

The background of the slide is a dark blue/black space filled with a complex molecular structure. It consists of numerous spheres of various colors (green, blue, brown, grey) connected by thin, light-colored lines, representing atoms and bonds in a 3D model.

Aula 08
Metais e O₂

Dr. Tiago P. Camargo

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

A concentração bastante alta de dioxigênio potencialmente reativo, O₂, na atmosfera terrestre (cerca de 21% em volume) é o resultado da fotossíntese contínua dos organismos

Cerca de 2,5 bilhões de anos atrás, a concentração de O₂ na atmosfera começou a aumentar e, há cerca de 700 milhões de anos, outro aumento na concentração de O₂ levou ao equilíbrio atual entre a produção biogênica e um consumo geral, biogênico e não biológico de O₂.



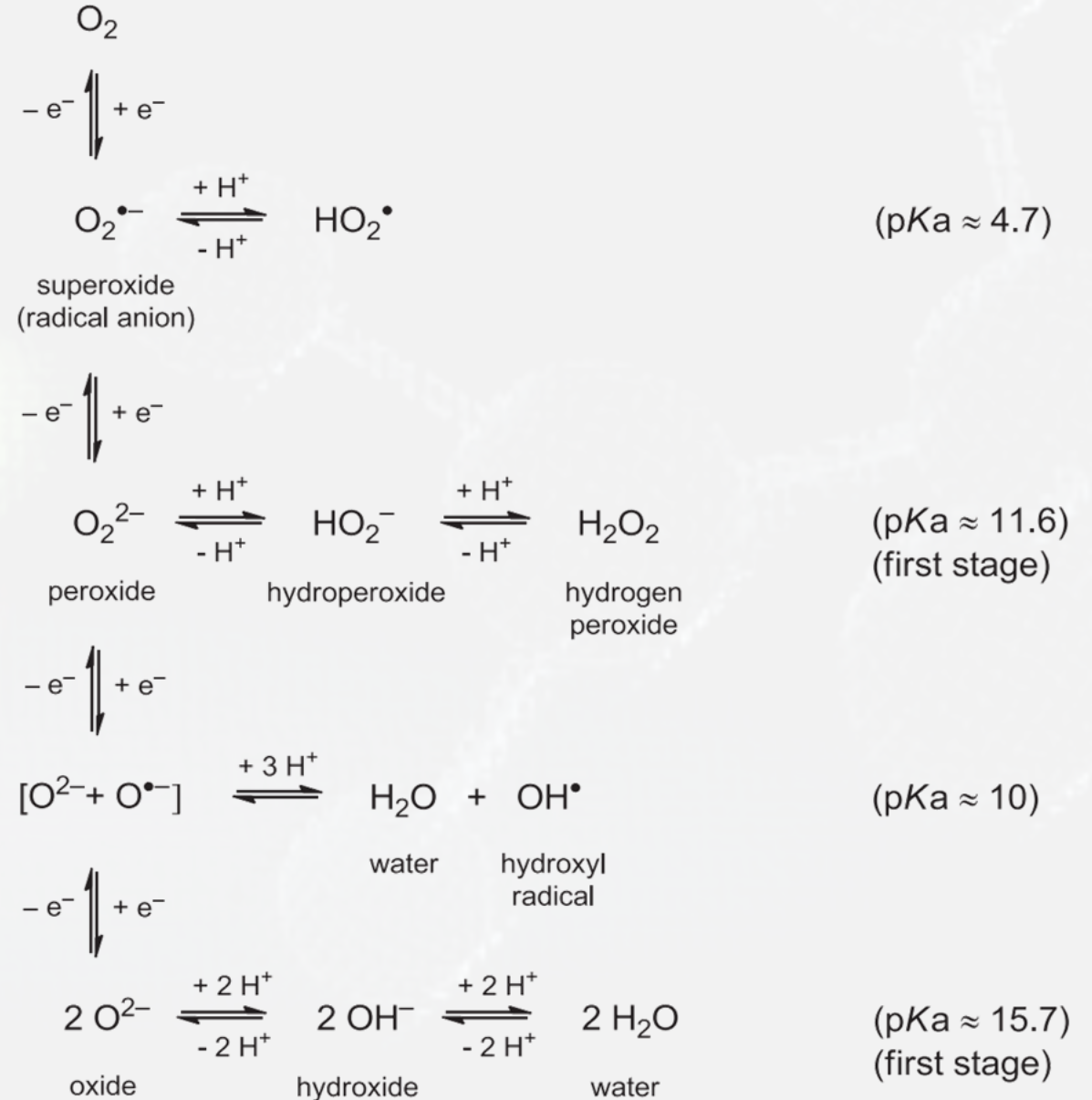
O aparecimento de dioxigênio livre, O₂, como um resíduo tóxico de um processo de produção de energia foi uma verdadeira “ecocatástrofe”.

O caráter oxidante do O₂, espécies parcialmente reduzidas e altamente reativas são facilmente formadas por catálise via metais de transição como o Fe(II).

Apenas aqueles organismos aeróbios que foram capazes de desenvolver mecanismos de proteção contra o O₂ e os intermediários muito tóxicos (frequentemente radicais) resultantes de sua redução parcial sobreviveram em contato com a atmosfera.

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Através do processo de evolução, desenvolveram-se organismos que eram capazes de usar o processo reverso da fotossíntese em uma atmosfera contendo oxigênio para uma conversão de energia metabólica dependente da luz muito mais eficiente e indiretamente e, portanto, para uma forma de vida mais dinâmica. Esta chamada "respiração" pode ser vista como uma combustão "fria" (isto é, controlada e cuidadosamente catalisada) de substratos reduzidos ("alimento");



Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Este desenvolvimento notável exigiu não apenas uma degradação bem-sucedida e eventualmente até mesmo biossinteticamente útil de intermediários de oxigênio parcialmente reduzidos, mas também a capacidade de lidar com uma biodisponibilidade drasticamente alterada de alguns elementos e seus compostos. As seguintes mudanças resultaram da formação de uma atmosfera oxidante em pH 7:

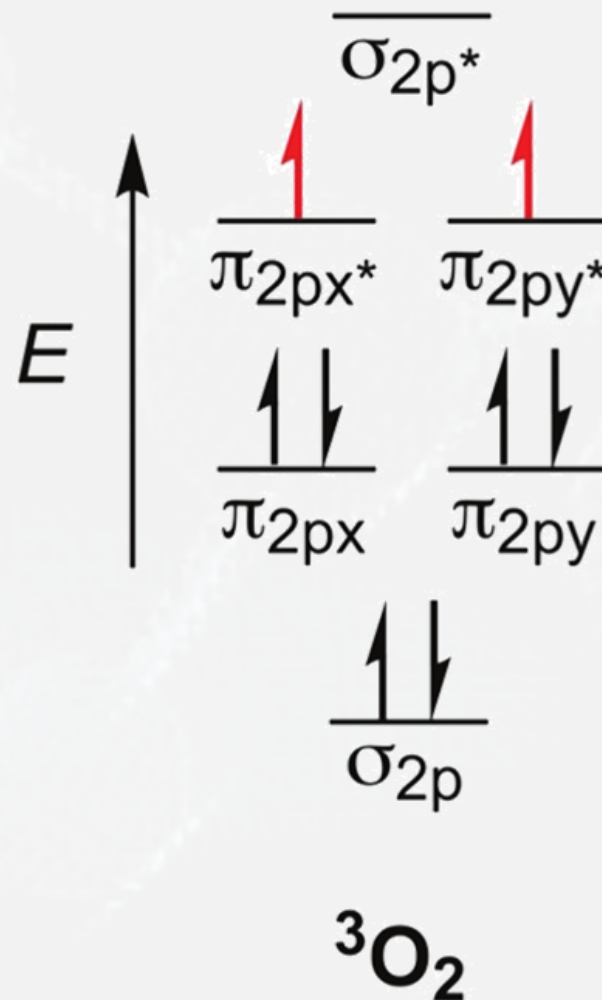
- Fe^{II} (soluble) \rightarrow Fe^{III} (insoluble);
- Cu^{I} (insoluble) \rightarrow Cu^{II} (soluble);
- $\text{S}^{-\text{II}}$ (insoluble) \rightarrow SO_4^{2-} (soluble);
- $\text{Se}^{-\text{II}}$ (insoluble) \rightarrow SeO_3^{2-} (soluble);
- MoS_x (insoluble) \rightarrow MoO_4^{2-} (soluble);
- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$;
- $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$, NO_2^- , NO .

Como consequência da produção biogênica de O_2 , formou-se a camada de ozônio (O_3) na estratosfera, que por sua vez contribuiu para um desenvolvimento mais controlado dos organismos, protegendo-os dos componentes de alta energia da radiação solar.

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

De acordo com sua posição na tabela periódica e a segunda maior eletronegatividade de todos os elementos, o O_2 é fortemente oxidante. Muitas substâncias reagem muito exotermicamente com o oxigênio, embora a ativação seja frequentemente necessária, devido à reatividade inibida.

A barreira de energia para muitas reações envolvendo O_2 pode ser racionalizada considerando o estado fundamental do tripleto da molécula de O_2 com dois elétrons desemparelhados. Esta situação, que é bastante incomum para uma molécula pequena e estável, é uma consequência do esquema orbital molecular.



Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Na verdade, $^3\text{O}_2$ com dois elétrons desemparelhados no estado fundamental é favorecido em relação a ambos os estados singlete, $^1\text{O}_2 (^1\Delta)$ e $^1\text{O}_2 (^1\Sigma)$, por mais de 90 e 150 kJ / mol, respectivamente.

As reações de $^3\text{O}_2$ com a maioria das moléculas singletes são inibidas devido à necessidade de uma "inversão" estatisticamente menos provável de spins.

	$^3\text{O}_2$	$^2\text{O}_2^{\bullet-}$	$^1\text{O}_2^{2-}$	$^1\text{O}_2(^1\Delta)$	$^1\text{O}_2(^1\Sigma)$
orbital energy					
σ_{2p}^*	—	—	—	—	—
π_{2p}^*	\uparrow — \uparrow	$\uparrow\downarrow$ — \uparrow	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ — —	\uparrow — \downarrow
π_{2p}	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ — $\uparrow\downarrow$
σ_{2p}	— $\uparrow\downarrow$	— $\uparrow\downarrow$	— $\uparrow\downarrow$	— $\uparrow\downarrow$	— $\uparrow\downarrow$
bond order	2	1.5	1		
bond length (pm)	121	≈ 128	≈ 149		
vibrational frequency (cm^{-1})	1560	1150-1100	850-740		

bond order = (number of electrons in bonding orbitals (σ and π) - number of electrons in anti-bonding orbitals (σ^* and π^*))/2

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Na verdade, $^3\text{O}_2$ com dois elétrons desemparelhados no estado fundamental é favorecido em relação a ambos os estados singlete, $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta$) e $^1\text{O}_2$ ($^1\Sigma$), por mais de 90 e 150 kJ / mol, respectivamente.

Table 5.1 Biorelevant and other molecular oxygen species.

