



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO
HOMODINUCLEAR DE MANGANÊS COMO MODELO PARA O
SÍTIO ATIVO DAS CATALASES DE MANGANÊS**

Acadêmico: Ricardo Alexandre Alves de Couto
Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

Florianópolis, novembro de 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO
HOMODINUCLEAR DE MANGANÊS COMO MODELO PARA O
SÍTIO ATIVO DAS CATALASES DE MANGANÊS**

Ricardo Alexandre Alves de Couto

Relatório apresentado ao Curso
de Graduação em Química da Universidade
Federal de Santa Catarina – UFSC, para a
obtenção da aprovação na disciplina
QMC5510 – Estágio Supervisionado sob
orientação do Prof. Dr. Ademir Neves.

Florianópolis, novembro de 2004

**“Nossa exploração não deve nunca cessar
E o fim de toda nossa exploração
Será voltar ao lugar de onde partimos
E o conhecer pela primeira vez”**

T. S. Eliot

Este trabalho é dedicado a meus pais
Francisco e Joselita e meus colegas do Labinc
pelo apoio, compreensão e incentivo nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ademir Neves, pela orientação, apoio e estímulo no decorrer da elaboração deste trabalho.

Aos professores do Departamento, em especial àqueles que colaboraram direta e indiretamente na minha formação.

A Rosely Aparecida Peralta pelo auxílio, sugestões, críticas que contribuíram para a realização deste trabalho e orientação ao decorrer destes dois anos.

Aos colegas e amigos do laboratório que colaboraram fazendo do ambiente de trabalho um local agradável e propício a discussões e trocas de experiências.

Aos funcionários, colegas e amigos de curso, pelo auxílio, motivação e amizade.

Ao CNPq e demais órgãos de fomento que viabilizaram financeiramente este trabalho.

A Deus, pela presença constante.

RESUMO

As catalases de manganês de *Thermus thermophilus*, *Lactobacillus plantarum* e *Thermoleophilum album* são importantes enzimas antioxidantes que protegem as células contra os efeitos causados pelo peróxido de hidrogênio. Estas enzimas catalisam o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular. Neste sentido, apresenta-se no presente trabalho a síntese, caracterização e a atividade de catalase de um complexo binuclear de manganês $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP-NO}_2)(\mu\text{-OAc})_2]\text{ClO}_4$. Novos complexos de manganês tem merecido especial atenção com o objetivo de se obter análogos sintéticos de baixa massa molar que mimetizem as propriedades catalíticas dessas enzimas. O ligante utilizado $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ foi sintetizado de maneira similar ao ligante H_2BPBPMP publicado por Neves e colaboradores e caracterizado por RMN ^1H e infravermelho, sendo o objetivo da substituição por um grupo retirador de elétrons (NO_2) na posição *para* ao fenol é de se observar o efeito sobre o potencial redox dos centros metálicos, bem como das propriedades espectroscópicas e reatividade frente ao H_2O_2 . Assim, pela analogia ao complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\mu\text{-OAc})_2]\text{BF}_4$, foi feito um estudo da reatividade do mesmo e o complexo demonstra cinética de saturação com H_2O_2 (0,3 – 3 mmol), que tratada pelo método das velocidades iniciais obtêm-se os seguintes parâmetros cinéticos: $V_{\text{max}} = 1,79 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}$; $K_{\text{M}} = 113 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $k_{\text{cat}} = 1,59 \text{ s}^{-1}$, demonstrando que o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP-NO}_2)(\mu\text{-OAc})_2]\text{ClO}_4$ pode ser considerado como modelo para as catalases de manganês.

SUMÁRIO

	RESUMO	6
1	INTRODUÇÃO	12
1.1	QUIMICA BIOINORGÂNICA	12
1.2	CATALASES	13
1.3	SÉRIE DE HAMMET	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVOS GERAIS	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1	MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	21
3.1.1	Materiais	21
3.1.2	Espectroscopia de RMN ¹ H	21
3.1.3	Espectroscopia no Infravermelho	22
3.1.4	Espectroscopia Eletrônica	22
3.1.5	Eletroquímica	22
3.1.6	Reatividade frente ao desproporcionamento do peróxido de hidrogênio	22
3.2	SÍNTESE DO LIGANTE	23
3.2.1	Síntese do 2-hidróxi-5-metilbenzaldeido (HMB)	23
3.2.2	Síntese do 2-clorometil-4-metil-6-formil-fenol (CMFF)	24
3.2.3	Síntese da bis-(2-piridilmetil)amina (BPMA)	25
3.2.4	Síntese da (2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA-NO ₂)	26
3.2.5	Síntese do 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF)	27
3.2.6	Síntese do 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-hidroximetil-fenol (BPMAMHF)	28

3.2.7	Síntese do cloridrato de 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-clorometilfenol (BPMAMCF.HCl)	29
3.2.8	Síntese do ligante 2-bis{(2-piridilmetil)-aminometil}-6-{(2-piridilmetil)(2-hidróxi-5-nitro-benzil)aminometil}-4-metilfenol (H ₂ BPBPMP-NO ₂)	30
3.3	SÍNTESE DO COMPLEXO [Mn ^{II} Mn ^{III} (BPBPMP-NO ₂)(μ-OAc) ₂]ClO ₄ – Complexo 1	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE	32
4.1.1	Espectroscopia no Infravermelho - IV	32
4.1.2	Espectroscopia de RMN ¹ H	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO	35
4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho - IV	35
4.2.2	Espectroscopia Eletrônica	37
4.2.3	Eletroquímica	38
4.2.4	Reatividade	40
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para o desproporcionamento do H ₂ O ₂ por catalases de manganês.	15
Tabela 2. Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns.	19
Tabela 3. Principais bandas e atribuições, em cm ⁻¹ , dos espectros no infravermelho para os compostos HMB (I), CMFF (II), BPMA (III), HBPA-NO ₂ (IV), BPMAMFF (V), BPMAMHF (VI), BPMAMCF.HCl (VII) e H ₂ BPBPMP-NO ₂ (VIII).	33
Tabela 4. Deslocamentos químicos, em ppm, observados nos espectros de RMN ¹ H para os compostos HMB (I), CMFF (II), BPMA (III), HBPA-NO ₂ (IV), BPMAMFF (V), BPMAMHF (VI), BPMAMCF.HCl (VII) e H ₂ BPBPMP-NO ₂ (VIII).	34
Tabela 5. Principais bandas e atribuições em cm ⁻¹ dos espectros no infravermelho para o complexo 1 em pastilha de KBr.	35
Tabela 6. Dados de espectroscopia eletrônica para os complexos 1 e 2 .	37
Tabela 7. Dados da voltametria cíclica dos complexos 1 e 2 vs ferroceno em acetonitrila.	39
Tabela 8. Velocidades iniciais (v_0) para o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio na presença de 1 ($1,0 \times 10^{-6}$ mol. L ⁻¹) em função da concentração do substrato.	40
Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a reação de desproporcionamento promovida pelos complexos 1 e 2 em CH ₃ CN a 25°C.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. A Química Bioinorgânica e sua interdisciplinaridade.	12
Figura 2. Sítio ativo da catalase de manganês de <i>Lactobacillus plantarum</i> .	14
Figura 3. Representação do centro dinuclear de manganês nas formas (a) reduzida, (b) cloreto em ponte, e (c) oxidada da catalase <i>T. thermophilus</i> .	15
Figura 4. Mecanismo da catalase mostrando esquematicamente a ponte bis(carboxilato) entre o centro metálico binuclear DH/D ⁻ , doador de hidrogênio / espécie aceptora.	16
Figura 5. Mecanismo catalítico mostrando esquematicamente a ponte bis(oxo/hidroxo) entre o centro metálico binuclear.	17
Figura 6. Reator montado em laboratório para acompanhar a evolução de oxigênio a partir da reação de desproporcionamento do peróxido de hidrogênio.	23
Figura 7. Espectro no infravermelho do ligante H ₂ BPBPMP-NO ₂ em KBr.	31
Figura 8. Espectro de RMN ¹ H do ligante H ₂ BPBPMP-NO ₂ em CDCl ₃ .	31
Figura 9. Espectros no infravermelho dos compostos: A = H ₂ BPBPMP-NO ₂ e B = Complexo 1.	36
Figura 10. Espectro eletrônico do complexo 1 em CH ₃ CN.	37
Figura 11. Voltamograma cíclico do complexo 1 em CH ₃ CN. Eletrodo de trabalho: Carbono; eletrodo auxiliar: Platina; eletrodo de referência: Ag/Ag ⁺ ; eletrólito suporte: TBAPF ₆ (0,1 mol.L ⁻¹); padrão interno: Ferroceno; velocidade de varredura: 25 mV/s.	39
Figura 12. (a) Dependência da velocidade de reação de desproporcionamento do H ₂ O ₂ (0,03 – 0,3 mol) para o complexo 1. (b) Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: [Complexo] = 1,0 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ ; CH ₃ CN a 25 °C.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

BPMA – N-bis-(2-piridilmetil) amina

BPMAMHF - 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-hidroximetil-fenol

BPMAMFF – 2-[N-bis-(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formilfenol

BPMAMCF.HCl – cloridrato de 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-clorometilfenol

CMFF – 2-clorometil-4-metil-6-formilfenol

E – eficiência catalítica

Et₃N – trietilamina

Fc⁺/Fc – par redox, ferrocínio/ferroceno

Glu – glutamate – glutamato

HBPAN-NO₂ - (2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)amina

H₂BPBPMP-NO₂ - 2-bis{(2-piridilmetil)-aminometil}-6-{(2-piridilmetil)(2-hidróxi-5-nitro-benzil)aminometil}-4-metilfenol

His – histidine – histidina

HMB – 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído

IV – espectroscopia vibracional na região do infravermelho

K_{ass} – constante de associação

k_{cat} – constante catalítica

K_M – constante de Michaelis-Menten

P.F – ponto de fusão

RMN ¹H– ressonância magnética nuclear de hidrogênio

TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TMS – tetrametilsilano

v₀ – velocidade inicial

V_{máx} – velocidade máxima

ε – coeficiente de absorvidade molar

v – estiramento (IV)

δ – deformação angular (IV)

δ_H – deslocamento químico do hidrogênio (RMN)

1 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA BIOINORGÂNICA

A química bioinorgânica representa um campo de pesquisa que vem crescendo rapidamente nas últimas duas décadas. Apesar de seu título, trata-se de uma área interdisciplinar e que, desta forma, contempla diversas áreas de conhecimento de química e biologia.^{1,2} A figura 1 (abaixo) ilustra o conjunto das diferentes áreas do conhecimento que constituem a Química Bioinorgânica.

