

CAMILA ANCHAU WEGERMANN

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE REATIVIDADE DE COMPOSTOS
DE COORDENAÇÃO DE MANGANÊS COM LIGANTES N,O-DOADORES**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná para a obtenção do grau de
Mestre em Química. Área de Concentração:
Química Inorgânica.**

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Sueli Maria Drechsel

CURITIBA

2013

Dedico este trabalho

A minha família, meus pais Edgar e Andréa, minha irmã Talita e minha avó Carmem, por todo amor e carinho.

A Professora Doutora Sueli Maria Drechsel por acreditar em mim no desenvolvimento deste projeto. Pela paciência, pela confiança, pelas palavras de incentivo a quem eu devo o êxito deste trabalho.

Agradecimentos

A Deus pela vida e saúde, pela família e amigos, pelas palavras que ensinam o caminho do bem.

A professora Dr^a. Sueli M. Drechsel que permitiu com que esse projeto fosse possível na incansável busca por todos os recursos necessários ao andamento do trabalho. Agradeço pelos quase cinco anos de convivência, pelo tratamento sempre paciente, compreensivo e motivador. Especialmente por ser um exemplo de pessoa e de profissional a ser seguido por toda a dedicação e humildade que sempre teve com o seu trabalho e com os seus alunos.

Ao professor Dr. Fabio S. Nunes pela orientação ao longo destes dois anos, pelas ricas sugestões com o projeto e sobre tudo pelo acolhimento, pela paciência e compreensão nas minhas muitas incertezas.

Certamente os professores Dr. Fabio S. Nunes e Dr^a. Sueli M. Drechsel têm servido como importantes referências para minha formação e sem sombra de dúvidas são pessoas inigualáveis a quem eu devo a minha profunda gratidão e respeito.

Ao Professor Dr. Ronny R. Ribeiro pela imensa contribuição nas análises de EPR, por ter aceitado a fazer parte da banca de arguição, em especial pela amizade.

A Professora Dr^a. Shirley Nakagaki pelo incentivo pelos muitos momentos em que suas palavras serviram de orientação para a minha formação. Pelas importantes contribuições como banca de qualificação que ajudaram grandemente no desenvolvimento deste projeto.

A Professora Dr^a. Ana Maria da Costa Ferreira por ter aceitado fazer parte da banca de arguição e contribuir com este trabalho.

Ao Professor Dr. Marcio P. Araujo pelas contribuições como banca de qualificação.

Ao professor Dr. Adailton Bortoluzzi (UFSC) pelas análises de difratometria de raio-X que foram de grande valia para interpretação dos resultados apresentados.

Ao Professor Dr. Henrique Toma (USP) pelas significativas contribuições com as análises elementares dos materiais obtidos durante o projeto.

A professora Dr^a. Stela Romanowski pelas contribuições com o projeto.

A aluna Paola Strapasson pelas contribuições com os resultados de branqueamento de corantes.

Ao Julio C. da Rocha pelo apoio, pelas contribuições com o projeto, com os estudos e com as minhas intermináveis dúvidas. Principalmente, por estar sempre perto ouvindo e ajudando para que em todo o tempo eu estivesse bem, sejam nos bons ou maus momentos.

As doutorandas Kelly Castro e Geani Ucoski pelas contribuições com as reações de epoxidação.

A doutoranda Kátia Westrup pelas contribuições com as análises de susceptibilidade magnética.

A professora Dr^a. Jaísa Fernandes Soares pelo apoio e incentivo durante o período de iniciação científica e mestrado, pela prestatividade, pelas sugestões e recomendações pela sempre uteis ao desenvolvimento deste projeto.

A minha família, meus pais Andréa Conde Anchau e Edgar Wegermann, minha querida irmã Talita Ancahu Wegermanne meus e avós Carmen Conde Anchau, Gunter Wegermann e Ilma Alebrant Wegerman, pois sem eles nenhum êxito teria proveito.

Aos queridos amigos Dr^a. Silvana Castaman, Kelly Castro, Dr. Alessandro Bail, Gabriel Kaetan, Vannia C. dos Santos, Otávio Fuganti, Danilo Stingham, Carol Cedran, Geani Ucoski, Katia Westrup, Pasquale Totaro e Franciele C. Pereira pela amizade e pelos bons momentos que juntos tivemos a oportunidade de vivenciar.

Aos colegas e amigos de laboratório, Kheoma, Tiago, Rafael, Mayara, Alysson, Thaianne, Cristiano, Talita, Ana, Karen, Fernando, Guilherme, Lorien, Mariane, João, Ariana, Ângela, pela força e pela aceitação possibilitando um ambiente de trabalho amigável e prazeroso.

A Ong Em Ação pelo incentivo e dedicação.

Aos professores e funcionários do departamento pelo apoio.

Aos órgãos de fomento CNPq, Capes, Fundação Araucária, UFPR, Departamento de Química pelo incentivo financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
SIMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Manganês em sistemas biológicos.....	2
1.1.1 Superóxido Dismutase.....	3
1.1.2 Manganês Catalase.....	5
1.1.3 Manganês peroxidases (MnP).....	8
1.1.4 Centro de evolução de oxigênio.....	10
1.2 Compostos biomiméticos de manganês.....	12
1.3 Uso de complexos de manganês como catalisadores em processos oxidativos de interesse industrial.....	14
1.3.1 Degradação de corantes.....	14
1.3.2 Reações de epoxidação.....	16
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivos Gerais.....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Materiais.....	24
3.2 Medidas físicas.....	25
3.3 Métodos.....	26
3.3.1 Síntese do ligante L1.....	26

3.3.2 Síntese do ligante L2.....	27
3.3.3 Síntese do complexo diperclorato hidratado <i>N,N,N'</i> -tris(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -hidroxietil-etilenodiamina de manganês(II) [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	28
3.3.4 Síntese do complexo perclorato de <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil)- <i>N'</i> -hidroxietil-etilenodiamina de manganês(II) , [MnL2]ClO ₄	29
3.3.5 Catalise oxidativa do corante Laranja Reativo 16 (RO).....	29
3.3.5.1 Preparo dos tampões.....	29
3.3.5.2 Preparo da solução do corante e dos catalisadores.....	29
3.3.5.3 Reações de branqueamento de corantes.....	30
3.3.5.4 Reações de Branqueamento de corantes em tampão Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	30
3.3.5.5 Reações de Branqueamento de RO em tampão NaH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄	31
3.3.5.6 Investigação do reuso dos catalisadores frente às reações de branqueamento de corantes.....	31
3.3.5.7 Estudo de reações de branqueamento por EPR.....	31
3.3.6 Catalise oxidativa de alcenos.....	32
3.3.6.1 Reações de epoxidação com PhIO.....	33
3.3.6.2 Estudo de reações de epoxidação por EPR.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Sínteses e caracterizações.....	35
4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	35
4.1.2 Condutividade Elétrica e Análise Elementar.....	35
4.1.3 Descrição da estrutura molecular dos complexos [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ e [MnL2]ClO ₄	36
4.1.4 Caracterização dos complexos por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	41
4.2 Reações de branqueamento do corante laranja reativo 16 (RO) – ilustração da potencialidade dos complexos para a remediação de resíduos industriais.....	45
4.2.1 Estudo das espécies intermediárias envolvidas na reação.....	48

4.2.3 Velocidades de reação e efeito da concentração de H ₂ O ₂	55
4.2.4 Estudo do reuso dos catalisadores.....	59
4.3 Reações de epoxidação.....	60
4.3.1 Catálise de oxidação do ciclo-octeno com PhIO.....	60
4.3.2 Catálise de oxidação do ciclo-hexeno.....	67
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
7. ANEXOS.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Íons metálicos e suas funções biológicas.....	1
Tabela 2: Dados experimentais e teóricos das análises de CHN para os complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$	36
Tabela 3: Ângulos e distâncias de ligação para o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	37
Tabela 4: Principais ângulos e distâncias de ligação para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$	40
Tabela 5: Parâmetros de Hamiltoniano de spin obtidos dos parâmetros D e E das simulações dos espectros de EPR de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$	42
Tabela 6: Taxas de branqueamento do RO catalisado por $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ em diferentes concentrações de H_2O_2	47
Tabela 7: Constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de branqueamento do RO.....	56
Tabela 8: Taxas de branqueamento e k_{obs} para os complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ e para $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58
Tabela 9: Taxas de branqueamento obtidas para o reuso dos catalisadores.....	60
Tabela 10: rendimentos para formação de ciclo-octenóxido catalisados por $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ com PhIO.....	61
Tabela 11: Rendimentos para formação dos produtos de oxidação do ciclo-hexeno catalisados por $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ com PhIO.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esfera de coordenação dos íons Fe e Mn na SOD.X indica o centro metálico. A SOD é considerada uma das enzimas que contem Mn como cofator responsável pela atuação redox desta proteína.....	4
Figura 2: Representação da enzima Manganês – catalase a) sitio ativo da MnCAT composto por dois centros de manganês, b) hexamero da enzima MnCAT. Os pontos em preto referem-se aos íons Ca^{2+} e os pontos em azul aos íons Mn.....	6
Figura 3: Descrição do ciclo catalítico para a enzima MnCAT para a reação de desproporcionamento do H_2O_2 . Enzima ativa em reações redox. Neste ciclo, evidenciam-se apenas os estados $\text{Mn}^{2\text{II}}$ e $\text{Mn}^{2\text{III}}$ que alternam-se durante o processo catalítico.....	7
Figura 4: Representação da estrutura da enzima manganês–peroxidase (MnP) ^[1] . Enzima ativa em reações redox. A enzima MnP está associada a um íon Mn^{II} por uma ponte propionato. O íon é o substrato oxidado a Mn^{III} em um processo monoelétrônico para então oxidar os compostos fenólicos da parede celular de plantas e vegetais na presença de H_2O_2	9
Figura 5: Representação do sitio ativo do Centro de Evolução de Oxigênio (CEO). O CEO é composto por um cluster formado por quatro centros de Mn e um de Ca. Os centros de manganês são responsáveis pelas atividades redox desta proteína no processo de oxidação da água.....	11
Figura 6: Estruturas das porfirinas base livre, 1°, 2° e 3° geração.....	13
Figura 7: Representação da estrutura do complexo Mn-salen.....	14
Figura 8: Representação esquemática do catalisador $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[2] . Este composto é considerado um importante catalisador bimimético da MnCAT.....	16
Figura 9: Representação simplificada da estrutura de um epóxido. Um epóxido é formado por um anel de três membros: dois carbonos e um oxigênio. A elevada tensão do anel confere a este composto uma elevada reatividade.....	17
Figura 10: Estrutura do complexo biomimético $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bbppno})(-\text{OOCCH}_3)_2]$ aplicado em reações de epoxidação de olefinas com elevadas porcentagens de oxidação.....	18
Figura 11: Representação do mecanismo de reciclagem do PhIO através de O_2 durante epoxidação do fenil-ciclohexeno.....	19
Figura 12: Representação do mecanismo de oxidação do Mn através da	20

clivagem da ligação O-O do ácido meta-cloro-perbenzóico.....	
Figura 13: Representação da estrutura dos ligantes L1 e L2. Os ligantes diferem-se em suas durezas, pois o L2 possui um grupamento fenólico ao invés de um grupamento piridínico.....	22
Figura 14: Esquema do procedimento de análise das reações de epoxidação....	33
Figura 15: Representação ORTEP da estrutura do complexo [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ . Elipsóides termais com 50% de probabilidade.....	37
Figura 16: Representação ORTEP das estruturas do complexo [MnL2]ClO ₄ . Elipsóides termais com 50% de probabilidade.....	39
Figura 17: Espectros em banda X e espectros simulados para o complexo [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ A) espectro de pó (potencia de microondas 8,58 . 10 ⁻¹ mW, frequência de microondas 9,37 GHz; amplitude de modulação 10 G). B) espectro em solução de MeCN (potencia de microondas 8,61 . 10 ⁻¹ mW, frequência de microondas 9,36 GHz; amplitude de modulação 10 G). Ambos os espectros foram realizados a partir das congeladas a 77 K para análise. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado.....	42
Figura 18: Espectro de EPR em banda -X a temperatura ambiente do complexo [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ em mistura de água / acetona (1:1). Espectro de Mn ^{II} , g = 2.....	43
Figura 19: Espectros simulados para o complexo [MnL2](ClO ₄) ₂ A) espectro de pó (potencia de microondas 2,68 . 10 ⁻² mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). B) espectro em solução de MeCN (potencia de microondas 8,76 . 10 ⁻¹ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). Ambos os espectros foram realizados a partir das congeladas a 77K para análise. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado.....	45
Figura 20: Estrutura do corante Laranja Reativo 16 (RO). A abreviação RO refere-se à nomenclatura Reactive Orange 16.....	46
Figura 21: : Gráfico A/A ₀ vs tempo relativo ao decréscimo da absorbância em 494 nm da reação de degradação do RO catalisada pelos complexos [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ e [MnL2]ClO ₄ . A figura do canto superior direito refere se a um dos espectros de UV-Vis para o acompanhamento das reações de branqueamento em intervalos de 5 min durante 1h.....	46
Figura 22: Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na porcentagem de branqueamento em 1h. Condições: tampão HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ⁻ 0,1 mol.L ⁻¹ (pH 9,7), 3 . 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ RO e 1,5 . 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ , [MnL2]ClO ₄ e Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O, 25 °C.....	48

Figura 23: A) espectro de EPR em banda X a 77 K da solução de reação de branqueamento na condição 1:20:1000 do complexo [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ (10 min - potencia de microondas 8,67 . 10 ⁻¹ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). A linha vermelha representa a simulação que acorda com uma espécie de Mn ^{IV} . B) modulação hiperfina extraída do espectro A . Esta modulação é atribuída ao dímero Mn ^{III} Mn ^{IV} . C) espectro de EPR a 77 K da solução de reação de branqueamento na condição 1:20:1000 do complexo [MnL2]ClO ₄ (10 min- potencia de microondas 8,20 . 10 ⁻¹ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G).....	49
Figura 24: Branqueamento do corante RO catalisada por MnL1 em tampão fosfato. [MnL1] = 1.5 x 10 ⁻⁶ molL ⁻¹ , [RO] = 3.0 x 10 ⁻⁵ molL ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 1.5 x 10 ⁻² molL ⁻¹ . Reação em duplicata.....	51
Figura 25: Espécie de intermediária gerada a partir da interação de Mn ^{II} com o íon percarbonato HCO ₄ ⁻	51
Figura 26: Decaimento da absorbância com o tempo para a degradação do RO com o trapeador <i>t</i> -BuOH. Condições: H ₂ O ₂ 1,5 . 10 ⁻² mol.L ⁻¹ ; <i>t</i> -BuOH 5,3x10 ⁻² molL ⁻¹ ; HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ buffer 0.1 mol.L ⁻¹ , pH 9,7; RO 3 . 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ ; [MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ e [MnL2]ClO ₄ 1,5 . 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ ; cat:RO:H ₂ O ₂ : <i>t</i> -BuOH = 1:20:10000:35000; 25 °C.....	52
Figura 27: Porcentagem de branqueamento do RO na presença de <i>t</i> -BuOH em 1h. Condição: cat:RO:H ₂ O ₂ : <i>t</i> -BuOH 1:20:10000:35000.....	53
Figuras 28: Reação entre o trapeador de radical DMPO e o radical OH gerando o aduto de spin DMPO-OH.....	53
Figura 29: Espectros de EPR em banda -X do aduto de spin DMPO-OH. A) espectro obtido aos 10 min de reação. B) espectro obtido aos 25 min de reação. Os espectros foram feitos a TA em tubo de quartzo flat cell. Condição 1(Cat): 20 (RO) : 1000(H ₂ O ₂) :1000 (DMPO).....	54
Figura 30: Espectros de EPR em banda - x do aduto DMPO-OH. A) espectro obtido em tampão HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ . B) espectro obtido em acetona. Os espectros foram feitos a TA em tubo de quartzo flat cell. Condição 1(Cat): 1000(H ₂ O ₂) :1000 (DMPO).....	55
Figura 31: Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na constante de velocidade de reação (k _{obs}).Condições: cat:RO: H ₂ O ₂ 1:20:X, X: 1,5 .10 ⁻³ mol.L ⁻¹ (1000), 7,5 .10 ⁻³ mol.L ⁻¹ (5000), 1,5 .10 ⁻² mol.L ⁻¹ (10000), 2,25 .10 ⁻² mol.L ⁻¹ (15000), 3 .10 ⁻² mol.L ⁻¹ (20000).	57
Figura 32: Abs x tempo da reação controle. [MnL1] = 1.5 x 10 ⁻⁶ molL ⁻¹ , . [MnL2]	57

$= 1.5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[\text{RO}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Condições de reação: banho térmico a 25°C, agitação constante, tampão carbonato. Reações em duplicata.....

Figura 33: Comparativo da frequência do número de turnover (TON) entre os catalisadores $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ e $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante a oxidação do RO na condição 1:20:10000 a 25°C..... **58**

Figura 34: Reuso do catalisador na reação de degradação do RO. As linhas vermelhas referem-se ao primeiro uso, as linha em preto ao reuso. Condições: (1º uso) $[\text{MnL1}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[\text{RO}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, (reuso) $[\text{MnL1}] = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[\text{RO}] = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ **59**

Figura 35: Acompanhamento por EPR em banda -X de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-octeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000(catalisador:PhIO:ciclo-octeno)..... **63**

Figura 36: Acompanhamento por EPR em banda -X de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-octeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000(catalisador:PhIO:ciclo-octeno).... **65**

Figura 37: Acompanhamento por EPR em banda -X de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-hexeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000(catalisador:PhIO:ciclo-octeno)..... **69**

LISTA DE ABREVIATURAS

cis-[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Cis-platina
(mim) ₃ htren	Tris{2-[2-(1-metil)imidazol]metilaminoetil}amina
A	Absorbância
Alc	Álcool
Asp	Aspartato
ATP	Adenosina Trifosfato
CHN	Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMPO	5,5 – dimetil-1-pirrolina N-óxido
En	Etilenodiamina
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (Ressonância Paramagnética Eletrônica)
FeSOD	Ferro Superóxido dismutase
Glu	Glutamato
H ₃ bbppnol	N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina
Hpto1	N-(2-hidroxi-5-metilbenzil)-N,N',N'-tris(2-piridilmetil)-1,2-etanodiamina
k _{obs}	Constante de velocidade observada
L1	[N,N,N'-tris(2-metilpiridil)-N'-hidroxi-etil-etilenodiamina]
L2	[N-(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-N'-hidroxi-etil-etilenodiamina]
La	N,N'-dimetil-N,N'-bis-(2-piridilmetil)etano-1,2-diamina
Lb	N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)propano-1,3-diamina,
Mcp	N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)ciclohexano-Transdiamino
MCPBA	Ácido meta-cloro-perbenzóico
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
Mep	N,N'-dimetil-N,N'-bis(2-piridilmetil)etano-1,2-diamino
MnCAT	Manganes catalase
MnP	Manganes Peroxidase

MnSOD	Manganês Superóxido dismutase
Ph	Fenol
PhI	Iodobenzeno
PhIO	Iodozilbenzeno
Py	Piridina
Pybox	[(4R)-fenil-2-oxazolina-2-il]piridina
RO	Laranja Reativo 16
SOD	Superóxido dismutase
Tacn	Triazociclononano
<i>terc</i> -BuOH	Terc-butil-hidroperóxido
UV-Vis	espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
W	Água

RESUMO

A química do manganês está inserida em diversos sistemas biológicos na forma de metaloenzimas promovendo reações de oxidação que garantam a sobrevivência dos mais diversos organismos vivos. Inspirados pela eficiência biológica, tenta-se desenvolver catalisadores que possam ser usados em processos industriais com custos reduzidos e, sobretudo que atendam aos requisitos ambientais. O tema tem motivado a indústria e a academia para o estudo da reatividade destes compostos frente a reações de oxidação em geral. Neste sentido, H_2O_2 é um oxidante importante porque além de ser barato, tem a propriedade de não agredir o meio ambiente. No presente trabalho, dois complexos de manganês $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ foram sintetizados onde L1 – $[N,N,N'$ -tris(2-metilpiridil)- N' -hidroxietil-etilenodiamina] e L2 – $[N$ -(2-hidroxibenzil)- N,N' -bis(2-metilpiridil)- N' -hidroxietil-etilenodiamina]. Os complexos foram caracterizados por EPR, FTIR, análise elementar, difratometria de raios X e condutividade ambos apresentaram estruturas mononucleares e para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ uma estrutura binuclear em solução de MeCN. A atividade catalítica dos complexos foi testada frente a reações de branqueamento do corante Laranja Reativo 16 (RO) com H_2O_2 como oxidante e em reações de epoxidação das olefinas ciclo-octeno e ciclo-hexeno com PhIO. Ambos os complexos apresentaram atividade catalítica com excelentes taxas de branqueamento entre 60 a 98% para o corante RO. As espécies ativas envolvidas nas reações de branqueamento foram avaliadas e evidenciou-se a formação de espécies de alta valência $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ e radicais $\bullet\text{OH}$ responsáveis pela oxidação do corante. Foi observada uma forte dependência com o pH. Em tampão pH = 9, $\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$, há a formação de espécies HCO_4^- responsável por oxidar o Mn^{II} a $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$. A reciclabilidade dos catalisadores foi testada para esta reação e apresentaram elevadas taxas de branqueamento em seu reuso. As constantes de velocidade foram estudadas e mostraram dependência de primeira ordem em relação à concentração de H_2O_2 . Para as reações de epoxidação foram identificadas espécies binucleares de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ que foram consideradas inativas nestas reações. Bons rendimentos para formação de epóxidos de até 48% e 60% para ciclo-octeno e 42% e 62% para ciclo-hexeno para os complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ respectivamente. Reações controle, na ausência de catalisador, foram realizadas e em todos os casos as reações catalisadas apresentaram rendimentos e velocidades superiores.

Palavras chave: manganês, complexos biomiméticos, branqueamento, epoxidação.

ABSTRACT

The chemistry of manganese is present in several biological systems as part of metalloenzymes that promote oxidation reactions which in turn ensure the survival of the most varied sorts of living organisms. Inspired by the biological efficiency, there has been many attempts to imitate such systems so as to develop catalysts that increase industrial production without increasing costs while simultaneously answering to environmental requirements. As an alternative to oxidative processes, H_2O_2 is a very important oxidant because of low cost and harmless products of decomposition. In the present work, two biomimetic complexes of manganese $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ have been synthesised, where L1 – $[N,N,N'$ -tris(2-methylpyridyl- N' -hydroxyethyl-ethylenediamine)] and L2 – $[N$ -(2-hydroxybenzyl)- N,N' -bis(2-methylpyridyl)- N' -hydroxyethyl-ethylenediamine]. The complexes were characterised by EPR and FTIR spectroscopic methods, elementary analysis, X ray diffractometry and conductivity measurements. Both complexes have mononuclear structures in the solid state, but $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ can dimerize in MeCN solution. The catalytic activity of both complexes has been tested towards bleaching reactions of the organic dye Reactive Orange 16 (RO) using H_2O_2 as the oxidising agent, and also in epoxidation reactions of the olefins cyclooctene and cyclohexene in the presence of PhIO. Both complexes have shown excellent catalytic activities towards the bleaching reaction, reaching decolorization rates of up to 98%. The active species involved in the bleaching reactions were monitored by EPR, and there is evidence to the formation of high-valence $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ species and $\bullet\text{OH}$ radicals, which are both responsible for the oxidation of the dye. In pH = 9, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ bleaching occurred probably due to the formation of (HCO_4^-) which in turn causes the oxidation of Mn^{II} to $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$. The recyclability of the catalysts has also been observed for this reaction and high decolourisation rates were observed. The rate constants are first order on the concentration of H_2O_2 . For the epoxidation reactions, binuclear species of $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ have been observed which have been considered inactive. Yields at 42-62% towards the formation of epoxides have been observed for cyclooctene and cyclohexene. Control reactions, in the absence of the catalyst, gave yields and rates significantly lower than the catalysed reactions.

Keywords: Manganese, biomimetics, bleaching, epoxidation.

1. INTRODUÇÃO

Os organismos vivos utilizam diversos mecanismos químicos para garantir sua sobrevivência. Dentre eles o emprego de metais como constituintes estruturais e/ou funcionais de algumas metaloproteínas, sem os quais, a vida não seria possível^[3].

Estudos revelam que esses metais podem estar associados com processos de transferência eletrônica, transporte, armazenamento de energia, estabilidade estrutural entre outros (**Tabela 1**).

Tabela 1: Íons metálicos e suas funções biológicas^[4].

Metal	Função
Sódio	Portador de carga, balanço osmótico
Potássio	Portador de carga, balanço osmótico
Magnésio	Estrutural, hidrolase, isomerase
Cálcio	Estrutural, portador de carga
Vanádio	Fixação de nitrogênio, oxidase
Cromo	Possível envolvimento com tolerância a glucose
Molibidênio	Fixação de nitrogênio, oxidase, estrutural
Tungstênio	Desidrogenase
Manganês	Fotossínteses, oxidase, hidrolase, estrutural
Ferro	Oxidase, transporte e estoque de oxigênio, transferência eletrônica, fixação de nitrogênio
Cobalto	Oxidase, transferência de grupamentos alquila
Níquel	Hidrogenase, hidrolase
Cobre	Oxidase, transporte de oxigênio, transferência eletrônica
Zinco	Estrutural, hidrolase

Como recurso na compreensão dos mecanismos associados a estes sistemas biológicos, muitos metais têm sido introduzidos artificialmente aos sistemas biológicos levando a importantes considerações do ponto de vista científico.

A exemplo das contribuições científicas nesta área, como verificado pelo biofísico Barnett Rosenberg na década de 1960, em experimentos que tentavam elucidar o efeito da corrente elétrica na divisão celular em uma cultura de bactérias da *Escherichia coli*. O experimento realizado por Rosenberg consistia em mergulhar eletrodos de platina em uma solução tampão contendo cloreto de amônio e a bactéria. Rosenberg verificou que a divisão celular era inibida durante o processo. Mais tarde, Rosenberg e colaboradores verificaram que o composto reportado como sendo a *cis*-platina, *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], poderia ser considerado como o principal agente responsável pela inibição da divisão celular^[5].

Desde então uma gama de estudos nesta área puderam comprovar a eficiência de compostos de coordenação no combate aos males causados pelo câncer e outras doenças^[6]
^[7].

Estes estudos conduziram a criação de uma nova área de pesquisa, a Química Bioinorgânica. A química bioinorgânica pode ser considerada como a fronteira entre a química inorgânica e a biologia. O conhecimento da química bioinorgânica possibilita a produção de compostos biomiméticos por meio dos quais se torna possível sondar os efeitos causados pelos metais inseridos nos sistemas biológicos.

Por essas razões, a química bioinorgânica possibilita também a exploração destes sistemas nas diversas áreas do campo medicinal, ambiental e industrial.

1.1 Manganês em sistemas biológicos

Dentre os muitos metais essenciais à vida destaca-se o manganês como um importante metal de transição presente na forma de metaloproteínas em plantas, bactérias e animais^[8-9].

A disponibilidade do manganês na natureza associa-se ao fato deste ser um metal de transição abundante na crosta terrestre e à sua elevada solubilidade em água^[10].

A relevância do manganês está intimamente ligada à possibilidade de alternar seus estados de oxidação nos mecanismos bioquímicos. Os estados de oxidação do manganês podem variar de II a VII, sendo os mais estáveis os estados II, III e IV ^[11].

Desta forma, o papel do manganês pode ser distinto pelas suas formas de atuação. Enzimas contendo o manganês, podem ser classificadas como ativas e não ativas em reações de oxidação^[8].

Como exemplo da inserção de manganês como cofator de enzimas que não promovem reações redox, têm-se as hidrolases. Como o próprio nome sugere, as hidrolases são responsáveis por catalisar a hidrólise de peptídeos, ésteres ou ésteres de fosfatos. Estudos têm mostrado que a arginase, uma importante enzima presente no fígado, seja

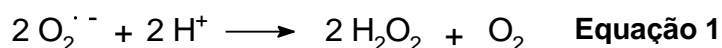
formada por um centro binuclear de Mn^{II}_2 . A arginase é uma enzima responsável por catalisar a quebra de ligações C–N na arginina e consequente síntese da uréia^[9].

As hidrolases podem ser formadas por outros metais bivalentes além do manganês como cobre e zinco. Esse fenômeno é possível uma vez que os fatores a serem considerados nas quebras das ligações C–N são as similaridades físico-químicas dos metais empregados, como o raio iônico ou a acidez de Lewis para a ativação da água ou do substrato^{[12] [13]}.

Dentre as enzimas **ativas** em reações de oxidação encontram-se a Mn-Catalalase, Mn-Peroxidase, Superóxido Dismutase e o Complexo de Evolução de Oxigênio (CEO)^[14] as quais serão discutidas mais adiante. Estas enzimas desempenham um importante papel em bioprocessos que envolvam a produção ou decomposição de espécies reativas de oxigênio.

1.1.1 Superóxido Dismutase

A superóxido dismutase (SOD) é uma metaloenzima responsável por catalisar o processo de desproporcionamento do radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$) em O_2 e H_2O_2 (**Equação 1**)^[15]. O processo de dismutação deste radical ocorre como uma forma de proteção celular contra os danos causados em função da considerável reatividade do $O_2^{\cdot -}$. Algumas doenças neurológicas podem ocorrer devido aos efeitos causados pelo radical superóxido, entre elas o mal de Alzheimer e a doença de Parkinson^[15-16].



São conhecidas diferentes classes de SODs que podem ser encontradas em animais e plantas. Diferentes metais podem atuar como cofatores destas enzimas sendo os mais conhecidos Cu/Zn, Fe e Mn. As enzimas MnSODs são encontradas nas mitocôndrias de todos os mamíferos e na bactéria *Escherichia Coli*^[17].

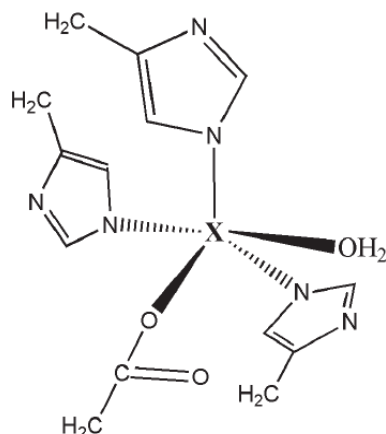
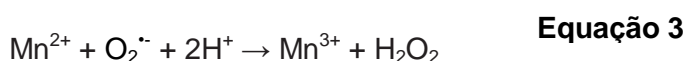


Figura 1: Esfera de coordenação dos íons Fe e Mn na SOD. X indica o centro metálico. A SOD é considerada uma das enzimas que contêm Mn como co-fator responsável pela atuação redox desta proteína^[9].

Tanto a FeSOD quanto MnSOD apresentam estruturas e reatividades muito similares. Ambas as enzimas são dímeros ou tetrâmeros que contêm um único átomo metálico em seu sítio ativo cuja geometria adotada corresponde a uma bipirâmide trigonal^[18]^[19]. A esfera de coordenação apresenta como ligantes três resíduos de histidina, um aspartato e uma molécula de H₂O ou OH⁻ compondo as cinco posições de coordenação **(Figura 1)**^[18].

Os mecanismos associados a MnSOD envolvem uma interconversão de estados redox de Mn³⁺/Mn²⁺, similar às enzimas de FeSOD. Partindo de um estado mais elevado, Mn³⁺, a MnSOD reage com o radical O₂^{•-} passando ao estado mais reduzido Mn²⁺ fornecendo oxigênio como produto^[15,18]. Na presença de um próton, a espécie de Mn²⁺ reage novamente com o radical O₂^{•-} retornado ao estado de oxidação inicial levando à produção de H₂O₂ como demonstrado nas **Equações 2 e 3**^[9].

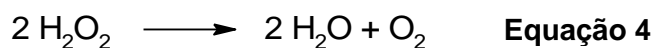


Embora o desproporcionamento do radical superóxido seja um mecanismo crucial na proteção celular, a produção de H₂O₂ também pode ser considerada nociva à sobrevivência

celular. São conhecidas diversas enzimas capazes de decompor o H_2O_2 de forma a proteger os organismos contra possíveis danos oxidativos, dentre elas as enzimas catalases e peroxidases que serão discutidas a seguir.

1.1.2 Manganês Catalase

Catalases são importantes enzimas antioxidantes responsáveis por catalisar o desproporcionamento do H_2O_2 em água e oxigênio, como representado na **Equação 4**. Desta forma atuam como capturadores do H_2O_2 protegendo as células dos efeitos tóxicos que podem ser causados por este oxidante^[20].



As Catalases podem ser formadas por centros prostéticos de ferro e manganês. Neste caso, as enzimas de ferro são formadas por um grupamento heme. Diferentemente das enzimas de ferro, as enzimas de manganês-catalase (MnCAT) são metaloproteínas não-heme que podem ser encontradas em bactérias como as *Thermoleophilum álbum*, *Lactobacillus plantarum* e *Thermus thermophilus*^[21-22].

