

**Síntese, caracterização e atividade de catalase de novos complexos de manganês**

**JOSANE ALVES LESSA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**FEVEREIRO- 2008**

# **Síntese, caracterização e atividade de catalase de novos complexos de manganês**

**JOSANE ALVES LESSA**

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Christiane Fernandes Horn**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO - 2008**

## 1 FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

04/2008

Lessa, Josane Alves

Síntese, caracterização e atividade de catalase de novos complexos de manganês / Josane Alves Lessa. – Campos dos Goytacazes, 2008.

156 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientadora: Christiane Fernandes Horn.

Área de concentração: Ciências naturais - síntese

Bibliografia: f. 153-156

1. Complexos de manganês 2. Catalase 3. Compostos miméticos

l. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências

Químicas I. Título

## **Síntese, caracterização e atividade de catalase de novos complexos de manganês**

**JOSANE ALVES LESSA**

"Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências."

Aprovado em 22 de fevereiro de 2008.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Roberto de Barros Faria – IQ - UFRJ

---

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo – LCQUI - UENF

---

Prof. Dr. Carlos Roberto Ribeiro Matos LCQUI - UENF

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Christiane Fernandes Horn - LCQUI - UENF  
ORIENTADORA

*Ao meu pai Humberto Lessa, com amor.*

## AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pois sem Ele nada é possível;
- ✓ Aos meus familiares, que sempre incentivaram a continuidade dos meus estudos, mesmo frente a dificuldades. Obrigada pelo amor e apoio;
- ✓ À Prof<sup>a</sup>. Christiane Fernandes Horn pela sua orientação, constante auxílio e disponibilidade;
- ✓ Ao Prof. Adolfo por proveitosas sugestões e discussões;
- ✓ Ao Idrak pelo carinho, paciência e apoio;
- ✓ Aos companheiros de laboratório Gabrieli, Luciana, Fábio, Érika, Sarah, Vagner, Valéria, Nathália, Michele e Marcione pela ajuda e convivência ao longo desses anos;
- ✓ A todos os professores do LCQUI-UENF que contribuíram na minha formação acadêmica;
- ✓ Ao professores Marcos N. Eberlin (IQ – UNICAMP), pela realização de análises por ESI-(+)-MS; Carlos B. Pinheiro, (IQ-UFF), pela obtenção de dados cristalográficos; Gehrard Shenk (University of Queensland, Austrália), pela obtenção de dados de RPE;
- ✓ Aos professores Alexandre Moura Stumbo, Carlos Roberto Ribeiro Matos e Roberto de Barros Faria , que gentilmente aceitaram fazer parte da banca;
- ✓ A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que eu concluísse este trabalho e encerrasse mais uma etapa em minha vida.

## RESUMO

Visando a obtenção de novos complexos de manganês como modelos sintéticos para a catalase de manganês (Mn-CAT), foram sintetizados os ligantes tri e tetradentados: HBPA ((2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina), H<sub>2</sub>BPCINOL (N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina), BMPA (bis-(2-piridilmetil) amina) e HPCINOL (N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina). Os ligantes foram previamente sintetizados e caracterizados por espectroscopia de IV e por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Após a caracterização dos ligantes, estes foram utilizados em reações com sais de Mn<sup>II</sup> para obtenção de seis complexos de manganês: [Mn<sup>III</sup>(BPA)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>). ½H<sub>2</sub>O (1), [Mn<sup>III</sup>(BPA)<sub>2</sub>]Cl.2CH<sub>3</sub>OH.½H<sub>2</sub>O (2), [Mn<sub>2</sub><sup>II,III</sup>(HBPCINOL)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>].ClO<sub>4</sub>.½CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> (3), [Mn<sup>II</sup>(BMPA)(Cl)<sub>2</sub>] ½CH<sub>3</sub>OH (4), [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(Cl)<sub>2</sub>] (5) e [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6). Os complexos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise elementar, condutivimetria, eletroquímica, espectroscopia eletrônica, espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-(+)-MS) e difração de raios X, sendo esta última utilizada apenas para a caracterização do complexo (6). Foi realizado estudo da reatividade dos complexos (3) a (6) frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para avaliar suas atividades de catalase. Tais estudos foram acompanhados por espectroscopia eletrônica, volumetria (estudos cinéticos) e avaliação da variação do pH durante a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promovida pelos complexos. Para o complexo (6), os estudos de reatividade também foram realizados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e ESI-(+)-MS, cujas técnicas permitiram identificar um intermediário da reação: [Mn<sub>2</sub><sup>III,IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(PCINOL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Os resultados indicaram que todos os complexos investigados são ativos frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podendo ser considerados como modelos funcionais para a Mn-CAT. Os estudos iniciais da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados em meio aquoso, sendo verificado que o pH do meio diminui com o decorrer da reação, assim como a atividade dos complexos. Concluiu-se que a diminuição do pH do meio resultou na protonação dos complexos e na sua inativação. Visando minimizar o efeito da protonação dos complexos, os estudos de reatividade foram realizados em meio tamponado (TRIS/TRIS.HCl, pH = 7,2). Verificou-se que a atividade desses complexos é maior em meio tamponado do que

em meio não-tamponado, deixando clara a evidência de que o pH do meio tem influência na atividade dos complexos frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Baseado nos estudos de reatividade do complexo (**6**), foi possível sugerir seu mecanismo de ação frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Palavras-chave:** complexos de manganês, catalase, compostos miméticos.

## ABSTRACT

Attempting to obtain new manganese complexes as synthetic models for manganese catalase (MnCAT), tri and tetradentate ligands were synthesized: HBPA (N-(2-hydroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)amine), H<sub>2</sub>BPCINOL (N-(2-hydroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)-[(3-chloro)(2-hydroxy)]propylamine), BMPA (bis-(2-pyridylmethyl)amine) and HPCINOL (1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol). The ligands were previously synthesized and characterized by IR spectroscopy and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. After the characterization of the ligands, reactions with Mn<sup>II</sup> salts were performed in order to obtain six manganese complexes: [Mn<sup>III</sup>(BPA)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>).1/2H<sub>2</sub>O (1), [Mn<sup>III</sup>(BPA)<sub>2</sub>]Cl.2CH<sub>3</sub>OH.1/2H<sub>2</sub>O (2), [Mn<sub>2</sub><sup>II,III</sup>(HBPCINOL)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>].ClO<sub>4</sub>.1/2CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> (3), [Mn<sup>II</sup>(BMPA)(Cl<sub>2</sub>)].1/2CH<sub>3</sub>OH (4), [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(Cl)<sub>2</sub>] (5) and [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6). The complexes were characterized by IR spectroscopy, elemental analysis, conductivimetry, electrochemistry, electronic spectroscopy, Electrospray Ionisation Mass Spectrometry (ESI-(+)-MS) and X-ray diffraction, with the last one utilized only for the characterization of complex (6). Reactivity studies toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of complexes (3)-(6) were carried out in order to evaluate their catalase activity. These studies were performed by electronic spectroscopy, volumetry (kinetic studies) and determination of changes in the pH values during the disproportionation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoted by the complexes under investigation. For complex (6), reactivity studies were also performed by electronic paramagnetic resonance (EPR) and ESI-(+)-MS, which allowed the identification of an intermediate for the reaction: [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(PCINOL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. The results indicate that all the complexes under investigation exhibited activity toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and therefore could be named functional models for the Mn-CAT. The initial studies of the disproportionation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were carried out in aqueous medium and it was observed that the pH of the medium decreases with the progress of the disproportionation reaction, as well as the activity of the complexes. It could be concluded that the decrease in the pH values results in the protonation of the complex and in its inactivation. In an effort to reduce the effect of the protonation of the complex, the reactivity studies were carried out in buffered medium (TRIS/TRIS.HCl, pH= 7.2). It was noted that the activity of the complexes is higher in a buffered medium than in a non buffered medium, showing clear evidence that the pH of the medium has an influence in the activity of the

complexes toward  $\text{H}_2\text{O}_2$ . So, based on reactivity studies of the complex, it was possible to suggest its action mechanism towards  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Keywords:** manganese complexes, catalase, mimetic compounds.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**BMPA:** N,N - bis-(2-piridilmetil) amina;

**HPCINOL:** N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina;

**HBPA:** (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina;

**H<sub>2</sub>BPCINOL:** N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina;

**TRIS/TRIS.HCl:** tris hidroximetilaminometano/cloridrato de tris hidroximetilaminometano;

**ESI-MS:** Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray*;

**EPR:** Ressonância Paramagnética eletrônica.

**APT:** Attached Proton Test

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura do sítio ativo da catalase de manganês (Mn-CAT) presente em bactérias *Thermus thermophilus* obtida com base em análise de difração de raios X (Dismukes, 1996). Verifica-se nesta figura a coordenação do resíduo de glutamato 36 na forma monodentada a um dos centros metálicos. ....24
- Figura 2. Estruturas dos complexos (1) – (5), obtidas por difração de raios X ( Triller et al., 2002). ....27
- Figura 3.a) Estruturas do ligante 2-(bis-(2-metilpiridil)aminometil)-6-((2-metilpiridil)(benzil)aminometil)-4-aminofenol (HL) e b) do complexo  $[Mn_2^{II}(L)(OAc)_2(CH_3OH)](ClO_4)$  (6), mimético à catalase de manganês (Dubois et al, 2003). Os espectros a-g foram obtidos após t = 0, 10s, 30, 70, 20 min, 30 min e 50 min, respectivamente, a T = 0 °C. ....29
- Figura 4. Acompanhamento espectral da decomposição do  $H_2O_2$  promovida pelo complexo  $[Mn_2(II)(L)(OAc)_2(CH_3OH)](ClO_4)$  (6) em acetonitrila. a) Espectro eletrônico para o complexo (1); b-g) Espectros eletrônicos do complexo (6) após adição de  $H_2O_2$  (Dubois et al., 2003). ....30
- Figura 5. Espectros de RPE da reação entre o complexo (6) e  $H_2O_2$  em acetonitrila. Espectros a-d: tempos de reação 0 s, 100 ms, 750 ms e 1,5 s. Condições da reação  $[(6)] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 460 \text{ mmol.L}^{-1}$ , T = 20 °C. ....30
- Figura 6. Estruturas dos complexos (7)-(10), sintetizado por Corbella e colaboradores (Corbella et al., 2004). ....31
- Figura 7. Decomposição catalítica de  $H_2O_2$  por complexos binucleares de manganês (III) em acetonitrila (Corbella et al., 2004).  $[Mn^{III}-Mn^{III}] = 0,8 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 0,53 \text{ M}$ . ....32
- Figura 8. Espectros de RPE a 77 K: (a) solução inicial de complexo (7) em acetonitrila; (b) 1 min após a adição de  $H_2O_2$ , sintetizado por Corbella e colaboradores (Corbella et al., 2004). ....33
- Figura 9. Estrutura dos complexos de manganês (11) e (12) e de seus respectivos ligantes  $L^1H_3$  e  $L^2H_3$  (Signorella et al., 2006). ....34
- Figura 10. Estrutura elucidada por raios X para o cátion  $[Mn(bmpa)_2]^+$  (Guilherme et al., 2007). ....36
- Figura 11. Espectro eletrônico do complexo  $[Mn(bpma)_2](ClO_4)_2$  (13) ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) em acetonitrila com adição de  $H_2O_2$  (50  $\mu\text{L}$ , solução 30 %): sem  $H_2O_2$  (o); 30 s após a adição de  $H_2O_2$  (—); 1 min após a adição de  $H_2O_2$  (●); 4 min após adição de  $H_2O_2$  (....) e 20 min após adição de  $H_2O_2$  (▼) (Guilherme et al., 2007). ....37
- Figura 12. Espectros de RPE para o complexo  $[Mn(bpma)_2](ClO_4)_2$  (13) em acetonitrila, a temperatura ambiente. a) solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo; b) alguns segundos após a adição de  $H_2O_2$  (1 mL, solução 30 %); c) 5 min após adição de  $H_2O_2$ ; d) 20 min após adição de  $H_2O_2$  (Guilherme et al., 2007). ....38
- Figura 13. Espectro de infravermelho para o intermediário HBPA, obtido em pastilha de KBr. ....53
- Figura 14. Espectro de infravermelho para o ligante  $H_2BPCINOL$ , obtido em filme. ....54
- Figura 15. Espectro de infravermelho para o pró-ligante BMPA, obtido em filme. ....55
- Figura 16. Espectro de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL, obtido em filme. ....56
- Figura 17. Espectro de RMN  $^1H$  para o pró-ligante HBPA, obtido em  $CDCl_3$ . ....57
- Figura 18. Espectro de RMN  $^1H$  para o pró-ligante  $H_2BPCINOL$ , obtido em  $CDCl_3$ . ....59

- Figura 19. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ . .....61
- Figura 20. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL, obtido em  $\text{CDCl}_3$ . .....62
- Figura 21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante HBPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .  
.....64
- Figura 22. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , obtido em  $\text{CDCl}_3$ . .....65
- Figura 23. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante BMPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .  
.....66
- Figura 24. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o ligante HPCINOL, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .67
- Figura 25. Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1),  
obtido em pastilha de KBr. ....69
- Figura 26. Espectro de infravermelho do complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$   
(2), obtido em pastilha de KBr. ....70
- Figura 27. Espectro de infravermelho para o complexo  
 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (3), obtido em pastilha de  
KBr. ....71
- Figura 28. Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$   
(4), obtido em pastilha de KBr. ....72
- Figura 29. Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (5),  
obtido em pastilha de KBr. ....73
- Figura 30. Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (6),  
obtido em pastilha de KBr. ....74
- Figura 31. a) Voltamograma cíclico e b) diferencial de pulso para o complexo  
 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1), na presença de ferroceno como padrão interno.  
Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo  
de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  
 $\text{LiClO}_4$  0,1 mol.L $^{-1}$ ; solvente: DMF. ....79
- Figura 32. Voltamograma cíclico (a) e diferencial de pulso (b) para o complexo  
 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (2). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo;  
eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo de referência: fio de patina; referência  
interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  $\text{TBAPF}_6$  0,1 mol.L $^{-1}$ ; solvente: DMF. 79
- Figura 33. Diferencial de pulso em DMF para o complexo  
 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (3). Eletrodo de trabalho:  
carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; Pseudo eletrodo de referência: fio de  
patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  $\text{TBAClO}_4$  0,1 mol.L $^{-1}$ ;  
solvente: DMF. ....80
- Figura 34. Comportamento eletroquímico do complexo (4) em DMF. a)  
Voltamograma cíclico e b) diferencial de pulso para o complexo  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$  (4) na presença de ferroceno como padrão interno.  
Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo  
de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  
 $\text{TBAPF}_6$  0,1 mol.L $^{-1}$ . ....81
- Figura 35. Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (5). a) obtidos  
nas velocidades: 25, 50, 75 e 100 mV/s, as quais estão representadas por A, B,  
C e D, respectivamente; b) na presença de ferroceno e de diferentes  
concentrações de cloreto de tetraetilamônio. Eletrodo de trabalho: carbono  
vítreo; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: Ag/AgCl; referência  
interna: ferroceno; eletrólito suporte:  $\text{TBAClO}_4$  0,1 mol.L $^{-1}$ ; solvente: DMF. ....82
- Figura 36. Diferencial de Pulso para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (6).  
Condições: Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina;

eletrodo de referência: Ag/AgCl; referência interna: ferroceno; eletrólito suporte: LiClO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; solvente: DMF.....	82
Figura 37. Estrutura de raios X para o complexo [Mn(HPCINOL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (Lessa et al., 2007) (6).....	84
Figura 38. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (1), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas. ....	86
Figura 39. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (3), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas. ....	87
Figura 40. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (4), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas. ....	88
Figura 41. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (5), obtido em água/metanol (1:1).....	89
Figura 42. Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo [Mn(HPCINOL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de algumas das espécies encontradas em solução. ....	90
Figura 43. Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (1) em metanol. ....	91
Figura 44. Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (2) em metanol. ....	92
Figura 45. Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (3) em metanol. ....	93
Figura 46. Espectro eletrônico para os complexos: a) (4); b) (5) e c) (6), em metanol. ....	94
Figura 47. Aparato experimental utilizado nos estudos cinéticos de decomposição do peróxido de hidrogênio promovida pelos complexos de manganês.....	97
Figura 48. Estruturas propostas para os complexos (3), (4), (5) e (6).....	99
Figura 49. Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (3) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em: a) meio aquoso e b) meio tamponado, a pH 7,2. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo, na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓. ....	100
Figura 50. a) Gráfico do volume de O <sub>2</sub> produzido em função do tempo para a reação entre o complexo (3) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em meio aquoso, sendo utilizadas as concentrações de complexo: 5,00 x 10 <sup>-4</sup> (■), 6,67 x 10 <sup>-4</sup> (●), 8,34 x 10 <sup>-4</sup> (*), 1,00 x 10 <sup>-3</sup> (▼) e 1,17 x 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> (♦). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais (v <sub>0</sub> ) de cada reação. ....	102
Figura 51. a) Gráfico do volume de O <sub>2</sub> produzido em função do tempo para a reação entre o complexo (3) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em meio tamponado, sendo utilizadas as concentrações de complexo: 5,00 x 10 <sup>-4</sup> (■), 6,67 x 10 <sup>-4</sup> (●), 8,34 x 10 <sup>-4</sup> (*), 1,00 x 10 <sup>-3</sup> (▼) e 1,17 x 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> (♦). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas. ....	102
Figura 52. Gráfico de velocidade inicial de produção de oxigênio para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração de complexo. a) Estudos realizados em meio aquoso e b) Estudos realizados em meio tamponado. ....	103

- Figura 53. Gráficos de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  obtidos com estudos realizados em a) meio aquoso e b) meio tamponado..... 104
- Figura 54. a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo de reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso, utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2,24 \times 10^{-2}$  (■),  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 105
- Figura 55. a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo de reação entre o complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio tamponado, utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 106
- Figura 56. Gráficos de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada. a) Estudos realizados em meio aquoso; b) Estudos realizados em meio tamponado..... 107
- Figura 57. Gráficos de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  para as reações realizadas em a) meio aquoso e b) meio tamponado..... 107
- Figura 58. Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se as concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). a) Estudos realizados em meio aquoso e b) estudos realizados em meio tamponado..... 109
- Figura 59. Gráficos de variação de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). a) Estudos realizados em meio aquoso e b) estudos realizados em meio tamponado..... 110
- Figura 60. Acompanhamento espectral da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ : a) em meio aquoso e b) em meio tamponado. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em a) Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓. A sobreposição com os demais espectros, em b), impossibilita a visualização do espectro referente ao complexo na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . .... 112
- Figura 61. a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo:  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 113
- Figura 62. Gráfico de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração de complexo. .... 114
- Figura 63. Gráfico de  $\log v_0$  x  $\log [\text{complexo}]_0$  obtido a partir da aplicação do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[\text{complexo}]_0$  apresentados na Tabela 38. .... 115
- Figura 64. a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $4,33 \times 10^{-2}$  (●),  $6,49 \times 10^{-2}$  (\*) e  $8,65 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>(▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação. .... 116
- Figura 65. Gráfico de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada. .... 117

- Figura 66. Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [H_2O_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[H_2O_2]_0$  contidos na Tabela 41. .... 117
- Figura 67. Gráficos de variação de variação de pH com o decorrer da reação em meio aquoso entre complexo (4) e  $H_2O_2$ , utilizando-se a) concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆) e b) concentrações de  $H_2O_2$ :  $2,16 \times 10^{-2}$  (■),  $4,33 \times 10^{-2}$  (●),  $6,49 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,45 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,08 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). .... 119
- Figura 68. Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (5) e  $H_2O_2$  em: a) meio aquoso e b) meio tamponado. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde ao complexo, na ausência de  $H_2O_2$ . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓. .... 120
- Figura 69. Espectros eletrônicos da reação entre o complexo (5) e  $H_2O_2$  em meio tamponado, evidenciando todas as transições eletrônicas. Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓. .... 121
- Figura 70. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio aquoso:  $5,88 \times 10^{-4}$  (■),  $6,86 \times 10^{-4}$  (●),  $7,84 \times 10^{-4}$  (\*),  $8,82 \times 10^{-4}$  (▼) e  $9,80 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 122
- Figura 71. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio tamponado:  $5,84 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $7,50 \times 10^{-4}$  (\*) e  $8,34 \times 10^{-4}$  (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 123
- Figura 72. Gráfico de velocidade inicial de produção de  $O_2$  para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração do complexo (5). a) Estudos realizados em meio aquoso. b) Estudos realizados em meio tamponado. .... 124
- Figura 73. Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [complexo]_0$  obtido a partir da aplicação de logaritmo nos valores de  $v_0$  e  $[complexo]_0$  contidos na Tabela 47. Estudos realizados em a) meio aquoso e b) meio tamponado. .... 124
- Figura 74. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $H_2O_2$ :  $2,53 \times 10^{-2}$  (■),  $5,06 \times 10^{-2}$  (●),  $7,59 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,01 \times 10^{-1}$  (▼) e  $1,26 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes se referem às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação. As reações foram realizadas em meio aquoso. .... 126
- Figura 75. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $H_2O_2$ :  $2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,12 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,03 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação. As reações foram realizadas em meio tamponado. .... 126
- Figura 76. Gráfico de velocidade de produção de  $O_2$  para cada concentração de  $H_2O_2$  utilizada. Os estudos foram realizados em: a) meio aquoso e b) meio tamponado. .... 127

- Figura 77. Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [H_2O_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[H_2O_2]_0$  contidos na tabela anterior. Os estudos foram realizados em: a) meio aquoso e b) meio tamponado. .... 127
- Figura 78. Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (5) e  $H_2O_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de complexo. a) Para estudos realizados em meio aquoso:  $[complexo]_0 = 5,88 \times 10^{-4}$  (■),  $6,86 \times 10^{-4}$  (●),  $7,84 \times 10^{-4}$  (\*),  $8,82 \times 10^{-4}$  (▼) e  $9,80 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆) e b) Para estudos realizados em meio tamponado:  $[complexo]_0 = 5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $5,84 \times 10^{-4}$  (●),  $6,67 \times 10^{-4}$  (\*),  $7,50 \times 10^{-4}$  (▼) e  $8,34 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). .... 130
- Figura 79. Gráficos de variação de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (5) e  $H_2O_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de  $H_2O_2$ . a) Para estudos realizados em meio aquoso:  $[H_2O_2]_0 = 2,53 \times 10^{-2}$  (■),  $5,06 \times 10^{-2}$  (●),  $7,59 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,01 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,26 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆) e b) Para estudos realizados em meio tamponado:  $[H_2O_2]_0 = 2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,12 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,23 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,03 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). .... 132
- Figura 80. Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (6) e  $H_2O_2$  em: a) meio aquoso e b) meio tamponado (pH 7,2). O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo na ausência de  $H_2O_2$ . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓. .... 133
- Figura 81. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio aquoso:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas.. .... 135
- Figura 82. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio tamponado:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $1,00 \times 10^{-3}$  (\*),  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas. .... 136
- Figura 83. Gráfico de velocidade inicial de produção de  $O_2$  para cada concentração de complexo utilizada. a) Estudos realizados em meio aquoso. b) Estudos realizados em meio tamponado. .... 136
- Figura 84. Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [complexo]_0$ . Estudos realizados em a) meio aquoso e b) meio tamponado. .... 137
- Figura 85. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $H_2O_2$  em meio aquoso:  $2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,11 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,23 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,03 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 138
- Figura 86. a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se diferentes concentrações de  $H_2O_2$  em meio tamponado:  $1,81 \times 10^{-2}$  (■),  $3,63 \times 10^{-2}$  (●),  $5,44 \times 10^{-2}$  (\*),  $7,25 \times 10^{-2}$  (▼) e  $9,27 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. .... 139
- Figura 87. Gráfico de velocidade de produção de  $O_2$  para cada concentração de  $H_2O_2$  utilizada. .... 140
- Figura 88. Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [H_2O_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[H_2O_2]_0$  contidos na Tabela 64. .... 140
- Figura 89. Gráficos de variação de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (6) e  $H_2O_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de complexo:  $5,00 \times$

$10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). a) Estudos realizados em meio aquoso e b) estudos realizados em meio tamponado.

- ..... 143
- Figura 90. Curvas de variação do pH com o tempo da reação utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em: a) Para estudos realizados meio aquoso, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =  $2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,11 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,23 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,03 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). e b) Para estudos realizados em meio tamponado, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =  $1,81 \times 10^{-2}$  (■),  $3,63 \times 10^{-2}$  (●),  $5,44 \times 10^{-2}$  (\*),  $7,25 \times 10^{-2}$  (▼) e  $9,07 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆) ..... 144
- Figura 91. Espectros de RPE em banda X obtidos a -133 °C (140 K) em solução tamponada do complexo (6) ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>): a) amostra 1; complexo (6), antes da adição H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) amostra 2; solução do complexo (6) congelada imediatamente após a adição de 8 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>final</sub> =  $1,87 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>), c) A amostra 2 foi descongelada, mantida a temperatura ambiente por 3 min e congelada novamente, d) a amostra 2 foi descongelada, mantida a 45 °C por 1 min e congelada novamente, e) amostra 3; uma segunda alíquota (8 µL) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>final</sub> =  $3,74 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) foi adicionada à amostra 2 e esta foi congelada após 2 min, f) a amostra 3 foi descongelada, mantida a 45°C por 2 min e congelada novamente, g) amostra 4; uma terceira alíquota (8µL) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15% ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>final</sub> =  $5,61 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) foi adicionada à amostra 3 e congelada 2 min depois. .... 147
- Figura 92. Espectros de RPE em banda X obtidos a -133 °C (140 K) de solução tamponada do complexo (6) ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>): a) complexo (6) antes da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) solução do complexo (6) congelada imediatamente após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,8 % ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>final</sub> =  $2,34 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>), c) a amostra em (b) foi descongelada, mantida a temperatura ambiente por 3 minutos e em seguida congelada novamente. .... 148
- Figura 93. Espectros de massas obtidos (a) antes e após (b) 1:30 min e (c) 5 min da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução do complexo (6) em MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1). .... 149

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo proposto para a decomposição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada pelos complexos (11) e (12). $k_{ox}$ = constante de velocidade na etapa de oxidação dos centros metálicos e $k_{red}$ = constante de velocidade na etapa de redução dos centros metálicos (Signorella et al., 2006). .....	35
Esquema 2. Proposta de mecanismo para a decomposição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> promovida pelo complexo [Mn(bpma) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , considerando-se formação de espécie binuclear de manganês durante a reação (Guilherme et al., 2007). .....	39
Esquema 3. Rota sintética para o pró-ligante HBPA (Neves et al., 1993; Neves et al., 1995). .....	45
Esquema 4. Rota sintética para o pró-ligante H <sub>2</sub> BPCINOL (Horn Jr et al., 2000; Horn Jr et al., 2005). .....	45
Esquema 5. Rota sintética para o pró-ligante BMPA (Neves et al., 1993; Neves et al., 1995). .....	46
Esquema 6. Rota sintética para o pró-ligante HPCINOL (Horn Jr et al., 2000; Horn Jr et al., 2005). .....	47
Esquema 7. Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo [Mn <sup>III</sup> (BPA) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> .½H <sub>2</sub> O (1). .....	48
Esquema 8. Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo [Mn(BPA) <sub>2</sub> ]Cl.2CH <sub>3</sub> OH.½ H <sub>2</sub> O (2). .....	48
Esquema 9. Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo [Mn <sup>II,III</sup> (HBPCINOL) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ).½CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> (3). .....	49
Esquema 10. Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo [Mn <sup>II</sup> (BMPA)(Cl) <sub>2</sub> ]½ CH <sub>3</sub> OH (4). .....	50
Esquema 11. Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo [Mn <sup>II</sup> (HPCINOL)(Cl) <sub>2</sub> ] (5). .....	50
Esquema 12. Esquema de síntese para o complexo [Mn <sup>II</sup> (HPCINOL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6). ..	51
Esquema 13. Proposta de estrutura para a espécie intermediária correspondente a <i>m/z</i> 722. .....	150
Esquema 14. Mecanismo proposto para a ação do complexo (6) frente ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , com base nos estudos de reatividade realizados. ....	150

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação da atividade catalítica dos complexos $[\text{Mn}(\text{bpia})(\mu\text{-OAc})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (1) e $[\text{Mn}(\text{bpia})(\mu\text{-O})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ (3) com a das catalases de manganês e com outros compostos descritos na literatura (Pecoraro et al., 2002).....	28
Tabela 2. Parâmetros cinéticos de Michaelis-Menten para os complexos (11) e (12) em metanol e DMF, a 25 °C (Signorella et al., 2006) .....	35
Tabela 3. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante HBPA, com suas respectivas atribuições.....	53
Tabela 4. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , com suas respectivas atribuições .....	54
Tabela 5. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante BMPA, com suas respectivas atribuições .....	55
Tabela 6. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL, com suas respectivas atribuições.....	56
Tabela 7. Resultados de RMN $^1\text{H}$ para o pró-ligante HBPA.....	58
Tabela 8. Resultados de RMN $^1\text{H}$ para o pró-ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ .....	59
Tabela 9. Resultados de RMN $^1\text{H}$ para o pró-ligante BMPA .....	61
Tabela 10. Resultados de RMN $^1\text{H}$ para o pró-ligante HPCINOL.....	63
Tabela 11. Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (APT) do pró-ligante HBPA com suas respectivas atribuições .....	64
Tabela 12. Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (APT) do pró-ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ com suas respectivas atribuições .....	65
Tabela 13. Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (APT) do pró-ligante BMPA com suas respectivas atribuições.....	66
Tabela 14. Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pró-ligante HPCINOL com suas respectivas atribuições.....	67
Tabela 15. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (1), com suas respectivas atribuições.....	69
Tabela 16. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (2), com suas respectivas atribuições.....	70
Tabela 17. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (3), com suas respectivas atribuições.....	71
Tabela 18. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (4), com suas respectivas atribuições.....	72
Tabela 19. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (5), com suas respectivas atribuições.....	73
Tabela 20. Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo (6), com suas respectivas atribuições.....	74
Tabela 21. Dados de análise elementar para o complexo (1). .....	75
Tabela 22. Dados de análise elementar para o complexo (2). .....	75
Tabela 23. Dados de análise elementar para o complexo (3) .....	76
Tabela 24. Dados de análise elementar para o complexo (4). .....	76
Tabela 25. Dados de análise elementar para o complexo (5). .....	76
Tabela 26. Dados de análise elementar para o complexo (6). .....	76

Tabela 27. Valores tabelados de condutividade para complexos de concentração $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes solventes orgânicos (Geary, 1971).....	77
Tabela 28. Dados da análise de condutivimetria para os complexos sintetizados....	77
Tabela 29. Dados cristalinos e parâmetros do refinamento .....	84
Tabela 30. Principais comprimentos (Å) de ângulos de ligação (°) observados para o complexo (6) .....	85
Tabela 31. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre (3) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meios aquoso e tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de (3) .....	101
Tabela 32. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para cada [complexo] <sub>0</sub> utilizada	103
Tabela 33. Dados de regressão linear relacionados à curva apresentada na Figura 53.....	104
Tabela 34. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (3) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meios aquoso e tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	105
Tabela 35. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para cada [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> utilizada .....	106
Tabela 36. Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 57.....	108
Tabela 37. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações do complexo (4) .....	113
Tabela 38. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para cada [complexo] <sub>0</sub> utilizada. ....	114
Tabela 39. Dados de regressão linear relacionados aos dados apresentados na Figura 63.....	115
Tabela 40. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	116
Tabela 41. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para cada [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> utilizada .....	117
Tabela 42. Dados de regressão linear relacionados à curva apresentada na Figura 66 .....	118
Tabela 43. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações do complexo (4) .....	119
Tabela 44. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	119
Tabela 45. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo.....	122
Tabela 46. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo.....	122
Tabela 47. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para cada [complexo] <sub>0</sub> utilizada	123
Tabela 48. Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 73.....	125
Tabela 49. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	125

Tabela 50. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio tamponado em diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	125
Tabela 51. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada $[\text{complexo}]_0$ utilizada	127
Tabela 52. Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 77 .....	128
Tabela 53. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo .....	129
Tabela 54. Condições experimentais utilizadas no estudo de acompanhamento da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo .....	130
Tabela 55. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	131
Tabela 56. Condições experimentais utilizadas no estudo de acompanhamento da reação entre o complexo (5) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	131
Tabela 57. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo .....	135
Tabela 58. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo .....	135
Tabela 59. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada $[\text{complexo}]_0$ utilizada	136
Tabela 60. Dados de regressão linear relacionados às retas apresentadas na Figura 84 .....	137
Tabela 61. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	138
Tabela 62. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio tamponado empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	138
Tabela 63. Valores de $v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ utilizada .....	139
Tabela 64. Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 88 .....	140
Tabela 65. Equações de velocidade obtidas para a reação entre os complexos (3)-(6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	142
Tabela 66. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de complexo .....	142
Tabela 67. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio tamponado, empregando-se diferentes concentrações de complexo .....	143
Tabela 68. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	144
Tabela 69. Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio tamponado, empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	144

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	23
1.1	As catalases de manganês .....	23
1.2	Modelos sintéticos à catalase de manganês (Mn-CAT): busca de respostas sobre o modo de ação da enzima.....	25
1.3	Síntese, caracterização e reatividade de compostos sintéticos miméticos às catalases de manganês relatados na literatura .....	26
2	OBJETIVOS .....	40
2.1	Objetivo geral.....	40
2.2	Objetivos específicos .....	40
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1	Técnicas empregadas.....	41
3.1.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	41
3.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ e de $^{13}\text{C}$ .....	41
3.1.3	Análise Elementar.....	42
3.1.4	Condutividade .....	42
3.1.5	Eletroquímica .....	42
3.1.6	Espectroscopia Eletrônica .....	43
3.1.7	Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Electrospray</i> (ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS).....	43
3.1.8	Difração de Raios X.....	44
3.1.9	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	44
3.2	SÍNTESES ORGÂNICAS.....	44
3.2.1	Síntese de (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA) .....	45
3.2.2	Síntese de N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (H <sub>2</sub> BPCINOL).....	45
3.2.3	Síntese bis-(2-piridilmetil) amina (BMPA) .....	46
3.2.4	Síntese de N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (HPCINOL) .....	47
3.3	SÍNTESES INORGÂNICAS .....	47
3.3.1	[Mn <sup>III</sup> (BPA) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> .½H <sub>2</sub> O (1) .....	48
3.3.2	[Mn <sup>III</sup> (BPA) <sub>2</sub> ]Cl.2CH <sub>3</sub> OH.½H <sub>2</sub> O (2).....	48
3.3.3	[Mn <sub>2</sub> <sup>II,III</sup> (HBPCINOL) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ).½CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> (3).....	49
3.3.4	[Mn <sup>II</sup> (BMPA)(Cl) <sub>2</sub> ]½CH <sub>3</sub> OH (4) .....	50
3.3.5	[Mn <sup>II</sup> (HPCINOL)(Cl) <sub>2</sub> ] (5).....	50
3.3.6	[Mn <sup>II</sup> (HPCINOL)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6) .....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
4.1	Sínteses Orgânicas.....	52
4.1.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	52
4.1.2	Ressonância Magnética Nuclear .....	57
4.1.2.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	57
	Multiplicidade.....	63
4.1.2.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (APT) ..	63
4.2	SÍNTESES INORGÂNICAS .....	68

4.2.1	Espectroscopia de infravermelho.....	68
4.2.2	Análise elementar .....	75
4.2.3	Condutivimetria .....	77
4.2.4	Eletroquímica .....	78
4.2.5	Difração de raios X .....	83
4.2.6	Espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i> (ESI-(+)-MS) .....	85
4.2.7	Espectroscopia Eletrônica .....	90
5	REATIVIDADE .....	95
5.1	Atividade de catalase: estudos cinéticos.....	95
5.2	Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	98
5.3	Resultados .....	98
5.3.1	Estudos de reatividade do complexo (3).....	99
5.3.1.1	Espectroscopia Eletrônica .....	100
5.3.1.2	Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade .....	101
5.3.1.2.1	Determinação da ordem de reação para o complexo (3).....	101
5.3.1.2.2	Determinação da ordem de reação para o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	104
5.3.1.3	Avaliação da variação de pH durante a decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> promovida pelo complexo (3) .....	109
5.3.1.3.1	Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo... ..	109
5.3.1.3.2	Estudos empregando-se diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...	110
5.3.2	Estudos de reatividade do complexo (4).....	111
5.3.2.1	Espectroscopia Eletrônica .....	111
5.3.2.2	Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade .....	112
5.3.2.2.1	Determinação da ordem de reação para o complexo (4).....	112
5.3.2.2.2	Determinação da ordem de reação para o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	115
5.3.2.3	Avaliação da variação de pH durante a decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> promovida pelo complexo (4) .....	118
5.3.3	Estudos de reatividade do complexo (5).....	120
5.3.3.1	Espectroscopia eletrônica .....	120
5.3.3.2	Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade .....	121
5.3.3.2.1	Determinação da ordem de reação para o complexo (5).....	121
5.3.3.2.2	Determinação da ordem de reação para o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	125
5.3.3.3	Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pelo complexo (5).....	129
5.3.3.3.1	Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo... ..	129
5.3.3.3.2	Estudos empregando-se diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...	131
5.3.4	Estudos de reatividade do complexo (6).....	132
5.3.4.1	Espectroscopia Eletrônica .....	133
5.3.4.2	Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade .....	134
5.3.4.2.1	Determinação da ordem de reação para o complexo (6).....	135
5.3.4.2.2	Determinação da ordem de reação para o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	138
5.3.4.3	Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pelo complexo (6).....	142
5.3.4.3.1	Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo... ..	142
5.3.4.3.2	Estudos empregando-se diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ...	144
5.3.4.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	145

	5.3.4.5 Espectrometria de Massas com Ionização por <i>Electrospray</i> .....	148
6	CONCLUSÕES .....	151
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	153

## 2 INTRODUÇÃO

### 2.1 As catalases de manganês

Durante o metabolismo do oxigênio em organismos aeróbicos podem ser produzidas, além de água, espécies altamente reativas, denominadas de espécies reativas de oxigênio (EROs) (Matés, 2000). Tais espécies abrangem tanto radicais de oxigênio/8 (como o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) e o radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )), como também derivados não radicalares do oxigênio (como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )), e o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) (Di Mascio et al., 2006).

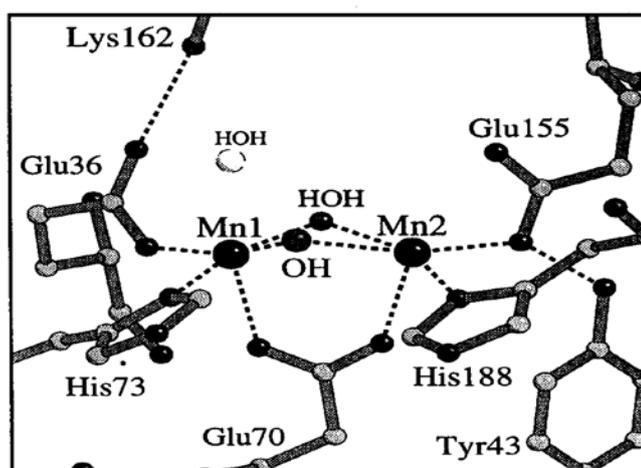
Para combater as EROs o nosso organismo dispõe de uma série de sistemas antioxidantes. Porém, quando a formação dessas espécies reativas excede a capacidade de defesa antioxidante e de reparo do organismo, é causado o chamado estresse oxidativo, que se caracteriza por danos às membranas celulares, proteínas, à estrutura do DNA, além da inativação de enzimas (Matés et al., 1999). Estudos indicam que há uma relação entre as EROs e inúmeras doenças, como Mal de Parkinson (Basset et al., 1999), Mal de Alzheimer (Price et al., 1998), diabetes (Sentman et al., 1999) e câncer (Janssen et al., 1998). Acredita-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  seja produzido em quantidades elevadas durante situações patológicas. Neste caso, sua decomposição pode ser parcial e então este pode tornar-se um substrato para a reação de Fenton, resultando na produção do radical hidroxila, o qual é extremamente tóxico e mutagênico (Sawyer et al., 1996).

Dentre os sistemas antioxidantes naturais, as metaloenzimas superóxido dismutase, glutathiona peroxidase e catalase atuam na degradação das EROs. A catalase, por sua vez, catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio segundo a equação (Pecoraro et al., 1994; Wieghardt, 1989):



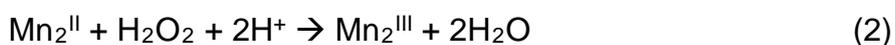
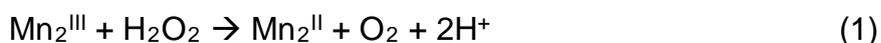
São encontrados na natureza dois tipos de catalase: as que contêm ferro e as que contêm manganês em seu sítio ativo (Zamocky e Koller, 1999). As catalases de ferro, que possuem uma estrutura heme (centro de ferro ligado a quatro nitrogênios do anel porfirínico), são encontradas em mamíferos e vegetais (Maté et al., 1999). As catalases de manganês, por sua vez, estão presentes em seres encontrados em ambiente microaerofílico, incluindo bactérias lácticas (como *Lactobacillus plantarum*) e bactérias termófilas, como (*Thermus thermophilus* e *Thermoleophilum álbum*) (Kono e Fridovich, 1983; Allgood, 1986; Antonyuk et al., 2002).

Através da técnica de difração de raios X, sugere-se que o sítio ativo das catalases de manganês consiste de uma estrutura binuclear, sendo um dos centros de manganês pentacoordenado e o outro hexacoordenado (Jacquanet et al., 1997; Stemmler et al., 1997). A distância entre estes metais é de 3,6 Å (Dismukes, 1996; Jacquanet et al., 1997). Em sua forma reduzida ( $Mn_2^{II}$ ), os metais apresentam em seu ambiente de coordenação grupos aquo, hidroxilo e carboxilato como ligantes ponte, além dos aminoácidos glutamato e histidina (Figura 1). A enzima apresenta duas conformações que diferem na forma mono ou bidentada do resíduo de glutamato 36 ligado a um dos centros metálicos. Quando este aminoácido encontra-se na forma monodentada ao centro metálico, é observada a presença de uma molécula de água coordenada ao metal (Pecoraro et al., 2004).



**Figura 1.** Estrutura do sítio ativo da catalase de manganês (Mn-CAT) presente em bactérias *Thermus thermophilus* obtida com base em análise de difração de raios X (Dismukes, 1996). Verifica-se nesta figura a coordenação do resíduo de glutamato 36 na forma monodentada a um dos centros metálicos.

A combinação de estudos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia eletrônica e difração de raios X indicaram que a enzima pode existir em ao menos quatro desses estados de oxidação: forma reduzida  $Mn^{II}Mn^{II}$ ; forma de valência mista  $Mn^{II}Mn^{III}$ ; forma oxidada  $Mn^{III}Mn^{III}$ ; forma superoxidada  $Mn^{III}Mn^{IV}$ . A forma  $Mn^{IV}Mn^{IV}$  não foi observada (Siegbahn, 2001; Penner-Hahn e Waldo, 1995). Dentre os quatro estados de oxidação apresentados pela enzima, foi observado que a forma superoxidada  $Mn^{III}Mn^{IV}$  não apresenta atividade frente ao  $H_2O_2$ , o que elimina a possibilidade da etapa  $Mn^{II}Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{III}Mn^{IV}$  no ciclo catalítico. Estudos espectroscópicos mostraram que o  $H_2O_2$  pode tanto oxidar quanto reduzir os centros metálicos presentes na enzima, conforme ilustrado nas equações



indicando que os estados de oxidação  $Mn_2^{II}$  e  $Mn_2^{III}$  são as espécies ativas no ciclo catalítico da enzima.

Estes estudos contribuem para o avanço do conhecimento sobre o mecanismo da ação desta enzima, o qual ainda não está completamente compreendido, assim como da estrutura detalhada dos intermediários formados durante a decomposição do peróxido de hidrogênio (Pecoraro et al., 2004; Antonyuk et al., 2002).

## **2.2 Modelos sintéticos à catalase de manganês (Mn-CAT): busca de respostas sobre o modo de ação da enzima**

O fato do mecanismo de ação das catalases de manganês não estar completamente elucidado tem motivado o desenvolvimento de compostos sintéticos similares a estas, visando a compreensão do seu mecanismo de ação (Pecoraro et al., 2002). Estes compostos sintéticos são muito menos elaborados que as metaloenzimas naturais, entretanto podem permitir aos pesquisadores avançar no conhecimento do modo de ação das catalases de manganês.

A obtenção de compostos sintéticos para a catalase é de interesse do ponto de vista não apenas da elucidação do mecanismo de ação da mesma como também do ponto de vista do desenvolvimento de terapêuticos que contribuam para o combate aos danos causados por EROs. Foi observado, por exemplo, que o complexo  $[Mn^{III}(\text{Salen})Cl]$  (Salen = bis(salicilaldeído)etilenodiamina) exibe

propriedades de catalase além de efeito protetor das células contra as EROs (Baker et al., 1998).

### 2.3 Síntese, caracterização e reatividade de compostos sintéticos miméticos às catalases de manganês relatados na literatura

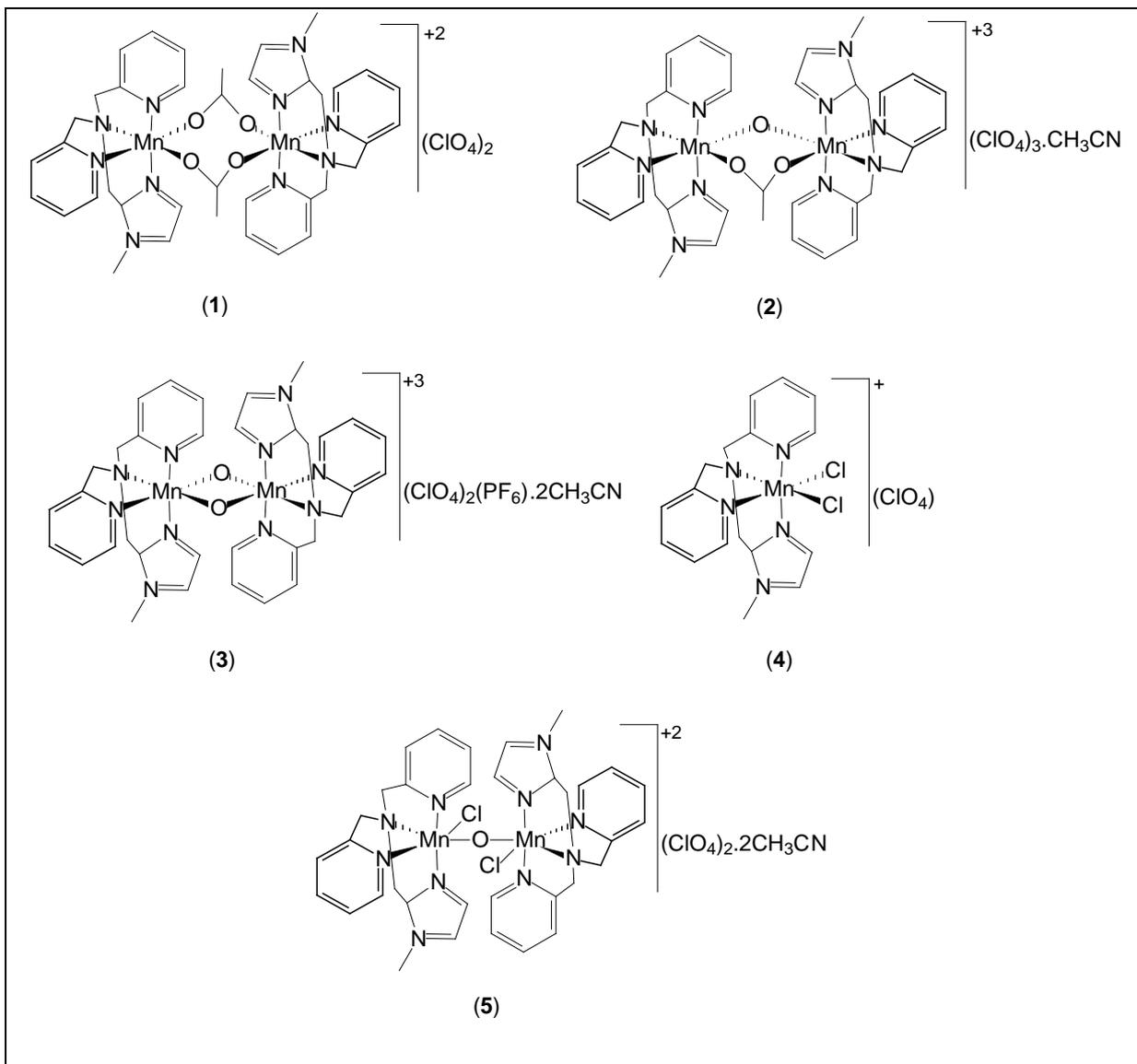
Visando compreender de forma mais detalhada a estrutura dos intermediários da reação da Mn-CAT frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , compostos com diferentes estados de oxidação têm sido sintetizados. Compostos contendo  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  podem ser obtidos em virtude da variação na razão dos grupos nitrogenados/oxigenados presentes nos ligantes. Um detalhe importante na obtenção dos compostos de manganês é que muitos dos ligantes utilizados não completam totalmente o ambiente de coordenação do metal, havendo desta forma a coordenação de ligantes lábeis (haletos e solventes) ao centro metálico. Este aspecto facilita uma possível interação do metal com o peróxido de hidrogênio, o que é essencial para possibilitar a decomposição desta molécula.

Tem sido observado na literatura que a investigação da reatividade dos complexos frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  é estudada, dentre outras, pelas seguintes técnicas: espectroscopia eletrônica, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray* (ESI-(+)-MS).

A seguir serão relatados alguns compostos de manganês apontados como modelos estruturais, espectroscópicos e/ou funcionais à catalase, dando ênfase nas informações obtidas a partir de cada modelo.

Triller e colaboradores publicaram, em 2002, um trabalho apresentando a síntese, caracterização e reatividade de cinco complexos de manganês, sendo quatro binucleares e um mononuclear:  $[\text{Mn}(\text{bpia})(\mu\text{-OAc})]_2(\text{ClO}_4)_2$  (**1**),  $[\text{Mn}_2(\text{bpia})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**2**),  $[\text{Mn}(\text{bpia})(\mu\text{-O})]_2(\text{ClO}_4)_2(\text{PF}_6) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**3**),  $[\text{Mn}(\text{bpia})(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$  (**4**) e  $[(\text{Mn}(\text{bpia})(\text{Cl}))_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**5**), sendo bpia = (picolil)(*N*-metilimidazol-2-il)amina). Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise elementar, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), difração de raios X e espectroscopia eletrônica. Através desta última análise, foi possível observar similaridades entre os espectros eletrônicos dos complexos e os apresentados pela enzima nativa (Mn-CAT), o que, juntamente com

a análise de difração de raios X, lhes conferiu o caráter de compostos miméticos estruturais à Mn-CAT (Triller et al., 2002). As estruturas dos complexos elucidadas por raios X são apresentadas na figura a seguir.



**Figura 2.** Estruturas dos complexos (1) – (5), obtidas por difração de raios X ( Triller et al., 2002).

Os complexos (1), (2) e (3) são miméticos estruturais, respectivamente, para as formas  $\text{Mn}_2^{\text{II,II}}$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$  e  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$  da enzima nativa e apresentaram-se ativos frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Interessantemente, o complexo (3) apresenta reatividade frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apesar de ser um mimético estrutural para a forma inativa da enzima ( $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ ). Os complexos (4) e (5), por sua vez, não apresentaram atividade e, devido à presença de cloretos coordenados ao centro metálico, estes complexos foram considerados miméticos às catalases de manganês inibidas por haletos. Os

complexos (1) e (3) mostraram-se altamente eficientes, sendo o complexo (1) o mais ativo frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Comparando-se a atividade de catalase dos complexos (1) e (3) com outros complexos miméticos que apresentam atividades mais significativas frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verifica-se que o complexo (1) é considerado um dos complexos de manganês mais eficientes na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme pode ser observado na Tabela 1.

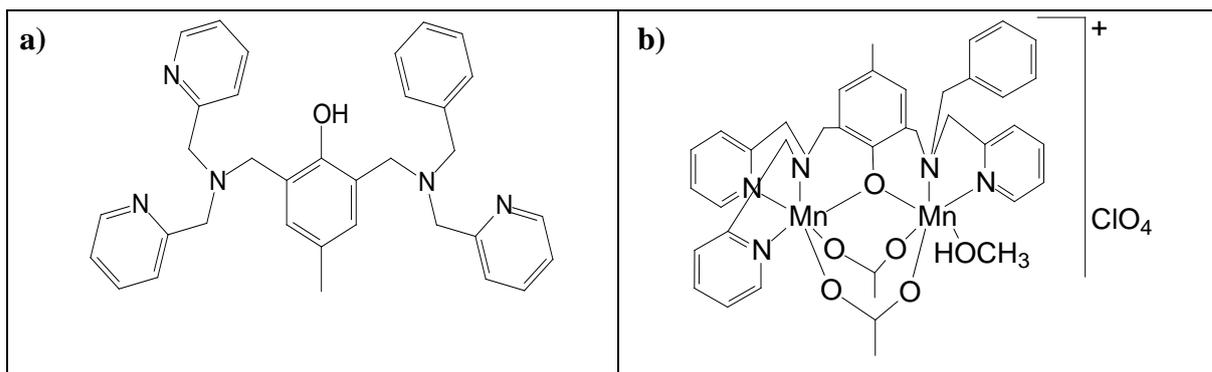
**Tabela 1.** Comparação da atividade catalítica dos complexos [Mn(bpia)(μ-OAc)]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1) e [Mn(bpia)(μ-O)]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>).2CH<sub>3</sub>CN (3) com a das catalases de manganês e com outros compostos descritos na literatura (Pecoraro et al., 2002)

	$k_{cat}$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$K_M$ (mM) <sup>b</sup>	$k_{cat}/K_M$ (s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
catalase da <i>T. thermophilus</i>	2,6 x 10 <sup>5</sup>	83	3,1 x 10 <sup>6</sup>
catalase da <i>L. plantarum</i>	2,0 x 10 <sup>5</sup>	350	0,6 x 10 <sup>6</sup>
catalase da <i>T. album</i>	2,6 x 10 <sup>4</sup>	15	1,7 x 10 <sup>6</sup>
[Mn(bpia)(μ-OAc)] <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1)	1,1 x 10 <sup>3</sup>	31,5	3,4 x 10 <sup>4</sup>
[Mn(salpn)O] <sub>2</sub>	2,5 x 10 <sup>2</sup>	250	1 x 10 <sup>3</sup>
[Mn <sub>2</sub> (2-OHsalpn) <sub>2</sub> ]	4,2 - 21,9	10,2 - 118,0	160-990
[Mn <sub>2</sub> (tacn)(bipiridina)(μ-O) <sub>2</sub> (μ-OAc)(MeOH)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeOH	13,2 <sup>d</sup>		
[Mn(bpia)(μ-O)] <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ).2CH <sub>3</sub> CN (3)	8,1 <sup>d</sup>		
[Mn <sub>2</sub> (tacn)(μ-O) <sub>2</sub> (μ-OAc)(OAc) <sub>2</sub> ]	5,5 <sup>d</sup>		
[Mn <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(μ-OAc)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	2,1	0,3	700
[Mn <sub>2</sub> (salpentO)(μ-OAc)(μ-Ome)(MeOH) <sub>2</sub> ]	0,66	36	18
[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,0063 <sup>d</sup>		

<sup>a</sup>  $k_{cat}$  = constante catalítica de cinética de Michaelis-Menten; <sup>b</sup>  $K_M$  = concentração de substrato na qual a velocidade da reação corresponde à metade da velocidade máxima; <sup>c</sup>  $k_{cat}/K_M$  = medida da eficiência catalítica <sup>d</sup>Nenhuma cinética de saturação observada/relatada.