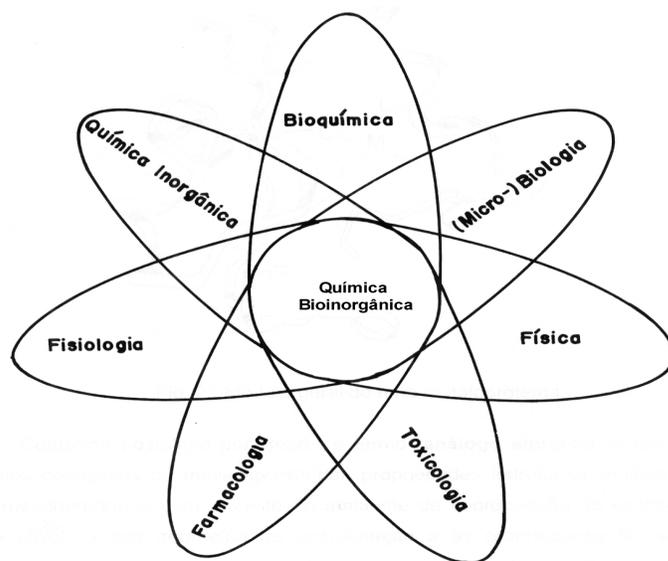


Figura 1. A Química Bioinorgânica e sua interdisciplinaridade.¹

Embora a biologia esteja geralmente associada à química orgânica, elementos inorgânicos são essenciais para diversos processos vitais, entre os quais pode-se citar: desenvolvimento de seres vivos, respiração, metabolismo, fixação de nitrogênio, fotossíntese, transmissão de impulsos nervosos, contração muscular e proteção contra agentes tóxicos e mutagênicos.³

1.2 CATALASES

Catalases são enzimas que protegem as células do dano oxidativo do peróxido de hidrogênio produzido durante a redução do oxigênio, uma importante função, considerando que aproximadamente 10 % do oxigênio usado na respiração celular pode ser reduzido a peróxido de hidrogênio. Além disto as enzimas também previnem outras reações do peróxido de hidrogênio que geram radicais hidroxil, que são potentes oxidantes e que causam dano celular.⁴

As catalases catalisam a reação de desproporcionamento do peróxido de hidrogênio de acordo com a seguinte reação:



Catalases são comumente classificadas em três classes nos procariontes: (i) heme catalases; (ii) catalase-peroxidases; (iii) catalases de manganês. De fato, peroxidases são diferentes das heme catalases e catalases de manganês, sendo que as peroxidases reduzem o peróxido de hidrogênio a água mas sem evolução de oxigênio. Catalase-peroxidases são enzimas bifuncionais que exibem tanto atividade de catalase e peroxidase. Catalases de manganês tem um sítio ativo binuclear de manganês, e as catalase-peroxidases e heme catalases tem sítio ativo similares, que consistem de um centro de ferro (II) coordenado por uma porfirina e um resíduo de proteína, dependendo do tipo de catalase-peroxidase e heme catalase. Nas catalase-peroxidases, como na maioria das peroxidases, o ligante axial do ferro é uma histidina, quando que nas heme catalases, este ligante é uma única tirosina. Dentre os três tipos de catalases, somente as heme catalases são encontradas em organismos superiores.⁵

As catalases de manganês presentes nas *Lactobacillus plantarum* (Figura 2), *Thermus thermophilus*, *Thermoleophilum album*, e outras bactérias contêm um centro dinuclear de manganês nos seus sítios ativos e variam entre o estado de oxidação Mn^{II} e Mn^{III} . Contudo, os estados Mn^{II} Mn^{III} e Mn^{III} Mn^{IV} são também

conhecidos. Os estados de oxidação Mn_2^{II} , Mn_2^{III} , e $Mn^{III} Mn^{IV}$ são conhecidos como forma reduzida, oxidada e superoxidada, respectivamente.^{4,6,7}

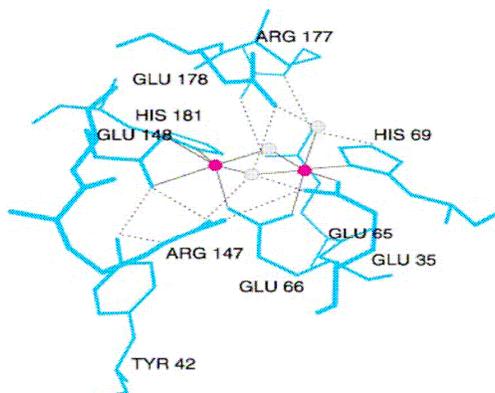
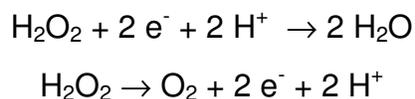


Figura 2. Sítio ativo da catalase de manganês de *Lactobacillus plantarum*.⁷

Estudos cinéticos indicam, como esperado, que o desproporcionamento do H_2O_2 ocorre de acordo com o seguinte mecanismo:



O desproporcionamento ocorre em duas etapas com dois elétrons cada, com uma redução com dois elétrons no potencial de + 0,86V vs NHE.⁴

Para o sítio ativo binuclear de manganês da *Thermus thermophilus* a distância entre os átomos de manganês, Mn1-Mn2, é de 3,18 Å na forma reduzida e de 3,14 Å na forma oxidada. Os átomos de manganês estão ligados por dois ligantes ponte exógenos, os quais foram modelados como sendo uma molécula de água e um átomo de oxigênio para a forma oxidada; para a forma reduzida, há um hidróxido e uma água. Esta forma contém mais uma molécula de água coordenada a 2,0 Å de distância do centro de Mn1. Este centro está coordenado por Glu36, Glu70 e His73. O íon Mn2 está coordenado por Glu155, His188 e Glu70. Ambos os átomos de manganês estão coordenados numa geometria piramidal de base quadrada, como pode ser visto na Figura 3.⁸

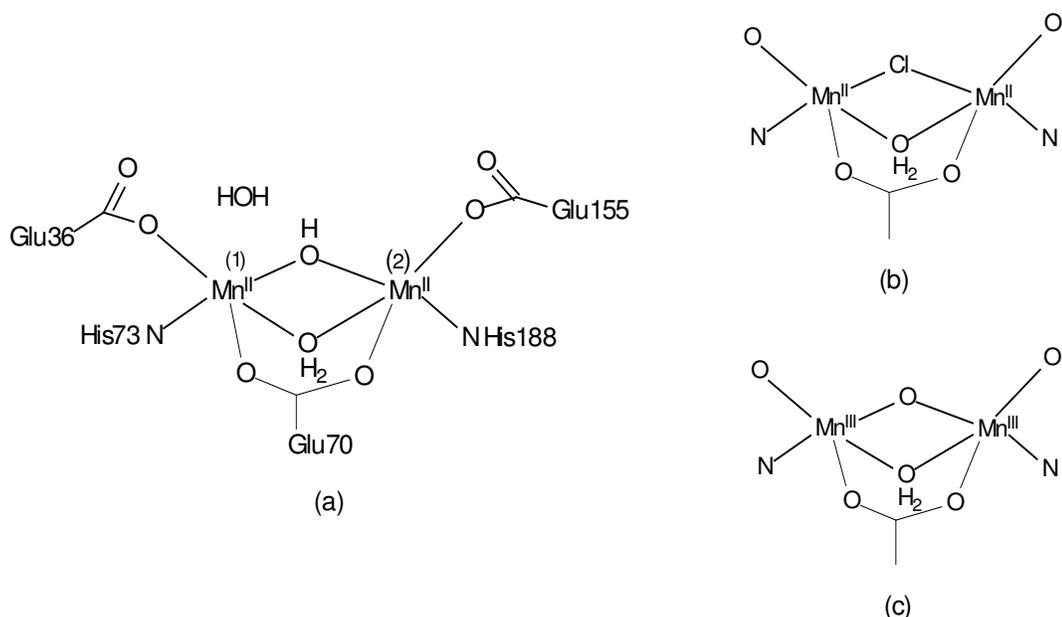


Figura 3. Representação do centro dinuclear de manganês nas formas (a) reduzida, (b) cloreto em ponte, e (c) oxidada da catalase *T. thermophilus*.⁷

Dos quatro potenciais conhecidos das catalases (Mn_2^{II} , $Mn^{II} Mn^{III}$, Mn_2^{III} e $Mn^{III} Mn^{IV}$), o par redox Mn_2^{II} / Mn_2^{III} é efetivo no desproporcionamento do H_2O_2 , sendo Mn_2^{II} a espécie ativa e observa-se cinética de saturação com relação ao substrato, correspondendo a uma lei de taxa para a decomposição do peróxido de hidrogênio do tipo Michaelis-Menten para as três fontes conhecidas da enzima (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para o desproporcionamento do H_2O_2 por catalases de manganês.⁹

Proteína $Mn_2(II,II)$	k_{cat} (s^{-1})	K_M (mM)
<i>T. thermophilus</i>	$2,6 \times 10^5$	83
<i>L. plantarum</i>	$2,0 \times 10^5$	350
<i>T. album</i>	$2,6 \times 10^4$	15

Um mecanismo proposto, formulado anteriormente à resolução da estrutura de raios x da enzima na forma reduzida ter sido elucidada, está representado na Figura 4. Apesar da estrutura cristalina revelar uma simples ponte carboxilato ao

invés de duas e uma H_2O e OH coordenados (não duas H_2O). O mecanismo como um todo continua plausível. Por exemplo, o OH ligante pode ser substituído pelo grupo peróxido ao invés da molécula de água, como mostrado na Figura 4.

O estado de equilíbrio diaquo da enzima (1), que pode ser inativada pela coordenação de anions (L^-), perde uma das águas para a ligação do peróxido de hidrogênio na presença de uma espécie aceptora de hidrogênio (D^-). O grupo hidroperoxo terminal resultante (2) alterna para o modo ponte (3), liberando a molécula de água ligada ao segundo átomo de manganês. A doação de um hidrogênio de HD e em seguida a oxidação do manganês que gera a espécie μ -oxo oxidada (4) que, pela ligação de uma segunda molécula de H_2O_2 , gera a espécie intermediária hidroxoperoxo terminal (5). Uma subsequente redução e doação do hidrogênio a espécie aceptora do complexo hidroperoxo, liberando O_2 , e o estado de equilíbrio da enzima é reestabelecido com a coordenação de uma água.¹⁰

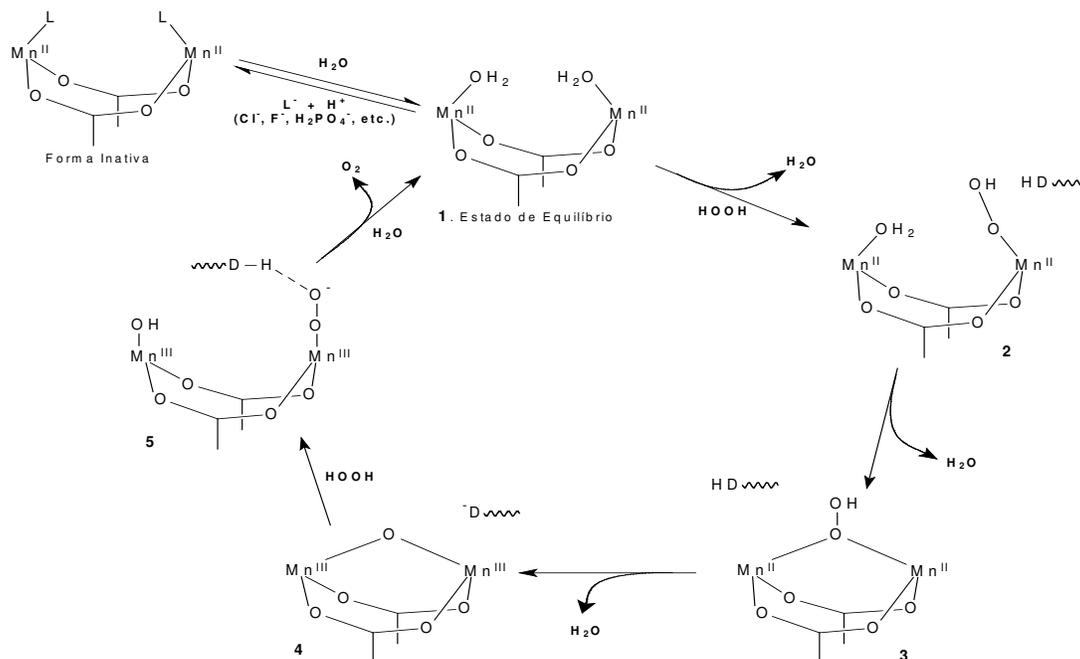


Figura 4. Mecanismo da catalase mostrando esquematicamente a ponte bis(carboxilato) entre o centro metálico binuclear DH/D^- , doador de hidrogênio / espécie aceptora.¹⁰

Uma hipótese alternativa com base no mecanismo catalítico é a interconversão da unidade bis(μ -hidroxo), $[\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\text{Mn}^{\text{II}}]$, para bis(μ -oxo), $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{III}}]$ (Figura 5).

