

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Vitor Correa Weiss

Estudos Mecanísticos de Novos FotoCORMs de Mn(I) e Re(I) Solúveis em Água ou com Luminescência Rastreável Para Possíveis Aplicações Biológicas

> FLORIANÓPOLIS 2020

Vitor Correa Weiss

Estudos Mecanísticos de Novos FotoCORMs de Mn(I) e Re(I) Solúveis em Água

ou com Luminescência Rastreável Para Possíveis Aplicações Biológicas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Rosely Aparecida Peralta

Florianópolis 2020

Ficha de identificação da obra

Weiss, Vitor Estudos Mecanísticos de Novos FotoCORMs de Mn(I) e Re(I) Solúveis em Água ou com Luminescência Rastreável Para Possíveis Aplicações Biológicas / Vitor Weiss ; orientador, Rosely Aparecida Peralta, 2020. 221 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

 Química. 2. Organometálicos. 3. FotoCORMs de Mn(I).
4. Fotoquímica. I. Peralta, Rosely Aparecida. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título. Vitor Correa Weiss

Estudos Mecanísticos de Novos FotoCORMs de Mn(I) e Re(I) Solúveis em Água ou com Luminescência Rastreável Para Possíveis Aplicações Biológicas

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Fábio Miranda da Silva, Dr. Universidade Federal Fluminense

Prof. Adolfo Horn Jr, Dr. Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Wilmo da Cruz Jr, Dr. Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química.

Prof. Dr. Marcus Cesar Mandolesi Sá Coordenador do Programa

Prof. Dra. Rosely Aparecida Peralta Orientadora

Florianópolis, [05] de [junho] de 2020.

Dedico este trabalho aos meus pais por todo o apoio, afeto e amor ao longo de minha vida, aos meus amigos pelos momentos de diversão, alegria e apoio nas horas necessárias e especialmente a Professora Rosely pela excepcional orientação durante todo o período de realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Luzia e Luiz e meu irmão Cleiton por toda a dedicação, estimulo, compreensão e apoio a mim concedidos durante todos os dias de minha vida.

Ao professor Augusto Ceccato, pela amizade, orientação, ensinamentos e constante presença durante meus anos de graduação e mestrado, anos estes que me fizeram aprender a gostar dessa ciência tão excitante que é a química, mas também assustadora para muitas pessoas, me incentivando a gostar e querer atuar como Docente de Química.

Ao professor Ademir Neves, pela orientação, amizade e pelo conhecimento transmitido. A todos os professores que de alguma forma colaboraram com o meu aprendizado e crescimento pessoal e no âmbito da química.

Ao Departamento de Química da UFSC, em especial aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

A todos os colegas do LABINC, pela amizade, constante apoio na realização deste trabalho e pelos conhecimentos a mim transmitidos.

Em especial aos colegas de LABINC Filipy, Carlos, Jéssica e Bruna Auras pelos diversos momentos de descontração, risadas, diversão, discussões e auxílios mútuos referente a assuntos de Química os quais fizeram estas amizades ultrapassarem as fronteiras do LABINC.

Em especial ao Professor Doutor Fernando Roberto Xavier, Professor de Química na Universidade do estado de Santa Catarina, pelo tempo disponibilizado e dedicado tanto na determinação dos espectros de RMN de todos os compostos apresentados neste trabalho bem como nas discussões sobre química e colaboração na produção de artigos científicos.

Muito especial ao Doutor André Amorim, excelente pesquisador e colega de trabalho, o qual me abraçou, incentivou e me transmitiu muito conhecimento referente área das fotoCORMs, até então relativamente desconhecida para o nosso grupo, sendo de fundamental importância e tendo participação direta na elaboração deste trabalho, se tornando também um amigo para além das fronteiras do LABINC

como nos três meses de parceria e companheirismo nos trabalhos e momentos de lazer pela Europa durante nosso período na Suécia.

Muito especial ao Doutorando Giliandro Farias, também excelente pesquisador e colega de trabalho o qual me transmitiu muito conhecimento e ensinamentos em todas as áreas da Química, além de ser um grande parceiro na publicação de artigos científicos e nas risadas nos momentos de descontração.

Muito especial a Professora Doutora Rosely Aparecida Peralta, primeiramente por todo suporte e ensinamentos a mim fornecidos durante minha primeira trajetória no LABINC em nível de graduação e mestrado o que foi de suma importância para eu chegar até este momento. Segundo por aceitar de prontidão, logo na primeira vez que a contactei, o desafio de realizarmos um projeto de Doutorado em praticamente três anos, meu período de licença capacitação. Depois pela constante presença, atenção e excelente orientação durante todo o período de elaboração e desenvolvimento deste projeto, inclusive permitindo e não medindo esforços para que eu tivesse a oportunidade de experienciar três meses de trabalho na Suécia mesmo sabendo que nosso tempo para realização deste trabalho era um pouco mais curto, experiência esta imensurável tanto no âmbito profissional quanto pessoal.

E por fim ao IFSC, uma instituição de ensino básico, técnico, tecnológico e superior, pública, gratuita e de excelência, que mesmo em tempos políticos difíceis no âmbito educacional em nosso pais sempre permitiu e incentivou que, tanto os servidores Docentes quanto os Técnicos Administrativos se ausentassem para capacitação, pois todo conhecimento adquirido fora das linhas da instituição retorna em quantidade superior incalculável, sendo a educação, em todos os níveis, um investimento e não um gasto.

"Não sei o que possa parecer aos olhos do mundo, mas aos meus pareço apenas ter sido como um menino brincando à beira-mar, divertindo-me com o fato de encontrar de vez em quando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita que o normal, enquanto o grande oceano da verdade permanece completamente por descobrir à minha frente" (Isaac Newton)

RESUMO

Em 2019, no Brasil, ao menos 15 mortes devido a inalação acidental de monóxido de carbono (CO) ocorreram. Os sinais por envenenamento por CO são sutis e inespecíficos, por vezes nem são percebidos ou são confundidos com sintomas de outras doenças. Como regra geral, quanto maior o nível de CO no sangue maior é a gravidade dos sintomas. Devido às características que tornam o CO perigoso, a maioria das pessoas, inclusive muitos químicos, conhecem apenas os fatores tóxicos referente ao monóxido de carbono. Apesar disso, estudos têm provado que o CO não possui apenas funções tóxicas, mas também está presente em pequenas quantidades no corpo humano e possui características benéficas como agente terapêutico para diversas doenças como malária e hipertensão, propriedades anticarcinogênicas, bactericida, auxiliar no tratamento de doenças cardiovasculares e pulmonares, entre outros, o que levou vários grupos de pesquisa a usar o CO como agente terapêutico. Entretanto, a aplicação direta do CO gasoso como agente terapêutico apresenta duas grandes desvantagens: sua alta afinidade com a hemoglobina e as incertezas associadas à sua inalação direta pelos pacientes, devido à falta de controle e especificidade. Uma maneira de superar estas desvantagens é através do uso de transportadores moleculares, que atuam como pró-fármacos e podem transportar o monóxido de carbono no organismo de maneira controlada, liberando CO apenas sob a influência de um gatilho específico. Vários transportadores usando metais de transição, tais como tungstênio, ferro, rutênio, rênio e manganês, têm sido usados para liberar CO ao organismo devido à alta versatilidade em termos das propriedades obtidas tanto do centro metálico quanto do ligante orgânico. A seleção correta dessas propriedades é essencial no desenvolvimento de novos compostos carbonílicos metálicos (CCMs), que devem ser preferencialmente solúveis em água. Entre as principais moléculas liberadoras de CO estão aquelas que liberam monóxido de carbono pela troca entre o carbonil coordenado na primeira esfera de coordenação do CCM e uma espécie em solução após foto-ativação. Compostos organometálicos carbonílicos como estes, que têm mais de um grupo carbonila na primeira esfera de coordenação, são denominados fotoCORMs, pois liberam CO apenas quando foto-ativados à um comprimento de onda específico permitindo um controle temporal e espacial da liberação de monóxido de carbono. Apesar dos avanços recentes no estudo das fotoCORMs, o mecanismo de liberação de CO associado a esses compostos não é explorado em profundidade podendo ser uma peça chave no desenvolvimento de novos fotoCORMs mais específicos e eficientes no âmbito biomedicinal. Neste contexto, neste trabalho são apresentadas as caracterizações, estudos fotoquímicos e propostas mecanísticas de liberação de CO de seis novas fotoCORMs solúveis em água, sendo três de rênio e três de manganês e duas novas fotoCORMs de manganês com fortes propriedades luminescentes e velocidade de liberação de CO bastante rápida, com o objetivo de elucidar os possíveis passos envolvidos na liberação de CO das fotoCORMs.

Palavras-chave: FotoCORMs. Compostos tricarbonílicos. Fotoreatividade.

ABSTRACT

In 2019, in Brazil, at least 15 deaths due to accidental inhalation of carbon monoxide (CO) occurred. The signs of CO poisoning are subtle and nonspecific and sometimes they may not even be noticed or their symptoms may mimic that of other diseases. Generally, the higher the level of CO in the blood, higher the severity of symptoms. Due to all the features that make CO dangerous, most people, including many chemists, know only the toxic factors regarding carbon monoxide. Nevertheless, studies have shown that CO not only has toxic functions, but is also present in small quantities in the human body and has beneficial characteristics as a therapeutic agent for various diseases such as malaria and hypertension, anticarcinogenic properties, bactericide, aids in the treatment of cardiovascular and pulmonary diseases, among others, which led several research groups to use CO as a therapeutic agent. However, the direct application of gaseous CO as a therapeutic agent has two major disadvantages: its high affinity for hemoglobin and the uncertainties associated with its direct inhalation by patients due to lack of control and specificity. One way to overcome these disadvantages is through the use of molecular carriers that act as prodrugs and can carry carbon monoxide in the body in a controlled manner, releasing CO only under the influence of a specific trigger. Several transporters using transition metals such as tungsten, iron, ruthenium, rhenium and manganese have been used to release CO to the body due to the high versatility in terms of the properties obtained from both the metallic center and the organic framework. The correct selection of these properties is essential in the development of new metallic carbonyl compounds (MCCs), which should preferably be water soluble. Among the main CO-releasing molecules are those that release carbon monoxide by switching between coordinated carbonyl in the first MCC coordination sphere and a species in solution after photoactivation. Carbonyl organometallic compounds such as these, which have more than one carbonyl group in the first coordinating sphere, are called photoCORMs, as they release CO only when photoactivated at a specific wavelength allowing a temporal and spatial control of carbon monoxide release. In recent studies of photoCORMs, the CO release mechanism associated with these compounds is not explored in depth and may be a key player in the development of new, more specific and efficient biomedicinally photoCORMs. In this context, this work presents the characterizations, photochemical studies and mechanistic proposals of CO release of six new watersoluble photoCORMs, three of which are rhenium and three of manganese and two new luminescent photoCORMs of manganese with release rate of CO very quickly, in order to elucidate the possible steps involved in the release of CO from photoCORMs.

Keywords: PhotoCORM, Tricarbonyl compounds, Photoreactivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção enzimática de CO via degradação do grupo Heme
Figura 2. Orbitais Moleculares do CO. Orbitais moleculares 1 σ e 1 σ * provenientes
dos orbitais 1s não são mostrados34
Figura 3. Exemplos de CORMs com suas siglas aceitas (CORM-A1, CORM-2, etc.),
principais pesquisadores e gatilhos específicos de liberação de CO (hv = fotólise, ΔT
= temperatura, pH = mudança de pH, oxidação ou L= substituição de ligante)36
Figura 4. Estruturas químicas de três CORMs com liberação de CO induzidas por
solvente
Figura 5. Síntese da CORM-3
Figura 6. Decomposição de FotoCORM
Figura 7. FotoCORMs com base em complexos metálicos carbonílicos de Fe e Mn.
Figura 8. Família de complexos carbonílicos Re(I) de fórmula geral
$[ReX(CO)_3(phen)]^{0/1+}$ (em que X = Cl ⁻ , PPh ₃ e metilimidazol) derivados da 1,10-
fenantrolina (phen) sintetizado pelo grupo de Mascharak42
Figura 9. Representação esquemática dos orbitais moleculares do composto
Cr(CO) ₆ durante processo de foto-excitação43
Figura 10. Diagrama de energia HOMO/LUMO calculados para os complexos 1-4.
Os OMs mais proeminentes envolvidos em transições sob a banda de baixa energia
e seus diagramas são mostrados44
Figura 11. Espectros UV-vis das formas Mb e COMb, mostrando os respectivos λ_{max} .
Figura 12. Diagrama de Perrin-Jablonski modificado demonstrando os possíveis
processos de excitação e/ou emissão50
Figura 13. (a) proposta mecanística reportada por BERENDS e KURZ para a reação
de foto-liberação de monóxido de carbono dos compostos [Mn(CO)3(tpm)]PF6 e
[Mn(CO) ₃ (bpzaa)]. (b) diagrama simplificado dos possíveis estados eletrônicos
envolvidos na proposta mecanística (a)53
Figura 14. Rota sintética do ligante aaz66

Figura 15. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante aaz. (ATR, cm⁻¹): v(N-H) 3333; v(C-H) 2929; $\delta_s(N-H)$ 1595; $\delta_s(C-H)$ 1456; v(C-N) 1315-1115, *v*(N-H) 902-743......67 Figura 16. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante aaz. δ (ppm): 0,98 (s, 3H, CH₃); 1,80 (s, 4H, NH); 2,55-2,71 (m, 4H, CH₂); 2,73-2,97 (m, 4H, CH₂).68 Figura 17. Rota sintética do ligante Me2aaz.....68 Figura 18. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante Me₂aaz. (ATR, cm⁻¹): v(N-H) 3348; v(C-H) 2945; δ_s(N-H) 1670; δ_s(C-H) 1462; v(C-N) 1376-Figura 19. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante Me₂aaz. δ (ppm): 0.88 (s, 3H, CH₃); 2,05 (s, 2H, NH); 2,19 (s, 1H, CH₂); 2,22 (s, 1H, CH₂); 2,24 (s, 6H, CH₃); 2,31 (s, 1H, CH₂); 2,34 (s, 1H, CH₂); 2,36-2,41 (m, 2H, CH₂); 2,45-2,52 (m, 2H, CH₂).....70 Figura 20. Ligante 1, 4, 7 – triazaciclononano.....70 Figura 21. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante tacn. (ATR, cm⁻¹): v(N-H) 3359; v(C-H) 2954-2802; δ_s(N-H) 1656; δ_s(C-H) 1477; v(C-N) 1298-Figura 22. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante tacn. δ (ppm): 2,62 (s, 12H, CH₂)......71 Figura 24. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante OXAH. (ATR, cm⁻¹): *ν*(C-H_{Ar}) 3050-2840; *ν*(C=C_{Ar}) 1586-1546; δ_s (C-H) 1462; *ν*(C-N_{Ar}) 1248......73 Figura 25. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante OXAH. δ (ppm): 7,44-7,60 (m, 4H, CH-Ar); 7,92 (td, J = 7,8; 1,8 Hz, 1H, CH-Ar); 8,19-8,27 (m, 2H, CH-Ar); 8,33 (*dt*, *J* = 7,9; 1,1 Hz 1H, CH-Ar); 8,83 (*ddd*, *J* = 4,8; 1,8; 0,9 Hz; 1H, CH-Figura 26. Ligante OXANMe₂.....74 Figura 27. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante OXANMe₂. (ATR, cm⁻¹): v(C-H_{Ar}) 3093-3045; v(C=C_{Ar}) 1612-1564; δ_s (C-H) 1497; v(C-N_{Ar}) 1203. Figura 28. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante OXANMe₂. δ (ppm): 2,78 (s, 6H, CH-Alif); 6,44-6,52 (m, 2H, CH-Ar); 6,97 (s, 1H, CH-Ar); 7,15 (ddd, J =

7,6; 4,8; 1,2 Hz; 1H, CH-Ar); 7,59 (*td*, *J* = 7,7; 1,7 Hz; 1H, CH-Ar); 7,74-7,81 (*m*, 2H, Figura 29. Esquema de síntese dos compostos **1**, **2** e **3**......77 Figura 30. Esquema de síntese dos compostos 4, 5 e 6......79 Figura 31. Esquema de síntese dos compostos 7, 8 e 9......81 Figura 32. Estruturas moleculares de 1 (esquerda), 2 (centro) e 3 (direita). Hidrogênios e contra-íons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%......83 Figura 33. Estruturas moleculares de 5 (esquerda) e 6 (direita). Hidrogênios e contraíons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%......84 Figura 34. Superposição dos espectros de infravermelho via ATR para 1-6. (a - linha preta) são os compostos organometálicos e (b- linha vermelha) são os ligantes.88 Figura 35. (a) espectros de absorção de 1-3 em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha) para 1-3, respectivamente, obtido da plotagem de uma distribuição gaussiana com σ = 0.3 eV sobre as vinte mais proeminentes excitações calculadas. Figura 36. (a) espectros de absorção de 4-6 em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha) para 4-6, respectivamente, obtido da plotagem de uma distribuição gaussiana com σ = 0.3 eV sobre as vinte mais proeminentes excitações calculadas. Figura 37. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos 1-3. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados......93 Figura 38. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos 4-6. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados.....94 Figura 39. Voltamogramas cíclicos para **1-6** em CH₃CN. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag /Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte:

[Mn(Me₂aaz)(CO)₃]⁺¹, [Mn(tacn)(CO)₃]⁺¹, [Re(aaz)(CO)₃]⁺¹, [Re(Me₂aaz)(CO)₃]⁺¹, [Re(tacn)(CO)₃]⁺¹.....100 Figura 41. Espectro de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **1-3**. Sinais em 2,50 e 3,33 ppm são referentes a resíduos de dmso e água respectivamente. 102 Figura 42. Espectro de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **4-6**. Sinais em 2,50 e 3,33 ppm são referentes a resíduos de dmso e água respectivamente. 103 Figura 43. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **1-3**...104 Figura 44. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) para os compostos **4-6**...105 Figura 45. Estrutura molecular dos compostos 7 (esquerda) e 9 (direita). Átomos de Hidrogênio e contra-íons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%......106 Figura 46. Estruturas moleculares dos compostos [MnBr(CO)₃(pbt)]^a (esquerda), [Mn(PQX)(CO)₃Br]^b (centro) e [ReCl(phen)(CO)₃]^c (direita)......108 Figura 47. Espectros de infravermelho (ATR) dos compostos 7-9 com as regiões dos Figura 48. (a) espectros de absorção de 7-9 em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) e espectros teóricos de absorção contorcidos com Gaussianos de 0,25 eV de largura para 7-9 respectivamente......111 Figura 49. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos 7-9. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados.....112 Figura 50. Voltamogramas cíclicos para os compostos **7-9** em CH₃CN. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de Figura 51. Espectro de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) para os compostos 7, 8 e 9. Figura 52. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) para os compostos **7**, **8** e **9**.

Figura 53. Alterações nos espectros de infravermelho em soluções de acetonitrila causadas pela liberação de CO durante excitação a λ_{385} para **1-3** e λ_{254} para **4-6**. 120 Figura 54. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas de onda quadrada de **1-3** causados pela liberação de CO durante a excitação em λ_{385} . (a) sem irradiação de luz; (b) após 6 min de exposição; (c) após 30 min sem exposição

à luz e (d) após exposição à luz por 50 min. Condições: pulso 4 mV; frequência 15
Hz, amplitude 25 mV125
Figura 55. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas de onda
quadrada de 4-6 causados pela liberação de CO durante a excitação com λ_{254} . (a)
sem irradiação de luz; (b) após 10 min de exposição; (c) após 40 min de exposição à
luz; e (d) após 140 min de exposição à luz. Condições: pulso 4 mV; frequência 15
Hz, amplitude 25 mV126
Figura 56. Espectros de massas (ISE-MS) de 1 em acetonitrila sem irradiação e
após 6 min de irradiação com λ_{385} 128
Figura 57. Espectro de massas (ISE-MS) de 4 sem irradiação e após 6 min de
irradiação com λ_{254}
Figura 58. Acompanhamento da absorção ao longo do tempo na ausência de luz
para os compostos 1-6 . [1] = 6,3 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [2] = 6,8 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; [3] = 7,0 × 10 ⁻
⁴ mol L ⁻¹ ; [4] = 1,8 × 10 ⁻⁴ ; [5]= 1,8 × 10 ⁻⁴ ; [6] = 2,2 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em água131
Figura 59. Alterações nos espectros de UV-Vis para soluções aquosas de 6,0 × 10 ⁻⁴
mol L ⁻¹ dos compostos 1-3 durante o curso da irradiação em λ_{385} (esquerda) e λ_{410}
(direita)133
Figura 60. Alterações nos espectros de UV-Vis para soluções aquosas dos
compostos 4-6 durante o curso da irradiação em λ_{254} . [4] = 1,8 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [5] =
$1,6 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}, [6] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1}.$ 135
Figura 61. Modificações espectrais de ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) para 1 durante
exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte
inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min
Figura 62. Modificações espectrais de ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) para 2 durante
exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte
inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min
Figura 63. Modificações espectrais de ¹ H-NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) para 3 durante
exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte
inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min
Figura 64. Modificações espectrais de ¹³ C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO-
d_6) para 1 durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos
de exposição respectivamente 142

Figura 65. Modificações espectrais de ¹³C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO d_6) para **2** durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos de exposição, respectivamente.....142 Figura 66. Modificações espectrais de ¹³C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO d_6) para **3** durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos de exposição, respectivamente.....143 Figura 67. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **4** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionada e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos......145 Figura 68. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **5** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionadas e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos......146 Figura 69. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **6** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionadas e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos......147 Figura 70. Espectro de UV-Vis referente a conversão de deoximioglobina em carboximioglobina causada pela liberação de CO durante 208 minutos de exposição Figura 71. Acompanhamento dos espectros de absorção e de infravermelho (KBr) ao longo de 16 h na ausência de luz para o composto 7 (a) ([7] = 3.6×10^{-4} mol L⁻¹) e 8 (b) $[8] = 4.1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em acetonitrila e para 7 (c) ($[7] = 3.3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e 8 (d) $[8] = 5.7 \times 10^{-5} \text{ mol } \text{L}^{-1} \text{ em diclorometano}.$ 153 Figura 72. Alterações nos espectros de infravermelho (KBr) de 7 (esquerda) e 8 (direita) causadas pela liberação de CO durante a excitação λ_{453} , em solução de acetonitrila......155 Figura 73. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas cíclicos de 7 e 8 causados pela liberação de CO durante 1360 segundos de excitação com λ₄₅₃. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: [TBAPF₆] = 1.0×10^{-1} mol L⁻¹; [**7**] = 3.0×10^{-3} mol L⁻¹ e [**8**] = 1.0Figura 74. Modificações espectrais de ¹H-NMR para 7 (400 MHz, CDCl₃). Expansão selecionada para o intervalo de 10 a 6,5 ppm. Intervalos de tempo: 0, 40, 80, 120,

Figura 75. Modificações espectrais de ¹H-NMR para 8 (400 MHz, CDCl₃). Expansões selecionadas para os intervalo de 1,5 a 3,0 ppm e 10 a 6,0 ppm. Intervalos de tempo: 0, 40, 80, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 560 s de exposição a luz λ_{453} nm. Figura 76. Sobreposição dos espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) para 7 sem irradiação e após 540 segundos de irradiação em luz λ₄₅₃ nm e do ligante livre OXANMe₂......160 Figura 77. Sobreposição dos espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) para 8 sem irradiação e após 540 segundos de irradiação em luz λ_{453} nm e do ligante livre Figura 78. Alterações nos espectros de UV-Vis para uma solução em acetonitrila de 7 (a) e 8 (b) causadas pela liberação de CO durante o curso da irradiação em λ_{453} . Figura 79. (a) espectro de emissão na região do visível para o composto 7 em CH₃CN com $\lambda_{\text{excit.}}$ = 290 nm, (b) espectros de absorção e emissão do ligante OXAH, (c) espectro de emissão na região do visível para o composto 8 em CH₃CN com $\lambda_{\text{excit.}}$ = 380 nn e (d) espectros de absorção e emissão do ligante OXANMe₂ (d). [7] = $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol } L^{-1}, [8] = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol } L^{-1}.$ 164 Figura 80. Alterações nos espectros de UV-Vis referente a conversão de deoximioglobina em carboximioglobina causadas pela liberação de CO para o Figura 82. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para Figura 83. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para Figura 84. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para os compostos **7** e **8**......175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de carboxihemoglobina no sangue e seus sintomas e Tabela 2. Principais processos de absorção/emissão e os estados eletrônicos Tabela 3 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (graus) selecionados para 1, 2, 3, Tabela 4. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos de Mn 1-3 e dos ligantes Tabela 5. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos de Re 4-6 e dos ligantes aaz, Me₂aaz e tacn......87 Tabela 6. Valores dos coeficientes de absorção (ε) e λ_{max} para os compostos **1–6** em solução aquosa......91 Tabela 7. Energias (em nm), força de oscilador (fosc), contribuição dos principais orbitais, tipo de transições envolvidas nas excitações singletos mais importantes e Tabela 8. Potenciais de pico anódico para os compostos 1-6 determinados através de voltametria cíclica em acetonitrila. M representa os centros metálicos de Mn para os compostos 1-3 e de Re para os compostos 4-6. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: [TBAPF₆] = Tabela 9. Correlação entre os potenciais de oxidação e as energias dos orbitais de fronteira ocupados. M representa o metal manganês para os compostos 1-3 e rênio Tabela 10. Valores dos picos base referentes aos íons moleculares dos compostos Tabela 11. Deslocamentos químicos (δ , ppm) para os espectros de ¹H-NMR e ¹³C-NMR dos compostos 1-6......101 Tabela 12. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados (°) selecionados para **7** e **9**......106

Tabela 13. Comparação entre os comprimentos de ligações dos compostos
$[Mn(OXAH)(CO)3Br] \qquad (\textbf{7}), \qquad [MnBr(CO)_3(pbt)]^a, \qquad [Mn(PQX)(CO)_3Br]^b \qquad e$
[Re(OXAH)(CO) ₃ Cl] (8) e [ReCl(phen)(CO) ₃] ^c 107
Tabela 14. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos 7, 8 e 9 e dos ligantes
OXAH e OXANMe ₂ 110
Tabela 15. Valores dos coeficientes de absorção (ϵ) e λ_{max} para os compostos 7, 8 e
9 110
Tabela 16. Potenciais de pico anódico para os compostos 7-9 determinados através
de voltametria cíclica em acetonitrila. M representa os centros metálicos de Mn para
os compostos 7 e 8 e de rênio para o composto 9. Eletrodo de trabalho: platina;
Referência: Ag/Ag ⁺ ; auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: $[TBAPF_6] = 1,0 \times 10^{-10}$
¹ mol L ⁻¹ ; [7-9] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹ 115
Tabela 17. Deslocamentos químicos (δ , ppm) para os espectros de ¹ H-NMR e ¹³ C-
NMR dos compostos 7-9 117
Tabela 18. Frequências de estiramentos CO em cm ⁻¹ obtidas experimentalmente em
KBr para os compostos iniciais 1-6 e seus respectivos intermediários biscarbonil. 121
Tabela 19. Rendimento quântico (ϕ) de libertação de CO para os compostos 1-3 sob
irradiação a λ_{385} = 385 ± 10 nm, λ_{410} = 410 ± 5
Tabela 20. Rendimento quântico (ϕ) e taxa de libertação de CO para os compostos
4-6 sob irradiação a λ_{254} = 254 ± 9 nm
Tabela 21. Número de equivalentes de CO liberados por mol de compostos
carbonílicos 1-3 durante foto-excitação a 385 nm150
Tabela 22. Rendimento quântico (ϕ) de liberação de CO para os compostos 7, 8,
[Mn(PQX)(CO) ₃ Br]* e [Mn(Imdansyl)(CO) ₃ (phen)](CF ₃ SO ₃) [#] após fotoindução165
Tabela 23. Número de equivalentes de CO liberados por mol de compostos
carbonílicos 1, 2, 3 e 7 durante foto-excitação167
Tabela 24. Elementos da matriz SOC (cm ⁻¹) e energias S_1 e T_1 para os complexos 7 -
9 168
Tabela 25. Rendimentos quânticos, taxas de decomposição, comprimentos de onda
de excitação e solubilidade dos compostos 1-8 179
Tabela 26. Dados cristalográficos e refinamento do composto 1191
Tabela 27. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 1 191
Tabela 28. Ângulos de torsão (°) para o composto 1 194

Tabela 29. Ligações de hidrogênio para o composto 1 [Å e °]195
Tabela 30. Dados cristalográficos e refinamento do composto 2196
Tabela 31. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 2 196
Tabela 32. Ângulos de torsão (°) para o composto 2 199
Tabela 33. Dados cristalográficos e refinamento do composto 3. 201
Tabela 34. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 3 201
Tabela 35. Ângulos de torsão (°) para o composto 3 203
Tabela 36. Ligações de hidrogênio para o composto 3 [Å e °]203
Tabela 37. Dados cristalográficos e refinamento do composto 5. 204
Tabela 38. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 5 204
Tabela 39. Ângulos de torsão (°) para o composto 5. 206
Tabela 40. Dados cristalográficos e refinamento do composto 6. 207
Tabela 41. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 6 207
Tabela 42. Ângulos de torsão (°) para o composto 6 208
Tabela 43. Ligações de hidrogênio para o composto 6 [Å e °]209
Tabela 44. Dados cristalográficos e refinamento do composto 7210
Tabela 45. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros equivalentes de
deslocamento isotrópico (Å2x 10 ³) para 7 . U(eq) é definido como um terço do traço
do tensor Uij ortogonalizado210
Tabela 46. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 7
Tabela 47. Parâmetros de deslocamento anisotrópico (Å ² x 10 ³) para 7 . O expoente
do fator de deslocamento anisotrópico assume a forma: -2p² [h² a *²U¹¹ + 2 h k a * b
* U ¹²]
Tabela 48. Coordenadas de hidrogênio (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamento
isotrópico (Ųx 10³) para 7 212
Tabela 49. Ângulos de torsão [°] para 7 213
Tabela 50. Dados cristalográficos e refinamento do composto 9214
Tabela 51. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros equivalentes de
deslocamento isotrópico (Å2x 10 ³) para 9 . U(eq) é definido como um terço do traço
do tensor Uij ortogonalizado214
Tabela 52. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 9
Tabela 53. Parâmetros de deslocamento anisotrópico (Å ² x 10 ³) para 9. O expoente
do fator de deslocamento anisotropico assume a forma: -2p² [h² a ^²U'' + 2 h k a ^ b

Tabela 54. Coordenadas de hidrogênio (x 104) e parâmetros de	deslocamento
isotrópico (Ųx 10³) para 9	215
Tabela 55. Ângulos de torsão [°] para 9	215
Tabela 56. Dados referentes as excitações determinadas via TD-DF	T/TDA para os
compostos 7-9	218

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila					
AP-1	Proteína ativadora-1					
ATP	Trifosfato de adenosina, do inglês, "adenosine triphosphate"					
ATR	Reflectâca total atenuada, do inglês,					
	"attenuated total reflectance"					
	Guanosina monofosfato cíclico, do inglês, " <i>cyclic guanosine</i>					
COMP	monophosphate"					
COHb	Carboxihemoglobina					
COMb	Carboximioglobina					
COPM	Molécula liberadora de monóxido de carbono, do inglês, " <i>carbon</i>					
	monoxide releasing molecules"					
СРСМ	Modelo de polarização contínua					
СҮР	Citocromo P450					
DCM	Diclorometano					
DET	Teoria do funcional de densidade, do inglês, "Density Functional					
DET	Theory"					
DMSO	Dimetilsulfóxido					
DNA	Ácido desoxirribonucleico, do inglês, " <i>deoxyribonucleic acid</i> "					
DPOC	Doença pulmonar obstrutiva crônica					
Epa	Potencial de pico anódico					
Epc	Potencial de pico catódico					
EDD	Ressonância paramagnética eletrônica, do inglês, "electron					
	paramagnetic resonance"					
	Espectroscopia de massas com ionização por electrospray, do					
201-1010	inglês "electrospray ionisation mass spectrometry"					
	Molécula liberadora de monóxido de carbono ativada por enzima,					
	do inglês, "enzyme-triggered CO-releasing molecules"					
fotoCORM	Molécula liberadora de monóxido de carbono ativada por luz					
HO	Heme oxigenasse					
	Orbital ocupado de mais alta energia, do inglês, " <i>highest</i>					
	occupied molecular orbital"					

I/R	Isquemia/reperfusão renal
IR	Infravermelho
ISC	Cruzamento intersistemas
JNK	Quinase C-jun N-terminal
LMOT	Transferência de carga metal ligante, do inglês, "ligand-to-metal
LINICT	charge transfer"
	Orbital desocupado de mais baixa energia, do inglês, <i>"lowest</i>
LUMO	unoccupied molecular orbital"
MAPK	Proteína quinase ativada por nitrogênio
	Transferência de carga metal ligante, do inglês, 'metal-to-ligand
	charge transfer"
	Fosfato de dinucleotídeo de nicotinamida e adenina, do inglês,
NADPH	"nicotinamide adenine dinucleotide phosphate"
	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, do inglês,
	"Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy"
OM	Orbital molecular
ppm	Partes por milhão
sGC	Guanilil ciclase solúvel
SOC	Acoplamento spin órbita
TDDFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo
TMS	Tetrametilsilano
TMS	Trimetilsilano
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico (NMR) ou deformação angular (IR)
Е	Coeficiente de absorção molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_{max}	Comprimento de onda máximo (nm)
ν	Estiramento na região do infravermelho
ϕ	Rendimento quântico
J	Constante de acoplamento
S ₀	Nivel rotacional e vibracional de estado fundamental eletrônico S_0
S ₁	Nivel rotacional e vibracional excitado de estado eletrônico S_1
S ₂	Nivel rotacional e vibracional excitado de estado eletrônico S ₂
S ₃	Niveis rotacional e vibracional excitado de estado eletrônico S_3
T1	Niveis rotacional e vibracional excitado de estado eletrônico S ₃

SUMÁRIO

AGRA	DECIMENTOS	.20
RESUN	ИО	.23
ABSTR	RACT	.24
LISTA	DE FIGURAS	.25
LISTA	DE TABELAS	. 32
LISTA	DE ABREVIATURAS E SIGLAS	.36
LISTA	DE SÍMBOLOS	. 38
SUMÁF	RIO	39
1	REVISÃO DE LITERATURA	29
1.1	MONOXIDO DE CARBONO	.29
1.2	PAPEL BIOLÓGICO DO MONÓXIDO DE CARBONO	. 30
1.3	INTERAÇÃO ENTRE MONÓXIDO DE CARBONO E METAIS	DE
TRANS	SIÇÃO	.33
1.4	MOLÉCULAS LIBERADORAS DE CO (CORMs)	.35
1.5	CORMs COM TROCA DE LIGANTE INDUZIDA POR SOLVENTE	. 37
1.6	FOTOCORMS	. 39
1.7	MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE CO	.46
1.8	CONCEITOS BÁSICOS DE FOTOQUÍMICA	.48
1.9	MECANISMO DE LIBERAÇÃO DE CO	.51
2	OBJETIVOS	. 56
2.1	OBJETIVOS GERAIS	. 56
2.2 OB	JETIVOS ESPECÍFICOS	.56
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	. 57
3.1	MATERIAIS	.57
3.2	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	.57

3.2.1	Análise Ele	mentar	de C, H e N			57
3.2.2	Espectrosc	opia na	ı Região do Infr	avermelho – If	۲	58
3.2.3	Espectrom	etria de	Ressonância I	Magnética Nuc	lear – NMR	58
3.2.4	Espectrosc	opia na	ı Região do Ult	ravioleta e Visí	vel – UV-Vis	58
3.2.5	Espectrosc	opia de	• Fotoluminesc	ência		59
3.2.6	Espectrom	etria de	Massas			59
3.2.7	Eletroquím	ica				
3.2.8	Difratometr	ia de R	aios X			60
3.2.9	Estudos Co	omputa	cionais			60
3.2.10	Estudo de l	Estabili	dade dos Com	oostos e Cinét	ica de Liberaçã	o de CO62
3.2.11	Interação c	om Sub	ostrato Deoximi	oglobina		64
3.3	SÍNTESES	DOS LIC	GANTES			65
3.3.1	Síntese do	6-amino	o-6-metilperhid	ro-1,4-diazepir	na (aaz)	65
3.3.2	Síntese do	6-amino	o-1, 4, 6-trimeti	I-1, 4-diazacicl	oheptano (Me₂a	az)68
3.3.3	Síntese do	1, 4, 7 -	- triazaciclonor	ano (tacn)		70
3.3.4	Síntese do	2-fenil-	5-(2-piridinil)-1,	3,4-oxadiazol ((OXAH)	72
3.3.5 (OXAN	Síntese Me₂)	do	2-(4-dimetilan	nino-fenil)-5-(2	-piridinil)-1,3,4	∙oxadiazol 74
3.4 AMÍNIC	SÍNTESES COS	DOS CO	OMPOSTOS OF	GANOMETÁLI	COS COM OS I	_IGANTES
3.4.1 [Mn(tao	Síntese do cn)(CO)₃]Br (s comp (3)	oostos [Mn(aaz)(CO)₃]Br (1),	[Mn(Me₂aaz)(C	O)₃]Br (2), 76
3.4.2	Síntese dos	s comp	ostos [Re(aaz)	(CO)₃]CI (4), [I	Re(Me₂aaz)(CO)3]Cl (5) e
[Re(tac	n)(CO)₃]CI (6)				79
3.5 IMÍNIC	SÍNTESES OS OXAH E	DOS CO OXANN	OMPOSTOS OF 1e2	GANOMETÁLI	COS COM OS I	_IGANTES 81
3.5.1 (8), [Re	Síntese dos (OXAH)(CO)	s comp)₃Br] (9)	ostos [Mn(OXA)	⋅H)(CO)₃Br] (7)	, [Mn(OXANMe	₂)(CO)₃Br] 81

4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE
MANG	ANÊS E RÊNIO83
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn (1-
3) E DE	Re (5-6) COM OS LIGANTES AMÍNICOS AAZ, Me ₂ AAZ E TACN83
4.1.1	Difratometria de raios X83
4.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho IR
4.1.3	Espectroscopia eletrônica UV-Vis e cálculos de DFT e TD-DFT91
4.1.4	Estudos eletroquímicos95
4.1.5	Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS)99
4.1.6	Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C101
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn (7
e 8) C	OM OS LIGANTES IMÍNICOS OXAH E OXANMe2 E DE Re (9) COM O
LIGAN	TES OXAH 105
4.2.1	Difratometria de raios X105
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho108
4.2.3	Espectroscopia eletrônica UV-Vis e cálculos TD-DFT110
4.2.4	Estudos eletroquímicos113
4.2.5	Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C dos compostos 7-9 116
5	PROPRIEDADES DE FOTO-ATIVIDADE DE LIBERAÇÃO DE CO PARA
os co	MPOSTOS ORGANOMETÁLICOS119
5.1	ESTUDOS DE FOTO-ATIVIDADE PARA OS COMPOSTOS
ORGAN	IOMETÁLICOS DE Mn (1-3) E DE Re (4-6) COM OS LIGANTES AMÍNICOS
AAZ, M	e ₂ AAZ e TACN
5.1.1	Espetroscopia na região do infravermelho119
5.1.2	Estudos eletroquímicos de foto-liberação de CO122
5.1.3	Estudos de foto-liberação de CO via espectrometria de massa (ISE-MS)127
5.1.4	Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia eletrônica na
região	do UV-Vis130

5.1.5 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia de ressonância			
magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C137			
5.1.6 Interação com substrato deoximioglobina148			
5.2 ESTUDOS DE FOTOATIVIDADE PARA OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn 7 E 8 E DE Re 9 COM OS LIGANTES IMÍNICOS OXAH E OXANMe ₂			
5.2.1 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia no infravermelho154			
5.2.2 Estudos de loto-liberação de CO			
5.2.3 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C157			
5.2.4 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência161			
5.2.5 Interação com o substrato deoximioglobina166			
6PROPOSTAS MECANÍSTICAS PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO			
6.2 PROPOSTA MECANISTICA PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO DOS COMPOSTOS DE Re(I) 4-6			
6.3 PROPOSTA MECANISTICA PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO PARA OS COMPOSTOS de Mn(I) 7 e 8 174			
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS177			
8 PERPECTIVAS FUTURAS			
9 REFERÊNCIAS			
10 APENDICE			
Apendice A – Dados cristalograficos e refinamento do composto [Mn(aaz)(CO) ₃]Br (1)			
Apendice B – Dados cristalograficos e refinamento do composto [Mn(Me ₂ aaz)(CO) ₃]Br (2)196			
Apêndice C – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(tacn)(CO) ₃]Br			
(3)			

(5)
Apêndice E – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Re(tacn)(CO)₃]Br (6)207
Apêndice F – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(OXAH)(CO)₃Br] (7). 210
Apêndice G – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Re(OXAH)(CO)₃Br]
(9)
(9)214 Apêndice H – Dados referentes as excitações determinadas via TD-DFT/TDA para os compostos 7-9 218

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 MONOXIDO DE CARBONO

O monóxido de carbono, de fórmula molecular CO, é um gás altamente tóxico, inodoro, incolor, insípido e não irritante. (SHRIVER *et al*, 2006). Por décadas tem sido conhecido como o "matador silencioso" (JANIAK *et al*, 2016), pois quando inalado, o CO compete com o oxigênio no sangue, ligando-se a hemoglobina em substituição ao oxigênio e interferindo na oxigenação dos tecidos. A afinidade do CO para com a hemoglobina é aproximadamente 250 vezes maior que a do oxigênio, tornando-se muito eficaz no deslocamento do oxigênio (LATIES e MERIGAN, 1979).