Visando obter informações sobre o mecanismo pelo qual os complexos degradam o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Dubois e colaboradores apresentaram em 2003 os estudos da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por compostos binucleares de manganês. Tais estudos foram baseados no acompanhamento da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelos complexos através de técnicas como espectroscopia eletrônica, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-(+)-MS).

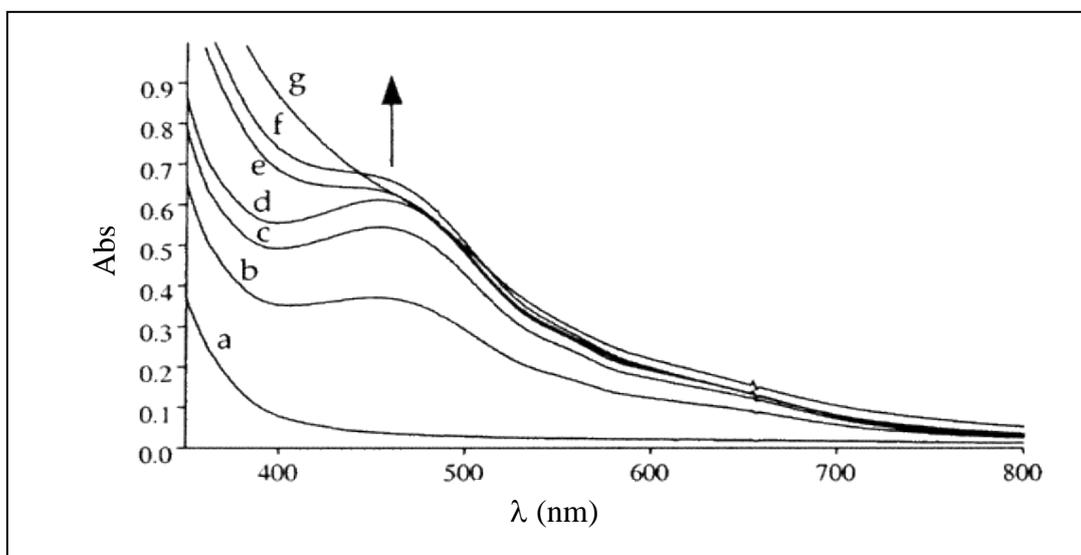
Um dos complexos investigados por Dubois e colaboradores foi [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](ClO<sub>4</sub>) (6), o qual foi obtido pela reação entre o ligante 2-(bis-(2-metilpiridil)aminometil)-6-((2-metilpiridil)(benzil)aminometil)-4-aminofenol (HL) (0,253 mmol), [Mn<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (0,510 mmol) e NaClO<sub>4</sub> (0,984 mmol), em metanol. As estruturas deste complexo e de seu respectivo ligante são apresentadas na Figura 3.



**Figura 3.a)** Estruturas do ligante 2-(bis-(2-metilpiridil)aminometil)-6-((2-metilpiridil)(benzil)aminometil)-4-aminofenol (HL) e **b)** do complexo [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](ClO<sub>4</sub>) (**6**), mimético à catalase de manganês (Dubois et al, 2003). Os espectros a-g foram obtidos após t = 0, 10s, 30, 70, 20 min, 30 min e 50 min, respectivamente, a T = 0 °C.

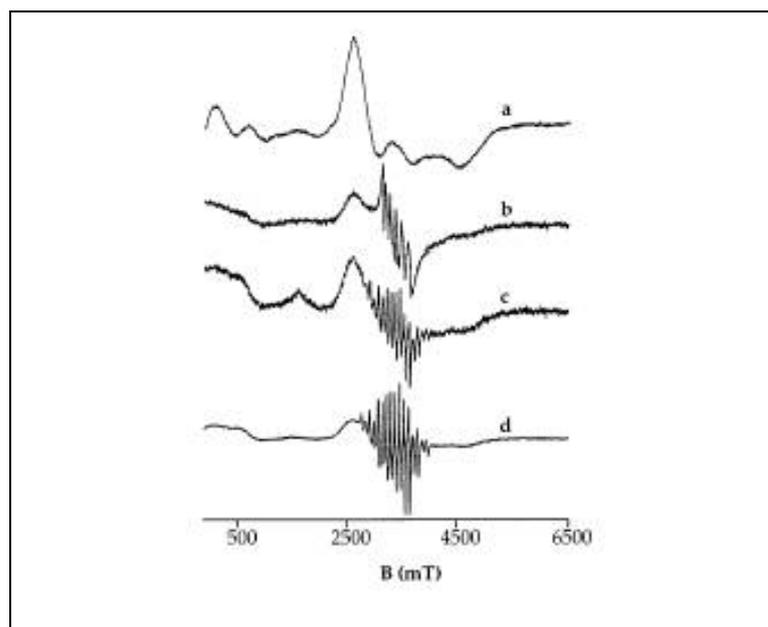
Os resultados do estudo de reatividade do complexo [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](ClO<sub>4</sub>) (**6**) frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por espectroscopia eletrônica pode ser observado na Figura 4. O espectro eletrônico do complexo, na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é um espectro típico de complexos de Mn<sup>II</sup>, no qual não se observam transições eletrônicas do tipo d-d. Após adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é observada uma banda intensa em aproximadamente 450 nm e dois ombros em 550 e 650 nm. Dois tipos de complexos binucleares de manganês apresentam três transições eletrônicas nesta região: os complexos Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> contendo uma ponte fenoxo e complexos Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup> contendo duas pontes oxo (Gamelin et al., 1994). Por comparação, assume-se que durante a reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o complexo (**6**) sofre oxidação, gerando possivelmente complexos com os estados de oxidação Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> e Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>. Esta proposição é suportada pelos resultados obtidos por RPE e ESI-(+)-MS. A reação entre o complexo [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](ClO<sub>4</sub>) (**6**) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada a -10 °C, em acetonitrila, e acompanhada por ESI-(+)-MS, sendo obtidos espectros a cada 5 min. A presença de um sinal de *m/z* 756 correspondente a [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sugere que o complexo de partida [Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>(L)(OAc)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](ClO<sub>4</sub>) perde a molécula de solvente coordenada na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Com o prosseguimento da reação, é observado um sinal de *m/z* 729 o qual corresponde a perda de uma ponte acetato e incorporação de dois átomos de oxigênio. Para este sinal de *m/z* 729 dois monocations são propostos: um complexo dioxo de manganês (III, IV) [Mn<sub>2</sub>(L)(OAc)(O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e um complexo peroxo de manganês (II,III) [Mn<sub>2</sub>(L)(OAc)(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>. Após 20 min do início da reação, um novo sinal de *m/z* 713 é observado. Os autores sugerem que este sinal esteja associado à perda de um átomo de oxigênio do

complexo de  $m/z$  729, e é proposta a formação de um complexo de manganês (II,III) contendo uma ponte oxo  $[\text{Mn}_2(\text{L})(\text{OAc})(\text{O})]^+$ .



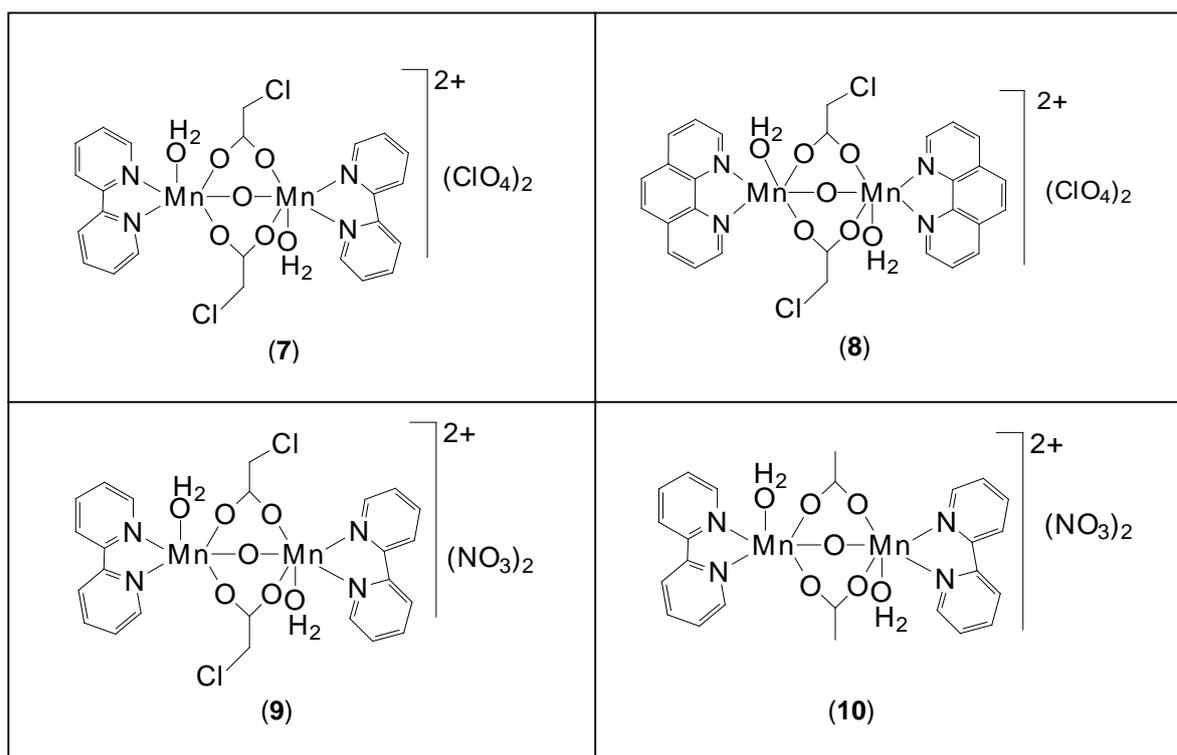
**Figura 4.** Acompanhamento espectral da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  promovida pelo complexo  $[\text{Mn}_2(\text{II})(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)$  (**6**) em acetonitrila. **a**) Espectro eletrônico para o complexo (**1**); **b-g**) Espectros eletrônicos do complexo (**6**) após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Dubois et al., 2003).

A reação entre o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{OH})](\text{ClO}_4)$  (**6**) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi monitorada por RPE, em acetonitrila. Inicialmente obtém-se um espectro de linhas largas para o complexo (**6**), o qual desaparece após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dando origem a um espectro contendo dezesseis linhas (Figura 5), o qual é característico da espécie  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ .



**Figura 5.** Espectros de RPE da reação entre o complexo (**6**) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetonitrila. Espectros a-d: tempos de reação 0 s, 100 ms, 750 ms e 1,5 s. Condições da reação  $[(\mathbf{6})] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 460 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em 2004, Corbella e colaboradores publicaram a síntese, caracterização e reatividade de quatro novos complexos binucleares de manganês (III) contendo grupos carboxilatos como pontes:  $[\{\text{Mn}(\text{fenantrolina})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ClCH}_2\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$  (**7**),  $[\{\text{Mn}(\text{bipiridina})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ClCH}_2\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) e  $[\{\text{Mn}(\text{bipiridina})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-RCOO})_2(\mu\text{-O})](\text{NO}_3)_2$  (R =  $\text{ClCH}_2$  (**9**) ou  $\text{CH}_3$  (**10**)). As estruturas propostas para os complexos são apresentadas na Figura 6. Observa-se nesta figura que os complexos (**7**) e (**9**) apresentam a mesma estrutura catiônica.

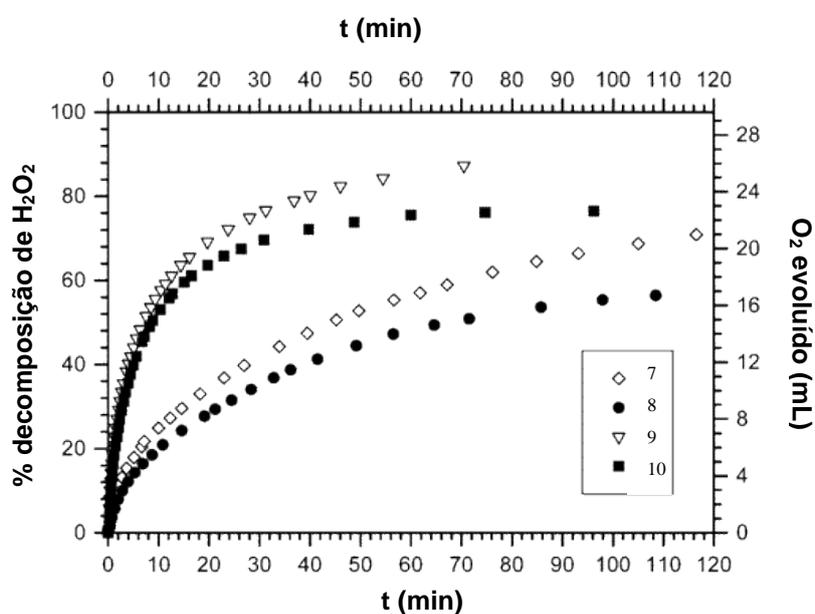


**Figura 6.** Estruturas dos complexos (**7**)-(10), sintetizado por Corbella e colaboradores (Corbella et al., 2004).

Os complexos (**7**)-(10) apresentam ligantes lábeis (moléculas de água) coordenados aos centros de manganês, os quais possibilitam a interação do complexo com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sua eventual decomposição. A presença de pontes oxo e carboxilato podem contribuir na estabilização da ligação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por ligações de hidrogênio, possibilitando, assim, a redução de ambos os centros metálicos e produção de  $\text{O}_2$ .

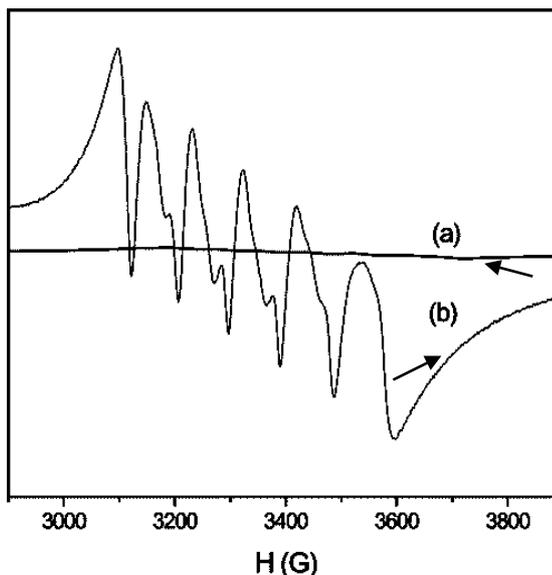
Nesse sentido, a atividade de catalase dos complexos (**7**)-(10) foi investigada, sendo esta realizada em acetonitrila, a temperatura ambiente. A cor marrom da solução dos complexos desaparece imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo observada grande emissão de  $\text{O}_2$ , o qual foi medido volumetricamente

(Figura 7). A perda da coloração é um indício da redução do íon metálico a  $Mn^{II}$ . O autor propôs que após esta etapa de redução dos centros metálicos de  $Mn_2^{III}$  para  $Mn_2^{II}$ , o sistema entra num ciclo catalítico, com coloração e descoloração da solução e concomitante evolução de  $O_2$ . Após 15 min de reação, um resíduo sólido marrom foi sendo observado e a produção de  $O_2$  diminuiu. O sólido marrom foi filtrado e caracterizado, sendo atribuído a um produto de decomposição da espécie catalítica. Após alguns dias, do filtrado foram recolhidos compostos de  $Mn^{II}$  com diferentes nuclearidades.



**Figura 7.** Decomposição catalítica de  $H_2O_2$  por complexos binucleares de manganês (III) em acetonitrila (Corbella et al., 2004).  $[Mn^{III}-Mn^{III}] = 0,8$  mM,  $[H_2O_2] = 0,53$  M.  $CH_3CN$ .

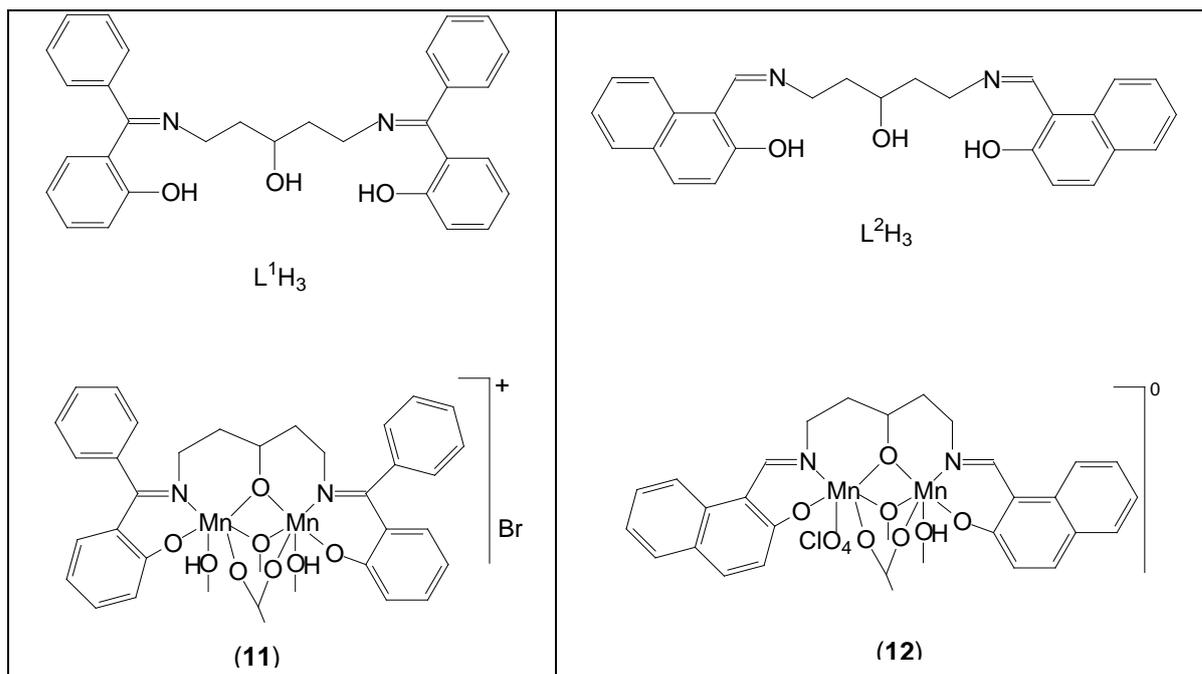
Os estudos da reatividade dos complexos (7)-(10) frente ao  $H_2O_2$  por RPE revelam a formação de espectro de seis linhas a  $g \approx 2$  durante a reação (Figura 8), confirmando assim a presença de espécies de  $Mn^{II}$  no ciclo catalítico. A inalteração do perfil espectral sustenta a proposição de que o ciclo catalítico é composto apenas por espécies  $Mn_2^{III}$  e  $Mn_2^{II}$ , já que o  $Mn^{III}$  é silencioso no espectro de RPE.



**Figura 8.** Espectros de RPE a 77 K: (a) solução inicial de complexo (7) em acetonitrila; (b) 1 min após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sintetizado por Corbella e colaboradores (Corbella et al., 2004).

Embora diversos complexos miméticos à catalase tenham sido sintetizados, ainda verifica-se o interesse em obter informações sobre a decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em obter complexos cada vez mais eficientes. Com este intuito, Signorella e colaboradores relataram a síntese, caracterização e atividade de catalase de dois novos complexos de Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>: [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>L<sup>1</sup>(μ-Oac)(μ-OCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br (**11**) e [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup> L<sup>2</sup>(μ-Oac)(μ-OCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)ClO<sub>4</sub>] (**12**), onde L<sup>1</sup>H<sub>3</sub> = 1,5-bis(2-hidroxibenzofenilenamino)-pentan-3-ol e L<sup>2</sup>H<sub>3</sub> = 1,5-bis(2-hidroxinaftilenamino)-pentan-3-ol (Figura 9) (Signorella et al., 2006).

Os complexos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise elementar, ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), eletroquímica, espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI(+)-MS) e difração de raios X (estudos cristalográficos foram realizados apenas para o complexo (**11**)). Estes dados permitiram concluir que tais complexos mantêm a estrutura do estado sólido quando em solução.



**Figura 9.** Estrutura dos complexos de manganês (11) e (12) e de seus respectivos ligantes  $L^1H_3$  e  $L^2H_3$  (Signorella et al., 2006).

A atividade de catalase dos complexos (11) e (12) foi acompanhada por medidas cinéticas, RPE e ESI-(+)-MS. Estes estudos foram realizados em dois solventes: metanol e dimetilformamida (DMF), cujos resultados diferem em função do solvente utilizado.

Nos estudos cinéticos foi observado que a adição de  $H_2O_2$  à solução do complexo em metanol ou DMF causa imediata produção de oxigênio, juntamente com a perda da coloração da solução. A velocidade de decomposição do  $H_2O_2$  foi medida em função das concentrações do  $H_2O_2$  e do complexo em ambos os solventes citados acima. A uma concentração de  $H_2O_2$  constante, foi observado que a velocidade de decomposição do  $H_2O_2$  varia linearmente com a concentração de complexo, indicando que a reação é de primeira ordem para este. A uma concentração constante de complexo, a velocidade inicial de decomposição do  $H_2O_2$  exibe cinética de saturação, sendo possível obter os parâmetros de Michaelis-Menten, os quais são apresentados na Tabela 2.

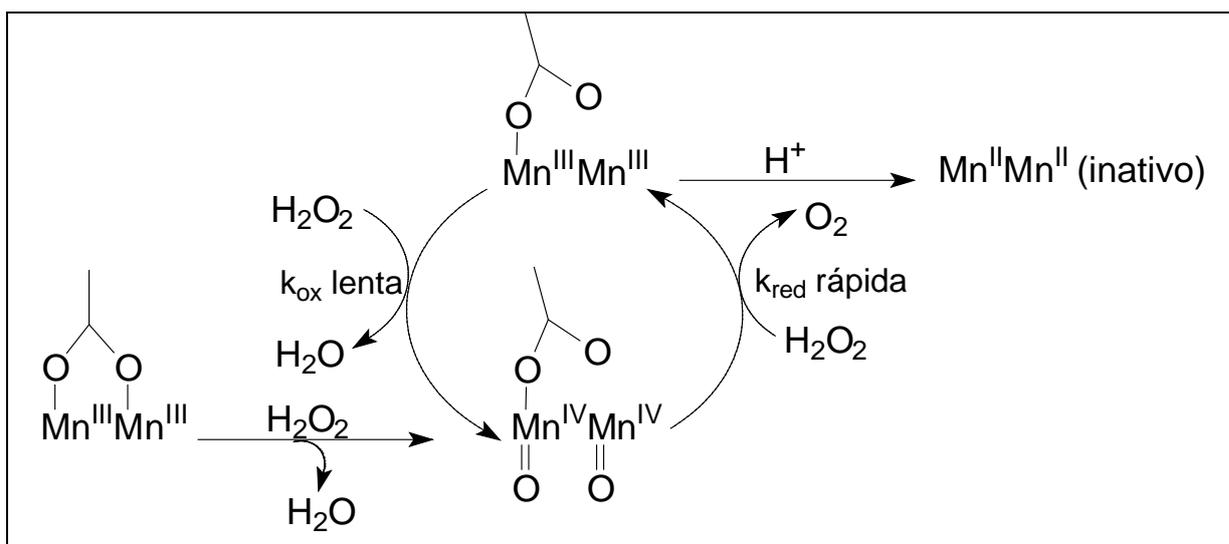
**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos de Michaelis-Menten para os complexos (11) e (12) em metanol e DMF, a 25 °C (Signorella et al., 2006)

Complexo	$k_{\text{cat}}$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$K_M$ (mM) <sup>b</sup>	$k_{\text{cat}}/K_M$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	solvente
1	3,3(1)	78(6)	42	DMF
2	1,18(5)	16(2)	74	DMF
1	2,18(7)	11(1)	198	Metanol
2	0,79(4)	3,5(7)	226	Metanol

<sup>a</sup>  $k_{\text{cat}}$  = constante catalítica <sup>b</sup>  $K_M$  = concentração de substrato na qual a velocidade da reação corresponde à metade da velocidade máxima. <sup>c</sup>  $k_{\text{cat}}/K_M$  = medida da eficiência catalítica.

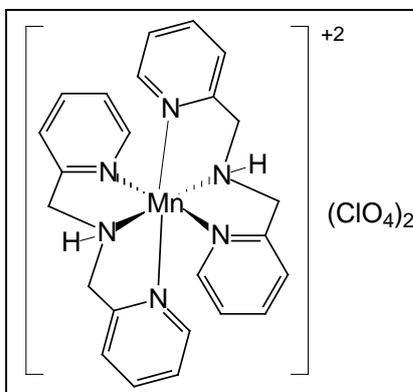
Os resultados de ESI-(+)-MS indicam que as principais espécies presentes na reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelos complexos (11) e (12) em DMF são, respectivamente, [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>L<sup>1</sup>(OAc)(OMe)]<sup>+</sup> e [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>L<sup>2</sup>(OAc)(OMe)]<sup>+</sup>. Assim, esses experimentos indicaram claramente que os complexos mantêm a sua binuclearidade durante a atividade catalítica e que a espécie ativa apresenta um grupo acetato coordenado. Esses resultados estão de acordo com a ausência de sinal significativo no espectro de RPE, exceto um pequeno sinal de seis linhas a  $g \approx 2$ , o qual aumenta com o tempo da reação ou com maiores proporções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado. Porém, é verificado um rápido crescimento deste sinal na presença de solvente prótico, sugerindo que a protonação da ponte acetato leva à perda da mesma e à inativação dos complexos devido a sua conversão em espécies de Mn<sup>II</sup>.

Os resultados obtidos permitiram propor um mecanismo de ação para os complexos (11) e (12), o qual é apresentado no Esquema 1.



**Esquema 1.** Mecanismo proposto para a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada pelos complexos (11) e (12).  $k_{\text{ox}}$  = constante de velocidade na etapa de oxidação dos centros metálicos e  $k_{\text{red}}$  = constante de velocidade na etapa de redução dos centros metálicos (Signorella et al., 2006).

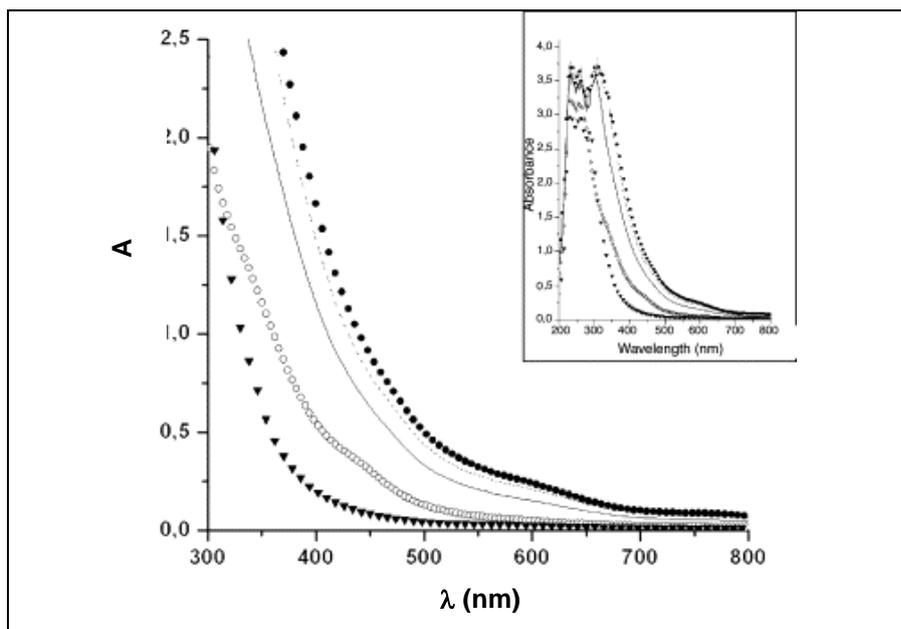
Recentemente foi relatada a atividade de catalase do complexo mononuclear de Mn<sup>II</sup> [Mn(bmpa)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**13**), sendo bmpa = N, N – bis(2-piridilmetil)amina (Guilherme et al., 2007), cuja estrutura é apresentada da Figura 10.



**Figura 10.** Estrutura elucidada por raios X para o cátion [Mn(bmpa)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Guilherme et al., 2007).

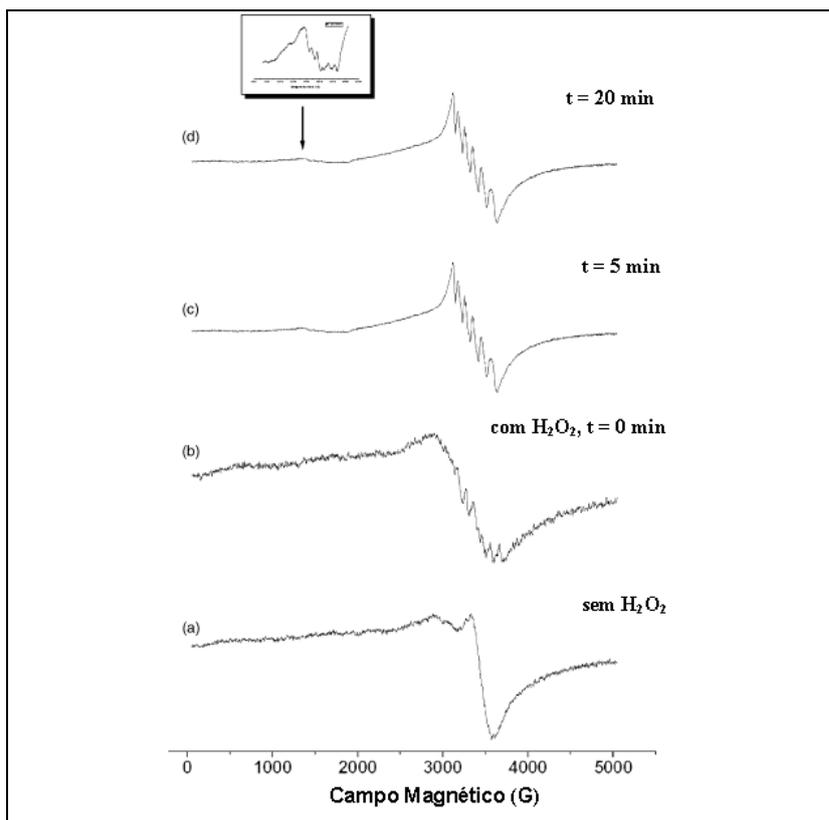
A atividade de catalase do complexo (**13**) foi investigada em acetonitrila, por espectroscopia eletrônica e RPE, sendo feita a determinação volumétrica do oxigênio evoluído.

O resultado obtido do monitoramento da reação entre o complexo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por espectroscopia eletrônica pode ser observado na Figura 11. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução do complexo promoveu aumento da absorvância na faixa de 350-500 nm, sendo o comportamento típico de oxidação do centro metálico. Após 4 min, a absorvância diminuiu, formando um novo perfil espectral, diferente do apresentado pelo complexo inicial (na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Um espectro obtido após 20 min de reação não apresentou apreciáveis diferenças, indicando que uma espécie estável foi produzida e que o complexo original não foi regenerado.



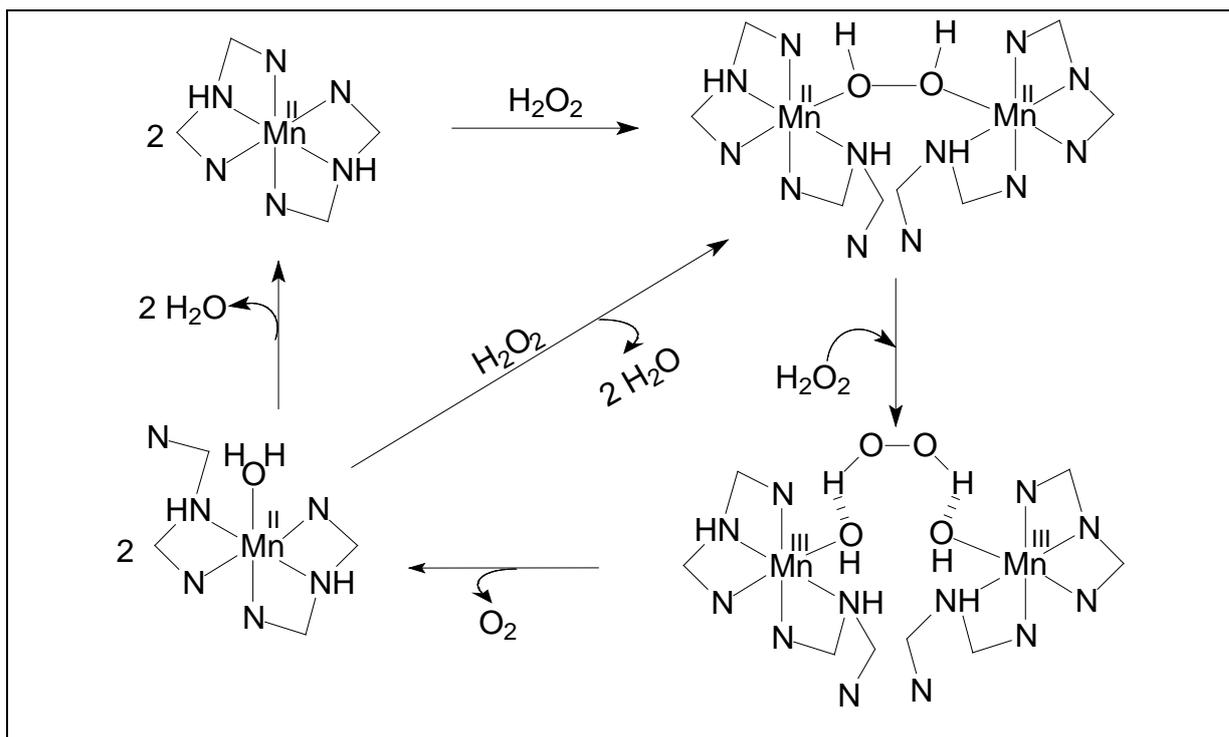
**Figura 11.** Espectro eletrônico do complexo  $[\text{Mn}(\text{bpma})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**13**) ( $1,0 \times 10^{-3}$  M) em acetonitrila com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50 \mu\text{L}$ , solução 30 %): sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (o); 30 s após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (—); 1 min após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (•); 4 min após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (····) e 20 min após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▼) (Guilherme et al., 2007).

O espectro de RPE para o complexo (**13**) em acetonitrila à temperatura ambiente, apresenta um sinal largo a  $g = 2$ , característico de complexos mononucleares de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 12-a). Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  há um alargamento do sinal em  $g = 2$  e a alteração do perfil espectral indica mudanças da geometria inicial do complexo e do estado de oxidação do centro metálico, possivelmente promovidas pela interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 12-b). Após 5 min, um novo sinal em  $g = 4$  aparece (Figura 12-c) e o sinal em  $g = 2$  apresenta um desdobramento de seis linhas, típico de complexos octaédricos de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 12-d).



**Figura 12.** Espectros de RPE para o complexo  $[\text{Mn}(\text{bpma})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**13**) em acetonitrila, a temperatura ambiente. a) solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo; b) alguns segundos após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 mL, solução 30 %); c) 5 min após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; d) 20 min após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Guilherme et al., 2007).

Com base nos estudos da atividade de catalase do complexo de manganês, foram propostos dois mecanismos de reação, sendo um deles apresentado no Esquema 2. Este mecanismo envolve a formação de espécies binucleares na interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Esquema 2.** Proposta de mecanismo para a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  promovida pelo complexo  $[\text{Mn}(\text{bpma})_2](\text{ClO}_4)_2$ , considerando-se formação de espécie binuclear de manganês durante a reação (Guilherme et al., 2007).

Verifica-se portanto que um grande número de complexos de manganês contendo diversos tipos de ligantes tem sido sintetizado e caracterizado estruturalmente, sendo verificado que muitos dos compostos modelo relacionados apresentam atividade de catalase. No entanto, os melhores compostos miméticos às catalases de manganês são  $10^3$  - $10^5$  mais lentos que as metaloenzimas naturais. Além disso, o mecanismo de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi examinado em detalhes apenas para poucos complexos binucleares de manganês (Signorella et al., 2002).

Uma outra observação a ser feita é que a maioria dos compostos que exibe atividade de catalase é pouco solúvel ou até mesmo insolúvel em água, sendo necessário realizar os estudos de reatividade em solventes orgânicos. Além disso, é importante que novos complexos de manganês com atividade de catalase sejam sintetizados, não apenas com o objetivo de obter informações sobre o mecanismo catalítico da enzima, o qual ainda não é completamente esclarecido, mas também pela possibilidade de utilizar esses complexos como promissores terapêuticos contra as EROs.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação foi sintetizar, caracterizar e realizar o estudo de reatividade de diferentes compostos de coordenação de manganês frente ao peróxido de hidrogênio visando a obtenção de potenciais modelos para a catalase de manganês (Mn-CAT).

#### 3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta dissertação foram:

- Sintetizar pró-ligantes tri e tetradentados N,O-doadores que permitam ao íon metálico apresentar ambiente de coordenação insaturado ou conter ligantes lábeis. Nesta dissertação foram sintetizados quatro ligantes:

BMPA: N,N - bis-(2-piridilmetil) amina;

HPCINOL: N,N-bis-(piridil-(2-il-metil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina;

HBPA: (2-hidroxibenzil)(2-piridilmetil)amina;

H<sub>2</sub>BPCINOL: N-(2-hidroxibenzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina.

- Caracterizar os ligantes sintetizados através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono e através de espectroscopia de infravermelho;
- Caracterizar os complexos sintetizados utilizando-se as seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho, análise elementar, condutivimetria, eletroquímica, espectroscopia eletrônica, espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-(+)-MS) e difração de raios X;
- Estudar a reatividade dos complexos frente ao peróxido de hidrogênio através de: espectroscopia eletrônica; ESI-(+)-MS; RPE; acompanhamento da variação do pH durante a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio promovida pelos complexos; determinação de parâmetros cinéticos pela determinação do volume de oxigênio molecular produzido (volumetria).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

As reações de síntese dos pró-ligantes e dos complexos de manganês foram conduzidas utilizando-se vidrarias de uso comum em laboratório. As reações foram realizadas utilizando-se solventes grau PA e reagentes adquiridos de fontes comerciais (Aldrich, Acros, Vetec, Synth e Merck), sem prévia purificação, exceto o reagente 2-aminometilpiridina, o qual foi previamente destilado. Para as análises eletroquímicas e espectroscópicas foram utilizados solventes de grau espectroscópico. Para estudos eletroquímicos foi utilizado DMF previamente destilado. As reações orgânicas foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (TLC) (sílica gel 60 F<sub>254</sub> - Merck), em solventes adequados. Tais solventes foram removidos com auxílio de evaporador rotatório marca Fisatom. Os compostos orgânicos foram purificados em coluna de sílica-gel.

### 4.1 Técnicas empregadas

#### 4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

As análises de infravermelho dos compostos sintetizados (orgânicos e inorgânicos) foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu FT IR 8300, no LCQUI/CCT/UENF. As amostras sólidas foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr e as amostras líquidas na forma de filme.

#### 4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de RMN de <sup>13</sup>C foram registrados em um espectrômetro Jeol modelo eclipse 400+, operando a 400MHz para <sup>1</sup>H e 100 MHz para <sup>13</sup>C, utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente, no LCQUI/CCT/UENF. As soluções foram preparadas a partir de 10-15 mg de amostra em 0,5 mL de CDCl<sub>3</sub>, em tubos de 5 mm, com TMS (tetrametilsilano) como referência interna. A análise de RMN de <sup>13</sup>C foi realizada utilizando-se a técnica APT.

### 4.1.3 Análise Elementar

Os compostos inorgânicos foram caracterizados por análise elementar de C, H e N, sendo esta realizada em um analisador de CHN Perkin Elmer 2400, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.1.4 Condutividade

Para medidas de condutividade dos compostos inorgânicos foi utilizado o Condutímetro de bancada microprocessado mod. PHM, disponível no LCQUI/CCT/UENF. Foram preparadas soluções ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dos compostos inorgânicos em solventes apropriados (metanol, dimetilformamida ou acetonitrila), a 25 °C. No preparo das soluções, foram utilizados balões volumétricos previamente calibrados.

### 4.1.5 Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos compostos inorgânicos sintetizados foi investigado em solventes adequados (acetonitrila ou dimetilformamida) utilizando-se um Potenciostato/ galvanostato Autolab PGSTAT 10, disponível no LCQUI/CCT/UENF. As análises foram conduzidas sob atmosfera de argônio. Utilizou-se para tal, uma configuração dos eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: Carbono Vítreo;
- Eletrodo Auxiliar: Pt;
- Eletrodo de Referência: Ag/AgCl ou Pt, sendo esse último um pseudo eletrodo de referência (Bott, 1995);

Perclorato de tetrabutilamônio ( $\text{TBAClO}_4$ ), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $\text{TBAPF}_6$ ) ou perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foram utilizados como eletrólito suporte e ferroceno foi utilizado como padrão interno.

#### 4.1.6 Espectroscopia Eletrônica

Estudos de caracterização dos complexos sintetizados, bem como dos ligantes, por espectroscopia eletrônica foram realizados utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu 1601 PC, acoplado a um microcomputador, disponível no LCQUI/CCT/UENF. Foram utilizados na análise solventes grau espectroscópico apropriados. No preparo das soluções, foram utilizados balões volumétricos previamente calibrados.

A técnica também foi utilizada para o estudo da reatividade de alguns complexos frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com o intuito de verificar suas atividades de catalase. Para tal, obteve-se o espectro eletrônico de uma solução aquosa ou tamponada  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo e em seguida foram adicionados  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentração apropriada a esta solução. Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram obtidos 15 espectros consecutivos, com intervalos de 10 s entre eles. Nos estudos realizados em meio tamponado, utilizou-se tampão  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de tris hidroximetilaminometano/tris cloridrato de hidroximetilaminometano (TRIS/TRIS.HCl), a pH 7,2.

#### 4.1.7 Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray* (ESI-(+)-MS e ESI-(+)-MS/MS)

Os espectros de massas foram obtidos através do espectrômetro de massas Q-TOF (micromass, Manchester, UK), no IQ/UNICAMP, em colaboração com o Prof. Marcos N. Eberlin. A técnica de ionização utilizada foi a de ionização por *electrospray*, em modo positivo (ESI-(+)-MS). Os complexos de manganês foram diluídos em metanol e água (1:1) em um frasco de 1 mL, sendo a amostra injetada utilizando-se uma seringa, a uma velocidade de 5 ou  $10 \mu\text{L}/\text{min}$ . Os espectros foram obtidos na faixa de  $m/z$  de 50 a 1500. As propostas de estruturas atribuídas aos sinais foram realizadas com base em comparação do perfil isotópico a partir do programa MassLynx 4.0.

A técnica também foi utilizada nos estudos qualitativos de reatividade do complexo (6) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A uma solução metanol/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) do complexo (6) foi adicionado volume apropriado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  23% e a reação foi acompanhada por aproximadamente 20 minutos.

#### 4.1.8 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X de um dos complexos foi realizada pelo Prof. Carlos Basílio Pinheiro (Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense), sendo os dados coletados em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD dotado de monocromador de grafite e fonte de radiação Mo K(alfa). As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinados usando os programas SHELXS e SHELXL (Sheldrick e Schneider, 1997).

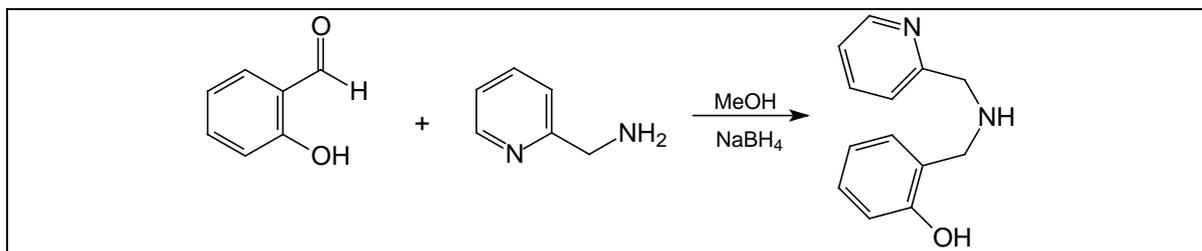
#### 4.1.9 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Esta técnica foi empregada no estudo da reatividade do complexo (6) frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A análise foi realizada pelo Prof. Gehrard Schenk (University of Queensland, Austrália). Os espectros de RPE foram obtidos em um espectrômetro de RPE Bruker Elexsys E580. As reações foram realizadas em soluções tamponadas (TRIS/TRIS.HCl, 1,0 mmol.L<sup>-1</sup>; pH 7,2), sendo as amostras rapidamente congeladas em nitrogênio líquido após intervalos de tempo especificados. Cada experimento foi conduzido adicionando-se 8 µL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,8 ou 15% a 180 µL de uma solução 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> do complexo. Todos os espectros de RPE foram obtidos com os seguintes parâmetros experimentais: frequência de microondas 9,34 GHz, potência 20 mW, amplitude de modulação 3 Gauss e temperatura (-133 °C (140 K)).

## 4.2 SÍNTESES ORGÂNICAS

Os compostos orgânicos foram sintetizados seguindo procedimentos já descritos na literatura (Neves et al., 1993; Neves et al., 1995; Horn Jr et al., 2000; Horn Jr et al., 2005). O interesse na síntese desses ligantes deve-se à presença de átomos doadores de elétrons (N e O), o que os torna interessantes para a síntese de compostos de coordenação miméticos à metaloenzima Mn-CAT.

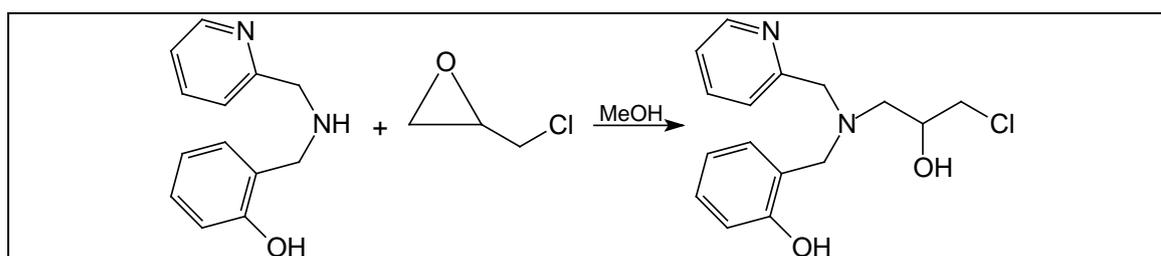
#### 4.2.1 Síntese de (2-hidroxi-benzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA)



**Esquema 3.** Rota sintética para o pró-ligante HBPA (Neves et al., 1993; Neves et al., 1995).

Em um balão de fundo redondo contendo uma solução metanólica (50 ml) de salicilaldeído (2-hidroxi-benzaldeído) (Aldrich) (5 ml, 0,047 mol), sob banho de gelo, adicionou-se lentamente 2-aminometilpiridina (piridil-2-il-metilamina) (Aldrich) (5 ml, 0,048 mol). Após a adição da amina, a solução adquiriu uma coloração amarela bem intensa. A solução foi agitada por 1 hora. Em seguida adicionou-se lentamente quantidade equimolar de boroidreto de sódio (Vetec) (1,8 g). A solução foi deixada sob agitação, a temperatura ambiente, durante a noite. A seguir, concentrou-se a mesma no evaporador rotatório a 50 °C, obtendo-se um óleo de cor laranja. Esse óleo foi dissolvido em diclorometano e sucessivas extrações foram realizadas empregando-se uma solução “brine” (solução aquosa saturada de NaCl (Vetec) com uma pequena quantidade de NaHCO<sub>3</sub> (Vetec)). As extrações foram realizadas até que a fase aquosa se apresentasse incolor. À fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio anidro (Vetec) e após 30 minutos a mesma foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório. Obteve-se deste modo um óleo amarelo, o qual, após 24 horas, começou a cristalizar, resultando em um sólido branco. Rendimento: 8,9 g, 88 %.

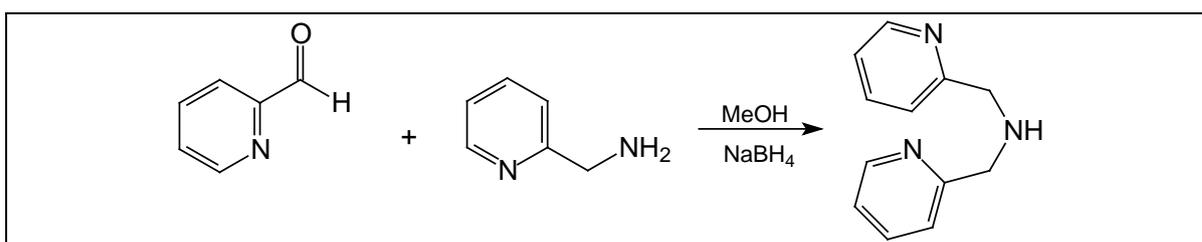
#### 4.2.2 Síntese de N-(2-hidroxi-benzil)-N-(2-piridilmetil)[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (H<sub>2</sub>BPCINOL)



**Esquema 4.** Rota sintética para o pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL (Horn Jr et al., 2000; Horn Jr et al., 2005).

Em um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução do pró-ligante HBPA (2,4 g, 11,2 mmols) em metanol, foi adicionado 20 % em excesso de epícloridrina (Acros) (1,2 mL). A solução foi mantida sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após este período a solução apresentava uma coloração alaranjada, sendo a mesma concentrada no evaporador rotatório a 60 °C, obtendo-se um óleo de cor laranja avermelhado. Este óleo foi purificado por extração, sendo o mesmo dissolvido em diclorometano e esta solução extraída com solução “brine” até que fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro (Vetec) por 30 min, filtrada e concentrada no evaporador rotatório, obtendo-se um óleo laranja-claro límpido e denso. Rendimento: 2,9 g (85 %).

#### 4.2.3 Síntese bis-(2-piridilmetil) amina (BMPA)

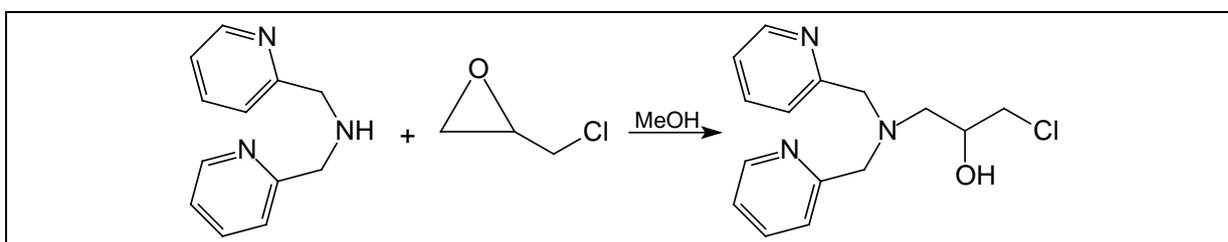


**Esquema 5.** Rota sintética para o pró-ligante BMPA (Neves et al., 1993; Neves et al., 1995).

Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados, sob banho de gelo e agitação, 50 mL de metanol, 5,0 mL (0,053 mol) de piridina-2-carbaldeído e, lentamente, 5,5 mL (0,053 mol) de 2-aminometilpiridina (piridil-2-il-metilamina). Após algum tempo, a solução adquiriu coloração alaranjada intensa. Após uma hora de reação, adicionaram-se lentamente 2,0 g (0,053 mol) de boroidreto de sódio. A solução permaneceu sob agitação durante a noite, em banho de gelo. No dia seguinte, a solução apresentava-se amarelo-clara. Adicionou-se lentamente ácido clorídrico concentrado até pH = 3. Durante esta adição houve formação de precipitado branco (NaCl). A mistura reacional foi concentrada no evaporador rotatório à temperatura de 50 °C. Solubilizou-se a mistura de óleo e sal resultante em 50 mL de água e foram feitas sucessivas extrações com diclorometano. À fase aquosa foi adicionada, sob agitação vigorosa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro, até a mesma atingir pH = 10. Novamente foram feitas sucessivas extrações com diclorometano, sendo a

fase aquosa descartada após análise por cromatografia de camada delgada, utilizando metanol como eluente. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro e esta foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório, à temperatura de 50 °C. Obteve-se um óleo castanho avermelhado, analisado por TLC, utilizando-se metanol como eluente. Rendimento: 6,2 g, (59%).

#### 4.2.4 Síntese de N,N-bis-(piridil-(2-il-metil))[(3-cloro)(2-hidroxi)]propilamina (HPCINOL)



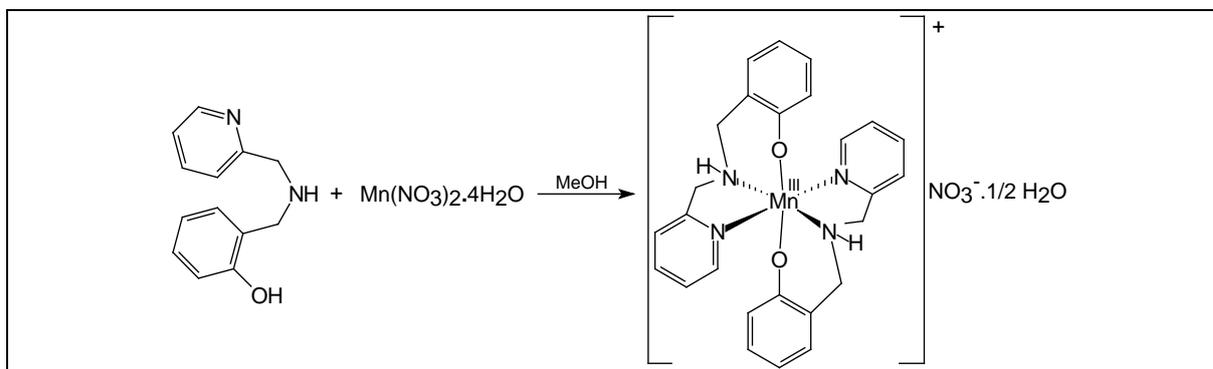
**Esquema 6.** Rota sintética para o pró-ligante HPCINOL (Horn Jr et al., 2000; Horn Jr et al., 2005).

Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados, sob agitação, 50 mL de metanol e 4,8 g ( $2,4 \times 10^{-2}$  mol) de BMPA. Em seguida foi adicionado 20% em excesso de epiclorigidrina (Acros) (2,10 mL,  $2,7 \times 10^{-2}$  mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 72 horas, protegida da luz. Após esse tempo, a solução foi concentrada no evaporador rotatório a 50°C, obtendo-se um óleo escuro. Solubilizou-se este óleo em 50 mL de diclorometano e foram realizadas sucessivas extrações com solução “brine”. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e então filtrada e concentrada no evaporador rotatório, obtendo-se um óleo de cor marrom avermelhada. Rendimento: 3,49 g (49,8%).

### 4.3 SÍNTESES INORGÂNICAS

Uma vez obtidos os compostos orgânicos (pró-ligantes), estes foram utilizados, juntamente com sais de nitrato ou cloreto de manganês para a obtenção dos complexos de manganês. Em uma determinada síntese,  $\text{LiClO}_4$  também foi utilizado. A descrição da síntese de cada complexo é apresentada a seguir.