Importantes contribuições foram feitas por Barynin e colaboradores em estudos cristalográficos realizados para a MnCAT extraída da bactéria *L. plantarum*. Estes estudos mostraram que esta enzima é um homohexâmero formado por seis subunidades idênticas, sendo que cada uma destas subunidades contém dois íons manganês como representado na **Figura 2**. A presença de íons cálcio também foi detectada como um componente estrutural^[23].

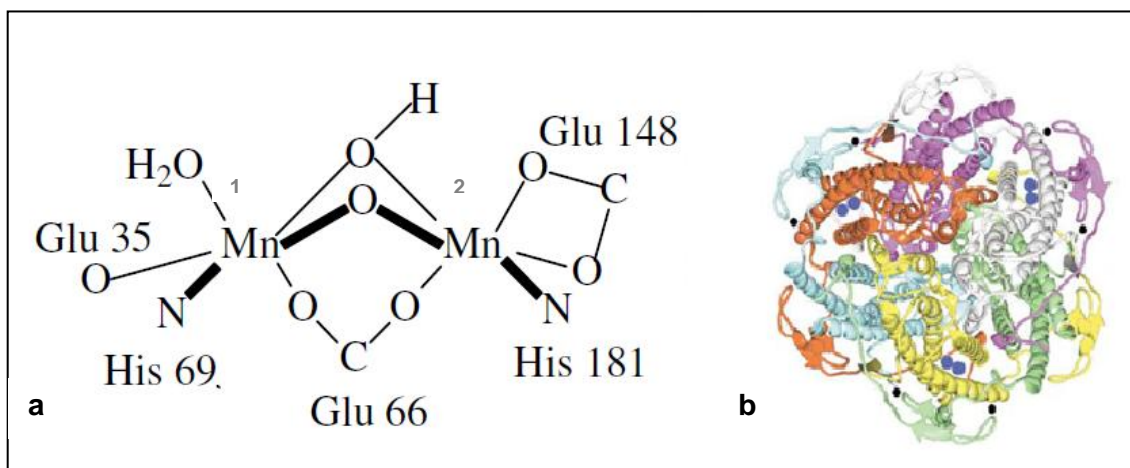


Figura 2: Representação da enzima Manganês–catalase a) sitio ativo da MnCAT composto por dois centros de manganês, b) hexamero da enzima MnCAT. Os pontos em preto referem-se aos íons Ca^{2+} e os pontos em azul aos íons $\text{Mn}^{[23]}$.

Segundo Barynin e colaboradores, os íons manganês estão acoplados por pontes μ -oxo, μ -hidroxo (ou aquo) e por uma ponte μ -carboxilato derivado de um resíduo Glu66 como mostrado na **Figura 2** separados por uma distancia de 3,03 Å. Os centros de manganês estão ainda coordenados aos nitrogênios dos resíduos das histidinas His69 e His181^[23].

De diferentes modos, os centros de manganês estão coordenados a outros resíduos glutamato. Para o centro Mn1 o carboxilato esta monocoordenado (Glu35) enquanto que no Mn2 o carboxilato é bidentado (Glu148). Segundo Barynin, o carboxilato bidentado serviria como uma espécie de protetor contra ligantes externos^[23].

Ambos os íons manganês são hexacoordenados, sendo que a sexta posição do Mn1 está coordenada por uma molécula de água. A molécula pode ser facilmente deslocada proporcionando inicialmente ao substrato (H_2O_2) uma posição livre do manganês durante o processo catalítico^[23].

As enzimas MnCAT podem atuar em quatro diferentes estados de oxidação Mn_2^{II} , Mn_2^{III} e os de valência mista $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ e $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$, sendo esta última considerada inativa. Estudos mostram que apesar destes quatro estados de oxidação serem possíveis para as MnCAT, apenas os estados Mn_2^{II} e Mn_2^{III} participam do ciclo catalítico de decomposição do H_2O_2 (**Figura 3**)^{[24] [25] [26] [27]}.

Segundo Barynin e colaboradores as distâncias Mn–O, e conseqüentemente a distância Mn–Mn, podem variar de acordo com os diferentes estados de oxidação dos íons $\text{Mn}^{[23]}$.

Estruturas cristalinas obtidas para a enzima MnCAT isolada das bactérias *T. thermophilus* também são formadas por um centro binuclear de manganês similar à obtida da bactéria *L. plantarum*.^{[21] [28]}

Kono e colaboradores compararam a viabilidade das bactérias *L. plantarum* ATCC 14431 que produz MnCAT e *L. plantarum* ATCC 8014 que não produz esta enzima, frente ao acúmulo de H_2O_2 [29]. A bactéria *L. plantarum* (ATCC 14431) foi incubada durante 21 h em fase estacionária e não acumulou H_2O_2 , enquanto que nas mesmas condições a bactéria *L. plantarum* (ATCC 8014) acumulou H_2O_2 perdendo sua viabilidade [29].

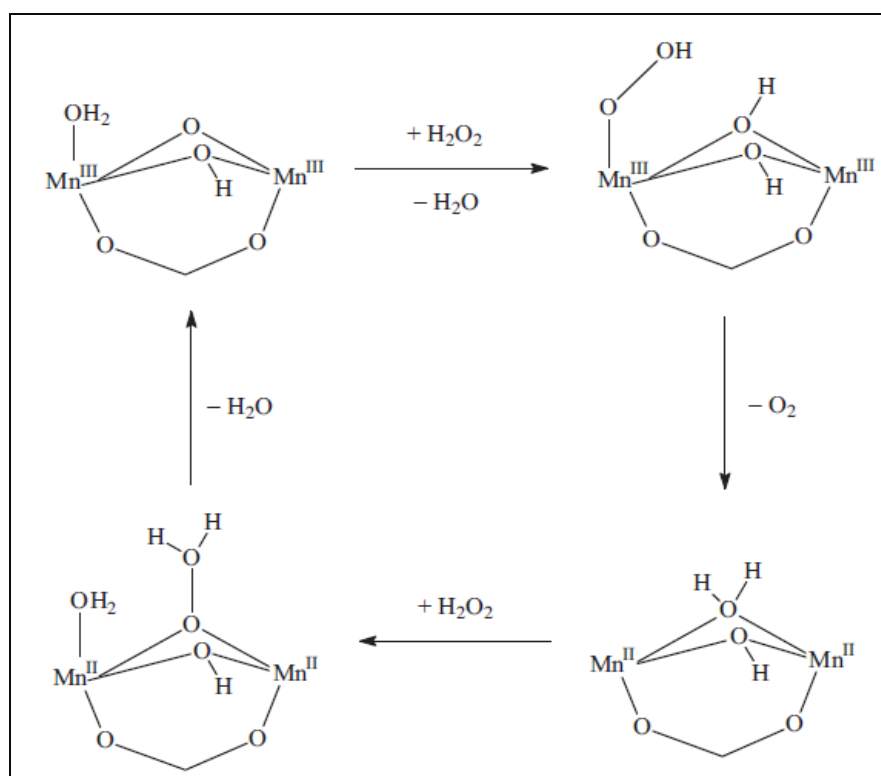


Figura 3: Descrição do ciclo catalítico para a enzima MnCAT para a reação de desproporcionamento do H_2O_2 . Enzima ativa em reações redox. Neste ciclo, evidenciam-se apenas os estados Mn^{II} e Mn^{III} que alternam-se durante o processo catalítico [25] [26] [27].

A técnica de espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) tem sido requerida na tentativa de se elucidar o mecanismo e a estrutura das MnCATs. Richard M. Fronko e colaboradores observaram que a MnCAT retirada da bactéria *L. plantarum* exibe um espectro de 16 linhas em $g = 2$ de intensidades aproximadas (1:1:2:2:3:3:3:3:3:3:3:2:2:1:1) as quais foram atribuídas à espécie binuclear de valência mista $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$. Neste estudo, M. Fronko e colaboradores observaram que a intensidade deste sinal aumentava juntamente com o aumento da atividade catalítica desta enzima. Com base nestes resultados, puderam aferir que o este sinal referia-se ao sítio ativo da enzima [30].

O mesmo sinal de EPR para a espécie $Mn^{III}Mn^{IV}$ foi observado por Khangulov e colaboradores para estudos realizados com a bactéria *T. thermophilus*. Khangulov e colaboradores evidenciaram ainda conjuntos de sinais de 18 linhas característicos das espécies $Mn^{II}Mn^{III}$ e de 22 linhas referente à espécie $Mn^{II}Mn^{II}$.^[31]

Alexandre E. Meier e colaboradores realizaram estudos espectroscópicos com a MnCAT, obtida da bactéria *L. plantarum* (ATCC 14431). A espécie reduzida da enzima (Mn_2^{II}) exibe uma interação ferromagnética fraca e $umJ = 40 \text{ cm}^{-1}$.^[32]

1.1.3 Manganês peroxidases (MnP)

As peroxidases são encontradas em fungos e são capazes de oxidar eficientemente substratos fenólicos tais como a lignina através do H_2O_2 .^[33]

Por essa razão, as peroxidases tem recebido especial atenção na possibilidade de sua aplicação em tratamentos de poluentes orgânicos presentes em águas residuais, tais como os corantes, branqueamento do papel, entre outros.^{[34] [35] [36]}

São conhecidas diversas enzimas peroxidases, entre elas a lignina peroxidase (LiP), a Horseradish peroxidase (HRP) e a manganês peroxidase (MnP). A MnP é uma enzima heme dependente de manganês encontrada em uma variedade de fungos sendo responsável por oxidar o Mn^{II} a Mn^{III} .^[37] Esta é a única enzima que tem como substrato o Mn^{II} .

Em um artigo publicado em 1994, Sundaramoorthy e colaboradores foram capazes de isolar um estudo cristalográfico da enzima MnP extraída do fungo *Phanerochaete chrysosporium*. Em seus estudos, Sundaramoorthy e colaboradores puderam observar que a MnP constitui-se de um grupamento heme associado a um íon de Mn^{II} através de um grupamento propiônico como mostrado na (**Figura 4**)^[1].

O manganês na MnP apresenta uma geometria octaédrica e encontra-se coordenado ao ligante propionato do grupamento heme sendo que os demais ligantes são os amino ácidos das cadeias laterais Glu35, Glu39 e Asp179 e dois oxigênios remanescentes de moléculas de água^[1].

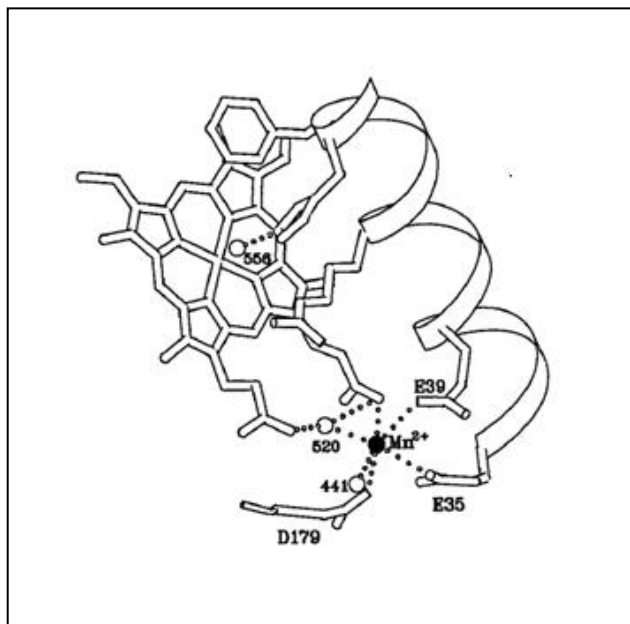
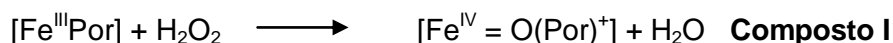


Figura 4: Representação da estrutura da enzima manganês-peroxidase (MnP)^[1]. Enzima ativa em reações redox. A enzima MnP está associada a um íon Mn^{II} por uma ponte propionato. O íon é o substrato oxidado a Mn^{III} em um processo monoelétrônico para então oxidar os compostos fenólicos da parede celular de plantas e vegetais na presença de H_2O_2 .

O processo de oxidação da lignina pelas peroxidases envolvem basicamente três etapas.

Na primeira etapa o H_2O_2 oxida o Fe^{III} contido no grupamento heme levando-o à espécie $Fe^{IV}=O$ e o radical π cation da porfirina (Por)⁺. A espécie gerada na primeira etapa, classificada como composto I, torna-se a responsável por oxidar o substrato (Subs) gerando o composto II. Na terceira etapa um segundo substrato, formado pela transferência de um elétron, reduz a espécie oxidada do ferro permitindo com que ele volte ao seu estado original^[1].



No caso da MnP, o substrato é o íon manganês. Portanto, o Mn^{II} é convertido a Mn^{III} . Por fim, o Mn^{III} gerado coordena-se a um ácido orgânico dicarboxílico, como o oxalato, e o

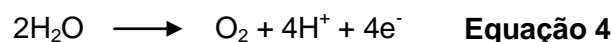
complexo formado a partir desta complexação é responsável pela oxidação dos substratos fenólicos^[1].

Sundaramoorth, não observou a presença de nenhum ácido dicarboxílico coordenado ao Mn^{II} na estrutura cristalina da MnP. Mostrando que este ácido não é requerido para estabilização da estrutura. Entretanto, sugere que durante o processo catalítico, possivelmente, um pequeno ácido carboxílico poderia ligar-se ao íon Mn^{II} através da saída de duas moléculas de água coordenadas. Sundaramoorth sugere ainda que a transferência eletrônica do manganês para a periferia da porfirina ou para o ferro ocorra através das ligações covalentes pelo propionato^[1].

1.1.4 Centro de evolução de oxigênio

A fotossíntese pode ser considerada um dos processos mais importantes desenvolvidos na natureza, sendo fundamental para sobrevivência dos seres aeróbicos através da produção de oxigênio.

A produção de oxigênio molecular não é a única vantagem deste processo. A fotossíntese proporciona também a geração de prótons e elétrons que são utilizados na síntese de carboidratos e de ATP, essenciais para o sustento das plantas verdes. Como o nome sugere, a fotossíntese é um processo fotoinduzido e requer como fornecedor de oxigênio a água (**Equação 5**).



A oxidação da água é uma reação catalisada pelo Centro de Evolução de Oxigênio que se encontra inserido no fotossistema II, nas organelas dos vegetais^[38]. Este, pode ser considerado o sistema anódino mais eficiente que existe, pois opera em condições brandas de temperatura, e pH sem liberar intermediários^[8].

O OEC constitui-se de cluster formado por quatro átomos de manganês e um de cálcio. O quarto manganês (Mn4) está ligado aos Mn1 e Mn2 por pontes di-μ-oxo. O átomo de cálcio encontra-se ligado a todos os átomos de manganês. Cinco oxigênios estão dispostos entre os átomos metálicos do cluster na forma de pontes oxo. A estrutura está disposta em uma geometria parecida com um cubano distorcido pelo Mn4 que se encontra distante dos demais (**Figura 5**)^[39].

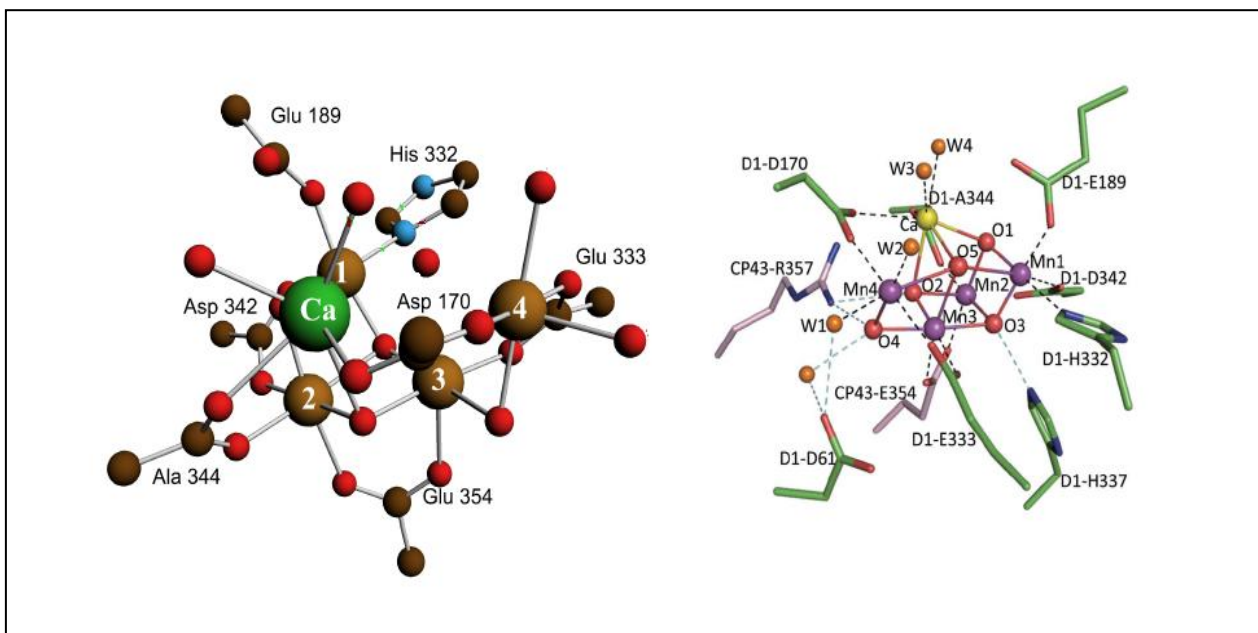


Figura 5: Representação do sitio ativo do Centro de Evolução de Oxigênio (CEO). O CEO é composto por um cluster formado por quatro centros de Mn e um de Ca. Os centros de manganês são responsáveis pelas atividades redox desta proteína no processo de oxidação da água.

Em um recente artigo publicado por Kamiya e colaboradores a respeito da estrutura do OEC, quatro moléculas de água estão presentes na estrutura sendo que duas estão coordenadas ao cálcio e duas ao Mn4. Segundo Kamiya e colaboradores estas águas poderiam atuar como substratos na reação de oxidação da água. Além disso, os estudos cristalográficos realizados por Kamiya evidenciaram a presença de uma rede de ligações de hidrogênio que funcionariam como um canal para os prótons liberados na reação^[39].

Os mecanismos envolvidos na reação de quebra da água ainda não foram completamente determinados e permanecem em estudo. Entretanto, prevê-se que a oxidação da água envolva pelo menos cinco estados intermediários do OEC (S₀ a S₄) sendo quatro meta estáveis S₀ a S₃ e um estado instável ou de “vida curta” S₄^[8].

Os estados de oxidação dos quatro átomos de manganês podem variar de Mn^{III}Mn^{III}Mn^{III}Mn^{II} (S₀), Mn^{III}Mn^{IV}Mn^{III}Mn^{II} (S₁), Mn^{III}Mn^{IV}Mn^{III}Mn^{III} (S₂), e Mn^{III}Mn^{IV}Mn^{III}Mn^{IV} (S₃) onde um ocorre aumento progressivo dos estados de oxidação dos átomos de manganês. Acredita-se que durante esse aumento dos estados de oxidação do manganês ocorra uma sucessiva perda de prótons até que no estado S₃ finalmente a água seja oxidada fornecendo dióxigênio pela perda de quatro elétrons^[8] [38].

Um importante ponto a se considerar a respeito do OEC é o fato de apenas um átomo de nitrogênio oriundo de uma histidina estar ligado ao manganês. Os demais ligantes

dos átomos de manganês são apenas oxigênios provenientes de pontes oxo, água e pontes carboxilato das cadeias laterais^[39]. Uma das razões *que* explicariam este fenômeno seria o fato do oxigênio ser um doador mais duro que o nitrogênio e, portanto, em relação ao nitrogênio, o oxigênio seria capaz de estabilizar estados de oxidação mais elevados.

A presença do cálcio na estrutura ainda é uma questão em discussão. Entretanto acredita-se que além da sustentação estrutural o cálcio, por estar coordenado a moléculas de água, fornece um rápido acesso ao substrato para ser transferido aos sítios de manganês e por fim, promover sua oxidação^[8] ^[38].

1.2 Compostos biomiméticos de manganês

O desenvolvimento de catalisadores que possam atuar de modo eficaz em reações de oxidação, capazes de ativar oxidantes como o H_2O_2 ou mesmo O_2 ou e ainda promover reações seletivas muitas vezes requer um estudo bastante detalhado que levem em consideração as condições de reação impostas para um determinado sistema.

São muitos os fatores que determinam o desempenho do catalisador: temperatura, pressão, pH, proporção substrato/oxidante/catalisador, no caso de catalisadores metálicos são levados em consideração o ambiente coordenante, a estabilidade do catalisador, entre outros.

O objetivo da indústria, governo e academia têm sido desenvolver catalisadores que preencham todos, ou pelo menos boa parte dos requisitos exigidos para o estabelecimento de sistemas catalíticos econômicos, seletivos e ambientalmente favoráveis. Em especial o desenvolvimento de sistemas que não necessitem de elevados gastos energéticos, como temperatura e pressão, nem o uso de compostos químicos de elevada toxicidade ao ambiente e conseqüentemente a saúde humana.

As metaloenzimas são conhecidas por serem excelentes catalisadores e capazes de ativar oxidantes como oxigênio molecular e H_2O_2 atuando em condições brandas de reação de forma incrivelmente seletiva. Um dos fatores que fomentam essa forma de atuação refere-se não apenas ao metal envolvido, mas especialmente ao ambiente protéico formado por aminoácidos que estabilizam o centro metálico e conferem a seletividade do sítio ativo em relação ao substrato.

Por essas razões, há décadas, diversos pesquisadores têm utilizado as metaloproteínas como modelos para o desenvolvimento de catalisadores que possam ser aplicados em reações de oxidação. Entre eles, catalisadores de manganês que sejam modelos das enzimas catalase, peroxidase entre outras.

Um dos mais bem descritos catalisadores mononucleares são as manganês porfirinas conhecidas por atuarem de maneira eficaz em reações de oxidação^[40-41].

As metaloporfirinas são formadas por um macrociclo tetrapirrólico agrupados por ligações metálicas contendo em seu centro um átomo metálico (**Figura 6**). As metaloporfirinas podem ser classificadas em três gerações: a primeira geração, possui substituintes fenila nas posições meso, as de segunda geração, possuem substituintes volumosos ou eletronegativos nas posições orto da fenila, e por fim as porfirinas de terceira geração que podem ser substituídas tanto nas posições orto da fenila quanto nas posições β -pirrólicas da porfirina. Sendo que dentre todas, as porfirinas de segunda geração apresentam melhor atividade catalítica^[42].

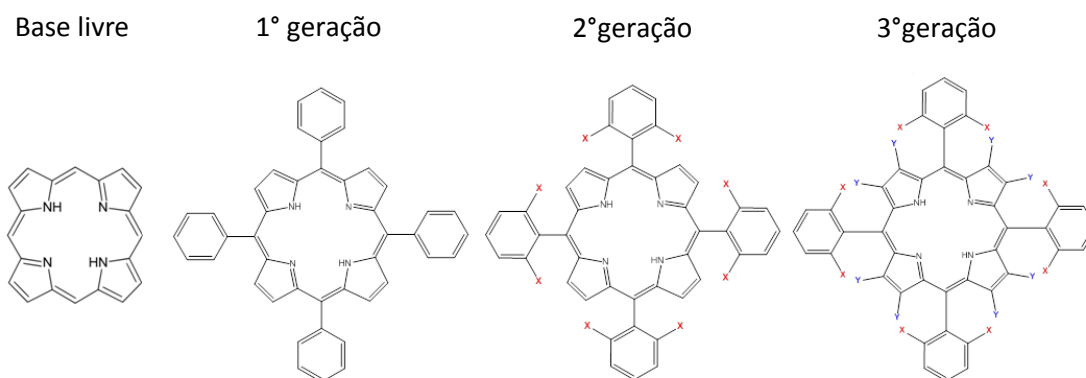


Figura 6: Estruturas das porfirinas base livre, 1º, 2º e 3º geração.

As porfirinas de ferro e manganês entre outros metais são consideradas modelos biomiméticos das enzimas peroxidases e principalmente do citocromo P450^[41,43-44] (não discutido aqui) e podem ser aplicadas em diversos sistemas que não sejam simplesmente os catalíticos.

Complexos formados por ligantes salen tem recebido considerável atenção, em função de sua extensa aplicação em reações de funcionalização de substratos orgânicos como olefinas entre outros^[45].

Ligantes salen são estruturas tetradentadas que coordenam-se por dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio (**Figura 7**). Diversas estruturas derivadas dos complexos formados por ligantes salen têm sido publicadas como catalisadores em reações de oxidação, especialmente em reações de epoxidação, apresentando consideráveis rendimentos^[46-48].

Os complexos de metal-salen podem ser considerados como estruturas derivadas das porfirinas, mas com a vantagem de serem mais baratos, maleáveis e fáceis de sintetizar.

Alem disto complexos formados por este ligante apresentam atividade catalítica comparáveis aos heme-catalisadores^[45].

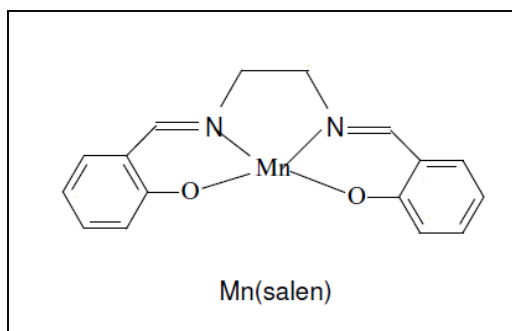


Figura 7: Representação da estrutura do complexo biomimético Mn-salen.

Jacobsen e Katsuki (1990) separadamente foram os primeiros a realizar estudos a partir de estruturas não heme de Mn-Salen e derivados em reações de epoxidação assimétricas. A partir destes estudos houve um interesse considerável na elucidação de mecanismos de reação. Desde então cada vez mais mecanismos e intermediários de reação tem sido propostos para complexos heme e não heme de Mn em reações de oxidação^[49-50].

Além destes muitos outros complexos de manganês com diferentes estruturas ligantes têm sido relatados variando a proporção N/O a fim de obter catalisadores que mimetizem da melhor maneira a atividade funcional das metaloenzimas.

Um dos muitos interesses no estudo de complexos biomiméticos está na elucidação dos sistemas biológicos. A compreensão dos mecanismos de atuação de catalisadores biomiméticos bem como as espécies intermediárias envolvidas pode levar à completa elucidação dos mecanismos associados aos sistemas catalíticos biológicos.

1.3 Uso de complexos de manganês como catalisadores em processos oxidativos de interesse industrial

1.3.1 Degradação de corantes

A crescente urbanização, competitividade comercial, descentralização das atividades industriais, bem com a disposição inadequada dos resíduos sejam eles industriais, domiciliares, hospitalares entre outros, são fatores que contribuíram e ainda cooperam para

a poluição e contaminação de solos e das águas. Esta tem sido uma situação que afeta direta e indiretamente o meio ambiente e conseqüentemente a saúde humana^[51].

O processo de tingimento na indústria têxtil constitui um dos principais setores responsáveis pelo descarte de efluentes. Estima-se que 15% da produção de corantes sejam descartados como efluentes sendo que um dos fatores que contribuem para esta condição ocorra em função da baixa fixação de corante nos tecidos, menor que 50%^[52]. Como agravante, estima-se que durante o processo de lavagem destes tecidos, cerca de 150 L de água sejam utilizados para cada quilograma de roupa processada^[53].

Por esta razão, nos últimos anos, governos e indústrias têm atentado para os problemas causados através da produção de efluentes e procurado as mais variadas formas de tratamento dos mesmos, visando reduzir a produção de efluentes, bem como atender a legislação ambiental visando a redução de custos.

Um dos principais problemas das indústrias trata-se dos elevados custos causados em função destes processos, os quais, muitas vezes não têm retorno financeiro e por conta disto elevam os gastos da empresa responsável. Busca-se então a otimização do processo considerando a viabilidade técnica e econômica a fim de se obter um tratamento eficiente e barato.

Dentre os processos oxidativos industriais, o uso de H_2O_2 em reações de branqueamento tem recebido considerável atenção. Estes processos, em que a modificação dos corantes ocorre por oxidação, são extremamente importantes no tratamento de águas residuais, branqueamento de papeis e tecidos e em sistemas detergentes.

Processos de lavanderia são desenvolvidos para remover manchas indesejadas e também para destruir o corante em solução a fim de evitar a migração para outras roupas contidas na mesma solução de lavagem^[54].

Um dos cromóforos mais utilizados pelas indústrias têxteis, cerca de 50% de toda produção são os azo compostos classificados por terem um ou mais grupos azo ($-N=N-$). Azo corantes são altamente solúveis e difíceis de serem biodegradados, fatores estes, que dificultam o isolamento ou mesmo o tratamento destes compostos^[53].

Embora o H_2O_2 seja considerado um composto ambientalmente amigável, o uso deste oxidante no branqueamento de tecidos requer elevadas temperaturas e o uso de aditivos como o NaOH para obtenção de processos eficientes. Entretanto, os elevados gastos energéticos assim como a agressividade do tratamento que pode causar danos indesejáveis aos tecidos requerem o desenvolvimento de metodologias mais eficientes que as aplicadas na atualidade^[55].

Esta dificuldade conduz ao desenvolvimento de complexos de metais de transição que sejam solúveis e capazes de catalisar a oxidação destes cromóforos por ativação do H_2O_2 ou mesmo O_2 em condições brandas de reação.

Tem sido relatado na literatura o uso de complexos de manganês como catalisadores em reações de branqueamento de corantes^[55-57].

Complexos de manganês com o ligante 1,4,7 – triazociclononano (tacn) e seus análogos são descritos na literatura como bons catalisadores em reações de oxidação^[2,58]. O complexo binuclear $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$ (**Figura 8**) foi um dos catalisadores empregados em sistemas detergentes para roupas mas logo foi retirado do mercado por afirmarem que o complexo causava danos aos tecidos^[2].

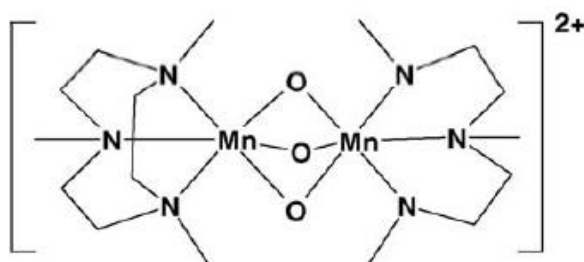


Figura 8: Representação esquemática do catalisador $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[2]. Este composto é considerado um importante catalisador biomimético da MnCAT.

1.3.2 Reações de epoxidação

Os epóxidos constituem um dos principais produtos de oxidação dos hidrocarbonetos. São considerados importantes intermediários na síntese de uma gama de outros produtos de valor agregado, tais como polímeros, alcoóis, cetonas, materiais de revestimento, detergentes, lubrificantes entre outros. Entre os principais epóxidos sintetizados e utilizados estão o óxido de etileno, o óxido de propileno e o butenóxido^[59-60]. Entretanto, muitos outros epóxidos têm sido aplicados nas indústrias e laboratórios, o que confere a esta abordagem uma importância considerável sob os aspectos econômico, industrial e acadêmico.

Por essa razão há muito tempo indústria e academia têm se aliado na busca de se obter não apenas epóxidos mais puros, como também na busca de se obter processos mais rentáveis e seletivos. No entanto, nem sempre esses processos são possíveis sem a presença de um catalisador.

Sob esse aspecto, os estudos nesta área têm progredido consideravelmente principalmente com o avanço dos estudos de enzimas e compostos biomiméticos como

catalisadores. E ainda, os estudos de mecanismos de reação têm ajudado a elucidar e consequentemente otimizar diversas reações e processos de epoxidação.

Epóxidos são compostos orgânicos que apresentam um anel de três membros (**Figura 9**) formado por dois carbonos e um oxigênio que em sua maioria são bastante reativos. São também chamados de oxiranos. Sua reatividade se dá em razão da elevada tensão do anel o que permite com que a ligação seja quebrada com mais facilidade proporcionando novos compostos de interesse comercial. Há uma infinidade de epóxidos que são utilizados pela indústria ou mesmo em meio biológico. Por esta razão os estudos nesta área tem se estendido pelo mundo todo na tentativa de se obter rotas sintéticas mais promissoras, de baixo custo, seletivas e que estejam adequados a um processo limpo do ponto de vista ambiental.

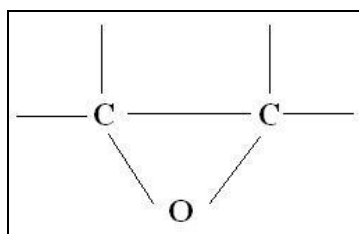


Figura 9: Representação simplificada da estrutura de um epóxido. Um epóxido é formado por um anel de três membros: dois carbonos e um oxigênio. A elevada tensão do anel confere a este composto uma elevada reatividade.

O emprego de metais de transição nestes processos tem sido uma alternativa viável a estes processos uma vez que podem formar complexos estáveis mesmo em condições drásticas de reação. Muitos destes metais, em especial o manganês, podem assumir uma diversidade de estados redox ou atuar como ácidos de Lewis o que leva a reações mais seletivas^[61].