		<i>S</i>
$^3\text{O}_2$	dioxygen (triplet) ^a	1
$^1\text{O}_2$ (Δ)	dioxygen (singlet)	0
$^1\text{O}_2$ (Σ)	dioxygen (singlet)	0
$\text{O}_2^{\bullet-}$	superoxide	1/2
O_2^{2-}	peroxide	0
O_3	ozone	0
$\text{O}_3^{\bullet-}$	ozonide	1/2
$\bullet\text{OH}$	hydroxyl ^b	1/2
O	oxygen atom	1

^aGround state.

^bConjugated base: oxyl, $\text{O}^{\bullet-}$.

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

O impedimento para um processo proibido de spin não é válido para aqueles componentes de reação de $^3\text{O}_2$ que podem facilmente sofrer reações de transferência de elétron único ou que já contêm elétrons desemparelhados. Os últimos incluem:

- radicais ($S = 1/2$), como espécies livres estáveis ou como intermediários estáveis;
- compostos com estados tripletos excitados produzidos fotoquimicamente ($S = 1$);
- centros de íons metálicos paramagnéticos,

Quase todas as reações entre O_2 e complexos metálicos ocorrem de forma irreversível. Na maioria dessas reações, o oxigênio é eventualmente reduzido ao estado (-II), de modo que resultam em ligantes óxido (O^{2-}), hidróxido (OH^-) ou água (H_2O).

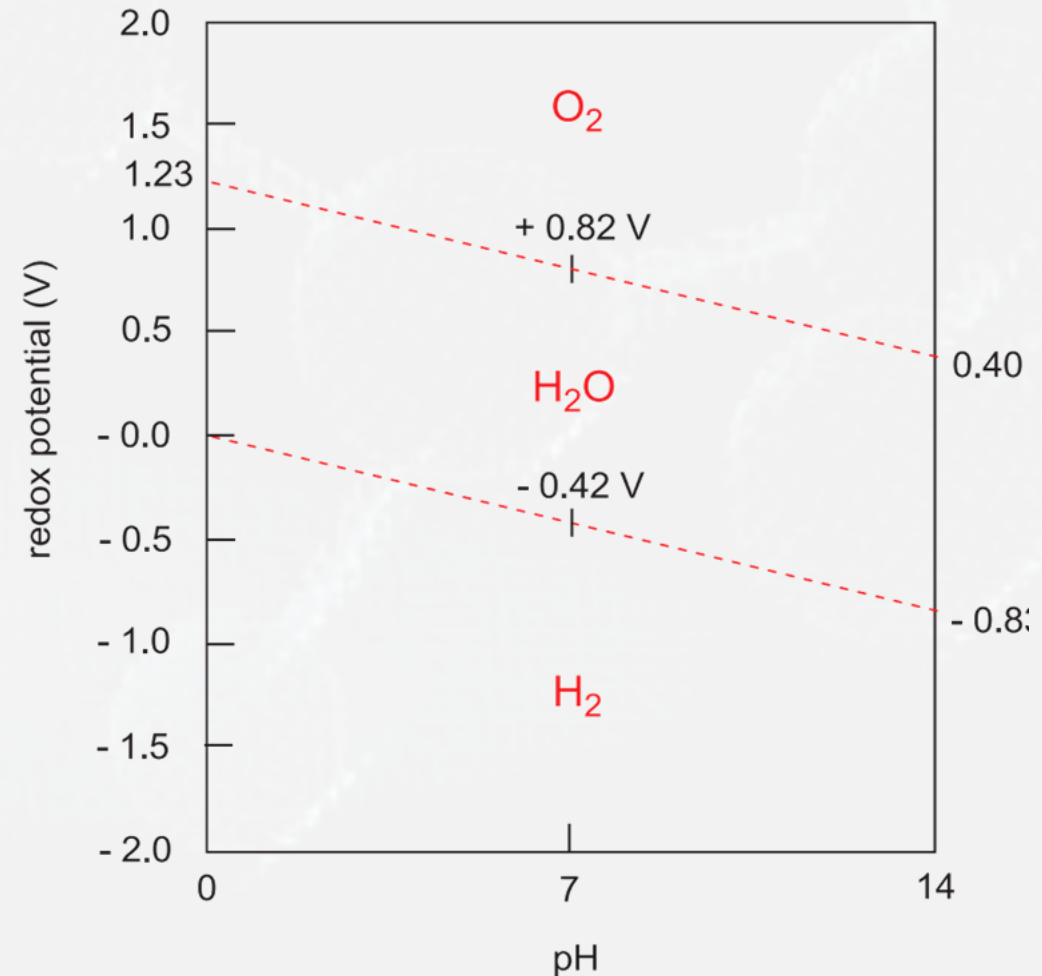


Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Durante as duas primeiras etapas de redução de um elétron para ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$, $S = 1/2$) e peróxido (O_2^{2-} , $S = 0$) a ligação oxigênio-oxigênio permanece intacta, enquanto a ordem de ligação é reduzida gradativamente de um dupla para simples.

Isso corresponde à colocação de elétrons adicionais no orbital molecular degenerado, fracamente anti-aderente $\pi(2p)$

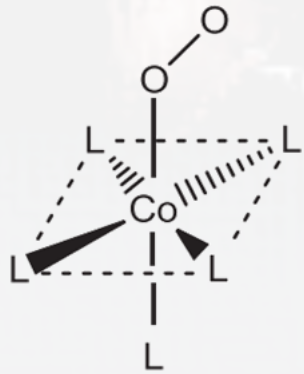
Os potenciais redox para a redução do O_2 diminuem na presença de eletrófilos como íons metálicos e H^+ . O diagrama de estabilidade bioquimicamente importante da água, ilustrando o equilíbrio termodinâmico entre H_2O e H_2 ou O_2 em função do potencial e do pH.



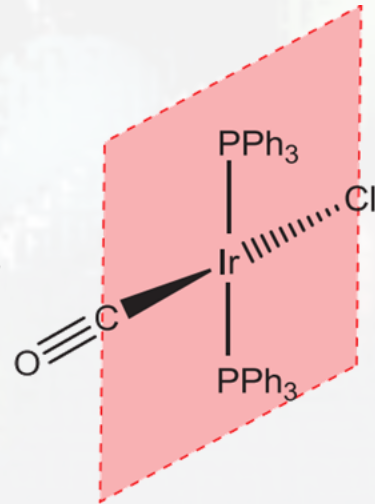
Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Alguns compostos inorgânicos e organometálicos dos metais cobalto, ródio e irídio do Grupo 9 da tabela periódica formam complexos de coordenação reversível de oxigênio bastante simples. O complexo de irídio de Vaska mostra captação reversível e liberação de O_2 coordenado "lateral" (η^2), enquanto os fragmentos de complexo pentaciano-, salen- e pentaammina-cobalto podem coordenar "fim-on" η^1-O_2 .

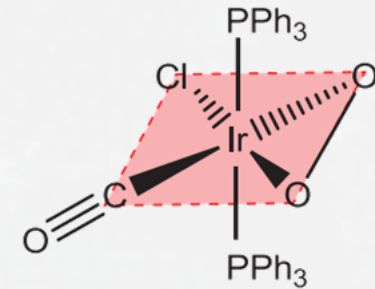
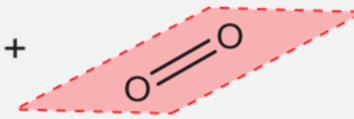
end-on (η^1)



$L = NH_3, CN^-$



+

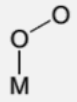

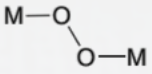
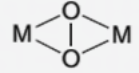
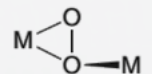
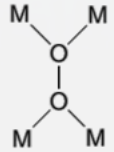


side-on (η^2)

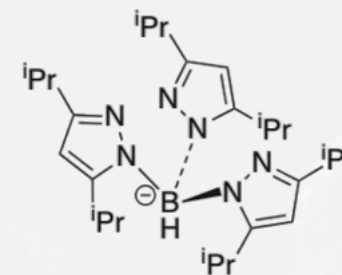
Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Outras possibilidades de coordenação, que também são discutidas na utilização de O₂ biológico,

metal coordination of O₂ⁿ⁻

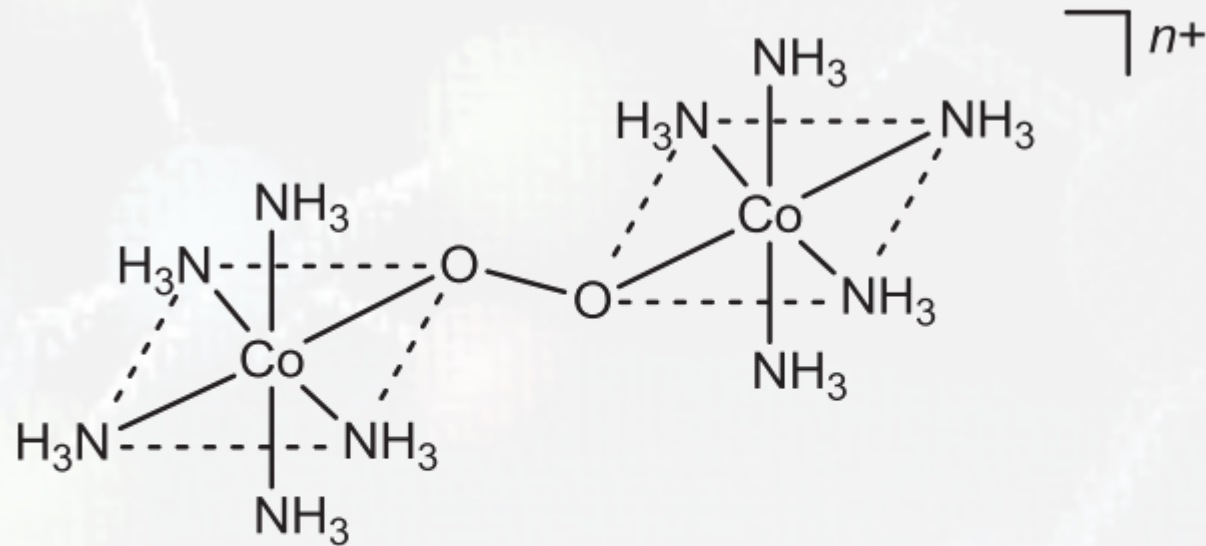
type of structure:	mode of O ₂ ⁿ⁻ coordination:	example:
	η^1 end-on	$[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)]^{3-}$
	η^2 side-on	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_2)$ $(\text{HBPz}^*_3)\text{Co}(\text{O}_2)$: [8]
	$\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ end-on bridging	$[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$
	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ side-on bridging	$[(\text{Cl}_3\text{O}_2\text{U})_2(\text{O}_2)]^{4-}$ $[(\text{HBPz}^*_3)\text{Cu}]_2(\text{O}_2)$: [9]
	$\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ end-on/side-on bridging	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}]_2(\text{O}_2)$
	$\mu_4\text{-}(\eta^1)_4$ end-on, fourfold bridging	$\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{OCPh})_{12}(\text{OH})_2$: [10]

HBPz*₃: tris(3,5-diisopropylpyrazolyl)borate



Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

Estudos estruturais e espectroscópicos (EPR) sugerem que o ligante oxigênio "não inocente" redox-ativo pode se ligar na forma simples ou duplamente reduzida. A capacidade do superóxido e do peróxido, bem como do óxido e do hidróxido, de frequentemente atuarem como ligantes de ponte (μ) entre os centros de metal contribui para a irreversibilidade da coordenação de "O₂"

