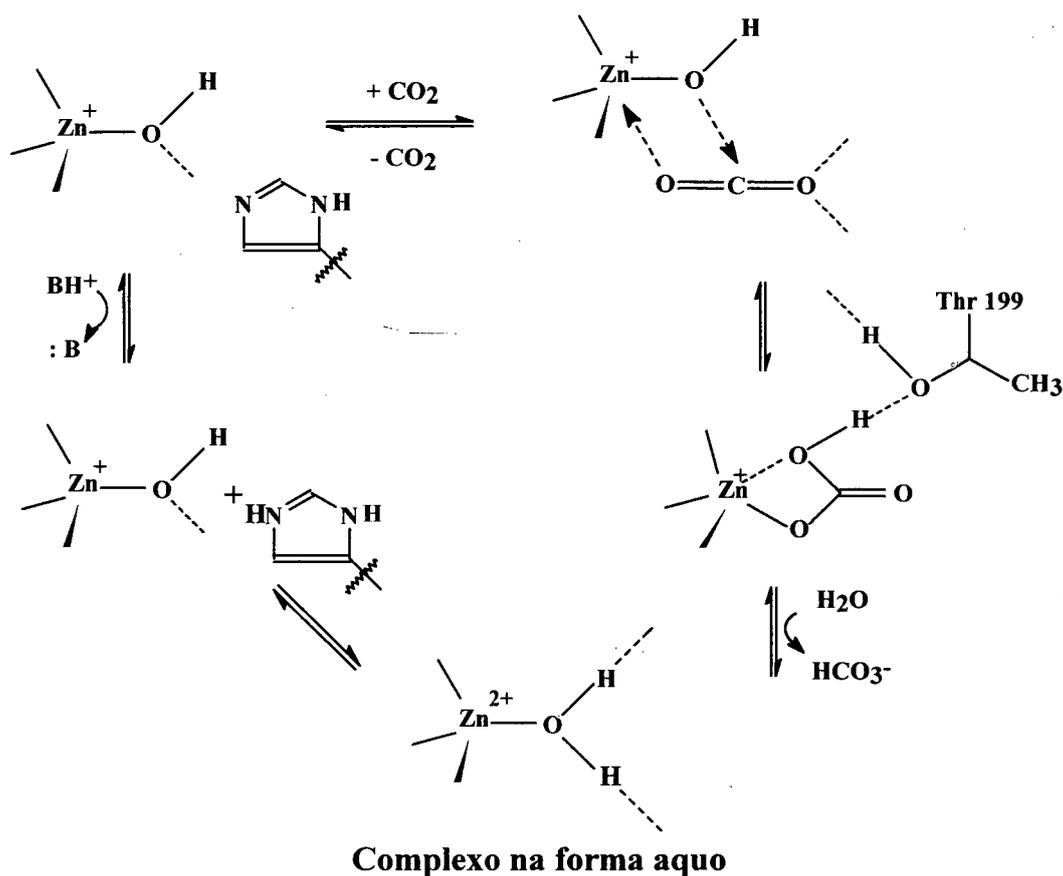
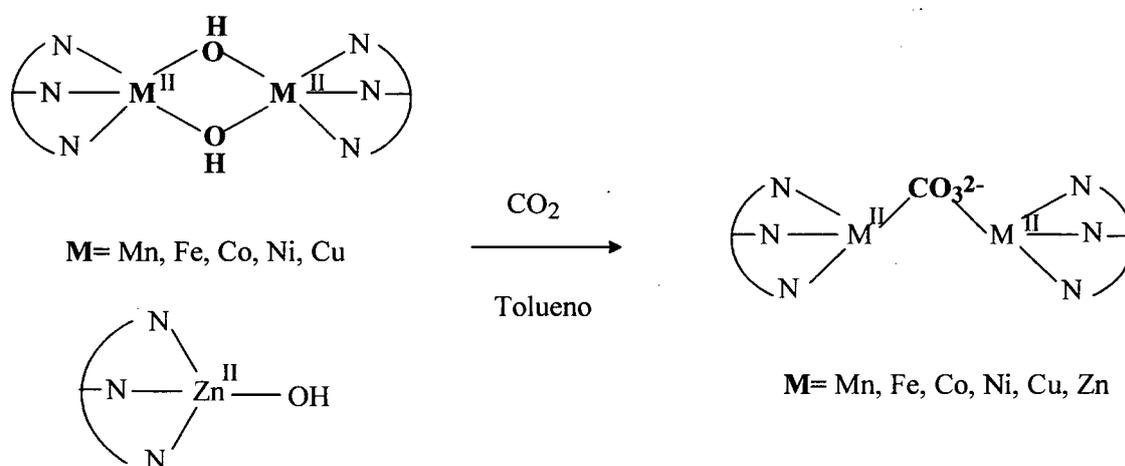


Figura 23. Possível mecanismo para a hidratação do CO_2 , efetuada pela metaloenzima anidrase carbônica.²⁰

A fixação do CO_2 atmosférico por compostos sintéticos é de especial interesse do ponto de vista da proteção ambiental, como meio de se eliminar o CO_2 presente no ar. Como mostrado a seguir, verifica-se que certos compostos metálicos com ligantes do tipo hidróxido²¹ e peróxido²² são capazes de incorporar CO_2 , resultando em compostos com carbonato ligado. A inserção do CO_2 é inicializada por um ataque nucleofílico do ligante coordenado à molécula de CO_2 . Este tipo de reação é conhecida para complexos contendo Co, Ni, Cu e Zn.²³

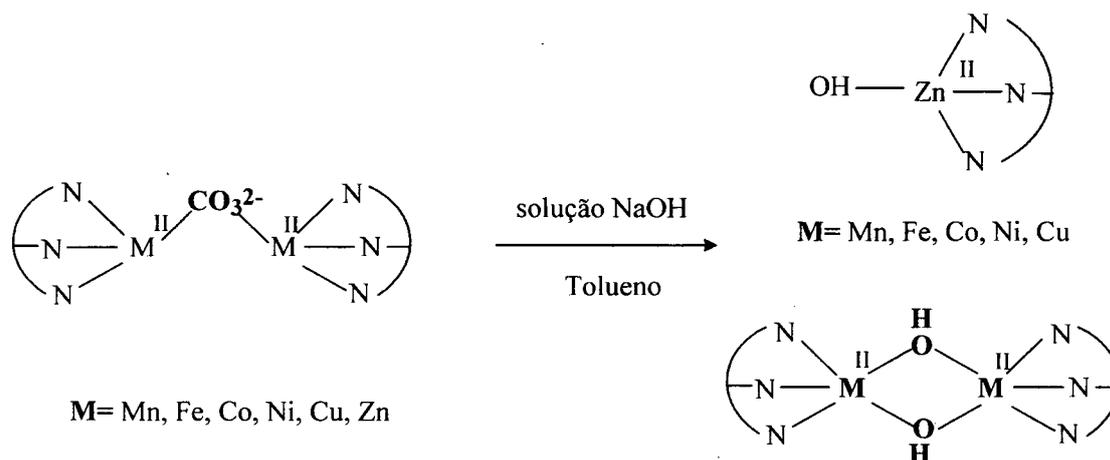
Na maioria dos casos, a fixação do CO_2 por tais compostos foi acidental. Somente com a elucidação das estruturas de raios X dos mesmos pode-se comprovar a sua capacidade de incorporar CO_2 do ar atmosférico.

Em 1993, N. Kitajima e colaboradores publicaram a síntese de compostos binucleares e de um mononuclear com o ligante $\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3$: hidrottris(3,5-diisopropil-1-pirazol)-borato.²⁴ Eles observaram que soluções destes compostos em tolueno, e na presença de CO_2 , apresentavam a habilidade de incorporá-lo, resultando nos respectivos compostos com ponte carbonato, vistos no Esquema 2:



Esquema 2. Reações entre complexos de Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn com CO_2 , relatados por N. Kitajima e colaboradores.²⁴

Quando os complexos contendo carbonato foram tratados com solução aquosa de NaOH 1N, por 2 horas, em tolueno, sob argônio, todos os compostos foram convertidos em complexos com ponte hidroxio, conforme Esquema 3:



Esquema 3. Reações entre complexos de Mn, Fe, Co, Ni e Cu contendo carbonato e NaOH, relatados por N. Kitajima e colaboradores.²⁴

Sugere-se a conversão da ponte carbonato por ponte hidroxio, com base no acompanhamento espectral, sendo que o espectro final, para compostos com Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn é idêntico ao obtido do composto sintetizado com ponte hidroxio. A completa conversão ocorre após sete horas de reação.

CATECOL OXIDASE

Apresentam-se a seguir características de centros de Cobre em proteínas: ¹⁶

Tipo 1: Centros “azuis” de cobre.

Função: Transferência eletrônica reversível : $\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$.

Estrutura: Fortemente distorcida.

Absorção : 600 nm ($2000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), $\text{TCLM S}^- (\text{Cys}^-) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$

RPE/ ENDOR: interação entre $^- \text{S-CH}_2^-$ e o elétron do Cu^{II} .

Tipo 2: Normal, não-azuis.

Função: Ativação de O_2 a partir de Cu^{I} , em cooperação com coenzimas orgânicas.

Estrutura: Essencialmente plana (Efeito Jahn-Teller para Cu^{II})

Absorção: Fracas, típicas de Cu^{II} (d-d), com $\epsilon < 1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tipo 3: Dímeros de Cobre (II).

Função: Armazenagem de O_2 , no estado $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$.

Estrutura: Dímero de Cobre ponteados, distância Cu-Cu de 360 pm.

Absorção: Após incorporação de O_2 , intensas absorções entre 350 e 600 nm, $\epsilon = 20000$ e $10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{TCLM O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$).

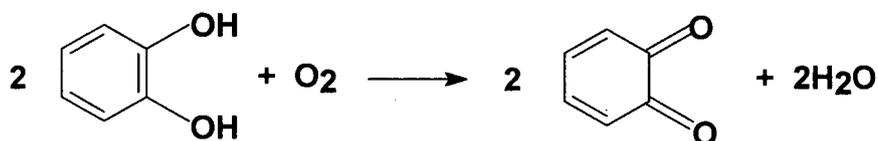
RPE: Inativo, centros de cobre antiferromagneticamente acoplados.

Exemplos: Hemocianina, tirosinase, catecol oxidase

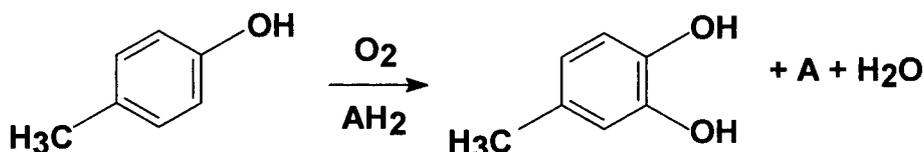
Amplamente difundida em plantas, bactérias, insetos e em diversos tecidos de vertebrados, a tirosinase atua como **catecolase** (oxidação do catecol à quinona) ou como **creolase** (hidroxilação de fenóis para catecóis). É uma enzima amplamente distribuída na

natureza, estando principalmente envolvida na biossíntese de melanina e outros compostos polifenólicos. ^{25,26} A classificação da tirosinase como uma monooxigenase foi estabelecida por Mason e colaboradores em 1955, utilizando ¹⁸O₂. ²⁷

CATECOLASE:



CREOLASE:



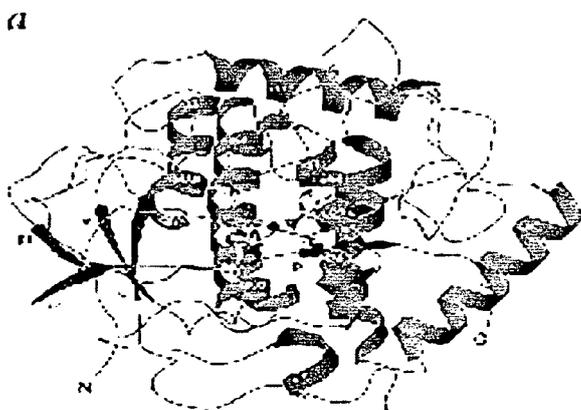
A oxidação de substratos orgânicos com oxigênio molecular sob condições brandas é de grande importância do ponto de vista industrial e ambiental. Embora a reação de substratos orgânicos com o oxigênio seja termodinamicamente favorecida, esta não é favorecida do ponto de vista cinético, devido ao estado triplete do oxigênio. Nos sistemas biológicos esta questão é resolvida pelo emprego de metais como ferro e cobre os quais atuam com alta eficiência nas reações de oxidação.

A catecol oxidase é uma enzima do tipo 3, a qual contém um centro binuclear de cobre. Exemplos representativos de enzimas de cobre do tipo 3 são a hemocianina, um transportador de oxigênio em gastrópodos, cefalópodos e artrópodos (caracóis, polvos, lagostas), moluscos e tirosinase. A catecol oxidase pertence, como a tirosinase, à classe das polifenol oxidases, as quais oxidam compostos fenólicos na presença de oxigênio à quinonas. É também conhecida como *o*-difenoil oxidase. Não apresenta atividade de hidroxilase, mas catalisa a transferência de dois elétrons durante a reação de oxidação de uma grande variedade

de compostos *o*-difenólicos às correspondentes *o*-quinonas, na presença de oxigênio molecular. A polimerização resultante da *o*-quinona origina compostos polifenólicos de cor marrom, ou catecol melaninas, um processo que ocorre em plantas, utilizado como defesa contra patogenicidades e insetos. Enquanto a tirosinase catalisa a hidroxilação de tirosina para dopa (**atividade de creolase**) e a oxidação de dopa a dopaquinona (**atividade de catecolase**), com transferência de elétrons para o oxigênio, a catecol oxidase catalisa exclusivamente a oxidação de catecóis a quinonas sem ação sobre a tirosina.²⁸ Esta reação é de grande importância para diagnósticos médicos, na determinação de hormônios como adrenalina, noradrenalina e dopa.²⁹ Reações secundárias (formação da melanina) ocorrem após a oxidação do substrato na presença de polifenóis oxidases, o que pode ser observado pelo escurecimento de frutas.

Investigações desta enzima foram feitas, a partir de catecol oxidases extraídas de diferentes fontes, empregando diferentes procedimentos de isolamento e investigação.³⁰ Os centros de cobre não apresentaram sinal no espectro de RPE, e foi proposto que o par Cu(II)-Cu(II) está acoplado antiferromagneticamente. A proteína extraída da *Ipomoea batatas* exibe uma banda de absorção intensa a 343 nm e uma de fraca intensidade em 580 nm, correspondentes a um complexo do tipo peroxo, presente na hemocianina e tirosinase. Ambas foram atribuídas a um processo de transferência de carga peroxo \rightarrow Cu(II), com estiramento O-O a 749 cm^{-1} , indicando uma coordenação do tipo $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ em ponte para o grupo peroxo.³¹ Investigações por XAS para as formas met da catecol oxidase extraídas da *Lycopus europateus* e *Ipomoea batatas* revelam que o sítio ativo consiste de dois centros de cobre (II), coordenados a quatro ligantes N/ O.³² Resultados de EXAFS indicam um ou dois resíduos de histidinas.³³ A distância metal-metal de $2,9\text{Å}$ associada ao resultado de RPE indica uma ponte do tipo μ -hidroxo entre os centros de cobre (II) para a forma met. Para a hemocianina,

cuja estrutura de raios X foi elucidada, o sítio ativo é formado por dois centros de cobre, os quais apresentam-se como íons cuprosos na forma deoxi; a estes liga-se reversivelmente o oxigênio, resultando na forma oxi da enzima, com um ligante do tipo peroxo ponte entre os íons cúpricos.³⁴ Recentemente, Kablunde e Eicken publicaram a estrutura cristalina da catecol oxidase extraída da batata doce.³⁵ O sítio catalítico está localizado no centro de quatro hélices e ambos os centros metálicos estão coordenados a três ligantes histidinas. O resíduo de Histidina 109 está adicionalmente ligado a um resíduo de cisteína (Cys) 92, através de uma ligação não usual do tipo tioéter. A forma oxidada consiste de dois centros de Cu(II) com geometria pirâmide trigonal, sendo cada cobre coordenado por três átomos de nitrogênio de resíduos de histidinas e um grupo hidróxido fazendo ponte entre os dois centros metálicos. A distância Cu...Cu foi determinada como sendo 2,9 Å. Após a redução, a separação metal – metal na enzima aumenta significativamente para 4,4 Å, sem mudanças conformacionais significantes nos grupos ligantes além da perda da ponte hidróxido. O centro denominado CuA contém agora uma molécula de água coordenada e assume uma geometria de pirâmide trigonal distorcida, enquanto o centro denominado CuB assume uma geometria quadrática plana com um sítio de coordenação livre.



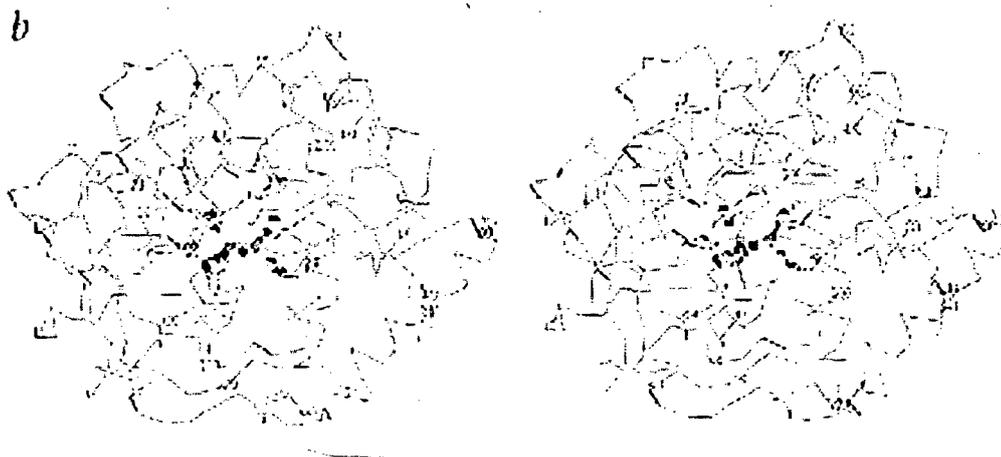


Figura 24. Estruturas para a Catecol Oxidase, onde em b) é ilustrado o sítio ativo Cu(II)-OH-Cu(II) o qual está representado em cores: carbono= cinza, nitrogênio= azul, enxofre= amarelo.³⁵

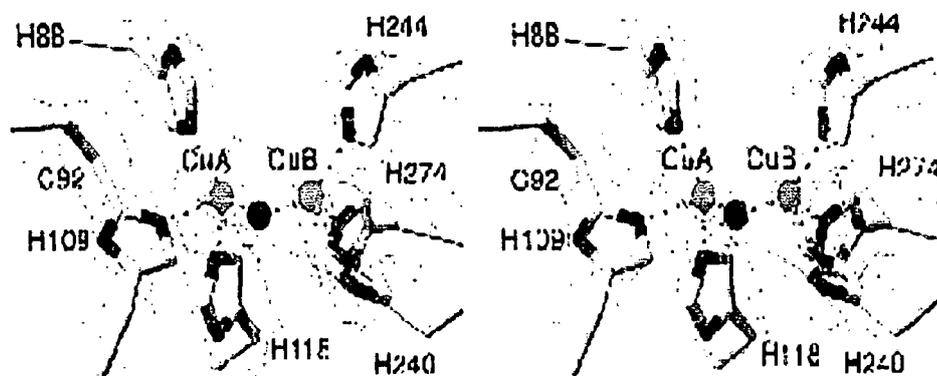


Figura 25. Estrutura cristalina do sítio ativo da forma oxidada da catecol oxidase.³⁵

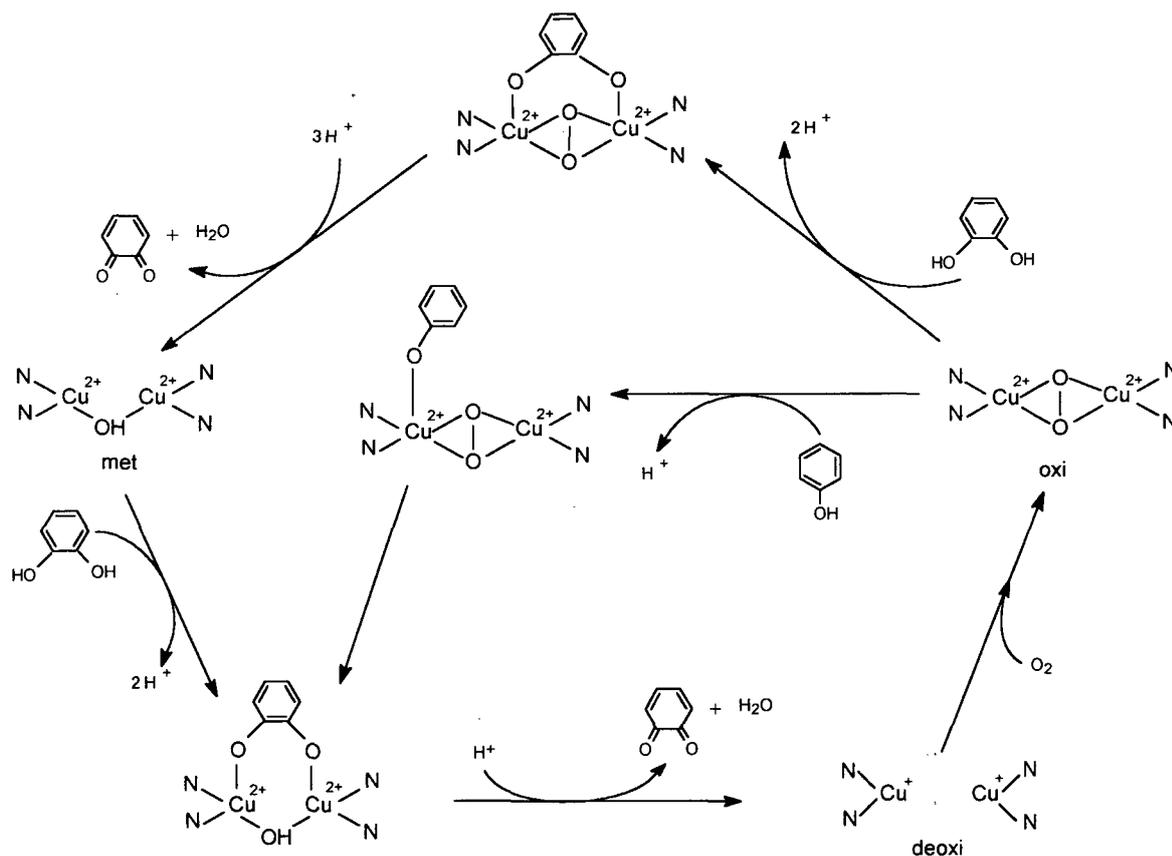


Figura 26. Mecanismo proposto para a monooxigenação de fenóis e oxidação de catecóis catalisadas pela tirosinase. Os ligantes axiais dos átomos de cobre não foram incluídos para tornar o desenho mais claro.³⁵

O mecanismo proposto para a ação da catecol oxidase (Figura 27) é a simultânea ligação do substrato catecol (monodentado) e de oxigênio (íon peróxido na forma $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$) à enzima na forma reduzida. Neste modelo, o centro de cobre que recebe o substrato torna-se hexacoordenado assumindo uma geometria octaédrica distorcida, com o substrato ligado em posição axial. No complexo ternário catecol oxidase/O₂²⁻/substrato dois elétrons podem ser transferidos do substrato para o peróxido seguido pela protonação do grupo peróxido e quebra da ligação O-O, acompanhada pela oxidação do catecol (formação da o-quinona) e perda de

água. A protonação do grupo ponte pelo solvente leva o sítio ativo à forma Cu(II)-OH-Cu(II) , a qual pode reagir com outra molécula de substrato reduzindo novamente a enzima ao estado Cu(I)-Cu(I) e repetindo o ciclo catalítico.

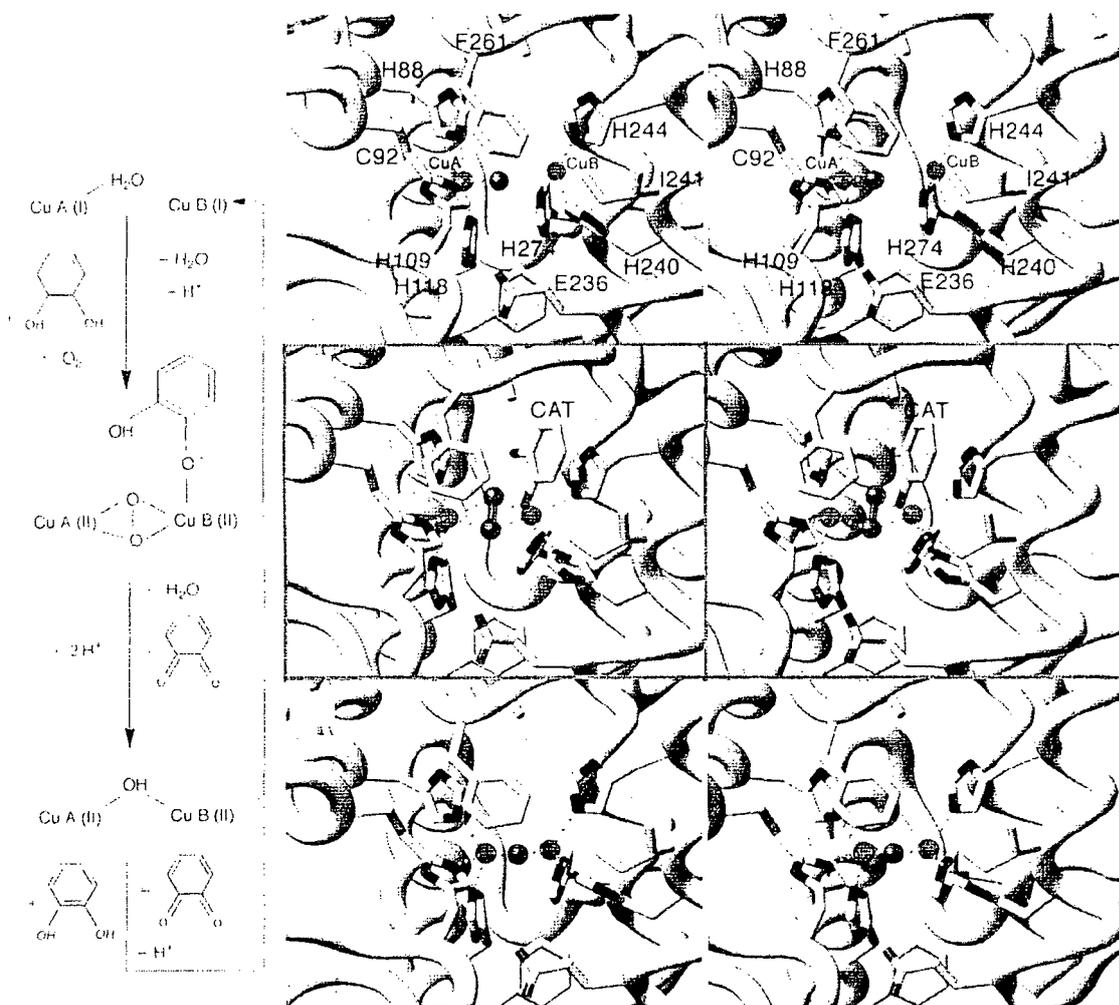


Figura 27. Mecanismo proposto para a oxidação catalisada pela catecol oxidase.³⁵

Notáveis avanços na compreensão das propriedades estruturais e químicas da catecol oxidase têm sido obtidos através do estudo de análogos sintéticos para esta metaloenzima.³⁶

O interesse está na investigação da atividade de catecolase em compostos de coordenação de

cobre correlacionando esta propriedade catalítica com parâmetros estruturais e eletrônicos. Nestes estudos, compostos mono ou polinucleares de cobre têm sido empregados e as propriedades dos ligantes quelantes têm sido variadas com relação à arquitetura do ligante, bem como número e a natureza dos átomos doadores. Nishida e colaboradores observaram que compostos mononucleares de cobre(II) quadráticos planos exibem pequena atividade catalítica, enquanto compostos mononucleares de cobre (II) não planos exibem alta atividade catalítica.³⁷ Compostos binucleares de cobre (II) são capazes de oxidar substratos orgânicos desde que a distância Cu...Cu seja menor que 5Å. A questão estérica é o fator determinante na oxidação do substrato orgânico; dois centros metálicos devem estar próximos para facilitar a ligação de dois átomos de oxigênio das hidroxilas do catecol, o que deve anteceder a transferência de elétrons.³⁸ Isto é apoiado pelo fato que compostos binucleares geralmente são mais ativos do que compostos mononucleares.³⁹ Até o momento, é reduzido o número de estruturas cristalinas de compostos binucleares de cobre(II) coordenados a ligantes catecolados. Dois compostos mononucleares de cobre (II) com geometrias quadráticas planas, sintetizados por Malachowski e colaboradores,³⁹ apresentaram atividade catalítica, evidenciando que o efeito geométrico é apenas uma das questões associadas à atividade catalítica. Outros parâmetros que devem ser considerados são; potencial redox, propriedades espectroscópicas e estruturais.⁴⁰

Em 1995, J. H. Satcher e colaboradores publicaram a estrutura, propriedades espectroscópicas e magnéticas de um dos primeiros complexos não simétricos de cobre: $[\text{Cu}_2(\text{BMDP})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁴¹ A estrutura de raios X indica um centro de cobre com geometria intermediária entre bipirâmide trigonal distorcida e pirâmide de base quadrada, e o outro centro de cobre apresenta-se tetracoordenado, com geometria quadrática plana.

B. Krebs e colaboradores publicaram em 1996, a síntese de um composto binuclear de cobre II : $[\text{Cu}_2(\text{bbpen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ com o ligante Hbbpen: 1,5-bis(2-benzimidazolil)-3-pentanol.⁴²

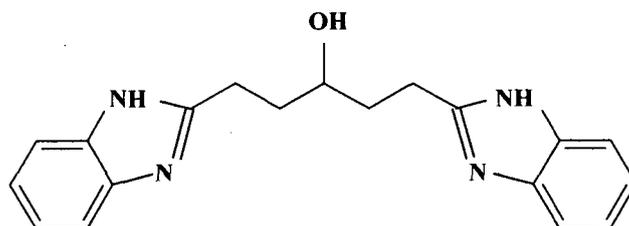
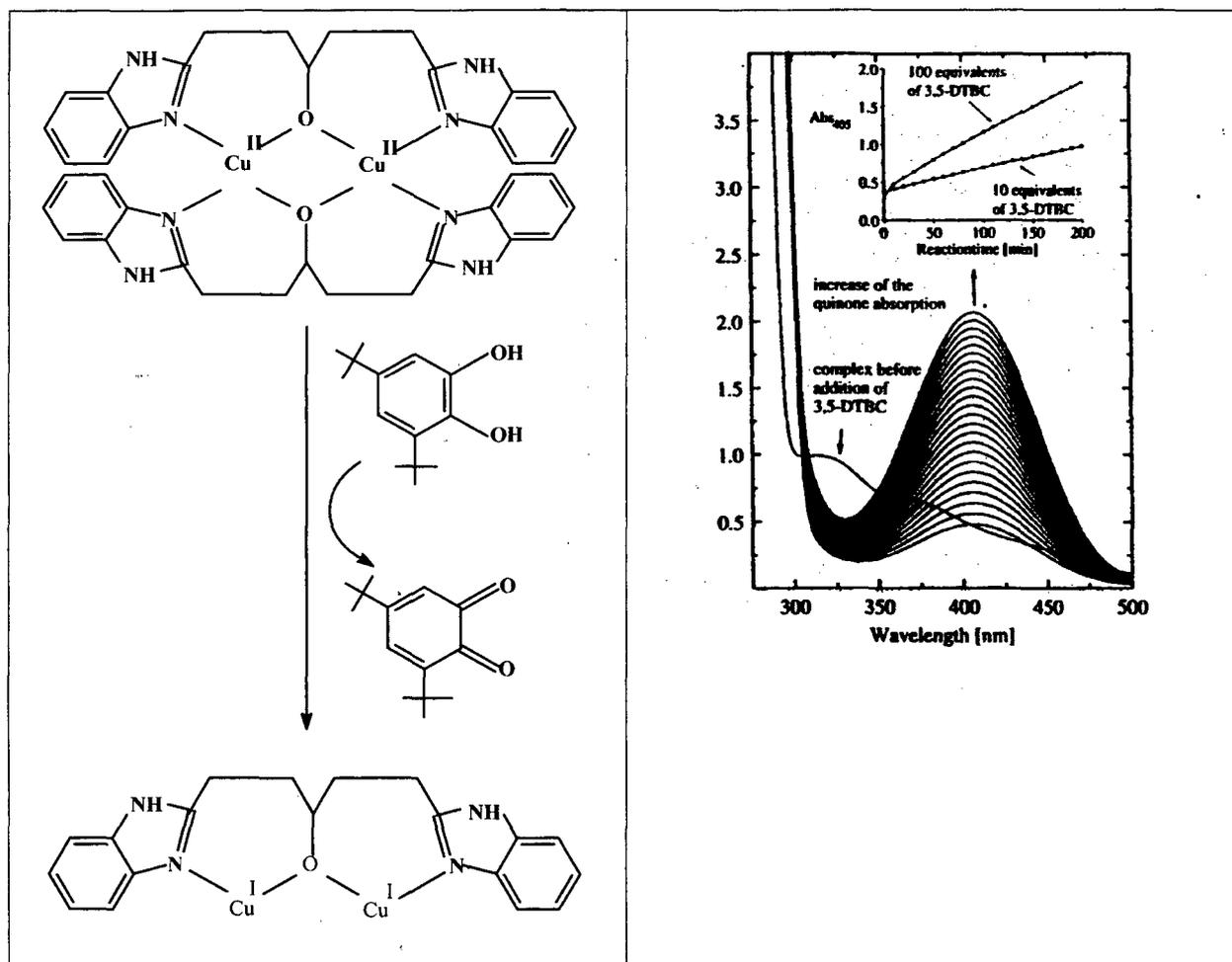


Figura 28. Ligante Hbbpen.⁴²

Dados de raios X para este composto binuclear indicam distância Cu...Cu de 3 Å, sendo que a distância Cu...Cu para a forma met ou oxidada da enzima é 2,9 Å . Ambos os centros metálicos estão coordenados a dois nitrogênios benzimidazólicos e dois oxigênios. Na presença de substrato 3,5-di-terc-butilcatecol, observou-se aparecimento da banda a 400 nm, atribuída a 3,5-di-terc-butilquinona ($\epsilon = 19000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), concluindo-se que este composto exibe ação de catecolase, podendo ser considerado um modelo para a catecol oxidase.



A

B

Figura 29. A) Oxidação do 3,5-di-terc-butilcatecol e concomitante redução do complexo de cobre II a cobre I; B) Aumento da banda da quinona, após a adição de 3,5-di-terc-butilcatecol (100 equivalentes) a uma solução do complexo $[Cu_2(bbpen)_2](ClO_4)_2 \cdot 3CH_3OH$ ($4 \cdot 10^{-4}$ mol. dm^{-3}), em metanol. Os espectros foram obtidos a cada 10 minutos.⁴²

OBJETIVOS

Geral : Síntese de um novo ligante binucleante e de seus respectivos complexos com ferro e cobre de relevância como modelos para hemeretrina, anidrase carbônica e catecol oxidase.

Específicos : Caracterização do ligante sintetizado por espectroscopias de ^1H RMN, de infravermelho e eletrônica. Estudo das propriedades físico-químicas dos complexos sintetizados por espectroscopia de infravermelho, eletrônica, RPE, Mössbauer, medida magnética, cristalografia de raios X e técnicas eletroquímicas.

Com base nos dados espectroscópicos e estruturais das metaloenzimas relatados na introdução desta tese, buscam-se obter compostos similares a partir de ligantes não simétricos, como o **HTPPNOL** (*N,N,N'*-tris-(2-piridilmetil)-2-ol-1,3-propanodiamina), já que a utilização de ligantes hexadentados binucleantes não simétricos é uma estratégia promissora para mimetizar tão bem quanto possível o sítio ativo e a consequente reatividade de metaloenzimas, tais como hemeretrina, anidrase carbônica e catecol oxidase.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS

3.1.1 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.

3.1.2 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 , $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$).

3.1.3 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 líquidas em filme.

3.1.4 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.

3.1.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN¹H foram efetuados em um espectrofotômetro Bruker-FT-200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.1.6 Difração de Raios x

A análise cristalográfica dos compostos, os quais originaram 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, à temperatura ambiente.

Para a coleta, resolução e refinamento das estruturas cristalinas foram utilizados os programas CAD-4 Express,⁴³ SHELXS97,⁴⁴ SHELXL97,⁴⁵ Platon,⁴⁶ Helena⁴⁷ e Zortep.⁴⁸ O composto tetranuclear de ferro teve seus dados coletados pelo Prof. Dr. Thomas Weyhermüller, do Max-Planck Institute, Alemanha, em um difratômetro Siemens SMART CCD- Detector, radiação Mo K α , a 115 K.

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.⁴⁹

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.

$$f_c = I_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_0^{-1} \quad (1)$$

onde: I_p = corrente máxima de pico (A)

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

C_0 = 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/eletrólito 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/eletrólito, 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 à eletrólise do composto, até obtenção de corrente constante (i_f).

A carga aplicada (Q_a) (equação 2) para que o processo redox fosse realizado, foi calculada descontando-se a carga total (Q_t) obtida na eletrólise da espécie investigada da carga residual (Q_r), obtida da eletrólise do sistema solvente/eletrólito. 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 .

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

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

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

onde n = número de elétrons transferidos

Q_a = Carga aplicada na eletrólise

PM = peso molecular da espécie eletrolisada (g/mol)

F = constante de Faraday = 96.487 C/mol

m = massa da substância eletrolisada

3.1.9 Espectroeletróquímica

Nesta técnica foi utilizada uma célula para espectroeletróquímica desenvolvida por Ceccato,⁵⁰ 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).⁵¹

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

onde: E_{aplic} = potencial aplicado

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

n = número de elétrons transferidos

A_i = absorvância dos equilíbrios intermediários

A_{red} = absorbância da solução totalmente reduzida

A_{oxi} = absorbância 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 obedeçam à 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 coeficiente angular.

3.1.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE em banda X foram obtidos a partir de soluções congeladas, em acetonitrila de grau espectroscópico, à temperatura de nitrogênio líquido (77K).

Os espectros foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná pelo Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, em um espectrofotômetro Bruker ESP 300 E.

3.1.11 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.⁵²

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

3.1.12 Medidas Magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética, para os compostos em estudo, foram realizadas na faixa de 4 a 296,2 K, no Max-Planck Institute, Alemanha, pela Prof. Dr. Eva Rentschler, utilizando-se magnômetro Quantum Design MPMS SQUID, empregando-se amostras cristalinas. Para o composto tetranuclear de ferro, a correção diamagnética de -566×10^{-6} cgsu foi calculada a partir das constantes de Pascal.⁶⁰ Para tal complexo foi utilizado o Hamiltoniano $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - 2J'(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4)$, com $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 5/2$. Para os complexos de cobre foi utilizado o Hamiltoniano $H = -2J(S_1 \cdot S_2)$, com $S_1 = S_2 = 1/2$.

Para o complexo mononuclear de cobre (7) a determinação do momento magnético efetivo foi feita de amostra no estado sólido, devidamente compactada em tubo de vidro Pyrex, em uma balança de torção Jonhson Mathey, utilizando-se $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ como padrão interno, à temperatura ambiente, no laboratório de Efeito Mössbauer, pelo professor Dr. Valderes Drago.

3.1.13 Titulação Potenciométrica

Experimentos de titulação potenciométrica foram realizados no laboratório de Equilíbrio Químico pelo Dr. Erineu Schwingel e pelo Prof. Dr. Bruno Spoganicz.

Os estudos potenciométricos foram realizados em solução aquosa. Foi utilizado água bidestilada na presença de KMnO_4 para a preparação das soluções. Foi empregado um peagâmetro da Corning modelo 350 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 a sua força iônica ajustada pela adição de KCl 0,100 M. As medidas de equilíbrio foram feitas com soluções contendo 0,05 mmol de complexo em um volume total de 50 cm³, em uma cela termostatizada e purgada com argônio. A titulação foi feita empregando-se uma bureta Schott Gerade, modelo T80/20, pela adição de 0,02 ml de KOH livre de CO₂ até pH constante, com repetidas adições de base até que novo valor constante de pH fosse atingido. 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.⁵³

3.1.14. Medidas Cinéticas

Experimentos cinéticos foram realizados em um espectrofotômetro Diode Array modelo 8452 A pelo acompanhamento da banda da quinona em 400 nm, a pH 8,0 e a 25°C. A auto-oxidação do substrato 3,5-ditercbutilcatecol foi determinada e subtraída da oxidação total, com o objetivo de se acompanhar a reação catalisada apenas pelo complexo de cobre (II).

Testes para verificar a inserção de CO₂ foram realizados com os compostos mononuclear [Cu(HTPPNOL)](ClO₄)₂ (gerado *in situ*) e com o binuclear de cobre [Cu₂(TPPNOL)(OAc)](ClO₄)₂.

Testes com o complexo monuclear de cobre [Cu(HTPPNOL)](ClO₄)₂ : Inicialmente, preparou-se as seguintes soluções: do ligante HTPPNOL (em metanol), de [Cu(H₂O)₆](ClO₄)₂ (em água), numa relação de 1:1. A seguir, adicionou-se a solução de metal sobre a do ligante, resultando em solução azul escura. Retirou-se uma alíquota desta solução chamada estoque, e determinou-se seu espectro eletrônico. A seguir, pequenos volumes de solução de NaOH 0,1N foram adicionados à solução estoque, uma quantidade de solução foi colocada em uma cubeta e foi obtido seu espectro eletrônico. A seguir, foram feitas novas adições de NaOH até pH

entre 8,0-8,5, sendo obtidos espectros eletrônicos após cada adição de base. A seguir, CO₂ foi borbulhado à solução estoque, e uma pequena quantidade de amostra foi colocada em um acubeta e obtido seu espectro eletrônico (o CO₂ foi gerado pela adição de água a gelo-seco, em um kitassato de 250 mL, o qual foi fechado por uma rolha de boracha, e um capilar foi adaptado a sua saída lateral, de modo que o gás gerado pudesse ser canalizado pelo capilar e borbulhado diretamente dentro da solução estoque). Assim, sucessivas adições de CO₂ e a acompanhamento espectral foram feitos até que não se observou nenhuma variação espectral com adição de mais CO₂.

Testes com o complexo binuclear [Cu₂(TPPNOL)(OAc)]ClO₄)₂: Preparou-se uma solução aquosa de concentração conhecida do complexo binuclear (1.10⁻⁴ M), chamada de solução estoque. Determinou-se o espectro eletrônico de uma quantidade desta solução estoque. Adicionou-se NaOH 0,1 N à solução estoque, e a cada adição de base o pH foi determinado e o espectro eletrônico foi obtido de uma quantidade desta solução estoque. Quando o pH determinado estava entre 8,0-8,5, CO₂ foi borbulhado à solução estoque. Assim, sucessivas adições de CO₂ e a acompanhamento espectral foram feitos até que não se observou nenhuma variação espectral com adição de mais CO₂.

Os testes entre os complexos mononuclear e binuclear de cobre com SO₂ seguiram a mesma metodologia descrita acima, apenas substituiu-se CO₂ por SO₂. O SO₂ foi gerado pela adição de HCl à sulfito de sódio sólido. (O SO₂ é um gás tóxico e irritante, portanto, deve-se trabalhar em capela e restringir ao máximo o tempo de contato com este gás).

3.2. SÍNTESES ORGÂNICAS

Neste item são apresentadas as rotas sintéticas dos compostos intermediários e do ligante final HTPPNOL, cujo rota sintética é apresentado na Figura 30. O ligante HTPPNOL

foi sintetizado adaptando-se uma rota sintética previamente descrita na literatura.¹¹ O ligante sintetizado foi empregado na síntese de complexos de ferro e cobre, os quais serão apresentados no item a seguir.

3.2.1. Síntese da ftalimida potássica (PRODUTO A): 46 g (0,313 mol) de ftalimida foram refluxadas em 800 mL de etanol absoluto, por aproximadamente 3 horas, para a sua completa dissolução. A seguir, uma solução metanólica-etanólica contendo 20 g (0,313 mol) de hidróxido de potássio foi adicionada pelo condensador, e imediatamente observou-se a formação de um precipitado branco de aspecto brilhante, o qual trata-se de ftalilimida potássica. O precipitado foi filtrado, lavado com etanol e seco em dessecador. Rendimento de 50 g, 86%.

3.2.2. Síntese do (Ftalimidometil)oxirano (PRODUTO B): 12,58g (0,068 mol) de ftalimida potássica (PRODUTO A) reagem com 50 mL de epiclorigrina, por 8 horas, em refluxo a 120°C. O excesso de epiclorigrina (41 mL) foi recuperado através de destilação a pressão reduzida, obtendo-se um sólido branco, o qual é uma mistura de KCl e do produto de interesse. Este sólido foi recristalizado em metanol e a solução foi filtrada para remover o sal. Logo que a solução metanólica começou a resfriar, notou-se a formação de precipitado, o qual foi filtrado e seco em dessecador. Rendimento : 66%, sólido branco, com ponto de fusão = 91°C.¹¹

3.2.3. Síntese do BMPA (bis-(2- piridilmetil)amina) (PRODUTO C): A síntese do BMPA foi realizada e aprimorada através da modificação da rota sintética já descrita na literatura.⁵⁴ Em 50 mL de metanol, foram dissolvidos 11,11 mL de 2- aminometilpiridina, sob agitação e

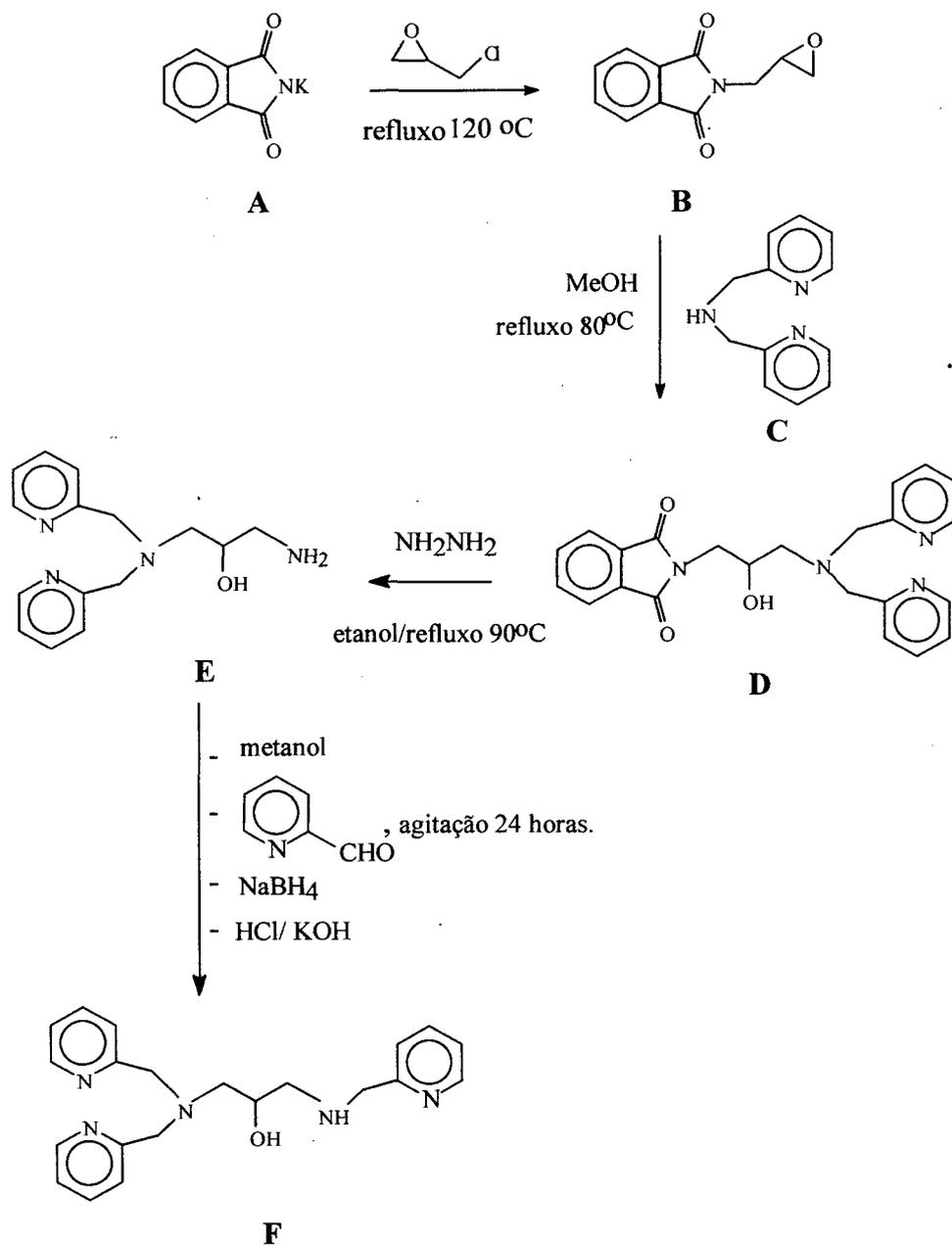
banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 10,26 mL de 2- piridincarboxialdeído, e após 15 minutos foi feita a adição lenta de 4,08 g de NaBH_4 , com intervalos de 10 minutos. A solução foi mantida em agitação por uma noite e então adicionou-se HCl concentrado até pH 4, sendo em seguida concentrada no rota-evaporador, obtendo-se um óleo viscoso. O óleo foi extraído sucessivas vezes com uma água/clorofórmio. À fase aquosa, foram adicionadas lentilhas de KOH até obter pH 11, e novamente procedeu-se a extração com clorofórmio. À fase orgânica foi adicionado MgSO_4 anidro e a mesma foi filtrada em papel após 30 minutos, e então concentrada em rota-evaporador, obtendo-se um óleo amarelo-claro, não muito denso, o qual foi seco em alto vácuo. Rendimento : 90% (19 g).

3.2.4. Síntese do N-Ftaloil-N',N'- bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol. (PRODUTO D) : Dissolveu-se 9,8 g (0,049 mol) de BMPA (PRODUTO C) em 50 mL de metanol. A seguir, adicionou-se 10 g (0,049 mol) do PRODUTO B, sendo que este não se solubilizou imediatamente. À medida que o PRODUTO B tornou-se solúvel, a solução mudou de coloração de amarelo para vermelho-escuro e então tornou-se negra. A solução foi refluxada por 7 horas, a 90°C e mantida em agitação por uma noite. A seguir, esta foi concentrada no rota-evaporador a um óleo marrom-avermelhado denso. Procedeu-se a purificação deste óleo através de coluna cromatográfica, empregando-se diclorometano como fase móvel sendo o produto eluído com uma mistura de diclorometano/1% de metanol. Obteve-se um óleo amarelo-claro, com rendimento de 15,46 g, 80%.

3.2.5. Síntese do N',N'-bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2- ol (PRODUTO E) : Em 90 mL de etanol foram dissolvidos 14,4 g (0,035 mol) do PRODUTO D. A seguir, 2,1 mL (0,043 mol) de monohidrato de hidrazina foram adicionados (20% em excesso). A reação foi

refluxada a 90°C por 6 horas. Após 1 hora em refluxo foi possível notar a presença de um precipitado floculoso, o qual trata-se de ftalilhidrazina. A solução laranja-clara foi agitada magneticamente durante a noite, e então o pH foi variado com adições lentas de HCl concentrado, até próximo de 4. Após a acidificação, a solução foi refluxada novamente a 90°C por uma hora e observou-se aumento da precipitação de ftalilhidrazina, a qual foi filtrada e descartada. A solução foi concentrada a um óleo no rota-evaporador, e mais precipitado foi obtido, sendo este removido por filtração com a adição de água ao balão. À fase aquosa foram adicionadas lentilhas de KOH até pH próximo a 10 e em seguida procedeu-se a sucessivas extrações com clorofórmio, sendo a fase orgânica a de interesse, a qual foi concentrada a um óleo amarelo claro. Rendimento de 6,90g, 71%.

3.2.6. Síntese do N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamino-2-ol (PRODUTO F) : Em 40 mL de metanol foram dissolvidos 6,90 g (0,0253 mol) do PRODUTO E. A seguir, 2,40 mL (0,0253 mmol) de piridincarboxialdeído foram adicionados, sob agitação contínua, em banho de gelo. Após 15 minutos de reação, 1 g de NaBH₄ foi adicionado, com intervalos de 10 minutos, em pequenas quantidades. A reação permaneceu em agitação por 24 horas. Então, HCl concentrado foi lentamente adicionado à solução em agitação, até pH 4. A solução foi concentrada em rota-evaporador e foram adicionados 50 mL de água. Procedeu-se então a extração com clorofórmio, sendo a fase aquosa a de interesse. A esta, foram adicionadas lentilhas de KOH até pH 10, quando observou-se formação de fase oleosa. Procedeu-se a extração com clorofórmio. À fase orgânica foi adicionado MgSO₄ anidro e após 30 minutos a solução foi filtrada em papel e concentrada no rota-evaporador a um óleo amarelo-claro. Rendimento de 8,0 g, 87%.



A: ftalimida potássica,

B: ftalimidometil-oxirano,

C: bis-(2-piridilmetil)amina,

D: N-ftaloil-N',N'-bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-

2-ol, **E:** N',N'-bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol

F: N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol

Figura 30. Rota sinética para o ligante HTPPNOL.

3.3. SÍNTESES INORGÂNICAS

Neste item são relatadas as sínteses dos complexos de ferro e cobre com o ligante HTPPNOL

3.3.1 $[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{Solvente})_n](\text{BPh}_4)_2$ (**1**), onde $n= 1-3$: Em um balão de três bocas, purgou-se com argônio por 15 minutos uma solução contendo 0,125 g (0,346 mmol) do ligante HTPPNOL, 0,10 g (0,694 mmol) de acetato de sódio e 0,24 g (0,694 mmol) de tetrafenilborato de sódio, em 30 mL de metanol espectroscópico, resultando em uma solução amarela-clara. A reação foi realizada em banho de gelo seco-acetona. Este balão estava conectado via cânula de teflon a outro balão, no qual deixou-se purgar com argônio, pelo mesmo período de tempo, uma solução metanólica contendo 0,25 g (0,694 mmol) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6].(\text{ClO}_4)_2$, estando também conectado a um funil de placa porosa. A solução contendo o sal de ferro foi adicionada ao balão central introduzindo-se a cânula de teflon na solução. Imediatamente, observou-se a formação de um precipitado amarelo intenso no balão, o qual trata-se do composto de Fe^{II} . Este foi filtrado, introduzindo-se o capilar o qual conectava o balão central e o funil, na solução contendo o complexo formado. De início, o sólido obtido na superfície do funil manteve a coloração amarela, mas esta foi mudando para uma tonalidade verde-oliva, e ao final da filtração apenas o precipitado o qual ficou sob nitrogênio e aderido à parede do balão estava amarelo. Assim, ambos os sólidos (verde-oliva e amarelo) foram enviados a análise Mössbauer, e devido à elevada sensibilidade do composto amarelo ao oxigênio, este foi alocado no porta-amostra e imediatamente resfriado em nitrogênio líquido. O sólido verde mostrou-se estável frente ao oxigênio.

3.3.3 $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**): este composto de valência mista pode ser obtido pela oxidação ao ar do composto amarelo (dímero $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$), ou quando a reação é realizada na presença de baixos níveis de oxigênio. A uma solução de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6].(\text{ClO}_4)_2$ (0,725 g, 2 mmol), em metanol, sob argônio, foi adicionada uma solução

metanólica contendo o ligante HTPPNOL (0,36 g, 1 mmol) e acetato de sódio trihidratado (0,184 g, 1 mmol), resultando em uma solução marrom-avermelhada escura. A solução foi agitada magneticamente sob atmosfera de argônio e aquecida em um banho a 40 °C por 15 minutos. Um precipitado verde-oliva foi formado, o qual foi filtrado, lavado com etanol gelado e éter etílico. Rendimento: 83%.

3.3.3 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3): A uma solução de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,725 g, 2 mmol), em 20 cm³ de metanol, sob atmosfera de argônio, foi adicionada uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,36 g, 1 mmol). A solução tornou-se vermelha escura e então foi adicionada acetato de sódio trihidratado (0,184 g, 1 mmol), resultando em uma solução castanha-escura. A solução foi agitada e aquecida em banho de água, sob argônio, por 15 min e observou-se a formação de um precipitado verde-oliva. Foi borbulhado oxigênio. A solução tornou-se escura e após 20 min esta foi filtrada, obtendo-se um sólido verde-oliva, o qual foi caracterizado e identificado como complexo (2). A partir da solução mãe, foi obtido um outro complexo de cor marrom. Recristalizações sucessivas deste sólido em metanol/acetonitrila 1:1 originaram o complexo (3) como cristais marrom-escuro. Rendimento: 63%.

3.3.4 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (4): O complexo foi sintetizado pela adição de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,72 g, 2 mmol) a uma solução metanólica contendo o ligante HTPPNOL (0,363g, 1 mmol). A seguir, *p*-nitrofenilfosfato foi adicionado (0,742g, 2 mmol) e a solução tornou-se marrom e turva. A solução foi filtrada, obtendo-se um sólido marrom-claro e filtrado de coloração verde-musgo. Do filtrado foi obtido um precipitado microcristalino verde-escuro. Rendimento da amostra microcristalina: 75%.

3.3.5 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**): A uma solução de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,362 g, 1,0 mmol), em 15 mL de diclorometano/álcool isopropílico, foi adicionada uma solução metanólica de HTPPNOL (0,182 g, 0,5 mmol). Observou-se a precipitação de um sólido marrom-claro. Após 30 minutos em agitação a solução foi filtrada, obtendo-se um sólido marrom higroscópico, o qual foi filtrado, lavado com éter etílico e recristalizado em metanol/acetonitrila. Rendimento: 78%.

3.3.6 $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) : A uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,37 g, 1mmol), em 15 mL de metanol, foi adicionado uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,19 g, 0,5 mmol), resultando em solução azul. A seguir, acetato de sódio trihidratado (0,14 g, 1 mmol) foi adicionado. A solução resultante é fortemente azul, e a mesma foi agitada magneticamente por 30 minutos e mantida em geladeira, obtendo-se monocristais azul-escuro. Rendimento: 82%.

Na tentativa de se estudar a reação deste composto dimérico com CO_2 , tal como para o composto mononuclear de cobre (**7**) , reagiu-se uma solução aquosa contendo 0,05 g deste composto com uma solução aquosa de NaOH até pH próximo a 8 e notou-se mudança de coloração de azul para verde, devido à formação da espécie hidróxido. Em seguida, CO_2 foi borbulhado à solução por 15 minutos, e a solução mudou gradualmente de coloração, passando de verde para azul. A solução foi deixada em repouso, a qual mudou de coloração para azul após alguns dias. Após uma semana, foram obtidos cristais azuis, cujas análises de infravermelho e espectroscopia eletrônica indicam que trata-se de um composto idêntico ao composto (**8**).

3.3.7 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (**7**) : A uma solução contendo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,19 g, 0,5mmol), em 15 mL de metanol, foi adicionado uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,19 g, 0,5 mmol). A solução resultante é azul, como a do complexo binuclear (**6**). A seguir, tetrafenilborato de sódio (0,7 g,1 mmol) foi adicionado, resultando em solução e sólido verde. A solução foi guardada em geladeira e filtrada após dois dias. O sólido verde obtido foi recristalizado em metanol/acetona, obtendo-se cristais azuis. Rendimento dos cristais: 54%. Na tentativa de se obter o composto mononuclear de cobre contendo perclorato como contraíon, foi feita a síntese sem a adição de tetrafenilborato de sódio. Após alguns dias, a solução foi filtrada, obtendo-se um sólido azul higroscópico, e o filtrado, contendo metanol e éter etílico, ficou exposto ao ar por três dias. Foram obtidos deste filtrado cristais azuis, e inicialmente pensou-se tratar do composto mononuclear de cobre. Entretanto, a análise de raios X destes cristais indicou uma estrutura tetranuclear com carbonato coordenado (composto **8**)).

3.3.8 $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) : A uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,37 g 1mmol), em 15 mL de metanol, foi adicionado uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,19 g, 0,5 mmol) , em 5 mL de metanol, resultando em uma solução azul. A seguir, uma solução aquosa de Na_2CO_3 (0,11 g,1 mmol) foi adicionado, resultando em solução verde límpida. A solução foi aquecida levemente e agitada magneticamente por 30 min. A solução foi mantida em repouso, de onde obtiveram-se cristais azuis, após uma semana. Rendimento: 77%. A análise de difração de raios X destes cristais indica um composto tetranuclear de cobre, com carbonato coordenado como ponte. O composto (**8**) foi obtido primeiramente, de forma acidental, quando a solução mãe do composto mononuclear de cobre (**7**) foi deixada ao ar, resultando em monocristais azuis, os quais foram analisados por difração de raios X.

3.3.9 $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) : A uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,37 g 1mmol), em 15 mL de metanol, foi adicionado uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,19 g, 0,5 mmol) , em 5 mL de metanol, resultando em solução azul. A seguir, uma solução aquosa de Na_2SO_4 (0,14 g, 1 mmol) foi adicionada e a solução manteve-se azul. A solução foi aquecida levemente e agitada magneticamente por 10 minutos. A solução foi mantida na geladeira, de onde obtiveram-se cristais azuis após dez dias. Rendimento: 71%.

3.3.10 $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**10**) : A uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0,37 g 1mmol), em 15 mL de metanol, foi adicionado uma solução metanólica do ligante HTPPNOL (0,19 g, 0,5 mmol) , em 5 mL de metanol, resultando em uma solução azul. A seguir, *p*-nitrofenilfosfato de sódio (0,37g,1 mmol) foi adicionado, e observou-se a precipitação imediata de um sólido verde. O sólido verde foi recristalizado em acetonitrila/metanol/acetona (1:1:1), de onde obtiveram-se cristais azuis, após uma semana. Entretanto estes cristais perdem solvente, e não foi possível a investigação por difração de raios X. Rendimento: 65%.

3.3.11 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**): A uma solução aquosa, previamente purgada com argônio, contendo o composto (**8**) (0,031 g, 0,020 mmol), foi adicionada uma solução de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (0,440 mL). A seguir a solução foi agitada magneticamente e purgada com argônio. À solução foi adicionado tetrafenilborato de sódio (0,15g, 0,044 mmol), havendo a precipitação de um sólido verde, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico, sendo caracterizado por espectroscopias de infravermelho, eletrônica e análise elementar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- SÍNTESES ORGÂNICAS

Neste item serão discutidos os mecanismos de reação e apresentados os resultados obtidos via espectroscopia de infravermelho e de ^1H RMN para os compostos orgânicos relatados no item 3.2 deste trabalho.

4.1.1. Síntese da Ftalimida Potássica (PRODUTO A)

A reação entre ftalimida e hidróxido de potássio em etanol é uma reação de formação de um sal, a ftalimida potássica. Trata-se de um sólido branco amarelado, com aspecto de mica. Seu espectro de infravermelho apresentado na Figura 31 mostra bandas atribuídas a carbonilas em 1706 e 1748 cm^{-1} , bem como as características do núcleo do anel aromático ($\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$) a 1612 , 1594 , 1580 e 1462 cm^{-1} . Uma única banda entre 600 e 800 cm^{-1} localizada a 792 cm^{-1} confirma a presença de um anel aromático 1,2-disubstituído.⁵⁵

A ftalimida potássica é um reagente extremamente útil para síntese de ligantes não simétricos, pois permite que se trabalhe com um lado da molécula, enquanto o outro está protegido pelo grupo ftalil.

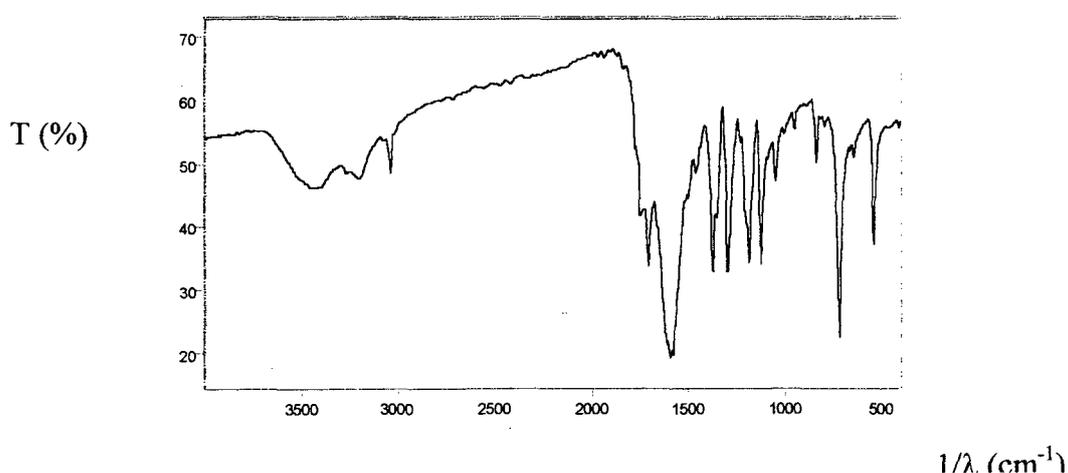


Figura 31. Espectro de infravermelho da ftalimida potássica (PRODUTO A), em KBr.

4.1.2. Síntese do (Ftalimidometil)oxirano (PRODUTO B)

Na síntese do ligante HTPPNOL empregou-se o método de Gabriel, o qual resulta na síntese de aminas primárias.⁵⁶ Tal método de síntese se constitui de duas etapas:

1) **Primeira etapa:** envolve a reação de alquilação da ftalimida potássica com um haleto de alquila (epicloridrina). A vantagem do emprego do método de Gabriel é que se obtém a amina primária de interesse sem a formação de produtos secundários tais como aminas secundárias e terciárias.

2) **Segunda Etapa:** Envolve a hidrólise da N-alkilftalimida formada, com hidrazina. A N-alkilftalimida é resistente à hidrólise mas reage rapidamente com hidrazina resultando em ftalil-hidrazina e na amina primária.

Na primeira etapa de síntese do método de Gabriel, o nitrogênio da ftalimida potássica reage com o carbono menos substituído do anel oxirano, via mecanismo S_{N2} , resultando na abertura do anel epóxido, o qual está bastante tensionado e rompe-se mesmo em condições brandas. Como o meio reacional é aprótico, o alcóxido formado faz um ataque nucleofílico intramolecular sobre o átomo de carbono mais eletrofílico (o qual está ligado ao átomo de cloro), deslocando assim o mesmo e regenerando o anel epóxido. O produto formado é um sólido branco com ponto de fusão = 95°C .

O espectro de infravermelho deste sólido apresenta as bandas típicas da carbonila em 1714 e 1770 cm^{-1} , estiramentos simétrico e assimétrico do anel epóxido, respectivamente a 1256 e 962 cm^{-1} , bem como as vibrações do anel aromático a 1608 , 1468 e 1432 cm^{-1} e uma banda a 724 cm^{-1} , atribuída a deformação (H-C=C) no plano, referente ao anel aromático e sendo característica de 1,2- disubstituído.

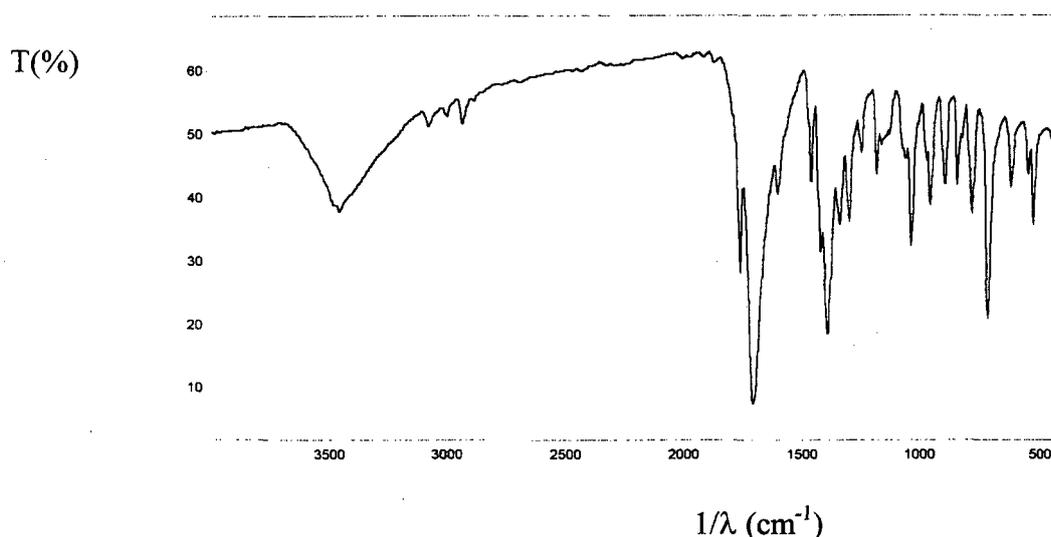


Figura 32. Espectro no infravermelho do (fatloimidometil)-oxirano (PRODUTO B), em KBr.