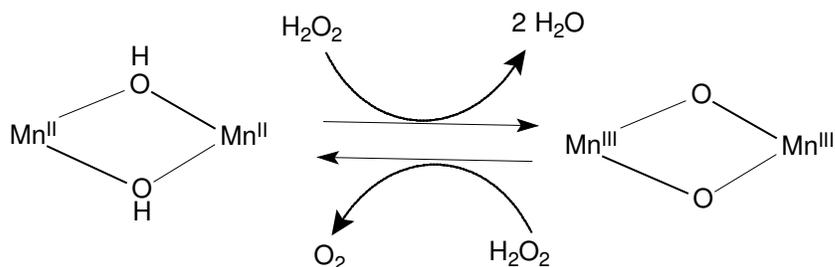


Figura 5. Mecanismo catalítico mostrando esquematicamente a ponte bis(oxo/hidroxo) entre o centro metálico binuclear.¹¹

Tem-se conhecimento de que grupos carboxilato desempenham um papel catalítico e estrutural, assim, tem sido sugerido que o papel das pontes μ -carboxilato nas catalases (e em outras dimetaloproteínas onde uma química redox com dois elétrons é observada) é o de prevenir a formação das espécies de valência mista.¹¹

1.3 SÉRIE DE HAMMET

Recentemente, Neves e colaboradores publicaram a estrutura cristalina do complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\mu\text{-OAc})_2]\text{BF}_4$ (Complexo **2**) que apresenta atividade catalítica sendo um bom modelo de partida para estudos do comportamento da enzima.¹² E na busca de uma melhor compreensão dos efeitos da coordenação de grupos N,O-doadores ao manganês (III), visando um aperfeiçoamento de modelos sintéticos com o objetivo de mimetizar as propriedades das catalases, utilizamos o estudo do efeito eletrônico de grupos substituintes, através da relação de Hammet, nas propriedades desses compostos.

Os efeitos eletrônicos podem ser classificados como efeitos de campo ou indutivo (I^+ e I^-) e efeitos de ressonância (M^+ e M^-), embora dificilmente sejam

avaliados individualmente. Um tratamento quantitativo que reúne o efeito resultante desses dois efeitos pode ser obtido através da relação de Hammet.

Para um caso genérico, onde se tem *m*- e *p*-XC₆H₄Y, Hammet estabeleceu a seguinte equação:

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad \text{eq.1}$$

onde k_0 é a constante de velocidade ou equilíbrio para $X = H$, k é a constante para um grupo X , ρ é a constante para uma reação sob determinadas condições e σ é uma constante característica do grupo X . Esta equação é denominada equação de Hammet.¹³

O valor de ρ é considerado 1,00 para a ionização de XC₆H₄COOH em água a 25 °C. Os valores de σ_m e σ_p são calculados para cada grupo (para um grupo X , σ é diferente para as posições *meta* e *para*). Sabendo-se os valores de σ , os valores de ρ podem ser determinados para outras reações a partir das velocidades de dois compostos X -substituídos, se os valores de σ dos grupos X forem conhecidos (na prática, geralmente quatro valores bem espaçados são utilizados para calcular ρ devido ao erro experimental e o tratamento não ser exato). Com os valores de ρ calculados e conhecendo-se os valores de σ para outros grupos, constante de velocidade (ou equilíbrio) podem ser pré-calculadas para reações que ainda não foram realizadas.

A Equação de Hammet tem sido aplicada também para muitas medidas físicas, incluindo-se freqüências no infravermelho e deslocamentos químicos no RMN. Os valores de σ são números que somam os efeitos elétricos totais (ressonância mais campo) de um grupo X quando ligado em um anel benzênico.^{13,14}

Tabela 2. Valores de σ_p e σ_m para alguns grupos mais comuns.¹³

Grupo	σ_p	σ_m
NH ₂	-0,57	-0,09
OH	-0,38	0,13
OCH ₃	-0,28	0,10
CH ₃	-0,14	-0,06
H	0	0
Ph	0,05	0,05
COO ⁻	0,11	0,02
F	0,15	0,34
Cl	0,24	0,37
Br	0,26	0,37
I	0,28	0,34
CN	0,70	0,61
NO ₂	0,81	0,71

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

2.1.1 Síntese de um ligante não simétrico, buscando mimetizar o ambiente de coordenação dos metais no sítio ativo das catalases de manganês.

2.1.2 Síntese e caracterização de um novo complexo binuclear de valência mista para obtenção de análogos sintéticos para o sítio ativo das catalases de manganês.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Síntese e caracterização do ligante 2-bis{(2-piridilmetil)-aminometil}-6-{(2-piridilmetil)(2-hidróxi-5-nitro-benzil)aminometil}-4-metilfenol ($H_2BPBPMP-NO_2$).

2.2.2 Síntese e caracterização de um novo complexo binuclear de valência mista do tipo $Mn^{II}Mn^{III}$ com o ligante descrito acima, buscando obter a unidade $[Mn^{II}Mn^{III}(BPBPMP-NO_2)(\mu-OAc)_2]ClO_4$.

2.2.4 Estudo das propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e a reatividade frente ao H_2O_2 do complexo obtido.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 Materiais

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes foram utilizados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: *p*-cresol (Aldrich), 2-aminometilpiridina (Aldrich), 2-hidróxi-5-nitro-benzaldeído (Aldrich), trietilamina (Merck), hidróxido de sódio (Nuclear), formaldeído 37% (Vetec), cloreto de tionila (Merck), bicarbonato de sódio (Nuclear, Vetec), paládio/carbono 5% (Aldrich), ácido clorídrico 37% (Nuclear), sulfato de sódio anidro (Nuclear, Vetec), argônio 5.0 (White Martins), hidrogênio (White Martins), borohidreto de sódio (Aldrich), clorofórmio deuterado (Acros), água deuterada (Merck), acetato de manganês (II) tetrahidratado (Vetec), brometo de potássio espectroscópico (Acros), perclorato de sódio (Acros), peróxido de hidrogênio 30% (Vetec), cloreto de sódio (Nuclear), ferroceno (Acros), acetonitrila UV/HPLC (Tedia), metanol PA (Nuclear), diclorometano PA (Nuclear), clorofórmio PA (Nuclear), acetonitrila PA (Nuclear), etanol absoluto (Carlo Erba, Nuclear). Foram purificados antes de utilizado o seguintes reagentes: hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF₆) (Aldrich, recristalizado em etanol/água) e 2-piridinocarboxialdeído (Acros, destilado).

3.1.2 Espectroscopia de RMN ¹H

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker – FT 200 MHz, na Central de Análises do Departamento de Química. As amostras foram solubilizadas em 0,5 mL de solvente deuterado contendo TMS como padrão interno e acondicionadas em tubo de 5 mm.

3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho - IV

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR – 2000, na região de 4000 a 450 cm^{-1} . As amostras foram preparadas por dispersão em KBr em grau espectroscópico e prensadas (10 toneladas) formando pastilhas com cerca de 1 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Estas pastilhas foram introduzidas diretamente no caminho óptico do equipamento para leitura do percentual de transmitância (%T).

3.1.4 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros de absorção da região de 300 a 800 nm foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 19, em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As soluções dos complexos foram preparadas em acetonitrila de grau espectroscópico, com concentrações da ordem de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.5 Eletroquímica

O estudo do comportamento redox do complexo foi realizado através de voltametria cíclica em um pontenciostato-galvanostato PAR modelo 273. Os experimentos foram realizados em soluções de acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio, sob atmosfera de argônio, utilizando reagentes de grau espectroscópico e argônio 5.0 (H_2O , $\text{O}_2 < 3 \text{ ppm}$). Os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletródo utilizados foram, respectivamente, disco de carbono (área $\sim 3 \text{ mm}^2$), Ag/Ag⁺ e fio de platina. Ferroceno foi utilizado como padrão interno.¹⁵

3.1.6 Reatividade frente ao desproporcionamento do peróxido de hidrogênio

A evolução de oxigênio foi medida com o uso de um reator artesanal. Neste experimento conecta-se, por meio de uma mangueira, um balão de duas bocas a

uma bureta invertida e cheia de água sobre um recipiente também com água (Figura 6). No balão, adicionaram-se 10 mL de uma solução com concentração conhecida do complexo em acetonitrila. Em seguida, fechou-se o sistema com um septo de borracha e, através de uma seringa, adicionou-se um volume conhecido de peróxido de hidrogênio 12 mol.L^{-1} , anotando o volume de gás evoluído em intervalos regulares de tempo.

Antes de cada experimento, realizou-se um teste “branco” adicionando-se a solução de peróxido de hidrogênio sobre 10 mL de acetonitrila. Repetiu-se o teste com uma solução aquosa do sal perclorato, o contra-íon do composto sintetizado e em nenhum dos casos observou-se evolução de oxigênio.