A pesquisa do uso de catalisadores não-heme de Mn tem se tornado uma constante nesta área, pois estes materiais, além de se apresentarem capazes de atuarem eficientemente em processos oxidativos, são fáceis de serem obtidos e manuseados. Sobretudo, a tentativa de se obter catalisadores biomiméticos de baixo peso molecular, que reproduzam estrutural e funcionalmente a atividade das enzimas, tem se tornado um desafio cada vez maior.

Como exemplo de compostos biomiméticos aplicados em reações de epoxidação estão as porfirinas de manganês^[62]. Uma gama de estudos tem sido realizada com esses

catalisadores, tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo, os quais muitas vezes promovem elevados rendimentos para formação de epóxidos^[63].

O uso de complexo não heme de manganês também podem ser aplicados em reações de epoxidação. Castaman e colaboradores relataram o uso de um complexo biomimético binuclear de manganês $Mn_2(II,III)$ contendo pontes acetato e o ligante N,O doador ($H_3bbppnol$) *N,N*-bis(2-hidroxi-benzil)-*N,N*-bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina (**Figura 10**). O complexo $[Mn^{II}Mn^{III}(bbppnol)(-OOCCH_3)_2]$ mostrou-se eficiente em reações de epoxidação de olefinas atingindo seletividades de até 74% para formação de epóxidos. Os rendimentos são similares tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo. Os complexos heterogêneos foram reciclados e durante cinco reciclagens apresentaram seletividades para epóxido em torno de 30% a 80%. Castaman e colaboradores também estudaram as espécies intermediárias presentes em reação através, especialmente do uso da técnica de EPR. Este estudos proporcionaram a observação de uma espécie $Mn^{III}Mn^{IV}$ e espécies de Mn^{II} . Segundo as autores, a transferência de eletrons intramolecular de Mn^V para Mn^{II} poderia levar a formação da espécie binuclear $Mn^{III}Mn^{IV}$ não reativa acoplada por uma ponte μ -oxo.^[64]

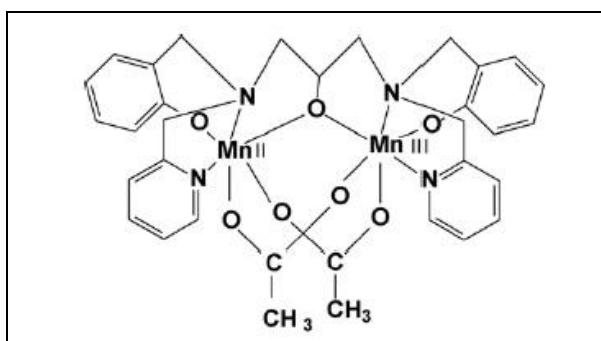


Figura 10: Estrutura do complexo biomimético $[Mn^{II}Mn^{III}(bbppnol)(-OOCCH_3)_2]$ aplicado em reações de epoxidação de olefinas com elevadas porcentagens de oxidação^[64].

A literatura apresenta diversos sistemas catalíticos que utilizam o PhIO como doador de oxigênio em reações de epoxidação. O iodozilbenzeno é com certeza um dos oxidantes mais usados em reações de epoxidação, no entanto apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, o fato de não ser muito solúvel em alguns solventes orgânicos^[65] Além do mais, o PhIO produz iodo-benzeno com subproduto o que não é desejado, uma vez que na atualidade busca-se reações mais limpas.

Na busca por alternativas que viabilizem processos catalíticos recicláveis utilizando o PhIO como oxidante, Avelino Corma e colaboradores desenvolvem um catalisador de $[\text{Au}(\text{pybox})(\text{Cl}_2)]$ nomeado de **1 Au**, onde (pybox) refere-se ao ligante *N,O*-doador [(4*R*)-fenil-2-oxazolina-2-il] piridina e o utilizaram em uma reação de epoxidação de olefinas, tais como metil-ciclohexeno, fenil-ciclohexeno, indeno entre outros. Em seus resultados, Corma propõe o uso de oxigênio molecular juntamente com PhIO com o objetivo de se reutilizar ou mais especificamente reoxidar o PhIO a fim de se obter maiores rendimentos de reação e maiores seletividades uma vez que apenas o O_2 não é seletivo. Em seus estudos, foram obtidas taxas de conversão de até 64% com seletividade para epóxido de mais de 60% (**Figura 11**)^[66].

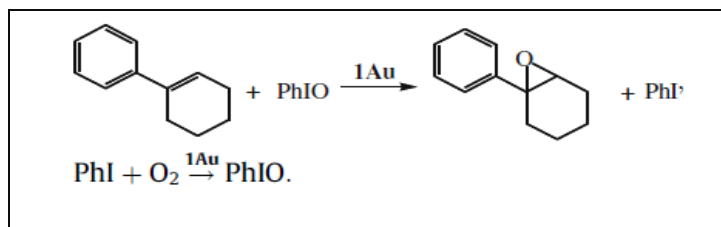


Figura 11: Representação do mecanismo de reciclagem do PhIO através de O_2 durante epoxidação do fenil-ciclohexeno^[66].

Diferente das reações catalisadas na presença de PhIO, nas reações em que se utilizam H_2O_2 como oxidante dificilmente obtêm-se elevados rendimentos para a formação de epóxido^[67].

Em muitos casos na literatura são relatados processos catalíticos em que são aplicados aditivos que servem como co-catalisadores em reações de oxidação^[67-69].

Como reportado por Songjie Yu e colaboradores, complexos mononucleares de manganês com ligantes tetradentados de nitrogênio **C1** e **C3**, sendo C1 um complexo contendo o ligante (**mep**, *N,N*-dimetil-*N,N*-bis(2-piridilmetil)etano-1,2-diamino), e C3 o ligante (**mcp**, *N,N*-dimetil-*N,N*-bis(2-piridilmetil)ciclohexano-transdiamino), apresentaram excelentes performances catalíticas para reações de epoxidação com H_2O_2 como oxidante. Ambos os complexos foram testados em reações de epoxidação com diferentes substratos, entre elas olefinas terminais, internas e aromáticas. Os rendimentos ultrapassaram os 50%, sendo que em geral beiraram a 90% em apenas 30 min de reação^[70].

Entretanto, os rendimentos apresentados por Songjie Yu e colaboradores, só puderam ser atingidos na presença de ácido acético como aditivo para gerar *in situ* o composto ácido peracético que atuaria como o oxidante da reação^[70].

Stamatis e colaboradores fizeram importantes considerações a respeito do uso de catalisadores *N,O*-doadores de manganês aplicados em reações de epoxidação com H_2O_2 e aditivos como co-catalisadores. Em seus estudos, diversos sais de sódio e amônio foram testados^[71]. As reações promovidas por Stamatis e colaboradores renderam bons rendimentos para epoxidação de diversos substratos. Os melhores aditivos testados foram os sais $NH_4CH_3CO_2$ e NH_4HCO_3 com rendimentos para epoxidação do ciclo-octeno de 71% e 38% respectivamente^[71].

Com base em estudos por EPR, Stamatis e colaboradores puderam verificar que a adição destes sais embora provavelmente promoviam a oxidação de Mn^{II} para Mn^{III} , eles não alteram significativamente a estrutura dos complexos formados *in situ*. Entretanto, provaram que sais de formato ou oxalato podem inibir drasticamente estas reações^[71].

A dificuldade apresentada para se promover reações de epoxidação que gerem bons rendimentos com H_2O_2 e que atendam aos apelos ambientais levou ao desenvolvimento de reações catalisadas na presença de organoperóxidos, tais como o terc-butilhidroperóxido entre outros^[72-74].

Cheal Kim e colaboradores relataram a aplicação de complexos não-heme de Mn em reações de epoxidação de olefinas utilizando ácido meta-cloro-perbenzóico (MCPBA) como oxidante na tentativa de elucidar a clivagem da ligação O–O de peróxidos. Kim e colaboradores apresentaram excelentes rendimentos e seletividades e relataram também a possibilidade da formação de espécies intermediárias de alta valência de $Mn^{IV}=O$, $Mn^V=O$ atuando em processos redox como também espécies de $Mn^{III} - OOR$ que atuam como ácidos de Lewis em processos catalíticos(**Figura 12**)^[46].

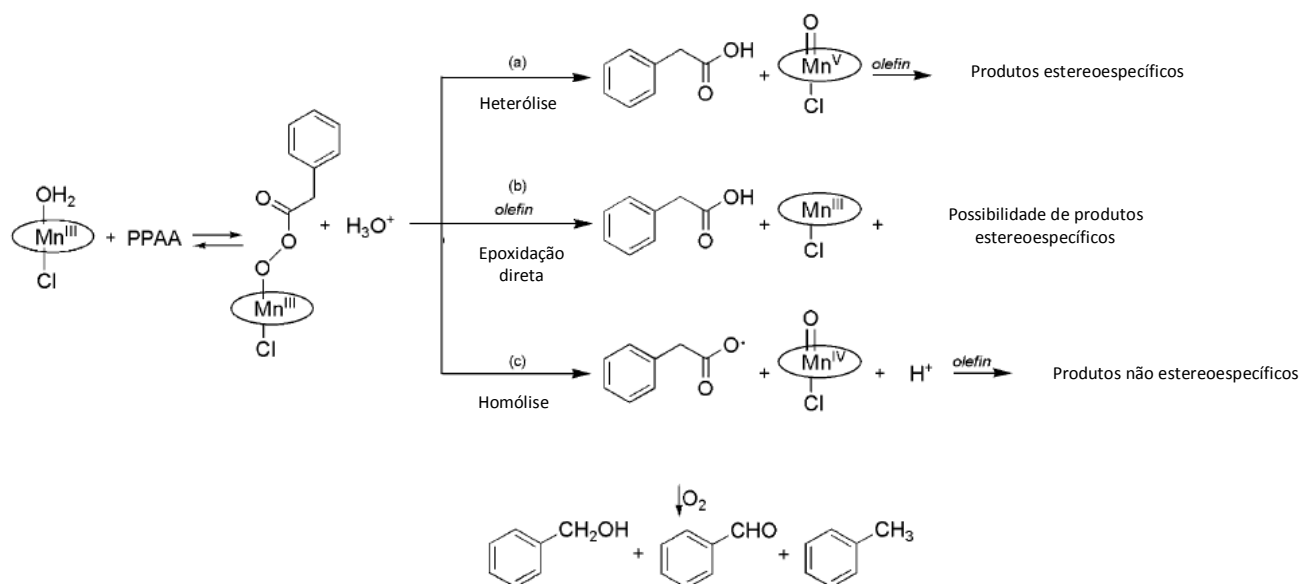


Figura 12: Representação do mecanismo de oxidação do Mn através da clivagem da ligação O-O do ácido meta-cloro-perbenzóico^[45].

Um dos principais interesses da pesquisa e indústria tem sido encontrar catalisadores que promovam estas reações de forma seletiva, econômica e ambientalmente favorável. Por esta razão, o estudo de estruturas e reatividades pode contribuir para elaboração de condições e sistemas que se apresentem como bons modelos catalíticos aplicados às reações de oxidação e sobretudo que possibilitem reações brandas sob o aspecto ambiental e baratas sob o ponto de vista econômico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- (i) Síntese de complexos de manganês como modelos biomiméticos de metaloproteínas.
- (ii) Estudo da reatividade de complexos de manganês como modelos funcionais das enzimas catalase e peroxidase.
- (iii) Identificar as espécies intermediárias dos compostos de manganês envolvidos em reações de oxidação.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar e caracterizar os ligantes L1 – [*N,N,N'*-tris(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] e L2 – [*N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] conforme método descrito na literatura^[75] [76]. As estruturas dos ligantes são mostradas **Figura 13**.

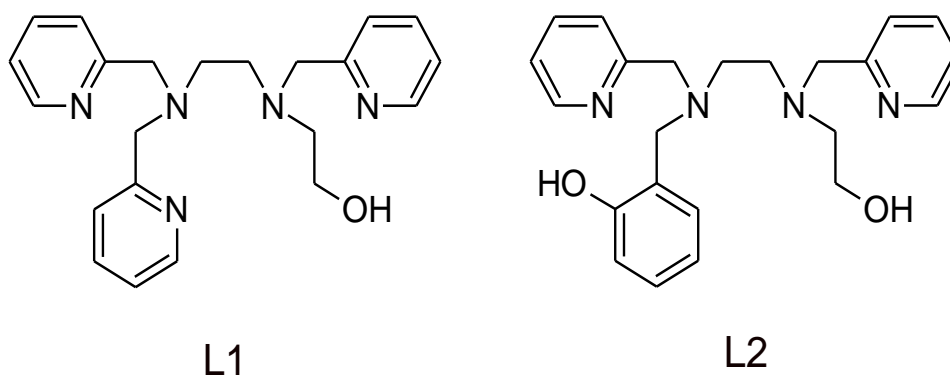


Figura 13: Representação da estrutura dos ligantes L1 e L2. Os ligantes diferem-se em suas durezas, pois o L2 possui um grupamento fenólico ao invés de um grupamento piridínico.

- b) Sintetizar os complexos mononucleares de manganês com os ligantes L1 e L2.

c) Caracterizar os complexos de manganês obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), medidas de condutividade, análise elementar (CHN), difratometria de raios -X, espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) e susceptibilidade.

d) Estudar a reatividade dos complexos sintetizados frente a reações de branqueamento do corante Laranja Reativo 16 com H_2O_2 como oxidante.

e) Estudar a reatividade dos complexos frente a reações de oxidação dos substratos ciclo-octeno e ciclo-hexeno com PhIO e H_2O_2 como oxidantes.

f) Determinar as espécies intermediárias de manganês envolvidas nas reações de oxidação utilizando como parâmetro a técnica de espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Reagentes	Procedência
2-amino-metil-piridina.....	Aldrich
2-ciclo-hexen-1-ol.....	Aldrich
2-ciclo-hexen-1-ona.....	Aldrich
Acetato de amônio.....	Reagen
Acetona grau analítico.....	Vetec
Acetona grau espectroscópico.....	Aldrich
Acetonitrila grau analítico.....	Aldrich
Acetonitrila grau espectroscópico.....	Aldrich
Ácido clorídrico.....	Vetec
Ácido oxálico.....	Synth
Aldeído salicílico.....	Carlo Erba
Bicarbonato de sódio.....	Vetec
Boro-hidreto de sódio.....	Aldrich
Brometo de potássio.....	Vetec
Carbonato de sódio.....	Vetec
Ciclo-hexeno.....	Aldrich
Ciclo-hexenóxido.....	Aldrich
Ciclo-octeno.....	Aldrich
Ciclo-octenóxido.....	Aldrich
Cloreto de picolila.....	Aldrich
Cloreto de sódio.....	Cinética Química
Clorofórmio.....	Vetec
Diclorometano grau analítico.....	Vetec
Diclorometano grau espectroscópico	Aldrich
Dihidrogeno fosfato de sódio.....	Quimex
Etanol.....	Biotec
Éter etílico.....	Synth
Hidrogenofosfato de sódio.....	Quimex
Imidazol.....	Reagen

Iodobenzeno diacetato.....	Aldrich
Metanol grau analítico.....	Aldrich
Metanol grau espectroscópico.....	Aldrich
n-octanol.....	Aldrich
Oxalato de sódio.....	Reagen
Peróxido de hidrogênio 30%.....	Vetec
Sulfato de magnésio.....	Synth
Terc-butanol.....	Aldrich
Terc-butilidroperóxido.....	Laporte Catal. & Initiators
Trietilamina.....	Synth
2-amino-metil-piridina.....	Aldrich

3.2 Medidas físicas

Análise Química Elementar (CHN) - microanálises foram efetuadas em equipamento Perkin-Elmer CHN 2400.

Condutividade Elétrica - As medidas de condutividade molar foram efetuadas em condutivímetro Digimed D-20 (eletrodo de platina $K = 1,0/\text{cm}$). Para calibração do equipamento utilizou-se como padrão de condutividade uma solução aquosa desionizada de cloreto de potássio ($1412 \mu\text{Scm}^{-1}$) a temperatura de 25°C .

Cromatografia Gasosa - A quantificação dos produtos de reação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Varian 3900 e Agilent modelo 6850 com um computador acoplado onde os cromatogramas foram registrados, com detector de ionização de chama. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura. A temperatura utilizada no injetor foi de 200°C e do detector de 250°C . O método de análise utilizado foi o de programação de temperatura (Temperatura inicial: 80°C , Temperatura final: 200°C , com taxa de elevação de temperatura de 5°C min^{-1}). A análise quantitativa foi feita por padronização interna.

Difratometria de Raio - X : análises de difração de raio-X dos complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ foram realizadas em difratômetro Enraf-Nonius CAD4 com monocromador de grafite com radiação Mo-K_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinadas por matrizes de mínimos quadrados usando softwares SIR97 e SHELXL97. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina, por colaboração com o Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi.

Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (EPR) _ Medidas de EPR foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas, como também em soluções congeladas. Tanto os sólidos como as soluções foram acondicionados em tubos de quartzo. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente ou 77 K, em espectrômetro Bruker EMX Micro X na banda-X (aproximadamente 9,5GHz). Os espectros simulados em software com pacote EasySpin.

Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis _ Os espectros na região de UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 de varredura de 200 – 800 nm.

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) _ Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre 4000 - 400 cm^{-1} em pastilha de KBr. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras em média em um equipamento Excalibur BIO-RAD 3500 GX UV- sólido (UFPR).

3.3 Métodos

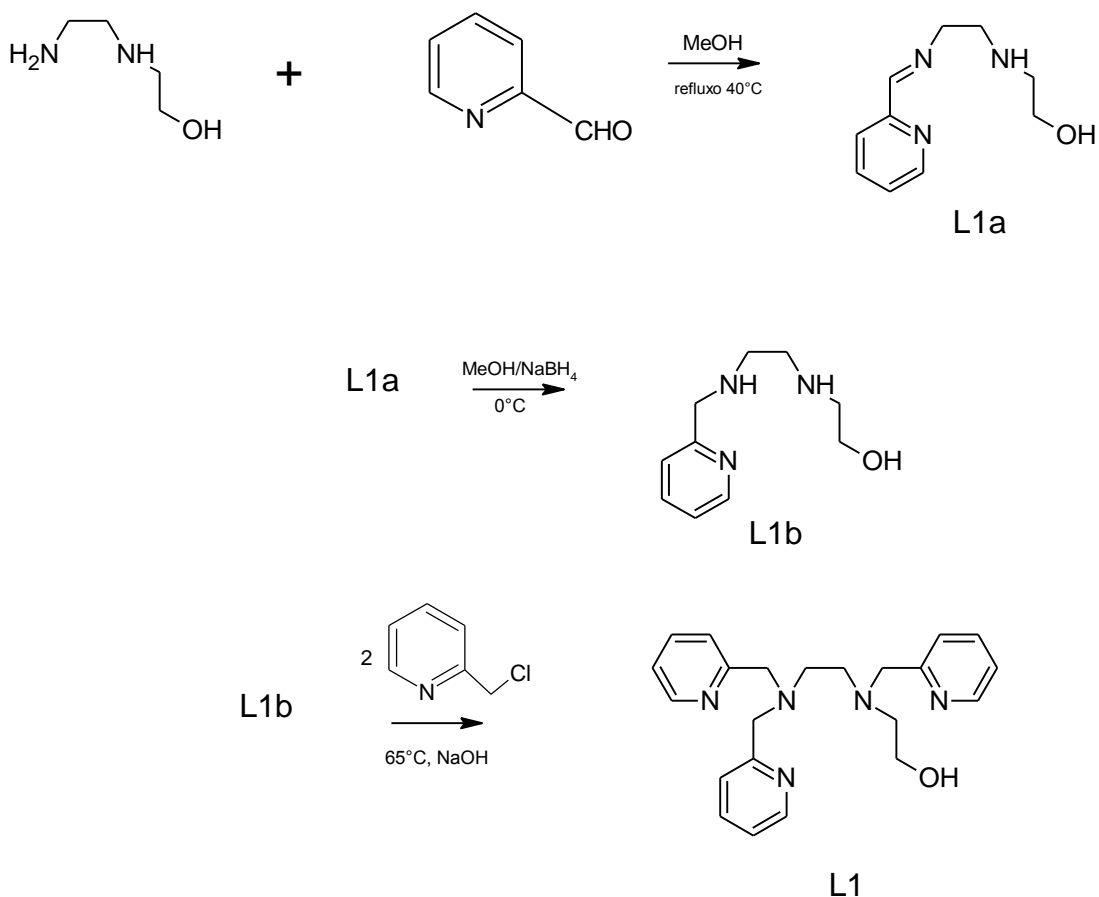
3.3.1 Síntese do ligante L1

O composto [*N,N,N'*-tris(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] foi sintetizado em três etapas conforme o método descrito na literatura^[75].

ETAPA 1 – Condensação de 2 – formilpiridina e 2-(2-amino-etil-amino), Síntese do L1a: Em um balão de reação foram adicionados 10,39 g (100 mmol) da amina 2-(2-amino-etil-amino) em 50 ml de metanol. Posteriormente, foram adicionados 10 mL (105 mmol) do aldeído 2–formilpiridina à reação. A mistura foi deixada sob agitação por 22 h a 40 °C obtendo-se uma solução de cor marrom clara que foi utilizada na etapa 2.

ETAPA 2 – Redução da imina, síntese do HL1b: À solução obtida da etapa 1 foram adicionados lentamente 4,68 g (100 mmol) de NaBH_4 em banho de gelo sob constante agitação por 4 h. A solução foi concentrada a pressão reduzida em evaporador rotatório obtendo-se um óleo amarelo escuro.

ETAPA 3 – Adição dos grupamentos 2–metilpiridil à diamina, síntese de L1: a uma solução aquosa contendo 32,74 g (200 mmol) de cloreto de picolila, foram adicionados 50 mL de solução de NaOH (4 mol.L^{-1}). Ao meio de reação, sob agitação e aquecimento (65 °C), adicionou-se a diamina (produto da Etapa 2). Uma solução de 25 mL de NaOH (4 mol.L^{-1}) foi adicionada lentamente durante 1 h sem ultrapassar o pH 10. Formou-se uma solução vermelha escura. A solução obtida foi resfriada em banho de gelo e extraída com clorofórmio em 18 x 50 mL. A solução foi concentrada a pressão reduzida obtendo-se um óleo castanho.



3.3.2 Síntese do ligante L2

O composto [*N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] foi sintetizado em três etapas conforme o método descrito na literatura^[77].

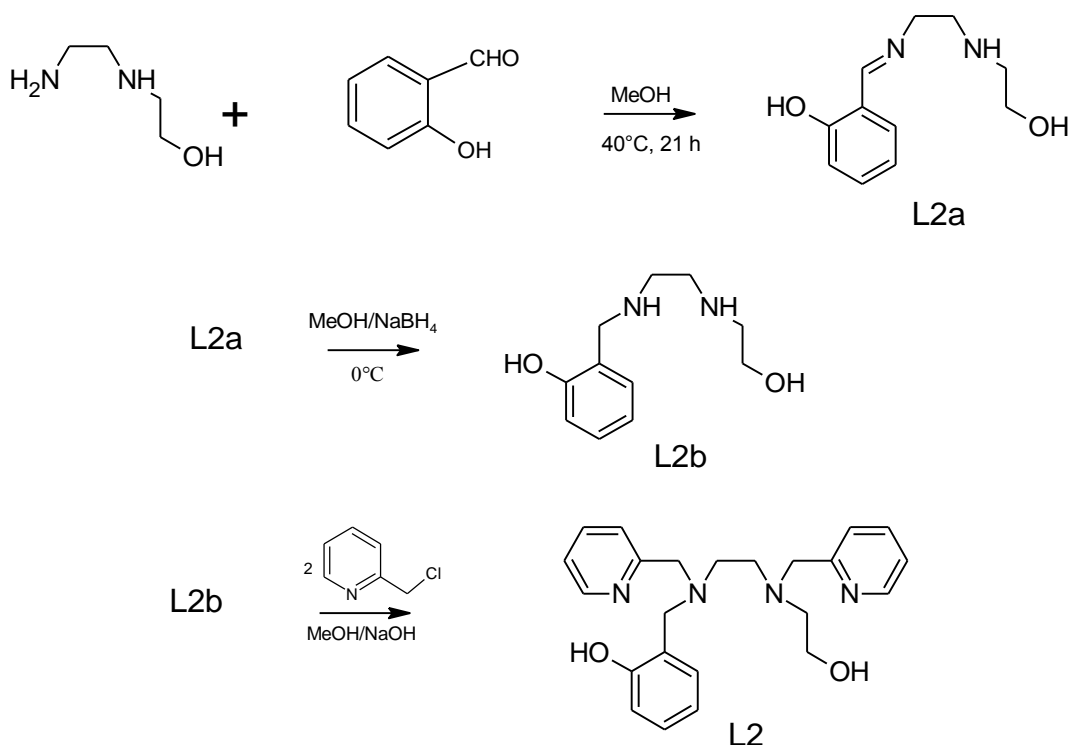
ETAPA 1 – Condensação de 2-formilpiridina e aldeído salicílico, síntese do L2a: em um balão de reação 12,95 g (124 mmol) da amina 2-(2-amino-etil-amino)etanol foram solubilizados em etanol e misturados com 13 mL (124 mmol) de aldeído salicílico em 50 mL de metanol. A solução foi aquecida (40 °C) e deixada em agitação constante por 21 h.

ETAPA 2 – Redução da imina, síntese do L2b: À solução da imina foram adicionados, lentamente, durante 4 h, 4,68 g (124 mmol) de NaBH₄ em banho de gelo. A solução foi concentrada obtendo-se um óleo alaranjado.

Ao óleo obtido adicionou-se 60 mL de etanol e cerca de 30 mL de solução de HCl (37%) até pH 2. Formou-se um precipitado branco, o qual foi filtrado a vácuo e recristalizado em uma mistura de 30 mL etanol com clorofórmio (1:1).

ETAPA 3 – Adição do grupamento 2-metilpiridil (cloreto de picolila) à diamina, síntese L2: misturou-se 16,4 g (0,1mol) de cloreto de picolila dissolvidos em 30 mL de etanol com 25 mL de uma solução aquosa 4 mol.L⁻¹ de NaOH. À solução foi adicionada a diamina

(19,4 g, 99,9 mmol) e NaOH (4 mol.L⁻¹) não permitindo que o pH excedesse a 10. Obteve-se uma solução vermelha que foi resfriada e extraída com clorofórmio, 13 x 70 mL. A solução foi seca com CaCl₂, filtrada e concentrada à pressão reduzida, obtendo-se um óleo castanho escuro.



3.3.3 Síntese do complexo biperclorato *N,N,N'*-tris(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina de manganês(II) hidratado [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂

O ligante L1 (6,08 g, 16,1 mmol) foi dissolvido em cerca de 30 mL de etanol anidro. À solução foram adicionados Mn(ClO₄)₂·6H₂O (5,42 g, 0,0150 mol) e NaClO₄ (0,51 g, 4,17 mmol). A mistura foi submetida a refluxo, sob agitação, a 70 °C.

Após 1 h de reação, adicionaram-se à solução umas gotas de éter etílico promovendo a precipitação de um sólido claro. O sólido obtido foi lavado com água gelada e éter e posteriormente solubilizado com a adição de acetonitrila. A mistura foi guardada em atmosfera de éter etílico por alguns dias obtendo-se cristais de coloração bege claro. Os cristais apresentaram-se insolúveis em água e solúveis em acetonitrila. O rendimento foi de 4,68 g (48,05 %).

3.3.4 Síntese do complexo perclorato de *N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina de manganês(II) , $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$

Em um balão de reação 5,94 g (15,1 mmol) do ligante L2 e 3,5 mL (25 mmol) de trietilamina foram solubilizados em 50 mL etanol anidro. A solução foi aquecida a 40 °C sob agitação durante 5 min. Em seguida, ao sistema foram adicionados NaClO_4 (0,42 g, 3,43mmol) e $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,43 g, 15,0 mmol). O sistema foi mantido sob constante agitação a 40 °C durante 1h. O produto marrom claro obtido foi filtrado, lavado com água gelada, etanol gelado, éter etílico e seco sob vácuo.

Parte do sólido foi solubilizado em acetonitrila e colocado sob atmosfera de éter etílico. Após alguns dias foram obtidos pequenos cristais de coloração marrom, insolúveis em água e solúveis em acetonitrila. O rendimento foi de 4.3 g (52.6%).

3.3.5 Catalise oxidativa do corante Laranja Reativo 16 (RO)

3.3.5.1 Preparo dos tampões

Bicarbonato de sódio (0,80 g; 9,5 mmol) e carbonato de sódio (1,00 g; 9,5 mmol) foram dissolvidos em 100 mL de água Mili-Q. O pH do tampão de concentração $0,095 \text{ molL}^{-1}$ foi sondado com pHmetro e o pH determinado foi de 9,8.

O tampão fosfato foi preparado pela dissolução de 2,25 g de Na_2HPO_4 e 2,71 g NaH_2PO_4 em 200mL de Mili-Q. O pH do tampão de concentração $0,095 \text{ molL}^{-1}$ foi sondado com pHmetro e o pH determinado foi de 6,9.

3.3.5.2 Preparo da solução do corante e dos catalisadores

A solução do corante Laranja Reativo 16 foi preparada pela solubilização de 4,4 mg do cromóforo em um balão volumétrico de 50 mL contendo tampão carbonato. As soluções dos catalisadores foram preparadas adicionando-se respectivamente 0,24 mg e 0,21 mg dos complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ a um balão volumétrico de 25 mL em acetona.

3.3.5.3 Reações de branqueamento de corantes

Os compostos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ foram aplicados em reações de branqueamento do corante RO. Para estas reações utilizou-se o H_2O_2 como oxidante em sistema tamponado.

Diversas proporções de **1 (catalisador) : 20 (corante) : X (H_2O_2)** foram testadas, variando-se a quantidade de oxidante, onde $X = 1000, 5000, 10000, 15000, 20000$.

As reações foram realizadas em banho termostaticado a 25°C sob agitação constante durante 1h. Os tampões utilizados foram o $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ e o $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Os estudos cinéticos de branqueamento de corantes foram realizados a partir do monitoramento das absorvâncias do corante (494 nm para RO) em função do tempo. As condições usadas foram as de pseudo –primeira ordem por se considerar a concentração de H_2O_2 constante. As constantes de velocidade (k_{obs}) foram determinadas graficamente a partir da relação da absorvância com o tempo segundo a equação: $\ln[A_t] = \ln[A_0] - k_{\text{obs}}t$ onde, A_t representa a absorvância no tempo t ; A_0 a absorvância inicial e as porcentagens de branqueamento foram calculadas através da equação $(A_i - A_t)/A_0 \times 100$.

3.3.5.4 Reações de Branqueamento de corantes em tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$

Em balões volumétricos de 10 mL, soluções tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, pH 9.7 do corante RO foram misturadas com a solução de acetona de cada um dos complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. As reações foram iniciadas com a adição do H_2O_2 .

Alíquotas foram retiradas em intervalos de 5 min e o decaimento das absorvâncias dos corantes foi monitorado durante 60 min. Todas as concentrações dos corantes foram calculadas para obedecer a lei de Lambert Beer.

Reações controles na ausência de catalisador, bem como reações promovidas com o sal $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram conduzidas servindo de comparativo para analisar a reatividade dos complexos.

Terc-butanol também foi utilizado nas melhores condições como um típico captador de radical na tentativa de se avaliar a existência de espécies radiculares na reação. A adição do *tert*-BuOH foi feita anteriormente a adição do H_2O_2 .

3.3.5.5 Reações de Branqueamento de RO em tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

O procedimento seguido para o estudo de branqueamento de RO em tampão fosfato foi o mesmo que o descrito para o tampão carbonato.

3.3.5.6 Investigação do reuso dos catalisadores frente às reações de branqueamento de corantes

Reações de branqueamento de corantes foram realizadas por um período de 2h a fim de se investigar a possibilidade de reuso dos compostos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

Em balões volumétricos de 10 mL foram preparadas as reações de branqueamento de corantes conforme descrito na seção 3.3.5.4. Ao término de 1h de reação, uma nova alíquota da solução de corante foi adicionada à solução descorada.

A reação foi novamente acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis durante 1h e as taxas de branqueamento foram determinadas.

1.3.5.7 Estudo de reações de branqueamento por EPR

Os intermediários de reação em reações de branqueamento de corantes foram investigados por EPR através das medidas das soluções congeladas das alíquotas de reação.

O método de preparo da reação foi seguido como o descrito para as reações de branqueamento de corantes.

Alíquotas de 100 μL da reação foram adicionadas em tubos de EPR e imediatamente congeladas em nitrogênio líquido. As alíquotas foram retiradas nos intervalos de 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 1h de reação. Uma alíquota de mesmo volume foi retirada anteriormente a adição do oxidante.

A condição estudada para ambos os complexos foi 1 (catalisador) : 20 (RO) : 5000 (H_2O_2).

3.3.6 Catalise oxidativa de alcenos

Os complexos $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e $[MnL2]ClO_4$ foram testados como catalisadores em reações de oxidação de alcenos. O ciclo-octeno e o ciclo-hexeno foram utilizados como substratos e o oxidante PhIO (iodozilbenzeno) foi utilizado como doador de oxigênio.

Os substratos foram previamente desaerados com argônio antes de cada reação para eliminação do O_2 . No caso do ciclo-octeno, uma etapa de purificação por meio da passagem do substrato em coluna de alumina foi feita antes da desaeragem.

