

Novo Complexo de Manganês(III) de Relevância Bioinorgânica

Natália A. Cabeza^{*1} (IC), Geziel R. Andrade¹ (IC), Lis R. V. Favarin¹ (IC), Ademir dos Anjos¹ (PQ). E-mail: nataliacabeza_uems@yahoo.com.br

¹CPTREN, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emílio Mascoli, 275, CEP 79950-000, Naviraí/MS.

Palavras Chave: complexo manganês(III), caracterização, propriedades.

Introdução

O manganês é um elemento químico essencial a todas as formas de vida, nas quais tem funções tanto estruturais quanto enzimáticas. Entre as enzimas destaca-se a catalase e a superóxido dismutase que fazem parte do fotossistema II (PSII). Biologicamente está associado à produção natural de oxigênio. Afora esta imprescindível contribuição, inúmeras outras atividades biológicas também podem ser atribuídas ao metal, grande parte relacionadas com complexos de coordenação.¹

Com o objetivo de contribuir para a química de coordenação baseada em complexos de manganês, desenvolvemos um ligante mononucleante hexadentado, a partir do qual sintetizamos um novo complexo de manganês(III). Ambos os compostos foram caracterizados por análise elemental de CHN e espectroscopia vibracional fotoacústica na região do infravermelho. Além disso, o ligante também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹H, enquanto estudos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foram realizados para o complexo metálico.

Resultados e Discussão

O ligante foi sintetizado de acordo com metodologia descrita na literatura², sendo obtido com elevado grau de pureza, conforme demonstrado pelas análises realizadas. Análise elemental de CHN calculada para C₄₅H₆₄N₄O₂, MM = 693 g mol⁻¹, C = 77,99; H = 9,31; N = 8,08 %. Encontrada: C = 77,51; H = 9,42; N = 8,20 %. IV (KBr)(Figura 1 em preto), em cm⁻¹: 3400-3300 (ν_{OH}); 2956 (ν_{C-H}, t-butil); 1596, 1477 (ν_{C=N,C=C}, aromáticos); 1394 (δ_{O-H}, fenol); 1362 (δ_{C-H}, *tert*-butil); 1237 (ν_{C-O}, fenol); 879 (δ_{C-H}, aromáticos); 756 (δ_{C-H} piridina). O espectro de RMN ¹H indica deslocamentos e número de hidrogênios compatíveis com as proposições esperadas.

O complexo mononuclear de manganês(III) foi sintetizado pela reação do sal do metal (cloreto) com o ligante em estequiometria 1:1 (solução metanólica) e posterior troca de contra-íon com KClO₄. Análise elemental de CHN calculada para MnC₄₅H₆₂N₄O₂.ClO₄.H₂O, MM = 863,42 g mol⁻¹, C = 62,60; H = 7,47; N = 6,49 %. Encontrada: C = 62,99; H = 7,22; N = 6,74 %. A Figura 1 (em vermelho) apresenta o espectro no IV para o

complexo de manganês. IV (KBr), em cm⁻¹: 3550-3350 (ν_{O-H}); 2951 (ν_{C-H}, *tert*-butil); 1602-1437 (ν_{C=N,C=C}, aromáticos); 1361 (δ_{C-H}, *tert*-butil); 1243 (ν_{C-O}, fenol); 1093 (ν_{Cl-O}, ClO₄); 883 (δ_{C-H}, aromáticos); 752 (δ_{C-H}, piridina). O espectro no infravermelho obtido para o complexo mostra similaridade com as bandas exibidas pelo ligante. Na região próxima a 1100 cm⁻¹, aparece uma banda intensa referente ao estiramento das ligações Cl-O do contra-íon ClO₄⁻. Como os resultados da análise elemental de CHN sugerem a existência de um íon perclorato pode-se afirmar que os dois oxigênios fenolatos encontram-se desprotonados, implicando assim que o complexo obtido está na forma de um cátion complexo.

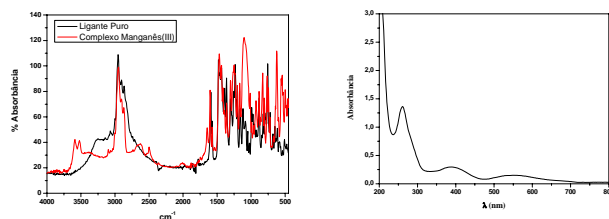


Figura 1. (Esquerda) Espectros no IV do complexo de manganês(III) (em vermelho) e do ligante (em preto). (Direita) Espectro eletrônico do complexo em CH₃CN.

O espectro eletrônico (Figura 1, direita) do complexo de manganês apresenta uma banda larga entre 490-700 nm, que é atribuída a um processo de transferência de carga do tipo O_{fenolato} → Mn^{III}. A banda próxima a 400 nm, pode ser correlacionada a um processo de TCLM, originários da transição $p\pi(\text{fenolato}) \rightarrow d\sigma^*(e_g - \text{Mn})$.

Conclusões

Os resultados aqui apresentados demonstram a formação de um novo complexo de manganês(III), sugerindo um ambiente de coordenação octaédrico, onde os dois átomos de oxigênio fenólico estariam desprotonados.

Agradecimentos

Agradecimentos a FUNDECT, ao PIBIC/UEMS e ao GEOF/UEMS.

¹ Silva, R. A. N. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – UFSC, Florianópolis, 84 p.

² dos Anjos, A. 2005. Tese (Doutorado em Química) – UFSC, 241 p.