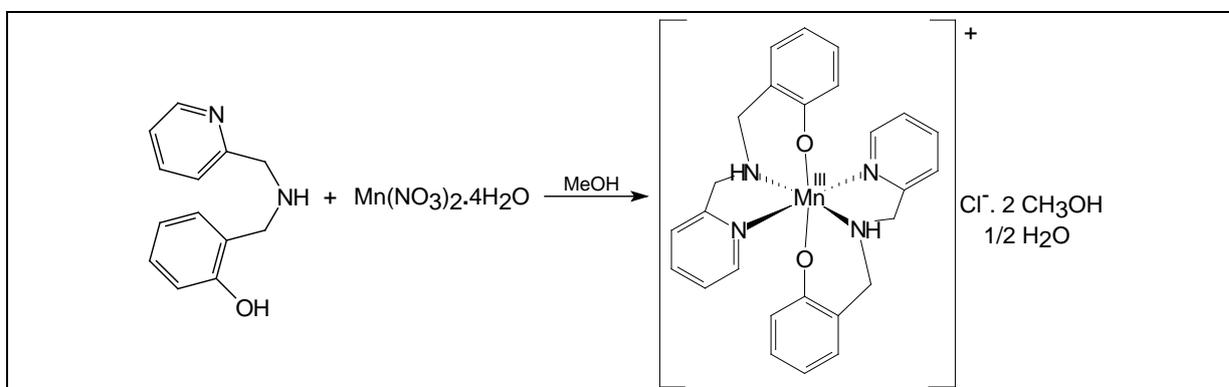
### 4.3.1 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (1)



**Esquema 7.** Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (1).

Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se 0,214 g (1,0 mmol) do pró-ligante HBPA, em 10 mL de metanol, resultando numa solução amarelo-clara. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 0,251 g (1mmol) de nitrato de manganês tetraidratado ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), previamente dissolvido em 3 mL de metanol, resultando em solução preta. Após 5 minutos não verificou-se formação de precipitado. A solução foi refluxada por 2 h. Após esse tempo desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se a solução resfriar no próprio banho de óleo. Após 8 dias foi verificada formação de microcristais pretos. Rendimento: 0,120 g (21 %).

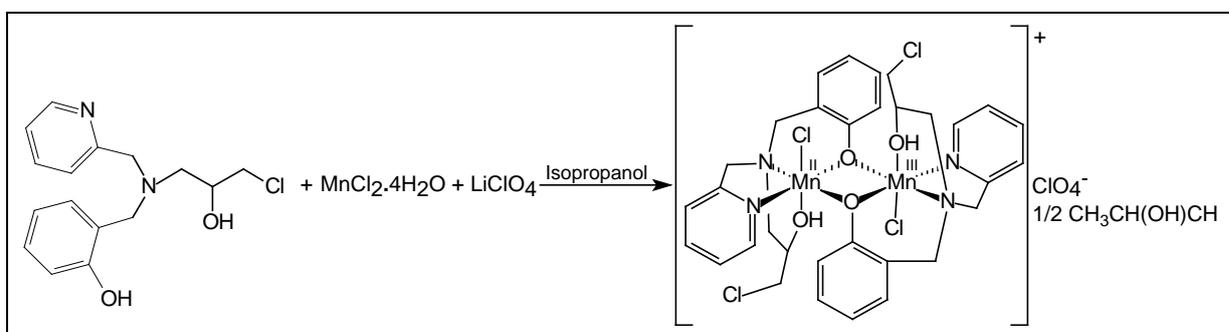
### 4.3.2 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (2)



**Esquema 8.** Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo  $[\text{Mn}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (2).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL dissolveu-se 0,204 g (1,0 mmol) do pró-ligante HBPA em 10 mL de metanol, resultando numa solução amarelo-clara. Em seguida adicionou-se, sob agitação, 0,214 g (1 mmol) de cloreto de manganês tetraidratado ( $\text{Mn}(\text{Cl}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) previamente dissolvido em 3 mL de metanol, resultando em uma solução de cor preta. Não foi verificada a formação de precipitado e a solução foi refluxada por 2 h. Após esse tempo desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se a solução resfriar no próprio banho de óleo. Após 2 dias foi verificada formação de microcristais pretos. Rendimento: 0,190 g (33 %).

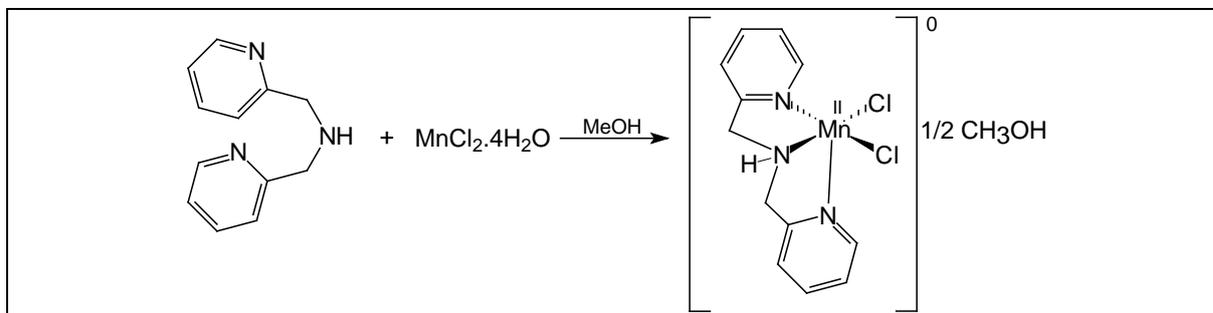
#### 4.3.3 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (3)



**Esquema 9.** Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (3).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL dissolveu-se 0,307 g (1,0 mmol) pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  em 10 mL de isopropanol, resultando numa solução amarela. Em seguida adicionou-se, sob agitação, 0,198 g (1mmol) de cloreto de manganês tetraidratado ( $\text{Mn}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) previamente dissolvido em 5 mL de isopropanol, resultando em uma solução de cor castanha. Após 5 minutos foi adicionado 0,106g (1 mmol) de  $\text{LiClO}_4$  sólido. Esta solução foi agitada por 1 h e após duas semanas foi verificada formação de microcristais em formato de agulhas, de coloração castanha. Rendimento: 0,090 g (10 %).

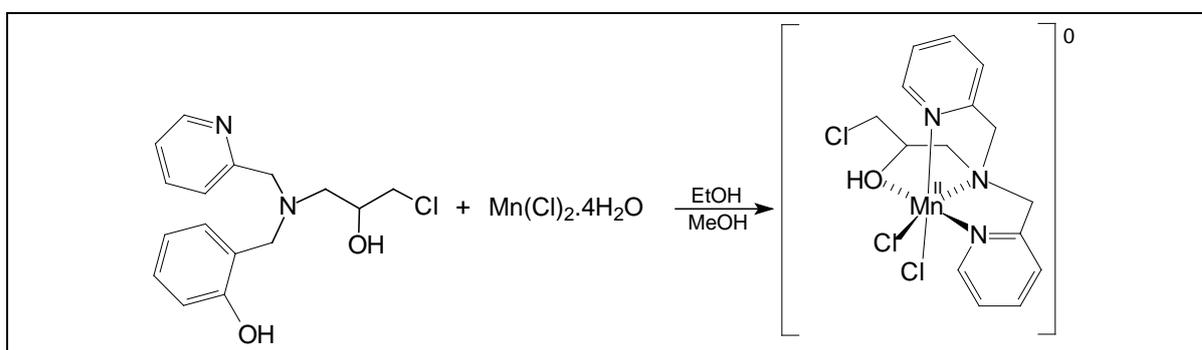
#### 4.3.4 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$ (4)



**Esquema 10.** Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$  (4).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL dissolveu-se 0,198 g (1,0 mmol) do pró-ligante BMPA em 10 mL de metanol, resultando numa solução amarelo-clara. Em seguida, adicionou-se, sob agitação, 0,214 g (1mmol) de cloreto de manganês tetraidratado ( $\text{Mn}(\text{Cl}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) previamente dissolvido em 3 mL de metanol. A adição resultou em uma solução de cor amarela. Não foi verificada a formação de precipitado e a solução foi refluxada por 2 h. Após esse tempo desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se a solução resfriar no próprio banho de óleo. Após 13 dias foi verificada formação de microcristais amarelos. Rendimento: 0,160 g (46 %).

#### 4.3.5 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$ (5)

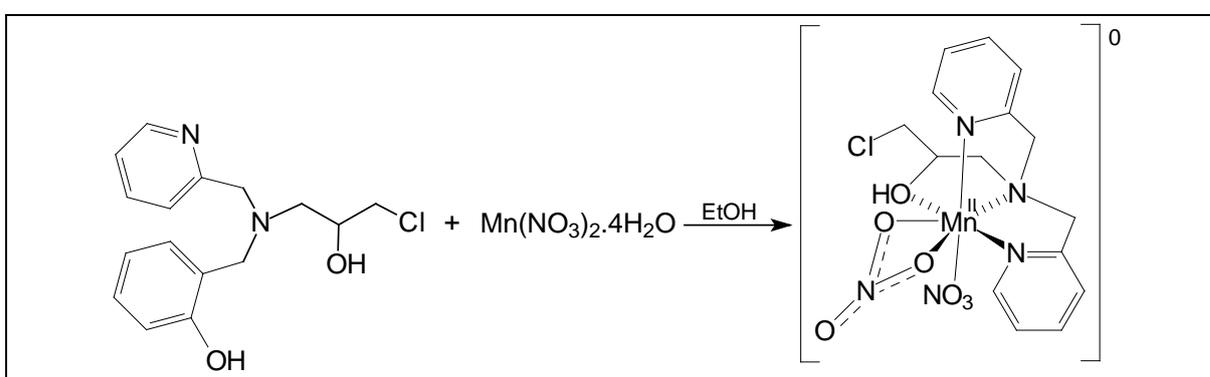


**Esquema 11.** Esquema de síntese e proposta de estrutura para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (5).

Solubilizou-se 0,396 g (2,0 mmol) de cloreto de manganês tetraidratado em 5 mL de etanol. Esta solução foi lentamente adicionada a um béquer de 50 mL contendo 0,583 g (2,0 mmol) do pró-ligante HPCINOL, o qual estava sob agitação.

Após a adição do sal de manganês, observou-se formação imediata de um precipitado fino de cor bege. A solução foi mantida em agitação por mais 20 minutos. Em seguida, a solução foi mantida na geladeira por 24 horas. Após este tempo, esta foi filtrada sob vácuo e o produto lavado com éter etílico. O sólido foi recristalizado em 15 mL de metanol sob refluxo. Após 2 h o aquecimento e agitação foram suspensos e deixou-se a solução resfriar dentro do banho. Após 48 h foi obtido sólido microcristalino bege. Rendimento: 0,670 g (80 %).

#### 4.3.6 $[Mn^{II}(HPCINOL)(NO_3)_2]$ (6)



**Esquema 12.** Esquema de síntese para o complexo  $[Mn^{II}(HPCINOL)(NO_3)_2]$  (6).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL dissolveu-se 0,485 g (1,66 mmol) do pró-ligante HPCINOL em 10 mL de etanol, sob agitação, resultando numa solução castanho-avermelhada. Após 15 minutos de agitação, adicionou-se à solução do pró-ligante 0,417 g (1,66 mmol) de nitrato de manganês tetraidratado, previamente dissolvido em 5 mL água destilada, resultando em uma solução castanho-dourada. Após três horas sob refluxo, o aquecimento e a agitação foram suspensos. Deixou-se a solução resfriar dentro do banho de óleo e após três dias foi observada a formação de cristais amarelos-dourados em formato de agulhas. Estes cristais foram recolhidos e lavados com isopropanol gelado. Rendimento: 0,510 g (65 %).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sínteses Orgânicas

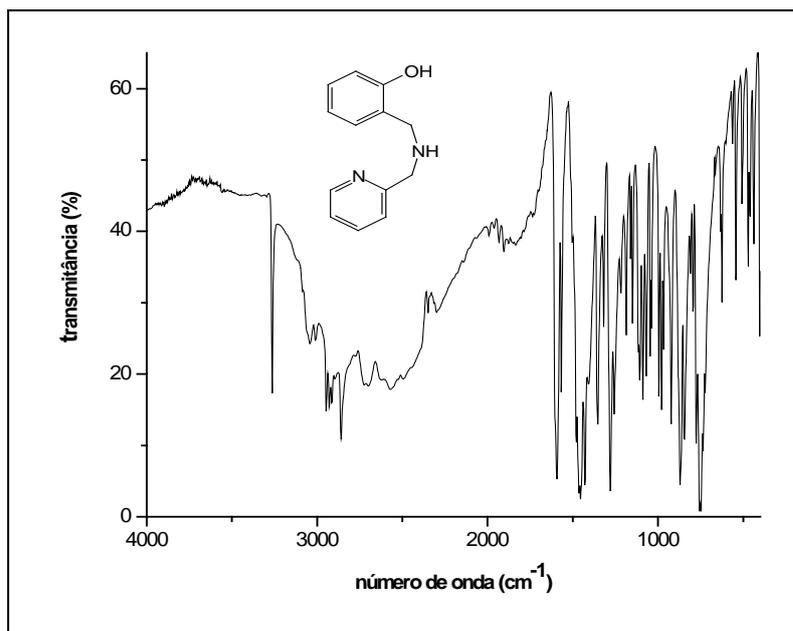
Neste item serão apresentados os resultados obtidos de análises de espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono para os compostos orgânicos sintetizados.

As reações de formação dos pró-ligantes HBPA e BMPA são similares e envolvem o ataque nucleofílico do nitrogênio amínico do reagente 2-aminometilpiridina aos grupos carbonila dos reagentes salicilaldeído (reagente utilizado na síntese do HBPA) e piridina-2-carbaldeído (reagente utilizado na síntese do BMPA). Em seguida ocorre eliminação de água, gerando a imina, a qual foi reduzida pela adição de boroidreto de sódio.

Os ligantes HBPA e BMPA foram utilizados como precursores para a síntese dos pró-ligantes H<sub>2</sub>BPCINOL e HPCINOL, respectivamente. O mecanismo envolve ataque nucleofílico via  $S_{N_2}$  do nitrogênio amínico presente nos ligantes precursores ao carbono secundário do anel epóxido, resultando em sua abertura.

#### 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho para o pró-ligante HBPA é apresentado na Figura 13.



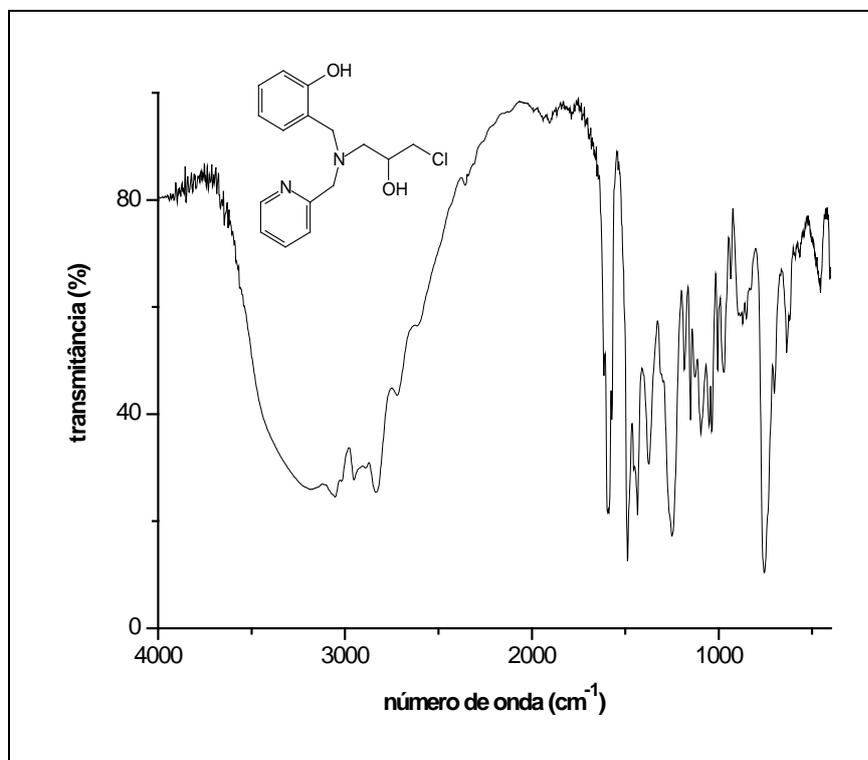
**Figura 13.** Espectro de infravermelho para o intermediário HBPA, obtido em pastilha de KBr.

No espectro de infravermelho do pró-ligante HBPA é possível observar a absorção referente à vibração de amina secundária ( $\nu$  N-H,  $3263\text{ cm}^{-1}$ ). Neste caso, o hidrogênio ligado ao nitrogênio amínico, por apresentar fracas interações por ligação de hidrogênio com átomos vizinhos, apresenta banda mais aguda que o grupo hidroxila sendo, assim, facilmente distinguido deste grupo. Além disso, a observação de apenas um sinal é indício da presença de amina secundária, já que aminas primárias apresentam dois sinais. O espectro também confirma a presença de anel aromático, sendo identificado pelas vibrações características do esqueleto do anel (C=C e C=N) em  $1593\text{-}1429\text{ cm}^{-1}$ , assim como bandas referentes a deformação angular fora do plano de C-H aromático ( $\gamma$ -CH) e deformação angular ( $\beta$ -anel) em  $756$  e  $624\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, as quais são características de compostos aromáticos substituídos na posição 2 (Silverstein, 2000). Os resultados de espectroscopia de infravermelho para o HBPA estão presentes na Tabela 3, com atribuição das principais bandas apresentadas por este composto.

**Tabela 3.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante HBPA, com suas respectivas atribuições

número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
3150-2000	$\nu$ O-H	1593-1429	$\nu$ C=C e C=N
3263	$\nu$ N-H	1279	$\nu$ C-O
3045-3011	$\nu$ C-H aromático	756	$\gamma$ -CH
2948	$\nu_{\text{as}}$ C-H <sub>2</sub>	624	$\beta$ -anel
2858	$\nu_{\text{s}}$ C-H <sub>2</sub>		

Sendo o pró-ligante HBPA o precursor do pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL, o espectro de IV para H<sub>2</sub>BPCINOL (Figura 14) apresentou, conforme o esperado, vibrações características do pró-ligante HBPA. Os resultados e as atribuições das principais absorções estão listados na Tabela 4.



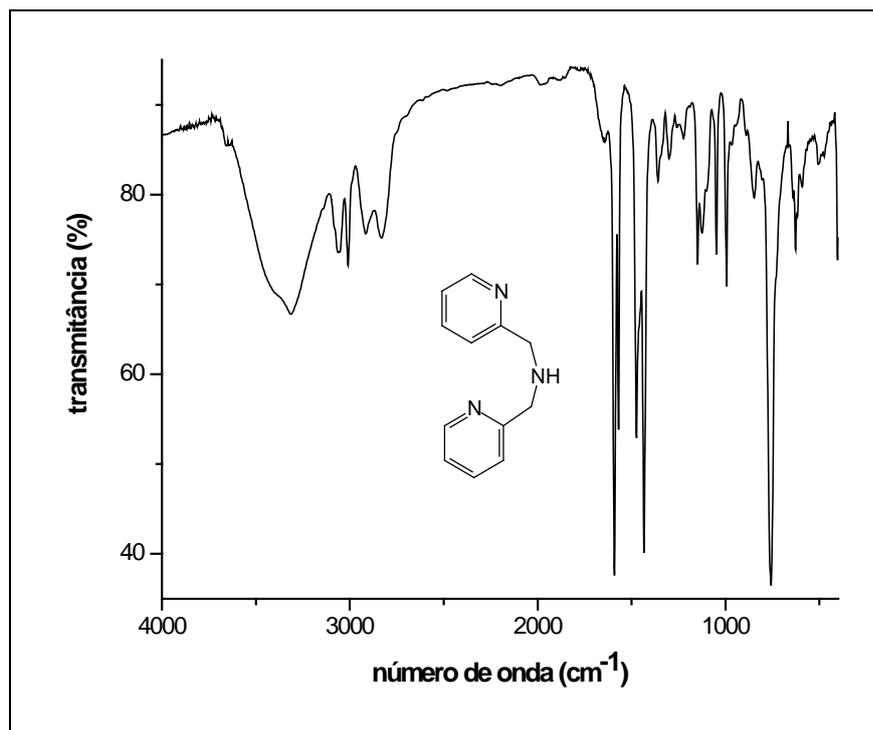
**Figura 14.** Espectro de infravermelho para o ligante H<sub>2</sub>BPCINOL, obtido em filme.

**Tabela 4.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o ligante H<sub>2</sub>BPCINOL, com suas respectivas atribuições

número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição	número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição
3550 - 3184	v O-H	1595-1434	v C=C e C=N
3184- 3053	vC-H aromático	1246	v C-O
2951	v <sub>as</sub> C-H <sub>2</sub>	756	γ-CH
2835	v <sub>s</sub> C-H <sub>2</sub>	636	β-anel

A presença de vibrações características do pró-ligante HBPA no espectro do pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL indica que o produto formado apresenta o precursor em sua estrutura. Além disso, a ausência de banda referente à vibração N-H de amina secundária no espectro de infravermelho do pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL indica possível formação de amina terciária, levando à formação do pró-ligante desejado.

O espectro de infravermelho para o pró-ligante BMPA é apresentado na Figura 15.



**Figura 15.** Espectro de infravermelho para o pró-ligante BMPA, obtido em filme.

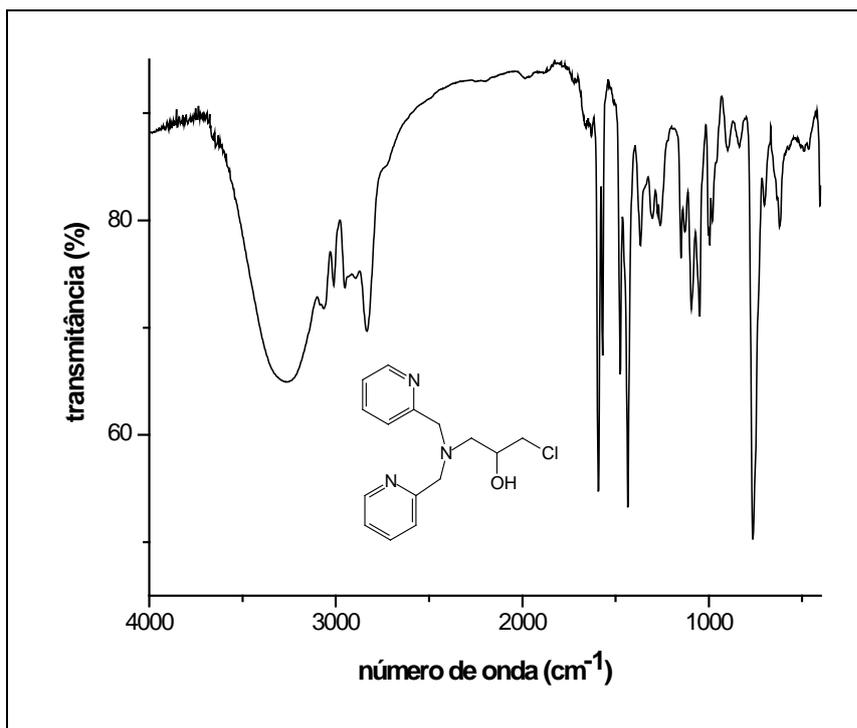
Comparando-se os espectros de infravermelho anteriores com o do BMPA (HBPA e H<sub>2</sub>BPCINOL), é possível verificar algumas similaridades, sendo uma delas a presença do anel aromático, o qual é confirmado pelas vibrações características do esqueleto do anel (C=C, C=N) e pelos estiramentos e vibrações fora do plano dos grupos C-H aromáticos. A presença dos grupos metílenos é confirmada pelo aparecimento dos estiramentos C-H alifáticos ( $\nu$  2920 e 2831 cm<sup>-1</sup>).

Os resultados de espectroscopia de infravermelho para o pró-ligante BMPA são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante BMPA, com suas respectivas atribuições

número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição	número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição
3311	$\nu$ N-H	1591-1434	$\nu$ C=C e C=N
3062 e 3011	$\nu$ C-H aromático	758	$\gamma$ -CH
2920	$\nu_{as}$ C-H <sub>2</sub>	628	$\beta$ -anel
2837	$\nu_s$ C-H <sub>2</sub>	-	-

O espectro de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL é apresentado na Figura 16. Os resultados e as atribuições das principais bandas são mostrados na Tabela 6.



**Figura 16.** Espectro de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL, obtido em filme.

**Tabela 6.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL, com suas respectivas atribuições

número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição	número de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição
3600-3110	v O-H	2833	v <sub>s</sub> C-H <sub>2</sub>
3067 e 3011	v C-H aromático	1593-1435	v C=C e C=N
2952	v <sub>as</sub> C-H <sub>2</sub>	764	γ-CH

Comparando-se o resultado obtido por espectroscopia de infravermelho para o pró-ligante HPCINOL com o obtido para o pró-ligante BMPA, observa-se que os picos correspondentes ao BMPA encontram-se no espectro do pró-ligante HPCINOL, o que indica que o produto formado apresenta o precursor BMPA em sua estrutura. Além disso, a ausência de banda referente à vibração de deformação N-H de amina secundária no espectro de infravermelho para o ligante HPCINOL indica possível formação de amina terciária, levando à formação do ligante desejado.

## 5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  foram realizadas com o objetivo de confirmar a obtenção dos compostos orgânicos, bem como de verificar seus graus de pureza. Os resultados de análises por RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  para os pró-ligantes HBPA,  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , BMPA e HPCINOL são apresentados a seguir.

### 5.1.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HBPA são observados oito sinais. Os sinais atribuídos aos hidrogênios aromáticos encontram-se à esquerda do espectro, entre 6,76 a 8,58 ppm, enquanto que os sinais referentes aos hidrogênios alifáticos situam-se à direita deste. Estes sinais apresentam-se como simpletos, sendo referentes aos dois metilenos presentes na estrutura do pró-ligante (Figura 17).

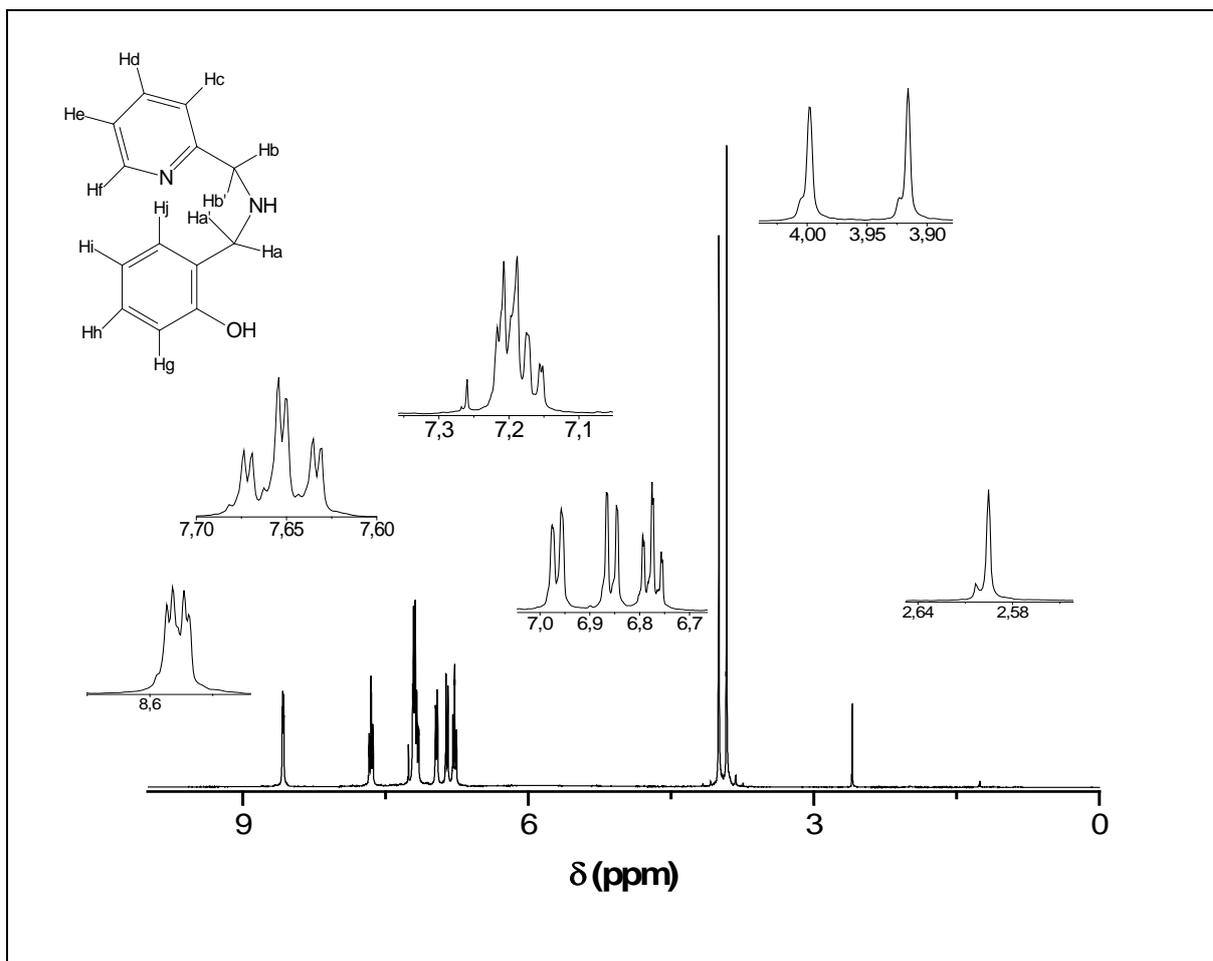


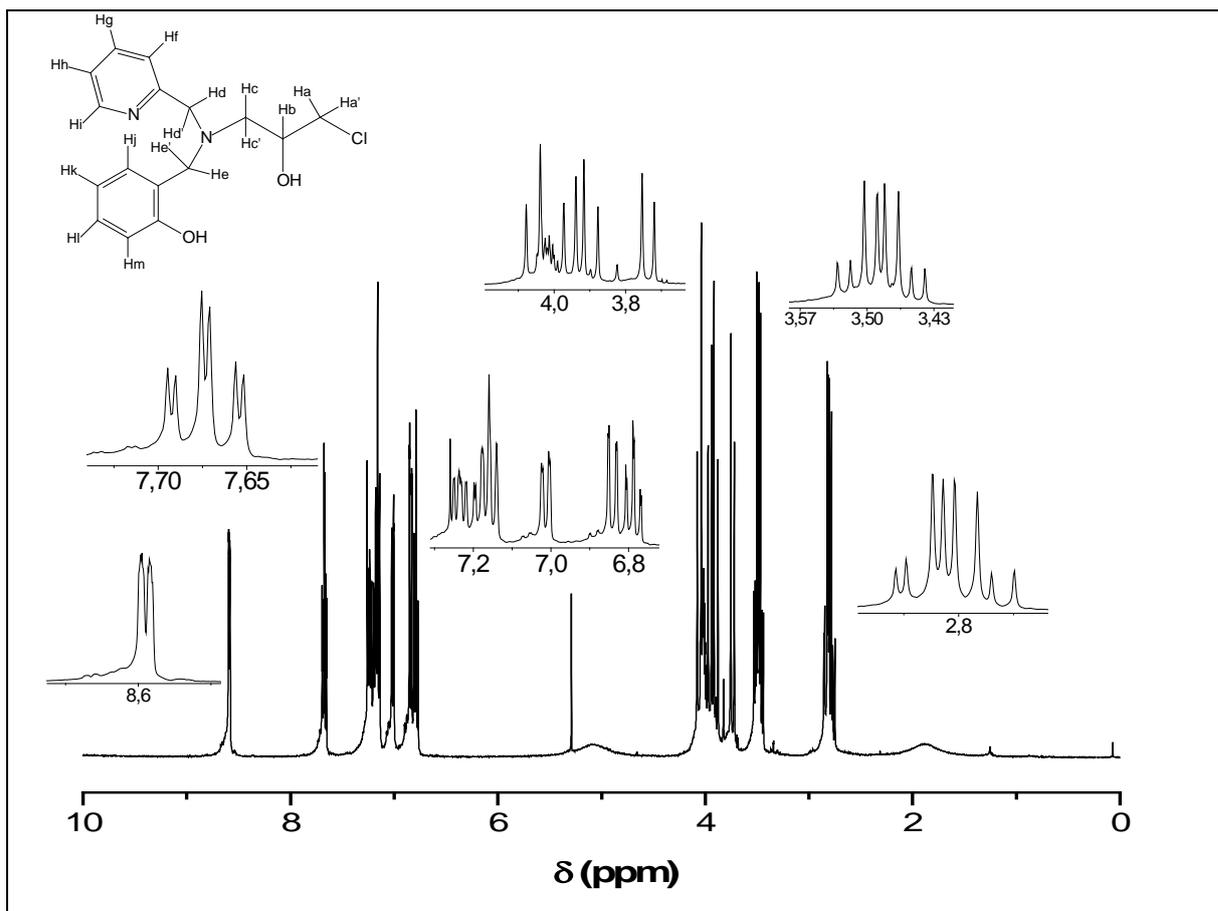
Figura 17. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HBPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Os resultados obtidos com o espectro do HBPA, bem como as atribuições, são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HBPA.

$\delta$ observado (ppm)	Multiplicidade observada	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Integral	Número de hidrogênios	Atribuição
8,58	duplo duplete	5,31 1,65	0,13	1,0	Hf
7,65	duplo tripleto	7,69 1,65	0,13	1,0	Hd
7,23-7,15	multiplete	-	0,40	3,1	Hc, He, Hh
6,97	duplete	7,32	0,14	1,1	Hj
6,86	duplete	8,06	0,13	1,0	Hg
6,77	duplo tripleto	7,32 0,92	0,14	1,1	Hi
4,00	simpleto	-	0,29	2,2	Hb, Hb'
3,92	simpleto	-	0,29	2,2	Ha, Ha'
2,60	simpleto	-	21,01m	0,2	H(amina)

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL apresenta sinais na faixa de 8,6 a 2,73 ppm, sendo que o sinal em 5,29 é atribuído à presença de diclorometano no solvente deuterado (Figura 18). Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos encontram-se entre 6,74 e 8,60 ppm, gerando um total de 5 sinais, sendo os demais correspondentes aos hidrogênios alifáticos. Não foi possível identificar a multiplicidade de alguns sinais, de forma que estes foram classificados como multipletos. Em alguns sinais também não foi possível identificar suas multiplicidades esperadas, devido à má resolução do espectro. Dessa forma, são apresentadas na Tabela 8 as multiplicidades observadas. Com exceção dos sinais relativos aos prótons metilênicos, os sinais atribuídos aos hidrogênios aromáticos no pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL se assemelham aos observados para o HBPA, confirmando, assim a presença deste precursor na estrutura do pró-ligante H<sub>2</sub>BPCINOL.



**Figura 18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

A comparação com os dados da literatura (Horn Jr et al., 2000) permite confirmar a obtenção do pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  com alto grau de pureza. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$

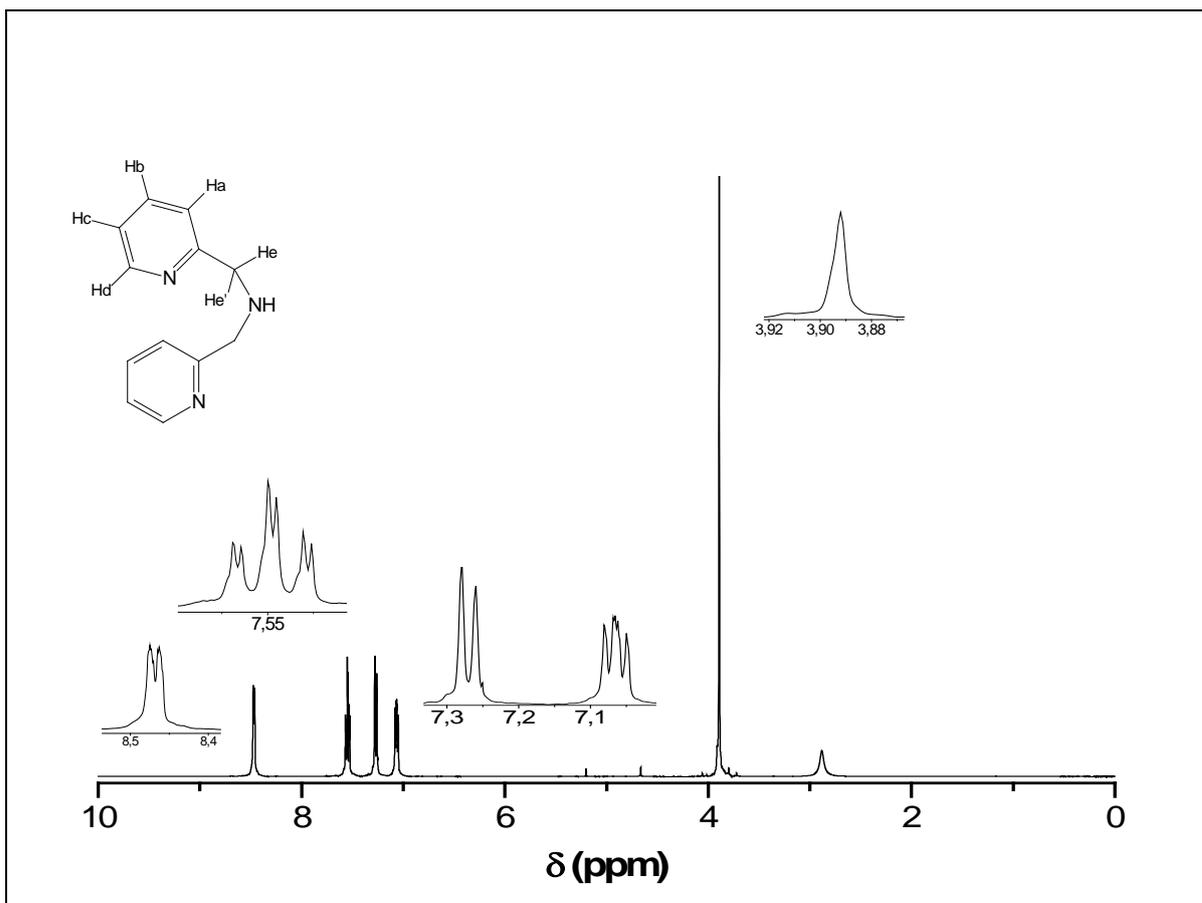
$\delta$ observado (ppm)	Multiplicidade observada	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Integral	Número de hidrogênios	Atribuição
8,6	duplete	4,03	0,13	1,0	Hi
7,67	duplo tripleto	7,69 1,83	0,13	1,0	Hg
7,28-7,11	multiplete	-	0,39	3,0	Hh, Hf, Hl
7,01	duplo duplete	7,32 1,46	0,13	1,0	Hj
6,90 - 6,74	multiplete	-	0,26	2,0	Hm , Hk
4,10-3,68	multiplete	-	0,63	4,8	Hb, Hd ,Hd',He, He'
3,55 - 3,43	multiplete	-	0,27	2,1	Ha , Ha'
2,87 - 2,73	multiplete	-	0,29	2,2	Hc , Hc'

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA é similar, porém mais simples, do que os dos ligantes descritos acima. Isto se deve ao fato de que a molécula é simétrica.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA são observados seis sinais referentes ao composto. Sinais com deslocamento entre 7,05 e 8,48 ppm, na região de campo baixo, são atribuídos aos hidrogênios aromáticos, em que a ressonância do anel contribui para tornar estes átomos menos blindados. O sinal em 8,48 é atribuído ao  $\text{H}_d$ , uma vez que o carbono ao qual este hidrogênio está ligado é vizinho a um heteroátomo altamente eletronegativo. Este sinal consiste de um duplo duplete, indicando possível interação com  $\text{H}_c$  e  $\text{H}_b$ . Não é possível confirmar a interação de  $\text{H}_d$  com  $\text{H}_c$  e  $\text{H}_b$  pois o sinal atribuído ao  $\text{H}_c$  foi caracterizado como multiplete, enquanto que o sinal referente ao último não apresenta valor de constante de acoplamento ( $J$ ) igual para o observado no sinal referente a  $\text{H}_d$ . O duplete em 7,28 foi atribuído a  $\text{H}_a$ , cujo valor de  $J$  permite inferir que este hidrogênio acopla com o hidrogênio vizinho  $\text{H}_b$ .

À direita dos sinais atribuídos aos hidrogênios aromáticos, encontra-se um sinal (singleto) referente aos quatro hidrogênios alifáticos equivalentes. O sinal em 2,89 ppm é referente ao hidrogênio da amina secundária.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA é apresentado na Figura 19.



**Figura 19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Os resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA, bem como as respectivas atribuições são apresentados na tabela a seguir.

**Tabela 9.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante BMPA

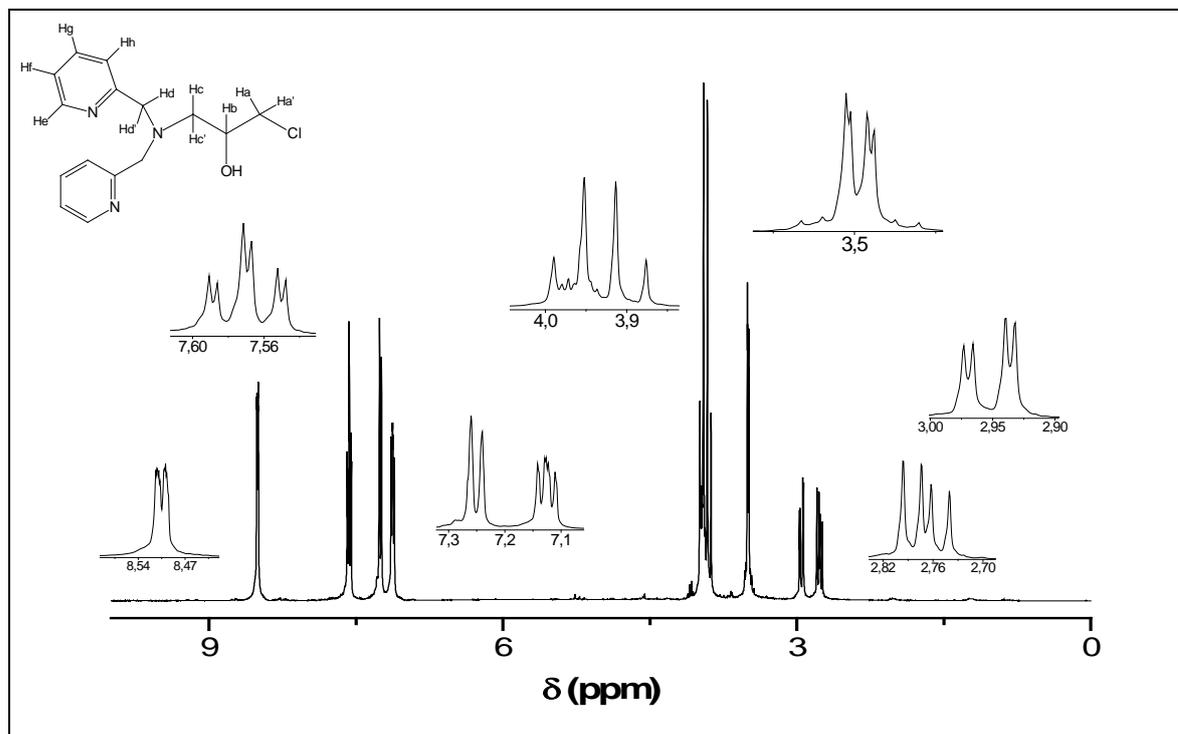
$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade observada	Integral	$J_{\text{observado}}$ (ppm)	Número de hidrogênios	Atribuição
8,48	duplo duplete	0,32	4,03 0,73	2,1	Hd e Hd'
7,56	duplo tripleto	0,31	7,69 1,83	2,0	Hb e Hb'
7,28	duplete	0,31	7,69	2,0	Ha e Ha'
7,09-7,05	multiplete	0,31	-	2,0	Hc e Hc'
3,89	simpleto	0,62	-	4,0	He e He'
2,89	simpleto	0,21	-	1,4	H (amina)

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL, os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são observados entre 7,11 e 8,50 ppm. A eletronegatividade do nitrogênio contribui para desblindar os hidrogênios do anel piridínico, principalmente os mais próximos a este átomo. Sendo assim, o sinal em 8,50 ppm é atribuído aos hidrogênios equivalentes He e He', os quais estão ligados

aos carbonos aromáticos vizinhos aos nitrogênios, de modo similar ao observado nos pró-ligantes discutidos anteriormente. Os valores dos deslocamentos químicos, bem como as multiplicidades dos sinais referentes aos hidrogênios aromáticos do pró-ligante HPCINOL coincidem com os dos sinais referentes ao seu precursor BMPA, indicando a presença deste na estrutura do HPCINOL.

O sinal referente ao hidrogênio da amina secundária presente no precursor BMPA não é observado no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pró-ligante HPCINOL. Isto sugere a formação de amina terciária, conforme observado na estrutura do pró-ligante, sendo este mais um indício de que o pró-ligante HPCINOL foi obtido com sucesso.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL é apresentado na Figura 20.



**Figura 20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

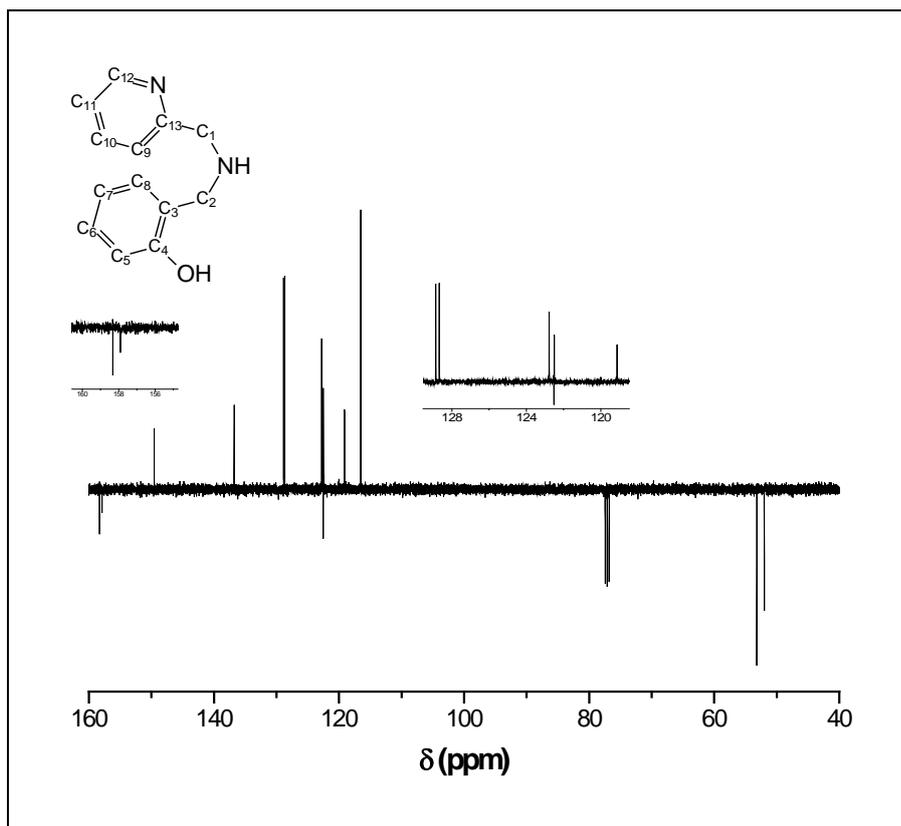
Os resultados obtidos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL são apresentados na tabela a seguir.

**Tabela 10.** Resultados de RMN  $^1\text{H}$  para o pró-ligante HPCINOL

$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade observada	$J_{\text{observado}}$ (Hz)	Integral	Número de hidrogênios	Atribuição
8,50	duplo duplete	4,03 0,73	0,23	2,1	He e He'
7,57	duplo tripleto	7,69 1,58	0,22	2,0	Hf e Hf'
7,26	duplete	7,64	0,22	2,0	Hh e Hh'
7,14– 7,11	multiplete	-	0,21	1,9	Hg e Hg'
3,95-3,91	multiplete	-	0,61	5,6	Hd, Hd', Hb e OH
3,49	duplo duplete	5,50 2,57	0,24	2,2	Ha e Ha'
2,95	duplo duplete	13,64 2,75	0,12	1,1	Hc'
2,77	duplo duplete	13,55 8,79	0,12	1,1	Hc

### 5.1.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (APT)

O espectro de  $^{13}\text{C}$  para o pró-ligante HBPA apresenta treze sinais, estando de acordo com a estrutura do mesmo (Figura 21). O sinal em 77 ppm é referente ao carbono do solvente ( $\text{CDCl}_3$ ). A utilização da técnica de APT para obter o espectro de  $^{13}\text{C}$  fornece informações relevantes quanto ao tipo de carbono presente no composto. Carbonos quaternários e secundários encontram-se na parte inferior do espectro, enquanto que carbonos terciários encontram-se na parte superior deste. Esta informação auxilia na identificação dos diferentes carbonos presentes na estrutura do pró-ligante.



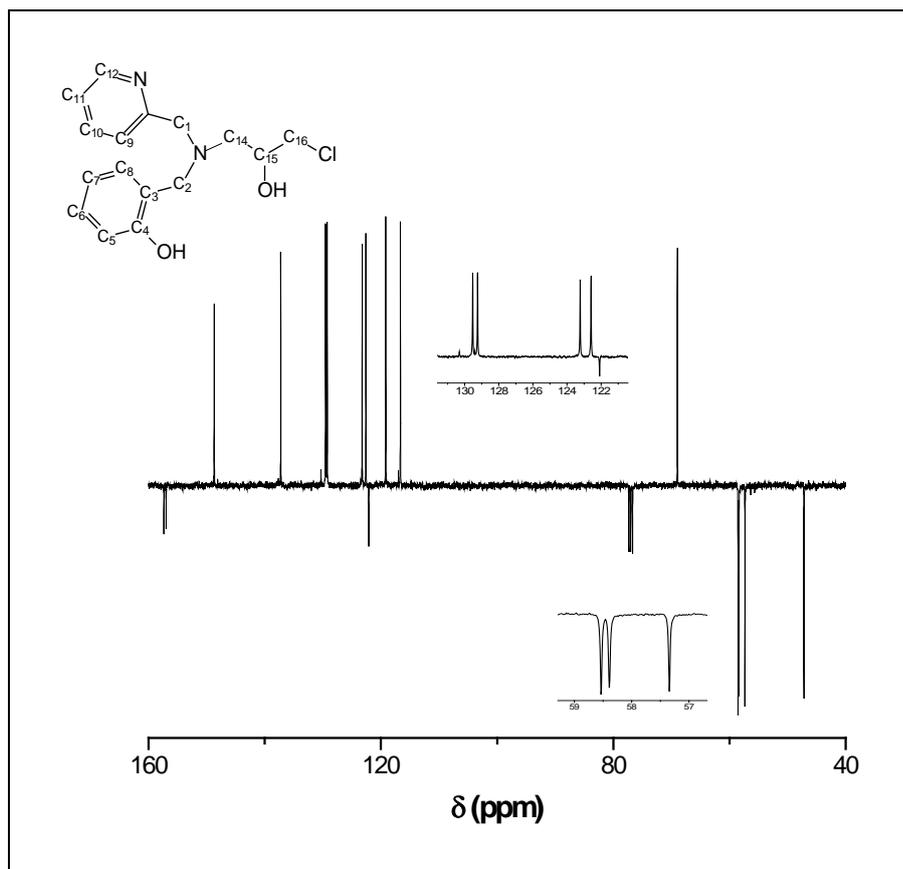
**Figura 21.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante HBPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Os deslocamentos químicos encontrados, bem como suas respectivas atribuições, são apresentadas na tabela a seguir.

**Tabela 11.** Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do pró-ligante HBPA com suas respectivas atribuições

$\delta$ (ppm)	atribuição	$\delta$ (ppm)	atribuição
158,33	C <sub>13</sub>	122,52	C <sub>10</sub>
157,91	C <sub>4</sub>	122,50	C <sub>3</sub>
149,55	C <sub>9</sub>	119,13	C <sub>7</sub>
136,77	C <sub>11</sub>	116,14	C <sub>5</sub>
128,87	C <sub>8</sub>	53,19	C <sub>1</sub>
128,68	C <sub>6</sub>	52,00	C <sub>2</sub>
122,78	C <sub>12</sub>	-	-

O espectro de  $^{13}\text{C}$  para o pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  apresenta 16 sinais, os quais confirmam a presença dos 16 átomos de carbono em ambientes químicos diferentes (Figura 22). Comparando-se com o espectro de  $^{13}\text{C}$  para o ligante HBPA, observa-se que o espectro do pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  apresenta os mesmos sinais referentes ao seu precursor. Os sinais adicionais são referentes aos carbonos provenientes do reagente epiclorigrina. Desta forma, verifica-se que os resultados de RMN  $^{13}\text{C}$  confirmam a obtenção do pró-ligante.



**Figura 22.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Os deslocamentos químicos encontrados para a molécula de  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ , bem como suas respectivas atribuições, são apresentadas na tabela a seguir.

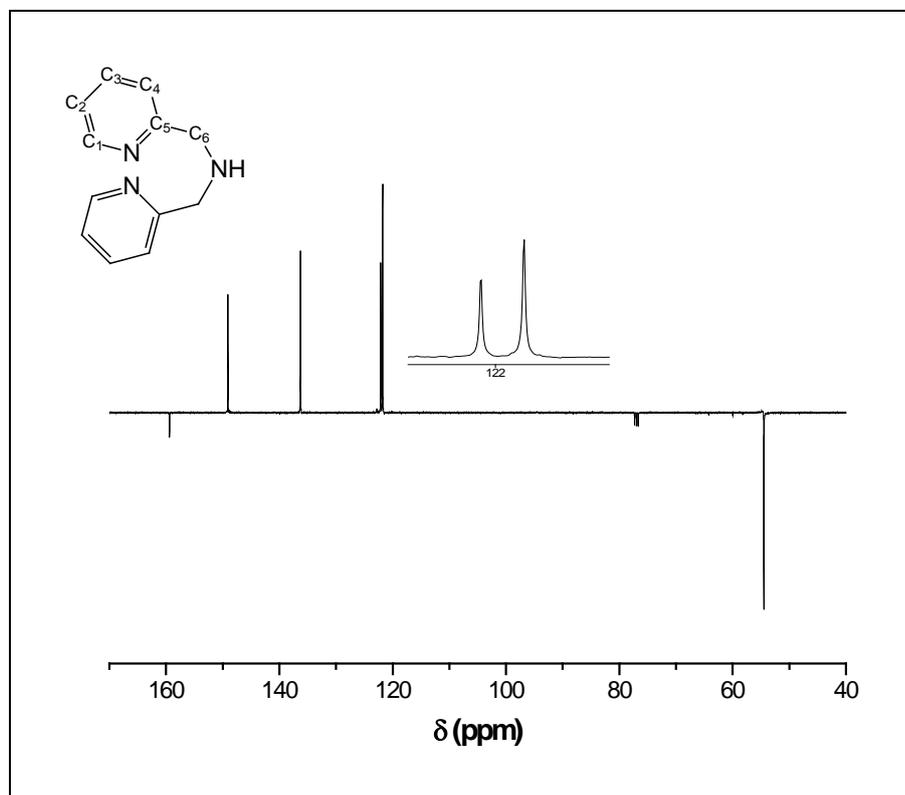
**Tabela 12.** Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do pró-ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  com suas respectivas atribuições

$\delta$ (ppm)	atribuição	$\delta$ (ppm)	atribuição
157,36	C <sub>13</sub>	122,09	C <sub>3</sub>
156,97	C <sub>4</sub>	119,17	C <sub>7</sub>
148,69	C <sub>9</sub>	116,64	C <sub>5</sub>
137,24	C <sub>11</sub>	68,97	C <sub>15</sub>
129,53	C <sub>8</sub>	58,54	C <sub>1</sub>
129,24	C <sub>6</sub>	58,39	C <sub>14</sub>
123,23	C <sub>12</sub>	57,34	C <sub>2</sub>
122,59	C <sub>10</sub>	47,19	C <sub>16</sub>

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para o pró-ligante BMPA são observados 6 sinais, os quais confirmam presença dos 6 tipos de átomos de carbono na estrutura do composto, estando o resultado de acordo com a estrutura proposta para este. Comparando-se o espectro de  $^{13}\text{C}$  do composto BMPA com HBPA, verifica-se o

primeiro apresenta número menor de sinais em virtude da presença de átomos de carbono equivalentes em sua estrutura.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para o pró-ligante BMPA é apresentado na Figura 23.