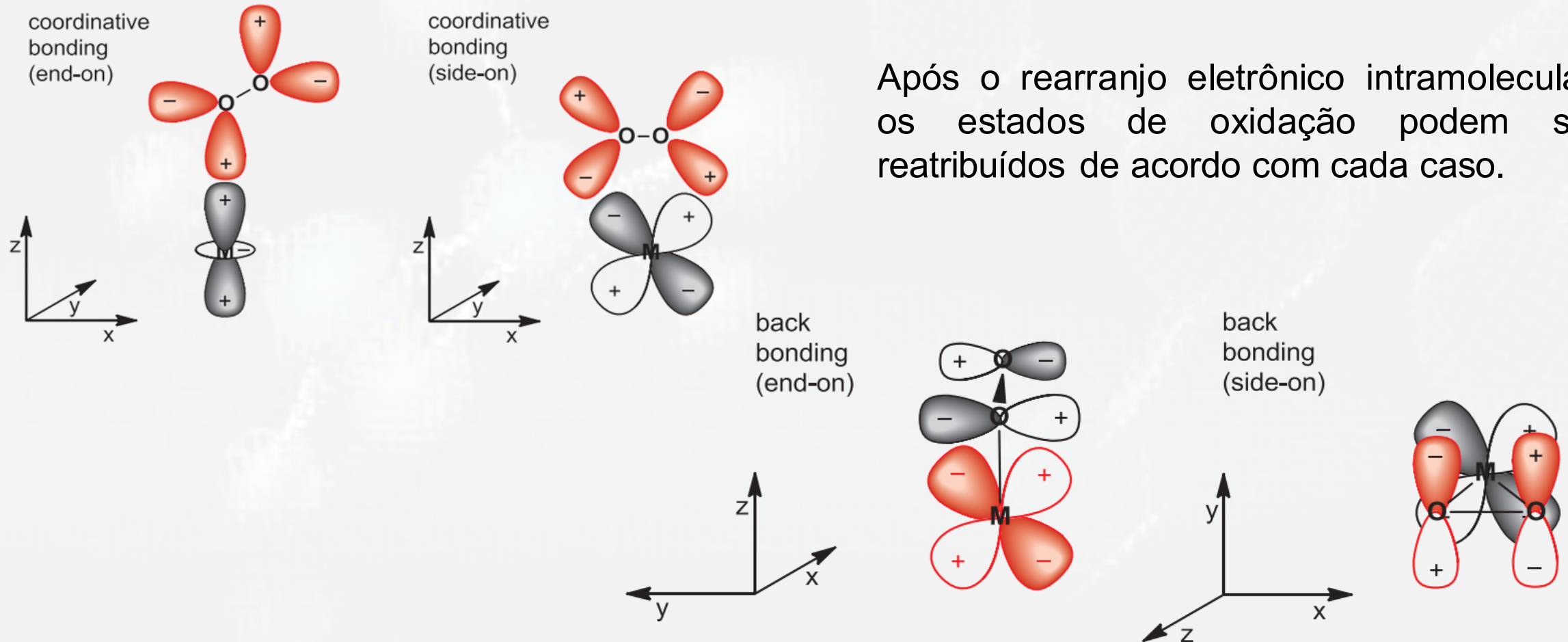


$n = 5$, $d(\text{O}-\text{O}) = 131 \text{ pm}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ ligand

$n = 4$, $d(\text{O}-\text{O}) = 147 \text{ pm}$, O_2^{2-} ligand

Propriedades moleculares e químicas do oxigênio

A molécula de O_2 é um ligante σ e π doador/aceptor. A densidade eletrônica é transferida para o centro de metal através dos pares de elétrons livres ou da ligação dupla, enquanto orbitais d de alta energia parcialmente preenchidos de centros de metais ricos em elétrons podem contribuir para a retro-ligação por meio de doação em um dos orbitais preenchidos π^* de O_2 .



Após o rearranjo eletrônico intramolecular, os estados de oxidação podem ser reatribuídos de acordo com cada caso.

Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

Quais funções são exigidas pelos organismos para uma utilização controlada de O₂?

Antes que o oxigênio possa ser metabolizado, ele deve ser retirado reversivelmente da atmosfera e transportado para o tecido pobre em oxigênio, onde deve ser armazenado até o uso efetivo.

Como o transporte de oxigênio não é uma função catalítica, mas sim “estequiométrica”, cerca de 65% do ferro presente no corpo humano está confinado apenas à proteína transportadora hemoglobina (Hb); o conteúdo da proteína mioglobina de armazenamento de oxigênio é de aproximadamente 6%.

Afinal, a parcela de O₂ no ar é de apenas 21 vol. % e um nível suficiente têm de ser mantidos no tecido, mesmo em circunstâncias desfavoráveis (por exemplo, em altitudes mais elevadas); o sangue humano tem uma “solubilidade” de O₂ aproximadamente 30 vezes maior do que a água. Proteínas de armazenamento de metal como a ferritina constituem a maior parte do restante do ferro no corpo humano. As enzimas cataliticamente ativas estão presentes em quantidades mínimas

Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

Quais funções são exigidas pelos organismos para uma utilização controlada de O₂?

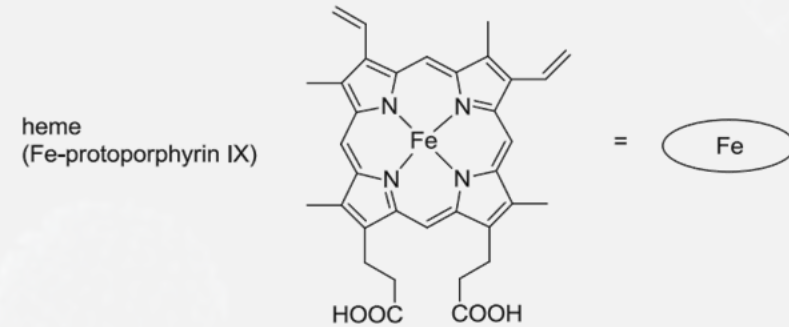
Antes que o oxigênio possa ser metabolizado, ele deve ser retirado reversivelmente da atmosfera e transportado para o tecido pobre em oxigênio, onde deve ser armazenado até o uso efetivo.

Table 5.2 Distribution of the major iron-containing proteins in an adult human (modified from [11]).

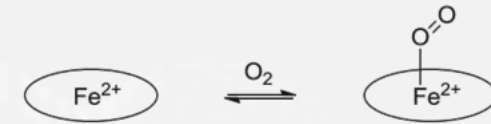
Protein	Molecular mass (kDa)	Amount of iron (g)	% of total body iron	Type of iron: heme (<i>h</i>) or non-heme (<i>nh</i>)	Number of iron atoms per molecule	Function	See Section
hemoglobin	64.5	2.60	65	<i>h</i>	4	O ₂ transport in blood	5.2
myoglobin	17.8	0.13	6	<i>h</i>	1	O ₂ storage in muscle	5.2
transferrin	76	0.007	0.2	<i>nh</i>	2	iron transport	8.4.1
ferritin	444	0.52	13	<i>nh</i>	up to 4500	iron storage in cells	8.4.2
hemosiderin	–	0.48	12	<i>nh</i>	–	iron storage	8.4.3
catalase	260	0.004	0.1	<i>h</i>	4	metabolism of H ₂ O ₂	6.3
peroxidases	variable	small	small	<i>h</i>	1	metabolism of H ₂ O ₂	6.3
cytochrome <i>c</i>	12.5	0.004	0.1	<i>h</i>	1	electron transfer	6.1
cytochromc <i>c</i> oxidase	> 100	<0.02	<0.5	<i>h</i>	2	terminal oxidation (O ₂ → H ₂ O)	10.4
flavoprotein oxygenases (e.g. P-450 system)	about 50	small	small	<i>h</i>	1	incorporation of molecular oxygen	6.2
iron-sulfur proteins	variable	about 0.04	about 1	<i>nh</i>	2–8	electron transfer	7.1–7.4
ribonucleotide reductase	260 (<i>E. coli</i>)	small	small	<i>nh</i>	4	transformation of RNA to DNA	7.6.1

Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

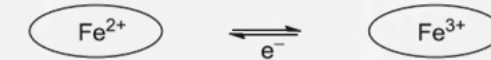
Grande parte das enzimas de ferro redox cataliticamente ativas contêm o grupo heme; peroxidases, citocromos, citocromo c oxidase e o sistema P-450 pertencem às proteínas heme.



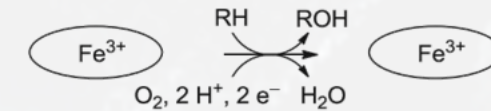
hemoglobin,
myoglobin
(section 5.2)



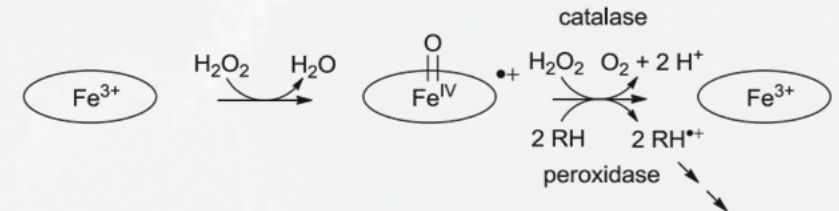
cytochromes
(section 6.1)



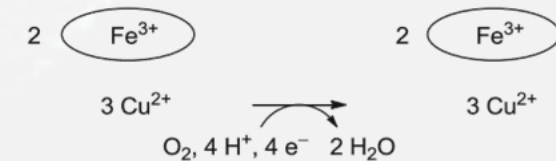
cytochrome P-450
(section 6.2)



catalase and
peroxidase
(section 6.3)