4.1.3. Síntese do bis-(2-piridilmetil)amina (BMPA) (PRODUTO C)

Na síntese deste composto utiliza-se de uma aminação redutiva, onde inicialmente ocorre uma reação de condensação entre uma amina e um aldeído, havendo o ataque nucleofílico do nitrogênio amínico sobre o carbono carbonílico, formando a base de Schiff, a qual é reduzida com NaBH_4 . Durante a etapa de redução da imina formada, forma-se um composto o qual apresenta uma molécula de BH_3 ligada ao nitrogênio amínico, o qual teve a sua estrutura elucidada por difração de raios X.⁵⁷ Através da adição de HCl concentrado, há a quebra da ligação B-N, permitindo-se que o BMPA possa ser obtido com maior rendimento. O óleo amarelo-laranja obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e ^1H RMN.

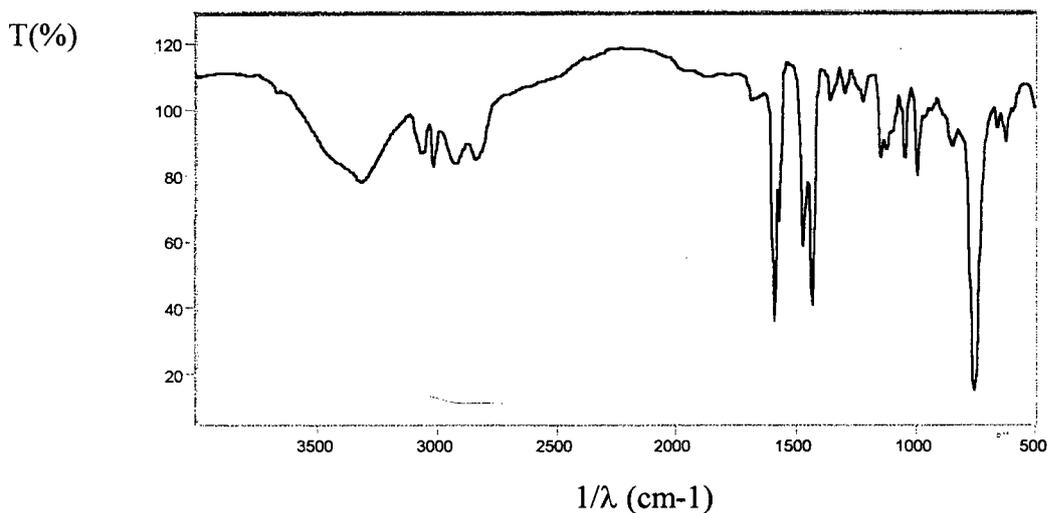


Figura 33. Espectro de infravermelho do BMPA (PRODUTO C), em filme.

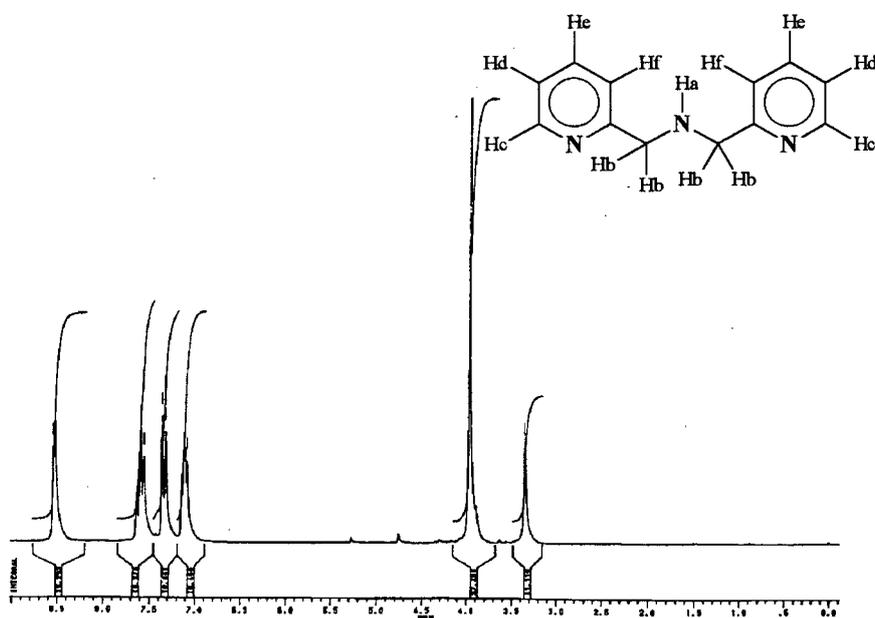


Figura 34. Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do BMPA, em CDCl_3 .

O espectro de infravermelho do BMPA (Figura 33) apresenta banda em 3310 cm^{-1} , característica de amina secundária. A presença dos metilenos é confirmada pelo aparecimento dos estiramentos C-H alifáticos (ν simétrico a 2922 e ν assimétrico a 2830 cm^{-1}). A presença

de anel aromático é confirmada pela presença de vibrações características do anel (C=C e C=N) a 1590, 1472 e 1434 cm^{-1} , bem como a deformação angular no plano do anel aromático (H-C=C) a 756 cm^{-1} . A presença de uma única banda entre 600 e 800 cm^{-1} caracteriza um anel 1,2-disubstituído, resultado da presença do heteroátomo nitrogênio e de um metileno ligado em posição orto a este, no anel aromático da piridina.

O espectro de ^1H RMN do BMPA (Figura 34 e Tabela 2) apresenta um singlete a 3,97 ppm, o qual é atribuído aos 4 prótons dos metilenos, evidenciando que ambos estão em mesmo ambiente químico e não acoplam com o próton do nitrogênio amínico. Observa-se outro singlete a 3,36 ppm, atribuído aos próton N-H. Este singlete apresenta um perfil bem fino, o que evidencia uma alta velocidade de troca do próton N-H com o meio e explica porque não há o acoplamento deste com os prótons dos metilenos.⁵⁴ Entre 7,0 e 7,6 ppm situam-se os prótons aromáticos, os quais ocupam as posições 3,4 e 5 do anel piridínico, observados como um conjunto de dubleto, tripleto e tripleto, respectivamente. A 8,5 ppm tem-se um dubleto atribuído aos prótons ligados ao carbono na posição 6 ou prótons- α .

Tabela 2. Dados de ^1H NMR para o BMPA

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	nº de prótons	Atribuição
3,35		Singlete	11,118	1	Ha
3,97	3,98	Singlete	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 55 . b – valor observado para a piridina.⁵⁵

4.1.4. Síntese do N-Ftaloil-N',N'- bis-(2- piridilmetil)-1,3- propanodiamina-2-ol. (PRODUTO D)

Nesta etapa, tem-se a reação de ataque nucleofílico do BMPA sobre o (ftaloimidometil)oxirano, na qual o nitrogênio amínico reage com o carbono do anel epóxido menos substituído.⁵⁸ Os epóxidos são muito reativos e neste caso, o anel de três membros está bastante tensionado e tende a abrir facilmente na presença de um nucleófilo. O alcóxido formado, devido a sua basicidade, abstrai um próton do nitrogênio amínico, resultando na formação do álcool e do núcleo 1,3-propanodiamina-2-ol. O espectro de infravermelho deste composto apresenta bandas típicas da carbonila a 1712 e 1772 cm^{-1} , bem como as do anel aromático em 1592, 1570, 1472 e 1432 cm^{-1} .

O espectro de ^1H RMN para este composto é mostrado na Figura 36, e dados de ^1H NMR são vistos na Tabela 3.

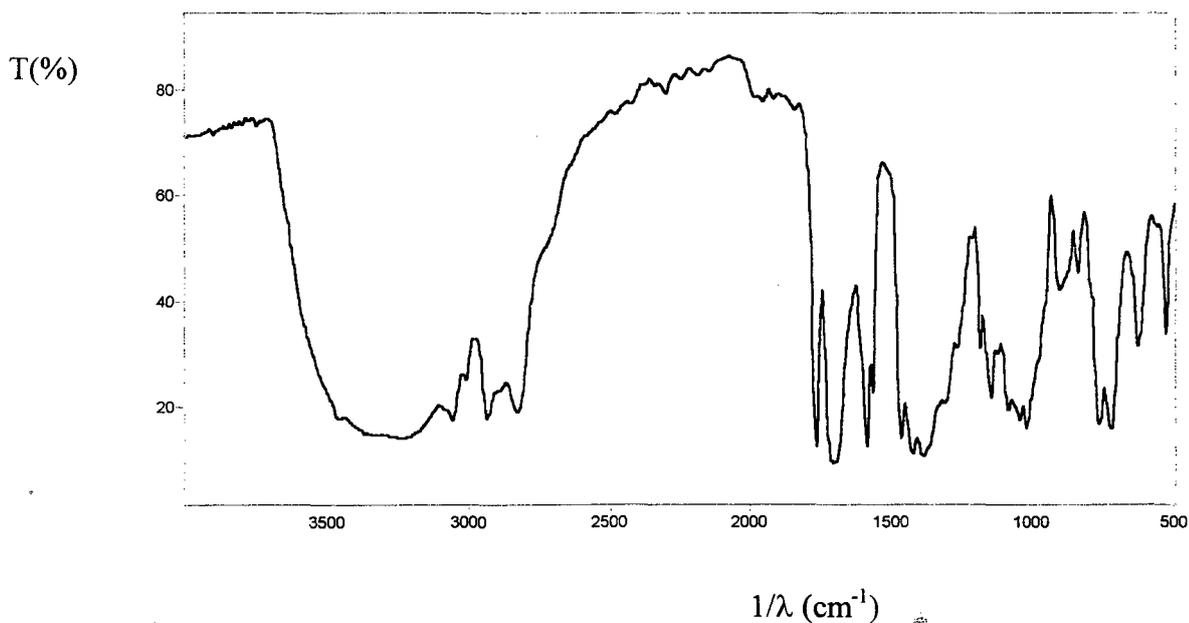


Figura 35. Espectro de infravermelho do N-Ftaloil-N',N'- bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol (PRODUTO D), em filme.

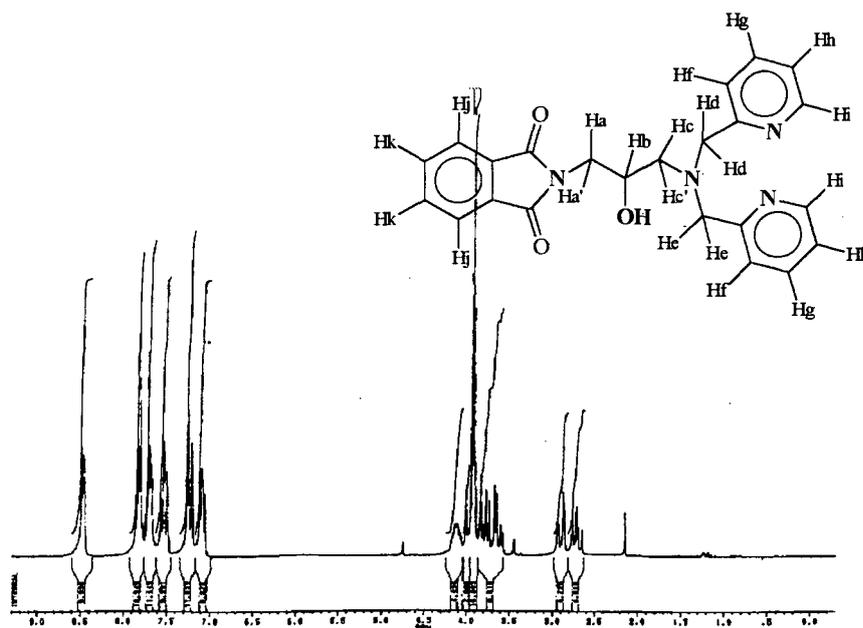


Figura 36. Espectro de ^1H RMN do PRODUTO D, em CDCl_3 .

Tabela 3. Dados de ^1H MNR para o PRODUTO D.

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	$\delta_{\text{calculado}}$ (ppm) ^a	Multiplicidade	Integral	n ^o de prótons	Atribuição
2,7	2,7	Duplo quarteto	4,816	1	Ha
2,9	2,7	Duplo quarteto	4,726	1	Ha'
3,6-3,8		Duplo quarteto	8,815	2	Hc, Hc'
3,6-4,1	3,98 ^b	Quarteto	19,065	4	Hd, 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 55. b – valor observado para a BMPA. c – Referência 57.

4.1.5. Síntese do N',N'-bis- (2- piridilmetil)-1,3- propanodiamina- 2- ol (PRODUTO E)

A síntese do PRODUTO E envolve a segunda etapa da síntese de Gabriel, onde num mecanismo de várias etapas a hidrazina realiza um ataque nucleofílico sobre os carbonos carbonílicos, promovendo a clivagem da ligação C=O-N-C=O, obtendo-se como produtos desta reação um sólido, identificado como ftalilhidrazina, o qual precipita à medida que a reação de hidrazinólise prossegue. Entretanto, é necessário acidificar o meio reacional e aquecer a reação através de refluxo para que toda ftalilhidrazina seja removida. O outro produto formado trata-se da amina primária de interesse.

O espectro da ftalilhidrazina apresenta as bandas das carbonilas a 1600 e 1662 cm^{-1} . O espectro de infravermelho da amina, apresentado na Figura 37, mostra os estiramentos de NH_2 a 3356 e 3282 cm^{-1} , todas as bandas presentes no espectro do BMPA e a ausência das bandas atribuídas as carbonilas do grupo ftalimida a 1712 e 1772 cm^{-1} , o que comprova a hidrólise do grupo ftalimida.

O espectro de ^1H RMN é apresentado na Figura 38 e dados de ^1H NMR na Tabela 4.

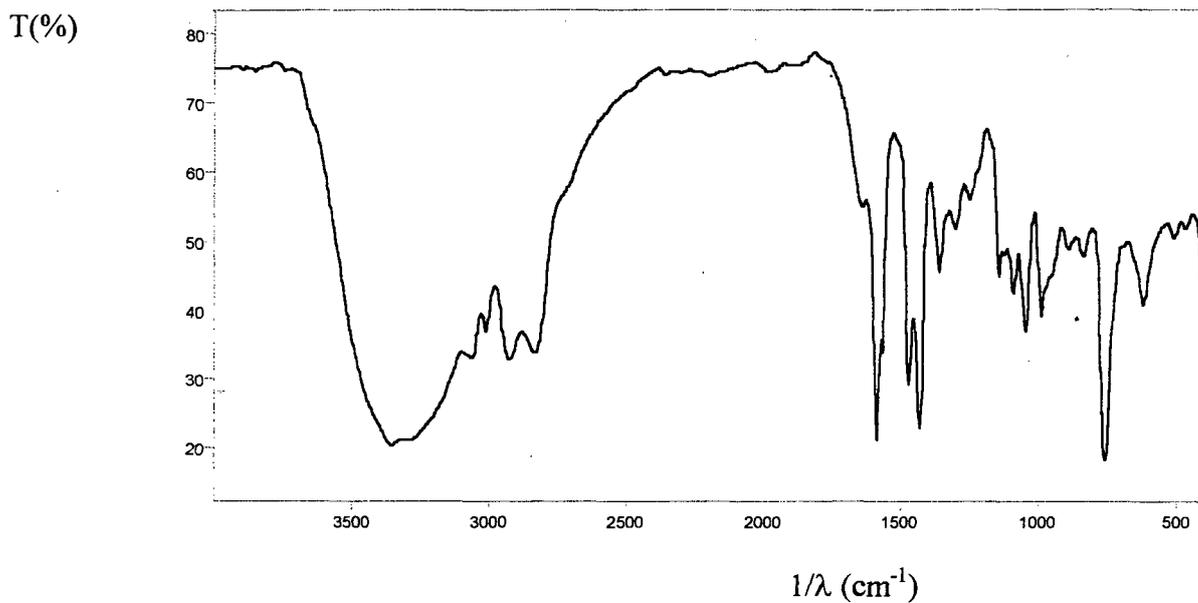


Figura 37. Espectro de infravermelho do N',N'-bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol (PRODUTO E), em filme.

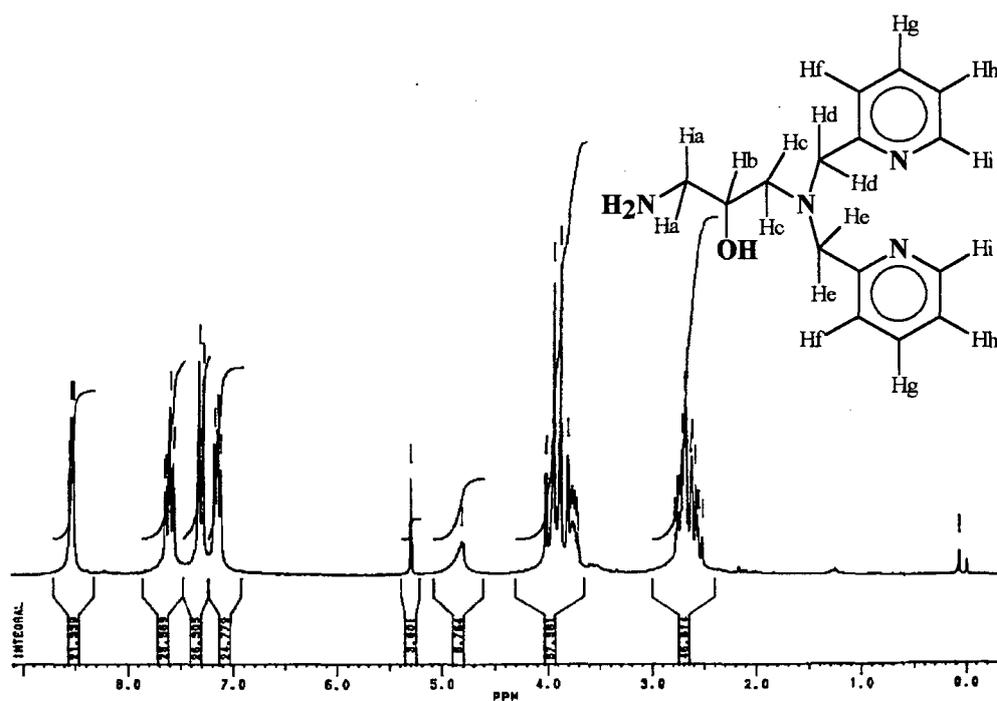


Figura 38. Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do N',N'-bis-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamina-2-ol (PRODUTO E), em $\text{CDCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4. Dados de ^1H MNR para o PRODUTO E.

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	n ^o de prótons	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 triplete	24,779	2	Hh
7,30	7,34 ^b	Dubleto	26,305	2	Hf
7,60	7,58 ^b	Duplo triplete	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 55. b – Deslocamentos observados para o BMPA.

4.1.6. Síntese do N,N',N'-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamino-2-ol (PRODUTO F)

Na etapa final de síntese do ligante HTPPNOL realizou-se uma reação de aminação redutiva, onde inicialmente ocorre uma reação de condensação entre a amina e o aldeído, gerando a base de Schiff, a qual é reduzida com NaBH_4 , similarmente ao método descrito na síntese do BMPA.

Seu espectro de infravermelho mostra intensificação das bandas atribuídas a vibrações do anel aromático, em 1594 e 1436 cm^{-1} , em relação ao espectro do PRODUTO E, confirmando a incorporação de mais um anel piridínico à sua estrutura.

O espectro de infravermelho é apresentado na Figura 39 e o de ^1H RMN na Figura 40.

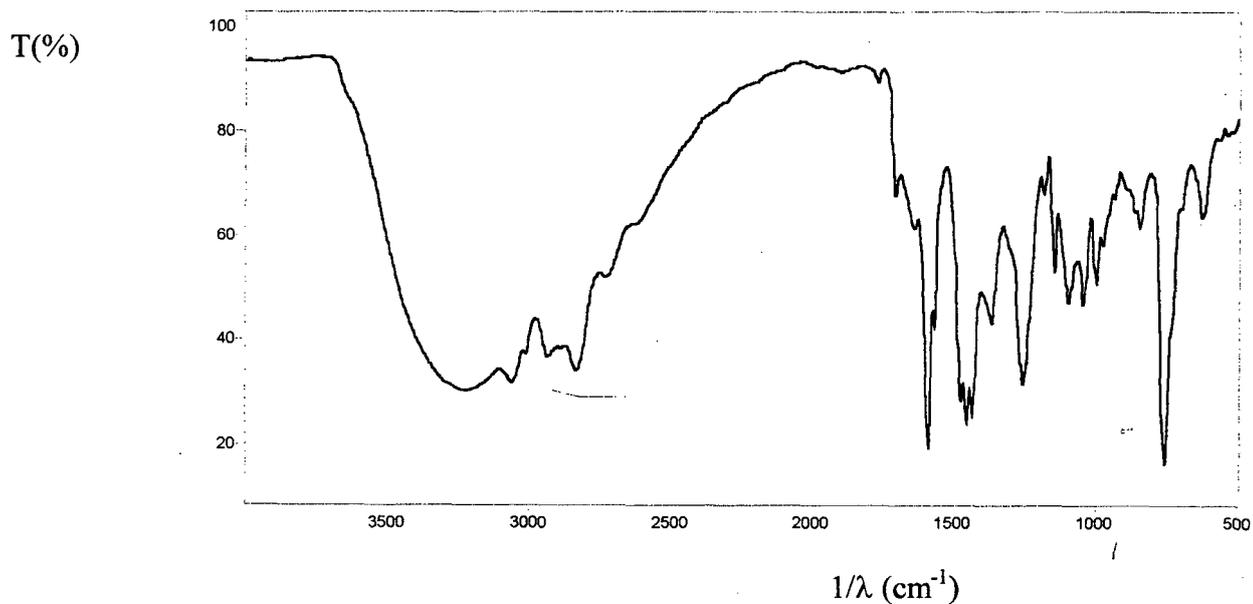


Figura 39. Espectro de infravermelho do N,N',N''-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamino-2-ol (PRODUTO F), em filme.

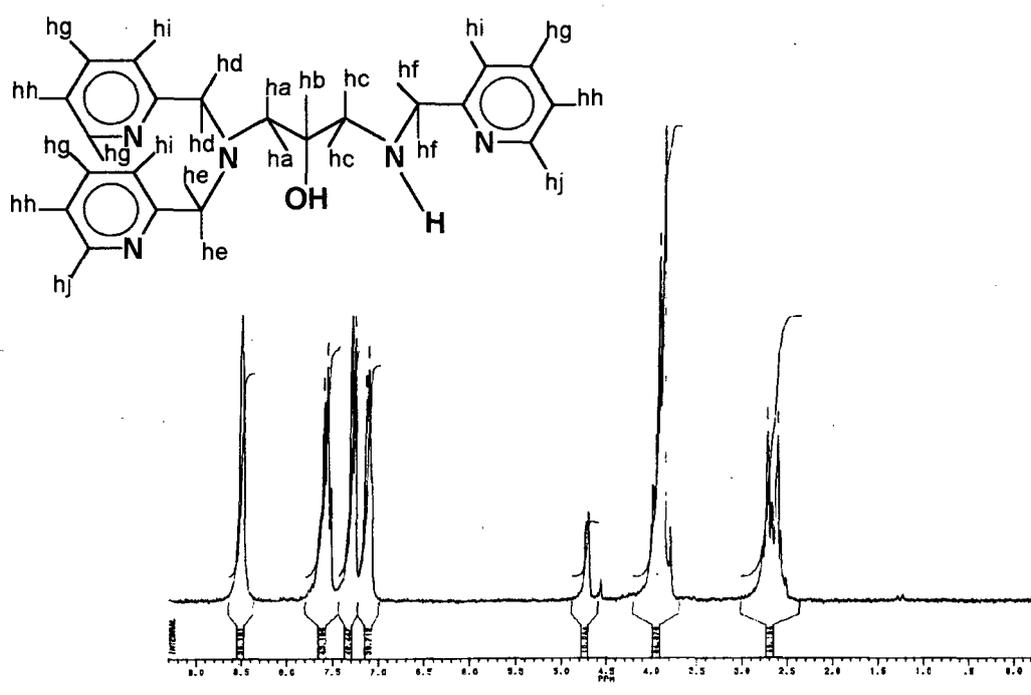


Figura 40. Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do N,N',N''-tris-(2-piridilmetil)-1,3-propanodiamino-2-ol (PRODUTO F) em $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$.

Tabela 5. Dados de ^1H NMR para o PRODUTO F.

$\delta_{\text{observado}}(\text{ppm})$	$\delta_{\text{calculado}}(\text{ppm})^{\text{a}}$	Multiplicidade	Integral	n ^o de prótons	Atribuição
2,4-3,0	2,7	Multiplete	49,104	4	Ha, Hc
3,7-4,1	3,6-4,1	Multiplete	84,870	7	Hd, He, Hf, Hb
7,0-7,3	7,1	Triplete	39,712	3	Hi
7,3-7,5	7,4	Dubleto	42,447	3	Hg
7,5-7,9	7,6	Multiplete	43,166	3	Hh
8,4-8,7	8,5	Dubleto	38,181	3	Hj

a – Deslocamento calculado utilizando-se tabela B.2 do apêndice B do capítulo 4 da referência 55.

4.2. SÍNTESES INORGÂNICAS

A partir da síntese e caracterização do ligante HTPPNOL, procedeu-se às sínteses de complexos envolvendo sais de ferro e cobre, e a posterior caracterização físico-química dos compostos obtidos.

4.2.1. Cristalografia de Raios-X para o composto tetranuclear de ferro

O complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**)⁶⁰ teve a sua estrutura determinada por difração de raios X de monocristal. Como resultado da assimetria do ligante HTPPNOL, (**3**) pode ser descrito como um complexo tetranuclear não simétrico, onde para cada par de átomos de ferro (III) há uma molécula de água coordenada, como mostrado na Figura 41. Parâmetros cristalográficos, principais comprimentos e ângulos de ligação são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Dados estruturais foram coletados a 298 e 100 K. A 100 K a cela unitária apresenta o dobro do volume observado à temperatura ambiente, mostrando que há dois cátions independentes a baixa temperatura, como uma consequência de mudanças na distribuição das interações via ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas ao complexo e as moléculas de água de hidratação, com a temperatura.

No complexo (**3**) cada par de átomos de ferro, os quais estão conectados entre si pelo ligante ($\mu\text{-TPPNOL}$), ligam-se via pontes oxo e carboxilato a outra unidade dimérica, resultando em uma estrutura tetranuclear, ou “Dímero de Dímeros”, na qual as pontes oxo coordenam-se *trans* aos N amínicos, e os átomos de oxigênio das pontes acetato coordenam-se *trans* aos nitrogênios piridínicos. Neste complexo Fe_1 e Fe_3 , Fe_2 e Fe_4 mostram o mesmo ambiente de coordenação, assim, a discussão será feita somente para Fe_1 e Fe_2 . Em cada unidade dimérica, um dos centros de ferro (Fe_1) está coordenado a um nitrogênio amínico

terciário, *trans* ao oxigênio da ponte oxo e apresenta dois grupos piridínicos os quais coordenam-se *trans* aos átomos de oxigênio dos carboxilatos ponte; o outro centro de ferro (Fe_2) apresenta um nitrogênio amínico secundário o qual coordena-se *trans* ao átomo de oxigênio da ponte oxo, um grupo piridínico, o qual coordena-se *trans* ao átomo de oxigênio da ponte carboxilato e uma molécula de água a qual coordena-se *trans* ao átomo de oxigênio da ponte alcoxo. Para Fe_1 há três anéis de cinco membros: dois formados pelo N (amínico) e N (piridínicos) : $Fe_1-N_{101}-C_{13}-C_{114}-N_{115}$; $Fe_1-N_{122}-C_{121}-C_{120}-N_{101}$; $Fe_1-N_{101}-C_{102}-C_{103}-O_{103}$ e outro formado pelo N (amínico) e O (ponte alcóxido) : $Fe_1-O_{103}-C_{103}-C_{102}-N_{101}$; para Fe_2 há dois anéis de cinco membros; um deles formado pelo N (amínico) e pelo N (piridínico): $Fe_2-N_{105}-C_{106}-C_{107}-N_{108}$ e outro formado pelo N (amínico) e O (ponte alcoxo): $Fe_2-N_{105}-C_{104}-C_{103}-O_{103}$.

Comparação entre **(3)** e complexo tetranuclear de ferro (III) descrito por Satcher e colaboradores,¹³ $[Fe_4^{III}(\mu-O)_2(\mu-BMDP)_2(\mu-OAc)_2](NO_3)_3(OH).12H_2O$, onde HBMDP é um ligante binucleante não simétrico N,N,N'-tris-(N-metil)-2-(benzimidazolilmetil)-N'-metil-1,3-propanodiamina-2-ol, revela que apesar da similaridade entre os ligantes HTPPNOL e HBMDP, existem consideráveis diferenças estruturais nos correspondentes complexos Fe_4^{III} . Enquanto que no complexo com o ligante HBMDP, dois centros de ferro são pentacoordenados com uma geometria pirâmide de base quadrada distorcida, no complexo **(3)** uma molécula de água está coordenada, e o correspondente átomo de ferro encontra-se em um ambiente octaédrico distorcido. Os ângulos Fe-Oalcoxo-Fe (valor médio= 131,7(2)°) e a distância Fe...Fe via ponte alcoxo (valor médio= 3,681 Å) são similares àqueles observados para o complexo sintetizado por Satcher : 124,9(2)° e 3,532 Å. A distância Fe-O oxo (1,791(4) Å), e o ângulo Fe-O oxo (126,0(2)°) para o composto **(3)** são similares aos dados

relatados para o composto de Satcher¹³ : 1,776(5) Å e 128,4(3)°, respectivamente, como também similares aos correspondentes valores para a forma met-hemeretrina: 1,80 Å e 127°. ⁴

A separação Fe...Fe, via ponte alcoxo é de 3,662(4) Å para Fe1...Fe2 e 3,701(4) Å para Fe3...Fe4, respectivamente; considerando-se a ponte oxo, as distâncias entre Fe1...Fe4 e Fe2... Fe3 são respectivamente: 3,192(4) e 3,195(4) Å. Ambos os conjuntos de valores são similares aos relatados para o composto sintetizado por Satcher. ¹³ As distâncias para a ligação Fe-O oxo são: 1,786(4); 1,796(4); 1,790(4) e 1,795(4) Å, as quais expandem a faixa (1,76-1,82 Å), relatada para ligações Fe-Ooxo. ⁶¹ Os ângulos Fe-Oxo-Fe de 126,4(2)° e 125,3(4)° estão na faixa de valores encontrada para vários complexos de ferro unidos por pontes oxo : (116 a 180°). ⁶² Os ângulos para Fe-O alcoxo-Fe de 130,7(2) ° e 132,6(2) ° são maiores do que aqueles relatados no composto do Satcher. ¹³

Comparações dos comprimentos e ângulos de ligação selecionados entre o composto (3) e alguns tetranucleares relatados na literatura tais como : $Fe_4(\mu-O)_2(\mu-TBDP)_2(\mu-OAc)_2]^{4+}(A)^{63}$ (TBDP: N,N,N',N'-tetrakis-(2-benzimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-propanodiamina-2-ol), $[Fe_4(\mu-O)_2(\mu-HPTA)_2(\mu-CO_3)_2] (B)^{64}$ (HPTA: N,N,N',N'- tetrakis-(2-benzimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-propanodiamina-2-ol, $[Fe_4(\mu-O)_2(\mu-BMDP)_2(\mu-OAc)_2(NO_3)_3(OH)].12H_2O (C)^{13}$ (BMDP: N,N,N'-tris-(N-metil)-2-benzimidazolilmetil)-N'-metil-1,3-propanodiamina-2-ol), e a forma met-hemeretrina são apresentados na Tabela 8. As distâncias Fe₂...O₂₀ e Fe₄...O₄₀ estão na região esperada para Fe...OH₂. ⁶⁵

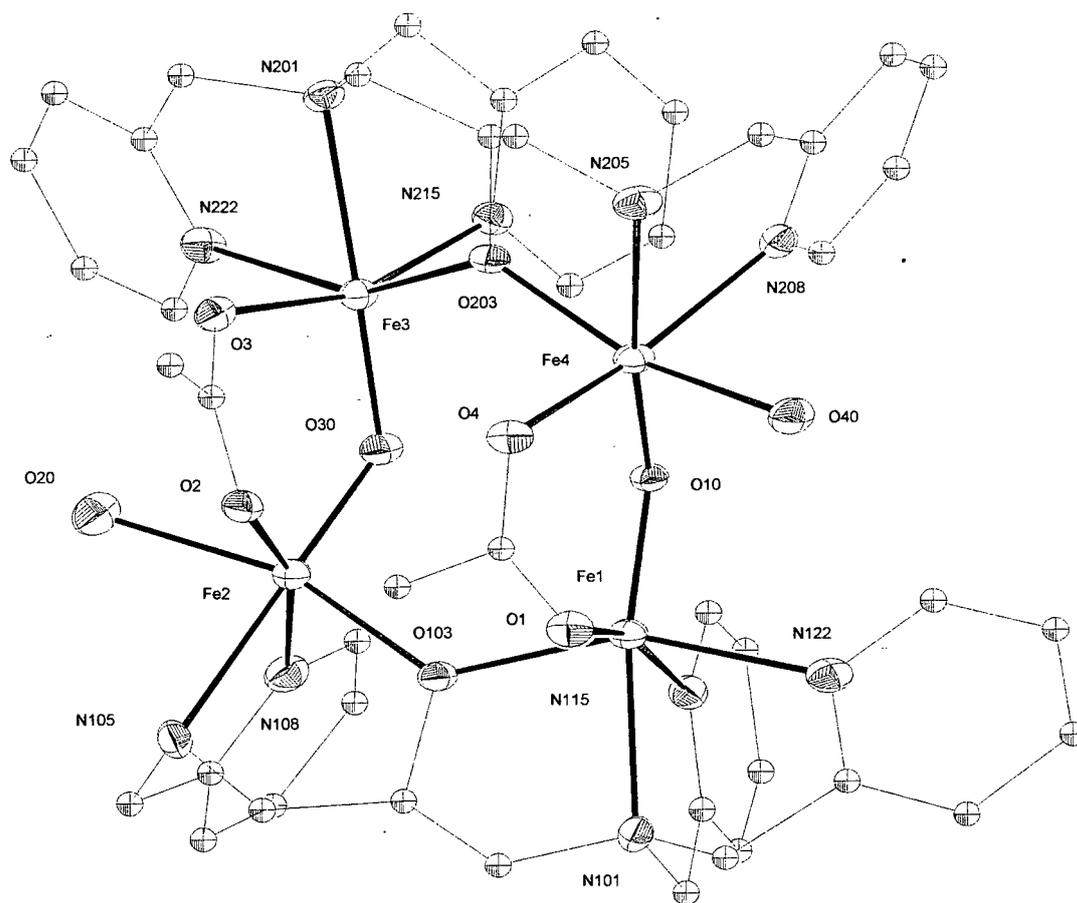


Figura 41. Estrutura de raios X do cátion $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (**3**).⁶⁰

Tabela 6. Parâmetros cristalográficos para o cátion $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ (3).

fórmula	C46 H70 Cl4 Fe4 N10 O33
peso molecular	1656.32
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	P2 ₁ /n
a, Å	23,416(3)
b, Å	25,015(3)
c, Å	24,536(3)
β , grau	111,01(2)
V, Å ³	13417(3)
Z	8
D(calc), gcm ⁻³	1,640
$\mu(\text{Mo}, \text{K}\alpha)$, cm ⁻¹	11,04
temperatura (K)	100
cor do cristal	marrom-escuro
2 θ range, deg	3,0 – 45,0
reflexões coletadas	48722
reflexões únicas	17527 [R(int) = 0,0754]
GOF	0,964
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0574, wR2 = 0,1337
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1140, wR2 = 0,1504

Tabela 7. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (3).

Fe(1)-O(10)	1,786(4)	Fe(4)-O(203)	2,019(4)
Fe(1)-O(1)	2,024(4)	Fe(4)-O(4)	2,031(4)
Fe(1)-O(103)	2,030(4)	Fe(4)-N(208)	2,142(5)
Fe(1)-N(115)	2,108(5)	Fe(4)-O(40)	2,162(4)
Fe(1)-N(122)	2,177(6)	Fe(4)-N(205)	2,227(5)
Fe(1)-N(101)	2,240(5)	O(10)-Fe(1)-O(1)	100,10(18)
Fe(2)-O(30)	1,796(4)	O(10)-Fe(1)-O(103)	107,19(18)
Fe(2)-O(103)	2,000(4)	O(1)-Fe(1)-O(103)	88,41(17)
Fe(2)-O(2)	2,020(4)	O(10)-Fe(1)-N(115)	96,0(2)
Fe(2)-N(108)	2,137(6)	O(1)-Fe(1)-N(115)	163,75(19)
Fe(2)-O(20)	2,155(5)	O(103)-Fe(1)-N(115)	88,60(18)
Fe(2)-N(105)	2,248(5)	O(10)-Fe(1)-N(122)	98,4(2)
Fe(3)-O(30)	1,795(4)	O(1)-Fe(1)-N(122)	89,05(19)
Fe(3)-O(3)	2,020(4)	O(103)-Fe(1)-N(122)	154,35(19)
Fe(3)-O(203)	2,022(4)	N(115)-Fe(1)-N(122)	86,8(2)
Fe(3)-N(215)	2,150(5)	O(10)-Fe(1)-N(101)	170,43(19)
Fe(3)-N(222)	2,187(5)	O(1)-Fe(1)-N(101)	85,87(19)
Fe(3)-N(201)	2,243(5)	O(103)-Fe(1)-N(101)	80,27(17)
Fe(4)-O(10)	1,790(4)	N(115)-Fe(1)-N(101)	77,9(2)
N(122)-Fe(1)-N(101)	74,09(19)	N(215)-Fe(3)-N(222)	84,7(2)
O(30)-Fe(2)-O(103)	102,19(18)	O(30)-Fe(3)-N(201)	171,7(2)
O(30)-Fe(2)-O(2)	100,05(18)	O(3)-Fe(3)-N(201)	85,44(18)

O(103)-Fe(2)-O(2)	93,61(17)	O(203)-Fe(3)-N(201)	80,09(17)
O(30)-Fe(2)-N(108)	95,1(2)	N(215)-Fe(3)-N(201)	77,7(2)
O(103)-Fe(2)-N(108)	92,13(19)	N(222)-Fe(3)-N(201)	73,75(19)
O(2)-Fe(2)-N(108)	162,2(2)	O(10)-Fe(4)-O(203)	100,30(17)
O(30)-Fe(2)-O(20)	96,4(2)	O(10)-Fe(4)-O(4)	100,58(18)
O(103)-Fe(2)-O(20)	161,31(19)	O(203)-Fe(4)-O(4)	95,18(17)
O(2)-Fe(2)-O(20)	84,81(19)	O(10)-Fe(4)-N(208)	96,6(2)
N(108)-Fe(2)-O(20)	84,4(2)	O(203)-Fe(4)-N(208)	88,34(18)
O(30)-Fe(2)-N(105)	171,3(2)	O(4)-Fe(4)-N(208)	161,56(19)
O(103)-Fe(2)-N(105)	80,29(18)	O(10)-Fe(4)-O(40)	97,32(18)
O(2)-Fe(2)-N(105)	88,05(19)	O(203)-Fe(4)-O(40)	162,06(16)
N(108)-Fe(2)-N(105)	76,4(2)	O(4)-Fe(4)-O(40)	84,82(17)
O(20)-Fe(2)-N(105)	81,0(2)	N(208)-Fe(4)-O(40)	86,33(19)
O(30)-Fe(3)-O(3)	99,37(19)	O(10)-Fe(4)-N(205)	173,2(2)
O(30)-Fe(3)-O(203)	106,60(18)	O(203)-Fe(4)-N(205)	81,79(18)
O(3)-Fe(3)-O(203)	88,74(17)	O(4)-Fe(4)-N(205)	85,59(19)
O(30)-Fe(3)-N(215)	97,1(2)	N(208)-Fe(4)-N(205)	77,0(2)
O(3)-Fe(3)-N(215)	163,06(19)	O(40)-Fe(4)-N(205)	80,32(18)
O(203)-Fe(3)-N(215)	90,26(18)	C(1)-O(1)-Fe(1)	126,7(4)
O(30)-Fe(3)-N(222)	99,5(2)	Fe(1)-O(10)-Fe(4)	126,4(2)
O(3)-Fe(3)-N(222)	88,8(2)	C(3)-O(2)-Fe(2)	125,7(4)
O(203)-Fe(3)-N(222)	153,83(18)	C(3)-O(3)-Fe(3)	125,4(4)
Fe(3)-O(30)-Fe(2)	125,7(2)	C(1)-O(4)-Fe(4)	126,6(4)

Tabela 8. Comparação entre os dados estruturais para compostos tetranucleares de ferro e met-hemeretina, onde **A** = $[\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-TBDP})_2(\mu\text{-OAc})_2]^{4+}$ ⁶³, **B** = $[\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-BMDP})_2(\mu\text{-OAc})_2](\text{NO}_3)_3(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁴, **C** = $[\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-HPTA})_2(\mu\text{-CO}_3)_2]$ ⁶⁵.

	3	A	B	C	Met-Hr
Fe-O (oxo), Å	1,786(4); 1,790(4) 1,796(4); 1,795(4)	1,791(9) 1,796(9)	1,772(5); 1,810(5)	1,828(4) 1,830(4)	1,68 1,92
Fe-O (alcoxo), Å	2,030(4); 2,022(4) 2,000(4); 2,019(4)	2,023(8)	1,958(5); 2,026(5)	2,051(1)	
Fe-O (OAc), Å	2,024(4); 2,020(4); 2,020(4); 2,031(4)	2,010 ^b	1,978(5); 2,085(5)	1,992(4)	2,28; 2,04; 2,03; 2,10
Fe-O(oxo)-Fe, °	126,4(2); 125,3(4)	176,9(5)	128,4(3)	136,4(3)	127
Fe-O(alcoxo)-Fe, °	130,7(2) 132,6(2)	120,9(4)	124,9(2)	132,3(2)	
Fe...Fe, (via alcoxo)	3,662(4) e 3,701(4)	3,488(2)	3,532(4)	3,755	3,20
Fe...Fe, (via oxo)	3,192(4) e 3,195(4)	3,586(3)	3,224(4)	3,397	
J, cm ⁻¹ (via oxo)	-94,65	-83	-103,3	-63,4	-134
J, cm ⁻¹ ^a (via oxo)	-125,5	-120	-123,9	-76,6	-110,56
Referência	Este trabalho	62	63	13	4

^a calculado pela equação de Gorun e Lippard. ⁶⁶ ^b valor médio.

4.2.2. Cristalografia de Raios X para os compostos de cobre

Para os compostos de cobre, foram obtidas estruturas de raios X em monocristais para os compostos : $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**), $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) e $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**). Iniciaremos a discussão dos dados estruturais do composto (**6**).

A estrutura de raios-X para o composto $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) revela um composto binuclear de cobre no qual ambos os átomos de cobre estão ponteados por um oxigênio alcóxico, derivado do ligante HTPPNOL e por um íon acetato exógeno. Na Figura 42 é apresentada a estrutura cristalina para este composto.

A inerente assimetria do ligante HTPPNOL resulta em dois centros de cobre com geometrias distintas: o centro de Cu1 é pentacoordenado, com geometria bipiramidal trigonal distorcida, o qual está coordenado a dois nitrogênios piridínicos e um nitrogênio amínico, bem como a dois átomos de oxigênio, sendo um proveniente da ponte alcoxio e outro do grupo acetato.

Para o Cu1, o átomo de nitrogênio amínico (N1) e o átomo de oxigênio da ponte acetato (O2) ocupam as posições axiais (N1-Cu1-O2= $178,7(9)^\circ$), com comprimentos de ligação 2,034(6) e 1,934(6) Å, respectivamente. O ângulo de ligação N1-Cu1-O2 mostra um desvio mínimo com relação ao esperado teoricamente ($178,7(9)^\circ$ vs 180°). Os átomos de nitrogênio piridínicos (N11 e N31) e o átomo de oxigênio alcoxio (O1) ocupam as posições equatoriais, com comprimentos de ligação 2,120(8), 2,042(7) e 1,888(6) Å.

O centro de Cu2 por sua vez é tetracoordenado, com geometria plano quadrática e está coordenado a dois átomos de oxigênio sendo um proveniente da ponte alcoxio (O1), e outro proveniente do grupo acetato (O3), e a dois átomos de nitrogênio, sendo um piridínico (N21)

e um aminínico (N2). As distâncias Cu-O são de 1,945(5) e 1,852(6) Å para os oxigênios acetato e alcoxo, respectivamente, e as distâncias Cu-N para os átomos de nitrogênio piridínico e amínico são 1,937(7) e 1,987(7) Å, respectivamente. Os parâmetros cristalográficos para este composto são apresentados na Tabela 10, e os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentados na Tabela 9.

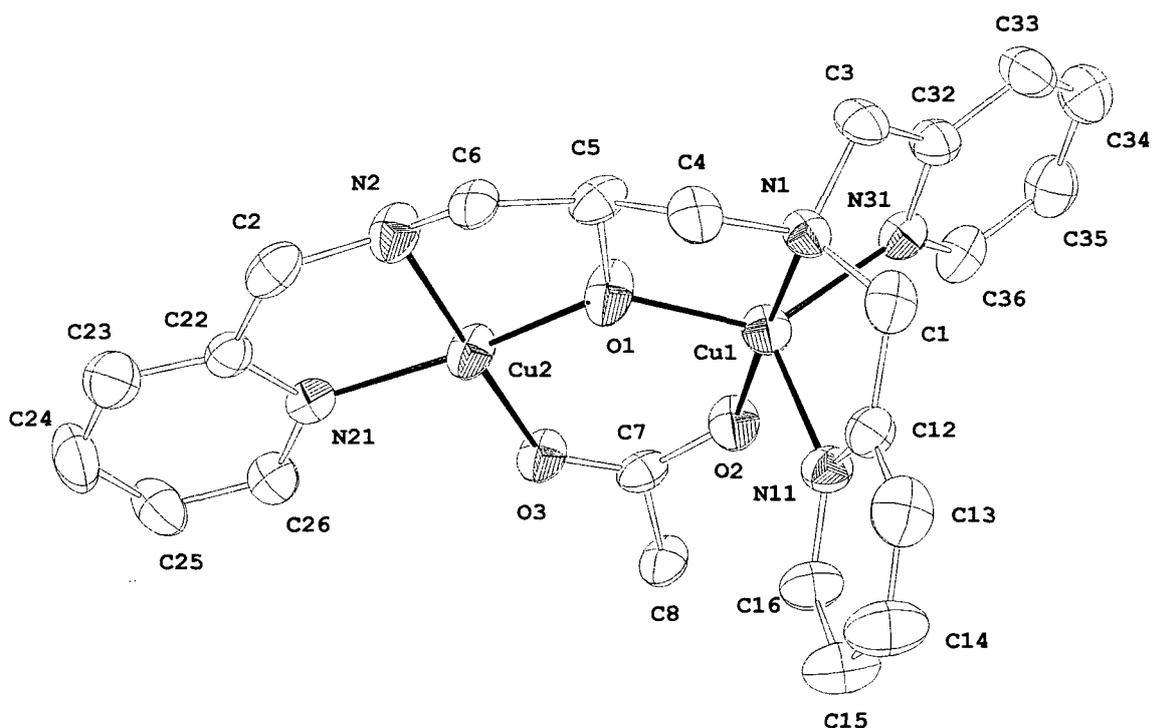


Figura 42. Estrutura de raios X do cátion $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})]^{2+}$ (**6**).⁶⁷

Tabela 9. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (6).

Cu(1)-O(1)	1,887(6)	O(2)-Cu(1)-N(31)	96,8(3)
Cu(1)-O(2)	1,933(6)	N(1)-Cu(1)-N(31)	82,1(3)
Cu(1)-N(1)	2,035(6)	O(1)-Cu(1)-N(11)	109,7(3)
Cu(1)-N(31)	2,041(7)	O(2)-Cu(1)-N(11)	97,3(3)
Cu(1)-N(11)	2,119(8)	N(1)-Cu(1)-N(11)	81,7(3)
Cu(2)-O(1)	1,854(6)	N(31)-Cu(1)-N(11)	111,4(3)
Cu(2)-N(21)	1,938(7)	O(1)-Cu(2)-N(21)	165,6(3)
Cu(2)-O(3)	1,946(5)	O(1)-Cu(2)-O(3)	98,0(2)
Cu(2)-N(2)	1,993(7)	N(21)-Cu(2)-O(3)	95,3(3)
O(1)-Cu(1)-O(2)	97,4(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	83,5(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	84,5(3)	N(21)-Cu(2)-N(2)	84,0(3)
O(2)-Cu(1)-N(1)	178,1(3)	O(3)-Cu(2)-N(2)	172,7(3)
O(1)-Cu(1)-N(31)	134,1(3)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	128,8(3)

Geometrias similares para os centros de cobre encontradas no complexo (6) são observadas para o composto $[\text{Cu}_2(\text{BMDP})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sintetizado por Satcher e colaboradores,⁴¹ onde BMDP é o ligante não simétrico : N,N,N'-tris(N-metil-2-benzimidazolil)metil)-N'-metil-1,3-diaminopropano-2-ol. Neste complexo, o centro de cobre pentacoordenado apresenta geometria intermediária entre bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada, enquanto que o outro centro de cobre, o qual é tetracoordenado apresenta geometria plano quadrática. A distância cobre-cobre de 3,36 Å para o composto (6) é comparável ao valor encontrado para o composto sintetizado com o ligante BMDP : 3,55 Å, assim como as distâncias Cu-O acetato e Cu-O alcoxo, sendo estas : 1,895 Å e 1,864 Å para (6), 1,95 Å e 1,88 Å, para o composto sintetizado por Satcher, respectivamente.⁴¹

A principal diferença estrutural entre compostos sintetizados com os ligantes não simétricos como HTPPNOL⁶⁹ e HBMDP⁴¹ e os obtidos com ligantes como o H₃BBPPNOL (N,N',N,N'-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)]-1,3-diaminopropano-2-ol⁶⁷, é a presença de número de coordenação distintos para os centros de cobre. Nos compostos de cobre sintetizados com os ligantes não-simétricos HTPPNOL e HBMDP, um centro de cobre é pentacoordenado e o outro é tetracoordenado. Já no complexo com o ligante H₃BBPPNOL : [Cu₂(H₂BBPPNOL)(OAc)(H₂O)₂]Cl₂.2H₂O⁶⁸ ambos os centros metálicos são hexacoordenados, com geometria octaédrica distorcida. Entretanto a distância Cu...Cu e ângulos de ligação Cu-O-Cu (3,36 Å e 128,9(8)°) para (6) são similares àqueles encontrados nos complexos sintetizados com ligantes considerados simétricos como o [Cu₂(H₂BBPPNOL)(OAc)(H₂O)₂]Cl₂.2H₂O⁶⁸ (3,40(1) Å e 127,9(5)°) e ao composto [Cu₂(TPDP)(OAc)](ClO₄)₂.H₂O, onde TPDP; 1,3-bis[bis(2-piridilmetil)amino]propan-2-ol) (3,393(3) Å e 126,6(4)°, respectivamente).⁷⁰

Tabela 10. Parâmetros cristalográficos para os compostos de cobre : (6), (8) e (9).

	Composto (6)	Composto (8)	Composto (9)
Fórmula	$C_{23}H_{27}Cl_2Cu_2N_5O_{11}$	$C_{44}H_{60}Cl_2Cu_4N_{10}O_{22}$	$C_{42}H_{48}Cl_2Cu_4N_{10}O_8S_2$
Peso molecular	747,47	1406,08	1370,08
Sistema cristalino	monoclínico	Monoclínico	triclínico
Grupo espacial	C2/c	P2(1)/c	P-1
a, Å	26,357(5)	11,101(2)	8,089(2)
b, Å	12,764(3)	17,839(4)	13,255(3)
c, Å	18,848(4)	13,860(3)	13,503(3)
β , °	106,84(3)	90,61	$\alpha = 67,21(3), \beta = 74,46(3),$ $\gamma = 80,42(3)$
V, Å ³ /Z	6069(2) / 8	2744,6(10) / 4	1282,8(5) / 2
D (calc), g.cm ⁻³	1,634	1,701	1,774
μ (Mo, K α), cm ⁻¹	1,641	1,715	1,905
Cor do cristal	azul	azul	azul
Faixa de 2θ , °	2,24-25	2,28- 25,97	2,76- 25,96
Reflexões coletadas	5539	5588	5390
Reflexões únicas	5359	5363	5014
GOF	1,014	1,173	1,047
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0,0722, wR2= 0,1774	R1= 0,0569, wR2= 0,1345	R1= 0,0353, wR2= 0,0893
Índices R (todos os dados)	R1= 0,1918, wR2= 0,2013	R1= 0,1160, wR2= 0,1703	R1= 0,0579, wR2= 0,0995

Dados cristalográficos para o composto $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) indicam que se trata de um composto tetranuclear de cobre, apresentando centro de simetria no centro do plano formado pelos átomos Cu2, O2, Cu2A e O2A. Assim, as duas unidades diméricas da estrutura tetramérica estão relacionados entre si por simetria. Neste composto, um par de átomos de cobre está ponteados via o ligante (μ -TPPNOL) e por dois oxigênios da ponte carbonato, sendo que o átomo de oxigênio (O2) da ponte carbonato está adicionalmente coordenado a outro centro de cobre Cu2A de outra unidade dimérica, resultando em um arranjo tetranuclear. Um modo similar de coordenação para o carbonato é observado no composto hexanuclear de cobre relatado por Murray e colaboradores.⁷¹ No complexo (**8**), o grupo carbonato atua como um ligante bidentado a ambos os centros de cobre, sendo as distâncias Cu1-O1= 1,916(4) Å e Cu2-O2= 1,927(4) Å, sendo que um dos átomos de oxigênio da ponte carbonato (O2) está adicionalmente ligado a outro centro de cobre (Cu2A), sendo a distância Cu2A-O2= 2,390(4) Å. A distância Cu1...Cu2 para o composto (**8**) de 3,346(1)Å e o ângulo Cu1-O3-Cu2 de 121,1(2)° estão na faixa usualmente observada para compostos diméricos de cobre (II) ponteados por oxigênio alcoxo.⁷² Uma característica interessante exibida por este composto é a presença de duas geometrias distintas para os centros metálicos. O ambiente de coordenação para o Cu1 pode ser descrito como uma bipirâmide trigonal distorcida e para o Cu2 pode ser descrita como pirâmide de base quadrada distorcida. Para o centro de Cu1, os átomos N11, O 3 e N31 estão no plano equatorial e N1 e O1 ocupam as posições axiais. O ângulo formado entre os átomos O1-Cu1-N1 mostra um desvio mínimo do valor esperado teoricamente (178,50° vs 180°). Para o centro de Cu2, os átomos N2, N21, O2 e O3 estão situados nos vértices do plano basal, com o átomo O2 em posição apical. A ligação Cu2-O2 está desviada 6,27° da direção perpendicular em relação ao

plano basal médio formando um ângulo de $83,73^\circ$ entre o plano e a direção da ligação. O átomo de Cu2 está distante $0,112(2) \text{ \AA}$ do plano basal.

O modo de coordenação exibido pela ponte carbonato neste complexo, o qual resulta no composto tetranuclear é incomum, e este arranjo é resultado da inerente assimetria do ligante HTPPNOL. A estrutura de raios X para o composto (8) é apresentada na Figura 43. Os dados cristalográficos para este composto são apresentados na Tabela 10 e os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentados na Tabela 11.

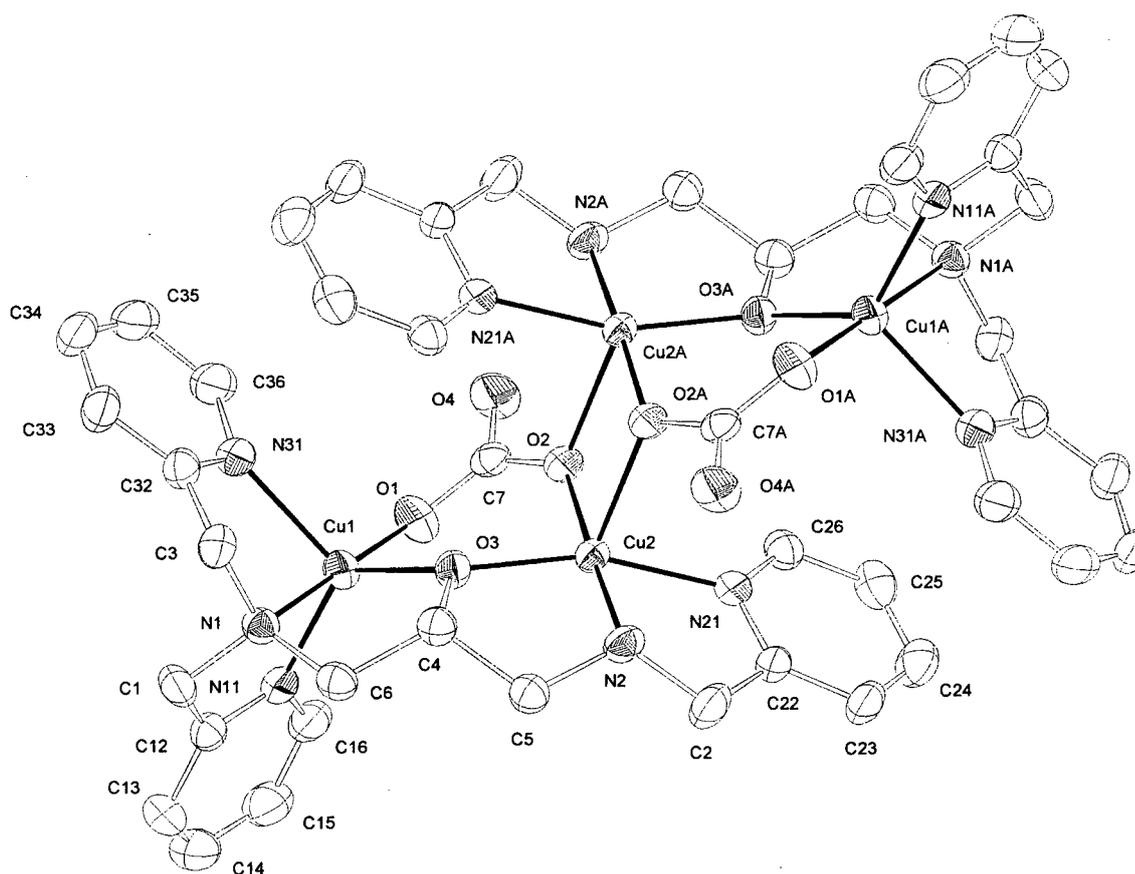


Figura 43. Estrutura de raios X do cátion $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2]^{2+}$ (8).⁶⁷

Tabela 11. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (8).

Cu(1)-O(1)	1,916(4)	O(1)-Cu(1)-O(3)	98,67(18)
Cu(1)-O(3)	1,950(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	178,50(19)
Cu(1)-N(1)	2,022(5)	O(3)-Cu(1)-N(1)	82,52(19)
Cu(1)-N(11)	2,073(5)	O(1)-Cu(1)-N(11)	96,7(2)
Cu(1)-N(31)	2,127(5)	O(3)-Cu(1)-N(11)	127,63(19)
Cu(2)-O(3)	1,893(4)	N(1)-Cu(1)-N(11)	81,8(2)
Cu(2)-O(2)	1,927(4)	O(1)-Cu(1)-N(31)	98,7(2)
Cu(2)-N(2)	1,989(5)	O(3)-Cu(1)-N(31)	112,38(19)
Cu(2)-N(21)	1,994(5)	N(1)-Cu(1)-N(31)	81,6(2)
Cu(2)-O(2)#1	2,390(4)	N(11)-Cu(1)-N(31)	114,2(2)
N(1)-C(6)	1,475(8)	O(3)-Cu(2)-O(2)	95,02(18)
N(1)-C(1)	1,478(8)	O(3)-Cu(2)-N(2)	85,6(2)
N(1)-C(3)	1,490(8)	O(2)-Cu(2)-N(2)	177,0(2)
N(2)-C(5)	1,465(8)	O(3)-Cu(2)-N(21)	160,1(2)
N(2)-C(2)	1,468(9)	O(2)-Cu(2)-N(21)	96,4(2)
O(1)-C(7)	1,279(7)	N(2)-Cu(2)-N(21)	83,8(2)
O(2)-C(7)	1,292(7)	O(3)-Cu(2)-O(2)#1	103,19(17)
O(2)-Cu(2)#1	2,390(4)	O(2)-Cu(2)-O(2)#1	84,33(17)
O(3)-C(4)	1,418(7)	N(2)-Cu(2)-O(2)#1	92,6(2)
O(4)-C(7)	1,273(7)	N(21)-Cu(2)-O(2)#1	94,05(18)
C(1)-C(12)	1,487(10)	C(6)-N(1)-C(1)	111,7(5)
C(2)-C(22)	1,515(9)	C(6)-N(1)-C(3)	112,4(5)
C(3)-C(32)	1,499(9)	C(1)-N(1)-C(3)	110,7(5)
C(4)-C(6)	1,520(9)	C(6)-N(1)-Cu(1)	104,7(4)
C(4)-C(5)	1,536(9)	C(1)-N(1)-Cu(1)	109,0(4)
N(11)-C(12)	1,341(8)	C(3)-N(1)-Cu(1)	108,0(4)
N(11)-C(16)	1,344(9)	C(5)-N(2)-C(2)	114,4(5)
C(12)-C(13)	1,385(10)	C(5)-N(2)-Cu(2)	108,1(4)
C(13)-C(14)	1,374(11)	C(2)-N(2)-Cu(2)	111,1(4)

C(14)-C(15)	1,359(11)	C(7)-O(1)-Cu(1)	128,0(4)
C(15)-C(16)	1,391(10)	C(7)-O(2)-Cu(2)	131,3(4)
N(21)-C(26)	1,331(8)	C(7)-O(2)-Cu(2)#1	122,8(4)
N(21)-C(22)	1,353(8)	Cu(2)-O(2)-Cu(2)#1	95,67(17)
C(22)-C(23)	1,373(9)	C(4)-O(3)-Cu(2)	115,1(3)
C(23)-C(24)	1,384(10)	C(4)-O(3)-Cu(1)	116,1(3)
C(24)-C(25)	1,381(10)	Cu(2)-O(3)-Cu(1)	121,1(2)
C(25)-C(26)	1,369(9)	N(1)-C(1)-C(12)	111,6(5)
N(31)-C(36)	1,334(8)	N(2)-C(2)-C(22)	110,9(6)
N(31)-C(32)	1,344(8)	N(1)-C(3)-C(32)	110,3(5)
C(32)-C(33)	1,390(9)	O(3)-C(4)-C(6)	108,9(5)
C(33)-C(34)	1,394(11)	O(3)-C(4)-C(5)	109,2(5)
C(34)-C(35)	1,368(12)	C(6)-C(4)-C(5)	110,8(5)
C(35)-C(36)	1,386(11)	N(2)-C(5)-C(4)	109,2(5)
Cl-O(12)	1,362(8)	N(1)-C(6)-C(4)	110,7(5)
Cl-O(13)	1,388(9)	C(36)-N(31)-C(32)	118,9(6)
Cl-O(14)	1,396(8)	C(36)-N(31)-Cu(1)	129,7(5)
Cl-O(11)	1,414(8)	C(32)-N(31)-Cu(1)	111,3(4)
O(4)-C(7)-O(1)	119,6(6)	N(31)-C(32)-C(33)	122,1(7)
O(4)-C(7)-O(2)	118,6(6)	N(31)-C(32)-C(3)	116,0(6)
O(1)-C(7)-O(2)	121,8(5)	C(33)-C(32)-C(3)	121,8(7)
C(12)-N(11)-C(16)	119,0(6)	C(32)-C(33)-C(34)	118,0(7)
C(12)-N(11)-Cu(1)	113,3(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119,8(7)
C(16)-N(11)-Cu(1)	127,4(5)	C(34)-C(35)-C(36)	118,6(7)
N(11)-C(12)-C(13)	121,6(7)	N(31)-C(36)-C(35)	122,5(8)
N(11)-C(12)-C(1)	115,5(6)	O(12)-Cl-O(13)	110,7(7)
C(13)-C(12)-C(1)	122,8(6)	O(12)-Cl-O(14)	115,9(7)
C(14)-C(13)-C(12)	118,4(7)	O(13)-Cl-O(14)	113,7(7)
C(15)-C(14)-C(13)	121,0(8)	O(12)-Cl-O(11)	106,4(6)
C(14)-C(15)-C(16)	117,9(8)	O(13)-Cl-O(11)	102,9(6)
N(11)-C(16)-C(15)	122,1(7)	O(14)-Cl-O(11)	106,0(5)
C(26)-N(21)-C(22)	119,8(6)	N(21)-C(26)-C(25)	121,9(7)

C(26)-N(21)-Cu(2)	126,5(5)	C(23)-C(22)-C(2)	122,3(6)
C(22)-N(21)-Cu(2)	113,4(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119,0(7)
N(21)-C(22)-C(23)	121,1(6)	C(25)-C(24)-C(23)	119,4(7)
N(21)-C(22)-C(2)	116,6(5)	C(26)-C(25)-C(24)	119,0(7)

A estrutura de raios X para o complexo $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**), apresentada na Figura 44 é similar àquela anteriormente descrita para o composto $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**), sendo que ambos os compostos diferem entre si pelo tipo de grupo de ponte. No composto (**8**), tem-se pontes carbonato e no (**9**) pontes sulfato, de modo que o arranjo estrutural em ambos é idêntico. Para o composto (**9**) a discussão será reduzida, já que estrutura similar foi anteriormente descrita para o composto (**8**). Para o composto (**9**) tem-se um composto tetranuclear, o qual resulta da dimerização de uma unidade binuclear, e neste caso, o oxigênio da ponte sulfato coordena-se adicionalmente ao centro de cobre mais desimpedido da outra unidade binuclear. A estrutura resultante, tal qual para o composto (**8**) é centro-simétrica. A distância Cu1...Cu2 de 3,529Å e o ângulo Cu1-O1-Cu2 de 133,30(12)° são maiores daqueles encontrados para o complexo (**8**), traduzindo o efeito da coordenação do grupo sulfato mais volumoso que o carbonato. Já a distância Cu2-O12A para o complexo (**9**) de 2,357(2) Å é menor do que a observada para a ligação Cu2a-O2 de 2,390(4) Å para o complexo (**8**), onde O12A e O2 representam os átomos de oxigênio das pontes sulfato e carbonato, respectivamente, os quais atuam unindo as duas unidades diméricas.

O ambiente de coordenação para o centro de Cu1 pode ser descrito como uma bipirâmide trigonal, sendo que os átomos O1, N11 e N31 ocupam o plano equatorial e os átomos N1 e O11 ocupam as posições axiais da bipirâmide. O ângulo da ligação O11-Cu1-N1

mostra um desvio mínimo do valor esperado teoricamente (176,47 *versus* 180°), entretanto o centro de Cu1 apresenta-se mais distorcido no complexo (9) que no complexo (8).

Para o centro de Cu2, é proposta uma geometria piramidal de base quadrada na qual os átomos de O12 A, N21, N2 e O1 ocupam os vértices do plano basal, enquanto que o átomo de O12 ocupa a posição apical.

Os dados cristalográficos para este composto são apresentados na Tabela 10 e os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentados na Tabela 12.

Compostos contendo grupos sulfato são relativamente raros na literatura. No composto $[\text{Cu}_2(\text{abpt})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ onde abpt= 4-amino-3,5-bis(piridin-2-il)-1,2,4-triazol, relatado por Koningsbruggin e colaboradores,⁷³ as distâncias Cu-O(-sulfato) de 1,937(4) e 1,908(5) Å estão entre as menores já relatadas. Isto ocorre porque neste composto os átomos de oxigênio do sulfato estão em posição equatorial. Na maioria dos compostos o oxigênio do sulfato ocupa posição axial.⁷³ Entretanto, para o composto (9) tem-se as distâncias: Cu1A-O11A de 1,932(2) Å, sendo que o O11A embora em posição axial, resulte em valor menor do que o relatado por Koningsbruggin e colaboradores para Cu-O sulfato. Para o centro de Cu2 tem-se as distâncias: 1,947(2) Å, onde o oxigênio do sulfato está em posição equatorial, e 2,357 Å para a ligação Cu2A-O12A, estando o oxigênio do sulfato em posição axial.