A exposição ao CO ocorre principalmente em incêndios, sistemas de aquecimento de combustão defeituosos, escape de motores de combustão interna, e gases de aquecimento que não sejam gás natural (BRUNO *et al*, 1993).

O envenenamento por monóxido de carbono é um fenômeno comum. De acordo com um estudo da American Thoracic Society, 24.890 mortes ocorreram nos Estados Unidos por causa de envenenamento por CO ao longo de um período de 15 anos, de 1999 a 2014. Deste número, 18.231 mortes, ou aproximadamente 73 % de todas as intoxicações por CO, foram causados em suicídios por envenenamento por CO (HAMPSON, 2016).

No Brasil, a estatística oficial mais recente reportada pelo Datasus, portal do Ministério da Saúde, informa que no período de 2008 a 2017, 322 pessoas morreram vítimas de intoxicação acidental por gases e vapores, entre eles monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, entre outras.

Infelizmente, os sintomas do envenenamento por CO são sutis e inespecíficos. Quando o envenenamento é leve, o mesmo pode nem ser percebido ou seus sintomas podem imitar o de outras doenças. Como regra geral, quanto maior o nível de CO no sangue (carboxiemoglobina [COHb]) maior é a gravidade dos sintomas. A Tabela 1 demonstra a relação entre os níveis de COHb no sangue e seus sintomas. Em baixos níveis (COHb < 25%), a dor de cabeça é o sintoma mais comum e pode ser acompanhada de mal-estar, náusea e tontura. Em níveis mais altos (COHb 25%-50%), podem ocorrer alterações do estado mental (incluindo confusão), dispneia e síncope (perda súbita e transitória da consciência). Níveis de

carboxihemoglobina maiores que 50% a 60% costumam levar a isquemia miocárdica, arritmias ventriculares, edema pulmonar, acidose láctica, hipotensão, coma, convulsões e até a morte (CHANG *et al*, 1992; QUINN *et al*, 2009).

Tabela 1. Porcentagem de carboxihemoglobina no sangue e seus sintomas e qualidade do ar devido a concentração de monóxido de carbono.

% de COHb no sangue	SINTOMAS
Menos de 25 %	Dores de cabeça, mal-estar, náusea e tontura
25 – 50 %	Alterações do estado mental (incluindo confusão), dispneia e síncope (perda súbita e transitória da consciência)
Maior que 50 %	Isquemia miocárdica, arritmias ventriculares, edema pulmonar, acidose láctica, hipotensão, coma, convulsões e até a morte
Qualidade do ar	Concentração de CO (ppm) – Média de 8 h
Inadequada	15 a 30
Péssima	30 a 40
Crítica	Acima de 40
Fanta: OLUNIN at al. 2000	

Fonte: QUINN et al, 2009.

1.2 PAPEL BIOLÓGICO DO MONÓXIDO DE CARBONO

O CO é um sinalizador celular que exerce uma série de ações fisiológicas, desencadeadas a partir de sua produção endógena pela enzima heme-oxigenase (HO). O anel porfirínico da forma heme (ferroprotoporfinina IX) é clivado pela enzima HO e então oxidado a uma ponte σ -meteno, produzindo biliverdina, CO e íons férricos, conforme apresentado na Figura 1. A catálise da degradação do grupo Heme pela enzima HO necessita do cofator nicotinamida adenina dinucleotideo fosfato-oxidase (NADPH) e O₂ (MAINES, 1988). O metabolismo do grupo heme pela HO responde por mais de 85% da produção endógena de CO no homem.

Uma vez sintetizado, o CO se difunde pelas células vizinhas e reage com guanilato ciclase solúvel (sGC). O CO é capaz de ativar a sGC pela ligação ao grupo heme desta enzima aumentando a formação do monofosfato de guaninosina cíclica (cGMP) (STONE e MARLETTA, 1994). O cGMP é um importante segundo mensageiro que governa uma variedade de funções celulares importantes como a relaxação de células musculares lisas e a inibição da agregação de plaquetas (BRUNE e ULLRICH, 1987). O CO tem demonstrado ser um ativador dos canais de potássio conduzindo a hiperpolarização da membrana celular, ocasionando um efeito de vasodilatação (HOSHI *et al*, 2013; PATTERSON *et al*, 2002). Outras funções do monóxido de carbono são a modulação da cadeia respiratória mitocondrial, síntese de óxido nítrico (SRISOOK *et al*, 2006) e modulação do citocromo P450 (CYP) (COCEANI *et al*, 1996).



Figura 1. Produção enzimática de CO via degradação do grupo Heme.

Fonte. Adaptada da fonte BOYER e GUYEN, 2015.

A administração de CO gasoso tem sido utilizada como uma nova aplicação terapêutica para algumas doenças. A inalação deste gás em animais modelos apresentou potencial atividade terapêutica para doenças como malária, diabetes e hepatite aguda (MOTTERLINI e OTTERBEIN, 2010). Seu efeito anti-inflamatório demonstrou ser mediado por caminhos relacionados com a proteína quinase ativada por nitrogênio (MAPK) (OTTERBEIN *et al*, 2000) ou da quinase C-jun N-terminal (JNK) sinalizando a proteína ativadora-1 (AP-1) (MORSE *et al*, 2003). O grupo de Pamplona aplicou CO de forma inalada em ratos modelos com malária cerebral para examinar o efeito anti-inflamatório do monóxido de carbono e após 3 dias de tratamento foi observado que a administração de CO preveniu o desenvolvimento de malária cerebral experimental e, mais importante, todos os animais sobreviveram a doença (PAMPLONA *et al*, 2007).

A atividade anti-inflamatória do CO também foi estudada na fase II de estudos clínicos e mostraram resultados promissores. Por exemplo, administração de 100 a 125 ppm de CO inalado por pacientes com doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) resultou em uma diminuição dos eosinófilos no escarro, aumentando a capacidade de resposta anti-inflamatória dos pacientes, sugerindo que a inalação de CO é um possível agente terapêutico para doença de DPOC (PAMPLONA *et al*, 2007).

Além disso, CO tem mostrado potencial para o tratamento de doenças vasculares. O efeito do CO nesse tipo de doença foi analisado em três diferentes tipos de roedores modelos contendo hipertensão arterial pulmonar. Nestes modelos, o CO inalado levou a uma reversão na hipertensão arterial pulmonar devido a estimulação na produção de NO, demonstrando sua possível aplicação para tratamentos de hipertensão pulmonar e outras doenças cardiovasculares (ZUCKERBRAUN, 2006; MOTTERLINI *et al*, 2002).

Uma outra aplicação para a inalação de CO tem sido no campo de transplante e preservação de órgãos. Takahashi e colaboradores reportaram que o CO exibiu uma proteção notável contra lesão de isquemia/reperfusão renal no transplante induzido em porcos. (TAKAHASHI *et al*, 2004).

Monóxido de carbono também demonstrou exibir atividade antimicrobiana devido à sua inibição da cadeia respiratória em bactérias e sua ação na produção de adenosina trifosfato (ATP), além de promover a fagocitose de bactérias, como *Escherichia coli* e ativar a resposta imune do hospedeiro (WEGIEL *et al*, 2014). Além disso, o CO também exibe propriedades interessantes para o tratamento de doenças infecciosas, que é uma crescente preocupação nos cuidados a saúde (VINCENT, 2003). De fato, o surgimento e a resistência generalizada aos antibióticos por bactérias representa uma séria ameaça para a saúde pública global custando vários bilhões de dólares a cada ano e causando a morte de milhares de pessoas (ANDERSSON e HUGHES, 2010). Devido à sua atividade antimicrobiana o CO pode ajudar no desenvolvimento de novas ações terapêuticas para o tratamento de doenças infecciosas causadas por resistência das bactérias aos antibióticos (SARAIVA *et al*, 2007; DESMARD *et al*, 2011).

Como apresentado, o CO desperta interesse em várias aplicações terapêuticas devido a seus diversos papeis benéficos nos organismos vivos.

Entretanto, o desenvolvimento de meios transportadores e distribuidores de CO está apenas no início. Até o momento, o principal meio de administração de CO é através da forma gasosa armazenada em cilindros, o que dificulta a armazenagem e a administração em quantidades controladas. Além disso, a potencialidade do CO no organismo como agente terapêutico está relacionada com sua solubilidade nos diferentes tecidos e fluidos, o que dificulta sua aplicação com especificidade. Mais ainda, é sabido que a inalação prolongada de CO pode causar efeitos adversos em pacientes devido a sua toxicidade em altas concentrações, o que limita o uso deste método no contexto medicinal. (HEINEMANN *et al*, 2014; ROMAO *et al*, 2012).

1.3 INTERAÇÃO ENTRE MONÓXIDO DE CARBONO E METAIS DE TRANSIÇÃO

De forma simples, levando-se em consideração apenas a Teoria da Ligação de Valência onde uma ligação química é uma combinação de 2 orbitais atômicos com energias semelhantes e só ocorre quando esses orbitais se aproximam o suficiente para que haja sobreposição, as ligações entre os átomos de carbono e o oxigênio em uma molécula de CO pode ser representada através do compartilhamento de três pares de elétrons.

Nesta abordagem mais simplista, é possível observar que o átomo de oxigênio da molécula de CO, por ser o elemento mais eletronegativo, apresenta uma maior densidade eletrônica resultante, podendo-se esperar que qualquer interação eletrônica entre uma mlécula de CO e um centro metálico ocorra através do átomo de oxigênio. No entanto, o que pode ser observado em compostos metálicos carbonílicos é justamente o oposto, onde a molécula de CO interage com centros metálicos por meio do par de elétrons do átomo de carbono, o que pode ser explicado pela Teoria do Orbital Molecular (MO).

De forma resumida, de acordo com este enfoque, todos os elétrons dos átomos que formam uma molécula têm uma influência na estabilidade da mesma, com maior contribuição dos elétrons de valência. Elétrons dos níveis inferiores também contribuem para a ligação, mas para muitas moléculas simples o efeito é relativamente desprezível. Além disso, quando uma molécula se forma, a teoria do MO considera que os orbitais atômicos do nível de valência deixam de existir, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica (densidade de probabilidade). Estes novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula como um todo e são chamados, consequentemente de orbitais moleculares (MIESSLER *et al*, 2014).

Dessa forma, de acordo com a Teoria do Orbital Molecular e conforme demonstrado na Figura 2, os orbitais moleculares $2\sigma e 1\pi$ no CO apresentam maior densidade de elétrons no oxigênio.

Figura 2. Orbitais Moleculares do CO. Orbitais moleculares $1\sigma e 1\sigma^*$ provenientes dos orbitais 1s não são mostrados.



Fonte. Adaptada da referência MIESSLER et al, 2014.

O HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) do CO é o orbital 3σ , com um lobo maior e, portanto, gerando maior densidade eletrônica no carbono. O par de elétrons neste orbital está mais concentrado no átomo de carbono e pode formar uma ligação com um orbital vago no metal. Os elétrons do HOMO (menos estabilizados) na molécula são geralmente os mais energeticamente acessíveis para reações com orbitais vazios de outros reagentes. Os LUMOs (orbital molecular desocupado de menor energia) são os orbitais $1\pi^*$; e assim como o HOMO estão concentrados no carbono, um recurso que também predispõe o CO a coordenar aos metais através do átomo de carbono, uma vez que ele também pode, em menor intensidade, receber elétrons, fenômeno este chamado de retrodoação ou retroligação π . Os orbitais de fronteira podem doar elétrons (HOMO) e aceitar elétrons (LUMO) em reações, sendo os principais responsáveis pela formação de ligações químicas em uma molécula (MIESSLER *et al*, 2014).

Estas características fazem do CO um ligante bastante versátil, pois possui fracas propriedades σ -doadoras e fortes propriedades π -receptoras, permitindo a coordenação com diferentes tipos de metais além de estabilizar baixos estados de oxidação do metal. Além disso o CO pode atuar como um "ligante ponte" entre dois átomos metálicos bem como estabilizar agregados metálicos, onde o carbono forma ligações multicêntricas com três átomos do metal, e os orbitais π^* do CO podem estar formando ligações com outros átomos metálicos. Atualmente, são conhecidos inúmeros complexos carbonílicos de metais de transição, e alguns deles podem liberar CO no corpo humano sem afetar o nível de carboxihemoglobina produzida. Estes complexos são denominados de "moléculas liberadoras de monóxido de carbono (CORMs) (ISMAILOVA *et al*, 2018).

1.4 MOLÉCULAS LIBERADORAS DE CO (CORMs)

Uma vez que a inalação prolongada de CO pode causar efeitos adversos em pacientes devido a sua toxicidade em altas concentrações limitando o uso deste método no contexto medicinal, com o objetivo de conseguir liberar CO em sítios específicos de tecidos ou órgãos em quantidades controladas, Motterlini e colaboradores propuseram o uso farmacêutico de moléculas liberadoras de monóxido de carbono (CORMs), sendo esta uma forma química de CO como um pró-fármaco. Este trabalho inicial descreveu as características bioquímicas e propriedades de compostos organometálicos carbonílicos de metais de transição, como os comercialmente disponíveis [Mn₂(CO)₁₀] (CORM-1) e [RuCl₂(CO)₃]₂ (CORM-2) (MOTTERLINI *et al*, 2002).

Posteriormente, mais CORMs, como o [Ru(CO)₃Cl(glicinato)] solúvel em água (CORM-3) e [Mn(CO)₃(tpm)]PF₆ (CORM-L1, tpm = tris(pirazolil)metano), foram
sintetizados e analisados em termos de suas propriedades de liberação de CO (Figura 3) (CLARK *et al*, 2003; NIESEL *et al*, 2008; SCHATZSCHNEIDER, 2011).

Figura 3. Exemplos de CORMs com suas siglas aceitas (CORM-A1, CORM-2, etc.), principais pesquisadores e gatilhos específicos de liberação de CO (hv = fotólise, ΔT = temperatura, pH = mudança de pH, oxidação ou L= substituição de ligante).



Fonte. Adaptada da referência MANN, 2012.

Outras classes de compostos com capacidade de liberar monóxido de carbono de forma moderada têm sido propostas, entre eles, compostos organometálicos, aldeídos, oxalatos, borocarboxilatos e silacarboxilatos (MANN, 2012).

Dentro dessas classes de CORMs, compostos organometálicos carbonílicos com CO ligado diretamente a um metal de transição de baixo estado de oxidação tem despertado e ganho grande interesse devido ao grande número de estudos que mostraram fortes evidências da aplicação desses compostos em tratamentos medicinais.

Compostos organometálicos são excelentes reagentes transportadores de CO. Eles possuem uma versatilidade química interessante, como a possibilidade de apresentar diferentes estados de oxidação do centro metálico, possibilidade de diferentes quantidades de grupos carbonilas ligados ao centro metálico, variedade na natureza dos co-ligantes e na esfera de coordenação externa e suas variedades estruturais (ZOBI, 2013).

Uma grande variedade de compostos organometálicos carbonílicos já são conhecidos, como as CORMs com troca de ligante induzida por solvente, CORMs com ativação luminosa (fotoCORMs), CORMs com ativação térmica, CORMs ativadas por oxidação, CORMs ativadas por enzimas (ET-CORMs) e CORMs ativadas pelo pH. (PENA *et al*, 2012; SCHATZSCHNEIDER, 2015). A Figura 3 apresenta uma série de CORMs e seus modos específicos de liberação de CO.

Outra característica importante que fomenta o estudo das CORMs é o fato de possueírem fácil identificação por métodos espectroscópicos devido as intensas vibrações das ligações metal-carbonil, que geralmente apresentam sinais em regiões onde biomoléculas não apresentam (GASSER e METZLER-NOLTE, 2012).

As espectroscopias vibracionais (IR e Raman) são os métodos mais simples e rápidos para analisar CORMs e provar que os grupos CO estão coordenados ao metal de transição no composto organometálico. Os espectros obtidos mostram uma característica marcante de compostos organometálicos contendo carbonil como ligante, a alta intensidade da banda de estiramento C-O, que geralmente aparece na região de 2200-1800 cm⁻¹. Esta característica pode ser explicada pela grande variação do momento de dipolo das moléculas de CO, pela força da ligação C-O e pela presença de mais de um equivalente de CO por CORM.

Dentre todos os tipos de CORMs estudadas até o presente momento dois tipos tem ganho destaque nos estudos biológicos e têm sido utilizados em combinação com nanomateriais: CORMs com troca de ligante induzida por solvente e as fotoCORMs.

1.5 CORMs COM TROCA DE LIGANTE INDUZIDA POR SOLVENTE

CORM-2 e CORM-3 (Figura 4) são os compostos carbonílicos organometálicos mais utilizados em estudos biológicos e medicinais. CORM-2 é um composto comercialmente disponível e foi primeiramente sintetizado em 2002 por Motterlini e colaboradores (MOTTERLINI *et al*, 2002).



Figura 4. Estruturas químicas de três CORMs com liberação de CO induzidas por solvente.

Fonte. O autor.

A molécula de CORM-2 foi utilizada como modelo para sintetizar compostos contendo fragmentos de Ru(CO)₃. Um dos compostos organometálicos mais simples, CORM-3, [Ru(CO)₃Cl(glicinato)] (CLARK *et al*, 2003), é solúvel em água e foi preparado a partir da reação de CORM-2 e glicina pelo grupo de Motterlini em 2003, conforme demonstrado na Figura 5. CORM-3 representa o primeiro CORM estável ao ar e solúvel em água liberando CO através da sua substituição por molécula de água e mostrou interessantes efeitos biológicos em estudos préclínicos, como efeito vasodilatador, anti-inflamatório, antibacteriano, anti-isquêmico e pró-apoptótico (CLARK *et al*, 2003).





Fonte. Adaptada da referência JOHNSON et al, 2007.

Em 2012, um novo composto organometálico de rutênio solúvel em água (ALF492) (Figura 4) que tem excelentes propriedades biológicas, foi projetado e sintetizado por Pena e colaboradores. O composto ALF492 é capaz de transferir CO para a forma heme sem afetar o transporte de oxigênio pela hemoglobina e é distribuída *in vivo* com uma afinidade significativa para o fígado. Além disso, o tratamento de células cerebrais em camundongos com ALF492 permitiu a proteção dessas células contra a ação da malária cerebral. Mais importante, quando usado em combinação com drogas antimaláricas, ALF492 demonstrou efeitos sinérgicos para o tratamento desta doença (PENA *et al*, 2012).

1.6 FOTOCORMS

FotoCORMs são compostos organometálicos carbonílicos que são estáveis na ausência de radiação eletromagnética, e que após a fotoativação, liberam um (ou mais) equivalentes de monóxido de carbono à um comprimento de onda apropriado (SCHATZSCHNEIDER, 2011).

Em contraste com os CORMs induzidos por solvente, os fotoCORMs são mais específicos, o que permite um melhor controle espacial e temporal na liberação de CO pois se decompõem através de uma fonte específica de luz. A Figura 6 mostra um exemplo de um composto organometálico metal-carbonil **A** estável no escuro, que após a exposição à luz, libera um (ou mais) equivalente de CO, resultando na formação da espécie intermediária **B**, enquanto os coligantes L permanecem ligados. A espécie intermediária **B** liga-se então a uma molécula de solvente (sol) para produzir o composto **C** (SCHATZSCHNEIDER, 2011).

Figura 6. Decomposição de FotoCORM.



Fonte. Adaptada da referência SCHATZSCHNEIDER, 2011.

Desde que os primeiros fotoCORMs (Fe(CO)₅ e Mn₂(CO)₁₀ (CORM-1)) foram reportados (MOTTERLINI *et al*, 2010), vários CORMs fotoativados foram desenvolvidos e descritos na literatura. A maioria das fotoCORMs são compostos organometálicos dos metais Fe, (JACKSON *et al*, 2011), Mn (WARD *et al*, 2012), Ru (BISCHOF *et al*, 2013), Re (KUNZ *et al*, 2009), Mo (ZHANG *et al*, 2011) e W (RIMMER *et al*, 2010).

Um exemplo é uma CORM de ferro com ligantes biogênicos conhecida como CORM-S1 (Figura 7), que libera CO sob irradiação com luz visível (λ > 400 nm). A liberação de CO induzida por luz mostrou-se capaz de ativar canais de sódio/potássio (KRETSCHMER *et al*, 2011).

Outra CORM que libera CO após irradiação com UV (305 nm) ou visível, com base em manganês com ligantes tridentados de polipiridina, é a $[Mn(pqa)(CO)_3]^+$, também apresentada na Figura 7 onde pqa é o ligante [(2piridilmetil)(2-quinolilmetil)amina]. A constante de liberação aparente de CO, κ_{CO} , do composto de Mn é maior com irradiação UV ((8,1 ± 0,2) × 10⁻² s⁻¹) do que com irradiação da luz visível ((8,3 ± 0,2) × 10⁻³ s⁻¹). [Mn(pqa)(CO)₃]⁺ é estável em solução aquosa e apresentou indução a vaso relaxação em anéis de músculo aórtico de camundongos após irradiação com luz visível (GONZALEZ *et al*, 2012).

Figura 7. FotoCORMs com base em complexos metálicos carbonílicos de Fe e Mn.



KRETSCHMER et al, 2011



Fonte. O autor.

Em 2018 o grupo de Sakthivel sintetizou uma fotoCORM binuclear de Mn que apresentou promissor atividade anticâncer em células pulmonares (A549), cervical (HeLa), mama (MDA MB-231) e cólon (HCT-15) quando foto-ativada em luz de 365 nm (VIDHYAPRIYA et al, 2018). Agora em 2019, o grupo de Mascharak realizou um estudo sobre a erradicação de células humanas HT-29 de adenocarcinoma colorretal através da liberação de monóxido de carbono a partir de uma fotoCORM luminescente verde de Mn, ([Mn(CO)₃(phen)(Pipdansyl)](CF₃SO₃), (phen=1,10-fenantrolina e Pipdansyl=1-dansilpiperazina), a qual mantém sua luminescência mesmo após a liberação de CO (JIMENEZ et al, 2019). No início de 2019, o grupo de Beckford reportou os estudos referente a uma série de quatro fotoCORMs do tipo Mn(CO)₃(TSC)Br, onde TSC representa ligante ο tiosemicarbazona com diferentes substituintes. Neste estudo as aplicações biológicas para estes complexos foram estudados usando ensaios antibacterianos e antitumorais. Contra ambas as bactérias, Gram-negativas e Gram-positivas, os

complexos mostraram bons efeitos inibitórios do crescimento com concentração inibitória mínima em valores inferiores a 50 µM, sendo o mais baixo 3,13 µM. Todos os quatro compostos também apresentaram citotoxicidade intrínseca contra as linhagens celulares HEK293T (carcinoma de rim) e A549 (carcinoma pulmonar) (DANIELS *et al*, 2019).

Também em 2019, novamente o grupo de Mascharak, realizou outro estudo bastante interessante no âmbito das fotoCORMs ao avaliar os efeitos da fotoCORM [Mn(CO)₃(phen)(PTA)]CF₃SO₃ (phen=1,10-fenantrolina, PTA=1,3,5-triaza-7fosfoadamanteno) frente ao câncer de ovário juntamente com a cisplatina. Estudos anteriores demonstraram que a Cistationina β -sintase (CBS), uma enzima envolvida no metabolismo do enxofre, é super-expressada nos tecidos do câncer de ovário e está ela própria associada à resistência à cisplatina e o tratamento com monóxido de carbono exógeno (CO), um conhecido inibidor da CBS, pôde mitigar a resistência à cisplatina em células de câncer de ovário. Dessa forma, a capacidade do CO de sensibilizar linhas celulares de câncer do ovário resistentes à cisplatina foram estudadas através da liberação de CO fotoinduzida pela CORM [Mn(CO)₃(phen)(PTA)]CF₃SO₃. Células resistentes à cisplatina, tratadas com cisplatina e CO, exibiram viabilidade celular significativamente menor em relação aquelas tratadas apenas com cisplatina. Além disso, o estudo apresentou fortes evidências de que os efeitos do CO em contornar a resistência a medicamentos quimioterápicos são, pelo menos em parte, mediados pela inativação de CBS endógeno (KAWAHARA et al, 2019).

Nos últimos anos o desenvolvimento de moléculas organometálicas liberadoras de monóxido de carbono luminescentes tem crescido e se tornado um foco nesta área de estudos devido à possibilidade de se rastrear a entrega de CO no alvo desejado. A fórmula geral de tais complexos é [MX(CO)₃(α -diimina)] onde M = Re(I) ou Mn(I), com preferência ao Re(I), e o ligante axial X é um ânion ou ligante monodentado neutro, e a α -diimina é um ligante bidentado tal como bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen) ou 2-(2-piridil)-benzotiazol (pbt). As propriedades de emissão desses complexos estão associadas à luminescência de um estado excitado ³MLCT ou dos ligantes axiais X ou α -diimina, ou de ligantes aromáticos liberados. A combinação específica de ligantes permite que o complexo exiba luminescência rastreável, propriedades de "desligar/ligar" após a liberação de CO,

ou exibir propriedades emissivas antes e/ou depois da liberação de CO (SOBOLEVA e BERREAU, 2019).

Dentre esta classe de fotoCORMs com propriedades luminescentes destacam-se as fotoCORMs de Re(I). Uma forma bastante promissora de monitorar a liberação de CO intracelular em um alvo específico é monitorar a luminescência de uma fotoCORM antes, depois da liberação ou em ambas as etapas. Esta técnica foi estudada por Chakraborty e colaboradores usando photoCORMs de Re(I) mostradas na Figura 8. Cada um desses compostos de Re(I) exibe uma emissão na faixa de 500 a 620 nm e liberam CO na presença de luz UV de baixa potência (5 mW cm⁻² centrada em 302 nm). Os compostos 1-3 foram estudados em termos de captação celular e distribuição intracelular dentro de células de adenocarcinoma de mama metastático humano (MDA-MB-231) antes da liberação de CO usando microscopia confocal (CHAKRABORTY *et al*, 2017).

Figura 8. Família de complexos carbonílicos Re(I) de fórmula geral [ReX(CO)₃(phen)]^{0/1+} (em que X = Cl⁻, PPh₃ e metilimidazol) derivados da 1,10-fenantrolina (phen) sintetizado pelo grupo de Mascharak.



Fonte. Adaptada da referência CHAKRABORTY et al, 2017.

Outros compostos carbonílicos de rênio luminescentes relatados na literatura capazes de liberar CO sob exposição à luz são uma CORM de rênio, $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{L})]^+$ (bpy = 2,2'-bipiridina, thp = tris(hidroximetil)fosfina) que libera CO após fotólise induzida por irradiação com luz de 405 nm (PIERRI *et al*, 2012) e $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{pbt})(\text{PPh}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (pbt = 2-(2-piridil)benzotiazol), que apresenta forte luminescência a 605 nm por excitação à 345 nm (SEVERIN, 2003).

FotoCORMs orgânicas também foram recentemente desenvolvidas. Um análogo da fluoresceína, 6-hidroxi-3-oxo-3*H*-xanteno-9-acidocarboxílico, demonstrou liberar CO pela irradiação com luz na região de 500 nm (ANTONY *et al*, 2013). O composto é induzido a liberar CO por fotoliberação a pH 5,7-7,4.

Estudos teóricos indicaram que fotoCORMs podem ser estruturalmente projetadas para promover a liberação foto-induzida do CO em comprimentos de onda específicos. O design é baseado no deslocamento de transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), que contribuem para a estabilidade das ligações metal-CO e para a liberação de CO.

Como demonstrado no diagrama de orbitais moleculares do Cr(CO)₆, Figura 9, a ligação M-CO pode ser descrita como uma ligação σ , através do encobrimento do orbital do carbono e um orbital *d* vago do metal. Esta ligação leva a um aumento da densidade eletrônica no metal que, por sua vez, tende a reduzir essa densidade eletrônica "devolvendo" a densidade eletrônica para o ligante, em uma retroligação. Os orbitais *d* do metal, que possuem simetria adequada, interagem com o orbital $p\pi^*$ do CO formando uma ligação π como demonstrado no diagrama de orbital molecular do composto. A retroligação enfraquece a ligação C-O, enquanto a ligação M-C é fortalecida, tendendo a um caráter de ligação dupla (KOCH *et al*, 2019).

As transições de carga metal ligante (MLCT) são de extrema importância para o processo de foto-labilização. Após o processo de foto-excitação, o elétron dos orbitais t_{2g} passam a ocupar um orbital antiligante (Figura 9) diminuindo a densidade nos orbitais t_{2g}, o que enfraquece a retroligação do metal para o ligante facilitando a saída das moléculas de CO (CHAKRABORTY *et al*, 2014).



Figura 9. Representação esquemática dos orbitais moleculares do composto Cr(CO)₆ durante processo de foto-excitação.

Fonte. O autor.

Teoria do funcional de densidade (DFT) e cálculos de DFT dependente do tempo (TD-DFT) foram realizados nos compostos organometálicos carbonílicos de Mn(I) (1-4) apresentados na Figura 10 em investigações voltadas para a compreensão dos efeitos dos ligantes nas transições de HOMO para LUMO (CHAKRABORTY *et al*, 2014). Os cálculos demonstraram que a menor diferença de energia entre HOMO e LUMO do composto 2 em relação ao composto 1 causa um deslocamento para a região do vermelho da banda MLCT, ou seja, um deslocamento batocrômico.

Figura 10. Diagrama de energia HOMO/LUMO calculados para os complexos 1-4. Os OMs mais proeminentes envolvidos em transições sob a banda de baixa energia e seus diagramas são mostrados.



Fonte. CHAKRABORTY et al, 2014.

Os coligantes também têm um efeito na diferença de energia, como o ligante σ -doador Br⁻ em 2 que aumenta o nível HOMO em relação ao ligante CH₃CN em 3,

resultando em um deslocamento batocrômico da transição do HOMO para LUMO. Este fato é condizente com a série espectroquímica dos ligantes, onde ligantes com caráter σ -doadores, como o Br, aumentam a densidade eletrônica sobre o centro metálico, facilitando a retroligação metal-ligante. Dessa forma, as transições eletrônicas ocorrem em regiões menos energéticas. Por outro lado, ligantes de menor caráter σ -doador ou de caráter π -aceptores, diminuem a densidade eletrônica sobre o centro metálico, ocasionando uma maior diferença de energia entre os níveis dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Neste caso, as transições eletrônicas entre estes dois níveis acontecem em regiões mais energéticas do espectro eletromagnético (MIESSLER *et al*, 2014).

Além das questões de estabilidade e de citotoxicidade das CORMs em solução, a sua entrega a alvos específicos e a meia-vida destes compostos também são essenciais para aplicações terapêuticas. Na verdade, as meias-vidas constituem um problema fundamental de CORMs. Comparado com administração de CO na forma gasosa, a qual é menos prática e controlável, que é administração via inalação ($t_{1/2} = 3.7$ h sob condições normóxicas em seres humanos) (MOTTERLINI e OTTERBEIN, 2010), as meias-vidas de alguns das CORMs acima mencionados ($t_{1/2} = 1$ min em tampão PBS a 37 °C e pH 7,4 para CORM-1, -2 e -3; $t_{1/2} = 3,6$ min em plasma humano para CORM-3) (MOTTERLINI *et al*, 2005) são frequentemente baixas. Tais meias-vidas são relativamente curtas considerando que as CORMs têm que circular em fluidos corporais para atingir o tecido alvo ou órgãos antes que o CO seja totalmente liberado (GARCIA-GALEGO e BERNARDES, 2014).