**Figura 23.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) para o pró-ligante BIPA, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .

Os deslocamentos químicos encontrados, bem como suas respectivas atribuições, são apresentados na Tabela 13.

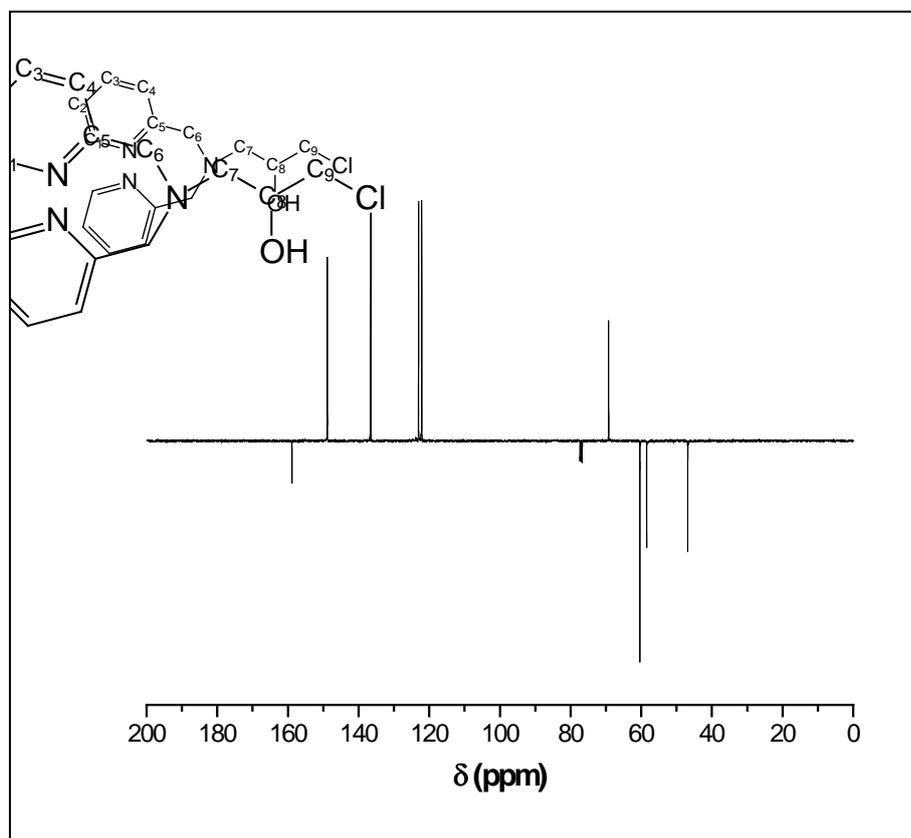
**Tabela 13.** Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do pró-ligante BIPA com suas respectivas atribuições

$\delta$ (ppm)	atribuição	$\delta$ (ppm)	atribuição
159,38	C <sub>5</sub>	122,12	C <sub>4</sub>
149,08	C <sub>1</sub>	121,77	C <sub>2</sub>
136,28	C <sub>3</sub>	54,50	C <sub>6</sub>

O espectro de  $^{13}\text{C}$  para o ligante HPCINOL apresenta 9 sinais, os quais confirmam a presença de 9 átomos de carbono em ambientes químicos diferentes. Comparando-se com o espectro de  $^{13}\text{C}$  para o ligante BIPA, observa-se que o espectro do ligante HPCINOL apresenta os mesmos sinais referentes ao seu precursor. Os sinais adicionais são referentes aos carbonos provenientes do

reagente epiclоридрина. Estes sinais adicionais são similares aos verificados no ligante H<sub>2</sub>BPCINOL. Verifica-se, portanto, que os resultados de RMN <sup>13</sup>C confirmam a obtenção do ligante.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C para o pró-ligante HPCINOL, composto obtido a partir do ligante BMPA, é apresentado na Figura 24.



**Figura 24.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C (APT) para o ligante HPCINOL, obtido em CDCl<sub>3</sub>.

Os deslocamentos químicos encontrados, bem como suas respectivas atribuições, são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Valores de deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN <sup>13</sup>C do pró-ligante HPCINOL com suas respectivas atribuições

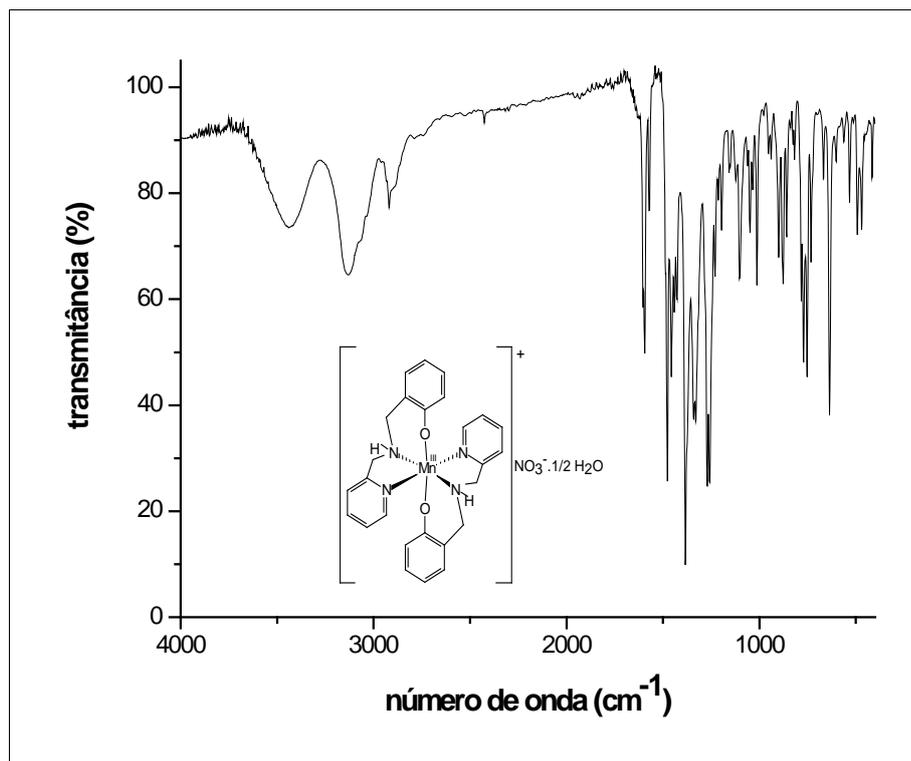
$\delta$ (ppm)	atribuição	$\delta$ (ppm)	atribuição
158,85	C <sub>5</sub>	69,23	C <sub>8</sub>
148,84	C <sub>1</sub>	60,38	C <sub>6</sub>
136,57	C <sub>3</sub>	58,46	C <sub>7</sub>
123,03	C <sub>4</sub>	46,84	C <sub>9</sub>
122,12	C <sub>2</sub>	-	-

## 5.2 SÍNTESES INORGÂNICAS

### 5.2.1 Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (Figura 25) apresenta bandas referentes ao ligante HBPA, confirmando a presença deste na estrutura do complexo. Dentre as bandas atribuídas ao ligante, é possível observar aquelas provenientes de deformações axiais do esqueleto do anel (C=C e C=N) na região entre  $1595$  e  $1456 \text{ cm}^{-1}$ , assim como bandas referentes a deformação angular fora do plano de C-H aromático ( $\gamma$ -CH) e deformação angular ( $\beta$ -anel) em  $771$  e  $636 \text{ cm}^{-1}$ , as quais são características de compostos heteroaromáticos substituídos na posição 2 (Silverstein, 2000). A presença de uma única banda em  $3130 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial da ligação N-H, típica de amina secundária. Conforme é verificado na estrutura do ligante HBPA. O espectro apresenta ainda banda em  $3441 \text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de O-H, atribuída à presença de água como solvente de hidratação na estrutura do complexo, conforme o proposto com base em análise elementar. A presença de nitrato na estrutura do complexo foi proposta com base em dados de análise elementar e é confirmada pela presença de vibrações em  $1385$  e  $1331 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente, deste íon (Youngme et al., 2005).

As principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (**1**), bem como suas respectivas atribuições, são apresentadas na Tabela 15.



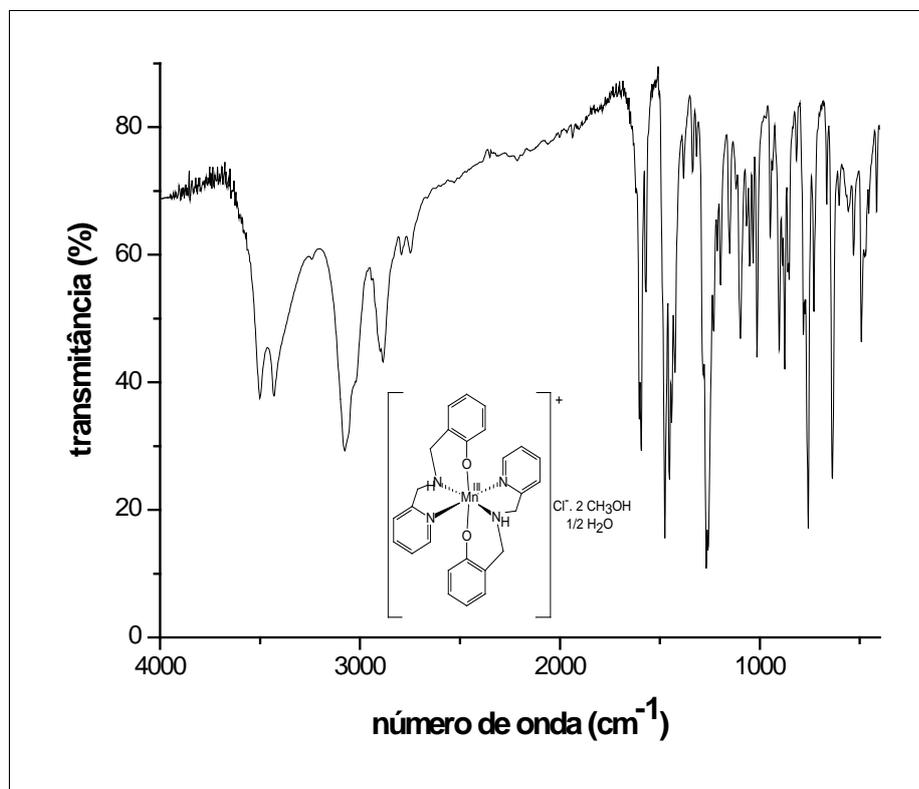
**Figura 25.** Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (1), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 15.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (1), com suas respectivas atribuições

n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
3441	$\nu$ O-H	1385, 1331	$\nu_{\text{as}} \text{NO}_3^-$ e $\nu_{\text{s}} \text{NO}_3^-$
3130	$\nu$ N-H	1271	$\nu$ C-O
3036	$\nu$ C-H aromático	771	$\gamma$ -CH
2920	$\nu$ C-H <sub>2</sub>	636	$\beta$ -anel
1595, 1572, 1477, 1456	$\nu$ C=C e C=N	-----	-----

O espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (2) é apresentado na Figura 26. O espectro é similar ao do complexo (1), em virtude da similaridade entre ambos. Estes apresentam a mesma estrutura catiônica, porém diferem nos tipos de contra-íon e de solvente de cristalização. A diferença no espectro de ambos os complexos consiste na presença de bandas atribuídas a nitrato no complexo (1) e ausência destas bandas no complexo (2). No espectro de infravermelho para o complexo (2), é possível observar bandas referentes ao ligante HBPA, dentre elas vibrações axiais do esqueleto do anel ( $\nu\text{C}=\text{C}$  e  $\nu\text{C}=\text{N}$ ) na região entre 1603 e 1452  $\text{cm}^{-1}$  e deformação angular fora do plano de ligações C-H do anel aromático em 760  $\text{cm}^{-1}$ . As principais

bandas observadas para o espectro de infravermelho para o complexo (2), bem como suas respectivas atribuições, são apresentadas na Tabela 16.

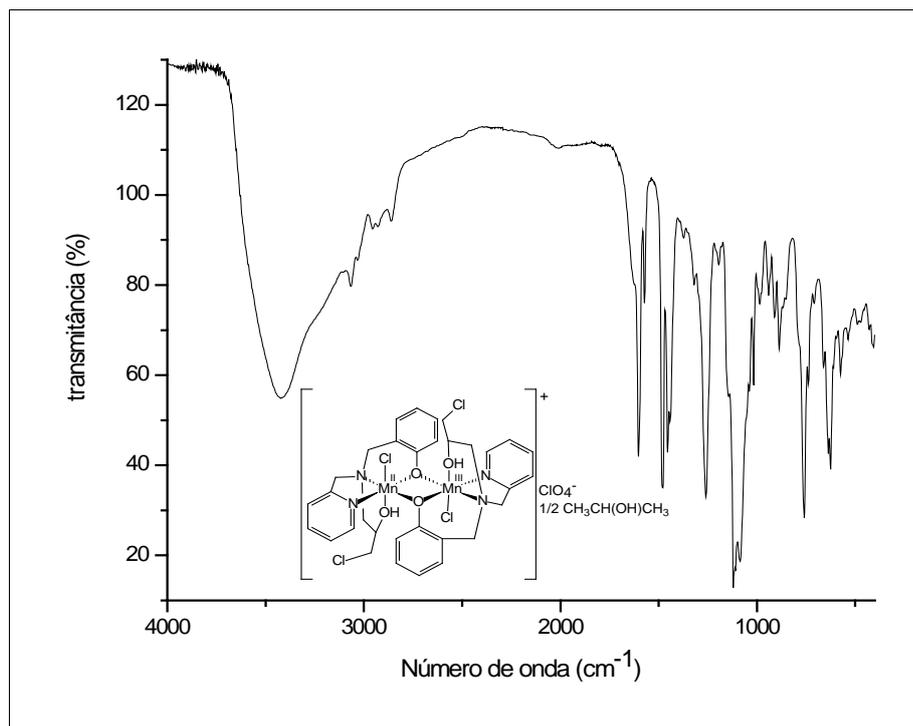


**Figura 26.** Espectro de infravermelho do complexo  $[Mn^{III}(BPA)_2]Cl \cdot 2CH_3OH \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (2), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 16.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (2), com suas respectivas atribuições

n° de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição	n° de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição
3502 e 3431	v O-H	1603, 1539, 1475, 1452	v C=C e C=N
3078	v N-H	1269	v C-O
2914	v <sub>as</sub> C-H <sub>2</sub>	760	γ-CH
2887	v <sub>s</sub> C-H <sub>2</sub>	636	β-anel

No espectro de infravermelho para o complexo  $[Mn_2^{II,III}(HBPCINOL)_2(Cl)_2](ClO_4) \cdot \frac{1}{2}CH_3CH(OH)CH_3$  (3) são observadas bandas atribuídas ao ligante H<sub>2</sub>BPCINOL, como, por exemplo, as vibrações vC=C e C=N do esqueleto do anel aromático em 1603 a 1454 cm<sup>-1</sup> e a banda em 760 cm<sup>-1</sup>, atribuída a γ-CH aromático. Bandas presentes em 1121 e 1086 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas ao contra-íon perclorato, confirmando assim sua presença na estrutura do complexo. As principais frequências observadas no espectro para o complexo (3), assim como suas respectivas atribuições, são apresentadas na Tabela 17.

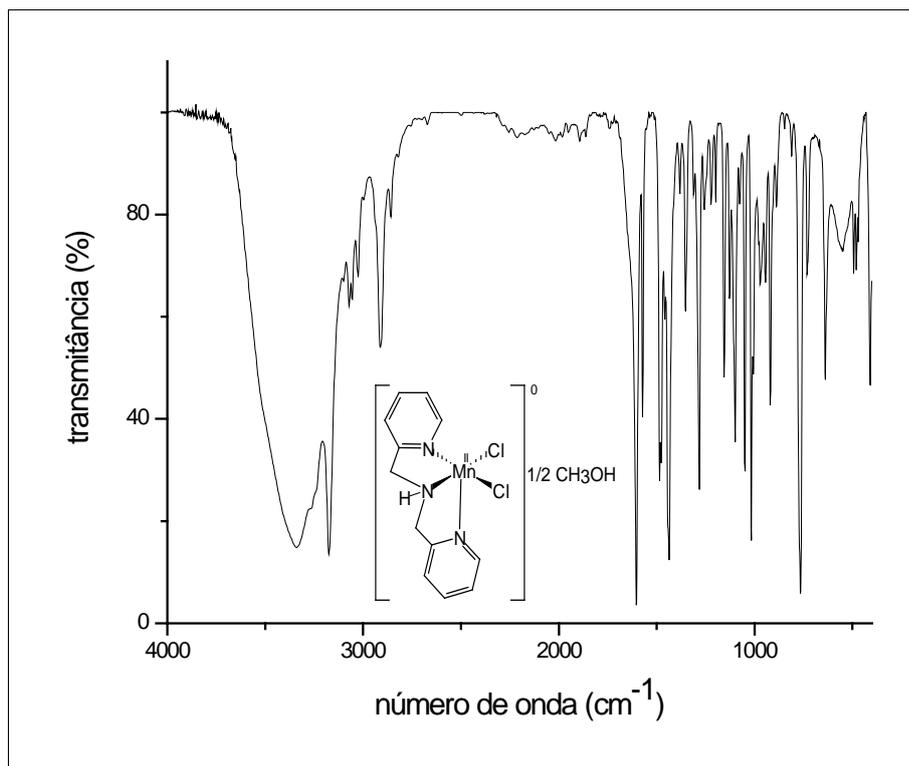


**Figura 27.** Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (**3**), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 17.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (**3**), com suas respectivas atribuições

n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
3423	$\nu$ O-H	1121, 1086	$\nu$ $\text{ClO}_4^-$
3067, 3030	$\nu$ $\text{CH}_{\text{Aromático}}$	760	$\gamma$ -CH
2957	$\nu_{\text{as}}$ $\text{CH}_2$	625	$\beta$ -anel
2927	$\nu_{\text{s}}$ $\text{CH}_2$	1260	$\nu$ C-O
1603, 1572, 1479, 1454	$\nu$ C=C e C=N	-----	-----

No espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$  (**4**) (Figura 28) verifica-se a presença de vibrações referentes à molécula do ligante BMPA, confirmando assim, sua presença na estrutura do complexo. As bandas atribuídas a deformações axiais do esqueleto do anel (C=C e C=N) são observadas na região entre 1605 e 1437  $\text{cm}^{-1}$ . Em 3175  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se a presença de banda referente a  $\nu$  N-H de amina secundária. A presença de metanol como solvente de cristalização é confirmada pelas bandas em 3339 ( $\nu$  O-H) e 1283  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O). As principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (**4**), juntamente com suas respectivas atribuições, são apresentada na Tabela 18.



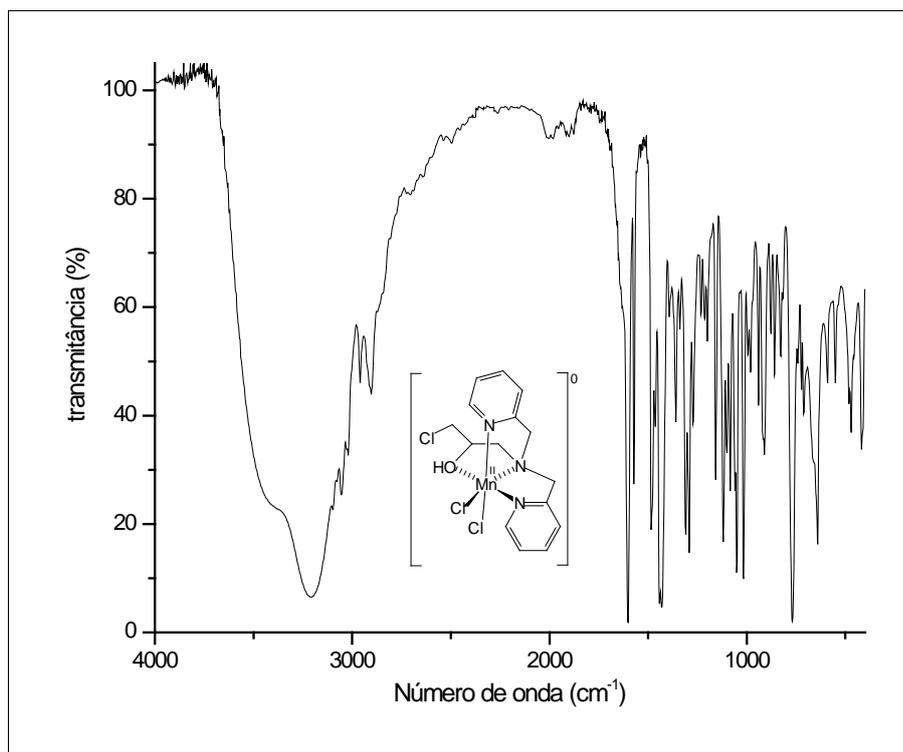
**Figura 28.** Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$  (**4**), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 18.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (**4**), com suas respectivas atribuições

n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
3339	v O-H	1605, 1572, 1485, 1437	v C=C e C=N
3175	v N-H	1283	v C-O
3070	v C-H <sub>aromático</sub>	766	$\gamma$ -CH
2912	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	638	$\beta$ -anel
2858	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	----	-----

O espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (**5**) (Figura 29) apresenta bandas referentes ao ligante HPCINOL, confirmando a presença deste na estrutura do complexo. Dentre as bandas atribuídas ao ligante, é possível observar aquelas provenientes de deformações axiais do esqueleto do anel (C=C e C=N) na região entre 1600 e 1443  $\text{cm}^{-1}$ , assim como bandas referentes a deformação angular fora do plano de C-H aromático ( $\gamma$ -CH) e deformação angular ( $\beta$ -anel) em 770 e 640  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

As principais frequências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (**5**), juntamente com suas respectivas atribuições, são apresentada na Tabela 19.



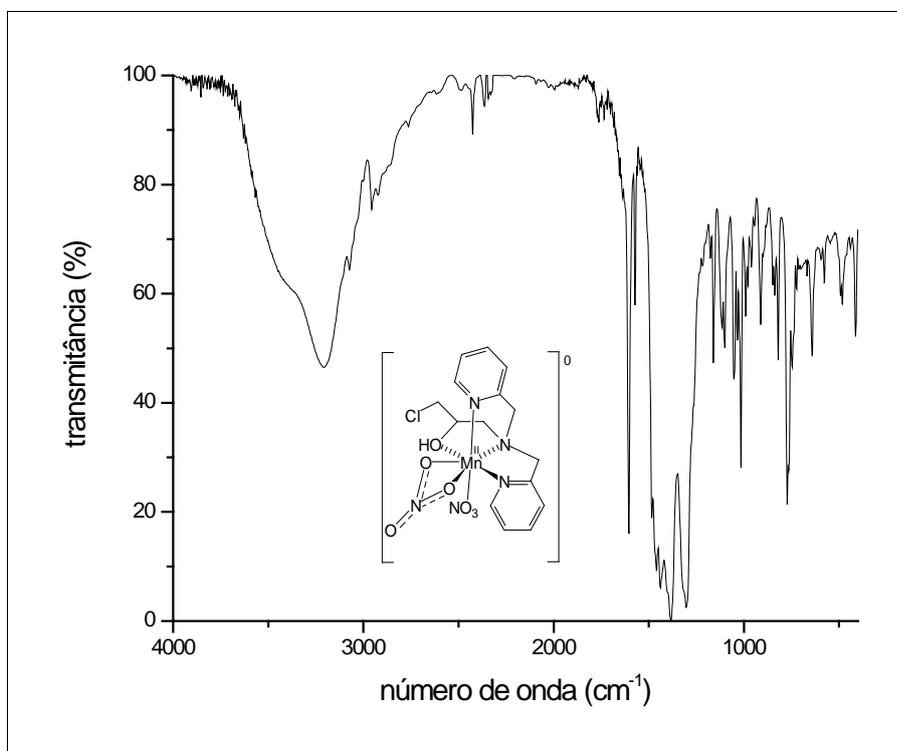
**Figura 29.** Espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (5), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 19.** Principais freqüências observadas no espectro de infravermelho para o complexo (5), com suas respectivas atribuições

n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
3207	$\nu$ OH	1600, 1572, 1485, 1443	$\nu$ C=C; $\nu$ C=N
3097, 3055, 3018	$\nu$ $\text{CH}_{\text{aromático}}$	770	$\gamma$ -CH
2961	$\nu_{\text{as}}$ $\text{CH}_2$	640	$\beta$ -anel
2905	$\nu_{\text{s}}$ $\text{CH}_2$	----	-----

O espectro de infravermelho para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (6) (Figura 30) apresenta bandas referentes ao ligante HPCINOL, confirmando a presença deste na estrutura do complexo. Dentre as bandas atribuídas ao ligante, é possível observar aquelas provenientes de deformações axiais do esqueleto do anel (C=C e C=N) em 1605 e 1572  $\text{cm}^{-1}$ , assim como bandas referentes a deformação angular fora do plano de C-H ( $\gamma$ -CH) e deformação angular ( $\beta$ -anel) em 773 e 642  $\text{cm}^{-1}$ . A presença de nitrato é confirmada pelas bandas na região entre 1485-1304  $\text{cm}^{-1}$ . A ampla faixa de freqüência para o grupo nitrato sugere diferentes modos de coordenação deste íon ao centro metálico. As principais freqüências observadas no

espectro de infravermelho para o complexo (6), juntamente com suas respectivas atribuições, são apresentadas na Tabela 20.



**Figura 30.** Espectro de infravermelho para o complexo  $[Mn^{II}(HPCINOL)(NO_3)_2]$  (6), obtido em pastilha de KBr.

**Tabela 20.** Principais frequências observadas no espectro de infravermelho do complexo (6), com suas respectivas atribuições

n° de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição	n° de onda (cm <sup>-1</sup> )	atribuição
3207	v OH	1605 e 1572	v C=C; v C=N
3072	v CH <sub>Aromático</sub>	1485-1304	v NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
2957	v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	770	γ-CH
2922	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	640	β-anel

### 5.2.2 Análise elementar

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (Tabela 21) concordam com uma molécula contendo um átomo de manganês, duas moléculas do ligante HBPA desprotonado (BPA), meia molécula de água e um ânion nitrato. O complexo apresenta peso molecular de  $552,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabela 21.** Dados de análise elementar para o complexo (**1**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_{5,5}\text{Mn}$	% C	% H	% N
Experimental	56,79	5,02	12,94
Calculado	56,53	4,93	12,68

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (Tabela 22) concordam com a presença de uma molécula contendo um átomo de manganês, duas moléculas do ligante HBPA desprotonado (BPA), duas moléculas de metanol e meia molécula de água como solventes de cristalização e um íon cloreto. O complexo apresenta peso molecular de  $589,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabela 22.** Dados de análise elementar para o complexo (**2**).

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_{4,5}\text{ClMn}$	% C	% H	% N
Experimental	56,99	5,96	9,54
Calculado	57,00	5,98	9,50

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (**3**) (Tabela 23) concordam com a presença de uma molécula contendo dois átomos de manganês, duas moléculas do ligante  $\text{H}_2\text{BPCINOL}$  desprotonado (HBPCINOL), dois íons cloreto, uma molécula de perclorato e meia molécula de isopropanol como solvente de cristalização. A presença de cloreto na estrutura do complexo foi confirmada pela precipitação de cloreto de prata com a adição de nitrato de prata à solução do complexo. O complexo apresenta peso molecular de  $921,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabela 23.** Dados de análise elementar para o complexo (3)

<b>C<sub>33,5</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8,5</sub>Cl<sub>5</sub>Mn</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
Experimental	43,59	4,39	6,20
Calculado	43,65	4,37	6,08

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo [Mn<sup>II</sup>(BMPA)(Cl)<sub>2</sub>].½CH<sub>3</sub>OH (4) (Tabela 24) concordam com a presença de um átomo de manganês, uma molécula de BMPA, dois cloretos e meia molécula de metanol como solvente de cristalização. O complexo apresenta peso molecular de 341,11 g.mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 24.** Dados de análise elementar para o complexo (4).

<b>C<sub>12,5</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>0,5</sub>Cl<sub>2</sub>Mn</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
Experimental	44,18	4,54	12,42
Calculado	44,01	4,43	12,31

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(Cl)<sub>2</sub>] (5) (Tabela 25) concordam com a presença de uma molécula contendo um átomo de manganês, uma molécula do ligante HPCINOL e dois íons cloreto. O complexo apresenta peso molecular de 417,63 g.mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 25.** Dados de análise elementar para o complexo (5).

<b>C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub>Mn</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
Experimental	43,34	4,54	9,81
Calculado	43,14	4,34	10,06

Os dados de análise elementar (CHN) para o complexo [Mn<sup>II</sup>(HPCINOL)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6) (Tabela 26) concordam com a presença de uma molécula contendo um átomo de manganês, uma molécula do ligante HPCINOL e dois íons nitrato. O complexo apresenta peso molecular de 470,73 g.mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 26.** Dados de análise elementar para o complexo (6).

<b>C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>ClMn</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>
Experimental	38,50	4,11	14,73
Calculado	38,27	3,85	14,88

### 5.2.3 Condutivimetria

Uma vez propostos os pesos moleculares dos complexos, foi possível medir as condutividades desses em solução, empregando-se uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em solvente apropriado. Assim, é possível obter informações quanto ao tipo de eletrólito e, conseqüentemente, quanto à carga de cada complexo, bem como o estado de oxidação do centro metálico presente no complexo. A avaliação do tipo de eletrólito é realizada com base em comparação com valores de condutividade tabelados, de acordo com o solvente utilizado (Geary, 1971) (Tabela 27). Os resultados obtidos, bem como a proposição do tipo de eletrólito que cada complexo representa, são apresentados na Tabela 28.

**Tabela 27.** Valores tabelados de condutividade para complexos de concentração  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em diferentes solventes orgânicos (Geary, 1971)

Solvente	Tipo de eletrólito			
	1:1	2:1	3:1	4:1
Acetonitrila	120-160	220-300	340-420	500?
Dimetilformamida	65-90	130-170	200-240	300?
Metanol	80-115	160-220	290-350?	450?

**Tabela 28.** Dados da análise de condutivimetria para os complexos sintetizados

Complexo	solvente	Condutividade ( $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Espécie de eletrólito <sup>a</sup>
(1)	metanol	108,9	1:1
(2)	metanol	120,3	1:1
(3)	acetonitrila	150,5	1:1
(4)	acetonitrila	10,37	não-eletrólito
(5)	dimetilformamida	37,7	não-eletrólito
(6)	metanol	149,7	intermediário entre 1:1 e 2:1

<sup>a</sup> Atribuição conforme referência (Geary, 1971).

Com base nos dados apresentados na tabela acima, verifica-se que os complexos (1), (2) e (3) apresentam caráter monocatiônico, enquanto que os complexos (4) e (5) são compostos neutros. Para o complexo (6), por sua vez, não foi possível atribuir a que tipo de eletrólito este se refere. A atribuição dos complexos (4) e (5) como sendo neutros permite propor que os dois íons cloreto presentes em suas estruturas estejam atuando como ligantes e não como contra-íons. Os resultados de análise elementar, juntamente com os de condutivimetria, permitem

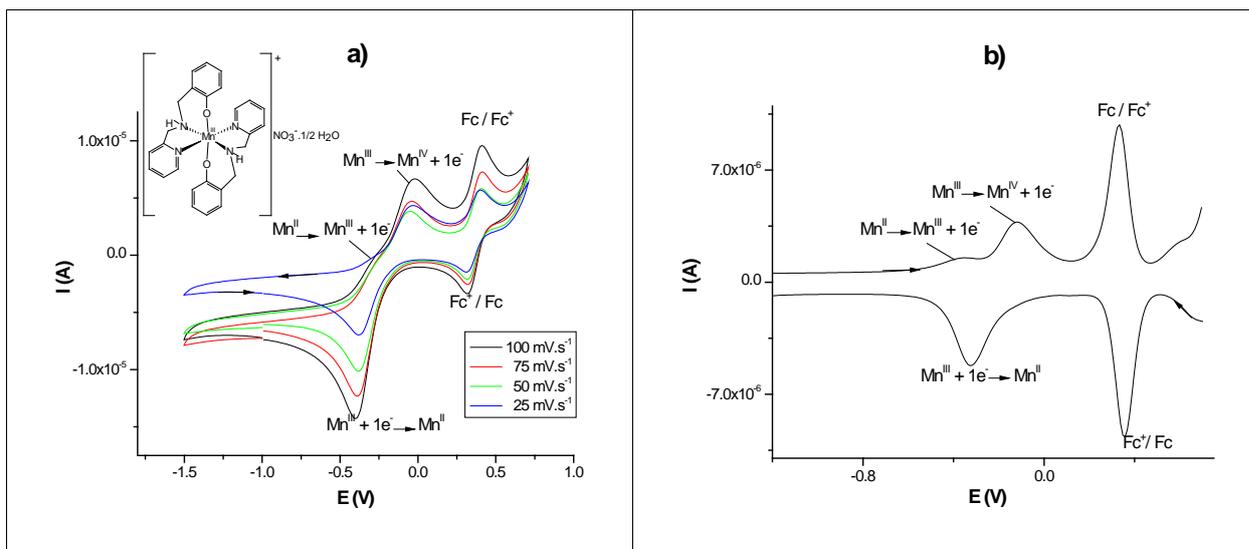
atribuir estado de oxidação +2 para os centros metálicos nesses complexos. Esta proposição é amparada pela observação visual das cores desses complexos, sendo o complexo (4) amarelo e o complexo (5) bege. Isto porque compostos de  $Mn^{II}$  geralmente apresentam cores pálidas.

Por comparação com outros complexos que apresentam ligantes contendo grupo fenol (Horner et al., 1999; Karsten et al, 2002; Daier et al, 2004), verifica-se que este grupo se coordena ao metal na forma de fenolato (carga -1). Considerando-se que nos complexos (1) e (2), o modo de coordenação do grupo fenol também seja fenolato, o centro de manganês em cada complexo estaria no estado de oxidação +3, justificando a atribuição de eletrólito 1:1. A cor castanho avermelhada intensa desses complexos permite descartar a possibilidade de presença de  $Mn^{II}$  em suas estruturas.

#### 5.2.4 Eletroquímica

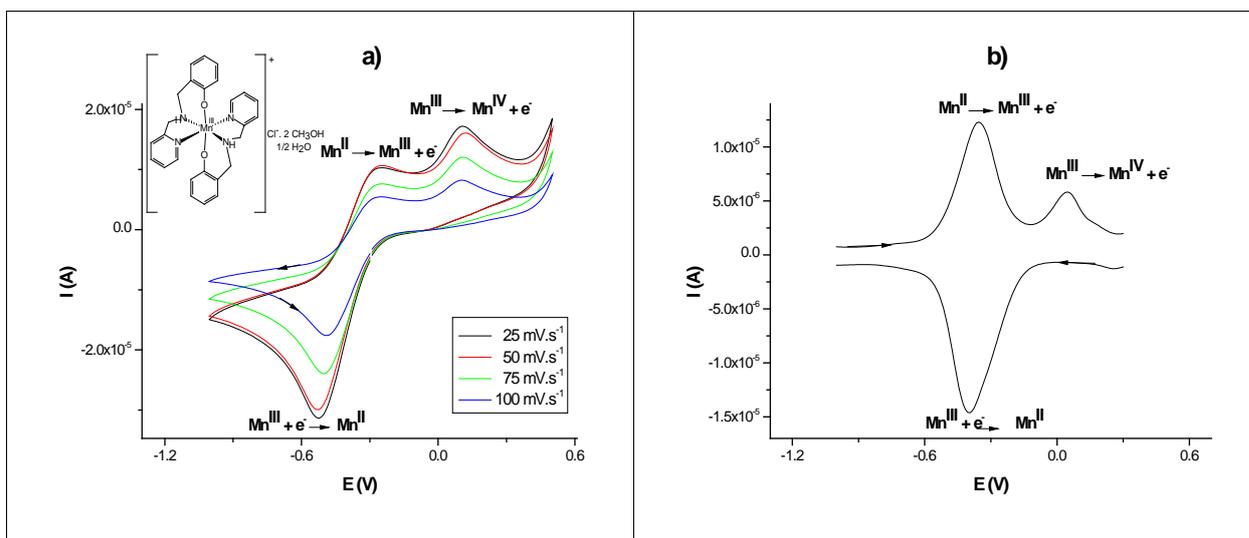
Os estudos eletroquímicos dos complexos sintetizados foram realizados utilizando-se técnicas de voltametria cíclica e diferencial de pulso.

O comportamento eletroquímico do complexo  $[Mn^{III}(BPA)_2](NO_3) \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (1) foi investigado por voltametria cíclica e por diferencial de pulso, sendo o resultado apresentado na Figura 31. Verifica-se a presença um processo redox quasi-reversível ( $\Delta E_p = 107$  mV) em -0,291 V vs ENH, atribuído a  $Mn^{III} + 1e^- \rightarrow Mn^{II}$ , e um processo irreversível em +0,066 V vs ENH, atribuída a  $Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV} + 1e^-$ . Este comportamento está de acordo para uma série de complexos mononucleares de manganês (III) contendo o ligante HBPA e outros ligantes similares a este, relatados por Biswas (Biswas et al., 2005).



**Figura 31.** a) Voltamograma cíclico e b) diferencial de pulso para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2](\text{NO}_3) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**1**), na presença de ferroceno como padrão interno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  $\text{LiClO}_4$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>; solvente: DMF.

Os estudos eletroquímicos realizados para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**2**) são apresentados na Figura 32. Verifica-se um processo *quasi-reversível* ( $\Delta E_p = 267$  mV) com  $E_{1/2} = -0,354$  V vs ENH, atribuído ao par  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ , e um processo irreversível em 0,025 V vs ENH, atribuído à oxidação de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  a  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ .

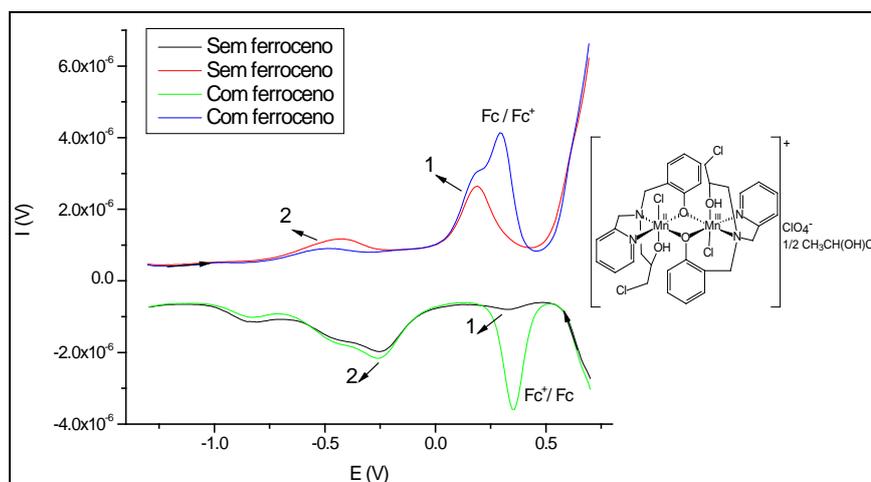


**Figura 32.** Voltamograma cíclico (a) e diferencial de pulso (b) para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPA})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  $\text{TBAPF}_6$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>; solvente: DMF.

Na Figura 33 é mostrado o comportamento eletroquímico por diferencial de pulso para o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (**3**). Neste caso não foi utilizada a voltametria cíclica, pois esta técnica foi pouco sensível na detecção dos processos redox apresentados por este complexo.

Verifica-se para este complexo a existência de dois picos anódicos, indicando a existência de dois processos de oxidação. Observando a diferencial de pulso de (**3**) (Figura 33), verifica-se que existem quatro picos catódicos, indicando ocorrência de quatro processos de redução. Apenas os processos 1 e 2 indicados na Figura 33 puderam ter seus valores de  $E_{1/2}$  medidos. Os valores de  $E_{1/2}$  encontrados foram de -0,460 V vs ENH para o processo 1 e -1,065 V para o processo 2.

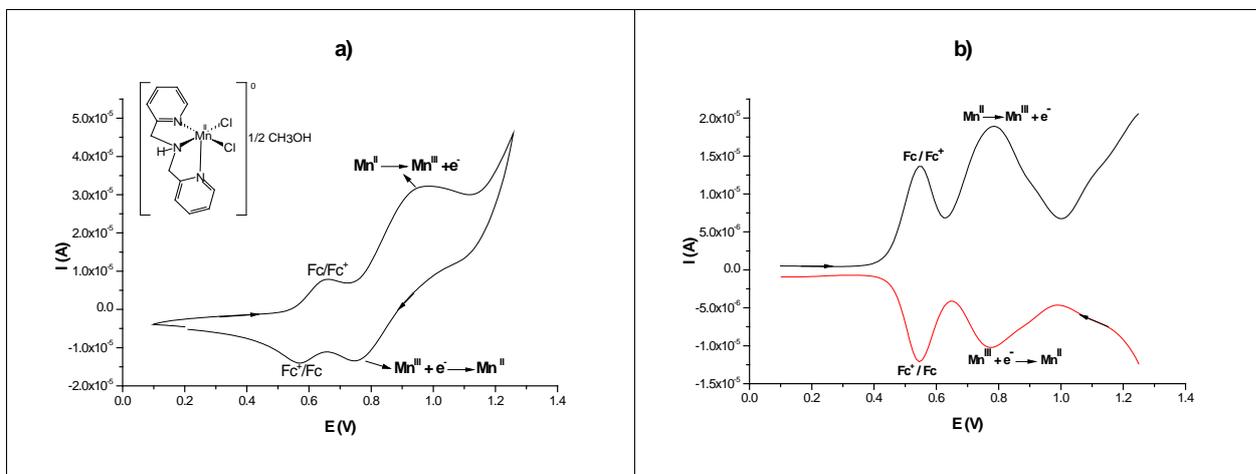
A ocorrência de um grande número de processos anódicos e catódicos não reversíveis sugere a presença de um complexo contendo mais de um centro de manganês, o qual, após algum processo redox, possivelmente sofre ruptura, não regenerando a espécie inicial.



**Figura 33.** Diferencial de pulso em DMF para o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{HBPCINOL})_2(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  (**3**). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; Pseudo eletrodo de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte: TBAClO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; solvente: DMF.

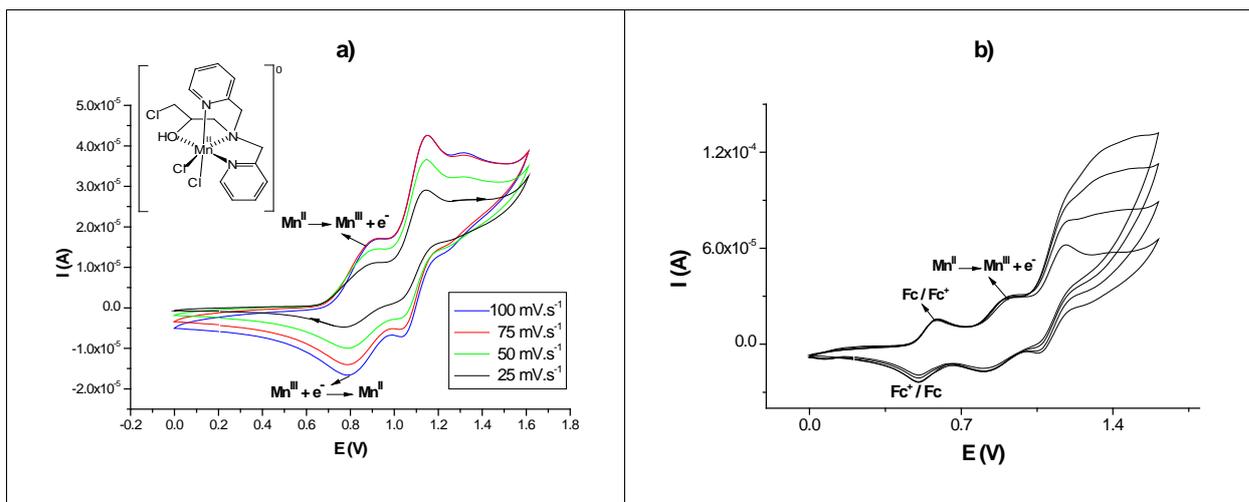
O resultado do comportamento eletroquímico do complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})(\text{Cl})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$  (**4**) é apresentado na Figura 34. Verifica-se a presença de um processo redox *quasi*-reversível ( $\Delta E_p = 201$  mV) com  $E_{1/2} = 0,637$  V vs ENH para o centro metálico do complexo em estudo, sendo este processo atribuído ao par redox  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ . A observação de apenas um processo permite supor que trata-se

provavelmente de um complexo mononuclear, estando de acordo com a proposta de estrutura para este composto.



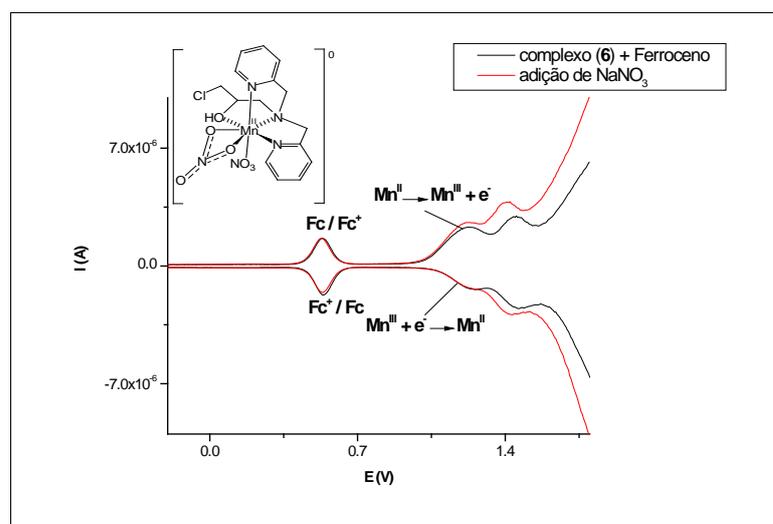
**Figura 34.** Comportamento eletroquímico do complexo (4) em DMF. **a)** Voltamograma cíclico e **b)** diferencial de pulso para o complexo  $[Mn^{II}(BMPA)(Cl)_2] \cdot \frac{1}{2} CH_3OH$  (4) na presença de ferroceno como padrão interno. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; pseudo eletrodo de referência: fio de patina; referência interna: ferroceno (Fc); eletrólito suporte:  $TBAPF_6$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para o complexo  $[Mn^{II}(HPCINOL)(Cl)_2]$  (5) observa-se um processo *quasi*-reversível ( $\Delta E_p = 111 \text{ mV}$ ) com  $E_{1/2} = 0,692 \text{ V vs ENH}$ , sendo atribuído ao par  $Mn^{II}/Mn^{III}$ . A presença de apenas um processo redox para o centro metálico permite supor que trata-se provavelmente de um complexo mononuclear. Os demais processos, em  $0,949$  e  $1,180 \text{ V vs ENH}$  foram atribuídos aos íons cloreto presentes na estrutura do complexo. Isto foi verificado pela adição do eletrólito cloreto de tetraetilamônio, resultando no aumento da intensidade do processo referente ao cloreto, enquanto que as intensidades dos processos redox atribuídos ao ferroceno e ao centro metálico mantiveram-se constantes (Figura 35-b).



**Figura 35.** Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})_2]$  (**5**). **a)** obtidos nas velocidades: 25, 50, 75 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , as quais estão representadas por A, B, C e D, respectivamente; **b)** na presença de ferroceno e de diferentes concentrações de cloreto de tetraetilamônio. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; referência interna: ferroceno; eletrólito suporte:  $\text{TBAClO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; solvente: DMF.

Resultados obtidos através da utilização da técnica de diferencial de pulso evidenciam a presença de dois processos de oxidação para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (**6**) em 1,103 e 1,328 V vs ENH (Figura 36). A adição de  $\text{NaNO}_3$  à solução do complexo resultou no aumento da intensidade dos sinais em 1,328 V, sendo este, portanto, atribuído à oxidação do nitrato presente na estrutura do complexo. Desta forma, apenas o processo redox *quasi-reversível* ( $\Delta E_p = 15 \text{ mV}$ ) em 1,05 V vs ENH foi atribuído ao centro metálico, sendo este atribuído ao par redox  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ .



**Figura 36.** Diferencial de Pulso para o complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (**6**). Condições: Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; referência interna: ferroceno; eletrólito suporte:  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; solvente: DMF.

### 5.2.5 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X de monocristal foi útil na elucidação da estrutura do complexo  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL}(\text{NO}_3)_2)]$  (**6**) (Lessa, et al. 2007). Os resultados indicam que esta molécula consiste em um composto neutro, o qual apresenta um centro de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  contendo um ambiente de coordenação  $\text{N}_3\text{O}_4$  composto pelo ligante tripodal HPCINOL e por dois íons nitrato, sendo um monodentado e o outro bidentado (Figura 37). As posições axiais são ocupadas por um átomo de oxigênio do ânion nitrato (O5B) e um átomo de nitrogênio do anel piridínico (N23B). No plano equatorial, o átomo de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  está coordenado aos átomos de oxigênio O1B e O4B de um dos ânions nitrato, bem como aos átomos de oxigênio (O27B) e de nitrogênios amínico (N16B) e piridínico (N9B) do ligante HPCINOL. Este arranjo resulta num complexo heptacoordenado com a geometria bipirâmide distorcida de base pentagonal. O modo de coordenação do ligante HPCINOL em torno do íon manganês é diferente do observado para os complexos de cobre  $[\text{Cu}(\text{HPCINOL})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$  (Fernandes et al., 2006) e  $[\text{Cu}(\text{HPCINOL})(\text{Cl})]\text{Cl}$  (Horn Jr et al., 2005). Para esses complexos, os grupos piridínicos estão coordenados trans um ao outro, enquanto que no complexo (**6**) a orientação é cis. O grupo álcool no complexo (**6**) está protonado, como indicado pelo grande comprimento da ligação Mn-O27 (2.246(4) Å). O mesmo comportamento também é observado para o grupo álcool nos complexos de cobre mencionados anteriormente. As Tabelas 29 e 30 apresentam dados cristalinos e parâmetros de refinamento e principais comprimentos e ângulos de ligação obtidos para o complexo (**6**)

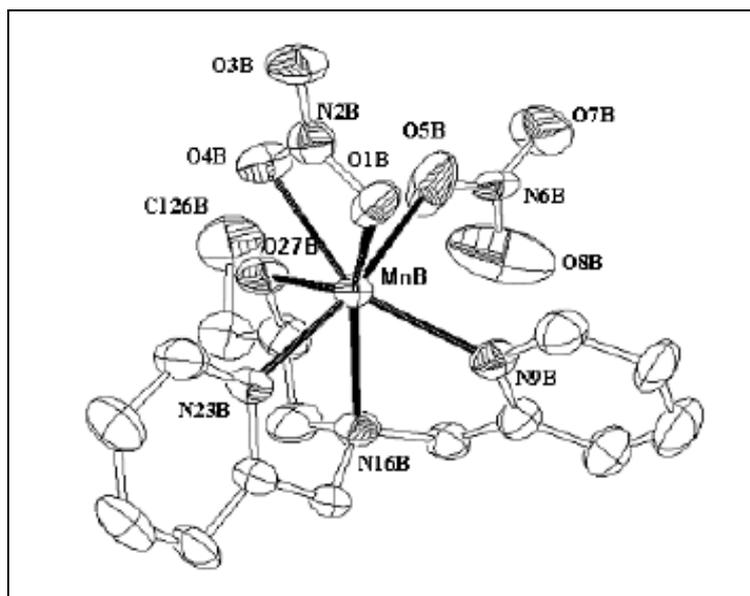


Figura 37. Estrutura de raios X para o complexo  $[Mn(HPCINOL)(NO_3)_2]$  (Lessa et al., 2007) (6).