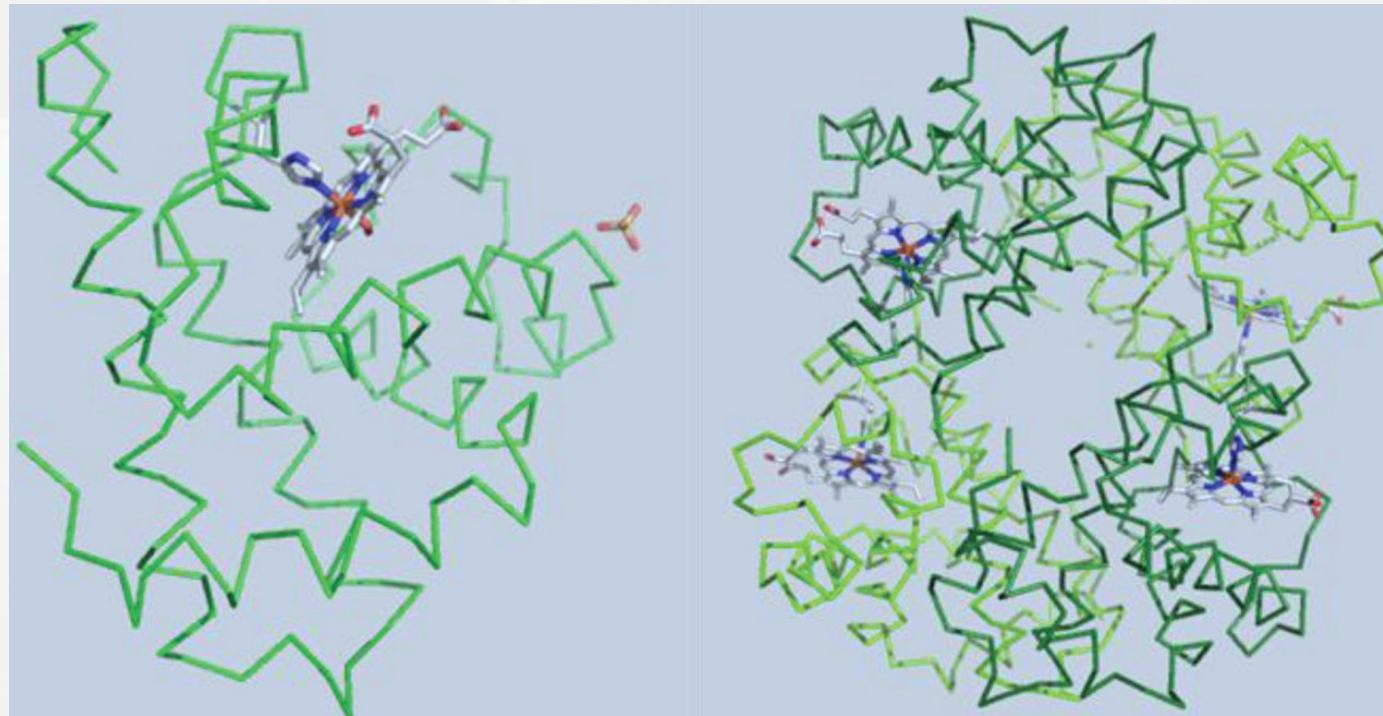


cytochrome c
oxidase
(section 10.4)



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

O sistema de transporte de O_2 deve captar o oxigênio o mais eficazmente possível em sua forma (3O_2) em fase gasosa, a fim de transportá-la em células sanguíneas especializadas, através do sistema circulatório para uma região de armazenamento intermediário e lançá-lo lá completamente. Essa tarefa não é facilmente resolvida, uma vez que tanto a oferta quanto a demanda de O_2 podem mudar consideravelmente; o sistema de armazenamento sempre tem que ter uma afinidade maior para o O_2 do que o sistema de transporte eficiente. No caso da hemoglobina, com seu total de quatro sítios heme, essa eficiência é garantida pelo efeito cooperativo.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

No decorrer do carregamento com quatro moléculas de O_2 , correspondendo a 1 ml de O_2 por 1g de Hb, a afinidade do oxigênio aumenta, conforme ilustrado graficamente por uma curva de saturação sigmoidal não hiperbólica.

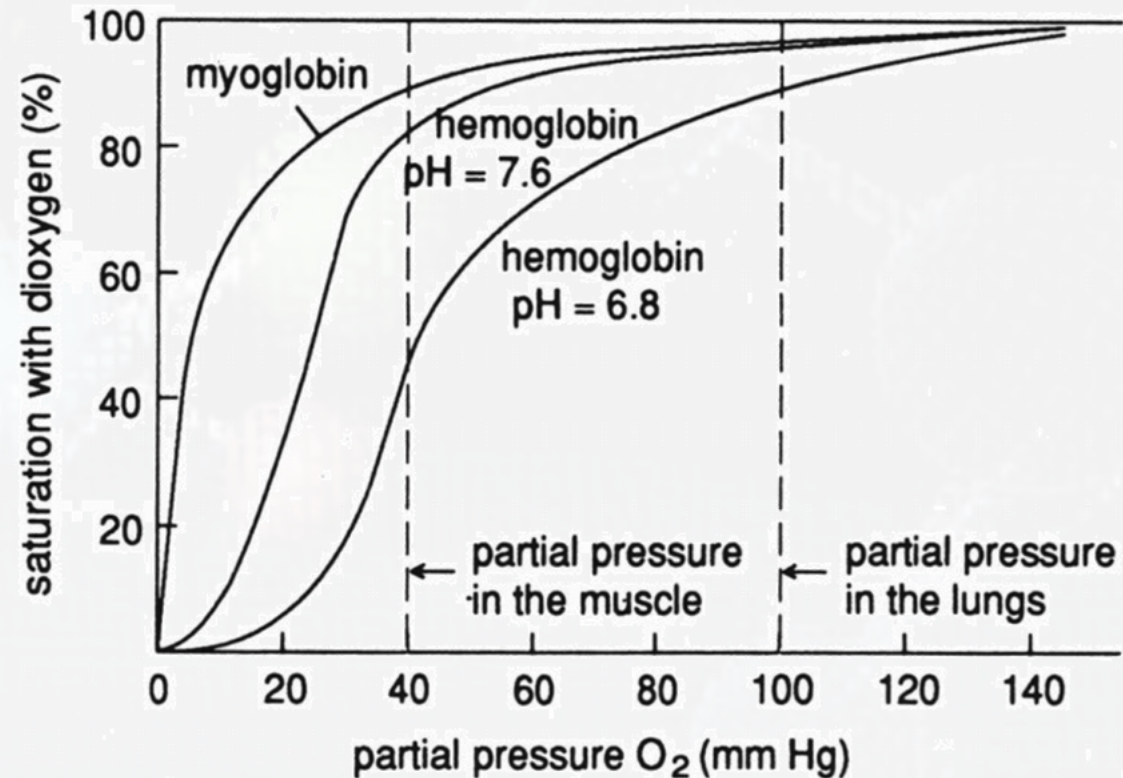


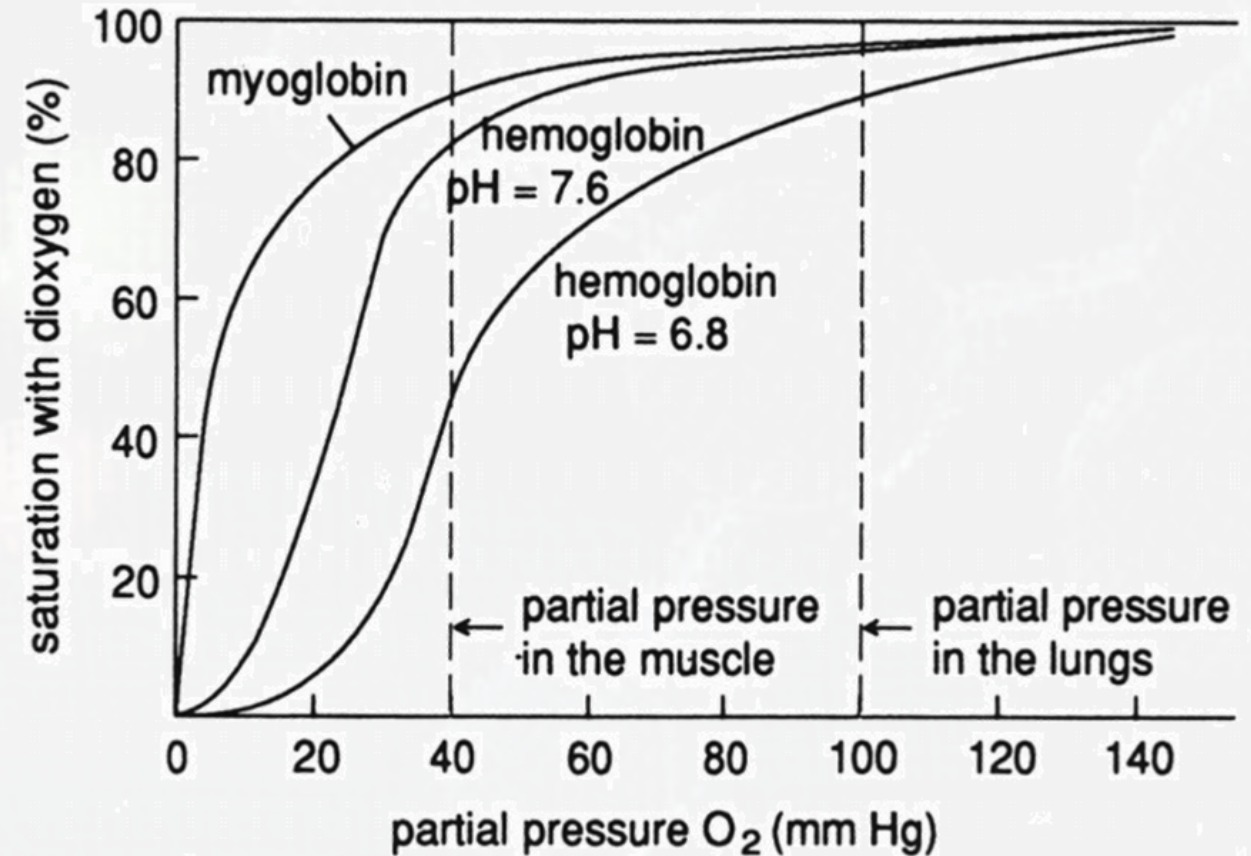
Figure 5.3

Oxygen saturation curves of myoglobin and hemoglobin at different pH values.

Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

No decorrer do carregamento com quatro moléculas de O_2 , correspondendo a 1 ml de O_2 por 1g de Hb, a afinidade do oxigênio aumenta, conforme ilustrado graficamente por uma curva de saturação sigmoidal não hiperbólica.