Além disso, existe uma ampla gama de diferentes aplicações terapêuticas para o CO e, portanto, seu transporte, interação com os tecidos, e uma adequada degradação das CORMs precisam ser abordados para o controle e efetivo uso de CORMs dentro do corpo humano. Mais que isso, os produtos de degradação das CORMs após a liberação de CO podem ter efeitos colaterais sobre o organismo, os quais devem ser conhecidos e possíveis de serem controlados (GARCIA-GALEGO e BERNARDES, 2014).

Esses problemas podem ser minimizados usando um sistema hospedeirotransportador de CORM, que poderia abrir portas para as futuras aplicações dos CORMs na química medicinal. Ligações covalentes ou encapsulamento de CORMs em uma estrutura protetora de hospedagem podem aumentar sua meias-vidas, especialmente para CORMs onde a liberação de CO é induzida por reações de troca de ligante.

1.7 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE CO

Há uma diversidade de métodos conhecidos para detectar o CO após a liberação a partir dos compostos de partida, sendo o teste de mioglobina a técnica mais utilizada e portanto, tornando-se uma referência. Neste protocolo, primeiramente relatado por Motterlini e colaboradores em 2002, o analito CORM é adicionado a uma solução aquosa tamponada contendo ditionito de sódio (Na₂S₂O₄) e deoximioglobina (Mb) sob atmosfera de gás inerte (MOTTERLINI *et al*, 2002).

O ditionito de sódio é usado para reduzir o Fe(III) da oximioglobina para deoximioglobina. Durante a liberação de CO da CORM, a formação de carboximioglobina (COMb) é observada por uma intensidade decrescente da banda de absorção da mioglobina (557 nm) e uma intensidade crescente de duas bandas de absorção da carboximioglobina (540 nm, 577 nm) (Figura 11) nos espectros visíveis (Equação 1).

Mb + CO \sim COMbEquação 1 $\lambda_{máx}$ = 557 nm $\lambda_{máx}$ = 540, 577 nm





Por este método, a liberação de CO ao longo do tempo pode ser seguida com facilidade e a meia-vida resultante para o decaimento do composto carbonílico organometálico, bem como a quantidade de CO liberada, podem ser calculados. Em geral, o teste de mioglobina é realizado usando condições encontradas em organismos vivos (pH 7,4; 37 °C) (MOTTERLINI *et al*, 2002). Deve-se notar, no entanto, que o agente redutor, ditionito de sódio, também pode induzir a liberação de CO de vários CORMs, entre elas as CORM-2 e CORM-3 (MCLEAN *et al*, 2012).

Além dos ensaios de mioglobina e oximioglobina, vários métodos alternativos foram propostos para quantificar a emissão de CO por CORM e investigar a cinética de liberação de CO.

Sondas fluorescentes, detecção eletroquímica, cromatografia gasosa e a espectroscopia vibracional na região do infravermelho em fase líquida ou gasosa são outros métodos usados para medir a emissão de CO de CORMs. Sondas fluorescentes para a medição de CO liberado de CORMs podem detectar CO em concentrações mais baixas em comparação com o teste de mioglobina, mas não são adequados para medições cinéticas de curto prazo pois as sondas possuem tempos de resposta relativamente longos (MICHEL et al, 2012). Os sensores eletroquímicos podem determinar a concentração de CO diretamente em solução e não requer condições anaeróbicas. A desvantagem deste método é a restrição sobre a cinética de liberação do CO devido à medida indireta da oxidação eletroquímica do CO. Outro método excelente, de alta resolução para a medição da liberação de CO, é a espectroscopia no infravermelho. Esta técnica é adequada para a determinação de CO liberado na fase gasosa, bem como em solução ou em fase sólido (técnica ATR), uma vez que a maioria dos coligantes utilizados nas CORMs metálicas não apresentam absorção significativa na região característica de absorção do CO. Uma vantagem adicional desse método é que não há necessidade de aditivos, como tampão ou redutor ditionito de sódio (KLEIN et al, 2014).

Embora alguns progressos tenham sido realizados com a introdução de alguns sistemas para controlar a administração de CO nas células vivas, ainda é necessário o desenvolvimento de métodos mais específicos para detectar a liberação de CO em ambientes biológicos mais complexos, especialmente *in vivo* (BOYER e NGUYEN, 2015).

1.8 CONCEITOS BÁSICOS DE FOTOQUÍMICA

Como mencionado nas seções anteriores, os processos de fotoliberação das fotoCORMs baseiam-se em reações fotoquímicas e envolvem radiação eletromagnética na região do UV-Vis e fenômenos de absorção/emissão de luz. Dessa forma é de grande valia um entendimento referente alguns processos eletrônicos relacionados a fotoquímica, os quais influenciam diretamente nos processos de liberação de CO fotoinduzidos.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a fotoquímica é uma área da ciência que estuda os processos químicos gerados pela absorção e/ou emissão de uma radiação eletromagnética, ou seja, pela luz. O termo "fotoquímica" geralmente se aplica a modificações químicas induzidas pela interação da luz (radiação eletromagnética) com a matéria, sendo a luz um dos reagentes em um sistema fotoquímico (IUPAC, 1996).

Quando um sistema é irradiado, a luz pode ser absorvida, refratada, espalhada ou transmitida. Segundo a primeira e segunda lei da fotoquímica (Lei de Grotthus Draper e Lei Stark-Eisntein) somente a luz absorvida gera uma transformação da matéria, ou seja, uma reação química, e para cada fóton de luz absorvido por um sistema químico, somente uma molécula é ativada em uma reação fotoquímica. A lei de Beer-Lambert também estabelece uma relação exponencial entre a fração de radiação absorvida por uma substância e a concentração da mesma, sendo que esta fração de radiação absorvida é independente da intensidade da radiação incidente (TURRO, 1991).

A lei de Beer-Lambert pode ser usada para descrever a absorção da luz (ignorando a dispersão e a reflexão da luz da superfície celular) em um determinado comprimento de onda por uma espécie absorvente em solução, sendo a absorvância uma quantidade adimensional. Os espectrofotômetros geralmente obtêm espectros como gráficos de absorbância *versus* comprimento de onda. O coeficiente de absorção (ε) é uma característica da espécie que absorve a luz e que envolve a probabilidade de uma determinada transição eletrônica ocorrer. Um gráfico de coeficiente de absorção *versus* comprimento de onda fornece um espectro característico da molécula ou íon em questão. Este espectro é uma consequência de transições entre estados de diferentes energias e pode fornecer informações

valiosas sobre esses estados e, por sua vez, sobre a estrutura e ligações da molécula ou íon (MIESSLER *et al*, 2014).

A absorção da luz por uma espécie química é quantizada e depende da sua estrutura molecular. Desta forma, a absorção da radiação eletromagnética pela molécula só pode excitá-la se o comprimento de onda (λ) da luz incidente corresponder a diferença da energia entre o estado fundamental e um de seus estados excitados, conforme a lei de Planck. Como estes estados são quantizados, observamos absorção em "bandas", com a energia de cada banda correspondendo à diferença de energia entre os estados inicial e final (MIESSLER *et al*, 2014).

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são geralmente ilustrados e interpretados através do diagrama de Perrin-Jablonski, desenvolvido pelos físicos Aleksander Jablonski e Francis Perrin. Os diagramas de Perrin-Jablonski são frequentemente usados como ponto de partida para discutir a absorção e emissão de luz e são usados em uma variedade de formas, para ilustrar vários processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados (LAKOWICZ, 2011).

Um diagrama típico de Perrin-Jablonski é mostrado na Figura 12. Os estados eletrônicos com spins antiparalelos, singletos, são representados por S_n. Já os estados eletrônicos tripletos, com spins paralelos, são representados por (T_n). Em cada um desses níveis de energia eletrônica, as moléculas podem existir em vários níveis de energia vibracional, representados por n = 0, 1, 2 etc. Neste diagrama de Jablonski são excluídas transferências de energia e interações com solventes. As transições entre estados são representadas como linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea da absorção de luz. As transições ocorrem em cerca de 10⁻¹⁵ s, um tempo muito curto para o deslocamento significativo dos núcleos. Este é o princípio de Franck-Condon (LAKOWICZ, 2011).

Após a absorção da luz, vários processos podem ocorrer. Uma molécula é geralmente excitada para um nível vibracional mais alto de mesma multiplicidade de spin, como de S_0 para S_1 ou S_2 . Com algumas raras exceções, as moléculas em fases condensadas relaxam rapidamente para níveis vibracionais mais baixo de mesma multiplicidade de spin. Esse processo é chamado de conversão interna e é um processo não radiativo. Em solução está transição geralmente é seguida de um relaxamento vibracional até o nível vibracional do estado eletrônico fundamental. A

eficiência deste processo depende da diferença de energia entre os níveis vibracionais zero dos estados eletrônicos, sendo que quanto menor a diferença de energia entre estes estados maior a probabilidade de acoplamento entre os níveis vibracionais desses estados (LAKOWICZ, 2011).





Fonte. Adaptado de LAKOWICZ, 2011.

Quando transições radiativas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin ocorrem, este processo é denominado fluorescência. A fluorescência envolve transições eletrônicas entre estados de mesma multiplicidade, estas são transições permitidas por spin, mas que ocorrem apenas a partir do nível vibracional excitado de mais baixa energia como de $S_1 \rightarrow S_0$, pois os processos de relaxação vibracional e eletrônica dos níveis excitados mais elevados (S_2 , S_3) são muito mais rápidos que os processos de emissão de luz (LAKOWICZ, 2011; TURRO, 1991).

As moléculas no estado S₁ também podem sofrer uma inversão de spin para o primeiro estado tripleto T₁. A conversão de S₁ em T₁ é chamada de cruzamento intersistemas e é uma transição não radiativa entre dois estados vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades de spin. A transição de T₁ para o estado fundamental singleto é proibida pela mecânica quântica quando não leva em consideração a interação spin-orbital. Dessa forma, o fator inversão de spin e acoplamento entre os níveis vibracionais devem ser considerados em um cruzamento intersistemas. Moléculas contendo átomos com maior densidade eletrônica, como bromo e iodo e átomos metálicos pesados facilitam o cruzamento intersistemas (LAKOWICZ, 2011).

A emissão de T₁ é denominada fosforescência e envolve a transição entre estados de multiplicidade de spin diferentes (T₁ \rightarrow S₀) seguido de emissão de luz, ou seja, inversão de spin e, como resultado, as constantes de velocidade para emissão de tripletos são várias ordens de magnitude menores que as da fluorescência e geralmente é deslocada para comprimentos de onda maiores (energia mais baixa) em relação à fluorescência (LAKOWICZ, 2011, TURRO, 1991).

Durante processos de absorção/emissão também é possível que ocorra um cruzamento intersistemas reverso de $T_1 \rightarrow S_1$. Isso ocorre quando a diferença de energia entre estes dois estados excitados é pequena e quando o tempo de vida de T_1 for bastante elevado. Este processo é denominado fluorescência atrasada. A Tabela 2 apresenta os principais processos físicos de absorção/emissão e os estados eletrônicos envolvidos.

Processo	Estados envolvidos
Absorção	Transição permitida. Caracterizada por possuir mesma multiplicidade de spin. $hv + S_0 \rightarrow S_1$
Relaxamento vibracional	Decaimento de um elétron excitado a um nível vibracional superior do estado excitado ao nível vibracional zero do mesmo estado excitado
Conversão interna	Transição não radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. S1 \rightarrow S0 + calor
Cruzamento intersistemas	Processo proibido por spin que envolve a transição não radiativa entre níveis vibracionais isoenergéticos de estados eletrônicos de multiplicidades de spin diferentes. Ex. S ₁ →T ₁ + calor
Fluorescência	Emissão permitida, envolvendo estados de mesmo multiplicidade de spin. $S_1 \rightarrow S_0 + hv$
Fosforescência	Emissão envolvendo estados de multiplicidade de spin diferentes. $T_1 \rightarrow S_0 + h_{v_i}$
Fluorescência atrasada	Emissão envolvendo estados de multiplicidade de spin diferentes, $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + hv$

Tabela 2. Principais processos de absorção/emissão e os estados eletrônicos envolvidos.

1.9 MECANISMO DE LIBERAÇÃO DE CO

Embora diversos compostos carbonílicos de Mn e Re já reportados na literatura possuírem algum tipo de ação biológica e do crescente interesse no desenvolvimento e estudo de novos fotoCORMs que possam em um futuro próximo atuar como possíveis fármacos, poucos estudos sobre o mecanismo de fotoliberação desses compostos foram descritos na literatura.

Um dos trabalhos mais relevantes sobre mecanismo de liberação de CO de uma fotoCORM reportado na literatura até o momento é o trabalho de Berends e Kurz (BERENDS e KURZ, 2012) no estudo de foto-liberação de CO dos compostos [Mn(CO)₃(tpm)]PF₆ e [Mn(CO)₃(bpzaa)] onde tpm = tris(1-pirazolil)metano) e bpzaa = bis(pirazolil)ácido acético). Neste trabalho, Berends e Kurz ao estudarem a fotoliberação de CO através de espectroscopia no IR, UV-Vis e EPR utilizando luz de 365 nm propuseram que a foto-liberação de CO ocorra em etapas, conforme esquema demonstrado na Figura 13a.

Neste esquema, Berends e Kurz propõem que uma carbonila dos compostos [Mn(CO)₃(tpm)]PF₆ e [Mn(CO)₃(bpzaa)] é labilizada após foto-indução (etapa 1) sendo em sequência substituída por uma molécula de solvente formando uma espécie biscarbonil (etapa 2). Em uma terceira etapa, após mais tempo sob foto-indução, rapidamente ocorre a liberação das duas moléculas de CO remanescentes e consequente oxidação do centro de Mn(I) à Mn(II). Uma quarta etapa ainda é sugerida, mas não comprovada, onde ocorre uma possível oxidação do centro de Mn(II) à Mn(III) e consequente dimerização dos centros de Mn.

Outro ponto não intensamente explorado no âmbito dos mecanismos de foto-liberação de monóxido de carbono das fotoCORMs é acerca de quais os estados eletrônicos envolvidos em cada etapa deste processo. Alguns grupos de pesquisa, através de estudos experimentais e de cálculos de DFT, sugerem que em uma primeira etapa, durante os primeiros momentos de foto-excitação, ocorra uma transição eletrônica do tipo MLCT de um estado fundamental singleto S₀ a um estado excitado de mesma multiplicidade de spin S₁ (S₀ \rightarrow S₁), acarretando então na liberação de uma molécula de CO com substituição por uma molécula de solvente. Uma segunda possibilidade é que após a foto-excitação ocorra um acoplamento *spin-órbita*, um cruzamento intersistemas do estado excitado S₁ para um estado excitado tripleto T₁ (S₀ \rightarrow S₁ \rightarrow T₁) e em seguida a liberação de uma molécula de CO, conforme esquema demonstrado na Figura 13b. O estado tripleto é conhecido por ser um estado não dissociativo para ligações M-CO e por dissipar a energia através de processos não radiativos dificultando a foto-liberação de CO.

Figura 13. (a) proposta mecanística reportada por BERENDS e KURZ para a reação de fotoliberação de monóxido de carbono dos compostos $[Mn(CO)_3(tpm)]PF_6$ e $[Mn(CO)_3(bpzaa)]$. (b) diagrama simplificado dos possíveis estados eletrônicos envolvidos na proposta mecanística (a).



Fonte. (a) adaptada da referência BERENDS e KURZ, 2012; (b) o autor.

Gabrielsson e colaboradores, ao estudarem a foto-liberação ultra rápida dos compostos biscarbonil de rutênio (*trans*(X,X)-[Ru(X)₂(CO)₂(bpy)] (X = CI, Br), propuseram um mecanismo que envolve a mudança do estado fundamental singleto S₀ ao estado excitado S₁ (S₀ \rightarrow S₁) acarretando então, de forma rápida, na liberação de uma molécula de CO com substituição por uma molécula de solvente (GABRIELSSON *et al*, 2004).

Estudos já reportados na literatura sugerem que foto-liberação de compostos de Mn ocorra sem a presença de um cruzamento intersistemas, já compostos

envolvendo o metal Re ocorra via cruzamento intersistemas, uma vez que átomos com mais elétrons, como o Re, favorecem o acoplamento *spin-órbita*. Esta diferença entre os mecanismos envolvendo esses dois tipos de compostos seria justamente um dos fatores que justificam uma considerável maior velocidade de liberação de CO de fotoCORMs de Mn em relação as de Re (CHAKRABORTY *et al*, 2014; KOTTELAT *et al*, 2019).

Por outro lado, as fotoCORMS de Re possuem uma maior estabilidade, a qual levou diversos grupos a estudarem as possíveis aplicações biológicas desses compostos. Entretanto, esta mesma estabilidade faz com que, na maioria dos casos, a liberação de CO de fotoCORMs de Re seja alcançada apenas com aplicação de luz UV o que é uma grande desvantagem para aplicações terapêuticas, sendo este equilíbrio estabilidade/eficiência um desafio para os cientistas na utilização deste tipo de composto.

Como exposto, apesar dos estudos envolvendo FotoCORMs reportados na literatura até o momento, o entendimento completo do processo de liberação de CO de uma fotoCORM ainda não é totalmente esclarecido e pode variar de uma fotoCORM para outra, mesmo quando envolve um mesmo metal de transição. Este entendimento pode ser de fundamental importância na projeção de fotoCORMs que possam utilizar comprimentos de onda de excitação mais próximo do visível, uma vez que esta região é a menos danosa à organismos vivos, no controle da meia vida desses compostos, bem como na liberação de CO em solução permitindo saber com maior exatidão a quantidade de CO e suas relações dose/efeito nos diferentes sistemas biológicos.

Dentro deste contexto, várias estratégias vêm sendo aplicadas para modificar a biocompatibilidade, quantidade, localização e taxa de liberação de CO. Inúmeras já são as potenciais aplicações de CO para o tratamento de doenças, como malária, hipertensão, entre outras, o que motivam os pesquisadores a desenvolver tratamentos usando CO e consequentemente materiais de liberação de CO.

Outro desafio relacionado as fotoCORMs ainda enfrentado pelos pesquisadores é a solubilidade desses compostos. A maioria deles é insolúvel em água sendo solúvel apenas em solventes orgânicos como acetonitrila, dimetilsulfóxido, diclorometano entre outros. Pensando-se em liberação de CO *in*

vivo em um futuro próximo, este obstáculo necessita ser ultrapassado e fotoCORMs solúveis em água, estáveis no escuro e eficientes para uma aplicação biológica específica são um desafio e devem ainda ser desenvolvidas.

Este campo é muito novo e há muitas oportunidades para projetar e sintetizar novos compostos liberadores de CO que possam atuar como fármacos, entre eles os compostos carbonílicos organometálicos, uma vez que diversos metais são elementos biodisponíveis nos seres vivos. Esses sistemas definitivamente expandirão a nova geração de CORMs que provavelmente serão introduzidos para futuras aplicações clínicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho possui como objetivo a síntese, caracterização e investigação mecanística de foto-liberação de CO de novos compostos carbonílicos organometálicos mononucleares de Manganês e Rênio com ligantes amínicos solúveis em água e com ligantes imínicos com características fluorescentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

✓ Sintetizar, purificar e caracterizar os ligantes, 6-amino-6-metilperhidro-1,4diazepina (aaz), 6-amino-1, 4, 6-trimetil-1, 4-diazacicloheptano (Me₂aaz).

✓ Caracterizar o ligante 1, 4, 7-triazaciclononano (tacn) obtido comercialmente da marca Merck[®] com grau de pureza de 97%.

✓ Sintetizar compostos de Mn(I) e Re(I) com os ligantes obtidos e caracterizá-los por técnicas espectroscópicas, espectrometria de massas e eletroquímica;

✓ Sintetizar compostos de Mn(I) e Re(I) com os ligantes OXAH (2-fenil-5-(2piridinil)-1,3,4-oxadiazol) e OXANMe₂ (2-(4-dimetilamino-fenil)-5-(2-piridinil)-1,3,4oxadiazol), sintetizados pelo grupo do Professor Tiago Pacheco de Camargo na Universidade Federal Tecnológica do Paraná, e caracterizá-los por técnicas espectroscópicas e eletroquímica;

 ✓Analisar a estabilidade em solução dos compostos organometálicos obtidos;

✓Avaliar para os compostos sintetizados a liberação de CO através de fotoindução por técnicas espectroscópicas, espectrometria de massas e eletroquímica;

✓Elucidar e propor um mecanismo para a liberação de CO para os compostos sintetizados através dos estudos de foto-liberação de CO via técnicas espectroscópicas, espectrometria de massas, eletroquímica e estudos computacionais.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 MATERIAIS

Para as sínteses e análises, os seguintes reagentes, gases e solventes foram adquiridos de fontes comerciais com alto grau de pureza e utilizados sem purificação prévia: boroidreto de sódio; hidróxido de sódio; sulfato de sódio anidro; nitroetano; *N,N*-dimetiletilenodiamina; 1,4,7-triazaciclononano; peneira molecular 3 Å; bromopentacarbonilmanganês(I); bromopentacarbonilrênio(I); cloropentacarbonilrênio(I); Ar_(g); N_{2(g)}; clorofórmio PA e deuterado, dimetil sulfóxido deuterado, acetonitrila PA; diclorometano PA; éter etílico PA; éter de petróleo PA; hexano PA; metanol PA; etanol PA.

Os seguintes reagentes foram destilados a pressão reduzida antes do uso: etilenodiamina; benzaldeído.

Para as sínteses dos compostos organometálicos o solvente acetonitrila foi seco em peneira molecular (4Å) por 72 h e desgaseificado de forma similar ao reportado na literatura (SHRIVER, 1986). Quando necessário, os solventes secos e desgaseificados foram armazenados sob atmosfera de nitrogênio ou argônio e mantidos em peneira molecular com porosidade de 4 Å.

3.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

3.2.1 Análise Elementar de C, H e N

As medidas para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram realizados em um analisador elementar CHNS/O PerkinElmer (Modelo – 2400 Series II) acoplado com balança PerkinElmer (Modelo – Autobalance AD 6000), utilizando como gás de arraste hélio grau 5,0 e oxigênio grau 6,0 para combustão, na Central de análises do Departamento de Química da UFSC tanto para os compostos orgânicos quanto para os organometálicos. Todas as amostras serão submetidas a um processo de secagem em bomba de alto vácuo, modelo, e com aquecimento moderado entre 40 a 50 °C.

3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – IR

Os espectros na região do infravermelho foram conduzidos em um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC, na região entre 4000 a 450 cm⁻¹. As amostras sólidas foram analisadas por reflectância total atenuada (ATR), utilizando o módulo UATR, já as amostras líquidas foram solubilizadas em acetonitrila, gotejadas em pastilha de KBr e, quando necessário, mantidas em ambiente de baixa luminosidade, com obtenção de um filme.

3.2.3 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear – NMR

Os espectros preliminares de ¹H-NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker FT-NMR 200 MHz localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando clorofórmio deuterado como solvente e empregado o referencial TMS (δ = 0,00 ppm). Já os espectros de ¹H-NMR, COSY, ¹³C e DEPT 135 dos compostos carbonílicos foram obtidos em um espectrômetro Bruker Ascend 400 Varian FT-RMN 400 MHz, localizados na Central de Análises do Departamento de Química da UDESC Campus Joinville, utilizando DMSO-*d*⁶ ou CDCl₃ como solvente, a 25 ° C. Os sinais químicos foram referenciados ao tetrametilsilano (TMS, δ = 0,000 ppm). Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm em relação ao pico residual utilizado como referência.

3.2.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível – UV-Vis

Os espectros eletrônicos nas regiões UV-Vis e NIR foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e 1,5 mL de capacidade em espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 750 ou Varian Cary 50 BIO no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química - UFSC. Os compostos organometálicos estudados foram dissolvidos em água deionizada ou acetonitrila com concentrações de 1,00 × 10^{-3} mol L⁻¹ e diluídos sucessivamente para a obtenção dos espectros e curvas de calibração.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando soluções de concentração na ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mol L⁻¹ em CH₃CN de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à 25 ± 1 °C.

3.2.6 Espectrometria de Massas

As análises de espectrometria de massas com ionização via electrospray (ESI-MS), foram obtidas no equipamento Amazon – Ions Trap MS, no Centro de Biologia Molecular Estrutural da UFSC. As análises foram realizadas em solução de acetonitrila de grau espectroscópico com concentração aproximada de 500 ppb e fluxo estimado de 180 µL min⁻¹. A temperatura do capilar foi mantida entre 180 e 200 °C e a voltagem do capilar entre -400 e -500 V.

3.2.7 Eletroquímica

Os comportamentos redox dos compostos organometálicos foram investigados por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada em um potenciostato/galvanostato modelo BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC. Os experimentos foram realizados em acetonitrila de grau espectroscópico com concentração de 1,00 × 10-3 mol L-1 e sob atmosfera de argônio. Foi utilizado como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônio com concentração de 0,1 mol L⁻¹ e empregados os eletrodos de Ag/Ag⁺ (referência); platina (trabalho) e platina (auxiliar). Para a correção do eletrodo de referência foi utilizado o par ferroceno/ferrocínio como referência interna. A reversibilidade dos processos eletroquímicos heterogêneos foi analisada considerando os seguintes pontos (voltametria cíclica):a) a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔEp) deve ser de 59/n mV para processos reversíveis, no qual n representa o número de elétrons do processo; b) a razão entre as correntes de pico anódico e catódico (Ipa/Ipc) deve ser de aproximadamente igual a 1;c) se o potencial de pico (E_p) é independente da velocidade de varredura.

3.2.8 Difratometria de Raios X

As análises por difração de raios X em monocristal dos compostos **1-6** foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os monocristais obtidos dos compostos organometálicos foram analisados por difração de raios X de monocristal. Os dados serão coletados em um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação gerada por um tubo de molibdênio (MoK α λ = 0,71073 Å) e monocromador de grafite, em temperatura de 190,01 K. As estruturas cristalinas foram resolvidas através dos métodos diretos e parcialmente refinadas pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 (ALTOMARE *et al.*, 1999) e SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997), respectivamente. As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa Mercury. (MACRAE *et al.*, 2006). Tanto a coleta quanto a resolução das estruturas foram realizadas pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

As análises por difração de raios X em monocristal dos compostos **7** e **8** foram realizadas no Departamento de Química da Universidade do Leste da Finlândia. Os monocristais foram imersos em crio-óleo, montados em um loop de Nylon, e medidos a uma temperatura de 120 K. Os dados de difração de raios X foram coletados em um difratômetro Nonius Kappa CCD usando radiação Mo Ka (λ = 0,71073 UMA). As estruturas cristalinas foram resolvidas através dos métodos diretos e parcialmente refinadas pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa utilizando os mesmos programas utilizados para o refino das estruturas cristalinas dos compostos **1-6**.

3.2.9 Estudos Computacionais

Os cálculos computacionais para os compostos **1-6** foram realizados tanto em computador pessoal quanto no centro de processamento de alto desempenho disponibilizado pelo CESUP – UFRGS. Os cálculos de otimização de estrutura foram realizados no nível DFT utilizando o software ORCA versão 4.0.2 (NEESE, 2012). Um "*benchmark*" de alguns funcionais foi realizado a fim de estimar os funcionais que apresentam melhor correlação com os resultados experimentais. Todos os cálculos foram realizados com o conjunto de base de Ahlrich (SCHÄFER *et al*, 1992; WEIGEND *et al*, 2005), com resolução da identidade e correção de dispersão de Grimme (GRIMME *et al*, 2010). Os números de onda analíticos obtidos foram avaliados quanto ao ponto crítico e comparados com os dados de espectroscopia no IR. As transições eletrônicas bem como os orbitais foram computados utilizando TD-DFT com o modelo de solvatação CPCM, como implementado no programa ORCA 4.0.2, usando a mesma metodologia citada acima, sendo realizadas pelo Doutor André Amorim.

As otimizações de geometria dos compostos 7-9 foram realizadas no vácuo com o pacote de software Orca 4.2.1 (NEESE, 2017) no nível DFT usando o funcional WB97X-D3 (LIN et al, 2013; CHAI e HEAD-GORDON, 2008). O conjunto de bases escolhido foi ZORA-Def2-TZVP(-F) para todos os átomos, incluindo as correções relativistas do ZORA (SCHÄFER et al, 1992; SCHÄFER et al, 1994; WEIGEND et al, 2005; PANTAZIS, 2008). O algoritmo RIJCOSX foi empregado para acelerar os cálculos, usando a resolução de aproximação de identidade para a parte de Coulomb (RIJ) e a abordagem da cadeia de esferas para a parte de troca de Fock (COSX) (IZSÁK e NEESE, 2012). O GRID do DFT foi definida como GRID5, e do COSX foi GRIDX5. Para simular os espectros de absorção, foi empregada a teoria funcional da densidade dependente do tempo sob a aproximação de Tamm-Dancoff (PETRENKO et al, 2011) (TD-DFT/TDA) para obter as primeiras 40 excitações, usando o mesmo protocolo de cálculos. Para incluir os efeitos do solvente nas energias do estado excitado, foi utilizado o modelo de um polarizável continuo (MARENICH et al, 2009) (CPCM), usando acetonitrila como solvente. O método de TD-DFT/TDA também foi empregado para otimizar a geometria do primeiro estado excitado de singleto. O primeiro tripleto foi otimizado a partir do estado fundamental com um cálculo de UKS. O SOC sobre os resultados do TD-DFT foi incluído usando uma teoria de perturbação quase degenerada. As integrais do SOC usadas aqui foram calculadas usando uma aproximação de campo médio chamado RI-SOMF (1X) (NEESE, 2005). Imagens das geometrias complexas foram obtidas usando o

programa Chemcraft. Os cálculos realizados para estes compostos foram realizados pelo Doutorando Giliandro Farias.

3.2.10 Estudo de Estabilidade dos Compostos e Cinética de Liberação de CO

Para determinar a estabilidade dos compostos organometálicos, as bandas de transferência de carga foram monitoradas durante um período de 16 h na ausência de luz. Os compostos foram dissolvidos em água deionizada ou acetonitrila com concentrações de 1,00 × 10⁻³ mol L⁻¹ e posteriormente diluídos de forma que a absorbância inicial ficasse abaixo de 1.

Após investigar a estabilidade em solução, determinou-se o rendimento quântico (ϕ) de liberação de CO, monitorando a diminuição da banda de transferência de carga metal-ligante para cada composto organometálico na presença de luz. O ensaio de actinometria de ferrioxalato (BISCHOF *et al*, 2013) foi utilizado para determinar o fluxo de fótons da fonte de luz utilizada.

Para isso, 147,5 mg de tris(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado, previamente recristalizado em etanol, foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada, sendo adicionados posteriormente 5 mL de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹ e mais 5 mL de água deionizada, completando um volume total de 50 mL (solução A). Separadamente, 50 mg de 1,10-fenantrolina anidra foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada (solução B). Finalmente, 3,4 g de acetato de sódio tri-hidratado foram dissolvidos em 25 mL de água deionizada e 15 mL desta solução mãe misturada com 9 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e depois água deionizada adicionada a um total de 25 mL (solução C). Em seguida, o espectro de absorção de UV-Vis de uma solução A de concentração 0,006 mol L⁻¹ foi medido para verificar a absorção zero a 510 nm para assegurar que nenhuma decomposição tivesse ocorrido até agora. Para as medições, pipetaram-se 3 mL de uma solução 0,006 mol L⁻¹ da solução A para uma cubeta sendo as mesmas iluminadas utilizando lâmpadas LED de comprimentos de onda selecionados para os estudos de foto-liberação de CO com agitação durante um determinado tempo. Em seguida, 1 mL da solução irradiada foi transferido para um balão volumétrico de 10 mL contendo 1 mL de solução B e 0,5 mL de tampão C. Água deionizada foi adicionada a um total de 10 mL. Além disso, 1 mL da solução não-iluminada A foi tratada exatamente da mesma

maneira, e ambas as soluções foram armazenadas em escuridão absoluta por pelo menos 2 h. Suas absorções foram determinadas a 510 nm e a concentração de $[Fe(phen)_3]^{2+}$ foi calculada usando um coeficiente de absorção de ε_{510nm} = 11100 L mol⁻¹ cm⁻¹ (SAUERS *et al*, 2004).

O experimento foi repetido por pelo menos cinco tempos diferentes de iluminação e a absorbância foi representada em função do tempo. A quantidade de íons ferro(II) formados em um determinado intervalo de iluminação foi calculada de acordo com a Equação 2, na qual V₁ é o volume da solução de ferrioxalato iluminada, V₂ é a sua alíquota tomada para determinação de ferro ferroso e V₃ é o volume final após complexação com fenantrolina (todos em mililitros). $\Delta A(510 \text{ nm})$ é a diferença na absorção entre a solução iluminada e o controle não-iluminado, *I* o caminho óptico em cm e ϵ_{510nm} o coeficiente de absorção do complexo [Fe(phen)₃]²⁺.

$$nFe^{+2} = \frac{V_1 V_3 \Delta A_{510nm}}{10^3 V_2 \cdot l \cdot \varepsilon_{510nm}}$$
 Equação 2

O fluxo de fótons ϕ_p que passa pela cubeta por segundo é então calculado segundo a Equação 3 utilizando a relação entre o número de mols de Fe⁺² (nFe²⁺) de ferro ferroso produzido durante o tempo de iluminação (t) e ϕ_{λ} é o rendimento quântico (ϕ_p) para produção de ferro(II) no comprimento de onda de iluminação usado retirado da literatura (KUHN *et al*, 2004).

$$\phi_p = \frac{nFe^{+2}}{t.\phi_\lambda}$$
 Equação 3

As fontes de luz empregadas para realizar os ensaios de liberação de CO foram três conjuntos de LEDs com formato de bulbo e potência nominal de 17 W, com os comprimentos de onda $\lambda_{385} = 385 \pm 10$ nm (fluxo de fóton = 1,13 × 10⁻⁸ Einstein s⁻¹) e $\lambda_{410} = 410 \pm 5$ nm (fluxo de fótons = 1,03 × 10⁻⁸ Einstein s⁻¹) para os compostos carbonílicos de Mn **1-3** e um conjunto de LEDs com comprimento de onda $\lambda_{453'} = 453 \pm 9$ nm (fluxo de fótons = 5,03 x 10⁻⁹ Einstein s⁻¹) para os compostos carbonílicos de Mn **7** e **8**. A distância entre o analito e a lâmpada foi estabelecida em

3,0 cm, onde a fonte de luz foi disposta perpendicularmente à amostra e controlados por meio da IDE Arduino 1.8.5 e uma placa de Arduino UNO R3. Todo o conjunto, fontes de luz, sistema IDE Arduino e placa de Arduino foram colocadas dentro de uma caixa preta com dois compartimentos desenvolvida e confeccionada pelos doutorandos André Luiz Amorim e Vitor Correa Weiss, conforme demonstrado na Figura do Apêndice I, garantindo que a única fonte de luz incidente sobre o analito fosse a luz de interesse. Para os compostos de Re **4-6** foi utilizada uma lâmpada ultravioleta de potência nominal de 20 W, dimensões de 40 cm comprimento por 8 cm de diâmetro e comprimento de onda $\lambda_{254} = 254 \pm 10$ nm (fluxo de fótons = 2,65 × 10^{-9} Einstein s⁻¹) localizada dentro de uma câmara escura de UV para revelação de placas cromatográficas. A amostra foi disposta em um ângulo aproximado de 60° a 15 cm da fonte de luz.

3.2.11 Interação com Substrato Deoximioglobina

Como forma complementar de detecção do monóxido de carbono liberado e de quantificação dos equivalentes de CO liberado durante foto-indução, foi realizado o teste de interação entre o monóxido de carbono liberado e deoximioglobina. O teste empregado é similar ao abordado na literatura para deoximioglobina (ATKIN *et al*, 2011).

Se os compostos liberam CO livre em solução, ele converterá deoxi-Mb em MbCO. Ao monitorar a mudança na absorbância a 540 nm, a proporção de deoxi-Mb que foi convertida em MbCO pode ser determinada por análise espectroscópica de UV-Vis. Para este estudo, optou-se por usar uma concentração de mioglobina, na cubeta, pelo menos três vezes maior do que a concentração dos complexos, para fornecer um equivalente de mioglobina a cada CO potencialmente liberado por complexo.