As reações de oxidação foram analisadas por cromatografia gasosa (CG). A taxa de conversão de substrato a produto foi determinada a partir de uma curva de calibração para cada substrato, das quais obtiveram-se as equações da reta para ciclo-octeno e ciclo-hexeno:

$$\frac{A_{ciclooctenóxido}}{A_{octanol}} = 0,0089 + \frac{N_{ciclooctenóxido}}{N_{octanol}} \times 0,9832 \quad \text{Ciclo-octenóxido}$$

$$\frac{A_{ciclohexenóxido}}{A_{octanol}} = 0,0042 + \frac{N_{ciclohexenóxido}}{N_{octanol}} \times 0,55789 \quad \text{Ciclo-hexenóxido}$$

$$\frac{A_{ciclohexenol}}{A_{octanol}} = 4,0003 + \frac{N_{ciclohexenol}}{N_{octanol}} \times 0,0791 \quad \text{Ciclo-hexenol}$$

$$\frac{A_{ciclohexenona}}{A_{octanol}} = 0,00911 + \frac{N_{ciclohexenona}}{N_{octanol}} \times 0,81098 \quad \text{Ciclo-hexenona}$$

Reações controle na ausência de catalisador também foram conduzidas a fim de se avaliar a atividade catalítica dos complexos. O procedimento para estas reações foi o mesmo seguido para as reações catalisadas.

Todas as reações, bem como todas as injeções de cada reação foram feitas em duplicatas como o esquema a seguir:

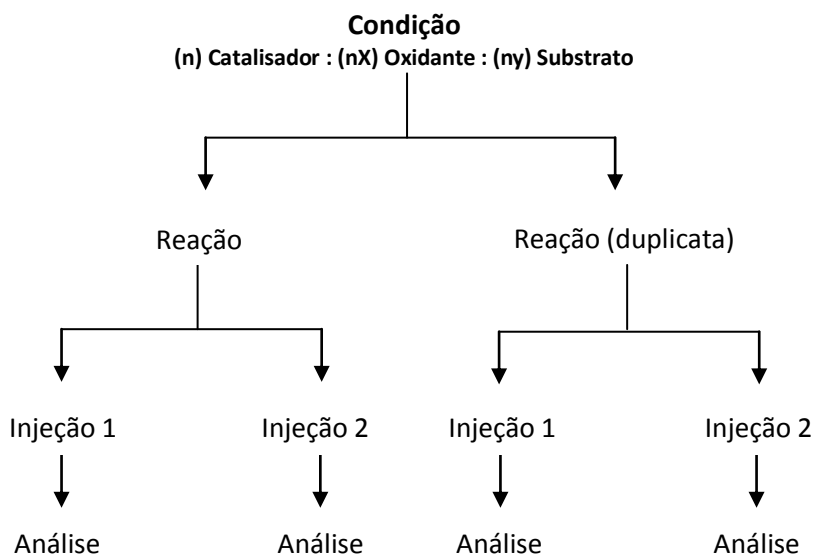


Figura 14: Esquema do procedimento de análise das reações de epoxidação.

3.3.6.1 Reações de epoxidação com PhIO

O procedimento de preparo e análise das reações foi realizado conforme descrito na literatura^[64].

As massas dos catalisadores e do oxidante (PhIO) foram medidas em pequenos frascos âmbar de 2 mL. As massas do catalisador e do oxidante determinadas seguiram a relação ***n (catalisador) : nx (oxidante) : ny (substrato)***.

Diversas condições foram testadas variando-se a proporção de substrato e oxidante a fim de se determinar a melhor condição para formação dos produtos oxidados em maior rendimento, onde $x = 10, 50, 100$ e $y = 1000, 3000, 5000$.

Os frascos contendo catalisador e oxidante foram desaerados por cerca de 10 min com argônio. Em seguida, uma mistura previamente desaerada dos solventes grau espectroscópico MeCN:DCM (1:1) foi adicionada. As reações foram iniciadas a partir da adição do substrato.

As reações foram feitas em banho termostatizado a 25°C com agitação magnética constante na ausência de luz durante 1h. Ao término do período estabelecido para reação, uma solução saturada de sulfito de sódio em acetonitrila foi adicionada como inibidor.

Um volume necessário de MeOH foi adicionado à reação até completa solubilização do PhIO restante. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 2 mL e o volume aferido com solvente. Desta diluição, uma alíquota de 100 μL foi retirada e novamente diluída em 400 μL de solvente. Uma alíquota de 30 – 50 μL da solução do padrão interno n-octanol em acetonitrila, de concentração conhecida, foi adicionado em

seguida. O volume de MeOH, bem como da solução do padrão interno é intrínseco de cada reação.

Após preparo da solução, uma alíquota de cerca de 1 μL foi injetado em cromatógrafo gasoso e a reação foi analisada considerando-se todas diluições.

3.3.6.2 Estudo de reações de epoxidação por EPR

Espécies intermediárias dos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ foram investigadas por EPR por meio de análises das soluções congeladas das alíquotas das reações.

Em cada reação foram retiradas alíquotas de aproximadamente 100 μL e imediatamente adicionadas aos tubos de EPR e congeladas. As alíquotas foram retiradas nos intervalos de 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 1h de reação. Uma alíquota de mesmo volume foi retirada anteriormente a adição do oxidante.

A condição estudada para ambos os complexos foi 1 (catalisador) : 10 (PhIO) : 1000 (Substrato). Os testes foram realizados o ciclo-octeno e ciclo-hexeno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses e caracterizações

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os compostos **(L1)** – [*N,N,N'*-tris(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] e **(L2)** – [*N*-(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-*N'*-hidroxietil-etilenodiamina] foram sintetizados de acordo com o método proposto na literatura^[75,77].

Os ligantes foram sintetizados em três etapas. Na primeira etapa, a condensação dos aldeídos 2-formilpiridina ou aldeído salicílico com a amina 2-(2-amino-etil-amino)etanol produziu as correspondentes bases de Schiff. Na segunda etapa, as iminas foram reduzidas com NaBH₄ para formar diaminas. Os ligantes, finalmente foram obtidos na terceira etapa através da adição dos grupamentos 2- metilpiridil aos nitrogênios amínicos.

Os ligantes **L1** e **L2** foram caracterizados por FTIR. Para todos os ligantes foram encontradas bandas características nas regiões de 759 a 1160 cm⁻¹ características da deformação δ_{C-H} em anéis aromáticos heterocíclicos (piridinas), 1227 a 1253 cm⁻¹ característico da deformação angular no plano δ_{O-H} do grupamento hidroxil, 1039 a 1060 cm⁻¹ do estiramento ν_{C-O}, e 1425 cm⁻¹ a 1702 cm⁻¹ característicos dos estiramentos ν_{C=C} e ν_{C=N}.

Os complexos [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e [MnL2]ClO₄ apresentaram bandas características dos ligantes nas regiões de 754 a 777 cm⁻¹ referentes a δ_{C-H}, 1097 do estiramento ν_{C-O}, 1265 a 1311 cm⁻¹ característico da δ_{O-H} do grupamento hidroxil, 1437 a 1604 cm⁻¹ característicos dos estiramentos ν_{C=C} e ν_{C=N}. Observa-se também uma intensificação da banda na região de 1100 cm⁻¹ a qual pode ser atribuída à presença do íon ClO₄⁻ sendo este um indicativo de que os complexos apresentam carga.

4.1.2 Condutividade Elétrica e Análise Elementar

A condutividade molar dos complexos [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e [MnL2]ClO₄ foi analisada. Foram preparadas soluções dos complexos em MeCN nas concentrações 2,5.10⁻³ mol L⁻¹ para [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e 2,5.10⁻³ mol L⁻¹ para [MnL2]ClO₄ cujos valores medidos indicaram proporções eletrolíticas de 2:1 (301,0 μ S cm⁻¹) e de 1:1 (143,9 μ S cm⁻¹) respectivamente^[78].

As análises elementares dos complexos são coerentes com os cálculos formulados para estruturas mononucleares contendo o íon perclorato como contra-íon. No caso do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ os resultados indicam a presença de dois íons percloratos como contra-íon e uma molécula de água em sua estrutura.

No caso do complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ os dados de condutividade molar e análise elementar indicam a presença de apenas um íon perclorato presente na estrutura da molécula. Este resultado indica que o grupamento fenólico possivelmente esteja desprotonado fornecendo uma carga negativa ao centro metálico que se encontra no estado de oxidação Mn^{II} como evidenciado pelas análise de EPR que serão descritas mais adiante (**Tabela 2**).

Em ambos os casos, as análises revelam que o grupamento OH da hidroxietil-etilenodiamina está protonado o que justificaria a presença de dois contra-íons na estrutura do $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e apenas um contra-íon em $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

Tabela 2: Dados experimentais e teóricos das análises de CHN para os complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

Complexo	C (%)		N (%)		H (%)	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
$[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	40,52	40,69	10,71	10,79	4,51	4,5
$[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$	50,51	50,42	10,61	10,23	5,01	5,33

4.1.3 Descrição da estrutura molecular dos complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$

O complexo MnL1 cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$. A estrutura apresenta uma geometria bipirâmide pentagonal distorcida, com um centro de Mn^{II} hepta-coordenado e os nitrogênios piridínicos $\text{N}(12_{\text{Py}^*})$ e $\text{N}(32_{\text{Py}^*})$ ocupando as posições axiais como representado na **Figura 15**. A carga bivalente do íon complexo é balanceada por dois íons percloratos não representados na **Figura 15**.

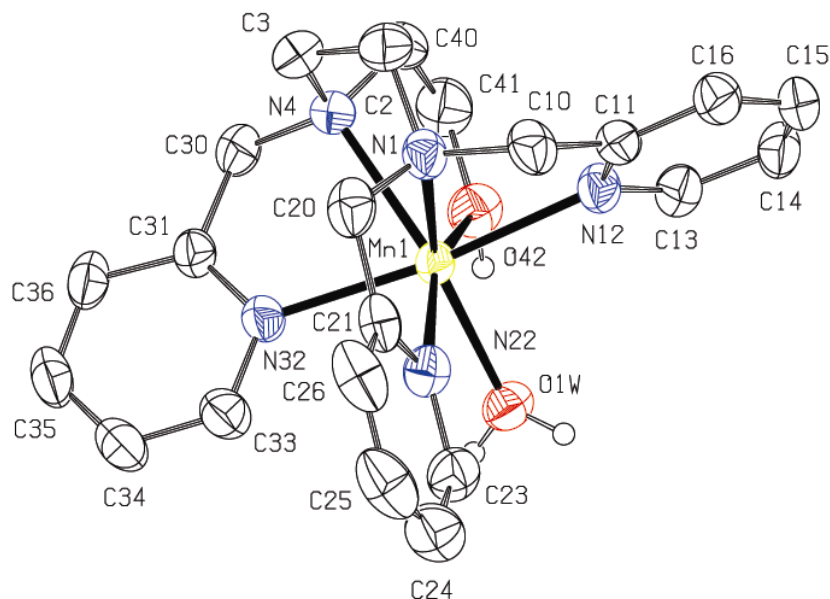


Figura 15: Representação ORTEP da estrutura do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Elipsóides termiais com 50% de probabilidade.

Tabela 3: Ângulos e distâncias de ligação para o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2^{\#}$.

Distâncias de ligação			
Mn(1)-O(1 _W)	2,194(3)	Mn(1)-N(1 _{En})	2,346(3)
Mn(1)-N(12 _{Py*})	2,273(3)	Mn(1)-N(4 _{En})	2,379(3)
Mn(1)-N(32 _{Py*})	2,280(3)	Mn(1)-N(22 _{Py})	2,412(3)
		Mn(1)-O(42 _{Alc})	2,420(3)
Ângulos de ligação			
O(1 _W)-Mn(1)-N(12)	90,79(11)	O(1 _W)-Mn(1)-N(22)	83,70(11)
O(1 _W)-Mn(1)-N(32)	95,35(11)	N(12)-Mn(1)-N(22)	99,23(12)
N(12)-Mn(1)-N(32)	173,58(12)	N(32)-Mn(1)-N(22)	83,36(12)
O(1 _W)-Mn(1)-N(1)	145,17(11)	N(1)-Mn(1)-N(22)	69,35(12)
N(12)-Mn(1)-N(1)	72,97(11)	N(4)-Mn(1)-N(22)	131,45(12)
N(32)-Mn(1)-N(1)	102,72(12)	O(1 _W)-Mn(1)-O(42)	76,07(11)
O(1 _W)-Mn(1)-N(4)	138,69(11)	N(12)-Mn(1)-O(42)	80,09(11)
N(12)-Mn(1)-N(4)	101,65(12)	N(32)-Mn(1)-O(42)	99,54(11)
N(32)-Mn(1)-N(4)	72,43(11)	N(1)-Mn(1)-O(42)	128,50(12)
N(1)-Mn(1)-N(4)	75,75(12)	N(4)-Mn(1)-O(42)	67,76(11)
		N(22)-Mn(1)-O(42)	159,73(11)

Py* piridinas axiais./ Py piridina / En etilenodiamina / Alc grupamento álcool / W água. [#]Os demais ângulos e distâncias de ligação estão descritas no **Anexo 1**.

As distâncias de ligação dos nitrogênios da etilenodiamina são de 2,346 Å Mn-N(1_{En}) e 2,379 Å Mn-N(4_{En}) similares às distâncias observadas para complexos descritos na literatura por Anxolabehere-Mallart e colaboradores e Chen e colaboradores^{[79] [80]}.

As distâncias de ligação aos nitrogênios da piridina diferem-se entre si. Observaram-se distâncias de ligações axiais Mn-N(12_{Py*}) em 2,273 Å e Mn-N(32_{Py*}) em 2,280 Å, enquanto que a distância de ligação Mn-N(22_{Py}) no plano equatorial é de 2,412 Å, ligeiramente maior que as demais (**Tabela 3**). As distâncias de ligação para Mn-N(_{py}) no eixo axial estão de acordo com estruturas similares como as reportadas por Mallart e colaboradores^[79]

A diferença entre as distâncias de ligações em Mn-N_{Py*} posicionadas no eixo axial da molécula em relação à distância Mn-N(22_{Py}) no plano equatorial pode estar associada a presença de um grande número de átomos doadores no plano equatorial, aumentando a repulsão com conseqüente aumento da distância de ligação.

Anxolabehere-Mallart e colaboradores reportaram estruturas mononucleares de manganês *cis*-[(La)Mn^{II}Cl₂] e [(Lb)Mn^{II}Cl(OH₂)](ClO₄) onde La e Lb são respectivamente ligantes tetradentados *N,N*-dimetil-*N,N*-bis-(2-piridilmetil)etano-1,2-diamina e *N,N*-dimetil-*N,N*-bis(2-piridilmetil)propano-1,3-diamina, cujas distâncias de ligação Mn-N(_{en}) são de 2,366 Å para *cis*-[(La)Mn^{II}Cl₂] e de 2,326 Å / 2,296 Å para [(Lb)Mn^{II}Cl(OH₂)](ClO₄). Anxolabehere-Mallart e colaboradores verificaram também que as distâncias de ligação Mn-N(_{py}) para os mesmos complexos são de 2,278 Å e de 2,311 Å / 2,257 Å respectivamente^[79].

Yang e colaboradores reportaram estudos com complexos mononucleares de manganês(II) heptacoordenados. Em seus estudos, Yang e colaboradores apresentaram a estrutura de um complexo [Mn(mim)₃htren]²⁺, onde (mim)₃htren refere-se ao ligante tridentado tris{2-[2-(1-metil)imidazol]metilaminoetil}amina cujas distâncias de ligação entre Mn-N(_{en}) são de 2,369 Å e 2,51 Å, sendo esta última ligeiramente maior do que outras distâncias Mn-N(_{en}), sendo explicada por efeitos estéricos^[80]

No complexo [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂, a distância de ligação do oxigênio da água com o manganês apresenta-se como a menor de todas: Mn-O(_{1W}) 2,194 Å. Entretanto, a distância de ligação Mn-O(_{1W}) observada para o complexo MnL1 é comparável às reportadas por Naskar e colaboradores para o complexo de mesmo ambiente geométrico [Mn(dapS₂)(H₂O)₂].DMF cujas distancias de ligação Mn - O(_W) são 2,1361 Å e 2,1516 Å^[81].

A distância de ligação entre o oxigênio do álcool Mn-O(42_{Alc}) 2,420 Å e o manganês no complexo [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ é maior que a distância Mn-O_W 2,194 Å. O maior comprimento de ligação pode estar associado a influencia trans dos nitrogênios da piridina e da etilenodiamina. Esse efeito pode ainda ser acentuado em função do átomo de oxigênio do grupo álcool estar protonado. A coordenação de um alcóxido provavelmente seria favorecida devido à sua maior basicidade quando comparado à função álcool.

Os ângulos formados no plano equatorial da molécula, compostos pelos nitrogênios da etilenodiamina e da piridina e pelos oxigênios da água e do álcool encontram-se entre 67° a 84° e corentes com uma geometria pentagonal distorcida. O ângulo formado pelos nitrogênios N(12_{Py}) Mn–N(32_{Py}) é de 173, 58° sendo o maior ângulo evidenciado na molécula e formado pelas ligações axiais da estrutura.

Os ângulos apresentados no complexo [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ estão de acordo com os ângulos de ligação formados por estruturas heptacoordenadas de manganês como os apresentados por Yu e colaboradores para o complexo [Mn(Htp1)(MeCN)](ClO₄)₂, onde Htp1 representa N-(2-hidroxi-5-metilbenzil)-N,N',N'-tris(2-piridilmetil)-1,2 etanodiamina, um complexo bastante similar ao nosso^[82].

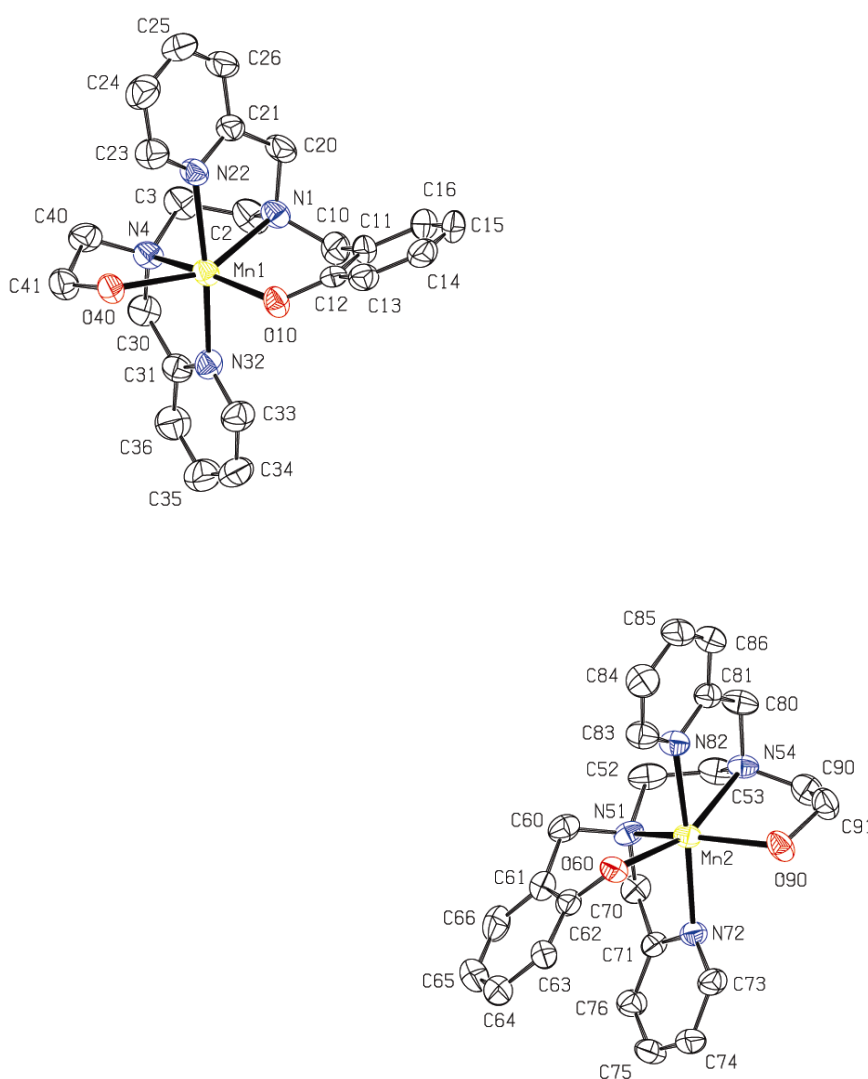


Figura 16: Representação ORTEP das estruturas do complexo [MnL2]ClO₄. Elipsóides termais com 50% de probabilidade.

Assim como o $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ cristaliza no sistema monoclínico e grupo espacial $P2_1/n$. A célula unitária é composta por duas moléculas independentes e diferentemente do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ o $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ é hexacoordenado e está em ambiente octaédrico distorcido (**Figura 16**).

Tabela 4: Principais ângulos e distâncias de ligação para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4^{\#}$

Distâncias de Ligação			
Mn1		Mn2	
Mn1 – O (40 Alc)	2,176(3)	Mn2 – O (90 Alc)	2,149(3)
Mn1 – O (10 Ph)	2,055(3)	Mn2 – O (60 Ph)	2,106(3)
Mn1 – N (1 En)	2,272(4)	Mn2 – N (51 En)	2,251(4)
Mn1 – N (4 En)	2,312(4)	Mn2 – N (54 En)	2,334(4)
Mn1 – N (22 Py*)	2,309(4)	Mn2 – N (82 Py*)	2,251(4)
Mn1 – N (32 Py*)	2,270(4)	Mn2 – N (72 Py*)	2,283(4)
Ângulos de ligação			
Mn1		Mn2	
O(10)-Mn(1)-O(40)	116,62(12)	O(60)-Mn(2)-O(90)	118,57(12)
O(10)-Mn(1)-N(32)	91,67(14)	O(60)-Mn(2)-N(82)	87,96(14)
O(40)-Mn(1)-N(32)	92,77(14)	O(90)-Mn(2)-N(82)	93,13(14)
O(10)-Mn(1)-N(1)	90,17(14)	O(60)-Mn(2)-N(51)	93,19(13)
O(40)-Mn(1)-N(1)	149,48(14)	O(90)-Mn(2)-N(51)	143,65(14)
N(32)-Mn(1)-N(1)	101,23(15)	N(82)-Mn(2)-N(51)	106,04(14)
O(10)-Mn(1)-N(22)	98,60(14)	O(60)-Mn(2)-N(72)	86,70(13)
O(40)-Mn(1)-N(22)	86,22(14)	O(90)-Mn(2)-N(72)	88,76(14)
N(32)-Mn(1)-N(22)	168,98(15)	N(82)-Mn(2)-N(72)	174,61(14)
N(1)-Mn(1)-N(22)	74,90(14)	N(51)-Mn(2)-N(72)	75,04(13)
O(10)-Mn(1)-N(4)	161,01(15)	O(60)-Mn(2)-N(54)	158,07(13)
O(40)-Mn(1)-N(4)	77,62(13)	O(90)-Mn(2)-N(54)	76,89(13)
N(32)-Mn(1)-N(4)	74,40(14)	N(82)-Mn(2)-N(54)	75,09(14)
N(1)-Mn(1)-N(4)	80,24(14)	N(51)-Mn(2)-N(54)	78,64(14)
N(22)-Mn(1)-N(4)	94,69(15)	N(72)-Mn(2)-N(54)	110,28(14)

Py* piridinas axiais/ Ph fenol / En etilenodiamina / Alc grupamento álcool / W água. [#]Os demais ângulos e distâncias de ligação estão descritas no **Anexo 1**.

O complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ encontra-se coordenado pelos quatro nitrogênios e por dois oxigênios do ligante. Este complexo apresenta distorção octaédrica apresentando ângulos de ligação $\text{O}_{\text{Ph}}-\text{Mn}-\text{O}_{\text{Alc}}$ de $116,60^\circ$ e $\text{N}(32)_{\text{Py}}-\text{Mn}-\text{N}(1)_{\text{En}}$ de $101,23^\circ$. A distorção é evidenciada também através dos ângulos das ligações $\text{O}(40)_{\text{W}}-\text{Mn}(1)-\text{N}(1)$ de $149,48^\circ$ e

O(10)-Mn(1)-N(4) $161,01^\circ$ tendo como ligantes axiais os nitrogênios piridínicos N_{py} -Mn- N_{py} ($168,98^\circ$).

As distâncias de ligação das piridinas axiais Mn-N_(Py) (**Tabela 4**) são praticamente as mesmas que as encontradas para $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ na faixa de 2,309(4_{Py}) e 2,270(4_{Py}) Å. As distâncias de ligação Mn-N_{en} (Mn-N(4_{En}) 2,304(4) Å e Mn-N(1_{En}) 2,312(4) Å) são relativamente mais curtas que as apresentadas para $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$. Esta condição destaca a diferença entre a estrutura heptacoordenada do $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e a hexacoordenada do $[MnL2]ClO_4$.

Por outro lado, as distâncias de ligação Mn-O_{Ph} (Mn-O (10_{Ph}) 2,055) e Mn-O_{Alc} (Mn-O (10_{Ph}) 2,176) são mais curtas que as distâncias Mn-N_{en}. Esta condição é característica para grupamentos alcoóis e fenolatos^[83].

Observa-se que o grupo álcool do $[MnL2]ClO_4$, assim como evidenciado por $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$, está protonado, porém com uma distância de ligação Mn-O_{Alc} relativamente menor 2,173 Å vs 2,420 Å. Apesar da similaridade dos ligantes, a diferença entre o número de coordenação dos complexos possibilita uma interação maior do grupo álcool com o centro de manganês (II) para o complexo $[MnL2]ClO_4$, por sua vez hexacoordenado, em relação ao $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$.

4.1.4 Caracterização dos complexos por EPR

Espectros de pó e em solução em MeCN foram obtidos para o complexo $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$. Os espectros foram simulados e os valores dos parâmetros D , E e os valores de g obtidos em banda X encontram-se descritos na **Tabela 5**. D = parâmetro de desdobramento de campo zero e fornece informação sobre a distorção axial e E = parâmetro de distorção rômica.

Tabela 5: Parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos das simulações dos espectros de EPR de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$

Amostra	g_{iso}	$D [\text{cm}^{-1}]$	E/D
$[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ pó	1,997	0,137	0,093
$[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ pó	2,022	0,046	0,204
$[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ solução*	2,038	0,053	0,135

Espectros obtidos em banda X, a 77K. Espectro obtido em MeCN.

O espectro *simulado de pó* (**Figura 17**) é consistente com a estrutura cristalina de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ para formação de uma espécie de Mn^{II} spin alto $S = 5/2$. O valor do parâmetro D ($0,137 \text{ cm}^{-1}$) concorda com uma elevada distorção axial geométrica para complexos de manganês heptacoordenados^[84]. Para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$, o parâmetro D é maior em solução do que no estado sólido. No entanto, observa-se uma menor relação E/D , de acordo com uma menor rombicidade em solução por causa da ausência dos efeitos de empacotamento cristalino.

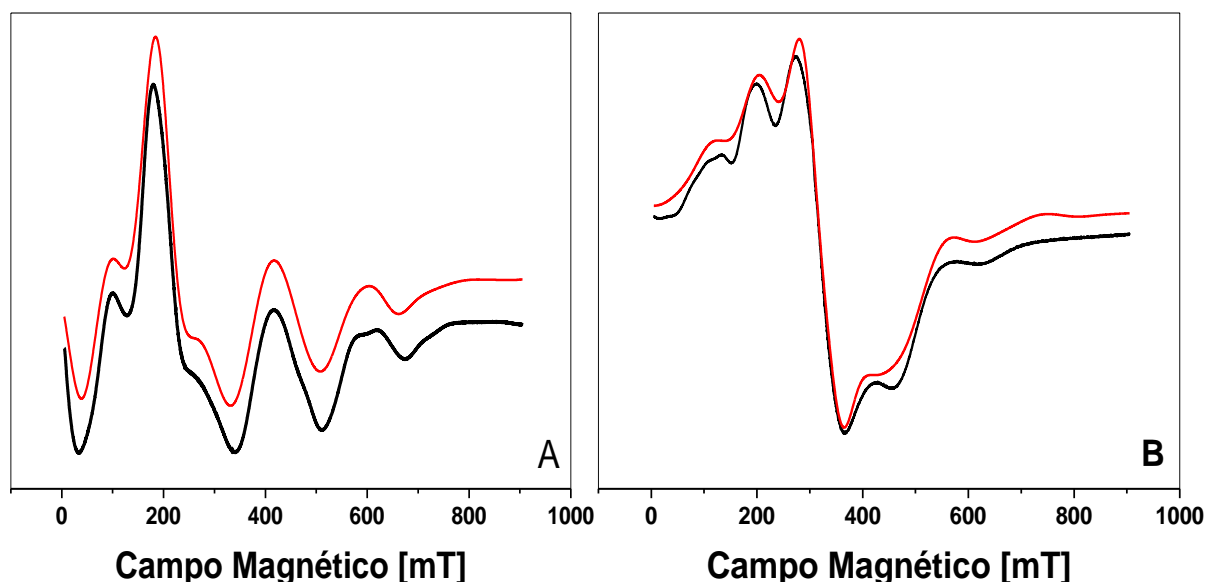


Figura 17: Espectros em banda X e espectros simulados para o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ **A)** espectro de pó (potencia de microondas $8,58 \cdot 10^{-1} \text{ mW}$, frequência de microondas 9,37 GHz; amplitude de modulação 10 G). **B)** espectro em solução de MeCN (potencia de microondas $8,61 \cdot 10^{-1} \text{ mW}$, frequência de microondas 9,36 GHz; amplitude de modulação 10 G). Ambos os espectros foram realizados a partir das congeladas a 77 K para análise. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado.

A simulação do espectro da solução em MeCN apresentou uma boa resolução para formação de uma espécie $Mn^{II}Mn^{II}$ consistente com um acoplamento antiferromagnético (J de $-2,14 \text{ cm}^{-1}$) entre os centros de manganês.

A soma dos cinco espectros, gerados a partir do hamiltoniano de spin (**Equação 5**) para os valores de $S = 5, 4, \dots, 1$ descritos pelos parâmetros $D(S)$, $E(S)$ e $g(S)$ proporcionam um espectro simulado ponderado pelos coeficientes de Boltzmann em equilíbrio térmico (**Equação 6**).

$$H(S) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D}(S) \cdot \mathbf{S} + \mu_B g(S) B m_s \quad (\text{Equação 5})$$

$$n(S, J, T) = \frac{\exp[-JS(S+1)/kT]}{\sum (2S_i + 1) \exp[-JS_i(S_i + 1)/kT]} \quad (\text{Equação 6})$$

Este resultado sugere, portanto, a formação de uma espécie binuclear ou mesmo um dímero em solução de $Mn^{II}Mn^{II}$.

Embora as análises por EPR para o complexo $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ em solução de acetonitrila tenham indicado a formação de uma estrutura binuclear de Mn^{II} , um estudo utilizando esta mesma técnica foi realizado para avaliar o comportamento deste complexo na mistura água/acetona à temperatura ambiente (TA).

A análise de EPR do complexo $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ obtido a temperatura ambiente na mistura água/acetona (1:1) a TA, evidenciou um espectro de 6 linhas resultantes da interação hiperfina do momento angular de spin eletrônico ($S = 5/2$) com o momento angular de spin nuclear ($I = 5/2$) em $g = 2$. Este espectro é característico de espécies mononucleares de Mn^{II} . Entretanto, o perfil alargado deste espectro pode indicar uma possível mistura de espécies mono e binucleares. Portanto, podemos concluir, que as espécies ativas geradas em reação partem, de uma mistura de espécies de Mn^{II} como representado na **Figura 18**.

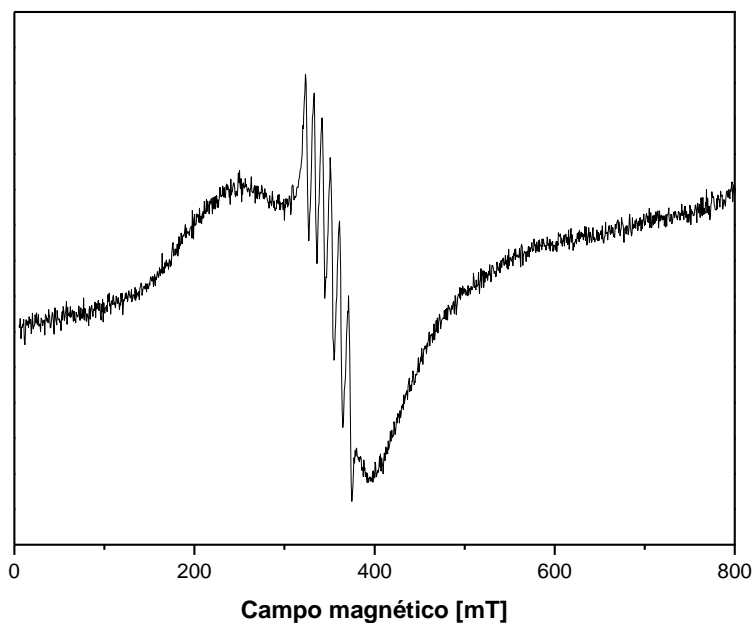


Figura 18: Espectro de EPR em banda -X à temperatura ambiente do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ em mistura de água / acetona (1:1). Espectro de Mn^{II} , $g = 2$.