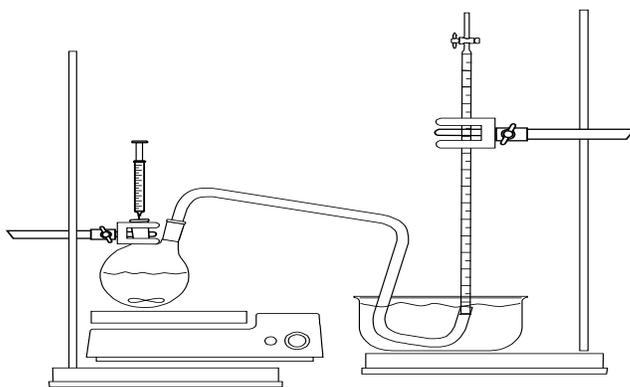
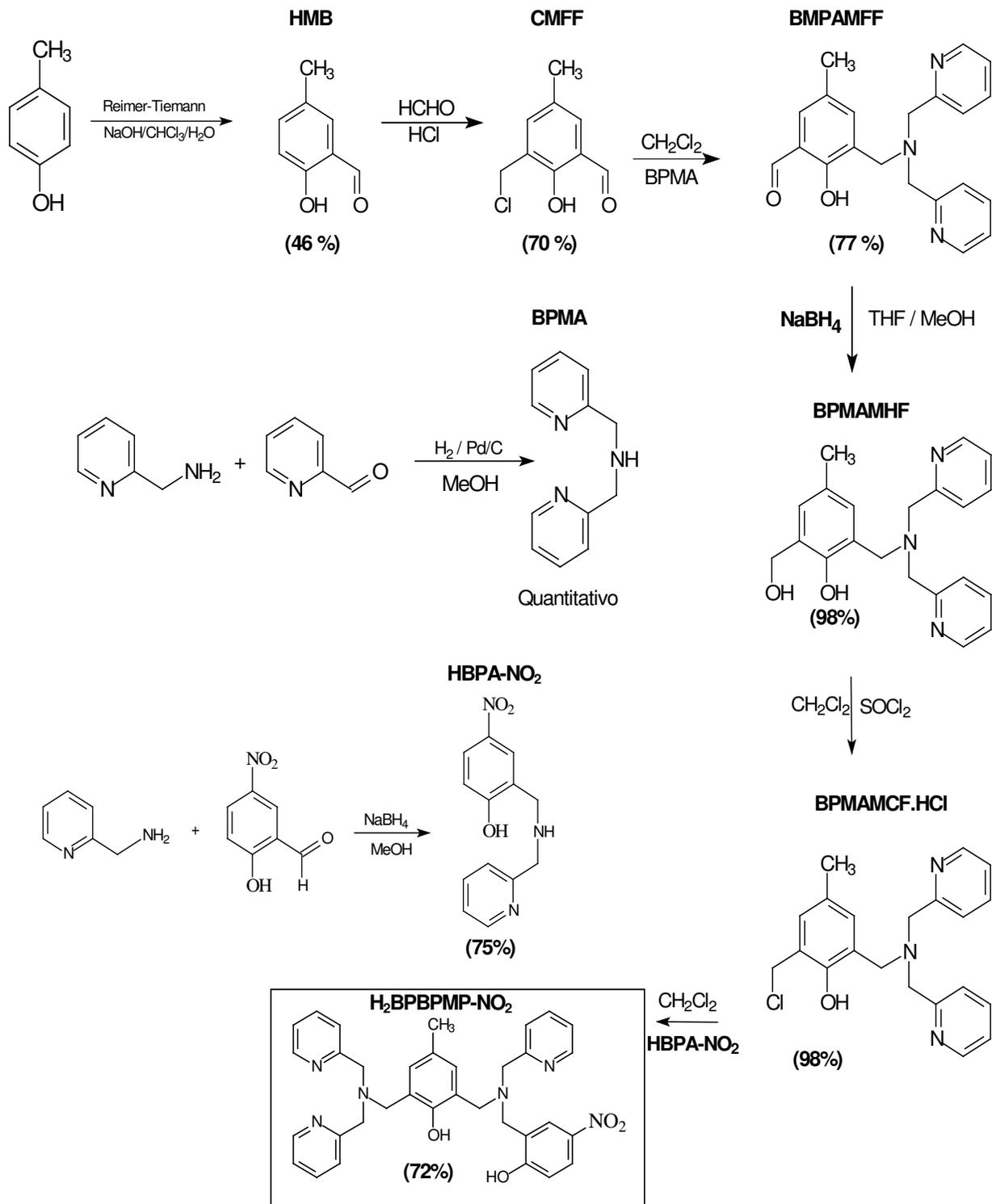


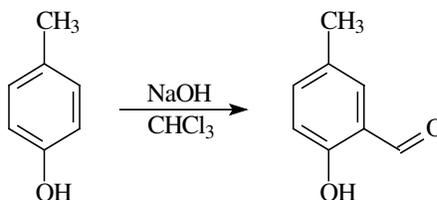
Figura 6. Reator montado em laboratório para acompanhar a evolução de oxigênio a partir da reação de desproporcionamento do peróxido de hidrogênio.

3.2 SÍNTESE DO LIGANTE



Esquema 1. Esquema da rota utilizada para síntese do ligante H₂BPBPMP-NO₂.

3.2.1 Síntese do 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (HMB) ¹⁶

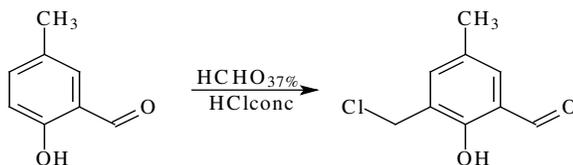


O HMB foi preparado através de uma reação de formilação do *p*-cresol, baseada no procedimento descrito na literatura para a reação de Reimer-Tiemann.¹⁷ Em um balão de 3 bocas com capacidade para 500 mL, equipado com condensador, adicionou-se 250 mL de clorofórmio e 4,2 mL de *p*-cresol (0,04 mol; 108,14 g.mol⁻¹; 1,034 g.mL⁻¹). O balão foi colocado em um banho com temperatura controlada entre 56-60 °C e, sob agitação, iniciou-se a adição de 12 g de NaOH (0,3 mol; 40 g.mol⁻¹) solubilizados em 10 mL de água destilada, em pequenas porções durante as 3 primeiras horas de reação. A reação foi mantida por mais 1 hora e então deixou-se resfriar até a temperatura ambiente. Adicionou-se então cerca de 50 mL de água destilada e, sob agitação, iniciou-se o ajuste para pH = 2 com HCl concentrado. A fase orgânica foi então separada, lavada com água destilada, seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. O material restante (óleo preto viscoso) foi destilado a pressão reduzida com auxílio de uma coluna de vigreux de 40 cm (55 – 65 ° C a 0,1 mmHg). Obtiveram-se 28,5 g de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (136,15 g.mol⁻¹) com rendimento de 46 %. **P.F.:** 54-57°C.

IV (KBr), em cm⁻¹: ν (C-H_{ar} e C-H_{alif}) 3024-2864; ν (C-H_{ald}) 2738; ν (C=O) 1658; ν (C=C) 1590-1484; δ (O-H) 1372; ν (C-O_{fenol}) 1282; δ (C-H_{ar}) 742.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 2,34 (s, 3 H, CH₃); 6,90 (d, 1 H, CH_{ar}); 7,34 (dd, 2 H, CH_{ar}); 9,85 (s, 1 H, CH_{ald}); 10,84 (s, 1 H, OH_{fenol}).

3.2.2 Síntese do 2-clorometil-4-metil-6-formil-fenol (CMFF)¹⁶



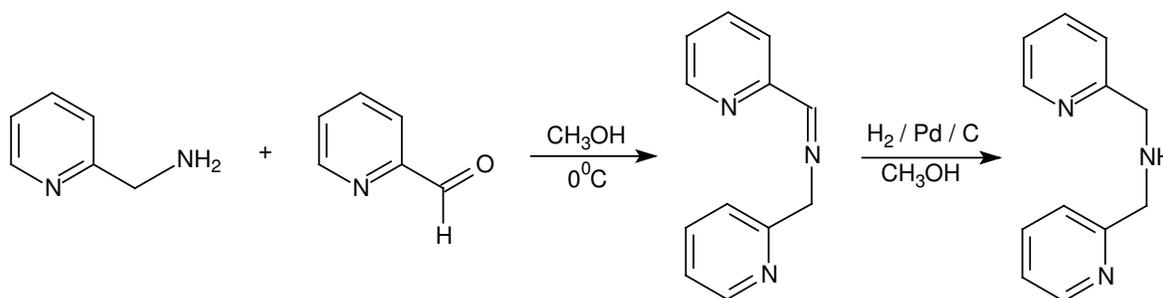
Em um balão de 250 mL foram acondicionados 6,4 g de 2-hidróxi-5-metilbenzaldeído (4,7 mmol; 136,15 g.mol⁻¹), 7,5 mL de formaldeído 37 % e 25 mL de ácido clorídrico concentrado. Esta mistura foi refluxada durante 15 minutos sob agitação magnética e em seguida resfriada até 0 °C, formando um precipitado compacto no fundo do balão, que foi triturado, filtrado sob vácuo e rescrystalizado em etanol absoluto a quente. O sólido obtido foi deixado secar em dessecador com sílica sob vácuo por 12 horas e estocado sob argônio a temperatura inferior a -10 °C. Obtiveram-se 5 g do produto 2-clorometil-4-metil-6-formil-fenol (CMFF) (184,62 g.mol⁻¹) com 70 % de rendimento. **P.F.:** 95-96 °C

IV (KBr) em cm⁻¹: ν (C-H_{ar} e C-H_{alif}) 3048-2852; ν (C-H_{ald}) 2749; ν (C=O) 1664; ν (C=C) 1600-1470; δ (O-H) 1378; ν (C-O_{fenol}) 1257; δ (C-H_{ar}) 703; ν (C-Cl) 613.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 2,35 (s, 3 H, CH₃); 4,67 (s, 2 H, CH₂); 7,35 (s, 1 H, CH_{ar}); 7,46 (s, 1 H, CH_{ar}) ; 9,86 (s, 1 H, CH_{ald}); 11,25 (s, 1 H, OH_{fenol}).

OBSERVAÇÃO: *Durante esta reação forma-se o composto bis-(clorometil)éter, altamente tóxico e comprovadamente um potente agente carcinogênico. Portanto, a reação deve ser realizada em capela com boa exaustão, utilizando-se máscara e luvas. Todo o material utilizado deve ser lavado com solução alcalina (por exemplo, etanol/água/KOH: 60 mL/40 mL/5 g, na capela), pois o bis-(clorometil)éter é rapidamente hidrolisado a formaldeído e ácido clorídrico na presença de base. A solução reacional e todos os resíduos devem ser descartados somente após correção do pH (pH>9,0) por adição hidróxido de sódio ou potássio.*

3.2.3 Síntese da bis-(2-piridilmetil)amina (BPMA)¹⁶

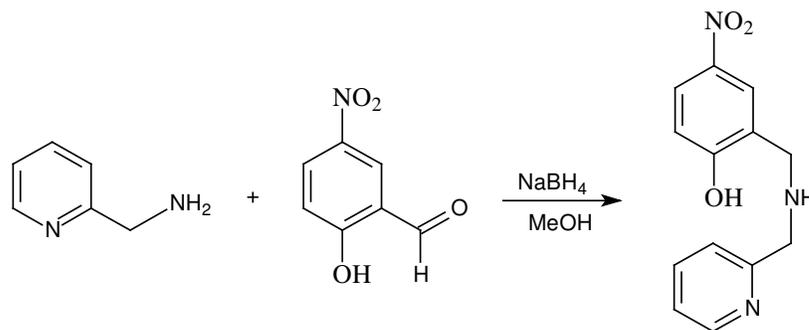


O ligante BPMA foi sintetizado através de modificação do procedimento descrito na literatura.¹³ Em um béquer de 400 mL foram adicionados 100 mL de metanol e 51,5 mL (108,14 g.mol⁻¹; 0,5 mol; 1,049 g.mL⁻¹) de 2-aminometilpiridina, sob agitação magnética e resfriados sob banho de gelo. Em seguida adicionou-se 47,56 mL (107,11 g.mol⁻¹; 0,5 mol; 1,126 g.mL⁻¹) de 2-piridinocarboxialdeído e deixou-se a mistura reagir por uma hora. Então, a solução foi transferida para um recipiente apropriado contendo 1,0 g de paládio/carbono 5% (previamente ativado em 50 mL de metanol por 1 hora), sob atmosfera de hidrogênio a 60 psi, e agitada durante 15 horas. A solução foi então separada do catalisador por filtração e o solvente evaporado a pressão reduzida a 40 °C. Para eliminação completa do solvente, deixou-se o balão sob vácuo (0,1 mmHg) por 12 horas aquecido a 40 °C. O produto BPMA foi obtido como um óleo amarelo com rendimento quantitativo foi então acondicionado em um frasco escuro e estocado em temperatura inferior a 0 °C.

IV (KBr) em cm⁻¹: ν (C-H_{ar} e C-H_{alif}) 3062-2828; ν (C=N e C=C) 1592-1434; ν (C-N) 1148; δ (C-H_{ar}) 758.

¹H RMN, ppm (CDCl₃): 2,90 (s, 1 H, NH); 3,99 (s, 4 H, CH₂); 7,15 (dd, 2 H, CH_{ar}); 7,35 (d, 2H, CH_{ar}); 7,63 (dt, 2H, CH_{ar}); 8,56 (d, 2 H, CH_{ar}).