Tabela 12. Principais comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) observados para o composto (9).

Cu(1)-O(11)	1,932(2)	O(1)-Cu(2)-O(12)	95,16(10)
Cu(1)-O(1)	1,941(2)	O(1)-Cu(2)-N(21)	151,35(12)
Cu(1)-N(31)	2,031(3)	O(12)-Cu(2)-N(21)	97,85(12)
Cu(1)-N(1)	2,034(3)	O(1)-Cu(2)-N(2)	86,25(11)
Cu(1)-N(11)	2,149(3)	O(12)-Cu(2)-N(2)	170,41(11)
Cu(2)-O(1)	1,903(2)	N(21)-Cu(2)-N(2)	85,12(12)
Cu(2)-O(12)	1,947(2)	O(1)-Cu(2)-O(12)#1	99,51(10)
Cu(2)-N(21)	1,969(3)	O(12)-Cu(2)-O(12)#1	81,19(9)
Cu(2)-N(2)	1,987(3)	N(21)-Cu(2)-O(12)#1	107,63(10)
Cu(2)-O(12)#1	2,357(2)	N(2)-Cu(2)-O(12)#1	89,23(11)
O(12)-Cu(2)#1	2,357(2)	O(11)-Cu(1)-N(1)	176,47(11)
O(11)-Cu(1)-O(1)	97,60(10)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84,89(10)
O(11)-Cu(1)-N(31)	94,49(11)	N(31)-Cu(1)-N(1)	81,98(11)
O(1)-Cu(1)-N(31)	136,62(11)	O(11)-Cu(1)-N(11)	100,67(11)
N(1)-Cu(1)-N(11)	80,66(11)	O(1)-Cu(1)-N(11)	111,30(11)
Cu1-O1-Cu2	133,3(1)	N(31)-Cu(1)-N(11)	107,05(11)

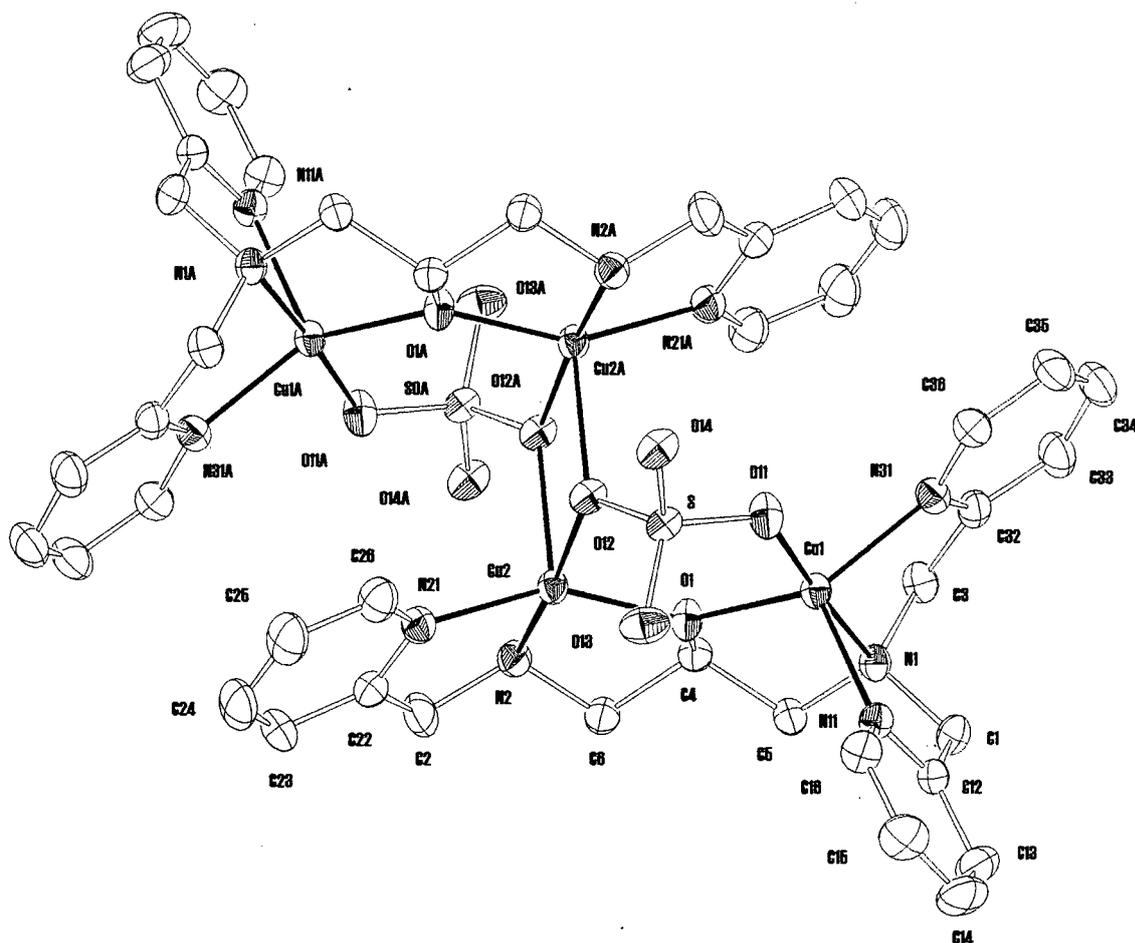


Figura 44. Estrutura de raios X do cátion $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ (**9**).⁶⁷

4.2.3. Análise de CHNS

4.2.3.1. Compostos de ferro

O complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de ferro, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, duas pontes do tipo hidróxido, duas pontes acetato, duas moléculas de água coordenadas, quatro íons perclorato como contraíons, sete moléculas de metanol e cinco moléculas de água como moléculas de solvatação, resultando em massa molar de 1820,15 g/mol. (Tabela 13)

Tabela 13. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

$\text{C}_{53}\text{H}_{67}\text{N}_{10}\text{O}_{38}\text{Fe}_4\text{Cl}_4$	%C	%H	%N
Encontrado	34,67	3,95	7,94
Calculado	34,97	3,81	7,69

O complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de ferro, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, dois acetatos, quatro moléculas de contraíon perclorato, e sete moléculas de água de hidratação, resultando em massa molar de 1659,11 g/mol, estando de acordo com os dados obtidos por difração de raios X de monocristal. (Tabela 14)

Tabela 14. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

$\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{O}_{33}\text{Fe}_4\text{Cl}_4$	%C	%H	%N
Encontrado	33,74	4,56	8,41
Calculado	33,30	4,25	8,44

O complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**4**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de ferro, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, dois *p*-nitrofenilfosfato, duas moléculas de contraíon perclorato, e três moléculas de metanol como moléculas de solvatação, resultando em massa molar de 1684,34 g/mol. (Tabela 15)

Tabela 15. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**4**).

$\text{C}_{57}\text{H}_{70}\text{N}_{12}\text{O}_{29}\text{Fe}_4\text{Cl}_2$	%C	%H	%N
Encontrado	40,20	4,41	9,95
Calculado	40,65	4,21	9,98

O complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de ferro, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, duas pontes do tipo oxo e duas pontes do tipo hidroxilo, duas moléculas de água coordenadas, quatro íons perclorato como contraíons e três moléculas de metanol como moléculas de solvatação, resultando em massa molar de 1545,05 g/mol. (Tabela 16)

Tabela 16. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**).

$\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_{27}\text{Fe}_4\text{Cl}_4$	%C	%H	%N
Encontrado	34,83	4,28	8,95
Calculado	34,98	4,17	9,06

4.2.3.2. Compostos de cobre

O complexo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por dois átomos de cobre, uma molécula do ligante HTPPNOL desprotonado, um acetato e duas moléculas de contraíon perclorato,

resultando em massa molar de 747,47 g/mol, estando de acordo com o resultado obtido por difração de raios X de monocristal. (Tabela 17)

Tabela 17. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{Cu}_2\text{Cl}_2$	%C	%H	%N
Encontrado	36,69	3,65	9,34
Calculado	36,95	3,64	9,37

O complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{ClO}_4)(\text{BPh}_4).2\text{H}_2\text{O}$ (7) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por um átomo de cobre, uma molécula do ligante HTPPNOL e duas moléculas de contraíon sendo uma destas atribuída ao perclorato e outra ao tetrafenilborato (com base na análise de seu espectro de infravermelho) e duas moléculas de água de solvatação, resultando em massa molar de 881,68 g/mol. (Tabela 18)

Tabela 18. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Cu}(\text{HTPPNOL})](\text{ClO}_4)(\text{BPh}_4).2\text{H}_2\text{O}$ (7).

$\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_7\text{CuBCl}$	%C	%H	%N
Encontrado	60,82	5,39	7,93
Calculado	61,30	5,56	7,94

O complexo $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (8) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de cobre, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, dois íons carbonatos, duas moléculas de contraíon perclorato e seis moléculas de água de hidratação, resultando em massa molar de 1406,08 g/mol, o qual está de acordo com o resultado obtido por difração de raios X de monocristal. (Tabela 19)

Tabela 19. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8)

$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_{22}\text{Cu}_4\text{Cl}_2$	%C	%H	%N
Encontrado	37,02	3,94	9,87
Calculado	37,64	4,16	9,97

O complexo $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (9) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de cobre, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, dois íons sulfato, e duas moléculas de contraíon perclorato, resultando em massa molar de 1368,07 g/mol, estando de acordo com os dados obtidos por difração de raios X de monocristal. (Tabela 20)

Tabela 20. Dados de análise de CHNS para o composto $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (9).

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_{18}\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$	%C	%H	%N	%S
Encontrado	37,23	3,49	10,44	4,62
Calculado	36,87	3,39	10,23	4,68

O complexo $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (10) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por quatro átomos de cobre, duas moléculas do ligante HTPPNOL desprotonado, dois *p*-nitrofenilfosfato, duas moléculas de contraíon perclorato e duas moléculas de metanol como solvente de hidratação, resultando em massa molar de 1672,02 g/mol. (Tabela 21)

Tabela 21. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{O}_4\text{PPhNO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**10**).

$\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{P}_2$	%C	%H	%N
Encontrado	39,99	3,81	9,44
Calculado	40,22	3,74	10,05

O complexo $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**) apresentou dados de análise elementar que concordam com um composto formado por dois átomos de cobre, uma molécula do ligante HTPPNOL desprotonado, dois grupos hidróxido, uma molécula de contraíon tetrafenilborato, resultando em massa molar de 841,77 g/mol. (Tabela 22)

Tabela 22. Dados de análise de CHN para o composto $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**).

$\text{C}_{69}\text{H}_{64}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cu}_2\text{B}_2$	%C	%H	%N
Encontrado	64,19	5,34	8,37
Calculado	64,21	5,38	8,32

4.2.4. Condutivimetria

As medidas de condutividade foram realizadas em acetonitrila ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$), e os resultados são apresentados na Tabela 23. A atribuição foi feita de acordo com a referência 74.

Tabela 23. Dados de análise condutivimétrica para os compostos sintetizados.

Complexo	Condutividade Molar ($\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	Espécie de eletrólito. ⁷⁴
(1)	----	a
(2)	235	2:1
(3)	521	4:1
(4)	238	2:1
(5)	514	4:1
(6)	247	2:1
(7)	241	2:1
(8)	222	2:1
(9)	237	2:1
(10)	251	2:1
(11)	---	a

a: medida não efetuada devido à elevada instabilidade do complexo frente ao oxigênio.

Segundo Geary ⁷⁴ para soluções 2:1 em acetonitrila, a condutividade molar varia de 220- 300 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, e acima de 500 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, para soluções de eletrólitos 4:1.

4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho

4.2.5.1 Compostos de ferro

O espectro de infravermelho do composto (2) apresenta como características as bandas do ligante HTPPNOL (C=C e C=N do anel aromático) e do contraíon perclorato, observada como uma banda larga a 1092 cm^{-1} . A banda larga a 3420 cm^{-1} indica a presença de moléculas de solvente coordenadas, concordando com a análise elementar. A presença de bandas a 1542 e 1436 cm^{-1} confirma a presença do grupo acetato em ponte ($\nu_{\text{ass}} - \nu_{\text{sim}} = 106\text{ cm}^{-1}$).⁷⁵ O grupo acetato apresenta como característica a presença de uma banda mais intensa próxima a $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e uma mais fraca próxima a 1400 cm^{-1} , as quais resultam dos estiramentos assimétrico e simétrico (O-C-O).⁵⁵ As bandas a 1086 , 1114 e 1144 cm^{-1} são atribuídas ao contraíon ClO_4^- . Na Tabela 24, são apresentadas as principais frequências observadas nos espectros de infravermelho para os compostos de ferro e suas respectivas atribuições. (Figura 45) Com a coordenação do ligante aos centros metálicos, há o desaparecimento da banda a 1250 cm^{-1} , atribuída à deformação angular do grupo hidroxila do álcool secundário.

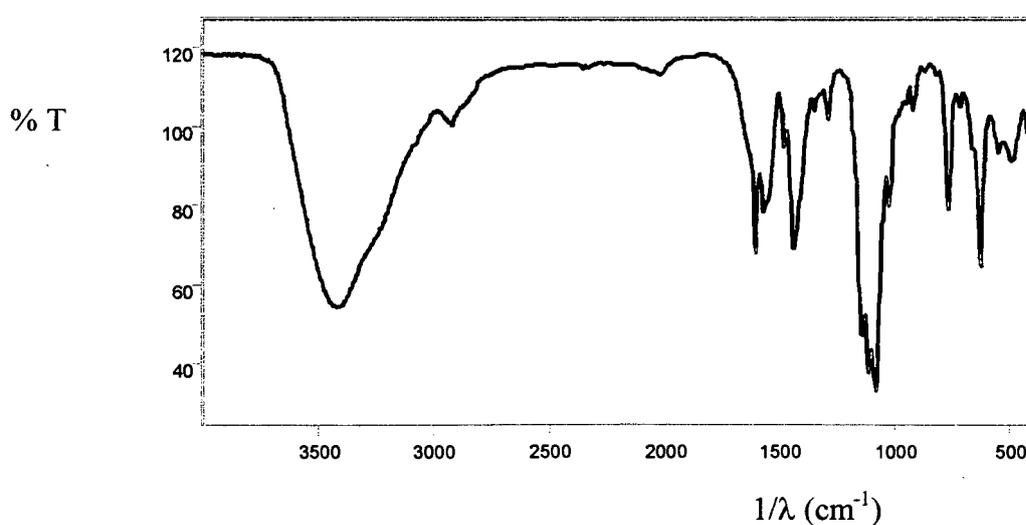


Figura 45. Espectro de infravermelho do complexo (2), obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do complexo (3) exibe as bandas relativas ao ligante e do contraíon perclorato a 1086 cm^{-1} . A presença de bandas a 1534 e 1440 cm^{-1} confirma a presença do grupo acetato em ponte: ($\nu_{\text{ass}} - \nu_{\text{sim}} = 94\text{ cm}^{-1}$).⁷⁵ As bandas em 3386 e 3322 cm^{-1} estão de acordo com a presença de moléculas de água coordenadas e de hidratação, e são atribuídas à vibração O-H. (Figura 46)

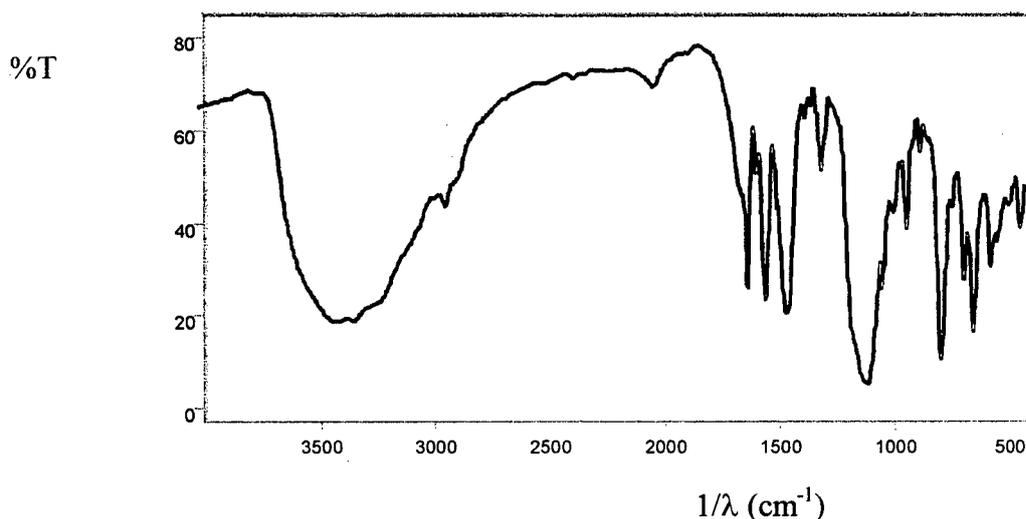


Figura 46. Espectro de infravermelho do complexo (3), obtido em pastilha de KBr.

A análise de infravermelho do complexo (4) apresenta muitas bandas na região de 800 a 1600 cm^{-1} , muitas delas atribuídas ao grupo *p*-nitrofenilfosfato, sobrepostas às bandas do ligante HTPPNOL. A presença do grupo nitro é confirmada pela banda a 858 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-N presente em compostos nitroaromáticos, assim como pelos estiramentos assimétrico e simétrico do NO_2 a 1514 e 1346 cm^{-1} .⁷⁵ O espectro apresenta bandas a 1082 , 1024 e 902 cm^{-1} , atribuídas ao contraíon perclorato. A banda em 1082 cm^{-1} é muito menos intensa que a observada para o composto (3), o que está refletindo a presença de apenas duas moléculas de contraíon no complexo (4), sugerido pela análise elementar e medida de

condutividade. Observa-se uma banda larga a 3422 cm^{-1} atribuída a presença de moléculas de solvente coordenadas e/ou de hidratação. (Figura 47)

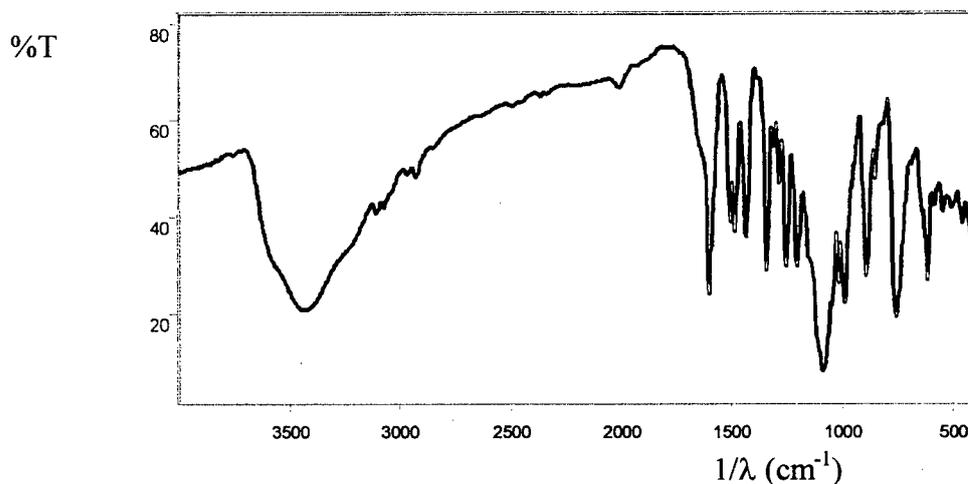


Figura 47. Espectro de infravermelho do complexo (4), obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do complexo (5) apresenta as bandas atribuídas ao ligante HTPPNOL e ao contraíon perclorato. A banda alargada a 3416 cm^{-1} indica a presença de moléculas de solvente coordenadas e/ou de hidratação. A intensidade das bandas localizadas entre $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ é bem menor quando comparada aos compostos (2) e (3), devido à presença de grupos acetato nestes compostos, os quais não estão presentes no complexo (5). (Figura 48)

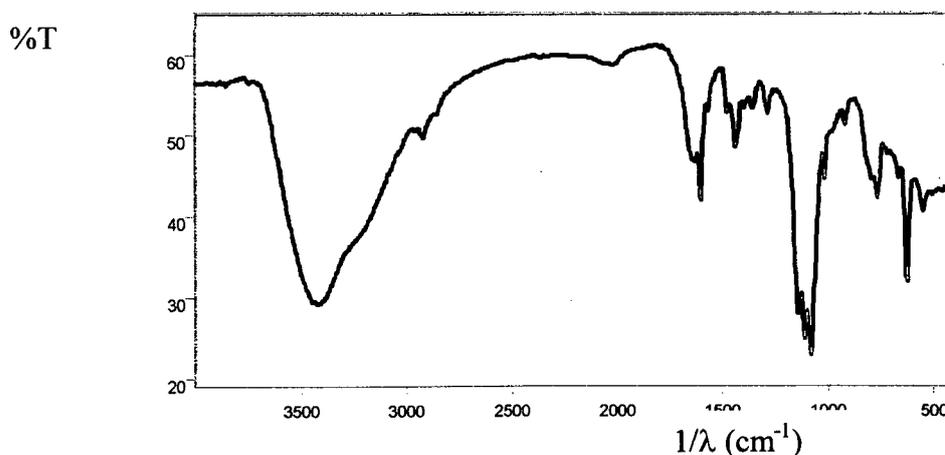


Figura 48. Espectro de infravermelho do complexo (5), obtido em pastilha de KBr.

Tabela 24. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para os compostos de ferro, com as suas respectivas atribuições.

Atribuição (cm^{-1})	(2)	(3)	(4)	(5)
ν (OH)	3418	3386	3422	3420
ν (C=C e C=N)	1606	1608	1606	1608
ν (C=C e C=N)	1570	1572	---	1580
ν (C=C e C=N)	1490	1482	1488	1480
ν (C=C e C=N)	1436	1440	1438	1442
ν (CH_3COO^-)	1542 e 1436	1534 e 1440	---	----
τ (C-H)	766	768	764	768
ν (ClO_4^-)	922,1020,1086	918, 1024, 1086	1022 e 1090	924, 1022, 1086
<i>p</i> -nitrofenil- fosfato	---	---	1606, 1512, 1346, 858, 764, 622, 592, 552, 516	---

4.2.5.2 Compostos de cobre

O espectro de infravermelho do complexo **(6)** apresenta as bandas do ligante (Tabela 25) e bandas a 1560 e 1440 cm^{-1} , atribuídas à presença do grupo acetato em ponte (vass - vsim= 120 cm^{-1}), bem como também a em 1086 cm^{-1} , atribuída ao contraíon perclorato. A banda em 3424 cm^{-1} indica moléculas de solvente, entretanto não foi observada a presença de solvente de coordenação ou de hidratação. A banda a 3090 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N-H do ligante HTPPNOL. (Figura 49)

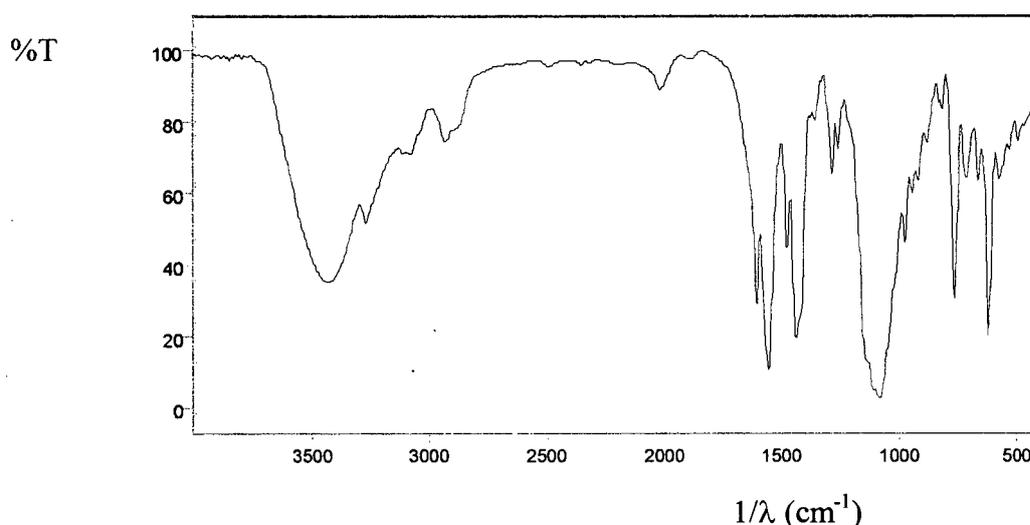


Figura 49. Espectro de infravermelho do complexo **(6)**, obtido em pastilha de KBr.

Para o composto **(7)** tem-se como características principais as bandas do ligante HTPPNOL (Tabela 25), estiramento N-H a 3238 cm^{-1} e bandas relativas aos contraíons perclorato e tetrafenilborato, justificando a proposição de estrutura para este composto e que está coerente com os dados de análise elementar. A banda a 1700 cm^{-1} é atribuída a acetona de hidratação, a qual foi incorporada à rede cristalina do composto durante o processo de cristalização. Entretanto, o cristal perde solvente, o que impossibilitou a coleta de dados cristalográficos. Quando alocado em capilar, para evitar a perda de solvente, o mesmo apresentou baixo poder de difração. (Figura 50)

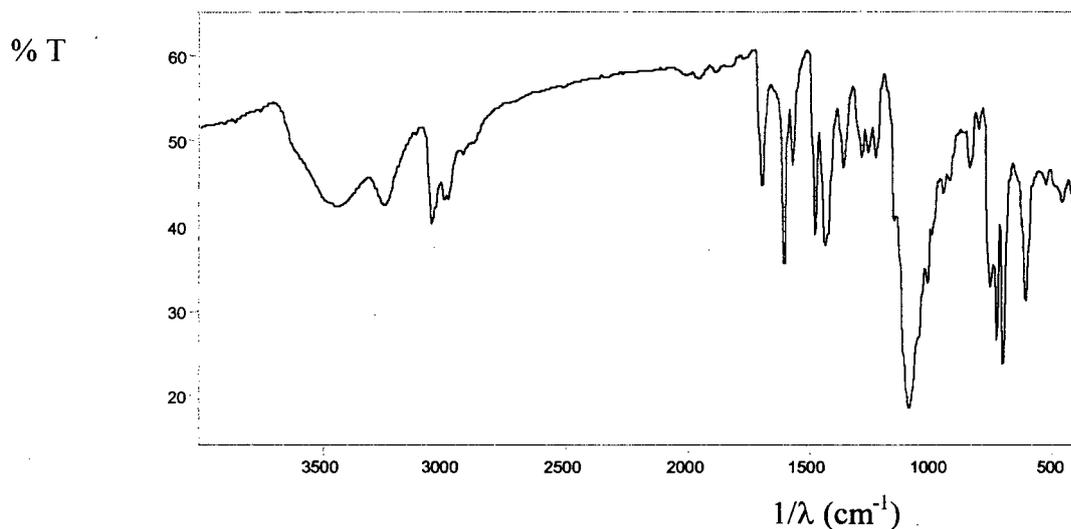


Figura 50. Espectro de infravermelho do complexo (7), obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do composto (8) apresenta as bandas típicas do ligante HTPPNOL desprotonado (Tabela 25) e em 1448 e 1356 cm^{-1} , as quais estão ausentes no espectro de infravermelho do composto (7) e são atribuídas ao grupo carbonato em ponte. As bandas a 1084 e 1114 cm^{-1} são atribuídas ao contraíon perclorato. A banda alargada a 3412 cm^{-1} é atribuída a presença de moléculas de solvente, o que está de acordo com os resultados de análise elementar e difração de raios X de monocristal. (Figura 51)

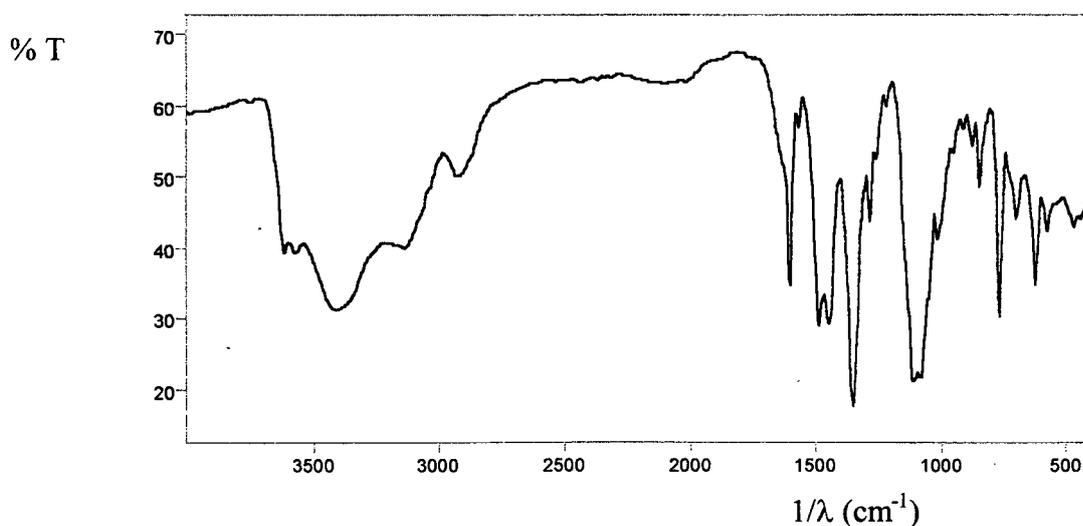


Figura 51. Espectro de infravermelho do complexo (8), obtido em pastilha de KBr.

O composto (9) apresenta como características um conjunto de bandas na região de 900-1300 cm^{-1} , atribuídas ao grupo sulfato em ponte e ao contraíon perclorato. A banda fina a 3138 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N-H e em 3440 cm^{-1} pode ser atribuída ao solvente presente no KBr, já que não foram observadas moléculas de solvente de coordenação ou de hidratação por análise elementar ou difração de raios X de monocristal. (Figura 52)

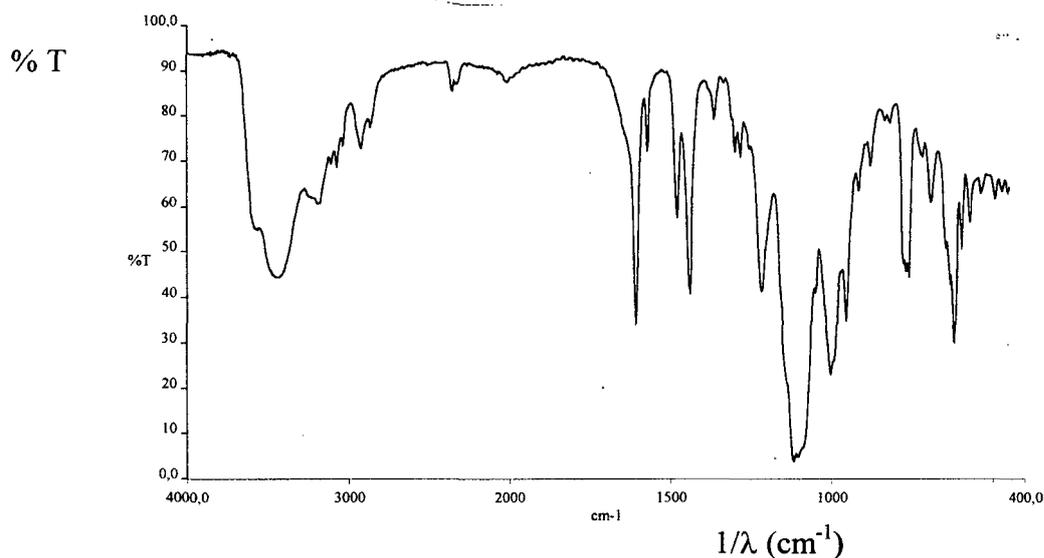


Figura 52. Espectro de infravermelho do complexo (9), obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do composto (10) apresenta muitas bandas na região de 800-1600 cm^{-1} , muitas delas atribuídas ao grupo *p*-nitrofenilfosfato, estando as bandas do grupo *p*-nitro sobrepostas às do ligante HTPPNOL. Similarmente ao composto (4), anteriormente discutido, observam-se os estiramentos do grupo nitro a 1514 cm^{-1} (*v* ass) e 1344 (*v* sim) e o estiramento C-N a 854 cm^{-1} , típico de compostos nitro-aromáticos.⁵⁵ A banda a 1078 cm^{-1} é atribuída ao contraíon perclorato. (Figura 53)

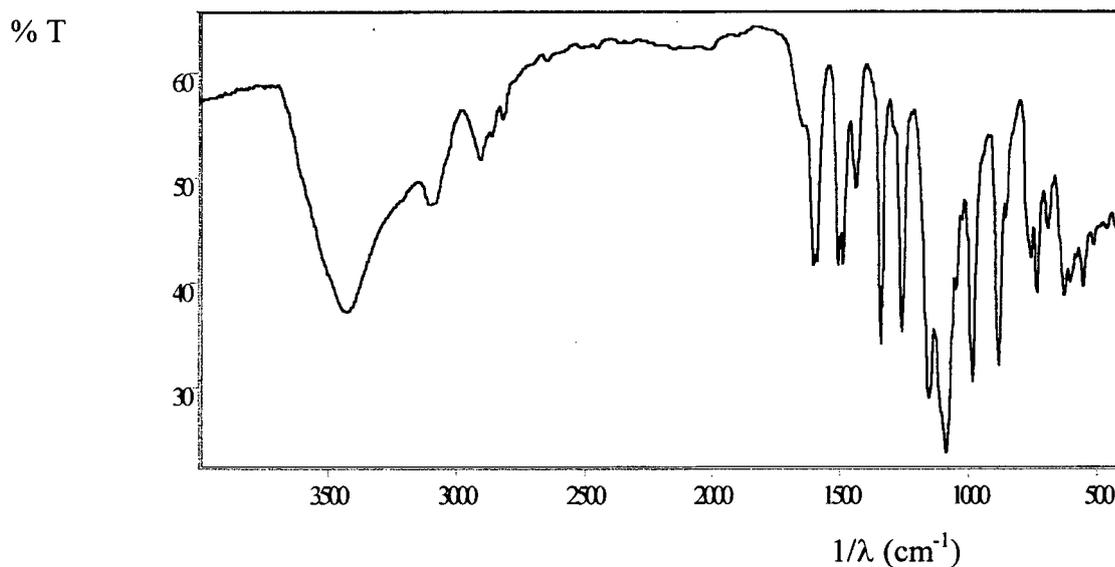


Figura 53. Espectro de infravermelho do complexo (10), obtido em pastilha de KBr.

Para o composto (11) tem-se um espectro de infravermelho similar ao observado para o composto mononuclear (7). Observam-se as bandas típicas do ligante (Tabela 25) e do contraíon tetrafenilborato a 706 e 734 cm^{-1} , bem como a de estiramento N-H a 3052 cm^{-1} . A banda em 3448 cm^{-1} indica a presença de moléculas de solvente coordenadas ou de hidratação. (Figura 54)

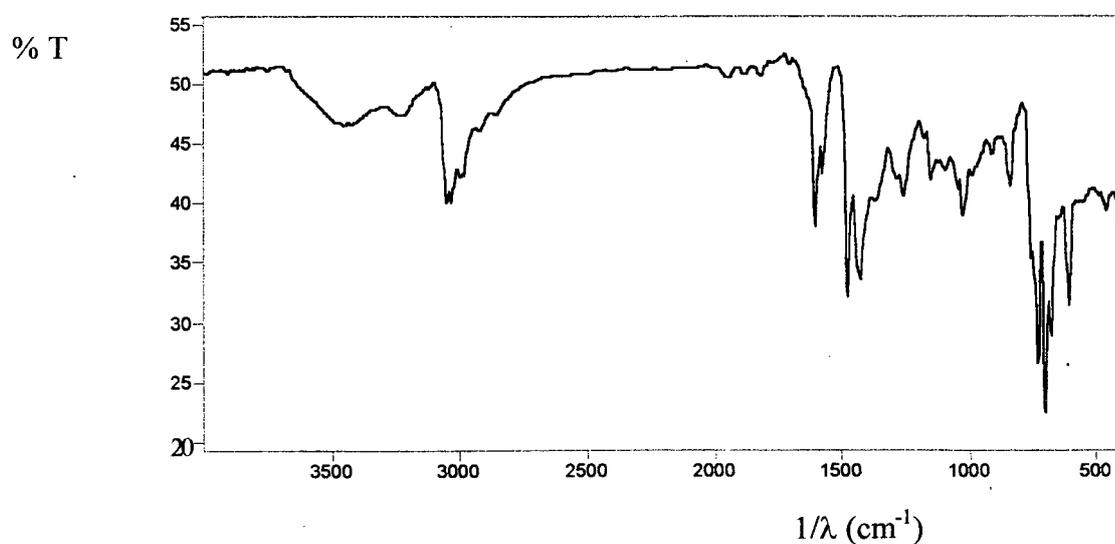


Figura 54. Espectro de infravermelho do complexo (11), obtido em pastilha de KBr.

Tabela 25. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para os compostos de cobre, com as suas respectivas atribuições.

Atribuição	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
ν (OH)	3424	3486	3412	3440	3422	3448
ν (C=C e C=N)	1608	1608	1608	1608	1608	1604
ν (C=C e C=N)	1560	1576	1570	1572	1590	1576
ν (C=C e C=N)	1480	1480	1492	1482	1492	1478
ν (C=C e C=N)	1440	1428	1448	1444	1446	1426
ν (CH ₃ COO ⁻)	1560 e 1440	---	---	---	---	---
ν (C-O)						
τ (C-H)	770	766	768	766	760	---
τ (BPh ₄)	---	708 e 736	---	---	---	706 e 734
ν (ClO ₄)	1086	1094	1084	1088, 1110	1078, 1110	---
ν PNFF	---	---	---	---	1514, 1344, 854, 620, 576	---
ν CO ₃ ²⁻	---	---	1356 e 1448	---		---
ν SO ₄ ²⁻	---	---	---	598,698, 950,1150, 1100, 1220		---

4.2.6. Espectroscopia Eletrônica

Os dados de espectroscopia eletrônica para os compostos de ferro e cobre sintetizados são apresentados na Tabela 26. Os espectros foram obtidos em acetonitrila.

Tabela 26. Resultados de espectroscopia eletrônica para os compostos em estudo.

Complexo	λ nm (ϵ , mol ¹ .dm ³ .cm ⁻¹)	Atribuição
(2)	632(91,1), 525(177), 483(415), 442(686)	SPE ⁷⁶
(3)	651(73,1), 482(497), 440(715), 414(756)	SPE
(4)	480(920), 520(307), 650(250)	SPE
(5)	467(934), 555(421)	SPE
(6)	667(210), 889(151) –CH ₃ CN 718(194), 862(163)- H ₂ O	Transição d-d
(7)	614(99,1), 758(241), 843(215)	Transição d-d
(8)	686(372), 862(329)	Transição d-d
(9)	705(370), 878(351)	Transição d-d
(10)	710(313), 904(378)	Transição d-d
(11)	712(294), 853(284)	Transição d-d

Os valores de coeficiente de extinção molar (ϵ , M⁻¹.cm⁻¹) para os compostos de ferro são maiores do que aqueles convencionalmente observados para transições d-d e tais bandas são atribuídas a Excitação Simultânea de Par Eletrônico.⁷⁶

Para complexos de Fe(III), configuração d⁵, spin-alto, as transições eletrônicas são proibidas por spin (são proibidas as transições que implicam na mudança do número de

elétrons desemparelhados) e são proibidas por Laporte (são proibidas as transições que envolvem a redistribuição dos elétrons numa mesma camada eletrônica). Assim, espera-se para complexos de Fe(III) valores de ϵ entre $10\text{-}90\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁷⁹ Entretanto complexos que apresentam a unidade Fe(III)-O-Fe(III) exibem bandas com valores de coeficiente de absorvidade molar (ϵ) maior que $100\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, e a justificativa para este aumento se baseia no acoplamento spin-spin entre os centros de Ferro (III). Desta forma, a interação spin-spin aumenta o valor do ϵ das transições d-d que são proibidas por spin. Este fenômeno é conhecido como Excitação Simultânea de Pares de Elétrons (do inglês: Simultaneous Pair Electronic, SPE). Como consequência da interação spin-spin, o sistema Fe(III)-O-Fe(III) pode ser descrito como $S_{\text{TOTAL}} = 5,4,3,2,1,0$ para o estado fundamental e $S_{\text{TOTAL}}^* = 4,3,2,1,0$ para o estado excitado, assim as transições que apresentam $S_{\text{TOTAL}} = S_{\text{TOTAL}}^*$ são permitidas por spin. Desta forma, as transições são consideradas como permitidas e resultam em valores de ϵ maiores que $100\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$.

Os espectros eletrônicos para os compostos de ferro são bastante similares. A seguir são apresentados os espectros eletrônicos para os compostos (3) e (4).

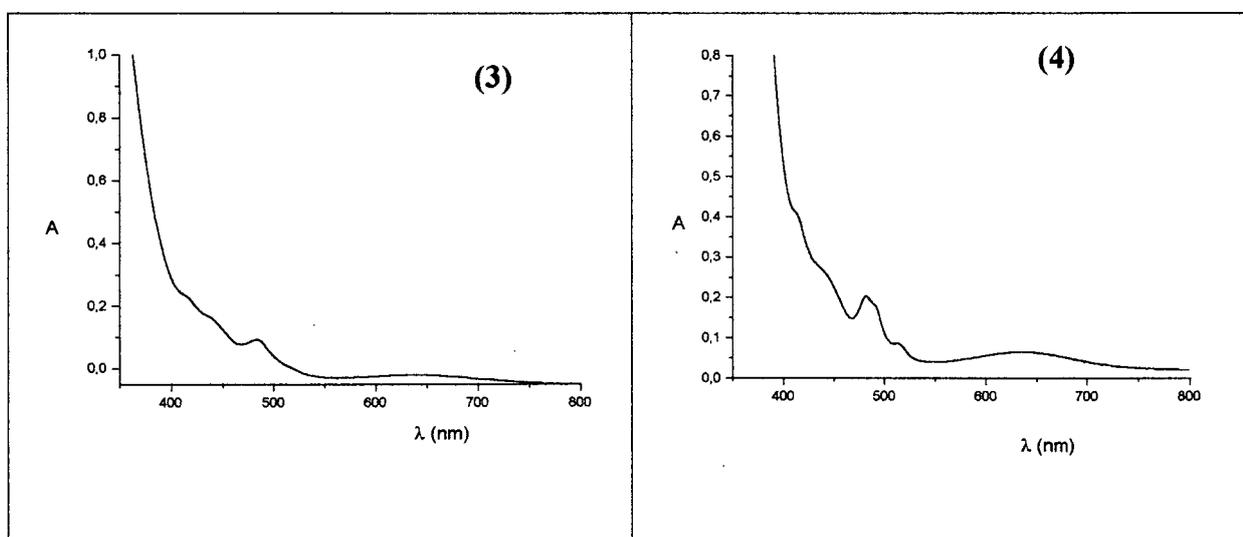


Figura 55. Espectros eletrônicos para os compostos (3) e (4), obtidos em acetonitrila.

O composto (3) apresenta uma banda a 325 nm, atribuída a TCLM $\text{oxo} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, de acordo com os estudos realizados por Armstrong e colaboradores, os quais estudaram em detalhes a redução dos centros de ferro III da forma met-hemertrina ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$), resultando na forma deoxi ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$, empregando um equivalente do composto $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$ como agente redutor.⁶ Foi observado que a banda a 330 nm decresce significativamente durante o processo de redução da enzima. Para o complexo (3) tal decréscimo de intensidade da banda foi observado através de redução eletroquímica dos centros de ferro (III) pela técnica de espectroeletroquímica. (ver seção 4.2.7)

A comparação entre as propriedades espectrais exibidas pelo composto (7) e aquelas relatadas na literatura para o composto mononuclear $[\text{Cu}(\text{L})\text{ImH}](\text{ClO}_4)_2$, onde L é o ligante tripodal tris-(2-benzimidazolilmetil)-amina e ImH é imidazol, relatados por Oka e colaboradores,⁷⁷ o qual apresenta bandas a 862 nm ($129 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a 680 nm ($93 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), permite atribuir para (7) uma estrutura composta por apenas um átomo de cobre, coordenado a cinco átomos de nitrogênio, com geometria bipiramidal trigonal, sendo que o átomo de oxigênio alcoxó não participa do ambiente de coordenação do metal.

A proposta de uma estrutura para o composto (7) pode ser feita considerando-se a classificação feita para compostos de cobre pentacoordenados. Complexos com geometria piramidal de base quadrada apresentam uma banda de absorção na região de alta energia e um ombro na região de baixa energia, em contraste, os complexos com geometria bipiramidal trigonal apresentam uma banda de absorção a baixa energia e um ombro na região de alta energia.⁷⁸ Assim, como o complexo (7) exibe uma banda a 758 nm e ombros a 613 e 843 nm, é possível sugerir uma geometria bipiramidal trigonal para este complexo.

Para os compostos dimérico (6) e tetraméricos (8), (9) e (10), a regra acima não se aplica pois dados cristalográficos indicam para estes compostos centros metálicos com

geometrias distintas, assim, observam-se para estes compostos duas bandas na região do visível, com coeficientes de extinção molar típicos de bandas d-d (10 a $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).⁷⁹

A comparação entre os espectros eletrônicos dos compostos **(8)**, **(9)** e **(10)**, aliada a outros resultados, permite a proposição de estrutura tetranuclear para o composto **(10)** (Ver a seção Propostas de Estruturas). Os espectros eletrônicos para estes compostos são apresentados a seguir.

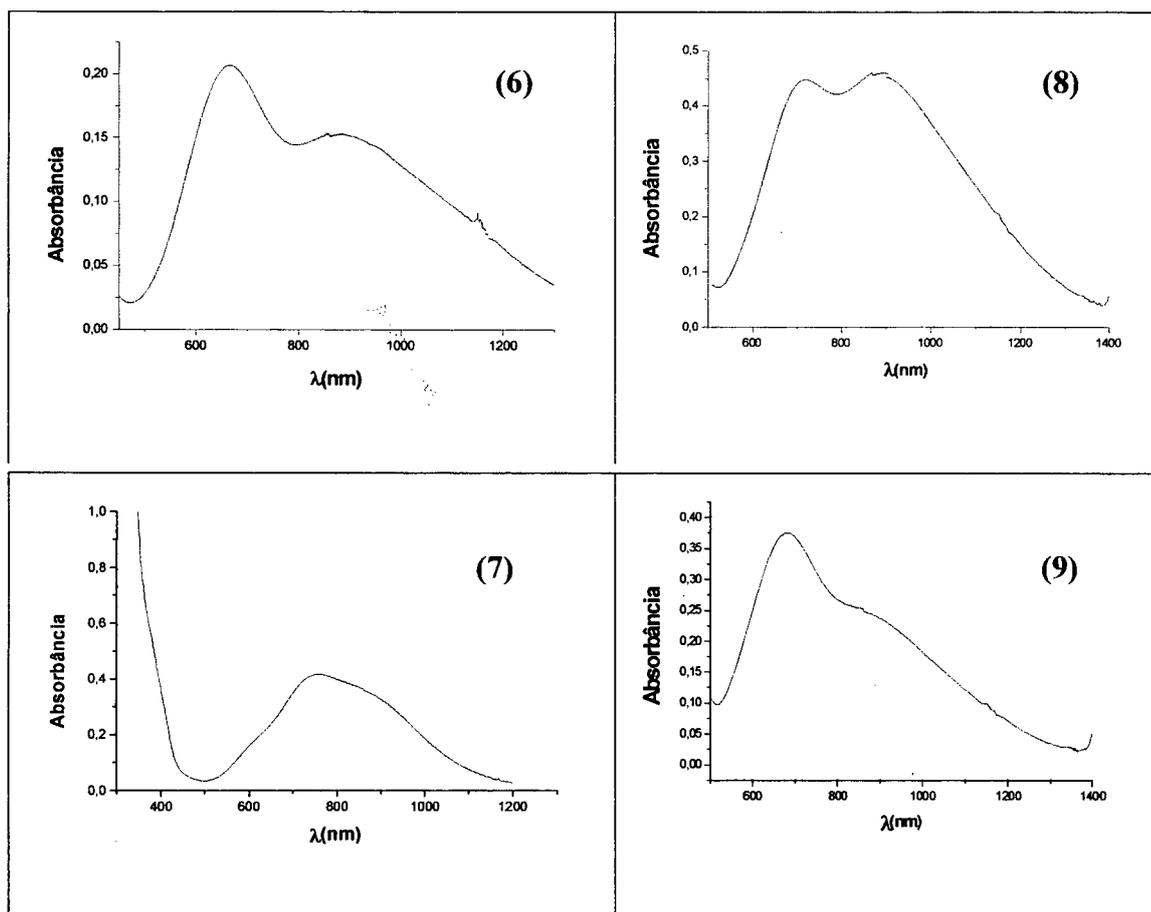


Figura 56. Espectros eletrônicos para os compostos **(6)**, **(7)**, **(8)** e **(9)**, obtidos em acetonitrila.

4.2.7. Eletroquímica

4.2.7.1. Voltametria Cíclica

Tabela 27. Resultados de Voltametria Cíclica para os compostos sintetizados.

Complexo	Processo redox	E (V vs Fc/Fc ⁺)
(2)	$2\text{Fe}^{\text{III}} 2\text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} 3\text{Fe}^{\text{II}}$	-0,23
	$\text{Fe}^{\text{III}} 3\text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 4\text{Fe}^{\text{II}}$	-0,51
(3)	$4\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$	-1,24
	$3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}} 2\text{Fe}^{\text{II}}$	-1,78
(4)	$4\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$	-1,19
	$3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}} 2\text{Fe}^{\text{II}}$	-1,56
(5)	$4\text{Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$	-1,01
	$3\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}} 2\text{Fe}^{\text{II}}$	-1,13
(6)	$2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$	-0,78
	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}}$	-0,96
(7)	$\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$	-0,59
(8)	$2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$	-0,70
	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}}$	-1,0
(9)	$2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$	-0,85
	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}}$	-1,24
(10)	$4\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} 3\text{Cu}^{\text{II}}$	-0,82
	$\text{Cu}^{\text{I}} 3\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}} 2\text{Cu}^{\text{II}}$	-0,95
	$2\text{Cu}^{\text{I}} 2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 3\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$	-1,30
(11)	$2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}}$	-0,77
	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}}$	-1,33

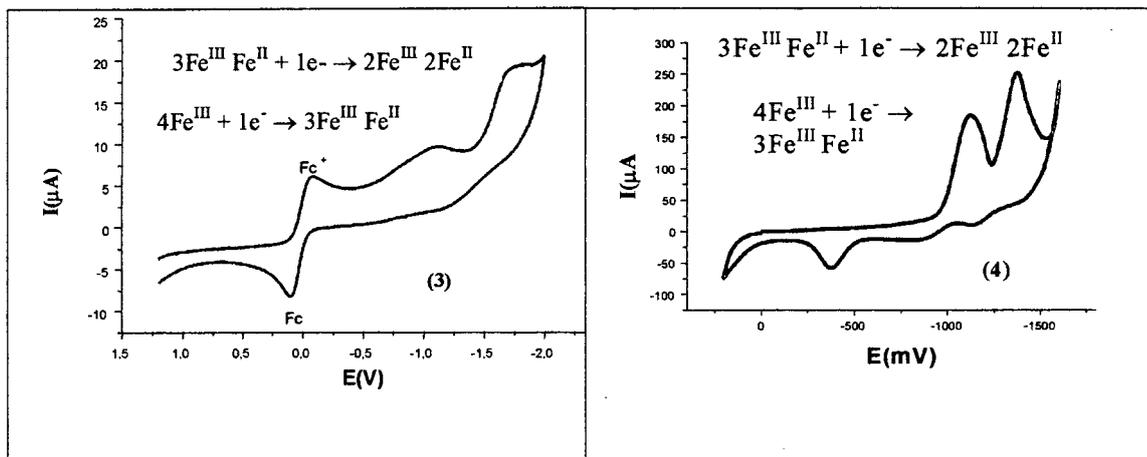


Figura 57. Voltamogramas cíclicos para os complexos (3) e (4). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.

Para o complexo (3) os processos a -1,24 e -1,78 V vs Fc/Fc⁺ são atribuídos à redução dos centros de Fe^{III} a Fe^{II}, ($4\text{Fe}^{\text{III}} + 1e^- \rightarrow 3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ e $3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} + 1e^- \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}\text{2Fe}^{\text{II}}$), respectivamente, de acordo com o experimento de Coulometria, no qual foi determinado o número de elétrons associado ao primeiro processo redox, sendo $n=1$ elétron. Para o composto (4), com base na semelhança entre os valores dos potenciais de redução entre este composto e o composto (3), o qual teve a sua estrutura elucidada por difração de raios X, propõe-se um composto tetranuclear, o que está de acordo com a análise elementar e medida de condutividade. Para o composto de valência-mista (2), obteve-se valores de potenciais redox de -0,23 e -0,51 V vs Fc/Fc⁺, os quais são muito maiores do que os observados para o composto (3), assim, propõe-se para (2) pontes do tipo hidroxó, o que está de acordo com as outras análises efetuadas. Seguindo o mesmo raciocínio, para o composto (5) é proposta uma estrutura tetranuclear com pontes do tipo oxo unindo duas unidades diméricas, similarmente

ao observado para o composto (3), o que está de acordo com os potenciais bastante negativos observados para este composto: - 1,01 e -1,13 V vs Fc/Fc⁺.

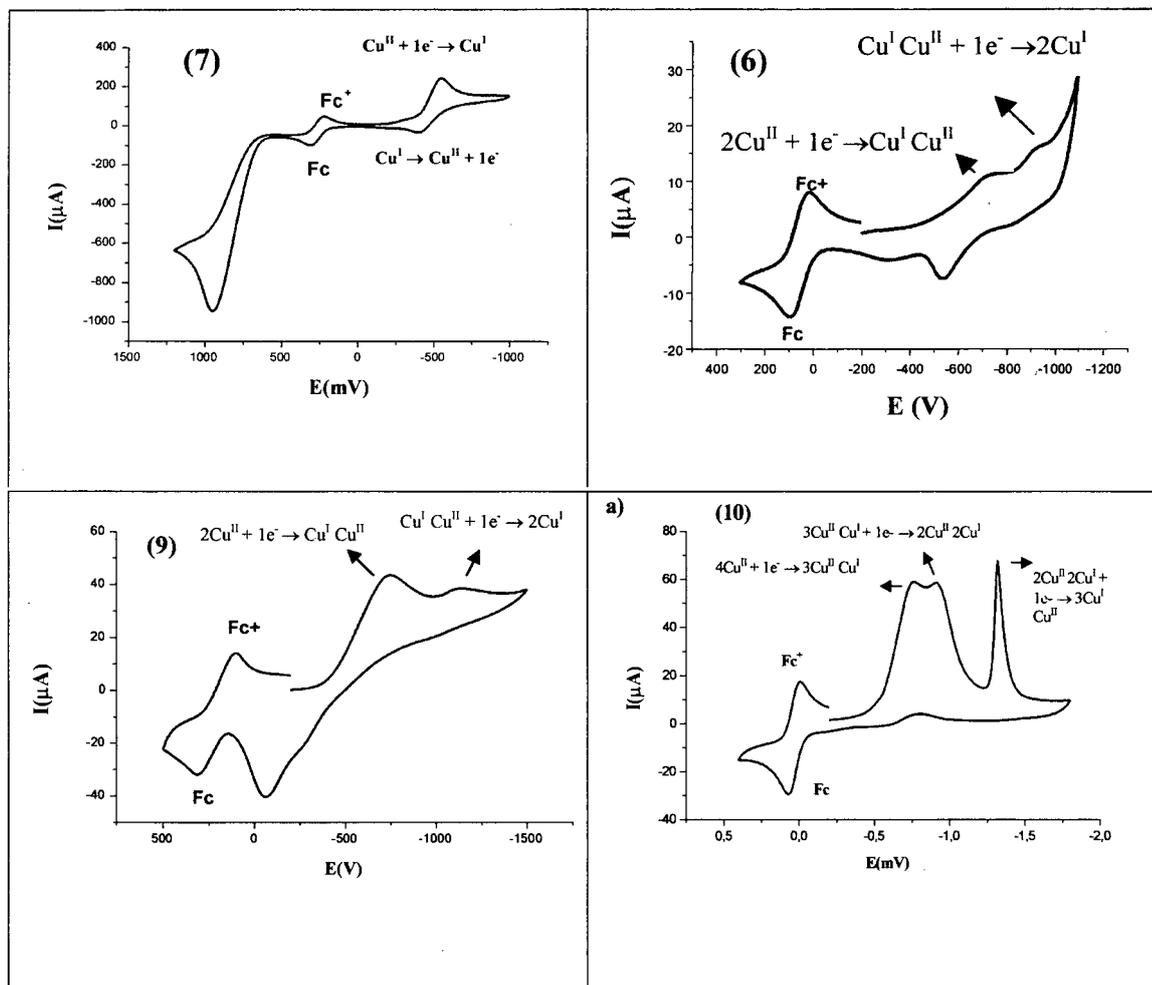


Figura 58. Voltamogramas cíclicos para os complexos (6), (7), (9) e (10). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.

Para o composto (7), observa-se um processo redox reversível a $-0,59$ V vs Fc/Fc⁺. Este processo foi atribuído ao processo redox Cu^{II}/Cu^I. O processo observado a $0,9$ V vs Fc/Fc⁺ foi atribuído ao contraíon tetrafenilborato.⁸⁰ Similar comportamento redox foi

observado para o composto mononuclear sintetizado por Satcher e colaboradores, estando o processo redox $\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ a $-0,54 \text{ V vs Fc/Fc}^+$.⁴¹ A semelhança entre estes resultados reforça a proposta para o composto (7), conforme já descrito na seção de espectroscopia eletrônica. Para o composto (6), cujos dados estruturais indicam um composto dimérico, o primeiro processo redox refere-se à redução de um centro de cobre, obtendo a forma $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$, e o segundo processo refere-se a formação da espécie reduzida 2Cu^{I} . Para os compostos (8) e (9), os quais tiveram as suas estruturas elucidadas por difração de raios X de monocristal, os processos redox foram tentativamente atribuídos a redução de dois dos quatro centros de cobre : $2\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{I}}$, pois estes compostos podem ser vistos como “Dímero de Dímeros”, e assim o comportamento redox é de um composto dimérico. Comparando-se os compostos tetranucleares (8) e (9), há semelhança entre os potenciais redox para o primeiro processo, entretanto, para o segundo processo redox vê-se que o composto com ponte sulfato apresenta um potencial mais negativo do que o com ponte carbonato, o que está de acordo com o poder doador da ponte sulfato. Esta diferença permite atribuir que o primeiro processo redox envolve o centro de cobre o qual está coordenado a duas piridinas e a um átomo de oxigênio da ponte sulfato, e o segundo processo redox está associado ao centro de cobre o qual está coordenado a uma piridina, e a dois átomos de oxigênio da ponte sulfato. Para o composto (10) observou-se a presença de três processos redox, o que aliado a outras técnicas, permite propor uma estrutura tetranuclear para este composto, similar à observada para os compostos (8) e (9), entretanto, devido à irreversibilidade dos processos redox não foi possível quantificar o número de elétrons envolvidos em cada um destes processos redox.

Os experimentos de voltametria cíclica para os compostos (8) e (11) permitiram a identificação de uma espécie que ocorre durante o processo de fixação de CO_2 , sendo esta a

espécie realmente ativa e responsável pela incorporação do CO_2 .⁸¹ Inicialmente, obteve-se o voltamograma cíclico do composto **(8)**, o qual apresentou processos redox irreversíveis a $-0,70$ e $-1,0$ V vs Fc/Fc+, atribuídos a $4\text{Cu}^{\text{II}} + 1\text{e}^- \rightarrow 3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ e $3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{II}}2\text{Cu}^{\text{I}}$. A seguir adicionou-se quantidade necessária de trietilamina para promover a hidrólise da espécie tetranuclear (1equivalente de complexo : 2 equivalentes de base), e obteve-se novo voltamograma, sendo os valores de potenciais para os processos redox da espécie hidroxogenerada *in situ* de: $-0,77$ e $-1,33$ V vs Fc/Fc+. A espécie hidroxogenerada foi isolada a partir de procedimento similar, a partir da hidrólise básica do composto tetranuclear **(8)**, em água, com a adição de NaOH 0,1 N, sendo a espécie hidroxogenerada precipitada com a adição de tetrafenilborato de sódio. Obteve-se um sólido verde, cuja análise por voltametria cíclica indicou dois processos redox bastante similares àqueles encontrados para esta espécie obtida *in situ*.

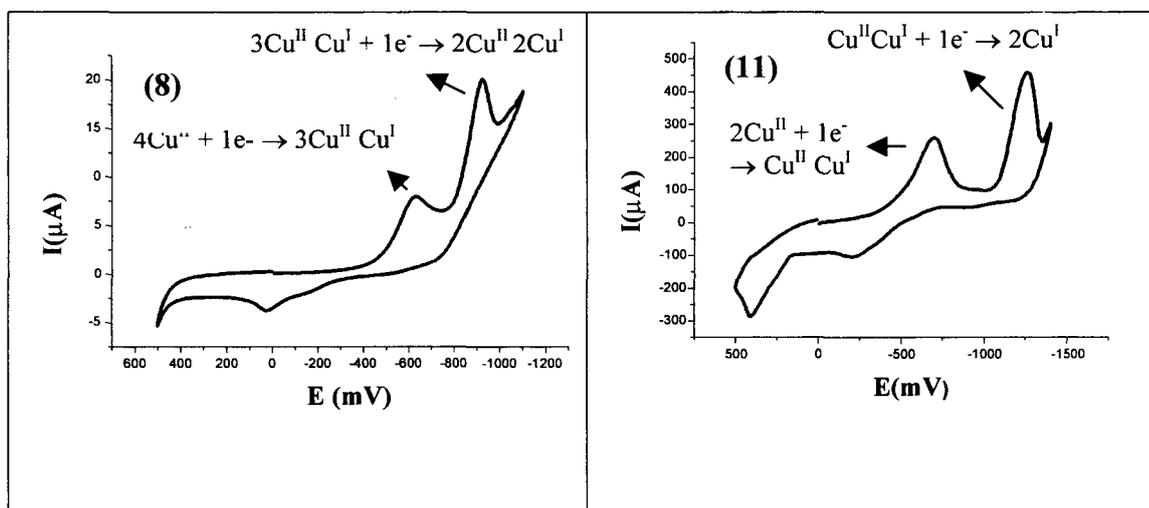


Figura 59. Voltamogramas cíclicos para os compostos **(8)** e **(11)** (obtido *in situ*). Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: ESC; eletrólito suporte: TBAPF_6 0,1 mol. dm^3 ; solvente: acetonitrila; velocidade de varredura: 100 mV/s.

4.2.7.2. Espectroeletróquímica

O comportamento espectroeletróquímico do composto **(3)** é apresentado na Figura 60.

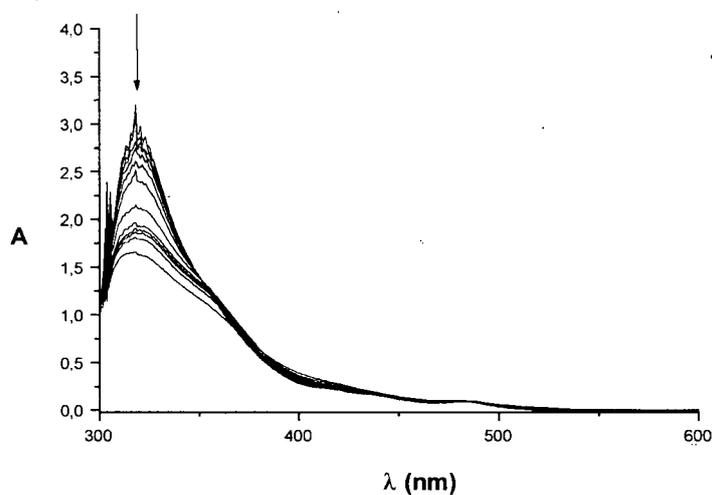


Figura 60. Espectroeletróquímica do composto **(3)**. Eletrodo de trabalho: minitela de ouro; eletrodo auxiliar: platina, eletrodo de referência: ESC, solvente: acetonitrila; eletrólito suporte: TBAPF₆; potenciais aplicados: 0,00; -0,10; -0,20; -0,40; -0,50; -0,60; -0,70; -0,80; -0,90; -1,10; -1,20; -1,30 V vs ESC. Intervalo de tempo entre cada espectro: 180 s.

Estudos espectroeletróquímicos para o composto **(3)** na faixa de potencial de 0,00 a -1,30 V vs ESC mostram que a banda a 325 nm decresce à medida que o potencial torna-se mais negativo. A banda a 325 nm foi previamente atribuída a TCLM oxo → Fe(III), na seção 4.2.6. Devido à irreversibilidade dos processos redox apresentados pelo composto **(3)**, não foi possível a determinação do número de elétrons associados ao primeiro processo redox, e apenas pode-se avaliar mudanças no perfil da banda de transferência de carga com o decréscimo no valor do potencial.

4.2.8. Espectroscopia Mössbauer

Os dados de Espectroscopia Mössbauer para os compostos de ferro são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Parâmetros Mössbauer para os compostos em estudo.

Composto	T(K)	δ (mm/s) ^b	Δ_{EQ} (mm/s)	WID	Atribuição
(1) ^a	115	1,10	3,44	0,25	100% Fe ^{II}
(1)	115	1,08 0,42	3,09 0,64		Fe ^{II} Fe ^{III} (oxidação durante a medida)
(2)	115	1,13 0,44	3,41 0,62	0,30 0,29	46% Fe ^{II} 54% Fe ^{III}
(3)	115	0,46	1,62	0,27	100% Fe ^{III}
(4)	115	0,43	1,29	0,33	100% Fe ^{III}
(5)	115	0,44 0,42	1,60 0,75	0,38 0,39	42% Fe ^{III} 1 58% Fe ^{III} 2
	228	0,39 0,37	1,62 0,76	0,36 0,42	39% Fe ^{III} 1 61% Fe ^{III} 2
	298	0,35 0,31	1,64 0,76	0,41 0,54	50% Fe ^{III} 1 50% Fe ^{III} 2

a: composto sintetizado utilizando piridina como solvente, o que resultou em um composto estável frente ao oxigênio e possibilitou sua caracterização por espectroscopia Mössbauer.

b: versus α -ferro.

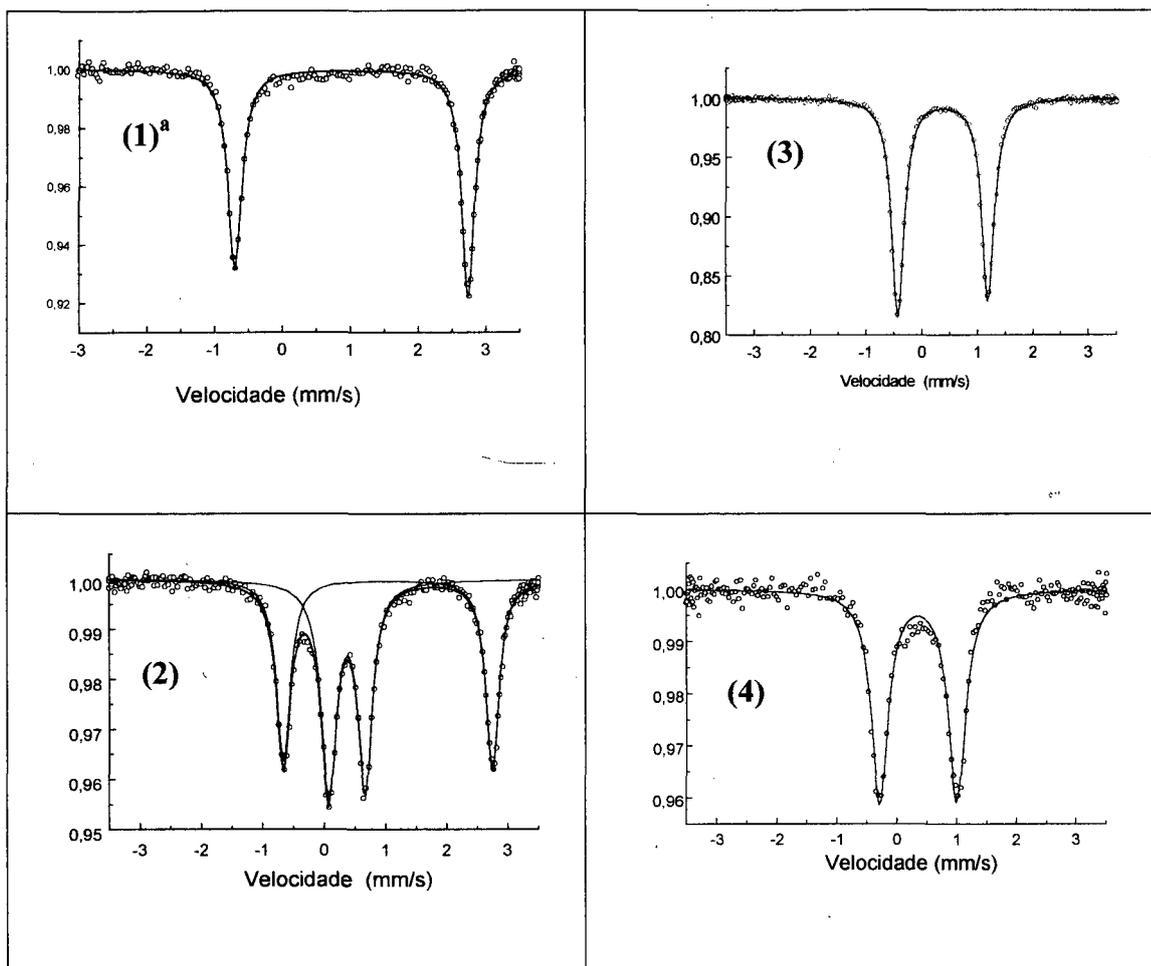


Figura 61. Espectros Mössbauer para os compostos (1)^a, (2), (3) e (4), a 115 K.