Tabela 29. Dados cristalinos e parâmetros do refinamento

Fórmula empírica	$C_{15} H_{18} Cl Mn N_5 O_7$	
Massa molecular	470.73	
Temperatura	293 K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo de espaço	H-M P <sub>c</sub>	
Volume	1982.1(7) Å <sup>3</sup>	
Parâmetros de rede	$a = 0.039(2)$ Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 10.336(2)$ Å	$\beta = 104.39(3)^\circ$
	$c = 19.720(4)$ Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Z	4	
Densidade (calculada)	1.577 Mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de absorção	0.849 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	964	
Dimensão do cristal	0.15 x 0.2 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Limite em $\theta$ da coleta de dados	5.16 to 27.55°.	
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -25 \leq l \leq 25$	
Reflexões medidas	17044	
Reflexões independentes	12661 [R(int) = 0.0498]	
Método de refinamento	Full-matrix, mínimos quadrados e F <sup>2</sup>	
Dados/ vínculos / parâmetros	12663 / 3 / 1046	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
R índices finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1226	
R índices (todos os dados)	R1 = 0.1114, wR2 = 0.1420	
Picos de diferença de Fourier	0.815 e -0.573 e.Å <sup>-3</sup>	

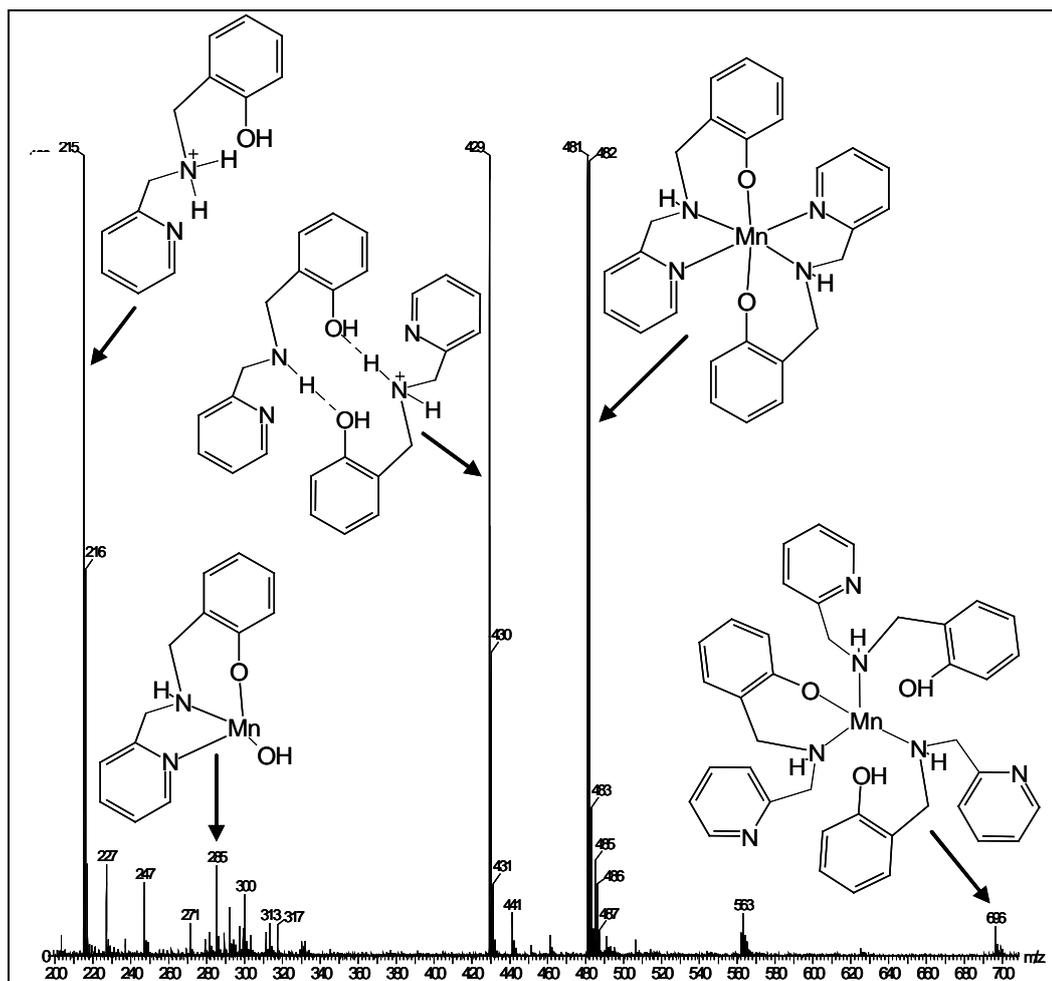
**Tabela 30.** Principais comprimentos (Å) de ângulos de ligação (°) observados para o complexo (6)

	Comprimento de ligação (Å)		ângulo de ligação (°)
Mn(B)-O(27B)	2,246(4)	O4(B)-Mn(B)-O(1B)	54,89(15)
Mn(B)-O(5B)	2,265(5)	O4(B)-Mn(B)-O(27B)	79,11(16)
Mn(B)-N(9B)	2,278(5)	N16(B)-Mn(B)-O(27B)	75,96(17)
Mn(B)-N(23B)	2,294(5)	N16(B)-Mn(B)-N(9B)	72,16(18)
Mn(B)-O(1B)	2,327(4)	O(1B)-Mn(B)-N(9B)	86,32(16)
Mn(B)-O(4B)	2,332(4)	N(23B)-Mn(B)-O(5B)	166,36(19)
Mn(B)-N(16B)	2,362(5)	N(23B)-Mn(B)-N(16B)	72,98(18)
---	---	O(5B)-Mn(B)-N(16B)	119,6(2)

### 5.2.6 Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-(+)-MS)

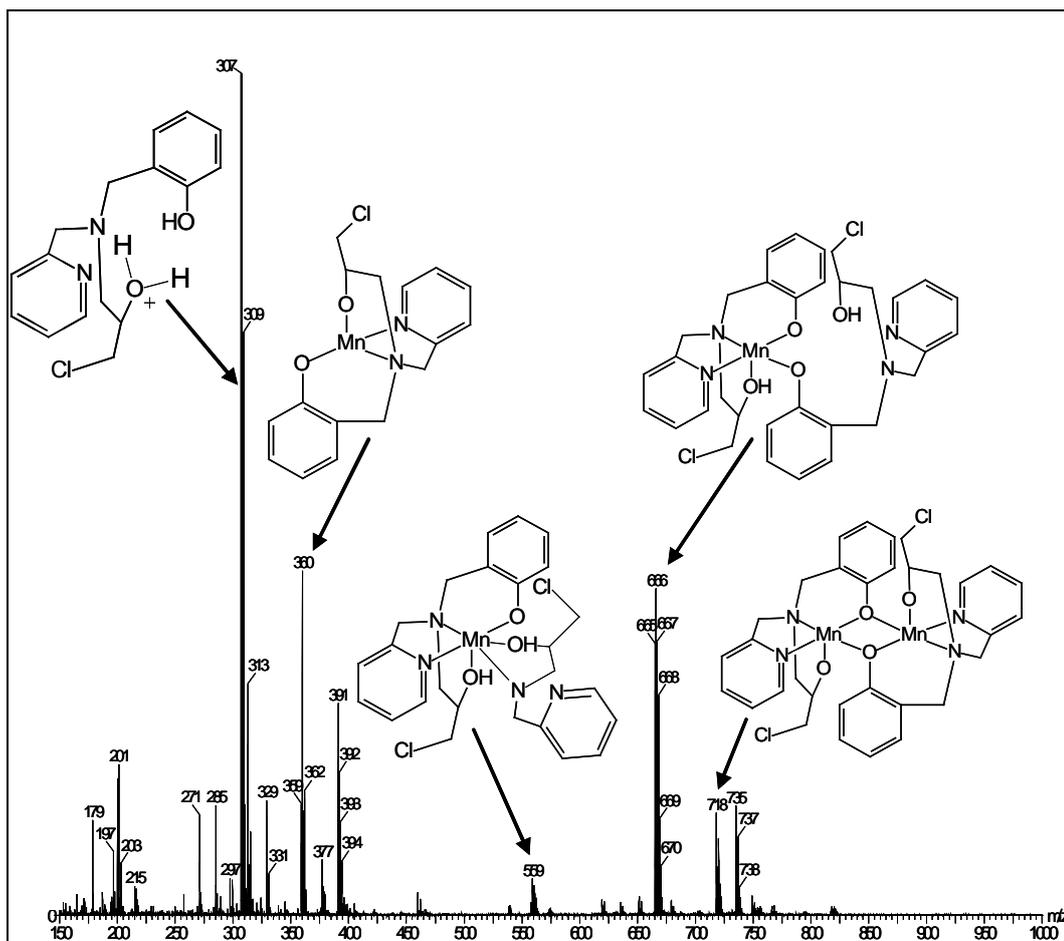
A técnica de ESI-(+)-MS forneceu informações relevantes para a elucidação da estrutura dos complexos. Serão apresentados a seguir os espectros para todos os complexos, exceto para o complexo (2), uma vez que não foram obtidos os resultados deste até o momento da elaboração deste trabalho.

A Figura 38 apresenta o espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (1), em que é possível observar o sinal em  $m/z$  481, atribuído à espécie  $[\text{Mn}(\text{BPA})_2]^+$ , a qual corresponde à estrutura catiônica do complexo (1). É observada ainda a presença de sinais atribuídos ao ligante HPCINOL protonado em  $m/z$  215 e  $m/z$  429, sendo este último atribuído a um dímero do ligante. Foi possível observar o sinal do ligante protonado pois foi adicionada solução de ácido fórmico 1% durante a análise de solução do complexo em água/metanol (1:1).



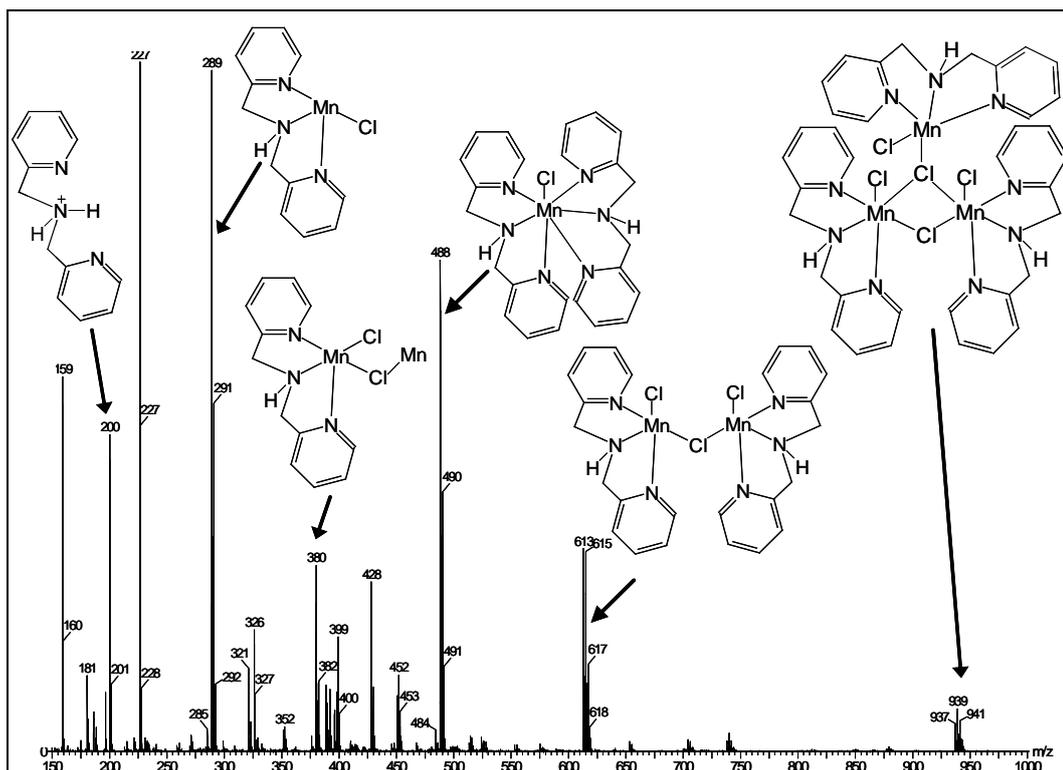
**Figura 38.** Espectro de ESI(+)-MS para o complexo (1), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas.

No espectro de ESI(+)-MS para o complexo (3) é observado o sinal em  $m/z$  718, atribuído à espécie  $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{PCINOL})_2]^+$ , correspondente à perda de duas moléculas de HCl da estrutura do complexo catiônico. Essa espécie sofre ruptura, gerando a espécie  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PCINOL})^+$ , em  $m/z$  359. Verifica-se ainda a presença de sinal em  $m/z$  307, atribuído ao ligante protonado. Essas e outras propostas de estruturas para as espécies encontradas são apresentadas na Figura 39.



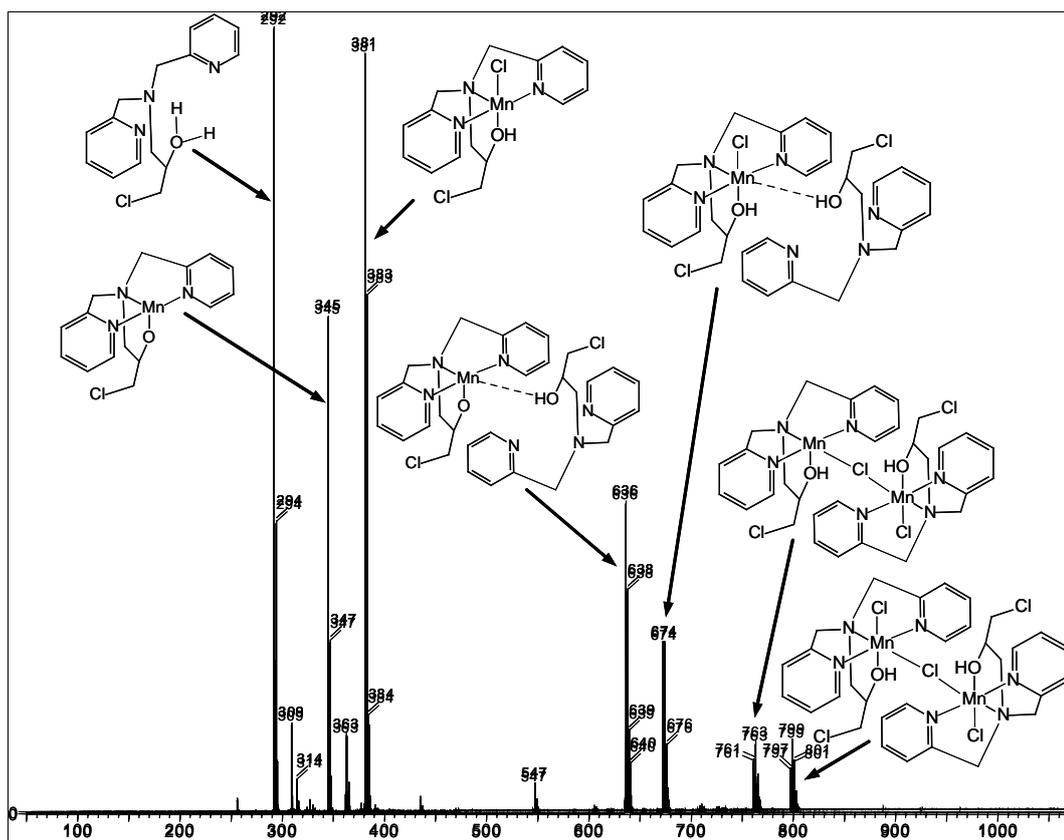
**Figura 39.** Espectro de ESI(+)-MS para o complexo (3), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas.

No espectro de ESI(+)-MS para o complexo (4) é observado o sinal em  $m/z$  289, atribuído à espécie  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BMPA})\text{Cl}]^+$ , correspondente à perda de cloreto da estrutura do complexo inicial. Verifica-se a presença de espécie trinuclear, em  $m/z$  937, cuja fragmentação resulta na espécie binuclear  $[\text{Mn}_2(\text{BMPA})_2(\text{Cl})_2]^+$  ( $m/z$  613). Verifica-se ainda a presença de sinal em  $m/z$  200, atribuído ao ligante protonado. Essas e outras propostas de estruturas para as espécies encontradas são apresentadas na Figura 40.



**Figura 40.** Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (4), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de estruturas para algumas espécies encontradas.

O espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (5) revela que em solução de metanol/água (1:1) este complexo perde um dos íons cloreto, transformando-se na espécie  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]^+$  ( $m/z$  382). A perda de um segundo íon cloreto resulta na espécie  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})]^{2+}$  ( $m/z$  345), o qual sofre fragmentação resultando no ligante HPCINOL em  $m/z$  291. A presença de um sinal em  $m/z$  800 sugere que o cátion  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]^+$  sofre dimerização em solução, resultando no composto  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})\text{Cl}]_2-\mu\text{-Cl}$ . Essas e demais propostas de fragmentação para o complexo (5) são apresentadas na Figura 41.



**Figura 41.** Espectro de ESI-(+)-MS para o complexo (5), obtido em água/metanol (1:1).

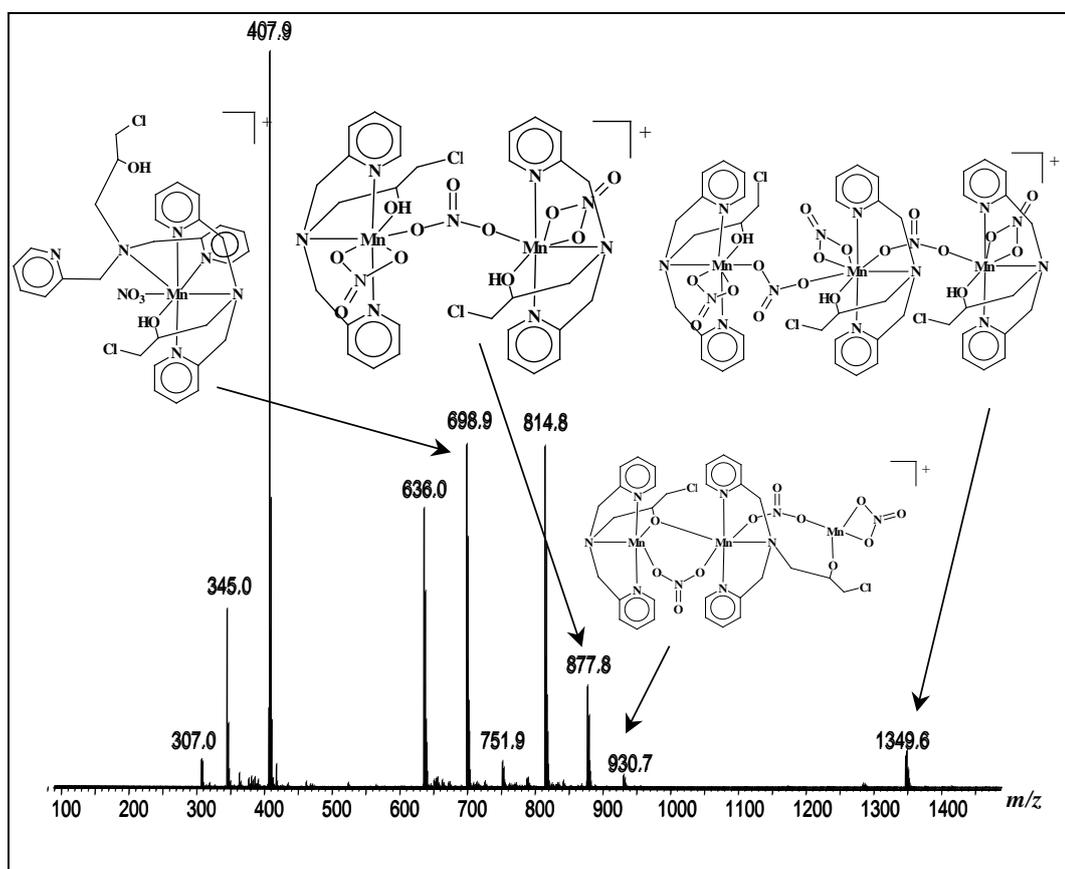
Conforme comentado anteriormente, a estrutura do complexo (6) foi elucidada por difração de raios X. Com o objetivo de avaliar se a estrutura do complexo (6) é mantida em solução, seu comportamento foi investigado em solução de MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1) por ESI-(+)-MS. Verificou-se por ESI-(+)-MS/MS que as espécies iônicas (Figura 42) são geradas em solução e não por dissociação em fase gasosa. Esses dados indicam que a estrutura do complexo (6) não é completamente preservada em solução aquosa e dessa forma é possível que sua atividade biológica não se limite apenas à estrutura encontrada no estado sólido. Assim, em solução aquosa, o complexo (6) estaria em equilíbrio com ao menos quatro espécies catiônicas:

$$[\text{Mn}_3(\text{HPCINOL})_3(\text{NO}_3)_5]^+, \quad [\text{Mn}_3(\text{HPCINOL})_2(\text{NO}_3)_2]^+,$$

$$[\text{Mn}_2(\text{HPCINOL})_2(\text{NO}_3)_2]^+ \text{ e } [\text{Mn}(\text{HPCINOL})_2(\text{NO}_3)]^+ \text{ de } m/z \text{ 1348, 931, 878 e 699}$$

respectivamente (Figura 42). A estrutura proposta para o complexo (6) em estado sólido por difração de raios X não é detectada em solução pois trata-se de uma espécie neutra. Conclui-se que assim que a técnica de espectrometria de massas, juntamente com difração de raios X foram úteis na caracterização do complexo (6), uma vez que com essas técnicas foi possível verificar que a estrutura do complexo

em solução difere daquele no estado sólido, sendo essa informação relevante para os estudos de reatividade frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



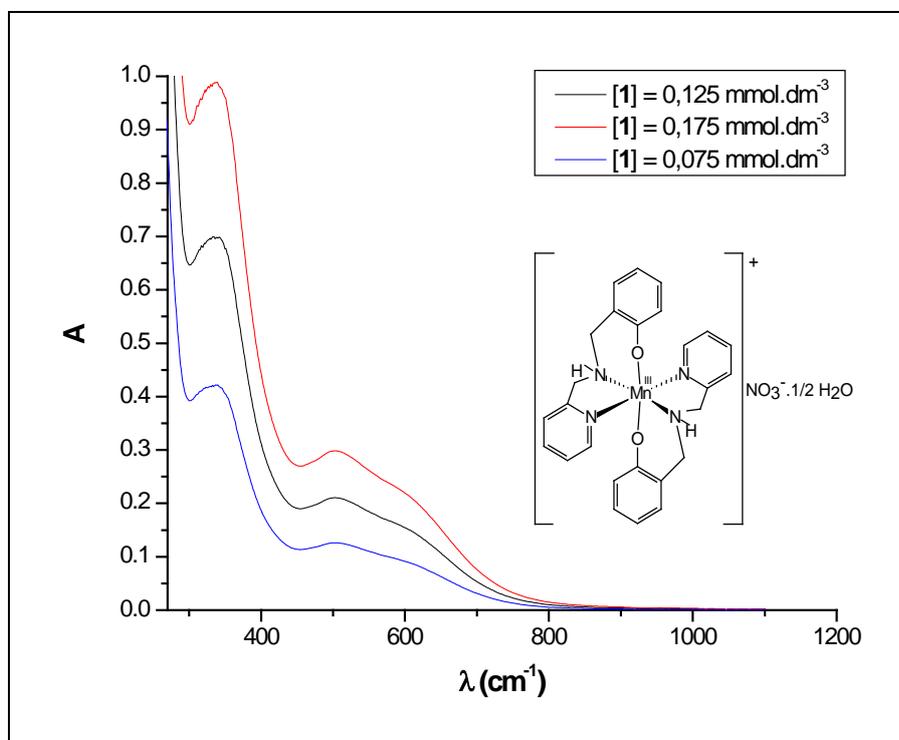
**Figura 42.** Espectro de ESI(+)-MS para o complexo  $[\text{Mn}(\text{HPCINOL})(\text{NO}_3)_2]$  (**6**), obtido em água/metanol (1:1), evidenciando as propostas de algumas das espécies encontradas em solução.

### 5.2.7 Espectroscopia Eletrônica

As propriedades espectroscópicas podem fornecer informações relevantes para a caracterização de complexos metálicos, tais como estado de oxidação que o centro metálico possui, confirmação de grupos ligantes pela presença de transições de transferência de carga e, em alguns casos, conhecimento da geometria do complexo. Os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia eletrônica para os complexos (**1**)-(**6**) são apresentados a seguir.

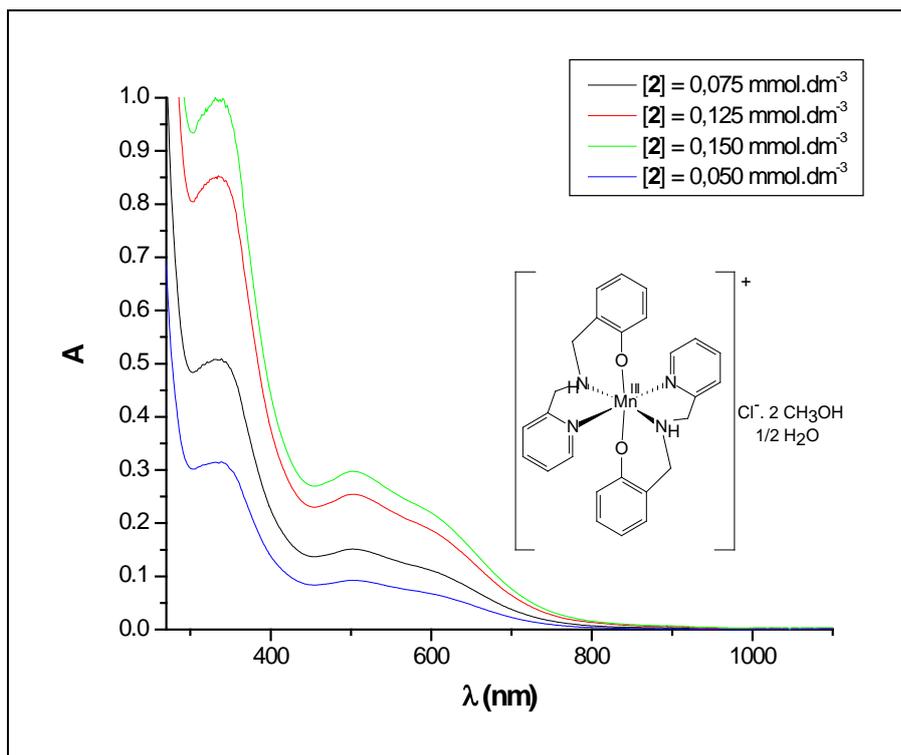
No espectro eletrônico do complexo (**1**) são observadas transições eletrônicas de elevada intensidade em 338 nm ( $\epsilon = 5577 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático presente na estrutura do ligante (Mentham et al, 2002). As bandas em 503 nm ( $\epsilon = 1697 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e em 606 nm ( $\epsilon = 1224$

$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Figura 43), devido ao alto valor do coeficiente de absorvidade molar e à analogia com complexos de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  já relatados (Biswas, 2005), foram atribuídas a transferências de carga do fenolato para o metal ( $\text{TCLM}_{\text{fenolato} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}}$ ).



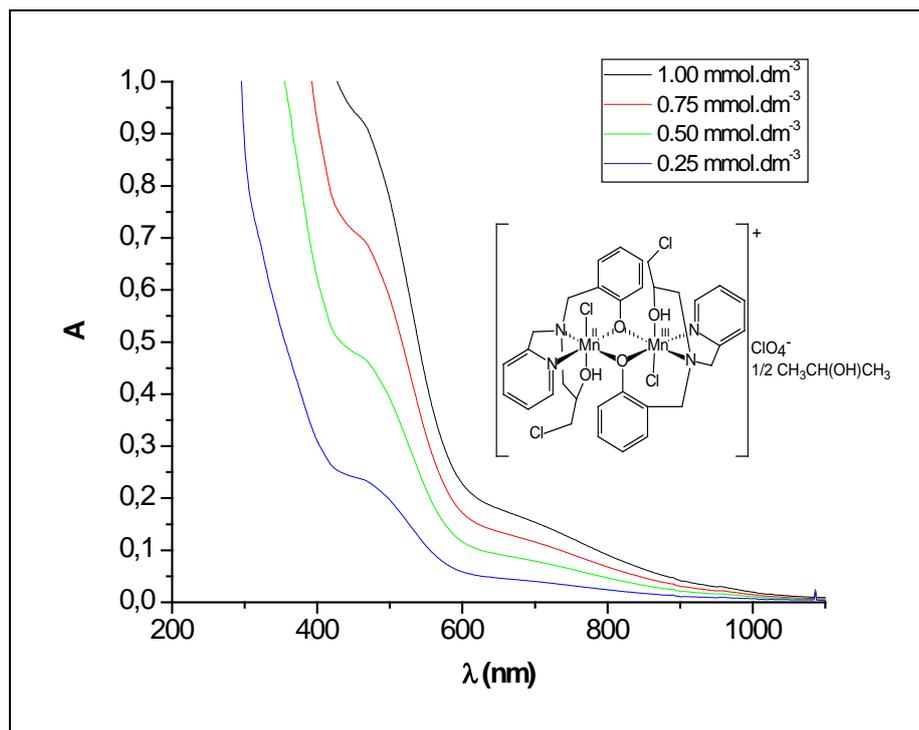
**Figura 43.** Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (1) em metanol.

O perfil do espectro eletrônico para o complexo (2) é similar ao do complexo (1). Essa semelhança é previsível, uma vez que ambos possuem a mesma estrutura catiônica. Assim, no espectro eletrônico do complexo (2) são observadas três transições eletrônicas de elevadas intensidades, sendo as mesmas em 339 nm ( $\epsilon = 6796 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 502 nm ( $\epsilon = 2052 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e 606 nm ( $\epsilon = 1479 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Figura 44). A banda em 339 nm é atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático presente na estrutura do ligante (Mentham et al, 2002). As bandas em 502 nm e 606 nm, devido ao seu alto valor do coeficiente de absorvidade molar, foram atribuídas a transferências de carga do fenolato para o metal ( $\text{TCLM}_{\text{fenolato} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}}$ ).



**Figura 44.** Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (2) em metanol.

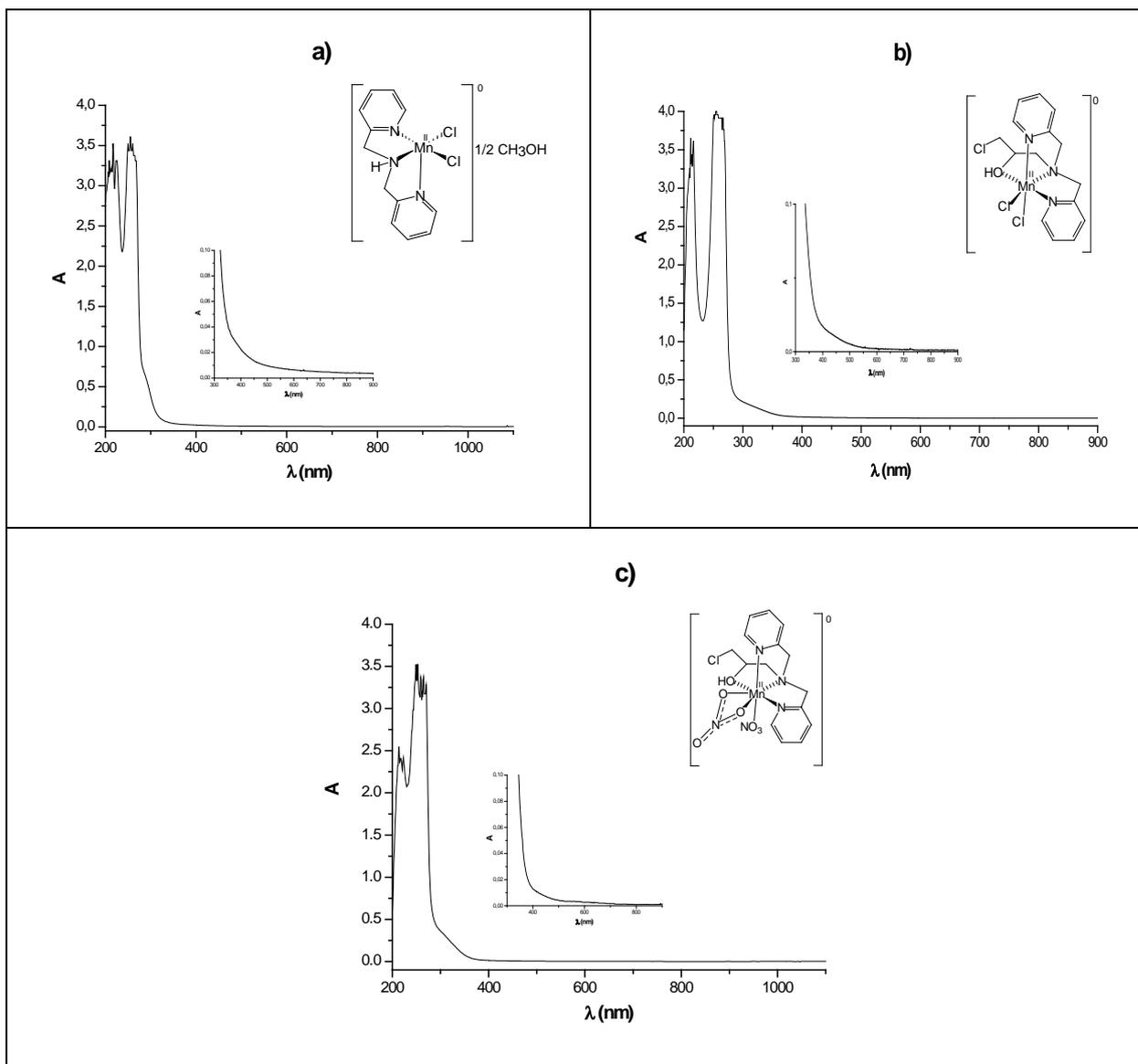
No espectro eletrônico do complexo (3) são observadas duas transições eletrônicas, um ombro em 463 ( $\varepsilon = 916 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e uma banda em 676 nm ( $\varepsilon = 164 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Figura 45). Devido ao elevado valor de coeficiente de absorvidade molar do ombro em 463 nm, este é atribuído à transferência de carga do grupo fenolato para o metal. Já a banda em 676 nm foi atribuída a transição d-d. Segundo Dubois (Dubois et al., 2003), complexos binucleares de manganês (II,III) ligados por ponte fenoxo apresentam três absorções, sendo uma banda forte em torno de 450 nm e dois ombros em aproximadamente 550 e 650 nm. O espectro eletrônico para o complexo (3) apresenta duas dessas absorções (463 e 676 nm), sendo a terceira não observável provavelmente por sobreposição no espectro. É possível, portanto, propor que o complexo (3) trata-se de um binuclear, onde os centros metálicos estariam ligados por pontes do tipo fenoxo.



**Figura 45.** Espectro eletrônico para diferentes concentrações do complexo (3) em metanol.

Diferentemente dos complexos (1)-(3), os quais apresentam coordenação de grupo fenolato dos ligantes orgânicos em sua estrutura, os complexos (4)-(6) apresentam apenas átomos de nitrogênio dos ligantes orgânicos coordenados aos centros metálicos. Essa diferença influencia diretamente no estado de oxidação desses centros metálicos, conforme pode ser observado nos resultados a seguir.

Nos espectros eletrônicos para soluções  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dos complexos (4)-(6) (Figura 46) não são verificadas bandas de absorção na região do visível. Isto é coerente com a proposta de presença de manganês (II) na estrutura dos complexos. Neste estado de oxidação, o íon metálico apresenta configuração eletrônica  $d^5$  cujas transições são proibidas por Spin e por Laporte (Huheey e Keiter, 1993). As bandas na região do ultravioleta podem ser atribuídas a transições eletrônicas dos grupos aromáticos presentes na estrutura do ligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) (Menthem et al., 2002).



**Figura 46.** Espectro eletrônico para os complexos: **a)** (4); **b)** (5) e **c)** (6), em metanol.

Verifica-se, portanto, que complexos ligados a grupos nitrogenados estabilizam o metal no estado de oxidação +2, enquanto que compostos contendo grupos oxigenados apresentam estados de oxidação mais elevados. Esse comportamento pode ser explicado pelos conceitos de maciez e dureza dos átomos. O oxigênio, mais duro do que nitrogênio, estabiliza o metal em estado de oxidação mais elevado do que o mesmo.

## 6 REATIVIDADE

A reatividade dos complexos frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi verificada por diferentes técnicas, sendo elas: espectroscopia eletrônica, volumetria (estudos cinéticos), avaliação da variação do pH durante a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons (ESI-MS). A descrição dos estudos cinéticos e de acompanhamento do pH é apresentada a seguir.

### 6.1 Atividade de catalase: estudos cinéticos

Os estudos cinéticos consistiram de obtenção da equação global da velocidade da reação entre os complexos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma equação geral para a reação entre os complexos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser escrita como:

$$v = k [\text{complexo}]^n [\text{H}_2\text{O}_2]^m \quad (1)$$

onde k = constante de velocidade da reação sob investigação;

n = ordem da reação para o complexo;

m = ordem da reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para descrever a equação de velocidade da reação, foi necessário obter os parâmetros cinéticos k, n e m. Para tal, foram utilizados o método das velocidades iniciais e o método do isolamento (Atkins e de Paula, 2004). O método das velocidades iniciais consiste em medir a velocidade no início da reação, pois nessa condição considera-se que a quantidade dos reagentes consumida é mínima, de forma que se pode considerar a concentração desses igual às suas concentrações iniciais. É obtida, neste caso, a velocidade inicial da reação, v<sub>0</sub>:

$$v_0 = k [\text{complexo}]_0^n [\text{H}_2\text{O}_2]_0^m \quad (2)$$

No método do isolamento, é possível analisar a dependência entre a velocidade e a concentração de cada reagente. Assim, para uma reação entre um complexo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, numa série de experimentos, adicionam-se concentrações fixas de complexo e diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, visando obter a ordem da reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, de modo similar, em outra série de experimentos, adicionam-se concentrações fixas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e diferentes concentrações de complexo, visando obter a ordem da reação para o complexo.

Nos experimentos nos quais foi determinada a ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , considerando-se a  $[\text{complexo}]_0$  constante, a equação global da velocidade pôde ser descrita como:

$$v_0 = k'[\text{H}_2\text{O}_2]_0^m \quad (3)$$

$$\text{onde } k' = k [\text{complexo}]_0^n \quad (4)$$

Aplicando-se log à equação acima, obtém-se:

$$\log v_0 = \log k' + m \log [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (5)$$

Graficando-se  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , espera-se obter uma reta, cujo coeficiente angular reflita a ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Do coeficiente linear desta reta foi extraído o valor da constante de velocidade  $k$ .

Em experimentos em que foi determinada a ordem da reação para o complexo, considerando-se  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  constante, a equação global da velocidade pôde ser descrita como:

$$v_0 = k'[\text{complexo}]_0^n \quad (6)$$

$$\text{onde } k' = k [\text{H}_2\text{O}_2]_0^m \quad (7)$$

Aplicando-se log à equação acima, obtém-se:

$$\log v_0 = \log k' + n \log [\text{complexo}]_0 \quad (8)$$

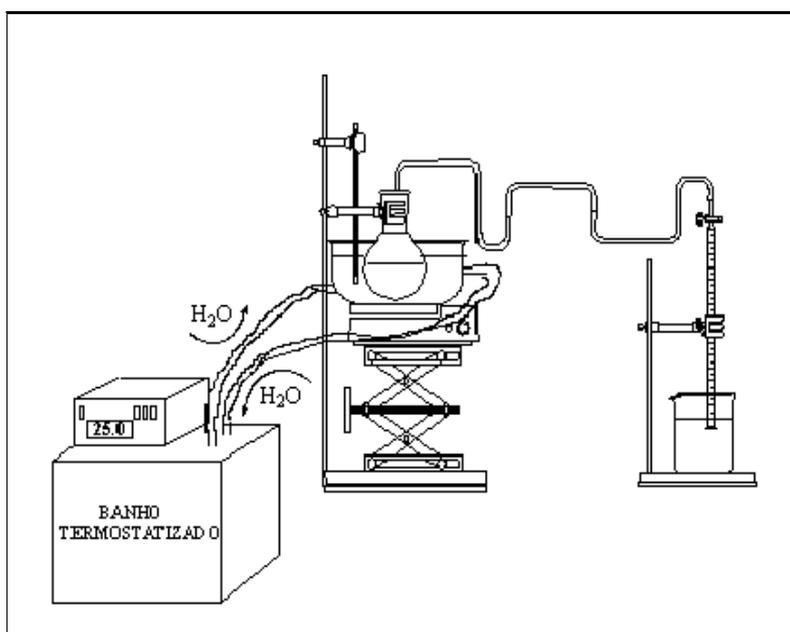
Graficando-se  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$ , espera-se obter uma reta, cujo coeficiente angular reflita a ordem da reação para o complexo. Do coeficiente linear foi calculado o valor da constante de velocidade  $k$ .

Os experimentos cinéticos foram conduzidos utilizando-se vidraria previamente calibrada (bureta, balões volumétricos e pipetas volumétricas). O peróxido de hidrogênio foi previamente titulado com tiosulfato de sódio  $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $\text{KMnO}_4$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , seguindo metodologias descritas na literatura (Baccan et al., 2004; Jeffery et al., 1992). Os estudos foram realizados em meios aquoso e tamponado, sendo seguida a mesma metodologia em ambos. Nos estudos realizados em meio tamponado, foi utilizado o tampão tris hidroximetilaminometano/cloridrato de tris hidroximetilaminometano (TRIS/TRIS.HCl)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a pH 7,2. A metodologia utilizada nos estudos cinéticos é descrita a seguir. Num balão contendo  $5,01 \text{ mL}$  de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo em  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foram adicionados determinados volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentração apropriada com uma microseringa. O  $\text{LiClO}_4$  foi utilizado para manter

a foga iônica do meio constante. A solução foi mantida sob agitação, utilizando uma placa de agitação Fisaton. Para manter a temperatura em  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ , um banho termocriostático Microquímica Mod MQBMP-01 foi utilizado. O balão estava conectado a uma pipeta de 1 ou 5 mL completa com água, a qual foi preenchida com  $\text{O}_2$  (proveniente da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à medida que a reação ocorria.

O volume de  $\text{O}_2$  foi medido pelo deslocamento da coluna de água com o tempo. As reações foram acompanhadas por vinte minutos. Neste experimento foi possível determinar a ordem da reação com relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Um segundo experimento foi realizado mantendo-se fixo o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado (de concentração apropriada) e variando-se as concentrações do complexo, com o objetivo de se determinar a ordem da reação com relação ao complexo. Este experimento foi realizado nas mesmas condições descritas anteriormente para a determinação da ordem da reação com relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O aparato experimental é representado na Figura 47.



**Figura 47.** Aparato experimental utilizado nos estudos cinéticos de decomposição do peróxido de hidrogênio promovida pelos complexos de manganês.

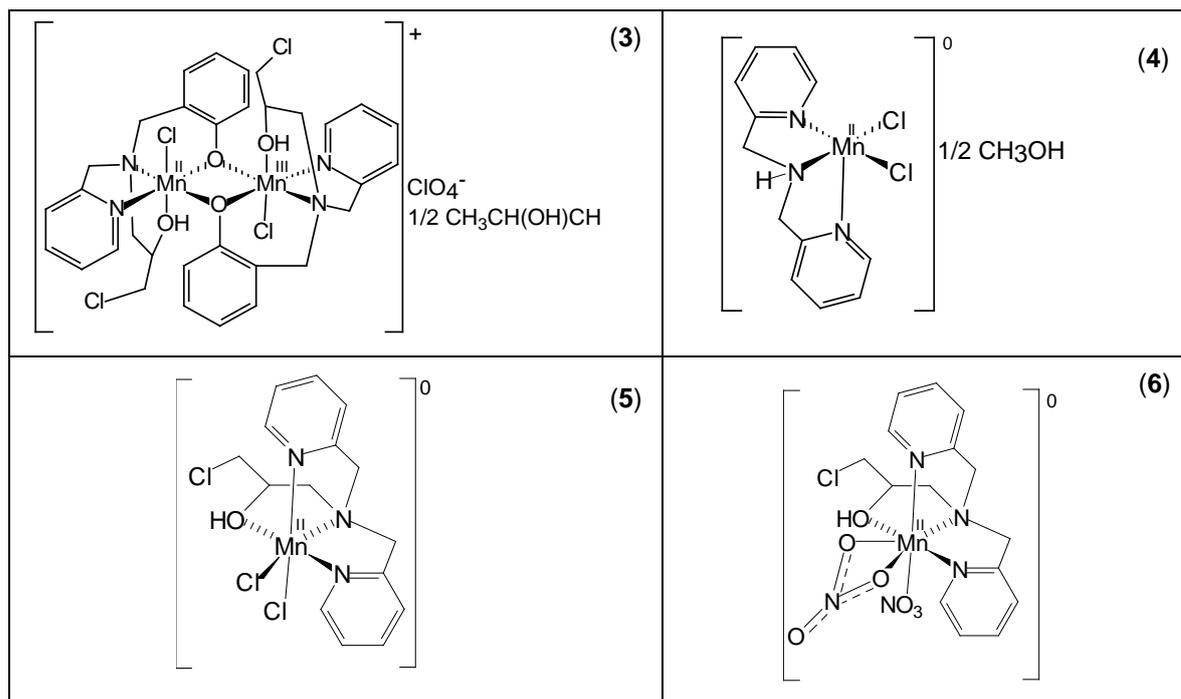
## 6.2 Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Visando obter mais informações sobre o mecanismo de ação dos complexos frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi feito um acompanhamento da variação do pH durante a reação. Para tal, foram mantidas as mesmas condições experimentais utilizadas nos experimentos cinéticos. Assim, inicialmente foram utilizadas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mantendo-se fixa a concentração do complexo e após foram utilizadas diferentes concentrações do complexo e mantendo-se fixa a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste estudo, porém, o meio reacional estava contido em um tubo de ensaio e para medir o pH durante as reações, foi utilizado eletrodo combinado de pH Analion modelo V631 e pH-metro Micronal modelo B374. As reações foram acompanhadas por vinte minutos, sendo as leituras do pH do meio reacional realizadas em intervalos de 5 s (até 3 min de reação), 15 s (de 3 a 5 min de reação), 30 s (de 5 a 10 min de reação) e de 1 min (de 10 a 20 min de reação).

## 6.3 Resultados

Os estudos de reatividade frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados empregando-se quatro complexos dentre aqueles descritos neste trabalho, sendo os mesmos: [Mn<sup>II,III</sup>(HBPCINOL)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>).½CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> (**3**), [Mn(BMPA)(Cl)<sub>2</sub>]½CH<sub>3</sub>OH (**4**), [Mn(HPCINOL)(Cl)<sub>2</sub>] (**5**), [Mn(HPCINOL)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**). A escolha destes complexos se deve ao fato destes apresentarem alta solubilidade em água e devido à presença de ligantes lábeis em suas estruturas, permitindo que haja posição livre no centro metálico para que o peróxido de hidrogênio se coordene.

As propostas de estruturas para estes complexos são reapresentadas na Figura 48.



**Figura 48.** Estruturas propostas para os complexos (3), (4), (5) e (6).

Conforme mencionado no item anterior, os estudos foram realizados em meios aquoso e tamponado. Inicialmente, os estudos foram realizados apenas em meio aquoso. Entretanto verificou-se que o pH do meio assim como a atividade do complexos diminuía à medida que a reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  prosseguia. Cogitando-se que a diminuição do pH do meio resultava na diminuição da reatividade dos complexos, os experimentos também passaram a ser realizados em meio tamponado, com o objetivo de minimizar o efeito do pH sobre as reações em estudo.

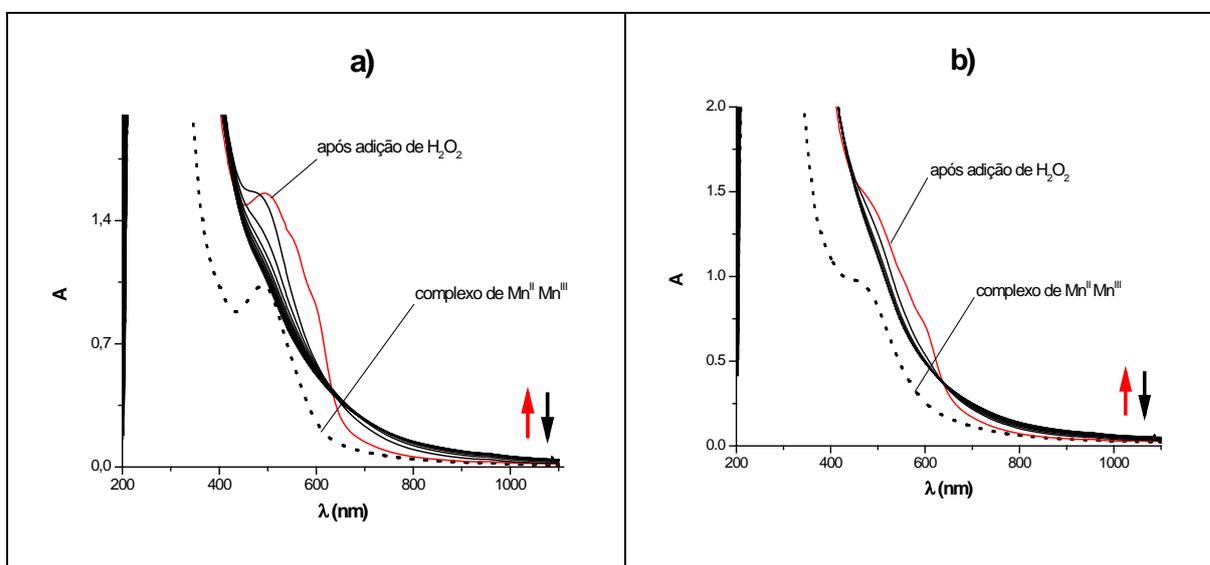
Para fins de comparação, os resultados obtidos nos estudos de reatividade realizados em meios aquoso e tamponado serão apresentados simultaneamente.

### 6.3.1 Estudos de reatividade do complexo (3)

O complexo (3) é pouco solúvel em água. Dessa forma, as soluções desse complexo foram preparadas em mistura de metanol/água ou metanol/solução tampão (1:4). As soluções apresentam cor castanho avermelhada. Os estudos de reatividade realizados com este complexo foram: (1) Espectroscopia Eletrônica; (2) Estudos cinéticos; (3) Avaliação da variação do pH; (4) Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray*. Os resultados são apresentados a seguir.

### 6.3.1.1 Espectroscopia Eletrônica

Inicialmente foi obtido o espectro eletrônico de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo (solução castanho avermelhada), sendo observada uma banda em 490 nm ( $\epsilon = 1033,7 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) para estudos realizados em meio aquoso e 458 nm ( $\epsilon = 970,2 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) para estudos realizados em meio tamponado. Os valores elevados de  $\epsilon$  permitem atribuir tais transições à transferência de carga do grupo ligante fenolato para o metal. Adicionando-se 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  19,1 % ( $6,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a 3 mL da solução  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de complexo (3), verificou-se o mesmo comportamento em ambos os meios, que consistiu no aumento da absorvância das transições eletrônicas, seguido de desaparecimento das mesmas (Figura 49). A ausência de bandas permite propor a formação de espécies de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  durante a reação, cujas transições d-d são proibidas por spin e por Laporte. Esta proposta é suportada pela verificação da alteração da cor da solução do complexo de castanho avermelhado, o qual foi descorando na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pode-se assim sugerir que, à medida que a reação avança, o centro metálico é reduzido a  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Paralelamente a isto, oxigênio é liberado.



**Figura 49.** Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em: **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado, a pH 7,2. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo, na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta  $\uparrow$  e sua diminuição é indicada pela seta  $\downarrow$ .

### 6.3.1.2 Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade

Uma vez confirmada por espectroscopia eletrônica a atividade do complexo (3) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tanto em meio aquoso quanto em meio tamponado, decidiu-se investigar o comportamento cinético desta reação nos dois meios, para assim verificar quantitativamente a influência do pH sobre a atividade do complexo.

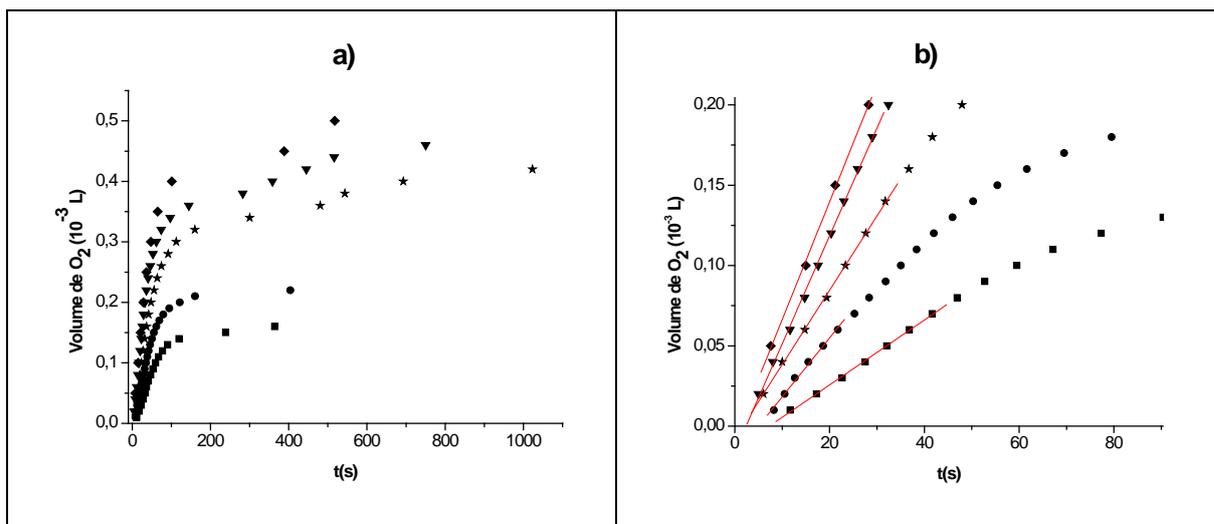
#### 6.3.1.2.1 Determinação da ordem de reação para o complexo (3)

Para determinar a ordem da reação para o complexo (3), realizaram-se experimentos em que foram utilizadas concentrações fixas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e diferentes concentrações de complexo em cada experimento, para que assim fosse possível avaliar a dependência da velocidade da reação em relação à concentração deste último. As condições experimentais utilizadas nos testes realizados em meio aquoso e meio tamponado são apresentadas na Tabela 31.

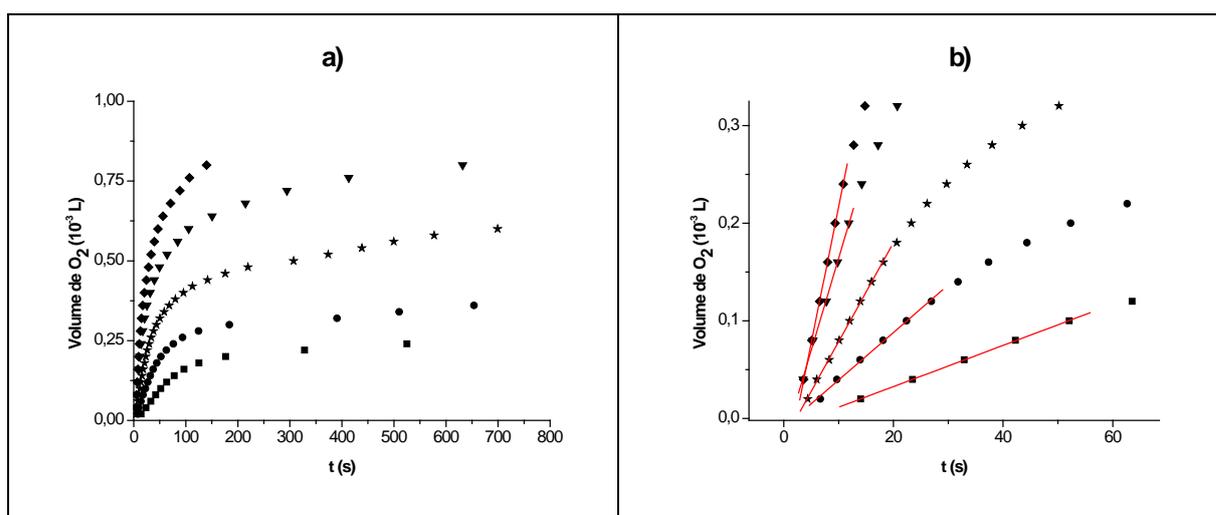
**Tabela 31.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meios aquoso e tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de (3)

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 20,81% adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-2}$
2	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,00 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,20 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^{-2}$
5	5,01	$1,40 \times 10^{-3}$	80	920	$1,17 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^{-2}$

Nos estudos volumétricos realizados com o complexo (3), verificou-se evolução de  $\text{O}_2$  imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução do complexo. Quanto maior a concentração de complexo (3) utilizada, maior foi a produção de  $\text{O}_2$ , com o tempo da reação. Os estudos realizados tanto em meio aquoso quanto em meio tamponado apresentam o mesmo comportamento, conforme pode ser observado nas Figuras 50 e 51, respectivamente.



**Figura 50. a)** Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo para a reação entre o complexo (3) e  $H_2O_2$  em meio aquoso, sendo utilizadas as concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ (♦). **b)** Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação.



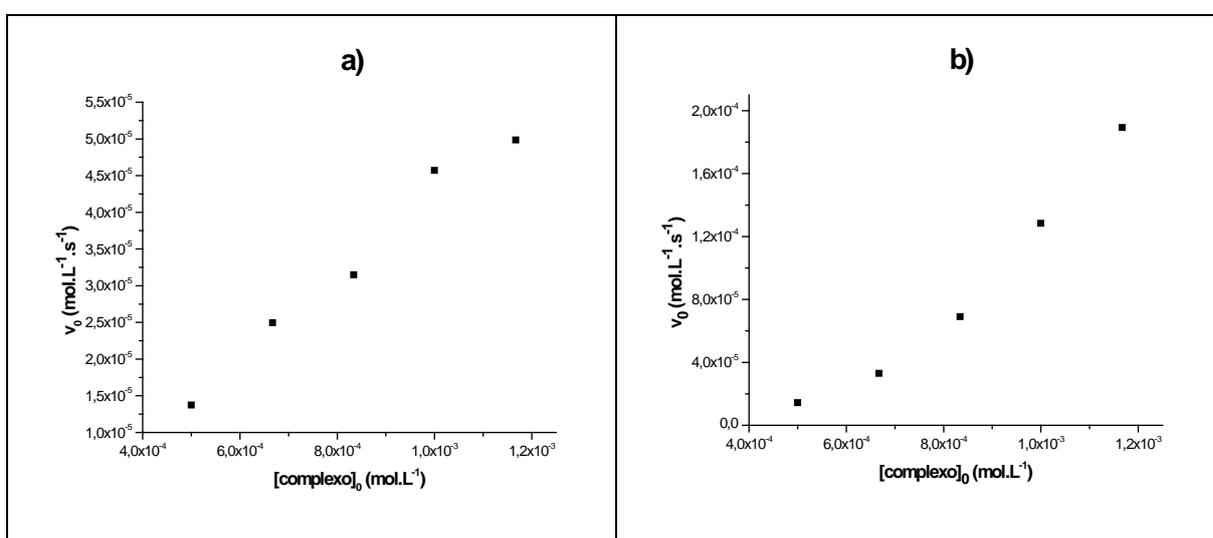
**Figura 51. a)** Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo para a reação entre o complexo (3) e  $H_2O_2$  em meio tamponado, sendo utilizadas as concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ (♦). **b)** Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas.