3.2.4 Síntese da (2-hidróxi-5-nitrobenzil)(2-piridilmetil)amina (HBPA-NO₂)¹⁸

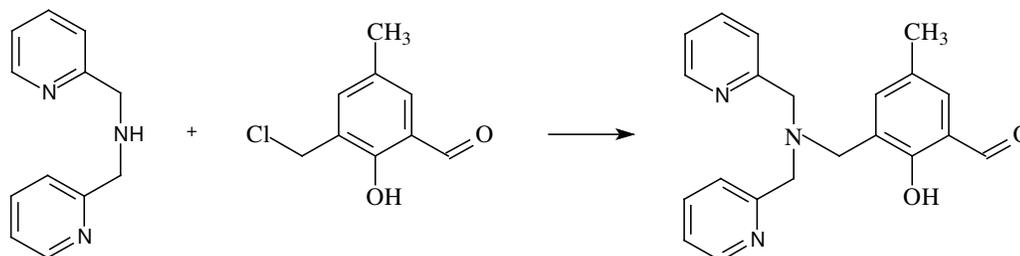


O ligante HBPA-NO₂ foi preparado através do procedimento experimental descrito na literatura.¹⁸ Em um béquer contendo 150 mL de metanol em um banho de gelo adicionou-se 2,06 mL (108,14 g.mol⁻¹; 1,049 g.mL⁻¹; 20 mmol) de 2-(aminometil)piridina, seguido por 3,34 g (167,12; 20 mmol) de 2-hidróxi-5-nitrobenzaldeído, sob agitação magnética. Após cerca de 5 minutos observou-se a formação de um precipitado amarelo e manteve-se a agitação magnética por mais 30 minutos e em seguida iniciou-se a adição de 0,76 g (37,54 g.mol⁻¹; 20 mmol) de borohidreto de sódio em pequenas porções durante 1 hora. Deixou-se reagir por mais uma hora e ajustou-se o pH entre 6 e 7 pela adição de HCl 2 mol.L⁻¹. O solvente foi evaporado sob vácuo a 40 °C e adicionou-se metanol à espuma restante, e levou-se ao freezer, onde permaneceu por alguns dias para precipitação do ligante. O precipitado foi filtrado sob vácuo e lavado com água gelada e posteriormente com metanol gelado. Deste modo obtiveram-se 3,9 g de HBPA-NO₂ (259 g.mol⁻¹) como um sólido de cor fortemente amarela com um rendimento de 75 %. **P.F.:** 158 - 160 °C.

IV (KBr), em cm⁻¹: ν (C-H_{Ar}) 3019; ν (C=N e C=C) 1591-1437; δ (O-H_{fenol}) 1379; ν (N=O)₂ 1336-1325; ν (C-O_{fenol}) 1279; δ (C-H_{Ar}) 768.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 3,95 (s, 2 H); 4,07 (s, 2 H); 6,86-8,13 (m, 6 H); 8.59 (s, 1 H).

3.2.5 Síntese do 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF)¹⁶

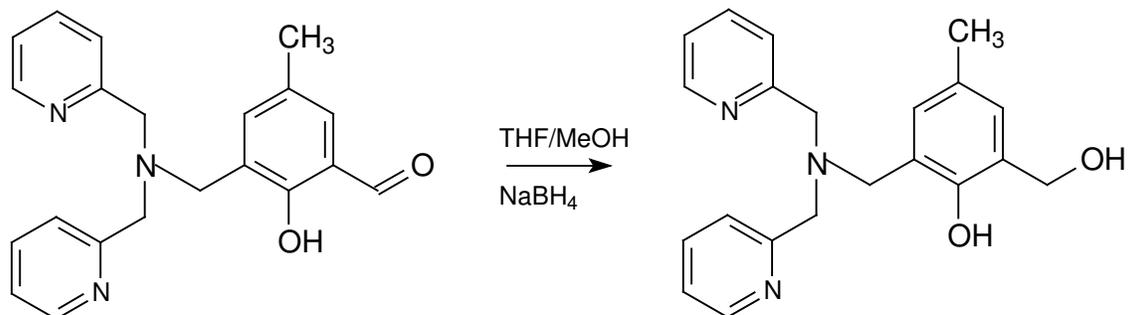


Em um balão de 250 mL, adicionou-se 5,6 g de CMFF ($184,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,03 mol), dissolvido em 80 mL de diclorometano e resfriado a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em um banho de gelo. Uma solução de 6,0 g de BPMA ($199,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,03 mol) e 4,2 mL de trietilamina ($101,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $0,727 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 0,03 mol) em 80 mL de diclorometano foi adicionada lentamente sobre o CMFF, realizando uma reação de substituição nucleofílica do cloreto no CMFF pela amina secundária do BPMA. Depois de completada a adição, o banho de gelo foi removido e a mistura reacional deixada sob agitação por 3 horas a temperatura ambiente. Terminada a reação, a solução resultante foi transferida para um funil de separação e lavada por 8 vezes com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado sob vácuo a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, restando um óleo amarelado que foi dissolvido em 40 mL de isopropanol a quente e transferido para um béquer. Após algumas horas, forma-se um precipitado cristalino que foi filtrado e lavado com isopropanol gelado. Obtiveram-se 8,0 g do BPMAMFF ($347,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 0,03 mol) com rendimento de 77%. **P.F.:** $127\text{-}130 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{Ar} e C-H_{Alif}) 3038-2849; ν (C=O) 1680; ν (C=N e C=C) 1591-1437; δ (O-H_{fenol}) 1378; ν (C-O_{fenol}) 1276; ν (C-N) 1114; δ (C-H_{Ar}) 773.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 2,30 (s, 3 H); 3,74 (s, 2 H); 3,94 (s, 4 H); 7,18-7,30 (m, 3 H); 7,40-7,47 (m, 3 H); 7,64-7,72 (m, 2 H); 8,60 (d, 2 H); 10,45 (s, 1H).

3.2.6 Síntese do 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-hidroximetil-fenol (BPMAMHF)¹⁶

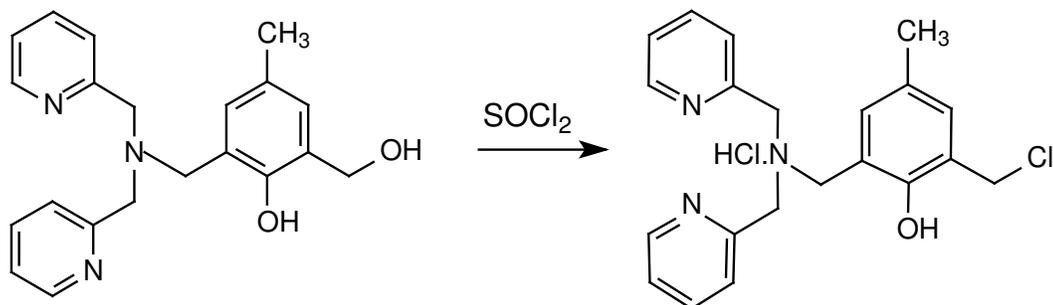


A um balão contendo 50 mL de tetrahydrofurano e 50 mL de metanol, foram adicionados sob agitação magnética, 13,6 g de BPMAMFF (347,42 g.mol⁻¹; 39 mmol) formando uma solução amarelo-clara. Adicionaram-se, em pequenas porções, 1,5 g (37,83 g.mol⁻¹; 39 mmol) de borohidreto de sódio, tornando a solução incolor ao final da adição. Então se ajustou o pH para 7 pela adição de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹, evaporou-se o solvente e adicionaram-se 100 mL de diclorometano e 50 mL de água ao óleo viscoso restante no balão. Essa mistura foi transferida para um funil de separação e a fase orgânica foi lavada 5 vezes com uma solução de bicarbonato de sódio e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado a pressão reduzida, restando um óleo viscoso na forma de uma espuma branca, que foi seco em dessecador com sílica sob vácuo. Obtiveram-se 13,3 g do BPMAMHF (349,43 g.mol⁻¹; 0,038 mol) com rendimento de 98 %.

IV (KBr), em cm⁻¹: ν (O-H) 3461; ν (C-H_{Ar} e C-H_{Alif}) 3043-2845; ν (C=N e C=C) 1592-1480; δ (O-H_{fenol}) 1379; ν (C-O_{fenol}) 1228; ν (C-N) 1116; δ (C-H_{Ar}) 771.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 2,23 (s, 3 H, CH₃); 3,76 (s, 2 H, ArCH₂N); 3,88 (s, 4 H, ArCH₂N); 4,73 (s, 2 H, ArCH₂OH); 6,82 (s, 1 H, CH_{Ar}); 6,95 (s, 1 H, CH_{Ar}); 7,17 (t, 2 H, CH_{Ar}); 7,32 (d, 2 H, CH_{Ar}); 7,63 (m, 2 H, CH_{Ar}); 8,56 (d, 2 H, CH_{Ar}).

3.2.7 Síntese do cloridrato de 2-[bis(2-piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-clorometilfenol (BPMAMCF.HCl)¹⁶

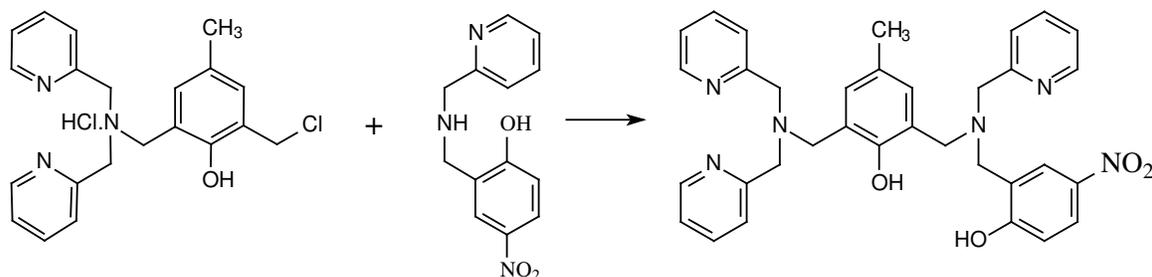


Em um balão de 125 mL foram solubilizados 13,3 g (349,43 g.mol⁻¹; 38 mmol) de BPMAMHF em 60 mL de diclorometano sob agitação magnética, formando uma solução incolor sobre a qual adicionou-se, gota a gota, 3,3 mL (118,97 g.mol⁻¹, 46 mmol, 1,64 g.mL⁻¹) de cloreto de tionila. Formou-se uma solução amarelo-clara que foi deixada em agitação por 30 minutos. Então evaporou-se o solvente até a secura a 40 °C sob vácuo; adicionou-se mais 50 mL de diclorometano, que foi novamente evaporado, e repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes para minimizar a quantidade de dióxido de enxofre presente no balão. Formou-se uma espuma branca que foi seca sob alto vácuo (0,1 mmHg) a 40 °C por 24 horas, obtendo 17,6 g do produto, com um excesso de massa de 2,2 g em relação a uma massa de 15,4 g esperada para o composto BPMAMCF.HCl (404,34 g.mol⁻¹).

IV (KBr), em cm⁻¹: ν (C-H_{Ar} e C-H_{Alif}) 3056-2921; ν (C=N e C=C) 1616-1465; δ (O-H_{fenol}) 1380; ν (C-O_{fenol}) 1213; ν (C-N) 1164; δ (C-H_{Ar}) 765; ν (C-Cl) 623.