Espectros muito similares foram obtidos para as análises de pó e solução de MeCN do complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ a 77K. A simulação do espectro de pó deste complexo evidencia a presença de uma espécie mononuclear de Mn^{II} spin alto como proposto pela resolução de sua estrutura cristalina (**Figura 19**).

A ausência de água coordenada justifica a estabilidade da espécie mononuclear, que não demonstra tendência de formação de um complexo binuclear.

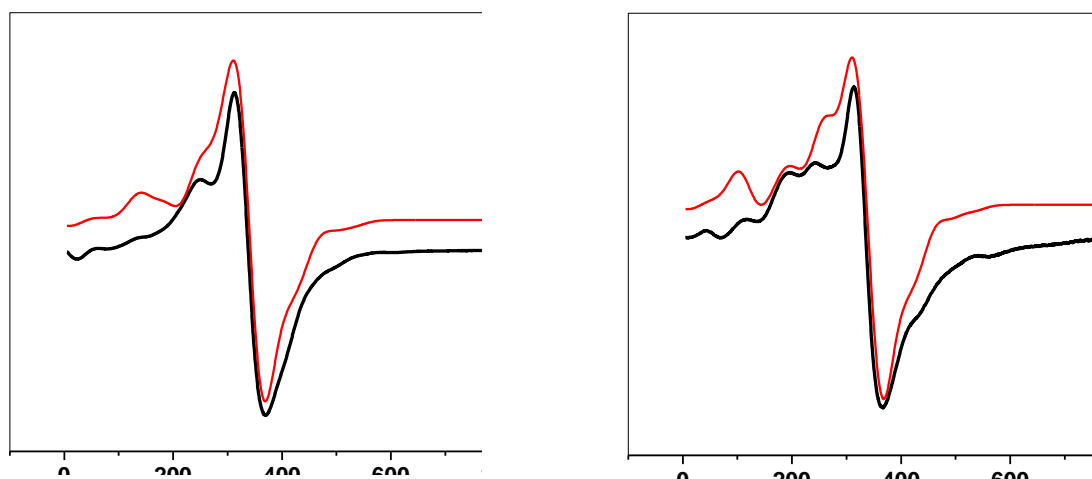


Figura 19: Espectros simulados para o complexo $[\text{MnL2}](\text{ClO}_4)_2$ **A)** espectro de pó (potencia de microondas $2,68 \cdot 10^{-2}$ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). **B)** espectro em solução de MeCN (potencia de microondas $8,76 \cdot 10^{-1}$ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). Ambos os espectros foram realizados a partir das congeladas a 77K para análise. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado.

O parâmetro D para o complexo $[\text{MnL2}](\text{ClO}_4)_2$ (**Tabela 5**) obtido para o espectro em solução ($0,053 \text{ cm}^{-1}$) é relativamente maior do que o espectro de pó ($0,046 \text{ cm}^{-1}$). Este resultado seria de certa forma, inesperado. Esper-se-ia que as fortes interações no estado sólido devido ao empacotamento cristalino levassem a um comportamento inverso. Assim, este comportamento sugere que a quebra da degenerescência de spin é causada por interações intermoleculares do tipo dipolar.

4.2 Reações de branqueamento do corante laranja reativo 16 (RO) – ilustração da potencialidade dos complexos para a remediação de resíduos industriais

Reações catalisadas de degradação do corante do laranja reativo 16 (RO) (**Figura 20**), foram estudadas na presença de H_2O_2 como oxidante a temperatura ambiente em pH 9,7 em tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ pelos catalisadores $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

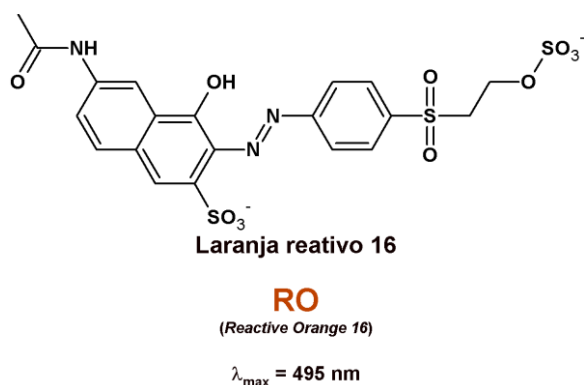


Figura 20: Estrutura do corante Laranja Reativo 16 (RO). A abreviação RO refere-se à nomenclatura Reactive Orange 16.

As reações de degradação do corante foram acompanhadas por espectros de UV-Vis obtidos em intervalos 5 minutos pelo decréscimo da banda em 494 nm. As reações foram realizadas em temperatura controlada a 25°C, em constante agitação magnética, durante 1 hora. O decréscimo da absorvância observado nos espectros das reações de branqueamento (**Figura 22**) evidenciaram um típico processo de oxidação dos corantes catalisada por ambos os complexos.

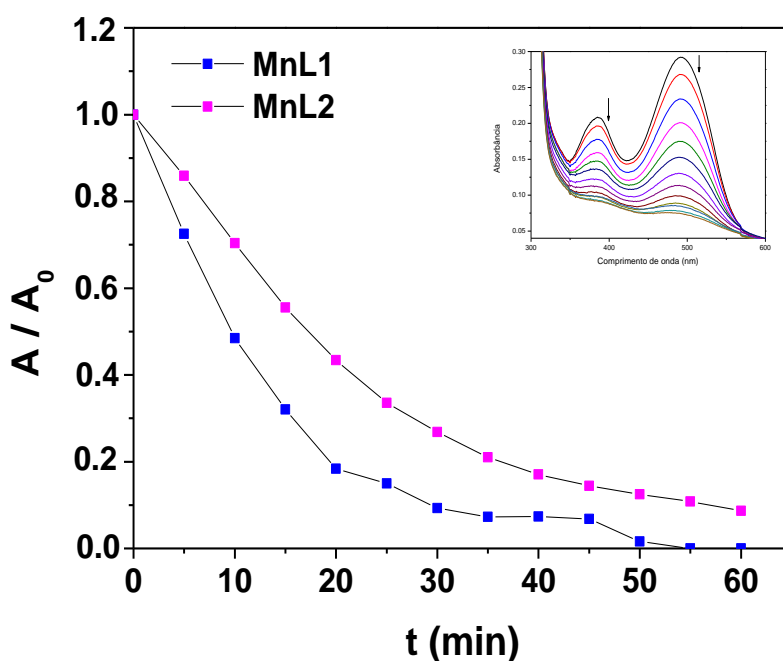


Figura 21: Gráfico A/A_0 vs tempo relativo ao decréscimo da absorvância em 494 nm da reação de degradação do RO catalisada pelos complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. A figura do canto superior direito refere-se a um dos espectros de UV-Vis para o acompanhamento das reações de branqueamento em intervalos de 5 min durante 1h.

Cinco proporções catalisador:RO:H₂O₂ foram testadas mantendo-se as relação catalisador e corante e variando a quantidade de H₂O₂ de 1:20:X onde X = 1000, 5000, 10000, 15000 e 20000. Para todas as condições, reações controle, na ausência de catalisador, foram realizadas a fim de avaliar o efeito do oxidante sobre a reação.

As taxas de branqueamento foram determinadas e estão apresentadas na **Figura 22 e Tabela 6**. Elevadas porcentagens de branqueamento foram obtidas sendo todas superiores às reações não catalisadas.

Tabela 6: Taxas de branqueamento do RO catalisado por [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e [MnL2]ClO₄ em diferentes concentrações de H₂O₂.

RO	% Branqueamento				
	Proporção 1 cat : 20 subst : X H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂] mol.L ⁻¹	[MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	[MnL2]ClO ₄	Reações* controle
	1000	1,5 . 10 ⁻³	89,43	68,51	21,68
	5000	7,5 . 10 ⁻³	92,00	85,61	25,59
	10000	1,5 . 10 ⁻²	98,39	91,40	30,93
	15000	2,25 . 10 ⁻²	93,5	88,88	53,04
	20000	3,0 . 10 ⁻²	78,00	85,97	25,98

* reações não catalisadas.

A condição 1:20:10000 apresentou as maiores taxas de branqueamento cujas porcentagens foram de 98,4% e 91,4% para os complexos [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e [MnL2]ClO₄ respectivamente.

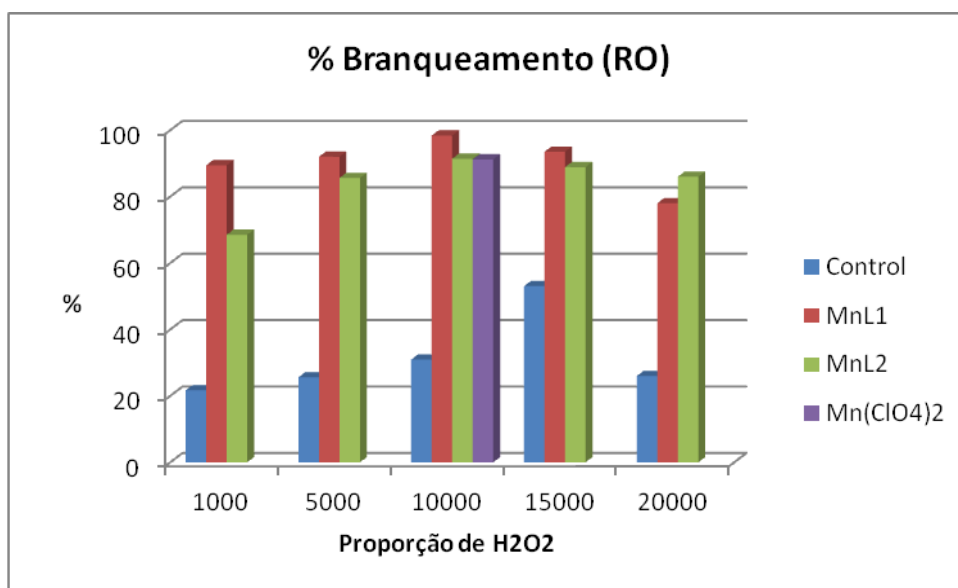


Figura 22: Efeito da concentração de H_2O_2 na porcentagem de branqueamento em 1h. Condições: tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 9,7), $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ RO e $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ e $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1 Estudo das espécies intermediárias envolvidas na reação

A fim de investigar as possíveis espécies intermediárias geradas em reação alíquotas congeladas a 77 K do meio de reação contendo os complexos foram monitorados por EPR.

O acompanhamento da reação de branqueamento para o RO de uma amostra coletada aos 10 min de reação (**Figura 23a**) apresentou um espectro significativamente diferente do espectro da solução de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. O espectro de reação corresponde a uma espécie dominante de Mn^{IV} como demonstrado por simulação ($g_{\text{iso}} = 2.110$; $D [\text{cm}^{-1}] = 0.095$; $E/D = 0.067$). A **Figura 23b** corresponde a resolução da interação hiperfina composta por 16 linhas em torno de $g = 2$ é coerente com uma espécie de valência mista de um dímero $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ ^[79].

O mesmo comportamento foi observado para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ que evidencia um sinal de 16 linhas característico da espécie binuclear $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ juntamente com um sinal de radical centrado em $g = 2$ (**Figura 23c**).

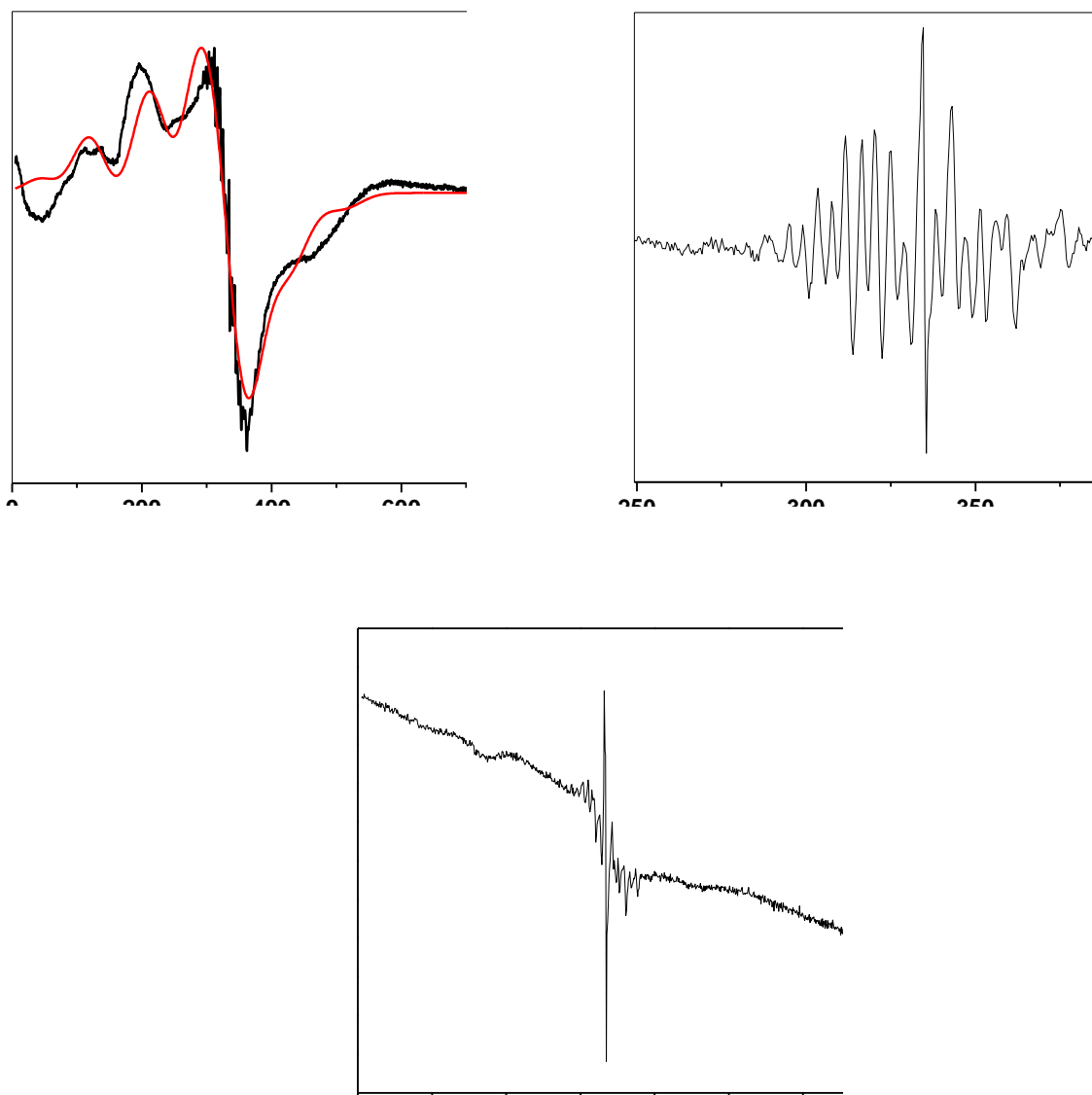
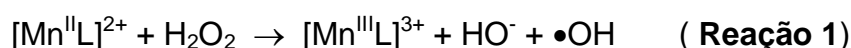


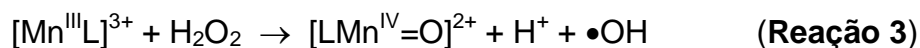
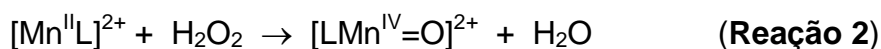
Figura 23: **A)** espectro de EPR em banda X a 77 K da solução de reação de branqueamento na condição 1:20:1000 do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (10 min - potencia de microondas $8,67 \cdot 10^{-1}$ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G). A linha vermelha representa a simulação que acorda com uma espécie de Mn^{IV} . **B)** modulação hiperfina extraída do espectro **A**. Esta modulação é atribuída ao dímero $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$. **C)** espectro de EPR a 77 K da solução de reação de branqueamento na condição 1:20:1000 do complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ (10 min- potencia de microondas $8,20 \cdot 10^{-1}$ mW, frequência de microondas 9,38 GHz; amplitude de modulação 10 G).

Reações de branqueamento de corantes que utilizam H_2O_2 como oxidante são conhecidas por induzirem um processo oxidativo via radicalar. Um dos mais bem descritos radicais envolvidos nestes processos são os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)^[52,85].

Quando catalisadas por cátions metálicos ou complexos metálicos, o mecanismo de formação deste radical frequentemente está associado com a transferência de um elétron de um doador para o H_2O_2 como ilustrado na **Reação 1**^[86-87].



Entretanto, em muitos sistemas de manganês e de ferro há evidências da formação de espécies de $\text{M}^{\text{IV}}=\text{O}$ que podem atuar como espécies ativas doadoras de oxigênio para o substrato^[2,88]. A formação destas espécies pode ocorrer tanto pela transferência de dois elétrons via clivagem heterolítica do H_2O_2 (**Reação 2**) como pela formação de espécies radicalares $\bullet\text{OH}$ via clivagem homolítica do H_2O_2 (**Reação 3**).



O binuclear $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ pode ser formado pela interação das espécies de Mn^{III} e Mn^{IV} geradas na reação (**Reações 1 a 3**). Neste caso, é importante ressaltar que espectros de espécies mono ou binucleares de Mn^{III} são silenciosos a técnica de EPR em banda X. Alternativamente, este dímero poderia ser formado através da oxidação de um possível complexo binuclear de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$. Entretanto nenhum espectro deste dímero foi observado nas condições da reação de catálise.

Analogamente, estes mesmos mecanismos justificariam a formação de uma espécie radicalar observada no espectro de EPR com o complexo $[\text{MnL}_2]\text{ClO}_4$.

Reações realizadas em tampão $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ em pH 7,0 nas mesmas condições que as realizadas em pH 9,7 não apresentaram oxidação do corante RO (**Figura 24**).

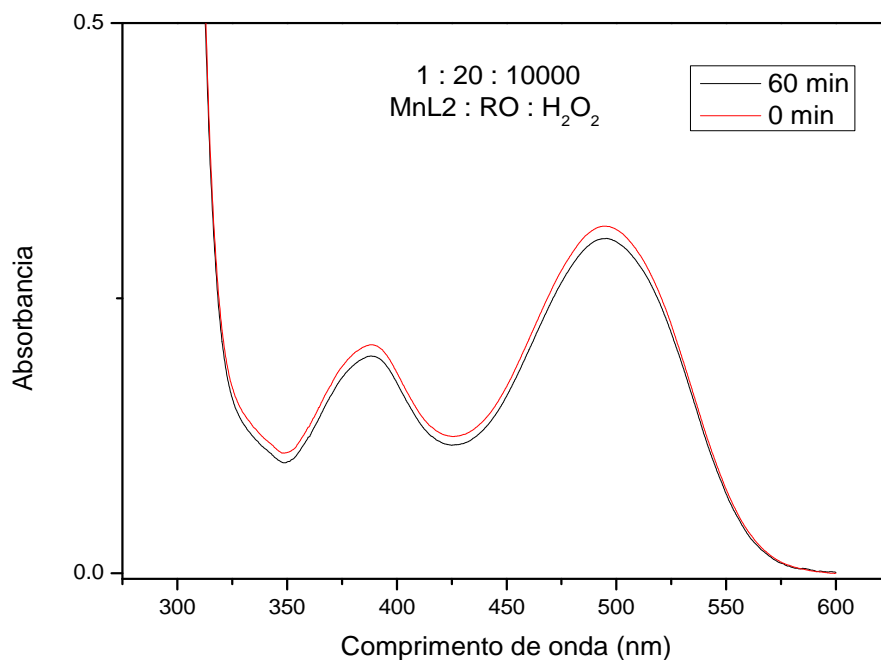


Figura 24: Branqueamento do corante RO catalisada por MnL1 em tampão fosfato. $[MnL1] = 1.5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[RO] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Reação em duplicata.

Estes resultados sugerem que o papel do tampão nestas reações é fundamental para o bom desempenho dos catalisadores. Como reportado por van Eldik e colaboradores em reações de branqueamento de corantes, espécies de Mn^{II} podem interagir com a o percarbonato (HCO_4^-) gerado através da interação do anion bicarbonato com o H_2O_2 . A espécie gerada a partir de Mn^{II} e HCO_4^- (**Figura 25**) levaria a formação de uma espécie de alta valência $Mn^{IV}=O$ que atuaria como a espécie oxidante conforme as **Reações 4 e 5** ^[56].

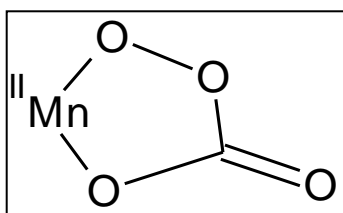


Figura 25: Espécie de intermediária gerada a partir da interação de Mn^{II} com o íon percarbonato HCO_4^- .



Entretanto, como pressuposto anteriormente, a formação de uma espécie de alta valência $M^{IV}=O$ não descarta a formação de espécies radiculares como $\bullet OH$. Com o objetivo de avaliar a presença e o papel de espécies radiculares nas reações de branqueamento, experimentos utilizando *terc-butanol* em reação, um conhecido trapeador de radical foram realizados para a condição 1(cat) : 20 (RO) : 10000 (H_2O_2) : 35000 (*terc-BuOH*) para ambos os complexos e catalisadores (**Figura 26**).

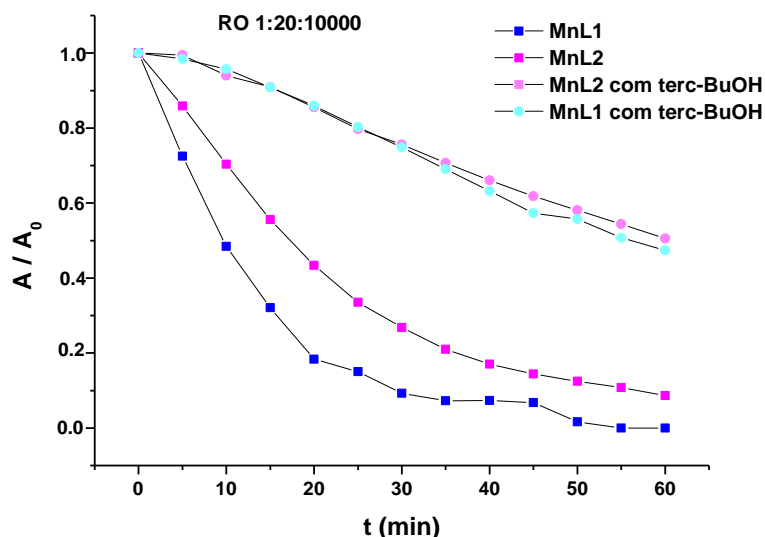


Figura 26: Decaimento da absorbância com o tempo para a degradação do RO com o trapeador *t-BuOH*. Condições: H_2O_2 $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; *t-BuOH* $5,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; HCO_3^-/CO_3^{2-} buffer $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,7; RO $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e $[MnL2]ClO_4$ $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; cat:RO: H_2O_2 :*t-BuOH* = 1:20:10000:35000; 25 °C.

O uso do *terc*-butanol como trapeador de radical proporcionou a inibição parcial das reações (**Figura 27**), evidenciada pelas taxas de branqueamento que baixaram de 98,4% para 14,8% com o complexo $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e de 91,4% para 43 % com $[MnL2]ClO_4$. Embora espécies de alta valência tenham sido detectadas, estes experimentos nos levam a concluir que o processo de oxidação dos corantes também ocorre por uma via radicalar.

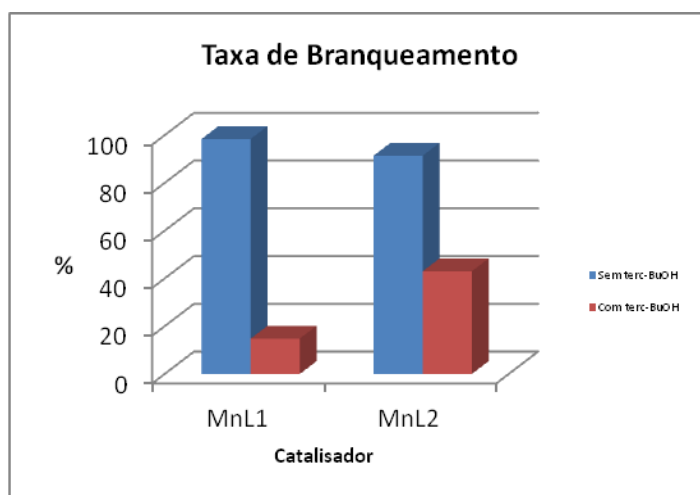
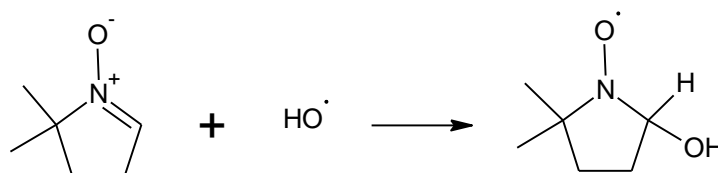


Figura 27: Porcentagem de branqueamento do RO na presença de t-BuOH em 1h. Condição: cat:RO:H₂O₂:t-BuOH 1:20:10000:35000.

A fim de confirmar a espécie radicalar gerada em reação, análises por EPR da reação 1:10:1000 com o complexo [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ na presença do captador de radical 5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO), evidenciou um sinal característico do aduto de spin DMPO-OH gerado a partir do radical •OH gerado (**Figuras 28 e 29**).



Figuras 28: Reação entre o captador de radical DMPO e o radical OH gerando o aduto de spin DMPO-OH.

Diversas condições foram testadas na presença do trapeador DMPO para avaliar o efeito do catalisador, corante e tampão em relação à formação de radicais. Os espectros apresentados na **Figura 29** mostram um conjunto de sinais de duas espécies radicalares geradas em solução. O sinal mais intenso composto por um conjunto de quatro linhas de intensidades relativas 1:3:3:1 refere-se à espécie radicalar •OH predominante^[85,88]. Um outro sinal, menos intenso, formado por um conjunto de três linhas de intensidades 1:1:1 aparece aos 10 min de reação e diminui de intensidade com o tempo (**Figura 29b**).

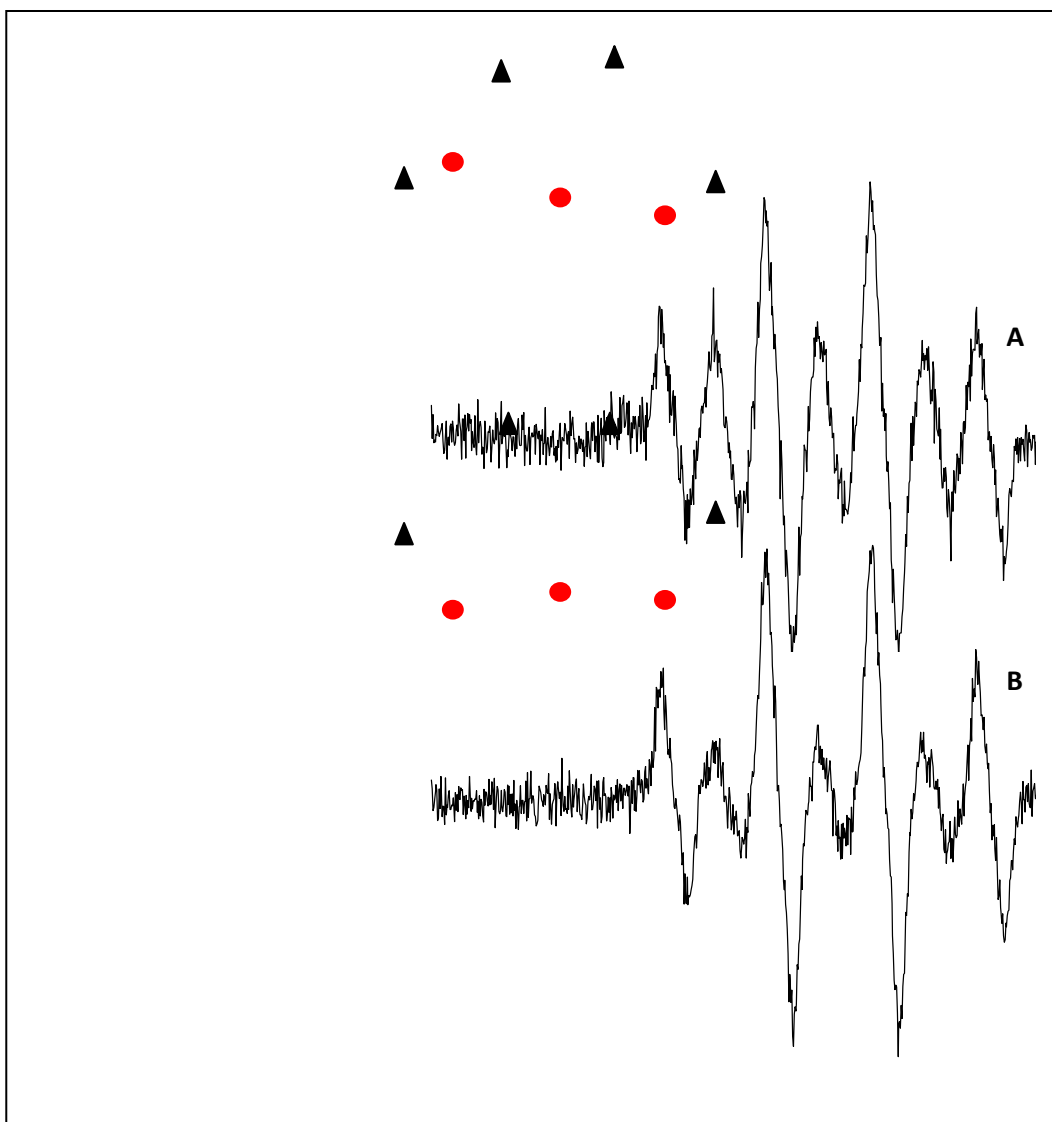


Figura 29: Espectros de EPR em banda -X do aduto de spin DMPO-OH. **A)** espectro obtido aos 10 min de reação. **B)** espectro obtido aos 25 min de reação. Os espectros foram feitos a TA em tubo de quartzo flat cell. Condição 1(Cat): 20 (RO) : 1000(H₂O₂) :1000 (DMPO).

Espectros gerados a partir de uma reação controle na ausência de corante em solução tamponada e em acetona geraram apenas o conjunto de sinal de quatro linhas característica da formação de espécies radiculares •OH (**Figura 30**).

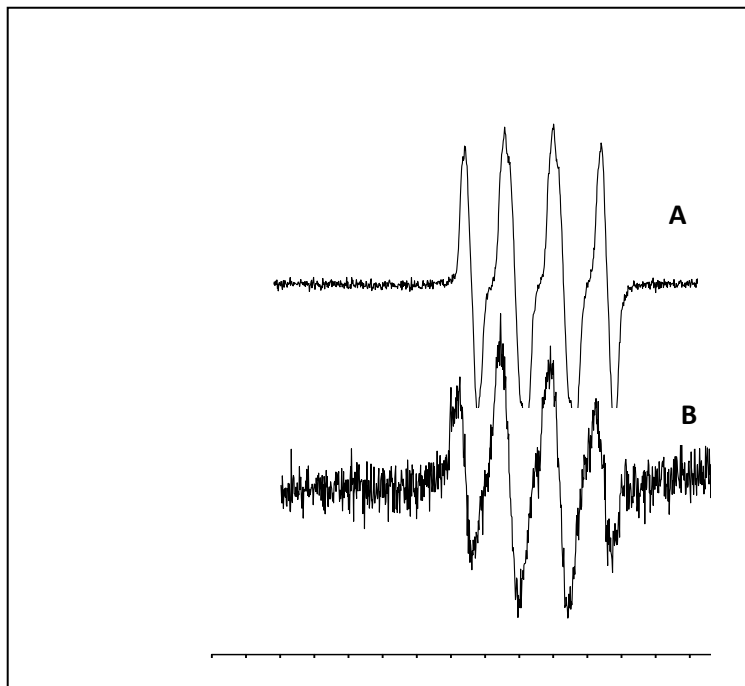


Figura 30: Espectros de EPR em banda – x do aduto DMPO-OH. **A)** espectro obtido em acetona. **B)** espectro obtido em tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Os espectros foram feitos a TA em tubo de quartzo flat cell. Condição 1(Cat): 1000(H_2O_2) :1000 (DMPO).

As análises de DMPO + tampão e DMPO + solução tamponada de RO, não apresentaram nenhum sinal. Os sinais de três linhas gerados em solução podem ser tentativamente atribuídos aos produtos de decomposição do DMPO.

4.2.3 Velocidades de reação e efeito da concentração de H_2O_2

As constantes de velocidade (k_{obs}) de reação foram determinadas em condições de pseudo-primeira ordem através da análise do decréscimo da banda em 494 nm. As concentrações de H_2O_2 usadas no intervalo de 1.5×10^{-3} a 3.0×10^{-2} mol.L⁻¹ em proporções molares de 1:20:1000 a 1:20:20000 seguindo a relação catalisador: substrato: oxidante (**Tabela 7**).