Uma solução estoque de mioglobina com uma concentração de aproximadamente 1,80 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ (9,22 mg, 3 mL) foi preparada dissolvendo a proteína em uma solução de PBS desgaseificada (0,1 mol L⁻¹, pH 7,4). Os compostos organometálicos foram dissolvidos em água, resultando em concentrações de 3 × 10⁻³ mol L⁻¹. As medidas foram realizadas através da diluição da solução de MCC em solução de mioglobina e um excesso de ditionito de sódio foi

adicionado para converter a mioglobina em deoxi-Mb. As concentrações finais na cubeta foram calculadas de forma que a concentração de composto carbonílico organometálico fosse 3x menor que a concentração de mioglobina. As cubetas foram seladas com uma tampa de Teflon, evitando a perda de monóxido de carbono. As amostras foram irradiadas de forma idêntica ao ensaio de liberação de CO relatado anteriormente, mas usando apenas os compostos **1**, **2**, **3** e **7**, pois os compostos **4-6** utilizam LED λ_{254} , o qual causa alterações consideráveis no espectro de UV-Vis da mioglobina durante o processo de fotoexcitação, impossibilitando a quantificação da liberação de CO por este método para estes compostos. A fim de detectar a influência do ditionito de sódio na liberação de monóxido de carbono, as amostras também foram analisadas sem a incidência de luz.

A quantidade de CO liberada foi medida espectrofotometricamente através da absorbância da banda Q referente a espécie COMb a 540 nm utilizando a Equação 4 (BISCHOF *et al*, 2013), na qual C₀(Mb) é a concentração inicial de mioglobina, *I* o caminho óptico, A(*t* = 0) a absorção em t = 0 e ε_{540nm} o coeficiente de absorção da mioglobina a 540 nm retirado da literatura com ε_{540nm} = 15.400 L mol⁻¹ cm⁻¹ (ANTONINI e BRUNORI, 1971).

$$c(MbCO) = \left(\frac{A(t)}{l} - \frac{A(t=0)}{l}\right) \frac{1}{\varepsilon_{540nm}(MbCO) - (A(t=0)/C_0(Mb).l)} \qquad Equação 4$$

3.3 SÍNTESES DOS LIGANTES

3.3.1 Síntese do 6-amino-6-metilperhidro-1,4-diazepina (aaz)

A síntese do 6-amino-6-metilperhidro-1,4-diazepina (aaz) foi realizada com base no procedimento publicado por Aime e colaboradores (AIME *et al*, 2004) com algumas modificações conforme apresentado na Figura 14. Figura 14. Rota sintética do ligante aaz.



Fonte. O autor.

Em um balão de fundo redondo, contendo uma solução metanólica de etilenodiamina (3,005 g, 50 mmol, 3,4 mL), adicionou-se lentamente benzaldeído (10,612 g, 100 mmol, 10,2 mL) e manteve-se a solução reacional sob refluxo e agitação por 12 h. Após resfriar o sistema, adicionou-se lentamente e sob agitação NaBH₄ (1,9 g; 50 mmol), mantendo-se sob agitação por cerca de 2 h. A solução foi evaporada e o sólido resultante foi redissolvido em CH₂Cl₂ e posteriormente lavado 8 vezes com alíquotas de 50 mL de uma solução saturada de NaHCO3. A fase orgânica, a qual contém o produto, foi seca com Na2SO4 anidro, filtrada e acondicionada em Erlenmeyer. Sobre esta gotejou-se ácido acético glacial (6,05 g; 100 mmol; 5,76 mL), sob agitação e banho de gelo, resultando na formação de um precipitado branco correspondente ao composto acetato de N,N'dibenziletilenodiamina. A solução foi filtrada a vácuo e o precipitado lavado com CH₂Cl₂ gelado. O sal resultante foi armazenado em dessecador e mantido na bomba de vácuo por cerca de 2 h, e de caráter preliminar acompanhou-se a pureza do produto determinando o ponto de fusão (116°C). Rendimento da etapa: 93% em relação ao reagente etilenodiamina (16,77 g, 46,5 mmol).

Na segunda etapa da reação, transferiram-se 12,98 g (36 mmol) do sal da amina para um balão, juntamente com 100 mL de etanol e nitroetano (2,6 mL; 36

mmol, 1,05 g cm³). Sobre esta solução e sob agitação, adicionou-se lentamente 9,03 ml de uma solução de formaldeído 37% (3,54 g, 117,9 mmol, 1,06 g cm³) sendo a mistura reacional mantida sob refluxo por 3 horas. O solvente foi evaporado e o produto, um óleo marrom avermelhado, foi redissolvido em 150 mL de CH₂Cl₂ e lavado com solução saturada de NaHCO₃ (8 x 40 mL). A fase orgânica foi recolhida, seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada, transferida para um balão e rotaevaporada até secura.

Todo produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando sílica gel cromatográfica (70–230 mesh) como fase estacionária e CH_2Cl_2 como eluente (Rf = 0,4). Rendimento da coluna: 88% (10,2 g, 31,68 mmol). A seguir, 6 g do produto purificado foram dissolvidos em uma solução etanol-água (9:1 v:v), o que exigiu um leve aquecimento para a dissolução total do composto, sendo realizada a redução do composto via hidrogenação catalítica por 24 h, utilizando Pd/C (10%, 1 g) como catalisador. O produto da hidrogenação foi filtrado em leito de celite, seco à pressão reduzida e caracterizado via IR e ¹H-NMR, Figuras 15 e 16, respectivamente. Rendimento de 93%.

Figura 15. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante aaz. (ATR, cm⁻¹): v(N-H) 3333; v(C-H) 2929; δ_s (N-H) 1595; δ_s (C-H) 1456; v(C-N) 1315-1115, v(N-H) 902-743.





3.3.2 Síntese do 6-amino-1, 4, 6-trimetil-1, 4-diazacicloheptano (Me₂aaz)

A síntese do 6-amino-1,4,6-trimetil-1,4-diazacicloheptano (Me₂aaz) foi realizada com base no procedimento publicado por Appel e colaboradores (APPEL *et al*, 2001) conforme demonstrado na Figura 17.

Figura 17. Rota sintética do ligante Me₂aaz.



Fonte. O autor.

Em um balão de fundo redondo, foram misturados dimetil-etilenodiamina (8,70 mL, 7,13 g, 81 mmol) e nitroetano (5,80 mL, 6,08 g, 1,05 g mL⁻¹, 81 mmol). À esta solução, foram adicionados lentamente formaldeído 37% (12,26 mL, 13,37 g, 1,09 g mL⁻¹,165 mmol) formando uma solução amarelo pálido a qual foi mantida sob agitação à 95 °C por 1 h, tornando-se uma solução vermelho escuro.

Após resfriamento da solução resultante, foram adicionados 10 mL de água e realizada extração, 4 vezes (30 mL cada) com éter etílico. A fase orgânica, a qual contém o produto, foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada, transferida para um balão e rotaevaporada resultando um óleo vermelho escuro. Este óleo foi destilado utilizando uma coluna de destilação pequena à pressão reduzida resultando em um óleo amarelo claro. P.E = 110 °C/0,1 mmHg. Rendimento 65% em relação ao reagente dimetil-etilenodiamina.

Na segunda etapa da reação, 5,3 g do produto foram dissolvidos em etanol e adicionados 6,7 g do catalisador Haney-Nickel, sendo realizada a redução do composto via hidrogenação catalítica por 16 h. O produto da hidrogenação foi filtrado em leito de celite e seco a pressão reduzida, resultando em um óleo incolor, o qual foi caracterizado via IR e ¹H-NMR, Figuras 18 e 19 respectivamente. Rendimento de 72%.





Figura 19. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante Me₂aaz. δ (ppm): 0.88 (s, 3H, CH₃); 2,05 (s, 2H, NH); 2,19 (s, 1H, CH₂); 2,22 (s, 1H, CH₂); 2,24 (s, 6H, CH₃); 2,31 (s, 1H, CH₂); 2,34 (s, 1H, CH₂); 2,36-2,41 (m, 2H, CH₂); 2,45-2,52 (m, 2H, CH₂).



3.3.3 Síntese do 1, 4, 7 – triazaciclononano (tacn)

O ligante 1, 4, 7 – triazaciclononano, Figura 20, um sólido cristalino branco, foi adquirido comercialmente da marca Merck[®] com grau de pureza de 97% e caracterizado via espectroscopia no IR e ¹H-NMR, Figuras 21 e 22 respectivamente.

Figura 20. Ligante 1, 4, 7 – triazaciclononano.



Fonte. O autor.

Figura 21. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante tacn. (ATR, cm⁻¹): v(N-H) 3359; v(C-H) 2954-2802; δ_s (N-H) 1656; δ_s (C-H) 1477; v(C-N) 1298-1093.



Figura 22. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante tacn. δ (ppm): 2,62 (s, 12H, CH₂).


3.3.4 Síntese do 2-fenil-5-(2-piridinil)-1,3,4-oxadiazol (OXAH)

O ligante OXAH, Figura 23, foi sintetizado pelo grupo de pesquisa do Professor Tiago Pacheco de Camargo na Universidade Tecnológica Federal do Paraná conforme descrito abaixo.

Figura 23. Ligante OXAH.



Fonte. O autor.

À um balão de 125 mL contendo 1,5 mL de cloreto de tionila em 20 mL de diclorometano, foram adicionados 0,489 g (4,0 mmol) de ácido benzoico e duas gotas de dimetilformamida. A reação foi mantida sob agitação por 3,0 h. O solvente foi removido em rotaevaporador. Na etapa seguinte, ao balão contendo o cloreto de ácido foram adicionados 0,647 g do 5-(2-piridil)-tetrazol e 20 mL de piridina. A reação foi mantida sob agitação a 110 °C por 24 h sendo o sistema vertido em 100 mL de água destilada e o pH ajustado para 10 com uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Em seguida a suspensão formada foi colocada em banho de gelo por 1 h, havendo precipitação de um sólido castanho o qual foi filtrado em funil de Buchner. O sólido resultante foi purificado por coluna cromatográfica em sílica usando como eluente diclorometano/acetato de etila (9:1 v:v), sendo o produto a segunda fração separada na coluna. O produto final foi um sólido branco o qual foi caracterizado via IR e ¹H-NMR, Figuras 24 e 25 respectivamente. Ponto de fusão = 125,1-125,7 °C. Rendimento 42%.

Figura 24. Espectro na região do infravermelho via ATR para o ligante OXAH. (ATR, cm⁻¹): $v(C-H_{Ar})$ 3050-2840; $v(C=C_{Ar})$ 1586-1546; δ_s (C-H) 1462; $v(C-N_{Ar})$ 1248.



Figura 25. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante OXAH. δ (ppm): 7,44-7,60 (*m*, 4H, CH-Ar); 7,92 (*td*, *J* = 7,8; 1,8 Hz, 1H, CH-Ar); 8,19-8,27 (*m*, 2H, CH-Ar); 8,33 (*dt*, *J* = 7,9; 1,1 Hz 1H, CH-Ar); 8,83 (*ddd*, *J* = 4,8; 1,8; 0,9 Hz; 1H, CH-Ar).



3.3.5 Síntese do 2-(4-dimetilamino-fenil)-5-(2-piridinil)-1,3,4-oxadiazol (OXANMe₂)

O ligante OXANMe₂, Figura 26, foi também sintetizado pelo grupo de pesquisa do Professor Tiago Pacheco de Camargo na Universidade Tecnológica Federal do Paraná conforme descrito em seguida.

Figura 26. Ligante OXANMe₂



Fonte. O autor.

Em um balão de 125 mL foram colocados 2,50 g do ácido 4-nitrobenzóico, e então adicionados 20 mL de diclorometano previamente seco em peneira molecular e 1,5 mL de cloreto de tionila. O sistema foi deixado em refluxo por 5 horas até a total solubilização do sólido. Em seguida, o solvente e o excesso de cloreto de tionila foram removidos em rotaevaporador. Na etapa seguinte, foram adicionados 2,25 g do 2-(*2H*-tetrazolil)-piridina e 20 mL de piridina, mantendo-se a mistura reacional sob agitação e refluxo por 24 horas. Após este período, o sistema foi vertido em água gelada para a precipitação do produto, o qual foi filtrado em funil de Buchner sendo obtido um sólido marrom que foi purificado via coluna cromatográfica em sílica empregando uma mistura de solventes diclorometano/acetato de etila (9:1) para saída da impureza e depois uma mistura diclorometano/acetato de etila (1:1) para a retirada do produto, resultando um sólido amarelo, nomeado como oxa-NO₂. Rendimento de 74,2 %.

Em seguida, para a redução do grupo NO₂ à NH₂, em um balão de fundo redondo de 125 mL contendo 2,75 g do oxa-NO₂ previamente dissolvidos em 30 mL de uma mistura (1:1) Etanol/THF foram adicionados 11,50 g de cloreto de estanho. O sistema foi deixado sob agitação e refluxo por 16 horas. Após esse período, os solventes foram retirados em rotaevaporador e o sólido resultante foi transferido para

um béquer de 100 mL e deixado em agitação por 2 horas em uma solução de NaOH 10%. Na etapa seguinte, o solido foi filtrado e lavado com bastante água. O sólido amarelo resultante foi purificado em coluna cromatográfica em sílica com uma mistura de solventes diclorometano/acetato (7:3). Rendimento: 47,5 %

Após a obtenção do ligante na forma reduzida foi realizada a metilação do grupo amina. Nesta etapa, à um balão de 50 mL contendo uma mistura de HCI 3,0 mol L⁻¹ (3 mL) e formaldeído 37% (1,52 mL), foram adicionados 0,786 g do oxa-NH₂ e 0,898 g boridreto de sódio previamente dissolvidos em 25 mL de THF. O sistema foi mantido sob agitação e banho de gelo, mantendo a temperatura sempre entre -5 a 5 °C. A mistura resultante foi basificada até pH 14, usando uma solução 3,0 mol L⁻¹ de NaOH. A suspensão formada foi filtrada e a solução resultante foi guardada para precipitação de mais produto. O sólido amarelo fluorescente foi lavado com água e caracterizado via IR e ¹H-NMR, Figuras 27 e 28. Ponto de fusão = 164,3 – 164,9 °C Rendimento: 46 %





Figura 28. Espectro de ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) para o ligante OXANMe₂. δ (ppm): 2,78 (s, 6H, CH-Alif); 6,44-6,52 (m, 2H, CH-Ar); 6,97 (s, 1H, CH-Ar); 7,15 (ddd, J = 7,6; 4,8; 1,2 Hz; 1H, CH-Ar); 7,59 (*td*, J = 7,7; 1,7 Hz; 1H, CH-Ar); 7,74-7,81 (*m*, 2H, CH-Ar); 8,00 (*dt*, J = 7,9; 1,1 Hz; 1H, CH-Ar); 8,49-8,53 (*m*, 1H, CH-Ar).



3.4 SÍNTESES DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS COM OS LIGANTES AMÍNICOS

3.4.1 Síntese dos compostos [Mn(aaz)(CO)₃]Br (1), [Mn(Me₂aaz)(CO)₃]Br (2), [Mn(tacn)(CO)₃]Br (3)

As sínteses dos três compostos carbonílicos de Mn com os ligantes amínicos aaz, Me₂aaz e tacn (Figura 29) foram realizadas de forma similar ao descrito na literatura (GONZALEZ *et al*, 2012).



Figura 29. Esquema de síntese dos compostos 1, 2 e 3.

Fonte. O autor.

Em um tubo Schlenk coberto com papel alumínio, contendo 10 mL de acetonitrila seca e previamente desgaseificada através de congelamento e descongelamento (3 vezes) em N₂ líquido, foram adicionados 0,344 mmol do composto Mn(CO)₅Br e 0,344 mmol dos respectivos ligantes aaz, Me₂aaz ou tacn. As misturas reacionais foram então postas sob leve refluxo na ausência de luz durante 12 h, ocorrendo a formação de precipitados amarelos. Os precipitados foram filtrados e lavados com CH₂Cl₂ e redissolvidos em CH₃CN obtendo-se monocristais amarelos adequados à análise de difração de raios X, para determinação da estrutura cristalina dos compostos 1 e 3. Monocristais amarelos adequados à análise de difração de um equivalente de AgNO₃ à uma solução etanólica de 2. O brometo de prata formado foi filtrado e a solução deixada em repouso à temperatura ambiente, obtendo-se cristais amarelos. Rendimentos: (1) = 68%; (2) = 70%; (3) = 71%.

[Mn(aaz)(CO)₃]Br – Números de onda IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3335 (ν , N-H_{alif}), 3192-3097 (ν , C-H_{alif}); 2024-1879 (ν , C=O); 1465 (δ , C-H_{alif}). Comprimento de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ _{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 349 (1317). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, m/z): 268,0 [Mn(aaz)(CO)₃]⁺¹. Análise elementar de CHN (C₉H₁₅BrMnN₃O₃), Encontrado (calculado): C, 30,35 (31,06); H, 4,39 (4,34); N, 11,74 (12,07). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-d₆, δ , ppm): 1,07 (*s*, 3H, CH₃); 2,30-2,40 (*s*, 2H, CH₂); 2,65-2,78 (*d*, 7,8 Hz, 2H, CH₂); 2,88-2,98 (*m*, 2H, CH₂); 3,21 (*m*, 2H, CH₂); 4,54 (*s*, 2H, NH₂); 6,24 (*s*, 2H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso-d₆, δ , ppm): 19,7; 54,1; 58,0; 61,5.

[Mn(Me₂aaz)(CO)₃]Br – Números de onda IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3168 (v, N-Halif), 2962-2882 (ν, C-Halif); 2020-1893 (ν, C=O); 1482 (δ, C-Halif). Comprimento de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 354 (1368). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, $[Mn(Me_2aaz)(CO)_3]^{+1}$. m/z): 296,1 Análise elementar de CHN (C₁₁H₁₉BrMnN₃O₃), Encontrado (calculado): C, 34,79 (35,13); H, 5,27 (5,09); N, 11,45 (11,17). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-*d*₆, δ, ppm): 1,11 (s, 3H, CH₃); 2,59-2,72 (m, 2H, CH₂); 2,72-2,86 (m, 2H, CH₂); 2,96 (s, 6H, CH₃); 2,99-3,08 (m, 2H, CH₂); 5,05 (s, 2H, NH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso- d_6 , δ , ppm): 20,0; 56,5; 58,9; 64,0; 70,6; 219,4 (CO).

[Mn(tacn)(CO)₃]Br – Números de onda IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3114 (ν , N-H_{alif}), 2952-2886 (ν , C-H_{alif}); 2019-1870 (ν , C=O); 1482 (δ , C-H_{alif}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ max em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 344 (1102). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, m/z): 267,9 [Mn(TACN)(CO)₃]⁺¹. Análise elementar de CHN (C₉H₁₅BrMnN₃O₃), Encontrado (calculado): C, 30,53 (31,06); H, 4,28 (4,34); N, 11,58 (12,07). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-d₆, δ , ppm): 2,57-2,74 (*m*, 6H, CH₂); 2,81-2,98 (*m*, 6H, CH₂); 6,71 (*s*, 3H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso-d₆, δ , ppm): 49,7; 220,9 (CO).

3.4.2 Síntese dos compostos [Re(aaz)(CO)₃]Cl (4), [Re(Me₂aaz)(CO)₃]Cl (5) e [Re(tacn)(CO)₃]Cl (6)

A síntese dos três compostos de rênio com os ligantes amínicos aaz, Me₂aaz e tacn (Figura 30) foram realizadas de forma similar ao descrito na literatura (GONZALEZ, 2012).



Figura 30. Esquema de síntese dos compostos 4, 5 e 6.

Fonte. O autor.

Em um tubo Schlenk coberto com papel alumínio, contendo 10 mL de acetonitrila seca e previamente desgaseificada através de congelamento e descongelamento (3 vezes) em N₂ líquido, foram adicionados 0,300 mmol do composto Re(CO)₅Cl e 0,309 mmol dos respectivos ligantes aaz, Me₂aaz ou tacn. As misturas reacionais foram então postas sob agitação e leve refluxo na ausência de luz durante 12 h, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo claro para **4** e branco para **5** e **6**. Os precipitados foram filtrados e lavados com CH₂Cl₂. Recristalização em CH₃CN proporcionou a obtenção de monocristais brancos adequados à análise de difração de raios X para determinação da estrutura cristalina do composto **5**. Monocristais adequados à análise de difração de raios X para o

composto **6** só puderam ser obtidos após uma síntese paralela utilizando-se como composto de partida o composto $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ e recristalização em CH₃CN, obtendo-se o composto **6** com brometo como contra-íon. Rendimentos: (**4**) = 73%; (**5**) = 72%; (**6**) = 71%.

[Re(aaz)(CO)₃]Cl – Números de onda de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3321-3086 (ν , N-H_{alif}), 2968-2872 (ν , C-H_{alif}); 2075-1860 (ν , C=O); 1470 (δ , C-H_{alif}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 214 (7825), 259 (4523). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, m/z): 400,1 [Re(aaz)(CO)₃]¹⁺. Análise elementar de CHN (C₉H₁₅MnN₄O₆.CH₃CH₂OH), Encontrado (calculado): C, 26,54 (26,03); H, 4,26 (4,17); N, 11,44 (11,04). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-*d*₆, δ , ppm): 1.07 (*s*, 3H, CH₃); 2.34-2.37 (*m*, 2H, CH₂); 2,71,-2,76 (*m*, 2H, CH₂); 2,92-2,94 (*m*, 2H, CH₂); 3,20-3,22 (*m*, 2H, CH₂); 4,54 (*s*, 2H, NH); 6,24 (*s*, 2H, NH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso-*d*₆, δ , ppm): 18,8; 54,5; 59,6; 60,9; 195,4 (CO); 196,6 (CO).

[Re(Me₂aaz)(CO)₃]Cl – Números de onda de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3126-3044 (ν , N-H_{alif}), 2979-2890 (ν , C-H_{alif}); 2173-1901 (ν , C≡O); 1486 (δ , C-H_{alif}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 214 (9278), 257 (5268). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, m/z): 428,5 [Re(Me₂aaz)(CO)₃]¹⁺. Análise elementar de CHN (C₁₁H₁₉CIReN₃O₃), Encontrado (calculado): C, 27,75 (28,54); H, 3,78 (4,14); N, 8,89 (9,08). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-*d*₆, δ , ppm): 1,18 (s, 3H, CH₃); 2,88-2,96 (*m*, 4H, CH₂); 3,08 (s, 6H, CH₃); 3,37-3,47 (*m*, 4H, CH₂); 5,62 (s, 2H, NH₂). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso-*d*₆, δ , ppm): 19,1; 56,7; 60,6; 64,4; 70,5; 195,1 (CO); 196,5 (CO).

[Re(tacn)(CO)₃]Cl – Números de onda de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3107-3060 (ν , N-H_{alif}), 2954-2802 (ν C-H_{alif}); 2015-1876 (ν , C=O); 1450 (δ , C-H_{alif}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionado (H₂O, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 213 (6895), 255 (3884). Pico base obtido via MS (CH₃CN, ESI, m/z): 400,3 [Re(tacn)(CO)₃]¹⁺. Análise elementar de CHN (C₉H₁₅CIReN₃O₃), Encontrado (calculado): C, 24,64 (24,86); H, 3,28 (3,48); N, 8,89 (9,66). ¹H-NMR (400 MHz, dmso-d₆, *δ*, ppm): 2,86-2,93 (*m*, 6H, CH₂); 2,95-3,02 (*m*, 6H, CH₂); 7,10 (*s*, 3H, NH). ¹³C-NMR (100 MHz, dmso-*d*₆, *δ*, ppm): 50,0; 196,4. (CO).

3.5 SÍNTESES DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS COM OS LIGANTES IMÍNICOS OXAH E OXANMe₂.

3.5.1 Síntese dos compostos [Mn(OXAH)(CO)₃Br] (7), [Mn(OXANMe₂)(CO)₃Br] (8), [Re(OXAH)(CO)₃Br] (9)

As sínteses dos compostos carbonílicos de Mn (7) e (8) e de Re (9) com os ligantes imínicos OXAH e OXANMe₂, mostradas na Figura 31, foram realizadas de forma idêntica às descritas para todos os compostos organometálicos reportados anteriormente e de forma similar ao descrito na literatura (GONZALEZ, 2012). Recristalização em CH₃CN proporcionou a obtenção de monocristais, alaranjados para os compostos 7 e amarelos para o composto 9, adequados à análise de difração de raios X para determinação das estruturas cristalinas. Rendimentos: (7) = 75%; (8) = 69%; (9) = 71 %.

Figura 31. Esquema de síntese dos compostos 7, 8 e 9.



[Mn(OXAH)(CO)₃Br] – Números de onda de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3032-2851 (ν , C-H_{Ar}), 2036, 1947, 1930 (ν , C=O); 1610 (ν , C=C_{Ar}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionados (CH₃CN, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 254 (19466); 369 (2045); 428 (2134). Análise elementar de (C₁₆H₉BrMnN₃O₄), Encontrado (calculado): C, 43,49 (43,47); H, 1,51 (2,05); N, 9,73 (9,50). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 7,75 (*dt*, *J*=14,8;7,2 Hz 3H); 7,90 (*t*, *J*=6,6 Hz, 1H); 8,25 (*d*, *J*=7,5 Hz 2H); 8,38 (*t*, *J*=7,8 Hz 1H); 8,49 (*d*, *J*=7,8 Hz 1H); 9,29 (*d*, *J*=5,4 Hz 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 122,2; 124,9; 127,8; 129,2; 130,3 137,1 140,6; 141,9; 155,8; 163,71; 166,9; 223,8 (CO).

[Mn(OXANMe₂)(CO)₃Br] – Números de onda de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3062-2924 (ν , C-H_{Ar}), 2036, 1951, 1924 (ν , C=O); 1600 (ν , C=C_{Ar}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionados (CH₃CN, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 318 (18474); 384 (22051). Análise elementar de CHN (C₁₈H₁₄BrMnN₄O₄), Encontrado (calculado): C, 44,28 (44,56); H, 2,96 (2,91); N, 10,77 (11,55). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 3,09 (*s*, 6H); 6,93 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2H); 7,84 (*t*, *J* = 6,4 Hz, 1H); 8,00 (*d*, *J* = 8,5 Hz, 2H); 8,36 (*dd*, *J* = 20,5, 7,7 Hz, 2H); 9.24 (*d*, J = 5,2 Hz, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 107,9; 112,1; 124; 129,1; 140,2; 141,9; 153,5; 155,2; 162; 167,8; 219,9 (CO); 222,3 (CO); 223,7 (CO).

[Re(OXAH)(CO)₃CI] – Números de onda IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3062-2851 (*ν*, C-H_{Ar}), 2030, 1928, 1906 (*ν*, C=O); 1607 (*ν*, C=C_{Ar}). Comprimentos de onda do espectro de absorção eletrônica selecionados (CH₃CN, λ_{max} em nm) e seu respectivo valor de ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 297 (21899); 379 (3145). Análise elementar de CHN (C₁₆H₉CIReN₃O₄.0,3CH₃CN), Encontrado (calculado): C, 36,52 (36,84); H, 1,04 (1,84); N, 9,37 (8,54). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 7,73 (*t*, *J*=7,6 Hz, 2H); 7,80 (*t*, *J*=7,4 Hz, 1H); 7,95 (dd, *J*=7,6;5,7 Hz 1H); 8,26 (*d*, *J*=7,5 Hz 2H); 8,52-8,26 (*m*, 1H); 8,60 (*d*, *J*=7,8 Hz, 1H); 9,15 (*d*, *J*=5,3 Hz, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ , ppm): 121,7; 125,8; 128; 130,3; 130,7; 134,3; 141,2; 141,7; 155,1; 166,6; 168,3; 197,1 (CO); 196,7 (CO).

4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE MANGANÊS E RÊNIO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn (1-3) E DE Re (5-6) COM OS LIGANTES AMÍNICOS AAZ, Me₂AAZ E TACN

4.1.1 Difratometria de raios X

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre os feixes de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionados ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constitui o feixe difratado, sendo possível determinar a estrutura de um composto no estado sólido (JENKINS e SNIDER, 1996).

Para os compostos **1**, **2**, **3**, **5 e 6** foram obtidos cristais adequados para análise por difratometria de raios X sendo que todos os cristais obtidos apresentaram boa estabilidade sob condições ambientes. As estruturas desses compostos estão apresentadas nas Figuras 32 e 33.

Figura 32. Estruturas moleculares de **1** (esquerda), **2** (centro) e **3** (direita). Hidrogênios e contra-íons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%.



Figura 33. Estruturas moleculares de **5** (esquerda) e **6** (direita). Hidrogênios e contra-íons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%.



Como esperado, todas as estruturas possuem geometria de coordenação octaédrica distorcida, com os ligantes apresentando um modo de coordenação facial através nos nitrogênios amínicos. O composto **1** mostra um sistema cristalino monoclínico e um grupo espacial $P2_1/c$, enquanto que **2** e **3** têm um sistema cristalino ortorrômbico e grupos espaciais $Pna2_1$ e *Pbca*, respectivamente. Os ângulos de ligação dos compostos, apresentados na Tabela 3, mostram uma distorção maior de **1** e **2** quando comparados a **3**, como esperado.

	ninentos de	Filgaçau (A)		(graus) selecionad	JUS para 1, j	z, j, j e u .
Comprimentos de Ligação (Å)	1	2	3	Comprimentos de Ligação (Å)	5	6
Mn1-C1	1,804(4)	1,793(6)	1,809(3)	Re1-C1	1,925(2)	2,003(4)
Mn1-C2	1,809(4)	1,801(7)	1,814(3)	Re1-C2	1,920(2)	1,902(3)
Mn1-C3	1,806(4)	1,811(7)	1,802(3)	Re1-C3	1,918(19)	1,875(3)
Mn1-N1	2,068(3)	2,046(4)	2,074(2)	Re1-N1	2,174(15)	2,270(3)
Mn1-N2	2,097(3)	2,110(6)	2,069(2)	Re1-N2	2,239(15)	2,173(3)
Mn1-N3	2,098(3)	2,109(5)	2,071(2)	Re1-N3	2,242(15)	2,165(3)
Ângulos de	1	2	2	Ângulos de	E	e
ligação (graus)	I	2	3	ligação (graus)	5	0
C1-Mn1-C2	86,22(16)	88,2(3)	90,02(12)	C1- Re1-C2	91,08(8)	95,32(16)
C1-Mn1-C3	90,11(18)	89,8(3)	88,95(14)	C1- Re1-C3	88,94(8)	89,73(17)
C2-Mn1-C3	92,09(15)	89,3(4)	90,11(13)	C2- Re1-C3	88,14(8)	94,86(15
N1-Mn1-N2	81,15(10)	82,3(2)	81,19(8)	N1- Re1-N2	77,79(6)	81,80(10)
N1-Mn1-N3	82,33(11)	81,93(19)	81,12(8)	N1- Re1-N3	78,68(5)	77,10(10)
NO Mp1 NO	7/ 58(11)	76 6(2)	80 88/8)	N2_Ro1_N3	72 68(5)	73 24(10)

Tabela 3 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (graus) selecionados para 1, 2, 3, 5 e 6.

Para os compostos **1** e **2**, o ângulo de ligação N2-Mn1-N3 (74,58(11) graus para **1** e 76,6(2) graus para **2**) é significativamente menor em comparação com N1-

Mn-N2 (81,15(10) graus para **1** e 82,3(2) graus para **2**) e N1-Mn1-N3 (82,33(11) graus para **1** e 81,93(19) graus para **2**). Isso ocorre porque N2 e N3 estão posicionados no interior do anel macrocíclico dos ligantes aaz e Me₂aaz enquanto N1 está fora do anel macrocíclico, o que dá a N1 maior liberdade conformacional em relação a N2 e N3. No caso do composto **3**, todos os ângulos de ligação N-Mn1-N são muito semelhantes devido à elevada simetria do ligante tacn, um macrociclo de nove membros.

Para os compostos **1**, **2** e **3** as ligações Mn1-C são mais curtas do que as ligações Mn1-N, devido ao forte efeito de retrodoação (retroligação π) entre esses átomos, o que aumenta a distorção na geometria octaédrica. Nas estruturas dos compostos **1** e **2** as distâncias de ligação Mn1-N1 (2,068(3) Å para **1** e 2,046(4) Å para **2**) são mais curtas que Mn1-N2 (2,097(3) Å para **1** e 2,110(6) Å para **2**) e Mn1-N3 (2,098(3) Å para **1** e 2,109(5) Å para **2**). Isso ocorre devido ao nitrogênio amínico N1 estar posicionado fora do anel macrocíclico desses ligantes, o que lhes confere maior liberdade conformacional e interação com o centro metálico de Mn1. Consequentemente, os comprimentos de ligação Mn1-C1 para estes dois compostos (1,804(4) Å para **1** e 1,793(6) Å para **2**) são ligeiramente mais curtos do que Mn1-C2 (1,809(4) Å para **1** e 1,801(7) Å para **2**) e Mn1-C3 (1,806(4) Å para **1** e 1,811(7) Å para **2**) devido a influência trans.

Como N1 está mais próximo do centro metálico, a densidade eletrônica sobre o metal é maior, resultando em uma maior retrodoação (retroligação π) entre os átomos Mn1-C1 em comparação com os átomos Mn1-C2 e Mn1-C3 para **1** e **2**. Por outro lado, para o composto **3**, todas as distâncias de ligação Mn1-N são muito semelhantes devido à alta simetria do ligante tacn. Além disso, os compostos **1-3** apresentam ângulos de ligação e comprimentos de ligação que são comparáveis aos dos compostos tricarbonílicos de Mn(I) com ligantes quelatos nitrogenados previamente relatados na literatura, tal como [Mn(CO)₃(k^3 -tpa)]⁺ (SACHS *et al*, 2016).

Os arranjos moleculares dos compostos de Re **5** e **6** (Figura 33) também apresentam geometria de coordenação octaédrica distorcida com os ligantes coordenados ao centro metálico de modo facial através dos nitrogênios amínicos, com um nitrato para **5** e cloreto para **6** como contra-íon. O composto **5** mostra um sistema cristalino monoclínico e o grupo espacial *P*2₁/c enquanto **6** tem um sistema cristalino ortorrômbico e um grupo espacial *Pbca*.

Analisando os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação apresentados na Tabela 3 para os dois compostos, pode-se notar que o composto **6** mostra uma distorção maior do que **5**, o que contrasta com a elevada simetria do ligando tacn. No composto **6**, os comprimentos de ligação de Re1-C (2,003(4) Å; 1,902(3); 1,875(3)) Å e Re1-N(2,270(3) Å; 2,173(3) Å; 2,165(3) Å são mais distintos entre si, ao contrário do composto **5** (Re1-C : 1,925 (2) Å; 1,920 (2) Å; 1,918 (19) Å e Re1-N: 2,174 (15) Å; 2,239 (15) Å; 2,242 (15) Å). Mais interessante é que esse comportamento é oposto ao encontrado nos compostos de manganês onde o composto **3**, também com o ligante tacn, mostrou uma geometria mais simétrica.

Assim como nos compostos de Mn, as ligações Re1-C também são mais curtas em relação as ligações Re1-N devido ao efeito de retrodoação (retroligação π) entre estes átomos o que aumenta a distorção na geometria octaédrica. Outro fato interessante é que na estrutura do composto **5** a distância de ligação Re1-N1 (2,174(15) Å) é menor que o Re1-N2 (2,239(15) Å) e Re1-N3 (2,165(5) Å) sendo que para o composto **6** é o oposto, a distância da ligação Re1-N1 (2,270(3) Å) é maior que Re1-N2 (2,173(3) Å) e Re1-N3 (2,165(15) Å).

Estas diferenças estruturais entre os compostos de Mn e Re ocorrem devido ao maior raio iônico do Re(I) em relação ao Mn(I), o que faz com que os ligantes precisem ter mais liberdade conformacional para coordenarem ao centro metálico. Desse modo, como o tacn é um ligante macrocíclico de nove membros de alta simetria, ele tem menor liberdade conformacional em relação aos ligantes aaz e Me₂aaz que possuem o nitrogênio amínico N1 posicionado fora do anel macrocíclico, o que lhes confere maior liberdade conformacional para coordenar a um íon metálico maior.