RMN¹H, ppm (D₂O): 2,07 (s, 3 H, CH₃); 3,71 (s, 4 H, ArCH₂N); 4,41 (s, 2H, ArCH₂Cl); 4,80 (s, 2H, ArCH₂Cl); 6,73 (s, 1 H, CH_{Ar}); 6,87 (s, 1 H, CH_{Ar}); 7,87 (m, 4 H, CH_{Ar}); 8,42 (t, 2 H, CH_{Ar}); 8,64 (d, 2 H, CH_{Ar}).

3.2.8 Síntese do ligante 2-bis{(2-piridilmetil)-aminometil}-6-{(2-piridilmetil)(2-hidroxi-5-nitro-benzil)aminometil}-4-metilfenol ($H_2BPBPMP-NO_2$)



O ligante $H_2BPBPMP-NO_2$ foi preparado através de uma modificação do procedimento experimental descrito na literatura.¹⁶ Em um balão contendo 100 mL de diclorometano, realizou-se a reação de 6,07 g de $BPMAMCF.HCl$ (15 mmol; $404,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) com 3,89 g de $HBPA-NO_2$ ($259 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 15 mmol), na presença de 5,2 mL de trietilamina (37 mmol; $101,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $0,727 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), sob refluxo e agitação magnética durante 30 horas. Após este período, a solução foi lavada 8 vezes com uma solução saturada de bicarbonato de sódio e a fase orgânica seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado a pressão reduzida e o óleo amarelo resultante foi solubilizado em metanol. Esta solução foi mantida sob refrigeração (freezer) durante 24 horas, o que provocou a precipitação do produto, que foi filtrado e seco sob vácuo. Obtiveram-se 6,35 g do ligante $H_2BPBPMP-NO_2$ ($590,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) com rendimento de 72 %. **P.F.:** 80-81 °C

IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{Ar} e C-H_{Alif}) 3060-2824; ν (C=N e C=C) 1571-1434; ν (N=O)₂ 1335; δ (O-H_{fenol}) 1362; ν (C-O_{fenol}) 1290; ν (C-N) 1090; δ (C-H_{Ar}) 754. (Figura 7).

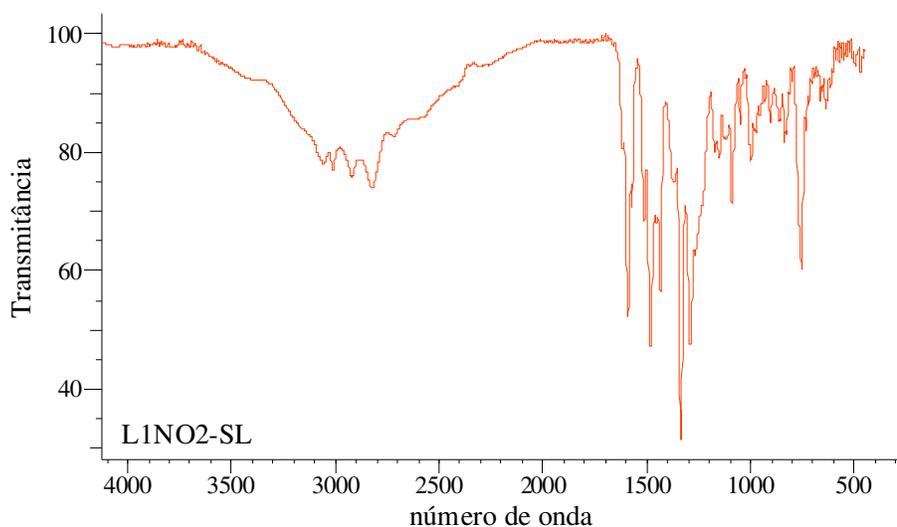


Figura 7. Espectro no infravermelho do ligante H₂BPBPMP-NO₂ em KBr.

RMN¹H, ppm (CDCl₃): 2,19 (s, 3 H); 3,92 (m, 12 H); 6,81-8,07 (m, 14 H); 8,56 (m, 3 H); (Figura 8).

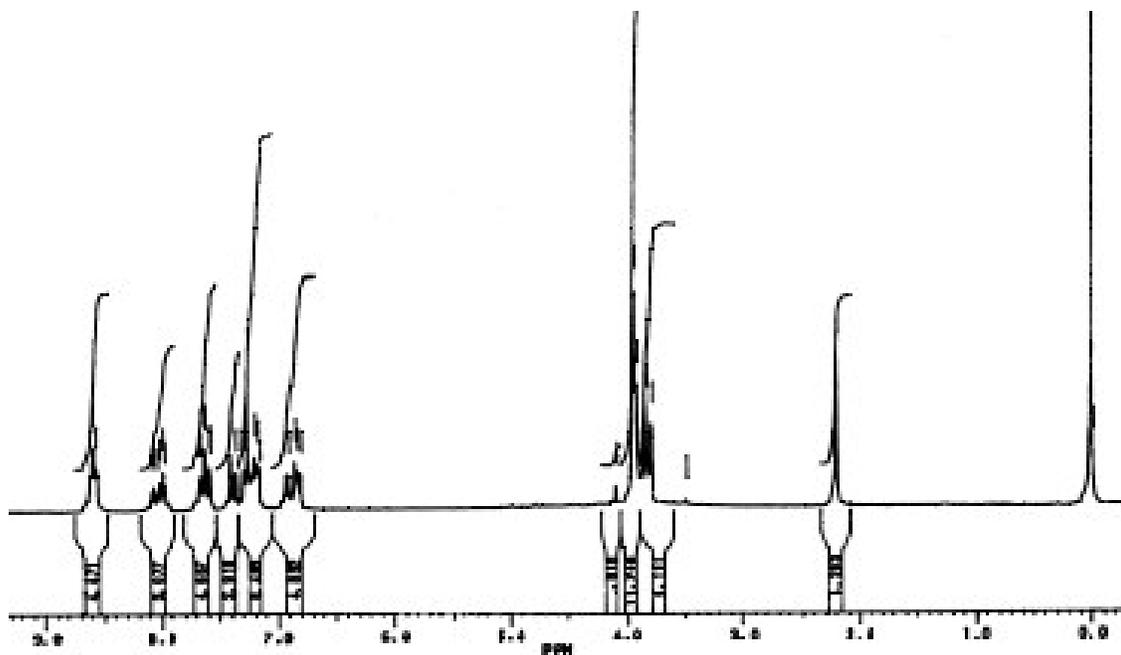
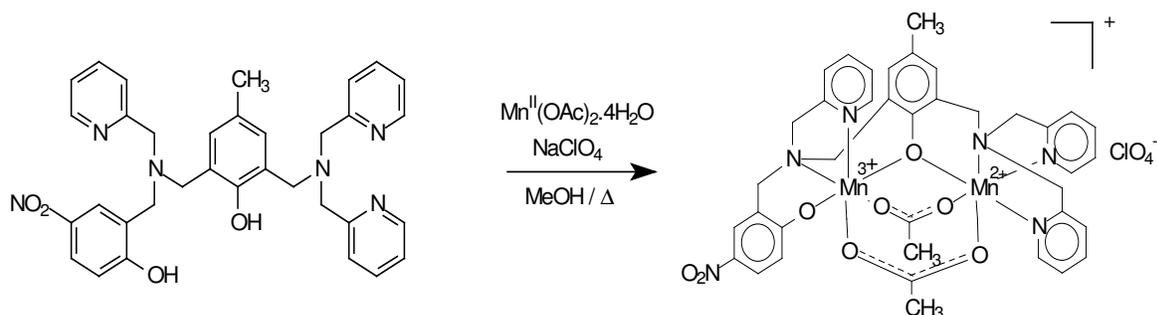


Figura 8. Espectro de RMN ¹H do ligante H₂BPBPMP-NO₂ em CDCl₃.

3.3 SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP-NO}_2)(\mu\text{-OAc})_2]\text{ClO}_4$ -Complexo1



Em um béquer contendo 40 mL de metanol dissolveram-se 0,295 g do ligante $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ (0,5 mmol; $590,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sob agitação e aquecimento moderado a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Sobre esta solução amarelo-clara adicionaram-se 0,245 g de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol; $245,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e 0,122 g de NaClO_4 (1,0 mmol; $122,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), e a coloração alterou-se para vermelho escuro, comprovando assim a oxidação de pelo menos dos centros de manganês pelo oxigênio presente na atmosfera. O aquecimento e agitação foram mantidos por cerca de 15 minutos; então a solução foi filtrada e deixada em repouso por 24 horas resultando em um precipitado cristalino vermelho escuro.

ATENÇÃO: Embora nenhum problema tenha sido encontrado na síntese do complexo 1, sempre devem ser tomadas precauções no manuseio de sais de perclorato por serem potencialmente explosivos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho - IV

Os compostos orgânicos, ou seja, o ligante final $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ e todos os precursores, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e as principais bandas foram atribuídas com base em semelhança, de modo a serem

utilizadas para acompanhar a formação dos compostos em cada etapa da reação. A Tabela 3 apresenta as principais bandas e atribuições para os compostos orgânicos.

Tabela 3. Principais bandas e atribuições, em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho para os compostos HMB (I), CMFF (II), BPMA (III), HBPA- NO_2 (IV), BPMAMFF (V), BPMAMHF (VI), BPMAMCF.HCl (VII) e $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ (VIII).

Atribuições	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\nu (\text{N}=\text{O})_2$	-	-	-	1336	-	-	-	1335
				e				
				1325				
$\nu (\text{C-H}_{\text{ar}})$	3024	3048	3062	3019	3038	3043	3056	3060
e	e	e	e		e	e	e	e
C-H_{alif}	2864	2852	3228		2849	2845	2921	2824
$\nu (\text{C-H}_{\text{ald}})$	2738	2749	-	-	-	-	-	-
$\nu (\text{C}=\text{O})$	1658	1664	-	-	1680	-	-	-
$\nu (\text{C}=\text{N})$	1590	1600	1592	1591	1591	1592	1616	1571
e	e	e	e	e	e	e	e	e
$\text{C}=\text{C}$	1484	1470	1494	1437	1437	1480	1465	1434
$\delta (\text{O-H}_{\text{fenol}})$	1372	1378	-	1379	1378	1379	1380	1362
$\nu (\text{C-O}_{\text{fenol}})$	1282	1257	-	1279	1276	1228	1213	1290
$\nu (\text{C-N})$	-	-	1148	-	1114	1116	1164	1090
$\delta (\text{C-H}_{\text{ar}})$	742	703	758	768	773	771	765	754
$\nu (\text{C-Cl})$	-	613	-	-	-	-	623	-

4.1.2 Espectroscopia de RMN ^1H

A espectroscopia de RMN ^1H foi uma técnica bastante útil para a caracterização de cada composto sintetizado. Os deslocamentos químicos e a

integração dos sinais observados nos espectros de RMN ^1H permitiram determinar o número de hidrogênios presentes em cada composto assim como foi possível distinguí-los. Os valores de deslocamento químico (δ_{H} em ppm), o número de hidrogênios correspondentes e as atribuições dos sinais estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4. Deslocamentos químicos, em ppm, observados nos espectros de RMN ^1H para os compostos HMB (I), CMFF (II), BPMA (III), HBPA- NO_2 (IV), BPMAMFF (V), BPMAMHF (VI), BPMAMCF.HCl (VII) e $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ (VIII).

