

## Complexos de ferro(III) com os ligantes H<sub>3</sub>bpeten e H<sub>3</sub>bnbpeten. Estudo espectroscópico e eletroquímico.

Stela Maris de Moraes Romanowski\* (PQ), Sueli Maria Drechsel (PQ), Terezinha Salvador (IC), Loraine Cristina V. Jacobs (IC) e Monique de Faria Hermann (IC) \*stela@quimica.ufpr.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná.

Palavras Chave: complexos de ferro(III), transferrinas, propriedades espectroscópicas e eletroquímicas.

### Introdução

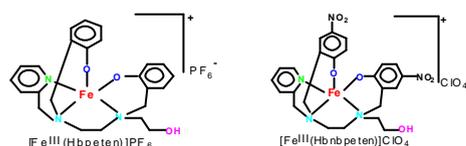
Interações ferro-fenolato têm um papel essencial nas funções e na estabilização das geometrias dos sítios ativos de proteínas que contêm o resíduo ferro-tirosinato, tais como as transferrinas, as catecol dioxigenases e as fosfatases ácidas púrpuras, nas quais todos os sítios ativos possuem fenolato como ligante doador. Mimetizar essas proteínas com centros ferro-tirosinato através da síntese de pequenas moléculas análogas aos seus centros ativos pode fornecer dados importantes para o entendimento das correlações entre as propriedades espectrais e a estrutura do sítio metálico das proteínas. Complexos de ferro com ligantes contendo piridina e fenolato, como doadores de nitrogênio e oxigênio, são de grande interesse como modelos para o sítio ativo dessas proteínas. Então, a síntese de ligantes multidentados não simétricos, os quais são necessários para formar o ambiente de coordenação desejado pelo ferro, tem representado um papel importante na geometria do sítio ativo dos análogos de suas metaloproteínas. Neste estudo, nós projetamos e sintetizamos dois ligantes mononucleantes e N,O-doadores, contendo grupos biologicamente relevantes como a piridina, o fenolato e o fenolato *p*-substituído e, estudamos seus respectivos complexos de ferro(III). Um dos ligantes possui o substituinte retirador de elétrons -NO<sub>2</sub> nos grupos fenolatos. Os dois ligantes são de uma mesma série, o H<sub>3</sub>bpeten (**L1**) e o H<sub>3</sub>bnbpeten (**L2**).

### Resultados e Discussão

Dois ligantes mononucleantes não simétricos, H<sub>3</sub>bpeten [*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N*-(2-metilpiridil) - *N'*-(2-hidroxi-etil)-etano-1,2-diamina] e H<sub>3</sub>bnbpeten [*N,N'*-bis(2-hidroxi-5-nitrobenzil)-*N*-(2-metilpiridil)-*N'*-(2-hidroxi-etil)-etano-1,2-diamina], foram preparados e seus complexos de ferro(III) foram sintetizados. Os compostos de coordenação [Fe<sup>III</sup>(Hbpeten)]PF<sub>6</sub> (**1**) e [Fe<sup>III</sup>(Hbnbpeten)]ClO<sub>4</sub> (**2**) foram caracterizados por espectroscopias de IV, absorção eletrônica (UV-Vis) e RPE, por condutividade molar, análise elementar e por métodos eletroquímicos.

Voltamogramas de pulso diferencial de (**1**) e (**2**) em CH<sub>3</sub>CN, a velocidade de 36,36 mV/s, mostraram um par redox quase - reversível em -0,664 V *versus*

Ag/AgCl (-1,071 V vs. Fc+/Fc) para (**1**) e -0,787 V *versus* Ag/AgCl (1,342 V vs. Fc+/Fc) para (**2**), os quais podem ser atribuídos ao par redox [Fe<sup>III</sup>(L)] / [Fe<sup>II</sup>(L)]. Nos dois complexos, os ligantes estabilizaram o ferro(III) em relação ao ferro(II), já que a redução dos complexos ocorre em potenciais altos. Observa-se que o complexo (**2**) tem um potencial redox catodicamente deslocado em relação ao composto (**1**). Os espectros eletrônicos de (**1**) e (**2**), medidos na região visível, em DMF, revelaram as seguintes transições em  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 432(1.559) e 280(9.164) para (**1**); 495(3.709) e 390(26.272) para (**2**), atribuídas, respectivamente, a transições d-d e processos de transferência de carga, com maiores valores de  $\epsilon$  para o composto (**2**), devido à presença dos grupos NO<sub>2</sub>. Os espectros de RPE de (**1**) e (**2**) foram registrados em banda X, em soluções congeladas, em DMF. Ambos os espectros apresentam um sinal bem definido em  $g = 4,3$  e um ombro em  $g \cong 9,0$ , os quais são atribuídos à presença de um centro de Fe(III), alto-spin, com



simetria rômica ( $E/D \cong 0,33$ ).

Estruturas sugeridas para os complexos (**1**) e (**2**).

### Conclusões

Sugere-se que o mesmo ambiente de coordenação é observado nos dois complexos de ferro(III) descritos neste trabalho. Entretanto, no complexo (**2**), contendo dois grupos nitrofenólicos, o caráter ácido dos prótons fenólicos é aumentado devido à presença dos substituintes retiradores de elétrons, facilitando a deprotonação e os grupos fenolatos coordenam-se, provavelmente, um de forma equatorial e outro de forma axial ao Fe(III). Em ambos os compostos a posição axial livre pode ser ocupada pelo solvente.

### Agradecimentos

UFPR, UFSC, CNPq.

<sup>1</sup> S. Wang, L. Wang, X. Wang and Q. Luo; *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *254*: 71-77.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

<sup>2</sup>E.W. Ainscough *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1989**, *19*: 3655-3663.