Devido a influência *trans* era esperado que o comprimento de ligação Re1-C7 para o composto **5** fosse mais curto que Re1-C8 e Re1-C9, uma vez que o N1 está mais próximo do centro metálico, aumentando a densidade eletrônica sobre o metal resultando em um maior efeito de retrodoção entre os átomos Re1-C7 em comparação com Re1-C8 e Re1-C9. No entanto, isto não é observado. A ligação Re1-C7 para este composto é maior (1,925(2) A para **5**) em relação a Re1-C8 (1920(2) A para **5**) e Re1-C9 (1920(2) A para **5**). Este efeito inesperado também é provavelmente devido ao maior raio iônico do íon metálico Re(I) o que diminui a influência *trans* entre estes átomos.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho IR

A espectroscopia no IR é muito utilizada como uma análise preliminar uma vez que a formação dos produtos pode ser acompanhada pela presença das bandas características do ligante, indicando a presença do mesmo nos compostos isolados além de fornecer dados importantes em relação as variações na densidade eletrônica sobre o centro metálico bem como características referentes a conformação e simetria dos compostos e modos vibracionais dos ligantes (SKOOG *et al*, 2011).

Nas Tabelas 4 e 5 estão relacionadas as principais bandas dos espectros de infravermelho e suas atribuições para os compostos de Mn(I) e Re(I) respectivamente e na Figura 34 são apresentados os espectros obtidos para estes compostos.

Tabela 4. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos de Mn **1-3** e dos ligantes aaz, Me₂aaz e tacn.

Atribuiçãos			Número de	onda (cm ⁻¹)		
Allibuições	aaz	1	Me ₂ aaz 2		tacn	3
vC-H _{alif}	3072-3006	3192-3097	2936-2756	2962-2882	2946-2783	2952-2886
v∕N-H	3371	3335	3341	3168	3359/3186	3114
vC=O	-	2024-1879	-	2020-1893	-	2019-1870
δCH₂	1394	1465	1458	1482	1476	1457

Tabela 5. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos de Re **4-6** e dos ligantes aaz, Me₂aaz e tacn.

Atribuiçãos			Número de	onda (cm ⁻¹)	
Allibulções	aaz	4	Me₂aaz	5	tacn	6
vC-H _{alif}	3072-3006	2968-2872	2936-2756	2979-2890	2946-2783	2954 -2802
<i>v</i> N-Н	3371	3321/3086	3341	3126/3044	3359/3186	3107/3060
vC=O	-	2075-1860	-	2173-1901	-	2015-1876
δCH₂	1394	1470	1458	1486	1476	1450



Figura 34. Superposição dos espectros de infravermelho via ATR para **1-6**. (a - linha preta) são os compostos organometálicos e (b- linha vermelha) são os ligantes.

Os espectros de infravermelhos dos ligantes e dos complexos corroboram com as estruturas de raios X apresentadas e mostram que a coordenação entre os íons metálicos e os ligantes ocorrem através dos nitrogênios amínicos. As bandas características dos grupos NH e NH₂ aparecem na região de 3300 a 3400 cm⁻¹ para os ligantes livres, enquanto que para os compostos **1-6** essas bandas são deslocadas para a regiões de menor energia, indicando que a coordenação do ligante ao íon metálico ocorre através dos nitrogênios (NAKAMOTO, 1978).

As bandas referentes aos estiramentos CO, que ocorrem na faixa de 2200 a 1700 cm⁻¹, são bandas importantes para a caracterização de compostos metálicos carbonílicos. Estas intensas bandas de CO ocorrem justamente pela quantidade de moléculas coordenadas ao metal, uma consequência da lei de Beer, e principalmente pela diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio, fazendo com que os estiramentos provoquem grande distorção da nuvem eletrônica polarizando as moléculas de CO e tornando a variação do momento de dipolo do carbonil muito maior do que uma ligação C-C ou C-H. (GONZALEZ *et al*, 2012). A faixa de frequência desses estiramentos e o número de bandas é um bom informativo sobre a estrutura dos compostos organometálicos. Uma molécula com n ligantes CO apresentará n bandas de absorção de estiramento CO no infravermelho caso estes não estejam relacionados por um centro de inversão ou um eixo de simetria triplo ou superior.

Para os compostos **1-6** os resultados do infravermelho corroboram com um arranjo do ligante de forma facial, uma vez que sua simetria se assemelha à de um grupo de ponto C₃*v*. Diferentemente do arranjo meridional o qual apresenta apenas duas bandas de estiramentos vibracionais do CO, independente da simetria dos ligantes, sendo ambas de média intensidade (BOND *et al*, 1978), o arranjo facial exibe duas intensas bandas de estiramento vibracional, por volta de 2100 e 1800 cm⁻¹. A primeira está associada ao estiramento simétrico do CO e a última é atribuída à duas bandas degeneradas assimétricas de estiramento de CO, que são diretamente influenciadas pela simetria dos ligantes.

Como exemplo, o composto **3**, que mostra maior simetria, apresenta alta degeneração da banda assimétrica. Em contraste, ao aumentar a assimetria de **1** para **2**, as bandas assimétricas tendem a se dividir, formando no total três bandas de estiramento de CO.

Diferentemente do encontrado para os compostos de Mn, o composto **6** (rênio com o ligante tacn) apresenta um espectro IR mais assimétrico quando comparando com os compostos **4** e **5**, apresentando uma banda assimétrica mais alargada tendendo a dividir-se, formando três bandas de estiramento de CO. Embora um contraste devido à alta simetria do ligante tacn, este fato é corroborado pela estrutura de raios X para o composto **6** que mostra o comprimento da ligação Re1-C7 (2,003(4) Å) consideravelmente mais longo do que as ligações Re-C8 e Re1-C9 (1,902(3) Å e 1,875(3) Å, respectivamente) o que causa uma maior distorção na simetria do complexo. Já o composto **5** apresenta comprimentos de ligações Re1-C7,8,9 (1,925(2) Å, 1,920(2) Å e 1,915(19) Å, respectivamente) mais similares comprovando a maior simetria desse composto. Além disso, este mesmo comportamento foi observado por Fabio Zobi e colaboradores (ZOBI *et al*, 2009) no composto similar [Re(tacn)(CO)₃]Br.

Esta diferença na simetria entre os compostos de Mn(I) e Re(I) apresentada nos espectros de IR bem como nas estruturas cristalinas desses compostos, como mencionado anteriormente, ocorre provavelmente devido ao maior raio iônico do Re(I) em relação ao Mn(I) o que faz com que os ligantes precisem ter maior liberdade conformacional para coordenarem ao centro metálico. Dessa forma, como os ligantes aaz e Me₂aaz possuem maior liberdade conformacional em relação ao ligante tacn devido ao nitrogênio amínico localizado fora do macrociclo, nos compostos de Re(I) estes ligantes acabam formando estruturas mais simétricas, uma vez que o ligante tacn necessita de uma maior distorção em sua conformação para coordenar ao centro metálico. De forma contrária, nos compostos de Mn(I), devido ao menor raio do íon metálico, o ligante tacn não necessita de uma grande distorção conformacional para coordenar ao centro metálico, mantendo assim sua maior simetria em relação aos ligantes aaz e Me₂aaz.

Outra característica interessante que pode ser observada entre os compostos de Mn e Re **1-6** é que as bandas associadas aos estiramentos assimétricos de CO dos compostos de Re estão localizadas em regiões de menor número de onda. Este fato está associado ao maior efeito de retroligação- π nos compostos de Re em relação aos compostos de Mn, o que fortalece a ligação Metal-C e diminui a ordem da ligação C-O, acarretando em uma menor frequência de estiramento desta ligação.

4.1.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis e cálculos de DFT e TD-DFT

A análise via espectroscopia eletrônica é essencial para compreensão da estrutura eletrônica dos compostos organometálicos sendo este referente a diferença de energia entre dois estados eletrônicos que dependem do número e do arranjo dos elétrons que fazem parte da molécula. Para compostos de metais de transição as bandas de absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo estão geralmente associadas com transições envolvendo principalmente o íon metálico, podendo ser classificas basicamente como transições do tipo $d \leftarrow d$ (entre orbitais d do metal) e as transições de transferência de carga metal-ligante ou ligante-metal (transições entre orbitais moleculares do metal e dos ligantes) (LEE, 1994).

Conforme demonstrado na Tabela 6 e nos espectros de absorção na região do UV-Vis para os seis compostos obtidos em solução aquosa, apresentados nas Figuras 35a e 36a, os três compostos de Mn (**1-3**) apresentam uma intensa banda na região de 350 nm e os compostos de Re (**4-6**) apresentam uma intensa banda na região 260 nm .

Tabela	6.	Valores	dos	coeficientes	de	absorção	(E)	е	λ_{max}	para	os	compostos	1–6	em
solução	o ac	uosa.												
-		-				-	-		-		_	-		

Compostos	1	2	3	4	5	6
<i>ε</i> (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	1317	1368	1102	4523	5268	3884
λ_{\max} (nm)	349	354	344	259	257	255

A fim de se obter uma melhor caracterização dessas transições eletrônicas, as estruturas de **1-6** foram também otimizadas por DFT usando o conjunto funcional BP86 e uma base TZVP. Para a atribuição das transições UV/Vis mais relevantes, foram realizados cálculos de TD-DFT para identificar as excitações singleto permitidas por spin de menor energia.

Os cálculos mostraram boa correlação entre a superposição dos espectros teóricos com os resultados experimentais (Figura 35 para **1-3** e 36 para **4-6**) e os diagramas de energia calculados para cada composto, apresentados nas Figuras 37 para os compostos **1-3** e Figura 38 para **4-6**, revelam que ambas absorções são atribuídas à uma transição de carga metal←ligante (MLCT) com contribuições

importantes dos orbitais HOMOs, compostos principalmente pelos orbitais *d* do metal Mn(I) e Re(I), enquanto que os LUMOs, com maior grau de deslocalização, são compostos de orbitais $p\pi^*$ dos nitrogênios e $p\pi^*$ da ligação Mn-CO.

Figura 35. (a) espectros de absorção de **1-3** em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha) para **1-3**, respectivamente, obtido da plotagem de uma distribuição gaussiana com σ = 0.3 eV sobre as vinte mais proeminentes excitações calculadas.



Figura 36. (a) espectros de absorção de **4-6** em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) com o valor teórico (linha vermelha) para **4-6**, respectivamente, obtido da plotagem de uma distribuição gaussiana com σ = 0.3 eV sobre as vinte mais proeminentes excitações calculadas.



Figura 37. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos **1-3**. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados.



Figura 38. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos **4-6**. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados.



Os dados demonstrados na Tabela 7 mostram uma correlação entre os valores de *bandgap* calculados e o λ_{max} experimental para os compostos de Mn onde a seguinte ordem é estabelecida: *bandgap* **3** > **1** > **2** λ_{max} **3** < **1** < **2**. Esses dados conferem com a relação entre energia de uma transição eletrônica e sua consequente região de aparecimento no espectro eletrônico, uma vez que quanto mais energia é requerida para uma determinada transição eletrônica maior é seu *bandgap* e menor o λ_{max} . Para os compostos de Re **4-6**, esta relação não pôde ser observada, muito provavelmente devido à grande similaridade tanto entre os valores de *bandgap* calculados como entre os valores de λ_{max} experimental, podendo estes estarem dentro de uma faixa de erro na determinação dos λ_{max} experimental bem como dos cálculos realizados. Esta similaridade entre estes valores está diretamente associada ao menor efeito eletrônico causado por pequenas alterações estruturais na primeira esfera de coordenação sobre átomos maiores, como o Re comparado ao Mn, devido à uma menor sobreposição entre os orbitais dos ligantes aaz, Me₂aaz e tacn e os orbitais do centro metálico de Re(I).

Nos espectros dos compostos **1**, **2**, e **3** pode também ser observado uma banda (ombro) na região próxima a 270 nm, atribuída a transições internas intraligantes e nos espectros dos compostos **4-6** também é possível observar uma

segunda e intensa banda na região de 210-214 nm a qual também é atribuída a uma transição intraligante.

Tabela 7. Energias (em nm), força de oscilador (f_{osc}), contribuição dos principais orbitais, tipo de transições envolvidas nas excitações singletos mais importantes e *bandgap* calculados para os compostos **1–6**.

Compostos	λ _{max} (nm)	f _{osc}	Contribuição	MLCT	bandgap (eV)
	340,5	0,00572153	0,71 %	HOMO-2→LUMO	3,641
1	336,6	0,00699079	0,51 %	HOMO→LUMO+1	3,683
2	346,9	0,00621664	0,71 %	HOMO-2→LUMO	3,574
2	343,1	0,00810465	0,66 %	HOMO-1→LUMO+1	3,614
2	333,4	0,00754626	0,47 %	HOMO-2→LUMO	3,719
3	332,7	0,0062792	0,42 %	HOMO-2→LUMO+1	3,727
	259,1	0,02514281	0,33 %	HOMO-2→LUMO+1	4,785
4	258,8	0,0263952	0,26 %	HOMO-2→LUMO	4,790
-	259,3	0,02580278	0,36 %	HOMO-2→LUMO	4,781
5	258,7	0,02384182	0,43 %	HOMO-2→LUMO+1	4,793
c	259,5	0,0236648	0,38 %	HOMO-2→LUMO+1	4,778
o	258,9	0,02376285	0,41 %	HOMO-2→LUMO	4,788

Em todos os compostos os íons de Mn e Re encontram-se no estado de oxidação +1 apresentando 6 elétrons na camada de valência e configuração eletrônica de spin baixo, devido à alta força de campo ligante das carbonilas. Desta forma, os espectros eletrônicos desses compostos deveriam apresentar bandas de transição *d-d* do metal, mas que, por estarem sobrepostas por bandas de transferência de carga metal ligante acabam não sendo observadas (MIESSLER *et al*, 2014).

4.1.4 Estudos eletroquímicos

A voltametria baseia-se nas informações geradas por meio de curvas corrente *versus* potencial produzidas na eletrólise de espécies químicas em uma solução. A oxidação e a redução das espécies em solução que reagem com o eletrodo de trabalho geram correntes elétricas que podem ser medidas graficamente (ATKINS *et al*, 2011). Dessa forma, o estudo eletroquímico dos compostos sintetizados foi realizado através de voltametria cíclica em acetonitrila, na faixa de potencial de 1,5 a -1,5 mV. Todos os potenciais de oxirredução foram referenciados

ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) através do padrão interno ferroceno e estão reportados na Tabela 8.

Tabela 8. Potenciais de pico anódico para os compostos **1-6** determinados através de voltametria cíclica em acetonitrila. M representa os centros metálicos de Mn para os compostos **1-3** e de Re para os compostos **4-6**. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: $[TBAPF_6] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol } \text{L}^{-1}$; $[1-6] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{L}^{-1}$

Compostos			Epa (n	וV)		
	1	2	3	4	5	6
M ^{1/11}	624	621	629	1110	1034	1025
M ^{11/111}	1266	1267	1265	-	-	-

Correlações entre os espectros eletrônicos e os potenciais redox para **1-3** podem ser observadas. Os voltamogramas cíclicos para esses três compostos em acetonitrila, apresentados na Figura 39 mostram dois processos quase-reversíveis: o primeiro a 624 mV, 621 mV e 630 mV (*vs* NHE) e o segundo a 1266 mV, 1267 mV e 1265 mV (*vs* NHE), para **1**, **2** e **3**, respectivamente. O primeiro e o segundo processos para cada composto são atribuídos aos pares redox $Mn^{V/II}$ e $Mn^{II/III}$, respectivamente. Os altos potenciais de oxidação dos centros de manganês são devidos à presença dos fortes grupos π -receptores CO, os quais diminuem a densidade eletrônica sobre o metal, dificultando a estabilização de estados de oxidação mais elevados. (BOND *et al*, 1978). Ao alterar o estado de oxidação dos centros metálicos de manganês nas moléculas, há uma tendência de o CO ser substituído por moléculas de solvente, alterando a estrutura e a configuração eletrônica de *spin* baixo para *spin* alto, causando uma forte mudança na conformação dos compostos e influenciando a reversibilidade dos processos redox (BOND *et al*, 1978).

Uma onda de menor intensidade nos voltamogramas de cada composto pode ser observada próximo aos potenciais de oxidação de Mn^{II/III}. Isso pode ser atribuído a mudanças conformacionais devido à liberação de CO durante o processo de oxidação, que poderia ser atribuído à troca de ligantes ou a mudanças na multiplicidade de spin. Infelizmente, o potencial redox de compostos carbonílicos de Mn não têm sido amplamente estudados, no entanto, essas propriedades são

discutidas em maior profundidade na seção relacionada aos processos mecanísticos envolvidos na foto-liberação de CO.

Figura 39. Voltamogramas cíclicos para **1-6** em CH₃CN. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag /Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: $[TBAPF_6] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$; $[1-6] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$.



Diferentemente dos compostos de Mn, os voltamogramas cíclicos em acetonitrila dos compostos de Re **4**, **5** e **6** mostram apenas um processo irreversível em 1100 mV, 1034 mV e 1025 mV (Epa *vs* NHE) para **4-6** respectivamente, atribuído ao par redox Re^{I/II}.

Os altos potenciais de oxidação dos centros de rênio também são devidos à presença dos fortes grupos π -receptores CO, que diminuem a densidade eletrônica no metal, dificultando a estabilização de estados de oxidação mais elevados, o que também foi observado por Kurtz e colaboradores nos compostos [Re(deeb)CO)₃(NCCH₃)][PF₆] e [Re(deeb)(CO)₃(CI)][PF₆] (KURTZ *et al*, 2018) os quais apresentam apenas um processo redox em 1450 mV e 1030 mV (*vs* Fc⁺/Fc), respectivamente. O ligante deeb é 4,4'-dietiléster-2,2'-bipiridina.

A elevada diferença nos potenciais redox entre os compostos de Mn e Re, é provavelmente atribuída a formação de um aduto mais estável entre o CO, um ligante macio que faz ligações preferencialmente do tipo π com metais de transição, com um metal mais macio, neste caso o Re(I) quando comparado com o Mn(I), uma vez que o Re possui maior raio iônico e tem energia potencial maior para os elétrons de valência, tornando mais difícil a oxidação do centro metálico. Além disso o fenômeno de acoplamento spin-órbita que causa uma mistura dos estados singletotripleto afetando a energia dos processos de transferência de elétrons também é mais favorecido para compostos de Re (GIORDANO e WRIGHTON, 1979). Ainda, como demonstrado através dos cálculos computacionais e apresentados na Tabela 9, a energia dos orbitais de fronteira ocupados (HOMO) dos compostos de Re são menores em relação aos compostos de Mn, o que faz com que esses elétrons possuam maior estabilidade. Dessa forma, como o primeiro processo redox para os compostos de Re ocorrem apenas em potenciais superiores a 1000 mV, um segundo processo de oxidação não é observado na janela estudada, provavelmente pois ocorrerá a decomposição dos compostos devido ao alto potencial requerido.

Tabela 9. Correlação entre os potenciais de oxidação e as energias dos orbitais de fronteira ocupados. M representa o metal manganês para os compostos **1-3** e rênio para os comp<u>ostos **4-6**.</u>

Compostos	1	2	3	4	5	6
M ^{⊮⊪} Epa (mV)	624	621	629	1110	1034	1025
Energia HOMO (eV)	-6,4851	-6,5385	-6,4576	-6,6556	-6,6128	-6,5457

4.1.5 Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS)

A espectrometria de massas via electrospray é uma técnica analítica valiosa em que moléculas de uma amostra em solução são convertidas em íons em fase gasosa, os quais são subsequentemente separados no espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa (m) sobre a carga (z), m/z. O gráfico referente ao espectro de massas mostra a abundância (intensidade) relativa de cada íon que aparece como picos com m/z definidos.

Os espectros de massas dos seis compostos demonstraram que os mesmos são relativamente estáveis em solução, pois não apresentam liberação de moléculas de monóxido de carbono no tempo de análise e ausência de luz. Sendo os compostos formados pelos centros metálicos de manganês(I) e rênio(I), todos os espectros demostraram uma distribuição isotópica referente aos ligantes já que o Mn possui praticamente 100% de abundância do isótopo 55 u e o rênio possui o isótopo estável de massa 185 u.

Os picos bases, referentes aos íons moleculares, apresentados na Tabela 10, demonstram que os compostos **1**, **2**, **4** e **5**, em solução, encontram-se com os três nitrogênios amínicos dos ligantes protonados. Já os compostos **2** e **5** apresentam somente o nitrogênio sem as metilas do ligante protonado. Os perfis isotópicos e as respectivas simulações das espécies isotópicas para os seis compostos estão demonstrados na Figura 40.

Compostos	m/z	l (%)	Representação
1	268,0	100	[Mn(aaz)(CO)₃]⁺
2	296,1	100	[Mn(Me₂aaz)(CO)₃]⁺
3	267,9	100	[Mn(tacn)(CO)₃]⁺
4	400,1	100	[Re(aaz)(CO)₃]⁺
5	428,5	100	[Re(Me₂aaz)(CO)₃]⁺
6	400,3	100	[Re(tacn)(CO)₃]⁺

Tabela 10. Valores dos picos base referentes aos íons moleculares dos compostos **1-6** determinados via ISE-MS em acetonitrila.

Figura 40. Perfil isotópico experimental para os picos do íon molecular dos compostos **1-6** e respectivas simulações das espécies isotópicas $[Mn(aaz)(CO)_3]^{+1}$, $[Mn(Me_2aaz)(CO)_3]^{+1}$, $[Mn(tacn)(CO)_3]^{+1}$, $[Re(aaz)(CO)_3]^{+1}$, $[Re(Me_2aaz)(CO)_3]^{+1}$, $[Re(tacn)(CO)_3]^{+1}$.



4.1.6 Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C

A espectroscopia de ¹H-NMR e ¹³C-NMR é uma ferramenta útil para a caracterização tanto de compostos orgânicos quanto de compostos organometálicos diamagnéticos. Alterações nos substituintes coordenados ao centro metálico podem causar alterações no comportamento do campo magnético dos átomos de hidrogênio e de carbono dos ligantes coordenados ao centro metálico, resultando em deslocalização, desaparecimento, ou surgimento de novos deslocamentos químico nos espectros de NMR dos compostos organometálicos, permitindo a caracterização dos mesmos.

Considerando o fato de que os compostos **1-6** são diamagnéticos, foi possível realizar experimentos de ¹H-NMR e ¹³C-NMR em solução, sendo os deslocamentos químicos dos espectros de hidrogênio e carbono destacados na Tabela 11.

Compostos	¹ H ppm (400 MHz, dmso- <i>d</i> ₀)	¹³ C ppm (100 MHz, dmso-d₀)
1	1,07 (s, 3H, CH ₃); 2,30-2,40 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,65-2,78 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,88-2,98 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 3,21 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 4,54 (s, 2H, NH ₂); 6,24 (s, 2H, NH)	19,7; 54,1; 58,0; 61,5, 219,8 (CO)
2	1,11 (s, 3H, CH ₃); 2,59-2,72 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,72-2,86 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,96 (s, 6H, CH ₃); 2,99-3,08 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 5,05 (s, 2H, NH ₂)	20,0; 56,5; 58,9; 64,0; 70,6; 219,4 (CO).
3	2,57-2,74 (s, 6H, CH ₂); 2,81-2,98 (<i>d</i> ; 7,8 Hz, 6H, CH ₂); 6,71 (s, 3H, NH)	49,7; 220,9 (CO).
4	1,07 (s, 3H, CH ₃); 2,34-2,37 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,71,-2,76 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 2,92-2,94 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 3,20-3,22 (<i>m</i> , 2H, CH ₂); 4,54 (<i>s</i> , 2H, NH); 6,24 (<i>s</i> , 2H, NH ₂)	18,8; 54,5; 59,6; 60,9; 195,4 (CO) 196,6 (CO)
5	1,18 (s, 3H, CH ₃); 2,88-2,96 (<i>m</i> , 4H, CH ₂); 3,08 (s, 6H, CH ₃); 3,37-3,47 (<i>m</i> , 4H, CH ₂); 5,62 (s, 2H, NH ₂)	19,1; 56,7; 60,6; 64,4; 70,5 195,1 (CO); 196,5. (CO)
6	2,86-2,93 (<i>m</i> , 6H, CH ₂); 2,95-3,02 (<i>m</i> , 6H, CH ₂); 7,10 (<i>s</i> , 3H, NH)	50,0; 196,4. (CO)

Tabela 11. Deslocamentos químicos (δ , ppm) para os espectros de ¹H-NMR e ¹³C-NMR dos compostos **1-6**.

Nos resultados das análises de ¹H-NMR, Figuras 41 e 42, os compostos **1**, **2**, **4** e **5** mostram perfis espectrais semelhantes, em que todos os grupos metil e metilenos podem ser claramente observados. Para o composto **3** o espectro obtido foi bem diferente, mostrando apenas dois sinais, um singleto e um dubleto, cada um referente a seis hidrogênios dos grupos metileno, revelando assim uma estrutura mais simétrica. O mesmo comportamento espectral poderia ser esperado para o composto **6** considerando tratar-se do mesmo ligante, tacn. Porém uma diferença é observada e o espectro de ¹H-NMR do composto **6** apresenta dois sinais desdobrados (multipletos) na região de 2,91 e 2,98 ppm referente a seis hidrogênios metilênicos cada. Isto é corroborado pela estrutura de raios X e pelo espectro na região do infravermelho do composto **6**, os quais mostram maior assimetria desse composto em relação a **3**, através de uma maior diferença entre os comprimentos das três ligações Re-CO e das ligações Re-N.

Algumas das linhas de ressonância são mais amplas e sua divisão magnética é alterada devido à rigidez estrutural do ligante imposto pelo processo de complexação. Dessa forma, os átomos de hidrogênio primários e secundários foram facilmente detectados em todos os compostos.





Figura 42. Espectro de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **4-6**. Sinais em 2,50 e 3,33 ppm são referentes a resíduos de dmso e água respectivamente.



Os espectros de ¹³C-NMR dos compostos **1** e **2**, **4** e **5**, Figuras 43 e 44 respectivamente, mostram características similares, exceto nas linhas de ressonância a 56,5 e 56,7 ppm nos espectros de **2** e **5** respectivamente, correspondentes aos grupo *N*-metila, que estão ausentes nos espectros dos demais compostos. Mais uma vez, **3** (Figura 43) revela apenas um sinal a 49,7 ppm, confirmando suas características simétricas em que todos os grupos metileno são magneticamente equivalentes. Diferentemente dos espectros de ¹H-NMR, onde os sinais referentes aos metilenos do ligante tacn aparecem desdobrados em dois sinais multipletos para o composto **6**, no espectro de ¹³C (Figura 44) apenas um sinal em 50,0 ppm pode ser observado, possivelmente devido aos campos magnéticos dos átomos de carbono serem menos afetados por uma mudança estrutural da molécula em relação aos átomos de hidrogênio.

Todos os compostos de Mn (1, 2 e 3) mostram sinais a cerca de 220 ppm, atribuídos aos grupos carbonila coordenados ao centro de manganês. Esses

deslocamentos químicos de ¹³C para os grupos CO estão de acordo com os resultados de compostos semelhantes reportados na literatura (MEDE *et al*, 2017).

Para os compostos de Re, 4 e 5 (com o ligante aaz e Me₂aaz), foram detectados dois sinais em torno de 195 e 196 ppm para cada composto e atribuídos ao grupo CO *trans* posicionado a amina primária (para 4 e 5) e os grupos CO *trans* posicionado à amina secundária (em 4) e à amina terciária (em 5), respectivamente. Curiosamente para o composto 6 apenas um sinal atribuído ao grupo CO na região de 196 ppm foi observado, sendo um contraste com a maior assimetria deste composto apresentada pelas estruturas de raios X em relação aos compostos 4 e 5.



Figura 43. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **1-3**.



Figura 44. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **4-6**.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn (7 e 8) COM OS LIGANTES IMÍNICOS OXAH E OXANMe₂ E DE Re (9) COM O LIGANTES OXAH

4.2.1 Difratometria de raios X

Após a síntese dos compostos **7**, **8** e **9** os mesmos foram recristalizados em CH₃CN obtendo-se monocristais, alaranjados para o compostos **7** e amarelos para o composto **9**, adequados à análise de difração de raios X. Para o compostos **8**, mesmo após sucessíveis recristalizações em diferentes solventes não foi possível a obtenção de cristais adequados a resolução por difratometria de raios X. As estruturas moleculares dos dois compostos são apresentadas na Figura 45.

Figura 45. Estrutura molecular dos compostos **7** (esquerda) e **9** (direita). Átomos de Hidrogênio e contra-íons são omitidos para maior clareza. Os elipsóides térmicos são mostrados a um nível de probabilidade de 50%.



Ambas estruturas dos compostos **7** e **9** apresentam geometria de coordenação octaédrica distorcida, com os nitrogênios do ligante apresentando um modo de coordenação bidentado em um sistema monoclínico e grupo espacial P2_{1/c} e as carbonilas coordenadas de forma facial aos centros metálicos de Mn(I) e Re(I).

Analisando os comprimentos e os ângulos de ligação selecionados e apresentados na Tabela 12, é possível verificar que o composto **9** possui comprimentos de ligações maiores que o composto **7**, como resultado direto do maior raio do íon metálico Re(I) em comparação com o íon metálico Mn(I). A exceção é o comprimento da ligação entre os centros metálicos e os grupos halogênio onde o comprimento de ligação de Mn(1)-Br(1) (2,532(3) Å) é maior que Re(1)-Cl(1) (2,467(2) Å) o que está de acordo com o maior raio atômico do Bromo em relação ao cloro,

Comprimentos de Ligação (Å)	7	Comprimentos de Ligação (Å)	9
Mn(1)-Br(1)	2,5329(3)	Re(1)-Cl(1)	2,467(2)
Mn(1)-C(2)	1,807(2)	Re(1)-C(2)	1,936(8)
Mn(1)-C(3)	1,808(2)	Re(1)-C(3)	1,951(8)
Mn(1)-C(1)	1,820(2)	Re(1)-C(1)	1,934(10)
Mn(1)-N(2)	2,0202(16)	Re(1)-N(2)	2,164(6)
Mn(1)-N(1)	2,0877(16)	Re(1)-N(1)	2,214(6)
Ângulos de ligação (º)	7	Ângulos de ligação (º)	9
C(2)-Mn(1)-C(1)	91,01(9)	C(1)-Re(1)-C(2)	89,5(4)
N(2)-Mn(1)-N(1)	77,91(6)	N(2)-Re(1)-N(1)	74,2(2)
C(3)-Mn(1)-Br(1)	178,77(7)	C(3)-Re(1)-Cl(1)	177,0(2)

Tabela 12. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos selecionados (°) selecionados para 7 e 9.

Analisando as ligações metal-carbono e metal nitrogênio, pode-se observar que as ligações Mn(1)-C (1,820(2) Å, 1,807(2) Å e 1,808(2) Å) e Re(1)-C(1,934(10) Å, 1,936(8) Å e 1,955(8) Å) são mais curtas do que as ligações Mn(1)-N (2,087(16) Å e 2,020(16) Å) e Re(1)-N (2,214 (6) Å e 2,1654(6) Å) devido ao forte efeito de retrodoação- π entre estes átomos.

Quando comparado com compostos similares já reportados na literatura o composto **7** apresenta comprimentos de ligação Mn(1)-Br (2,5329(3) Å) comparável com os compostos [MnBr(CO)₃(pbt)] (2,5254(15) Å) (CARRINGTON *et al*, 2014) e [Mn(PQX)(CO)₃Br] (2,5284(3) (GLITZ, 2019), onde pbt é o ligante 2-(2-piridil)benzotiazol) e PQX o ligante pirazina[2,3-*f*]quinoxalina. Os demais comprimentos de ligação referentes as ligações Mn(1)-C e Mn(1)-(N) também são comparáveis aos compostos citados acima. Já o composto **9**, de Re(I), apresentou comprimento de ligação Re(1)-CI (2,467(2) Å) bastante similar ao composto [ReCl(CO)₃(phen)] (2,4738(19) Å) (CHAKRABORTY *et al*, 2017) e comprimentos de ligação Re(1)-N também comparáveis. phen é o ligante 1,10-fenantrolina.

A Tabela 13 mostra a comparação entre os comprimentos de ligações selecionados para os compostos [MnBr(CO)₃(pbt)], [Mn(PQX)(CO)₃Br] e [ReCl(phen)(CO)₃] e para os compostos **7** e **9** e a Figura 46 mostra as estruturas moleculares dos compostos [MnBr(CO)₃(pbt)], [Mn(PQX)(CO)₃Br] e [ReCl(phen)(CO)₃].

Tabela 13. Comparação entre os comprimentos de ligações dos compostos [Mn(OXAH)(CO)3Br] (7), [MnBr(CO)₃(pbt)]^a, [Mn(PQX)(CO)₃Br]^b e [Re(OXAH)(CO)₃Cl] (8) e [ReCl(phen)(CO)₃]^c.

Comprimentos de Ligação (Å)	7	[MnBr(CO) ₃ (pbt)] ^a	[MnBr(PQX)(CO) ₃] ^b
 Mn(1)-Br(1)	2,5329(3)	2,5254(15	2,5284(3)
Mn(1)-C(2)	1,807(2)	1,792(9)	1,8204(15)
Mn(1)-C(3)	1,808(2)	1,768(9)	1,8186(16)
Mn(1)-C(1)	1,820(2)	1,779(9)	1,8269(16)
Mn(1)-N(2)	2,0202(16)	2,077(7)	2,0427(12)
Mn(1)-N(1)	2,0877(16)	2,055(6)	2,0555(12)
Comprimentos de Ligaçã	io (Å)	9	[ReCl(phen)(CO)₃] ^c
Re(1)-Cl(1)		2,467(2)	2,4738(19)
Re(1)-C(2)		1,936(8)	1,917(5)
Re(1)-C(3)		1,951(8)	1,913(8)
Re(1)-C(1)		1,934(10)	1,917(5)
Re(1)-N(2)		2,164(6)	2,173(13)
Re(1)-N(1)		2,214(6)	2,173(13)

(a) CARRINGTON et al, 2014; (b)GLITZ, 2019; (c) CHAKRABORTY et al, 2017.


(a) CARRINGTON et al, 2014; (b)GLITZ, 2019; (c) CHAKRABORTY et al, 2017.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Assim como para os compostos **1-6**, os resultados de infravermelho dos compostos **7-9** mostrados na Figura 47, confirmam a coordenação das carbonilas de forma facial ao centro metálico, como apresentado na estrutura de raios X desses compostos, uma vez que sua simetria se assemelha à de um grupo de ponto $C_{3\nu}$, exibindo duas intensas bandas vibracionais de estiramento das ligações CO, entre 2050 e 1900 cm⁻¹ sendo a primeira associada ao estiramento simétrico do CO e a segunda atribuída às duas bandas de estiramento assimétricas não-degeneradas de CO, as quais são diretamente influenciadas pela simetria dos ligantes.

Como os compostos **7**, **8** e **9** possuem simetrias semelhantes, os espectros de infravermelho também apresentam formas bastante semelhantes, contendo apenas diferenças no número de onda das bandas de estiramento de CO atribuídas à influência do centro metálico. Nos compostos **7** e **8** os sinais de estiramento de CO são ligeiramente deslocalizados para energia mais alta em comparação com o composto **9**. Da mesma forma que para os compostos **1-6**, este fato está associado ao maior efeito de retroligação- π nos compostos de Re, fortalecendo a ligação Metal-C e diminuindo a ordem da ligação C-O, acarretando em uma menor frequência de estiramento desta ligação. A Tabela 14 apresenta as principais bandas no IR (ATR) dos compostos **7**, **8** e **9** e dos ligantes OXAH e OXANMe₂.

Figura 47. Espectros de infravermelho (ATR) dos compostos **7-9** com as regiões dos estiramentos referentes ao CO expandidas.



Atribuiçãos	Número de onda (cm ⁻¹)						
Ambuições	OXAH	7	9	OXANMe ₂	8		
<i>v</i> C-H _{ar}	3050-2840	3032-2851	3062-2924	3093-2810	3062-2851		
vC=C _{Ar}	1586-1546	1610	1600	1612-1564	1607		
vC=O	-	2038, 1957, 1929	2030, 1922, 1896	-	2036, 1951, 1924		
δC-H _{Ar}	1462	1488-1419	1503-1477	1497	1477-1414		
vC-N _{Ar}	1248	1080	1190	1203	1088		

Tabela 14. Principais bandas no IR (ATR) dos compostos **7**, **8 e 9** e dos ligantes OXAH e OXANMe₂.