Atribuições	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CH_3	2,34/3H	2,35/3H	-	-	2,27/1H	2,23/3H	2,07/3H	2,19/3H
$\text{Ar-CH}_2\text{-Cl}$	-	4,67/2H	-	-	-	-	4,41/2H	
$\text{Ar-CH}_2\text{-N}$	-	-	3,99/4H	3,95/2H	3,86/2H	3,76/4H	3,71/4H	3,92/12H
				4,07/2H	3,94/4H	3,88/2H	4,80/2H	
$\text{Ar-CH}_2\text{-OH}$	-	-	-	-	-	4,73/2H	-	-
NH	-	-	2,90/1H	-	-	-	-	
CH_{ar}	6,90/1H	7,35/1H	7,15/2H	6,86 –	7,21/3H	6,82/1H	6,73/1H	6,81 –
	7,34/2H	7,46/1H	7,35/2H	8,13/6H	7,44/3H	6,95/1H	6,87/1H	8,07/ 14H
			7,63/2H	8,56/1H	7,65/2H	7,17/2H	7,87/4H	8,56/3H
			8,56/2H		8,58/2H	7,32/2H	8,42/2H	
						7,63/2H	8,64/2H	
						8,56/2H		
CH_{ald}	9,85/1H	9,86/1H	-	-	10,43/1H	-	-	-
OH_{fenol}	10,84/1H	11,25/H	-	-	-	-	-	-

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho - IV

A espectroscopia no IV é geralmente utilizada como uma análise preliminar e mostrou-se muito útil na caracterização inicial dos complexos, uma vez que a formação dos mesmos pôde ser acompanhada pela presença das bandas características de cada ligante. Sendo assim, o espectro no infravermelho do complexo **1** é bastante similar ao espectro do respectivo ligante, indicando a presença do mesmo no composto isolado. Bandas adicionais, referentes ao contra-íon e ligantes ponte também são observadas. Na Tabela 5 estão apresentadas as principais bandas e atribuições para o complexo **1**.

Tabela 5. Principais bandas e atribuições em cm^{-1} do espectro no infravermelho para o complexo **1** em pastilha de KBr.

Atribuições	Complexo 1
$\nu (\text{N}=\text{O})_2$	1502-1304
$\nu (\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$ e $\text{C}-\text{H}_{\text{alif}}$)	3054-2838
$\nu (\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C})$	1586-1476
$\nu_{\text{ass}} (\text{OAc})$	1570
$\nu_{\text{sim}} (\text{OAc})$	1420
$\nu (\text{C}-\text{O})$	1278
$\nu (\text{Cl}-\text{O})$	1090

A Figura 9 ilustra uma sobreposição do espectro do ligante livre e do respectivo complexo onde podem ser observadas as similaridades e diferenças entre os mesmos. O ligante $\text{H}_2\text{BPBPMP-NO}_2$ apresenta bandas intensas entre 1571 e 1434 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ dos anéis

aromáticos. No complexo **1** esta banda também é observada com intensidade similar. No entanto observa-se um alargamento dessas bandas devido à presença de grupos acetato coordenados de forma bidentada entre os centros metálicos, cujos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação O–C=O absorvem entre 1570 e 1420 cm^{-1} . Estas bandas são intensas e diferem em energia em 150 cm^{-1} , que é um valor típico de um ligante carboxilato ponte ligado de forma bidentada¹⁹. A ausência da banda de média intensidade em aproximadamente 1362 cm^{-1} no espectro do complexo, observada no ligante livre, devido à deformação angular fora do plano da ligação O–H_{fenol}, indica a desprotonação do fenol e assim a formação da ponte fenóxido.

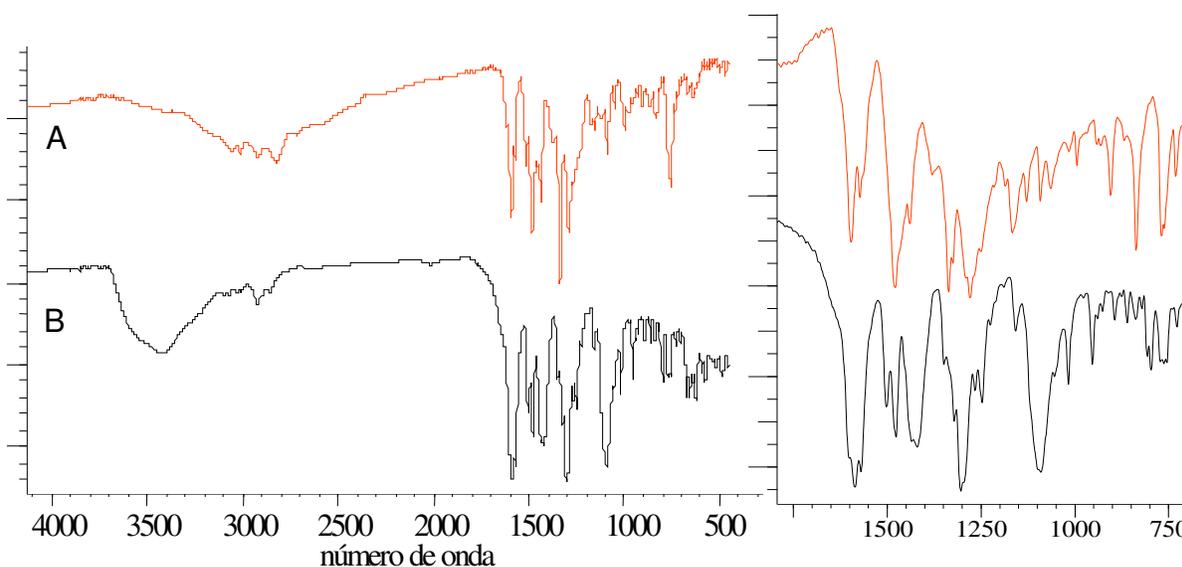


Figura 9. Espectros no infravermelho dos compostos: A = H₂BPBPMP-NO₂ e B = Complexo **1** (esquerda) e expansão da região entre 1600 e 750 cm^{-1} (direita).

Outra característica interessante refere-se à presença do contra-íon. A absorção referente ao mesmo é visualizada no complexo **1** pelo mesmo apresentar o ânion perclorato, o qual é facilmente detectado pela banda intensa em 1090 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Cl–O.

4.2.2 Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico de **1** apresenta duas bandas de absorção entre 300 e 800 nm (Figura 10). O máximo de absorção em 365 nm ($\epsilon = 3965 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) atribuída a uma transferência de carga do tipo ligante metal do oxigênio do fenolato para o manganês(III). O ombro em cerca de 446 nm ($\epsilon = 514 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) é atribuído a uma transição d-d.

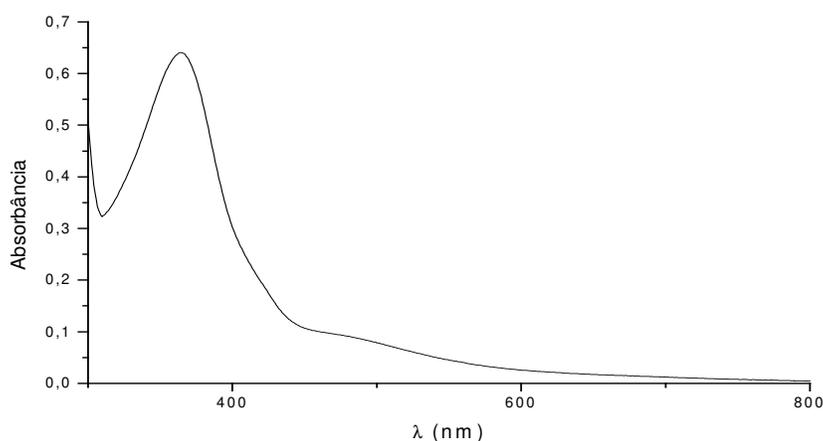


Figura 10. Espectro eletrônico do complexo **1** em CH_3CN .

Em comparação com o complexo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BPBPMP})(\mu\text{-OAc})_2]\text{BF}_4$ (Complexo **2**), publicado por Neves e colaboradores, o complexo **1** apresenta somente uma banda de transferência de carga que provavelmente é a sobreposição das duas bandas observadas no complexo **2**, $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\pi^*$ (Mn^{III}) e $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\sigma^*$ (Mn^{III}). Isso se deve ao grupo nitro que diminui a densidade eletrônica do fenolato sobre o metal e desloca para valores de maior energia a banda de transferência de carga (deslocamento hipsocrômico), ocasionando a sua sobreposição observando que o valor corresponde a aproximadamente a soma das duas.

Tabela 6. Dados de espectroscopia eletrônica para os complexos **1** e **2** em CH₃CN.

Composto	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
1 - [Mn ^{II} Mn ^{III} (BPBPMP-NO ₂)(μ -OAc) ₂] ⁺	365	3965
	446	514
2 - [Mn ^{II} Mn ^{III} (BPBPMP)(μ -OAc) ₂] ⁺ (12)	367	2540
	464	1870

4.2.3 Eletroquímica

As propriedades redox do complexo **1** foram investigadas por voltametria cíclica. A Figura 11 mostra o voltamograma cíclico do complexo **1**, registrado a 25 mV/s, utilizando o par redox Fc⁺/Fc como padrão interno em acetonitrila a 25 °C.

O complexo **1** apresenta duas ondas *quasi*-reversíveis: uma em 475 mV vs Fc⁺/Fc atribuída ao processo Mn^{III}Mn^{II} \rightleftharpoons Mn₂^{III} e outra em -210 mV atribuída ao par redox Mn^{II}Mn^{III} \rightleftharpoons Mn₂^{II}.

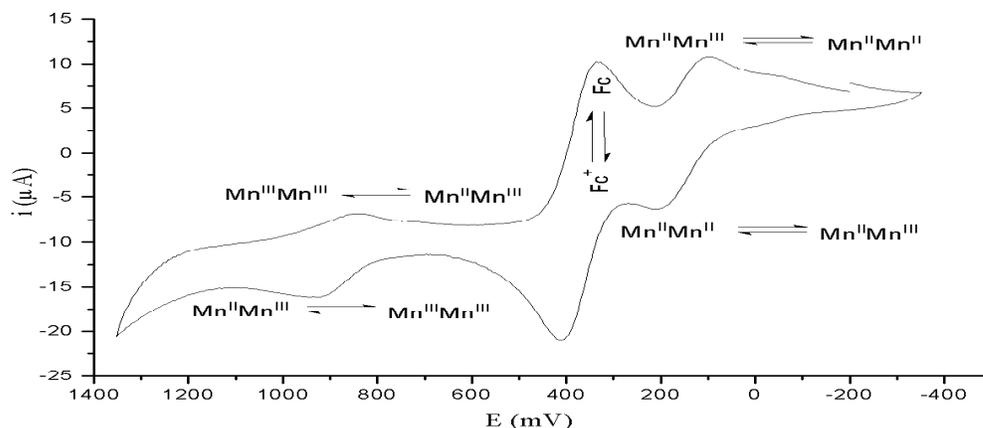


Figura 11. Voltamograma cíclico do complexo **1** em CH₃CN. Eletrodo de trabalho: Carbono; eletrodo auxiliar: Platina; eletrodo de referência: Ag/Ag⁺; eletrólito suporte: TBAPF₆ (0,1 mol.L⁻¹); padrão interno: Ferroceno; velocidade de varredura: 25 mV/s.

De acordo com a tabela 7, pode-se observar que o efeito do grupo nitro sobre o manganês (III) ligado ao fenolato no complexo **1** deslocou o potencial para valores menos negativos (-210 mV vs Fc⁺/Fc) quando comparado ao complexo **2** que possui o fenolato sem substituição (-445 mV vs Fc⁺/Fc), resultando em um $\Delta E_{1/2}$ de 235 mV vs Fc⁺/Fc para o processo $Mn^{II}Mn^{III} \rightleftharpoons Mn_2^{II}$. Resultado este coerente com o previsto já que o grupo nitro retira densidade eletrônica sobre o manganês (III), tornando assim mais fácil a redução do mesmo.