Para os complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$, a condição 1 (cat) : 20 (RO) : 10000 (H_2O_2) apresentou maiores velocidades em relação as demais sendo $k_{\text{obs}} = 8,6 \times 10^{-2}$

min^{-1} e $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivamente. Todas as constantes de velocidade foram superiores às reações não catalisadas.

Tabela 7: Constantes de velocidade (k_{obs}) das reações de branqueamento do RO

RO		$k_{\text{obs}}, \text{min}^{-1}$		
Proporção 1 cat : 20 subst : X H_2O_2	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$	Reações* controle
1000	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-3}$
5000	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$
10000	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-3}$
15000	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$
20000	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-3}$

* reações não catalisadas.

O efeito da concentração do H_2O_2 foi estudado em função das velocidades da reação. De um modo geral para os dois complexos há um aumento das constantes de velocidades (**Figura 31**) observados 1:1000 até a condição 1:10000 seguido de um decréscimo até a condição 1:20000. O decaimento das constantes de velocidade poderia ser explicado a uma possível geração de excesso de radicais $\bullet\text{OH}$ que poderiam dimerizar regenerando o H_2O_2 em reação.

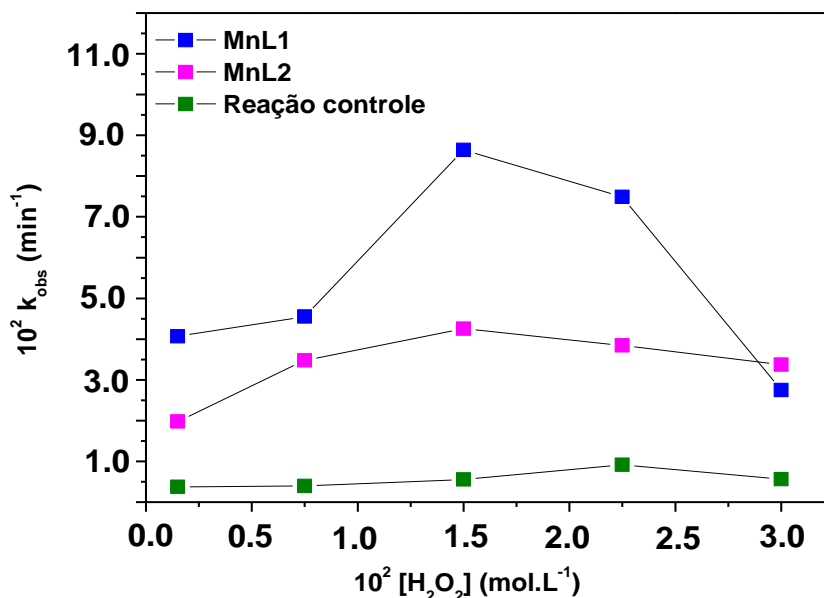


Figura 31: Efeito da concentração de H_2O_2 na constante de velocidade de reação (k_{obs}). Condições: cat:RO: H_2O_2 1:20:X, X: $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (1000), $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (5000), $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (10000), $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (15000), $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (20000).

O sal $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também foi testado na melhor condição 1 : 20 : 10000 apresentando constante de velocidade (k_{obs}) $5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e porcentagem de branqueamento de 91,2% comparáveis aos complexos (Tabela 8 e Figura 32). Os valores das 57 frequências turnover TOF, no entanto, foram ligeiramente maiores, $0,18 \text{ min}^{-1}$ e $0,19 \text{ min}^{-1}$ para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ respectivamente, em relação ao sal de manganês $0,14 \text{ min}^{-1}$ (Figura 33).

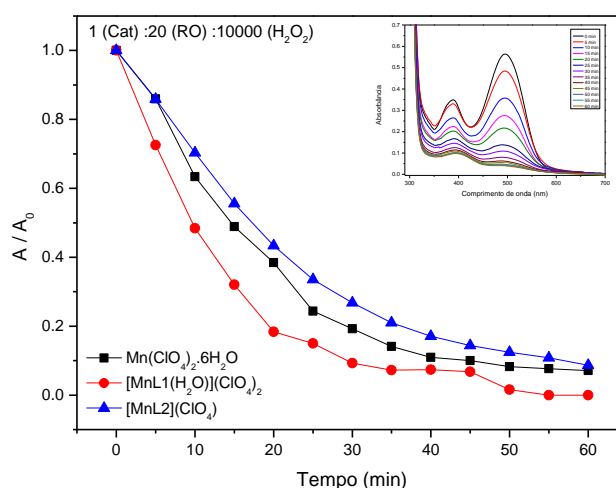


Figura 32: Abs x tempo da reação controle. $[\text{MnL1}] = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MnL2}] = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{RO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Condições de reação: banho térmico a 25°C , agitação constante, tampão carbonato. Reações em duplicata.

Tabela 8: Taxas de branqueamento e k_{obs} para os complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ e para $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Catalisador (RO)	% Branqueamento	$k_{\text{obs}} \text{ min}^{-1}$
$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	91,2	$5,2 \times 10^{-2}$
$[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	98,4	$8,6 \times 10^{-2}$
$[\text{MnL2}](\text{ClO}_4)$	91,4	$4,3 \times 10^{-2}$

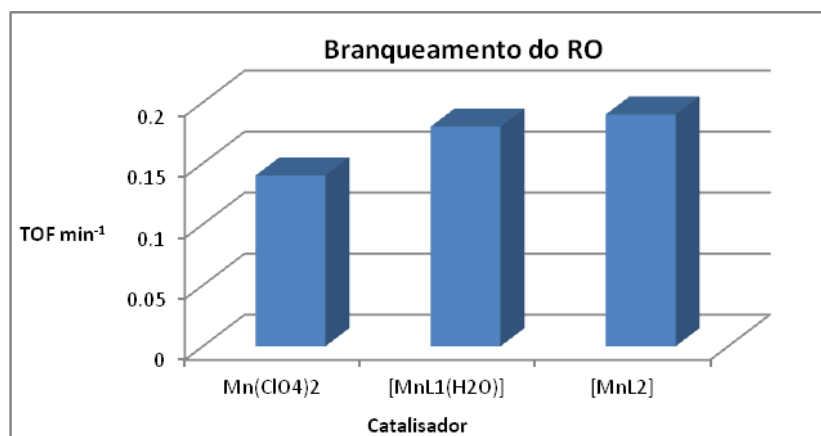


Figura 33: Comparativo da frequência do número de turnover (TON) entre os catalisadores $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ e $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante a oxidação do RO na condição 1:20:10000 a 25°C .

A boa atuação de sais de manganês em reações de oxidação de corantes pode estar associada com a estabilização do íon através da coordenação com os nitrogênios e oxigênios do corante. Além da estabilização Mn^{II} -corante, o desimpedimento estérico de algumas posições do manganês levaria à coordenação do íon com a espécie HCO_4^- gerada *in situ* para formar a espécie de alta valência $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ responsável pela oxidação do corante como reportado por Ember, van Eldik e colaboradores e demonstrado nas **Reações 5 e 6** [89].

4.2.4 Estudo do reuso dos catalisadores

Experimentos para testar a possibilidade de reuso dos catalisadores foram realizados adicionando-se a quantidade equivalente de corante após 1 h da reação decolorada (**Figura 34**).

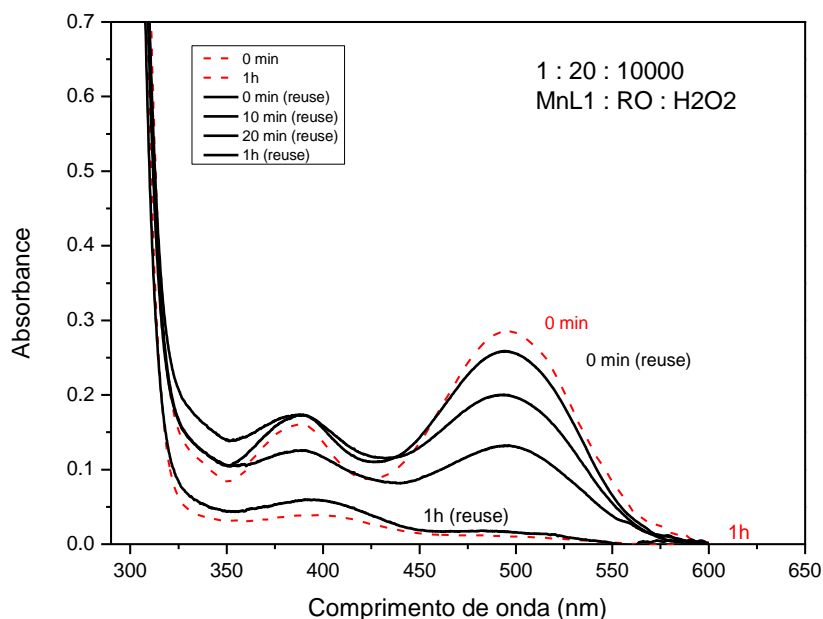


Figura 34: Reuso do catalisador na reação de degradação do RO. As linhas vermelhas referem-se ao primeiro uso, as linha em preto ao reuso. Condições: (**1ºuso**) $[MnL1] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[RO] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, (**reuso**) $[MnL1] = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, $[RO] = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

A condição 1 : 20 : 10000 foi testada e ambos o catalisadores apresentaram boa atividade catalítica apresentando taxas de branqueamento de 93% e 74% para $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e $[MnL2]ClO_4$ respectivamente (**Tabela 9**).

A possibilidade de reuso destes catalisadores pode ser um indicativo da robustez destes catalisadores em meio aquoso, um fator de relevante sob o ponto de vista catalítico.

Tabela 9: Taxas de branqueamento obtidas para o reuso dos catalisadores

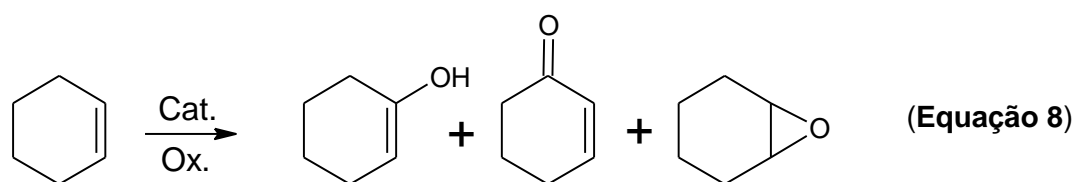
% de branqueamento do corante RO		
Reação	[MnL1(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	[MnL2](ClO ₄)
1°	98%	91%
2°	93%	74%

4.3 Reações de epoxidação

A atividade catalítica dos complexos [MnL1(H₂O)](ClO₄)₂ e [MnL2]ClO₄ foi investigada frente a reações de epoxidação das olefinas ciclo-octeno e ciclo-hexeno utilizando PhIO e H₂O₂ como oxidantes. As reações foram realizadas em no mínimo duplicatas e os valores apresentados representam a média dos resultados obtidos.

As reações foram realizadas a temperatura ambiente sob constante agitação magnética durante 1h. As reações com PhIO foram realizadas em atmosfera inerte.

As reações de oxidação do ciclo-octeno produzem apenas o ciclo-octenóxido (**Equação 7**), enquanto que as reações de ciclo-hexeno produzem ciclo-hexanol, ciclo-hexanona e o epóxido correspondente ciclo-hexenóxido (**Equação 8**).



4.3.1 Catálise de oxidação do ciclo-octeno com PhIO

Na **Tabela 10** estão descritos os rendimentos baseados no oxidante para as diferentes condições **catalisador : PhIO : ciclo-octeno** testadas. Reações controle na

ausência de catalisador foram igualmente investigadas para analisar o efeito do oxidante isoladamente.

Foram estudados os efeitos da variação do substrato e do oxidante. Dentre todas as condições testadas, a condição 1 (Cat) : 50 (PhIO) : 1000 (Cic-oct) foi a que apresentou maiores rendimentos. Embora o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ tenha apresentado rendimentos relativamente maiores que o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, ambos os complexos exibiram um perfil catalítico semelhante.

Tabela 10: rendimentos para formação de ciclo-octenóxido catalisados por $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ com PhIO.

	Condição Cat. : PhIO : Cic-Oct	$[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (%)	$[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ (%)	Controle (%)
	1:10:1000	34	34	2,5
	1:20:1000	39	38	2,1
Variação do PhIO	1:30:1000	38	44	2,3
	1:40:1000	44	46	1,8
	1:50:1000	48	60	1,5
	1:100:1000	35	17	1,1
Variação do Cic-Oct 1	1:10:1000	34	34	2,5
	1:10:3000	40	57	2,5
	1:10:5000	41	46	4,5
Variação do Cic-Oct 2	1:50:1000	48	60	1,5
	1:50:3000	39	49	1,5
	1:50:5000	36	44	1,5

Observa-se que o aumento da concentração de PhIO ao meio de reação eleva os rendimentos para formação de ciclo-octenóxido. Entretanto, há uma queda considerável nos rendimentos de reação para a condição 1 (cat) : 100 (PhIO) : 1000 (Cic-oct) onde uma proporção maior de oxidante foi adicionada.

O baixo rendimento em função do excesso de PhIO poderia ser um indicativo da inativação do catalisador. Por essa razão, as reações foram conduzidas à análise por EPR (**Figura 35**).

Os espectros de EPR para a condição 1 ($[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$) : 10 (PhIO) : 1000 (Cic-oct) foram obtidos em diferentes tempos de reação que variaram desde 0 até 1 h. Pôde-se observar que o espectro inicial assemelha-se à soma dos espectros do sólido e solução de MeCN do complexos $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Este perfil indica uma mistura de espécies de Mn^{II} e $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$. Aos 5 min de reação após a adição de PhIO, o espectro apresenta um sinal de 16 linhas bastante característico que se intensifica durante o curso da reação. Espectros semelhantes à estes tem sido relatados na literatura sendo atribuídos à espécie binuclear $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$. Este dímero em reações de epoxidação pode ser considerada como uma espécie cataliticamente inativa^[90].

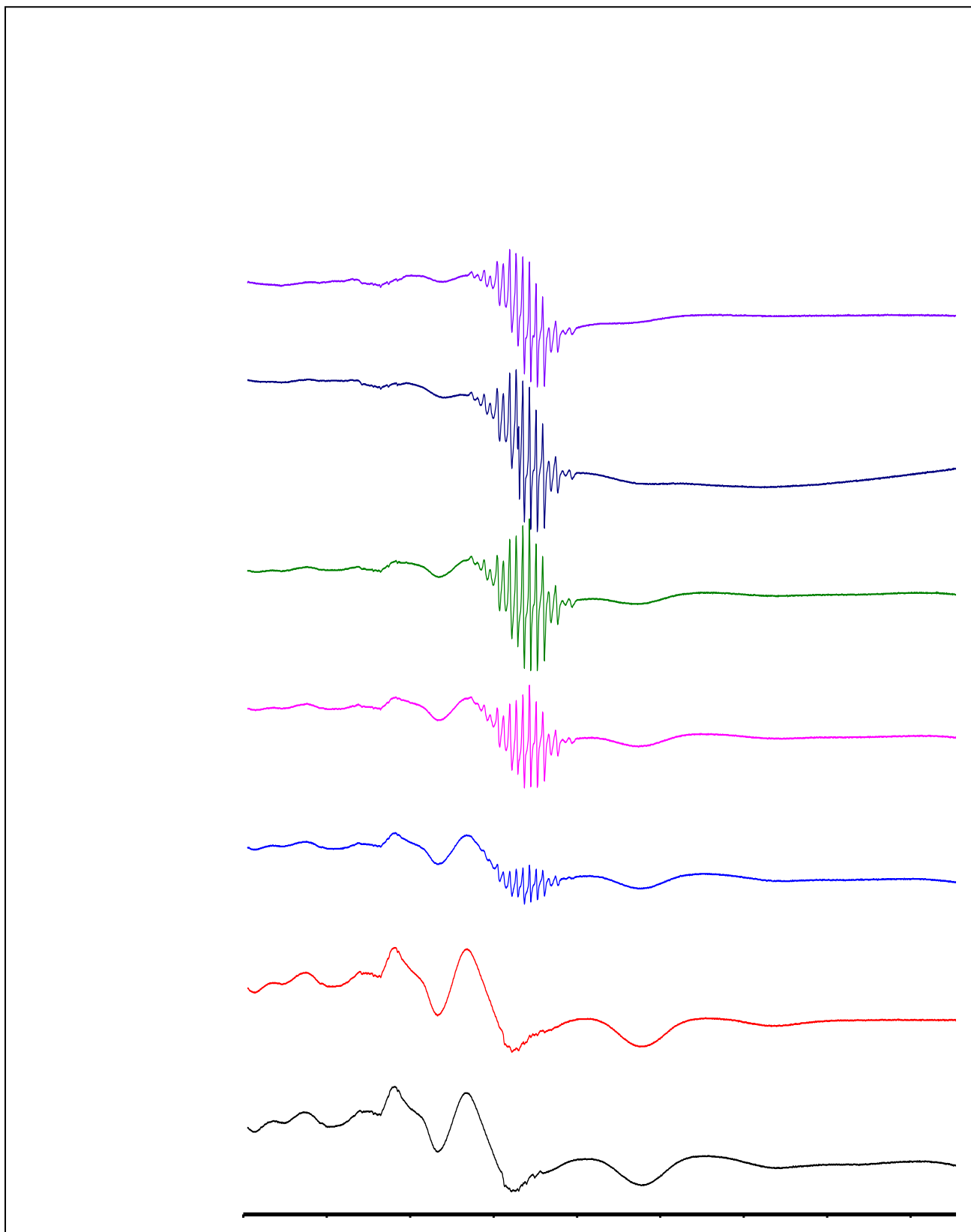


Figura 35: Acompanhamento por EPR em banda -X de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-octeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000 (catalisador:PhIO:ciclo-octeno)

O mesmo sinal, porém em uma intensidade muito menor, foi evidenciado para o acompanhamento de reação do complexo $[\text{MnL}_2]\text{ClO}_4$ (**Figura 36**).

Reações controle realizadas na ausência de substrato evidenciaram os mesmos espectros de 16 linhas característicos das espécies $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$.

Estes resultados sugerem que possivelmente os catalisadores sejam submetidos a um processo oxidativo causado pelo oxidante. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos relatados por Sureshan e Bhattacharya em reações de epoxidação de olefinas mostraram que complexos *N,O*-doadores de Mn^{II} são suscetíveis a processos oxidativos na presença de PhIO como oxidante, levando inclusive à destruição dos mesmos^[91].

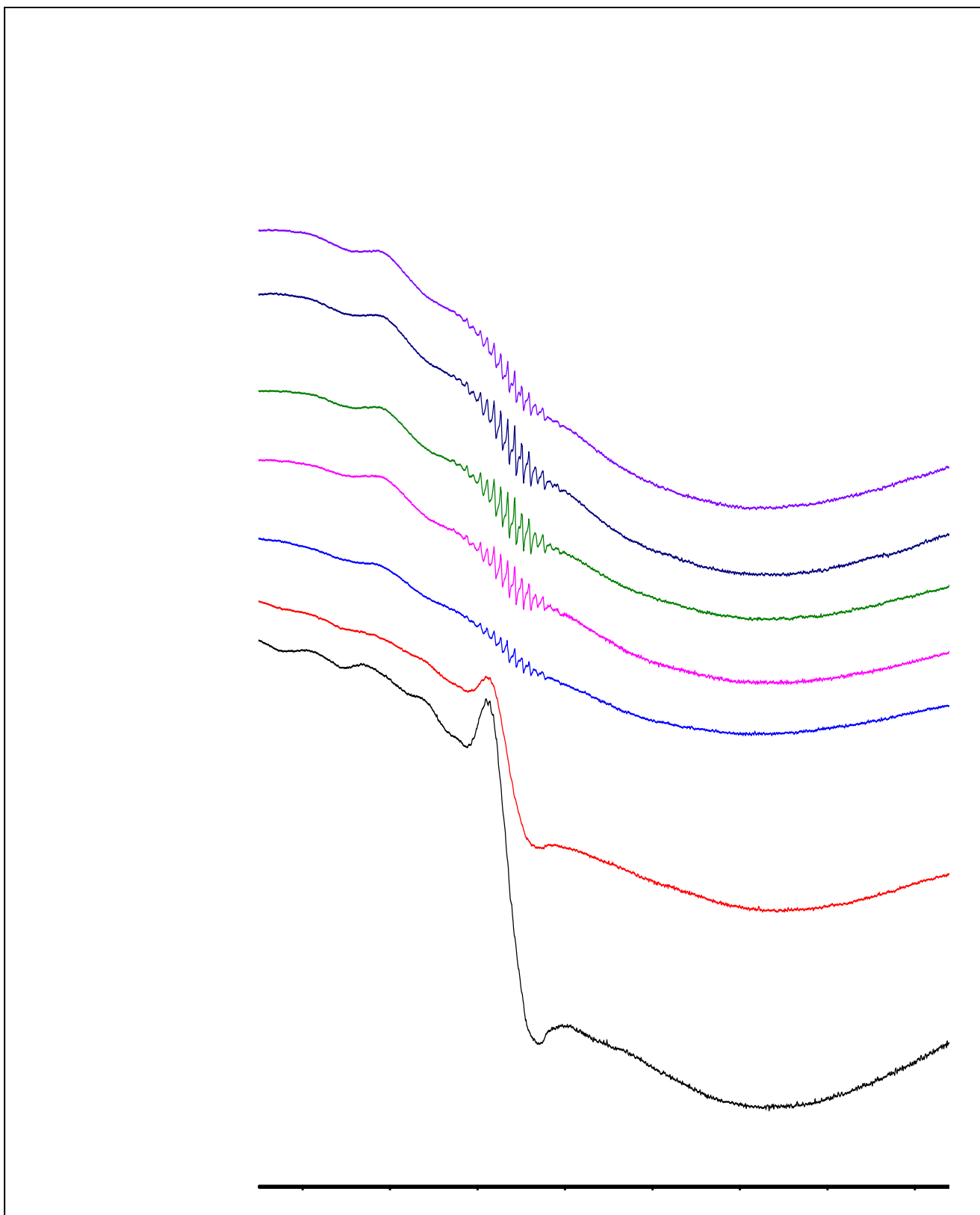


Figura 36: Acompanhamento por EPR em banda $-X$ de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-octeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL}_2]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000 (catalisador:PhIO:ciclo-octeno).

Ainda na **Tabela 11** pode-se observar que o aumento na concentração de substrato da condição 1:10:1000 para a condição 1:10:3000 eleva os rendimentos de reação em 6% para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e de 23 % para $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. Para a condição 1:10:5000 o rendimento é mantido para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e sofre uma queda de 57% para 46% com $[\text{MnL}_2]\text{ClO}_4$ como catalisador indicando que a condição 1:10 :3000 foi a melhor entre as três estudadas.

O efeito da concentração de substrato para a condição 1(Cat) : 50 (PhIO) : X (Cic-oct) onde X = 1000, 3000 e 5000, mostrou que o aumento da proporção de ciclo-octeno promove a queda nos rendimentos de reação. Entretanto, essa queda nos rendimentos não inibe o processo catalítico. A queda dos rendimentos com o aumento da concentração do substrato pode estar associados com insolubilidade do ciclo-octeno no meio de reação. A imiscibilidade do ciclo-octeno, levaria a formação de duas fases, como é observado em maiores concentrações, o que impediria o acesso do catalisador ao substrato provocando a queda dos rendimentos.

Para analisar o efeito do substrato na reação, um experimento conduzido para a condição 1 (Cat) : 10 (PhIO) : 1000 (Cic-oct) onde a adição do substrato foi adiada em cerca de 5 min após o início da agitação do sistema, promoveu rendimentos para formação de epóxido de apenas 0,12% para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e de 0,08% para $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

Paralelamente, experimentos controle, realizados na ausência de substrato, evidenciaram para ambos os complexos um mesmo sinal de 16 linhas detectados por EPR, e característico da espécie $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$.

Estes resultados evidenciam a possibilidade de destruição dos complexos causada pelo oxidante inativando-os para atuarem como catalisadores de reação. Este comportamento também revelou que, apesar de relativamente imiscível na mistura DCM:MeCN, o substrato pode atuar como uma espécie de protetor impedido que o catalisador seja inativado em reação.

O fato dos sinais de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ serem consideravelmente menos intensos que para o $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ justificaria os melhores rendimentos obtidos para $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. Estes dados indicariam que o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ seria mais resistente ao ataque do PhIO e conseqüentemente promoveria melhores resultados para oxidação de olefinas.

Os espectros de EPR para todas as reações de epoxidação mostram apenas sinais atribuídos a espécies de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ que são cataliticamente inativas. Por se tratar de reações catalisadas, os resultados obtidos destas análises sugerem que espécies de Mn^{III} estejam atuando como as espécies ativas de reação. Compostos de Mn^{III} mono ou binucleares são silenciosos à esta técnica e, portanto, de difícil atribuição.

4.3.2 Catálise de oxidação do ciclo-hexeno

A oxidação do ciclo-hexeno pode gerar três diferentes produtos, o ciclo-hexenóxido e os produtos alílicos ciclo-hexenona e ciclo-hexenol (**Esquema 8**).

Como reportado por Zhang e colaboradores, em reações de epoxidação de ciclo-hexeno com catalisadores heterogêneos de Mn^{III} salen, diferentes condições impostas à reação podem afetar tanto a taxa de conversão como a seletividade para formação de epóxido^[48]. Dentre os fatores que podem interferir nos rendimentos e seletividades das reações de oxidação estão a temperatura, o solvente, a ação do tempo, e as proporções catalisador : oxidante : substrato.

Como mostrado na **Tabela 11**, mantendo-se a concentração do catalisador, diferentes proporções catalisador : oxidante : substrato foram testadas para se avaliar o efeito da concentração do PhIO e do ciclo-hexeno na reação.

Os complexos $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e $[MnL2]ClO_4$ promoveram elevada conversão de substrato a produto com seletividade para formação de epóxido. Quantidades consideráveis de ciclo-hexanona também foram formadas atingindo cerca de 30 % para a condição 1 (Cat) : 50 (PhIO) : 3000 (Cic.-hex) para ambos os complexos (reações 28 e 30 da **Tabela 11**).

Tabela 11: Rendimentos para formação dos produtos de oxidação do ciclo-hexeno catalisados por $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ e $[MnL2]ClO_4$ com PhIO

Condição Cat. : PhIO : Cic-hex	$[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$ (%)				$[MnL2]ClO_4$ (%)				Controle (%)		
	óxi.	Ona	ol	Seletividade*	óxi.	Ona	ol	Seletividade*	óxi.	Ona	Ol
1:10:1000	42	4	2	87,2%	42	7	2	82,4%	2	5	3
1:50:1000	31	2	1	91,2%	39	10	1,5	77,2%	1,5	3	1
1:10:3000	40	20	6	60,6%	62	27	5	65,9%	2,7	6,8	1,9
1:50:3000	32	30	3	50,8%	39	29	2,5	55,3%	2	4,1	1,4

* (-óxi) = epóxido; (ona) = cetona; (ol) = álcool.

Observa-se que para a condição 1:50:1000 na presença de $[MnL1(H_2O)](ClO_4)_2$, o aumento da quantidade de PhIO proporcionou um aumento da *seletividade* de 87,2% para 91,2% (reações 25 e 26 da **Tabela 11**). Enquanto que a condição 1:10:3000 com $[MnL2]ClO_4$, o *rendimento* para formação de epóxido elevou-se em 20 % em relação à

condição 1:10:1000 (reações 27 e 29 da **Tabela 11** sendo considerada a proporção com mais elevado rendimento para epóxido e taxa de conversão.

Salvo as duas condições relatadas no parágrafo acima, de uma forma geral, observa-se para todas as reações, que o aumento da quantidade de oxidante é acompanhado de um decréscimo, tanto no rendimento para formação de epóxido. Essa tendência não foi mesma observada para a formação de ciclo-hexenona. Neste caso, o aumento das quantidades de PhIO, na maioria das vezes, proporcionaram rendimentos melhores para formação de cetona.

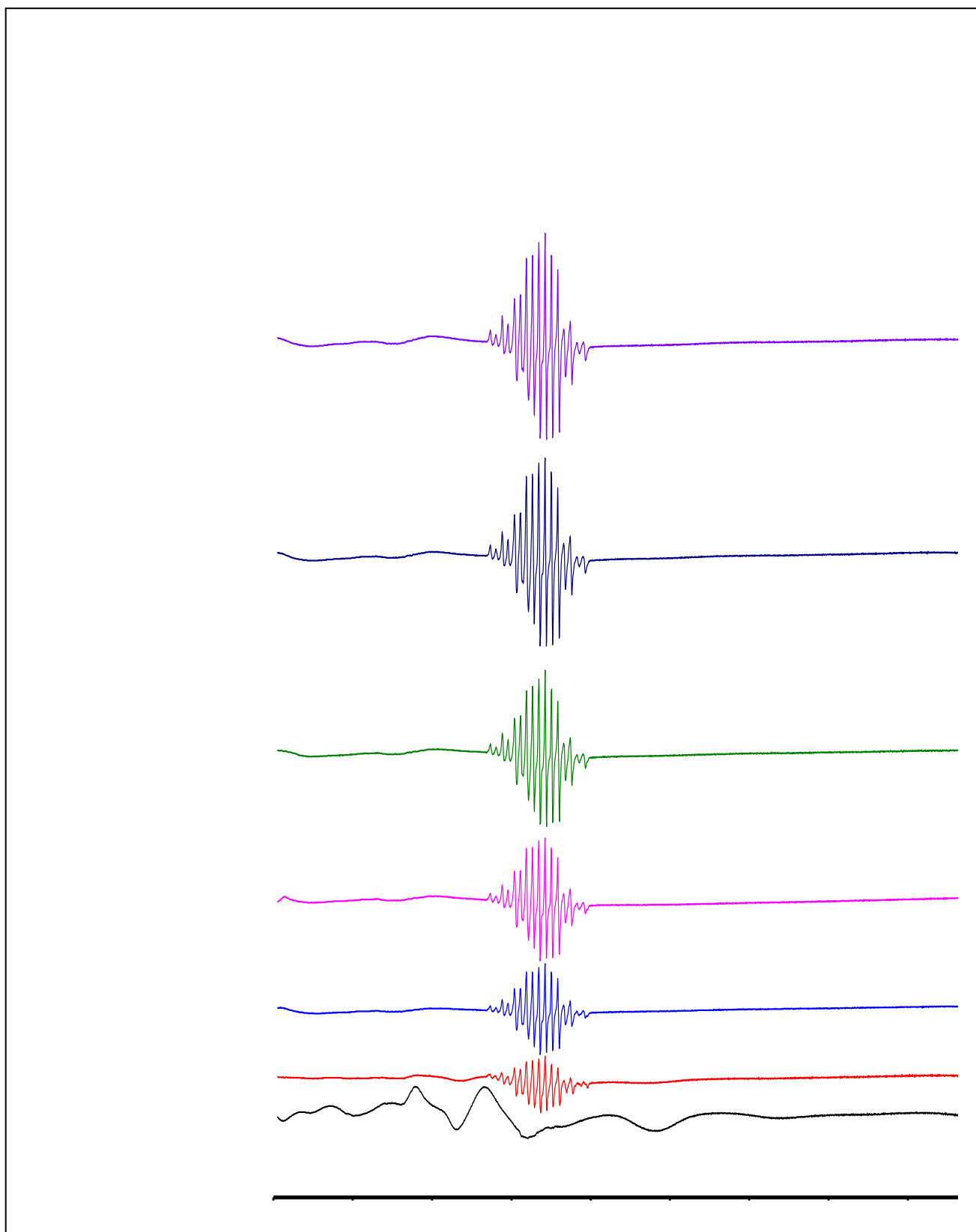


Figura 37: Acompanhamento por EPR em banda $-X$ de amostras congeladas a 77 K da reação de epoxidação do ciclo-hexeno com PhIO catalisado pelo complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em 1h a 25°C. Proporção 1:10:1000 (catalisador:PhIO:ciclo-hexeno).

Assim como para as reações com ciclo-octeno, o decréscimo dos rendimentos em função do aumento da quantidade de oxidante pode ser um indicativo da destruição do catalisador por um processo de oxidação.

Os espectros de EPR para as reações de epoxidação do ciclo-hexeno com o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, assim como para as reações com ciclo-octeno, evidenciaram a formação de uma espécie binuclear de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ (**Figura 37**). Novamente, a formação de um espécie binuclear de valência mista $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ indica a inativação do catalisador.

Espécies de Mn^{III} podem atuar como catalisadores em reações de epoxidação^{[90] [92]}. Bryliakov e colaboradores relata que um complexo de Mn^{III} -Salen é capaz de atuar como catalisador em reações de epoxidação de alcenos e sofrer processos oxidativos gerando novas espécies, inclusive, uma espécie de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ considerada inativa em reação^[90].

Tanto para as reações com ciclo-octeno como com ciclo-hexeno espécies de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ foram observadas. Nestes casos, este dímero pode ser considerado como uma espécie cataliticamente inativa. Entretanto não são observadas espécies de Mn^{II} durante o curso da reação. Estes resultados levam a concluir que possivelmente espécies de Mn^{III} mono ou binucleares estejam atuando como as espécies cataliticamente ativas. Como espécies de Mn^{III} são silenciosos a técnica de EPR atribuições neste sentido tornam-se mais difíceis de serem avaliadas.