As velocidades iniciais de cada reação,  $v_0$  (ml.s $^{-1}$ ) foram obtidas a partir do coeficiente angular da secção inicial de cada curva apresentada nas Figuras 50 e 51. Os valores de  $v_0$  foram convertidos em mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ , sendo esses valores apresentados na tabela abaixo.

**Tabela 32.** Valores de  $v_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada  $[\text{complexo}]_0$  utilizada

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
$[\text{complexo}]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$[\text{complexo}]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$5,00 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-5}$
$6,67 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-5}$
$8,34 \times 10^{-4}$	$3,15 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-4}$	$6,90 \times 10^{-5}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-4}$
$1,17 \times 10^{-3}$	$4,99 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-4}$

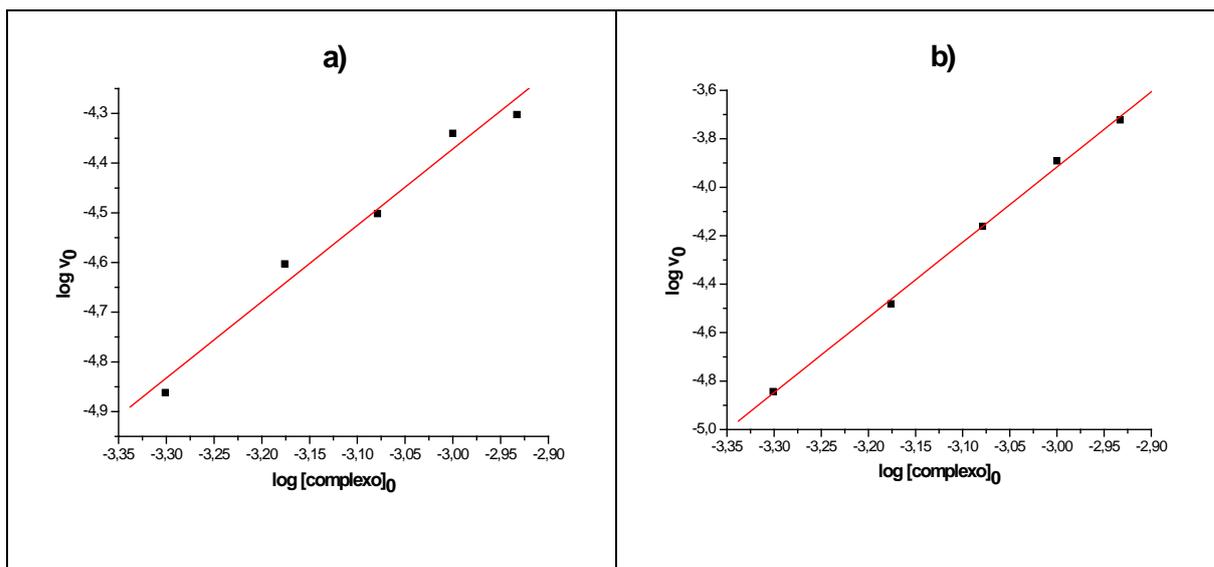
A partir os valores apresentados na tabela acima foram confeccionados gráficos de  $v_0$  vs  $[\text{complexo}]_0$ , os quais são apresentados na figura a seguir.



**Figura 52.** Gráfico de velocidade inicial de produção de oxigênio para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração de complexo. **a)** Estudos realizados em meio aquoso e **b)** Estudos realizados em meio tamponado.

A Figura 52 ilustra o comportamento da velocidade inicial de cada reação na presença de diferentes concentrações de complexo. Verifica-se que, quanto maior a concentração de complexo utilizada, maior a velocidade da reação em estudo, o que evidencia a dependência da velocidade com a concentração de complexo.

Com o objetivo de obter a ordem da reação para o complexo, foi aplicado logaritmo aos valores apresentados na Tabela 32, sendo os valores obtidos utilizados na confecção de gráficos, os quais são apresentados na Figura 53.



**Figura 53.** Gráficos de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  obtidos com estudos realizados em **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Os valores obtidos pela regressão dos dados apresentados na Figura 53 são apresentados na Tabela 33.

**Tabela 33.** Dados de regressão linear relacionados à curva apresentada na Figura 53

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
<b>Coefficiente linear</b>	0,24	<b>Coefficiente linear</b>	5,39
<b>Coefficiente Angular</b>	1,5	<b>Coefficiente Angular</b>	3,1
<b>R</b>	0,98884	<b>R</b>	0,99924

O coeficiente angular obtido do gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  corresponde à ordem da reação com relação ao complexo, **n**. Verifica-se que **n** é diferente para os dois meios utilizados. Em meio aquoso, **n** é 1,5, enquanto que em meio tamponado, a ordem corresponde ao dobro, 3,1.

### 6.3.1.2.2 Determinação da ordem de reação para o $\text{H}_2\text{O}_2$

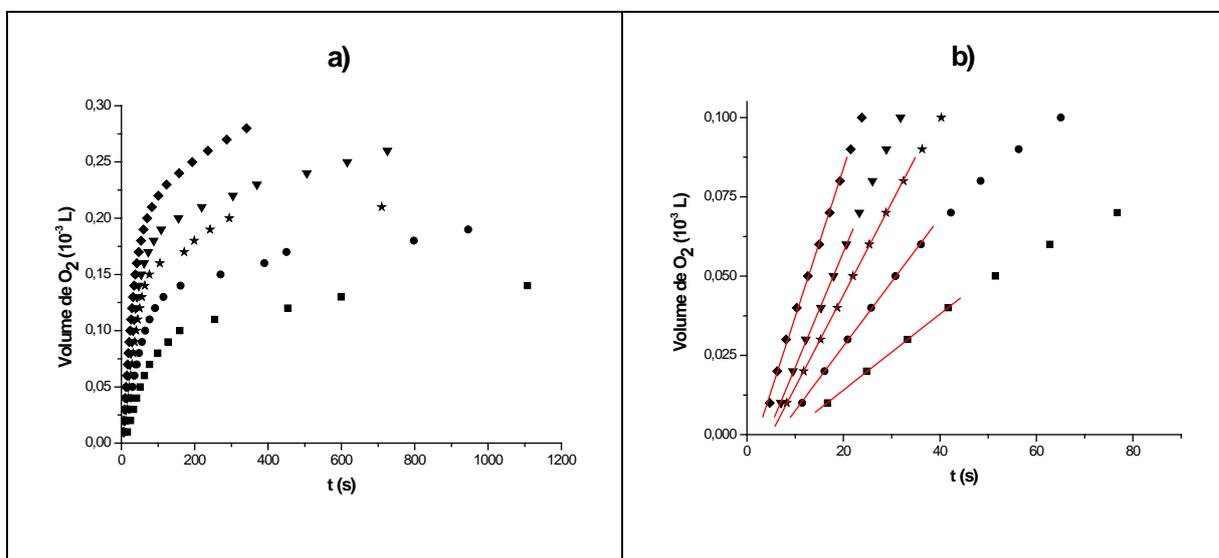
Para determinar a ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , realizaram-se experimentos em que foram utilizadas concentrações fixas de complexo e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em cada experimento, para que assim fosse possível avaliar a dependência da velocidade da reação em relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições experimentais utilizadas nos testes realizados em meio aquoso e meio tamponado são apresentadas na Tabela 34.

**Tabela 34.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meios aquoso e tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$

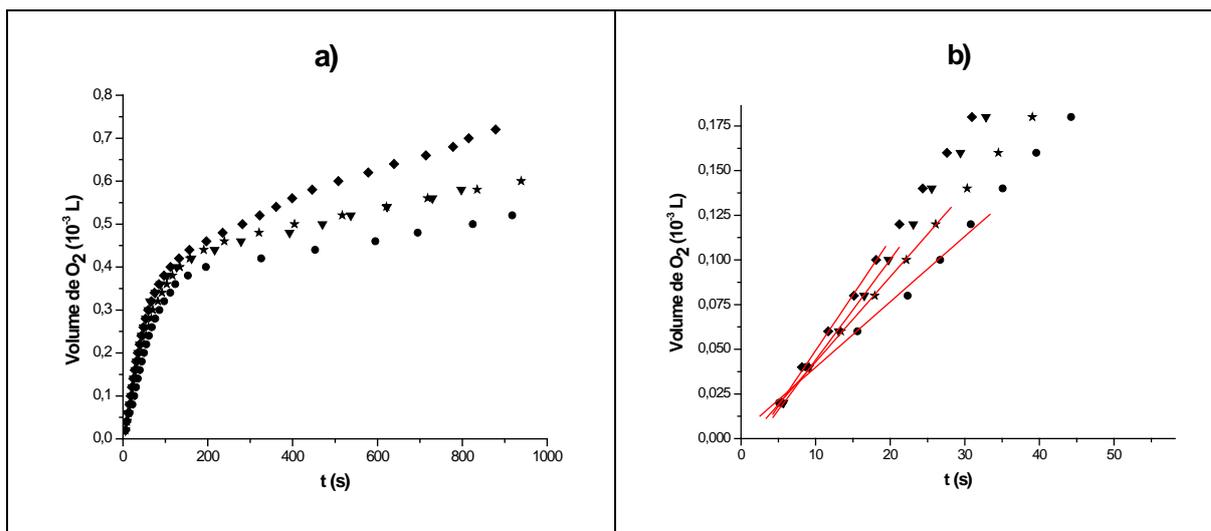
Experimento	complexo adicionado (mL)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 20,81 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{complexo}]_0$ no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1 <sup>a</sup>	5,01	20	980	$8,34 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-2}$
2	5,01	40	960	$8,34 \times 10^{-4}$	$4,48 \times 10^{-2}$
3	5,01	60	940	$8,34 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-2}$
4	5,01	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-2}$
5	5,01	100	900	$8,34 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-1}$

<sup>a</sup> Condição aplicada apenas em estudos realizados em meio aquoso.

O volume de  $\text{O}_2$  produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado na Figura 54 para as reações realizadas em meio aquoso e na Figura 55 para as reações realizadas em meio tamponado.



**Figura 54.** a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo de reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso, utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2,24 \times 10^{-2}$  (■),  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.



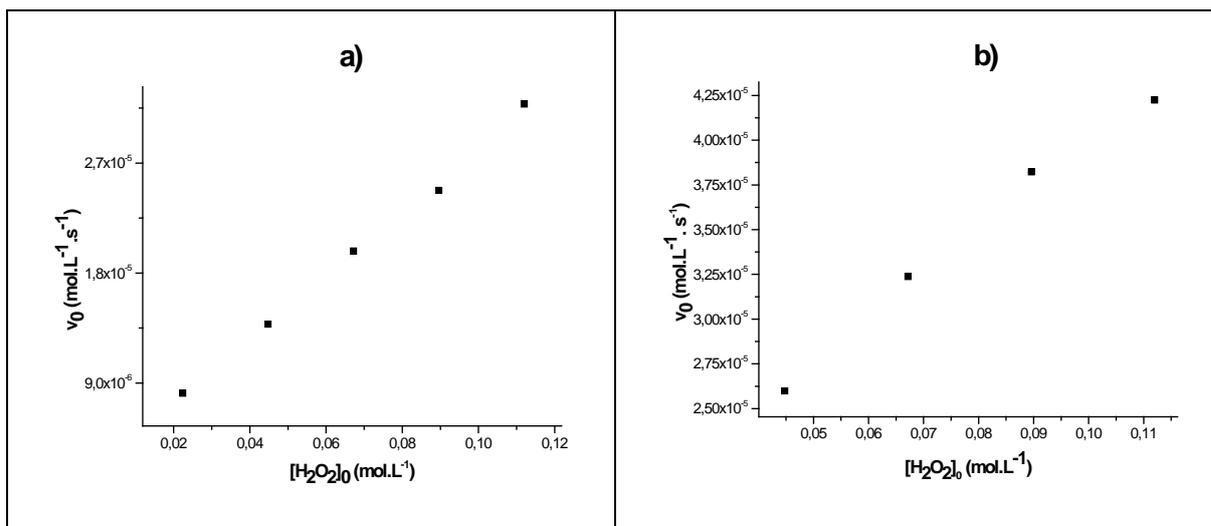
**Figura 55. a)** Gráfico do volume de O<sub>2</sub> produzido em função do tempo de reação entre o complexo (3) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio tamponado, utilizando-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  (◆). **b)** Secção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.

Empregando-se o método das velocidades iniciais, traçaram-se tangentes à parte inicial das curvas, cujos coeficientes angulares refletem a velocidade inicial ( $v_0$ , mL.s<sup>-1</sup>) de cada curva apresentada nas Figuras 54-b e 55-b. Os valores de  $v_0$  foram convertidos em mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, sendo esses valores apresentados na Tabela 35.

**Tabela 35.** Valores de  $v_0$  (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) observados para cada [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> utilizada

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$2,24 \times 10^{-2}$	$8,16 \times 10^{-6}$	$4,48 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-5}$
$4,48 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-5}$	$6,72 \times 10^{-2}$	$3,24 \times 10^{-5}$
$6,72 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$8,96 \times 10^{-2}$	$3,82 \times 10^{-5}$
$8,96 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-1}$	$4,22 \times 10^{-5}$
$1,12 \times 10^{-1}$	$3,18 \times 10^{-5}$		

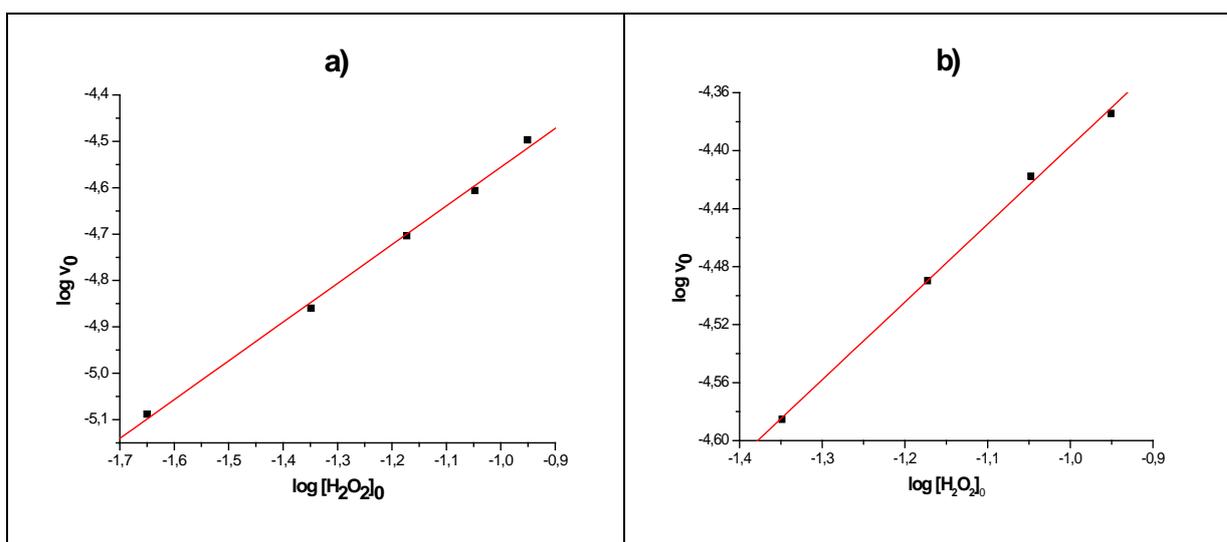
A partir dos valores apresentados na Tabela 35, foram confeccionados gráficos de  $v_0$  vs [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, os quais são apresentados na figura a seguir.



**Figura 56.** Gráficos de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada. **a)** Estudos realizados em meio aquoso; **b)** Estudos realizados em meio tamponado.

Os perfis dos gráficos apresentados na Figura 56 indicam que há uma dependência da velocidade inicial da reação com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que verifica-se aumento da velocidade da reação com o aumento da concentração deste.

Para obter o valor da ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi aplicado logaritmo aos valores apresentados na Tabela 35, a partir dos quais foram obtidas duas retas, sendo essas apresentadas na Figura 57.



**Figura 57.** Gráficos de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  para as reações realizadas em **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Os valores obtidos pela regressão linear dos dados contidos na figura acima são apresentados na Tabela 36.

**Tabela 36.** Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 57

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
Coeficiente linear	-3,72	Coeficiente linear	-3,86
Coeficiente Angular	0,8	Coeficiente Angular	0,5
R	0,99835	R	0,99923

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 35, verifica-se que, assim como observado nos estudos de determinação de ordem para o complexo, a ordem da reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **m**, é diferente para os dois meios utilizados. Em meio aquoso, **m** é praticamente 1, enquanto que em meio tamponado, **m** = 0,5. Verifica-se, portanto, que a utilização de meio diferentes e influenciam diretamente nas ordens de reação para o complexo e para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Uma vez conhecidas as ordens da reação para o complexo (**3**) e para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pôde-se obter o valor da constante de velocidade, **k**, para as reações investigadas, cujos valores encontrados foram 11,49 e 6,92 x 10<sup>5</sup> em meios aquoso e tamponado, respectivamente. O alto valor de **k** em meio tamponado comparado com seu valor obtido em meio aquoso indica que a velocidade da reação é maior em meio tamponado do que em meio aquoso. Este resultado confirma a suposição de que as reações realizadas em meio aquoso são prejudicadas pela diminuição do pH que, possivelmente, leva à protonação da espécie ativa e portanto à sua inativação.

Uma vez obtidos os parâmetros cinéticos **k**, **m** e **n**, pode-se descrever a equação geral de velocidade para a reação em estudo. A equação global da velocidade da reação entre o complexo (**3**) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso é:

$$v = 11,49 [\text{complexo}]^{1,5} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,8}$$

A equação global da velocidade obtida para a reação entre o complexo (**3**) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio tamponado, por sua vez, é:

$$v = 6,92 \times 10^5 [\text{complexo}]^{3,1} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,5}$$

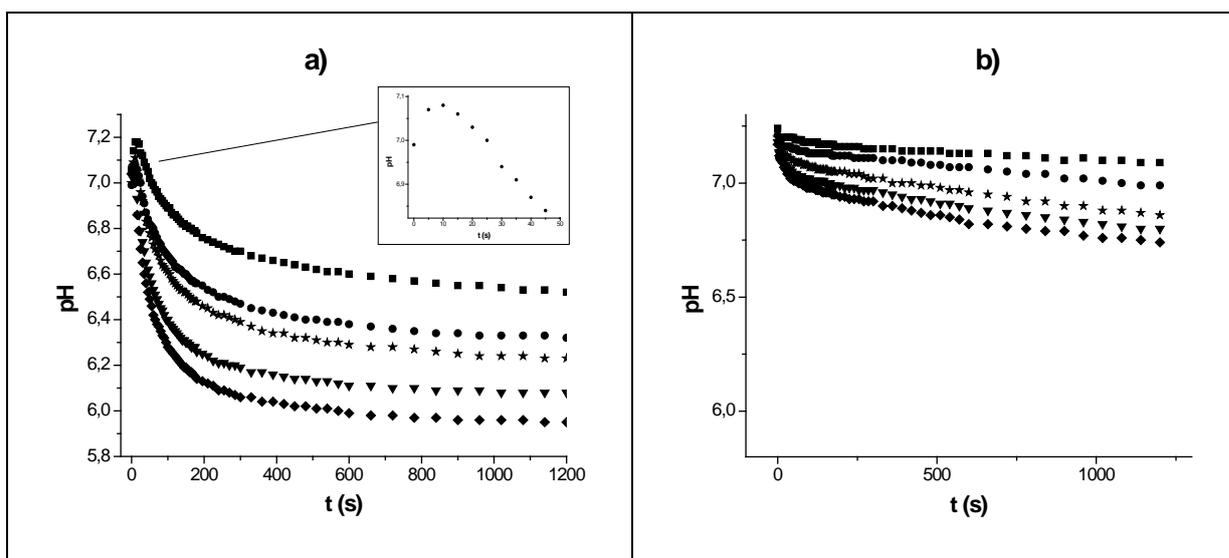
As ordens fracionárias obtidas podem ser justificadas pela possível presença de diferentes espécies em solução, as quais podem atuar na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 6.3.1.3 Avaliação da variação de pH durante a decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ promovida pelo complexo (3)

Os estudos de acompanhamento do pH com o decorrer da reação entre o complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizados seguindo a metodologia aplicada aos estudos cinéticos. Dessa forma, foram realizados dois tipos de experimentos: (1) mantendo-se constante a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e variando-se a concentração de complexo e (2) mantendo-se constante a concentração de complexo e variando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 6.3.1.3.1 Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo

As condições experimentais utilizadas em ambos os experimentos são as mesmas, sendo estas apresentadas na Tabela 31. Na Figura 59 são apresentados os resultados obtidos através do acompanhamento da variação do pH durante a atividade do complexo (3) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de complexo (3) em meio tamponado e em meio aquoso, com o objetivo de compará-los.

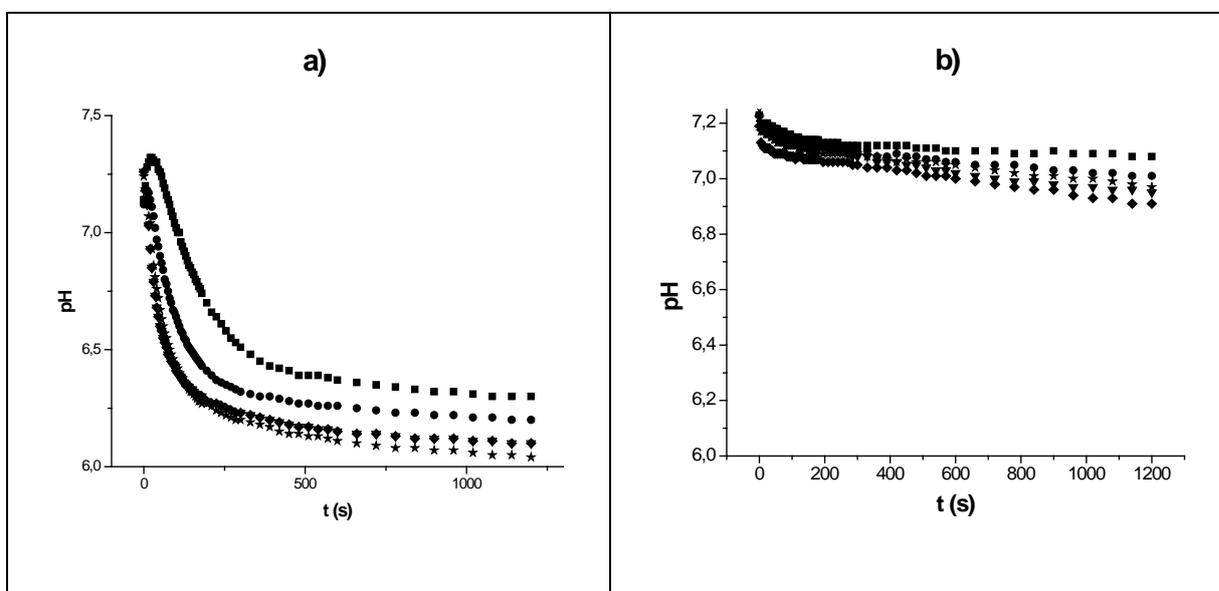


**Figura 58.** Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se as concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). **a)** Estudos realizados em meio aquoso e **b)** estudos realizados em meio tamponado.

Na Figura 58-a verifica-se que imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ocorre aumento de pH, que atinge um máximo, a partir do qual o pH começa a diminuir. Na Figura 58-b, por sua vez, é verificada apenas uma etapa, que consiste de diminuição de pH. Vale salientar que a etapa de aumento de pH nos estudos realizados em meio aquoso ocorre imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Da mesma forma, nos estudos cinéticos, também se verifica produção de  $\text{O}_2$  imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Há possibilidade de essas informações estarem interligadas, de forma que o aumento do pH pode estar atribuído à formação de uma espécie de Mn em solução, a qual seria responsável pela decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$ .

### 6.3.1.3.2 Estudos empregando-se diferentes concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2$

A seguir serão descritos os resultados obtidos com os estudos de acompanhamento da variação do pH durante a atividade do complexo (3) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meios aquoso e tamponado, com o objetivo de compará-los. As condições experimentais utilizadas em ambos os experimentos são as mesmas e estão apresentadas na Tabela 33. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 59.



**Figura 59.** Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (3) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $4,48 \times 10^{-2}$  (●),  $6,72 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,96 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,12 \times 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$  (◆). **a)** Estudos realizados em meio aquoso e **b)** estudos realizados em meio tamponado.

Comparando-se os gráficos presentes na Figura 59, observa-se, para o complexo (3) duas etapas de reação em meio aquoso enquanto que em meio tamponado é verificada apenas uma etapa. Na Figura 59-a observa-se diminuição significativa do pH, enquanto que na Figura 59-b verifica-se uma leve variação do mesmo, refletindo a eficiência do tampão.

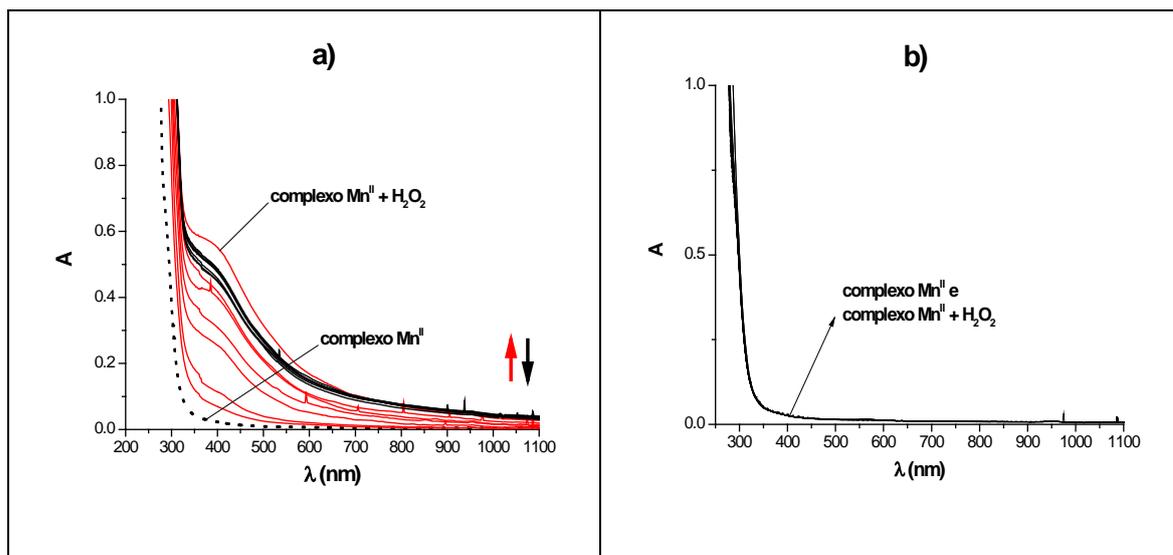
### 6.3.2 Estudos de reatividade do complexo (4)

Diferentemente do complexo (3), o complexo (4) é solúvel em água. Assim as soluções desse complexo foram preparadas apenas em água ou solução tampão, resultando em uma solução incolor. Os estudos de reatividade aplicados a este complexo foram: (1) Espectroscopia Eletrônica; (2) Estudos cinéticos; e (3) Avaliação da variação do pH. Os resultados são apresentados a seguir.

#### 6.3.2.1 Espectroscopia Eletrônica

Inicialmente foi medida a absorvância de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo (solução incolor). Devido ao complexo (4) apresentar um centro de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , não foram observadas transições d-d na região de 1100-350 nm.

Após a adição de 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (19,1%) à solução do complexo, foram observados comportamentos distintos para as reações realizadas em meio aquoso em meio tamponado. Para a solução aquosa foi verificada a presença de uma banda em 382 nm ( $\epsilon = 570,7 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 60), cujo valor de  $\epsilon$  permite atribuí-la a transição d-d, indicando que a reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  promove a oxidação do  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Isto também pode ser confirmado pela verificação de alteração de cor da solução de incolor para amarelo escuro na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com o tempo, a intensidade da banda foi diminuindo, sugerindo formação de espécies de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  novamente. Na solução tamponada, por sua vez, não foi verificada alteração no espectro eletrônico do complexo com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sugerindo que o complexo foi inativado pelo tampão.



**Figura 60.** Acompanhamento espectral da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ : **a)** em meio aquoso e **b)** em meio tamponado. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em **a)** Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta  $\uparrow$  e sua diminuição é indicada pela seta  $\downarrow$ . A sobreposição com os demais espectros, em **b)**, impossibilita a visualização do espectro referente ao complexo na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.3.2.2 Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade

Uma vez confirmada por espectroscopia eletrônica a presença de interação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , decidiu-se investigar o comportamento cinético desta reação. Este estudo foi realizado somente em meio aquoso, uma vez que, segundo resultados do estudo de reatividade do complexo (4) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  por espectroscopia eletrônica, este complexo é inativado em meio tamponado. Essa inativação provavelmente deve-se à interação entre o complexo e o composto tris hidroxiaminometilmetano, cuja estrutura apresenta grupos oxigenados, os quais são potenciais agentes coordenantes. A possível coordenação do tampão ao complexo impossibilitou sua interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 6.3.2.2.1 Determinação da ordem de reação para o complexo (4)

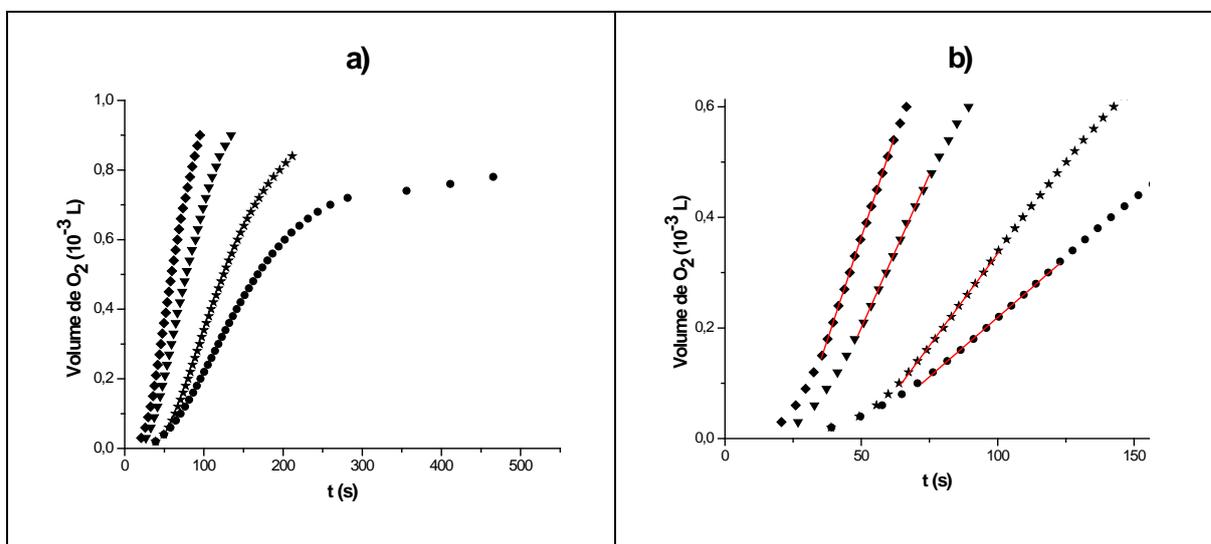
Para determinar a ordem da reação para o complexo (4), realizaram-se experimentos similares aos apresentados para o complexo (3). Dessa forma, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi mantida constante e utilizaram-se concentrações diferentes de complexo em cada experimento. Com isso, foi possível avaliar a

dependência da velocidade da reação em relação à concentração do complexo (4). As condições experimentais são apresentadas na tabela a seguir.

**Tabela 37.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações do complexo (4)

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 20,1% adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$0,8 \times 10^{-3}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
2	5,01	$1,0 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,2 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,4 \times 10^{-3}$	80	920	$1,17 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-2}$

O volume de  $\text{O}_2$  produzido em cada experimento em função do tempo é apresentado na Figura 61.



**Figura 61.** a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo:  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.

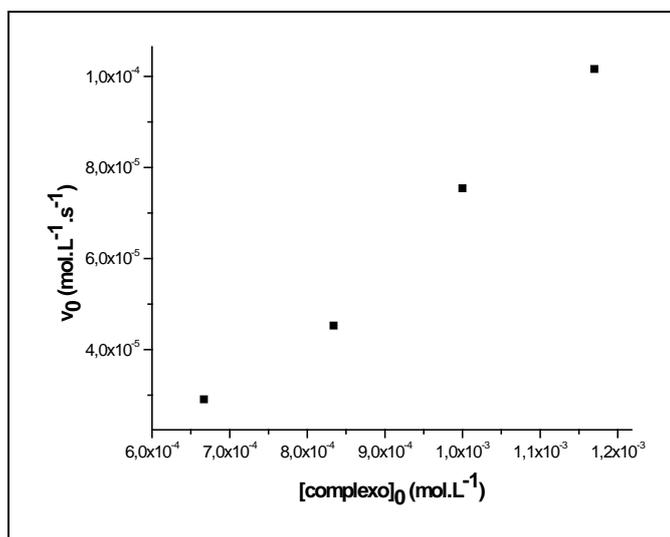
Verifica-se na Figura 61 que ocorre aumento da produção de  $\text{O}_2$  com o aumento da concentração de complexo. Observa-se ainda um retardo na produção de  $\text{O}_2$  (“lag phase”). Além disso, verifica-se que produção inicialmente lenta de  $\text{O}_2$ , seguida de rápida produção deste (Figura 61-b). Essas observações permitem sugerir que a produção de  $\text{O}_2$  não é a primeira etapa da reação e que possivelmente a interação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  gera uma espécie intermediária em solução, a qual seria a espécie ativa. Vale salientar que esses comportamentos não foram encontrados no estudo de reatividade para o complexo (3).

As velocidades iniciais de cada reação,  $v_0$ , foram obtidas a partir do coeficiente angular da seção inicial de cada curva apresentada na Figura 61-b. Seus valores podem ser observados na tabela a seguir:

**Tabela 38.** Valores de  $v_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada  $[\text{complexo}]_0$  utilizada.

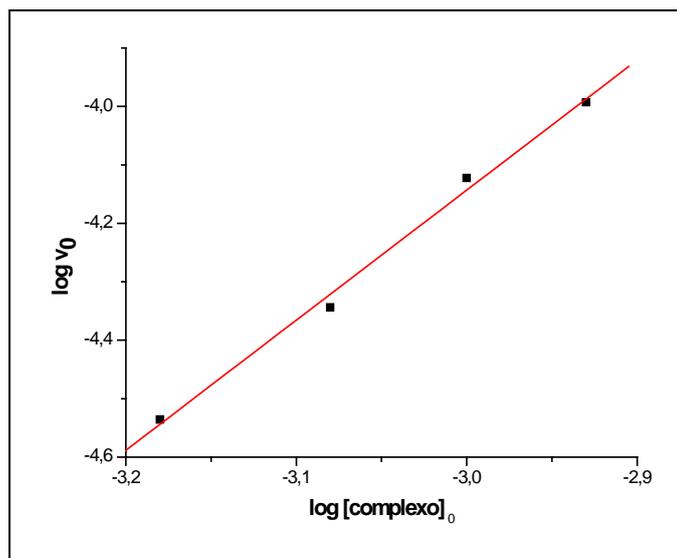
$[\text{complexo}]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$6,67 \times 10^{-4}$	$2,91 \times 10^{-5}$
$8,34 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{-5}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$7,54 \times 10^{-5}$
$1,17 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-4}$

A partir dos valores apresentados na tabela acima, foi confeccionado um gráfico de  $v_0$  vs  $[\text{complexo}]_0$ , o qual é apresentado na figura a seguir.



**Figura 62.** Gráfico de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração de complexo.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 38, foi obtida uma reta, a qual é apresentada na Figura 63.



**Figura 63.** Gráfico de  $\log v_0$  x  $\log [\text{complexo}]_0$  obtido a partir da aplicação do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[\text{complexo}]_0$  apresentados na Tabela 38.

Os valores obtidos pela regressão linear dos dados apresentados na Figura 63 são apresentados na Tabela 39.

**Tabela 39.** Dados de regressão linear relacionados aos dados apresentados na Figura 63

Coeficiente linear	Coeficiente Angular	R
2,54	2,23	0,99699

O coeficiente angular obtido da curva de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  é 2,23 e corresponde à ordem da reação com relação ao complexo,  $n$ .

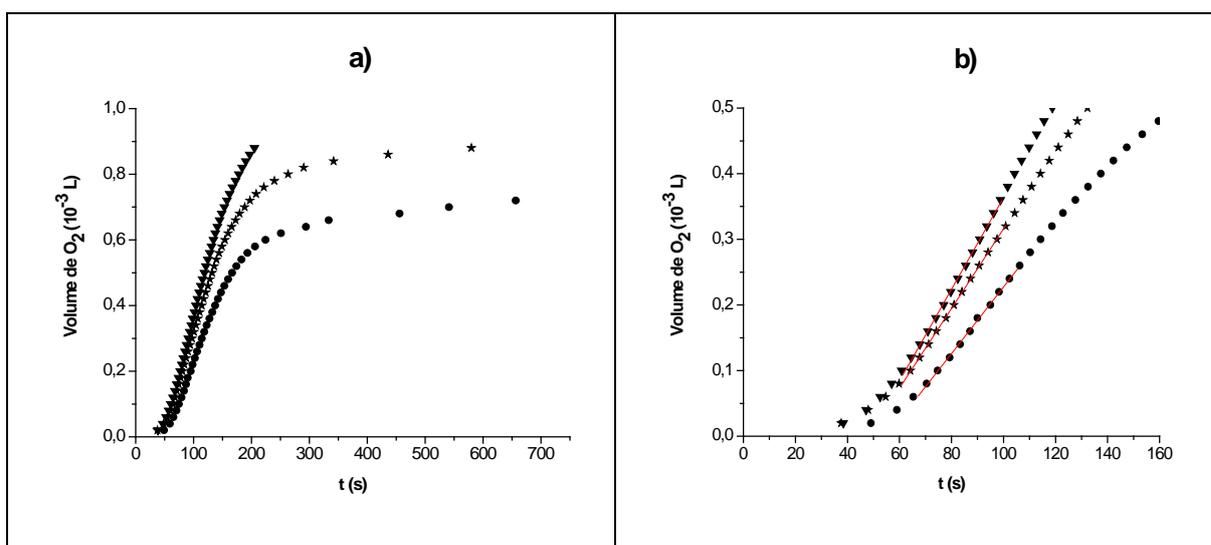
#### 6.3.2.2.2 Determinação da ordem de reação para o $\text{H}_2\text{O}_2$

Para determinar a ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , realizaram-se experimentos em que foram mantidas as concentrações de complexo e utilizaram-se concentrações diferentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em cada experimento. Dessa forma é possível avaliar a dependência da velocidade da reação em relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 40.

**Tabela 40.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	complexo adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20,1 % adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	4,33 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	6,49 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	8,65 x 10 <sup>-2</sup>

O volume de O<sub>2</sub> produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado na Figura 64.



**Figura 64.** a) Gráfico do volume de O<sub>2</sub> produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 4,33 x 10<sup>-2</sup> (●), 6,49 x 10<sup>-2</sup> (\*) e 8,65 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>(▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais (v<sub>0</sub>) de cada reação.

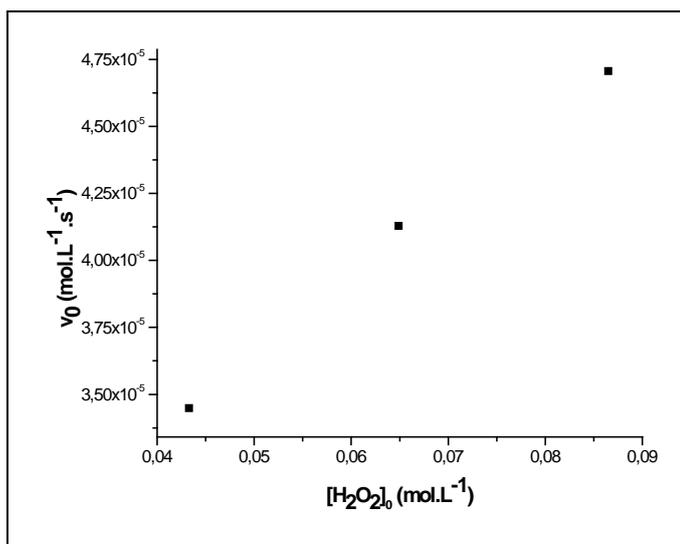
Verifica-se pela análise da Figura 64 que ocorre aumento da produção de O<sub>2</sub> com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Da mesma forma que o observado nos experimentos de variação da concentração do complexo (4), também verifica-se um retardo na produção de O<sub>2</sub> (“lag phase”) e uma produção inicialmente lenta deste nos estudos em que são utilizadas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Empregando-se o método das velocidades iniciais, traçaram-se tangentes às partes iniciais das curvas, cujos coeficientes angulares refletem a velocidade inicial (v<sub>0</sub>, mL.s<sup>-1</sup>) das reações em estudo. Nos casos em que é observado retardamento da produção de O<sub>2</sub>, os tratamentos foram feitos considerando-se a parte linear de cada curva. Os valores de v<sub>0</sub> foram convertidos em mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> e são apresentados na Tabela 41.

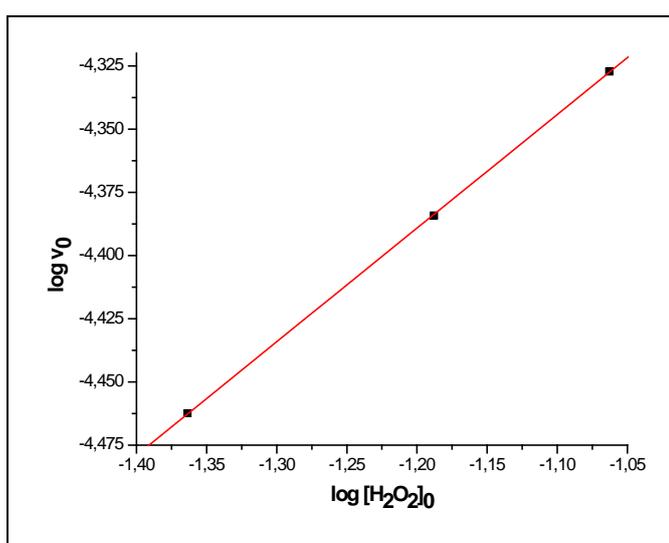
**Tabela 41.** Valores de  $v_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  utilizada

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$4,33 \times 10^{-2}$	$3,45 \times 10^{-5}$
$6,49 \times 10^{-2}$	$4,13 \times 10^{-5}$
$8,65 \times 10^{-2}$	$4,71 \times 10^{-5}$

A partir os valores apresentados na tabela acima, foi confeccionado um gráfico de  $v_0$  vs  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , o qual é apresentado na Figura 65.

**Figura 65.** Gráfico de velocidade inicial de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 41, foi obtida uma curva, a qual é apresentada na Figura 66.

**Figura 66.** Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  contidos na Tabela 41.

Os valores obtidos pela regressão linear da do gráfico mostrado na Figura 66 são apresentados na Tabela 42.

**Tabela 42.** Dados de regressão linear relacionados à curva apresentada na Figura 66

Coeficiente linear	Coeficiente Angular	R
-3,85	0,45	0,99998

O coeficiente angular obtido da curva de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  é 0,45 e refere-se à ordem da reação com relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , **m**.

Uma vez conhecidas as ordens da reação para o complexo (4) e para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi calculada a constante de velocidade obtida. Logo, a velocidade da reação investigada é:

$$v = 6,82 \times 10^2 [\text{complexo}]^{2,54} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,45}$$

Novamente foram obtidas ordens fracionárias tanto para o complexo quanto para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo este fato justificado pela possibilidade da existência de mais de uma etapa de reação. Essa última hipótese é amparada pela observação de “lag phase”, que sugere a formação inicial de alguma espécie intermediária em solução para posterior evolução de  $\text{O}_2$ .

### 6.3.2.3 Avaliação da variação de pH durante a decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ promovida pelo complexo (4)

Os estudos de acompanhamento do pH com o decorrer da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizados seguindo a metodologia aplicada aos estudos cinéticos. Dessa forma, foram realizados dois tipos de experimentos: (1) mantendo-se constante a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e variando-se a concentração de complexo e (2) mantendo-se constante a concentração de complexo e variando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições experimentais são apresentadas nas Tabelas 43 e 44.

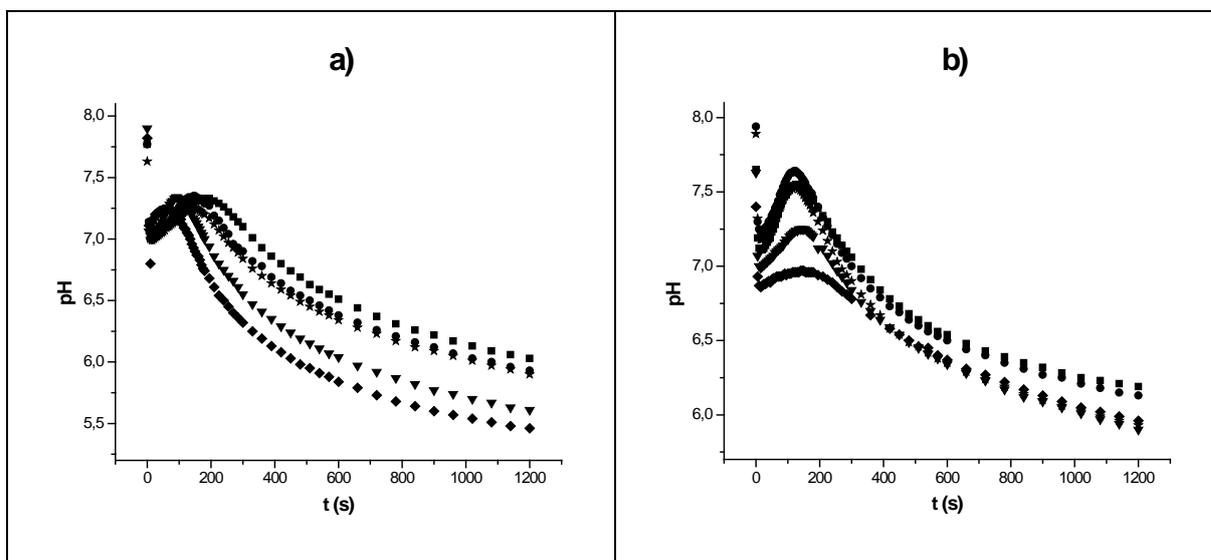
**Tabela 43.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações do complexo (4)

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 20,1% adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$0,6 \times 10^{-3}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
2	5,01	$0,8 \times 10^{-3}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,0 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,2 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-2}$
5	5,01	$1,4 \times 10^{-3}$	80	920	$1,17 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^{-2}$

**Tabela 44.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Experimento	complexo adicionado (mL)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 20,1 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	20	980	$8,34 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-2}$
2	5,01	40	960	$8,34 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-2}$
3	5,01	60	940	$8,34 \times 10^{-4}$	$6,49 \times 10^{-2}$
4	5,01	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,65 \times 10^{-2}$
5	5,01	100	900	$8,34 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-1}$

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 67.



**Figura 67.** Gráficos de variação de variação de pH com o decorrer da reação em meio aquoso entre complexo (4) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se **a)** concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  (◆) e **b)** concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2,16 \times 10^{-2}$  (■),  $4,33 \times 10^{-2}$  (●),  $6,49 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,45 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,08 \times 10^{-1}$  (◆).

Analisando-se os gráficos contidos na Figura 67, verifica-se inicialmente que o comportamento da reação em ambas condições utilizadas é similar, sendo possível distinguir pelo menos três etapas de reação. A primeira etapa é rápida, caracterizada por liberação de prótons. A segunda é mais lenta, caracterizada por

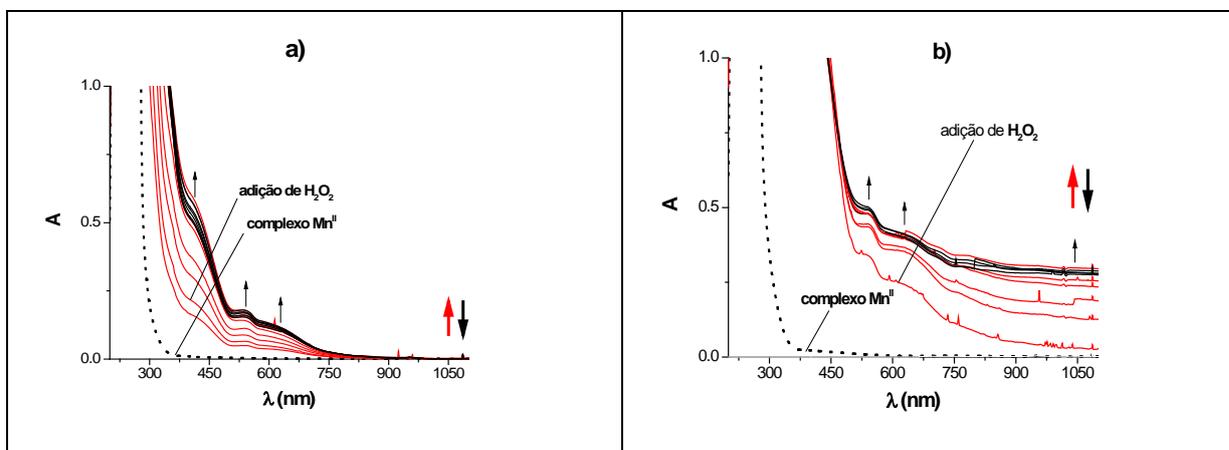
aumento de pH até um máximo, a partir do qual ocorre nova liberação de prótons. Provavelmente a primeira etapa estaria associada à coordenação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao complexo, resultando na liberação de seus prótons. A segunda etapa poderia estar associada à formação de um intermediário, que poderia ser a espécie ativa, já que só é verificada formação de  $\text{O}_2$  na terceira etapa da reação. Isto é confirmado por estudos volumétricos, cujo tempo de liberação de  $\text{O}_2$  coincide com o tempo necessário para a formação da terceira etapa de reação.

### 6.3.3 Estudos de reatividade do complexo (5)

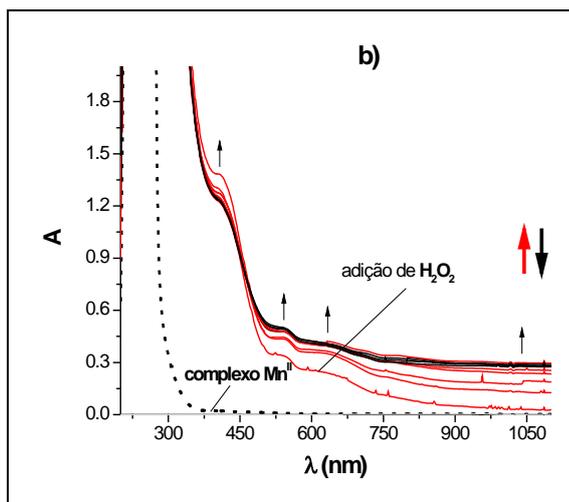
Os estudos de reatividade aplicados ao complexo (5) foram: (1) Espectroscopia Eletrônica; (2) Estudos cinéticos; (3) Avaliação da variação do pH. Os resultados são apresentados a seguir.

#### 6.3.3.1 Espectroscopia eletrônica

Primeiramente mediu-se a absorvância de uma solução  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  do complexo (5), não sendo observadas transições d-d, em virtude deste complexo apresentar um centro de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Em seguida foram adicionados  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  19,1 % ( $6,85 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a 3 mL da solução tamponada  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de complexo (5), sendo obtidos espectros a cada 10 s. Com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , verificou-se surgimento de bandas em 629, 541 e 409 nm. Tais transições apresentam maiores valores de  $\epsilon$  quando este estudo é realizado em meio tamponado (Figuras 68 e 69).



**Figura 68.** Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em: a) meio aquoso e b) meio tamponado. O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde ao complexo, na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta  $\uparrow$  e sua diminuição é indicada pela seta  $\downarrow$ .



**Figura 69.** Espectros eletrônicos da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio tamponado, evidenciando todas as transições eletrônicas. Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta ↑ e sua diminuição é indicada pela seta ↓.

As transições eletrônicas observadas para a reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  surgem devido à oxidação do  $\text{Mn}^{\text{II}}$  por esta molécula. Este processo de oxidação do centro metálico do complexo (5) promovido pela reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é confirmado visualmente pela alteração de cor da solução do complexo, a qual muda imediatamente de incolor ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) para marrom na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 6.3.3.2 Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade

Uma vez confirmada por espectroscopia eletrônica a presença de interação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi feito o estudo cinético desta reação com o objetivo de se comparar a eficiência do complexo na promoção da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meios aquoso e tamponado.

Foram feitos estudos para determinar as ordens de reação tanto para o complexo como para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 6.3.3.2.1 Determinação da ordem de reação para o complexo (5)

Para determinar a ordem da reação para o complexo (5), realizaram-se experimentos em que foram mantidas as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e utilizaram-se concentrações diferentes de complexo em cada experimento. Dessa forma foi possível avaliar a dependência da velocidade da reação em relação à concentração

do complexo (5). As condições experimentais são apresentadas nas Tabelas 45 e 46.