O composto (1)^a foi obtido empregando-se o método similar ao descrito para a síntese do composto (1), substituindo-se metanol por piridina, como solvente da reação. O composto (1)^a foi obtido como um sólido amarelo, o qual precipita a baixa temperatura. O mesmo foi filtrado na ausência de oxigênio e seu espectro Mössbauer foi obtido imediatamente, indicando que trata-se de um composto de Fe^{II} (ver Tabela 28). Entretanto, este composto não é interessante como modelo para a hemeretrina na sua forma deoxi (Fe^{II}Fe^{II}), já que piridina é um bom coordenante e provavelmente tem-se um composto com todas as posições de coordenação ocupadas. Por outro lado, isto favoreceu o isolamento do composto pois impediu a reação com oxigênio. Seu espectro Mössbauer apresenta um único dubleto típico de Fe^{II}, alto-spin: $\delta = 1,10$ e $\Delta_{EQ} = 3,44$ mm/s.

$\Delta_{EQ} = 1,41$ mm/s, e $\delta = 0,24$ e $\Delta_{EQ} = 1,20$ mm/s, como consequência de curtas ligações Fe-O oxo, o que domina o gradiente de campo elétrico e influencia os parâmetros Mössbauer.¹³ Para o composto (3), todas as distâncias são equivalentes e o resultado é um único dubleto. (ver Tabela 7).

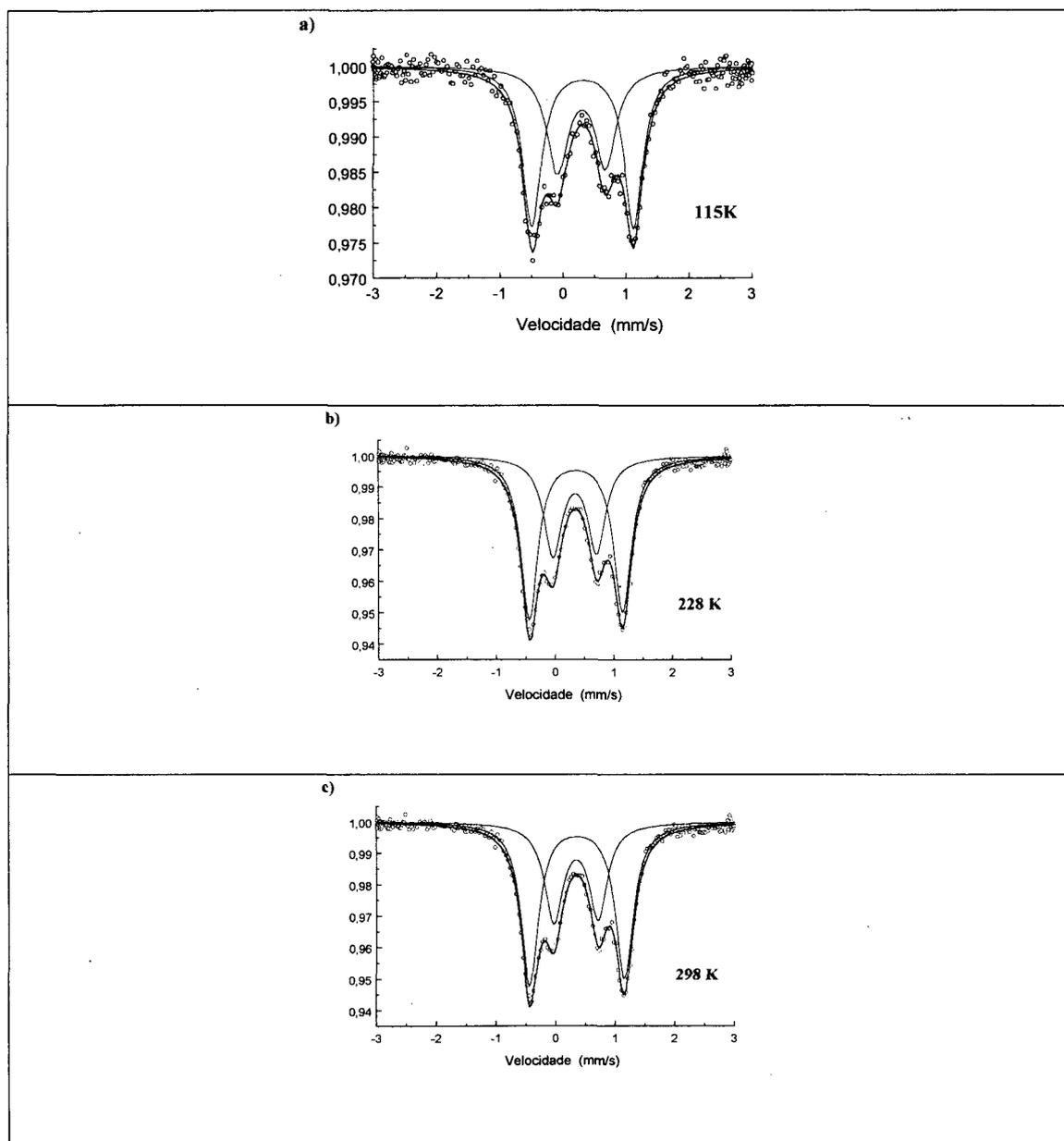


Figura 62. Espectros Mössbauer para o composto (5), obtidos a diferentes temperaturas: a) 115K, b)228K e c)298K.

Para o composto (4) tem-se o mesmo resultado que o obtido para o complexo (3), ou seja, um único dubleto com parâmetros típicos de Fe^{III} , spin alto: $\delta = 0,43$ e $\Delta\text{EQ} = 1,29$ mm/s, não traduzindo a assimetria imposta pelo ligante HTPPNOL, a qual resulta em centros metálicos com ambientes de coordenação distintos. Para um composto tetranuclear, de acordo com a proposta, dois centros de Fe^{III} estão coordenados, cada qual a dois nitrogênios piridínicos, um nitrogênio amínico, um oxigênio da ponte alcoxo, um oxigênio da ponte oxo e um átomo de oxigênio do grupo *p*-nitrofenilfosfato. Os outros dois centros de Fe^{III} estão coordenados, cada qual a um nitrogênio piridínico, um nitrogênio amínico, um oxigênio da ponte alcoxo, um oxigênio do grupo *p*-nitrofenilfosfato e a uma molécula de água.

Para o composto (5), cujos espectros são vistos na Figura 62, os mesmos foram ajustados considerando-se dois dubletos, ou seja, dois centros de Fe^{III} distintos, sendo os valores típicos de Fe^{III} , spin alto. À temperatura ambiente o ajuste foi feito considerando-se a relação 1:1 entre as áreas dos dubletos. A ausência de aumento significativo nos valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar com a temperatura são típicos de compostos de Fe^{III} , como pode ser visto na Tabela 28. Entretanto, variações na absorção e no parâmetro largura de linha (WID) são bastante significativas e baseando-se nestes parâmetros é que é feita a discussão dos espectros Mössbauer para o composto (5), obtidos a três diferentes temperaturas. O ligante HTPPNOL, como descrito para o composto (4), apresenta seis pontos de coordenação. Assim, tem-se a possibilidade de formação de compostos onde um centro de ferro forma três anéis de cinco membros, e o outro dois anéis, sendo que este último apresenta uma molécula de solvente coordenada para preencher a sua esfera de coordenação. Seguindo este raciocínio, espera-se que o espectro Mössbauer deste composto traduza estas diferenças de coordenação.

Considerando-se a proposta de um composto tetranuclear, tem-se dois conjuntos de centros de Fe^{III} , sendo que cada qual dá origem a um dubleto no espectro Mössbauer. Observou-se a seguinte dependência do parâmetro largura de linha do dubleto com a temperatura : 298K , WID= 0,41; 228K , WID= 0,36; 115K , WID= 0,36, para um dos dubletos; já para o dubleto relativo aos outros dois centros de ferro verificou-se a seguinte dependência com a temperatura: 298K , WID= 0,54; 228K , WID= 0,42; 115K , WID= 0,39. Assim, pode-se inferir que os centros de ferro os quais apresentaram menor variação no parâmetro WID com a temperatura, são aqueles centros metálicos os quais formam três anéis de cinco membros, pois estão mais ordenados e menos susceptíveis a mudanças na sua esfera de coordenação com o a variação na temperatura. Já o outro dubleto, o qual apresentou variação maior do parâmetro WID com a temperatura, deve estar associado aos centros metálicos os quais devem apresentar moléculas de solvente coordenadas, que em virtude de formarem dois anéis de cinco membros e apresentarem maior flexibilidade devido a presença de solvente de coordenação, estão mais susceptíveis a mudanças na largura de linha do dubleto com a temperatura. Esta análise é reforçada pela dependência da absorção Mössbauer com a temperatura: para os centros metálicos os quais formam dois anéis de cinco membros, a absorção varia bastante com a temperatura: de 0,01 a 298K para 0,03 a 228K e para 0,06 a 115K. Para os centros de Fe^{III} os quais formam apenas um anel de cinco membros, tem-se : 0,01 a 298K, 0,02 a 228K e 0,04K as 115K. A dependência da absorção Mössbauer com a temperatura reforça a análise anterior pois aqueles centros os quais forma dois anéis de cinco membros estão mais organizados, e a medida que a temperatura decresce eles se organizam ainda mais e passam a absorver mais radiação, o que eleva o fator absorção. Já os outros centros metálicos não estão tão organizados em virtude da presença de moléculas de solvente coordenadas e também por formarem dois anéis de cinco membros. Deste modo, mesmo com

o decréscimo na temperatura a absorção Mössbauer ainda é pequena. Com base nestes resultados, sugere-se um composto com centros de Fe^{III} distintos, no qual dois centros de ferro estão em um ambiente de coordenação mais rígido e outros dois estão em um ambiente de coordenação mais flexível, em virtude da assimetria do ligante e da coordenação de moléculas de solvente.

4.2.9. Magnetoquímica

4.2.9.1. Composto tetranuclear de ferro (3)

Como mostrado na Figura 63, o valor do momento magnético efetivo por átomo de ferro para o composto (3) ($1,86 \mu\text{B}$) é indicativo de forte interação antiferromagnética entre os centros metálicos. Este valor é similar ao relatado por Satcher e colaboradores para o composto tetranuclear $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-BMDP})_2(\mu\text{-OAc})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($1,9 \mu\text{B}$), devido à similaridade entre os comprimentos de ligação Fe-O oxo entre eles.¹³ O valor do momento magnético efetivo para (3) decresce com decréscimo na temperatura, atingindo um platô a 30 K, com valor de $0,58 \mu\text{B}$, e atinge o valor de $0,37 \mu\text{B}$ a 2K.

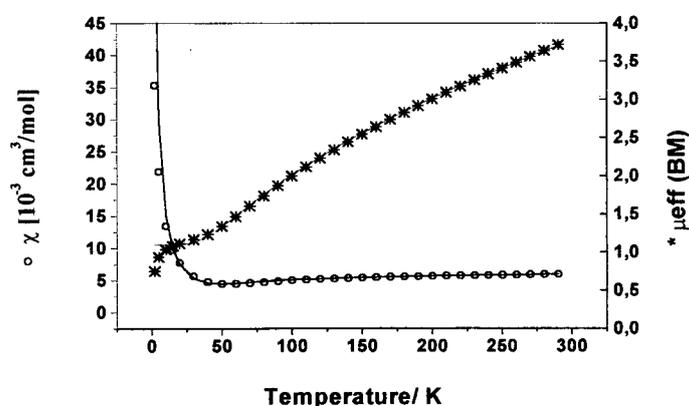


Figura 63. Gráfico da susceptibilidade magnética (\circ) e momento magnético efetivo ($*$) em função da temperatura para o composto (3).

Para espécies polinucleares de Fe^{III} atribui-se que pontes do tipo oxo são responsáveis pelo forte acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos, e que pontes do tipo alcoxido favorecem interações mais fracas, sendo aproximadamente dez vezes menos intensas que aquelas mediadas por ponte do tipo oxo (ver Esquema abaixo).⁸²

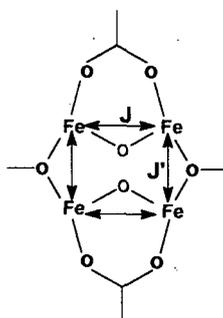


Figura 64. Interações antiferromagnéticas entre os centros de ferro no composto (3).

Para o composto (3) foi utilizado o seguinte Hamiltoniano para simular os dados experimentais:

$$H = -2J(S_1.S_2 + S_3.S_4) - 2J'(S_1.S_3 + S_2.S_4)$$

onde J é a constante de acoplamento via ponte oxo e J' é a constante de acoplamento via ponte alcoxido, obtendo-se $J = -106,05$ e $J' = -10,14 \text{ cm}^{-1}$. Os valores obtidos para os parâmetros J e J' estão na faixa esperada para interações via pontes do tipo μ -oxo e μ -alcoxido, e estão em boa concordância com os valores relatados para o composto $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\text{HAPTA})_2(\text{CO}_3)_2]^{6-}$ onde HAPTA é o ligante simétrico N,N,N',N' -tetrakis-(2-benzimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-propanodiamina-2-ol.⁸³ O valor de J está em boa concordância com o relatado para a forma met-hemeretrina isolada da *Golfingia gouldii* ($J = -134 \text{ cm}^{-1}$).⁸⁴

De acordo com Gorun e Lippard,⁸⁵ a magnitude do acoplamento magnético em compostos diméricos de ferro é unicamente dependente da menor distância entre os dois centros metálicos. Eles demonstraram que a constante de acoplamento J está relacionada com o parâmetro P através da seguinte equação: $-J (\text{cm}^{-1}) = A \cdot \exp(B.P (\text{Å}))$, com $A = 8,763 \cdot 10^{11}$ e

$B = -12,663$. O parâmetro P corresponde à 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 ângulos de ligação Fe-O-Fe e da distância Fe...Fe. Recentemente, Weihe e Gudel,⁸⁶ baseados num modelo semi-empírico denominado de modelo de sobreposição angular, propuseram uma nova equação, na qual considera-se o ângulo formado entre as ligações Fe-O-Fe. Contudo, este modelo é aplicável a sistemas que apresentem apenas pontes do tipo oxo, não sendo aplicável a sistemas que apresentem pontes do tipo hidroxio, alcoxo ou fenoxo.

Utilizando-se o modelo desenvolvido por Gorun e Lippard, calculou-se as constantes de acoplamento, encontrando-se os valores de $J = -128 \text{ cm}^{-1}$ e $J' = -7,26 \text{ cm}^{-1}$, similares aos valores obtidos experimentalmente.

4.2.9.2. Compostos de cobre

Os resultados obtidos através de medidas de susceptibilidade magnética para os compostos de cobre são apresentados na Tabela 29. Da mesma forma que para os compostos de ferro, somente os compostos que tiveram as suas estruturas de raios X elucidadas foram investigados magneticamente.

Tabela 29. Dados de susceptibilidade magnética para os compostos de cobre.

Complexo	$J (\text{cm}^{-1})$	TIP(emu/mol)	g
(6)	25,41	0,1000	2,080
(8)	-45,66 e -31,64	---	2,27
(9)	-112,71 e -55,28	---	2,34

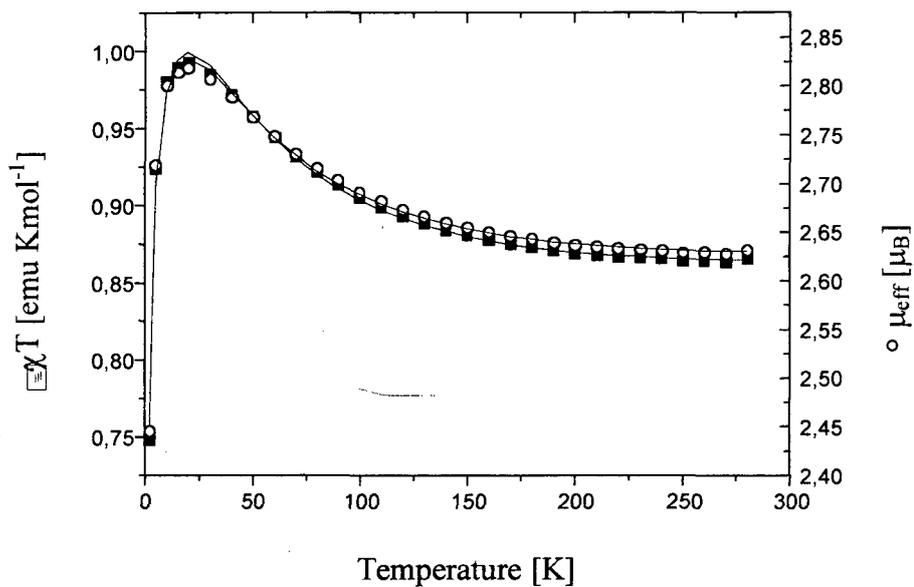


Figura 65. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (6), em função da temperatura.

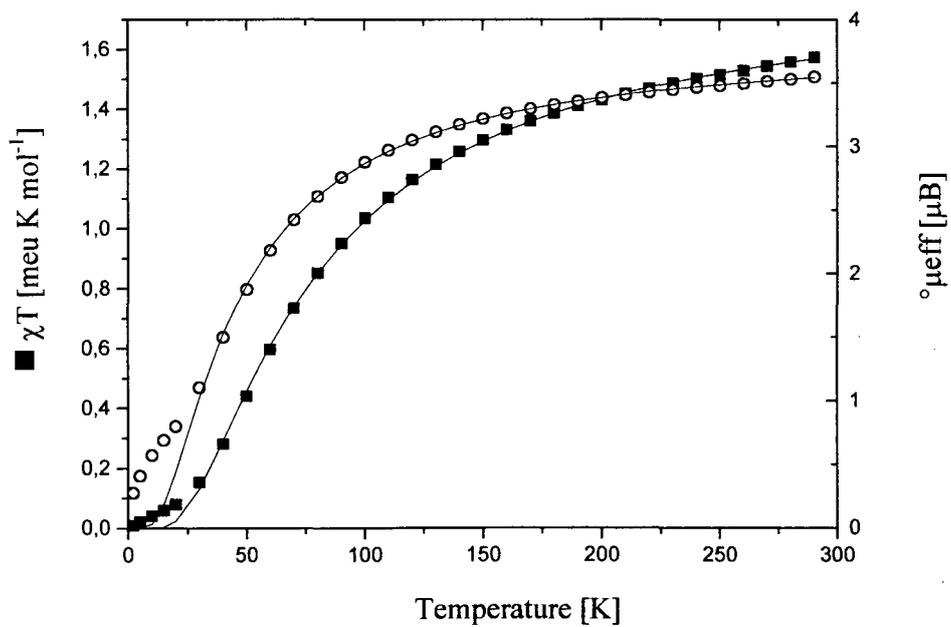


Figura 66. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (8), em função da temperatura.

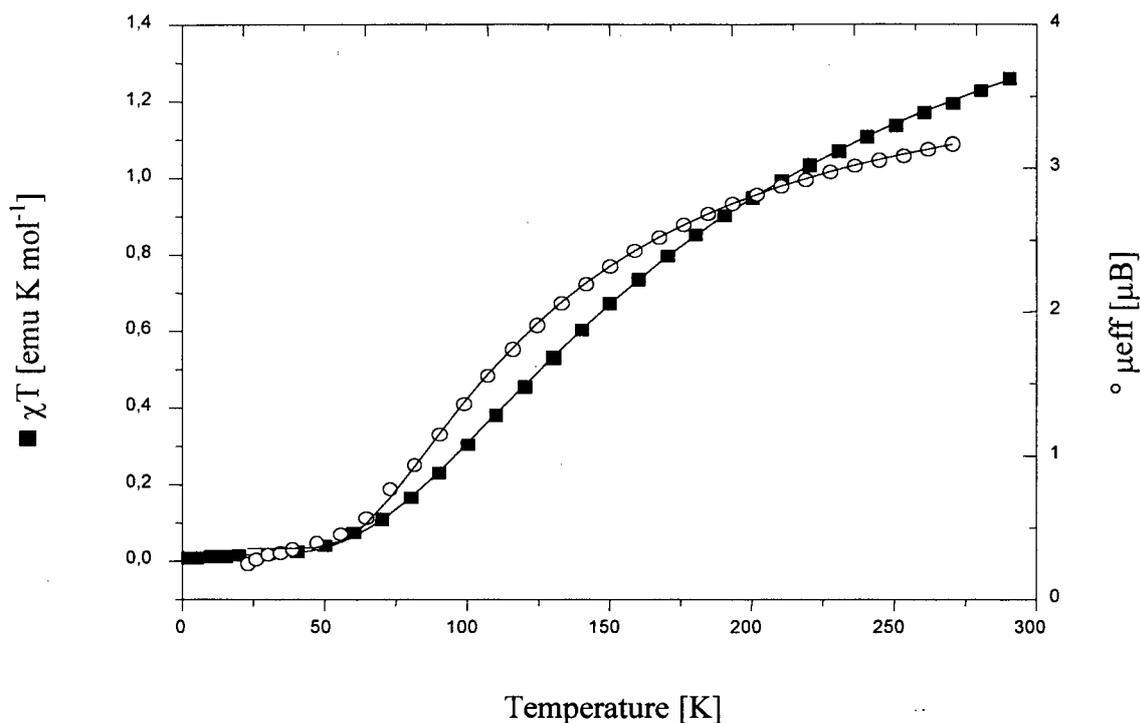


Figura 67. Gráfico de susceptibilidade magnética para o composto (9), em função da temperatura.

O estudo das propriedades magnéticas, na faixa de 300 a 2K (Figura 65) revelou que o complexo (6) apresenta fraco acoplamento ferromagnético entre os centros de cobre, resultando em $J = 25,41 \text{ cm}^{-1}$. O complexo (6) apresenta um momento magnético de $2,63 \mu\text{B}$, a $280,25\text{K}$, o qual é ligeiramente menor daquele calculado pela equação do “spin only”, ($2,83 \mu\text{B}$), indicando que à temperatura ambiente o efeito térmico dificulta o acoplamento magnético entre os centros de cobre, assim comportamento de Curie é observado. À medida que a temperatura decresce, a agitação térmica é reduzida e acoplamento ferromagnético é observado, ($J = 25,41 \text{ cm}^{-1}$), resultando em aumento no valor de momento magnético efetivo, de $2,63 \mu\text{B}$ a $280,25 \text{ K}$ para $2,81 \mu\text{B}$, a 15K , sendo este último valor muito similar ao

calculado pela equação do “spin only”, considerando-se dois elétrons desemparelhados. O aumento no valor do momento magnético efetivo com o decréscimo na temperatura é resultado do aumento da população do estado fundamental $S=1$.⁸⁷

Os valores encontrados para os compostos tetranucleares de cobre (8) e (9), (Figuras 66 e 67, respectivamente) indicam fortes acoplamentos antiferromagnéticos: $J_{12}=J_{34}=-45,66\text{ cm}^{-1}$ e $J_{23}=-31,64\text{ cm}^{-1}$, para o composto (8), $J_{12}=J_{34}=-112,71\text{ cm}^{-1}$ e $J_{23}=-55,28\text{ cm}^{-1}$ para o composto (9). Na Figura 68 são apresentados os esquemas de interação entre os centros metálicos, para os compostos tetranucleares de cobre.

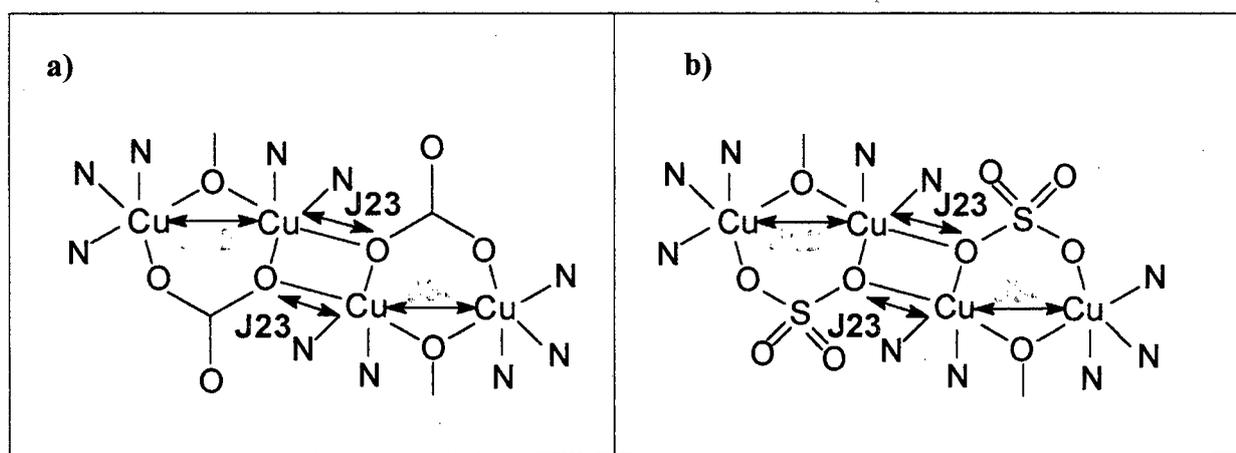


Figura 68. Interações magnéticas entre os centros de cobre, mediadas via pontes do tipo alcoxo e carboxilatos para a) composto (8); b) composto (9).

As medidas de susceptibilidade para os compostos tetranucleares (8) e (9) foram obtidas de amostras cristalinas, na faixa de 290,28 a 2 K. Para o composto (8), o momento magnético efetivo decresce progressivamente do valor de $3,548\mu\text{B}/\text{Cu}_4$ a 290,28 K para $0,277\mu\text{B}/\text{Cu}_4$ a 2K, indicando a presença de forte acoplamento antiferromagnético entre os centros de cobre. Para o composto (9), um comportamento similar foi observado: o momento magnético efetivo ($3,174\mu\text{B}/\text{Cu}_4$, a 290,28K) decresce continuamente atingindo o valor de $0,254\mu\text{B}/\text{Cu}_4$, a 2K, indicando comportamento antiferromagnético. Os valores para o

magnético efetivo ($3,174 \mu\text{B}/\text{Cu}_4$, a $290,28\text{K}$) decresce continuamente atingindo o valor de $0,254 \mu\text{B}/\text{Cu}_4$, a 2K , indicando comportamento antiferromagnético. Os valores para o momento magnético efetivo à temperatura ambiente indicam que o sistema já está acoplado magneticamente nesta temperatura, pois o valor calculado pela equação do “spin only” é de $4,93 \mu\text{B}$, considerando-se 4 elétrons desemparelhados. O composto com ponte sulfato está mais acoplado que o composto com carbonato.

Interações magnéticas entre íons de cobre em complexos binucleares são fortemente dependentes da estrutura.⁸⁸ O fraco acoplamento ferromagnético observado para o composto (6) sugere que no mínimo um dos centros metálicos deve estar distorcido, de tal forma que o orbital, o qual contém o elétron desemparelhado, não consegue interagir com o átomo de oxigênio da ponte alcoxo. No complexo (6), o centro de Cu 1 apresenta geometria quadrática plana, com o elétron desemparelhado no orbital $d_{x^2-y^2}$, já o centro de Cu2 apresenta geometria trigonal bipiramidal, com o elétron desemparelhado no orbital d_{z^2} . A comunicação eletrônica direta entre os centros metálicos é necessária para interação antiferromagnética, entretanto, neste composto, o átomo de oxigênio da ponte alcoxo interage com o elétron desemparelhado do centro de Cu1, mas não interage com o orbital que contém o elétron desemparelhado do centro de Cu2. Assim, o átomo de oxigênio não media a interação eletrônica e um fraco acoplamento ferromagnético é observado, de acordo com a representação mostrada na Figura 69.

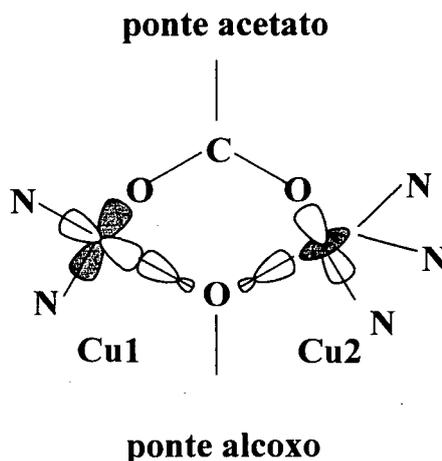


Figura 69. Representação esquemática para a orientação dos orbitais no complexo (6).

Geometria similar é observada para o complexo $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$, onde bpy é o ligante 2,2'-bipiridina, sintetizado por Christou e colaboradores, para o qual comportamento ferromagnético foi observado em decorrência das diferentes geometrias para os centros metálicos.⁸⁹

O valor para a interação entre os centros metálicos para o composto binuclear de cobre com o ligante simétrico $\text{H}_2\text{BBPPNOL}$, sintetizado por Neves e colaboradores, é igual a $J = -25 \text{ cm}^{-1}$, ou seja a interação é antiferromagnética, como resultado da presença de centros metálicos com a mesma geometria de coordenação, na qual os centros de cobre adotam uma geometria pirâmide de base quadrada, o que favorece o acoplamento antiferromagnético via ponte alcoxo.⁶⁸ Estudos realizados por Nishida e colaboradores⁹⁰ os quais envolveram a síntese, caracterização estrutural e magnética de compostos binucleares de cobre (II), sugerem que a ponte carboxilato atua conduzindo à interação antiferromagnética entre os centros metálicos, o que é verificado em muitos carboxilatos de cobre (II). Neste estudo, Nishida e colaboradores compararam dados magnéticos para vários compostos binucleares de cobre, entre eles dois compostos bastante similares, os quais diferem entre si apenas pela presença de ponte acetato em um deles. Assim, para o composto sem ponte acetato, forte acoplamento

antiferromagnético foi observado, com $-2J = 635 \text{ cm}^{-1}$, e para o composto similar, com ponte acetato, foi observado $-2J = 170 \text{ cm}^{-1}$, ou seja a ponte carboxilato reduziu o acoplamento antiferromagnético. Para se compreender como a ponte carboxilato influencia o acoplamento antiferromagnético, deve-se considerar a teoria de Hoffmann.⁹¹ De acordo com Hoffmann, em um sistema bimetálico, se a separação entre as combinações simétrica (ϕ_s) e anti-simétrica (ϕ_a) para dois orbitais magnéticos for grande, tem-se como resultado, forte interação antiferromagnética, e se a separação for pequena tem-se fraca interação antiferromagnética. Com base neste conceito, interações de troca em compostos binucleares ponteados por grupos hidróxido ou alcoxo podem ser claramente explicadas. Nestes sistema o orbital px do oxigênio interage com o ϕ_a aumentando sua energia, sendo que o orbital px é ortogonal ao ϕ_s e assim não exerce influência sobre ele. Por outro lado, o efeito do orbital py sobre ϕ_s e ϕ_a são contrários daquele observado para o orbital px, assim há aumento na energia do ϕ_s mas não do ϕ_a . Quando o ângulo Cu-O-Cu é maior que 90° o efeito do orbital px sobre os orbitais magnéticos excede o efeito causado pelo orbital py, assim, há maior separação entre as combinações de orbitais ϕ_s e ϕ_a , resultando em maior interação antiferromagnética. Para um composto binuclear, com dois diferentes grupos de ponte (por exemplo: alcoxo e acetato), estes compostos são denominados de “heterobridged”, e deve-se considerar o efeito em conjunto destes grupos ponte sobre a energia das combinações simétrica e anti-simétrica. Os grupos ponte atuam de forma complementar ou anti-complementar entre si. No primeiro caso, ambos os grupos ponte atuam aumentando a separação energética entre as combinações simétrica e anti-simétrica dos orbitais magnéticos, e assim, há aumento no valor da interação antiferromagnética. Se os grupos ponte interagem entre si de forma anti-complementar, o resultado é o oposto e há redução na interação antiferromagnética.

Christou e colaboradores,⁸⁹ justificaram o acoplamento ferromagnético observado para o composto binuclear $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$, propondo que a combinação de uma ponte acetato e de um grupo alcóxido com os orbitais magnéticos dx^2-y^2 e dz^2 são anti-complementares. Assim, cada ligante ponte desestabiliza um conjunto diferente de combinações ϕ_s e ϕ_a , e não ocorre a sobreposição. Estes autores sugerem que a desestabilização da combinação ϕ_s e ϕ_a é essencialmente equivalente para cada grupo ponte, e isto leva ao comportamento ferromagnético observado.

É interessante ressaltar que há poucos relatos de sistemas binucleares de cobre ponteados por grupos tais como RCO_2^- e RO^- ($\text{R} = \text{H}$, alquila) os quais apresentam fraco acoplamento antiferromagnético ou ferromagnético. É possível que a explicação seja a não complementariedade entre os orbitais dos ligantes e a desestabilização equivalente da combinação ϕ_s e ϕ_a . Para os compostos tetranucleares (8) e (9), diferentemente do composto binuclear (6), os centros de cobre são todos pentacoordenados, como resultado da ligação adicional do oxigênio das pontes carbonato (composto (8)) e sulfato (composto (9)). Assim, com base nos dados estruturais para estes compostos, um centro de cobre apresenta geometria bipiramidal trigonal e outro pirâmide de base quadrada. Desta forma, a interação entre os elétrons desemparelhados dos centros metálicos pode ser mediada pelo átomo de oxigênio da ponte alcoxo e pelos átomos de oxigênio provenientes das pontes carbonato e sulfato. Assim, com base nos dados estruturais, tem-se que para ambos os complexos tetranucleares é possível a sobreposição dos orbitais dz^2 (geometria bipirâmide trigonal) e dx^2-y^2 (geometria pirâmide de base quadrada) via ponte alcoxo, bem como a interação via átomos de oxigênio das pontes carbonato e sulfato, as quais atuam unindo duas unidades diméricas. Com base nos estudos realizados por Escuer e colaboradores, quando um átomo de oxigênio de uma ponte carboxilato, como carbonato ou sulfato, atua como uma ponte direta entre dois átomos de

cobre, ela permite um forte acoplamento antiferromagnético, similar àquele mediado por pontes oxo ou hidroxio.⁹² Da mesma forma, estudos de Meenakumari e colaboradores indicam que quando um átomo de oxigênio acetato atua como ponte, unindo dois complexos mononucleares, este arranjo propicia um caminho de super-troca antiferromagnética.⁹³

Para os complexos tetranucleares de cobre $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{X})_2]^{2+}$, onde $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$ (**8**) e SO_4^{2-} (**9**), foi observado ângulo de $121,08^\circ$ para Cu-O-C carbonato e ângulo de $127,1^\circ$ para Cu-O-S sulfato, o que resulta em maior constante de acoplamento para o complexo com ponte sulfato. A interação magnética mediada pela ponte carbonato ou sulfato, a qual atua unindo duas unidades diméricas resulta em constante de acoplamento $J = -55,28 \text{ cm}^{-1}$ para o complexo (**9**) e $J = -31,64 \text{ cm}^{-1}$ para o composto (**8**), como resultado do maior ângulo observado para Cu-O*-Cu, maior para o complexo com ponte sulfato do que para o complexo com ponte carbonato (O* é o átomo de oxigênio o qual está adicionalmente coordenado a outra unidade dimérica, resultando na estrutura tetranuclear).

Para o complexo (**8**) a interação magnética entre os centros de cobre mediada pelo átomo de oxigênio alcoxo, o qual está em posição axial com relação ao centro de Cu1 e equatorialmente com relação ao centro de Cu2, o qual interage com os orbitais dx^2-y^2 e dz^2 , respectivamente dos centros de Cu1 e Cu2, resulta em interação antiferromagnética representadas por J12 e J34. Já J23 representa o acoplamento mediado pelo átomo de oxigênio o qual atua unindo duas unidades diméricas. Para o composto (**9**), comportamento similar é observado, o que resulta em interação antiferromagnética mediada pela ponte alcoxo, representadas por J12 e J34, e a interação mediada pelo oxigênio da ponte sulfato o qual atua unindo duas unidades diméricas é representado por J23.

O complexo (**8**) apresenta um momento magnético de $3,55 \mu\text{B}$ por molécula a 290,25 K, e este valor decresce continuamente atingindo o valor de 0,28 a 2,00K, como resultado da

interação antiferromagnética. Para o complexo (9) o valor decresce de 3,17 μB por molécula a 290,23 K para 0,25 a 2,00 K.

Como observado pelo valor de momento magnético efetivo à temperatura ambiente, o composto (9) está mais acoplado que o composto (8), o que resulta em maiores constantes de acoplamento para o composto com ponte sulfato. Embora as distâncias Cu-O(carbonato) (1,927 Å) e Cu-O*(carbonato) (2,390 Å) sejam ligeiramente menores que para o composto com ponte sulfato: Cu-O(sulfato)= 1,947 Å e Cu-O*(sulfato)= 2,357 Å, verificam-se maiores constantes de acoplamento para o composto com ponte sulfato, já os ângulos Cu-O*-Cu e Cu-O(carbonato)-C para o composto com ponte carbonato são 95,67° e 121,08°, respectivamente, sendo menores que os observados para o composto com ponte sulfato (98,81° e 122,53°). Assim, o maior ângulo para Cu-O*-Cu e Cu-O(carbonato ou sulfato)-C resulta em maior acoplamento, sendo o ângulo o fator determinante.

O valor do momento magnético efetivo, determinado somente à temperatura ambiente para o complexo mononuclear de cobre [Cu(HTPPNOL)](BPh₄)(ClO₄) (7) indica 1,39 μB por molécula, o que é concordante com uma espécie mononuclear.

4.2.10. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

4.2.10.1. Compostos de cobre

A espectroscopia de RPE aplicada a compostos de cobre (II) fornece informações valiosas com relação ao estado de oxidação, tipo de ligante e simetria. O cobre (^{63}Cu ou ^{65}Cu) tem spin nuclear $I = 3/2$, o que dá origem ao desdobramento hiperfino, entre o elétron desemparelhado e o próprio núcleo. Esta interação irá resultar em $2I + 1$ linhas, de aproximadamente iguais intensidades e espaçamento. Assim, um espectro de RPE para complexos de Cu(II) consiste de quatro linhas largas. Para muitos complexos, os elétrons d estão deslocalizados, em uma considerável extensão, sobre os ligantes, deste modo, se os átomos dos ligantes tiverem, eles mesmos um spin nuclear, então pode-se esperar por padrões de desdobramento super-hiperfino sobrepostos a estas linhas. Outro efeito observado nos espectros de RPE é o desdobramento de campo zero (do inglês : “zero field splitting”), o qual surge devido ao acoplamento spin-órbita: o campo gerado pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo faz com que o momento magnético de spin perca a degenerescência.

O fator g (constante de Landé) caracteriza o ambiente no qual o centro paramagnético está inserido. Um mesmo centro paramagnético pode apresentar diferentes valores de g, dependendo dos ligantes envolvidos com este centro e da simetria do complexo. O fator g é a “impressão digital” do centro paramagnético e de seu ambiente químico. Ele independe da banda de frequência de microondas na qual é realizado o experimento, e pode ser calculado a partir do espectro pela equação:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H,$$

onde h é a constante de Planck ($6,6260755 \times 10^{-34}$ J. s), β é o magneton de Bohr ($9,2740154 \times 10^{-28}$ J. G⁻¹), ν é a frequência de microondas na qual é realizado o experimento, em Gauss. Hertz (G. Hz), e H é o campo aplicado, em Gauss (G).

O espectro de RPE é obtido mantendo-se a frequência na região de microondas fixa, e varia-se a força do campo magnético aplicado. Os espectros são usualmente apresentados como primeira derivada, já que as curvas de absorção dos picos de RPE são muito largas.

Os espectros de RPE para os compostos de cobre são apresentados nas Figuras 70 e 71.

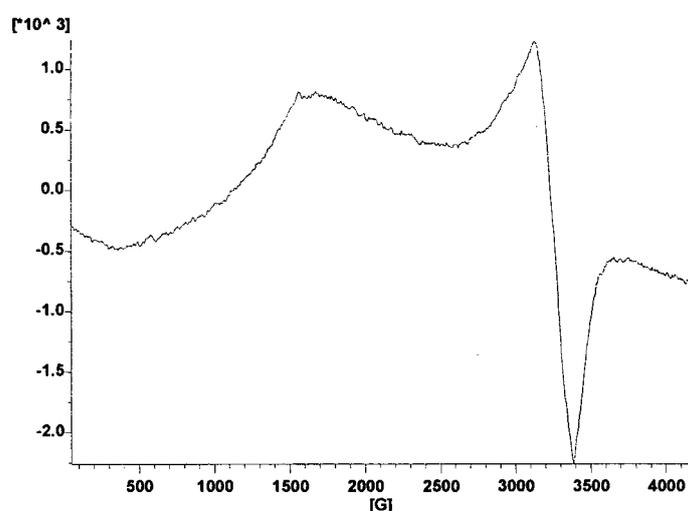


Figura 70. Espectro de RPE em solução congelada do complexo (6), em acetonitrila, obtido a 77 K.

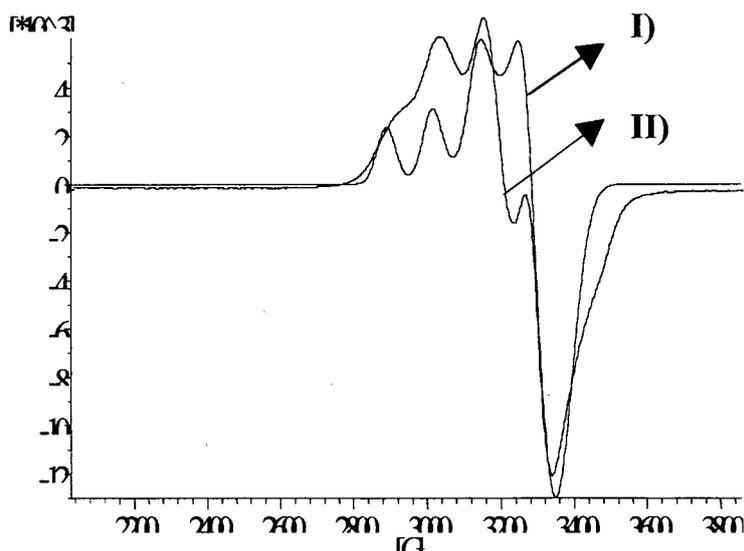


Figura 71. Espectro de RPE em solução congelada do complexo (7), em acetonitrila, obtido a 77 K (I se refere ao espectro experimental e II se refere ao espectro simulado).

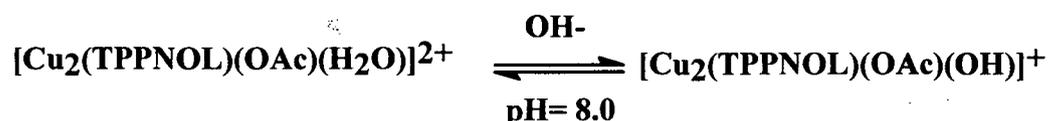
Para o composto binuclear (6), tem-se um espectro típico de interação cobre-cobre. Seu espectro pode ser interpretado como um espectro de estado triplete, devido ao acoplamento entre os centros de cobre (II). Seu espectro apresenta dois sinais a $g = 4,3$, e $g \sim 2$. O primeiro corresponde à transição proibida $\Delta m_s = 2$ e o segundo às transições permitidas $\Delta m_s = \pm 1$ com $g_{\parallel} = 2,098$ e $g_{\perp} = 2,049$. Como há contribuição de “zero field splitting” dois valores de g são obtidos através do espectro simulado : $g_x = 2,05$ e $g_y = 2,00$. A transição proibida é menos intensa e resulta em banda larga, com $g = 4,3$, a qual é típica de interação antiferromagnética. O espectro de RPE para o composto (6) é similar ao observado para o composto binuclear $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{OAc})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{NaClO}_4$, onde $\text{L} =$ 1-bis-(2-piridilmetil)amino-3-salicildiaminopropano-2-ol.⁹⁴

O espectro de RPE para o composto mononuclear de cobre (7) apresentou quatro linhas características de Cu^{2+} ($I = 3/2$), resultante da interação hiperfina entre o elétron

desemparelhado e o centro metálico. O espectro resultante é um espectro axial, com $g_x=g_y \neq g_z$, e $A_{xx}=A_{yy} \neq A_{zz}$, onde, a partir do espectro simulado obteve-se $A_{\parallel} = 128 \times 10^{-4} \text{ G}$, $g_{\parallel} = 2,1885$, $A_{\perp} = 25 \times 10^{-4} \text{ G}$ e $g_{\perp} = 2,0500$. Sendo $g_{\parallel} > g_{\perp}$, propõe-se uma geometria piramidal de base quadrada para o centro de cobre.⁹⁵

4.2.11. Titulação Potenciométrica

O estudo de titulação potenciométrica foi realizado com o complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**), de modo a determinar o valor de pKa da molécula ou moléculas de água que encontram-se coordenadas aos centros metálicos, quando o complexo se encontra em solução. De acordo com a estrutura de raios X para o complexo (**6**), este não apresenta moléculas de água coordenadas aos centros metálicos, entretanto, em solução aquosa foi possível determinar a presença de uma molécula de água coordenada, provavelmente ao centro de cobre tetracoordenado. O tratamento da curva de titulação revelou o perfil mostrado na Figura 75, para o equilíbrio entre as espécies $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{OH})]^{1+}$. O pKa foi determinado através da titulação, o qual pode ser representado pelo equilíbrio mostrado a seguir:



Para este equilíbrio, obteve-se $\text{pKa} = 8,0$, o qual está associado ao equilíbrio de protonação/desprotonação de uma molécula de água.

Assim, o complexo (**6**) apresenta uma das características imprescindíveis de uma metalohidrolase, que é a de atuar como nucleófilo. Como pode ser observado, a pH 8,0 este complexo disponibiliza grupos hidroxila, os quais atuam como nucleófilos frente a moléculas tais como CO_2 e SO_2 . Outra característica importante deste complexo é a sua alta solubilidade em água, o que facilita o estudo de sua atividade hidrolítica frente a substratos como CO_2 e SO_2 .

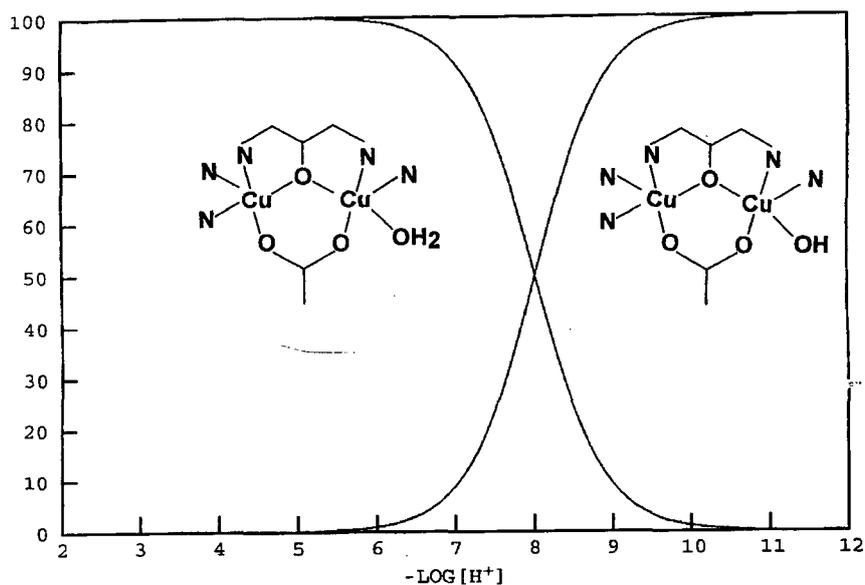


Figura 72. Gráfico da variação das espécies $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{OH})]^{1+}$

O valor do pKa foi também determinado cineticamente, através do acompanhamento espectral da reação de oxidação do substrato 3,5-dtbc à respectiva quinona, a qual é catalisada pelo complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**). A uma solução metanólica, previamente oxigenada, foram adicionados 0,1 mL de solução tampão ($5 \cdot 10^{-3}$ M, pHs = 6,0; 6,57; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 a 25°C), 0,1 mL de solução metanólica do complexo (**6**) ($2,4 \cdot 10^{-3}$ M) e 0,1 mL do substrato 3,5-dtbc (0,165 M). Acompanhou-se a reação por 10 minutos, sendo os dados ajustados pelo método das velocidades iniciais. O gráfico k_{OBS} versus pH é apresentado na Figura 76. No ponto de inflexão da curva, é determinado o valor do pKa, sendo este de 8,0, em concordância com o valor obtido através da titulação potenciométrica.

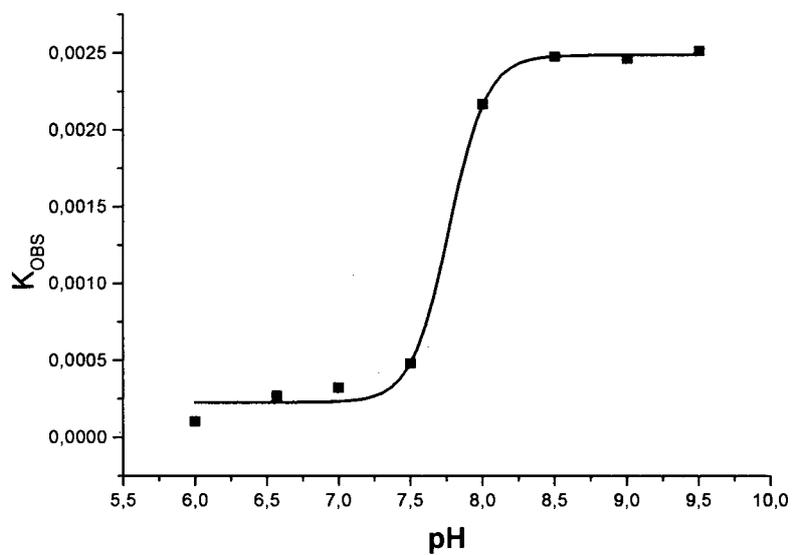


Figura 73. Gráfico k_{OBS} versus pH para a reação de oxidação do 3,5-dtbc à 3,5-dtbq, catalisada pelo complexo $[Cu_2(TPPNOL)(OAc)](ClO_4)_2$ (6).

azul foi adicionada uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e pronunciada mudança de coloração, do azul para o verde foi observada, provavelmente devido à formação do composto hidroxido. Como indicado na Figura 74, quando esta solução foi exposta à atmosfera de CO₂ (gerado pela adição de água a gelo seco), observou-se mudança de coloração do verde para o azul, devido à formação do composto com carbonato coordenado. Esta solução foi deixada em repouso, e após uma semana foram obtidos cristais azuis, os quais foram filtrados, lavados com etanol gelado, e a análise de raios X indicou estrutura idêntica à obtida quando se faz a reação utilizando-se carbonato de sódio, [Cu^{II}(ClO₄)₂].6H₂O] e o ligante HTPPNOL.

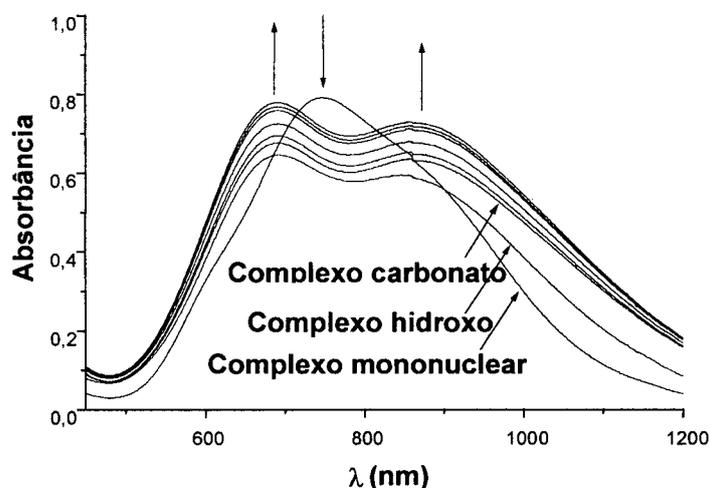


Figura 74. Mudanças espectrais durante a reação do composto mononuclear [Cu(TPPNOL)](ClO₄)₂ (**7**) com CO₂, em água/metanol, em meio básico. Espectros foram obtidos a cada 15 minutos. O espectro final está em concordância com aquele obtido para o composto tetranuclear com ponte carbonato (**8**).

A reversibilidade do processo de fixação de CO₂ atmosférico foi investigada através da reação do composto tetranuclear (**8**) com solução aquosa de NaOH, como mostrado na Figura 75, e a comparação com o espectro apresentado na Figura 74, atribui-se que a adição de base à solução do composto tetranuclear resulte na conversão deste a um composto do tipo

hidroxo. O composto hidroxo foi isolado a partir da reação em meio aquoso, entre o composto tetranuclear $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) (0,022 mmol, 0,031g) e solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹ (0,440 mL), resultando na mudança de coloração de azul para verde, seguida da adição de NaBPh₄ (0,044 mmol, 0,15g), resultando em sólido verde, o qual foi filtrado e caracterizado por análise elementar, espectroscopia de infravermelho e eletrônica, propondo-se a estrutura $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**11**).

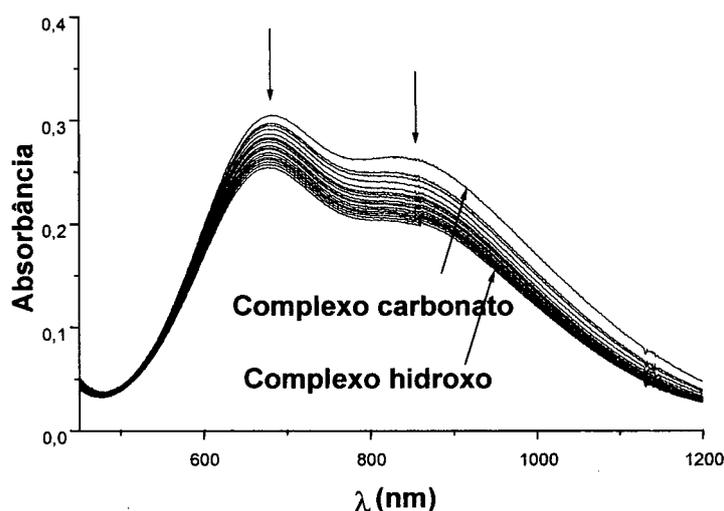


Figura 75. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) com solução aquosa de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (0,03 cm³ de base foram adicionados à solução de **8**). Espectros foram obtidos a cada 5 minutos.

Quando uma solução aquosa do complexo tetranuclear $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) foi tratada com solução aquosa de HClO₄ 0,1 mol.L⁻¹, o composto tetranuclear foi convertido no composto mononuclear, o que é observado pela presença de dois pontos isobésticos, o que confirma a conversão de uma espécie em outra. (Figura 76) O espectro final está em boa concordância com o obtido previamente para o composto mononuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPPNOL})](\text{ClO}_4)(\text{BPh}_4)$ (**7**).

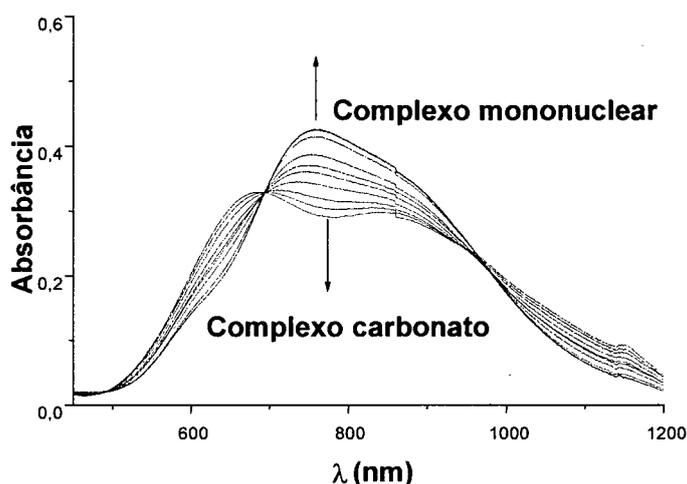


Figura 76. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**8**) com solução aquosa de HClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,02 \text{ cm}^3$ de ácido foram adicionados à solução de **(8)**). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.

Com base nos resultados obtidos é possível propor o esquema a seguir, no qual se evidencia a interconversão entre os compostos mononuclear e tetranuclear de cobre, na presença de meio básico e ácido, e a habilidade do composto mononuclear em fixar CO_2 .

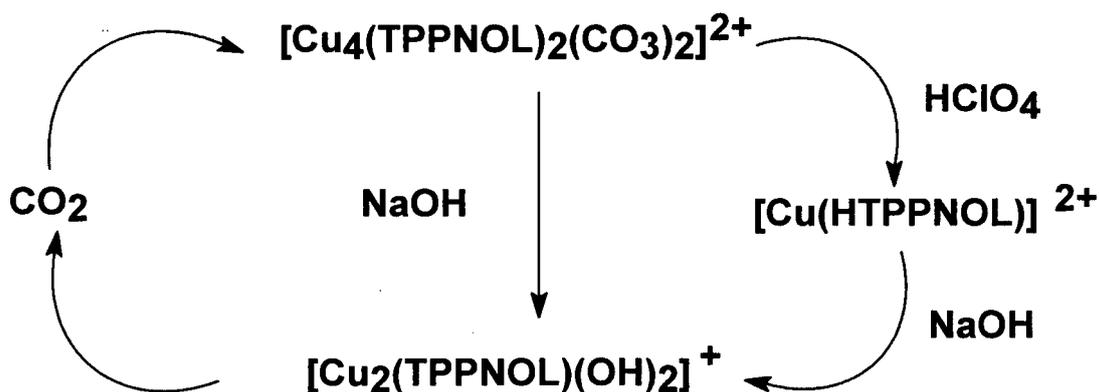


Figura 77. Reversibilidade do processo de fixação de CO_2 pelo composto mononuclear de cobre, e a interconversão entre os compostos mononuclear e tetranuclear de cobre.

Para o processo de fixação de CO_2 pelo composto mononuclear, é proposto a formação de uma espécie hidroxila, (**11**), a qual é a espécie ativa e que é a responsável pelo ataque nucleofílico sobre a molécula de CO_2 . Assim, a molécula de CO_2 é incorporada, sendo

provavelmente convertida ao ânion bicarbonato, o qual coordena-se e resulta posteriormente no composto com carbonato coordenado, o qual é mais estável que o composto com bicarbonato. Esta etapa de conversão do composto com bicarbonato ao composto com carbonato pode ser comprovada pela reação entre o composto binuclear de cobre (6) e bicarbonato de sódio, em metanol. Após alguns dias foram obtidos cristais azuis, e o seu espectro de infravermelho é idêntico ao do composto tetranuclear com carbonato coordenado, o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada (8).

Tal qual o composto (11), o composto binuclear de cobre (6) também apresenta habilidade de fixar CO_2 , desde que em pH adequado para a formação da espécie hidroxó, que é a espécie ativa. Isto pode ser comprovado quando se faz a reação em água do composto (6) com CO_2 : os cristais resultantes foram analisados por espectroscopia de infravermelho e trata-se do composto de partida, ou seja, não foi verificada a fixação do CO_2 . Entretanto, quando reação similar é feita, com prévia adição de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (até pH próximo a 8,0) e então CO_2 é adicionado, verifica-se mudança de coloração do azul para o verde após a adição de base e do verde para o azul após a adição do CO_2 . Foram obtidos cristais azuis após uma semana, e a análise de raios X indicou tratar-se do compostos tetranuclear de cobre (8), o qual apresenta carbonatos coordenados. Este resultado é uma forte evidência da necessidade de uma espécie do tipo hidroxó coordenado ao centro de cobre, a qual faz o ataque nucleofílico sobre a molécula de CO_2 , que é a espécie responsável pelo processo de fixação de CO_2 .

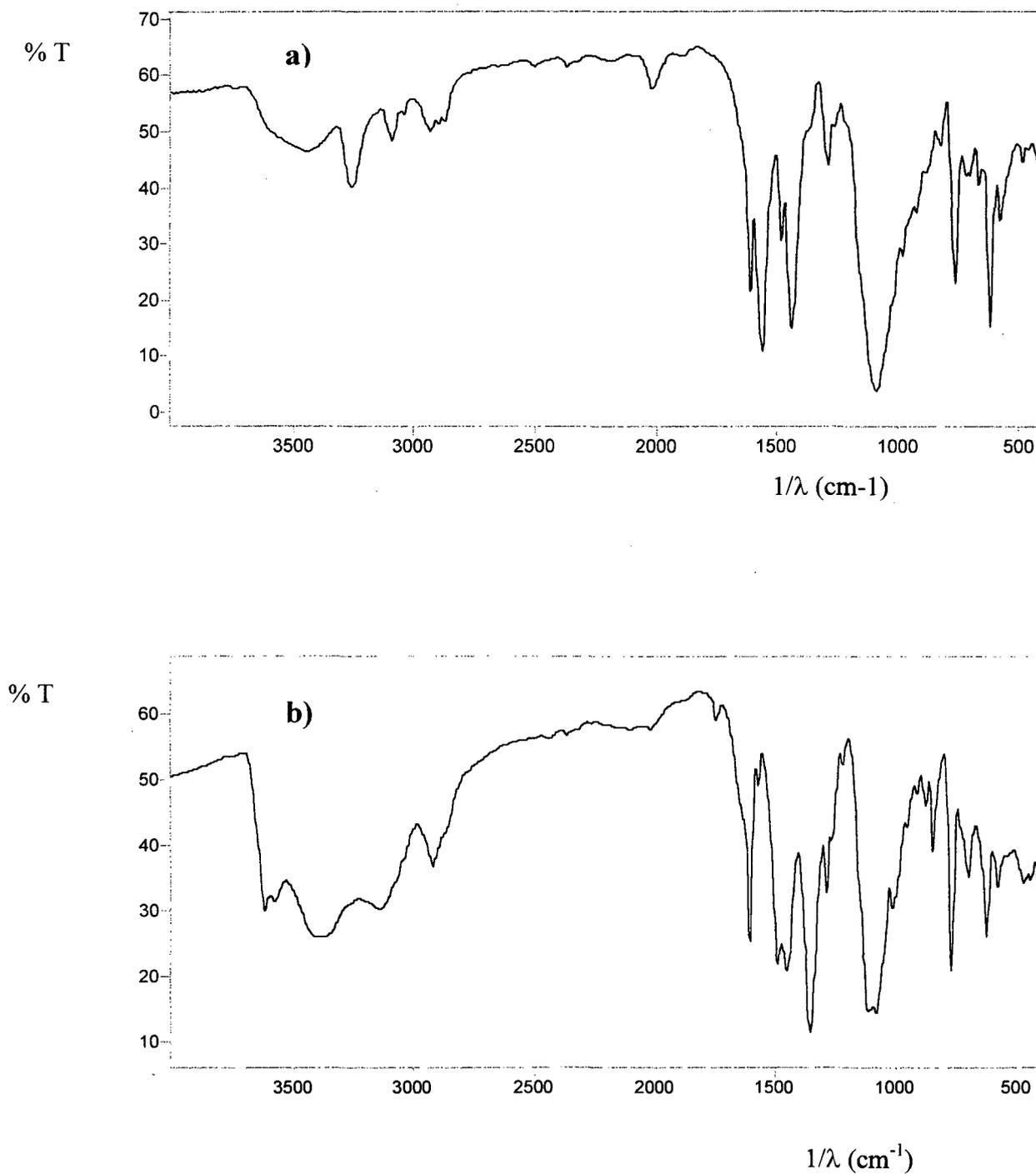


Figura 78. Espectros de infravermelho para o composto **(6)** : a) composto **(6)**; a) infravermelho do composto resultante da reação do composto **(6)** com CO_2 , sem controle do pH; b) infravermelho do composto resultante da reação do composto **(6)** com CO_2 , realizada a $\text{pH}=8,0$; b) após reação com bicarbonato de sódio **(8)**.

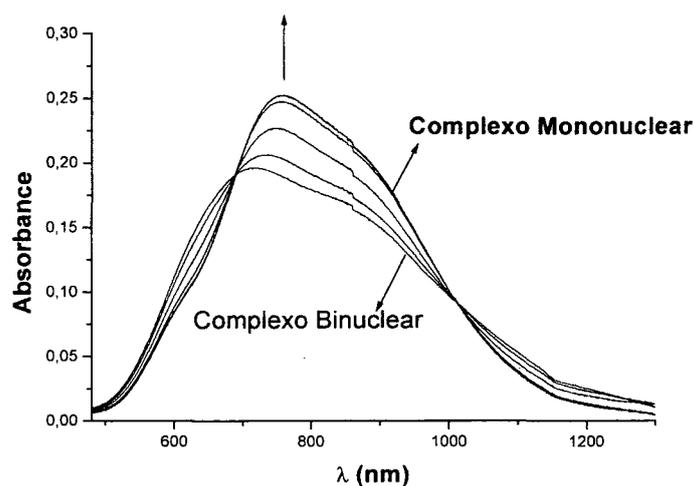


Figura 79. Mudanças espectrais durante a reação do composto binuclear $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) com a adição de solução aquosa de HClO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (0,01 mL de ácido foram adicionados à solução de (**6**)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.

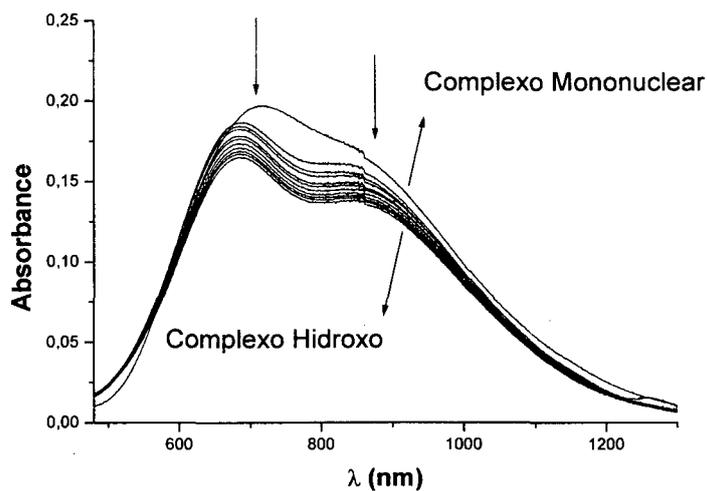
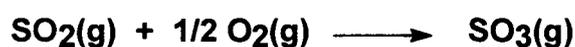
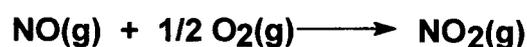


Figura 80. Mudanças espectrais durante a reação do composto binuclear $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) com adição de solução aquosa de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (0,03 mL de base foram adicionados à solução de (**8**)). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.

5.2. FIXAÇÃO DE SO₂: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE REVERSIBILIDADE

Os complexos mononuclear de cobre [Cu(HTPPNOL)](BPh₄)(ClO₄) (**7**) bem como o complexo dinuclear [Cu₂(TPPNOL)(OAc)](ClO₄)₂ (**6**), em meio básico, também apresentam a capacidade de fixar SO₂. Este gás, considerado um poluente da atmosfera, é um gás denso, de odor sufocante, produzido pela queima ao ar do enxofre, do sulfeto de hidrogênio e de outros compostos de enxofre. É um intermediário na fabricação do ácido sulfúrico, também usado na conservação de alimentos e bebidas, já que é tóxico para organismos inferiores como fungos. Estima-se que a atividade humana (metalurgia de sulfetos), queima de óleo e carvão liberam na atmosfera 200x10⁹ kg de enxofre por ano; fontes naturais contribuem com 300x10⁹ kg de enxofre por ano, na forma de H₂S, oriundo da redução biológica de compostos contendo enxofre.⁹⁸

A poluição causada pelas atividades humanas é bastante séria, inclusive porque tende a estar concentrada em áreas densamente populadas. Na atmosfera, o SO₂ transforma-se em SO₃, processo que é acelerado por catalisadores encontrados na água. O NO₂, produzido por combustão de combustíveis pelos automóveis é um catalisador bastante eficiente:



O gás SO₃, em contato com a água transforma-se em ácido sulfúrico, o qual retorna à superfície terrestre como chuva ácida. O gás SO₂ pode ser absorvido por Ca(OH)₂ ou reduzido a H₂S com metano, nafta ou carvão, seguido da conversão a enxofre elementar.