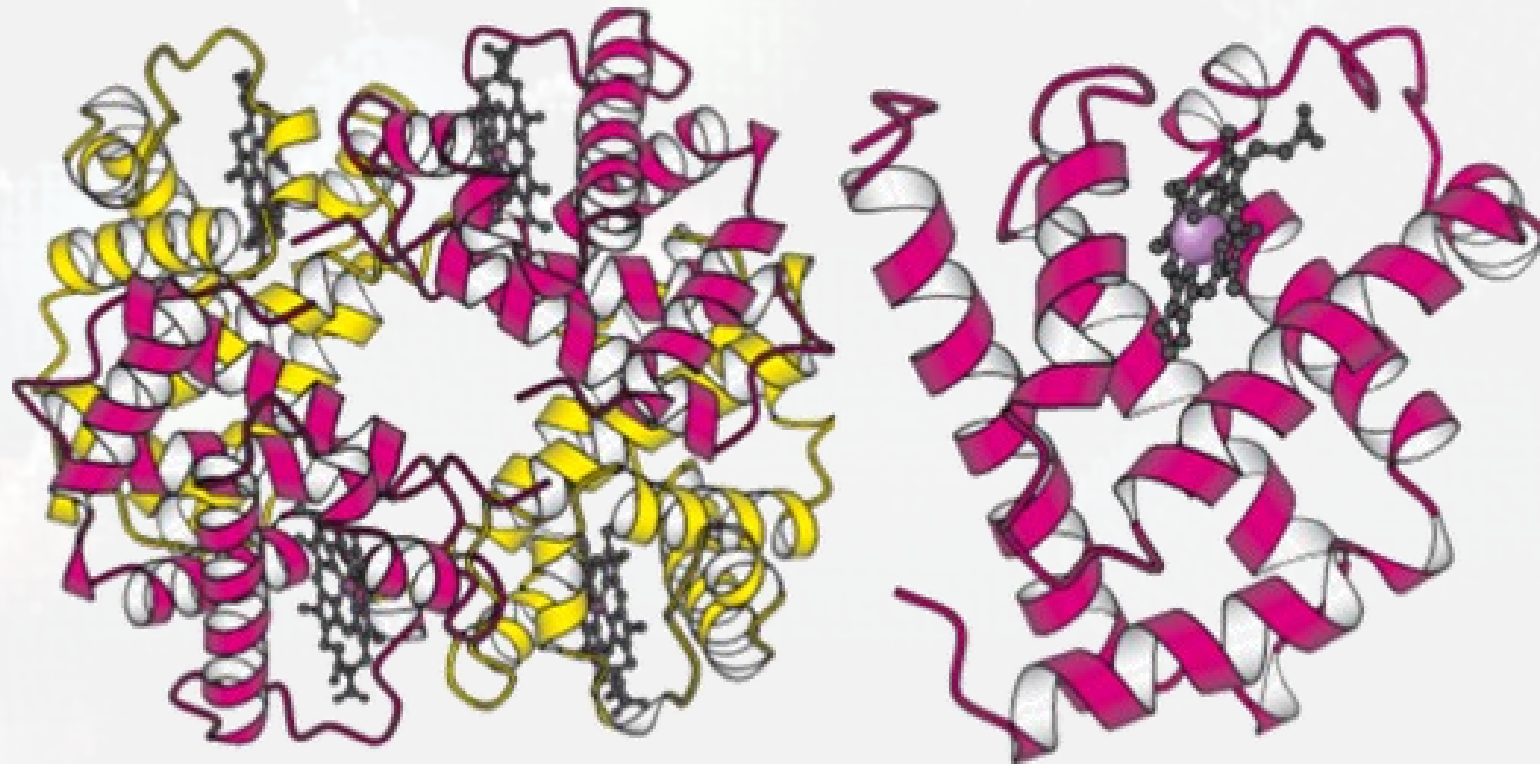
o efeito cooperativo (Hb) garante uma transferência eficiente de O_2 para o local de armazenamento: quanto menos O_2 estiver presente no sistema de transporte, mais completamente ele será liberado para o armazenamento.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

A determinação da estrutura da mioglobina e hemoglobina foi realizada pelos grupos de J. C. Kendrew e M. F. Perutz (Prêmio Nobel de Química, 1962).

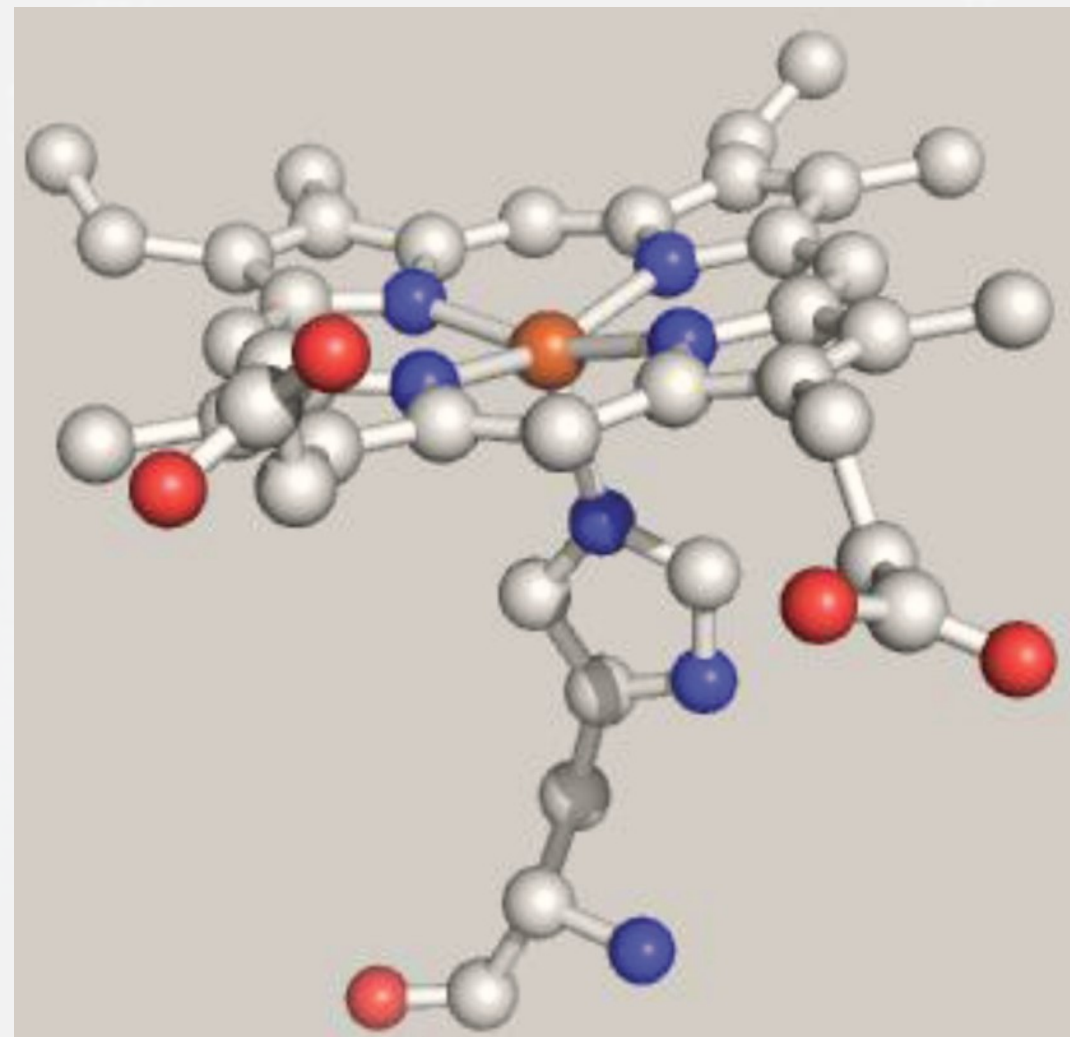
Em termos simples, Hb (2×141 e 2×146 aminoácidos, 64,5kDa) é um tetrâmero da hemoproteína monomérica mioglobina Mb (massa molecular 17,8 kDa); cadeias de dois α e dois β -peptídeos formam uma estrutura quaternária bem definida em Hb.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

A determinação da estrutura da mioglobina e hemoglobina foi realizada pelos grupos de J. C. Kendrew e M. F. Perutz (Prêmio Nobel de Química, 1962).

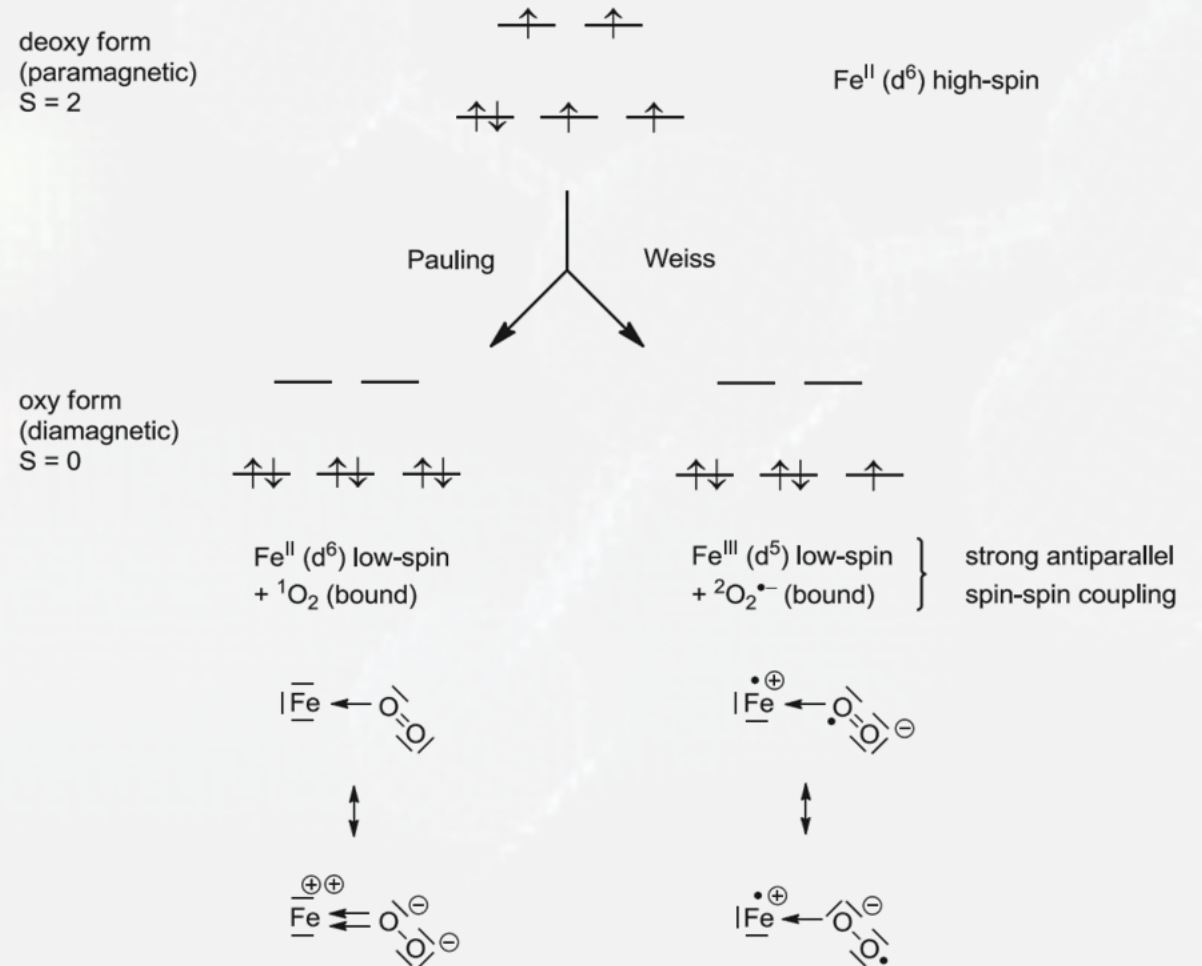
Dentro da proteína, os sistemas de desoxi heme, frequentemente descritos como em forma de disco, não são completamente planos, mas ligeiramente curvados, devido às interações com resíduos de aminoácidos vizinhos. Dos dois locais de coordenação axial livres em cada centro de ferro, um é ocupado pelo anel imidazol de cinco membros da histidina proximal.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

A presença de Fe^{2+} spin alto nas formas deoxi de Hb e Mb está firmemente estabelecida e um estado fundamental $S = 2$ com quatro elétrons desemparelhados. A presença de um número par de elétrons desemparelhados é favorável para uma ligação rápida e não inibida pelo spin de $^3\text{O}_2$, com seu estado fundamental $S = 1$.