4.2.3 Espectroscopia eletrônica UV-Vis e cálculos TD-DFT

Os espectros UV-Vis dos compostos **7-9** em acetonitrila, mostram três intensas bandas em 284, 369 (ombro) e 428 nm (19466, ~2134, 2045 L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente) para **7**, duas bandas intensas em 318 e 384 nm (18474, 22051 L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente) para **8** e 297 e 379 nm (21899, 3145 L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente) para **9**. A Tabela 15 sumariza os comprimentos de onda e as absortividades molares das bandas presentes nestes compostos e a Figura 48a apresenta a sobreposição dos espectros de UV-Vis em acetonitrila.

Tabela 15. Val	ores dos coeficientes c	le absorção (ε)	e λ_{max} para os com	postos 7 , 8 e 9 .

Compostos		7		8	6	ç	
ε(L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	19466	2045	2134	18474	22051	21899	3145
λ _{max} (nm)	284	369	428	318	384	297	379

Afim de obter mais informações e poder definir quais os tipos de transições envolvidas nas principais absorções apresentadas pelos compostos **7-9**, o ajuste fino das bandas MLCT para **7-9** pôde ser racionalizado com base nos estudos DFT e TD-DFT. Na primeira etapa, foi realizada a otimização por DFT das estruturas dos compostos a partir das coordenadas de raios-X. Em seguida, foram realizados os cálculos de TD-DFT.

Os cálculos mostraram uma boa correlação entre a sobreposição dos espectros teóricos com os resultados experimentais (Figura 48a, 48b e 48c para **7-9**, respectivamente). As bandas na região de mais baixa energia no espectro, 428 nm e 384 nm para **7** e **8** respectivamente, estão relacionadas à transição MLCT

provenientes dos orbitais $d\pi$ (metal) $\rightarrow p\pi^*$ (CO), com considerável contribuição de uma transição XLCT provenientes dos orbitais p(halogeneto) $\rightarrow p\pi^*$ (CO). A segunda banda do composto **8** de Mn, com o ligante OXANMe₂, em 318 nm é atribuída a uma transição n- π^* , devido à presença do grupo dimetilamina, o qual por ser um grupo com forte caráter σ -doador contribui também com a MLCT, fazendo com que as transição eletrônicas para o composto **8** ocorram em regiões mais energéticas comparado ao composto **7** também de Mn.

Figura 48. (a) espectros de absorção de **7-9** em solução aquosa. (b), (c) e (d) sobreposição do espectro de absorção (linha preta) e espectros teóricos de absorção contorcidos com Gaussianos de 0,25 eV de largura para **7-9** respectivamente.



Por outro lado, para o composto **9** de Re, os cálculos sugerem que a banda de mais baixa energia em 379 nm seja proveniente de uma transição MLCT $d\pi$ (metal) $\rightarrow \pi^*$ (OXAH), com considerável contribuição de uma transição XLCT provenientes dos orbitais *p*(halogeneto) $\rightarrow p\pi^*$ (CO). As transições localizadas em maiores energias para os compostos **7-9**, são atribuídas às transições internas dos ligantes.

Figura 49. Orbitais moleculares (HOMO e LUMO) calculados para os compostos **7-9**. Os MOs mais importantes envolvidos nas transições sob a banda de menor energia e seus diagramas são mostrados.



Corroborando com os dados experimentais, para o composto **7**, a análise de TD-DFT (Figura 49) sugere que a absorção a 428 nm tem origem em uma transição mista HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 e HOMO \rightarrow LUMO+5. O HOMO e o HOMO-1 deste composto possuem caráter ligante predominantemente dos orbitais π (Metal-CO) e p(Br), enquanto os orbitais desocupados são compostos predominantemente por orbitais $\pi^*(Mn$ -CO). Para o composto **8**, a banda de energia mais baixa (384 nm) tem grande contribuição de uma transição mista de HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (32%) e HOMO-2 \rightarrow LUMO+13 (13%) e a banda centrada em 318 nm decorre principalmente de duas excitações com contribuições do orbital HOMO. Nesse caso, o HOMO é um orbital sem ligação centralizado na amina, enquanto a energia mais baixa ocupa os orbitais (HOMO-1 e HOMO-2) e os orbitais desocupados são compostos por orbitais $\pi^*(Mn$ -CO) mas com grande contribuição de orbitais desocupados no benzeno do ligante Oxa-NMe₂.

Para o composto **9**, de rênio, a análise de TD-DFT sugere que a absorção em 379 nm tem sua origem em uma transição HOMO-1 \rightarrow LUMO com o HOMO-1 possuindo caráter predominantemente π (Metal-CO) e p(CI), enquanto o LUMO é proveniente de um orbital π^* misto formado principalmente pelas porções piridina e oxadiazol do ligante OXAH.

Como comparativo, o composto [MnBr(CO)₃(pbt)] (CARRINGTON *et al*, 2014), já mencionado na seção de cristalografia de raios X, apresenta comportamento espectral de UV-Vis semelhante ao composto **8**, com uma transição eletrônica em aproximadamente 430 nm atribuída a MLCT e outra mais intensa na região de 330 nm atribuída a uma transição intra-ligante. Já o composto [Mn(PQX)(CO)₃Br] estudado por Glitz em 2019 mostrou um espectro de UV-Vis muito parecido com o composto **7** de Mn(I), apresentando uma banda em 473 nm atribuída a MLCT e duas bandas em região de maior energia, sendo uma menos intensa (ombro) em 380 nm e outra intensa em 282 nm referentes a transições intra-ligantes, com absortividades molares de 3392, 1930, 23883 L mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente.

O composto **9** de Re(I) também apresentou similaridades espectrais com o composto [ReCl(CO)₃(phen)] estudado pelo grupo de Mascharak (CHAKRABORTY *et al*, 2017), o qual apresenta no espectro de UV-Vis duas intensas bandas, sendo a primeira atribuída a uma banda intraligante em 254 nm, com coeficiente de absorção de 16000 L mol⁻¹ cm⁻¹ e a segunda em 370 nm com coeficiente de absorção de 3000 L mol⁻¹ cm⁻¹, atribuída a MLCT.

Assim como nos compostos **1-6**, nos compostos **7**, **8** e **9** o Mn e o Re estão no estado de oxidação +1 com 6 elétrons na camada de valência e configuração eletrônica de spin baixo. Dessa forma os espectros eletrônicos desses compostos também devem apresentar bandas de transição *d-d* do metal, contudo, por terem baixa energia em relação as bandas de transferência de carga metal-ligante, as mesmas não aparecem nos espectros de UV por estarem sobrepostas.

4.2.4 Estudos eletroquímicos

Os voltamogramas cíclicos dos compostos **7**, **8** e **9** em acetonitrila são apresentados nas Figura 50 e os potenciais redox apresentados na Tabela 16.

Figura 50. Voltamogramas cíclicos para os compostos **7-9** em CH₃CN. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: [TBAPF₆] = $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹; [**7**] = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.



Os voltamogramas mostram apenas um processo quase-reversível em 1089 mV, 1112 mV e 1280 mV (*vs* NHE) para **7**, **8** e **9** respectivamente atribuídos aos pares redox Mn^{I/II} para **7** e **8** e Re^{I/II} para **9**. Os altos potenciais de oxidação desses compostos são devidos à presença dos grupos π -receptores CO os quais diminuem a densidade eletrônica sobre o metal, dificultando a estabilização de estados de oxidação mais elevados. Além disso, ao oxidar para Mn(II) e/ou Re(II), é provável que ocorra a liberação dos grupos carbonilas coordenados aos centros metálicos, alterando a estrutura e a configuração eletrônica do metal de *spin* baixo para *spin* alto, dificultando o processo de redução do metal, resultando na irreversibilidade desses processos redox (BOND *et al*, 1978).

Assim como para os compostos de Mn(I) e Re(I) **1-6** é possível verificar que o composto **9** de Re também possui um potencial de oxidação maior que os compostos **7** e **8** de Mn, diferença esta também atribuída ao fenômeno de acoplamento spin-órbita que causa uma mistura dos estados singleto-tripleto afetando a energia dos processos de transferência de elétrons e elevando o potencial requerido para a oxidação do centro metálico (GIORDANO e WRIGHTON, 1979).

Tabela 16. Potenciais de pico anódico para os compostos **7-9** determinados através de voltametria cíclica em acetonitrila. M representa os centros metálicos de Mn para os compostos **7** e **8** e de rênio para o composto **9**. Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: $[TBAPF_6] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$; $[7-9] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$. Velocidade de varredura 100 mV s⁻¹.

Compostos –		Epa (mV)	
	7	8	9
M ^{1/11}	1089	1112	1280

Quando comparados os potenciais redox dos compostos de Mn 1-3, 7 e 8 uma diferença interessante pode ser observada. Enquanto os compostos 7 e 8 apresentam apenas um processo redox referente ao par Mn^{I/II} os compostos 1-3 apresentam dois processos redox referentes aos pares Mn^{I/II} e Mn^{II/III}. Esta diferença nos processos redox entre estes compostos se deve a estabilização dos orbitais de fronteira HOMO pelos ligantes OXAH e OXANMe₂, os quais possuem um anel oxadiazol e um anel piridina conjugados e ligados diretamente ao centro metálico através dos átomos de nitrogênio. Ambos possuem considerável maior caráter receptor- π em relação aos ligantes macrocilicos aaz, Me₂aaz e tacn, causando uma maior deslocalização dos elétrons dos centros metálicos de Mn(I) nesses compostos, estabilizando o orbital de fronteira HOMO e dificultando a sua oxidação.

Dessa forma, o processo redox Mn^{I/II} para os compostos **7** e **8** ocorre somente em potencial acima de 1000 mV e um possível processo de oxidação Mn^{II/III} somente ocorrerá em potenciais extremante elevados e com provável decomposição do composto organometálico devido a liberação das carbonilas coordenadas ao centro metálico. Comportamento redox similar ao encontrado para estes compostos também foi observado para o composto [Mn(PQX)(CO)₃Br] (GLITZ, 2019) o qual apresentou apenas um processo redox referente ao par Mn^{I/II} em 0,87 V *versus* ferroceno/ferrocínio.

Infelizmente até o presente momento poucos pesquisadores da área de fotoCORMs apresentam estudos eletroquímicos de seus compostos, principalmente tratando-se de fotoCORMs de Re. Mas de modo geral, compostos carbonílicos de Re(I), como os compostos **4**, **5**, **6** e **9** reportados neste trabalho, apresentam potenciais de oxidação bastante elevados. Dois outros exemplos são os compostos *mer*-[Re(CO)₃(pmt)₂CI e *mer*-[Re(CO)₃(PPh₃)₂CI sintetizados pelo grupo de Mcdonald (BOND *et al*, 1978) para o estudo de isomerização de compostos carbonílicos, os quais apresentaram potencias de oxidação de 1,65 V e 1,66 V (*vs* Ag/AgCI) respectivamente, onde pmt = P(*m*-toluil)₃ e PPh₃ = trifenilfosfina.

4.2.5 Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C dos compostos 7-9

Assim como os compostos **1-6**, os compostos **7-9** apresentam configuração eletrônica d^6 baixo spin sendo, portanto, um sistema diamagnético passível de ser analisado via ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C como demonstrado na Tabela 17 e nas Figuras 51 e 52 respectivamente.

Como esperado os espectros de ¹H apresentam perfis bastante similares aos dos ligantes livres onde os sinais de todos os hidrogênios aromáticos podem ser claramente observados encontrando-se deslocados para valores ligeiramente mais positivos de deslocamento químico. Esse deslocamento para maiores valores de deslocamento químico se deve ao efeito de desblindagem eletrônica dos elétrons dos ligantes, que ao coordenarem ao centro metálico tem sua densidade eletrônica deslocalizada em direção ao centro metálico (MIESLLER *et al*, 2014). A principal diferença nos espectros de ¹H-NMR desses compostos é a presença de um sinal singleto em 3,09 ppm referente aos hidrogênios metílicos do grupo dimetil amina presente no composto **8** mas ausente nos compostos **7** e **9**.

Tabela 17. Deslocamentos químicos (δ , ppm) para os espectros de ¹H-NMR e ¹³C-NMR dos compostos **7-9**.

Compostos	¹ H ppm (400 MHz, CDCI ₃)	¹³ C ppm (100 MHz, CDCI ₃)
	7,75 (<i>dt</i> , <i>J</i> =14,8;7,2 Hz 3H); 7,90 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,6	122,2; 124,9; 127,8; 129,2; 130,3
7	Hz, 1H); 8,25 (<i>d</i> , <i>J</i> =7,5 Hz 2H); 8,38 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,8	137,1 140,6; 141,9; 155,8; 163,71;
'	Hz 1H); 8,49 (d, J=7,8 Hz 1H); 9,29 (d, J=5,4	166,9; 223,8 (CO).
	Hz 1H).	
	3,09 (s, 6H); 6,93 (d, J=8,5 Hz, 2H); 7,84 (t,	107,9; 112,1; 124; 129,1; 140,2;
8	J=6,4 Hz, 1H); 8,00 (d, J=8,5 Hz 2H); 8,36	141,9; 153,5; 155,2; 162; 167,8;
	(dd, J=20,5; 7,7 2H); 9,24 (d, J=5,2 Hz 1H).	219,9 (CO); 222,3 (CO); 223,7 (CO).
	7,73 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,6 Hz, 2H); 7,80 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,4 Hz, 1H);	121,7; 125,8; 128; 130,3; 130,7;
٥	7,95 (<i>dd</i> , <i>J</i> =7,6;5,7 Hz 1H); 8,26 (<i>d</i> , <i>J</i> =7,5 Hz	134,3; 141,2; 141,7; 155,1; 166,6;
5	2H); 8,52-8,26 (<i>m</i> , 1H); 8,60 (<i>d</i> , <i>J</i> =7,8 Hz	168,3; 197,1 (CO); 196,7 (CO).
	1H); 9,15 (<i>d</i> , <i>J</i> =5,3 Hz 1H).	

De forma semelhante aos compostos amínicos de Mn e Re reportados nas sessões anteriores, o composto **9**, de Re, apresentou tanto no espectro de ¹H quanto no de ¹³C, sinais deslocados para valores de menor deslocamento químico em comparação com os compostos **7** e **8** de Mn, efeito este, devido a maior blindagem eletrônica oferecida pelo átomo de Re, o qual possui maior densidade eletrônica em relação ao átomo de Mn, fazendo com que a densidade eletrônica do ligante sofra uma menor deslocalização.

Os espectros de ¹³C também confirmam a formação dos compostos carbonílicos de Mn(I) (**7** e **8**) e Re(I) (**9**) devido a presença de sinais referentes aos grupos CO na região de 220 ppm para os compostos **7** e **8** e 195 ppm para o composto **9**, os quais estão de acordo com resultados de compostos carbonílicos já descritos na literatura (MEDE *et al*, 2017).



Figura 51. Espectro de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) para os compostos 7, 8 e 9.

Figura 52. Espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) para os compostos **7**, **8** e **9**.



5 PROPRIEDADES DE FOTO-ATIVIDADE DE LIBERAÇÃO DE CO PARA OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

5.1 ESTUDOS DE FOTO-ATIVIDADE PARA OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn (1-3) E DE Re (4-6) COM OS LIGANTES AMÍNICOS AAZ, Me₂AAZ e TACN

Com o objetivo de elucidar o comportamento de foto-liberação dos compostos **1-6**, foram testadas fontes de luz de comprimentos de onda diferentes e o valor de 385 nm foi escolhido para o estudo dos compostos de Mn **1-3** e o valor de 254 nm para os compostos de Re **4-6**, devido a uma foto-liberação mais eficiente, uma vez que estes comprimentos de onda estão muito próximo dos comprimentos de onda máximos experimentais e calculados obtidos para esses compostos.

5.1.1 Espetroscopia na região do infravermelho

A foto-liberação de CO foi primeiramente analisada via espectroscopia de IR pela modificação das bandas de estiramento de CO dos compostos **1-6** sob exposição a irradiação como demonstrado na Figura 53.

Como esperado, após exposição à luz, as bandas de estiramento de CO localizadas entre 2050 e 1900 cm⁻¹ mostraram uma diminuição constante de intensidade, até virtualmente desaparecerem após 1 h para os compostos **1-3**, e até estabilizarem após 110 min para os compostos **4-6**.

Além da diminuição das bandas de estiramento de CO, o aparecimento de novas bandas de menor intensidade em frequências mais baixas também foi observado após 6 min de irradiação para os compostos de Mn e após 10 min para os compostos de Re. Essas novas bandas estão associadas à formação de intermediários biscarbonílicos, os quais apresentam bandas de estiramento de CO entre 1950-1800 cm⁻¹, como também observado pelo grupo de pesquisa de Kurz (BERENDS e KURZ, 2012; SACHS *et al*, 2016).



Figura 53. Alterações nos espectros de infravermelho em soluções de acetonitrila causadas pela liberação de CO durante excitação a λ_{385} para **1-3** e λ_{254} para **4-6**.

Calladine e colaboradores, ao estudarem através de espectroscopia no infravermelho resolvida no tempo (TRIR) a reatividade de complexos de Mn e Re do tipo CpM(CO)₃ (M = Mn, Re e Cp = ciclopentadieno) (CALLADINE *et al*, 2011) em propano líquido a 298 K após fotólise por radiação em 355 nm, também observaram a formação de bandas referentes aos estiramentos do CO em 1965 e 1899 cm⁻¹ atribuídas ao composto biscarbonílico CpMn(CO)₂(C₃H₈) e em 1956 e 1892 cm⁻¹

atribuídas ao composto biscarbonílico CpRe(CO)₂(C₃H₈), originadas pela substituição de uma molécula de CO por uma molécula de solvente propano.

Dessa forma, os estudos reportados indicam que os intermediários biscarbonil mostram dois sinais referentes aos estiramentos das moléculas de CO, um simétrico em torno de 1990 a 1960 cm⁻¹, o qual deve estar sobreposto pelas bandas assimétricas dos compostos iniciais **1-6** e um segundo sinal em torno de 1900 a 1850 cm⁻¹, o qual aparece nos experimentos de fotólise, atribuído ao modo assimétrico.

A presença de apenas dois CO nos intermediários diminui o número de orbitais $p\pi^*$ e consequentemente a densidade eletrônica do íon metálico é distribuída entre um número menor de orbitais $p\pi^*$, reduzindo a ordem das ligações CO em relação aos compostos iniciais. Este fato provoca um deslocamento das frequências de estiramento ν CO no espectro IR para menor energia. A Tabela 18 mostra as frequências de ν CO obtidas experimentalmente para os compostos iniciais (sem exposição a luz) e para os intermediários biscarbonil identificados após exposição a luz λ_{385} para **1-3** e λ_{254} para **4-6**.

Compostos	ν CO expe	erimental (ci	vCO experimental (cm ⁻¹)	
Composios	Simétrico	Anti-simétrico		biscarbonil anti-simétrico
1	2027	1923	1911	1830
2	2021	1934	1914	1841
3	2020	1909	-	-
4	2024	1905	-	1812
5	2025	1918	1906	1816
6	2021	1901	1889	1811

Tabela 18. Frequências de estiramentos CO em cm⁻¹ obtidas experimentalmente em KBr para os compostos iniciais **1-6** e seus respectivos intermediários biscarbonil.

A presença dessas novas bandas é mais evidente para os compostos 1 e 2, mostrando que para esses compostos há um aumento na concentração do intermediário com duas unidades de CO. Em contraste, o composto 3 não mostra um aumento na concentração do intermediário ao longo do tempo, sugerindo que, após a excitação, os mecanismos envolvidos na liberação de monóxido de carbono dos compostos 1 e 2 são semelhantes, enquanto 3 demonstra perder prontamente as duas carbonilas remanescentes após a primeira dissociação. A estabilidade dos intermediários formados durante a foto-decomposição de 1 e 2 também foi monitorada na ausência de luz, e em ambos os casos os intermediários mostraram apenas pequenas modificações nas bandas de estiramento de CO.

Para os compostos de Re **4-6** estas novas bandas de ν CO são alteradas para o vermelho em cerca de 90 cm⁻¹ em comparação com os três compostos carbonílcos iniciais de Mn. Estes números de onda mais baixos nas bandas ν CO para compostos biscarbonil de rênio(I) foram também observados nos compostos [(tacn)Re^I(CO)₂Br] e [(tacn)Re^I(CO)(CN)] sintetizados por Zobi e colaboradores (ZOBI *et al*, 2009) os quais apresentam duas bandas de estiramento de CO em torno de 1880 e 1770 cm⁻¹. Os número de onda mais baixos referente aos estiramentos CO para compostos de Re em relação aos compostos de Mn, como já mencionado em seções anteriores, deve-se a uma maior retrodoação- π entre centro metálico de Re e as carbonilas fazendo com que as ligações C-O tenham maior caráter de dupla ligação. Dessa forma as vibrações das ligações CO nos compostos de Re são menos energéticas.

Uma diferença interessante entre os compostos de Re **4-6** e os compostos Mn **1-3** é que as bandas referentes aos intermediários biscarbonil para os compostos de Re não desaparecem após os primeiros minutos sob exposição à luz, o que ocorre nos compostos de Mn, uma indicação de que os intermediários biscarbonil dos compostos **4-6** são mais estáveis em relação aos intermediários biscarbonil de Mn.

5.1.2 Estudos eletroquímicos de foto-liberação de CO

Para se obter mais informações sobre o processo de foto-liberação, a análise dos foto-produtos foi realizada através de voltametria de onda quadrada.

Durante a análise dos voltamogramas dos compostos **1-3** (Figura 54) foi observado que após 6 min sob exposição à luz 385 nm, os compostos **1** e **2** mostram um novo processo em 0,383 e 0,493 V *vs* NHE, respectivamente, atribuídos ao intermediário biscarbonil, os quais não sofrem alterações durantes os seguintes 30 min na ausência de luz. No entanto, ao reexpor as soluções à luz, as espécies iniciais e os intermediários tendem a perder as demais moléculas de CO e oxidar, diminuindo a intensidade dos processos. Um comportamento semelhante foi observado por Sachs e colaboradores para o composto [Mn(CO)₃(tpm)][PF₆]

(SACHS *et al*, 2016). Neste caso, durante a voltametria cíclica, o processo ocorreu após 30 minutos de exposição à luz (λ_{365} nm), com o surgimento de um sinal a 0,050 V *vs* Fc/Fc⁺, atribuído a oxidação do intermediário [Mn(CO)₂(tpm)(CH₃CN)]⁺. Esse baixo potencial de oxidação do intermediário biscarbonil é devido à presença de apenas dois ligantes π -aceptores CO, o que aumenta a densidade eletrônica no centro metálico de Mn(I), facilitando sua oxidação (SACHS *et al*, 2016).

Em contraste, quando **3** foi exposto à luz por 6 min, dois processos aparecem: um em 0,332 V e outro em 0,564 V *vs* NHE, ambos provavelmente associados com espécies biscarbonila, uma com substituição de uma molécula de CO no plano equatorial e outra com substituição no plano axial, uma vez que o ligante tacn é simétrico e não provoca uma influência *trans* tão acentuada quanto os ligantes aaz e Me₂aaz. No entanto, na ausência de luz, após 30 min, a estabilidade do intermediário formado diminui, provavelmente devido à auto oxidação das espécies formadas a 0,332 V e 0,564 V *vs* NHE que perdem prontamente as outras duas carbonilas após a primeira dissociação. Esse fato pode ser evidenciado pelo desaparecimento do sinal em 0,332 V e a diminuição na intensidade do sinal a 0,564 V *vs* NHE após os 30 min na ausência de luz, o qual continua a diminuir após reexposição a luz, indicando a contínua liberação de moléculas de CO.

Nos voltamogramas de onda quadrada dos compostos **4-6**, apresentados na Figura 55, pode-se observar que após 10 min sob exposição à luz de 285 nm, novos sinais aparecem nos voltamogramas em 0,725 V, 0,812 V e 0,733 V *vs* NHE para **4-6** respectivamente. Esses novos sinais, assim como os observados para os compostos de Mn, são atribuídos ao intermediário biscarbonil devido à perda de um forte grupo π -receptor CO.

Para o composto **4**, outro novo sinal em 0,518 V *vs* NHE pode ser observado após os primeiros 10 min de exposição à luz o qual aumenta de intensidade após 40 min sob exposição à luz. Após esse mesmo tempo, para os compostos **5** e **6**, novos sinais em 0,129 V e em 0,173 V *vs* NHE respectivamente, também podem ser identificados, possivelmente referentes às espécies monocarbonílicas após a liberação de duas moléculas π -receptoras de CO, aumentando fortemente a densidade eletrônica sobre o metal, diminuindo o potencial redox do par Re^{I/II} dessas espécies ou a dimerização dos centros metálicos de após a liberação das carbonilas. Subsequentemente um aumento no sinal atribuído ao intermediário biscarbonil (em 0,812 V para **5** e 0,733 V para **6** *vs* NHE) e uma diminuição de intensidade nos sinais atribuídos as espécies iniciais para todos os compostos também podem ser observadas. Após 140 min de exposição à luz, é possível observar que há um incremento nos sinais referentes às espécies biscarbonil e monocarbonil e um deslocamento no potencial redox das espécies iniciais, que pode ser atribuído a mudanças conformacionais devido a liberação de CO durante o processo de oxidação, à troca de ligantes ou a mudanças na multiplicidade de spin do centro metálico.

Infelizmente a espécie monocarbonil não pôde ser observada via espectroscopia no IR, muito provavelmente devido a banda de estiramento CO ser menos intensa além de estar sobreposta pelas bandas de estiramento CO das espécies iniciais e biscarbonil. Apesar disso, estas espécies puderam ser observadas nos espectros de massas desses compostos, como apresentado na sequência.

Figura 54. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas de onda quadrada de **1-3** causados pela liberação de CO durante a excitação em λ_{385} . (a) sem irradiação de luz; (b) após 6 min de exposição; (c) após 30 min sem exposição à luz e (d) após exposição à luz por 50 min. Condições: pulso 4 mV; frequência 15 Hz, amplitude 25 mV.



Figura 55. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas de onda quadrada de **4-6** causados pela liberação de CO durante a excitação com λ_{254} . (a) sem irradiação de luz; (b) após 10 min de exposição; (c) após 40 min de exposição à luz; e (d) após 140 min de exposição à luz. Condições: pulso 4 mV; frequência 15 Hz, amplitude 25 mV.



5.1.3 Estudos de foto-liberação de CO via espectrometria de massa (ISE-MS)

Os espectros de massas dos foto-produtos dos compostos **1-3**, apresentados na Figura 56, comprovaram que os mesmos liberam apenas uma molécula de CO após 6 min de exposição a luz λ_{385} , trocando o grupo carbonila por uma molécula de solvente acetonitrila e retendo o centro de Mn(I), exibindo picos em 281,08 para **1** e **3** e 309,27 para **2**, corroborando o que foi discutido na seção anterior e sendo coerente com o mecanismo proposto pelo grupo de pesquisa de Kurz (BERENDS e KURZ, 2012; SACHS *et al*, 2016).

Infelizmente, ao contrário do esperado devido aos dados obtidos via estudo eletroquímico e espectroscopia no IR, após mais tempo de exposição a luz, nenhum sinal referente as espécies monocarbonil pôde ser observado. Apesar disso, este fato pode ser uma indicação de que após a liberação da segunda e terceira molécula de CO os compostos **1-3** sofram rápida oxidação do centro metálico de Mn(I) alterando consideravelmente a relação massa carga desses compostos.

Os espectros de massas para os compostos **4-6** em acetonitrila, Figura 57, também corroboram com os estudos eletroquímicos e mostram que os três compostos liberam uma molécula de CO após 10 min de exposição à luz (λ_{254}) formando um intermediário biscarbonil pela troca de um grupo carbonila por uma molécula de acetonitrila e retendo o centro de Re(I), exibindo picos em 411,08 para **4** e **6** e 439,11 para **5**. Após 40 min sob exposição a luz, pode-se observar novos picos em 422,10 e 450,13 respectivamente para **4** e **5**, referentes a espécies monocarbonílicas com duas moléculas de acetonitrila, indicando que estes liberam uma segunda molécula de CO. Após 140 min, o composto **4** mostra ainda formar uma baixa quantidade da espécie sem a presença de moléculas de CO, mas com três moléculas de acetonitrila.

É interessante observar que durante todo o tempo de análise as espécies catiônicas iniciais dos compostos **4-6** ([Re(L)(CO₃)]⁺), estão presentes nos espectros, mas diminuindo de intensidade, o que é uma indicação de que existem mais de uma espécie em solução durante os processos de foto-liberação de CO, fato este também confirmado nas análises via eletroquímica e espectroscopia na região do IR.

Figura 56. Espectros de massas (ISE-MS) de **1-3** em acetonitrila sem irradiação e após 6 min de irradiação com λ_{385} .





Figura 57. Espectros de massas (ISE-MS) de **4-6** sem irradiação e após 10, 40 e 140 min de irradiação com λ_{254} .

5.1.4 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Com o objetivo de determinar as taxas da foto-liberação de CO, a decomposição dos compostos **1** a **6** em solução aquosa, após irradiação de luz foi monitorada espectrofotometricamente ao longo do tempo em ambos os comprimentos de onda ótimos para os compostos de Mn **1-3** ($\lambda_{385} = 385 \pm 10$ nm e $\lambda_{410} = 410 \pm 5$ nm) a fim de inferir se há uma mudança significativa nas taxas de fotoliberação, e no comprimento de onda ótimo ($\lambda_{254} = 254 \pm 10$ nm) para os compostos de Re **4-6**.

Neste ponto é importante mencionar que a maioria dos grupos de pesquisa relacionados a fotoCORMs fazem um comparativo em relação a velocidade de liberação de CO de suas fotoCORMs por meio do cálculo das constantes de velocidade de liberação de CO (κ_{CO}) derivadas de gráficos de log(Abs) *vs* tempo para o decaimento de um composto sob fotólise, procedimento o qual nosso grupo também costumava adotar. Mas quando da submissão do artigo referente aos compostos **1-3** reportados neste trabalho e publicado na revista *Journal of the Brazilian Chemical Society* (WEISS *et al*, 2019), nos foi recomendado que calculássemos o rendimento quântico (ϕ) somente. Esta falha fundamental na análise das reações fotoquímicas tem sido empregada pela maioria dos autores.

O rendimento quântico, ϕ , é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número total de fótons absorvidos. As medidas de ϕ nos podem dar ideia da contribuição do estado excitado, enquanto que o espectro de absorção fornece informações principalmente sobre reações do estado fundamental.

Outra abordagem aceitável, mas qualitativa, é a medição das taxas de liberação de CO baseadas no decaimento da absorbância *vs* tempo (não as constantes de velocidade) para os diferentes compostos com a mesma fonte de luz e configuração de fotólise. Este experimento fornece uma comparação qualitativa das foto-reatividades relativas dos diferentes compostos.

Dessa forma, neste trabalho, foi escolhido realizar um comparativo entre as velocidades de liberação de CO dos compostos estudados de acordo com as indicações dadas pelos revisores, sendo calculados os rendimentos quânticos e as

taxas de liberação de CO (decaimento da absorbância pelo tempo) de todos os compostos durante experimento de fotólise.

Antes dos testes de foto-liberação de CO foram analisadas as estabilidades de todos os compostos na ausência de luz. Conforme mostrado na Figura 58, todos os compostos apresentam boa estabilidade em meio aquoso e ausência de luz, apresentando apenas pequenas alterações no espectro de absorção ao longo de um período de aproximadamente 12 h, com o composto **5** apresentando um leve incremento na absorbância provavelmente devido a evaporação de solvente.

Figura 58. Acompanhamento da absorção ao longo do tempo na ausência de luz para os compostos **1-6**. [**1**] = $6,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [**2**] = $6,8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [**3**] = $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; [**4**] = $1,8 \times 10^{-4}$; [**5**] = $1,8 \times 10^{-4}$; [**6**] = $2,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em água.



É importante salientar que uma vez que, durante o experimento de liberação de CO, **1-3** formam um intermediário biscarbonil em torno de 6 minutos e **4-6** formam em torno de 10 minutos, as taxas de decaimento da espécie inicial foram consideradas até estes momentos, desconsiderando a influência do intermediário na taxa calculada. Além disso, os rendimentos quânticos determinados usando o ensaio de actinometria de ferrioxalato conforme descrito na literatura (BISCHOF *et al*, 2013) para determinar o fluxo de fótons das fontes de luz usadas, também foram determinados no mesmo intervalo de tempo.

Os compostos **1-3** mostraram decomposição quando expostos à luz UV-A /violeta, com λ_{385} (fluxo de fótons calculado = 1,13 × 10⁻⁸ Einstein s⁻¹) e λ_{410} (fluxo de

fótons calculado = 1,03 × 10⁻⁸ Einstein s⁻¹) respectivamente. Nesses comprimentos de onda, observou-se uma diminuição na banda centrada em torno de 350 nm até sua estabilização perto de 16 e 36 min em λ_{385} e λ_{410} respectivamente, quando as soluções passaram a adquirir uma cor marrom/amarela.

Os resultados mostram que a taxa de decaimento e os rendimentos quânticos são diretamente proporcionais e que os processos de liberação de CO são mais rápidos durante a exposição a luz λ_{385} , no qual todos os compostos apresentaram maiores valores de rendimento quântico em comparação com aqueles encontrados para exposição a luz λ_{410} . Esses dados são consistentes com os espectros de absorção e as transições eletrônicas calculadas, os quais mostraram uma forte banda de absorção de MLCT entre os orbitais *d* do centro metálico de Mn(I) e os orbitais $p\pi^*$ das carbonilas em torno de 350 nm, região próxima do comprimento de onda UV-A utilizado. Durante a exposição à luz de λ_{385} , o composto **2** foi mais ativo, mostrando tanto uma taxa de decaimento maior quanto um valor de rendimento quântico também maior, enquanto os rendimentos quânticos (ϕ) para **1** e **3** foram muito semelhantes conforme apresentado na Tabela 19.

A Figura 59 ilustra os comportamentos espectrais para estes compostos quando expostos às luzes λ_{385} e λ_{410} .

Compostos	φ(λ ₃₈₅)	Taxa de decomposição ×10 ⁻⁷ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) em λ ₃₈₅	φ(λ ₄₁₀)	Taxa de decomposição × 10 ⁻⁷ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) em λ ₄₁₀
1	0,058 ± 0,008	6,65 ± 0,61	0,044 ± 0,003	$4,48 \pm 0,23$
2	0,081 ± 0,002	9,10 ± 0,21	0,033 ± 0,003	3,17 ± 0,48
3	0,054 ± 0,002	5,97 ± 0,23	0,030 ± 0,001	3,06 ± 0,14

Tabela 19. Rendimento quântico (ϕ) de libertação de CO para os compostos **1-3** sob irradiação a λ_{385} = 385 ± 10 nm. λ_{410} = 410 ± 5.



Figura 59. Alterações nos espectros de UV-Vis para soluções aquosas de 6,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ dos compostos **1-3** durante o curso da irradiação em λ_{385} (esquerda) e λ_{410} (direita).

Esta maior atividade do composto **2** pode ser explicada pela presença de dois grupos metila no ligante Me₂aaz, o que aumenta o caráter σ -doador do ligante, similarmente ao uso do coligante Br na primeira esfera de coordenação, como reportado pelo grupo de Chakraborty (CHAKRABORTY *et al*, 2014). Este efeito aumenta o comprimento de onda máximo das primeiras intensas transições eletrônicas para o composto **2**, que é então mais próximo do comprimento de onda incidente λ_{385} . Ao aumentar o comprimento de onda da luz incidente para λ_{410} , todos os compostos apresentaram liberação incompleta de CO e, portanto, as taxas de decomposição são mais lentas e muito semelhantes. Essa diferença nas taxas de liberação de CO sob exposição aos comprimentos de onda de λ_{385} e λ_{410} , onde o composto **1** se torna ligeiramente mais eficiente, é provavelmente devido à faixa de absorção mais ampla para o composto **1**.

Assim como para os compostos de Mn, com o objetivo de determinar as taxas da foto-liberação de CO, a decomposição de **4-6** foi monitorada espectrofotometricamente ao longo do tempo em comprimento de onda ótimo (λ_{254} = 254 ± 10 nm). Durante exposição neste comprimento de onda, todos os compostos mostram uma diminuição na intensa banda próximo a 250 nm, também referente a um MLCT proveniente dos orbitais *d* do Re(I) para os orbitais $p\pi^*$ das carbonilas até estabilizar em torno de 70 min, sendo uma forte indicação da foto-liberação de CO.