Diferentemente do complexo tetranuclear [Cu₄(TPPNOL)₂(CO₃)₂](ClO₄)₂.6H₂O (**8**), o qual foi obtido acidentalmente, pela reação do complexo mononuclear [Cu(HTPPNOL)]²⁺ (**7**), em metanol/éter etílico, o complexo tetranuclear [Cu₄(TPPNOL)₂(SO₄)₂](ClO₄)₂ (**9**) foi obtido

pela reação entre o ligante HTPPNOL, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ e Na_2SO_4 , em metanol. Entretanto, CO_2 e SO_2 são ambos reagentes eletrofilicos, o que os torna susceptíveis a um ataque nucleofílico de um grupo hidroxila. Desta forma, e com base nos resultados obtidos por Karlin e colaboradores, onde complexos de cobre do tipo peroxo mostraram-se capazes de reagir com SO_2 , originando compostos contendo sulfato coordenado, foi feita reação entre o complexo mononuclear de cobre, em meio básico ($\text{pH} = 8,0$), em água, com SO_2 . Este gás foi gerado pela adição de HCl concentrado a Na_2SO_3 sólido. O gás foi borbulhado na solução básica do complexo mononuclear, o que provoca mudança instantânea da coloração de azul para verde, então para azul novamente. Após 10 dias foram obtidos cristais azuis, cujas análises de espectroscopia no infravermelho e eletrônica sugerem um composto idêntico ao obtido de maneira convencional, ou seja reação entre o ligante, o sal de cobre e sulfato de sódio. A partir deste resultado, pode-se afirmar que o complexo mononuclear de cobre, em meio básico, origina uma espécie hidróxido, a qual é um nucleófilo sobre a molécula de CO_2 e SO_2 , resultando nos complexos tetranucleares $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8) $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (9).

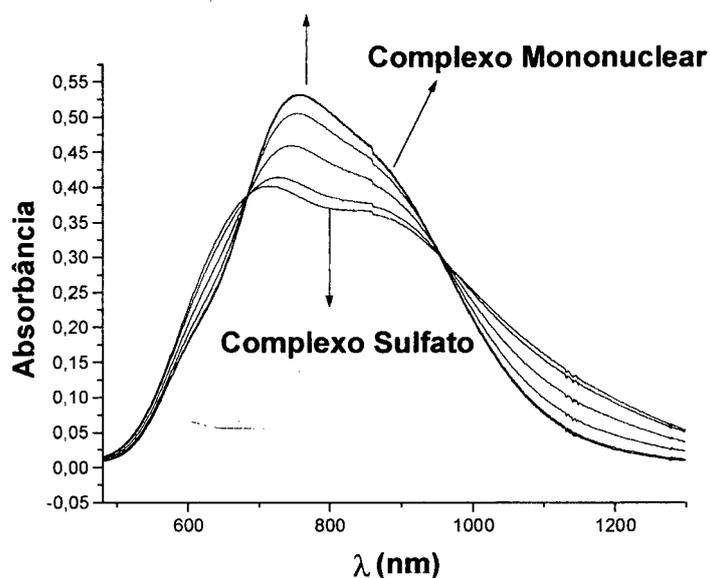


Figura 81. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) com adição de solução aquosa de HClO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (0,01 mL de ácido foram adicionados à solução de **(9)**). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.

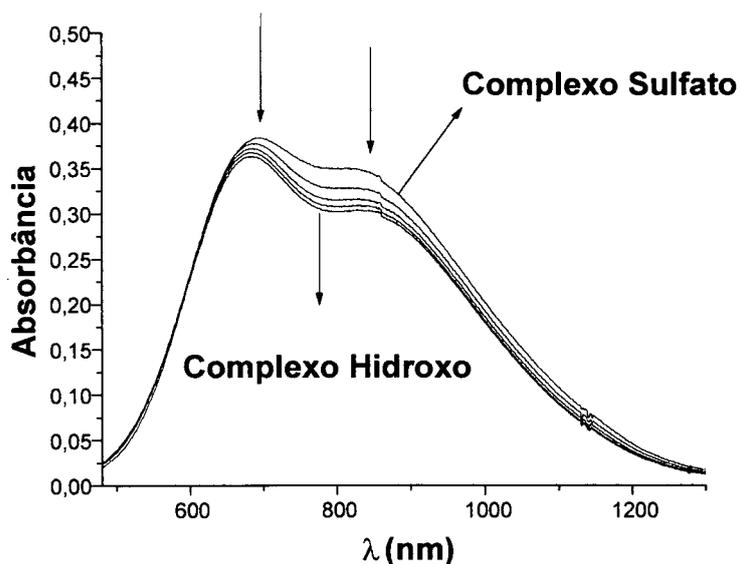


Figura 82. Mudanças espectrais durante a reação do composto tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) com adição de solução aquosa de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (0,03 mL de base foram adicionados à solução de **(9)**). Espectros foram obtidos a cada 1 minuto.

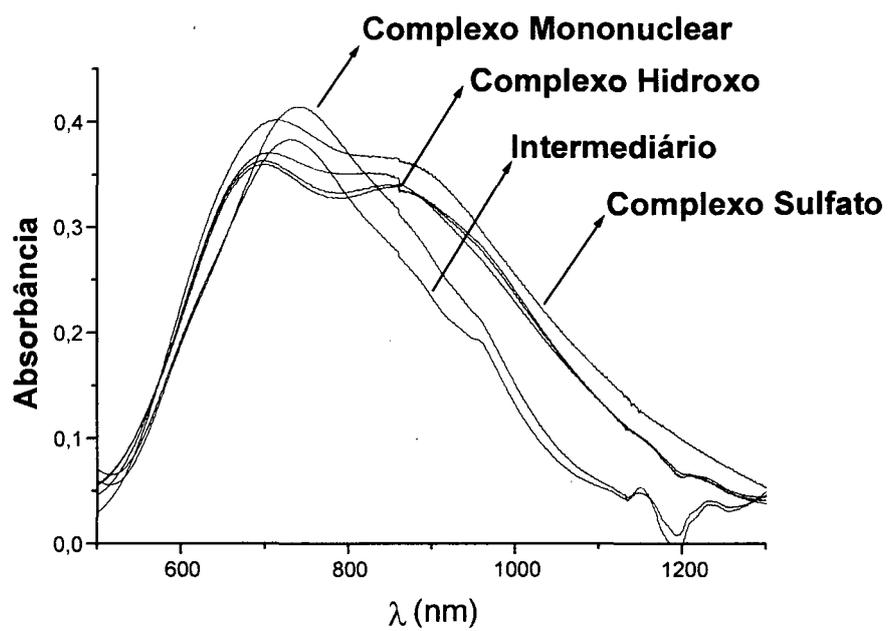


Figura 83. Acompanhamento espectral da reação entre o complexo mononuclear, com adição de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$, e SO_2

5.3. ATIVIDADE CATALÍTICA : OXIDAÇÃO DO 3,5-DI-TERC-BUTILCATECOL

Decidiu-se testar a atividade catalítica do composto (6), frente ao substrato 3,5-di-tercbutilcatecol, já que esta é a função da enzima catecol oxidase, e este composto mostrou propriedades estruturais similares às apresentadas pelos centros de cobre na enzima. É interessante o estudo comparativo de compostos mononucleares e binucleares de cobre frente a este substrato e uma análise inicial foi feita comparando-se as mudanças espectrais ocorridas após a adição do substrato 3,5-dtbc a soluções do composto binuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6) e mononuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (7). Kida e colaboradores estudaram um grande número de compostos de cobre e observaram que compostos binucleares catalisam a reação, enquanto que compostos mononucleares são menos eficientes ou até mesmo inativos, dependendo do efeito estérico do ligante.⁹⁸ A reação foi acompanhada pelo aparecimento da banda da quinona a 400 nm, em função do tempo. Na Figura 85 é apresentado o espectro de absorvância *versus* tempo para o composto $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6).

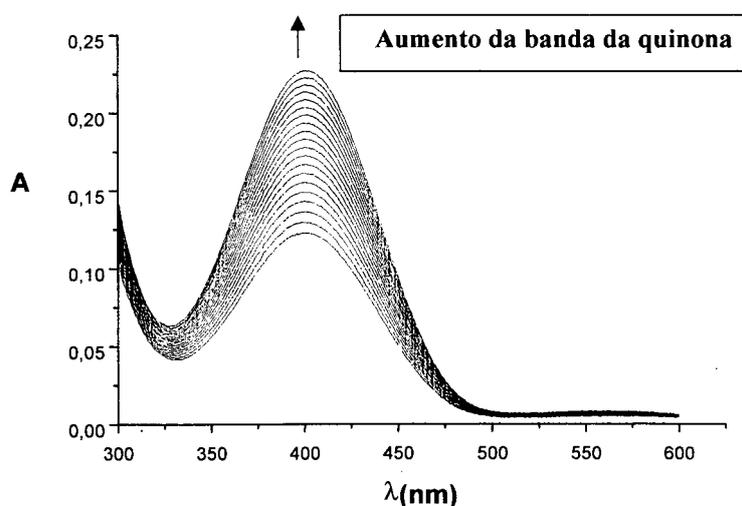


Figura 84. Gráfico de absorvância *versus* tempo para reação de oxidação do 3,5-dtbc catalisada pelo composto $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6).

O composto mononuclear não apresentou atividade de oxidação frente ao substrato, e isto é explicado pela necessidade de dois centros de cobre próximos para a ligação dos átomos de oxigênio do catecol para que a reação de transferência de elétrons ocorra.

Conhecendo-se valor do pKa para o equilíbrio aquo/hidroxo apresentado pelo complexo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6), determinado por titulação potenciométrica e confirmado cineticamente, acompanhou-se a reação de oxidação do substrato 3,5-dtbc, a $\text{pH} = 8,05$, mantendo-se a concentração do complexo fixa ($8 \cdot 10^{-4}$ M, na cubeta) e variando-se o volume adicionado de uma solução 0,165 M do substrato. A reação foi acompanhada por 10 minutos, fazendo-se a adição de 0,1 mL de tampão TRIS ($\text{pH} = 8,05$ a 25°C), 0,1 mL de uma solução metanólica do complexo dinuclear ($2,4 \cdot 10^{-3}$ M), 30 até 0,1 mL do substrato (0,165 M), a uma solução metanólica (3 mL), previamente oxigenada, sendo feitas leituras a cada 1s, a 400 nm, a 25°C . A auto-oxidação do substrato foi considerada e descontada quando da confecção dos gráficos. Para a auto-oxidação empregou-se as mesmas concentrações de tampão, substrato e mesmo volume de solvente, entretanto não foi adicionado o complexo.

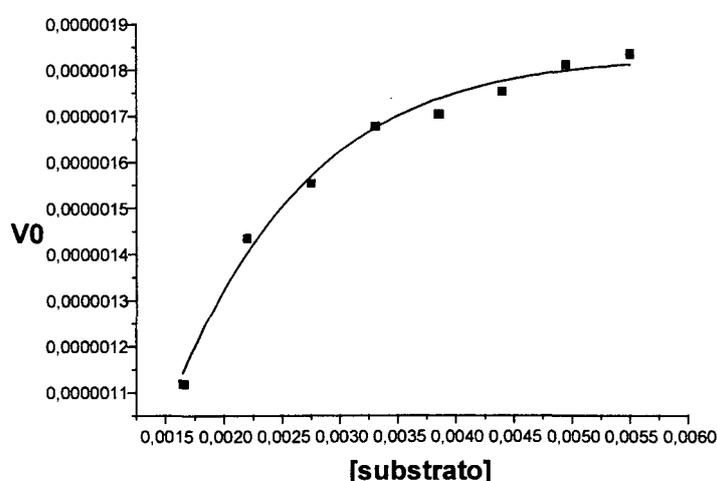


Figura 85. Gráfico v_0 ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$) versus concentração do substrato (M).

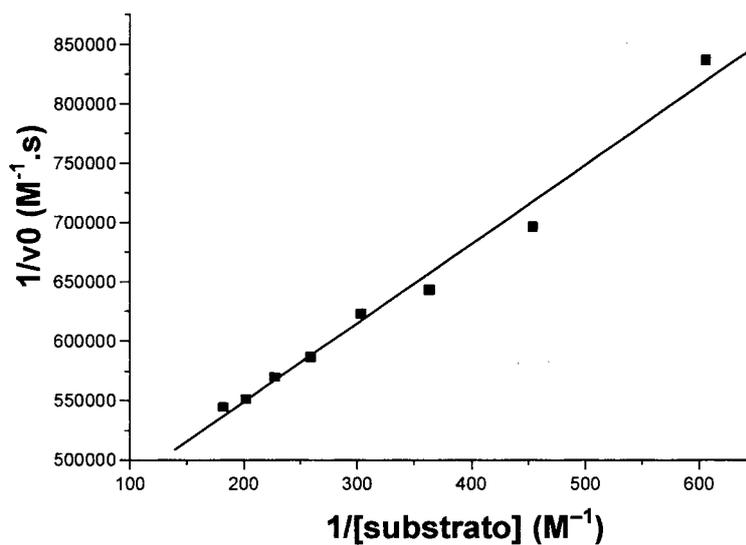


Figura 86. Gráfico 1/v₀ (M⁻¹.s) versus 1/concentração do substrato (M⁻¹).

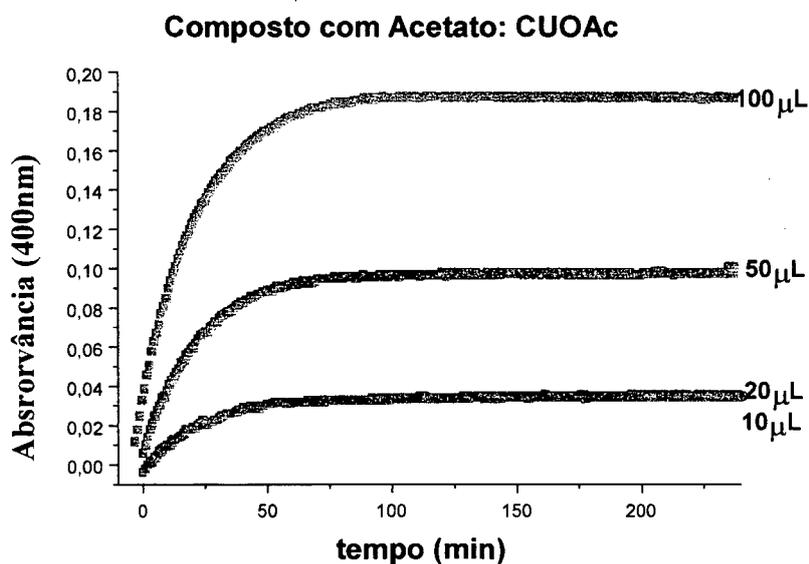


Figura 87. Gráfico de absorvância versus tempo para a cinética de oxidação do 3,5-dtbc catalisada pelo composto [Cu(TPPNOL)(OAc)](ClO₄)₂ (6), em função da concentração do substrato (0,165 M), a 25°C, a uma solução 8x10⁻⁴ M do complexo em metanol oxigenado.

Os resultados experimentais foram ajustados empregando-se o método das velocidades iniciais, porque durante os primeiros minutos da reação esta é de pseudo-primeira ordem devido à elevada concentração do substrato presente em solução. À medida que a reação prossegue, a ordem da reação se altera. O método das velocidades iniciais utiliza a equação de Michaelis-Menten, a qual leva o nome dos pesquisadores os quais investigaram a velocidade de reações catalisadas por enzimas e observaram que aumentando-se a concentração do substrato a velocidade da reação aumentava até atingir um máximo, denominada de velocidade máxima. Assim, a partir do gráfico $1/v_0$ versus $1/[\text{substrato}]$, o qual é a expressão linearizada da equação de Michaelis-Menten, obtém-se os valores de $V_{\text{máx}}$ e K_M , onde K_M é a constante de Michaelis-Menten, a qual está associada à constante de associação enzima-substrato (k_{ass}) pela relação : $k_{\text{ass}} = 1/K_M$.

$$1/v_0 = 1/v_{\text{máx}} + (K_M/V_{\text{máx}}) \times (1/[\text{substrato}])$$

Equação linearizada de Michaelis-Menten

Desta forma, obteve-se os valores : $K_M = 1,92 \cdot 10^{-3}$ M, $V_{\text{máx}} = 2,62 \cdot 10^{-6}$ M.s⁻¹, $k_{\text{cat}} = 3,12 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹, $t_{1/2} = 225$ s, observando-se que com aumento da concentração do substrato há uma pseudo-saturação, quando a velocidade da reação varia muito pouco com a adição de mais substrato.

Comparação entre dados estruturais e turnover para o complexo binuclear de cobre $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) e alguns complexos de cobre relatados recentemente por Krebs e colaboradores são apresentados na Figura 89.⁹⁹ Assim, conclui-se que dois fatores são essenciais para se obter um elevado número turnover, o qual está associado a capacidade do complexo em oxidar o substrato de forma reversível:

- 1) A quinta posição de coordenação deve estar livre ou ocupada por um solvente lábil, como acetonitrila ou água; isto facilita a coordenação monodentada do substrato e justifica o alto número turnover para os compostos (C) e (6);
- 2) A distância metal-metal deve ser de aproximadamente 3 Å, ou seja, próximo ao valor observado para a enzima. Para distâncias metal-metal muito longas, como para o complexo (B), que é de 4,756 Å, não foi verificada atividade de catecolase pois, devido a alta distância metal-metal, não é possível a coordenação em ponte do substrato e a sua posterior oxidação;

Comparação entre o complexo (6) e (A) mostra a influência da assimetria do ligante HTPPNOL na reatividade. O complexo não simétrico (6) apresentou número turnover de 11,2 h⁻¹, enquanto que o complexo simétrico (A) apresentou um valor de 3,94 h⁻¹. A diferença é considerável, embora as reações tenham sido realizadas a diferentes pH's. Para o complexo (6), cuja reação foi acompanhada a pH 8,0, a quinta posição de coordenação para um dos centros de cobre está ocupada por um íon OH proveniente da desprotonação da molécula de água, o qual atua como um nucleófilo frente ao 3,5-dtbc. A comparação entre os complexos (6) e (C) indica que os melhores resultados de atividade de catecolase são obtidos a partir de complexos binucleares onde ambos os centros metálicos sejam tetracoordenados, com moléculas de solventes lábeis nas demais posições de coordenação.

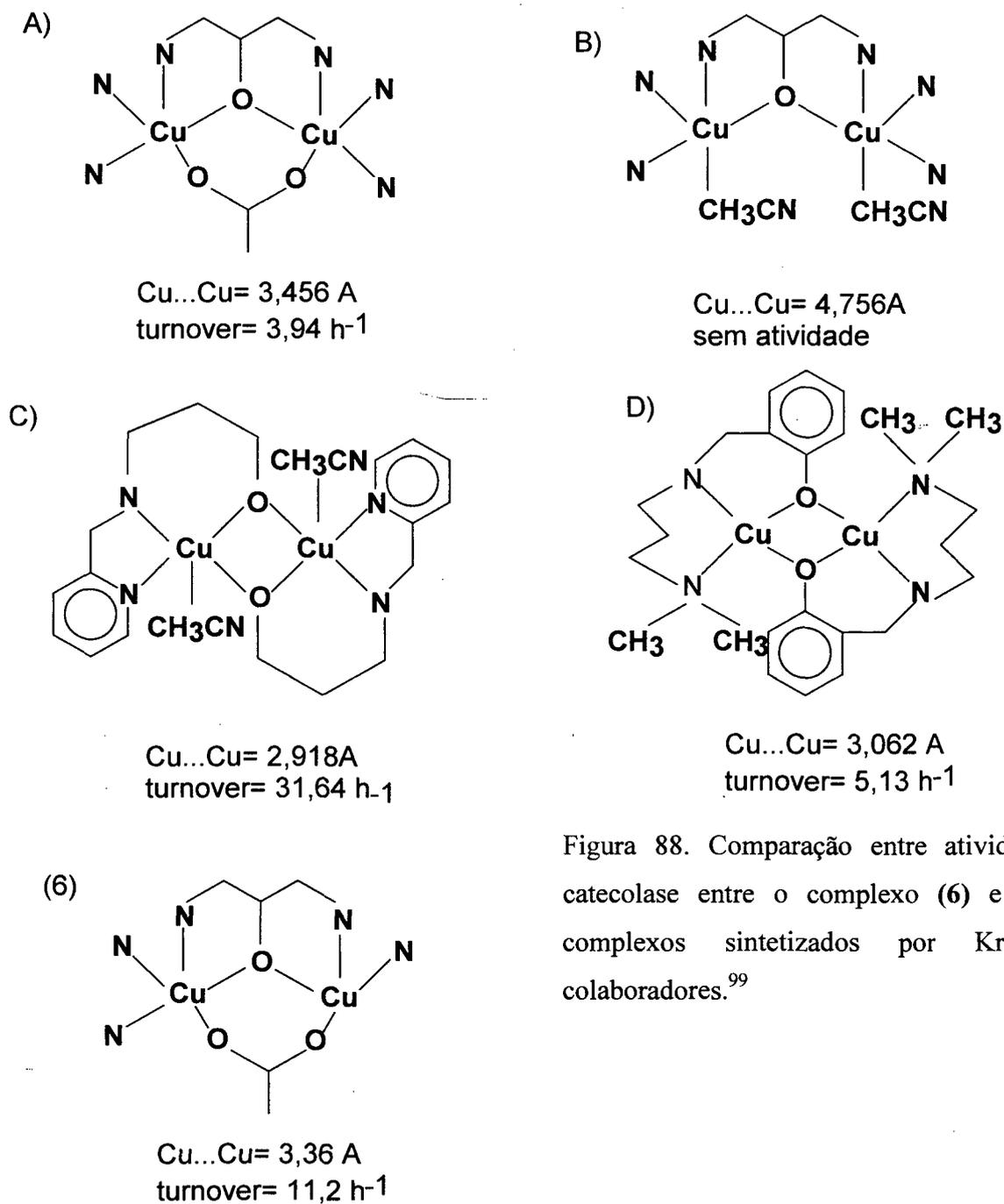


Figura 88. Comparação entre atividade de catecolase entre o complexo (6) e alguns complexos sintetizados por Krebs e colaboradores.⁹⁹

A ordem da reação pode ser obtida pelo gráfico $\ln[\text{substrato}]$ versus o tempo, de onde se obtém uma reta, o que indica que a reação é de primeira ordem com relação ao substrato. Como observado por Krebs e colaboradores⁹⁹, a baixas concentrações de substrato a ordem das reação é um, já a altas concentrações foi observada cinética de saturação.

PROPOSTAS DE ESTRUTURAS

Neste item serão apresentadas as propostas de estruturas para os compostos sintetizados os quais não tiveram as suas estruturas de raios X elucidadas. Desta forma, serão apresentados resumidamente os principais resultados para cada composto, de forma a suportar as proposições feitas.

6.1. ESTRUTURAS PROPOSTAS PARA OS COMPLEXOS DE FERRO

6.1.1. Estrutura proposta para o complexo de ferro (II) (1)

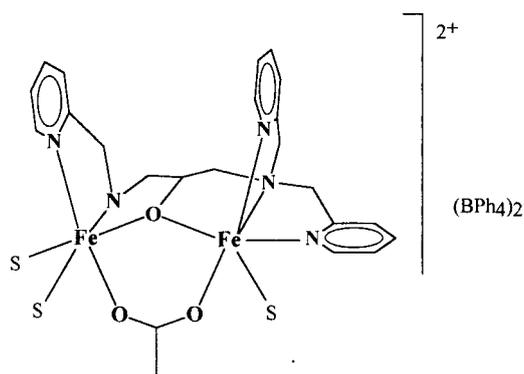


Figura 89. Proposta de estrutura para o composto (1).

6.1.2. Proposta de estrutura para o complexo de valência mista (2)

A recristalização deste composto, ao ar, resulta na formação do composto tetranuclear, o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada. Inicialmente atribui-se uma estrutura binuclear para o composto (2), e propõem-se que em solução este dimerizava, resultando no composto (3). Tal processo de formação de compostos tetranucleares do tipo “Dímero de Dímeros” é bastante documentado na literatura, sendo comum para compostos de ferro e manganês. Resultados de Espectroscopia Mössbauer indicam um complexo de valência-mista $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, e é com base neste resultado e de medida magnética, a qual indicou

que trata-se de um composto tetranuclear. Portanto, foi proposta a seguinte estrutura para o composto (2):

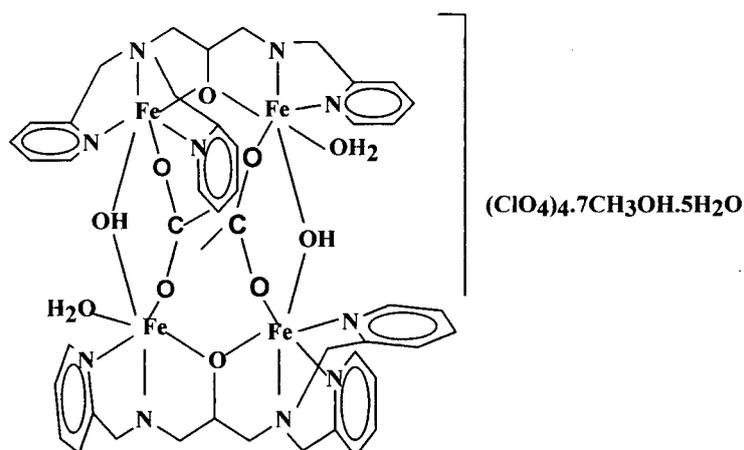


Figura 90. Proposta de estrutura para o composto (2).

O espectro de infravermelho mostra bandas de estiramentos ν sim e ν ass do grupo acetato em ponte ($\Delta = 106 \text{ cm}^{-1}$), e bandas a 1086 , 1114 e 1144 cm^{-1} , atribuídas ao contração ClO_4^- . Medidas eletroquímicas indicam potenciais de $-0,23$ e $-0,51 \text{ V vs Fc/Fc}^+$, estando estes deslocados anodicamente com relação aos valores observados para o composto (3), desta forma é proposto a presença de pontes hidroxio, as quais unem duas unidades diméricas, como mostrado na Figura 90.

6.1.3. Estrutura proposta para o complexo (4)

O composto (4) apresentou valores de potencial redox bastante similares ao observados para o composto (3), o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada. Assim foi proposta uma estrutura bastante similar à observada para o composto (3), onde os grupos *p*-nitrofenilfosfato e pontes μ -oxo fazem a ponte entre duas unidades diméricas. Dados de análise elementar e condutivimetria suportam esta proposição. O seu espectro de

infravermelho apresenta um conjunto de bandas na região de 800 a 1600 cm^{-1} , atribuídas ao grupo *p*-nitrofenilfosfato.

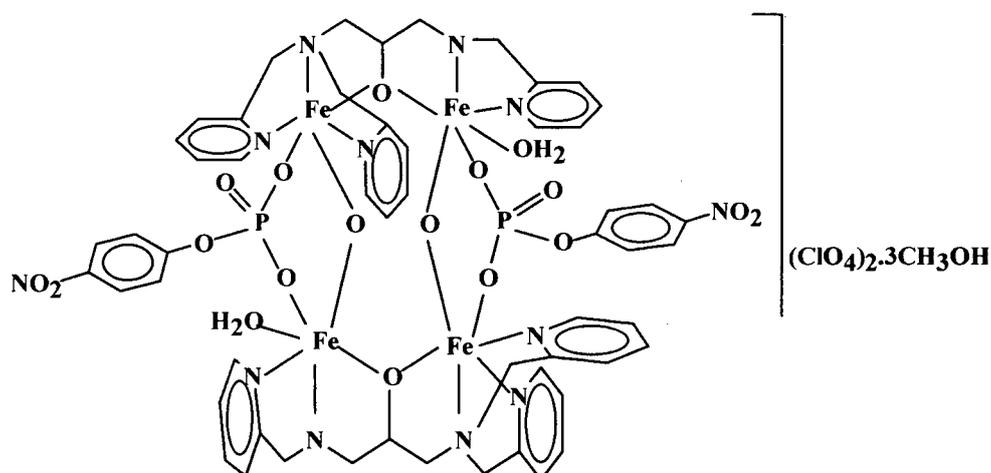


Figura 91. Proposta de estrutura para o complexo (4).

6.1.4. Proposta de estrutura para o complexo (5)

A análise dos potenciais redox para este complexo, em comparação aos valores obtidos para o composto (3) foi decisiva para se propor a presente estrutura. Os resultados de análise elementar e medidas de condutividade estão em concordância com a estrutura proposta. Os estudos de espectroscopia Mössbauer com variação de temperatura (115, 228 e 298 K) sugerem centros metálicos com distintos ambientes de coordenação, de tal forma que um dos centros metálicos apresentou maior dependência da absorção Mössbauer com a temperatura que o outro. Desta forma se confirma a assimetria do ligante, estando de acordo com a estrutura proposta, um centro metálico forma três anéis de cinco membros, e o outro forma dois. Da mesma forma, o centro que apresentou menor dependência com a temperatura apresenta moléculas de solvente coordenadas, completando a sua esfera de coordenação.

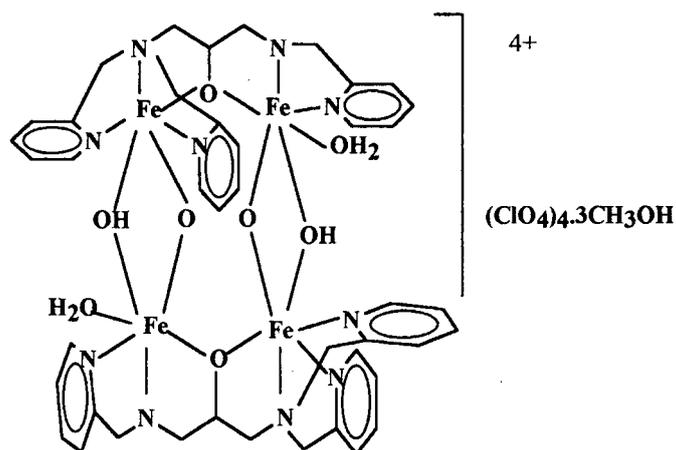


Figura 92. Proposta de estrutura para o complexo (5).

6.2. ESTRUTURAS PROPOSTAS PARA OS COMPLEXOS DE COBRE

6.2.1 Estrutura proposta para o complexo (7)

O composto (7) apresentou valor de potencial redox bastante similar ao observado por Satcher e colaboradores ⁴¹ para o composto sintetizado com o ligante não simétrico HBMDP: [Cu(HBMDP)](ClO₄).CH₃CN, o qual foi caracterizado por difração de raios X. Desta forma, e com base nos dados de análise elementar e espectroscopia eletrônica, foi proposta a estrutura mostrada na Figura 93, sendo proposta geometria bipiramidal trigonal para o centro de cobre.

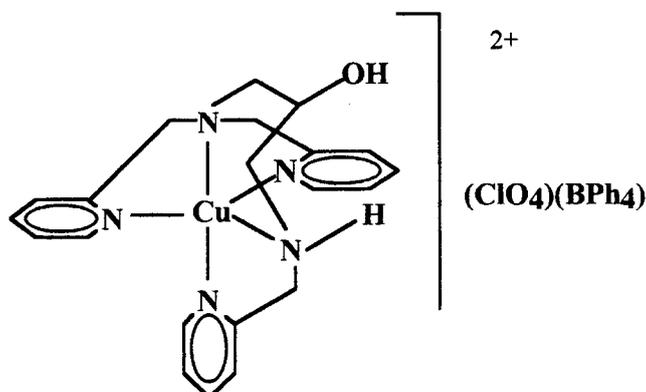


Figura 93. Proposta de estrutura para o complexo (7).

O espectro de RPE para o composto (7) indica $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,00$, assim, é proposto uma geometria piramidal de base quadrada, o que não está de acordo com a proposta feita com base na semelhança entre os potenciais redox para o composto (7) e aquele relatado por Satcher e colaboradores. Assim, propõe-se que em solução o composto apresente geometria bipiramidal trigonal, o que também está de acordo com os dados de espectroscopia eletrônica, sendo que o composto apresenta ombros a 613 e 843 nm, e banda a 758 nm, o que caracteriza este tipo de geometria. Já no estado sólido (o espectro de RPE foi obtido a 77K, em solução congelada de acetonitrila) o composto apresenta geometria piramidal de base quadrada.

6.2.2 Estrutura proposta para o complexo (10)

O complexo (10) apresentou propriedades eletroquímicas que sugerem a presença de mais de dois centros metálicos em sua estrutura, pois foram observados três processos redox. Assim, com base nos resultados de análise elementar, condutivimetria, técnicas espectroscópicas e comparação destes dados com os obtidos para os compostos tetranucleares (8) e (9), os quais tiveram as suas estruturas de raios X elucidadas, propõem-se a seguinte estrutura para este complexo.

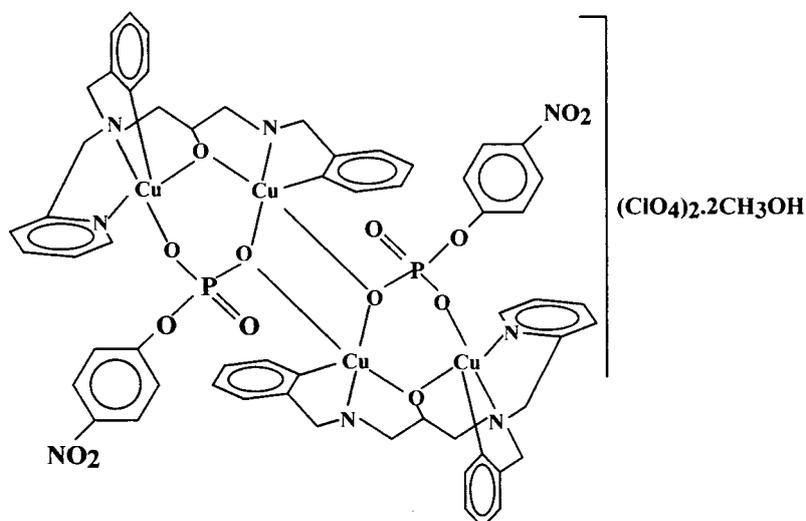


Figura 94. Proposta de estrutura para o complexo (10).

Da mesma forma que observada para os compostos (8) e (9), pode ser proposto para o composto (10) um arranjo tetranuclear, já que a assimetria do ligante HTPPNOL é o fator principal para que a formação da estrutura tetramérica. Assim, para o composto (10) é proposto que o átomo de oxigênio da ponte *p*-nitrofenilfosfato atua similarmente aos átomos de oxigênio das pontes carbonato e sulfato (complexos 8 e 9), unindo duas unidades diméricas.

6.2.3 Estrutura proposta para o complexo (11)

O composto (11) pode ser considerado a espécie ativa, no processo de fixação de CO₂, já que foi verificado que a reação entre os compostos de cobre e CO₂ apenas são efetivas em meio básico. Esta espécie foi caracterizada por espectroscopia vibracional, eletrônica, análise elementar. Com base em tais resultados propõe-se a estrutura apresentada na Figura 95:

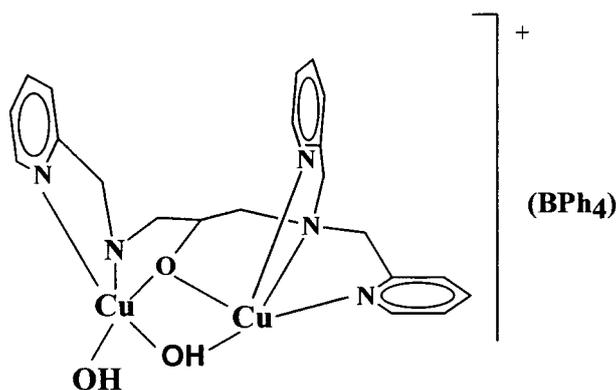


Figura 95. Proposta de estrutura para o complexo (11).

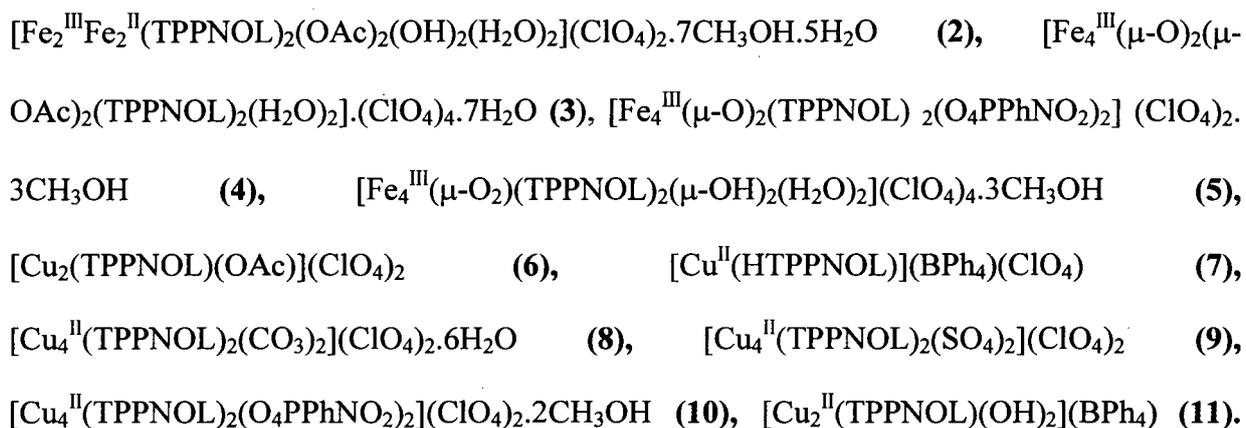
CONCLUSÕES

A rota sintética utilizada para a síntese do ligante não simétrico HTPPNOL mostrou-se adequada e permitiu a obtenção e caracterização dos compostos intermediários, bem como do ligante final, com bons rendimentos. Esta rota pode ser expandida, e a partir da utilização de outros braços, contendo grupos imidazólicos, fenólicos ou funções ácidas, podem ser obtidos ligantes mais assimétricos e seus respectivos complexos, cada vez mais elaborados e com propriedades físico-químicas cada vez mais similares às apresentadas pelo sítio ativo de metaloenzimas. A possibilidade de obtenção de novos ligantes a partir desta rota a elege como extremamente adequada para a síntese de ligantes e complexos modelos para uma grande variedade de metaloenzimas, como as fosfatases ácidas púrpuras, catecol oxidase, hemeretrina, tirosinase, urease e fotossistema II, entre outras.

Devido à presença de grupos piridínicos (que mimetizam resíduos de histidina), presença da estrutura 1,3-propanodimina-2-ol (que favorece a formação de compostos binucleares), e da sua assimetria (para muitas metaloenzimas, o ambiente de coordenação é não equivalente), este ligante foi utilizado na síntese de compostos modelo para as metaloenzimas hemeretrina e catecol oxidase. Um complexo de cobre apresentou a propriedade de fixação de CO₂ atmosférico e SO₂, e assim foi investigado este processo, sendo que dois dos compostos de cobre sintetizados apresentaram esta propriedade. Desta forma, propõe-se que tais compostos podem ser considerados como modelos funcionais para a metaloenzima Anidrase Carbônica, entretanto não constituem modelos para as propriedades físico-químicas do seu sítio ativo.

Sintetizou-se cinco novos complexos de ferro e seis novos complexos de cobre, sendo estes:

$$[\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{Solvente})_n](\text{BPh}_4)_2 \quad (1), \quad \text{onde} \quad n = 1-3,$$



Com relação aos compostos de ferro, estes foram caracterizados por técnicas convencionais de análise, e o complexo (3) teve a sua estrutura de raios X elucidada por difração de raios X, revelando que trata-se de um “Dímero de Dímero”. O ambiente de coordenação para os centros de ferro são distintos, revelando a assimetria do ligante HTPPNOL. O composto (3) pode ser considerado como o produto final de uma série de interconversões que ocorrem em solução. Inicialmente foi sintetizado o complexo (1), como modelo para a forma deoxi-hemeretrina. Este complexo, dada a sua elevada sensibilidade ao oxigênio, não pode ser caracterizado, entretanto é proposto, com base nos compostos de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ relatados na literatura, que trata-se de um composto binuclear. Este oxida-se rapidamente ao complexo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (2), e recristalizações ao ar do complexo (2) originam o complexo (3). O composto (2) pode ser obtido na forma microcristalina se recristalizado em atmosfera inerte. Com base nas análises efetuadas para o composto (2) é proposta uma estrutura na qual duas unidades binucleares estão unidas por pontes acetato e hidróxido, e quando em solução este complexo oxida-se originando o composto (3), o qual apresenta pontes acetato e pontes oxo unindo as duas unidades diméricas. Similar mudança nos grupos ponte e no estado de oxidação dos centros metálicos ocorre na interconversão das formas semimet-hemeretrina e met-hemeretrina. Assim, o complexo (3), com base nos resultados espectroscópicos, magnéticos e estruturais, pode ser considerado um composto modelo para a forma met da hemeretrina.

O complexo (4) apresenta grupos *p*-nitrofenilfosfato como pontes, e foi testada a atividade de hidrólise destes grupos pelas moléculas de água coordenadas, a pH adequado. Entretanto, não se observou evidência de atividade hidrolítica, e uma explicação pode ser um arranjo estrutural não conveniente entre os grupos *p*-nitrofenilfosfato e os hidroxilas, entretanto não foi possível caracterizar este complexo por difração de raios X. O complexo (5) foi investigado por espectroscopia Mössbauer a três temperaturas distintas e os resultados foram cocordantes com a assimetria que o ligante HTPPNOL impõe aos centros metálicos. Para os compostos de ferro sintetizados a técnica de voltametria cíclica foi extremamente útil, e a comparação entre os valores de potenciais obtidos para o complexo (3), o qual teve a sua estrutura de raios X elucidada e os demais complexos, permitiu atribuir as possíveis estruturas.

Os compostos de cobre sintetizados foram obtidos com bons rendimentos e caracterizados por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas, magnéticas e estruturais. Os complexos (6), (8) e (9) tiveram as suas estruturas de raios X elucidadas por difração de raios X. O complexo (6) apresenta estrutura binuclear, sendo um centro de cobre pentacoordenado, com geometria bipiramidal trigonal e o outro centro de cobre é tetracoordenado, com geometria plano quadrática. Os centros de cobre apresentam-se fracamente acoplados à temperatura ambiente, entretanto, à baixa temperatura, é observado um comportamento ferromagnético, obtendo-se $J = 25,41 \text{ cm}^{-1}$. Seu espectro de RPE é típico de complexo binuclear com interação magnética. Este complexo promove a oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butil-catecol à respectiva quinona e com base na atividade apresentada e nos dados estruturais, o complexo (6) pode ser considerado modelo para a catecol oxidase.

O composto mononuclear de cobre (7) foi caracterizado por diversas técnicas, e embora sem ter a sua estrutura de raios X elucidada, foi atribuída geometria bipiramidal

trigonal para o centro de cobre, estando este coordenado a cinco nitrogênios, sendo que o oxigênio alcoxo permaneceu não coordenado. O complexo (7) pode ser convertido ao complexo (6) pela adição de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6].(\text{ClO}_4)_2$, o que reforça a hipótese de que o oxigênio alcoxo não está coordenado ao centro de cobre no complexo (7). O composto (7) mostrou habilidade em fixar CO_2 atmosférico e pode ser considerado um complexo funcional para a metaloenzima de zinco, anidrase carbônica.

O composto tetranuclear (8), o qual apresenta carbonato coordenado, foi obtido de forma acidental, quando o filtrado da síntese do composto mononuclear (7), contendo uma mistura de metanol/éter etílico, foi deixado ao ar por alguns dias. Desta forma, (8) foi obtido como cristais azuis, e inicialmente pensou-se que tratava-se do composto (7), entretanto, a estrutura de raios X indicou a presença de um composto tetranuclear.

A atividade do composto (7) frente ao CO_2 atmosférico foi investigada por estudos espectrofotométricos a pH ácidos e básicos, e foi comprovada a interconversão entre os compostos mononuclear (7) e tetranuclear (8), a qual é dependente do pH reacional. Nestes processos de fixação de CO_2 é proposto a necessidade de um nucleófilo, o qual ataca a molécula de CO_2 , convertendo-a em íon bicarbonato, o qual coordena-se ao complexo, sendo que o composto com carbonato é mais estável que o com bicarbonato. Desta forma, obtém-se um complexo com carbonato coordenado. Assim, foi testada a atividade de fixação do CO_2 , mas a pH controlado, ou seja, naquele pH em que se tem a espécie ativa ou a espécie hidróxido.

O complexo (6) não apresenta moléculas de água coordenadas, entretanto em solução foi possível determinar um pKa de 8,0, o qual está associado ao equilíbrio água/ hidróxido. Desta forma, a uma solução aquosa de (6), a pH 8 foi adicionado CO_2 , e após alguns dias foram obtidos cristais azuis, cujas análises indicam que trata-se do complexo (8). Similar

complexo é obtido quando a uma solução de (6) é adicionado bicarbonato de sódio. Desta forma, (6) também pode ser considerado como uma modelo funcional para a metaloenzima anidrase carbônica.

O complexo (9) apresenta estrutura bastante similar à apresentada pelo complexo (8). Este composto pode ser obtido pela reação entre o ligante HTPPNOL, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ e Na_2SO_4 , ou pela adição de SO_2 a uma solução aquosa/metanólica do composto (6), em condições de pH alcalino. A formação dos compostos (8) e (9) comprovam a habilidade do composto mononuclear de cobre em fixar CO_2 e SO_2 , a pH alcalino. Ambos os compostos tetranucleares apresentam estruturas pouco comuns, na qual um átomo de oxigênio da ponte carbonato ou sulfato faz três ligações e une duas unidades binucleares, resultando em um arranjo tetranuclear. Ambos foram caracterizados por medidas magnéticas e apresentam interações antiferromagnéticas, as quais são mediadas via pontes alcoxido e carbonato em (8) e sulfato em (9). Para o composto (10) é proposta estrutura similar a apresentada pelos compostos (8) e (9), por comparação entre os dados espectroscópicos e da assimetria do ligante HTPPNOL, a qual induz a dimerização.

Na tentativa de se caracterizar a espécie ativa frente às moléculas de CO_2 e SO_2 , foi isolado o complexo (11) a partir da adição de NaOH (2:1), a uma solução aquosa do complexo (8). Desta forma, (11) foi obtido como um sólido verde e caracterizado por técnicas convencionais de análise.

APÊNDICE I

O Apêndice traz as tabelas completas dos dados de difração de raios-X.

Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Fe}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(3):

Tabela 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (3).

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1276(1)	2370(1)	3156(1)	19(1)
Fe(2)	2442(1)	3004(1)	4409(1)	21(1)
Fe(3)	3337(1)	2011(1)	4530(1)	19(1)
Fe(4)	1941(1)	1267(1)	3662(1)	20(1)
O(1)	831(2)	2054(2)	3652(2)	23(1)
O(10)	1860(2)	1879(2)	3263(2)	17(1)
O(2)	2233(2)	2493(2)	4948(2)	23(1)
O(20)	3169(3)	3263(2)	5189(2)	30(1)
O(3)	3116(2)	2033(2)	5254(2)	24(1)
O(30)	2904(2)	2576(2)	4148(2)	22(1)
O(4)	1501(2)	1459(2)	4214(2)	24(1)
O(40)	1077(2)	913(2)	3132(2)	27(1)
C(1)	1065(3)	1792(3)	4118(3)	21(2)
C(2)	838(3)	1898(3)	4602(3)	31(2)
C(3)	2587(3)	2136(3)	5263(3)	27(2)
C(4)	2365(3)	1816(3)	5658(3)	30(2)
N(101)	510(2)	2965(2)	2863(2)	22(1)
C(102)	564(3)	3246(3)	3397(3)	23(2)
C(103)	1227(3)	3390(3)	3741(3)	23(2)
O(103)	1619(2)	2939(2)	3778(2)	19(1)
C(104)	1288(3)	3550(3)	4363(3)	27(2)
N(105)	1937(2)	3643(2)	4697(2)	26(1)
C(106)	2151(3)	4182(3)	4617(3)	37(2)
C(107)	2466(3)	4192(3)	4181(3)	27(2)
N(108)	2646(2)	3717(2)	4036(2)	26(1)
C(109)	2943(3)	3710(3)	3660(3)	35(2)
C(110)	3087(4)	4163(3)	3418(4)	45(2)
C(111)	2902(4)	4655(3)	3582(3)	42(2)
C(112)	2590(3)	4663(3)	3955(3)	36(2)
C(113)	585(3)	3330(3)	2408(3)	25(2)

C(114)	1170(3)	3260(3)	2316(3)	23(2)
N(115)	1529(2)	2851(2)	2575(2)	21(1)
C(116)	2055(3)	2759(3)	2479(3)	21(2)
C(117)	2230(3)	3077(3)	2110(3)	29(2)
C(118)	1860(4)	3502(3)	1834(3)	35(2)
C(119)	1334(3)	3593(3)	1940(3)	26(2)
C(120)	-69(3)	2652(3)	2627(3)	28(2)
C(121)	8(3)	2213(3)	2243(3)	24(2)
N(122)	584(2)	2023(2)	2387(2)	24(1)
C(123)	681(3)	1618(3)	2072(3)	31(2)
C(124)	209(4)	1394(3)	1618(3)	35(2)
C(125)	-364(4)	1580(3)	1478(3)	40(2)
C(126)	-477(3)	2004(3)	1790(3)	35(2)
N(201)	3995(2)	1364(2)	4993(2)	21(1)
C(202)	3592(3)	944(2)	5081(3)	25(2)
C(203)	3066(3)	863(2)	4501(3)	19(2)
O(203)	2790(2)	1364(2)	4260(2)	19(1)
C(204)	2588(3)	514(3)	4603(3)	26(2)
N(205)	2052(2)	459(2)	4067(2)	24(1)
C(206)	2117(3)	60(3)	3657(3)	27(2)
C(207)	2402(3)	281(3)	3252(3)	30(2)
N(208)	2336(2)	812(2)	3147(2)	22(1)
C(209)	2588(3)	1036(3)	2789(3)	26(2)
C(210)	2921(3)	756(3)	2535(3)	33(2)
C(211)	2987(4)	213(3)	2636(3)	40(2)
C(212)	2729(3)	-20(3)	2986(3)	34(2)
C(213)	4352(3)	1175(3)	4643(3)	26(2)
C(214)	4171(3)	1427(3)	4042(3)	23(2)
N(215)	3774(2)	1827(2)	3917(2)	20(1)
C(216)	3645(3)	2080(3)	3404(3)	24(2)
C(217)	3899(3)	1939(3)	3001(3)	34(2)
C(218)	4305(3)	1513(3)	3127(3)	36(2)
C(219)	4442(3)	1252(3)	3656(3)	32(2)
C(220)	4395(3)	1592(3)	5557(3)	25(2)
C(221)	4610(3)	2122(3)	5439(3)	23(2)
N(222)	4199(2)	2411(2)	5022(2)	23(1)
C(223)	4350(3)	2893(3)	4897(3)	30(2)
C(224)	4930(4)	3110(3)	5182(3)	39(2)
C(225)	5344(3)	2810(3)	5610(3)	38(2)
C(226)	5193(3)	2310(3)	5738(3)	32(2)
Cl(1)	1771(1)	1236(1)	1135(1)	50(1)
O(11)	2258(2)	966(2)	1027(2)	45(1)
O(12)	1534(3)	902(3)	1482(3)	74(2)
O(13)	2022(4)	1707(2)	1445(3)	114(3)
O(14)	1307(4)	1334(4)	578(3)	142(4)
Cl(2)	982(1)	448(1)	5362(1)	31(1)
O(21)	903(2)	9(2)	5701(2)	44(1)
O(22)	478(2)	489(2)	4824(2)	44(1)

O(23)	1018(4)	920(2)	5677(2)	86(3)
O(24)	1526(2)	366(3)	5234(3)	74(2)
Cl(3)	5993(1)	545(1)	5501(1)	30(1)
O(31)	5786(2)	1051(2)	5628(2)	34(1)
O(32)	5557(2)	339(2)	4971(2)	47(2)
O(33)	6568(2)	599(2)	5438(3)	53(2)
O(34)	6041(3)	173(2)	5960(3)	59(2)
Cl(4)	7446(1)	1742(1)	1338(1)	44(1)
O(41)	7963(2)	2007(2)	1241(2)	59(2)
O(42)	7340(3)	1225(2)	1067(3)	85(2)
O(43)	7562(3)	1701(2)	1933(2)	77(2)
O(44)	6901(2)	2043(3)	1074(3)	86(2)
Fe(5)	6404(1)	2475(1)	3247(1)	28(1)
Fe(6)	7555(1)	3187(1)	4439(1)	26(1)
Fe(7)	8427(1)	2168(1)	4621(1)	21(1)
Fe(8)	7042(1)	1396(1)	3851(1)	23(1)
O(5)	5937(2)	2214(2)	3751(2)	34(1)
O(50)	6979(2)	1968(2)	3394(2)	24(1)
O(6)	7364(2)	2745(2)	5038(2)	32(1)
O(60)	8302(3)	3484(2)	5171(2)	38(2)
O(7)	8228(2)	2264(2)	5360(2)	29(1)
O(70)	8002(2)	2716(2)	4202(2)	24(1)
O(8)	6599(2)	1653(2)	4377(2)	28(1)
O(80)	6174(2)	1045(2)	3334(2)	30(1)
C(5)	6147(3)	1973(3)	4235(3)	30(2)
C(6)	5861(4)	2068(3)	4681(3)	46(2)
C(7)	7711(4)	2411(3)	5376(3)	37(2)
C(8)	7511(4)	2161(3)	5830(4)	57(3)
N(301)	5639(3)	3058(2)	2897(3)	36(2)
C(302)	5670(3)	3376(3)	3405(3)	39(2)
C(303)	6333(3)	3540(3)	3746(3)	32(2)
O(303)	6732(2)	3083(2)	3817(2)	26(1)
C(304)	6390(3)	3746(3)	4340(3)	40(2)
N(305)	7044(3)	3838(2)	4694(3)	35(2)
C(306)	7268(4)	4360(3)	4620(3)	40(2)
C(307)	7538(3)	4366(3)	4143(3)	35(2)
N(308)	7711(3)	3886(2)	4010(2)	27(1)
C(309)	7955(3)	3864(3)	3591(3)	31(2)
C(310)	8045(4)	4312(3)	3296(3)	47(2)
C(311)	7872(4)	4800(3)	3455(4)	53(3)
C(312)	7617(4)	4830(3)	3880(4)	45(2)
C(313)	5719(3)	3396(3)	2432(3)	39(2)
C(314)	6307(3)	3305(3)	2335(3)	32(2)
N(315)	6659(3)	2901(2)	2625(2)	28(2)
C(316)	7177(3)	2788(3)	2528(3)	29(2)
C(317)	7375(4)	3085(3)	2154(3)	39(2)
C(318)	7014(5)	3504(3)	1860(4)	53(3)
C(319)	6476(4)	3610(3)	1945(3)	45(2)

C(320)	5073(3)	2739(3)	2675(4)	51(3)
C(321)	5162(4)	2294(3)	2309(4)	42(2)
N(322)	5735(3)	2095(2)	2489(3)	37(2)
C(323)	5855(4)	1693(3)	2193(3)	43(2)
C(324)	5414(4)	1468(3)	1705(4)	54(3)
C(325)	4820(4)	1669(4)	1526(4)	68(3)
C(326)	4703(4)	2096(4)	1834(4)	65(3)
N(401)	9098(2)	1541(2)	5130(2)	22(1)
C(402)	8706(3)	1157(3)	5281(3)	27(2)
C(403)	8163(3)	1038(2)	4738(3)	21(2)
O(403)	7888(2)	1515(2)	4437(2)	21(1)
C(404)	7689(3)	728(3)	4895(3)	31(2)
N(405)	7148(2)	640(2)	4360(2)	26(1)
C(406)	7188(3)	186(3)	4004(3)	27(2)
C(407)	7462(3)	335(3)	3556(3)	27(2)
N(408)	7411(2)	854(2)	3389(2)	24(1)
C(409)	7628(3)	1013(3)	2984(3)	27(2)
C(410)	7914(3)	673(3)	2730(3)	39(2)
C(411)	7983(3)	136(3)	2905(3)	41(2)
C(412)	7747(3)	-15(3)	3320(3)	31(2)
C(413)	9414(3)	1288(3)	4771(3)	24(2)
C(414)	9201(3)	1476(3)	4149(3)	24(2)
N(415)	8821(2)	1896(2)	4001(2)	21(1)
C(416)	8663(3)	2099(3)	3456(3)	26(2)
C(417)	8868(3)	1883(3)	3039(3)	30(2)
C(418)	9243(3)	1440(3)	3186(3)	34(2)
C(419)	9402(3)	1237(3)	3741(3)	29(2)
C(420)	9539(3)	1813(3)	5648(3)	30(2)
C(421)	9737(3)	2318(3)	5441(3)	28(2)
N(422)	9287(2)	2580(2)	5027(2)	27(1)
C(423)	9420(3)	3043(3)	4830(3)	34(2)
C(424)	10003(3)	3266(3)	5041(3)	36(2)
C(425)	10464(3)	3000(3)	5460(3)	36(2)
C(426)	10334(3)	2518(3)	5672(3)	33(2)
Cl(5)	3928(1)	1078(1)	7233(1)	49(1)
O(51)	4496(3)	817(3)	7412(3)	75(2)
O(52)	3914(3)	1373(2)	7740(2)	60(2)
O(53)	3438(2)	690(2)	7069(2)	58(2)
O(54)	3864(3)	1424(3)	6769(2)	78(2)
Cl(6)	4258(1)	130(1)	1843(1)	44(1)
O(61)	3769(3)	488(2)	1627(3)	76(2)
O(62)	4092(3)	-327(2)	2095(3)	69(2)
O(63)	4451(4)	-21(3)	1398(3)	121(3)
O(64)	4747(3)	391(3)	2279(3)	96(3)
Cl(7)	9133(1)	129(1)	1939(1)	49(1)
O(71)	8890(3)	-288(2)	2195(3)	71(2)
O(72)	8685(3)	534(2)	1710(3)	86(2)
O(73)	9297(3)	-81(3)	1492(3)	83(2)

O(74)	9661(3)	349(2)	2377(3)	75(2)
Cl(8)	8769(1)	1299(1)	7158(1)	63(1)
O(81)	8210(4)	1055(3)	6909(6)	175(6)
O(82)	9051(10)	944(6)	7548(6)	172(8)
O(83)	8688(4)	1788(4)	7402(7)	109(5)
O(84)	9069(6)	1362(6)	6760(5)	116(5)
O(82X)	8965(14)	1477(13)	7799(13)	104(10)
O(83X)	9348(12)	995(11)	7362(14)	80(9)
O(84X)	8814(12)	1649(11)	6839(13)	75(8)
O(85)	9418(3)	4872(2)	4594(3)	65(2)
O(86)	8352(2)	3416(2)	6321(2)	52(2)
O(87)	8880(5)	5853(4)	4485(5)	59(3)
O(88)	8797(6)	5725(4)	3740(5)	67(4)
O(89)	6058(2)	341(2)	2416(2)	54(2)
O(90)	3573(3)	4275(2)	5427(3)	63(2)
O(91)	4484(4)	4458(3)	4995(4)	141(4)
O(92)	310(3)	386(2)	6520(3)	65(2)
O(93)	724(2)	252(2)	3824(2)	37(1)
O(94)	551(3)	164(3)	926(4)	102(3)
O(95)	5753(2)	341(2)	3935(2)	42(1)
O(96)	-310(2)	4234(2)	3805(2)	52(2)
O(97)	171(3)	4628(2)	1556(3)	70(2)
O(98)	812(3)	155(2)	2212(3)	81(2)
O(99)	8816(3)	4465(2)	5275(3)	67(2)

Tabela 2. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (3).