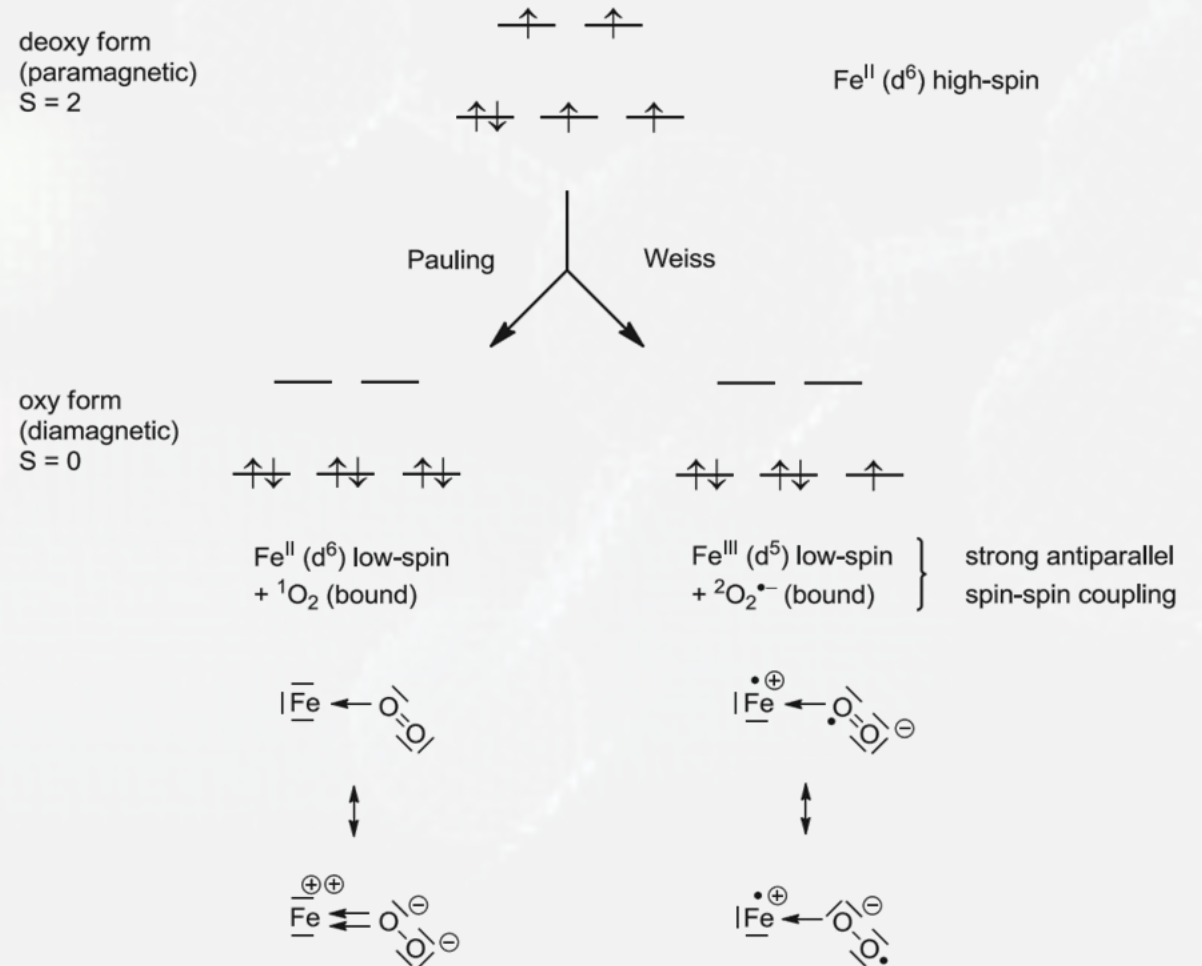
L. Pauling explicou o diamagnetismo observado pela combinação de Fe^{2+} de baixo spin e oxigênio singlete coordenado. Ambos os componentes seriam, cada um, diamagnéticos e a ligação seria alcançada através do caráter do caráter σ -doador e π -aceptor do ligante insaturado.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

A presença de Fe^{2+} spin alto nas formas deoxi de Hb e Mb está firmemente estabelecida e um estado fundamental $S = 2$ com quatro elétrons desemparelhados. A presença de um número par de elétrons desemparelhados é favorável para uma ligação rápida e não inibida pelo spin de $^3\text{O}_2$, com seu estado fundamental $S = 1$.

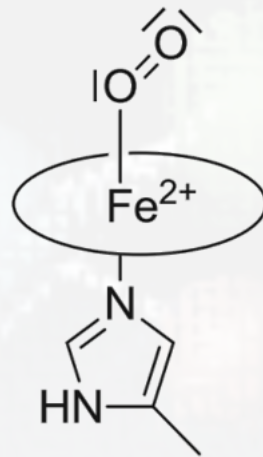
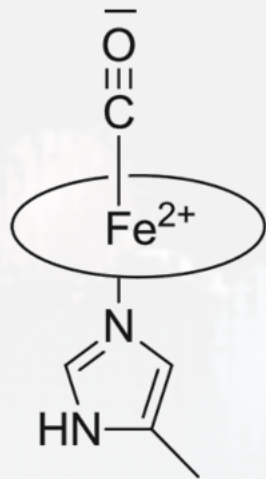
A alternativa foi formulada por JJ Weiss: após uma única transferência de elétrons do metal para o ligante no estado fundamental, baixo spin Fe^{3+} com $S = 1/2$ e um ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, também com $S = 1/2$, deve ser formado; o diamagnetismo observado à temperatura ambiente será então devido ao forte acoplamento antiferromagnético.



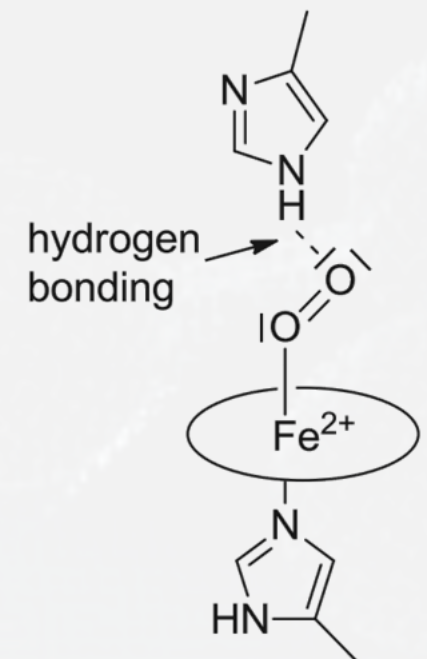
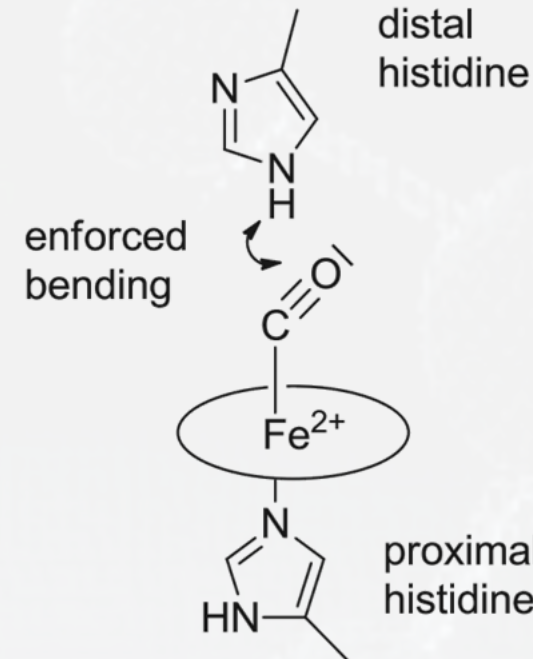
Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

O CO e outros ligantes receptores, como NO, se coordenam predominantemente com centros de metal de baixa valência (macio), podem substituir efetivamente o oxigênio.

free heme complexes (for models see 5.13)



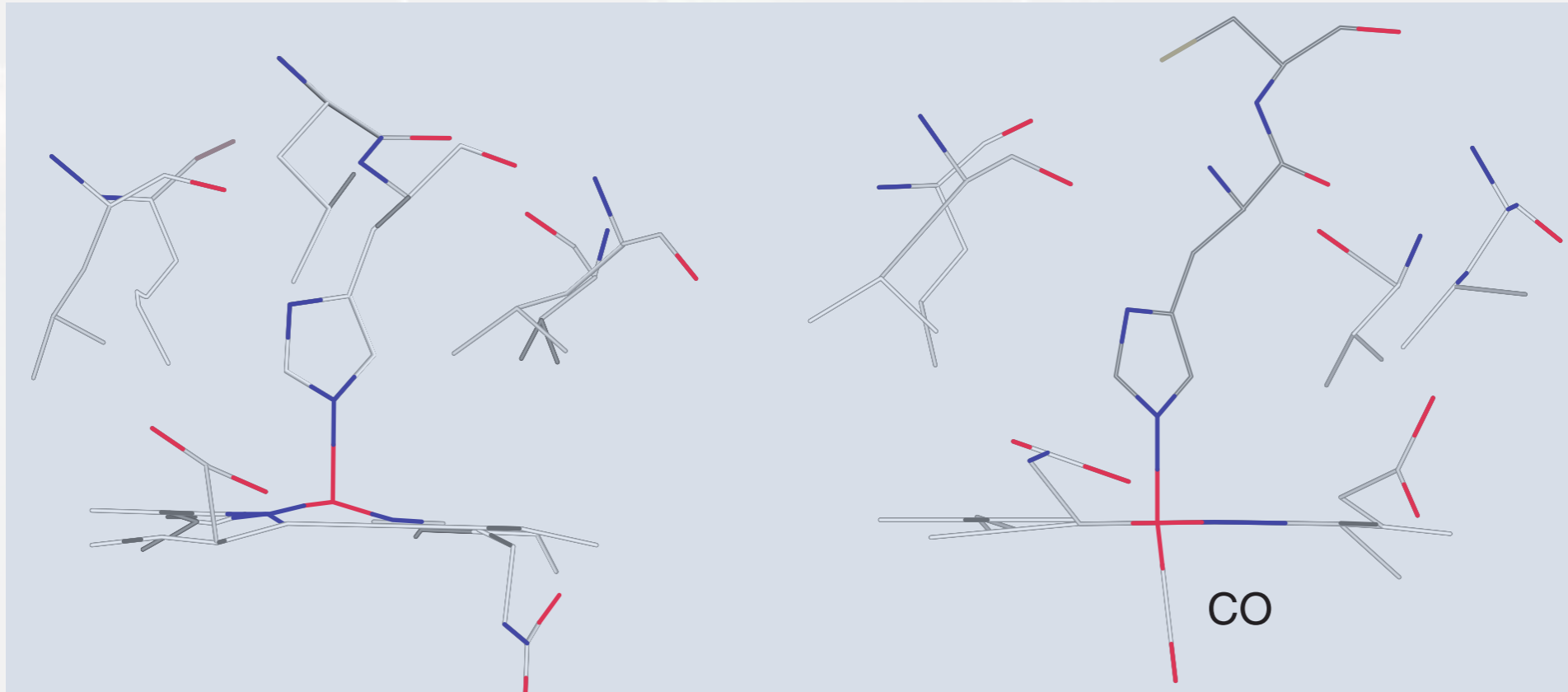
myoglobin, hemoglobin



De acordo com a descrição da ligação de valência, CO ligado a sistemas modelo (Heme) sem proteína prefere um arranjo linear, enquanto o O₂ coordenado terminalmente prefere uma geometria curvada, com um ângulo Fe-O-O de cerca de 120°, devido para o par de elétrons livre restante no átomo de oxigênio ligado.