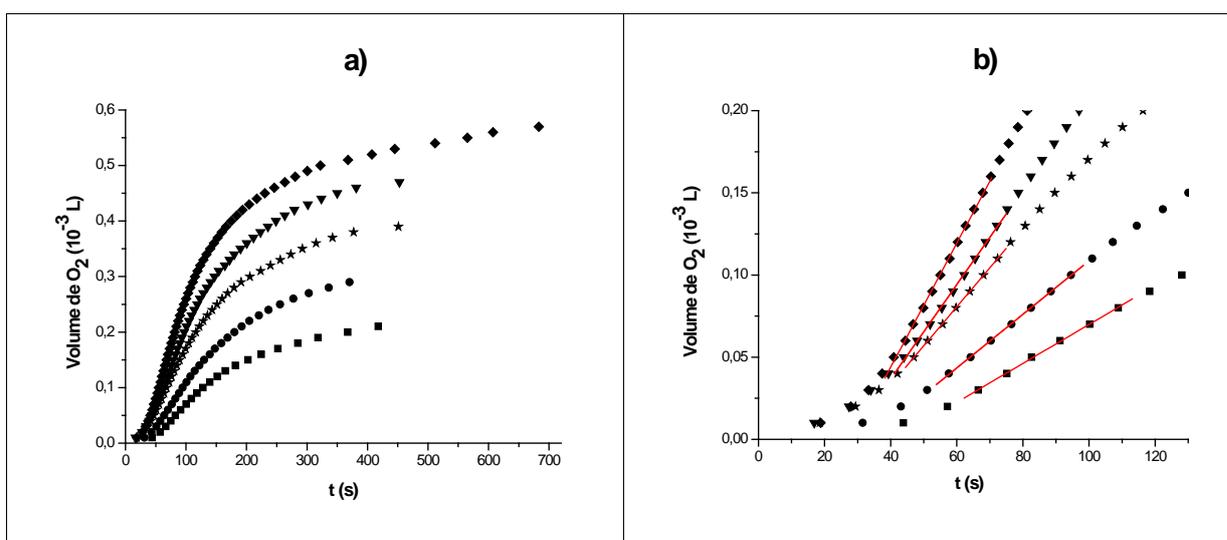
**Tabela 45.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] <sub>0</sub> utilizado (mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 23,37 % adicionado (μL)	$\text{LiClO}_4$ adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	40	60	$5,88 \times 10^{-4}$	$5,88 \times 10^{-2}$
2	5,01	$7,00 \times 10^{-4}$	46	54	$6,86 \times 10^{-4}$	$6,86 \times 10^{-2}$
3	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	53	47	$7,84 \times 10^{-4}$	$7,84 \times 10^{-2}$
4	5,01	$9,00 \times 10^{-4}$	60	40	$8,82 \times 10^{-4}$	$8,82 \times 10^{-2}$
5	5,01	$1,00 \times 10^{-3}$	66	34	$9,80 \times 10^{-4}$	$9,80 \times 10^{-2}$

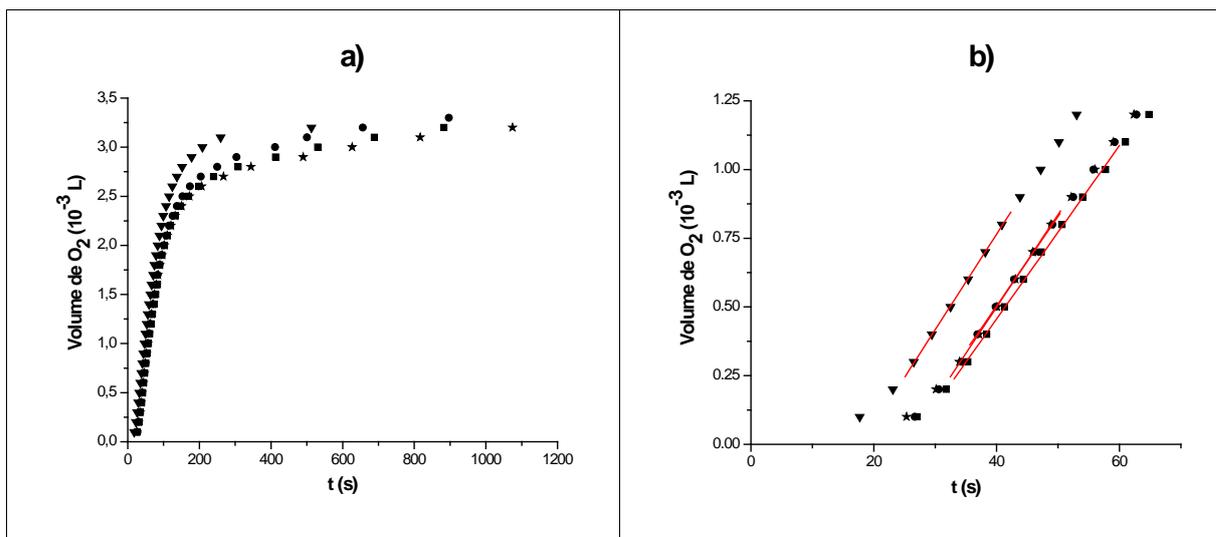
**Tabela 46.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] <sub>0</sub> utilizado (mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 19,12 % adicionado (μL)	$\text{LiClO}_4$ adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	$7,0 \times 10^{-4}$	80	920	$5,84 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
2	5,01	$8,0 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
3	5,01	$9,0 \times 10^{-4}$	80	920	$7,50 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,0 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$

O volume de  $\text{O}_2$  produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado na Figura 70 para as reações realizadas em meio aquoso e na Figura 71 para as reações realizadas em meio tamponado.



**Figura 70.** a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio aquoso:  $5,88 \times 10^{-4}$  (■),  $6,86 \times 10^{-4}$  (●),  $7,84 \times 10^{-4}$  (\*),  $8,82 \times 10^{-4}$  (▼) e  $9,80 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.



**Figura 71. a)** Gráfico do volume de O<sub>2</sub> produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio tamponado:  $5,84 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $7,50 \times 10^{-4}$  (\*) e  $8,34 \times 10^{-4}$  (▼). **b)** Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.

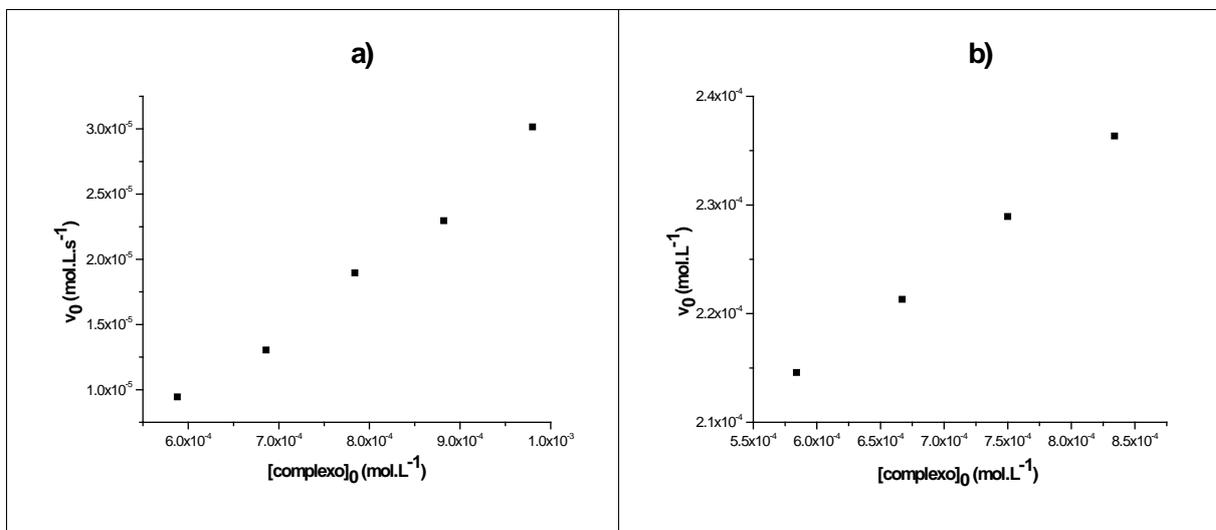
Verifica-se, por análise da Figura 70, que ocorre aumento da produção de O<sub>2</sub> com o aumento da concentração de complexo. Observa-se ainda um retardo na produção de O<sub>2</sub> (“lag phase”). Além disso, verifica-se uma produção inicialmente lenta de O<sub>2</sub>, seguida de rápida produção deste (Figura 70-b). Quando o estudo é realizado em meio tamponado (Figura 71), por sua vez, verifica-se que a velocidade de produção de O<sub>2</sub> é praticamente independente da concentração de complexo. Porém, da mesma forma que os estudos realizados em meio aquoso, verifica-se retardo na produção de O<sub>2</sub> (Figura 71-b). Essas observações permitem sugerir que a produção de O<sub>2</sub> não é a primeira etapa da reação e que possivelmente a interação entre o complexo (4) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gera uma espécie intermediária em solução, a qual seria a espécie ativa.

As velocidades iniciais de cada reação foram obtidas a partir do coeficiente angular da seção linear de cada curva apresentada nas Figuras 70-b e 71-b. Seus valores podem ser observados na Tabela 47.

**Tabela 47.** Valores de  $v_0$  (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) observados para cada [complexo]<sub>0</sub> utilizada

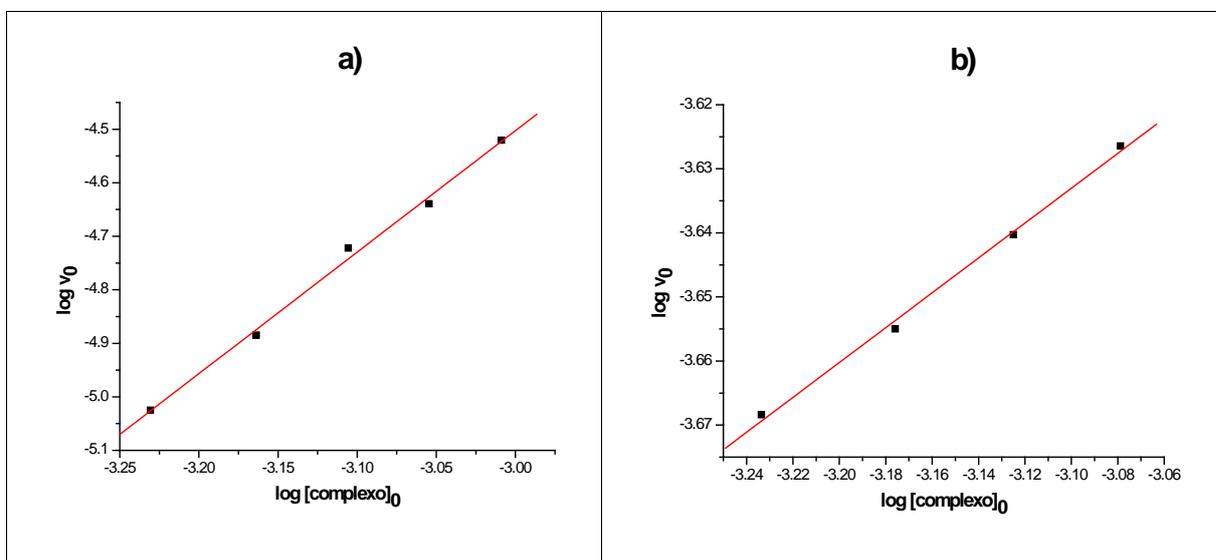
MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
[complexo] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	[complexo] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$5,88 \times 10^{-4}$	$9,44 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$
$6,86 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$
$7,84 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-4}$
$8,82 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-4}$
$9,80 \times 10^{-4}$	$3,02 \times 10^{-5}$		

A partir dos valores apresentados na Tabela 47, foram confeccionados gráficos de  $v_0$  vs  $[\text{complexo}]_0$ , os quais são apresentados na figura a seguir.



**Figura 72.** Gráfico de velocidade inicial de produção de O<sub>2</sub> para cada concentração de complexo utilizada, evidenciando a dependência da velocidade com a concentração do complexo (5). **a)** Estudos realizados em meio aquoso. **b)** Estudos realizados em meio tamponado.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 47, foram obtidas duas retas, as quais são apresentadas na Figura 73.



**Figura 73.** Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  obtido a partir da aplicação de logaritmo nos valores de  $v_0$  e  $[\text{complexo}]_0$  contidos na Tabela 47. Estudos realizados em **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Os valores obtidos pela regressão linear da figura acima são apresentados na Tabela 48.

**Tabela 48.** Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 73

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
Coeficiente linear	2,31	Coeficiente linear	-2,79
Coeficiente Angular	2,27	Coeficiente Angular	0,27
R	0,9983	R	0,99819

O coeficiente angular obtido do gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  corresponde à ordem da reação com relação ao complexo,  $n$ . Verifica-se que  $n$  é diferente para os dois meios utilizados. Em meio aquoso,  $n$  é 2,27, enquanto que em meio tamponado, a ordem é praticamente zero. Ordem praticamente zero para o complexo nas reações realizadas em meio tamponado sugerem que a velocidade da reação é independente da concentração de complexo.

### 6.3.3.2.2 Determinação da ordem de reação para o $\text{H}_2\text{O}_2$

Para determinar a ordem da reação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , realizaram-se experimentos em que foram mantidas as concentrações de complexo e utilizaram-se concentrações diferentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em cada experimento. Dessa forma foi possível avaliar a dependência da velocidade da reação em relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As condições experimentais utilizadas são apresentadas nas Tabelas 49 e 50.

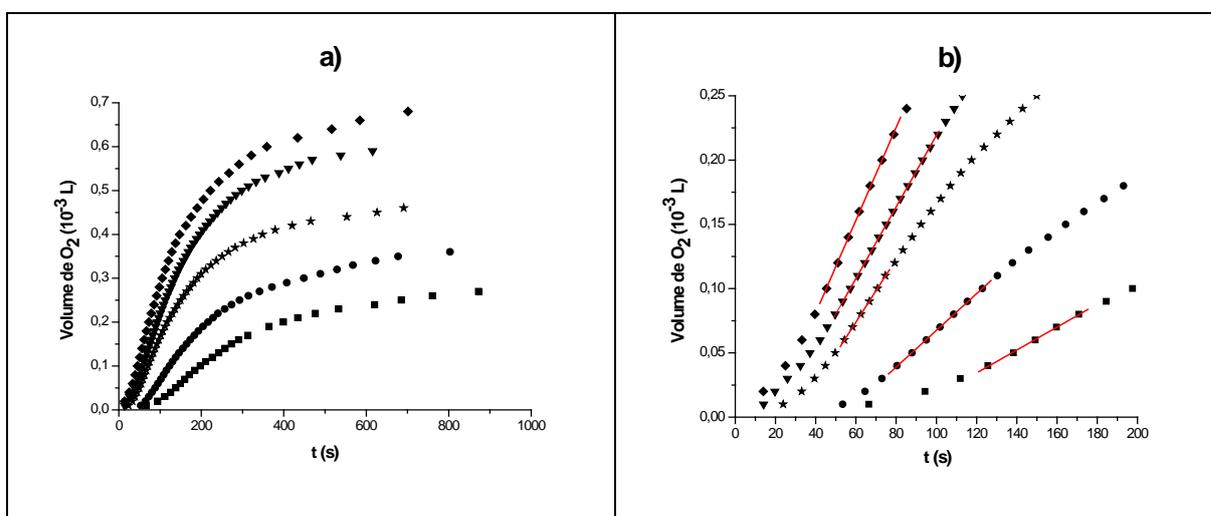
**Tabela 49.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Experimento	Complexo 1,0 mmol.L <sup>-1</sup> adicionado (mL)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 23,51 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{complexo}]_0$ no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	$8,34 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-2}$
2	5,01	40	960	$8,34 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-2}$
3	5,01	60	940	$8,34 \times 10^{-4}$	$7,59 \times 10^{-2}$
4	5,01	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-1}$
5	5,01	100	900	$8,34 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-1}$

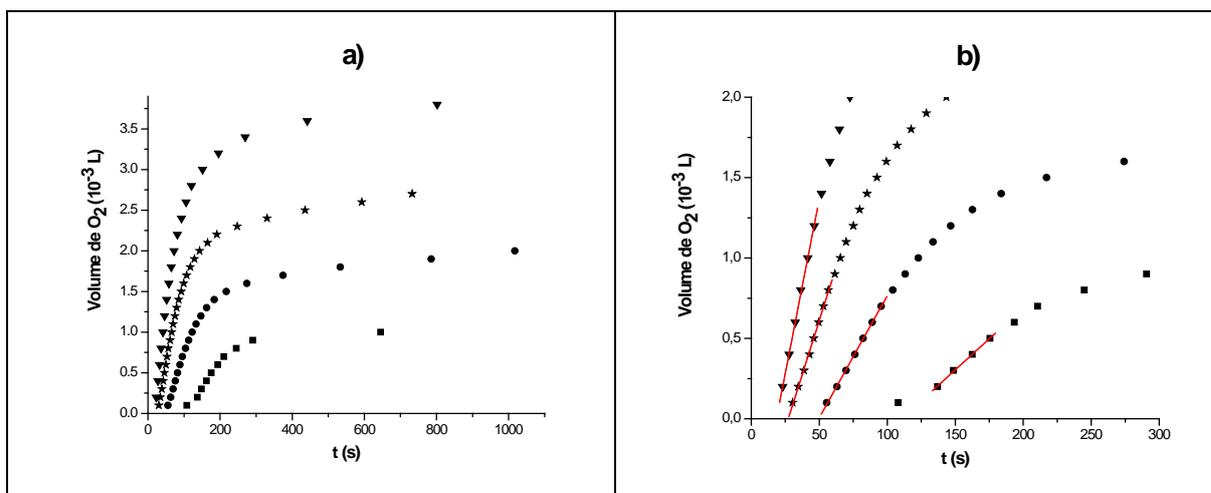
**Tabela 50.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio tamponado em diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Experimento	Complexo 1,0 mmol.L <sup>-1</sup> adicionado (mL)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 19,12 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{complexo}]_0$ no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	$8,34 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-2}$
2	5,01	40	960	$8,34 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-2}$
3	5,01	60	940	$8,34 \times 10^{-4}$	$6,17 \times 10^{-2}$
4	5,01	100	900	$8,34 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-1}$

O volume de  $O_2$  produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado nas Figuras 74 e 75.



**Figura 74. a)** Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $H_2O_2$ :  $2,53 \times 10^{-2}$  (■),  $5,06 \times 10^{-2}$  (●),  $7,59 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,01 \times 10^{-1}$  (▼) e  $1,26 \times 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ (◆). **b)** Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes se referem às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação. As reações foram realizadas em meio aquoso.



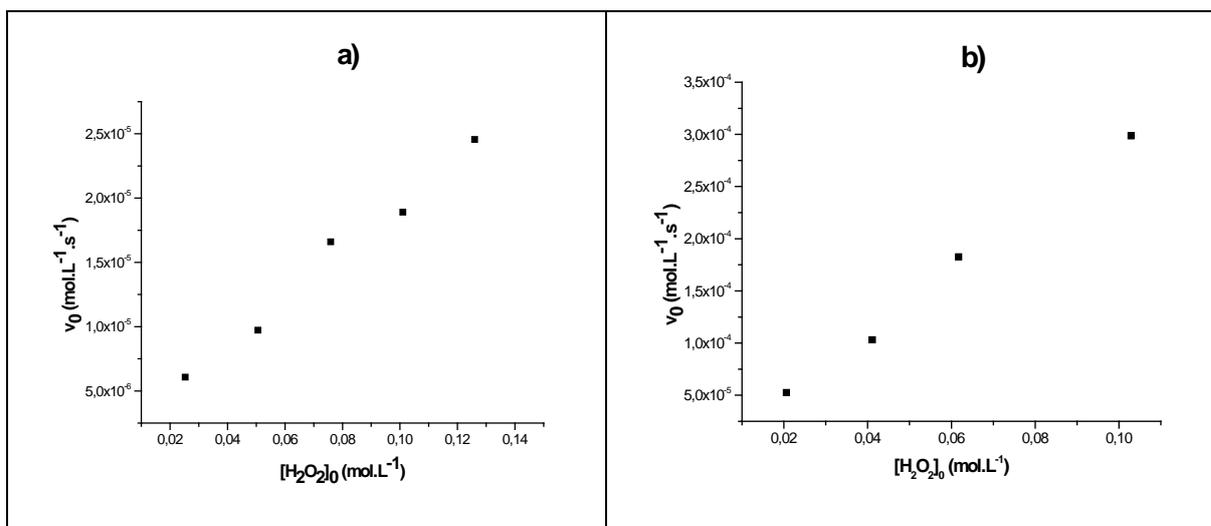
**Figura 75. a)** Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de  $H_2O_2$ :  $2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,12 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,03 \times 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$  (▼). **b)** Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares. Estes referem-se às velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação. As reações foram realizadas em meio tamponado.

Empregando-se o método das velocidades iniciais, traçaram-se tangentes à parte inicial das curvas, cujos coeficientes angulares refletem a velocidade inicial ( $v_0$ ) de cada curva apresentada nas Figuras 74-b e 75-b. Os valores de  $v_0$  obtidos em mL.s $^{-1}$  foram convertidos para mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$  e são apresentados na Tabela 51.

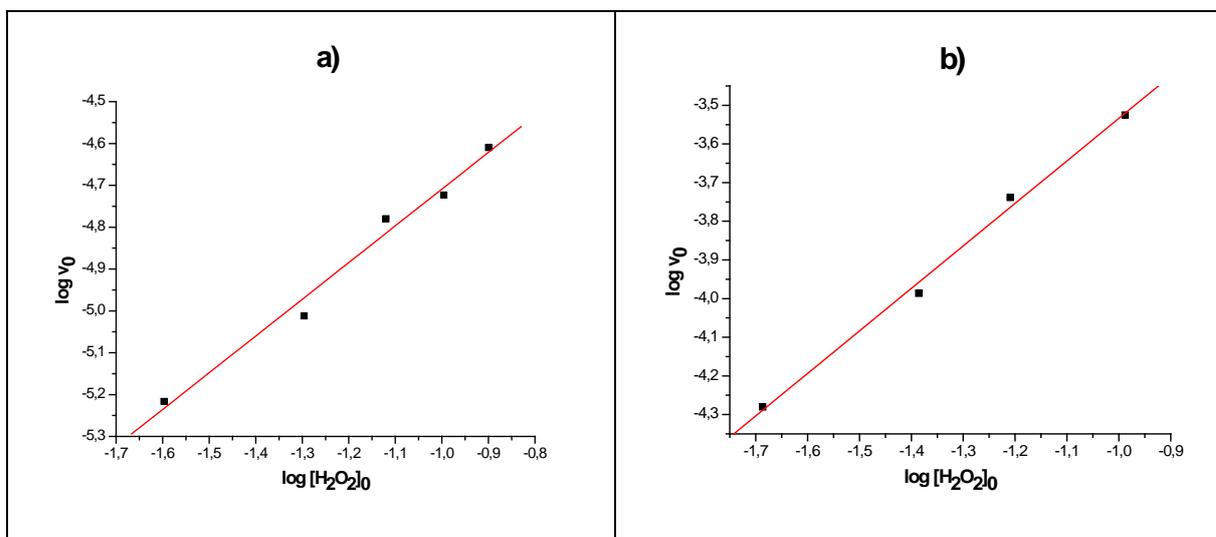
**Tabela 51.** Valores de  $v_0$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) observados para cada  $[\text{complexo}]_0$  utilizada

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$v_0$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$2,53 \times 10^{-2}$	$6,07 \times 10^{-6}$	$2,06 \times 10^{-2}$	$5,24 \times 10^{-5}$
$5,06 \times 10^{-2}$	$9,73 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-4}$
$7,59 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-5}$	$6,17 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-4}$
$1,01 \times 10^{-1}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-1}$	$2,99 \times 10^{-4}$
$1,26 \times 10^{-1}$	$2,46 \times 10^{-5}$		

A partir os valores apresentados nas tabelas acima, foi confeccionado um gráfico de  $v_0$  vs  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , o qual é apresentado na figura a seguir.

**Figura 76.** Gráfico de velocidade de produção de  $\text{O}_2$  para cada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada. Os estudos foram realizados em: **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 51, foi obtida uma curva, a qual é apresentada na Figura 77.

**Figura 77.** Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  contidos na tabela anterior. Os estudos foram realizados em: **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Os valores obtidos pela regressão linear da figura acima são apresentados na Tabela 52.

**Tabela 52.** Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 77

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
Coeficiente linear	-3,83	Coeficiente linear	-2,43
Coeficiente Angular	0,88	Coeficiente Angular	1,10
R	0,99205	R	0,9975

Os coeficientes angulares obtidos das curvas de  $\log v_0$  vs  $\log [H_2O_2]_0$  são praticamente iguais, de valor aproximadamente 1,0 para ambos os meios utilizados. Assim, tanto em meio aquoso, quanto em meio tamponado, a ordem da reação para o  $H_2O_2$ , **m**, é 1,0.

Observa-se que a ordem da reação para o complexo, por sua vez, é diferente em cada meio utilizado. Enquanto que em meio aquoso a ordem para o complexo é 2,27, em meio tamponado esse valor é 0,27, ou seja, praticamente zero. A ordem zero para o complexo sugere que a velocidade da reação é independente da concentração de complexo em meio tamponado, sendo apenas dependente da concentração de  $H_2O_2$ . Os resultados obtidos levam a concluir que o pH do meio é um fator relevante na formação de diferentes espécies no meio reacional.

Uma vez conhecidas as ordens de reação para o complexo (5) e para o  $H_2O_2$ , pôde-se obter o valor das constantes de velocidade, **k**, para as reações investigadas, cujos valores encontrados foram  $1,69 \times 10^3$  (em meio aquoso) e  $2,53 \times 10^{-2}$  (meio tamponado). Seria de se esperar que a constante de velocidade para a reação investigada fosse maior em meio tamponado do que em meio aquoso, uma vez que foi observada maior produção de  $O_2$  no primeiro meio que no segundo, conforme pode ser observado nas Figuras 74 e 75. O baixo valor de **k** obtido nos estudos realizados em meio tamponado justifica-se por maiores inclinações das retas obtidas pelas curvas apresentadas na Figura 75, que resultou posteriormente em baixo valor de coeficiente linear (a partir do qual é calculado o valor de **k**).

Uma vez obtidos os parâmetros cinéticos **n**, **m** e **k**, pode-se descrever a equação global da reação em estudo. Portanto, a equação global de velocidade para a reação entre o complexo (5) e  $H_2O_2$  em meio aquoso é:

$$v = 1,69 \times 10^3 [\text{complexo}]^{2,27} [H_2O_2]^1$$

enquanto que para a mesma reação investigada em meio tamponado, a equação global de velocidade pode ser descrita como:

$$v = 2,53 \times 10^{-2} [\text{complexo}]^{0,27} [\text{H}_2\text{O}_2]^1$$

### 6.3.3.3 Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo complexo (5)

Os estudos de acompanhamento do pH com o decorrer da reação entre o complexo (5) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados seguindo-se a metodologia aplicada aos estudos cinéticos. Dessa forma foram realizados dois tipos de experimentos: (1) mantendo-se constante a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e variando-se a concentração de complexo; (2) mantendo-se constante a concentração de complexo e variando-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 6.3.3.3.1 Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo

A seguir são apresentados os resultados obtidos do acompanhamento da variação do pH durante a atividade do complexo (5) frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando-se diferentes concentrações de complexo (5) em meio tamponado e em meio aquoso, com o objetivo de compará-los. As condições experimentais utilizadas em ambos os experimentos são apresentadas nas Tabelas 53 e 54.

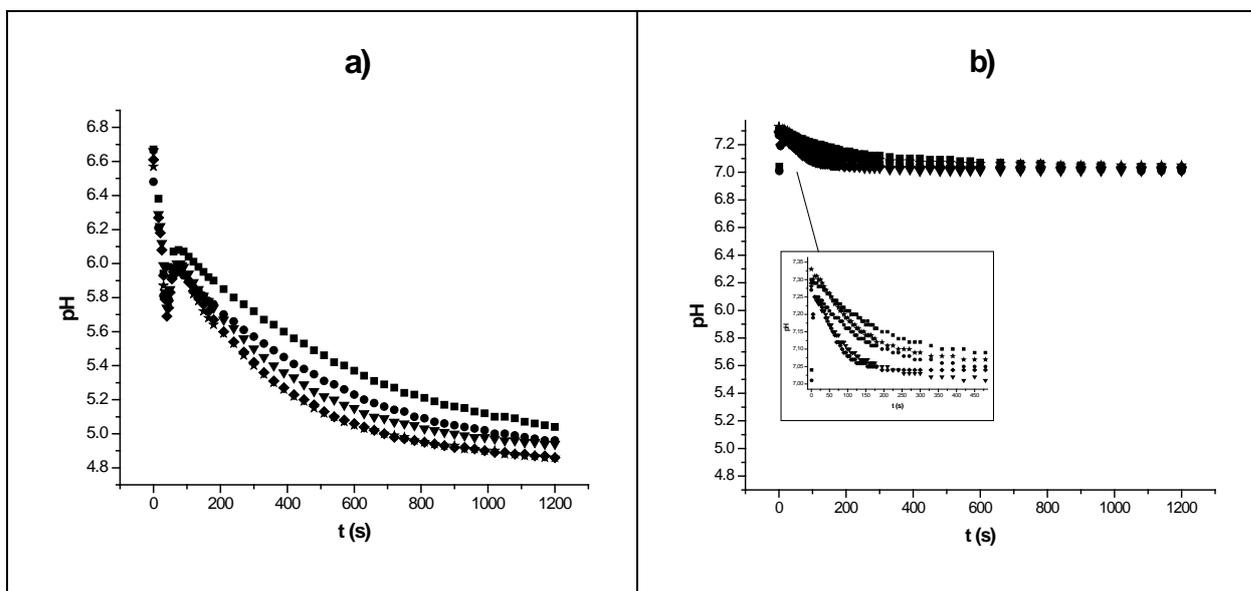
**Tabela 53.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] <sub>0</sub> utilizado (mol.L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 23,37 % adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	6,00 x 10 <sup>-4</sup>	40	60	5,88 x 10 <sup>-4</sup>	5,88 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	7,00 x 10 <sup>-4</sup>	46	54	6,86 x 10 <sup>-4</sup>	6,86 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	8,00 x 10 <sup>-4</sup>	53	47	7,84 x 10 <sup>-4</sup>	7,84 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	9,00 x 10 <sup>-4</sup>	60	40	8,82 x 10 <sup>-4</sup>	8,82 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	1,00 x 10 <sup>-3</sup>	66	34	9,80 x 10 <sup>-4</sup>	9,80 x 10 <sup>-2</sup>

**Tabela 54.** Condições experimentais utilizadas no estudo de acompanhamento da reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[COMPLEXO] <sub>0</sub> UTILIZADO (mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 19,1 % adicionado (μL)	$\text{LiClO}_4$ adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
2	5,01	$7,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,84 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
3	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
4	5,01	$9,00 \times 10^{-4}$	80	920	$7,50 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
5	5,01	$1,00 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$

Os resultados obtidos são apresentados na figura a seguir.



**Figura 78.** Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de complexo. **a)** Para estudos realizados em meio aquoso:  $[\text{complexo}]_0 = 5,88 \times 10^{-4}$  (■),  $6,86 \times 10^{-4}$  (●),  $7,84 \times 10^{-4}$  (\*),  $8,82 \times 10^{-4}$  (▼) e  $9,80 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(♦) e **b)** Para estudos realizados em meio tamponado:  $[\text{complexo}]_0 = 5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $5,84 \times 10^{-4}$  (●),  $6,67 \times 10^{-4}$  (\*),  $7,50 \times 10^{-4}$  (▼) e  $8,34 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>(♦).

Na Figura 78-a é possível observar pelo menos três etapas de reação: na primeira etapa há diminuição acentuada do pH, em seguida há aumento deste, o qual atinge um máximo e novamente é observada sua diminuição. É importante salientar que o tempo necessário para que o pH atinja o máximo coincide com o tempo necessário para que seja observada formação de  $\text{O}_2$  durante os experimentos cinéticos. Conclui-se portanto que a formação de oxigênio não é a primeira etapa da reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Provavelmente nas etapas iniciais há formação de alguma espécie, a qual poderia ser a espécie ativa.

### 6.3.3.3.2 Estudos empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A seguir são apresentados os resultados obtidos para o acompanhamento da variação do pH durante a atividade do complexo (5) frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meios aquoso e tamponado, com o objetivo de compará-los. As condições experimentais utilizadas em ambos os experimentos são apresentados nas tabelas a seguir.

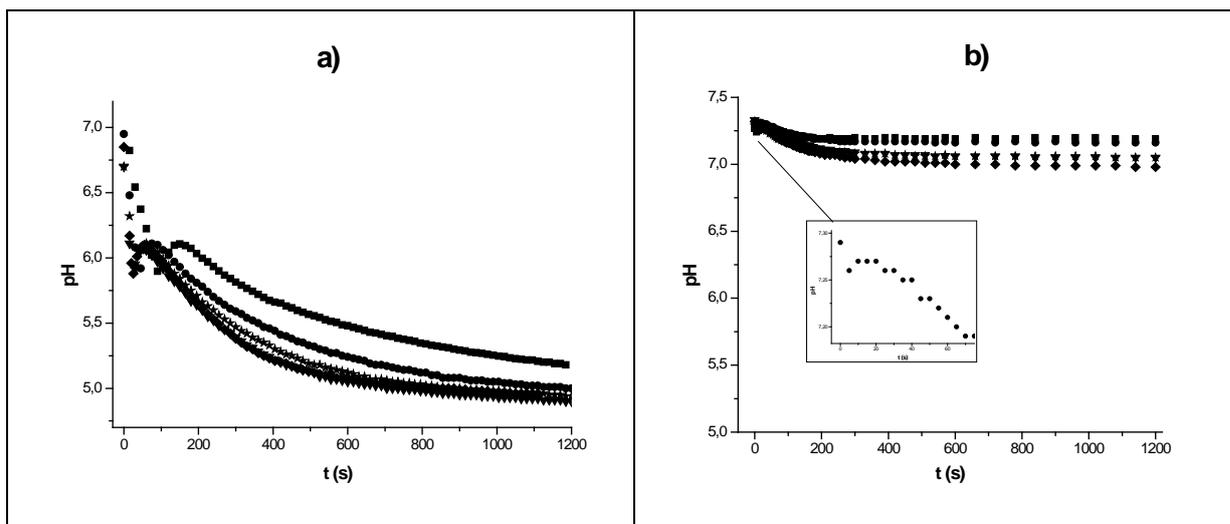
**Tabela 55.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (5) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	Complexo 1,0 mmol.L <sup>-1</sup> adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 23,51 % adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	2,53 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	5,06 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	7,59 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,01 x 10 <sup>-1</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,26 x 10 <sup>-1</sup>

**Tabela 56.** Condições experimentais utilizadas no estudo de acompanhamento da reação entre o complexo (5) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	Complexo 1,0 mmol.L <sup>-1</sup> adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 19,1 % adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	2,06 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	4,12 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	6,17 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,03 x 10 <sup>-1</sup>

Na Figura 79 são apresentados os resultados obtidos.



**Figura 79.** Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **a)** Para estudos realizados em meio aquoso:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,53 \times 10^{-2}$  (■),  $5,06 \times 10^{-2}$  (●),  $7,59 \times 10^{-2}$  (\*),  $1,01 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,26 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>(♦) e **b)** Para estudos realizados em meio tamponado:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,06 \times 10^{-2}$  (■),  $4,12 \times 10^{-2}$  (●),  $6,17 \times 10^{-2}$  (\*),  $8,23 \times 10^{-2}$  (▼) e  $1,03 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>(♦).

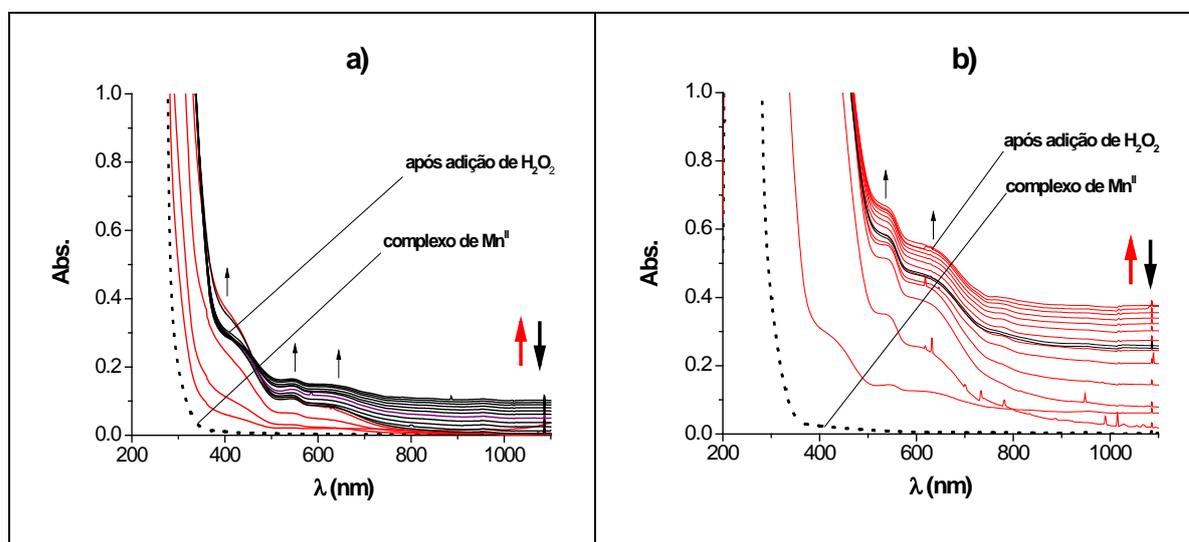
Analisando-se a Figura 79, verifica-se, da mesma forma que o observado na Figura 78, a presença de três etapas de reação: na primeira etapa há uma diminuição do pH, seguido de seu aumento, o qual atinge um máximo e após é observada diminuição deste. O tempo necessário para que o pH atinja o valor máximo também coincide com o tempo necessário para que seja observada formação de  $\text{O}_2$  durante os experimentos cinéticos. O perfil dos gráficos de pH em função do tempo é similar ao apresentado pelo complexo (4), indicando que possivelmente o mecanismo de ação de ambos é similar.

#### 6.3.4 Estudos de reatividade do complexo (6)

Os estudos de reatividade aplicados a este complexo foram: (1) Espectroscopia Eletrônica; (2) Estudos cinéticos; (3) Avaliação da variação do pH; (4) Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE); e (5) Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray* (ESI-(+)-MS). Os resultados são apresentados a seguir.

### 6.3.4.1 Espectroscopia Eletrônica

Primeiramente obteve-se o espectro eletrônico de uma solução tamponada  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de complexo (6), não sendo observadas transições d-d, em virtude do complexo (6) apresentar um centro de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Em seguida foram adicionados  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  19,1 % ( $6,18 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a 3 mL da solução tamponada  $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  de complexo (6), sendo obtidos 15 espectros com intervalos de 10 s entre eles. Com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , verificou-se o surgimento de bandas em 630, 544 e 434 nm. Tais transições apresentam maiores valores de  $\epsilon$  na reação realizada em meio tamponado, quando comparado os valores de  $\epsilon$  apresentados na reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e complexo (6) em meio aquoso (Figura 80).



**Figura 80.** Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em: **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado (pH 7,2). O espectro apresentado em linha tracejada em ambas as figuras corresponde à absorção do complexo na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os espectros correspondentes a aumento da absorvância com o tempo são indicados pela seta  $\uparrow$  e sua diminuição é indicada pela seta  $\downarrow$ .

As transições eletrônicas observadas para a reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser atribuídas à oxidação do  $\text{Mn}^{\text{II}}$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este processo de oxidação do centro metálico do complexo (6) promovido pela reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é confirmado visualmente pela alteração de cor da solução do complexo, a qual muda imediatamente de incolor ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) para marron na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , semelhante ao observado para a reação entre o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dubois e colaboradores verificaram, após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a um complexo de manganês (II), a formação de uma banda intensa em aproximadamente 450 nm e dois ombros em 550 e 650 nm,

atribuídos à presença de um intermediário  $Mn^{III}Mn^{IV}$  contendo duas pontes oxo (Dubois et al., 2003). Por comparação, pode-se sugerir que o complexo (6), assim como o complexo (5), esteja sofrendo oxidação, gerando também uma espécie  $Mn^{III}Mn^{IV}$ .

O comportamento espectral da reação em estudo é similar para os meios aquoso e tamponado, sendo que neste último verifica-se que a oxidação do centro metálico ocorre em maior grau, uma vez que observam-se maiores valores de coeficiente de absorvidade. Além disso, a reação de oxidação é prolongada em meio tamponado, conforme pode ser verificado pela comparação dos espectros obtidos com o tempo de reação. Em meio aquoso verifica-se aumento da absorvância para os quatro primeiros espectros. Em seguida verifica-se constante diminuição da absorvância. Nos estudos realizados em meio tamponado, por sua vez, verifica-se diminuição da absorvância apenas nos últimos espectros obtidos. Esses resultados confirmam a maior estabilidade da espécie ativa em meio tamponado do que em meio aquoso.

Comparando-se os resultados de reatividade dos complexos (5) e (6) frente ao  $H_2O_2$ , verifica-se que as transições eletrônicas decorrentes da interação entre ambos e  $H_2O_2$  ocorrem em regiões similares do espectro. Isto indica que, em solução, os complexos apresentam estruturas similares. Isto se justifica pelo fato de ambos serem sintetizados com o mesmo ligante (HPCINOL) e apresentarem ligantes lábeis.

#### **6.3.4.2 Estudos cinéticos: determinação da equação de velocidade**

Uma vez confirmada por espectroscopia eletrônica a presença de interação entre o complexo (6) e  $H_2O_2$ , a reação em estudo foi investigada a fim de verificar seu comportamento cinético e confirmar quantitativamente a maior eficiência do complexo em meio tamponado do que em meio aquoso. As condições experimentais utilizadas nos estudos cinéticos realizados em meio tamponado são similares àqueles realizados em meio aquoso. Assim, foram feitos estudos para determinar as ordens de reação tanto para o complexo como para o  $H_2O_2$ .

### 6.3.4.2.1 Determinação da ordem de reação para o complexo (6)

As condições experimentais utilizadas na determinação da ordem da reação para o complexo (6) em meios aquoso e tamponado são apresentadas nas Tabelas 57 e 58.

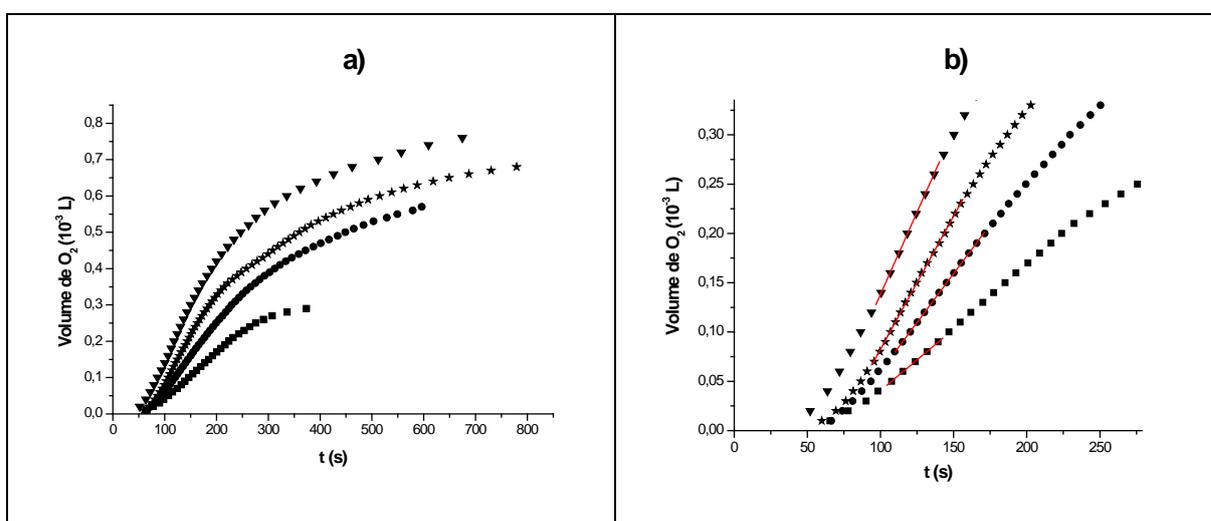
**Tabela 57.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio aquoso, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 19,1 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
2	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,00 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,20 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$8,23 \times 10^{-2}$

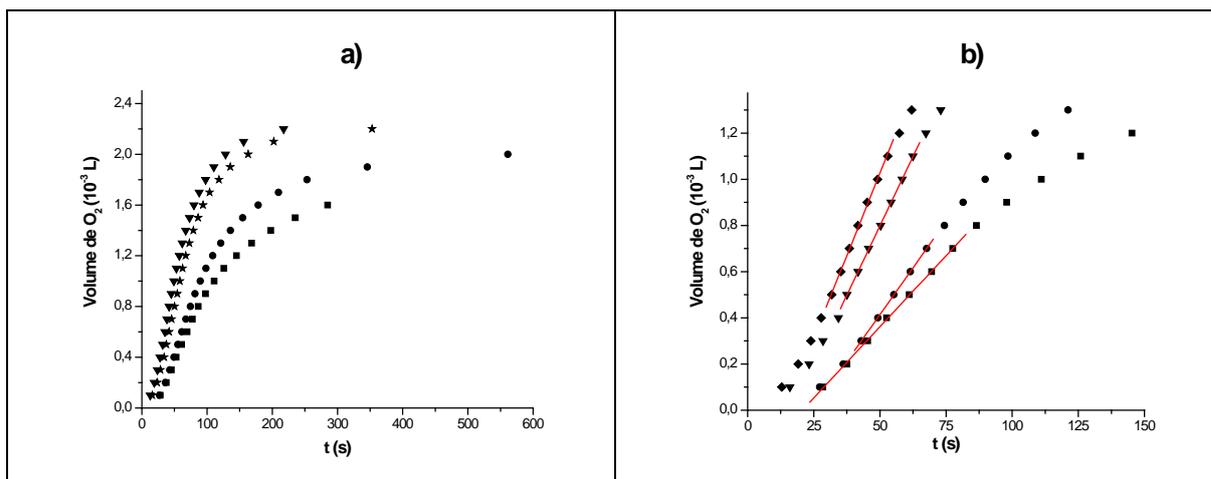
**Tabela 58.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio tamponado, utilizando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 16,85 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> no balão ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-2}$
2	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,20 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,40 \times 10^{-3}$	80	920	$1,17 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$

O volume de  $\text{O}_2$  produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado nas Figuras 81 e 82.



**Figura 81.** a) Gráfico do volume de  $\text{O}_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio aquoso:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas..



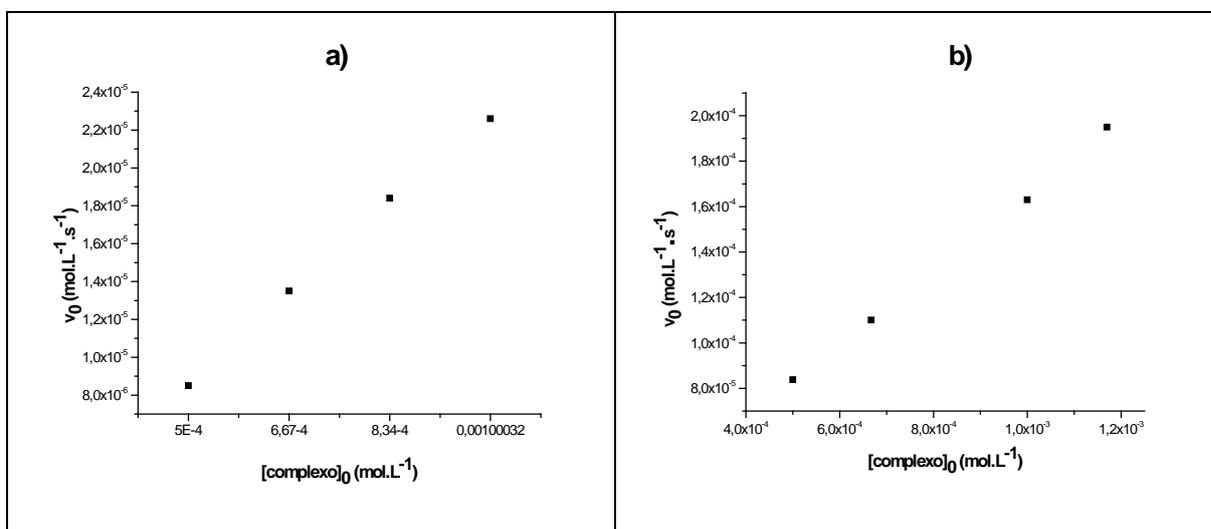
**Figura 82.** a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de complexo em meio tamponado:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $1,00 \times 10^{-3}$  (\*),  $1,17 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  (▼). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas.

As velocidades iniciais de cada reação foram obtidas a partir do coeficiente angular da seção linear de cada curva apresentada nas Figuras 81-b e 82-b. Seus valores são apresentados na tabela abaixo:

**Tabela 59.** Valores de  $v_0$  (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ ) observados para cada [complexo] $_0$  utilizada

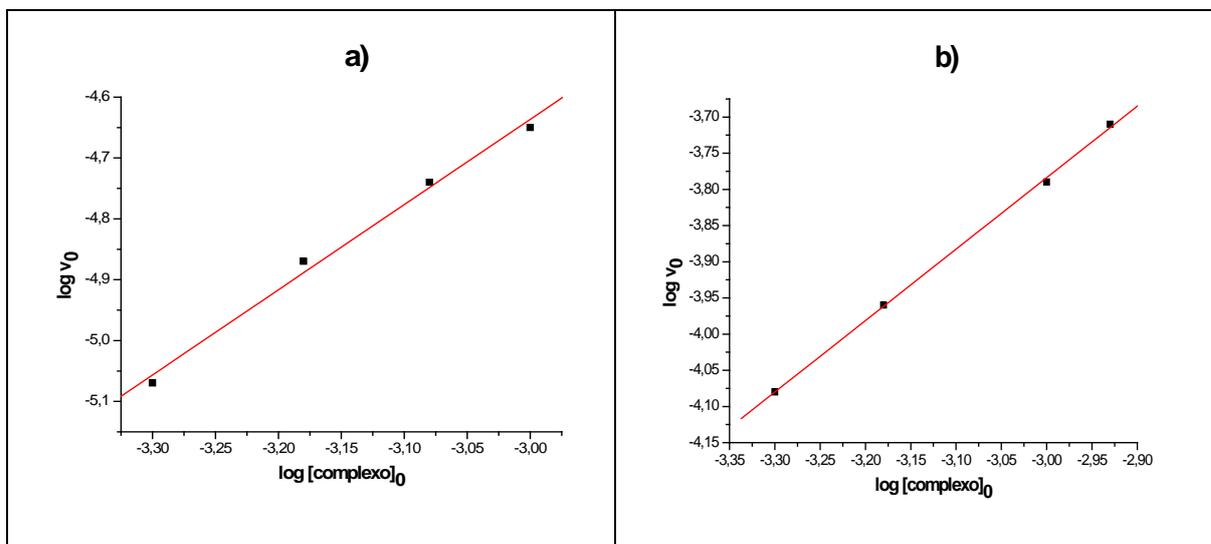
MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
[complexo] $_0$ (mol.L $^{-1}$ )	$v_0$ (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ )	[complexo] $_0$ (mol.L $^{-1}$ )	$v_0$ (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ )
$5,01 \times 10^{-4}$	$8,50 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$8,38 \times 10^{-5}$
$6,67 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$
$8,34 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-4}$
$1,00 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-4}$

A partir os valores apresentados na tabela acima, foram confeccionados gráficos de  $v_0$  vs [complexo] $_0$ , os quais são apresentados na figura abaixo.



**Figura 83.** Gráfico de velocidade inicial de produção de  $O_2$  para cada concentração de complexo utilizada. a) Estudos realizados em meio aquoso. b) Estudos realizados em meio tamponado.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 59, foi obtida uma reta, a qual é apresentada na Figura 84.



**Figura 84.** Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$ . Estudos realizados em **a)** meio aquoso e **b)** meio tamponado.

Os valores obtidos pela regressão linear da figura acima são apresentados na Tabela 60.

**Tabela 60.** Dados de regressão linear relacionados às retas apresentadas na Figura 84

MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
Coefficiente linear	-0,43	Coefficiente linear	-0,82
Coefficiente Angular	1,40	Coefficiente Angular	0,99
R	0,99608	R	0,99962

O coeficiente angular obtido da curva de  $\log v_0$  vs  $\log [\text{complexo}]_0$  é 1,40 para os estudos realizados em meio aquoso é praticamente 1 para os estudos realizados em meio tamponado e refere-se à ordem da reação com relação ao complexo, **n**. Comparando-se os complexos (5) e (6), verifica-se que as ordens de reação obtidas para estes são diferentes, apesar de ambos apresentarem estruturas similares e de apresentarem comportamento similar nos estudos por espectroscopia eletrônica. Contudo, outros estudos são necessários para se determinar a estrutura da espécie ativa em ambos os casos.

### 6.3.4.2.2 Determinação da ordem de reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para determinar a ordem da reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos estudos de reatividade em meios aquoso e tamponado, foram utilizadas as condições experimentais apresentadas nas Tabelas 61 e 62.

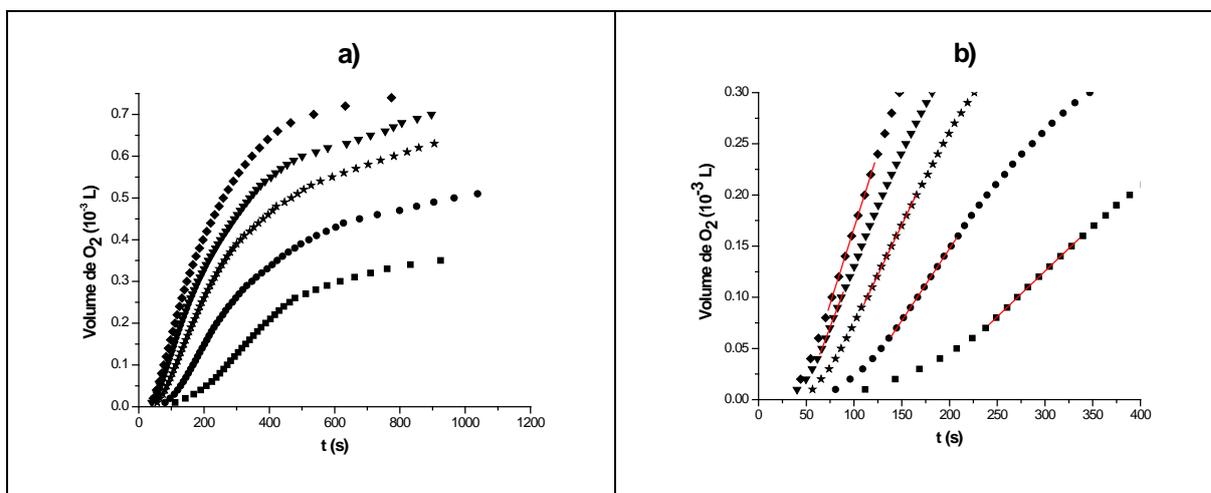
**Tabela 61.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	complexo adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 19,1% adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	2,06 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	4,11 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	6,17 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,03 x 10 <sup>-1</sup>

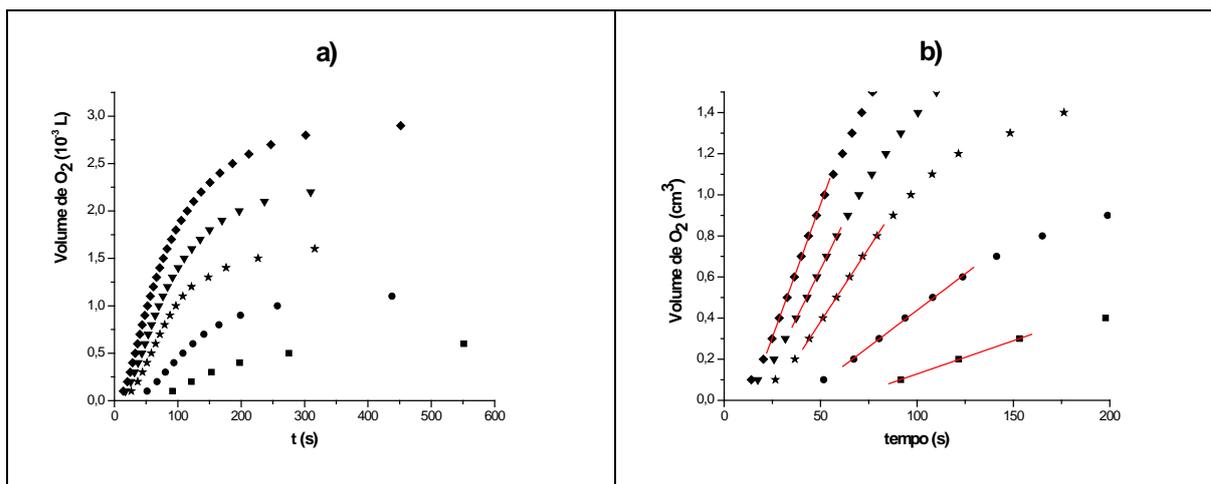
**Tabela 62.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio tamponado empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	complexo adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 16,85% adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,81 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	3,63 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	5,44 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	7,25 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	9,07 x 10 <sup>-2</sup>

O volume de O<sub>2</sub> produzido em cada experimento, em função do tempo, é apresentado nas Figuras 85 e 86.



**Figura 85.** a) Gráfico do volume de O<sub>2</sub> produzido em função do tempo utilizando-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso: 2,06 x 10<sup>-2</sup> (■), 4,11 x 10<sup>-2</sup> (●), 6,17 x 10<sup>-2</sup> (\*), 8,23 x 10<sup>-2</sup> (▼) e 1,03 x 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.