Fe(1)-O(10)	1.786(4)	C(403)-C(404)	1.512(9)
Fe(1)-O(1)	2.024(4)	C(404)-N(405)	1.477(8)
Fe(1)-O(103)	2.030(4)	N(405)-C(406)	1.455(8)
Fe(1)-N(115)	2.108(5)	C(406)-C(407)	1.504(9)
Fe(1)-N(122)	2.177(6)	C(407)-C(412)	1.351(9)
Fe(1)-N(101)	2.240(5)	C(407)-N(408)	1.355(8)
Fe(2)-O(30)	1.796(4)	N(408)-C(409)	1.330(8)
Fe(2)-O(103)	2.000(4)	C(409)-C(410)	1.362(10)
Fe(2)-O(2)	2.020(4)	C(410)-C(411)	1.403(10)
Fe(2)-N(108)	2.137(6)	C(411)-C(412)	1.373(10)
Fe(2)-O(20)	2.155(5)	C(413)-C(414)	1.501(9)
Fe(2)-N(105)	2.248(5)	C(414)-N(415)	1.340(8)
Fe(3)-O(30)	1.795(4)	C(414)-C(419)	1.385(9)
Fe(3)-O(3)	2.020(4)	N(415)-C(416)	1.354(8)
Fe(3)-O(203)	2.022(4)	C(416)-C(417)	1.384(9)
Fe(3)-N(215)	2.150(5)	C(417)-C(418)	1.380(9)
Fe(3)-N(222)	2.187(5)	C(418)-C(419)	1.374(10)
Fe(3)-N(201)	2.243(5)	C(420)-C(421)	1.495(9)
Fe(4)-O(10)	1.790(4)	C(421)-N(422)	1.344(8)
Fe(4)-O(203)	2.019(4)	C(421)-C(426)	1.400(9)
Fe(4)-O(4)	2.031(4)	N(422)-C(423)	1.336(8)
Fe(4)-N(208)	2.142(5)	C(423)-C(424)	1.390(10)
Fe(4)-O(40)	2.162(4)	C(424)-C(425)	1.368(10)
Fe(4)-N(205)	2.227(5)	C(425)-C(426)	1.389(10)
O(1)-C(1)	1.259(7)	Cl(5)-O(54)	1.396(6)
O(2)-C(3)	1.275(7)	Cl(5)-O(51)	1.403(6)
O(3)-C(3)	1.275(8)	Cl(5)-O(53)	1.445(5)
O(4)-C(1)	1.273(7)	Cl(5)-O(52)	1.457(6)
C(1)-C(2)	1.488(9)	Cl(6)-O(63)	1.377(7)
C(3)-C(4)	1.487(9)	Cl(6)-O(61)	1.399(6)
N(101)-C(102)	1.452(8)	Cl(6)-O(62)	1.417(6)
N(101)-C(120)	1.492(8)	Cl(6)-O(64)	1.417(7)
N(101)-C(113)	1.499(8)	Cl(7)-O(73)	1.389(6)
C(102)-C(103)	1.521(9)	Cl(7)-O(72)	1.420(6)
C(103)-O(103)	1.436(7)	Cl(7)-O(74)	1.427(6)
C(103)-C(104)	1.534(9)	Cl(7)-O(71)	1.436(6)
C(104)-N(105)	1.462(8)	Cl(8)-O(84X)	1.21(3)
N(105)-C(106)	1.477(8)	Cl(8)-O(82)	1.299(12)
C(106)-C(107)	1.501(10)	Cl(8)-O(81)	1.371(7)
C(107)-N(108)	1.350(8)	Cl(8)-O(84)	1.402(10)
C(107)-C(112)	1.376(9)	Cl(8)-O(83)	1.406(8)
N(108)-C(109)	1.339(9)	Cl(8)-O(83X)	1.48(3)
C(109)-C(110)	1.376(10)	Cl(8)-O(82X)	1.54(3)
C(110)-C(111)	1.410(10)	O(87)-O(88)	1.797(16)
C(111)-C(112)	1.361(10)	O(10)-Fe(1)-O(1)	100.10(18)
C(113)-C(114)	1.477(9)	O(10)-Fe(1)-O(103)	107.19(18)

C(114)-N(115)	1.331(8)	O(1)-Fe(1)-O(103)	88.41(17)
C(114)-C(119)	1.396(9)	O(10)-Fe(1)-N(115)	96.0(2)
N(115)-C(116)	1.353(8)	O(1)-Fe(1)-N(115)	163.75(19)
C(116)-C(117)	1.373(9)	O(103)-Fe(1)-N(115)	88.60(18)
C(117)-C(118)	1.386(9)	O(10)-Fe(1)-N(122)	98.4(2)
C(118)-C(119)	1.367(10)	O(1)-Fe(1)-N(122)	89.05(19)
C(120)-C(121)	1.499(9)	O(103)-Fe(1)-N(122)	154.35(19)
C(121)-N(122)	1.352(8)	N(115)-Fe(1)-N(122)	86.8(2)
C(121)-C(126)	1.377(9)	O(10)-Fe(1)-N(101)	170.43(19)
N(122)-C(123)	1.341(8)	O(1)-Fe(1)-N(101)	85.87(19)
C(123)-C(124)	1.377(9)	O(103)-Fe(1)-N(101)	80.27(17)
C(124)-C(125)	1.343(10)	N(115)-Fe(1)-N(101)	77.9(2)
C(125)-C(126)	1.386(10)	N(122)-Fe(1)-N(101)	74.09(19)
N(201)-C(213)	1.474(8)	O(30)-Fe(2)-O(103)	102.19(18)
N(201)-C(202)	1.478(8)	O(30)-Fe(2)-O(2)	100.05(18)
N(201)-C(220)	1.478(8)	O(103)-Fe(2)-O(2)	93.61(17)
C(202)-C(203)	1.525(9)	O(30)-Fe(2)-N(108)	95.1(2)
C(203)-O(203)	1.436(7)	O(103)-Fe(2)-N(108)	92.13(19)
C(203)-C(204)	1.511(8)	O(2)-Fe(2)-N(108)	162.2(2)
C(204)-N(205)	1.462(8)	O(30)-Fe(2)-O(20)	96.4(2)
N(205)-C(206)	1.463(8)	O(103)-Fe(2)-O(20)	161.31(19)
C(206)-C(207)	1.488(10)	O(2)-Fe(2)-O(20)	84.81(19)
C(207)-N(208)	1.351(8)	N(108)-Fe(2)-O(20)	84.4(2)
C(207)-C(212)	1.391(10)	O(30)-Fe(2)-N(105)	171.3(2)
N(208)-C(209)	1.344(8)	O(103)-Fe(2)-N(105)	80.29(18)
C(209)-C(210)	1.354(9)	O(2)-Fe(2)-N(105)	88.05(19)
C(210)-C(211)	1.379(10)	N(108)-Fe(2)-N(105)	76.4(2)
C(211)-C(212)	1.348(10)	O(20)-Fe(2)-N(105)	81.0(2)
C(213)-C(214)	1.519(9)	O(30)-Fe(3)-O(3)	99.37(19)
C(214)-N(215)	1.325(8)	O(30)-Fe(3)-O(203)	106.60(18)
C(214)-C(219)	1.386(9)	O(3)-Fe(3)-O(203)	88.74(17)
N(215)-C(216)	1.342(8)	O(30)-Fe(3)-N(215)	97.1(2)
C(216)-C(217)	1.371(9)	O(3)-Fe(3)-N(215)	163.06(19)
C(217)-C(218)	1.387(10)	O(203)-Fe(3)-N(215)	90.26(18)
C(218)-C(219)	1.382(10)	O(30)-Fe(3)-N(222)	99.5(2)
C(220)-C(221)	1.484(9)	O(3)-Fe(3)-N(222)	88.8(2)
C(221)-N(222)	1.337(8)	O(203)-Fe(3)-N(222)	153.83(18)
C(221)-C(226)	1.381(9)	N(215)-Fe(3)-N(222)	84.7(2)
N(222)-C(223)	1.325(8)	O(30)-Fe(3)-N(201)	171.7(2)
C(223)-C(224)	1.393(10)	O(3)-Fe(3)-N(201)	85.44(18)
C(224)-C(225)	1.370(10)	O(203)-Fe(3)-N(201)	80.09(17)
C(225)-C(226)	1.366(9)	N(215)-Fe(3)-N(201)	77.7(2)
Cl(1)-O(13)	1.411(6)	N(222)-Fe(3)-N(201)	73.75(19)
Cl(1)-O(11)	1.430(5)	O(10)-Fe(4)-O(203)	100.30(17)
Cl(1)-O(14)	1.430(7)	O(10)-Fe(4)-O(4)	100.58(18)
Cl(1)-O(12)	1.439(6)	O(203)-Fe(4)-O(4)	95.18(17)
Cl(2)-O(23)	1.397(6)	O(10)-Fe(4)-N(208)	96.6(2)
Cl(2)-O(22)	1.426(5)	O(203)-Fe(4)-N(208)	88.34(18)

Cl(2)-O(21)	1.431(5)	O(4)-Fe(4)-N(208)	161.56(19)
Cl(2)-O(24)	1.432(6)	O(10)-Fe(4)-O(40)	97.32(18)
Cl(3)-O(33)	1.417(5)	O(203)-Fe(4)-O(40)	162.06(16)
Cl(3)-O(31)	1.429(4)	O(4)-Fe(4)-O(40)	84.82(17)
Cl(3)-O(34)	1.432(5)	N(208)-Fe(4)-O(40)	86.33(19)
Cl(3)-O(32)	1.432(5)	O(10)-Fe(4)-N(205)	173.2(2)
Cl(4)-O(43)	1.389(6)	O(203)-Fe(4)-N(205)	81.79(18)
Cl(4)-O(44)	1.422(6)	O(4)-Fe(4)-N(205)	85.59(19)
Cl(4)-O(42)	1.434(6)	N(208)-Fe(4)-N(205)	77.0(2)
Cl(4)-O(41)	1.476(6)	O(40)-Fe(4)-N(205)	80.32(18)
Fe(5)-O(50)	1.791(4)	C(1)-O(1)-Fe(1)	126.7(4)
Fe(5)-O(303)	2.022(5)	Fe(1)-O(10)-Fe(4)	126.4(2)
Fe(5)-O(5)	2.031(5)	C(3)-O(2)-Fe(2)	125.7(4)
Fe(5)-N(315)	2.114(6)	C(3)-O(3)-Fe(3)	125.4(4)
Fe(5)-N(322)	2.175(6)	Fe(3)-O(30)-Fe(2)	125.7(2)
Fe(5)-N(301)	2.229(6)	C(1)-O(4)-Fe(4)	126.6(4)
Fe(6)-O(70)	1.805(4)	O(1)-C(1)-O(4)	124.6(6)
Fe(6)-O(303)	2.000(4)	O(1)-C(1)-C(2)	117.9(6)
Fe(6)-O(6)	2.015(5)	O(4)-C(1)-C(2)	117.4(6)
Fe(6)-N(308)	2.140(6)	O(2)-C(3)-O(3)	123.7(6)
Fe(6)-O(60)	2.142(6)	O(2)-C(3)-C(4)	118.1(6)
Fe(6)-N(305)	2.239(6)	O(3)-C(3)-C(4)	118.1(6)
Fe(7)-O(70)	1.788(4)	C(102)-N(101)-C(120)	112.1(5)
Fe(7)-O(403)	2.013(4)	C(102)-N(101)-C(113)	112.4(5)
Fe(7)-O(7)	2.043(5)	C(120)-N(101)-C(113)	111.3(5)
Fe(7)-N(415)	2.151(5)	C(102)-N(101)-Fe(1)	103.4(4)
Fe(7)-N(422)	2.162(6)	C(120)-N(101)-Fe(1)	106.8(4)
Fe(7)-N(401)	2.255(5)	C(113)-N(101)-Fe(1)	110.5(4)
Fe(8)-O(50)	1.791(4)	N(101)-C(102)-C(103)	110.8(5)
Fe(8)-O(403)	2.010(4)	O(103)-C(103)-C(102)	110.6(5)
Fe(8)-O(8)	2.029(5)	O(103)-C(103)-C(104)	108.2(5)
Fe(8)-N(408)	2.139(6)	C(102)-C(103)-C(104)	109.1(5)
Fe(8)-O(80)	2.160(5)	C(103)-O(103)-Fe(2)	113.7(3)
Fe(8)-N(405)	2.230(5)	C(103)-O(103)-Fe(1)	115.5(4)
O(5)-C(5)	1.265(8)	Fe(2)-O(103)-Fe(1)	130.7(2)
O(6)-C(7)	1.250(8)	N(105)-C(104)-C(103)	107.9(5)
O(7)-C(7)	1.280(8)	C(104)-N(105)-C(106)	113.9(5)
O(8)-C(5)	1.273(8)	C(104)-N(105)-Fe(2)	105.6(4)
C(5)-C(6)	1.491(10)	C(106)-N(105)-Fe(2)	111.4(4)
C(7)-C(8)	1.490(10)	N(105)-C(106)-C(107)	112.8(5)
N(301)-C(302)	1.458(9)	N(108)-C(107)-C(112)	121.0(7)
N(301)-C(320)	1.474(9)	N(108)-C(107)-C(106)	116.9(6)
N(301)-C(313)	1.485(9)	C(112)-C(107)-C(106)	122.0(7)
C(302)-C(303)	1.533(9)	C(109)-N(108)-C(107)	118.8(6)
C(303)-O(303)	1.446(8)	C(109)-N(108)-Fe(2)	122.3(5)
C(303)-C(304)	1.506(10)	C(107)-N(108)-Fe(2)	118.9(5)
C(304)-N(305)	1.483(9)	N(108)-C(109)-C(110)	123.6(7)
N(305)-C(306)	1.444(8)	C(109)-C(110)-C(111)	116.6(8)

C(306)-C(307)	1.516(10)	C(112)-C(111)-C(110)	119.9(7)
C(307)-N(308)	1.343(8)	C(111)-C(112)-C(107)	120.0(7)
C(307)-C(312)	1.374(10)	C(114)-C(113)-N(101)	113.8(5)
N(308)-C(309)	1.344(9)	N(115)-C(114)-C(119)	119.9(6)
C(309)-C(310)	1.389(10)	N(115)-C(114)-C(113)	118.7(6)
C(310)-C(311)	1.385(11)	C(119)-C(114)-C(113)	121.4(6)
C(311)-C(312)	1.376(11)	C(114)-N(115)-C(116)	120.4(6)
C(313)-C(314)	1.496(10)	C(114)-N(115)-Fe(1)	118.6(5)
C(314)-N(315)	1.336(8)	C(116)-N(115)-Fe(1)	121.0(4)
C(314)-C(319)	1.387(10)	N(115)-C(116)-C(117)	121.5(6)
N(315)-C(316)	1.348(9)	C(116)-C(117)-C(118)	119.0(7)
C(316)-C(317)	1.381(9)	C(119)-C(118)-C(117)	118.8(7)
C(317)-C(318)	1.379(10)	C(118)-C(119)-C(114)	120.5(6)
C(318)-C(319)	1.376(11)	N(101)-C(120)-C(121)	109.2(5)
C(320)-C(321)	1.490(11)	N(122)-C(121)-C(126)	122.3(6)
C(321)-N(322)	1.349(9)	N(122)-C(121)-C(120)	115.3(6)
C(321)-C(326)	1.365(11)	C(126)-C(121)-C(120)	122.4(6)
N(322)-C(323)	1.328(10)	C(123)-N(122)-C(121)	118.2(6)
C(323)-C(324)	1.389(11)	C(123)-N(122)-Fe(1)	125.0(5)
C(324)-C(325)	1.395(12)	C(121)-N(122)-Fe(1)	116.7(4)
C(325)-C(326)	1.390(13)	N(122)-C(123)-C(124)	121.4(7)
N(401)-C(402)	1.466(8)	C(125)-C(124)-C(123)	120.3(7)
N(401)-C(413)	1.480(8)	C(124)-C(125)-C(126)	119.6(7)
N(401)-C(420)	1.484(8)	C(121)-C(126)-C(125)	118.1(7)
C(402)-C(403)	1.506(9)	C(213)-N(201)-C(202)	112.5(5)
C(403)-O(403)	1.428(7)	C(213)-N(201)-C(220)	111.6(5)
N(201)-C(202)-C(203)	107.7(5)	C(202)-N(201)-C(220)	111.2(5)
O(203)-C(203)-C(204)	108.7(5)	C(213)-N(201)-Fe(3)	111.5(4)
O(203)-C(203)-C(202)	111.1(5)	C(202)-N(201)-Fe(3)	103.1(4)
O(50)-Fe(8)-O(80)	96.2(2)	C(220)-N(201)-Fe(3)	106.5(4)
O(403)-Fe(8)-O(80)	163.63(19)	C(204)-C(203)-C(202)	108.7(5)
O(8)-Fe(8)-O(80)	85.10(19)	C(203)-O(203)-Fe(4)	112.0(3)
N(408)-Fe(8)-O(80)	84.5(2)	C(203)-O(203)-Fe(3)	115.1(3)
O(50)-Fe(8)-N(405)	174.5(2)	Fe(4)-O(203)-Fe(3)	132.6(2)
O(403)-Fe(8)-N(405)	80.88(18)	N(205)-C(204)-C(203)	110.7(5)
O(8)-Fe(8)-N(405)	83.82(19)	C(204)-N(205)-C(206)	114.7(5)
N(408)-Fe(8)-N(405)	77.0(2)	C(204)-N(205)-Fe(4)	103.9(4)
O(80)-Fe(8)-N(405)	82.9(2)	C(206)-N(205)-Fe(4)	109.6(4)
C(5)-O(5)-Fe(5)	127.8(4)	N(205)-C(206)-C(207)	112.9(5)
Fe(5)-O(50)-Fe(8)	125.4(2)	N(208)-C(207)-C(212)	119.2(7)
C(7)-O(6)-Fe(6)	126.1(5)	N(208)-C(207)-C(206)	116.4(6)
C(7)-O(7)-Fe(7)	125.5(5)	C(212)-C(207)-C(206)	124.4(6)
Fe(7)-O(70)-Fe(6)	125.7(2)	C(209)-N(208)-C(207)	119.1(6)
C(5)-O(8)-Fe(8)	126.1(5)	C(209)-N(208)-Fe(4)	123.3(4)
O(5)-C(5)-O(8)	124.2(7)	C(207)-N(208)-Fe(4)	117.0(5)
O(5)-C(5)-C(6)	119.2(7)	N(208)-C(209)-C(210)	123.0(7)
O(8)-C(5)-C(6)	116.6(7)	C(209)-C(210)-C(211)	118.3(8)
O(6)-C(7)-O(7)	124.7(7)	C(212)-C(211)-C(210)	119.5(8)

O(6)-C(7)-C(8)	118.2(7)	C(211)-C(212)-C(207)	120.8(7)
O(7)-C(7)-C(8)	117.2(7)	N(201)-C(213)-C(214)	114.5(5)
C(302)-N(301)-C(320)	111.9(6)	N(215)-C(214)-C(219)	122.4(7)
C(302)-N(301)-C(313)	111.4(6)	N(215)-C(214)-C(213)	117.7(6)
C(320)-N(301)-C(313)	111.7(6)	C(219)-C(214)-C(213)	119.8(6)
C(302)-N(301)-Fe(5)	103.9(4)	C(214)-N(215)-C(216)	118.3(6)
C(320)-N(301)-Fe(5)	106.3(4)	C(214)-N(215)-Fe(3)	118.1(5)
C(313)-N(301)-Fe(5)	111.2(4)	C(216)-N(215)-Fe(3)	123.5(4)
N(301)-C(302)-C(303)	110.1(6)	N(215)-C(216)-C(217)	123.1(7)
O(303)-C(303)-C(304)	109.0(6)	C(216)-C(217)-C(218)	118.4(7)
O(303)-C(303)-C(302)	109.8(6)	C(219)-C(218)-C(217)	118.9(7)
C(304)-C(303)-C(302)	109.9(6)	C(218)-C(219)-C(214)	118.8(7)
C(303)-O(303)-Fe(6)	113.2(4)	N(201)-C(220)-C(221)	108.0(5)
C(303)-O(303)-Fe(5)	116.3(4)	N(222)-C(221)-C(226)	121.7(6)
Fe(6)-O(303)-Fe(5)	130.4(2)	N(222)-C(221)-C(220)	115.5(6)
N(305)-C(304)-C(303)	109.5(6)	C(226)-C(221)-C(220)	122.8(6)
C(306)-N(305)-C(304)	114.4(6)	C(223)-N(222)-C(221)	119.4(6)
C(306)-N(305)-Fe(6)	111.5(4)	C(223)-N(222)-Fe(3)	124.0(5)
C(304)-N(305)-Fe(6)	105.5(4)	C(221)-N(222)-Fe(3)	116.3(4)
N(305)-C(306)-C(307)	112.2(6)	N(222)-C(223)-C(224)	122.1(7)
N(308)-C(307)-C(312)	122.5(8)	C(225)-C(224)-C(223)	117.8(7)
N(308)-C(307)-C(306)	115.2(6)	C(226)-C(225)-C(224)	120.4(7)
C(312)-C(307)-C(306)	122.3(7)	C(225)-C(226)-C(221)	118.5(7)
C(307)-N(308)-C(309)	118.1(6)	O(13)-Cl(1)-O(11)	106.8(5)
C(307)-N(308)-Fe(6)	119.4(5)	O(13)-Cl(1)-O(14)	113.6(5)
C(309)-N(308)-Fe(6)	122.5(5)	O(11)-Cl(1)-O(14)	106.8(4)
N(308)-C(309)-C(310)	123.3(7)	O(13)-Cl(1)-O(12)	109.8(4)
C(311)-C(310)-C(309)	116.7(8)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109.7(4)
C(312)-C(311)-C(310)	120.8(7)	O(14)-Cl(1)-O(12)	110.1(5)
C(307)-C(312)-C(311)	118.5(8)	O(23)-Cl(2)-O(22)	108.5(4)
N(301)-C(313)-C(314)	114.4(6)	O(23)-Cl(2)-O(21)	108.7(3)
N(315)-C(314)-C(319)	120.6(7)	O(22)-Cl(2)-O(21)	110.9(3)
N(315)-C(314)-C(313)	117.2(6)	O(23)-Cl(2)-O(24)	111.2(5)
C(319)-C(314)-C(313)	122.1(7)	O(22)-Cl(2)-O(24)	108.3(3)
C(314)-N(315)-C(316)	119.2(6)	O(21)-Cl(2)-O(24)	109.2(3)
C(314)-N(315)-Fe(5)	119.0(5)	O(33)-Cl(3)-O(31)	110.4(3)
C(316)-N(315)-Fe(5)	121.8(5)	O(33)-Cl(3)-O(34)	109.8(3)
N(315)-C(316)-C(317)	122.8(7)	O(31)-Cl(3)-O(34)	110.0(3)
C(318)-C(317)-C(316)	117.9(8)	O(33)-Cl(3)-O(32)	109.4(3)
C(319)-C(318)-C(317)	119.3(8)	O(31)-Cl(3)-O(32)	109.2(3)
C(318)-C(319)-C(314)	120.2(7)	O(34)-Cl(3)-O(32)	108.1(3)
N(301)-C(320)-C(321)	109.0(7)	O(43)-Cl(4)-O(44)	108.9(5)
N(322)-C(321)-C(326)	122.1(9)	O(43)-Cl(4)-O(42)	111.0(4)
N(322)-C(321)-C(320)	114.6(7)	O(44)-Cl(4)-O(42)	106.9(4)
C(326)-C(321)-C(320)	123.3(9)	O(43)-Cl(4)-O(41)	109.9(4)
C(323)-N(322)-C(321)	118.8(7)	O(44)-Cl(4)-O(41)	109.9(4)
C(323)-N(322)-Fe(5)	124.8(5)	O(42)-Cl(4)-O(41)	110.2(4)
C(321)-N(322)-Fe(5)	116.4(6)	O(50)-Fe(5)-O(303)	108.79(18)

N(322)-C(323)-C(324)	122.8(8)	O(50)-Fe(5)-O(5)	100.30(19)
C(323)-C(324)-C(325)	118.3(9)	O(303)-Fe(5)-O(5)	88.53(19)
C(326)-C(325)-C(324)	118.3(9)	O(50)-Fe(5)-N(315)	96.7(2)
C(321)-C(326)-C(325)	119.7(10)	O(303)-Fe(5)-N(315)	89.2(2)
C(402)-N(401)-C(413)	111.3(5)	O(5)-Fe(5)-N(315)	162.6(2)
C(402)-N(401)-C(420)	113.0(5)	O(50)-Fe(5)-N(322)	97.0(2)
C(413)-N(401)-C(420)	111.3(5)	O(303)-Fe(5)-N(322)	154.0(2)
C(402)-N(401)-Fe(7)	102.8(4)	O(5)-Fe(5)-N(322)	89.9(2)
C(413)-N(401)-Fe(7)	111.4(4)	N(315)-Fe(5)-N(322)	84.7(2)
C(420)-N(401)-Fe(7)	106.8(4)	O(50)-Fe(5)-N(301)	169.7(2)
N(401)-C(402)-C(403)	108.2(5)	O(303)-Fe(5)-N(301)	80.1(2)
O(403)-C(403)-C(402)	112.0(5)	O(5)-Fe(5)-N(301)	84.8(2)
O(403)-C(403)-C(404)	108.9(5)	N(315)-Fe(5)-N(301)	77.8(2)
C(402)-C(403)-C(404)	109.9(5)	N(322)-Fe(5)-N(301)	74.0(2)
C(403)-O(403)-Fe(8)	113.1(3)	O(70)-Fe(6)-O(303)	100.45(19)
C(403)-O(403)-Fe(7)	115.6(3)	O(70)-Fe(6)-O(6)	100.56(19)
Fe(8)-O(403)-Fe(7)	131.1(2)	O(303)-Fe(6)-O(6)	94.61(19)
N(405)-C(404)-C(403)	108.9(5)	O(70)-Fe(6)-N(308)	98.9(2)
C(406)-N(405)-C(404)	115.5(5)	O(303)-Fe(6)-N(308)	91.06(19)
C(406)-N(405)-Fe(8)	110.1(4)	O(6)-Fe(6)-N(308)	158.4(2)
C(404)-N(405)-Fe(8)	104.9(4)	O(70)-Fe(6)-O(60)	95.9(2)
N(405)-C(406)-C(407)	112.5(5)	O(303)-Fe(6)-O(60)	163.5(2)
C(412)-C(407)-N(408)	119.6(7)	O(6)-Fe(6)-O(60)	84.6(2)
C(412)-C(407)-C(406)	124.0(6)	N(308)-Fe(6)-O(60)	84.1(2)
N(408)-C(407)-C(406)	116.3(6)	O(70)-Fe(6)-N(305)	174.1(2)
C(409)-N(408)-C(407)	119.8(6)	O(303)-Fe(6)-N(305)	80.9(2)
C(409)-N(408)-Fe(8)	122.9(5)	O(6)-Fe(6)-N(305)	85.0(2)
C(407)-N(408)-Fe(8)	117.1(5)	N(308)-Fe(6)-N(305)	75.3(2)
N(408)-C(409)-C(410)	122.5(7)	O(60)-Fe(6)-N(305)	82.6(2)
C(409)-C(410)-C(411)	118.7(8)	O(70)-Fe(7)-O(403)	108.62(18)
C(412)-C(411)-C(410)	117.2(8)	O(70)-Fe(7)-O(7)	99.37(19)
C(407)-C(412)-C(411)	122.2(7)	O(403)-Fe(7)-O(7)	88.33(18)
N(401)-C(413)-C(414)	114.7(5)	O(70)-Fe(7)-N(415)	97.4(2)
N(415)-C(414)-C(419)	120.6(6)	O(403)-Fe(7)-N(415)	88.76(18)
N(415)-C(414)-C(413)	117.8(6)	O(7)-Fe(7)-N(415)	163.1(2)
C(419)-C(414)-C(413)	121.6(6)	O(70)-Fe(7)-N(422)	97.7(2)
C(414)-N(415)-C(416)	118.7(6)	O(403)-Fe(7)-N(422)	153.53(19)
C(414)-N(415)-Fe(7)	118.0(4)	O(7)-Fe(7)-N(422)	90.3(2)
C(416)-N(415)-Fe(7)	123.1(5)	N(415)-Fe(7)-N(422)	84.9(2)
N(415)-C(416)-C(417)	122.7(7)	O(70)-Fe(7)-N(401)	170.5(2)
C(418)-C(417)-C(416)	118.4(7)	O(403)-Fe(7)-N(401)	79.40(18)
C(419)-C(418)-C(417)	118.6(7)	O(7)-Fe(7)-N(401)	85.71(19)
C(418)-C(419)-C(414)	120.9(7)	N(415)-Fe(7)-N(401)	77.4(2)
N(401)-C(420)-C(421)	107.6(5)	N(422)-Fe(7)-N(401)	74.1(2)
N(422)-C(421)-C(426)	122.0(7)	O(50)-Fe(8)-O(403)	99.66(18)
N(422)-C(421)-C(420)	114.4(6)	O(50)-Fe(8)-O(8)	101.52(19)
C(426)-C(421)-C(420)	123.5(7)	O(403)-Fe(8)-O(8)	95.49(18)
C(423)-N(422)-C(421)	118.4(6)	O(50)-Fe(8)-N(408)	97.6(2)

C(423)-N(422)-Fe(7)	123.2(5)	O(403)-Fe(8)-N(408)	89.48(19)
C(421)-N(422)-Fe(7)	117.7(4)	O(8)-Fe(8)-N(408)	159.12(19)
N(422)-C(423)-C(424)	122.6(7)	C(204)-C(203)-C(202)	108.7(5)
C(425)-C(424)-C(423)	119.3(7)	C(203)-O(203)-Fe(4)	112.0(3)
C(424)-C(425)-C(426)	118.9(7)	C(203)-O(203)-Fe(3)	115.1(3)
C(425)-C(426)-C(421)	118.8(7)	Fe(4)-O(203)-Fe(3)	132.6(2)
O(54)-Cl(5)-O(51)	110.9(4)	N(205)-C(204)-C(203)	110.7(5)
O(54)-Cl(5)-O(53)	110.3(4)	C(204)-N(205)-C(206)	114.7(5)
O(51)-Cl(5)-O(53)	110.1(4)	C(204)-N(205)-Fe(4)	103.9(4)
O(54)-Cl(5)-O(52)	110.8(4)	C(206)-N(205)-Fe(4)	109.6(4)
O(51)-Cl(5)-O(52)	106.1(4)	N(205)-C(206)-C(207)	112.9(5)
O(53)-Cl(5)-O(52)	108.6(3)	N(208)-C(207)-C(212)	119.2(7)
O(63)-Cl(6)-O(61)	109.4(4)	N(208)-C(207)-C(206)	116.4(6)
O(63)-Cl(6)-O(62)	110.1(5)	C(212)-C(207)-C(206)	124.4(6)
O(61)-Cl(6)-O(62)	111.6(4)	C(209)-N(208)-C(207)	119.1(6)
O(63)-Cl(6)-O(64)	108.6(5)	C(209)-N(208)-Fe(4)	123.3(4)
O(61)-Cl(6)-O(64)	108.7(4)	C(207)-N(208)-Fe(4)	117.0(5)
O(62)-Cl(6)-O(64)	108.5(4)	N(208)-C(209)-C(210)	123.0(7)
O(73)-Cl(7)-O(72)	109.4(5)	C(209)-C(210)-C(211)	118.3(8)
O(73)-Cl(7)-O(74)	109.3(4)	C(212)-C(211)-C(210)	119.5(8)
O(72)-Cl(7)-O(74)	109.9(4)	C(211)-C(212)-C(207)	120.8(7)
O(73)-Cl(7)-O(71)	109.7(4)	N(201)-C(213)-C(214)	114.5(5)
O(72)-Cl(7)-O(71)	109.8(4)	N(215)-C(214)-C(219)	122.4(7)
O(74)-Cl(7)-O(71)	108.8(4)	N(215)-C(214)-C(213)	117.7(6)
O(84X)-Cl(8)-O(82)	146.6(16)	C(219)-C(214)-C(213)	119.8(6)
O(84X)-Cl(8)-O(81)	109.0(14)	C(214)-N(215)-C(216)	118.3(6)
O(82)-Cl(8)-O(81)	100.3(10)	C(214)-N(215)-Fe(3)	118.1(5)
O(84X)-Cl(8)-O(84)	44.1(12)	C(216)-N(215)-Fe(3)	123.5(4)
O(82)-Cl(8)-O(84)	109.9(10)	N(215)-C(216)-C(217)	123.1(7)
O(33)-Cl(3)-O(32)	109.4(3)	C(216)-C(217)-C(218)	118.4(7)
O(31)-Cl(3)-O(32)	109.2(3)	C(219)-C(218)-C(217)	118.9(7)
O(34)-Cl(3)-O(32)	108.1(3)	C(218)-C(219)-C(214)	118.8(7)
O(43)-Cl(4)-O(44)	108.9(5)	N(201)-C(220)-C(221)	108.0(5)
O(43)-Cl(4)-O(42)	111.0(4)	N(222)-C(221)-C(226)	121.7(6)
O(44)-Cl(4)-O(42)	106.9(4)	N(222)-C(221)-C(220)	115.5(6)
O(43)-Cl(4)-O(41)	109.9(4)	C(226)-C(221)-C(220)	122.8(6)
O(44)-Cl(4)-O(41)	109.9(4)	C(223)-N(222)-C(221)	119.4(6)
O(42)-Cl(4)-O(41)	110.2(4)	C(223)-N(222)-Fe(3)	124.0(5)
O(50)-Fe(5)-O(303)	108.79(18)	C(221)-N(222)-Fe(3)	116.3(4)
O(50)-Fe(5)-O(5)	100.30(19)	N(222)-C(223)-C(224)	122.1(7)
O(303)-Fe(5)-O(5)	88.53(19)	C(225)-C(224)-C(223)	117.8(7)
O(50)-Fe(5)-N(315)	96.7(2)	C(226)-C(225)-C(224)	120.4(7)
O(303)-Fe(5)-N(315)	89.2(2)	C(225)-C(226)-C(221)	118.5(7)
O(5)-Fe(5)-N(315)	162.6(2)	O(13)-Cl(1)-O(11)	106.8(5)
O(50)-Fe(5)-N(322)	97.0(2)	O(13)-Cl(1)-O(14)	113.6(5)
O(303)-Fe(5)-N(322)	154.0(2)	O(11)-Cl(1)-O(14)	106.8(4)
O(5)-Fe(5)-N(322)	89.9(2)	O(13)-Cl(1)-O(12)	109.8(4)
N(315)-Fe(5)-N(322)	84.7(2)	O(11)-Cl(1)-O(12)	109.7(4)

O(50)-Fe(5)-N(301)	169.7(2)	O(14)-Cl(1)-O(12)	110.1(5)
O(303)-Fe(5)-N(301)	80.1(2)	O(23)-Cl(2)-O(22)	108.5(4)
O(5)-Fe(5)-N(301)	84.8(2)	O(23)-Cl(2)-O(21)	108.7(3)
N(315)-Fe(5)-N(301)	77.8(2)	O(22)-Cl(2)-O(21)	110.9(3)
N(322)-Fe(5)-N(301)	74.0(2)	O(23)-Cl(2)-O(24)	111.2(5)
O(70)-Fe(6)-O(303)	100.45(19)	O(22)-Cl(2)-O(24)	108.3(3)
O(70)-Fe(6)-O(6)	100.56(19)	O(21)-Cl(2)-O(24)	109.2(3)
O(303)-Fe(6)-O(6)	94.61(19)	O(33)-Cl(3)-O(31)	110.4(3)
O(70)-Fe(6)-N(308)	98.9(2)	O(33)-Cl(3)-O(34)	109.8(3)
O(303)-Fe(6)-N(308)	91.06(19)	O(31)-Cl(3)-O(34)	110.0(3)
O(6)-Fe(6)-N(308)	158.4(2)	O(70)-Fe(6)-O(60)	95.9(2)
O(70)-Fe(7)-N(401)	170.5(2)	O(303)-Fe(6)-O(60)	163.5(2)
O(403)-Fe(7)-N(401)	79.40(18)	O(6)-Fe(6)-O(60)	84.6(2)
O(7)-Fe(7)-N(401)	85.71(19)	N(308)-Fe(6)-O(60)	84.1(2)
N(415)-Fe(7)-N(401)	77.4(2)	O(70)-Fe(6)-N(305)	174.1(2)
N(422)-Fe(7)-N(401)	74.1(2)	O(303)-Fe(6)-N(305)	80.9(2)
O(50)-Fe(8)-O(403)	99.66(18)	O(6)-Fe(6)-N(305)	85.0(2)
O(50)-Fe(8)-O(8)	101.52(19)	N(308)-Fe(6)-N(305)	75.3(2)
O(403)-Fe(8)-O(8)	95.49(18)	O(60)-Fe(6)-N(305)	82.6(2)
O(50)-Fe(8)-N(408)	97.6(2)	O(70)-Fe(7)-O(403)	108.62(18)
O(403)-Fe(8)-N(408)	89.48(19)	O(70)-Fe(7)-O(7)	99.37(19)
O(8)-Fe(8)-N(408)	159.12(19)	O(403)-Fe(7)-O(7)	88.33(18)
O(403)-Fe(7)-N(422)	153.53(19)	O(70)-Fe(7)-N(415)	97.4(2)
O(7)-Fe(7)-N(422)	90.3(2)	O(403)-Fe(7)-N(415)	88.76(18)
N(415)-Fe(7)-N(422)	84.9(2)	O(7)-Fe(7)-N(415)	163.1(2)
		O(70)-Fe(7)-N(422)	97.7(2)

Tabela 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (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)	21 (1)	15 (1)	21 (1)	3 (1)	6 (1)	3 (1)
Fe (2)	22 (1)	17 (1)	22 (1)	1 (1)	4 (1)	3 (1)
Fe (3)	18 (1)	17 (1)	21 (1)	2 (1)	5 (1)	1 (1)
Fe (4)	20 (1)	15 (1)	22 (1)	4 (1)	6 (1)	2 (1)
O (1)	23 (3)	22 (3)	27 (3)	5 (2)	12 (2)	1 (2)
O (10)	19 (2)	15 (2)	18 (3)	4 (2)	6 (2)	4 (2)
O (2)	27 (3)	19 (3)	22 (3)	2 (2)	9 (2)	5 (2)
O (20)	28 (3)	27 (3)	30 (3)	4 (3)	5 (3)	-4 (2)
O (3)	24 (3)	26 (3)	21 (3)	2 (2)	6 (2)	4 (2)
O (30)	20 (3)	19 (2)	25 (3)	4 (2)	6 (2)	2 (2)
O (4)	22 (3)	23 (3)	28 (3)	5 (2)	10 (2)	4 (2)
O (40)	20 (3)	22 (3)	34 (3)	-2 (2)	1 (2)	-1 (2)
C (1)	14 (4)	20 (4)	27 (5)	-1 (3)	5 (3)	-6 (3)
C (2)	29 (4)	32 (4)	31 (5)	10 (4)	9 (4)	6 (4)
C (3)	35 (5)	21 (4)	18 (4)	-3 (3)	3 (4)	1 (4)
C (4)	37 (5)	28 (4)	28 (4)	5 (3)	17 (4)	10 (4)
N (101)	23 (3)	21 (3)	18 (3)	-1 (3)	2 (3)	0 (3)
C (102)	17 (4)	22 (4)	29 (4)	1 (3)	6 (3)	4 (3)
C (103)	25 (4)	23 (4)	25 (4)	3 (3)	12 (3)	6 (3)
O (103)	20 (2)	18 (2)	20 (3)	3 (2)	6 (2)	4 (2)
C (104)	26 (4)	23 (4)	30 (5)	-2 (3)	9 (4)	6 (3)
N (105)	39 (4)	18 (3)	18 (3)	-3 (3)	6 (3)	3 (3)
C (106)	35 (5)	24 (4)	47 (5)	-11 (4)	8 (4)	8 (4)
C (107)	23 (4)	24 (4)	24 (4)	-7 (3)	-2 (4)	-3 (3)
N (108)	22 (3)	23 (3)	28 (4)	2 (3)	2 (3)	-1 (3)
C (109)	29 (5)	31 (5)	41 (5)	-1 (4)	5 (4)	-8 (4)
C (110)	46 (5)	31 (5)	59 (6)	7 (4)	22 (5)	-15 (4)
C (111)	43 (5)	26 (5)	43 (5)	11 (4)	-4 (5)	-18 (4)
C (112)	37 (5)	23 (4)	39 (5)	1 (4)	4 (4)	-3 (4)
C (113)	24 (4)	20 (4)	27 (4)	6 (3)	3 (3)	3 (3)
C (114)	33 (4)	17 (4)	17 (4)	0 (3)	5 (3)	2 (3)
N (115)	24 (3)	20 (3)	19 (3)	2 (3)	8 (3)	2 (3)
C (116)	19 (4)	20 (4)	23 (4)	4 (3)	7 (3)	9 (3)
C (117)	32 (4)	26 (4)	36 (5)	3 (4)	22 (4)	1 (4)
C (118)	59 (6)	19 (4)	34 (5)	3 (4)	26 (4)	-6 (4)
C (119)	34 (5)	18 (4)	22 (4)	1 (3)	6 (4)	10 (3)
C (120)	13 (4)	30 (4)	36 (5)	6 (4)	1 (3)	0 (3)
C (121)	26 (4)	24 (4)	18 (4)	4 (3)	3 (4)	2 (3)
N (122)	26 (4)	16 (3)	29 (4)	6 (3)	8 (3)	0 (3)
C (123)	35 (5)	26 (4)	27 (4)	5 (4)	7 (4)	8 (4)
C (124)	47 (5)	28 (4)	22 (4)	-5 (4)	4 (4)	-5 (4)
C (125)	38 (5)	31 (5)	34 (5)	-1 (4)	-7 (4)	-8 (4)
C (126)	25 (4)	33 (5)	39 (5)	10 (4)	1 (4)	0 (4)
N (201)	14 (3)	26 (3)	21 (3)	2 (3)	5 (3)	5 (3)
C (202)	24 (4)	18 (4)	33 (5)	6 (3)	12 (4)	1 (3)
C (203)	18 (4)	14 (4)	29 (4)	8 (3)	12 (3)	3 (3)
O (203)	20 (3)	15 (2)	22 (3)	4 (2)	9 (2)	3 (2)
C (204)	29 (4)	16 (4)	32 (5)	6 (3)	11 (4)	3 (3)

N(205)	21(3)	17(3)	32(4)	7(3)	7(3)	-1(3)
C(206)	26(4)	17(4)	30(4)	8(3)	1(4)	6(3)
C(207)	17(4)	24(4)	38(5)	-8(4)	-2(4)	1(3)
N(208)	19(3)	21(3)	22(3)	-1(3)	2(3)	1(3)
C(209)	24(4)	32(4)	18(4)	-2(3)	3(4)	7(4)
C(210)	25(4)	50(5)	24(5)	1(4)	7(4)	0(4)
C(211)	35(5)	43(5)	37(5)	-17(4)	7(4)	8(4)
C(212)	41(5)	21(4)	37(5)	0(4)	10(4)	13(4)
C(213)	16(4)	29(4)	26(4)	-4(3)	0(3)	3(3)
C(214)	16(4)	21(4)	32(4)	-5(3)	9(3)	-8(3)
N(215)	16(3)	18(3)	26(4)	-1(3)	6(3)	0(3)
C(216)	23(4)	25(4)	22(4)	5(3)	6(4)	-7(3)
C(217)	37(5)	40(5)	29(5)	8(4)	16(4)	-2(4)
C(218)	38(5)	45(5)	38(5)	1(4)	28(4)	3(4)
C(219)	27(4)	36(5)	38(5)	-3(4)	17(4)	6(4)
C(220)	23(4)	28(4)	23(4)	-2(3)	6(3)	8(3)
C(221)	23(4)	20(4)	26(4)	-11(3)	9(4)	-1(3)
N(222)	19(3)	16(3)	34(4)	-1(3)	7(3)	-4(3)
C(223)	29(4)	27(4)	31(5)	2(4)	8(4)	-2(4)
C(224)	46(5)	31(5)	41(5)	-10(4)	16(5)	-15(4)
C(225)	31(5)	36(5)	38(5)	-8(4)	2(4)	-7(4)
C(226)	35(5)	35(5)	24(4)	-4(4)	8(4)	2(4)
Cl(1)	55(1)	52(1)	41(1)	10(1)	15(1)	26(1)
O(11)	32(3)	51(3)	55(4)	3(3)	19(3)	11(3)
O(12)	65(4)	97(5)	73(5)	-1(4)	41(4)	-10(4)
O(13)	246(11)	20(3)	90(6)	-13(4)	80(7)	-17(5)
O(14)	124(7)	255(10)	39(4)	26(5)	17(5)	139(8)
Cl(2)	28(1)	26(1)	32(1)	3(1)	3(1)	0(1)
O(21)	44(3)	33(3)	54(4)	15(3)	15(3)	-5(3)
O(22)	22(3)	71(4)	32(3)	-3(3)	0(3)	12(3)
O(23)	178(8)	35(4)	30(4)	-7(3)	18(4)	-16(4)
O(24)	26(3)	129(6)	68(5)	46(4)	20(3)	13(4)
Cl(3)	23(1)	30(1)	34(1)	2(1)	7(1)	6(1)
O(31)	35(3)	26(3)	39(3)	-7(2)	9(3)	8(2)
O(32)	38(3)	47(3)	50(4)	-15(3)	12(3)	-8(3)
O(33)	26(3)	58(4)	80(5)	1(3)	25(3)	5(3)
O(34)	60(4)	57(4)	61(4)	34(3)	22(3)	22(3)
Cl(4)	50(1)	45(1)	30(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(41)	39(3)	79(4)	55(4)	-9(3)	12(3)	-20(3)
O(42)	128(6)	48(4)	70(5)	-32(3)	25(5)	-25(4)
O(43)	122(6)	79(5)	28(4)	0(3)	23(4)	-21(4)
O(44)	23(3)	88(5)	129(6)	41(5)	5(4)	3(3)
Fe(5)	19(1)	29(1)	31(1)	13(1)	2(1)	-1(1)
Fe(6)	23(1)	28(1)	26(1)	5(1)	8(1)	4(1)
Fe(7)	18(1)	22(1)	23(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
Fe(8)	18(1)	24(1)	25(1)	8(1)	5(1)	-2(1)
O(5)	17(3)	40(3)	43(3)	18(3)	9(3)	0(2)
O(50)	19(3)	27(3)	24(3)	7(2)	6(2)	-7(2)
O(6)	29(3)	38(3)	31(3)	15(3)	14(3)	15(3)
O(60)	43(4)	41(4)	26(3)	-1(3)	8(3)	3(3)
O(7)	31(3)	35(3)	21(3)	4(2)	9(2)	6(2)
O(70)	21(3)	27(3)	23(3)	8(2)	4(2)	6(2)
O(8)	26(3)	30(3)	32(3)	9(2)	16(2)	4(2)
O(80)	21(3)	41(3)	29(4)	6(3)	11(2)	-1(3)
C(5)	25(4)	28(4)	38(5)	0(4)	11(4)	-7(4)
C(6)	40(5)	53(5)	54(6)	17(5)	27(5)	16(4)
C(7)	36(5)	48(5)	32(5)	1(4)	19(4)	17(4)
C(8)	61(6)	71(6)	57(6)	42(5)	44(5)	38(5)
N(301)	19(3)	39(4)	44(4)	17(3)	6(3)	0(3)

C(302)	18(4)	42(5)	56(6)	19(4)	12(4)	12(4)
C(303)	22(4)	37(5)	33(5)	12(4)	5(4)	5(4)
O(303)	20(3)	24(3)	33(3)	8(2)	6(2)	4(2)
C(304)	40(5)	38(5)	48(6)	-1(4)	22(4)	7(4)
N(305)	34(4)	41(4)	29(4)	1(3)	10(3)	13(3)
C(306)	48(5)	21(4)	48(5)	1(4)	14(5)	7(4)
C(307)	26(4)	35(5)	35(5)	1(4)	-2(4)	7(4)
N(308)	25(3)	30(4)	27(4)	3(3)	11(3)	2(3)
C(309)	24(4)	32(5)	30(5)	-7(4)	0(4)	-6(4)
C(310)	56(6)	57(6)	29(5)	12(4)	18(4)	-5(5)
C(311)	78(7)	31(5)	46(6)	18(4)	18(5)	0(5)
C(312)	57(6)	27(5)	37(5)	10(4)	1(5)	4(4)
C(313)	23(4)	43(5)	36(5)	15(4)	-7(4)	-1(4)
C(314)	37(5)	23(4)	29(5)	1(4)	4(4)	-7(4)
N(315)	25(4)	27(4)	22(3)	9(3)	-2(3)	-5(3)
C(316)	42(5)	15(4)	29(5)	-2(3)	10(4)	-9(4)
C(317)	71(6)	18(4)	39(5)	-6(4)	33(5)	0(4)
C(318)	109(8)	27(5)	53(6)	9(4)	64(6)	14(5)
C(319)	91(7)	18(4)	24(5)	7(4)	18(5)	10(5)
C(320)	10(4)	52(6)	71(7)	29(5)	-11(4)	0(4)
C(321)	29(5)	49(6)	39(5)	24(4)	-1(4)	-8(4)
N(322)	35(4)	31(4)	37(4)	17(3)	1(3)	-13(3)
C(323)	40(5)	44(5)	33(5)	21(4)	-3(4)	-19(4)
C(324)	61(7)	56(6)	37(5)	15(5)	8(5)	-24(5)
C(325)	54(7)	97(8)	33(6)	22(6)	-9(5)	-56(7)
C(326)	40(6)	82(8)	50(7)	33(6)	-14(5)	-31(6)
N(401)	19(3)	24(3)	25(3)	0(3)	7(3)	0(3)
C(402)	26(4)	21(4)	28(4)	6(3)	2(4)	1(3)
C(403)	18(4)	21(4)	24(4)	6(3)	6(3)	-3(3)
O(403)	16(2)	20(2)	25(3)	8(2)	6(2)	0(2)
C(404)	24(4)	35(4)	26(4)	14(4)	1(4)	2(4)
N(405)	15(3)	31(3)	31(4)	8(3)	9(3)	-6(3)
C(406)	17(4)	26(4)	32(5)	10(4)	0(4)	-4(3)
C(407)	14(4)	31(5)	29(5)	9(4)	0(4)	4(3)
N(408)	21(3)	26(4)	21(3)	4(3)	5(3)	-5(3)
C(409)	31(4)	23(4)	27(4)	-3(4)	10(4)	-5(4)
C(410)	38(5)	41(5)	33(5)	1(4)	8(4)	-16(4)
C(411)	27(5)	52(6)	39(5)	-12(4)	5(4)	2(4)
C(412)	19(4)	31(5)	41(5)	5(4)	9(4)	-7(4)
C(413)	14(4)	27(4)	31(4)	-8(3)	9(3)	-4(3)
C(414)	18(4)	31(4)	26(4)	-6(4)	12(4)	-6(3)
N(415)	10(3)	27(3)	24(4)	-2(3)	4(3)	-7(3)
C(416)	15(4)	33(4)	27(5)	1(4)	6(4)	-7(3)
C(417)	17(4)	45(5)	28(5)	2(4)	10(4)	-9(4)
C(418)	29(5)	45(5)	33(5)	-11(4)	18(4)	-9(4)
C(419)	15(4)	31(4)	34(5)	-3(4)	2(4)	-6(3)
C(420)	19(4)	40(5)	25(4)	-2(4)	0(3)	6(4)
C(421)	24(4)	30(4)	32(5)	-12(4)	14(4)	-3(4)
N(422)	24(3)	25(3)	29(4)	-1(3)	4(3)	0(3)
C(423)	31(5)	34(5)	37(5)	4(4)	10(4)	7(4)
C(424)	23(4)	38(5)	45(5)	-8(4)	12(4)	-9(4)
C(425)	24(4)	37(5)	43(5)	-14(4)	9(4)	-7(4)
C(426)	19(4)	47(5)	29(5)	-8(4)	4(4)	1(4)
Cl(5)	33(1)	61(1)	48(1)	3(1)	8(1)	-16(1)
O(51)	28(4)	108(5)	78(5)	12(4)	6(3)	-12(4)
O(52)	72(4)	55(4)	51(4)	-11(3)	19(3)	-11(3)
O(53)	34(3)	78(4)	61(4)	-25(3)	16(3)	-32(3)
O(54)	78(5)	101(5)	32(4)	17(4)	-7(3)	-27(4)

C1(6)	36(1)	45(1)	53(1)	6(1)	17(1)	7(1)
O(61)	59(4)	58(4)	112(6)	38(4)	35(4)	28(4)
O(62)	54(4)	33(3)	119(6)	21(4)	30(4)	2(3)
O(63)	190(9)	140(7)	70(5)	46(5)	92(6)	96(7)
O(64)	72(5)	73(5)	113(6)	-10(4)	-2(5)	-17(4)
C1(7)	42(1)	43(1)	61(2)	-5(1)	19(1)	-8(1)
O(71)	76(5)	40(4)	107(6)	7(4)	44(4)	-6(3)
O(72)	50(4)	61(4)	138(7)	37(4)	23(4)	12(4)
O(73)	107(6)	99(5)	56(4)	-18(4)	45(4)	-10(5)
O(74)	69(5)	69(4)	72(5)	-9(4)	7(4)	-28(4)
C1(8)	45(2)	54(2)	98(2)	-2(2)	35(2)	-9(1)
O(81)	74(6)	101(7)	365(16)	-148(9)	99(8)	-56(5)
O(82)	310(2)	124(12)	117(12)	86(10)	126(15)	128(14)
O(83)	29(5)	45(6)	249(15)	-83(8)	45(8)	-21(5)
O(84)	128(11)	177(13)	75(9)	-74(9)	75(9)	-76(10)
O(85)	71(5)	60(4)	69(4)	-13(3)	33(4)	-15(3)
O(86)	47(4)	73(4)	33(3)	-3(3)	11(3)	15(3)
O(87)	34(7)	68(8)	62(8)	-12(7)	3(6)	-9(6)
O(88)	71(9)	55(8)	73(9)	0(7)	24(8)	-26(7)
O(89)	47(4)	56(4)	57(4)	-19(3)	15(3)	-11(3)
O(90)	52(4)	31(3)	79(5)	5(3)	-12(3)	-1(3)
O(91)	78(6)	110(7)	194(10)	49(6)	-1(6)	-21(5)
O(92)	62(4)	65(4)	67(4)	-17(3)	23(4)	-37(3)
O(93)	35(3)	38(3)	36(3)	4(2)	12(3)	-8(3)
O(94)	79(5)	73(5)	141(7)	-12(5)	25(5)	17(4)
O(95)	38(3)	42(3)	46(3)	8(3)	13(3)	-10(3)
O(96)	53(4)	51(4)	49(4)	-1(3)	16(3)	13(3)
O(97)	99(5)	64(4)	52(4)	8(3)	31(4)	40(4)
O(98)	121(6)	65(4)	56(4)	13(3)	32(4)	35(4)
O(99)	83(5)	52(4)	67(4)	-6(3)	30(4)	-14(4)

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

	x	y	z	U (eq)
H(21)	3390 (3)	3500 (3)	5120 (3)	39
H(22)	3140 (4)	3210 (3)	5450 (3)	39
H(2A)	1087	2179	4856	47
H(2B)	868	1570	4830	47
H(2C)	411	2014	4440	47
H(4A)	2116	1517	5440	45
H(4B)	2118	2043	5813	45
H(4C)	2716	1676	5982	45
H(10A)	404	3017	3639	28
H(10B)	314	3576	3299	28
H(103)	1355	3695	3547	28
H(10C)	1050	3879	4353	32
H(10D)	1130	3262	4546	32
H(105)	2005	3594	5091	31
H(10E)	2438	4313	4997	45
H(10F)	1797	4428	4486	45
H(109)	3060	3373	3555	42
H(110)	3301	4145	3155	54
H(111)	2995	4980	3432	51
H(112)	2457	4993	4059	43
H(11A)	245	3266	2034	30
H(11B)	555	3704	2525	30
H(116)	2309	2469	2671	25
H(117)	2599	3005	2044	35
H(118)	1971	3728	1576	42
H(119)	1077	3884	1755	31
H(12A)	-409	2890	2398	34
H(12B)	-171	2499	2952	34
H(123)	1084	1483	2165	37
H(124)	289	1107	1402	41
H(125)	-690	1422	1168	48
H(126)	-877	2146	1693	42
H(20A)	3432	1056	5386	29
H(20B)	3823	607	5207	29
H(203)	3223	682	4218	23
H(20C)	2763	157	4739	31
H(20D)	2463	675	4912	31
H(205)	1711	378	4161	29
H(20E)	1708	-84	3425	33
H(20F)	2371	-239	3879	33
H(209)	2531	1408	2711	31
H(210)	3103	929	2294	40
H(211)	3214	5	2460	48
H(212)	2770	-394	3053	41
H(21A)	4304	783	4597	31
H(21B)	4790	1250	4861	31
H(216)	3365	2369	3316	29
H(217)	3800	2129	2643	41
H(218)	4486	1402	2856	44
H(219)	4718	958	3753	39

H(22A)	4748	1353	5743	30
H(22B)	4165	1631	5823	30
H(223)	4055	3098	4604	36
H(224)	5033	3454	5083	47
H(225)	5739	2951	5819	46
H(226)	5483	2096	6026	38
H(61)	8430(4)	3690(3)	5050(4)	49
H(62)	8380(4)	3430(3)	5460(3)	49
H(81)	6330(4)	940(3)	3130(3)	39
H(82)	6020(4)	940(3)	3530(3)	39
H(6A)	6070	2366	4934	69
H(6B)	5898	1745	4917	69
H(6C)	5428	2157	4484	69
H(8A)	7189	1898	5646	85
H(8B)	7353	2438	6020	85
H(8C)	7861	1983	6121	85
H(30A)	5510	3165	3661	47
H(30B)	5413	3699	3277	47
H(303)	6457	3827	3528	38
H(30C)	6159	4084	4299	48
H(30D)	6215	3482	4538	48
H(305)	7098	3794	5086	42
H(30E)	7585	4473	4993	48
H(30F)	6928	4620	4522	48
H(309)	8072	3525	3491	38
H(310)	8217	4285	3000	56
H(311)	7930	5117	3269	64
H(312)	7498	5165	3988	54
H(31A)	5697	3776	2534	47
H(31B)	5375	3326	2062	47
H(316)	7417	2492	2725	35
H(317)	7748	3002	2102	47
H(318)	7135	3718	1600	64
H(319)	6219	3893	1737	54
H(32A)	4728	2967	2440	62
H(32B)	4975	2591	3006	62
H(323)	6259	1553	2320	52
H(324)	5515	1184	1498	65
H(325)	4503	1518	1202	82
H(326)	4306	2249	1713	78
H(40A)	8568	1308	5586	32
H(40B)	8936	824	5435	32
H(403)	8301	815	4471	26
H(40C)	7861	381	5070	37
H(40D)	7569	931	5183	37
H(405)	6807	596	4464	31
H(40E)	6773	39	3802	33
H(40F)	7441	-97	4261	33
H(409)	7583	1377	2866	33
H(410)	8064	798	2441	46
H(411)	8185	-113	2744	49
H(412)	7786	-377	3444	38
H(41A)	9355	897	4773	28
H(41B)	9858	1360	4955	28
H(416)	8402	2402	3354	31
H(417)	8752	2037	2661	36
H(418)	9388	1279	2910	41
H(419)	9654	928	3847	35
H(42A)	9897	1580	5838	36

H(42B)	9343	1895	5934	36
H(423)	9105	3227	4533	41
H(424)	10079	3600	4896	43
H(425)	10867	3143	5603	43
H(426)	10645	2329	5968	39

Tabela 1. Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (6):

Identification code	CUHEX2
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₅ O ₁₂
Formula weight	764.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c [no. 15]
Unit cell dimensions	a = 26.455(5) Å alpha = 90 deg. b = 12.826(3) Å beta = 106.15(3) deg. c = 18.871(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	6151(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.651 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.624 mm ⁻¹
F(000)	3112
Crystal size	0.52 x 0.33 x 0.33 mm
Theta range for data collection	3.18 to 25.12 deg.
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 31, 0 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 0
Reflections collected / unique	3566 / 3467 [R(int) = 0.0355]
Completeness to 2theta = 25.12	30.1%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3467 / 0 / 338
Goodness-of-fit on F ²	1.960
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1334, wR2 = 0.3281

R indices (all data)

R1 = 0.2028, wR2 = 0.3466

Largest diff. peak and hole

1.568 and -2.289 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**6**). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	1433(1)	897(2)	1286(2)	65(1)
Cu(2)	2688(1)	780(2)	2338(2)	69(1)
O(1)	1990(7)	1124(14)	2152(9)	87(6)
O(2)	1822(9)	-21(13)	796(9)	79(6)
O(3)	2656(8)	57(14)	1407(10)	72(6)
N(1)	1018(9)	1847(16)	1770(12)	66(6)
N(2)	2737(10)	1348(18)	3362(11)	83(7)
C(1)	740(10)	2630(2)	1200(16)	73(9)
C(2)	3281(13)	1790(2)	3662(12)	82(9)
C(3)	627(11)	1180(2)	2016(14)	75(8)
C(4)	1416(13)	2350(2)	2391(16)	89(10)
C(5)	1832(11)	1614(19)	2738(13)	60(7)
C(6)	2290(11)	2064(19)	3260(14)	69(8)
C(8)	2393(11)	-787(19)	255(13)	78(9)
C(7)	2291(14)	-190(2)	889(16)	59(8)
N(11)	1326(8)	2148(17)	545(11)	61(6)

C(12)	1024(11)	2900(2)	666(14)	66(8)
C(13)	932(13)	3850(2)	280(2)	103(11)
C(14)	1220(2)	3950(3)	-260(2)	136(17)
C(15)	1543(16)	3170(4)	-350(2)	125(14)
C(16)	1596(13)	2280(3)	56(19)	96(10)
N(21)	3459(8)	737(15)	2723(11)	58(6)
C(22)	3677(15)	1209(19)	3354(17)	68(8)
C(23)	4209(18)	1210(3)	3693(17)	94(11)
C(24)	4536(15)	690(2)	3370(3)	113(13)
C(25)	4294(15)	220(2)	2695(18)	88(9)
C(26)	3771(13)	250(19)	2404(15)	69(8)
N(31)	768(8)	6(14)	1084(11)	58(5)
C(32)	456(14)	360(2)	1483(14)	67(8)
C(33)	-32(17)	-80(3)	1402(17)	103(12)
C(34)	-179(15)	-960(3)	900(2)	115(13)
C(35)	153(14)	-1320(3)	548(17)	86(9)
C(36)	631(14)	-810(2)	638(13)	79(9)
Cl(1)	4231(3)	8067(6)	939(4)	75(2)
O(11)	3721(11)	8380(2)	835(15)	157(10)
O(12)	77(5)	7027(11)	930(7)	94(4)
O(13)	4559(13)	8170(3)	1690(2)	204(13)
O(14)	4499(12)	8600(3)	495(18)	185(12)
Cl(2)	2750(5)	3578(9)	1711(7)	134(4)
O(21)	2290(14)	3990(2)	1842(19)	192(13)

O(22)	2947(11)	4250(2)	1246(16)	170(11)
O(23)	2651(13)	2540(3)	1410(2)	218(15)
O(24)	3227(18)	3720(3)	2330(3)	259(18)

Tabela 3. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for



Cu(1)-O(1)	1.888(6)	O(1)-Cu(1)-O(2)	97.4(2)
Cu(1)-O(2)	1.934(6)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.5(3)
Cu(1)-N(1)	2.034(6)	O(2)-Cu(1)-N(1)	178.1(3)
Cu(1)-N(31)	2.042(7)	O(1)-Cu(1)-N(31)	134.1(3)
Cu(1)-N(11)	2.120(8)	O(2)-Cu(1)-N(31)	96.8(3)
Cu(2)-O(1)	1.852(6)	N(1)-Cu(1)-N(31)	82.1(3)
Cu(2)-N(21)	1.937(7)	O(1)-Cu(1)-N(11)	109.7(3)
Cu(2)-O(3)	1.945(5)	O(2)-Cu(1)-N(11)	97.3(3)
Cu(2)-N(2)	1.987(7)	N(1)-Cu(1)-N(11)	81.7(3)
N(21)-Cu(2)-O(3)	95.3(3)	N(31)-Cu(1)-N(11)	111.4(3)
O(1)-Cu(2)-N(2)	83.6(3)	O(1)-Cu(2)-N(21)	165.6(3)
N(21)-Cu(2)-N(2)	83.8(3)	O(1)-Cu(2)-O(3)	98.0(2)
O(3)-Cu(2)-N(2)	173.5(3)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	128.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabela 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for [Cu₂(TPPNOL)(OOCCH₃)](ClO₄).**(6)**

Cu(1)-O(1)	1.888(6)	C(33)-C(34)	1.373(14)
Cu(1)-O(2)	1.934(6)	C(34)-C(35)	1.374(14)
Cu(1)-N(1)	2.034(6)	C(35)-C(36)	1.351(13)
Cu(1)-N(31)	2.042(7)	Cl(1)-O(11)	1.340(6)
Cu(1)-N(11)	2.120(8)	Cl(1)-O(12')	1.362(11)
Cu(2)-O(1)	1.852(6)	Cl(1)-O(14)	1.367(9)
Cu(2)-N(21)	1.937(7)	Cl(1)-O(13')	1.368(10)
Cu(2)-O(3)	1.945(5)	Cl(1)-O(12)	1.373(11)
Cu(2)-N(2)	1.987(7)	Cl(1)-O(13)	1.387(10)
O(1)-C(5)	1.430(9)	Cl(1)-O(14')	1.405(11)
O(2)-C(7)	1.250(10)	O(12)-O(12')	0.96(2)
O(3)-C(7)	1.223(10)	O(12)-O(13')	1.58(2)
N(1)-C(4)	1.467(10)	O(12')-O(14)	1.56(2)
N(1)-C(3)	1.479(10)	O(13)-O(13')	0.870(19)
N(1)-C(1)	1.502(11)	O(13)-O(14')	1.75(2)
N(2)-C(6)	1.454(10)	O(14)-O(14')	0.91(2)
N(2)-C(2)	1.472(11)	Cl(2)-O(22')	1.350(15)
C(1)-C(12)	1.496(13)	Cl(2)-O(23')	1.388(15)
C(2)-C(22)	1.495(12)	Cl(2)-O(21')	1.412(17)
C(3)-C(32)	1.484(12)	Cl(2)-O(22)	1.435(12)
C(4)-C(5)	1.473(11)	Cl(2)-O(21)	1.475(11)
C(5)-C(6)	1.524(11)	Cl(2)-O(24)	1.479(11)
C(8)-C(7)	1.508(10)	Cl(2)-O(24')	1.478(15)

N(11)-C(12)	1.312(11)	Cl(2)-O(23)	1.504(11)
N(11)-C(16)	1.345(11)	O(21)-O(21')	0.871(19)
C(12)-C(13)	1.389(15)	O(21')-O(24)	1.74(2)
C(13)-C(14)	1.358(16)	O(22)-O(22')	0.907(17)
C(14)-C(15)	1.340(16)	O(22)-O(24')	1.67(2)
C(15)-C(16)	1.372(15)	O(23)-O(23')	0.817(17)
N(21)-C(22)	1.346(10)	O(24)-O(24')	0.91(2)
N(21)-C(26)	1.347(10)	O(1)-Cu(1)-O(2)	97.4(2)
C(22)-C(23)	1.361(13)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.5(3)
C(23)-C(24)	1.392(15)	O(2)-Cu(1)-N(1)	178.1(3)
C(24)-C(25)	1.370(15)	O(1)-Cu(1)-N(31)	134.1(3)
C(25)-C(26)	1.343(13)	O(2)-Cu(1)-N(31)	96.8(3)
N(31)-C(36)	1.324(10)	N(1)-Cu(1)-N(31)	82.1(3)
N(31)-C(32)	1.351(10)	O(1)-Cu(1)-N(11)	109.7(3)
C(32)-C(33)	1.364(12)	O(2)-Cu(1)-N(11)	97.3(3)
C(5)-O(1)-Cu(2)	117.1(5)	N(1)-Cu(1)-N(11)	81.7(3)
C(5)-O(1)-Cu(1)	113.8(5)	N(31)-Cu(1)-N(11)	111.4(3)
O(1)-Cu(2)-N(2)	83.6(3)	O(1)-Cu(2)-N(21)	165.6(3)
N(21)-Cu(2)-N(2)	83.8(3)	O(1)-Cu(2)-O(3)	98.0(2)
O(3)-Cu(2)-N(2)	173.5(3)	N(21)-Cu(2)-O(3)	95.3(3)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	128.9(3)	C(26)-C(25)-C(24)	119.5(10)
C(7)-O(2)-Cu(1)	133.3(6)	C(25)-C(26)-N(21)	122.9(9)
C(7)-O(3)-Cu(2)	134.2(6)	C(36)-N(31)-C(32)	118.9(8)
C(4)-N(1)-C(3)	113.3(7)	C(36)-N(31)-Cu(1)	128.3(7)

C(4)-N(1)-C(1)	110.3(7)	C(32)-N(31)-Cu(1)	112.8(6)
C(3)-N(1)-C(1)	110.8(7)	N(31)-C(32)-C(33)	120.9(9)
C(4)-N(1)-Cu(1)	105.9(5)	N(31)-C(32)-C(3)	116.0(8)
C(3)-N(1)-Cu(1)	107.2(5)	C(33)-C(32)-C(3)	123.1(9)
C(1)-N(1)-Cu(1)	109.1(5)	C(32)-C(33)-C(34)	118.5(10)
C(6)-N(2)-C(2)	118.3(8)	C(35)-C(34)-C(33)	120.8(10)
C(6)-N(2)-Cu(2)	109.4(5)	C(36)-C(35)-C(34)	117.2(10)
C(2)-N(2)-Cu(2)	110.0(6)	N(31)-C(36)-C(35)	123.7(9)
C(12)-C(1)-N(1)	111.1(7)	O(11)-Cl(1)-O(12')	111.1(9)
N(2)-C(2)-C(22)	110.7(7)	O(11)-Cl(1)-O(14)	112.8(7)
N(1)-C(3)-C(32)	111.0(7)	O(12')-Cl(1)-O(14)	69.7(12)
N(1)-C(4)-C(5)	110.4(7)	O(11)-Cl(1)-O(13')	114.9(8)
O(1)-C(5)-C(4)	106.5(7)	O(12')-Cl(1)-O(13')	107.6(9)
O(1)-C(5)-C(6)	108.4(7)	O(14)-Cl(1)-O(13')	129.0(10)
C(4)-C(5)-C(6)	115.9(8)	O(11)-Cl(1)-O(12)	112.2(9)
N(2)-C(6)-C(5)	106.6(7)	O(12')-Cl(1)-O(12)	41.3(10)
O(3)-C(7)-O(2)	126.3(8)	O(14)-Cl(1)-O(12)	106.8(8)
O(3)-C(7)-C(8)	119.0(8)	O(13')-Cl(1)-O(12)	70.4(9)
O(2)-C(7)-C(8)	114.6(8)	O(11)-Cl(1)-O(13)	107.0(8)
C(12)-N(11)-C(16)	119.1(9)	O(12')-Cl(1)-O(13)	137.6(11)
C(12)-N(11)-Cu(1)	112.7(6)	O(14)-Cl(1)-O(13)	111.5(9)
C(16)-N(11)-Cu(1)	127.4(7)	O(13')-Cl(1)-O(13)	36.8(8)
N(11)-C(12)-C(13)	120.7(9)	O(12)-Cl(1)-O(13)	106.5(8)
N(11)-C(12)-C(1)	117.0(9)	O(11)-Cl(1)-O(14')	108.4(8)

C(13)-C(12)-C(1)	122.1(10)	O(12')-Cl(1)-O(14')	106.7(9)
C(14)-C(13)-C(12)	118.8(11)	O(14)-Cl(1)-O(14')	38.4(9)
C(15)-C(14)-C(13)	121.2(13)	O(13')-Cl(1)-O(14')	107.8(9)
C(14)-C(15)-C(16)	117.4(11)	O(12)-Cl(1)-O(14')	135.6(11)
N(11)-C(16)-C(15)	122.6(10)	O(13)-Cl(1)-O(14')	77.4(11)
C(22)-N(21)-C(26)	117.3(8)	O(12')-O(12)-Cl(1)	68.7(9)
C(22)-N(21)-Cu(2)	115.4(6)	O(12')-O(12)-O(13')	117.9(14)
C(26)-N(21)-Cu(2)	127.3(6)	Cl(1)-O(12)-O(13')	54.7(6)
N(21)-C(22)-C(23)	123.2(9)	O(12)-O(12')-Cl(1)	70.0(9)
N(21)-C(22)-C(2)	115.6(8)	O(12)-O(12')-O(14)	119.4(14)
C(23)-C(22)-C(2)	121.3(9)	Cl(1)-O(12')-O(14)	55.3(7)
C(22)-C(23)-C(24)	117.9(10)	O(13')-O(13)-Cl(1)	70.4(10)
C(25)-C(24)-C(23)	119.1(11)	O(13')-O(13)-O(14')	113.6(14)
O(13)-O(13')-Cl(1)	72.8(9)	Cl(1)-O(13)-O(14')	51.7(7)
O(13)-O(13')-O(12)	126.7(12)	O(22)-Cl(2)-O(24)	104.6(8)
Cl(1)-O(13')-O(12)	55.0(6)	O(21)-Cl(2)-O(24)	106.7(7)
O(14')-O(14)-Cl(1)	73.0(9)	O(22')-Cl(2)-O(24')	105.8(9)
O(14')-O(14)-O(12')	125.8(13)	O(23')-Cl(2)-O(24')	99.1(10)
Cl(1)-O(14)-O(12')	55.0(7)	O(21')-Cl(2)-O(24')	104.2(10)
O(14)-O(14')-Cl(1)	68.6(10)	O(22)-Cl(2)-O(24')	69.8(10)
O(14)-O(14')-O(13)	114.1(13)	O(21)-Cl(2)-O(24')	127.7(12)
Cl(1)-O(14')-O(13)	50.8(6)	O(24)-Cl(2)-O(24')	35.8(8)
O(22')-Cl(2)-O(23')	119.7(10)	O(22')-Cl(2)-O(23)	94.0(11)
O(22')-Cl(2)-O(21')	113.2(9)	O(23')-Cl(2)-O(23)	32.5(7)

O(23')-Cl(2)-O(21')	112.3(10)	O(21')-Cl(2)-O(23)	111.0(13)
O(22')-Cl(2)-O(22)	37.8(8)	O(22)-Cl(2)-O(23)	107.4(8)
O(23')-Cl(2)-O(22)	114.4(10)	O(21)-Cl(2)-O(23)	102.1(8)
O(21')-Cl(2)-O(22)	133.3(11)	O(24)-Cl(2)-O(23)	124.5(11)
O(22')-Cl(2)-O(21)	80.7(9)	O(24')-Cl(2)-O(23)	128.2(12)
O(23')-Cl(2)-O(21)	123.0(10)	O(21')-O(21)-Cl(2)	68.5(14)
O(21')-Cl(2)-O(21)	35.0(8)	O(21)-O(21')-Cl(2)	76.5(14)
O(22)-Cl(2)-O(21)	111.5(7)	O(21)-O(21')-O(24)	126.7(19)
O(22')-Cl(2)-O(24)	136.5(10)	Cl(2)-O(21')-O(24)	54.6(8)
O(23')-Cl(2)-O(24)	92.7(11)	O(22')-O(22)-Cl(2)	66.0(13)
O(21')-Cl(2)-O(24)	74.2(10)	O(22')-O(22)-O(24')	119.7(17)
O(23)-O(23')-Cl(2)	81.5(15)	Cl(2)-O(22)-O(24')	56.3(8)
O(24')-O(24)-Cl(2)	72.1(13)	O(22)-O(22')-Cl(2)	76.1(14)
O(24')-O(24)-O(21')	114.8(18)	O(23')-O(23)-Cl(2)	65.9(14)
O(24)-O(24')-O(22)	124.2(17)	Cl(2)-O(24)-O(21')	51.2(7)
Cl(2)-O(24')-O(22)	53.9(8)	O(24)-O(24')-Cl(2)	72.1(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	65(1)	75(1)	61(1)	-23(1)	25(1)	5(1)
Cu(2)	77(1)	69(1)	49(1)	-20(1)	10(1)	20(1)
O(1)	78(4)	113(5)	61(4)	-50(4)	7(3)	37(4)
O(2)	72(5)	98(5)	61(4)	-37(4)	23(3)	8(4)
O(3)	73(4)	74(4)	52(3)	-24(3)	16(3)	14(3)
N(1)	61(5)	70(5)	64(5)	-22(4)	27(4)	-4(4)
N(2)	86(6)	90(6)	66(5)	-21(5)	10(4)	12(5)
C(1)	77(7)	76(7)	88(7)	-20(6)	17(6)	24(6)
C(2)	113(8)	67(6)	51(5)	-10(5)	9(5)	-3(6)
C(3)	70(6)	85(7)	74(6)	-24(5)	43(5)	-7(5)
C(4)	75(6)	79(7)	83(7)	-33(6)	35(5)	14(6)
C(5)	100(7)	71(6)	50(5)	-9(5)	29(5)	20(6)
C(6)	77(6)	81(6)	47(5)	-21(5)	19(4)	7(5)
C(8)	73(6)	82(7)	47(5)	-18(5)	16(4)	15(5)
C(7)	78(7)	58(6)	43(5)	-1(4)	25(5)	14(5)
N(11)	73(5)	74(5)	61(5)	-5(4)	27(4)	4(4)
C(12)	73(7)	67(7)	64(6)	-3(5)	16(5)	3(5)

C(13)	109(10)	95(10)	124(11)	-15(8)	29(8)	27(7)
C(14)	193(16)	92(10)	128(12)	31(8)	83(12)	14(10)
C(15)	166(13)	117(11)	99(9)	11(9)	71(9)	5(10)
C(16)	113(9)	74(7)	82(7)	14(6)	42(7)	4(6)
N(21)	73(5)	45(4)	52(4)	-1(3)	19(4)	0(4)
C(22)	67(6)	57(5)	57(5)	9(4)	15(5)	2(5)
C(23)	96(9)	101(9)	83(7)	-12(6)	24(7)	-14(7)
C(24)	57(7)	141(11)	122(10)	-23(9)	8(7)	-20(7)
C(25)	69(8)	105(9)	111(9)	-18(7)	39(7)	-10(7)
C(26)	73(7)	61(6)	71(6)	-8(5)	20(5)	-4(5)
N(31)	71(5)	53(4)	52(4)	-7(3)	16(4)	6(4)
C(32)	69(7)	76(6)	62(6)	-8(5)	26(5)	-4(5)
C(33)	80(8)	105(9)	93(8)	-15(7)	43(6)	-27(7)
C(34)	84(8)	107(10)	98(8)	0(7)	16(7)	-31(7)
C(35)	88(8)	72(7)	87(8)	-14(6)	11(6)	-11(6)
C(36)	83(7)	67(6)	61(6)	-6(5)	8(5)	19(6)
Cl(1)	78(2)	83(2)	57(1)	4(1)	29(1)	31(1)
O(11)	88(6)	209(10)	175(9)	69(8)	62(6)	68(6)
O(12)	310(2)	130(14)	117(15)	1(12)	93(16)	52(14)
O(12')	310(2)	220(2)	140(2)	-120(19)	20(2)	60(2)
O(13)	160(15)	180(2)	98(13)	-55(13)	64(11)	-64(14)
O(13')	101(12)	160(2)	54(10)	60(12)	24(8)	11(13)
O(14)	126(13)	280(2)	65(9)	25(13)	69(9)	80(15)
O(14')	120(16)	230(3)	190(2)	150(2)	50(17)	19(17)

Cl(2) 232(5) 97(3) 115(3) 18(2) 82(3) 31(3)

Tabela 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OOCCH}_3)](\text{ClO}_4)_2$. (6)

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2718	838	3599	100
H(1A)	376	2404	963	98
H(1B)	681	3302	1482	98
H(2A)	3417	1604	4185	96
H(2B)	3333	2498	3590	96
H(3A)	340	1647	2076	86
H(3B)	808	928	2519	86
H(4A)	1249	2610	2762	92
H(4B)	1555	2977	2205	92
H(5)	1705	1089	2992	87
H(6A)	2414	2787	3090	82
H(6B)	2283	2207	3754	82
H(8A)	2749	-930	346	101
H(8B)	2256	-397	-207	101
H(8C)	2191	-1465	168	101
H(13)	747	4375	391	132
H(14)	1188	4619	-477	156

H(15)	1718	3335	-714	145
H(16)	1797	1794	-58	104
H(23)	4367	1598	4085	113
H(24)	4913	683	3515	133
H(25)	4533	-154	2401	110
H(26)	3645	-126	1900	82
H(33)	-281	130	1691	107
H(34)	-519	-1293	910	118
H(35)	42	-1891	251	102
H(36)	813	-1011	376	87

Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8):

Tabela 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(8)

Identification code	CUBPH
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Cl Cu ₂ N ₅ O ₁₁
Formula weight	703.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c [no. 14]
Unit cell dimensions	a = 11.101(2) Å alpha = 90 deg. b = 17.839(4) Å beta = 90.61(3) deg. c = 13.860(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2744.6(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.701 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.715 mm ⁻¹
F(000)	1440
Crystal size	0.56 x 0.40 x 0.17 mm
Theta range for data collection	2.28 to 25.97 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 0, -17 ≤ l ≤ 0
Reflections collected/unique	5588 / 5363 [R(int) = 0.0543]
Completeness to 2theta = 25.97	96.6%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5363 / 0 / 373

Goodness-of-fit on F^2	1.173
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1345
R indices (all data)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.1703
Largest diff. peak and hole	0.870 and -0.706 e. \AA^3

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (8) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	1476(1)	-822(1)	2657(1)	36(1)
Cu(2)	1012(1)	439(1)	4401(1)	34(1)
N(1)	3188(4)	-1205(3)	2721(4)	35(1)
N(2)	2580(5)	855(3)	4856(4)	40(1)
O(1)	-144(4)	-455(3)	2561(3)	46(1)
O(2)	-522(4)	16(2)	4030(3)	38(1)
O(3)	1937(3)	-350(2)	3875(3)	38(1)
O(4)	-1983(4)	-475(3)	3145(4)	54(1)
C(1)	3618(6)	-1334(4)	1729(5)	46(2)
C(2)	2575(7)	1678(4)	4821(6)	55(2)
C(3)	3193(6)	-1918(4)	3282(5)	45(2)
C(4)	3190(5)	-313(4)	4077(5)	38(2)
C(5)	3539(6)	503(4)	4297(5)	43(2)

C(6)	3873(5)	-605(4)	3210(5)	40(2)
C(7)	-872(5)	-313(3)	3245(5)	35(1)
N(11)	1997(5)	-517(3)	1279(4)	40(1)
C(12)	3076(6)	-793(4)	1035(5)	40(2)
C(13)	3615(7)	-603(4)	172(5)	55(2)
C(14)	3015(8)	-122(5)	-440(6)	64(2)
C(15)	1924(8)	167(4)	-205(6)	58(2)
C(16)	1436(7)	-38(4)	677(5)	48(2)
N(21)	408(5)	1472(3)	4659(4)	38(1)
C(22)	1299(6)	1979(3)	4802(4)	38(2)
C(23)	1049(7)	2729(4)	4883(5)	51(2)
C(24)	-137(8)	2965(4)	4817(5)	56(2)
C(25)	-1039(7)	2441(4)	4689(5)	49(2)
C(26)	-732(6)	1700(4)	4607(5)	41(2)
N(31)	1094(5)	-1983(3)	2818(4)	40(1)
C(32)	2096(6)	-2373(4)	3038(5)	43(2)
C(33)	2101(7)	-3151(4)	3085(5)	52(2)
C(34)	1019(9)	-3528(4)	2917(6)	62(2)
C(35)	-9(8)	-3129(5)	2727(5)	61(2)
C(36)	64(7)	-2354(4)	2675(5)	50(2)
Cl	3965(2)	1585(1)	1738(2)	62(1)
O(11)	4813(7)	997(5)	1814(6)	126(3)
O(12)	2861(7)	1270(7)	1867(8)	159(4)
O(13)	4268(11)	2043(5)	2512(7)	159(4)

O(14)	4154(10)	1918(6)	840(7)	159(4)
O(1W)	6359(6)	611(4)	3452(5)	96(2)
O(2W)	3110(9)	1450(5)	8093(6)	129(3)
O(3W)	6008(8)	2017(5)	4390(7)	142(4)

Tabela 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (8).