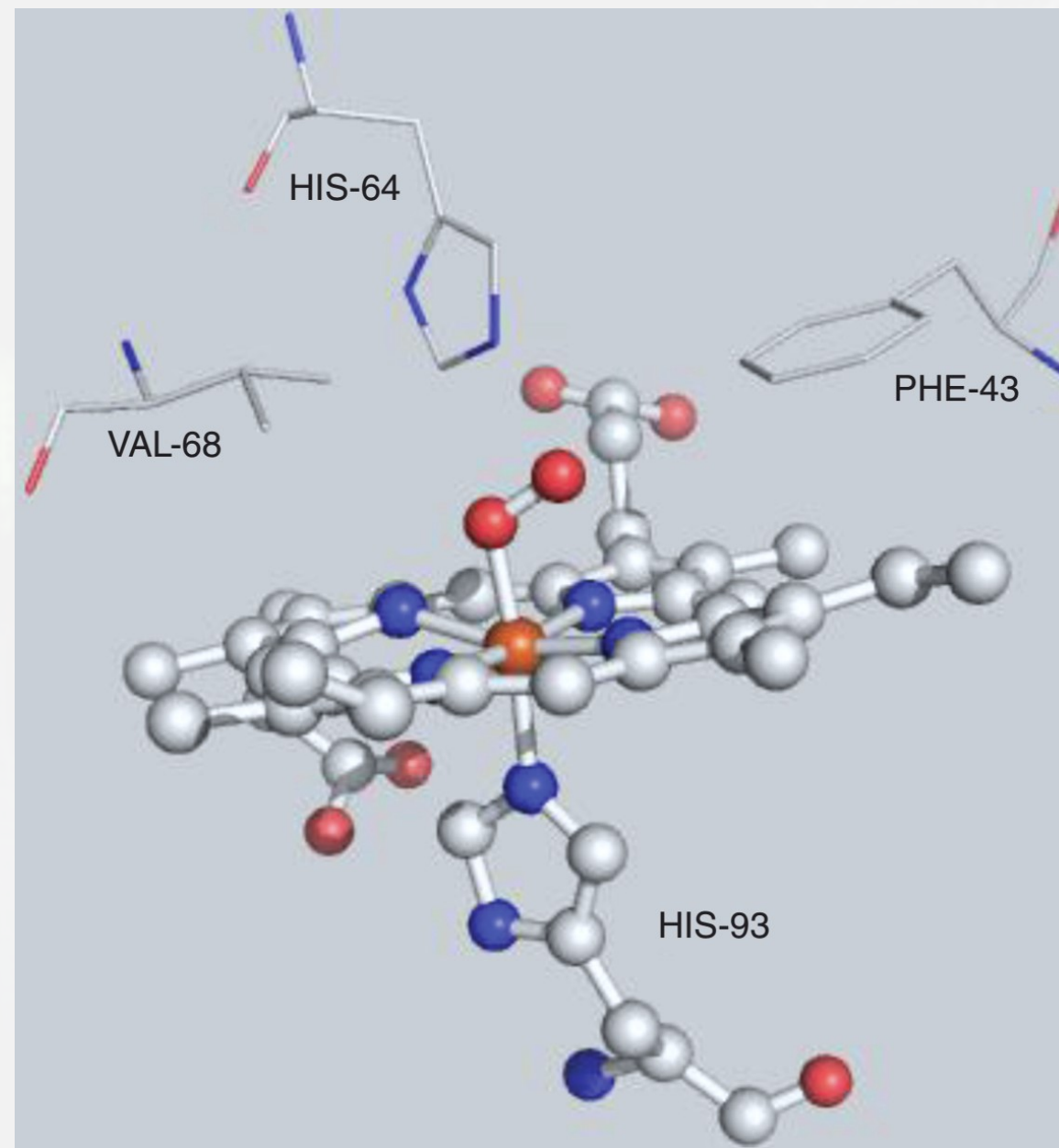
Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

É notável que a coordenação de um ligante "fraco" como O_2 ou $O_2^{\bullet-}$, induz uma mudança de um estado de spin alto para um estado de spin baixo do metal ("spin crossover"). A situação de spin alto, que no entanto é essencial para a ativação de 3O_2 , é bastante incomum para complexos de tetra-pirrol; sua ocorrência na forma desoxi é o resultado de uma interação metal-ligante enfraquecida devido ao encaixe incompleto (pentacoordenado) na cavidade do macrociclo significativamente abobadado (situação fora do plano)



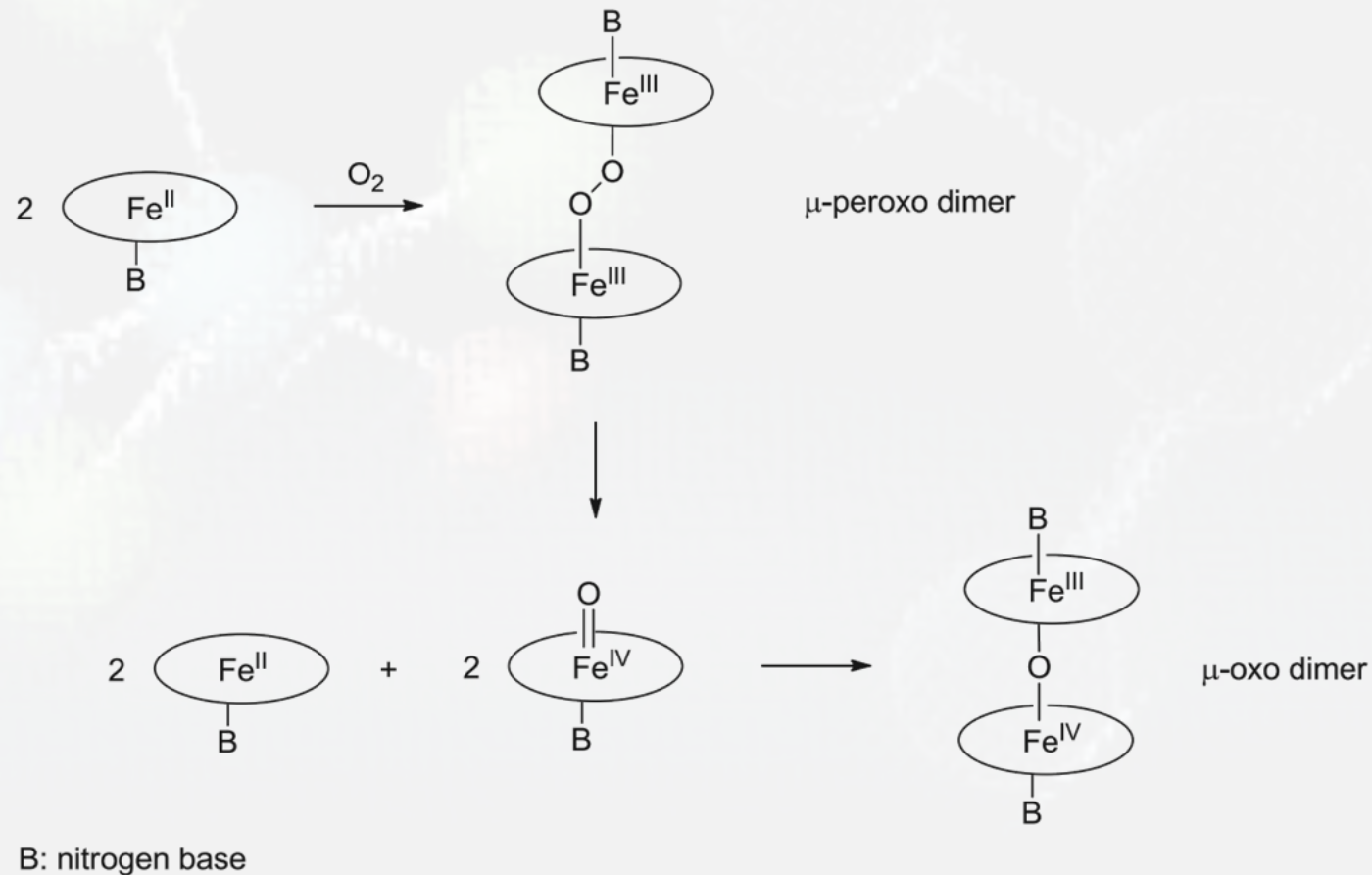
Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

É notável que a coordenação de um ligante "fraco" como O_2 ou $O_2^{\bullet-}$, induz uma mudança de um estado de spin alto para um estado de spin baixo do metal ("spin crossover"). A situação de spin alto, que no entanto é essencial para a ativação de 3O_2 , é bastante incomum para complexos porfirínicos; sua ocorrência na forma desoxi é o resultado de uma interação metal-ligante enfraquecida devido ao encaixe incompleto (pentacoordenado) na cavidade do macrociclo significativamente curvado (situação fora do plano).



Transporte e armazenamento de oxigênio através da hemoglobina e mioglobina

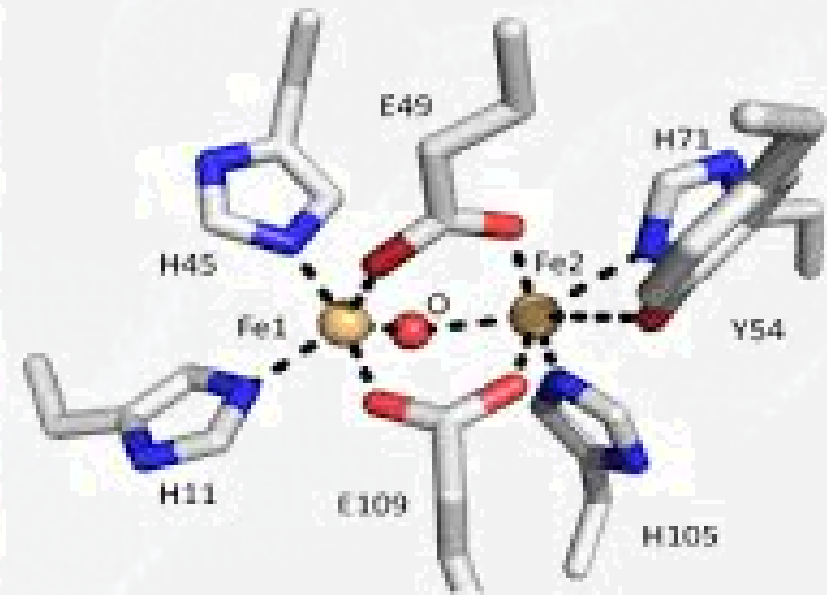
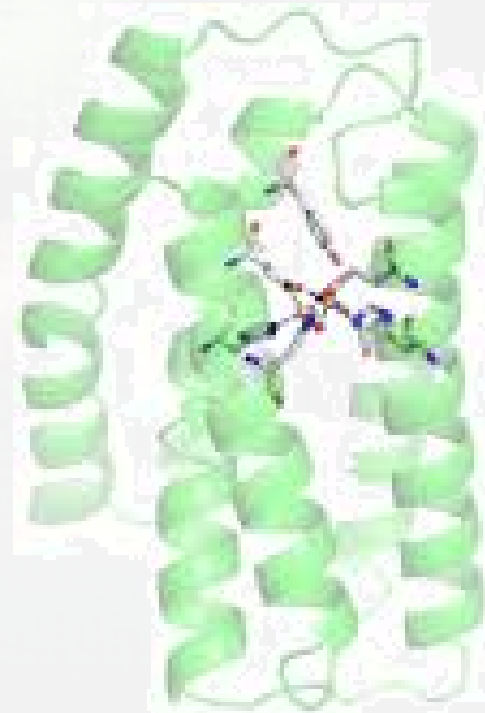
Em contraste com Hb e Mb, a maioria dos complexos simples de ferro(II)-porfirina que não são protegidos por um ambiente protéico reagem irreversivelmente com O_2 , eventualmente formando dímeros em ponte-oxo via intermediários peroxo. Portanto, a síntese deliberada de compostos de modelo de coordenação reversível de O_2 tem representado um desafio químico por algum tempo.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da Hemeretrina