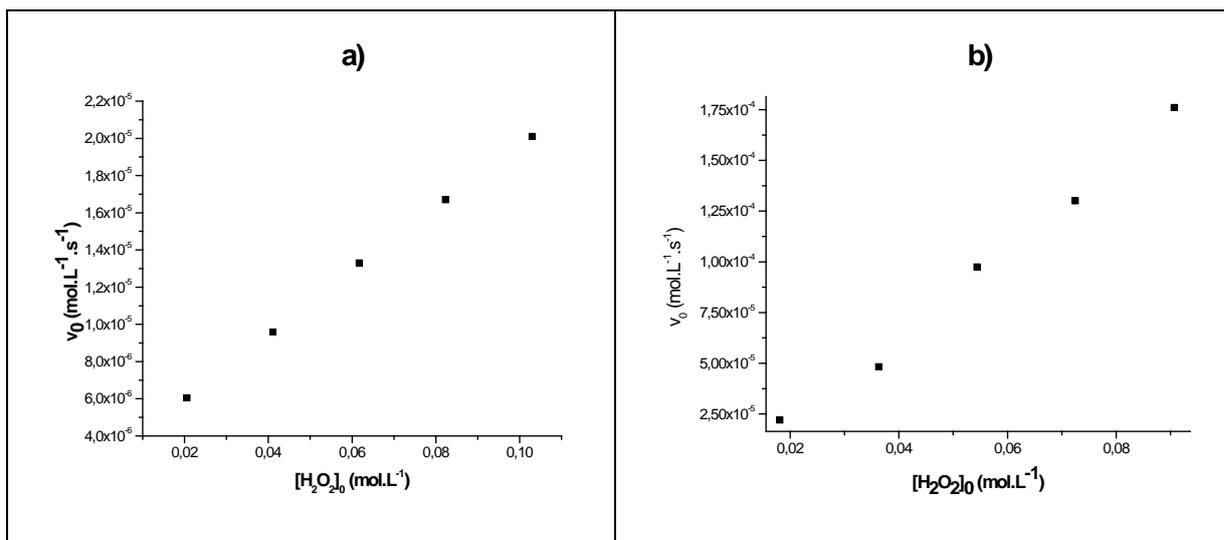
**Figura 86.** a) Gráfico do volume de  $O_2$  produzido em função do tempo utilizando-se diferentes concentrações de  $H_2O_2$  em meio tamponado:  $1,81 \times 10^{-2}$  (■),  $3,63 \times 10^{-2}$  (●),  $5,44 \times 10^{-2}$  (\*),  $7,25 \times 10^{-2}$  (▼) e  $9,27 \times 10^{-2}$  mol.L $^{-1}$  (◆). b) Seção inicial do gráfico, evidenciando as seções lineares das curvas, das quais foram obtidos os valores dos coeficientes angulares.

Empregando-se o método das velocidades iniciais, traçaram-se tangentes à parte inicial das curvas, cujos coeficientes angulares refletem a velocidade inicial ( $v_0$ , mL.s $^{-1}$ ) de cada curva apresentada nas Figuras 85-b e 86-b. Os valores de  $v_0$  obtidos são apresentados na Tabela 63.

**Tabela 63.** Valores de  $v_0$  (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ ) observados para cada  $[H_2O_2]_0$  utilizada

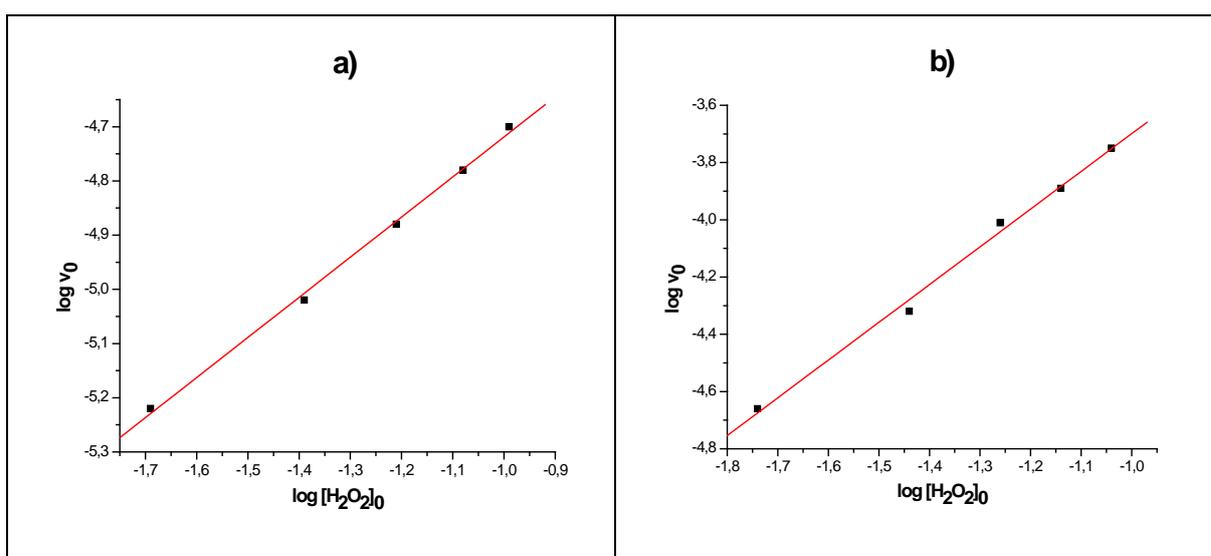
MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO	
$[H_2O_2]_0$ (mol.L $^{-1}$ )	$v_0$ (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ )	$[H_2O_2]_0$ (mol.L $^{-1}$ )	$v_0$ (mol.L $^{-1}$ .s $^{-1}$ )
$2,06 \times 10^{-2}$	$6,05 \times 10^{-6}$	$1,81 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-5}$
$4,11 \times 10^{-2}$	$9,59 \times 10^{-6}$	$3,63 \times 10^{-2}$	$4,83 \times 10^{-5}$
$6,17 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$5,44 \times 10^{-2}$	$9,75 \times 10^{-5}$
$8,23 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-5}$	$7,25 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-4}$
$1,03 \times 10^{-1}$	$2,01 \times 10^{-5}$	$9,07 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-4}$

A partir os valores apresentados na Tabela 64, foram confeccionados gráficos de  $v_0$  vs  $[H_2O_2]_0$ , os quais são apresentados na Figura 87.



**Figura 87.** Gráfico de velocidade de produção de  $O_2$  para cada concentração de  $H_2O_2$  utilizada.

Aplicando-se logaritmo aos valores apresentados na Tabela 63, foram obtidas duas retas, as quais são apresentadas na Figura 88.



**Figura 88.** Gráfico de  $\log v_0$  vs  $\log [H_2O_2]_0$ , obtido a partir do logaritmo dos valores de  $v_0$  e  $[H_2O_2]_0$  contidos na Tabela 64.

Os valores obtidos pela regressão linear da figura acima são apresentados na Tabela 64.

**Tabela 64.** Dados de regressão linear relacionados às curvas apresentadas na Figura 88

	MEIO AQUOSO		MEIO TAMPONADO
<b>Coefficiente linear</b>	-3,98	<b>Coefficiente linear</b>	-2,38
<b>Coefficiente Angular</b>	0,74	<b>Coefficiente Angular</b>	1,32
<b>R</b>	0,99878	<b>R</b>	0,9973

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 65 verifica-se, assim como observado nos estudos de determinação de ordem para o complexo, que a ordem da reação para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **m**, é diferente para os dois meios utilizados. Em meio aquoso, **m** = 0,74, enquanto que em meio tamponado, **m** = 1,32. Uma vez conhecidas as ordens da reação para o complexo (6) e para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pôde-se obter o valor da constante de velocidade, **k**, para as reações investigadas, cujos valores encontrados foram 2,23 para estudo realizados em meio aquoso e 4,73 para o estudo realizado em meio tamponado. O maior valor de **k** para os estudos realizados em meio tamponado, em comparação com o valor deste obtido para os estudos realizados em meio aquoso confirma que a velocidade da reação é maior em meio tamponado.

Uma vez conhecidos os parâmetros cinéticos **n**, **m** e **k**, foi possível descrever as equações globais para a reação investigada. Dessa forma, a equação global da velocidade obtida para a reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso é:

$$v = 2,23[\text{complexo}]^{1,40} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,74}$$

enquanto que a equação global de velocidade para a reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio tamponado é:

$$v = 4,73[\text{complexo}]^1 [\text{H}_2\text{O}_2]^{1,32}$$

Verifica-se que foi obtida ordem fracionária para o complexo e, conseqüentemente, para a reação global. Isto pode ser justificado pelo fato de que o mecanismo da reação pode apresentar mais de uma etapa, o que caracteriza sua complexidade. Além disso, é válido salientar que devido à presença de ligantes lábeis na estrutura do complexo (6), há possibilidade de serem formadas outras espécies em solução, as quais também poderiam interagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta proposição é confirmada pela análise do complexo em solução por ESI-(+)-MS, onde verificou-se que a estrutura do complexo não é estável em solução, gerando outras espécies.

Analisando-se as equações de velocidade obtidas para as reações entre os complexos (3)-(6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabela 65), verifica-se que todas as equações obtidas apresentam ordens fracionárias de reação para os reagentes. Este resultado permite sugerir a possibilidade de formação de diferentes espécies dos complexos de partida em solução, as quais poderiam competir na reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta proposição é

amparada por análise dos complexos por ESI-MS, através da qual foi verificado que os complexos não mantêm sua estrutura intacta em solução

**Tabela 65.** Equações de velocidade obtidas para a reação entre os complexos (3)-(6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Complexo	Meio aquoso	Meio tamponado
(3)	$v = 11,49 [\text{complexo}]^{1,5} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,8}$	$v = 6,92 \times 10^5 [\text{complexo}]^{3,1} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,5}$
(4)	$v = 6,82 \times 10^2 [\text{complexo}]^{2,54} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,45}$	-
(5)	$v = 1,69 \times 10^3 [\text{complexo}]^{2,27} [\text{H}_2\text{O}_2]^1$	$v = 2,53 \times 10^{-2} [\text{complexo}]^{0,27} [\text{H}_2\text{O}_2]^1$
(6)	$v = 2,23 [\text{complexo}]^{1,40} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,74}$	$v = 4,73 [\text{complexo}]^1 [\text{H}_2\text{O}_2]^{1,32}$

### 6.3.4.3 Avaliação da variação do pH durante a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo complexo (6)

Os estudos de acompanhamento do pH com o decorrer da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados seguindo a metodologia aplicada ao estudos cinéticos. Dessa forma, foram realizados dois tipos de experimentos: (1) mantendo-se constante a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e variando-se a concentração de complexo e (2) mantendo-se constante a concentração de complexo e variando-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 6.3.4.3.1 Estudos empregando-se diferentes concentrações de complexo

As condições experimentais utilizadas nos estudos de avaliação da variação de pH utilizando-se diferentes concentrações de complexo são apresentadas nas Tabelas 66 e 67.

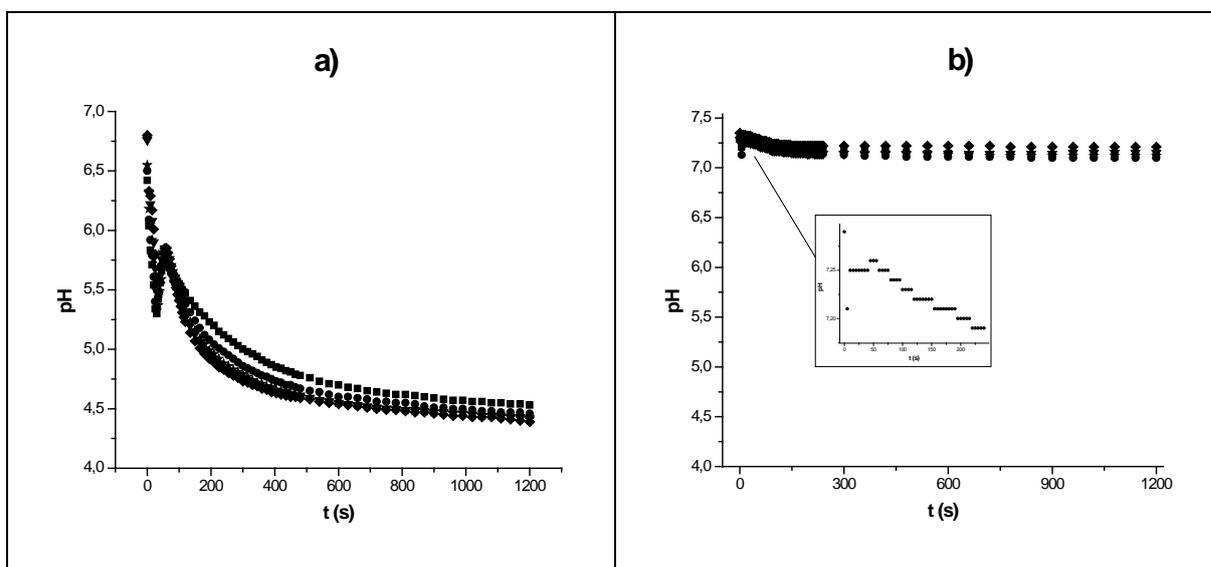
**Tabela 66.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado (mol.L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 19,1 % adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no tubo de ensaio (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	6,00 x 10 <sup>-4</sup>	80	920	5,00 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	8,00 x 10 <sup>-4</sup>	80	920	6,67 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	1,00 x 10 <sup>-3</sup>	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	1,20 x 10 <sup>-3</sup>	80	920	1,00 x 10 <sup>-3</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	1,40 x 10 <sup>-3</sup>	80	920	1,17 x 10 <sup>-3</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>

**Tabela 67.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio tamponado, empregando-se diferentes concentrações de complexo

Experimento	complexo adicionado (mL)	[complexo] utilizado ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ 16,85 % adicionado ( $\mu\text{L}$ )	$\text{LiClO}_4$ adicionado ( $\mu\text{L}$ )	[complexo] <sub>0</sub> no tubo de ensaio ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ no tubo de ensaio ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
1	5,01	$6,00 \times 10^{-4}$	80	920	$5,00 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-2}$
2	5,01	$8,00 \times 10^{-4}$	80	920	$6,67 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-2}$
3	5,01	$1,00 \times 10^{-3}$	80	920	$8,34 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-2}$
4	5,01	$1,20 \times 10^{-3}$	80	920	$1,00 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$
5	5,01	$1,40 \times 10^{-3}$	80	920	$1,17 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$

O resultado é apresentado na figura a seguir.



**Figura 89.** Gráficos de variação de pH com o decorrer da reação entre complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizando-se diferentes concentrações de complexo:  $5,00 \times 10^{-4}$  (■),  $6,67 \times 10^{-4}$  (●),  $8,34 \times 10^{-4}$  (\*),  $1,00 \times 10^{-3}$  (▼) e  $1,17 \times 10^{-3}$  (◆). **a)** Estudos realizados em meio aquoso e **b)** estudos realizados em meio tamponado.

Comparando-se os gráficos presentes na Figura 89, observa-se, conforme esperado, que a diminuição do pH foi mais acentuada em meio aquoso do que em meio tamponado. Em ambos os meios verifica-se que, imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ocorrem ao menos três etapas distintas de reação: diminuição do pH, aumento deste até atingir um máximo e posterior queda deste. Este comportamento é similar ao apresentado pelos estudos de reatividade dos complexos (4) e (5), sugerindo que o mecanismo de ação desses três complexos frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  é similar.

### 6.3.4.3.2 Estudos empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

As condições experimentais utilizadas nos estudos de avaliação da variação de pH utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são apresentadas nas Tabelas 68 e 69.

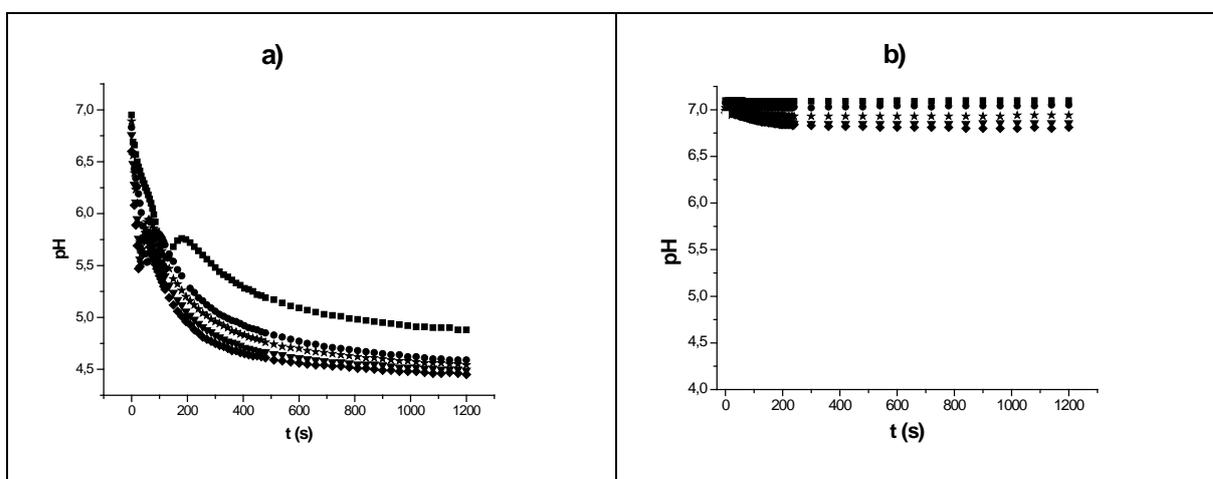
**Tabela 68.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio aquoso, empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	complexo adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 19,1% adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	2,06 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	4,11 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	6,17 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	8,23 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,03 x 10 <sup>-1</sup>

**Tabela 69.** Condições experimentais utilizadas no estudo da reação entre o complexo (6) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio tamponado, empregando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	complexo adicionado (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 16,85% adicionado (μL)	LiClO <sub>4</sub> adicionado (μL)	[complexo] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> no balão (mol.L <sup>-1</sup> )
1	5,01	20	980	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	1,81 x 10 <sup>-2</sup>
2	5,01	40	960	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	3,63 x 10 <sup>-2</sup>
3	5,01	60	940	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	5,44 x 10 <sup>-2</sup>
4	5,01	80	920	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	7,25 x 10 <sup>-2</sup>
5	5,01	100	900	8,34 x 10 <sup>-4</sup>	9,07 x 10 <sup>-2</sup>

Os resultados experimentais obtidos para ambos os casos são apresentados na Figura 90.



**Figura 90.** Curvas de variação do pH com o tempo da reação utilizando-se diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em: **a)** Para estudos realizados meio aquoso, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2,06 x 10<sup>-2</sup> (■), 4,11 x 10<sup>-2</sup> (●), 6,17 x 10<sup>-2</sup> (\*), 8,23 x 10<sup>-2</sup> (▼) e 1,03 x 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>(♦). e **b)** Para estudos realizados em meio tamponado, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1,81 x 10<sup>-2</sup> (■), 3,63 x 10<sup>-2</sup> (●), 5,44 x 10<sup>-2</sup> (\*), 7,25 x 10<sup>-2</sup> (▼) e 9,07 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>(♦)

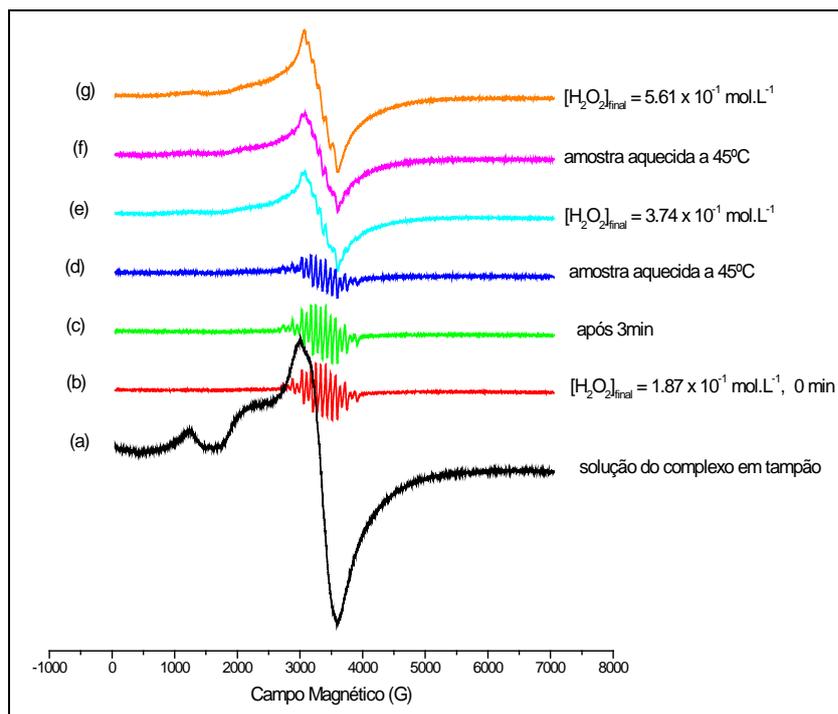
O perfil das curvas apresentadas nas Figuras 90-a e 90-b é similar ao verificado nas Figuras 89-a e 89-b relativos aos estudos realizados em diferentes concentrações de complexo. É importante salientar que, da mesma forma que observado para os complexos (4) e (5), o tempo necessário para que o pH atinja o valor máximo coincide com o tempo necessário para que seja observada a liberação de oxigênio durante os experimentos cinéticos realizados com o complexo (6). Pode-se concluir com esses estudos que a formação de oxigênio não é a primeira etapa da reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo possível sugerir que nas etapas iniciais da reação há formação de uma nova espécie química, a qual provavelmente é a responsável pela decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conforme mencionado anteriormente, a reação entre o complexo (6) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  realizada em meio aquoso (Figura 90-a) apresenta comportamento similar à realizada para o complexo (5) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  no mesmo meio. O espectro eletrônico de ambos os complexos na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também é similar, indicando que possivelmente ambos apresentam o mesmo mecanismo de ação frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vale salientar que a similaridade de comportamento pode ser atribuída à semelhança estrutural dos complexos, os quais diferem apenas no tipo de ligante lábel coordenado ao centro metálico (cloreto para o complexo (5) e nitrato para o complexo (6)). Sugere-se que, em solução, estes grupos saem da esfera de coordenação do íon metálico, deixando posições livres para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  interagir com o complexo. Dessa forma, haveria possibilidade de ambos os complexos apresentarem intermediários com estruturas similares, mas não iguais, já que os valores de ordens de reação obtidos para ambos os complexos nos estudos cinéticos realizados em meios aquoso e tamponado são diferentes.

#### 6.3.4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

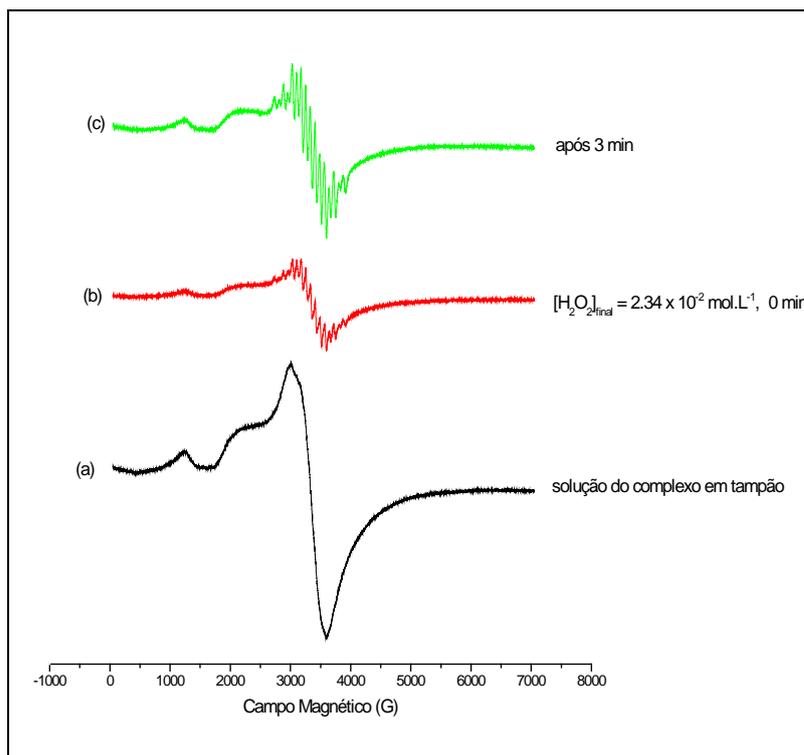
A reatividade do complexo (6) frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi investigada avaliando-se mudanças nos espectros de RPE, empregando-se duas concentrações diferentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 15 e 1,8 %. Os espectros de RPE para o complexo (6) ( $[(6)]_{\text{final}}: 9.57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em solução tampão TRIS/TRIS.HCl (pH 7.2) a  $-133 \text{ }^\circ\text{C}$  (140 K) são mostradas nas Figuras 91-a e 92-a. Estes espectros apresentam sinais largos na região de campo baixo,  $g \sim 5$  and  $g \sim 3$ , e um sinal largo em  $g = 2$  os quais são característicos de espécies de  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  descritas por Pecoraro (Pecoraro et al, 2004)

e Dubois (Dubois et al, 2003). Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 1.87 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Figura 91-b) ocorrem mudanças no espectro, sendo observado o aparecimento de um sinal típico de 16 linhas, centrado em  $g = 2$ , atribuído a espécies  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$  (Dubois et al, 2003) e o desaparecimento do espectro de  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ . Este espectro indica uma mudança na geometria inicial do complexo e, possivelmente, no estado de oxidação do centro metálico, sendo essas mudanças possivelmente promovidas pela interação com a molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A amostra foi então aquecida a temperatura ambiente e novamente congelada 3 minutos depois. Não foi observada diferença no perfil do espectro (Figura 91-c). A amostra foi então aquecida a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 minuto antes de um novo espectro ser obtido e, no entanto, novamente não foram observadas diferenças espectrais consideráveis (Figura 91-d). Após a adição de uma segunda alíquota ( $8 \text{ } \mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  15 % ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 3.74 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ), ocorreram mudanças no espectro, sendo observado o surgimento de um novo sinal em  $g = 2$ , referente a uma estrutura hiperfina de 6 linhas ( $A \sim 89 \text{ Gauss}$ ), característica de espécies mononucleares de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 91-e). O descongelamento da amostra e o fato da mesma permanecer a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 minutos não produziu efeito no espectro (Figura 91-f). A adição de uma terceira alíquota de ( $8 \text{ } \mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  15 % ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 5.61 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) também não resultou em mudanças espectrais expressivas (Figura 91-g).



**Figura 91.** Espectros de RPE em banda X obtidos a  $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $140\text{ K}$ ) em solução tamponada do complexo **(6)** ( $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ): **a)** amostra 1; complexo **(6)**, antes da adição  $\text{H}_2\text{O}_2$ , **b)** amostra 2; solução do complexo **(6)** congelada imediatamente após a adição de  $8\text{ }\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  15% ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 1,87 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ ), **c)** A amostra 2 foi descongelada, mantida a temperatura ambiente por 3 min e congelada novamente, **d)** a amostra 2 foi descongelada, mantida a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 min e congelada novamente, **e)** amostra 3; uma segunda alíquota ( $8\text{ }\mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  15% ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 3,74 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ ) foi adicionada à amostra 2 e esta foi congelada após 2 min, **f)** a amostra 3 foi descongelada, mantida a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 min e congelada novamente, **g)** amostra 4; uma terceira alíquota ( $8\text{ }\mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  15% ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 5,61 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ ) foi adicionada à amostra 3 e congelada 2 min depois.

A Figura 92 mostra o efeito da adição de quantidade menor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 2,34 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ ) ao complexo **(6)**. O mesmo espectro de 16 linhas atribuído a espécie  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$  aparece, porém sem o completo desaparecimento do espectro inicial atribuído a espécie  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figuras 92-a e 92-b). Novamente, o subsequente descongelamento da amostra e o fato da solução ser mantida a temperatura ambiente por 3 minutos não levou a mudanças espectrais significativas (Figura 92-c).

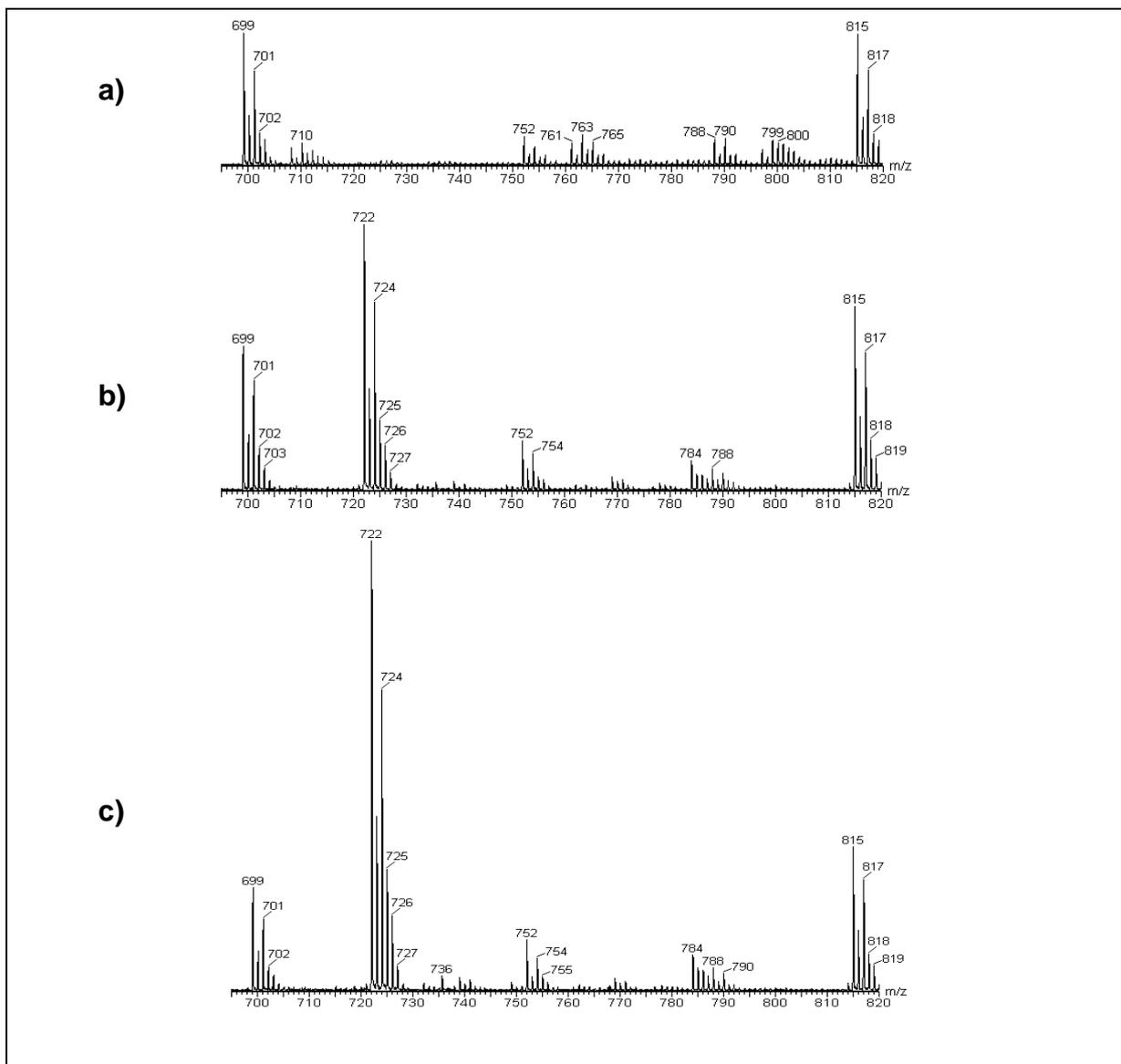


**Figura 92.** Espectros de RPE em banda X obtidos a  $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $140\text{ K}$ ) de solução tamponada do complexo **(6)** ( $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ): **a**) complexo **(6)** antes da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , **b**) solução do complexo **(6)** congelada imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,8 % ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 2,34 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ ), **c**) a amostra em (b) foi descongelada, mantida a temperatura ambiente por 3 minutos e em seguida congelada novamente.

#### 6.3.4.5 Espectrometria de Massas com Ionização por *Electrospray*

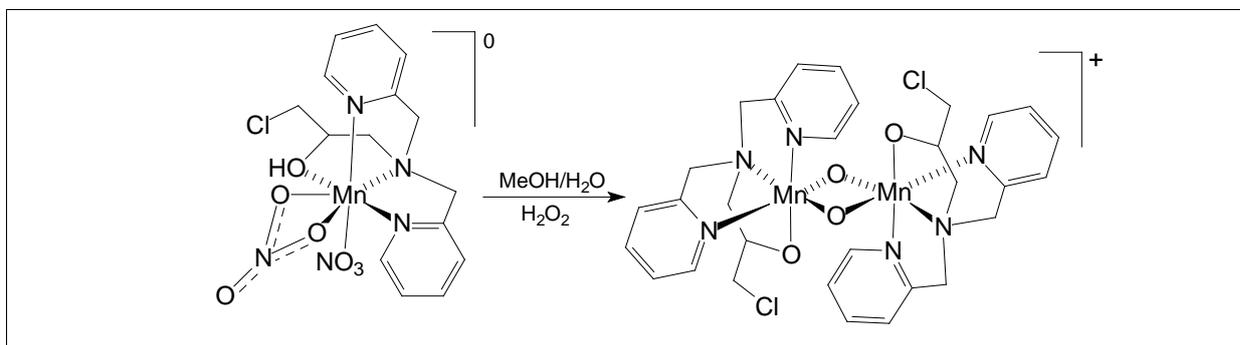
Os resultados obtidos a partir dos estudos de reatividade do complexo **(6)** frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  revelam o surgimento de um sinal adicional de  $m/z$  722, o qual não está presente no espectro do composto puro (Figura 93-a), o que permitiu atribuí-lo a um intermediário da reação em estudo. Este sinal foi atribuído à espécie binuclear  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{PCINOL})_2]^+$  (Esquema 13). A estrutura proposta para esta espécie é amparada por estudos da reatividade do complexo **(6)** por espectroscopia eletrônica, cujo espectro obtido foi atribuído a uma espécie binuclear  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  constituída por duas pontes oxo, com base em estudos já relacionados na literatura (Dubois et al., 2003). Além disso, estudos da reatividade do complexo **(6)** por RPE também apontam o surgimento de um espectro de 16 linhas, atribuído a uma espécie intermediária  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Foi verificado por RPE que esta espécie é relativamente estável durante a interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A ESI-(+)MS confirma a estabilidade deste intermediário, sendo verificada sua presença na reação após a adição do complexo

até 5 min após o início da reação (Figuras 93-b-c). Como este intermediário é formado imediatamente após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução do complexo, sugere-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  sofra cisão, gerando a espécie binuclear  $\text{M}^{\text{III}}\text{-(O)}_2\text{-Mn}^{\text{IV}}$ , a qual catalisa a decomposição de outras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em oxigênio e água, sendo, provavelmente, a espécie ativa da reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



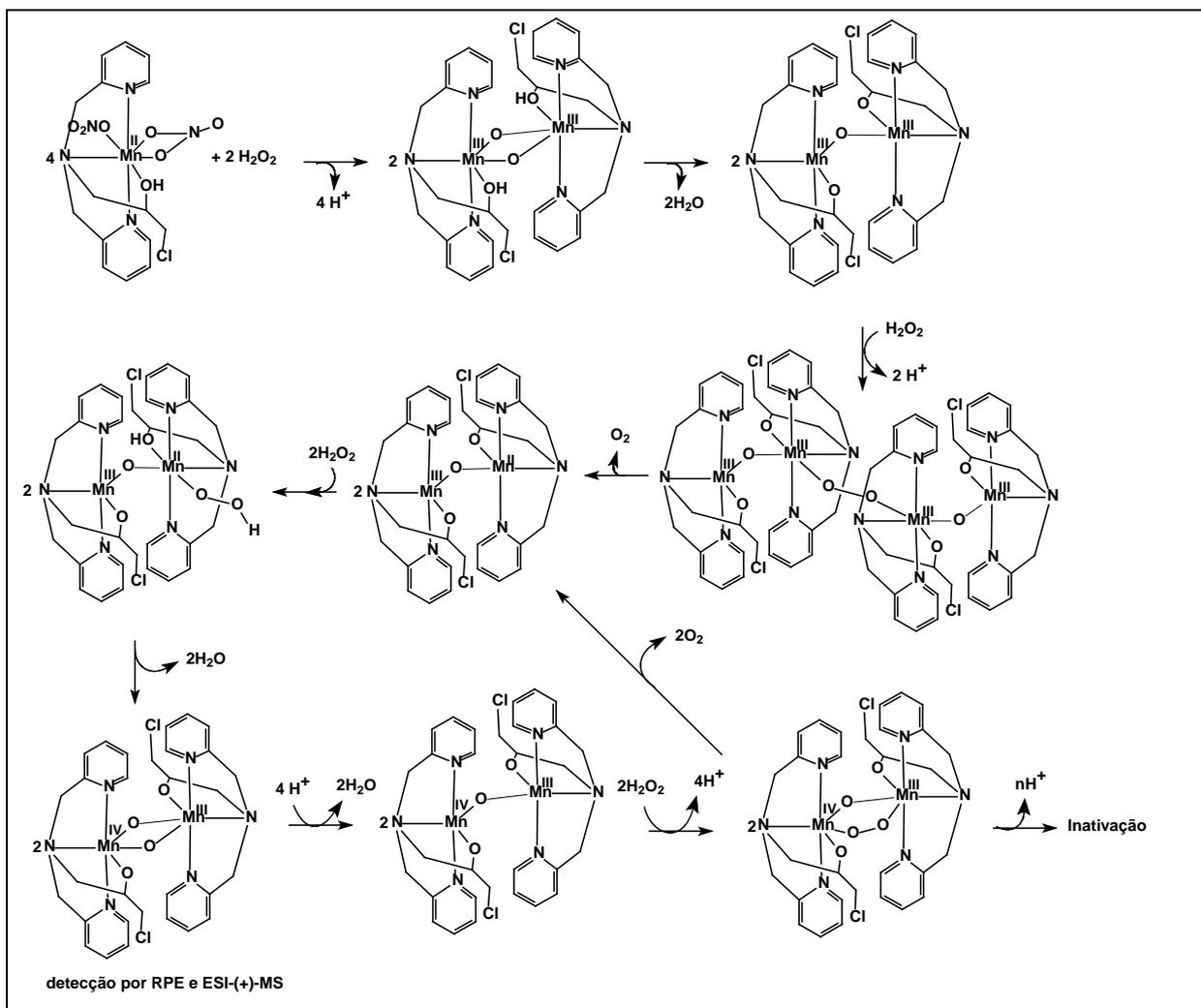
**Figura 93.** Espectros de massas obtidos (a) antes e após (b) 1:30 min e (c) 5 min da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à solução do complexo (6) em  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1).

A proposta de estrutura para o intermediário atribuído a  $m/z$  722 é apresentada no esquema a seguir.



**Esquema 13.** Proposta de estrutura para a espécie intermediária correspondente a  $m/z$  722.

Com base nos estudos de reatividade realizados para o complexo (6) foi possível propor um mecanismo de ação deste complexo frente ao  $H_2O_2$ , o qual é apresentado no Esquema 14.



**Esquema 14.** Mecanismo proposto para a ação do complexo (6) frente ao  $H_2O_2$ , com base nos estudos de reatividade realizados.

## 7 CONCLUSÕES

Sendo o objetivo deste trabalho a síntese, caracterização e avaliação da reatividade de novos complexos de manganês, pode-se concluir que o objetivo deste trabalho foi alcançado, uma vez que os complexos (1)-(6) foram caracterizados por diversas técnicas, possibilitando a proposição de suas estruturas com alto grau de confiabilidade. Para o complexo (6) foi obtida estrutura de raios X, indicando a obtenção de um complexo heptacoordenado de Mn<sup>II</sup>. Verificou-se que quatro desses complexos foram ativos na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podendo ser considerados modelos funcionais para a catalase de manganês (Mn-CAT).

A etapa inicial de elaboração do trabalho consistiu de síntese e caracterização de ligantes orgânicos, cujas análises foram realizadas por espectroscopia de infravermelho e de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, as quais permitiram confirmar suas obtenções e com alto grau de pureza. Esses ligantes se mostraram hábeis em formar complexos metálicos, ligando-se ao metal pelos átomos de N/O doadores de elétrons, via reação ácido (metal) e base (N/O) de Lewis.

A coordenação a ligantes contendo apenas grupos nitrogenados resultou em complexos de Mn<sup>II</sup>, enquanto que ligantes contendo grupos oxigenados resultaram em complexos contendo estados de oxidação mais elevados.

Dentre as técnicas utilizadas na caracterização dos complexos, a ESI-(+)-MS foi importante na caracterização dos complexos em solução. Verificou-se através desta técnica que, em geral, os complexos não mantêm suas estruturas intactas em solução. Esta descoberta foi crucial na busca de respostas para o comportamento destes complexos em solução durante suas atividades frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os estudos cinéticos permitiram obter a equação de velocidade da reação entre os complexos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo observadas ordens de reações fracionárias. Este resultado pode ser explicado pela possível presença de várias espécies em solução, as quais poderiam interagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, competindo com o complexo de partida. Além disso, verificou-se, por volumetria, a presença de "lag phase", bem como de etapa lenta de produção de O<sub>2</sub> para os complexos (4), (5) e (6). Este comportamento similar para estes três complexos justifica-se pelo fato destes serem mononucleares e apresentarem o mesmo estado de oxidação e ambiente de coordenação similares. Estudos de reatividade por RPE e por ESI-(+)-MS/MS do complexo (6) frente ao

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indicam a formação de espécie intermediária a qual foi atribuída ao dímero [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(PCINOL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, o qual possivelmente seria a espécie ativa da reação, uma vez que somente observa-se produção de oxigênio após sua formação, a qual poderia justificar a presença de “lag phase” nos experimentos com os complexos (4)-(6). Por comparação, devido à similaridade nos comportamentos de reatividade para o complexo (6) com os complexos (4) e (5), é possível sugerir que mecanismo desses três complexos é similar.

O complexo (3), por sua vez, diferente dos demais compostos, apresenta uma estrutura binuclear e os estudos de reatividade desse complexo não apresentam “lag phase”. Sugere-se assim, por comparação com os estudos para os complexos (4-6), que para que ocorra a decomposição e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seja necessária a presença de uma espécie binuclear, a qual poderia estar atuando como espécie ativa ou precursora desta.

Os estudos realizados por volumetria permitiram ainda observar que a velocidade de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é maior em meio tamponado, levando a concluir que a reatividade dos complexos é dependente do pH do meio reacional. Assim, em pH 7,2, verifica-se que a atividade dos complexos é maior do que em meio aquoso. Com base em estudos de acompanhamento da variação do pH durante a reatividade dos complexos frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verificou-se que, com o decorrer da reação, o pH do meio diminui e, paralelamente a isso, a atividade dos complexos também diminui. Assim, sugere-se que a acidificação do meio pode levar à protonação do complexo e a sua posterior inativação.

Uma vez obtidas ordens fracionárias, bem como ordem global diferente para cada complexo em estudo, não foi possível fazer comparação direta das constantes de velocidade, *k*, para verificar qual complexo seria o mais ativo. Possivelmente o tratamento cinético aplicado é simples e inadequado para a complexidade das reações em estudo investigadas neste trabalho.

Com base nos estudos de reatividade realizados para o complexo (6), foi possível propor seu mecanismo de ação frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mecanismo que pode ser similar para a reatividade dos complexos (4) e (5).

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLGOOD, G. S. Characterization of a manganese – containing catalase from the obligate thermophile *Thermoleophilum album*. **Journal of Bacteriology**, v. 168, p. 563-567, 1986;
- ANTONYUK, S. V.; MELIK-ADAMYAN, V. R.; LANZIN, V. S., HEMPSTEAD, P. D.; HARRISON, P. J.; BARYNIN, V. V. Three-dimensional structure of the enzyme dimanganese catalase from *Thermus Thermophilus* at 1 Å resolution. **Crystallography Reports**, v. 45, p. 105-116, 2002;
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. v. 3, 7. ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004;
- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, S. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. ed, São Paulo: Edgard Blücher, 2004;
- BAKER, K.; MARCUS C. B.; HUFFMAN, K.; KRUK, H.; MALFROY, B.; DOCTROW, S. R. Synthetic combined superoxide dismutase/catalase mimetics are protective as a delayed treatment in a rat stroke model: a key role for reactive oxygen species in ischemic brain injury. **The Journal of pharmacology and experimental therapeutics**, v. 284, p. 215-21, 1998;
- BASSET, C. N.; NEELY, M.; SIDELL, K.; MARKESBERRY, W.; SWIFT, L.; MONTINE, T. J. Cerebrospinal fluid lipoproteins are more vulnerable to oxidation in Alzheimer's disease and are neurotoxic when oxidized ex vivo. **Lipids**, v. 34, p. 1273-1280, 1999;
- BISWAS, S.; ADHIKARY, B.; MITRA, K.; CHATTOPADHYAY, S. K.; LUCAS, C. R. Mononuclear manganese(II) and manganese(III) complexes of N<sub>2</sub>O donors involving amine and phenolate ligands: absorption spectra, electrochemistry and crystal structure of [Mn(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>). **Transition Metal Chemistry**, v. 30, p. 393-398, 2005;
- BOELRIJK, A. E. M.; DISMUKES, G. C. Mechanism of hydrogen peroxide dismutation by a dimanganese catalase mimic: dominant role of an intramolecular base on substrate binding affinity and rate acceleration. **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 3020-3028, 2000;
- BOTT, A. W. Practical problems in voltammetry 3: reference electrodes for voltammetry. **Current Separations**, v. 14, p. 64-8, 1995;
- CORBELLA, M.; FERNÁNDEZ, G.; MONTSERRAT, A.; STOECKLI-EVANS, H.; CASTRO, I. A Comparative XAS and X-ray Diffraction Study of New Binuclear Mn(III) Complexes with Catalase Activity. Indirect Effect of the Counteranion on Magnetic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 6684-6698, 2004;
- DAIER, V.; BIAVA, H.; PALOPOLI, C.; SHOVA, S.; TUCHAGUES, J.; SIGNORELLA, S. Synthesis, characterisation and catalase-like activity of dimanganese (III) complexes of 1,5-bis(5-X-salicylidenamino)pentan-3-ol (X = nitro and chloro). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, p. 1806-1817, 2004;
- Di MASCIO, P.; BERRA, C. M.; MENCK, C. F. M Estresse oxidativo, lesões no genoma e processos de sinalização no controle do ciclo celular. **Química Nova**, v. 29, p.1340-1344, 2006;
- DISMUKES, G. C. Manganese enzymes with binuclear active sites. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 2909-2929, 1996;
- DUBOIS, L.; CASPAR, R.; JACQUAMET, L.; PETIT, P.; CHARLOT, M.; BAFFERT, C.; COLLOMB, M.; DERONZIER, A.; LATOUR, J. Binuclear manganese compounds of potential biological significance. Part 2. Mechanistic study of

- hydrogen peroxide disproportionation by dimanganese complexes: the two oxygen atoms of the peroxide end up in a dioxo intermediate. **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 4817-4827, 2003;
- FERNANDES, C.; PARRILHA, G. L.; LESSA, J. A.; SANTIAGO, L. J. M.; KANASHIRO, M. M.; BONIOLO, F. S.; BORTOLUZZI, A. J.; VUGMAN, N. V.; HERBST, M. H.; HORN Jr, A. Synthesis, crystal structure, nuclease and in vitro antitumor activities of a new mononuclear copper(II) complex containing a tripodal N<sub>3</sub>O ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 3167-3176, 2006;
- GAMELIN, D. R.; KIRK, M. L.; STEMMLER, T. L.; PAL, S.; ARMSTRONG, W. H.; PENNER-HAHN, J.; SOLOMON, E. I. Electronic Structure and Spectroscopy of manganese catalase and di- $\mu$ -oxo [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>] models complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 2392-2399, 1994;
- 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;
- GUILHERME, L. R.; DRECHSEL, S. M.; TAVARES, F.; CUNHA, C. J.; CASTAMAN, S. T.; NAKAGAKI, S.; VENCATO, I.; BORTOLUZZI, A. J. Synthesis, structural characterization, catalase-like function and epoxidation activity of a mononuclear manganese(II) complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, p. 22-29, 2007;
- HORN JR. A.; FERNANDES, C.; BORTOLUZZI, A. J.; VUGMAN, N. V.; HERBST, M. H. Coordination chemistry of the new ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPCINOL) with copper (II). X-ray crystal structure, spectroscopic and electrochemical properties of the complex [Cu(HPCINOL)(CH<sub>3</sub>CN)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Structure**, v. 749, p. 96-102, 2005;
- HORN Jr., A.; NEVES, A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; ZUCCO, C.; WERNER, R.; HAASE, W. A new dinucleating N,O donor ligand (H<sub>2</sub>BPCINOL) and the structural and magnetic properties of two diiron complexes with the di- $\mu$ -alkoxo motif. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 7-10, 2000;
- HORNER, O.; ANXOLABÉHÈRE-MALLART, E.; CHARLOT, M.; TCHERTANOV, L.; GUILHEM, J.; MATTIOLI, B. A.; GIRERD, J. A new manganese dinuclear complex with phenolate ligand and a single unsupported oxo bridge. Storage of two positive charges within less than 500mV. Relevance to photosynthesis, **Inorganic Chemistry**, v. 38, p. 1222-1232, 1999;
- HUHEEY, J.; KEITER, L. R. **Coordination Chemistry: Bonding, spectra and magnetism. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity**. 4. ed, New York: HarperCollins College Publishers, 1993;
- JACQUANET, L.; MICHAUD-SORET, I.; DEBACKER-PETIT, N.; BARYNIN, V. V.; ZIMMERMANN, J.; LATOUR, J. Magnetization studies of the reduced active form of the catalase from *Thermus Thermophilus*. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, p. 1626-1628, 1997;
- JANSSEN, A. M.; BOSMAN, C. B.; SIER, C. F.; GRIFFIOEN, G.; KUBLEN, F. J.; LAMERS, C. B.; VAN-KRIEKEN, J. H.; VAN DE VELDE, C. J., VERSPAGET, H. W. SODs in relation to the overall survival of colorectal cancer patients. **British Journal of Cancer**, v. 78, p. 1051-1057, 1998;
- JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **VOGEL Análise Química Quantitativa**. 5. ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992;
- KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A.; STRÄHLE, J.; MAICHLE-MÖSSMER, C. Synthesis, structure and catalase-like activity of a new dinuclear mixed valence

- Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> complex containing an unsymetric N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> donor ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v.5, p. 434-438, 2002;
- KONO, Y.; FRIDOVICH, I. Isolation and characterization of the pseudocatalase of *Lactobacillus plantarum*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 258, p. 6015-6019, 1983;
- LESSA, J. A.; HORN JR, A.; PINHEIRO, C. B.; FARAH, L. L.; EBERLIN, M. N.; BENASSI, M.; CATHARINO, R. R.; FERNANDES, C. Synthesis, solid-state and in-solution structures of a new seven coordinated manganese(II) complex via X-ray diffraction and electrospray ionization mass spectrometry. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, p. 863-866, 2007;
- MATÉ, M. J.; ZAMOCKY, M.; NYKYRI, L. M.; HERZOG, C.; ALZARI, P. M.; BETZEL, C.; KOLLER, F.; FITA, I. Structure of catalase-A from *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Molecular Biology**, v. 268, p. 135-149, 1999;
- MATÉS, J. M. Effects of antioxidant enzymes in the molecular control of reactive oxygen species toxicology. **Toxicology**, v. 153, p. 83-104, 2000;
- MATÉS, J. M.; PÉREZ-GOMEZ, C.; Castro, I. N. Antioxidant enzymes and human diseases. **Clinical Biochemistry**, v. 32, p. 595-603, 1999;
- MENTHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D. **VOGEL Análise Química Quantitativa**, 6<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002;
- NARUTA, Y.; MARUYAMA, K. High oxygen-evolving activity of rigidly linked manganese(III) porphyrin dimers. A functional model of manganese catalase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, p. 3595-3596, 1991;
- NEVES, A.; BRITO, M.; DRAGO, V. A New Asymmetric NSO<sub>2</sub> – Donor Binucleating Ligand and its First Fe<sup>II</sup> Fe<sup>III</sup> Complex as a Model for Redox Properties of Uteroferrin. **Inorganica Chimica Acta**, v. 237, p. 131-135, 1995.
- NEVES, A.; BRITO, M.; VENCATO, I. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Binuclear Iron (III) Complex as a Model for the Purple Acid Phosphatase. **Inorganica Chimica Acta**, v. 214: p. 5-8, 1993.
- PECORARO, V. L.; WU, A. J.; PENNER-HAHN, E. Structural, spectroscopic, and reactivity models for manganese catalases. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 903-938, 2004;
- PECORARO, V. L.; BALDWIN, M, J.; GELASCO. A. Interaction of manganese with dioxygen and its reduced derivatives. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 807-826, 1994;
- PENNER-HAHN, J. E.; WALDO, G. S. Mechanism of manganese catalase peroxide disproportionation: determination of manganese oxidation states during turnover. **Biochemistry**, v. 34, p. 1507-1515, 1995;
- PRICE, D. L.; SISODIA, S. S.; BORCHELT, D. R. Genetic neurodegenerative diseases: the human illness and transgenic models. **Science**, v. 282, p. 1079-1083, 1998;
- TRILLER, M. U.; PECORARO, V. L.; HIEH, W. Y.; ROMPEL, A.; KREBS, B. Preparation of highly efficient manganese mimics. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 5544-5554, 2002;
- SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T. Metal [ML<sub>x</sub>; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide – induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: oxygenated Fenton chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 29, p. 409-416, 1996;
- SENTMAN, M. L.; JONSSON, L. M.; MARKLUND, S. L. Enhanced alloxan-induced beta-cell damage and delayed recovery from hyperglycemia in mice lacking

- extracellular-superoxide dismutase. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 27, p. 790-796, 1999;
- SHELDRIK, G. M.; SCHNEIDER, T. R. SHELXL: high-resolution refinement. **Methods in Enzymology**, v. 277, p. 319-343, 1997;
- SIEGBAHN, P. E. M. Modeling aspects of mechanisms for reactions catalyzed by metalloenzymes. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, p. 1634-1645, 2001;
- SIGNORELLA, S.; BIAVA, H.; PALOPOLI, C.; SHOVA, S.; GAUDIO, M.; DAIER, V.; GONZÁLEZ-SIERRA, M.; TUCHAGUES, J. New dimanganese(III) complexes of pentadentate ( $N_2O_3$ ) Schiff base ligands with the  $[Mn_2(\mu-OAc)(\mu-OR)_2]_3^+$  core: Synthesis, characterization and mechanistic studies of  $H_2O_2$  disproportionation. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, p.1660–1671, 2006;
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6ª edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000;
- STEMMLER, T. L.; SOSSONG, T. M.; GOLDSTEIN, J. I.; Ash, D. E.; Elgren, T. E.; Kurtz, D. M.; Penner-Hahn, J. E. EXAFS comparison of the dimanganese core structures of manganese catalase, arginase, and manganese-substituted ribonucleotide reductase and hemerythrin. **Biochemistry**, v. 36, p. 9847-9858, 1997;
- WIEGHARDT, K. A. The active sites in manganese-containing metalloproteins and inorganic model complexes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 28, p. 1153-1172, 1989;
- YOUNGME, S.; CHAICHIT, N.; DAMNATARA, K. The coordination chemistry of dinitrato-di-2-pyridylamine copper(II). Crystal structures of catena-poly[[ $(di-2-pyridylamine)(nitrate-O,O')$ copper(II)]- $\mu$ -nitrate-O:O'] and bis(nitrate-O,O')(di-2-pyridylamine)copper(II) hydrate. **Polyhedron**, v. 24, p. 767, 2005;
- ZAMOCKY, M.; KOLLER, F. Understanding the structure and function of catalases: clues from molecular evolution and mutagenesis. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 72, p. 19-66, 1999.