Tabela 7. Dados da voltametria cíclica dos complexos **1** e **2** vs ferroceno em acetonitrila.

Composto	$E_{1/2}$ (A) (mV)	$E_{1/2}$ (B) (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
1 - $[Mn^{II}Mn^{III}(BPBPMP-NO_2)(\mu-OAc)_2]^+$	- 210	+ 475	685
2 - $[Mn^{II}Mn^{III}(BPBPMP)(\mu-OAc)_2]^+$ (12)	- 445	+ 520	965

Assim, as propriedades eletroquímicas dos complexos **1** e **2** são consistentes com a série de Hammet quando compara-se os efeitos dos grupos substituintes H e NO₂, sobretudo sobre o manganês (III) que está ligado ao grupo fenolato substituído.

Um outro fator que pode ser comparado é a capacidade do ligante H₂BPBPMP-NO₂ estabilizar a espécie de valência mista Mn^{III}Mn^{II}, já que este é um ligante não simétrico que possui um lado macio (duas piridinas e um nitrogênio amínico com átomos doadores) e um lado duro (uma piridina, um nitrogênio amínico e um fenolato como átomos doadores) que possuem um papel importante na estabilização de complexos dinucleares contendo um metal duro (Mn^{III}) e um macio (Mn^{II}).²⁰ O $\Delta E_{1/2} = (|E_{1/2}(A) - E_{1/2}(B)|)$, faixa em que a espécie de valência mista está presente em solução e que depende fortemente do ligante utilizado, é menor para o complexo **1**, o que resulta em uma diminuição da faixa da estabilidade do complexo de valência mista quando comparado ao complexo **2**, sugerindo que o grupo nitro desestabiliza a espécie de valência mista.

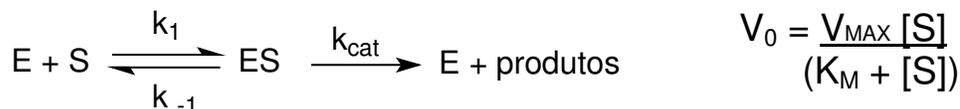
4.2.4 Reatividade

A avaliação do efeito da concentração do substrato, H_2O_2 , sobre a velocidade de desproporcionamento do mesmo, promovida pelo complexo **1** foi investigada em CH_3CN pelo método das velocidades iniciais. A Tabela 8 mostra os valores das velocidades iniciais (v_0) obtidas a partir da variação da concentração do substrato, sendo cada medida feita em quintuplicata.

Tabela 8. Velocidades iniciais (v_0) para o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio na presença de **1** ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) em função da concentração do substrato.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L^{-1}	$v_0 \times 10^4$ $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
0,03	$3,60 \pm 0,03$
0,06	$7,42 \pm 0,05$
0,12	$9,57 \pm 0,05$
0,18	$10,30 \pm 0,07$
0,24	$11,40 \pm 0,10$
0,30	$12,00 \pm 0,12$

Pode-se observar que há uma dependência linear da velocidade em baixas concentrações do substrato. Com o aumento da concentração do substrato ocorre um desvio da linearidade, atingindo uma curva de saturação. Esta dependência da velocidade com a concentração do substrato sugere que a reação de desproporcionamento ocorra com a formação de um intermediário complexo-substrato. Assim, o modelo de Michaelis-Menten pôde ser aplicado para o sistema, conforme a equação abaixo,



de maneira que os dados foram ajustados pelo método de linearização de Lineweaver-Burk.²¹ O gráfico recíproco ($1/[H_2O_2]$ vs $1/V_0$) e os parâmetros cinéticos estão apresentados na Figura 12 (b) e na Tabela 9, respectivamente.

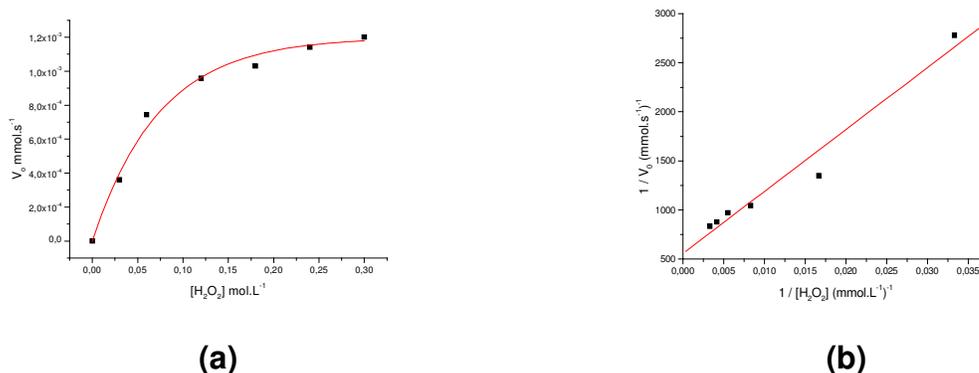


Figura 12. (a) Dependência da velocidade de reação de desproporcionamento do H_2O_2 com a concentração do substrato para o complexo **1** **(b)** Linearização de Lineweaver-Burk. Condições: $[Complexo] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; CH_3CN a $25^\circ C$.

O complexo **1**, quando comparado ao **2**, exibe uma menor reatividade que pode ser observada pela eficiência catalítica, sendo esta associada à constante catalítica e à de Michaelis-Menten (Tabela 9). Estes parâmetros estão relacionados com a afinidade complexo-substrato, sugerindo que a influência do grupo nitro diminui a associação do substrato ao complexo (K_{ass}).

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a reação de desproporcionamento promovida pelos complexos **1** e **2** em CH_3CN a $25^\circ C$.¹¹

Complexo	$V_{m\acute{a}x} \times 10^3$ mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹	K_M mmol.L ⁻¹	k_{cat} s ⁻¹	$K_{ass}^a \times 10^3$ mmol ⁻¹ .L	$E^b \times 10^3$ mmol ⁻¹ .L.s ⁻¹
1	1,79	113	1,59	8,84	14,04
2	2,48	82,63	2,48	12,10	30,01

^a $K_{ass} = 1/K_M$; ^b $E = k_{cat}/K_M$ (Eficiência catalítica).

Portanto, o efeito do grupo nitro sobre o potencial redox do manganês (III), diminuindo a faixa de estabilidade da espécie de valência mista é um fator que

pode estar relacionado com a afinidade substrato-complexo que muda a reatividade do complexo.

Uma maneira de confirmar esta proposta seria a síntese de um complexo com um ligante substituído com um grupo doador de elétrons, para assim comprovar se a atividade está relacionada a estabilização da espécie Mn^{III} – fenolato, e observar se o um grupo efeito com contrário ao nitro (doador de elétrons) resultará em um complexo mais reativo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ligante não simétrico $H_2BPBPMP-NO_2$ foi sintetizado com sucesso, apresentando características binucleantes frente ao metal empregado (Mn^{III} e Mn^{II}). O ligante foi obtido com rendimento e pureza adequados para a síntese de compostos de coordenação e caracterizado por RMN 1H e infravermelho.

Partindo-se do ligante $H_2BPBPMP-NO_2$, foi sintetizado um novo complexo homobinuclear de valência mista $[Mn^{III}Mn^{II}(BPBPMP-NO_2)(\mu-OAc)_2]ClO_4$ que foi caracterizado por análises espectroscópicas (eletrônica e infravermelho) e eletroquímicas (voltametria cíclica) e dada sua analogia ao complexo já estudado e descrito na literatura $[Mn^{II}Mn^{III}(BPBPMP)(\mu-OAc)_2]BF_4$ ¹², foram realizados estudos da reatividade do mesmo, frente ao desproporcionamento do H_2O_2 . Estudos demonstraram cinética de saturação com H_2O_2 (0,3 – 3 mmol) que, tratada pelo método das velocidades iniciais, obtêm-se os seguintes parâmetros cinéticos: $v_{max} = 1,79 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}$, $K_M = 113 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $k_{cat} = 1,59 \text{ s}^{-1}$.

O efeito do grupo nitro sobre o potencial redox foi como esperado e houve uma diminuição da atividade catalítica do complexo. Assim, o fenolato substituído ligado ao manganês (III) está relacionado com a eficiência do complexo, sendo que para comprovar esta proposta, é necessária a síntese de complexos com ligantes substituídos com grupos doadores de elétrons

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NEVES, A. Química Bioinorgânica. LED/UFSC. Florianópolis: EdUFSC, 2001.
2. COWAN, J. A. Inorganic Biochemistry – an introduction. 2^a Ed. New York: Ed. Wiley-VCH, 1993.
3. LIPPARD, S. J.; BERG, J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. Califórnia: University Science Books, 1994.
4. REEDJIK, J.; BOUWMAN, E. Bioinorganic Catalysis: Second Edition, Revised and Expanded. New York, NY, USA: Marcel Dekker Incorporated, 1999.
5. ZÁMOCKY, M.; KOLLER, F. Prog. Biophys. Mol. Biol., v.72, p. 19-65, 1999.
6. WHITTAKER, M. M., BARYNIN, V. V., ANTONYUK S. V., WHITTAKER, J. W., Biochemistry, v. 38, p. 9126-9136, 1999.
7. BARYNIN, V. V., WHITTAKER, M. M., ANTONYUK, S. V., LAMZIN, V. S., HARRISON, P. M., ARTYMIUK, P. J., WHITTAKER, J. W., Structure, v. 9, p. 725-738, 2001.
8. BARYNIN V. V., HEMPSTEAD P. D., VAGIN A. A., ANTONYUK S. V., MELIK-ADAMYAN V. R., LAMZIN V. S., HARRISON P. M., ARTYMIUK P. J., J. Inorg. Biochem.,v. 67, p. 196, 1997.
9. KHANGULOV, S.V; GOLDFELD, M.G.; GERASIMENKO, V.V.; ANDREEVA, N.E.; BARYNIN, V.V.; GREBENKO, A.I. J. Inorg. Biochem., v. 40, p. 279-292, 1990.
10. PESSIKI, P. J., DISMUKES G. C. J. Am. Chem. Soc.,v. 116, p. 898-903 1994.
11. MEIER, A. E., WHITTAKER, M. M., WHITTAKER J. W., Biochemistry, v. 35, p. 348-360, 1996.
12. KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOLUZZI A.J.; STRÄHLE, J.; MAICHLE-MÖSSMER, C. Inorg. Chem. Comm., v. 5, p. 434-438, 2002.
13. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry. Reations, Mecanismos, and Structure. 4th Edition, 1992.
14. MORRISON, R; BOYD, R. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 10^a edição, 1993.

15. GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A. and LISENSKY, G. C.. Inorganic Chemistry, v. 19, p. 2854-2855, 1980.
16. KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOUZZI, A. J.; LANZMASTER, M.; DRAGO, V. Inorganic Chemistry, v. 41, p. 4624-4626, 2002.
17. THOER, A.; DENIS, M., DELMAS, M.; GASET, A. Synthetic Communications, v. 18, p. 2095-2101, 1988.
18. VISWANATHAN, R.; PALANIANDAVAR, M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., p.1259-1266, 1995.
19. DEACON G. B., PHILIPS R.J., Coord. Chem. Rev. ,v. 33, p. 227-250, 1980.
20. PEARSON, R. G. J. Am. Chem. Soc., v. 85, 3533-3539, 1963.
21. COX, B. G., Modern Liquid Phase Kinetics. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1994.