As taxas de decaimento e os rendimentos quânticos (ϕ) são exibidos na Tabela 20 enquanto a Figura 60 ilustra o comportamento espectral para os compostos **4-6** quando expostos a luz λ_{254} .

Compostos $\phi(\lambda_{254})$		Taxa de decomposição × 10 ⁻ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) em λ ₂₅₄	
4	$0,0099 \pm 0,0004$	0,254 ± 0,011	
5	0,0085 ± 0,0002	0,227 ± 0,015	
6	0,0088 ± 0,0006	0,233 ± 0,018	

Tabela 20. Rendimento quântico (ϕ) e taxa de libertação de CO para os compostos **4-6** sob irradiação a λ_{254} = 254 ± 9 nm.

Figura 60. Alterações nos espectros de UV-Vis para soluções aquosas dos compostos **4-6** durante o curso da irradiação em λ_{254} . **[4]** = 1,8 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, **[5]** = 1,6 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, **[6]** = 2,0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹.



Diferentemente dos compostos de Mn (1-3), onde o composto 2 apresentou valores de taxa de liberação de CO e rendimento quântico consideravelmente superior aos demais, os três compostos de Re apresentaram valores de taxas de liberação e rendimentos quânticos muito similares. Esta maior atividade observada no composto 2 ([Mn(Me₂aaz)(CO)₃]Br) em relação ao 1 e 3, como mencionado anteriormente, é devido a presença de dois grupos metil no ligante Me₂aaz, o qual aumenta a densidade eletrônica sobre o metal. Dessa forma, o mesmo poderia ser esperado para o composto 5 o que não ocorreu, provavelmente por este efeito ser menos pronunciado devido ao maior gap de energia na MLCT ($dRe(I) \rightarrow p\pi^*CO$) como mostrado através dos cálculos computacionais, o que faz com que seja necessário maior energia para promover transição eletrônica. uma consequentemente diminuindo a influência das capacidades σ -doadoras dos grupos metil.

Ao realizar um comparativo entre as taxas de foto-liberação de CO entre os compostos de Re e Mn aqui estudados é possível perceber que todos os compostos de rênio apresentaram magnitudes das taxas de liberação de CO calculadas entre 25 (**4** e **6**) e 40 vezes (**5**) mais lentas em relação a seus compostos isoestruturais de manganês(I).

Essa diferença é entendida em termos de acoplamento *spin-órbita* (mais proeminente em metais com mais elétrons) que promove a intercruzamento entre sistemas de um estado singleto ¹MLCT para o estado tripleto ³MLCT nas espécies de Re, estabilizando a ligação M-CO (KOTTELAT *et al*, 2019). Este estado tripleto é reportado como sendo não dissociativo em termos de ligação metal-CO e por dissipar a energia na forma de outros processos não-radiativos. Embora o cruzamento intersistemas ainda seja relevante na transição do estado excitado de maior energia (excitação por UV), a superfície potencial de energia do ¹MLCT é um pouco mais dissociativa, o que geralmente leva à labilização da ligação Re-CO.

Dessa forma, como para esses compostos o processo de cruzamento intersistemas ¹MLCT→³MLCT envolve ambos os estados, de maior caráter dissociativo e não dissociativo, a labilização das ligações Re-CO nos processos de foto-liberação de CO em compostos de Re(I) tendem a ser mais lentos. De fato, resultados de estudos de foto-liberação de CO já reportados na literatura em compostos carbonílicos de Re mostram que a perda de CO na maioria dos casos

pode ser iniciada apenas com luz UV, indicando que mesmo a presença de uma banda MLCT forte na região visível pode não ser um pré-requisito suficiente para a ativação de um fotoCORM de Re(I) pela luz visível (CHAKRABORTY et al, 2014). Este assunto será abordado com maior ênfase, através de cálculos de TD-DFT na seção 6.

5.1.5 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

Os estudos de foto-liberação via ¹H-NMR e ¹³C-NMR dos compostos **1** a **6** demonstram características distintas e interessantes entre os compostos de Mn e Re além de fornecerem informações importantes para a formulação dos mecanismos de liberação de CO para estes compostos.

As Figuras 61-63 ilustram as alterações nos espectros de ¹H-NMR para os compostos **1-3** respectivamente, na presença de luz em 385 nm. Qualitativamente, para os três compostos, vários novos sinais apareceram no espectro ¹H-NMR entre 4,0 e 6,0 ppm após cerca de 50 minutos de exposição à luz. Estes resultados provavelmente estão relacionados à dissociação das carbonilas com uma coordenação concomitante do solvente, provavelmente moléculas de água onipresentes no DMSO-*d*₆, gerando novas espécies em solução. Considerando a proximidade dos prótons (NH) ligados ao nitrogênio das aminas primárias e secundárias ao centro metálico, eles podem experimentar os principais efeitos de blindagem eletrônica causados pela troca dos ligantes exógenos. Assim, diferentes ligações NH podem ser visualizadas nos compostos à medida que novas linhas de ressonância surgem ao longo do tempo. Considerando a região entre 1,0 e 4,0 ppm (grupos metil e metileno), todos os compostos apresentaram menores modificações, uma vez que esses grupos estão mais distantes do centro de manganês.

Curiosamente, para **1** e **2**, o singleto em cerca de 1,0 ppm (grupo CH₃ ligado ao carbono quaternário dos ligantes aaz e Me₂aaz, respectivamente) apresentou o mesmo efeito observado para os prótons de amina mencionados acima. No caso do composto **1**, dois novos singletos foram detectados, o que pode indicar duas novas espécies geradas em solução (Figura 61). A mesma tendência pode ser observada

para **2** (Figura 62), no entanto, é menos pronunciado, já que a liberação de carbonila é mais rápida em comparação com **1** e, portanto, menos detectável.

No espectro de ¹³C para os compostos **1-3** apresentados nas Figuras 64-66, características muito elucidativas também podem ser notadas. Para todos os compostos, quando os espectros foram determinados antes da exposição à luz, foi detectado um sinal em cerca de 220 ppm, o qual se relaciona com o grupo carbonila ligado ao manganês. Após a exposição à luz (cerca de 50 min), é detectada uma nova linha de ressonância para todos os compostos entre 180 e 190 ppm, atribuída ao grupo carbonila livre em solução. Esta característica está de acordo com os resultados obtidos usando outras técnicas, como eletroquímica e espectrometria de massa. Finalmente, para todas as linhas de ressonância atribuídas aos ligantes amínicos (entre 20 e 70 ppm), após a exposição à luz novos sinais apareceram em torno de cada linha, o que confirma a presença de diferentes espécies em solução.

Figura 61. Modificações espectrais de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) para **1** durante exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min.



Figura 62. Modificações espectrais de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) para **2** durante exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min.



Figura 63. Modificações espectrais de ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) para **3** durante exposição a luz λ_{385} . Espectro total (superior) e expansões selecionadas (parte inferior). Intervalos de tempo: 0, 6, 16, 27, 37, 47 e 57 min.



Figura 64. Modificações espectrais de ¹³C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO- d_6) para **1** durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos de exposição respectivamente.



Figura 65. Modificações espectrais de ¹³C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO- d_6) para **2** durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos de exposição, respectivamente.



Figura 66. Modificações espectrais de ¹³C-NMR acima e abaixo (100 MHz, DMSO- d_6) para **3** durante exposição a luz λ_{385} . Intervalos de tempo: (a) 0 e (b) 60 minutos de exposição, respectivamente.



Os compostos **4-6** também tiveram suas propriedades de foto-liberação de CO estudadas qualitativamente ao longo do tempo (0 a 130 minutos) por espectroscopia de NMR em DMSO- d_6 . Uma vez que todos os compostos de rênio aqui estudados apresentaram magnitudes das taxas de liberação de CO consideravelmente mais lentas em relação a seus compostos isoestruturais de manganês(I), uma resposta espectral mais fraca, mas ainda detectável, pôde ser verificada apenas nos experimentos de ¹H-NMR (Figuras 67-69).

Qualitativamente, para todos os compostos, algumas mudanças, como deslocamento químico (ppm) e aumento/diminuição da intensidade, apareceram nos espectros de ¹H-NMR de **4-6** entre 1,0 e 7,0 ppm após 130 minutos de exposição à luz λ_{254} . Assim como para os compostos de Mn **1-3** esses resultados estão relacionados à dissociação dos grupos carbonil ligados ao rênio, gerando novas espécies em solução. Os hidrogênios ligados aos nitrogênios das aminas primárias e secundárias presentes em todos os compostos estudados sofrem perturbações em seu ambiente magnético ocasionadas pela substituição dos grupos CO pelas moléculas de água onipresentes no DMSO-*d*₆. De fato, o sinal de água residual a
3,33 ppm sofreu mudanças significativas em relação à sua intensidade e deslocamento químico nos três experimentos cinéticos, sugerindo uma coordenação de H₂O-Re(I) dentro do tubo de NMR.

Uma diferença interessante entre os espectros de ¹H-NMR dos compostos de Mn (**1-3**) e Re (**4-6**) durante acompanhamento de foto-indução é que nos espectros dos compostos de Mn é possível observar o alargamento dos sinais, indicando a oxidação do centro metálico de Mn(I) devido ao paramagnetismo do mesmo, o que não é possível observar nos espectros dos compostos de Re(I). Este comportamento para os compostos de Re, pode ser uma indicação de que, apesar da liberação de moléculas de CO durante foto-indução, o centro metálico de Re retém o estado de oxidação +1 na forma biscarbonil e possivelmente monocarbonil, espécies essas identificadas no acompanhamento temporal de foto-indução via espectrometria de massas.

Infelizmente, nenhuma alteração espectral apreciável nos espectros de ¹³C foram detectadas devido às taxas de liberação de CO significativamente mais lentas dos compostos **4-6** e ao maior tempo demandado para aquisições de dados devido à abundância isotópica de ¹³C.

Figura 67. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **4** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionada e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos.



Figura 68. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **5** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionadas e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos.



Figura 69. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **6** (400 MHz, DMSO-*d*₆) durante exposição a luz λ_{254} . Espectro para as regiões selecionadas e expansões. Intervalos de tempo: 0, 10, 40, 70, 100, e 130 minutos.



5.1.6 Interação com substrato deoximioglobina

Para investigar a liberação de CO durante processo de foto-indução sob condições fisiológicas nos compostos carbonílicos e quantificar o número de equivalentes de CO liberados, o ensaio de mioglobina foi utilizado, levando-se em consideração as diferentes absorções de deoxi-Mb e carboxi-Mb (ATKIN *et al*, 2011; MCLEAN *et al*, 2012). Deoxi-Mb apresenta uma intensa banda de absorção na região da banda Q a 557 nm, enquanto o carboxi-Mb (COMb) apresenta duas intensas bandas de absorção centradas em 540 e 577 nm (ANTONINI e BRUNORI, 1971).

Para simular condições biológicas uma solução estoque de mioglobina com uma concentração de aproximadamente $1,80 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo a proteína em uma solução aquosa de PBS desgaseificada (0,1 mol L⁻¹, pH 7,4). Os compostos carbonílicos organometálicos (MCC) foram dissolvidos em água resultando em concentrações de 3×10^{-3} mol L⁻¹ e as medidas foram realizadas através da diluição da solução de MCC na solução de hemoglobina em uma cubeta de forma que a concentração de MCC fosse 3x menor que a concentração de mioglobina sendo um excesso de ditionito de sódio adicionado para converter Mb em deoxi-Mb. Dessa forma, a liberação de CO foto-induzida pôde ser acompanhada espectrofotometricamente pela mudança espectral da Mb para COMb.

Como os compostos de Re **4-6** apresentam foto-liberação de CO apenas em lâmpada UV (λ_{254}), não foi possível realizar a quantificação de CO liberado com o substrato mioglobina, pois durante os testes a solução de mioglobina demonstrou sofrer mudança espectral mesmo sem a adição dos compostos carbonílicos, provavelmente devido a alguma forma de decomposição ou alteração estrutural da mioglobina influenciada pela luz UV. Dessa forma, a quantificação de CO liberado durante foto-indução foi realizada apenas para os compostos de Mn.

A Figura 70 mostra os ensaios de mioglobina para os compostos **1-3** sendo as quantidades de equivalentes de CO liberados por estes compostos determinadas utilizando-se a Equação 1 e apresentados na Tabela 21.

Figura 70. Espectro de UV-Vis referente a conversão de deoximioglobina em carboximioglobina causada pela liberação de CO durante 208 minutos de exposição a luz λ_{385} para os compostos **1-3**.



A liberação de CO foi acompanhada até que se pudesse observar um início de estabilização na formação de COMb, o que ocorreu próximo aos 208 min de exposição a luz para os compostos **1-3**, de forma que a concentração de MbCO começasse a se tornar constante indicando que não há mais liberação de CO pelos compostos organometálicos.

Tabela 21. Número de equivalentes de CO liberados por mol de compostos carbonílicos **1-3** durante foto-excitação a 385 nm.

Compostos	Número de mol de CO liberados
1	$1,08 \pm 0,05$
2	$0,89 \pm 0,03$
3	1,03 ± 0,01

A Tabela 21 mostra que os três compostos apresentaram quantidades de liberação de CO similares e próximas de 1 mol de CO por mol de composto carbonílico, sendo que o composto 1 apresentou maior liberação de mols de CO (1,08 mol de CO por mol de composto) em relação aos compostos 2 e 3 (0,89 e 1,03 mol de CO por mol de composto, respectivamente). Como evidenciado, os três compostos apresentaram uma quantidade de CO liberado por mol de composto abaixo do esperado e indicado pelos estudos cinéticos via espectroscopia no infravermelho e no UV-Vis, os quais indicaram liberação praticamente completa de CO após alguns minutos de exposição a luz λ_{385} . Este fato pode estar atribuído a interferência da própria mioglobina em solução a qual possui considerável absorção da radiação aplicada (λ_{385}) para a liberação de CO, interferindo diretamente na absorção de radiação pelos compostos 1-3 e consequentemente no tempo de liberação e na quantidade de CO liberados. Este mesmo comportamento também foi observado por Bischof e colaboradores (BISCHOF et al, 2013) no estudo de fotoCORMs de rutênio, as quais demonstraram, durante processo de foto-liberação com mioglobina, liberarem entre 0,2 a 0,9 equivalentes de CO por mol de compostos carbonílicos.

Apesar disso, este teste se mostra de grande valia pois comprova que estes compostos atuam como fotoCORMs também em condições biológicas, o que é de suma importância pensando-se em possíveis aplicações medicinais.

5.2 ESTUDOS DE FOTOATIVIDADE PARA OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE Mn **7** E **8** E DE Re **9** COM OS LIGANTES IMÍNICOS OXAH E OXANMe₂

Para estudar o processo de foto-liberação dos compostos **7**, **8** e **9** diferentes fontes de luz também foram empregadas e, para nossa surpresa, o composto **9**, de Re, não mostrou qualquer liberação de CO em todos os comprimentos de onda testados. Assim, os estudos de foto-liberação reportados nesta seção são referentes apenas aos compostos de Mn **7** e **8** e o conjunto de LED de 453 ± 9 nm foi escolhido para ser utilizado pois foi o comprimento de onda que causou uma foto-liberação mais eficiente, uma vez que se encontra mais próximo do comprimento de onda máximo obtido experimentalmente para estes compostos, além de tratar-se de um LED de coloração azul, região mais próxima da região visível do espectro eletromagnético e menos danosa a organismos vivos.

Antes de estudar o processo de foto-liberação de CO dos compostos **7** e **8**, as estabilidades de ambos na ausência de radiação eletromagnética foram avaliadas via espectroscopia UV-Vis em solução de acetonitrila (mesmo solvente da síntese e de todas as caracterizações reportadas neste trabalho para esses compostos) durante 16 horas através do monitoramento das bandas de MLCT. Conforme apresentado na Figura 71a e 71b para **7** e **8** respectivamente, durante as 16 horas na ausência de luz, mudanças espectrais significativas puderam ser observadas para ambos os compostos em solução de acetonitrila.

Como os compostos **7** e **8** são formados por ligantes imínicos e um bromo na primeira esfera de coordenação é possível que esses compostos sofram solvatocromismo e os espectros de absorção UV-Vis desses compostos apresentem alterações significativas e perfis distintos em solventes diferentes, devido a substituição do brometo presente na primeira esfera de coordenação por uma molécula de solvente coordenante uma vez que o brometo é um ligante de campo fraco e relativamente lábil, conforme a série espectroquímica (MIESSLER *et al*, 2014).

Dessa forma, a fim de averiguar se os compostos **7** e **8** possuem solvatocromismo e de se obter maiores informações sobre essas mudanças espectrais em acetonitrila e aferir sobre a estabilidade dos mesmos em ausência de

luz, os espectros de UV na ausência de irradiação eletromagnética foram também acompanhados durante o período de 16 horas em diclorometano, um solvente não coordenante, Figura 71c e 71d para **7** e **8**, respectivamente. Além do acompanhamento dos espectros de UV, os espectros de IR de ambos os compostos também foram determinados em tempo zero e após as mesmas 16 horas sob ausência de luz nos mesmos solventes.

Para o composto **7** é possível observar que os perfis iniciais dos espectros de absorção em acetonitrila e em diclorometano (Figura 71a e 71c) são bastante semelhantes, apenas com o deslocamento do λ_{max} de 428 nm em acetonitrila para 446 nm em diclorometano. Após 16 horas de acompanhamento espectral na ausência de luz é possível verificar que em diclorometano as bandas de absorção não sofrem modificações significativas, apenas um pequeno aumento na absorbância devido a evaporação do solvente. Já em acetonitrila, é possível observar uma mudança espectral mais acentuada no espectro de absorção do composto **7** durante o intervalo de 16 horas, com a diminuição da intensidade da banda em 428 nm e o aumento da intensidade da banda em 369 nm, com a formação de um ponto isosbéstico indicando a formação de uma nova espécie em solução.

Para o composto **8** os espectros de absorção em acetonitrila e em diclorometano (Figura 71b e 71d) apresentam perfis parcialmente diferentes mesmo em tempos iniciais ao período de análise. Em acetonitrila é possível identificar duas intensas bandas em 318 nm e 384 nm as quais em diclorometano aparecem deslocadas para região de menor energia, com a banda em 318 nm aparecendo como um "ombro" na região de 330 nm e a banda em 384 nm deslocada para 396 nm. Após as 16h sob ausência de luz, assim como para o composto **7**, em diclorometano as bandas de absorção do composto **8** não sofrem modificações significativas enquanto em acetonitrila a banda em 384 nm sofre decréscimo de intensidade e a banda em 318 nm sofre acréscimo de intensidade, com a formação de pontos isosbésticos, indicando também a formação de uma nova espécie em solução para o composto **8**.

152

Figura 71. Acompanhamento dos espectros de absorção e de infravermelho (KBr) ao longo de 16 h na ausência de luz para o composto 7 (a) ([7] = $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{L}^{-1}$) e 8 (b) [8] = $4,1 \times 10^{-5} \text{ mol } \text{L}^{-1}$) em acetonitrila e para 7 (c) ([7] = $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol } \text{L}^{-1}$) e 8 (d) [8] = $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol } \text{L}^{-1}$ em diclorometano.



Assim como os espectros de absorção, em diclorometano os espectros de infravermelho de ambos os compostos (Figura 71c e 71d para 7 e 8 respectivamente) não apresentaram alterações nos estiramentos vibracionais de CO durante o mesmo período de análise. Já em acetonitrila é possível observar que após as 16 horas de análise ambos os compostos apresentam a formação de um novo sinal (Figura 71a e 71b para 7 e 8 respectivamente) referente a um estiramento vibracional simétrico do CO em frequência um pouco mais alta nos espectros de IR. Estes resultados são fortes indícios de que, em solução de diclorometano, um solvente não coordenate e ausência de luz, as estruturas dos compostos 7 e 8 são mantidas inalteradas em uma simetria C_{3V} distorcida sem liberação de monóxido de carbono e com o brometo coordenado ao centro metálico. Por outro lado, em solução de acetonitrila, um meio possivelmente coordenante, no decorrer das 16

horas e ausência de luz, o brometo coordenado ao centro metálico vai sendo substituído por moléculas de solvente, sem a liberação de moléculas de CO, formando uma nova espécie em solução também com simetria C_{3V} distorcida.

Comportamento semelhante ao observado para os compostos **7** e **8** também foram observados por Amorim e colaboradores para os compostos [MnBr(CO)₃(phS- κ^2 S)], [MnBr(CO)₃(phSe- κ^2 Se)] e [MnBr(CO)₃(bzlSe- κ^2 Se)] (AMORIM *et al*, 2019) (phS = bis(2-(tiofenil)etil)amina; phSe = bis(2-(selanilfenil)etil)amina e bzlSe = bis(2-(selanilbenzil)etil)amina) e por Gonzalez e colaboradores para o composto [Mn(pqa)(CO)₃]⁺ (GONZALEZ *et al*, 2012), os quais também demonstaram substituição do brometo coordenado ao centro metálico por moléculas de solvente durante incubação em ausência de luz.

Apesar da substituição do brometo coordenado ao centro metálico por moléculas de solvente, os espectros de infravermelho das soluções de **7** e **8** em acetonitrila se mostraram praticamente inalterados em relação as intensidades dos estiramentos assimétricos das carbonilas durante às 16 horas, indicando que estes compostos são estáveis frente a liberação de CO na ausência de luz. Dessa forma, como a susbstituição significativa do brometo por moléculas de solvente acontece lentamente (após horas) os estudos de fotoliberação de CO para estes compostos foram todos acompanhados em solução de acetonitrila por ser um solvente de caráter mais polar em relação ao diclorometano, tendo assim maior semelhança de polaridade com um meio biológico.

5.2.1 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia no infravermelho

As alterações nas bandas de estiramento de CO de soluções em acetonitrila dos compostos **7** e **8** durante exposição à radiação eletromagnética em 453 nm foram monitoradas por espectroscopia de IR (Figura 72). Como esperado, após exposição à luz, as bandas de estiramento referente aos CO localizadas entre 2050 e 1900 cm⁻¹ mostraram uma diminuição constante na intensidade, até virtualmente desaparecerem após 560 segundos e 460 segundos para **7** e **8** respectivamente, indicando liberação completa das moléculas de CO.

Da mesma forma que para os compostos **1-6**, o aparecimento de novas bandas de menor intensidade em frequência mais baixas associadas ao estiramento

aissimétrico do CO de um intermediário biscarbonílico, foi observado após exposição à luz, mas com a diferença de que para os compostos 7 e 8 essas novas bandas são menos intensas que nos demais compostos e aparecem durante um tempo muito curto de exposição a luz, cerca de 20 segundos para 7 e 50 segundos para 8. Após 200 e 280 segundos de exposição a luz para 7 e 8 respectivamente, as bandas referentes aos intermediários biscarbonil atingem seu máximo de intensidade vindo a diminuir até virtualmente desaparecem, sendo uma forte indicação de que todos os grupos CO são liberados durante o processo de foto-excitação. Este mesmo comportamento também foi observado por Amorim e colaboradores no estudo cinético de dos de liberação CO compostos [MnBr(CO)₃(phS- κ^2 S)], [MnBr(CO)₃(phSe- κ^2 Se)] e [MnBr(CO)₃(bzlSe- κ^2 Se)] (AMORIM et al, 2019) e no composto [Mn(PQX)(CO)₃Br] por Glitz (GLITZ, 2019), os quais também possuem o átomo de bromo coordenado ao centro metálico.

Figura 72. Alterações nos espectros de infravermelho (KBr) de **7** (esquerda) e **8** (direita) causadas pela liberação de CO durante a excitação λ_{453} , em solução de acetonitrila



5.2.2 Estudos eletroquímicos de foto-liberação de CO

A análise dos foto-produtos dos compostos **7** e **8** durante exposição a luz λ_{453} também foi acompanhada através de voltametria cíclica fornecendo informações importantes para elucidar o processo de foto-liberação de CO como demonstrado na Figura 73.

Após os 40 segundos de foto-indução para **7** e 200 segundos para **8** é possível observar a aparição de novos sinais em potenciais mais baixos. O composto **7** apresenta dois novos processos redox na região de 933 mV e 709 mV

vs NHE enquanto o composto **8** apresenta apenas um novo processo redox em 702 mV *vs* NHE. Estes novos processos em potenciais mais baixos (933 mV e 702 *vs* NHE para **7** e **8** respectivamente), assim como reportado por Sachs e colaboradores para o composto [Mn(CO)₃(tpm)][PF₆] (SACHS *et al*, 2016) e observado para os compostos amínicos de Mn **1-3**, são provavelmente referentes aos intermediários biscarbonil. O segundo processo redox em 709 mV *vs* NHE que surge no voltamograma do composto **7** provavelmente deve-se a formação de uma espécie monocarbonil durante foto-indução. Neste mesmo intervalo de tempo é possível observar a diminuição dos sinais referentes aos processos redox Mn^{1/II} nos voltamogramas de ambos os compostos, indicando que a concentração da espécie inicial decresce ao longo do processo de foto-indução, sendo mais uma confirmação da liberação de CO.

Figura 73. Alterações nos potenciais de oxidação nos voltamogramas cíclicos de **7** e **8** causados pela liberação de CO durante 1360 segundos de excitação com λ_{453} . Eletrodo de trabalho: platina; Referência: Ag/Ag⁺; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito de suporte: [TBAPF₆] = 1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹; [**7**] = 3,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ e [**8**] = 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹.



Esses baixos potenciais de oxidação dos intermediários biscarbonil e monocarbonil, assim como para os compostos **1-6**, são devido à substituição dos ligantes *π*-receptores CO por moléculas de solvente, aumentando a densidade eletrônica no centro metálico de Mn(I), facilitando sua oxidação (SACHS *et al*, 2016). A formação do intermediário biscabornil é corroborada pela análise de espectroscopia na região do IR, a qual apresentou a aparição de uma nova banda

em região de menor energia referente a espécie biscarbonil. Já a espécie monocarbonil, referente a liberação de duas moléculas de CO, não pôde ser confirmada pela espectroscopia de IR muito provavelmente devido a esta banda ficar encoberta pelos sinais, tanto da espécie inicial quanto do intermediário biscarbonil.

5.2.3 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

A fim de se obter mais informações sobre o processo de foto-liberação de CO dos compostos **7** e **8**, as mudanças nos espectros de ¹H-NMR durante exposição à luz λ_{453} foram acompanhadas, apresentando os perfis demonstrados nas Figuras 74 e 75 para **7** e **8** respectivamente.

Figura 74. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **7** (400 MHz, CDCl₃). Expansão selecionada para o intervalo de 10 a 6,5 ppm. Intervalos de tempo: 0, 40, 80, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 560 s de exposição a luz λ_{453} nm.



Figura 75. Modificações espectrais de ¹H-NMR para **8** (400 MHz, CDCl₃). Expansões selecionadas para os intervalos de 1,5 a 3,0 ppm e 10 a 6,0 ppm. Intervalos de tempo: 0, 40, 80, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 560 s de exposição a luz λ_{453} nm.



Nos espectros é possível perceber que as linhas de ressonância começam a ficar alargadas ao longo do tempo devido à substituição dos grupos carbonila por moléculas de solvente levando à consequente oxidação e alteração do magnetismo do centro metálico de Mn(I). A perda dos grupos carbonila diminui o efeito de retrodoação eletrônica entre o centro metálico e os grupos carbonila ocorrendo a desestabilização do estado de oxidação +1 e subsequente oxidação para o estado +2, que para Mn é um sistema paramagnético, influenciando diretamente no espectro de ¹H-NMR.

Combinando o espectro de IR, estudo eletroquímico e a análise de ¹H-NMR dos compostos **7** e **8** e comparando com os espectros de ¹H-NMR durante fotoindução dos compostos amínicos de Mn **1-3**, esperava-se que os espectros dos compostos **7** e **8** também apresentassem novos sinais atribuídos as espécies intermediárias biscarbonil, o que não ocorreu. Esta ausência de sinais referente a estes intermediários, muito provavelmente deve-se a rápida liberação das moléculas de CO durante processo de foto-indução e consequente oxidação do centro metálico ocasionando um forte alargamento nas linhas de ressonância que podem encobrir a formação de novos sinais. Além disso, o intermediário biscarbonil para os compostos **7** e **8**, ao que indicam as análises de IR, são instáveis e rapidamente tendem a liberar as carbonilas remanescentes sugerindo um processo concomitante entre a liberação das duas últimas carbonilas e a oxidação do centro metálico de Mn(I) para Mn(II). Comportamento similar nos espectros de ¹H-NMR, de rápida oxidação do centro metálico e alargamento dos sinais, também foi observado por Amorim e colaboradores nos compostos [MnBr(CO)₃(phS- κ^2 S)], [MnBr(CO)₃(phSe- κ^2 Se)] e [MnBr(CO)₃(bzlSe- κ^2 Se)] (AMORIM *et al*, 2019) os quais apresentam rápida foto-liberação de CO, na faixa de 900 segundos.

Os espectros de ¹³C apresentados nas Figuras 76 e 77 para os compostos **7** e **8** respectivamente, apresentaram características elucidativas e interessantes. Para ambos os compostos, nos espectros determinados antes da exposição à luz, foram detectados três sinais entre 220 e 225 ppm, os quais são relacionados com os grupos carbonilas ligados diretamente ao centro metálico de manganês. Após 560 segundos de exposição à luz de 453 nm, uma nova linha de ressonância para ambos os compostos é detectada na região de 185 ppm, atribuída ao grupo carbonila livre em solução. Esta característica está de acordo com os resultados obtidos usando outras técnicas, como eletroquímica e infravermelho.

Além da presença de sinais referente ao grupo CO livre em solução após irradiação, os espectros de ¹³C-NMR dos compostos **7** e **8** também mostram a aparição de sinais de menor intensidade após 560 segundos de irradiação, sinais estes incialmente inexistentes. Uma vez que esses novos sinais não foram observados nos espectros de ¹H-NMR desses compostos, para inferir se os mesmo eram referentes a espécie biscarbonil ou outra espécie gerada em solução, foram realizados comparativos entre os espectros de ¹³C-NMR dos compostos **7** e **8** sem irradiação, após irradiação e dos seus respectivos ligantes livres OXAH e OXANMe₂.

Como pode ser observado nas Figuras 76 e 77, nos espectros de ambos os compostos após irradiação, as novas linhas de ressonância aparecem praticamente nos mesmos valores de deslocamentos químicos das linhas de ressonância dos ligantes livres OXAH e OXANMe₂, respectivamente para **7** e **8**. Esta observação é uma indicação de que durante o processo de foto-indução, além das carbonilas, os compostos **7** e **8** dissociam também os coligantes, possuindo um mecanismo de foto-liberação de CO diferente dos compostos de Mn **1-3**.

Figura 76. Sobreposição dos espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) para **7** sem irradiação e após 540 segundos de irradiação em luz λ_{453} nm e do ligante livre OXANMe₂.



Figura 77. Sobreposição dos espectros de ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) para **8** sem irradiação e após 540 segundos de irradiação em luz λ_{453} nm e do ligante livre OXANMe₂.



5.2.4 Estudos de foto-liberação de CO via espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência

A fim de inferir se há mudanças significativas nos espectros de UV-Vis e determinar as taxas de foto-liberação de CO dos compostos **7** e **8**, o comportamento dos mesmos em solução de acetonitrila foi monitorado espectrofotometricamente ao longo do tempo utilizando fonte de luz azul ($\lambda_{453} = 453 \pm 9$ nm) (Figura 78). Além dos estudos via espectroscopia eletrônica no UV-Vis, também foram realizados estudos de emissão via espectroscopia de fotoluminescência para ambos os compostos e para os ligantes livres OXAH e OXANMe₂ (Figura 79) uma vez que os mesmos possuem luminescência quando expostos a luz ultravioleta.

Figura 78. Alterações nos espectros de UV-Vis para uma solução em acetonitrila de **7** (a) e **8** (b) causadas pela liberação de CO durante o curso da irradiação em λ_{453} . [**7**]= 3,75 × 10⁻⁴ mol L^{-1;} [**8**]= 7,70 × 10⁻⁵ mol L⁻¹



Conforme apresentado na Figura 78, durante exposição a luz azul (λ_{453}), pôde-se observar uma intensa diminuição na banda centrada em 428 nm para o composto **7** até sua estabilização em torno de 260 segundos. Essa intensa banda, como demonstrado através de cálculos computacionais, é atribuída à transferência de carga dos orbitais *d* do metal para os orbitais $p\pi^*$ das moléculas de CO e sua diminuição durante a exposição à luz é uma forte indicação da dissociação de CO.

Nos 100 primeiros segundos do processo de foto-liberação também é possível observar o surgimento de uma segunda banda em região de menor energia, em torno de 578 nm, a qual após mais tempo sob exposição a luz começa a

decair até estabilizar juntamente com a banda principal centrada em 428 nm. Esta nova banda pode ser atribuída a espécie biscarbonil formada pela substituição de uma molécula de CO por uma molécula de solvente. Comportamento similar foi observado pelo grupo de Peralta no estudo de foto-liberação dos compostos [MnBr(CO)₃(phS- κ^2 S)], [MnBr(CO)₃(phSe- κ^2 Se)] e [MnBr(CO)₃(bzlSe- κ^2 Se)] também com ligantes coordenados de forma bidentada e com brometo coordenado ao centro metálico. Nesse trabalho foi observado o surgimento de uma nova banda na região de 480 nm durante processo de foto-liberação em luz de comprimento de onda de 380 nm, sendo esta atribuída a substituição de uma molécula de CO por um grupo feniltiol, fenilselenil ou benzilselanil pertencente ao ligante mas inicialmente não coordenados ao centro metálico (AMORIM *et al*, 2019).

Para o composto **8**, modificações espectrais diferentes no UV-Vis em relação ao composto **7** puderam ser observadas durante processo de foto-indução com luz λ_{453} . Simultaneamente, ocorre uma diminuição na intensa banda centrada em 384 nm, banda esta atribuída a uma banda centrada no ligante com significante contribuição de uma MLCT dos orbitais *d* do metal para os orbitais $p\pi^*$ das moléculas de CO, indicando a dissociação de CO. Além da diminuição desta banda, é possível observar um forte incremento na banda centrada em 343 nm além da formação de pontos isosbésticos, indicando formação de novas espécies em solução.

Como essas alterações espectrais não são referentes ao solvatocromismo pelo solvente acetonitrila, devido ao curto tempo de análise e a mudanças espectrais aqui observadas serem diferentes das apresentadas nos estudos de estabilidade dos compostos **7** e **8**, a fim de caracterizar esta nova banda foi determinado o espectro de absorção do ligante livre OXANMe₂ (Figura 79d), podendo-se então identificar que esta nova banda é uma transferência de carga característica do ligante, provavelmente envolvendo o nitrogênio amínico do ligante como doador, sendo um indicativo de que além das carbonilas o ligante também está sendo dissociado durante processo de foto-indução, como indicado pelos estudos de ¹³C-NMR.

Dessa forma, para se obter mais informações acerca da possível dissociação dos ligantes além das carbonilas durante foto-indução de soluções dos compostos **7** e **8**, foram acompanhadas as mudanças nos espectros de emissão

desses compostos em solução de acetonitrila, além de serem determinados os espectros de emissão dos ligantes livres OXAH e OXANMe₂, uma vez que tanto os ligantes livres como os compostos organometálicos apresentam fluorescência quando expostos em luz UV. Para a determinação dos espectros de emissão foram utilizados os comprimentos de onda de excitação de 290 nm para **7** e para o ligante OXAH e 380 nm para **8** e para o ligante OXANMe₂, por serem os comprimentos de onda de excitação onde esses compostos apresentaram um máximo de emissão.

A Figura 79a mostra que durante foto-indução de uma solução do composto 7 ocorre um incremento na banda de emissão centrada em 344 nm, a qual é referente a emissão do ligante livre, uma vez que o ligante OXAH também apresenta uma banda de emissão centrada em 344 nm, conforme demonstrado na Figura 79b. Este aumento da emissão em 344 nm é um forte indicativo de que o ligante está sendo dissociado juntamente com as carbonilas durante processo de foto-indução. Além disso, é possível observar alterações nas colorações das soluções antes e após foto-indução, tanto em luz branca quando em luz UV. Na luz branca, a solução inicial em acetonitrila do composto **7** tem coloração alaranjada enquanto ao fim do processo perde coloração tornando-se quase incolor. Frente a luz UV, a solução inicial possui coloração fluorescente levemente verde que aumenta de intensidade após foto-induzida, adquirindo cor fluorescente similar à do ligante livre, conforme demonstrado na Figura 79.