A melhor atuação do complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ para reações de epoxidação na condição 1:10:3000 e rendimento de 62% pode, portanto, estar associado à uma maior robustez do catalisador como demonstrado pela técnica de EPR. A hexacoordenação no complexo $[\text{MnL2}]^{2+}$ leva à um complexo mais estável e resistente ao meio oxidante. Aparentemente a labilidade da molécula de água no composto heptacoordenado $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, torna-o mais susceptível para a formação de espécies binucleares inativas cataliticamente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados e caracterizados dois complexos biomiméticos de manganês com ligantes *N,O*-doadores, $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$.

O conjunto das análises dos complexos por DRX de monocristal, FTIR, análise elementar, condutividade e EPR evidenciaram a formação de uma estrutura heptacoordenada mononuclear de Mn^{II} de geometria bipirâmide pentagonal para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ tendo dois íons percloratos como contra-íons. Os dados de EPR para a solução deste complexo, em MeCN, indicam a formação de uma estrutura binuclear de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ associados por um acoplamento antiferromagnético fraco. Na mistura água/acetona, os dados de EPR para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ evidenciam um sinal, de 6 linhas característicos de complexos de Mn^{II} ($S=5/2$ para d^5 spin alto) e um perfil espectral alargado que indicam um equilíbrio de espécies mono e binucleares.

A caracterização para o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ indica a formação de uma estrutura hexacoordenada, mononuclear, de geometria octaédrica distorcida. Tanto no sólido quanto em solução, dados de EPR sugerem a formação de estruturas com o metal no estado de oxidação Mn^{II} .

Nos dois casos, $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ dados de CHN e DRX sugerem que todos os doadores nitrogênio e oxigênio estejam coordenados ao centro metálico. Para ambos, o oxigênio da função álcool encontra-se protonado. Especificamente, no caso de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ uma molécula de água ocupa o sétimo ponto de coordenação do metal.

Os complexos foram submetidos à análise das atividades catalíticas em reações de oxidação e branqueamento do corante RO e de epoxidação do ciclo-octeno e do ciclo-hexeno. Para os quais, ambos os catalisadores se mostraram ativos.

Em apenas 1h de reação a 25°C, os complexos foram capazes de oxidar os corantes proporcionando elevadas porcentagens de branqueamento. Para estas reações foram observadas a presença das espécies Mn^{IV} e $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ formadas via oxidação do metal por H_2O_2 . Também foi evidenciada a formação da espécie radicalar $\bullet\text{OH}$ que em conjunto com a espécie de alta valência $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ atua como oxidante da reação. As reações de branqueamento mostraram dependência do pH através da formação da espécie ativa HCO_4^- em tampão $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (pH 9,8) enquanto que em tampão $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (pH 6,9) não houve branqueamento.

O complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ apresentou porcentagens de branqueamento e constantes de velocidade relativamente maiores que o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. Vale ressaltar que o complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ possui dois pontos labéis de coordenação (água e oxigênio alcoólico protonado) enquanto que o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ apenas um (oxigênio

alcoólico protonado). Nas condições impostas a estes sistemas, meio aquoso, tampão alcalino, presença de H_2O_2 , é possível que o fato de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ possuir dois sítios livres de coordenação justifiquem sua melhor atuação catalítica em relação ao $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$. Sendo assim, este pode ser um argumento válido, se considerarmos que o percarbonato gerado no sistema tamponado requer pelo menos dois sítios livres de coordenação para oxidar o Mn^{II} a Mn^{IV} , e que a labilidade de dois pontos de coordenação seja facilitada para $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$.

Os estudos envolvendo as reações de epoxidação de olefinas com PhIO como oxidante mostraram-se seletivos para formação de epóxido com bons rendimentos na faixa de 30 a 60% para ambos os catalisadores. Estudos do acompanhamento das reações por EPR mostraram a formação de espécies $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ que foram consideradas cataliticamente inativas. Estudos por EPR sugerem ainda, que espécies de Mn^{III} , mono ou binucleares, estejam atuando como as possíveis espécies catalíticas de reação.

Para as reações de epoxidação, o complexo $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ apresentou uma performance catalítica melhor do que $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Nas reações de epoxidação o oxidante utilizado foi o PhIO que apresenta um poder de oxidação significativamente maior que H_2O_2 . Neste caso, o fato de $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ possuir dois sítios labéis para coordenação poderia desfavorecer a atividade catalítica deste sistema por uma possível destruição do catalisador. Por apresentar apenas um sítio lábil de coordenação, o maior impedimento estérico de $[\text{MnL2}]\text{ClO}_4$ conduziria este catalisador a uma maior estabilização no meio de reação permitindo uma atuação catalítica superior a $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUNDARAMOORTHY, M.; KISHI, K.; GOLD, M. H.; POULOS, T. L. The crystal structure of manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium* at 2.06-Å resolution. **J. Biol. Chem.**, v. 269, n. 52, p. 32759-67, 1994.
2. HAGE, R.; LIENKE, A. Bleach and oxidation catalysis by manganese-1,4,7-triazacyclononane complexes and hydrogen peroxide. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 251, n. 1-2, p. 150-158, 2006.
3. HARROWFIELD, J. M. Biological coordination chemistry, a confluence of chemistry and biochemistry. **C. R. Chim.**, v. 8, n. 2, p. 199-210, 2005.
4. LIPPARD, S. J.; BERG, J. M. **Principles of Bioinorganic Chemistry**. Mill Valley: University Science Books, 1994. 411
5. ALDERDEN, R. A.; HALL, M. D.; HAMBLEY, T. W. The discovery and development of cisplatin. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 5, p. 728-734, 2006.
6. ORVIG, C.; ABRAMS, M. J. Medicinal Inorganic Chemistry: Introduction. **Chem. Rev. (Washington, D. C.)**, v. 99, n. 9, p. 2201-2203, 1999.
7. SCHWIETERT, C. W.; MCCUE, J. P. Coordination compounds in medicinal chemistry. **Coord. Chem. Rev.**, v. 184, n., p. 67-89, 1999.
8. PACE, R. J.; STRANGER, R.; PETRIE, S. Why nature chose Mn for the water oxidase in photosystem II. **Dalton Trans.**, v. 41, n. 24, p. 7179-7189, 2012.
9. FONTECILLA-CAMPS, J. C. Structure and Mechanism of Metalloenzyme Active Sites. In: G. Jaouen (Ed.). **Bioorganometallics Biomolecules, Labeling, Medicine**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. cap. 11, p.353-402. ISBN
10. GOREN, O.; LAZAR, B.; BURG, A.; GAVRIELI, I. Mobilization and retardation of reduced manganese in sandy aquifers: Column experiments, modeling and implications. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 96, n. 0, p. 259-271, 2012.
11. DE, V. D. E.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Heterogeneous enzyme mimics based on zeolites and layered hydroxides. **CATTECH**, v. 6, n. 1, p. 14-29, 2002.
12. WILCOX, D. E. Binuclear metallohydrolases. **Chem. Rev. (Washington, D. C.)**, v. 96, n. 7, p. 2435-2458, 1996.
13. DISMUKES, G. C. Manganese Enzymes with Binuclear Active Sites. **Chem. Rev. (Washington, D. C.)**, v. 96, n. 7, p. 2909-2926, 1996.
14. GOMEZ, V.; CORBELLA, M. Catalase Activity of Dinuclear Mn(III) Compounds with Chlorobenzoato Bridges. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2012, n. 19, p. 3147-3155, S3147/1-S3147/3, 2012.
15. GROVE, L. E.; XIE, J.; YIKILMAZ, E.; MILLER, A.-F.; BRUNOLD, T. C. Spectroscopic and Computational Investigation of Second-Sphere Contributions to Redox Tuning in *Escherichia coli* Iron Superoxide Dismutase. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 10, p. 3978-3992, 2008.
16. LIU, Z.; LI, S.; CAI, Y.; WANG, A.; HE, Q.; ZHENG, C.; ZHAO, T.; DING, X.; ZHOU, X. Manganese superoxide dismutase induces migration and invasion of tongue

- squamous cell carcinoma via H₂O₂-dependent Snail signaling. **Free Radical Biol. Med.**, v. 53, n. 1, p. 44-50, 2012.
17. RILEY, D. P. Functional mimics of superoxide dismutase enzymes as therapeutic agents. **Chem. Rev. (Washington, D. C.)**, v. 99, n. 9, p. 2573-2587, 1999.
 18. MILLER, A.-F. Redox Tuning over Almost 1 V in a Structurally Conserved Active Site: Lessons from Fe-Containing Superoxide Dismutase. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, n. 4, p. 501-510, 2008.
 19. BORGSTAHL, G. E. O.; PARGE, H. E.; HICKEY, M. J.; BEYER, W. F., JR.; HALLEWELL, R. A.; TAINER, J. A. The structure of human mitochondrial manganese superoxide dismutase reveals a novel tetrameric interface of two 4-helix bundles. **Cell (Cambridge, Mass.)**, v. 71, n. 1, p. 107-118, 1992.
 20. NAKAMURA, T.; NIWA, K.; USUGI, S.; ASADA, H.; FUJIWARA, M.; MATSUSHITA, T. Novel dinuclear manganese(III) complexes with bi- or tridentate and bridging tetradentate Schiff base ligands: preparation, properties and catalase-like function. **Polyhedron**, v. 20, n. (3-4), p. 191-201, 2001.
 21. SIGNORELLA, S.; HUREAU, C. Bioinspired functional mimics of the manganese catalases. **Coord. Chem. Rev.**, v. 256, n. 11-12, p. 1229-1245, 2012.
 22. MCCONNELL, I. L.; GRIGORYANTS, V. M.; SCHOLE, C. P.; MYERS, W. K.; CHEN, P.-Y.; WHITTAKER, J. W.; BRUDVIG, G. W. EPR-ENDOR characterization of (17O, 1H, 2H) water in manganese catalase and its relevance to the oxygen-evolving complex of photosystem II. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 3, p. 1504-1512, 2012.
 23. BARYNIN, V. V.; WHITTAKER, M. M.; ANTONYUK, S. V.; LAMZIN, V. S.; HARRISON, P. M.; ARTYMIUK, P. J.; WHITTAKER, J. W. Crystal structure of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum*. **Structure (Cambridge, MA, U. S.)**, v. 9, n. 8, p. 725-738, 2001.
 24. BIAVA, H.; PALOPOLI, C.; DUHAYON, C.; TUCHAGUES, J.-P.; SIGNORELLA, S. Synthesis, Structure, and Catalase-Like Activity of Dimanganese(III) Complexes of 1,5-Bis[(2-hydroxy-5-X-benzyl)(2-pyridylmethyl)amino]pentan-3-ol (X = H, Br, OCH₃). **Inorg. Chem.**, v. 48, n. 7, p. 3205-3214, 2009.
 25. KHANGULOV, S. V.; BARYNIN, V. V.; ANTONYUK-BARYNINA, S. V. Manganese-containing catalase from *Thermus thermophilus* peroxide-induced redox transformation of manganese ions in presence of specific inhibitors of catalase activity. **Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.**, v. 1020, n. 1, p. 25-33, 1990.
 26. WALDO, G. S.; PENNER-HAHN, J. E. Mechanism of manganese catalase peroxide disproportionation: determination of manganese oxidation states during turnover. **Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 1507-1512, 1995.
 27. DE, B. J. W.; BROWNE, W. R.; FERLINGA, B. L.; HAGE, R. Carboxylate-bridged dinuclear manganese systems - From catalases to oxidation catalysis. **C. R. Chim.**, v. 10, n. 4-5, p. 341-354, 2007.
 28. DAIER, V.; BIAVA, H.; PALOPOLI, C.; SHOVA, S.; TUCHAGUES, J.-P.; 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). **J. Inorg. Biochem.**, v. 98, n. 11, p. 1806-1817, 2004.

29. KONO, Y.; FRIDOVICH, I. Functional significance of manganese catalase in *Lactobacillus plantarum*. **J. Bacteriol.**, v. 155, n. 2, p. 742-6, 1983.
30. FRONKO, R. M.; PENNER-HAHN, J. E.; BENDER, C. J. EPR spectral evidence for a dinuclear active site in the *Lactobacillus plantarum* manganese catalase. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, n. 22, p. 7554-5, 1988.
31. KHANGULOV, S. V.; BARYNIN, V. V.; MELIK-ADAMYAN, V. R.; GREBENKO, A. I.; VOEVODSKAYA, N. V.; BLYUMENFEL'D, L. A.; DOBRYAKOV, S. N.; IL'YASOVA, V. B. EPR study of T-catalase from *Thermus thermophilus*. **Bioorg. Khim.**, v. 12, n. 6, p. 741-8, 1986.
32. MEIER, A. E.; WHITTAKER, M. M.; WHITTAKER, J. W. EPR polarization studies on Mn catalase from *Lactobacillus plantarum*. **Biochemistry**, v. 35, n. 1, p. 348-60, 1996.
33. SUNDARAMOORTHY, M.; KISHI, K.; GOLD, M. H.; POULOS, T. L. Crystal structures of substrate binding site mutants of manganese peroxidase (vol 272, pg 17574, 1997). **Journal of Biological Chemistry**, v. 272, n. 41, p. 26072-26072, 1997.
34. PRAVEEN, K.; USHA, K. Y.; VISWANATH, B.; REDDY, B. R. Kinetic properties of manganese peroxidase from the mushroom *Stereum ostrea* and its ability to decolorize dyes. **J. Microbiol. Biotechnol.**, v. 22, n. 11, p. 1540-1548, 2012.
35. GASSARA-CHATTI, F.; BRAR, S. K.; AJILA, C. M.; VERMA, M.; TYAGI, R. D.; VALERO, J. R. Encapsulation of ligninolytic enzymes and its application in clarification of juice. **Food Chem.**, v. 137, n. 1-4, p. 18-24, 2013.
36. KONDO, R.; KARAZONO, K.; SAKAI, K. Bleaching of hardwood kraft pulp with manganese peroxidase secreted from *Phanerochaete sordida* YK-624. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 60, n. 12, p. 4359-63, 1994.
37. WARIISHI, H.; VALLI, K.; GOLD, M. H. Manganese(II) oxidation by manganese peroxidase from the basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. Kinetic mechanism and role of chelators. **J. Biol. Chem.**, v. 267, n. 33, p. 23688-95, 1992.
38. YAGI, M.; KANEKO, M. Molecular Catalysts for Water Oxidation. **Chem. Rev. (Washington, D. C.)**, v. 101, n. 1, p. 21-35, 2001.
39. UMENA, Y.; KAWAKAMI, K.; SHEN, J.-R.; KAMIYA, N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. **Nature (London, U. K.)**, v. 473, n. 7345, p. 55-60, 2011.
40. PIRES, S. M. G.; SIMOES, M. M. Q.; SANTOS, I. C. M. S.; REBELO, S. L. H.; PEREIRA, M. M.; NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S. Biomimetic oxidation of organosulfur compounds with hydrogen peroxide catalyzed by manganese porphyrins. **Appl. Catal., A**, v. 439-440, n., p. 51-56, 2012.
41. LATIFI, R.; TAHSINI, L.; KARAMZADEH, B.; SAFARI, N.; NAM, W.; DE, V. S. P. Manganese substituted Compound I of cytochrome P450 biomimetics: A comparative reactivity study of MnV-oxo versus MnIV-oxo species. **Arch. Biochem. Biophys.**, v. 507, n. 1, p. 4-13, 2011.
42. DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. **Acc. Chem. Res.**, v. 30, n. 6, p. 251-259, 1997.

43. FUKUZUMI, S.; MIZUNO, T.; OJIRI, T. Catalytic Electron-Transfer Oxygenation of Substrates with Water as an Oxygen Source Using Manganese Porphyrins. **Chem.--Eur. J.**, v. 18, n. 49, p. 15794-15804, S15794/1-S15794/9, 2012.
44. CRESTINI, C.; SALADINO, R.; TAGLIATESTA, P.; BOSCHI, T. Biomimetic degradation of lignin and lignin model compounds by synthetic anionic and cationic water soluble manganese and iron porphyrins. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 1897-1905, 1999.
45. VENKATARAMANAN, N. S.; KUPPURAJ, G.; RAJAGOPAL, S. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds-synthetic and mechanistic aspects. **Coord. Chem. Rev.**, v. 249, n. 11-12, p. 1249-1268, 2005.
46. SONG, Y. J.; LEE, S. H.; PARK, H. M.; KIM, S. H.; GOO, H. G.; EOM, G. H.; LEE, J. H.; LAH, M. S.; KIM, Y.; KIM, S.-J.; LEE, J. E.; LEE, H.-I.; KIM, C. Robust and Efficient Amide-Based Nonheme Manganese(III) Hydrocarbon Oxidation Catalysts: Substrate and Solvent Effects on Involvement and Partition of Multiple Active Oxidants. **Chem.--Eur. J.**, v. 17, n. 26, p. 7336-7344, S7336/1-S7336/7, 2011.
47. MACLEOD, T. C. O.; PALARETTI, V.; BARROS, V. P.; FARIA, A. L.; SILVA, T. A.; ASSIS, M. D. Jacobsen catalyst immobilized on chitosan membrane as interface catalyst in organic/aqueous system for alkene oxidation. **Appl. Catal., A**, v. 361, n. 1-2, p. 152-159, 2009.
48. ZHANG, Y.; ZHAO, J.; HE, L.; ZHAO, D.; ZHANG, S. Manganese (III) salen complex anchored onto MCM-41 as catalyst for the aerobic epoxidation of olefins. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 94, n. 1-3, p. 159-165, 2006.
49. IRIE, R.; NODA, K.; ITO, Y.; MATSUMOTO, N.; KATSUKI, T. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. **Tetrahedron Lett.**, v. 31, n. 50, p. 7345-8, 1990.
50. ZHANG, W.; LOEBACH, J. L.; WILSON, S. R.; JACOBSEN, E. N. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, n. 7, p. 2801-3, 1990.
51. TIZAOUI, C.; GRIMA, N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. **Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)**, v. 173, n. 2, p. 463-473, 2011.
52. MITROVIC, J.; RADOVIC, M.; BOJIC, D.; ANDELKOVIC, T.; PURENOVIC, M.; BOJIC, A. Decolorization of the textile azo dye reactive orange 16 by the UV/H₂O₂ process. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 77, n. 4, p. 465-481, 2012.
53. TIZAOUI, C.; GRIMA, N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. **Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)**, v. 173, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 463-473, 2011.
54. WIEPRECHT, T.; HAZENKAMP, M.; ROHWER, H.; SCHLINGLOFF, G.; XIA, J. Design and application of transition metal catalysts for laundry bleach. **C. R. Chim.**, v. 10, n. 4-5, p. 326-340, 2007.
55. QIN, X.; SONG, M.; MA, H.; YIN, C.; ZHONG, Y.; ZHANG, L.; MAO, Z. Low-temperature bleaching of cotton fabric with a binuclear manganese complex of 1,4,7-

- trimethyl-1,4,7-triazacyclononane as catalyst for hydrogen peroxide. **Color. Technol.**, v. 128, n. 5, p. 410-415, 2012.
56. ROTHBART, S.; EMBER, E.; VAN, E. R. Comparative study of the catalytic activity of [MnII(bpy)2Cl2] and [Mn2III/IV(μ -O)2(bpy)4](ClO4)3 in the H2O2 induced oxidation of organic dyes in carbonate buffered aqueous solution. **Dalton Trans.**, v. 39, n. 13, p. 3264-3272, 2010.
 57. TOKUDA, J.; OURA, R.; IWASAKI, T.; TAKEUCHI, Y.; KASHIWADA, A.; NANGO, M. Decolorisation of azo dyes with hydrogen peroxide catalysed by manganese protoporphyrins. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 116, n. 2, p. 42-47, 2000.
 58. WIEGHARDT, K.; BOSSEK, U.; NUBER, B.; WEISS, J.; BONVOISIN, J.; CORBELLA, M.; VITOLS, S. E.; GIRERD, J. J. Synthesis, crystal structures, reactivity, and magnetochemistry of a series of binuclear complexes of manganese(II), -(III), and -(IV) of biological relevance. The crystal structure of [L'MnIV(μ -O)3MnIVL'](PF6)2.H2O containing an unprecedented short Mn...Mn distance of 2.296 Å. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, n. 22, p. 7398-411, 1988.
 59. QUIRK, R. P.; MATHERS, R. T.; WESDEMIOTIS, C.; ARNOULD, M. A. Investigation of Ethylene Oxide Oligomerization during Functionalization of Poly(styryl)lithium Using MALDI-TOF MS and NMR. **Macromolecules**, v. 35, n. 8, p. 2912-2918, 2002.
 60. SERRANO, D. P.; SANZ, R.; PIZARRO, P.; MORENO, I.; DE, F. P.; BLAZQUEZ, S. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation. **Catal. Today**, v. 143, n. 1-2, p. 151-157, 2009.
 61. JOERGENSEN, K. A. Transition-metal-catalyzed epoxidations. **Chem. Rev.**, v. 89, n. 3, p. 431-58, 1989.
 62. UCOSKI, G. M.; DIAS DE FREITAS CASTRO, K. A.; CIUFFI, K. J.; RICCI, G. P.; MARQUES, J. A.; NUNES, F. S.; NAKAGAKI, S. Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. **Applied Catalysis a-General**, v. 404, n. 1-2, p. 120-128, 2011.
 63. SROUR, H.; LE, M. P.; SIMONNEAUX, G. Enantioselective Manganese-Porphyrin-Catalyzed Epoxidation and C-H Hydroxylation with Hydrogen Peroxide in Water/Methanol Solutions. **Inorg. Chem.**, v. 51, n. 10, p. 5850-5856, 2012.
 64. CASTAMAN, S. T.; NAKAGAKI, S.; RIBEIRO, R. R.; CIUFFI, K. J.; DRECHSEL, S. M. Homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation catalyzed by a binuclear Mn(II)Mn(III) complex. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 300, n. 1-2, p. 89-97, 2009.
 65. OYAMA, S. T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. v., n., p., 2008.
 66. CORMA, A.; DOMINGUEZ, I.; DOMENECH, A.; FORNES, V.; GOMEZ-GARCIA, C. J.; RODENAS, T.; SABATER, M. J. Enantioselective epoxidation of olefins with molecular oxygen catalyzed by gold(III): A dual pathway for oxygen transfer. **J. Catal.**, v. 265, n. 2, p. 238-244, 2009.

67. CHATEL, G.; GOUX-HENRY, C.; MIRABAUD, A.; ROSSI, T.; KARDOS, N.; ANDRIOLETTI, B.; DRAYE, M. H₂O₂/NaHCO₃-mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf₂-based ionic liquids and under ultrasound. **J. Catal.**, v. 291, n., p. 127-132, 2012.
68. STAMATIS, A.; VARTZOUMA, C.; LOULOUDI, M. A biomimetic tris-imidazole/Mn(II) system for homogeneous catalytic epoxidation of olefins with H₂O₂. **Catal. Commun.**, v. 12, n. 6, p. 475-479, 2011.
69. QI, B.; LU, X. H.; ZHOU, D.; XIA, Q. H.; TANG, Z. R.; FANG, S. Y.; PANG, T.; DONG, Y. L. Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 322, n. 1-2, p. 73-79, 2010.
70. YU, S.; MIAO, C.-X.; WANG, D.; WANG, S.; XIA, C.; SUN, W. Mn(II) complexes with tetradentate N₄ ligands: Highly efficient catalysts for the epoxidation of olefins with H₂O₂. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 353-354, n., p. 185-191, 2012.
71. STAMATIS, A.; DOUTSI, P.; VARTZOUMA, C.; CHRISTOFORIDIS, K. C.; DELIGIANNAKIS, Y.; LOULOUDI, M. Epoxidation of olefins with H₂O₂ catalyzed by new symmetrical acetylacetonone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 297, n. 1, p. 44-53, 2009.
72. TEMBE, G. L.; GANESHPURE, P. A.; SATISH, S. Oxidation of alkanes by tert-butyl hydroperoxide catalyzed by polynuclear manganese Schiff base complexes. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 121, n. 1, p. 17-23, 1997.
73. DEUBEL, D. V.; FRENKING, G.; GISDAKIS, P.; HERRMANN, W. A.; ROESCH, N.; SUNDERMEYER, J. Olefin Epoxidation with Inorganic Peroxides. Solutions to Four Long-Standing Controversies on the Mechanism of Oxygen Transfer. **Acc. Chem. Res.**, v. 37, n. 9, p. 645-652, 2004.
74. LEE, S. H.; XU, L.; PARK, B. K.; MIRONOV, Y. V.; KIM, S. H.; SONG, Y. J.; KIM, C.; KIM, Y.; KIM, S.-J. Efficient Olefin Epoxidation by Robust Re₄ Cluster-Supported Mn(III) Complexes with Peracids: Evidence of Simultaneous Operation of Multiple Active Oxidant Species, MnV=O, MnIV=O, and Mn(III)-OOC(O)R. **Chem.-Eur. J.**, v. 16, n. 16, p. 4678-4685, S4678/1-S4678/7, 2010.
75. ROMANOWSKI, S. M. D.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. Synthesis and characterization of new copper (II) coordination compounds with unsymmetrical N,O-donor ligands: Contributions for the galactose oxidase active site. **Quimica Nova**, v. 24, n. 5, p. 592-598, 2001.
76. NEVES, A.; ROMANOWSKI, S. M. D.; VENCATO, I.; MANGRICH, A. S. A new biomimetic model for the active site of oxovanadium(IV)-transferrins - OVIV (tf). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 426-429, 1998.
77. NEVES, A.; ROMANOWSKI, S. M. D.; VENCATO, I.; MANGRICH, A. S. A new unsymmetrical N,O-donor hexadentate ligand. Synthesis, structure and properties of its first vanadyl(IV) complex. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v., n. 4, p. 617-621, 1998.
78. GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 1, p. 81-122, 1971.

79. HUREAU, C.; BLONDIN, G.; CHARLOT, M.-F.; PHILOUZE, C.; NIERLICH, M.; CESARIO, M.; ANXOLABEHÈRE-MALLART, E. Synthesis, Structure, and Characterization of New Mononuclear Mn(II) Complexes. Electrochemical Conversion into New Oxo-Bridged Mn(III,IV) Complexes. Role of Chloride Ions. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 10, p. 3669-3683, 2005.
80. YANG, S. P.; TONG, Y. X.; ZHU, H. L.; CAO, H.; CHEN, X. M.; JI, L. N. Three transition metal complexes formed with tripodal polyimidazole ligands: synthesis, crystal structures and reactivity toward superoxide. **Polyhedron**, v. 20, n. 3-4, p. 223-229, 2001.
81. NASKAR, S.; MISHRA, D.; CHATTOPADHYAY, S. K.; CORBELLA, M.; BLAKE, A. J. Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in stabilizing uncommon coordination geometries of Mn(II): synthesis, spectroscopic, magnetic and structural characterization. **Dalton Trans.**, v., n. 14, p. 2428-2435, 2005.
82. YU, M.; BEYERS, R. J.; GORDEN, J. D.; CROSS, J. N.; GOLDSMITH, C. R. A Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent Capable of Detecting Hydrogen Peroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 17, p. 9153-9155, 2012.
83. MABAD, B.; CASSOUX, P.; TUCHAGUES, J. P.; HENDRICKSON, D. N. Manganese(II) complexes of polydentate Schiff bases. 1. Synthesis, characterization, magnetic properties, and molecular structure. **Inorg. Chem.**, v. 25, n. 9, p. 1420-31, 1986.
84. RICH, J.; CASTILLO, C. E.; ROMERO, I.; RODRIGUEZ, M.; DUBOC, C.; COLLOMB, M.-N. Investigation of the Zero-Field Splitting in Six- and Seven-Coordinate Mononuclear Mn-II Complexes with N/O-Based Ligands by Combining EPR Spectroscopy and Quantum Chemistry. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v., n. 23, p. 3658-3665, 2010.
85. BALDRIAN, P.; MERHAUTOVA, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBY, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Appl. Catal., B**, v. 66, n. 3-4, p. 258-264, 2006.
86. RAHHAL, S.; RICHTER, H. W. REDUCTION OF HYDROGEN-PEROXIDE BY THE FERROUS IRON CHELATE OF DIETHYLENTRIAMINE-N,N',N'',N'''-PENTAACETATE. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 10, p. 3126-3133, 1988.
87. HE, J.; MA, W.; HE, J.; ZHAO, J.; YU, J. C. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH. **Appl. Catal., B**, v. 39, n. 3, p. 211-220, 2002.
88. YAMAZAKI, I.; PIETTE, L. H. EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, n. 20, p. 7588-93, 1991.
89. EMBER, E.; GAZZAZ, H. A.; ROTHBART, S.; PUCHTA, R.; VAN, E. R. MnII-A fascinating oxidation catalyst: Mechanistic insight into the catalyzed oxidative degradation of organic dyes by H₂O₂. **Appl. Catal., B**, v. 95, n. 3-4, p. 179-191, 2010.

90. BRYLIAKOV, K. P.; KHOLDEEVA, O. A.; VANINA, M. P.; TALSI, E. P. Role of MnIV species in Mn(salen) catalyzed enantioselective aerobic epoxidations of alkenes: an EPR study. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 178, n. 1-2, p. 47-53, 2002.
91. SURESHAN, C. A.; BHATTACHARYA, P. K. Synthesis, characterization and homogeneous catalytic activity study of Mn(II) and Fe(III) ternary complexes. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 136, n. 3, p. 285-291, 1998.
92. SACCO, H. C.; IAMAMOTO, Y.; LINDSAY, S. J. R. Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalyzed by polyionic manganese porphyrins electrostatically bound to counter-charged supports. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, v., n. 2, p. 181-190, 2001.

7. ANEXOS

7.1 Dados cristalográficos do complexo $[\text{MnL1}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

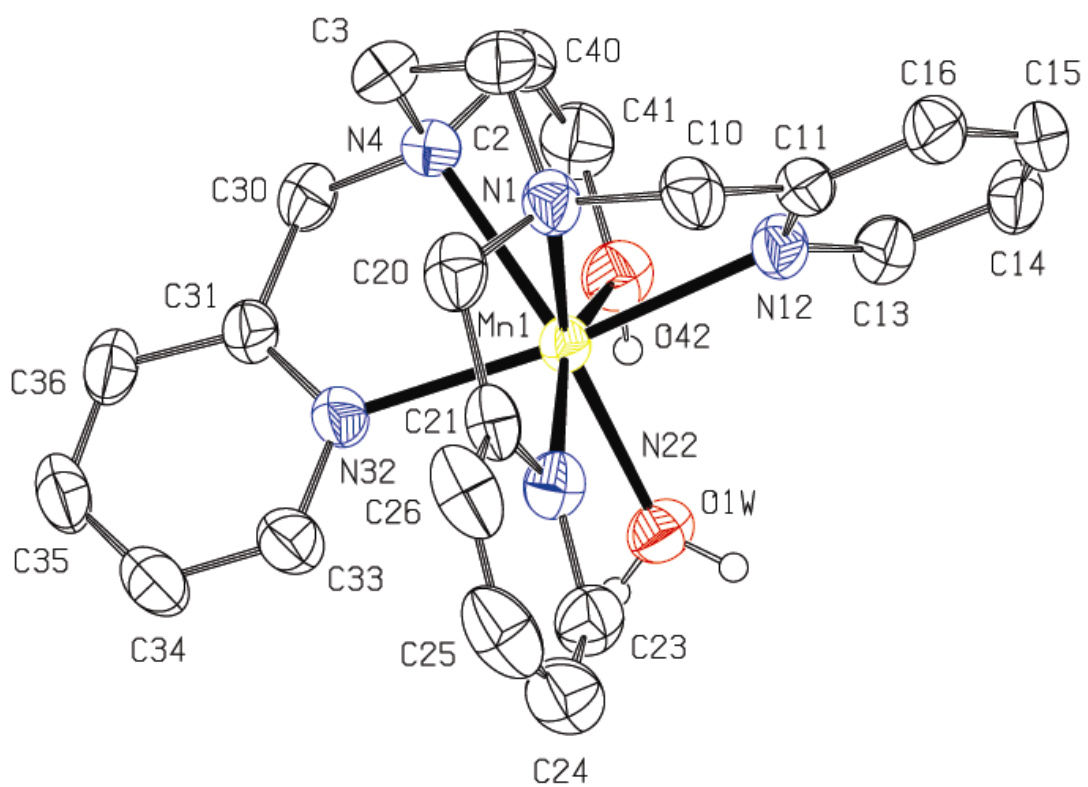


Tabela 1. Dados refinados para o cristal.

Empirical formula	$C_{22}H_{29}C_{12}MnN_5O$	
Formula weight	649.34	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	$a = 9.9949(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.3053(10)$ Å	$\beta = 99.367(13)^\circ$.
	$c = 20.589(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2701.5(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.597 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.751 mm ⁻¹	
F(000)	1340	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.36 mm ³	
Theta range for data collection	1.83 to 25.07°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 0, -24 ≤ l ≤ 0	
Reflections collected	4919	
Independent reflections	4782 [R(int) = 0.0154]	
Completeness to theta = 25.07°	100.0 %	
Absorption correction	Psi-scan	
Max. and min. transmission	0.7738 and 0.7053	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4782 / 58 / 380	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1353	
R indices (all data)	R1 = 0.0829, wR2 = 0.1515	
Largest diff. peak and hole	0.528 and -0.595 e.Å ⁻³	

Tabela 2. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] selecionados para I1cp.