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

Tabela 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (8). 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
Cu(1)	33(1)	39(1)	36(1)	-4(1)	1(1)	6(1)
Cu(2)	32(1)	28(1)	43(1)	-6(1)	5(1)	-4(1)
N(1)	32(3)	35(3)	38(3)	-2(2)	1(2)	3(2)
N(2)	38(3)	34(3)	47(3)	-5(3)	-2(2)	-8(2)
O(1)	39(2)	63(3)	35(2)	-5(2)	-2(2)	11(2)
O(2)	38(2)	37(2)	41(2)	-6(2)	1(2)	-7(2)
O(3)	28(2)	37(2)	48(3)	-13(2)	2(2)	-2(2)
O(4)	35(3)	71(4)	57(3)	-14(3)	-3(2)	-8(2)

C(1)	43(4)	52(4)	44(4)	-14(3)	13(3)	1(3)
C(2)	54(4)	32(4)	78(5)	-14(4)	1(4)	-7(3)
C(3)	52(4)	34(4)	49(4)	-6(3)	1(3)	7(3)
C(4)	33(3)	39(4)	41(4)	-3(3)	-1(3)	2(3)
C(5)	34(3)	42(4)	55(4)	-9(3)	6(3)	-1(3)
C(6)	31(3)	43(4)	46(4)	-4(3)	2(3)	1(3)
C(7)	34(3)	26(3)	44(4)	5(3)	-1(3)	1(3)
N(11)	46(3)	32(3)	41(3)	-5(2)	3(2)	-5(2)
C(12)	39(3)	38(4)	43(4)	-13(3)	3(3)	-7(3)
C(13)	58(5)	56(5)	52(5)	-8(4)	23(4)	-3(4)
C(14)	79(6)	58(5)	55(5)	0(4)	15(4)	-14(5)
C(15)	74(5)	45(4)	55(5)	5(4)	-1(4)	-6(4)
C(16)	61(4)	35(4)	50(4)	-2(3)	0(3)	-5(3)
N(21)	43(3)	35(3)	37(3)	-3(2)	8(2)	-3(2)
C(22)	48(4)	29(3)	36(3)	-4(3)	5(3)	-2(3)
C(23)	73(5)	30(4)	49(4)	-8(3)	4(4)	-7(4)
C(24)	80(6)	34(4)	53(5)	4(3)	1(4)	10(4)
C(25)	56(4)	51(4)	39(4)	3(3)	-2(3)	21(4)
C(26)	43(4)	40(4)	41(4)	1(3)	5(3)	8(3)
N(31)	42(3)	38(3)	40(3)	-5(2)	1(2)	-3(3)
C(32)	57(4)	37(4)	35(4)	-6(3)	5(3)	1(3)
C(33)	73(5)	33(4)	51(4)	-5(3)	6(4)	6(4)
C(34)	101(7)	33(4)	52(5)	-9(3)	16(4)	-12(4)
C(35)	79(6)	60(5)	44(4)	-15(4)	12(4)	-31(5)

C(36)	53(4)	53(5)	45(4)	-7(3)	2(3)	-11(4)
Cl	53(1)	58(1)	75(1)	6(1)	-5(1)	3(1)
O(11)	119(6)	165(8)	94(5)	38(5)	15(5)	64(6)
O(12)	60(5)	206(11)	211(11)	-7(9)	-3(5)	-25(6)
O(13)	231(11)	110(7)	138(8)	-44(6)	30(7)	-56(7)
O(14)	199(10)	161(9)	119(7)	81(7)	12(6)	63(8)
O(1W)	89(5)	119(6)	80(5)	17(4)	13(4)	26(4)
O(2W)	179(8)	103(6)	104(6)	0(5)	-54(6)	-50(6)
O(3W)	149(8)	129(8)	145(8)	52(6)	-27(6)	-44(6)

Tabela 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (8).

	x	y	z	U(eq)
H(2N)	2760(6)	710(4)	5480(5)	48
H(1A)	3415	-1841	1532	55
H(1B)	4489	-1286	1720	55
H(2A)	2995	1845	4250	66
H(2B)	3000	1874	5382	66
H(3A)	3206	-1806	3967	54
H(3B)	3911	-2203	3134	54
H(4)	3378	-626	4640	45
H(5A)	4289	516	4662	52

H(5B)	3654	775	3699	52
H(6A)	4010	-197	2761	48
H(6B)	4650	-796	3419	48
H(13)	4365	-795	12	66
H(14)	3360	8	-1026	76
H(15)	1517	492	-620	70
H(16)	697	163	855	58
H(23)	1667	3074	4981	61
H(24)	-324	3472	4859	67
H(25)	-1842	2588	4659	58
H(26)	-1338	1347	4512	49
H(33)	2806	-3413	3225	63
H(34)	996	-4049	2933	74
H(35)	-742	-3373	2634	73
H(36)	-632	-2083	2536	60
H(1W1)	6100	699	2799	116
H(2W1)	6243	1037	3735	116
H(1W2)	2771	1140	7703	155
H(2W2)	3444	1866	7931	155

Dados cristalográficos referentes ao complexo $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_4$ (**9**):

Tabela 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{SO}_4)_2](\text{ClO}_4)_4$ (**9**).

Identification code	cubiso
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₄ Cl Cu ₂ N ₅ O ₉ S
Formula weight	685.04
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 [nr. 2]
Unit cell dimensions	a = 8.089(2) Å alpha = 67.21(3) deg. b = 13.255(3) Å beta = 74.46(3) deg. c = 13.503(3) Å gamma = 80.42(3) deg.
Volume	1282.8(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.774 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.905 mm ⁻¹
F(000)	696
Crystal size	0.50 x 0.43 x 0.30 mm
Theta range for data collection	2.76 to 25.96 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected/unique	5390/ 5014 [R(int) = 0.0196]
Completeness to 2theta = 25.96	99.8%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5014 / 0 / 355
Goodness-of-fit on F ²	1.047

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0893
R indices (all data)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0995
Largest diff. peak and hole	0.809 and -0.851 e. \AA^{-3}

Tabela 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **(9)**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	719(1)	6988(1)	1631(1)	25(1)
Cu(2)	786(1)	9305(1)	-817(1)	26(1)
S	-2452(1)	8402(1)	880(1)	26(1)
O(11)	-1583(3)	7685(2)	1785(2)	37(1)
O(12)	-1400(3)	9385(2)	207(2)	29(1)
O(13)	-2526(3)	7836(2)	173(2)	43(1)
O(14)	-4122(3)	8801(2)	1376(2)	35(1)
O(1)	1695(3)	8009(2)	179(2)	31(1)
N(1)	3137(3)	6245(2)	1566(2)	27(1)
N(2)	3132(4)	9405(2)	-1785(2)	31(1)
C(1)	3076(4)	5041(3)	1929(3)	34(1)
C(2)	3042(5)	9802(3)	-2950(3)	45(1)
C(3)	3826(4)	6512(3)	2346(3)	32(1)
C(4)	3511(4)	7907(3)	-106(3)	27(1)

C(5)	4092(4)	6708(3)	395(3)	29(1)
C(6)	4095(4)	8342(3)	-1358(3)	32(1)
N(11)	246(4)	5475(2)	1555(2)	30(1)
C(12)	1580(4)	4735(3)	1670(3)	29(1)
C(13)	1564(5)	3712(3)	1620(3)	44(1)
C(14)	103(6)	3453(4)	1459(4)	53(1)
C(15)	-1289(6)	4215(3)	1360(4)	49(1)
C(16)	-1170(5)	5210(3)	1398(3)	38(1)
N(21)	-1(4)	10105(2)	-2196(2)	33(1)
C(22)	1246(5)	10205(3)	-3101(3)	36(1)
C(23)	871(6)	10659(3)	-4138(3)	48(1)
C(24)	-808(7)	11000(4)	4220(4)	58(1)
C(25)	-2071(6)	10893(3)	-3286(4)	53(1)
C(26)	-1626(5)	10444(3)	-2281(3)	42(1)
N(31)	837(4)	6672(2)	3208(2)	30(1)
C(32)	2451(5)	6410(3)	3368(3)	32(1)
C(33)	2776(6)	6113(3)	4398(3)	43(1)
C(34)	1418(6)	6114(3)	5274(3)	50(1)
C(35)	-221(6)	6390(3)	5108(3)	48(1)
C(36)	-475(5)	6661(3)	4062(3)	38(1)
Cl	4838(1)	7315(1)	5909(1)	46(1)
O(21)	5948(5)	7524(3)	6453(3)	79(1)
O(22)	3101(5)	7660(4)	6267(4)	104(2)
O(23)	4944(7)	6181(3)	6101(4)	112(2)

O(24) 5310(7) 7863(5) 4773(3) 130(2)

Tabela 3. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for (9).

Cu(1)-O(11)	1.932(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	86.25(11)
Cu(1)-O(1)	1.941(2)	O(12)-Cu(2)-N(2)	170.41(11)
Cu(1)-N(31)	2.031(3)	N(21)-Cu(2)-N(2)	85.12(12)
Cu(1)-N(1)	2.034(3)	O(1)-Cu(2)-O(12)#1	99.51(10)
Cu(1)-N(11)	2.149(3)	O(12)-Cu(2)-O(12)#1	81.19(9)
Cu(2)-O(1)	1.903(2)	N(21)-Cu(2)-O(12)#1	107.63(10)
Cu(2)-O(12)	1.947(2)	N(2)-Cu(2)-O(12)#1	89.23(11)
Cu(2)-N(21)	1.969(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.89(10)
Cu(2)-N(2)	1.987(3)	N(31)-Cu(1)-N(1)	81.98(11)
Cu(2)-O(12)#1	2.357(2)	O(11)-Cu(1)-N(11)	100.67(11)
O(12)-Cu(2)#1	2.357(2)	O(1)-Cu(1)-N(11)	111.30(11)
O(11)-Cu(1)-O(1)	97.60(10)	N(31)-Cu(1)-N(11)	107.05(11)
O(11)-Cu(1)-N(31)	94.49(11)	N(1)-Cu(1)-N(11)	80.66(11)
O(1)-Cu(1)-N(31)	136.62(11)	O(1)-Cu(2)-O(12)	95.16(10)
O(11)-Cu(1)-N(1)	176.47(11)	O(1)-Cu(2)-N(21)	151.35(12)
O(12)-Cu(2)-N(21)	97.85(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabela 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (9).

Cu(1)-O(11)	1.932(2)	C(22)-C(23)	1.389(5)
Cu(1)-O(1)	1.941(2)	C(23)-C(24)	1.378(6)
Cu(1)-N(31)	2.031(3)	C(24)-C(25)	1.369(7)
Cu(1)-N(1)	2.034(3)	C(25)-C(26)	1.374(5)
Cu(1)-N(11)	2.149(3)	N(31)-C(36)	1.338(4)
Cu(2)-O(1)	1.903(2)	N(31)-C(32)	1.347(4)
Cu(2)-O(12)	1.947(2)	C(32)-C(33)	1.378(5)
Cu(2)-N(21)	1.969(3)	C(33)-C(34)	1.382(6)
Cu(2)-N(2)	1.987(3)	C(34)-C(35)	1.370(6)
Cu(2)-O(12)#1	2.357(2)	C(35)-C(36)	1.380(5)
S-O(13)	1.441(3)	Cl-O(24)	1.393(4)
S-O(14)	1.451(2)	Cl-O(23)	1.414(4)
S-O(11)	1.493(2)	Cl-O(22)	1.418(4)
S-O(12)	1.512(2)	Cl-O(21)	1.420(4)
O(12)-Cu(2)#1	2.357(2)	O(11)-Cu(1)-O(1)	97.60(10)
O(1)-C(4)	1.413(4)	O(11)-Cu(1)-N(31)	94.49(11)
N(1)-C(1)	1.483(4)	O(1)-Cu(1)-N(31)	136.62(11)
N(1)-C(3)	1.488(4)	O(11)-Cu(1)-N(1)	176.47(11)
N(1)-C(5)	1.492(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.89(10)
N(2)-C(2)	1.470(5)	N(31)-Cu(1)-N(1)	81.98(11)
N(2)-C(6)	1.474(4)	O(11)-Cu(1)-N(11)	100.67(11)
C(1)-C(12)	1.500(5)	O(1)-Cu(1)-N(11)	111.30(11)

C(2)-C(22)	1.501(5)	N(31)-Cu(1)-N(11)	107.05(11)
C(3)-C(32)	1.497(5)	N(1)-Cu(1)-N(11)	80.66(11)
C(4)-C(5)	1.514(4)	O(1)-Cu(2)-O(12)	95.16(10)
C(4)-C(6)	1.523(5)	O(1)-Cu(2)-N(21)	151.35(12)
N(11)-C(12)	1.330(4)	O(12)-Cu(2)-N(21)	97.85(12)
N(11)-C(16)	1.342(4)	O(1)-Cu(2)-N(2)	86.25(11)
C(12)-C(13)	1.385(5)	O(12)-Cu(2)-N(2)	170.41(11)
C(13)-C(14)	1.376(6)	N(21)-Cu(2)-N(2)	85.12(12)
C(14)-C(15)	1.380(6)	O(1)-Cu(2)-O(12)#1	99.51(10)
C(15)-C(16)	1.361(5)	O(12)-Cu(2)-O(12)#1	81.19(9)
N(21)-C(22)	1.336(5)	N(21)-Cu(2)-O(12)#1	107.63(10)
N(21)-C(26)	1.337(5)	N(2)-Cu(2)-O(12)#1	89.23(11)
C(1)-N(1)-C(5)	110.8(3)	O(13)-S-O(14)	113.93(15)
C(3)-N(1)-C(5)	113.9(3)	O(13)-S-O(11)	111.18(16)
C(1)-N(1)-Cu(1)	110.3(2)	O(14)-S-O(11)	107.99(15)
C(3)-N(1)-Cu(1)	105.3(2)	O(13)-S-O(12)	108.81(15)
C(5)-N(1)-Cu(1)	106.35(19)	O(14)-S-O(12)	107.33(13)
C(2)-N(2)-C(6)	117.0(3)	O(11)-S-O(12)	107.34(14)
C(2)-N(2)-Cu(2)	110.7(2)	S-O(11)-Cu(1)	127.10(15)
C(6)-N(2)-Cu(2)	107.3(2)	S-O(12)-Cu(2)	122.53(13)
N(1)-C(1)-C(12)	112.4(3)	S-O(12)-Cu(2)#1	127.40(13)
N(2)-C(2)-C(22)	111.9(3)	Cu(2)-O(12)-Cu(2)#1	98.81(9)
N(1)-C(3)-C(32)	109.2(3)	C(4)-O(1)-Cu(2)	111.76(18)
O(1)-C(4)-C(5)	108.1(3)	C(4)-O(1)-Cu(1)	113.49(18)

O(1)-C(4)-C(6)	108.6(3)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	133.30(12)
C(5)-C(4)-C(6)	111.7(3)	C(1)-N(1)-C(3)	109.9(3)
N(1)-C(5)-C(4)	109.7(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.3(4)
N(2)-C(6)-C(4)	107.8(3)	N(11)-C(16)-C(15)	122.4(4)
C(12)-N(11)-C(16)	118.5(3)	C(22)-N(21)-C(26)	120.2(3)
C(12)-N(11)-Cu(1)	112.9(2)	C(22)-N(21)-Cu(2)	113.4(2)
C(16)-N(11)-Cu(1)	128.6(2)	C(26)-N(21)-Cu(2)	126.1(3)
N(11)-C(12)-C(13)	122.4(3)	N(21)-C(22)-C(23)	120.5(4)
N(11)-C(12)-C(1)	116.2(3)	N(21)-C(22)-C(2)	117.6(3)
C(13)-C(12)-C(1)	121.3(3)	C(23)-C(22)-C(2)	121.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	118.5(4)	C(24)-C(23)-C(22)	119.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(4)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7(4)
O(24)-Cl-O(23)	107.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(4)
O(24)-Cl-O(22)	107.5(3)	N(21)-C(26)-C(25)	121.7(4)
O(23)-Cl-O(22)	108.8(3)	C(36)-N(31)-C(32)	119.6(3)
O(24)-Cl-O(21)	111.0(3)	C(36)-N(31)-Cu(1)	127.6(2)
O(23)-Cl-O(21)	110.1(2)	C(32)-N(31)-Cu(1)	112.8(2)
O(22)-Cl-O(21)	112.0(2)	N(31)-C(32)-C(33)	121.2(3)
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(4)	N(31)-C(32)-C(3)	115.0(3)
C(34)-C(35)-C(36)	118.8(4)	C(33)-C(32)-C(3)	123.8(3)
N(31)-C(36)-C(35)	121.7(4)	C(32)-C(33)-C(34)	119.0(4)

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

Tabela 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (9). 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
Cu(1)	21(1)	27(1)	25(1)	-6(1)	-6(1)	-1(1)
Cu(2)	24(1)	26(1)	24(1)	-7(1)	-4(1)	0(1)
S	20(1)	24(1)	35(1)	-11(1)	-5(1)	-3(1)
O(11)	25(1)	42(1)	30(1)	-2(1)	-3(1)	2(1)
O(12)	22(1)	27(1)	36(1)	-11(1)	-1(1)	-4(1)
O(13)	40(2)	44(2)	58(2)	-31(1)	-14(1)	-4(1)
O(14)	21(1)	32(1)	48(2)	-14(1)	-2(1)	-3(1)
O(1)	21(1)	31(1)	28(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
N(1)	25(1)	28(1)	27(1)	-7(1)	-9(1)	-2(1)
N(2)	30(2)	29(2)	28(2)	-8(1)	-2(1)	-3(1)
C(1)	32(2)	29(2)	37(2)	-7(2)	-14(2)	2(1)
C(2)	49(2)	48(2)	24(2)	-6(2)	-2(2)	5(2)
C(3)	27(2)	39(2)	32(2)	-10(2)	-13(1)	-4(1)
C(4)	23(2)	29(2)	29(2)	-10(1)	-5(1)	0(1)
C(5)	23(2)	34(2)	26(2)	-8(1)	-5(1)	1(1)
C(6)	29(2)	31(2)	31(2)	-9(1)	-2(1)	1(1)
N(11)	30(2)	28(1)	31(2)	-9(1)	-9(1)	-4(1)
C(12)	34(2)	26(2)	25(2)	-7(1)	-4(1)	-3(1)
C(13)	49(2)	31(2)	50(2)	-18(2)	-6(2)	0(2)

C(14)	65(3)	37(2)	65(3)	-27(2)	-7(2)	-14(2)
C(15)	49(2)	49(2)	59(3)	-23(2)	-14(2)	-18(2)
C(16)	34(2)	39(2)	43(2)	-13(2)	-12(2)	6(2)
N(21)	38(2)	32(2)	31(2)	-10(1)	-13(1)	-1(1)
C(22)	49(2)	26(2)	33(2)	-9(2)	-11(2)	-2(2)
C(23)	71(3)	47(2)	27(2)	-11(2)	-17(2)	-1(2)
C(24)	88(4)	50(2)	44(2)	-9(2)	-41(3)	-4(2)
C(25)	58(3)	51(2)	55(3)	-11(2)	-35(2)	-1(2)
C(26)	42(2)	41(2)	46(2)	-12(2)	-19(2)	0(2)
N(31)	32(2)	32(2)	27(1)	-10(1)	-7(1)	-5(1)
C(32)	39(2)	27(2)	31(2)	-7(1)	-13(2)	-6(1)
C(33)	53(2)	44(2)	35(2)	-8(2)	-21(2)	-4(2)
C(34)	73(3)	50(2)	29(2)	-11(2)	-18(2)	-10(2)
C(35)	60(3)	51(2)	27(2)	-14(2)	-1(2)	-10(2)
C(36)	40(2)	39(2)	32(2)	-13(2)	-4(2)	-3(2)
Cl	48(1)	49(1)	37(1)	-12(1)	-16(1)	5(1)
O(21)	82(3)	92(3)	93(3)	-55(2)	-47(2)	12(2)
O(22)	61(3)	135(4)	135(4)	-81(3)	-10(3)	2(2)
O(23)	171(5)	63(2)	153(4)	-51(3)	-128(4)	41(3)
O(24)	132(4)	171(5)	56(3)	17(3)	-26(3)	-64(4)

Tabela 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (9).

	x	y	z	U(eq)
H(2N)	3660(5)	9900(3)	-1710(3)	37
H(1A)	2997	4715	2717	40
H(1B)	4136	4742	1568	40
H(2A)	3443	9213	-3232	53
H(2B)	3798	10394	-3372	53
H(3A)	4195	7253	2005	39
H(3B)	4813	6013	2533	39
H(4)	3973	8339	193	33
H(5A)	3878	6306	-19	35
H(5B)	5318	6635	360	35
H(6A)	5321	8435	-1576	39
H(6B)	3867	7829	-1651	39
H(13)	2518	3213	1694	52
H(14)	55	2774	1418	64
H(15)	-2299	4049	1268	59
H(16)	-2103	5726	1312	46
H(23)	1740	10732	-4767	58
H(24)	-1083	11301	-4908	69
H(25)	-3209	11120	-3331	63

H(26)	-2478	10373	-1644	51
H(33)	3892	5916	4503	52
H(34)	1616	5929	5973	60
H(35)	-1147	6395	5690	57
H(36)	-1587	6839	3947	46

Crystal Structure, Spectroscopy and Magnetic Properties of a Novel Fe^{III} Unsymmetric Tetranuclear Complex: A Model for met-Hemerythrin

Christiane Fernandes, Ademir Neves,* Ivo Vencato, Adailton J. Bortoluzzi, Valderes Drago,[†] Thomas Weyhermüller,^{††} and Eva Rentschler^{††}

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis-SC, Brazil

[†]Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis-SC, Brazil

^{††}Max-Planck-Institut für Strahlenchemie Stiftstrasse 34-36, D- 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

(Received December 15, 1999; CL-991066)

N,N,N'-tris(2-pyridylmethyl)-1,3-diamino-2-propanol (HTPPNOL) has been synthesized and a novel tetranuclear antiferromagnetic iron(III) complex, containing bridging acetate, oxo, and alkoxo groups was characterized by X-ray crystallography, infrared, electronic, and Mössbauer spectroscopies and magnetic susceptibility measurements.

There has been considerable interest in the synthesis of dinuclear iron complexes, since these molecules might be useful as model compounds for the active sites of a number of metalloproteins including hemerythrin (Hr), ribonucleotide reductase (RR), purple acid phosphatase (PAP) and methane monooxygenase (MMO).¹

Coordination number asymmetry has been shown to exist in a number of metalloproteins and may impart unique reactivity, e.g. the interaction of dioxygen with Hr, which necessitates a vacant coordination site.^{2,3} However, only a limited number of synthetic model complexes that exhibit asymmetric coordination has been reported.^{4,5} Thus the rational design of ligands that can induce unsymmetrical ligation environments and a vacant or a labile site for reactivity is a convenient strategy for developing a more complete understanding of the structure and spectroscopic properties of such metalloenzymes.

In the present approach, the unsymmetrical ligand HTPPNOL (LH) has been synthesized and utilized to investigate the effect of the unsymmetrical ligation on binuclear and polynuclear complexes. Herein we report the synthesis and structural characterization of the tetranuclear iron complex, [Fe₄^{III}(μ-O)₂(μ-OAc)₂L₂(H₂O)₂](ClO₄)₄·7H₂O, **1**, as a further interesting model for the active site of Hr. The ligand was prepared by condensation reaction between *N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol⁶ and 2-pyridinecarbaldehyde, in methanol, to give "in situ", a Schiff base which was reduced with NaBH₄. The product was purified by two extractions at acidic and basic conditions, to give a yellow oil, in a yield of 91%. ¹H NMR (CDCl₃): 2.4–3.0 (4H, m, (N-CH₂)₂); 3.7–4.2 (7H, m, N-CH₂-R and R₂-CH-OH); 7.0–7.8 (9H, m, py); 8.4–8.6 (3H, d, py).

Complex **1** was prepared as follows. To an argon scrubbed solution of Fe(ClO₄)₂·6H₂O (725 mg, 2 mmol), in methanol (20 mL), was added a methanolic solution of LH (360 mg, 1 mmol) and Na(OAc)·3H₂O (184 mg, 1 mmol), resulting in a dark brown-reddish solution. Initially, an olive-green powder was obtained and identified as a mixed-valence complex Fe^{III}Fe^{II}. From the filtrate, after some days, was obtained a brown solid, identified as a Fe₂^{III} complex. Recrystallization of this brown complex, in methanol, gives the pure **1**, as brown crystals. Yield: 63%. Its IR spectrum exhibits absorptions in

the region 610–690 cm⁻¹, due to ν(Fe-O)⁷, bridging acetate group: ν_{as}(COO) 1572 cm⁻¹, ν_s(COO) 1440 cm⁻¹, ν(ClO₄) 1086 cm⁻¹. The molecular structure of **1** was determined by X-ray crystallography.⁸ A perspective view of the complex cation of **1** is shown in Figure 1.

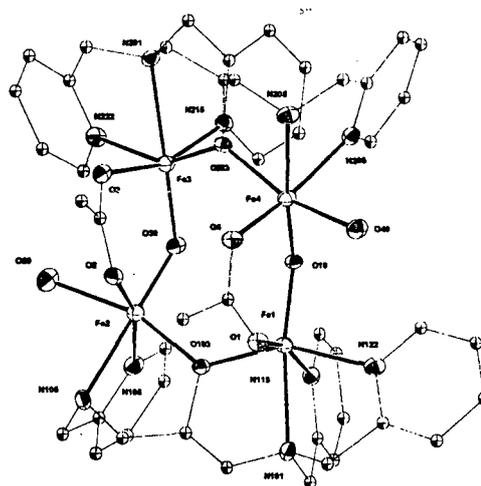


Figure 1. Molecular structure, selected bond lengths (Å) and angles (°) of complex **1**: Fe1-O1 2.024(4), Fe1-O10 1.786(4), Fe1-O103 2.030(4), Fe1-N101 2.240(5), Fe1-N115 2.108(5), Fe1-N122 2.177(6), Fe2-O2 2.020(4), Fe2-O30 1.796(4), Fe2-O103 2.000(4), Fe2-N105 2.248(5), Fe2-N108 2.137(6), Fe2-O20 2.155(5), Fe3-O3 2.020(4), Fe3-O30 1.795(4), Fe3-O203 2.022(4), Fe3-N201 2.243(5), Fe3-N222 2.187(5), Fe3-N215 2.150(5), Fe4-O4 2.031(4), Fe4-O10 1.790(4), Fe4-O203 2.019(4), Fe4-N205 2.227(5), Fe4-N208 2.142(5), Fe4-O40 2.162(4), Fe1-Fe2 3.662, Fe1-O103-Fe2 130.7(2), Fe1-Fe4 3.192, Fe1-O10-Fe4 126.4(2), Fe2-Fe3 3.195, Fe2-O30-Fe3 125.7(2), Fe3-Fe4 3.701, Fe3-O203-Fe4 132.6(2).

The pair of iron atoms that are connected by the (μ-TPPNOL) ligand are joined through oxo and carboxylate bridges to form the tetranuclear core (dimer of dimers), in which the oxo bridges coordinate *trans* to the N_{amine} and the oxygen atoms of the acetate groups coordinate *trans* to the pyridyl nitrogens. A comparison of **1** with the related tetranuclear iron (III) complex [Fe₄^{III}(μ-O)₂(μ-BMDP)₂(μ-OAc)₂](NO₃)₃(OH)·12H₂O, **2**, reported by Satcher and co-workers⁴, where HBMDP is the unsymmetrical binucleating ligand *N,N,N'*-tris(*N*-methyl)-2-benzimidazolylmethyl)-*N'*-methyl-1,3-diamino-2-propanol, reveals that despite the similarity between the ligands HTPPNOL and HBMDP, there are some significant structural differ-

ences in their corresponding Fe_4^{III} complexes. While in the dinuclear unit of **2** one Fe^{III} is five-coordinated with distorted square pyramidal geometry, in the title complex **1** one labile water molecule is coordinated and the corresponding Fe^{III} atom lies in an octahedral environment. In addition, the $\text{Fe}-\text{O}_{\text{alkoxo}}-\text{Fe}$ angles (av. $131.7(2)^\circ$) and the corresponding $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ distances (av. 3.681 \AA) are somewhat larger than those observed in **2** ($124.9(2)^\circ$ and $3.532(4) \text{ \AA}$). However, the $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}$ ($1.791(4) \text{ \AA}$), $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}-\text{Fe}$ ($126.0(2)^\circ$) in **1** and $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}$ ($1.776(5) \text{ \AA}$), $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}-\text{Fe}$ ($128.4(3)^\circ$) in **2** are similar and comparable to the bond angle (127°) and bond distances (av. 1.80 \AA) in met-Hr.⁹

As shown in Figure 2, the room temperature value of μ_{eff} is significantly below the theoretical spin only value of $11.83\mu_{\text{B}}$ for four uncoupled iron (III) ions indicating the presence of strong antiferromagnetic coupling. From $0.93\mu_{\text{B}}$ per iron(III) at room temperature (290.3 K) μ_{eff} decreases continuously with decreasing temperature, reaching a plateau of $0.29\mu_{\text{B}}$ per iron at 30 K . Further lowering the temperature leads to $0.19 \mu_{\text{B}}$ per iron at 2 K .

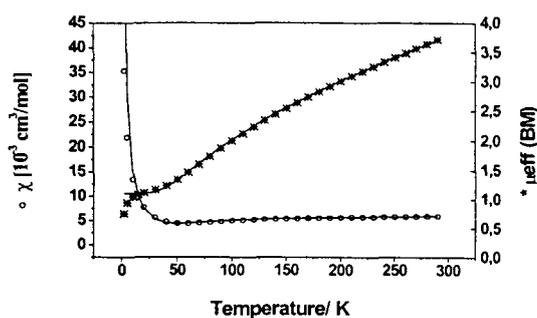
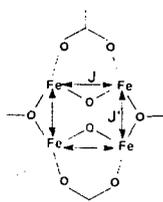


Figure 2. Magnetic Susceptibility (χ) and effective magnetic moment (μ_{eff}) as a function of temperature for complex **1**.

Since the exchange coupling in polynuclear $\text{Fe}(\text{III})$ species is known to be dominated by the superexchange pathway via oxo bridges one can assume strong antiferromagnetic interactions between the irons bridged by the μ -oxo moiety and fairly weaker antiferromagnetic interactions between the iron ions bridged by the alkoxo group (see Scheme 1).

Therefore we assigned the following Hamiltonian to simulate the experimental data: $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - 2J'(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4)$. The obtained values for the exchange parameters $J = -94.65$ and $J' = -11.81 \text{ cm}^{-1}$ are in the expected order for the



Scheme 1. Antiferromagnetic interactions between the iron ions in complex **1**.

superexchange via μ -oxo and μ -alkoxo, respectively, and are in good agreement with the values reported for the met form of Hr isolated from *Golfingia gouldii* ($J = -134 \text{ cm}^{-1}$)⁹, and with the compound reported by Satcher and co-workers ($J = -103.3 \text{ cm}^{-1}$),⁴ attributed to similarity of the $\text{Fe}-\text{O}_{\text{oxo}}$ bonds in these complexes. The antiferromagnetic interaction in compound **1** is considered consistent with the values calculated by Gorun and Lippard's equation: -125.5 and -7.02 cm^{-1} , respectively.¹⁰

The Mössbauer spectrum of **1** at 115 K shows only one quadrupole doublet, with $\delta = 0.46$ and $\Delta E_{\text{Q}} = 1.62 \text{ mm/s}$. These parameters are typical of high-spin Fe^{III} ions¹¹ and are comparable to those observed for met-Hr ($\delta = 0.46$ and $\Delta E_{\text{Q}} = 1.57 \text{ mm/s}$).¹

In conclusion, the asymmetry in the ligand and the structural, magnetic and Mössbauer parameters, described here for complex **1** are very similar to those found in the met-Hr and therefore we can propose that **1** is a further and very interesting model for the active site of this metalloenzyme. The characterization of further dinuclear Fe^{III} and mixed-valence complexes are underway and will be the subject of future reports.

This work was supported by grants from the CNPq and PRONEX (Brazil) and MPI (Germany).

References and Notes

- 1 L. Que, Jr. and A. E. True, in "Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry," John Wiley & Sons, New York (1990), Vol. 38, p. 97.
- 2 A. L. Feig and S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, **94**, 759 (1994).
- 3 L. Que, Jr., in "Metal Clusters in Proteins," ACS Symposium Series 372, ed by L. Que, Jr., Ed., American Chemical Society, Washington, DC (1988), Chap. 8, p. 152.
- 4 J. H. Satcher, M. M. Olmstead, M. W. Droege, S. R. Parkin, B. C. Noll, L. May, and A. Balch, *Inorg. Chem.*, **37**, 6751 (1998).
- 5 B. Eulering, M. Schmidt, U. Pinkernell, U. Karst, and B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1973 (1996).
- 6 Y. Hayashi, T. Kayatani, H. Sugimoto, M. Suzuki, K. Inomata, A. Uehara, Y. Mizutani, T. Kitagawa, and Y. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11220 (1995).
- 7 P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, and H. Haupt, *Inorg. Chim. Acta*, **212**, 241 (1993).
- 8 X-Ray data for Complex **1**: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{Fe}_4\text{N}_{10}\text{O}_{33}$, FW = $1656.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Space group $P2_1/n$ [nr.14], $a = 23.416(3)$, $b = 25.015(3)$, $c = 24.536(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.01(2)^\circ$, $V = 13417(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_c = 1.64 \text{ Mg m}^{-3}$, $R = 0.0574$ for 17527 unique reflections, and 1790 parameters.
- 9 J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, and B. A. Averill, *Chem. Rev.*, **90**, 1447 (1990).
- 10 S. M. Gorun and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **30**, 1625 (1991).
- 11 D. P. E. Dickson and F. J. Berry, in "Mössbauer Spectroscopy," ed. by D. P. E. Dickson and F. J. Berry, London (1986), Chap. 3, p.121.

APÊNDICE II

O Apêndice II apresenta as publicações relacionadas a este trabalho, na ordem em que as mesmas foram publicadas.

1) 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. 504-505, 2000.

2) FERNANDES, Christiane; NEVES, Ademir; BORTOLUZZI, Adailton, MANGRICH, Antônio Sálvio; RENTSCHLER, Eva, SPOGANICZ, Bruno, SCHWINGEL, Erineu. A new binuclear unsymmetric copper (II) as model compound for catechol oxidase. **Inorganica Chimica Acta**, v. 320 , p. 12-21 , 2001.

3) FERNANDES, Christiane; NEVES, Admeir; BORTOLUZZI, Adailton J., SPOGANICZ, Bruno, SCHWINGEL, Erineu. Synthesis, characterization and crystal structure of a new unsymmetric tetranuclear copper-carbonate complex: reversible CO₂ fixation. **Inorganic Chemistry Communication**, v. 4, p. 354-357 , 2001.

A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase

Christiane Fernandes^a, Ademir Neves^{a,*}, Adailton J. Bortoluzzi^a,
Antônio S. Mangrich^b, Eva Rentschler^c, Bruno Szpoganicz^a, Erineu Schwingel^d

^a Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química, LABINC CAMPUS-TRINIDADE,
Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis SC, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81531-970 Curitiba PR, Brazil

^c Max-Planck Institut für Strahlenchemie Stiftstrasse 34-36, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

^d Centro de Ciências Exatas, Agrárias e das Engenharias, Universidade do Sul de Santa Catarina, UNISUL, 88130-000 Florianópolis SC, Brazil

Received 15 December 2000; accepted 14 March 2001

Abstract

The crystal structure, magnetic, redox and spectroscopic properties of a novel unsymmetrical dinuclear copper(II) complex, prepared by the reaction between copper(II) perchlorate, sodium acetate and the unsymmetrical, binucleating ligand HTPPNOL, where HTPPNOL is *N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol, is reported. HTPPNOL (1 equiv.) reacted with 1 equiv. of copper(II) ion, in methanol, and produced the mononuclear copper complex [Cu(TPPNOL)](ClO₄)(BPh₄) (1). On the other hand, the reaction of 1 equiv. of HTPPNOL with 2 equiv. each of copper (II) ion and acetate, in methanol, produced the dinuclear complex [Cu₂(TPPNOL)(OOCCH₃)](ClO₄)₂ (2), whose structure has been determined by X-ray diffraction. In complex 2, as a result of the inherent asymmetry of the ligand HTPPNOL, one copper ion is five-coordinated (distorted trigonal-bipyramidal) while the other copper is four-coordinated (distorted square-planar). Then, as a result of the presence of distinct geometries for the metal centres, complex 2 exhibits a ferromagnetic coupling ($J = +25.41 \text{ cm}^{-1}$). Titration experiments carried out on the dinuclear complex suggest a $\text{p}K_{\text{a}} = 8.0$, which was related to the aquo/hydroxo equilibrium. Complex 2 is able to oxidise 3,5-di-*tert*-butylcatechol to the respective *o*-quinone. The oxidation reaction was studied by following the appearance of the quinone spectrophotometrically, at pH 8.0 and 25 °C. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Crystal structures; Copper complexes; Unsymmetrical ligand complexes; Catecholase activity

1. Introduction

The importance of copper ions as catalysts in both enzymic [1] and nonenzymic [2] chemical systems is well known. Many of the copper proteins activate molecular oxygen, and the functions of these proteins are varied; they serve as oxygen carriers (hemocyanin) [3,4] or as catalysts in oxygenation (oxygenases) or oxidation (oxidases) reactions [5,6].

Hemocyanin functions as an oxygen transporter protein in arthropods and molluscs. X-ray diffraction

studies of the deoxy form have revealed that the two noninteracting Cu(I) ions are each coordinated by three histidine N atoms. The Cu...Cu distance has been determined to be 2.9–3.8 Å for the enzyme isolated from the spiny lobster *Panulirus interruptus* [7] and to be 4.6 Å for the enzyme isolated from the horseshoe crab *Limulus polyphemus* [8].

Tyrosinase catalyses the aerial oxidation of monophenols to *o*-diphenols (cresolase activity) and the oxidation of *o*-diphenols (catechol) to *o*-quinones (catecholase activity). No X-ray crystal structure is available until now, but spectroscopic investigations [9] and EXAFS measurements [10] seem to reveal that the active site is similar to that of hemocyanin.

* Corresponding author. Tel.: +55-2148-331-9466; fax: +55-2148-331-9711.

E-mail address: ademir@qmc.ufsc.br (A. Neves).

Catechol oxidase is another copper enzyme, isolated from phytogetic materials, that only catalyses the oxidation of catechol to quinone without acting on tyrosi-

nase. This reaction is of great importance in medical diagnosis for the determination of the hormonally active catecholamines adrenaline, noradrenaline and dopa [11]. The copper in the isolated catechol oxidases was found to be EPR-silent and was assigned to an antiferromagnetically spin-coupled Cu(II)–Cu(II) pair [12]. XAS investigations on the native *met* forms from *Lycopus europaeus* and *Ipomoea batatas* have revealed that the active site consists of a dinuclear copper(II) centre, where the metals are coordinated by four N/O donor ligands [13]. The short metal–metal distance of 2.9 Å and the results of EPR investigations indicate a μ -hydroxo bridged dicopper(II) active site in the *met* form of the protein [14]. Recently, Kablunde et al. reported the crystal structure of this enzyme from sweet potato, for oxidised and reduced forms. In both forms, each of the two copper atoms is coordinated by three histidine residues. In the oxidised catechol oxidase structure, two cupric ions are 2.9 Å apart, with a hydroxide ion as the fourth ligand, attributed to a bridging solvent molecule. Upon reduction of the enzyme the metal–metal separation increases to 4.4 Å, while the histidine moves only slightly and no significant conformational change is observed for the other residues of the protein [15]. Notable advances in the understanding of the structural and chemical properties of copper metalloenzymes have been achieved by model studies of synthetic analogues, where complexes derivated from dinucleating ligands providing symmetrically arranged, three-coordinate copper centres with nitrogen donors have been used, because this arrangement simulates the coordination environment in hemocyanin [16], tyrosinase [17] and catechol oxidase [18]. Furthermore, it is known that coordination number asymmetry in metalloenzymes presents the possibility of ‘open’ coordination sites for direct interaction of the metal centre with substrate; for this reason some of the biomimetic models reported recently use non-symmetric dinucleating ligands to produce unsymmetric dicopper complexes [19,20].

In fact, we are interested in the synthesis of dinuclear copper(II) complexes as a structural and functional model for catechol oxidase using the unsymmetrical ligand HTPPNOL, which should be provide one or more open coordination sites [21]. In particular, we report here comparative studies on the catechol oxidase activity exhibited by the mononuclear complex [Cu(HTPPNOL)](BPh₄)(ClO₄) (**1**) and by the dinuclear complex [Cu₂(TPPNOL)(OAc)](ClO₄)₂ (**2**), in an attempt to model the activity of the copper containing enzyme catechol oxidase.

2. Experimental

2.1. General

All elemental analyses were performed on a Perkin–Elmer 2400 analyser. The IR spectra were recorded with a Perkin–Elmer Model 781 spectrometer (KBr disk or in film) and the electronic absorption spectra (200–1000 nm range) were recorded in CH₃CN with a Perkin–Elmer L19 spectrophotometer. Electrochemical experiments were performed with a Princeton Applied Research (PARC) model 273 potentiostat/galvanostat, equipped with an IBM/AT-386 microcomputer. Cyclic voltammograms (CVs) were acquired in acetonitrile containing 0.1 M [TBA][PF₆] (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) as supporting electrolyte, at 150 mV s⁻¹, under argon atmosphere at room temperature (r.t.). The electrochemical cell employed was of a standard three-electrode configuration: a platinum working electrode, a platinum-wire auxiliary electrode, and an SCE reference electrode constructed in our laboratory. The performance of the reference electrode was monitored by measuring the Fc⁺/Fc couple of ferrocene. Magnetic susceptibility measurements were performed on a polycrystalline sample of **2** in the temperature range of 2–296.2 K in an applied field of 1 T with a Quantum Design MPMS SQUID magnetometer. Corrections for diamagnetic contributions were applied by using Pascal’s constants [22]. The sample holder diamagnetism was measured and subtracted from the raw data. The potentiometric studies were performed with a corning pH/ion analyser model 350 fitted with blue-glass and calomel reference electrodes, designated as p[H]. Double distilled water in presence of KMnO₄ was used to prepare the water solutions. The electrode was calibrated using the data obtained from a potentiometric titration of known volume of a standard 0.100 M HCl with a standard 0.100 M KOH. The ionic strength of the HCl solution was maintained at 0.100 M by the addition of KCl. The temperature was 25.00 ± 0.05 °C and the experimental solutions, adjusted to 0.100 M in ionic strength by addition of KCl, were titrated with 0.100 M standard CO₂-free KOH. Equilibrium measurements were made on solutions containing 0.05 mmol of the dinuclear copper(II) complex. The experiments were carried out on 50.00 ml of experimental solution in a thermostated cell, purged with argon cleaned by two 0.100 M KOH solutions. The addition of 0.02 ml of CO₂-free KOH was carried out with an Schott Gerade automatic burette, with repeating additions of base once a constant pH value had been reached. Computations were all carried out with the BEST program and species diagrams were obtained from the SPE and SPEPLOT programs [23]. Kinetic experiments were carried out spectrophotometrically on a Diode Array spectrophotometer 8452 A by measuring

the quinone formation using the 400 nm peak, at pH 8.0 and 25 °C. The auto-oxidation of the 3,5-dtbc substrate was measured and subtracted from the total in order to obtain the extent of the oxidation reaction catalysed by the copper(II) complex.

2.2. Syntheses

2.2.1. Ligand HTPPNOL:

(*N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol)

The ligand was prepared by a condensation reaction between *N,N*-bis-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol and 2-pyridinecarboxaldehyde, which has been reported previously [21].

2.2.2. [Cu(TPPNOL)](ClO₄)(BPh₄) (1)

Caution: the complex isolated as the perchlorate salt should be handled as a potentially explosive compound.

The mononuclear complex was synthesised by the reaction between [Cu(OH₂)₆](ClO₄)₂ and the ligand HTPPNOL, in methanol, with the addition of NaBPh₄ [24].

2.2.3. [Cu₂(TPPNOL)(OAc)](ClO₄)₂ (2)

A methanolic solution (20 ml) of HTPPNOL (190 mg, 0.5 mmol) and NaOAc·3H₂O (140 mg, 1 mmol) was added to a methanolic solution of [Cu(OH₂)₆](ClO₄)₂ (370 mg, 1 mmol), resulting in a deep blue solution. The reaction mixture was allowed to stand at

10°C for 1 week. Dark-blue single crystals were formed and were filtered off. Yield: 83%. *Anal.* Found: C, 36.69; H, 3.65; N, 9.34. Calc. for Cu₂C₂₃H₂₇O₁₁N₅Cl₂: C, 36.95; H, 3.64; N, 9.37%.

2.3. X-ray crystallography

Geometric parameters and intensity data for complex **2** were collected on a CAD4 diffractometer, at r.t., with graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The collected reflections were corrected for Lorentz and polarisation effects. The structures were solved by direct methods with SHELXS-97 [25] and refined by full-matrix least-squares procedure based on F^2 with SHELXL-97 [26]. A drawing of the molecular structure presented in this article was carried out with the ZORTEP program [27]. Further relevant crystallographic information for complex **2** are listed in Table 1.

A dark-blue irregular shaped crystal of **2**, with dimensions 0.50 × 0.33 × 0.10 mm, was isolated and mounted at the goniometer head for X-ray measurements. The unit cell parameters were defined on the setting angles of 25 centred reflections in the range $9.82 \leq \theta \leq 14.00^\circ$. The intensities of 6730 reflections were collected from $\omega/2\theta$ scans within the range $2.24 \leq \theta \leq 27.00^\circ$. Since the ratio of reflections/parameters is greater than 10 and the crystals of **2** showed a low scattering capacity, the reflections with $\theta > 25^\circ$ have been omitted in the structure refinement. Of the 5339 reflections that are associated to a θ angle up to 25° , 5359 reflections were unique ($R_{\text{int}} = 0.0523$) and 2551 reflections were considered as observed with $I > 2\sigma(I)$. Intensity control was carried out using three standards reflections, which were measured at regular intervals and no significant loss of intensity was observed during the data collection. An empirical absorption correction was applied on the basis of azimuthal scans of seven appropriate reflections ($T_{\text{min}} = 0.494$; $T_{\text{max}} = 0.880$). Hydrogen atoms were placed in calculated positions and included in the structure factor calculation using a riding model. The perchlorate groups were found to be disordered. For the first perchlorate (C11) three oxygen atoms were found to be disordered over two positions about the threefold axis whereas for the second perchlorate ion (C12) two alternative positions were found for all oxygen atoms. The site occupancies for the disordered atoms were fixed at 0.55 and 0.45 in the first and 0.6 and 0.4 in the second perchlorate groups. The refinement of 411 parameters, positional and anisotropic thermal parameters for all non-H atoms, except for the disordered oxygen atoms of the second perchlorate, which were refined isotropically, converged at $R = 0.0722$ for observed reflections and $R_w = 0.2016$ for all unique reflections. The highest peak found in the final difference map was 1.27 e \AA^{-3} and it was located near an oxygen atom (O24') of the second perchlorate group.

Table 1
Selected crystallographic data for [Cu₂(TPPNOL)(OOCCH₃)](ClO₄)₂ (2)

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₇ Cl ₂ Cu ₂ N ₅ O ₁₁
Formula weight (g mol ⁻¹)	747.48
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	26.357(5)
<i>b</i> (Å)	12.764(3)
<i>c</i> (Å)	18.848(4)
α (°)	90
β (°)	106.84(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	6069(2)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.636
μ (Mo) (mm ⁻¹)	1.642
<i>F</i> (000)	3040
Reflections collected	6730
Reflections observed	2551
Independent reflections	5359 [$R_{\text{int}} = 0.0523$]
Parameters	411
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	$R = 0.0722$
<i>R</i> indices (all data) ^b	$R_w = 0.2016$
Goodness-of-fit on F^2	1.015

^a $R_1 = \Sigma \|F_o\| - |F_c| / \Sigma |F_o|$

^b $wR_2 = (\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2])^{1/2}$; $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

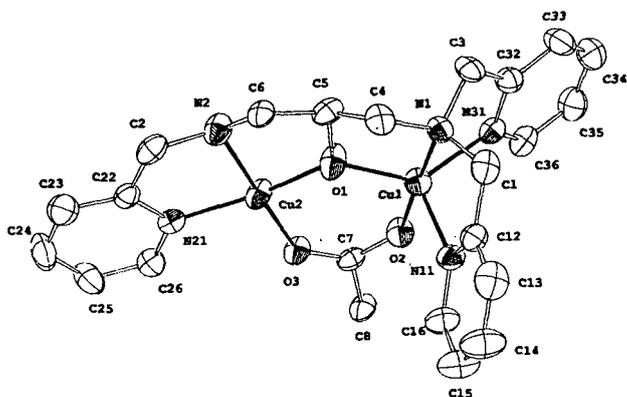


Fig. 1. View of the binuclear cation **2** with labelling scheme. The ellipsoids are shown at the 40% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table 2
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OOCCH}_3)](\text{ClO}_4)_2$ (**2**)

Cu1–O1	1.888(6)
Cu1–O2	1.934(6)
Cu1–N1	2.034(6)
Cu1–N31	2.042(7)
Cu1–N11	2.120(8)
Cu2–O1	1.852(6)
Cu2–N21	1.937(7)
Cu2–O3	1.945(5)
Cu2–N2	1.987(7)
O1–Cu1–O2	97.4(2)
O1–Cu1–N1	84.5(3)
O2–Cu1–N1	178.1(3)
O1–Cu1–N31	134.1(3)
O2–Cu1–N31	96.8(3)
N1–Cu1–N31	82.1(3)
O1–Cu1–N11	109.7(3)
O2–Cu1–N11	97.3(3)
N1–Cu1–N11	81.7(3)
N31–Cu1–N11	111.4(3)
O1–Cu2–N21	165.6(3)
O1–Cu2–O3	98.0(2)
N21–Cu2–O3	95.3(3)
O1–Cu2–N2	83.6(3)
N21–Cu2–N2	83.8(3)
O3–Cu2–N2	173.5(3)
Cu2–O1–Cu1	128.9(3)

3. Results and discussion

3.1. Syntheses

The unsymmetrical ligand HTPPNOL reacts in methanol with copper(II) perchlorate hexahydrate to form green or blue compounds identified as mononuclear and dinuclear complexes, which can be isolated in high yields as perchlorate or tetraphenylborate salts. Blue or green solutions were formed rapidly, resulting in compounds which were characterised by elemental

analysis, spectroscopic and electrochemical analysis. The dinuclear complex **2** was also characterised by single-crystal X-ray crystallography and magnetic measurement. The ligand HTPPNOL shows a hydroxy function, which serves as a bridging alkoxo group in a dinuclear complex; one half of the ligand provides nitrogen groups from one tertiary amine and two pyridine nitrogens, while the other half provides one nitrogen from tertiary amine and one pyridine nitrogen. The ligand HTPPNOL results in a dinuclear complex with an unsymmetric coordination environment similar to that found for the active site in catechol oxidase, and represents the possibility of 'open' coordination site for direct interaction of one metal centre with the substrate, as 3,5-di-*tert*-butylcatechol. The mononuclear complex $[\text{Cu}(\text{TPPNOL})](\text{ClO}_4)(\text{BPh}_4)$ (**1**) was obtained by the reaction of 1 equiv. of HTPPNOL and 1 equiv. of $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$, and 2 equiv. of $\text{Na}(\text{BPh}_4)$, resulting in a blue solution. The IR spectrum of **1** shows $\nu(\text{BPh}_4^-)$ and $\nu(\text{ClO}_4^-)$ stretches at 736 and 1094 cm^{-1} , respectively. The dinuclear complex $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) shows ν_{sym} and ν_{ass} stretching at 1440 and 1560 cm^{-1} , attributed to the acetate bridge and a band at 1086 cm^{-1} , attributed to the (ClO_4^-) counter-ion.

3.2. Crystal structure $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**)

The X-ray crystal structure of (**2**) reveals that each crystallographic asymmetric unit consists of a dinuclear copper cation and two perchlorate ions. Both copper atoms are linked by the ligand-derived alkoxide and by an exogenous acetate ion. A perspective view of the cation is displayed in Fig. 1 and the selected bond lengths and angles are presented in Table 2. The asymmetry of the ligand leads to two distinct copper centres: Cu1 is five-coordinated (distorted trigonal-bipyramidal), which is coordinated to two pyridine nitrogens and a tertiary amine nitrogen and also to an oxygen donor from the alkoxo and acetate groups, while the Cu2 (distorted square-planar) is four-coordinated, with two *cis* oxygen atoms from alkoxo and acetate groups, and two *cis* nitrogen donor atoms from pyridine and amine groups. The distinct arrangement for Cu1 and Cu2 becomes clear by analysing the angles listed in Table 2. For the Cu2 centre, with distorted trigonal-bipyramidal geometry, the tertiary amine N1 and the acetate oxygen O2 occupy axial positions ($\text{N1-Cu1-O2} = 178^\circ$), with bond lengths of 2.034(6) and 1.934(6) Å, respectively. The pyridine nitrogen atoms N11, N31 and alkoxo O1 donors occupy the equatorial positions, the respective bond lengths being 2.120(8), 2.042(7) and 1.888(6) Å. The distorted trigonal-bipyramidal geometry around Cu2 can be confirmed from the structural index parameter $\tau = 0.73$ (this parameter is 1 for a perfect trigonal-bipyramidal ge-

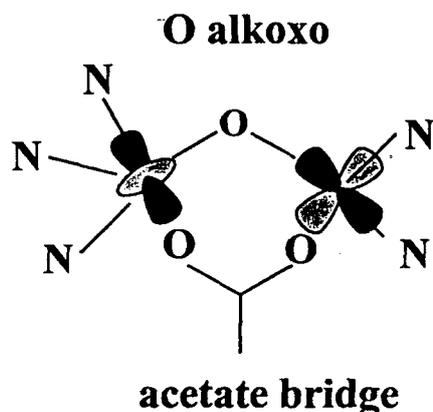


Fig. 2. Schematic representation of the orbital orientations for complex 2.

ometry) [28]. Cu1 is four-coordinated square-planar. The Cu–O distances are 1.945(5) and 1.852(6) for the acetate and alkoxide, and the Cu–N distances for the pyridine nitrogen and the amine nitrogen are 1.937(7) and 1.987(7) Å, respectively. These angles and bond lengths are similar to those found in $[\text{Cu}_2\text{L}-\text{Et}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)$ [29] and $[\text{Cu}_2(\text{BMDP})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19], where L is the symmetric analogue of the unsymmetric ligand HBMDP (*N,N,N'*-tris(*N*-methyl-2-benzimidazolyl)methyl)-*N'*-methyl-1,3-diamino-2-propanol). The Cu1–Cu2 distance of 3.363 Å and Cu1–O1–Cu2 bridging angle of $128.9(8)^\circ$ fall in the range found for similarly coordinated μ -alkoxo copper(II) dimers [30]. The acetate group is *syn-syn* bidentate bridging, which is a very common bridging mode on dinuclear μ -carboxylate transition metal complexes. The Cu1–O2 distance (1.934(6) Å) is very similar to the Cu2–O3 distance (1.945(5) Å). It is observed for similar

compounds that these differences in bond length for the two metals to the oxygen atoms of the *syn-syn* bidentate carboxylate bridge are usually not larger than 0.10 Å [31].

3.3. Magnetic susceptibility

For the dinuclear complex 2, the crystal structure reveals that Cu2 is square-planar but Cu1 is trigonal-bipyramidal. For square-planar Cu2, the magnetic orbital is $d_{x^2-y^2}$ with lobes directed towards O1 and O3. For trigonal-bipyramidal Cu1, however, the magnetic orbital is d_{z^2} , with unpaired spin density along the N1–Cu1–O2 axis. In addition, the different geometries mean that the magnetic orbitals will have different energies. Thus, the alkoxide can interact with the unpaired electron in the $d_{x^2-y^2}$ orbital in Cu2, but it does not overlap with the orbital having the unpaired electron on Cu1 (namely d_{z^2}), which is oriented towards the acetate group, as shown in Fig. 2. Similar magnetic results were observed for the binuclear copper complex $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, where bpy is 2,2'-bipyridine, synthesised by Christou and co-workers [32].

For complex 2, variable-temperature susceptibility measurements in the range of 2–290 K show the existence of ferromagnetic coupling. At room temperature the magnetic moment was found close to that expected for two isolated d^9 copper sites. On decreasing temperature the effective magnetic moment increases from 2.63 μ_B per molecule at 290 K to 2.83 μ_B at 20 K (Fig. 3). Using the Hamiltonian

$$H = -2JS_1 \cdot S_2$$

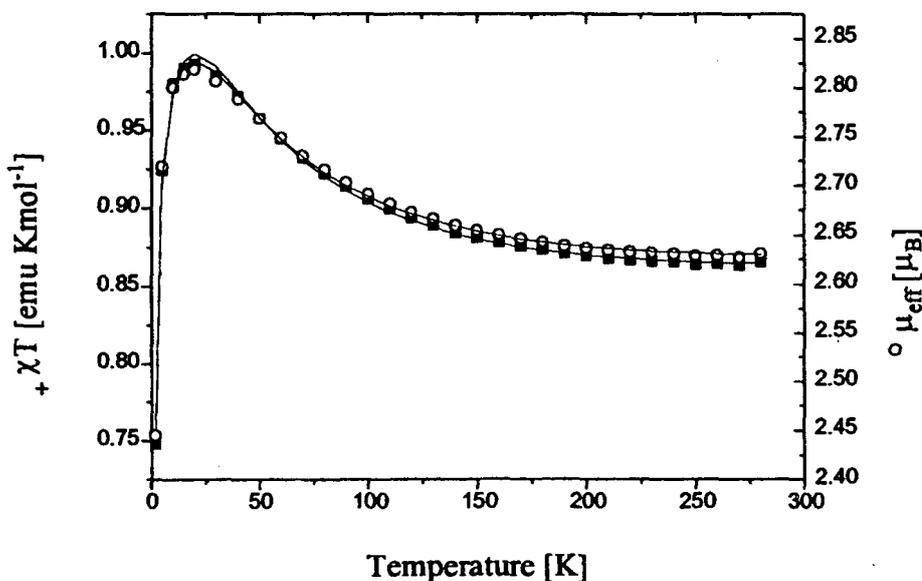


Fig. 3. A plot of χ_M vs. T and μ_{eff} vs. T for complex 2. Solid lines show the best fit obtained.

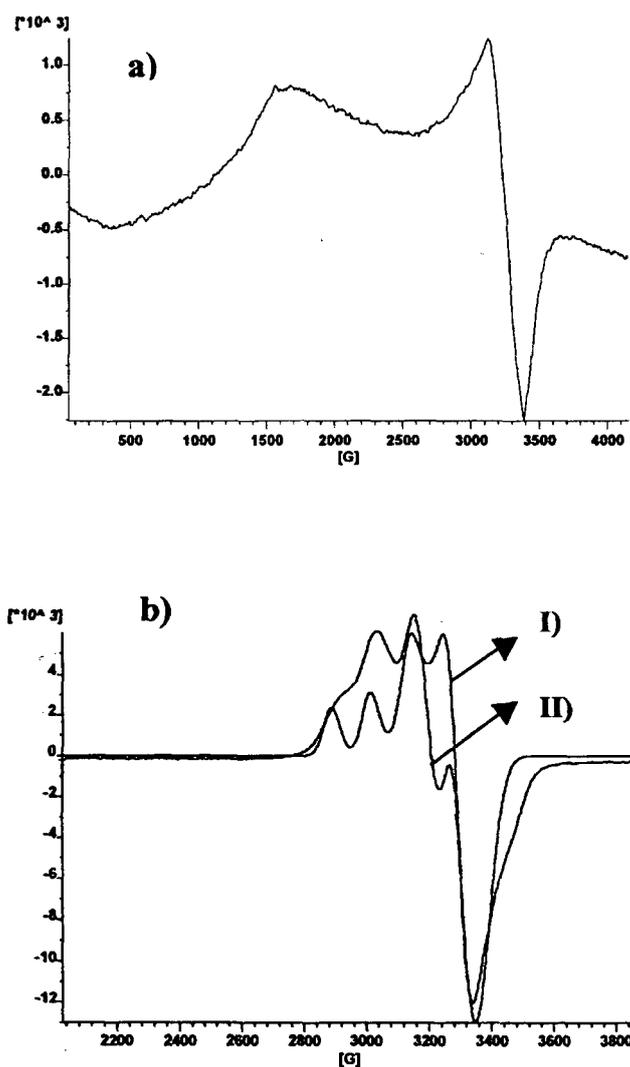


Fig. 4. EPR spectrum for the compounds under study, at 77K: (a) $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) and (b) $[\text{Cu}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (**1**). (I) Frozen acetonitrile solution spectrum for **1**; (II) simulated spectrum of **1** using the WINEPR SIMFONIA program.

the data could be simulated with g values of 2.08 and a coupling constant of $J = +25.41 \text{ cm}^{-1}$. On further decreasing the temperature μ_{eff} decreases to reach $2.46 \mu_{\text{B}}$ at 2 K. This behaviour was taken into account with an additional theta-Weiss constant, $\Theta = -0.92 \text{ K}$, for antiferromagnetic intermolecular interactions.

3.4. Electronic and EPR spectroscopies

The electronic spectrum of **1**, in acetonitrile, displays a band at 758 nm ($\epsilon = 241 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and a shoulder at 843 nm ($\epsilon = 211 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), attributed to d–d transitions. The electronic absorption spectra for five-coordinated copper(II) complexes normally fall into two general categories. Square-pyramidal complexes typically show a high-energy absorption band in the visible region with a low-energy shoulder. In contrast,

trigonal-bipyramidal complexes have a low-energy absorption band with a high-energy shoulder in the visible region [33]. As the mononuclear complex shows a band at 758 nm and a well defined shoulder at 843 nm, we propose that the copper ion in **1** is coordinated to five nitrogen donor atoms in a distorted square-pyramidal geometry, and the hydroxo oxygen of the ligand does not participate in the metal coordination.

