

Estudo da formação de radicais fenoxil em compostos de manganês(II) com os ligantes H₃bpeten e H₃bnbpeten

Stela Maris de Moraes Romanowski* (PQ), Geraldo Roberto Friedermann (PG), Shirley Nakagaki (PQ), Antonio Salvio Mangrich (PQ) e Monique de Faria Hermann (IC)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81.531-990, Curitiba – PR. stela@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: manganês(II), grupos substituintes, radical fenoxil.

Introdução

A ligação de metais às cadeias laterais de proteínas tais como as que se dá com os resíduos de tirosina, serina, aspartato, glutamato, cisteína, metionina e histidina, é modelada por complexos com ligantes contendo funções fenolato, alcóxido, carboxilato, tioéter e amina. Tais complexos mimetizam possíveis intermediários e motivos estruturais do ambiente de coordenação destes metais. Então, a síntese orgânica de ligantes não-simétricos multidentados, que são necessários para forjar o ambiente de coordenação desejado para um determinado metal, tem desempenhado um importante papel na modelagem do sítio ativo de análogos de suas metaloproteínas.

Neste trabalho, investigamos a influência de substituintes na formação e estabilidade dos radicais fenoxil em complexos de manganês(II) com ligantes N₃O₂ doadores contendo resíduos fenólicos *p*-substituídos. Para estudar a influência no caráter ácido-base de ligantes pela presença de grupos substituintes, e conseqüentemente, verificar a influência que isto ocasiona nas coordenações ao metal, sintetizamos dois ligantes N,O-doadores não-simétricos e seus respectivos complexos de manganês(II). Um dos ligantes tem como substituinte nos resíduos fenólicos, um grupo retirador de elétrons (-NO₂). Os ligantes livres pertencem a uma mesma série: H₃bpeten(L₁) e H₃bnbpeten(L₂). Os complexos [Mn^{II}(Hbpeten)] (1) e [Mn^{II}(Hbnbpeten)] (2) foram caracterizados por condutividade molar, eletroquímica, espectroscopias de infra-vermelho, UV-Vis e RPE e espectroeletróquímica de RPE.

Resultados e Discussão

Os compostos de coordenação (1) e (2) foram preparados refluxando uma solução metanólica de Mn(CH₃COO)₂ (0.173 g, 1 mmol) e os respectivos ligantes: H₃bpeten (0.407 g, 1mmol) e H₃bnbpeten (0.498 g, 1mmol), com agitação magnética por uma hora. Na reação com o ligante L₁ foi adicionado ainda Et₃N (1 ml, 7.18 mmol). Em ambas as reações foram produzidos precipitados marrons amarelados dos complexos [Mn^{II}(Hbpeten)] e [Mn^{II}(Hbnbpeten)]. Rendimento: 0,24 g (45%) e 0,27 g (48%), para (1) e (2) respectivamente. Os valores de condutividade molares, medidos a 298K em DMF, são insignificantes e consistentes com compostos de coordenação neutros, o que nos leva a concluir que o

manganês nos dois complexos encontra-se no estado de oxidação +2. Os voltamogramas cíclicos de (1) e (2), em DMF a uma velocidade de varredura de 100 mV/s, mostram uma onda quase-reversível em 0,268 V vs. Ag/AgCl (0,150 V vs. ENH) e 0,165 V vs. Ag/AgCl (0,040 V vs. ENH), respectivamente, que pode ser atribuída ao processo de transferência de um elétron do par redox [Mn^{II}(HL)]/[Mn^{III}(HL)]⁺. A oxidação eletroquímica mostrou também a formação de um radical fenoxil em ambos os complexos, com E_{1/2} de 0,978 e 0,762 mV vs. ENH, respectivamente, comprovada também por espectroeletróquímica de RPE. Os espectros eletrônicos de (1) e (2), medidos em DMF, revelam as seguintes transições: λ_{max}/nm (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹): 267(12.218) para (1) e 264(13.024) e 389(21.803) para (2), As transições em 267 e 264 nm, respectivamente para (1) e (2), podem ser atribuídas à transição π → π* do grupo piridínico dos ligantes. Já a transição em 389 nm no composto (2) pode ser atribuída à transição de transferência de carga (TCLM: fenolato → Mn^{II}), sobreposta a transição π → π* dos grupos nitrofenólicos do ligante. O elevado coeficiente de absorvidade molar observado no complexo [Mn^{II}(Hbnbpeten)] para essa transição, deve-se possivelmente a esta sobreposição da banda referente a transição π → π* dos anéis fenólicos, que apresenta-se hipsocromicamente deslocada, devido a presença dos grupos cromóforos -NO₂ em ressonância com o anel. Os espectros de RPE, em banda X, de (1) e (2) foram registrados em solução de DMF a temperatura ambiente, apresentando seis linhas características de espécies manganês (II) com g_{so} = 2,005 e A = 91,128 G; e g_{iso} = 2,008 e A = 94,066 G, respectivamente. Os parâmetros Hamiltonianos obtidos dos espectros de ambos os compostos demonstram a formação de complexos monoméricos de Mn(II), de geometrias octaédricas com distorção axial.

Conclusões

Diferentes técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e espectroeletróquímica de RPE) comprovam a formação de radicais fenoxil em ambos os compostos de manganês (II), sendo que a presença dos grupos -NO₂ na posição *-para* aos fenóis dos ligantes facilitam a formação dos radicais.

Agradecimentos

UFPR/TN, Fundação Araucária.