Mn(1)-O(1W)	2.194(3)
Mn(1)-N(12)	2.273(3)
Mn(1)-N(32)	2.280(3)
Mn(1)-N(1)	2.346(3)
Mn(1)-N(4)	2.379(3)
Mn(1)-N(22)	2.412(3)
Mn(1)-O(42)	2.420(3)
O(1W)-Mn(1)-N(12)	90.79(11)
O(1W)-Mn(1)-N(32)	95.35(11)
N(12)-Mn(1)-N(32)	173.58(12)
O(1W)-Mn(1)-N(1)	145.17(11)
N(12)-Mn(1)-N(1)	72.97(11)
N(32)-Mn(1)-N(1)	102.72(12)
O(1W)-Mn(1)-N(4)	138.69(11)
N(12)-Mn(1)-N(4)	101.65(12)
N(32)-Mn(1)-N(4)	72.43(11)
N(1)-Mn(1)-N(4)	75.75(12)
O(1W)-Mn(1)-N(22)	83.70(11)
N(12)-Mn(1)-N(22)	99.23(12)
N(32)-Mn(1)-N(22)	83.36(12)
N(1)-Mn(1)-N(22)	69.35(12)
N(4)-Mn(1)-N(22)	131.45(12)
O(1W)-Mn(1)-O(42)	76.07(11)
N(12)-Mn(1)-O(42)	80.09(11)
N(32)-Mn(1)-O(42)	99.54(11)
N(1)-Mn(1)-O(42)	128.50(12)
N(4)-Mn(1)-O(42)	67.76(11)
N(22)-Mn(1)-O(42)	159.73(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 3. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] for I1cp.

Mn(1)-O(1W)	2.194(3)
Mn(1)-N(12)	2.273(3)
Mn(1)-N(32)	2.280(3)
Mn(1)-N(1)	2.346(3)
Mn(1)-N(4)	2.379(3)
Mn(1)-N(22)	2.412(3)
Mn(1)-O(42)	2.420(3)
N(1)-C(20)	1.471(6)
N(1)-C(10)	1.476(5)
N(1)-C(2)	1.481(6)
C(2)-C(3)	1.514(6)
C(3)-N(4)	1.463(6)
N(4)-C(30)	1.473(5)
N(4)-C(40)	1.494(5)
C(10)-C(11)	1.494(6)
C(11)-N(12)	1.335(5)
C(11)-C(16)	1.388(6)
N(12)-C(13)	1.344(5)
C(13)-C(14)	1.378(6)
C(14)-C(15)	1.363(7)
C(15)-C(16)	1.379(6)
C(20)-C(21)	1.496(6)
C(21)-N(22)	1.340(5)
C(21)-C(26)	1.370(6)
N(22)-C(23)	1.344(5)
C(23)-C(24)	1.368(7)
C(24)-C(25)	1.358(8)
C(25)-C(26)	1.390(8)
C(30)-C(31)	1.508(6)
C(31)-N(32)	1.336(5)
C(31)-C(36)	1.390(6)
N(32)-C(33)	1.345(5)
C(33)-C(34)	1.365(6)
C(34)-C(35)	1.370(7)
C(35)-C(36)	1.366(7)
C(40)-C(41)	1.488(7)
C(41)-O(42)	1.425(6)
Cl(1)-O(2P)	1.414(3)

Cl(1)-O(1P)	1.418(3)
Cl(1)-O(4P)	1.420(3)
Cl(1)-O(3P)	1.432(3)
Cl(2)-O(6P')	1.352(11)
Cl(2)-O(7P)	1.394(10)
Cl(2)-O(5P)	1.408(4)
Cl(2)-O(7P')	1.418(13)
Cl(2)-O(8P)	1.427(5)
Cl(2)-O(6P)	1.440(6)
O(1W)-Mn(1)-N(12)	90.79(11)
O(1W)-Mn(1)-N(32)	95.35(11)
N(12)-Mn(1)-N(32)	173.58(12)
O(1W)-Mn(1)-N(1)	145.17(11)
N(12)-Mn(1)-N(1)	72.97(11)
N(32)-Mn(1)-N(1)	102.72(12)
O(1W)-Mn(1)-N(4)	138.69(11)
N(12)-Mn(1)-N(4)	101.65(12)
N(32)-Mn(1)-N(4)	72.43(11)
N(1)-Mn(1)-N(4)	75.75(12)
O(1W)-Mn(1)-N(22)	83.70(11)
N(12)-Mn(1)-N(22)	99.23(12)
N(32)-Mn(1)-N(22)	83.36(12)
N(1)-Mn(1)-N(22)	69.35(12)
N(4)-Mn(1)-N(22)	131.45(12)
O(1W)-Mn(1)-O(42)	76.07(11)
N(12)-Mn(1)-O(42)	80.09(11)
N(32)-Mn(1)-O(42)	99.54(11)
N(1)-Mn(1)-O(42)	128.50(12)
N(4)-Mn(1)-O(42)	67.76(11)
N(22)-Mn(1)-O(42)	159.73(11)
C(20)-N(1)-C(10)	109.6(4)
C(20)-N(1)-C(2)	111.8(3)
C(10)-N(1)-C(2)	110.5(3)
C(20)-N(1)-Mn(1)	107.2(2)
C(10)-N(1)-Mn(1)	108.3(2)
C(2)-N(1)-Mn(1)	109.3(3)
N(1)-C(2)-C(3)	111.2(3)
N(4)-C(3)-C(2)	111.7(3)
C(3)-N(4)-C(30)	109.2(3)
C(3)-N(4)-C(40)	112.1(3)

C(30)-N(4)-C(40)	110.1(4)
C(3)-N(4)-Mn(1)	108.4(3)
C(30)-N(4)-Mn(1)	109.3(2)
C(40)-N(4)-Mn(1)	107.8(3)
N(1)-C(10)-C(11)	112.7(3)
N(12)-C(11)-C(16)	121.7(4)
N(12)-C(11)-C(10)	117.3(3)
C(16)-C(11)-C(10)	120.8(4)
C(11)-N(12)-C(13)	117.9(4)
C(11)-N(12)-Mn(1)	117.3(3)
C(13)-N(12)-Mn(1)	124.8(3)
N(12)-C(13)-C(14)	123.1(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	118.8(4)
C(15)-C(16)-C(11)	119.6(4)
N(1)-C(20)-C(21)	111.5(3)
N(22)-C(21)-C(26)	121.9(4)
N(22)-C(21)-C(20)	116.1(4)
C(26)-C(21)-C(20)	122.0(4)
C(21)-N(22)-C(23)	117.9(4)
C(21)-N(22)-Mn(1)	114.3(3)
C(23)-N(22)-Mn(1)	127.4(3)
N(22)-C(23)-C(24)	123.2(5)
C(25)-C(24)-C(23)	118.7(5)
C(24)-C(25)-C(26)	119.3(5)
C(21)-C(26)-C(25)	119.1(5)
N(4)-C(30)-C(31)	112.0(3)
N(32)-C(31)-C(36)	122.3(4)
N(32)-C(31)-C(30)	117.5(3)
C(36)-C(31)-C(30)	120.0(4)
C(31)-N(32)-C(33)	117.1(3)
C(31)-N(32)-Mn(1)	118.2(2)
C(33)-N(32)-Mn(1)	124.7(3)
N(32)-C(33)-C(34)	123.3(4)
C(33)-C(34)-C(35)	119.2(4)
C(36)-C(35)-C(34)	118.6(4)
C(35)-C(36)-C(31)	119.4(4)
C(41)-C(40)-N(4)	112.0(4)
O(42)-C(41)-C(40)	108.3(4)
C(41)-O(42)-Mn(1)	119.6(3)

O(2P)-Cl(1)-O(1P)	108.8(2)
O(2P)-Cl(1)-O(4P)	110.2(2)
O(1P)-Cl(1)-O(4P)	109.4(2)
O(2P)-Cl(1)-O(3P)	108.5(2)
O(1P)-Cl(1)-O(3P)	110.3(2)
O(4P)-Cl(1)-O(3P)	109.6(2)
O(6P')-Cl(2)-O(5P)	115.3(6)
O(7P)-Cl(2)-O(5P)	112.0(8)
O(6P')-Cl(2)-O(7P')	104.6(10)
O(5P)-Cl(2)-O(7P')	104.8(11)
O(6P')-Cl(2)-O(8P)	123.8(9)
O(7P)-Cl(2)-O(8P)	121.1(10)
O(5P)-Cl(2)-O(8P)	110.8(4)
O(7P')-Cl(2)-O(8P)	92.6(10)
O(6P')-Cl(2)-O(6P)	38.3(9)
O(7P)-Cl(2)-O(6P)	105.3(8)
O(5P)-Cl(2)-O(6P)	106.3(4)
O(7P')-Cl(2)-O(6P)	139.9(12)
O(8P)-Cl(2)-O(6P)	99.3(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

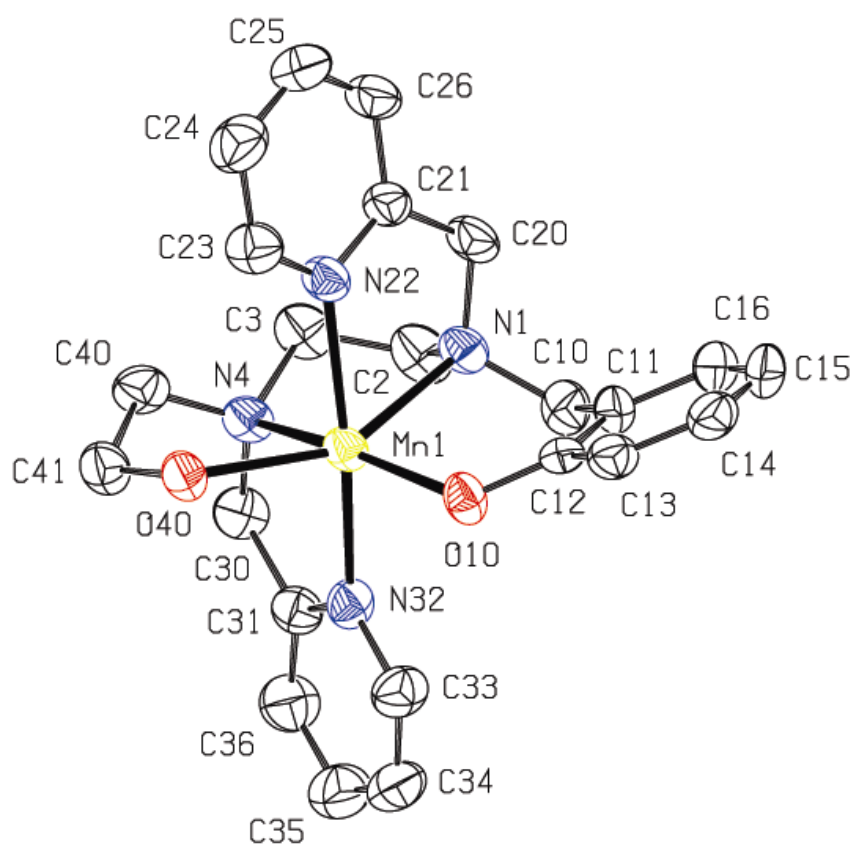
Table 4. Distancias de ligação para o H [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)...O(4P)#1	0.83	2.16	2.895(4)	146
O(1W)-H(1WB)...O(5P)#2	0.84	1.99	2.807(5)	166
O(42)-H(42)...O(3P)#1	0.95	2.04	2.900(5)	150

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,z+1 #2 x,y-1,z

7.2 Dados cristalográficos do complexo [MnL₂]ClO₄



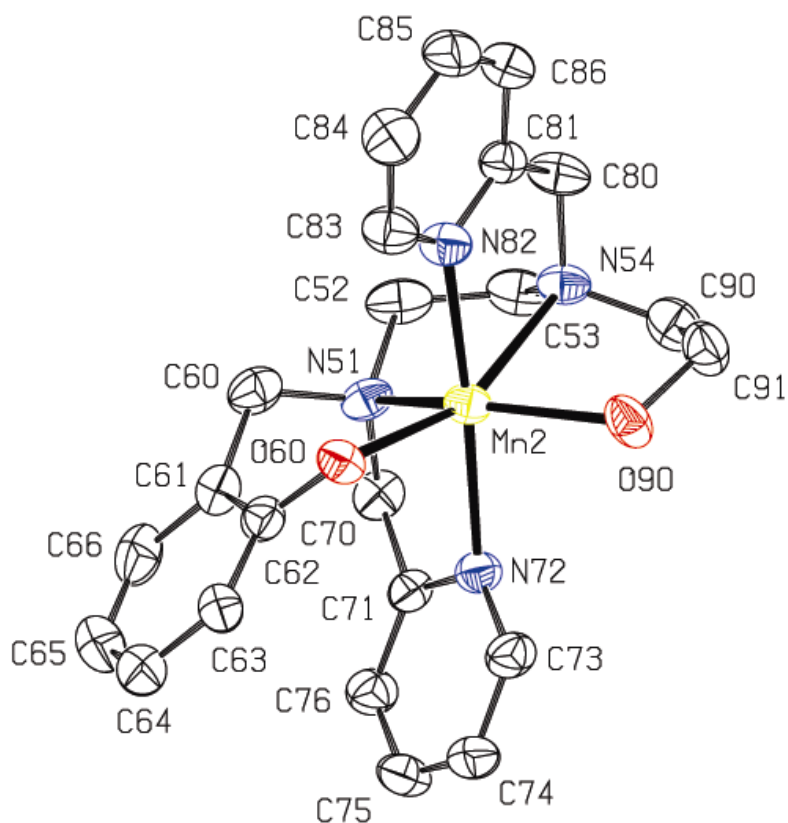


Table 1. Dados cristalográficos e estrutura refinada para MNSL2.

Empirical formula	$C_{23}H_{26}ClMnN_4O_6$	
Formula weight	544.87	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	$a = 14.4554(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 16.621(4)$ Å	$\beta = 102.770(5)^\circ$.
	$c = 22.0656(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5170.4(14)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.400 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.658 mm ⁻¹	

F(000)	2256
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.26 mm ³
Theta range for data collection	1.54 to 25.08°.
Index ranges	-16<=h<=17, -19<=k<=0, -26<=l<=0
Reflections collected	9431
Independent reflections	9182 [R(int) = 0.0384]
Completeness to theta = 25.08°	99.9 %
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. transmission	0.848 and 0.734
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9182 / 0 / 631
Goodness-of-fit on F ²	0.966
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1512
R indices (all data)	R1 = 0.1494, wR2 = 0.1693
Largest diff. peak and hole	0.494 and -0.416 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for MNSL2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	4405(1)	584(1)	2159(1)	41(1)
O(10)	5179(2)	-426(2)	2060(2)	48(1)
O(40)	5085(2)	1738(2)	2093(2)	49(1)
N(1)	3063(3)	-170(3)	2014(2)	47(1)
C(2)	2490(4)	242(4)	2411(3)	65(2)
C(3)	2467(3)	1140(3)	2300(3)	60(2)
N(4)	3429(3)	1466(2)	2535(2)	46(1)
C(10)	3361(4)	-973(3)	2276(3)	55(1)
C(11)	3961(3)	-1435(3)	1912(2)	46(1)
C(12)	4841(3)	-1140(3)	1826(2)	42(1)
C(13)	5364(4)	-1608(3)	1500(2)	50(1)
C(14)	5050(4)	-2347(3)	1267(3)	59(2)
C(15)	4200(5)	-2649(3)	1343(3)	67(2)
C(16)	3659(4)	-2186(3)	1659(3)	61(2)

C(20)	2524(3)	-210(3)	1364(2)	56(1)
C(21)	2818(3)	388(3)	939(2)	49(1)
N(22)	3665(3)	769(2)	1129(2)	48(1)
C(23)	3952(4)	1263(4)	735(3)	60(2)
C(24)	3440(5)	1411(4)	141(3)	75(2)
C(25)	2583(5)	1023(4)	-54(3)	77(2)
C(26)	2257(4)	530(4)	346(3)	65(2)
C(30)	3650(4)	1529(3)	3220(2)	57(1)
C(31)	4479(3)	1021(3)	3545(2)	51(1)
N(32)	4899(3)	545(2)	3209(2)	49(1)
C(33)	5632(4)	98(3)	3513(3)	61(2)
C(34)	5956(5)	117(4)	4145(3)	76(2)
C(35)	5511(5)	621(4)	4485(3)	82(2)
C(36)	4767(5)	1077(4)	4186(3)	73(2)
C(40)	3595(3)	2251(3)	2243(3)	58(2)
C(41)	4649(3)	2409(3)	2331(3)	58(2)
Mn(2)	7596(1)	951(1)	2107(1)	38(1)
O(60)	6755(2)	1996(2)	1933(1)	43(1)
O(90)	6919(2)	-173(2)	2219(2)	52(1)
N(51)	8801(2)	1512(2)	1762(2)	44(1)
C(52)	9689(3)	1219(4)	2181(2)	56(2)
C(53)	9649(3)	326(4)	2280(2)	55(1)
N(54)	8862(2)	130(3)	2577(2)	44(1)
C(60)	8665(3)	2395(3)	1841(2)	52(1)
C(61)	7785(3)	2718(3)	1410(2)	47(1)
C(62)	6867(3)	2507(3)	1492(2)	43(1)
C(63)	6083(4)	2867(3)	1098(2)	53(1)
C(64)	6187(4)	3381(3)	625(3)	67(2)
C(65)	7078(5)	3565(4)	534(3)	75(2)
C(66)	7854(4)	3240(3)	927(3)	62(2)
C(70)	8781(3)	1319(3)	1111(2)	47(1)
C(71)	7778(3)	1150(3)	755(2)	42(1)
N(72)	7231(3)	747(2)	1058(2)	42(1)
C(73)	6336(3)	567(3)	758(2)	49(1)
C(74)	5978(4)	800(3)	151(2)	55(1)
C(75)	6552(4)	1210(3)	-152(2)	58(2)
C(76)	7462(4)	1386(3)	145(2)	50(1)
C(80)	9125(3)	245(4)	3259(2)	56(1)
C(81)	8485(3)	794(3)	3520(2)	41(1)
N(82)	7856(3)	1247(3)	3126(2)	47(1)

C(83)	7334(4)	1773(3)	3367(2)	54(1)
C(84)	7407(4)	1860(4)	3987(3)	64(2)
C(85)	8034(4)	1381(4)	4390(2)	64(2)
C(86)	8584(4)	846(3)	4154(2)	56(1)
C(90)	8503(4)	-688(3)	2429(3)	57(1)
C(91)	7521(4)	-784(3)	2558(3)	56(1)
Cl(1)	138(1)	8631(1)	965(1)	75(1)
O(1P)	797(4)	8636(4)	1552(3)	162(3)
O(2P)	-630(4)	8178(4)	1047(3)	145(2)
O(3P)	-90(5)	9422(3)	823(3)	135(2)
O(4P)	547(7)	8303(5)	565(5)	235(5)
Cl(2)	1723(1)	9722(1)	3990(1)	89(1)
O(5P)	1603(4)	10390(4)	3598(3)	117(2)
O(6P)	2619(4)	9699(5)	4341(4)	193(3)
O(7P)	1454(6)	9084(5)	3651(5)	221(4)
O(8P)	1084(5)	9831(6)	4382(3)	178(3)

Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for MNSL2.

Mn(1)-O(10)	2.055(3)
Mn(1)-O(40)	2.176(3)
Mn(1)-N(32)	2.270(4)
Mn(1)-N(1)	2.272(4)
Mn(1)-N(22)	2.309(4)
Mn(1)-N(4)	2.312(4)
Mn(2)-O(60)	2.106(3)
Mn(2)-O(90)	2.149(3)
Mn(2)-N(82)	2.251(4)
Mn(2)-N(51)	2.251(4)
Mn(2)-N(72)	2.283(4)
Mn(2)-N(54)	2.334(4)
O(10)-Mn(1)-O(40)	116.62(12)
O(10)-Mn(1)-N(32)	91.67(14)
O(40)-Mn(1)-N(32)	92.77(14)

O(10)-Mn(1)-N(1)	90.17(14)
O(40)-Mn(1)-N(1)	149.48(14)
N(32)-Mn(1)-N(1)	101.23(15)
O(10)-Mn(1)-N(22)	98.60(14)
O(40)-Mn(1)-N(22)	86.22(14)
N(32)-Mn(1)-N(22)	168.98(15)
N(1)-Mn(1)-N(22)	74.90(14)
O(10)-Mn(1)-N(4)	161.01(15)
O(40)-Mn(1)-N(4)	77.62(13)
N(32)-Mn(1)-N(4)	74.40(14)
N(1)-Mn(1)-N(4)	80.24(14)
N(22)-Mn(1)-N(4)	94.69(15)
O(60)-Mn(2)-O(90)	118.57(12)
O(60)-Mn(2)-N(82)	87.96(14)
O(90)-Mn(2)-N(82)	93.13(14)
O(60)-Mn(2)-N(51)	93.19(13)
O(90)-Mn(2)-N(51)	143.65(14)
N(82)-Mn(2)-N(51)	106.04(14)
O(60)-Mn(2)-N(72)	86.70(13)
O(90)-Mn(2)-N(72)	88.76(14)
N(82)-Mn(2)-N(72)	174.61(14)
N(51)-Mn(2)-N(72)	75.04(13)
O(60)-Mn(2)-N(54)	158.07(13)
O(90)-Mn(2)-N(54)	76.89(13)
N(82)-Mn(2)-N(54)	75.09(14)
N(51)-Mn(2)-N(54)	78.64(14)
N(72)-Mn(2)-N(54)	110.28(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabela 4. distancias de ligação [Å] e angulos [°] para MNSL2.

Mn(1)-O(10)	2.055(3)
Mn(1)-O(40)	2.176(3)
Mn(1)-N(32)	2.270(4)
Mn(1)-N(1)	2.272(4)
Mn(1)-N(22)	2.309(4)
Mn(1)-N(4)	2.312(4)
O(10)-C(12)	1.343(5)
O(40)-C(41)	1.436(6)
N(1)-C(20)	1.474(6)
N(1)-C(10)	1.480(6)
N(1)-C(2)	1.498(6)
C(2)-C(3)	1.512(8)
C(3)-N(4)	1.475(6)
N(4)-C(30)	1.479(6)
N(4)-C(40)	1.498(7)
C(10)-C(11)	1.514(7)
C(11)-C(16)	1.396(7)
C(11)-C(12)	1.415(6)
C(12)-C(13)	1.389(7)
C(13)-C(14)	1.370(7)
C(14)-C(15)	1.370(8)
C(15)-C(16)	1.391(8)
C(20)-C(21)	1.491(7)
C(21)-N(22)	1.360(6)
C(21)-C(26)	1.398(7)
N(22)-C(23)	1.326(6)
C(23)-C(24)	1.376(8)
C(24)-C(25)	1.379(9)
C(25)-C(26)	1.364(8)
C(30)-C(31)	1.510(7)
C(31)-N(32)	1.321(6)
C(31)-C(36)	1.387(8)
N(32)-C(33)	1.344(6)
C(33)-C(34)	1.370(8)
C(34)-C(35)	1.376(9)
C(35)-C(36)	1.361(8)
C(40)-C(41)	1.516(7)
Mn(2)-O(60)	2.106(3)

Mn(2)-O(90)	2.149(3)
Mn(2)-N(82)	2.251(4)
Mn(2)-N(51)	2.251(4)
Mn(2)-N(72)	2.283(4)
Mn(2)-N(54)	2.334(4)
O(60)-C(62)	1.328(5)
O(90)-C(91)	1.436(6)
N(51)-C(70)	1.467(6)
N(51)-C(52)	1.488(6)
N(51)-C(60)	1.495(6)
C(52)-C(53)	1.503(8)
C(53)-N(54)	1.468(6)
N(54)-C(90)	1.466(6)
N(54)-C(80)	1.481(6)
C(60)-C(61)	1.508(7)
C(61)-C(66)	1.395(7)
C(61)-C(62)	1.423(7)
C(62)-C(63)	1.401(7)
C(63)-C(64)	1.380(7)
C(64)-C(65)	1.382(8)
C(65)-C(66)	1.368(8)
C(70)-C(71)	1.515(6)
C(71)-N(72)	1.324(6)
C(71)-C(76)	1.378(6)
N(72)-C(73)	1.350(6)
C(73)-C(74)	1.379(7)
C(74)-C(75)	1.359(7)
C(75)-C(76)	1.366(7)
C(80)-C(81)	1.503(7)
C(81)-N(82)	1.342(6)
C(81)-C(86)	1.377(7)
N(82)-C(83)	1.339(6)
C(83)-C(84)	1.358(7)
C(84)-C(85)	1.373(8)
C(85)-C(86)	1.370(7)
C(90)-C(91)	1.516(7)
Cl(1)-O(4P)	1.287(6)
Cl(1)-O(3P)	1.376(5)
Cl(1)-O(2P)	1.385(5)
Cl(1)-O(1P)	1.428(6)

Cl(2)-O(7P)	1.307(7)
Cl(2)-O(6P)	1.354(5)
Cl(2)-O(5P)	1.395(5)
Cl(2)-O(8P)	1.410(6)
O(10)-Mn(1)-O(40)	116.62(12)
O(10)-Mn(1)-N(32)	91.67(14)
O(40)-Mn(1)-N(32)	92.77(14)
O(10)-Mn(1)-N(1)	90.17(14)
O(40)-Mn(1)-N(1)	149.48(14)
N(32)-Mn(1)-N(1)	101.23(15)
O(10)-Mn(1)-N(22)	98.60(14)
O(40)-Mn(1)-N(22)	86.22(14)
N(32)-Mn(1)-N(22)	168.98(15)
N(1)-Mn(1)-N(22)	74.90(14)
O(10)-Mn(1)-N(4)	161.01(15)
O(40)-Mn(1)-N(4)	77.62(13)
N(32)-Mn(1)-N(4)	74.40(14)
N(1)-Mn(1)-N(4)	80.24(14)
N(22)-Mn(1)-N(4)	94.69(15)
C(12)-O(10)-Mn(1)	127.0(3)
C(41)-O(40)-Mn(1)	114.7(3)
C(20)-N(1)-C(10)	112.6(4)
C(20)-N(1)-C(2)	110.4(4)
C(10)-N(1)-C(2)	109.6(4)
C(20)-N(1)-Mn(1)	114.4(3)
C(10)-N(1)-Mn(1)	106.0(3)
C(2)-N(1)-Mn(1)	103.3(3)
N(1)-C(2)-C(3)	110.6(5)
N(4)-C(3)-C(2)	108.7(4)
C(3)-N(4)-C(30)	111.1(4)
C(3)-N(4)-C(40)	113.4(4)
C(30)-N(4)-C(40)	111.0(4)
C(3)-N(4)-Mn(1)	104.1(3)
C(30)-N(4)-Mn(1)	113.6(3)
C(40)-N(4)-Mn(1)	103.3(3)
N(1)-C(10)-C(11)	113.7(4)
C(16)-C(11)-C(12)	117.8(5)
C(16)-C(11)-C(10)	120.0(5)
C(12)-C(11)-C(10)	122.2(4)

O(10)-C(12)-C(13)	120.0(4)
O(10)-C(12)-C(11)	121.0(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.0(5)
C(14)-C(13)-C(12)	121.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(5)
C(14)-C(15)-C(16)	118.5(5)
C(15)-C(16)-C(11)	122.3(5)
N(1)-C(20)-C(21)	114.8(4)
N(22)-C(21)-C(26)	120.4(5)
N(22)-C(21)-C(20)	118.6(4)
C(26)-C(21)-C(20)	120.9(5)
C(23)-N(22)-C(21)	118.5(5)
C(23)-N(22)-Mn(1)	125.7(3)
C(21)-N(22)-Mn(1)	115.5(3)
N(22)-C(23)-C(24)	123.7(6)
C(23)-C(24)-C(25)	118.1(6)
C(26)-C(25)-C(24)	119.6(6)
C(25)-C(26)-C(21)	119.7(5)
N(4)-C(30)-C(31)	114.5(4)
N(32)-C(31)-C(36)	122.8(5)
N(32)-C(31)-C(30)	118.9(5)
C(36)-C(31)-C(30)	118.3(5)
C(31)-N(32)-C(33)	117.4(5)
C(31)-N(32)-Mn(1)	118.4(3)
C(33)-N(32)-Mn(1)	124.1(4)
N(32)-C(33)-C(34)	123.4(5)
C(33)-C(34)-C(35)	118.2(6)
C(36)-C(35)-C(34)	119.3(6)
C(35)-C(36)-C(31)	118.9(6)
N(4)-C(40)-C(41)	110.4(4)
O(40)-C(41)-C(40)	109.2(4)
O(60)-Mn(2)-O(90)	118.57(12)
O(60)-Mn(2)-N(82)	87.96(14)
O(90)-Mn(2)-N(82)	93.13(14)
O(60)-Mn(2)-N(51)	93.19(13)
O(90)-Mn(2)-N(51)	143.65(14)
N(82)-Mn(2)-N(51)	106.04(14)
O(60)-Mn(2)-N(72)	86.70(13)
O(90)-Mn(2)-N(72)	88.76(14)
N(82)-Mn(2)-N(72)	174.61(14)

N(51)-Mn(2)-N(72)	75.04(13)
O(60)-Mn(2)-N(54)	158.07(13)
O(90)-Mn(2)-N(54)	76.89(13)
N(82)-Mn(2)-N(54)	75.09(14)
N(51)-Mn(2)-N(54)	78.64(14)
N(72)-Mn(2)-N(54)	110.28(14)
C(62)-O(60)-Mn(2)	120.1(3)
C(91)-O(90)-Mn(2)	115.8(3)
C(70)-N(51)-C(52)	111.4(4)
C(70)-N(51)-C(60)	110.8(4)
C(52)-N(51)-C(60)	111.6(4)
C(70)-N(51)-Mn(2)	113.0(3)
C(52)-N(51)-Mn(2)	106.2(3)
C(60)-N(51)-Mn(2)	103.6(3)
N(51)-C(52)-C(53)	111.0(4)
N(54)-C(53)-C(52)	110.0(4)
C(90)-N(54)-C(53)	112.2(4)
C(90)-N(54)-C(80)	110.1(4)
C(53)-N(54)-C(80)	112.0(4)
C(90)-N(54)-Mn(2)	103.9(3)
C(53)-N(54)-Mn(2)	106.3(3)
C(80)-N(54)-Mn(2)	112.1(3)
N(51)-C(60)-C(61)	113.0(4)
C(66)-C(61)-C(62)	118.4(5)
C(66)-C(61)-C(60)	120.7(5)
C(62)-C(61)-C(60)	120.8(5)
O(60)-C(62)-C(63)	121.0(4)
O(60)-C(62)-C(61)	121.2(4)
C(63)-C(62)-C(61)	117.7(5)
C(64)-C(63)-C(62)	121.7(5)
C(63)-C(64)-C(65)	120.5(6)
C(66)-C(65)-C(64)	118.7(6)
C(65)-C(66)-C(61)	122.9(5)
N(51)-C(70)-C(71)	111.0(4)
N(72)-C(71)-C(76)	122.0(4)
N(72)-C(71)-C(70)	116.2(4)
C(76)-C(71)-C(70)	121.7(4)
C(71)-N(72)-C(73)	118.6(4)
C(71)-N(72)-Mn(2)	114.0(3)
C(73)-N(72)-Mn(2)	120.8(3)

N(72)-C(73)-C(74)	121.8(5)
C(75)-C(74)-C(73)	118.7(5)
C(74)-C(75)-C(76)	119.9(5)
C(75)-C(76)-C(71)	118.9(5)
N(54)-C(80)-C(81)	115.3(4)
N(82)-C(81)-C(86)	121.9(5)
N(82)-C(81)-C(80)	118.5(4)
C(86)-C(81)-C(80)	119.6(5)
C(83)-N(82)-C(81)	118.0(4)
C(83)-N(82)-Mn(2)	123.7(3)
C(81)-N(82)-Mn(2)	117.7(3)
N(82)-C(83)-C(84)	122.9(5)
C(83)-C(84)-C(85)	119.0(5)
C(86)-C(85)-C(84)	119.1(5)
C(85)-C(86)-C(81)	119.1(5)
N(54)-C(90)-C(91)	110.9(4)
O(90)-C(91)-C(90)	108.3(4)
O(4P)-Cl(1)-O(3P)	111.8(5)
O(4P)-Cl(1)-O(2P)	111.2(5)
O(3P)-Cl(1)-O(2P)	113.0(4)
O(4P)-Cl(1)-O(1P)	108.0(6)
O(3P)-Cl(1)-O(1P)	106.2(4)
O(2P)-Cl(1)-O(1P)	106.2(4)
O(7P)-Cl(2)-O(6P)	115.6(6)
O(7P)-Cl(2)-O(5P)	108.0(6)
O(6P)-Cl(2)-O(5P)	110.5(5)
O(7P)-Cl(2)-O(8P)	107.6(6)
O(6P)-Cl(2)-O(8P)	109.1(5)
O(5P)-Cl(2)-O(8P)	105.6(4)