The dinuclear complex **2** too shows two well defined bands at 667 ($\epsilon = 210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 889 nm ($\epsilon = 150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in CH_3CN solution and most probably is a reflection of the two different geometries around the copper centres. Interestingly, the UV–Vis spectrum for the closely related $[\text{Cu}(\text{BMDP})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex, reported by Droege and co-workers [19], in acetonitrile, displays only a single band at 692 nm ($\epsilon = 103 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), and in the symmetric tetrakis-(benzimidazole) analogue $[\text{Cu}_2\text{-L-Et}(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ also a single band is observed at 776 nm ($\epsilon = 61 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [34].

The X-band EPR spectrum recorded in a frozen acetonitrile solution of **1** shows four lines, typical of Cu(II) ions ($I = 3/2$), as a result of the hyperfine interaction between the unpaired electron and the metal centre (Fig. 4(b)). The values for $A_{\parallel} = 180 \times 10^{-4} \text{ G}$, $g_{\parallel} = 2.1885$, $A_{\perp} = 25 \times 10^{-4} \text{ G}$ and $g_{\perp} = 2.0500$ were obtained from the simulated spectrum. As $g_{\parallel} > g_{\perp}$, a square-pyramidal geometry can be proposed for **1**, in agreement with the geometry proposed from the electronic spectroscopy results. For complex **2**, the spectrum can be interpreted as a triplet state, originating from exchange-coupled pairs of copper(II) ions. From this spectrum the $\Delta m_s = \pm 1$ ($g_1 = 2.098$; $g_2 = 2.049$) and the selection-rule forbidden $\Delta m_s = \pm 2$ ($g = 4.3$) transitions are clearly recognised (see Fig. 4(a)).

3.5. Electrochemical

The electrochemical behaviour of the compounds has been studied using cyclic voltammetry. Cyclic voltammograms were recorded in acetonitrile with $[\text{TBA}][(\text{PF}_6)]$ as the supporting electrolyte in the potential range -2.0 to 1.2 V versus SCE (Fig. 5(a)). For complex **1** a reversible redox process occurs at -0.19 V versus NHE, at 150 mV s^{-1} . Repetitive CV scans of **1** show that the redox couple is maintained with no significant decrease in either cathodic or anodic waves. This process was attributed to a Cu(II)/Cu(I) redox couple. The process at 1.3 V versus NHE was attributed to the BPh_4^- counter-ion. Cyclic voltammetry of **2** (Fig. 5(b)) shows two redox processes at -0.38 and -0.56 V versus NHE, and these irreversible processes were tentatively attributed to $2\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{1+}$ and $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{1+} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^{1+}$.

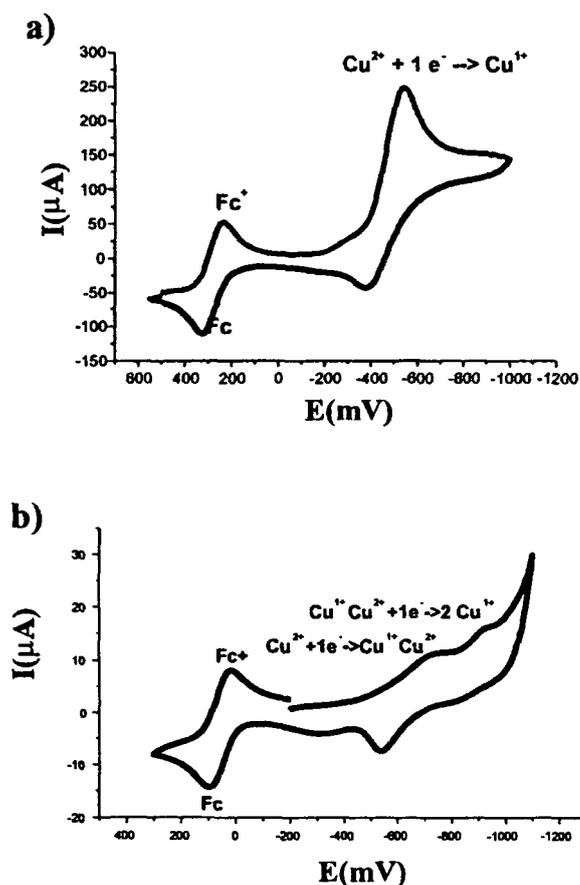


Fig. 5. Cyclic voltammograms (scan rate 150 mV s^{-1}) of $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ solutions of (a) complex 1 and (b) complex 2, in CH_3CN (0.1 M $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$), at a platinum working electrode for 2 and vitreous carbon for 1, with the internal standard ferrocene).

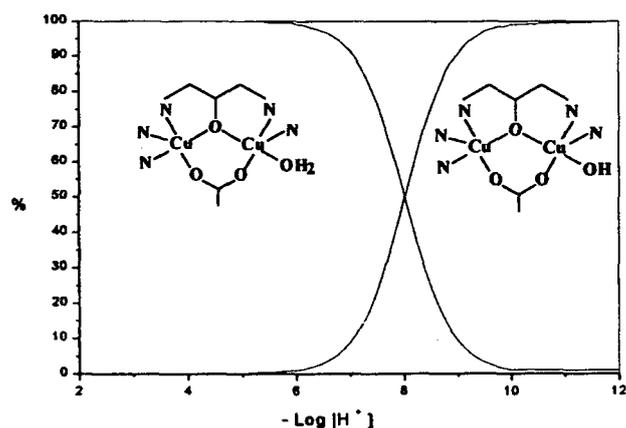
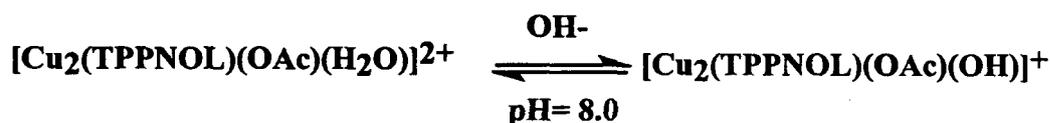


Fig. 6. Plot of species distribution $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{OH})]^{2+}$, with pH.



Scheme 1. Aquo/hydroxo equilibrium for the dinuclear complex $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ (2), in water, at pH 8.0.

3.6. Titration experiments

Complex 2 was investigated in aqueous solution, by potentiometric titration, to determine the presence of water molecules coordinated to the metal centres. As indicated in Fig. 1, in solid state, this compound did not show any coordinated solvent molecule. However, in aqueous solution it was possible to determine one water molecule coordinated, which we believe to be coordinated to the four-coordinated metal centre. The titration curve is shown in Fig. 6 for the $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Cu}_2(\text{TPPNOL})(\text{OAc})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ species. The pK_a value of 8.0 was determined, which is associated with the aquo/hydroxo equilibrium (see Scheme 1). Complex 2 can therefore provide hydroxide ions at $\text{pH} \approx 8.0$, which can act as a nucleophile.

3.7. Catalytic activity for the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol

The two-electron oxidation of 3,5-dtbc to quinone was investigated since this is the reaction that the copper-containing enzyme catechol oxidase catalyses. There are a number of factors that need to be considered, such as electrochemical properties, the geometry imposed by the ligands on the metal ion, the nature of any exogenous donors, the basicity of the donor atom and the steric features of the ligands [35]. In order to compare the difference between mononuclear and dinuclear complexes, we have studied our copper complexes for catecholase activity, using the changes in the electronic spectrum after the addition of the 3,5-dtbc substrate.

Quinone has a $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$, and we monitored the increase in absorbance versus time at this wavelength. For complex 2, an increasing in the quinone band with time was observed, as shown in Fig. 7. The mononuclear complex 1 was inactive in this oxidation reaction.

Kida and co-workers have studied a number of Cu(II) complexes and have shown that dinuclear complexes catalyse the reaction while the mononuclear species are either not as efficient or inactive depending on the steric demands of the ligands [36]. This behaviour for 1 can be explained by the fact that two copper centres must be nearby to link two phenolic oxygen atoms of catechol to mediate the redox reaction.

In a preliminary experiment, to show the catechol oxidase activity on pH, 100 μl of the substrate 3,5-dtbc

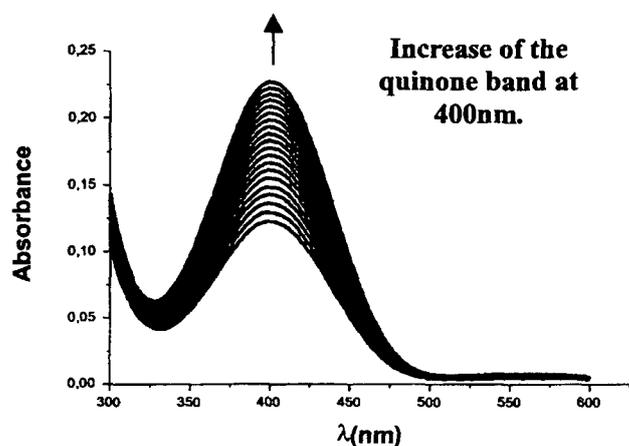


Fig. 7. Increase of the quinone band after addition of 3,5-dtbc (100 μ l of 0.165 M solution) to a solution of **2** (8×10^{-4} M in 3 ml of oxygenate methanol). The spectra were recorded every 1 min.

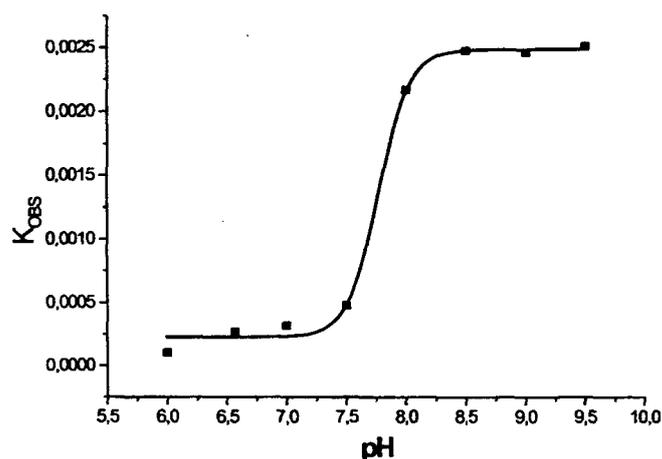
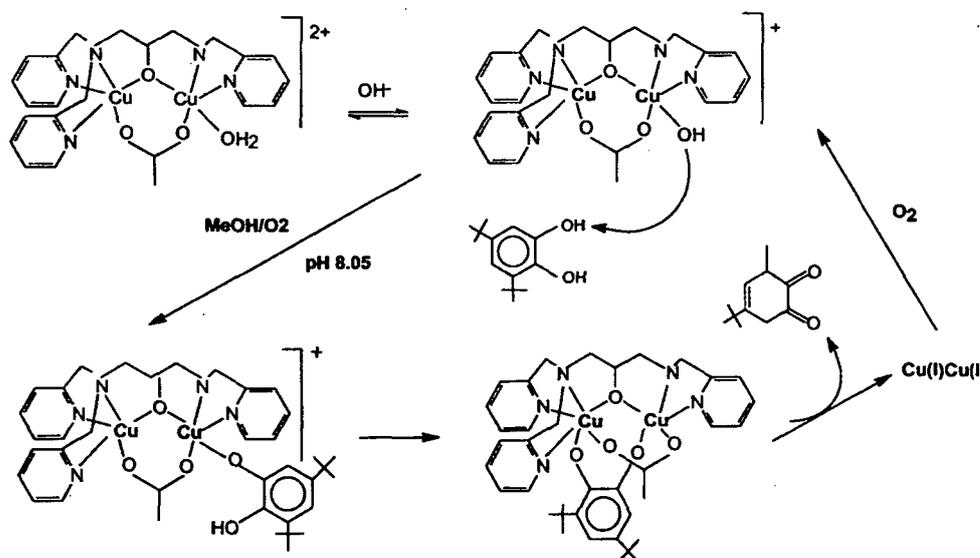


Fig. 8. Dependence of the reaction rates on pH for the oxidation of 3,5-dtbc catalysed by complex **2**.

(0.165 M) was added to a solution containing 100 μ l of the complex (2.4×10^{-3} M), 100 μ l of the buffer solution (5×10^{-4} M; pH 6.0, 6.57, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5), in 3 ml of oxygenated methanol, in a spectrophotometric cell at 25 $^{\circ}$ C. In all cases, catecholase activity was noted. An increase in the formation of the *o*-quinone at pH 8.05 was observed (see Fig. 8). This result is in agreement with the titration experiments, which suggest a $pK_a = 7.9$ for the aquo/hydroxo equilibrium for complex **2** (see Scheme 1). The effect of pH on the oxidation reaction indicates that the deprotonation of the coordinated water molecule results in increasing quinone formation, and it is in accordance with the pK_a value determined by potentiometric titration. At pH 8.0, the hydroxide ion coordinated to one copper centre deprotonates the 3,5-dtbc substrate which coordinates as a bridging ligand to the copper centres, prior to the intramolecular electron transfer reaction. The electron transfer reaction then takes place, increasing the quinone formation as the determining step of the reaction, and the Cu_2^I species in the presence of molecular oxygen, is reoxidised back to the original copper(II) complex (see proposed mechanism in Scheme 2). Applying the Michaelis–Menten approach it is possible to characterise the kinetic behaviour using the parameters: k_{cat} 3.12×10^{-3} s $^{-1}$, K_M 1.19×10^{-3} M and k_{cat}/K_M 1.62 M $^{-1}$ s $^{-1}$ (Fig. 9).

The electrochemical properties of **1** and **2** have been studied to determine whether a correlation exists between their redox properties and the reactivity toward 3,5-dtbc (see Fig. 5). Initially, there was no obvious correlation between the redox potential and the reactivity, since mononuclear complex **1** has a redox potential anodically shifted compared to **2**, which however, is able to oxidise 3,5-dtbc to quinone, while complex **1** is



Scheme 2. Proposed mechanism for the interaction between the dinuclear complex and the 3,5-dtbc substrate.

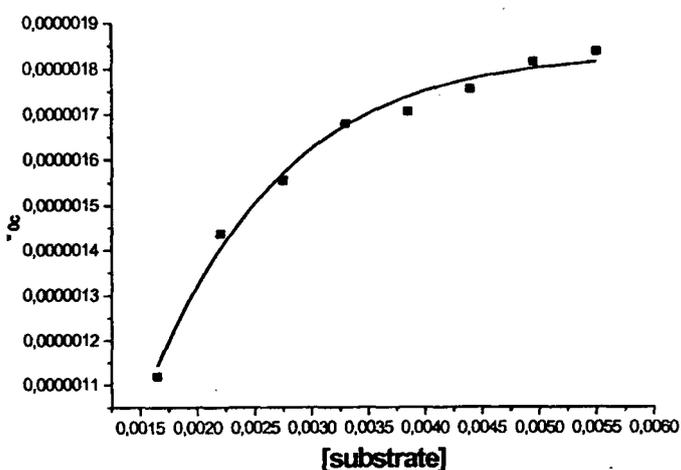


Fig. 9. Dependence of the reaction rates on the 3,5-dtbc concentrations for the oxidation catalysed by complex 2.

inactive. It seems, as observed by Malachowski and co-workers, that the electrochemical potential displays a secondary role in determining the reactivity properties of copper complexes [37].

4. Conclusions

A dinuclear copper complex **2**, in which the metal centres show different coordination numbers, was produced by the direct reaction of copper perchlorate and sodium acetate, with the unsymmetrical ligand HTPP-NOL. The mononuclear complex **1** was formed by reaction of copper perchlorate with the ligand. Complex **2** described and characterised herein provides some important features for an effective catechol oxidase model. The metal coordination spheres, the Cu–Cu distance and the reactivity with the 3,5-dtbc substrate indicate that **2** is a potential model for the dinuclear copper site in catechol oxidase. Although the mononuclear complex **1** exhibits a higher redox potential than **2**, it was observed that **1** is ineffective in the oxidation of 3,5-dtbc, since two metallic centres must be close together in order to link the substrate and to promote the electronic transfer. For **2**, at pH 8.0, an increase in the catecholase activity was noted, since in this pH the complex shows a hydroxide coordinated, as indicated by titration experiments. It can be therefore concluded that the hydroxide ion deprotonates the 3,5-dtbc substrate, and results in increasing *o*-quinone formation.

Acknowledgements

This work was supported by grants from the CNPq and PRONEX (Brazil) and MPI (Germany).

References

- [1] P.A. Vigato, S. Tamburini, D.E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* 106 (1990) 25.
- [2] V. McKee, M. Zvagulis, V. Dagdigian, M.C. Path, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4765.
- [3] K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.* 94 (1994) 727.
- [4] E.I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.* 92 (1992) 521.
- [5] O. Hayaishi, *Oxygenases*, Academic Press, New York, 1962.
- [6] H. Sigel, *Metal Ions in Proteins*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [7] A. Volbeda, W.G. Hol, *J. Mol. Biol.* 206 (1989) 531.
- [8] A. Volbeda, W.G. Hol, *J. Mol. Biol.* 209 (1989) 249.
- [9] E.I. Solomon, K.W. Penfield, D.E. Wilcox, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1993) 1.
- [10] G.L. Woolery, L. Powers, M. Winkler, E.I. Solomon, K. Lerck, T.G. Spiro, *Biochim. Biophys. Acta* 788 (1984) 155 (see also pp. 23 and 501).
- [11] R. Than, A.A. Feldman, B. Krebs, *Coord. Chem. Rev.* 182 (1999) 211.
- [12] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1994.
- [13] A. Rompel, H. Fischer, K. Büldt-Karentzopoulos, D. Meiwes, F. Zippel, H.-F. Nolting, C. Hermes, B. Krebs, H. Witzel, *J. Inorg. Biochem.* 59 (1995) 715.
- [14] F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.-F. Nolting, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3409.
- [15] T. Kablunde, C. Eicken, J.C. Sacchettini, B. Krebs, *Nature America* 5 (1998) 1084.
- [16] T.N. Sorrell, D.L. Jameson, C.J. O'Connor, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 190.
- [17] A. Neves, L.M. Rossi, A. Horn, I. Vencato, A.J. Bortoluzzi, C. Zucco, A.S. Mangrich, *Inorg. Chem. Commun.* (1999) 334.
- [18] F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, N. Hans-Friedrich, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3409.
- [19] J.H. Satcher, M.W. Droege, T.J.R. Weakley, R.T. Taylor, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3317.
- [20] F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andrich, W. Plass, J.-C. Trombe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 539.
- [21] C. Fernandes, A. Neves, I. Vencato, A.J. Bortoluzzi, V. Drago, T. Weyhermüller, E. Rentschler, *Chem. Lett.* (2000) 540.
- [22] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [23] A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2nd ed., VHC, New York, 1992.
- [24] C. Fernandes, A. Neves, A.J. Bortoluzzi, B. Spoganicz, E. Schwingel, *Inorg. Chem. Commun.*, in press.
- [25] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1990.
- [26] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [27] I. Zsolnai, *ZORTEP*, An Interactive ORTEP Program, University of Heidelberg, Germany, 1997.
- [28] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [29] V. McKee, M. Zvagulis, J.V. Dagdigian, M.G. Patch, C.A. Rud, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4765.
- [30] N.N. Murthy, K.D. Karlin, C. Berini, J. Luchinat, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2156.
- [31] Y. Nishida, T. Tokii, Y. Mori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 675.

- [32] G. Christou, S.P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J.C. Huffman, R.J. Webb, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3657.
- [33] U. Rajendran, R. Viswanathan, M. Palaniadavas, N. Laskimináraya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 1219.
- [34] Y. Nakao, Y. Oohata, R. Fujiwara, M. Itadani, T. Sakurai, A. Ichimura, W. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 2112.
- [35] M.R. Malachowski, H.B. Huynh, L.J. Tomlinson, R.S. Kelly, J.W. Furbee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 31.
- [36] N. Oishi, Y. Nishida, K. Ida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2847.
- [37] M.R. Malachowski, B. Dorsey, J.G. Sackett, R.S. Kelly, A.L. Ferko, R.N. Hardin, *Inorg. Chim. Acta* 249 (1996) 85.

Synthesis, characterization and crystal structure of a new unsymmetric tetranuclear copper-carbonate complex: reversible CO₂ fixation

Christiane Fernandes ^a, Ademir Neves ^{a,*}, Adailton J. Bortoluzzi ^a, Bruno Szpoganicz ^a, Erineu Schwingel ^b

^a Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC 88040-900, Brazil

^b Centro de Ciências Exatas, Agrárias e das Engenharias, Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL, Florianópolis-SC 88130-000, Brazil

Abstract

A novel tetranuclear unsymmetric copper(II) complex $[\text{Cu}_4(\text{HTPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**), (HTPPNOL = *N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol), was obtained by the reaction between copper(II) perchlorate hexahydrate and the ligand HTPPNOL, under a CO₂ atmosphere, in a basic medium. The synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic properties of (**1**) are presented. The reversibility of the CO₂ fixation process was monitored by UV-Vis spectroscopy in an aqueous medium (NaOH/HClO₄), and a nucleophilic CO₂ fixation mechanism through the intermediate hydroxo $[\text{Cu}_2(\text{HTPPNOL})(\text{OH})_2]^+$ complex is proposed. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Copper(II) complexes; Unsymmetric ligand; Crystal structure; CO₂ fixation; Tetranuclear complex; Alkoxide-bridged complex

1. Introduction

The fixation of atmospheric CO₂ by hydroxo metal complexes is of special interest from the viewpoint of environmental protection, and the application of the reaction, which may lead to some practical means to eliminate CO₂ present in air. In many systems, the insertion is initiated by a nucleophilic attack of the ligand anion on the CO₂ molecule, and when the ligand anion is oxo or hydroxo, the reaction results in the formation of a carbonate or bicarbonate complex [1]. This reaction has been reported for Co [2], Ni [3], Cu [4], and Zn [5] complexes. In carbonic anhydrase (CA) a zinc(II) hydroxide unit acts as a nucleophile in the hydration of CO₂ [6].

Churchill et al. reported the formation of μ -carbonate dinuclear copper(II) complexes upon the reaction of CuCl and a series of N-ligands such as amines under

O₂/CO₂ atmosphere [7]. Kitajima et al. recently found that the (μ -oxo) or bis(μ -hydroxo)copper(II) complex, in fact, reacts readily with CO₂ to give μ -carbonate dinuclear copper(II) complexes [8].

In this context the complex $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was obtained, as a further interesting model for carbonic anhydrase, by the reaction between the unsymmetrical ligand HTPPNOL *N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol [9], $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$, in a basic medium and atmospheric CO₂, in methanol/water. The coordination mode for the carbonate bridge, linking two dinuclear complexes, exhibited by compound (**1**) is unusual. This arrangement is a result of the inherent asymmetry of the ligand HTPPNOL, and is similar to those shown for the hexanuclear compound (μ -hydroxo)(μ -carbonate) copper(II) bipyridine: $[\text{Cu}_6(\text{bipy})_{10}(\mu\text{-CO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{ClO}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, reported by Murray et al. [10]. The bridging mode adopted by the carbonate group in (**1**) and in $[\text{Cu}_6(\text{bipy})_{10}(\mu\text{-CO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{ClO}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is unique. In (**1**), one of the carbonate oxygen is further coordinated to the Cu(II) center of the another

* Corresponding author. Tel.: +55-048-3319466; fax: +55-048-2319711.

E-mail address: ademir@qmc.ufsc.br (A. Neves).

dinuclear unit, resulting in a tetranuclear centrosymmetric arrangement.

2. Experimental

The ligand HTPPNOL *N,N,N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol was synthesized as described in [9].

The complex $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was obtained by the reaction of the ligand HTPPNOL (0.5 mmol, 0.19 g) and $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol, 0.37 g) in a mild basic medium (pH \approx 8) and atmospheric CO_2 ($P \approx 1$ atm), in methanol/water. The solution changed from green to blue after CO_2 addition. (Caution! perchlorate salts of metal complexes combined with organic ligands are potentially explosive). From this solution, after some days, blue crystals were obtained, and the molecular structure of which was determined by X-ray crystallography.¹ A perspective view of the complex cation of (**1**) is shown in Fig. 1. The same compound can be obtained by a reaction between the ligand HTPPNOL (0.5 mmol, 0.19 g), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ (1 mmol, 0.37 g) and Na_2CO_3 (1 mmol, 0.11 g), in methanol/water. Blue crystals were obtained after one week, and the X-ray analysis² showed an identical structure to that found for complex (**1**).

The mononuclear $[\text{Cu}(\text{HTPPNOL})](\text{BPh}_4)(\text{ClO}_4)$ (**2**) complex was synthesized by the reaction between $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ (0.5 mmol, 0.185 g) and the ligand HTPPNOL (0.5 mmol, 0.19 g), in methanol, with addition of NaBPh_4 (1 mmol, 0.34 g). Analytical data for

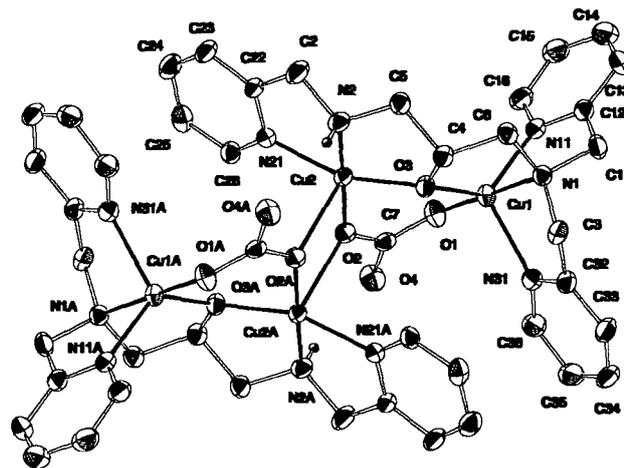


Fig. 1. View of the molecular structure of the $[\text{Cu}_4^{\text{II}}(\text{TPPNOL})(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**). Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$): Cu(1)–O(3) 1.950(4), Cu(1)–O(1) 1.916(4), Cu(1)–N(31) 2.127(5), Cu(1)–N(1) 2.022(5), Cu(1)–N(11) 2.073(5), Cu(2)–O(3) 1.893(4), Cu(2)–O(2) 1.927(4), Cu(2)–N(21) 1.994(5), Cu(2)–N(2) 1.989(5), Cu(2)–O(2a) 2.390(4), Cu(1)–Cu(2) 3.346, Cu(1)–O(3)–Cu(2) 121.1(2), O(1)–Cu(1)–O(3) 98.67(18), O(1)–Cu(1)–N(1) 178.50(19), O(3)–Cu(1)–N(1) 82.52(19), O(1)–Cu(1)–N(11) 96.7(2), O(3)–Cu(1)–N(11) 127.63(19), N(1)–Cu(1)–N(11) 81.8(2), O(1)–Cu(1)–N(31) 98.7(2), O(3)–Cu(1)–N(31) 112.38(19), N(1)–Cu(1)–N(31) 114.2(2), O(3)–Cu(2)–O(2) 95.02(18), O(3)–Cu(2)–N(2) 85.6(2), O(2)–Cu(2)–N(2) 177.0(2), O(3)–Cu(2)–N(21) 160.1(2), O(2)–Cu(2)–N(21) 96.4(2), N(2)–Cu(2)–N(21) 83.8(2), O(3)–Cu(2)–O(2a) 103.19(17), O(2)–Cu(2)–O(2a) 84.33(17), N(2)–Cu(2)–O(2a) 92.6(2), N(21)–Cu(2)–O(2a) 94.05(18).

the mononuclear complex $\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{O}_7\text{CuBCl}$: calcd (%): C = 61.30, H = 5.56, N = 7.94, found (%): C = 60.82, H = 5.39, N = 7.93.

The hydroxo complex $[\text{Cu}_2(\text{HTPPNOL})(\text{OH})_2](\text{BPh}_4)$ (**3**) was obtained by the addition of 500 μl of NaOH 0.1 N solution to an aqueous solution of (**1**) (0.02 mmol), under argon atmosphere, resulting in a colour change from blue to green. The addition of NaBPh_4 (0.02 mmol) resulted in immediate precipitation of a green solid. The fact that the dinuclear complex (**3**) is formed by the reaction of the mononuclear complex (**2**) and NaOH indicates the necessity for a base to assist in deprotonation of the hydroxy group and most probably disproportionation of (**2**) to the free ligand and (**3**).

3. Results and discussion

The structure determination of complex (**1**) reveals that there is a centre of symmetry situated in the centre of the plane formed by the atoms Cu2, O2, Cu2A and O2A, then, the two dimeric units in the tetrameric structure are related by symmetry. The asymmetric unit consists of a half molecule of (**1**), one perchlorate ion and three water molecules as the solvent of crystalliza-

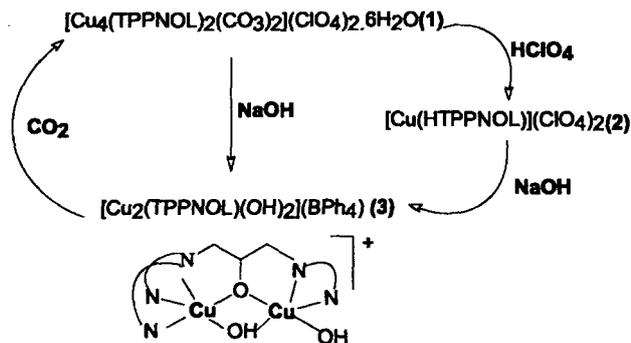
¹ All new compounds gave satisfactory IR and elemental analysis.

² Crystal data: $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{N}_{10}\text{O}_{22}$, $M = 1406.08$, monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 11.101(2)$, $b = 17.839(4)$, $c = 13.860(3)$ Å, $\beta = 90.61(3)^\circ$, $V = 2744.6(10)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293(2)$ K, $D_c = 1.701$ g cm⁻³, $F(000) = 1440$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 1.715$ mm⁻¹, $\omega/2\theta$ scan, 5363 unique reflections, refinement on F^2 , final $R1 = 0.0569$ for 3489 with $F > 4\sigma(F)$, $wR2 = 0.1703$ and $\text{GOF} = 1.095$ for all 5363 data. 5588 reflections were collected on a CAD-4 diffractometer at room temperature. The data were reduced with HELBNA [11] and empirical absorption correction (ψ scans) was applied using PLATON [12]. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-square methods using SHELXS97 and SHELXL97 programs [13], respectively. A mixture of independent and constrained refinement was used for treatment of the H atoms. Hydrogen atoms of the amine group and water molecules (O1W and O2W) were found from Fourier map, while those from O3W could not be located and were accordingly ignored. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The amine group and the water molecules form an extensive H-bond pattern involving some O atoms of the carbonate and perchlorate groups as acceptors. Donor–acceptor distances for these interactions range from 2.73 to 3.09 Å. One carbonate oxygen (O4A) takes part in one intramolecular (N2...O4A 2.94 Å) and one intermolecular H-bond (O2W...O4A 2.73 Å). A drawing of molecular structure was carried out with ZORTEP program [14].

tion. In **(1)**, the pair of copper atoms are connected by the (μ -alkoxo) bridge of the ligand HTPPNOL and by the carbonate bridge. The carbonate oxygen O(2) is further coordinated to Cu(2a) of another similar dinuclear unit, resulting in a tetranuclear arrangement. Similar coordination for the carbonate bridge was found in the hexanuclear complex reported by Murray et al. [10]. The Cu(1)···Cu(2) separation of 3.346(1) Å and Cu(1)–O(3)–Cu(2) bridging angle of 121.1(2)° fall within the range found for this and similar coordinated μ -alkoxo copper(II) dimers [15]. One interesting point is the presence of two different geometries for the metal centers. The coordination environment around the Cu(1) atom can be described as a distorted trigonal bipyramidal and for Cu(2) can be described as a distorted square pyramidal. For Cu(1) atom, N(11), O(3) and N(31) atoms lie on the equatorial plane with N(1) and O(1) occupying the axial position. The O(1)–Cu(1)–N(1) bond angle shows a minimal deviation from the expected theoretical value (178.50(19)° vs 180°). For Cu(2), N(2), N(21), O(2) and O(3) atoms are in the vertices of the average basal plane, while O(2A) is in the apical position. The Cu(2)–O(2) bond deviates by 6.27° from the perpendicular direction to the basal plane forming an angle of 83.73° between the plane and the direction bond. The Cu(2) atom is 0.112(2) Å distant from the basal plane.

Complex **(1)** was first obtained accidentally, when a solution of the mononuclear complex [Cu(TPPNOL)](BPh₄)(ClO₄) **(2)** was exposed to air and allowed to stand for three days, resulting in blue crystals, identified as compound **(1)**. Then, we decided to investigate this process of fixation of atmospheric CO₂, as well as the identification of intermediates to confirm the reversibility of this process.

When the aqueous/methanolic solution of [Cu(OH₂)₆](ClO₄)₂ was combined with the ligand HTPPNOL, it resulted in the formation of the mononuclear complex [Cu(TPPNOL)]²⁺ **(2)**, which was identified through spectroscopic analysis, elemental analysis and the similarity of the redox potential obtained from voltammetric measurements with the mononuclear compound reported by Satcher and co-workers [16]. From this information we propose that the copper atom is five-coordinated through five nitrogen atoms of the ligand HTPPNOL, while the 2-hydroxy group remains uncoordinated as observed in Satcher's complex [16]. To this solution a NaOH solution was added and a pronounced color change from blue to green was noted, probably due to the formation of a hydroxo complex, identified as an intermediate for this reaction (see Scheme 1 and Fig. 2). The hydroxo species **(3)** was identified by elemental analysis (calcd (%): C = 64.21, H = 5.38, N = 8.32, found (%): C = 64.19, H = 5.34, N = 8.37) and potentiometric titration, which revealed a pK_a = 6.9 for the equilibrium aquo/hydroxo



Scheme 1. Reversibility of the CO₂ fixation process.

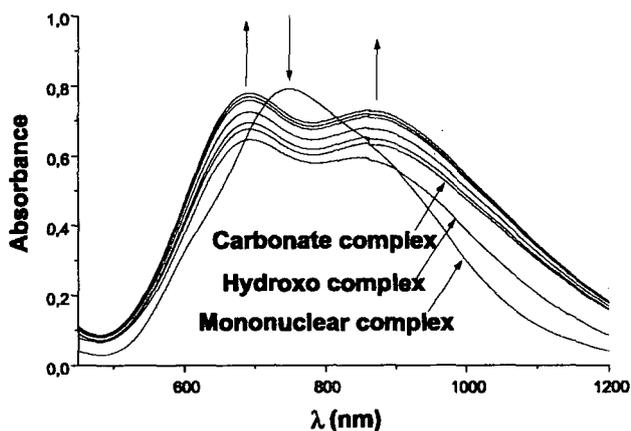
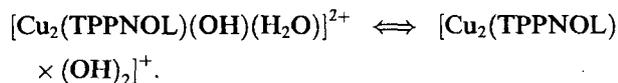


Fig. 2. Time-dependent changes in the electronic spectrum during the reaction of [Cu(TPPNOL)](ClO₄)₂ **(2)** in CO₂ atmosphere, in methanol/water, at basic medium. Scans repeated with a cycle of 15 min. The final spectrum is in good agreement with that of the μ -carbonate complex **(1)**.



Therefore, this hydroxo species acts as a nucleophile under CO₂ atmosphere. As indicated in Fig. 2, when the aforementioned solution, containing the intermediate species, was exposed to a CO₂ atmosphere, a pronounced color change from green to blue was noted due to the formation of the carbonate complex. The final spectrum is in good agreement with that of the μ -carbonate complex **(1)**.

In order to elucidate the reversibility of the CO₂ fixation process we examined the reaction of the tetranuclear (μ -carbonate) complex **(1)**, in an aqueous medium, with 0.1 N NaOH, as indicated in Fig. 3. We observed that complex **(1)** was converted to a hydroxo complex (see Fig. 2 for comparison). When the aqueous solution of **(1)** was treated with 0.1 N HClO₄, complex **(1)** was converted to the mononuclear complex (see Fig. 4). The

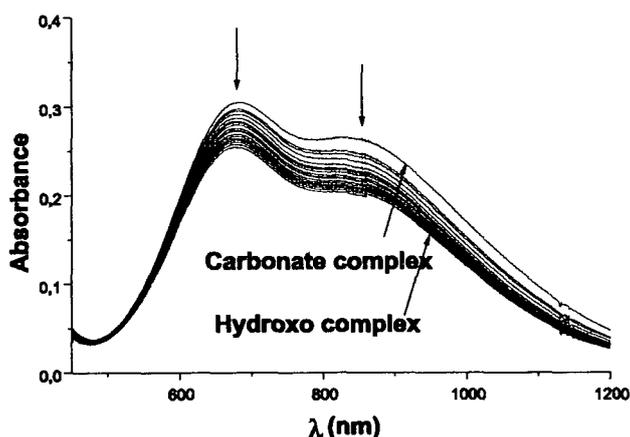


Fig. 3. Time-dependent changes in the electronic spectrum during the reaction of $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) with aqueous 0.1 N NaOH solution. The aqueous solution of (**1**) was layered into 30 μl of aqueous NaOH in a quartz cell (1 cm length), and the spectra were recorded with a cycle time of 5 min.

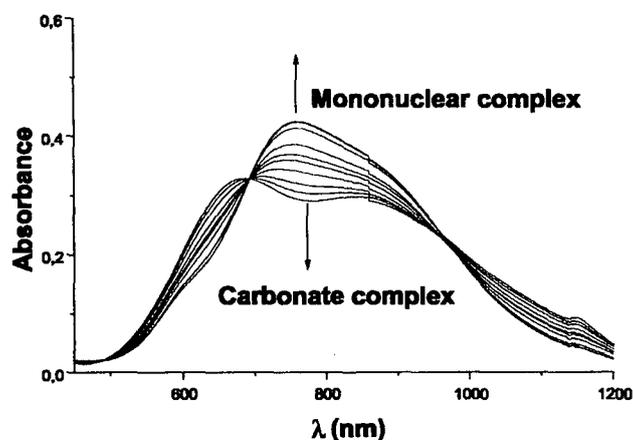


Fig. 4. Time-dependent changes in the electronic spectrum during the reaction of $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) with aqueous 0.1 N HClO_4 solution. The aqueous solution of (**1**) was layered into 20 μl of aqueous HClO_4 in a quartz cell (1 cm length), and the spectra were recorded with a cycle time of 1 min. The final spectrum is in good agreement with that of the mononuclear complex (**3**).

final spectrum is in good agreement with that of the isolated mononuclear complex (**2**).

4. Conclusion

A new tetranuclear unsymmetric complex $[\text{Cu}_4(\text{TPPNOL})_2(\mu\text{-CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized by the reaction between the ligand HTPPNOL,

$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$, in methanol/water at alkaline pH, under a CO_2 atmosphere, as a further and interesting model for the carbonic anhydrase. Complex (**1**) readily adsorbs atmospheric CO_2 , and the fixation is due to the presence of a hydroxo species in solution, which may act as a nucleophile toward CO_2 , giving rise to a carbonate complex, as shown by spectrophotometric studies, which confirm the reversibility of the CO_2 fixation process. The coordination mode for the carbonate bridge is unusual, as it results from the asymmetry of the ligand HTPPNOL.

Acknowledgements

This work was supported by Grants from CNPq and PRONEX.

References

- [1] N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moto-oka, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5496.
- [2] I. Murase, G. Vuckovic, M. Kodera, H. Harada, N. Matsumoto, S. Kida, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 728.
- [3] T. Tanase, S. Nitta, S. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yano, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1058.
- [4] R. Menif, J. Reibenspies, A.E. Martell, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3446.
- [5] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4098.
- [6] S.J. Dodgson, R.E. Tashian, G. Gros, N.D. Carter, *The Carbonic Anhydrases*, Plenum Press, New York, 1991.
- [7] M.R. Churchill, G. Davies, M.A. El-Sayed, M.F. El-Shazly, J.P. Hutchinson, M.W. Rupich, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 201.
- [8] [a] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 357; [b] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A.J. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1277.
- [9] C. Fernandes, A. Neves, I. Vencato, A.J. Bortoluzzi, V. Drago, T. Weyhermüller, E. Rentscher, *Chem. Lett.* (2000) 540.
- [10] P.E. Kruger, G.D. Fallon, B. Moubaraki, K.J. Berry, K.S. Murray, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4808.
- [11] A.L. Spek, HELBNA, CAD-4 Data Reduction Program, University of Utrecht, The Netherlands, 1996.
- [12] A. L. Spek, PLATON, Molecular Geometry and Plotting Program, University of Utrecht, The Netherlands, 1997.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1990; G.M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [14] L. Zsolnai, ZORTEP, An Interactive ORTEP Program, University of Heidelberg, Germany, 1997.
- [15] N.N. Murthy, K.D. Karlin, C. Bertini, J. Luchinat, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2156.
- [16] J.H. Satcher Jr., M.W. Droege, T.J.R. Weakley, R.T. Taylor, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3317.

GLOSSÁRIO

Å= angström ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$)

AC= anidrase carbônica

ACCo= Anidrase Carbônica contendo cobalto em seu sítio ativo

Bipy= 2,2'-bipiridina

BMPA= bis(2-piridilmetil)amina

BPh₄= tetrafenilborato

CDCl₃= clorofórmio deuterado

CH₃CN= acetonitrila

Ci= Curie, unidade de atividade radioativa

[Cu(ClO₄)₂].6H₂O= perclorato de cobre (II) hexahidratado

cys= cisteína

Da: 1 Da= $1,66 \times 10^{-24} \text{ g/mol}$

Δ_{EQ} = parâmetro obtido através de espectroscopia Mössbauer, denominada desdobramento quadrupolar

δ = parâmetro obtido através de espectroscopia Mössbauer, denominado deslocamento isomérico

dtbc= ditercbutil catecol

ϵ = coeficiente de extinção molar

ENDOR= espectroscopia nuclear de dupla ressonância

ESC= eletrodo saturado de calomelano

EXAFS= estrutura fina extendida de raios-X

Fc/Fc⁺= par ferrocíneo/ferroceno

[Fe(ClO₄)₂].6H₂O= perclorato de ferro (II) hexahidratado

g= tensor d (RPE)

HBBPEN= 1,4-bis(2-benzimidazolil)-3-pentanol

H₃BBPPNOL= *N,N,N',N'*-bis[(2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)]-1,3-diaminopropano-2-ol

HBMDP= *N,N,N'*-tris-(*N*-metil-2-benzimidazolil)metil)-*N'*-metil-1,3-propanodiamina-2-ol

HPTA= *N,N,N',N'*-tetrakis-(2-benzimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-propanodiamina

HPTB= *N,N,N',N'*- tetrakis-(2-metilbenzimidazolil)-1,3-propanodiamina-2-ol

Hr= heme retrina

¹H RMN= ressonância magnética nuclear de próton

HTPPNOL= *N,N,N'*-tris-(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina

ImH= imidazol

I_{pa}= corrente máxima de pico anódica

I_{pc}= corrente máxima de pico catódica

J= constante de acoplamento magnética

K_M= constante de Michaelis-Mentem

MeOH= methanol

Me₄-TPDP= *N,N,N',N'*- tetrakis{(6-metil-2-piridil)metil}-1,3-propanodiamina-2-ol

Oac= acetato

PNFF= p-nitrofenilfosfato

RPE: Ressonância Paramagnética Eletrônica

S= spin total

SPE= excitação simultânea de par eletrônico

SQUID= superconducting quantum interference device

TBAPF₆= hexaflúorfosfato de tetrametil amônio

TBPP= *N,N,N',N'*-tetrakis-(2-benzimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-propanodiamina

TPDP= 1,3-bis[2-piridilmetil]amino]propan-2-ol

TRIS= tris(hidroximetil)aminometano

TCLM= transferência de carga do ligante para o metal

XAS= espectroscopia de absorção de raios-X

WID= parâmetro obtido através de espectroscopia Mössbauer, associado à largura de linha de um dubleto

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- QUE Jr., Lawrence. Active Sites of Iron-Oxo Proteins. In: **Metal Clusters in Proteins**. American Chemical Society, 1988, p. 159-176.
- 2- NAKAMOTO, Kazuo. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. John Wiley & Sons, 1986, p. 426-430.
- 3- NIEDERHOFFER, Eric C.; TIMMONS, James H.; MARTELL, Arthur E. Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes. **Chemical Review**. v. 84, p- 137-203, 1984.
- 4- VINCENT, John B.; OLIVIER-LILLEY, Gay L.; AVERILL, Bruce A. Proteins containing Oxo-bridged Dinuclear Iron Centers: A Bioinorganic Perspective. **Chem. Rev.** v. 90, p. 1447-1467, 1990.
- 5- MARONEY, Michael J.; KURTZ Jr., Donald.; NOCEK, Judith M.; PEARCE, Linda L.; QUE Jr., Lawrence. ¹H NMR probes of the binuclear iron clusters in hemerythrin. **Journal of the American Chemical Society**. v. 108, no 22, p. 6871-6879, 1986.
- 6- ARMSTRONG, Graeme D.; RAMASAMI, T.; GEOFFREY SYKES, A. Active Site Chemistry of Hemerythrin. **Journal Chemical Society Chemical Communication**. p. 1017-1018, 1984.
- 7- SANDERS- LOHER, Joan, LOEHR, Thomas M.; MAUK, A. Grant,; GRAY, Harry B. An Electronic Spectroscopic Study of Iron Coordination in Hemerythrin. **Journal of the American Chemical Society**. v. 102, p. 6992-6996, 1980.

- 8- SANDERS- LOHER, Joan. Oxygen Binding to the Binuclear Center of Hemerythrin. In: XAVIER, Antônio, V. **Fronteirs in Bioinorganic Chemistry**. Alemanha, VCH, 1986, p. 575-583.
- 9- MENAGE, Stephane, BRENNAN, Bridget A.; JUAREZ-GARCIA, Carlos; MÜNCK, ECKARD, Que Jr, Lawrence. Models for Iron-Oxo Proteins : Dioxygen Binding to a Differous Complex. **Journal of the American Chemical Society**. v. 112, p. 6423- 6425, 1990.
- 10- DONG, Yanhong; YAN, Shiping; YOUNG Jr., Victor G.; Que Jr., Lawrence. Crystal Structure Analysis of a Synthetic Non-Heme Diiron-O₂ Adduct: Insight into the Mechanism of Oxygen Activation. **Angewandete Chemie International Edition English**. v.35, p.618-620, 1996.
- 11- HAYASHI, Yoshihito et al. Synthesis, Characterization, and Reversible Oxygenation of μ -Alkoxo Diiron (II) Complexs with the Dinucleating Ligand *N,N,N',N'*-Tetrakis{(6-methyl-2-pyridyl)methyl}-1,3-diamino-propan-2-olate. **Journal of American Chemical Society**. v. 117, p. 11220-11229, 1995.
- 12- SATCHER Jr., Joe H.; BALCH, Alan L.; OLMSTEAD, Marilyn M.; DROEGE, Michael W. An Unsymmetrical, Doubly Bridges Diiron (II) Complex with Readily Accessible Coordination Sites. **Inorganic Chemistry**. v. 35, p. 1749- 1750, 1996.
- 13- SATCHER Jr., Joe H.; OLMSTEAD, Marilyn M.; DROEGE, Michael W.; PARKIN, Sean R.; NOLL, Bruce C.; MAY, Leopold.; BALCH, Alan L. 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-benzimidazolylmethyl)-*N'*-methyl-1,3-diamino-2-propanol. **Inorganic Chemistry**. v. 37, p.6751-6758, 1998.

- 14- HUGHES, M. N. *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- 18- **Metal Ions in Biological Systems**. Sigel, H., Ed.; Marcel Dekker: New York, v.11, 1983.
- 16- KAIM, Wolfgang, SCHWEDERSKI, Brigitte. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide**. New York: John Wiley and Sons, 1991.
- 17- PRINCE, R. H. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979, 22, 349
- 18- **Metal Ions in Biological Systems**. Sigel, H., Ed.; Marcel Dekker: New York, v.15, 1983.
- 19- RIEPE, Mary E.; WANG, Jui H. Elucidation of the catalytic mechanism of carbonic anhydrase. *Journal of the American Chemical Society*. v. 89, no 16, p. 4229, 1967
- 20- ZBENG, Ya-Jun, MERZ, Jr., Kenneth, M. Mechanism of the Human Carbonic Anhydrase II Catalysed Hydration of Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. V. 114, p. 10498-19507, 1992.
- 21- BAZZICALUPI, Carla; BENCINI, Alessandro; BENCINI, Andrea; BIANCHI, Antonio; CORANA, Federica; FUSI, Vieri.; GIORGI, Claudia; PAOLI, Paola; PAOLETTI, Piero; VALTANCOLU, Barbara, ZANCHINI, Claudia. CO₂ Fixation by a Novel Copper (II) and Zinc (II) Macrocyclic Complexes. A Solution and Solid State Study. *Inorganic Chemistry*. v. 35, p. 5540-5548, 1996
- 22- TYEKLAR, Zoltan; PAUL, Parha P.; JACOBSON, Richard R.; FAROOQ, Amjad; KARLIN, Kenneth D.; ZÜBIETA, Jon. Dioxygen-Copper Reactivity. Comparisons of the Reactions of Electrophiles and Other Reagents with Three Classes of Peroxo-Dicopper (II) , {Cu₂-O₂}^{nt} Species. *Journal of the American Chemical Society*. V. 111, p. 388-389, 1989.
- 23- LINDSKOG, Sven; MALMSTRÖM, Bo G. Metal binding and catalytic activity in bovine carbonic anhydrase. *The Journal of Biological Chemistry*. v. 237, no 4, p. 1129-1137, 1962.

- 24- KITAJIMA, Nobumasa; HIKICHI, Shiro; TANAKA, Masako; MORO-OKA, Yoshihiko. Fixation of Atmospheric CO₂ by a Series of Hydroxo Complexes of Divalent Metal Ions and the Implication for the Catalytic Role of Metal Ion in Carbonic Anhydrase. Synthesis, Characterization, and Molecular Structure of [LM(OH)]_n (n= 1 or 2) and LM(μ-CO₃)ML (M(II)= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; L= HB(3,5-iPr₂pz)₃)⁺. **Journal of the American Chemical Society**. v. 115, p. 5496-5508, 1993.
- 25- HIMMELWRIGHT, Richard S.; EICKMAN, Nancy C.; LUBIEN, Cynthia D.; SOLOMON, Edward I. Chemical and spectroscopic comparison of the binuclear copper active site of mollusc and arthropod hemocyanins. **Journal of the American Chemical Society**. v. 102, no 16, p. 5378-5388, 1980.
- 26- THAN, Robert; FELDMANN, Arnold A.; KREBS, Bernet. Structural and Function Studies on Model Compounds of Purple Acid Phosphatases and Catechol Oxidases. **Coordination Chemistry Reviews**. v.18, p. 211-241, 1999.
- 27- MANSON, H. S.; FOWLKS, W. L.; PETERSON, E. Oxygen transfer and electron transport by the phenolase complex. **Journal of the American Chemical Society**. v.77, p. 2914- 2915, 1955.
- 28- KARLIN, K. D. Metalloenzymes, Structural Motifs, and Inorganic Models. **Science**. v. 261, p. 701-708, 1993.
- 29- SOLOMON, E. I.; SUNDARAM, U. M.; MACHONKIN, T. E. Multicopper Oxidases and Oxygenases. **Chem. Rev.** v. 96, p. 2563- 2605, 1996.
- 30- MAGNUS, K.; TON-THAT, H. **Journal Inorganic Biochemistry**. v. 47, p. 20- 24, 1992.
- 31- SOLOMON, Edward I.; BALDWIN, Michael J.; LOWERY, Michael D. Electronic structures of active sites in copper proteins: contribution to reactivity. **Chemical Reviews**. v. 92, no 4, p. 521- 542, 1992.

- 32- ROMPEL, A. et al. Spectroscopic and EXAFS Studies on Catechol Oxidases with Dinuclear Copper Centers of Type 3: Evidence for μ - n^2 - n^2 -peroxo-intermediates during the reaction with Catechol. **Inorganic Chemistry**. v. 59, p. 715- 71 , 1995.
- 33- EICKEN, Christoph; ZIPPEL, F.; BÜLDT-KARENTZOPOULOS, K.; KREBS, Bernt. Biochemical and spectroscopic characterization of catechol oxidase from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*) containing a type-e dicopper centers. **FEBS Letters**. V. 436, p. 293- 299, 1998.
- 34- WINKLER, Marjorie E.; LERCH, Konrad ; SOLOMON, Edward I. Competitive inhibitor binding to the binuclear copper active site in tyrosinase. **Journal of the American Chemical Society**. v. 103, no 23, p. 7001- 7003, 1981.
- 35- KABLUNDE, Thomas, EICKEN, Christoph, SACCHETTINI, James, C.; KREBS, Bernt. Crystal structure of a plant catechol oxidase containing a dicopper center. **Nature America**. V. 5, n. 12, p. 1084-1090, 1998.
- 36- MALACHOWSKI, Mitchell R., HUYNH, Hong, B.; TOMLINSON, Laura, J.; KELLY, Richard, S.; Furbee jun, James, W. Comparison study of the catalytic oxidation of catechols by copper (II) complexes of tripodal ligands. **Journal of Chemical Society Dalton Transactions**. p. 31-36, 1995.
- 37- OISHI, Nayasu; NISHIDA, Yuzo; IDA, Kazuhiko; KIDA, Sigeo. Reaction between various copper (II) complexes and ascorbic or 3,5-di-t-butylcatechol. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 53, n0 10, p. 2847- 2850, 1980.
- 38- CASSELATO, S.; TAMBURINI, S.; VIGATO, P. A.; de STEFANI, A.; VIDALI, M.; FENTON, D. F. **Inorganic Chimica Acta**. v. 69, p. 45, 1983
- 39- MALCHOWSKI, Mitchell, R.; DAVIDSON, M. G.; HOFFMANN, J. N. **Inorganic Chimica Acta**. v. 91, p.157, 1989.

- 40- MALACHOWSKI, Mitcheell R.; DORSEY, Brian.; SACKETT, Jonathan G.; KELLY, Richard S.; FERKO, Amy L.; HARDIN, Ranetta N. Effect of ligand donors on the catalytic properties of metal complexes. Copper (II) complexes as catalysts for the oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol. **Inorganic Chimica Acta**. v. 249, p. 87-92, 1996.
- 41- SATCHER, Joe H.; DROEGE, Michael W.; WEAKLEY, Timothy J. R.; TAYLOR, Robert, T. Use of ligand design to provide coordination asymmetry in a binuclear metalloprotein model system: ligand synthesis, coordination chemistry with copper, and demonstration of site-directed reactivity. **Inorganic Chemistry**. v. 34, p. 3317-3328, 1995.
- 42- ZIPPEL, Frank; AHLERS, Friedhelm; WERNER, Rüdiger; HAASE, Wolfgang.; NOLTING, Hans-Friedrich; KREBS, Bernt. Structural and functional models for the dinuclear copper active site in catechol oxidase: synthesis, X-ray crystal structures, magnetic and spectral properties, and X-ray absorption spectroscopic studies in solid state and in solution. **Inorganic Chemistry**. v. 35, p. 3409-3419, 1996.
- 43- CAD-4 Express. Version 5.1/1.2. Programa de coletas de dados. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1994
- 44- SHELXS-97. Program for the solution of crystal structures. Sheldrick, George M. University of Göttingen, Germany, 1990.
- 45- SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Sheldrick, George M. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 46- PLANTON, Na integrated tool for rhe analysis of the results of a single crystal structure determination. SPEK, A. L.; Acta Crystallographic, A36, C-34. 1990.
- 47- HELENA. Program for reduction of CAD-4 data. SPEK, A. L.; University of Utrecht. The Netherlands, 1996.

- 48- ZORTEP. Programa de geração de estruturas. ZSOLNAI, L.; PRITZKOW, H.; HUTTER, G.; University of Heidelberg, Germany, 1996
- 49- 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.
- 50-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.
- 51- DEANGELIS. T. P.; HEINEMAN, W. R.; Electrochemical experiment using an optically transparent thin-layer electrode. *Journal of Chemical Education*, v. 53, n. 9, p. 594 – 597, 1976.
- 52- 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.
- 53- MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants.** 2 Ed. New York: VHC Publishers, 1992.
- 54- NEVES, Ademir; BRITO, Marcos Aires de; DRAGO, Valderes; et al. A new asymmetric N_5O_2 -donor binucleating ligand and its first $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ complex as a model for the redox properties of uteroferrin. *Inorganica Chimica Acta*, v. 237, p. 131 – 135, 1995.
- 55- SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. Clayton; MORRIL, Terence C.; **Spectrometric identification of organic compounds.** 5 Ed. New York : John Wiley & Sons, 1991.
- 56- GIBSON, M. S.; BRADSHAW, R. W. The Gabriel synthesis of primary amines. **Angewandete Chemie International Edition English.** v. 7, p. 919-929, 1968

- 57- HORN Jr., Adolfo. **Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com Ligantes N,O-Doadores como Modelos para o Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras**. Florianópolis, 2000. Tese de doutorado em química- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 58- SOLOMONS, T. W. Graham. *Organic Chemistry*. 6. Ed. New York : John Wiley & Sons, 1996.
- 59- NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3. Ed. New York : John Wiley & Sons, 1978.
- 60- 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. 504-505, 2000.
- 61- MURRAY, K. S. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 12, p.1 , 1974
- 62- KURTZ, Donald M. Oxo and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit. **Chemical Reviews**. v. 90,no 4, p. 585-606, 1990.
- 63- CHEN, Qiu hao, LYNCH, John B.; GOMEZ-ROMERO, Pedro; BEM-HUSSEIN, Ahmed, JAMESON, Geoffrey B.; O'ONNOR, Charles J.; QUE, Jr., Lawrence. Iron-Oxo aggregates. Binuclear and tetranuclear complexes of N,N,N',N'-tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane. **Inorganic Chemistry**. v. 27, p. 2673-2681, 1988.
- 64- JAMESON, Donald L.; XIE, Ghuan-Liang; HENDRICKSON, David N.; POTENZA, Joseph A.; SCHUGAR, Harvey J. Molecular structure and magnetic properties of a novel Fe(III) tetranuclear complex containing oxo, alcoxoxo, and carbonato bridge. **Journal of the American Chemical Society**. v. 109, p. 740-746, 1987.
- 65- HAZELL, Alan.; JENSEN, Kenneth B.; McKENZIE, Christine J.; TOFTLUND, Hans. 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. v. 33, no 14, p. 3127- 3134, 1994.

66- GORUN, Sergiu M.; LIPPARD, Stephen J. Magnetostructural correlations in magnetically coupled (μ -oxo)diiron (III) complexes. **Inorganic Chemistry**. v. 30, p. 1625-1630, 1991.

67- FERNANDES, Christiane; NEVES, Ademir; BORTOLUZZI, Adailton, MANGRICH, Antônio Sálvio; RENTSCHLER, Eva, SPOGANICZ, Bruno, SCHWINGEL, Erineu. A new binuclear unsymmetric copper (II) as model compound for catechol oxidase. **Inorganica Chimica Acta**. v. 320 , p. 12-21 , 2001.

68- NEVES, Ademir; ROSSI, Liane M.; VENCATO, Ivo; DRAGO, Valderes; HAASE, Wolfgang; WERNER, Rüdiger. Crystal structure, spectral and magnetic properties of a new (μ -acetate)(μ -alkoxide) dicopper (II) complex as model for tyrosinase. **Inorganica Chimica Acta**. V. 281, p. 111- 115, 1998.

69- FERNANDES, Christiane; NEVES, Admeir; BORTOLUZZI, Adailton, SPOGANICZ, Bruno, SCHWINGEL, Erineu. Synthesis, characterization and crystal structure of a new unsymmetric tetranuclear copper-carbonate complex: reversible CO_2 fixation. **Inorganic Chemistry Communication**. V. 4 , p. 354-357 , 2001.

70- SUZUKI, Masatatsu, SUGISAWA, Toshiharu, SENDA, Hitoshi, OSHIO, Hiroki, UEHARA, Akira. Synthesis and characterization of a novel tetranuclear manganese (II, III, III, II) mixed valence complex. **Chemistry Letters**. p. 1091- 1094, 1989.

71- KRUGER, Paul E; FALLON, Gary D; MOUBARAKI, Boujemaa, BERRY, Kevin J.; MURRAY, Keith S. Intramolecular ferromagnetism in a novel hexanuclear (μ -hydroxo)(μ -carbonato)copper (II) bipyridine complex. Structure of $[\text{Cu}_6(\text{bpy})_{10}(\mu\text{-CO}_3)_2(\mu\text{-}$

OH)₂](ClO₄)₆.4H₂O and of a dinuclear μ -carbonato complex, [Cu₂(bpy)₄(μ -CO₃)](PF₆)₂.2DMF. **Inorganic Chemistry**. v. 34, p. 4808-4814, 1995.

72- MURTHY, N. N.; KARLIN, K. D.; BERTINI, C.; LUCHINAT, J. **Journal of the American Chemical Society**. v. 119, p. 2156, 1997.

73- KONINGSBRUGGEN, Petra J. van; GATTESCHI, Dante; de GRAAFF, Rudolf; HASSNOOT, Jaap G.; REEDIJK, Jan; ZANCHINI, Caludia. Isotropic and anisotropic magnetic exchange interactions through μ -N',N² 1,2,4-triazole and μ -sulfato bridges: X-ray crystal structure, EPR study of (μ -4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole-N',N¹,N²,N'')(μ -sulfato-O,O'')[sulfato-O] aquacopper (II) triaquacopper (II) hydrate. **Inorganic Chemistry**. v. 34, p. 5175- 5182, 1995.

74- 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.

75- BUENO, Willie, A. **Manual de espectroscopia vibracional**. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1989.

76- SCHUGAR, Harvey, J.; ROSSMAN, George, R.; BARRACLOUGH, Colin, G.; GRAY, Harry B. Electronic structure of oxo-bridged iron (III) dimers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 94, p. 2683-2690, 1972.

77- OKA, H; NAKAO, Y.; SUZUKI, S.; MORI, W.; KINOSHITA, I.; OOI, S. **Inorganica Chimica Acta**, v. 165, p. 111, 1989.

78- RAJENDRAN, Uma; VISWANATHAN, Rathinam; PALANIADAVAR, Mallayan; LASKHIMINARAYA, Nan, M. Copper (II) complexes of novel tripodal ligands containing phenolate and benzimidazole/pyridine pendants: synthesis, structure and electrochemical behaviour. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1219- 1226, 1994.

- 79- JAMESON, R. F. Coordination Chemistry of Copper with regard to biological systems. In: H. Siegal (Ed): **Metal ions in biological systems**. v.12, p. 1-30, Dekker, New York, 1981.
- 80- ERTHAL, S. 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.
- 81- KITAJIMA, Nobumasa.; FUJISAWA, Kiyoshi.; MORO-OKA, Yoshihiko. Formation and Characterization of a mononuclear (acylperoxo)copper (II) complex. *Inorganic Chemistry*. v. 29, p. 357- 358, 1990.
- 82- DRÜEKE, Stefan; WIEGHARDT, Karl; NUBER, Bernhard; WEISS, Johannes, BOMINAAR, Emile L; SAWARYN, A .; WINKLER, H.; TRAUTWEIN, A. X. A new tetranuclear oxohydroxoiron (III) cluster: crystal structure, magnetic properties, and EXAFS investigations of $[L_4Fe_4(\mu-O)_2(\mu-OH)_4]L_4 \cdot 3H_2O$ (L= 1,4,7- triazaciclononane). **Inorganic Chemistry**. v. 28, p. 4477- 4483, 1989.
- 83- DONG, Yanhong; MÉNAGE, Stéphane; BRENNAN, Bridget A.; Elgren, Timothy E.; JANG, Ho G.; PEARCE, Linda L.; QUE, Jr., Lawrence. Dioxygen Binding to diferrous centers. Models for diiron-oxo proteins. **Journal of the American Chemical Society**. v. 115, p. 1851-1859, 1993.
- 84- DAWSON, J. W.; GRAY, H. B.; HOENING, H. E.; ROSSMAN, G. R.; SHREDDER, J. M.; WANG, R. H. **Biochemistry**. v.11, p. 461-, 1972.
- 85- GORUN, Sergiu M.; LIPPARD, Stephen J. Magnetostructural correlations in magnetically couples (μ -oxo) diiron (III) complexes. **Inorganic Chemistry**. v.30, no 7, p, 1625-1630, 1991.

86- WEIHE, Högni; Güdel, Hans. Angular and distance dependence of the magnetic properties of oxo-bridged iron (III) dimers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 119, p. 63\539- 6543, 1997.

87- KAHN, Olivier. **Molecular magnetism**. New York: VCH Publishers, 1993.

88- CRAWFORD, H. Van; RICHARDSON, H. Wayne.; WASSON, John. R.; HODGSON, Derek. J.; HATFIELD. William. E. Relationship between the singlet-triplet splitting and the Cu-O-Cu bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers. **Inorganic Chemistry**. v. 15, p. 2107- 2110, 1976

89- CHRISTOU, George; PERLEPES, Spiro P.; LIBBY, Eduardo, FOLTING, Kirsten; HUFFMAN, John C.; WEBB, Robert J.; HENDRICKSON, David N. Preparation and reactivity of the triply bridged, ferromagnetically coupled dinuclear copper (II) complexes $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$. **Inorganic Chemistry**. v. 29, p. 3657-3666, 1990.

90- NISHIDA, Yuzo; KIDA, Sigeo. Crystal structure and magnetism of binuclear copper (II) complexes with alkoxide bridge. Importance of orbital complementarity in spin coupling through two different bridging groups. **Journal of Chemical Society Dalton Transactions**. p. 2633- 2640, 1986.

91- HAY, P. Jeffrey.; THIBEAULT, Jack C.; HOFFMANN, Roald. Orbital onteractions in metal dimer complexes. **Journal of the American Chemical Society**. v. 97, p. 4884-4889, 1975.

92- ESCUER, Albert; VICENTE, Ramon; PEÑALBA, Evaristo; SOLANS, Xavier; FONT-BARDIA, Mercé. Synthesis, crystal structure, and magnetic behaviour of $(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Cu}_3(\text{Medpt})_3(\text{ClO}_4)_3](\text{ClO}_4)$: a new copper (II) carbonato-bridged complex with a triangular array. **Inorganic Chemistry**. v. 35, p. 248- 251, 1996.

- 93- MEENAKUMARI, Shanmugan, CHAKRAVARTY, Akhil, R. Different acetate bonding modes and the smallest monoatomic Cu-O-Cu bridge angle in $[\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$ (bipy= 2,2'-bipyridine). **Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.** p. 2749-2750, 1992.
- 94- KAKAYUKI, Kayatani, HAYASHI, Yoshihito, SUZUKI, Masatatsu, INOMATA, Katsuhiko, UEHARA, Akira. Coordination Asymmetry of a Dinuclear Copper (II) Complex: Synthesis, Structure, and Magnetism. **Bulletin of the Chemical Society of Japan.** v. 69, p. 389- 397, 1996.
- 95- BENCINI, Alessandro; BERTINI, Ivano; GATTESCHI, Dante; SCOZZARTARA, Andrea. Single-crystal ESR spectra of copper (II) complexes with geometries intermediate between a square pyramid and a trigonal bipyramid. **Inorganic Chemistry.** v. 17, p. 3194-3197, 1978.
- 96- TYEKLAR, Zoltan, PAUL, Parha, P.; JACOBSON, Richard, R.; FAROOQ, Amjad, KARLIN, Kenneth, D.; ZUBIETA, Jon. Dioxygen-copper reactivity. Comparisons of the reactions of electrophiles and other reagents with three classes of peroxo-dicopper (II), $\{\text{Cu}_2\text{O}_2\}^{\text{m}+}$, species. **Journal of the American Chemical Society.** v. 111, p. 388-389, 1989.
- 97- CHURCHILL, Melvyn R. et al. Synthesis, physical properties and structural characterization of μ -carbonato-dichlorobis (N,N,N'-N'-tetramethyl-1,3-propanodiamine) dicopper (II), $\text{LCuCl}(\text{CO}_3)\text{ClCuL}$, a diamagnetic initiator for the oxidative coupling of phenols by dioxygen. **Inorganic Chemistry.** v. 8, p. 2296- 2300, 1979.
- 98- HARRISON, R. M. ; de MORA, S. J. **Introductory chemistry for the environmental sciences.** 2 nd edition. Cambridge University Press, 1996.
- 99-GENTSCHEV, P.; MÖLLER, N.; KREBS, B. New functional models for catechol oxidases. **Inorganic Chimica Acta.** v 300-302, p. 442-452, 2000.