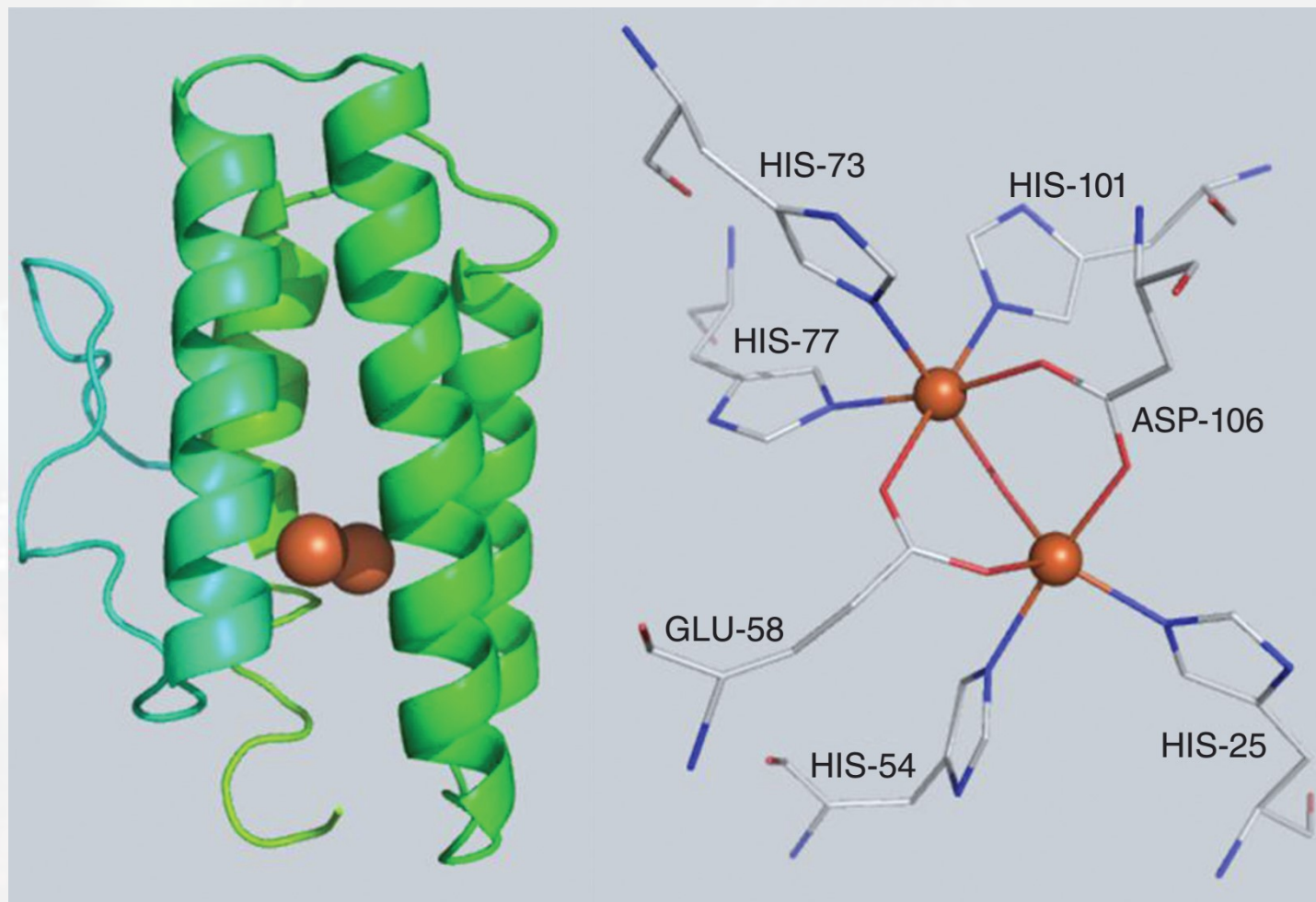
Vários grupos de invertebrados, tais como crustáceos, moluscos (por exemplo, caracóis), artrópodes (por exemplo, aranhas) e vermes marinhos, possuem metaloproteínas não porfinoides para absorção reversível de O₂. Enquanto a hemeritrina (Hr) contendo ferro, que, ao contrário do seu nome, não contém um sistema heme de acordo com ocorre principalmente como uma proteína octamérica com massa molecular de 8 × 13,5 kDa.

Medidas magnéticas da forma desoxi praticamente incolor da hemeritrina indicam a presença de ferro(II) spin alto, com quatro elétrons desemparelhados em cada centro, como na Hb desoxi e Mb. Um fraco acoplamento spin-spin antiparalelo entre dois centros aparentemente vizinhos pode ser observado.



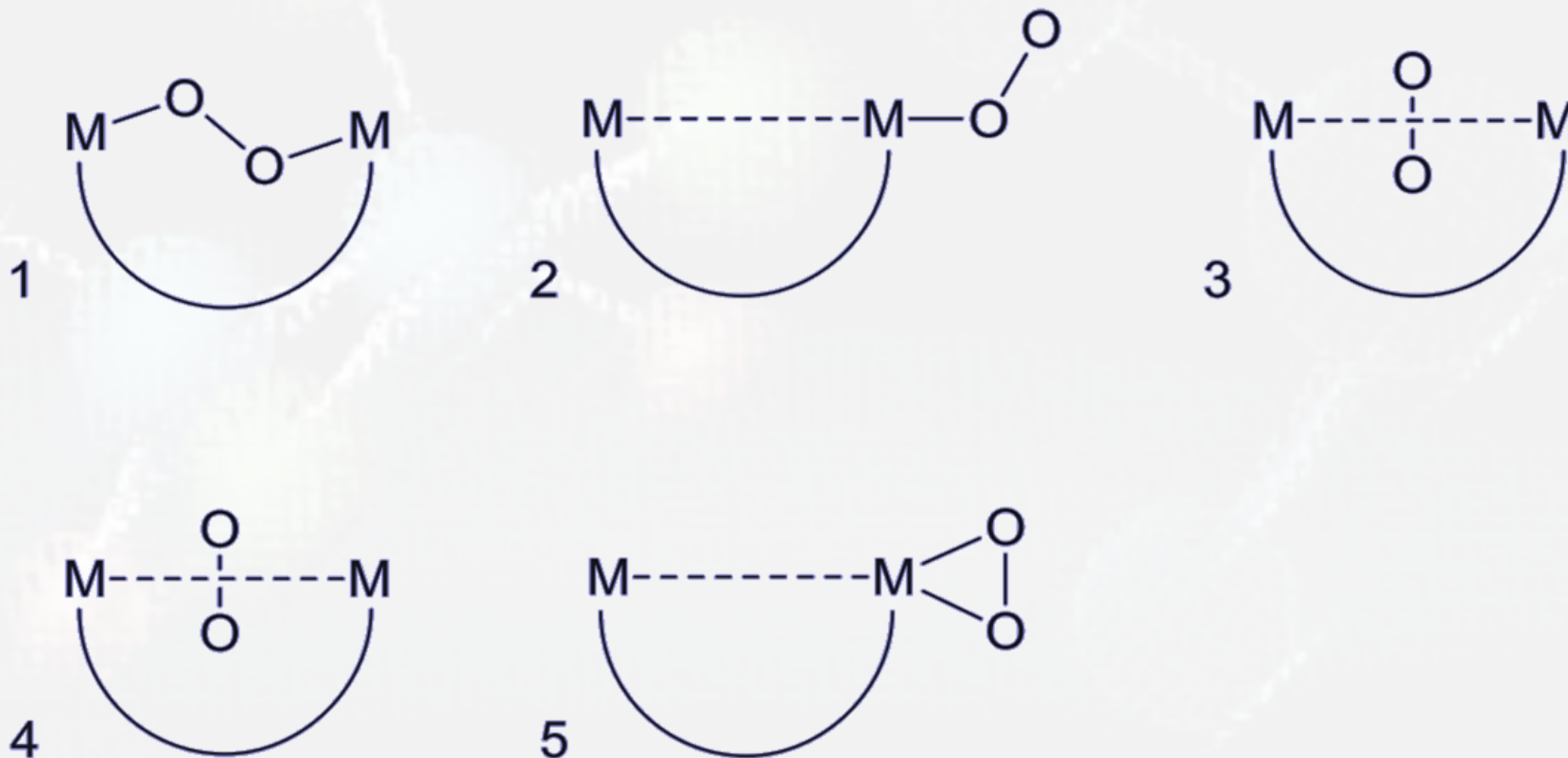
Transporte e armazenamento de oxigênio através da Hemeretrina

Para a forma oxi vermelho-violeta com um dioxigênio ligado por dímero de Fe, as medidas de suscetibilidade indicam a presença de dois centros fortemente antiferromagneticamente acoplados ($S = 1/2$), o que leva à conclusão de que cada monomérica da proteína contém dois centros de ferro(III) baixo spin.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da Hemeretrina

Das alternativas concebíveis para a coordenação do $O_2^{(2-)}$ pelo arranjo binuclear dos metais na hemeritrina, apenas a situação **2** e os arranjos fortemente distorcidos **4** e **5** permanecem, sendo aceitos atualmente. O esquema mostra os ambientes de coordenação reais para ambas as formas, conforme sugerido por análises da estrutura cristalina de técnicas espectroscópicas.



Transporte e armazenamento de oxigênio através da Hemeretrina

Os centros de ferro(II) (Fe_A , Fe_B) das formas deoxi são hexacoordenados contendo ligantes histidina, 2 pontes carboxilato e uma hidroxila, exceto por uma posição livre em Fe_A . Quando o oxigênio se liga, ambos os centros são oxidados a Fe^{3+} sob redução simultânea do substrato ao estado de peróxido e os centros metálicos são mais fortemente ligados pela formação de uma ponte oxo (“superexchange” → acoplamento antiferromagnético). O O_2 absorvido presumivelmente existe como ligante hidropereóxido, HOO^- , permitindo que uma ligação de hidrogênio seja formada com o íon de óxido.