O composto **8** apresentou comportamento semelhante, porém mais evidente e pronunciado durante análise dos espectros de emissão. A Figura 79c mostra que durante processo de foto-indução ocorre um incremento na banda de emissão centrada em 508 nm, a qual é referente a emissão do ligante, conforme demonstrado na Figura 79d. A emissão em 508 nm também sugere que o ligante está sendo dissociado juntamente com as carbonilas durante o processo. Para este composto as alterações nas colorações das soluções antes e após foto-indução, tanto em luz branca quando em luz UV são mais proeminentes quando comparadas ao composto **7**. Na luz branca a solução inicial, em acetonitrila, tem coloração alaranjada enquanto ao fim do processo passa a ser incolor. Frente a luz UV, a solução inicial possui coloração fluorescente levemente alaranjada enquanto após foto-induzida passa a possuir forte coloração verde fluorescente, mesma coloração do ligante OXANMe₂ em luz UV, como demonstrado na Figura 79.

Figura 79. (a) espectro de emissão na região do visível para o composto **7** em CH₃CN com $\lambda_{\text{excit.}}$ = 290 nm, (b) espectros de absorção e emissão do ligante OXAH, (c) espectro de emissão na região do visível para o composto **8** em CH₃CN com $\lambda_{\text{excit.}}$ = 380 nn e (d) espectros de absorção e emissão do ligante OXANMe₂. [**7**] = 2,4 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, [**8**] = 3,5 × 10⁻⁶ mol L⁻¹.



Comportamento semelhante foi observado por Carrington e colaboradores ao estudarem a foto-liberação de CO do composto [Re(H₂O)(CO)₃(pbt)](CF₃SO₃) (pbt = 2-(2piridil)-benzotiazol) (CARRINGTON *et al*, 2016). Neste estudo foi observado que durante a foto-liberação de CO, a fluorescência laranja do composto inicial era substituída por uma fluorescência azul proveniente do ligante livre, sendo uma forte indicação de que o ligante era dissociado durante o processo.

Os rendimentos quânticos para os compostos **7** e **8** também foram determinados utilizando o ensaio de actinometria de ferrioxalato (BISCHOF *et al*, 2013) para determinar o fluxo de fótons da fonte de luz utilizada. Para a luz λ_{453} o fluxo de fótons calculado foi de 5,03 x 10⁻⁹ Einstein s⁻¹ sendo o rendimento quântico calculado e a taxa de liberação de CO relatados na Tabela 22.

Composto	φ	$\lambda_{ m exc}$	Taxa de decomposição × 10 ⁻⁷ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) em λ ₄₅₃
7	0,138 ± 0,006	453	$6,96 \pm 0,29$
8	$0,048 \pm 0,002$	453	2,44 ± 0,13
[Mn(PQX)(CO)₃Br]*	0,103 ± 0,001	453	$23,4 \pm 0,08$
[Mn(Imdansyl)(CO) ₃ (phen)](CF ₃ SO ₃) [#]	0,350 ± 0,030	380	

Tabela 22. Rendimento quântico (ϕ) e taxa de liberação de CO para os compostos **7**, **8**, [Mn(PQX)(CO)₃Br]* e [Mn(Imdansyl)(CO)₃(phen)](CF₃SO₃)[#] após fotoindução.

*GLITZ, 2019; #JIMENEZ et al, 2018)

Analisando estes valores é possível observar que o composto 8 apresentou tanto um rendimento quântico como uma taxa de liberação de CO menor em relação ao composto 7, comportamento este oposto ao esperado levando em consideração a presença do grupo dimetil amina em 8, o qual diminui o caráter π -receptor do ligante OXANMe₂ aumentando a densidade eletrônica sobre o centro metálico, enfraquecendo a ligação Metal-CO e estabilizando estados de oxidação mais altos do centro metálico o que facilita a liberação das carbonilas. Todavia, as análises de TD-DFT para ambos os compostos apresentadas na seção 4.2.3 (Figura 49), corroboram os resultados experimentais obtidos. Os cálculos sugerem que a absorção em 428 nm para 7, responsável por absorver em maior intensidade a energia da luz (453 nm) utilizada durante foto-liberação de CO, tem origem em uma transição mista HOMO-1→LUMO+3 e HOMO→LUMO+5, onde o HOMO-1 possui caráter ligante predominantemente dos orbitais π (Metal-CO) e p(Br) e os orbitais desocupados são compostos predominantemente por orbitais $\pi^*(Mn-CO)$. Já para o composto 8, a banda mais intensa, em 384 nm, tem grande contribuição de uma transição mista de HOMO-2→LUMO+3 e HOMO-2→LUMO+13 onde o HOMO é um orbital sem ligação centralizado na amina e os orbitais desocupados são também compostos por orbitais π^* (Mn-CO) mas com grande contribuição de orbitais π^* centrados no benzeno do ligante OXANMe₂, sendo esta uma transição pouco centrada na ligação Metal-CO e, portanto, menos efetiva para sua desestabilização, levando consequentemente a uma menor velocidade de liberação de CO.

Comparando os rendimentos quânticos determinados para os compostos **7** e **8** com outras fotoCORMs de estruturas similares já reportadas (Tabela 22) como $[Mn(PQX)(CO)_3Br]$ (PQX = pirazina[2,3-*f*]quinoxalina) (GLITZ, 2019) e $[Mn(Imdansyl)(CO)_3(phen)](CF_3SO_3)$ (JIMENEZ *et al*, 2018) (Imdansyl = dansilimidazol e phen = 1,10-fenantrolina), os mesmos indicam que estes compostos possuem taxas de liberação de monóxido de carbono na mesma ordem de grandeza, sendo aproximadamente 2,5 vezes menor que o composto [Mn(Imdansyl)(CO)₃(phen)](CF₃SO₃) e 1,4 vez maior que o composto [Mn(PQX)(CO)₃Br]. Quando comparados com compostos biscarbonílicos de Ru sob exposição a luz λ_{365} reportados por Bischof e colaboradores (BISCHOF *et al*, 2013) os mesmos apresentaram rendimentos quânticos cerca de 100 a 800 vezes maior.

Apesar desses dados e comparativos, os rendimentos quânticos de uma fotoCORM por si só não são determinantes para afirmar se ela terá boa aplicabilidade no campo biológico, mas é uma boa informação sobre a velocidade de liberação das fotoCORM, uma vez que dependendo do campo de aplicação a velocidade de liberação de CO pode ser de fundamental importância.

5.2.5 Interação com o substrato deoximioglobina

Da mesma forma que para os compostos **1-3**, para investigar a liberação de CO durante processo de foto-indução sob condições fisiológicas e quantificar o número de equivalentes de CO liberados pelos compostos **7** e **8**, o ensaio de mioglobina foi utilizado, levando-se em consideração as diferentes absorções de deoxi-Mb e carboxi-Mb (ATKIN *et al*, 2011; MCLEAN *et al*, 2012). A liberação de CO foi acompanhada até que se pudesse observar um início de estabilização na formação de MbCO, o que ocorreu próximo aos 30 minutos de exposição a luz para o composto **7** e 40 minutos para o composto **8**, conforme apresentado na Figura 80.

Como demonstrado na Tabela 23, apesar de os compostos **7** e **8** apresentarem uma cinética de liberação de CO consideravelmente mais rápida que os compostos **1-3**, os mesmos apresentaram uma quantidade de CO liberado por mol de composto $(0,70 \pm 0,04 \ e \ 0,66 \pm 0,12 \ eq.$ de CO para **7** e **8** respectivamente) menor do que os referidos compostos. Estes resultados podem ser explicados em razão dos diferentes comprimentos de onda utilizados para a foto-indução, onde para compostos **1-3** foram utilizadas fontes de luz λ_{385} , já para os compostos **7** e **8** luz λ_{453} , comprimento de onda este mais próximo da faixa de absorção da banda Q da mioglobina a 557 nm, o que faz com que a mioglobina tenha maior poder de absorção da luz λ_{453} em relação a luz λ_{385} interferindo mais fortemente na absorção

de radiação pelos compostos 7 e 8, e consequentemente na quantidade de CO liberados.

Figura 80. Alterações nos espectros de UV-Vis referente a conversão de deoximioglobina em carboximioglobina causadas pela liberação de CO para o composto **7** (esquerda) e **8** (direita) durante o curso da irradiação em λ_{453} .



Tabela 23. Número de equivalentes de CO liberados por mol de compostos carbonílicos **1**, **2**, **3**, **7** e **8** durante foto-excitação.

Compostos	Equivalentes de CO liberados	λexcitação
1	$1,08 \pm 0,05$	λ_{385}
2	$0,89 \pm 0.03$	λ_{385}
3	$1,03 \pm 0,01$	λ_{385}
7	$0,70 \pm 0,04$	λ453
8	0,66 ± 0,12	λ453

6 PROPOSTAS MECANÍSTICAS PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO

A fim de melhorar ainda mais a compreensão dos mecanismos de fotoliberação de todas as fotoCORMs apresentadas neste trabalho juntamente com os resultados até aqui apresentados, o primeiro estado excitado singleto e o primeiro estado tripleto foram otimizados para os compostos **7**, **8** e **9**. Além disso, os elementos da matriz acoplamento spin-órbita (SOC) entre os 10 primeiros estados singleto e tripleto foram calculados usando a abordagem TD-DFT, além da geometria S₀.

Como pode ser visto na Tabela 24, para o composto **9**, o maior elemento de matriz é referente ao SOC do estado excitado S₁ e os tripletos o que leva a facilitar o cruzamento intersistema (ISC) para o estado excitado ³MLCT, o qual é conhecido como um estado não dissociativo para compostos carbonílicos de rênio. Além disso, o alto SOC entre o T₁ e o estado fundamental deve levar à dissipação de energia na forma de outros processos não radiativos, o que justifica a não liberação de moléculas de CO por esse composto quando exposto à luz na região visível.

	7	8	9
$\langle S_0 H_{SO} T_1 \rangle^a$	201,47	200,39	160,42
$\langle \mathbf{S_1} \mathbf{H_{SO}} \mathbf{T}_n \rangle^{\mathrm{a}}$	220,57	220,23	578,82
S ₁ / cm ⁻¹	17406	17515	20214
T_1 / cm^{-1}	11865	12395	13375

Tabela 24. Elementos da matriz SOC (cm⁻¹) e energias S_1 e T_1 para os complexos **7-9**.

 $a\sqrt{\Sigma \alpha} = x, y, z$ ($\langle S_i|H_{SO}|T_{j,\alpha}\rangle$)²; n é o número de tripleto abaixo de S1, n = 6 para os compostos **7** e **8** e n=3 para o composto **9**.

Para os compostos **7** e **8**, o elemento da matriz SOC para os estados excitados S_1 e tripletos é aproximadamente duas vezes e meia menor que o composto **9**, mas inicialmente alto o suficiente para promover um ISC eficiente. No entanto, de forma bastante interessante, como mostrado na Figura 81 para os compostos **7** e **8**, a geometria calculada para S_1 exibiu uma dissociação do grupo piridil do ligante OXAH distorcendo o complexo para uma geometria bipiramidal trigonal e causando um alongamento das ligações metal-CO, o que deve facilitar a liberação de CO. Estes resultados estão em concordância com os dados

experimentais e sugerem que a exposição à luz para **7** e **8** promova tanto a liberação de CO quanto a dissociação subsequente do ligante.



Figura 81. Geometrias otimizadas para os estados S₀, S₁ e T₁ para **7-9**.

Além de fornecer informações muito elucidativas referentes aos mecanismos de foto-liberação de CO para os compostos **7-9** estes cálculos computacionais são extremamente interessantes e importantes, pois comprovam matematicamente o que estudos já reportados na literatura sugeriram (CHAKRABORTY *et al*, 2014; KOTTELAT *et al*, 2019), mas não comprovaram, referente a foto-liberação de CO de compostos carbonílicos de Mn e Re. Estes resultados sugerem que, de forma geral, a foto-liberação de CO de compostos carbonílicos de Mn ocorra sem a presença de um cruzamento intersistemas, já a foto-liberação de CO de compostos carbonílicos envolvendo o metal Re ocorra via cruzamento intersistemas, favorecendo o acoplamento *spin-órbita*. Esta diferença entre os mecanismos envolvendo esses dois tipos de compostos é justamente um dos fatores que justificam uma considerável maior velocidade de liberação de CO de fotoCORMs de Mn em relação as de Re, resultado este observado e comprovado neste trabalho quando comparados os compostos isoestruturais de Mn e Re.

Dessa forma, é possível sugerir que todos os compostos de Mn e Re estudados neste trabalho possuem mecanismos de foto-liberação de CO semelhantes entre si quanto aos estados eletrônicos envolvidos nestes processos, mas tendo cada um suas particularidades quanto a taxas de liberação de CO e apresentando dissociação ou não dos ligantes quelatos.

Assim, com base nos resultados expostos, mecanismos de foto-liberação de CO para os compostos **1-8** puderam ser propostos, os quais são apresentados separadamente em grupos por apresentarem algumas características distintas.

6.1 PROPOSTAS MECANISTICAS PARA FOTO-LIBERAÇÃO DE CO DOS COMPOSTOS de Mn(I) **1-3**

Para os compostos de Mn **1-3** o mecanismo de liberação de CO proposto consiste em três etapas, conforme apresentado na Figura 82.

Figura 82. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para os compostos 1-3.



Fonte. O autor.

Inicialmente, sem a exposição à uma fonte de luz, os compostos de Mn(I) encontram-se em um estado fundamental S₀. Após os primeiros minutos de exposição à luz λ_{385} ocorre a formação de um estado ativado através de uma transição permitida caracterizada por possuir mesma multiplicidade de spin de um estado eletrônico S₀ \rightarrow S₁. Após aproximadamente 6 min, todos os compostos liberam um equivalente de CO resultando em uma espécie biscarbonil com uma molécula de solvente substituindo o CO liberado. Isto é confirmado pelos resultados da espectroscopia ISE-MS, IR e NMR. Nesta etapa é provável que ocorra um relaxamento vibracional pelo decaimento de um elétron excitado de um nível vibracional superior do estado excitado S₁ à um nível vibracional de menor energia do mesmo estado excitado S₁.

A partir deste ponto, os compostos podem ser separados em dois grupos. Para o primeiro grupo, contendo os compostos **1** e **2**, a proposta é de que após a liberação do primeiro CO, as duas moléculas restantes de CO sejam liberadas após exposição prolongada à luz com subsequente oxidação do centro metálico de Mn(I) para Mn(II), através de uma provável conversão interna, com transição não radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (S₁ \rightarrow S₀ + calor). Este fato é corroborado pelos espectros de IR, que mostram que os novos sinais atribuídos ao intermediário biscarbonil desaparecem após uma exposição mais prolongada à luz. Além disso, os sinais relativos ao estiramento de CO nos espectros de IR nos compostos iniciais desaparecem completamente, comprovando a liberação de todas as moléculas de CO.

Para o segundo grupo, composto **3**, a proposta é que, após os primeiros 6 minutos sob exposição à luz, a oxidação do centro metálico (Mn^{I/II}) e a liberação das duas moléculas de CO restantes ocorram simultaneamente, também através de uma provável conversão interna não radiativa. Isto é corroborado pelo espectro de IR para este composto, que não mostra o aparecimento de um novo sinal relativo ao intermediário biscarbonil. No entanto, este novo sinal aparece no espectro de massas o que sugere que, para o composto **3**, este intermediário seja instável, levando à rápida oxidação do centro metálico com a subsequente liberação das outras duas moléculas de CO após uma exposição mais longa à luz, o que é evidenciado pelo desaparecimento das bandas associadas ao estiramento do CO no espectro de infravermelho. Com relação aos compostos **1** e **2**, a oxidação do centro metálico pode ser confirmada pelos resultados de ¹H-NMR, onde as linhas de ressonância se tornam largas, indicando o paramagnetismo do centro metálico de Mn(II). Alguns pesquisadores sugerem a dimerização dos centros metálicos após a liberação das moléculas de CO (BERENDS e KURZ, 2012; SACHS *et al*, 2016), mas os resultados aqui apresentados não confirmam isso.

6.2 PROPOSTA MECANISTICA PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO DOS COMPOSTOS DE Re(I) **4-6**

Para os compostos de Re **4-6** é proposto um mecanismo de liberação de CO diferente dos compostos de Mn mas igual para os três compostos, tendo a etapa final duas possibilidades, conforme demonstrado na Figura 83.

Figura 83. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para os compostos **4-6**.



Fonte. O autor.

Assim como para os compostos de Mn agui reportados, inicialmente, sem a exposição à uma fonte de luz, os compostos de Re(I) encontram-se em um estado fundamental S₀. Após os primeiros minutos de exposição à luz λ_{254} ocorre a formação de um estado ativado através de uma transição permitida caracterizada por possuir mesma multiplicidade de spin de um estado eletrônico S₀→S₁. Após aproximadamente 10 min de exposição à luz λ_{254} , todos os compostos de Re liberam um equivalente de CO resultando em uma espécie biscarbonil com uma molécula de solvente substituindo o CO liberado o que é confirmado pelos resultados da espectroscopia ISE-MS, IR e ¹H-NMR. Para estes compostos, estes intermediários biscarbonil se mostraram relativamente estáveis via estudo eletroquímico, espectroscopia de massas e de IR, pois seus sinais se mantiveram intensos durante a maior parte do processo de foto-indução. Nesta etapa, conforme a maioria dos estudos de foto-liberação de CO já reportados na literatura e discutidos nas sessões anteriores, os compostos de Re, devido ao acoplamento spin-órbita, tendem a sofrer um cruzamento intersistemas e as moléculas no estado S1 sofrem uma inversão de spin para o primeiro estado tripleto T₁. A conversão de S₁ em T₁ é uma transição não radiativa entre dois estados vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades de spin (LAKOWICZ, 2011), o que justifica a menor taxa de foto-liberação de CO para estes compostos, uma vez que o estado T1 é conhecido por ser um estado não dissociativo para as ligações M-CO.

Após uma exposição mais longa à luz, os estudos eletroquímicos e os espectros de massas evidenciam o surgimento de uma espécie monocarbonil para os compostos de Re devido ao surgimento de novos sinais referentes a esta espécie. Através dos resultados de ¹H-NMR, ao contrário dos compostos de Mn, é possível observar que as linhas de ressonância não se tornam alargadas, indicando que os compostos de Re não se tornam paramagnéticos, ou seja, não ocorre oxidação do centro metálico de Re(I). É possível observar apenas que durante o processo de foto-indução ocorrem deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios dos ligantes para menores valores de deslocamento químico, indicando a provável substituição dos ligantes CO por moléculas de solvente, como discutido na seção 5.1.5.

Para o composto **4** foi ainda possível identificar via espectro de massas um pequeno sinal após 140 min, referente a formação de uma espécie organometálica

de Re(I) sem a presença de carbonlias e com três moléculas de solvente acetonitrila ([Re(aaz)(CH₃CN)₃]Br), o que é uma indicação de que estes compostos carbonílicos de rênio podem manter o estado de oxidação +1 até mesmo após a liberação das três moléculas de CO.

Nestas últimas etapas, é provável que ocorra um decaimento não radiativo de um elétron excitado de um nível vibracional superior T₁ à níveis vibracionais mais baixos do mesmo estado excitado, ocasionando a liberação das duas moléculas de CO remanescentes.

Dessa forma, a proposta mais viável é que o mecanismo de liberação de CO ocorra em etapas, liberando uma molécula de CO por vez e retendo o estado de oxidação do centro metálico de Re em +1 durante todo o processo de foto-indução. Apesar disto não se pode descartar que ocorra a oxidação do centro metálico de Re(I) para Re(II) após a liberação da terceira molécula de CO, mas que não pôde ser afirmado com total segurança através dos estudos até aqui realizados.

6.3 PROPOSTA MECANISTICA PARA FOTOLIBERAÇÃO DE CO PARA OS COMPOSTOS de Mn(I) **7** e **8**

Para os compostos de Mn(I) **7** e **8** a proposta de mecanismo de fotoliberação de CO ocorre conforme demonstrado na Figura 84.

Assim como para os demais compostos aqui estudados, inicialmente, sem a exposição à uma fonte de luz, os compostos de Mn(I) **7** e **8** encontram-se em um estado fundamental S₀. Após aproximadamente 20 segundos de exposição à luz λ_{453} ocorre a formação de um estado ativado através de uma transição permitida de mesma multiplicidade de spin, de um estado eletrônico S₀ \rightarrow S₁.

A partir dos 40 e 200 segundos de foto-indução para **7** e **8** respectivamente, no estudo eletroquímico é possível observar a presença, além dos sinais referentes a espécie inicial, um novo sinal em 933 mV *vs* NHE para **7** e 702 mV *vs* NHE para **8** atribuídos aos intermediários biscarbonil. Para o composto **7** ainda é possível identificar um terceiro sinal em região de menor potencial (709 mV *vs* NHE) possivelmente referente a espécie monocarbonil, o qual não pôde ser identificado para o composto **8**. Os resultados sugerem que, após, esses primeiros segundos de exposição à luz λ_{453} , apenas uma molécula de CO é liberada do estado ¹MLCT/XLCT com consequente substituição por uma molécula de solvente, formando a espécie biscarbonila para ambos os compostos.

Figura 84. Representação esquemática do mecanismo de foto-liberação de CO para os compostos **7** e **8**.



Fonte. O autor.

Após mais tempo sob foto-indução, os resultados experimentais indicam que ambos os compostos liberam uma segunda molécula de CO juntamente com a saída do brometo, que é relativamente lábil, sendo ambos substituídos por moléculas de solvente, formando a espécie monocarbonil que de forma muito rápida e concertada, vem a oxidar o centro metálico de Mn(I) para Mn(II) uma vez que os sinais nos espectros de ¹H-NMR dos compostos **7** e **8** se tornam alargados, sendo um forte indício de que o centro metálico de Mn(I) está perdendo seu diamagnetismo, vindo consequentemente a liberar a terceira e última molécula de CO com dissociação do ligante ao mesmo tempo, sendo todos as três moléculas de CO e a molécula do ligante substituídos por moléculas de solvente levando a uma possível dimerização e oxidação dos centros de Mn(II) à Mn(III) conforme sugerido por Berends e Kurz (BERENDS E KURZ, 2012).

A dissociação dos ligantes OXAH e OXANMe₂ pelos compostos **7** e **8** respectivamente, durante foto-indução, é sugerido pelos cálculos de TD-DFT para estes compostos ao mostrarem que a geometria calculada para S₁ exibiu uma dissociação do grupo piridil dos ligantes distorcendo o complexo para uma geometria bipiramidal trigonal e causando um alongamento das ligações metal-CO. Além disso, o acompanhamento espectral via ¹³C-NMR apresentaram o aparecimento de novos sinais com deslocamentos químicos semelhantes aos dos ligantes livres OXAH e OXANMe₂, indicando a dissociação. Esta tendência também é confirmada pelo acompanhamento das mudanças espectrais durante foto-indução via UV-Vis e fotoluminescência, uma vez que seus espectros ganham características similares as dos ligantes livres ao final do processo.

Conforme já mencionado, o composto **9** de Re com o ligante OXAH não apresentou liberação de CO quando exposto a nenhum dos comprimentos de onda utilizados e testados neste trabalho, não tendo, portanto, sua proposta mecanística de foto-liberação de CO sugerida.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma variedade de compostos carbonílicos de Mn e Re já reportados na literatura possuem algum tipo de ação biológica, seja na área medicinal ou bacteriológica o que vem gerando crescente interesse no desenvolvimento e estudo de novos fotoCORMs que possam em um futuro próximo atuar como possíveis fármacos. Porém, como demonstrado, poucos estudos sobre as etapas envolvidas na foto-liberação desses compostos ainda são reportados na literatura.

No presente trabalho, cinco novos compostos carbonílicos de Mn(I) e quatro novos compostos carbonílicos de Re(I) foram sintetizados e criteriosamente caracterizados e estudados como fotoCORMs com o intuito de melhor elucidar e entender o mecanismo de liberação de CO de fotoCORMs de Mn(I) e Re(I). Seis desses compostos (compostos 1-6) são solúveis em água, o que é de suma importância para possíveis aplicações biológicas e dois (compostos 7 e 8) insolúveis em água mas com velocidade de liberação de CO bastante rápida e com importantes características emissivas de luminescência devido a dissociação dos ligantes durante processo de foto-indução. Esta característica fornece a estes últimos dois compostos uma especificidade muito interessante em uma possível aplicação biológica, pois essa combinação específica de ligantes permite que os mesmos exibam luminescência rastreável, propriedades de "turn off/turn on (desligar/ligar)" após a liberação de CO, ou exibam propriedades emissivas antes e/ou depois da liberação de CO, sendo possível obter um maior controle temporal e local durante sua aplicação como possível fármaco. Dentre todos os compostos estudados apenas o composto 9 não demonstrou atuar como fotoCORM.

Conforme demonstrado na Tabela 25, todos os compostos de Mn, apresentaram taxas de liberação de CO e rendimentos quânticos (ϕ) na mesma ordem de grandeza e cerca de 25 a 40 vezes maiores que os compostos de Re, o que já era esperado devido a maior estabilidade dos compostos carbonílicos de Re(I) em relação a compostos carbonílicos de Mn(I). Estes resultados foram corroborados pelos cálculos dos elementos da matriz acoplamento *spin-órbita* (SOC) para os compostos **7-9** usando a abordagem TD-DFT, onde para o composto **9**, o maior elemento de matriz é referente ao SOC do estado excitado S₁ e os tripletos o que leva a facilitar o cruzamento inter-sistema (ISC) para o estado excitado ³MLCT, um estado não dissociativo para compostos carbonílicos de rênio. Já para os compostos de Mn **7** e **8** os cálculos sugerem que a exposição à luz promova tanto a liberação de CO quanto a dissociação subsequente do ligante, não apresentando um ISC, sendo, portanto, mais rápida a liberação de CO e nos levando a sugerir que todos os compostos de Mn e Re estudados neste trabalho tenham comportamentos semelhantes entre si quanto aos níveis eletrônicos envolvidos durante processo de foto-indução.

Através dos estudos aqui realizados, propostas de mecanismo de liberação de CO puderam ser elaboradas e juntamente com a análise das poucas propostas mecanísticas de liberação de CO já reportadas na literatura pode-se dizer que todas as fotoCORMs possuem uma etapa em comum no processo de liberação fotoinduzida de CO e que esta pode ser a etapa chave e mais importante neste processo.

Como demonstrado nos esquemas de foto-liberação dos compostos **1-8** e no mecanismo proposto por Berends e Kurz (BERENDS e KURZ, 2012), todos eles formam em uma primeira etapa, após foto-indução, um intermediário biscarbonil, o qual demonstra ser mais estável em solução. Após mais tempo sob exposição a luz, os compostos seguem mecanismos diferentes formando espécies não tão estáveis e, ao que os estudos indicam, na maioria das vezes apresentando mais de uma espécie em solução o que dificulta sua identificação e quantificação.

Sendo esta hipótese aceita é possível que novas fotoCORMs sejam projetadas e estudadas com o intuito de controlar a liberação de apenas um equivalente de CO em solução, uma vez que a liberação do primeiro equivalente de CO demonstrou-se ser um fator comum e mais facilmente controlável temporalmente para todas as fotoCORMs. Dessa forma será possível determinar com maior exatidão a quantidade de CO em solução e suas relações dose/efeito nos diferentes sistemas biológicos, bem como determinar a citotoxicidade das espécies biscarbonil remanescentes após a foto-liberação, já que estas moléculas são mais fáceis de serem sintetizadas ou isoladas para estudos por serem relativamente estáveis. Além disso é imprescindível a melhora da solubilidade em água das fotoCORMs bem como a utilização de comprimentos de onda de excitação mais próximo do visível, uma vez que esta região é a menos danosa à organismos vivos, Infelizmente testes biológicos para determinação da toxicidade bem como referente a algum tipo de ação carcinogênica ou bacteriológica dos compostos aqui estudados não puderam ser concluídos em tempo hábil da publicação deste trabalho, mas os mesmos encontram-se em andamento e são de elevada importância para comprovar, ou não, as possíveis ações benéficas atribuídas a foto-liberação de CO desses compostos.

Tabela 25. Rendimentos quânticos, taxas de decomposição, comprimentos de onda de excitação e solubilidade dos compostos **1-8**.

Compostos	φ	Taxa de decomposição × 10 ⁻⁷ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	lexcitação	Solubilidade
1	0,058 ± 0,008	6,65 ± 0,61	385	Água
2	0,081 ± 0,002	9,10 ± 0,21	385	Água
3	0,054 ± 0,002	5,97 ± 0,23	385	Água
4	0,0099 ± 0,0004	0,254 ± 0,011	254	Água
5	0,0085 ± 0,0002	0,227 ± 0,015	254	Água
6	0,0088 ± 0,0006	0,233 ± 0,018	254	Água
7	0.030 ± 0,001	6,96 ± 0,29	453	Acetonitrila
8	0,010 ± 0,001	2,44 ± 0,13	453	Acetonitrila
8 PERPECTIVAS FUTURAS

Realizar testes biológicos para determinação da toxicidade bem como referente a algum tipo de ação anti-carcinogênica ou bacteriológica dos compostos aqui estudados, os quais não puderam ser concluídos em tempo hábil da publicação deste trabalho.

Testar diferentes técnicas, como encapsulamento, ancoragem, entre outras, dos compostos **7** e **8** visando melhorar suas solubilidades em meio aquoso facilitando estudos referentes a possíveis aplicações biológicas.

Caso os compostos aqui estudados apresentem aplicações biológicas, estudar e desenvolver métodos adequados de aplicação e foto-liberação de CO no alvo específico desejado.

Finalizar e publicar o artigo referente as análises apresentadas neste trabalho, com foco nos compostos amínicos **1-6** através dos estudos de elemento de matriz referente ao SOC usando a abordagem TD-DFT, em parceria com o doutorando Giliandro Farias.

Co-orientar alunos de Mestrado que venham a trabalhar com foto-CORMs organometálicas no grupo da Professora Rosely A. Peralta.

9 REFERÊNCIAS

AIME, S.; CALABI, L.; CAVALLOTTI, C.; GIANOLIO, E.; GIOVENZANA, G. B.; LOSI, P.; MAIOCCHI, A.; PALMISANO, G.; SISTI, M. [Gd-AAZTA]: A New Structural Entry for an Improved Generation of MRI Contrast Agents. **Inorganic Chemistry**. 2004, 43, 7588-7590.

ALTOMARE, A.; BURLA, M. C.; CAMALLI, M.; CASCARANO, G. L.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A.G.G.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R. *SIR*97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**. 1999, 32, 115-119.

AMORIM, A. L.; PETERLE, M. M.; GUERREIRO, A.; COIMBRA, D. F.; HEYING, R. S.; CARAMORI, G. F.; BRAGA, A. L.; BORTOLUZZI, A. J.; NEVES, A.; BERNARDES, G. J. L.; PERALTA, R. A. Synthesis, characterization and biological evaluation of new manganese metal carbonyl compounds that contain sulfur and selenium ligands as a promising new class of CORMs. **Dalton Transactions**. 2019, 48, 5574-5584.

ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Antibiotic resistance and its cost: is it possible to reverse resistance? **Nature Reviews Microbiology.** 2010, 8, 260–271.

ANTONINI, E.; BRUNORI, M. Hemoglobin and myoglobin their reactions with ligands. **In:** Neuberger, A.; Tatum, E. L., Eds.; **North-Holland Research Monographs. Frontiers of Biology**. 1971; Vol. 21.

ANTONY, L. A. P.; SLANINA, T.; ŠEBEJ, P.; ŠOLOMEK. T.; KLÁN, P. Fluorescein Analogue Xanthene-9-Carboxylic Acid: A Transition-Metal-Free CO Releasing Molecule Activated by Green Light. **Organic Letters**. 2013, 15, 4552–4555.

APPEL, M. A. C.; HAGEL, R.; RUSSEL, W. S.; TETARD, D. Unilever Research Vlaardingen. Diazacycloalkane derivates as bleach catalyst and composition and method for bleaching a substrate. **International Bureau patent WO 01/85717 A1**. 2001 NOV 15.

ATKIN, A. J.; LYNAM, J. M.; MOULTON, B. E.; SAWLE, P.; MOTTERLINI, R.; BOYLE, N. M.; PRYCE, M. T.; FAIRLAMB, I. J. S., Modification of the Deoxy-Myoglobin/Carbonmonoxy-Myoglobin UV-Vis Assay for Reliable Determination of CO-Release Rates from Organometallic Carbonyl Complexes. **Dalton Transactions**. 2011, 40, 5755- 5761.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F. **Inorganic Chemistry**. 5^a. ed. Oxford: Oxford University Press, 2011. p. 733; 554 - 555; 573; 198; 212; 486.

BERENDS, H. M.; KURZ, P. Investigation of light-triggered carbon monoxide release from two manganese photoCORMs by IR, UV-Vis and EPR spectroscopy **Inorganica Chimica Acta**. 2011, 380, 141.

BISCHOF, C.; JOSHI, T.; DIMRI, A.; SPICCIA. L.; SCHATZSCHNEIDER, U. Synthesis, Spectroscopic Properties, and Photoinduced CO-Release Studies of Functionalized Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes: Versatile Building Blocks for Development of CORM–Peptide Nucleic Acid Bioconjugates. **Inorganic Chemistry.** 2013, 52, 9297–9308.

BOND, A. M.; COLTON, R.; MCDONALD, M.E., Chemical and Electrochemical Studies of Tricarbonyl Derivatives of Manganese and Rhenium. **Inorganic Chemistry**. 1978, 17, 2842-2847.

BOYER, C.; NGUYEN, D. Macromolecular and Inorganic Nanomaterials Scaffolds for Carbon Monoxide Delivery: Recent Developments and Future Trends. **ACS Biomaterials and Engeneering**. 2015, 1, 895–913.

BRUNE, B.; ULLRICH, V. Inhibition of platelet aggregation by carbon monoxide is mediated by activation of guanylate cyclase. **Molecular Pharmacology**. 1987, 32, 497–504.

BRUNO, A.; WAGNER, W.; ORRISON, W. W. Clinical outcome and brain MRI four years after carbon monoxide intoxication. **Acta Neurologica Scandinavica**. 1993, 87, 205–209.

CALLADINE, J. A.; DUCKETT, S. B.; GEORGE, M. W.; MATTHEWS, S. L.; PERUTZ, R. N.; TORRES, O.; VUONG, K. Q. Manganese Alkane Complexes: An IR and NMR Spectroscopic Investigation. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133, 2303–2310.

CARRINGTON, S. J.; CHAKRABORTY, I.; BERNARD, J. M. L.; MASCHARAK, P. K. Synthesis and Characterization of a "Turn-On" photoCORM for Trackable CO Delivery to Biological Targets. **ACS Medicinal Chemistry Letters**. 2014, 5, 1324-1328.

CARRINGTON, S. J; CHAKRABORTY, I.; BERNARD, J. M. L.; MASCHARAK. P. K. A Theranostic Two-Tone Luminescent PhotoCORM Derived from Re(I) and (2-Pyridyl)-benzothiazole: Trackable CO Delivery to Malignant Cells. **Inorganic Chemistry**. 2016, 55, 7852–7858.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**. 2008, 128, 084106.

CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S. j.; MASCHARAK. P. K.; Design Strategies To Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (photoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets. **Accounts of Chemical Research**. 2014, 47, 2603–2611.

CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S. J.; MASCHARAK, P. K. Photodelivery of CO by designed photoCORMs: Correlation between absorption in the visible region and metal-CO bond labilization in carbonyl complexes. **Chemical Medicine Chemistry**. 2014, 9, 1266–1274.

CHAKRABORTY, I.; JIMENEZ, J.; SAMEERA, W. M. C.; KATO, M.; MASCHARAK, P. K. Luminescent Re(I) Carbonyl Complexes as Trackable PhotoCORMs for CO delivery to Cellular Targets. **Inorganic Chemistry**. 2017, 56, 2863-2873.

CHANG, K. H.; HAN, M. H.; KIM, H. S.; WIE, B. A.; HAN, M.C. Delayed encephalopathy after acute carbon monoxide intoxication: MR imaging features and distribution of cerebral white matter lesions. **Radiology**. 1992, 184, 117–122.

CLARK, J. E.; NAUGHTON, P.; SHUREY, S.; GREEN, C. J.; JOHNSON, T. R.; MANN, B. E.; FORESTI, R.; MOTTERLINI, R. Cardioprotective actions by a water-soluble carbon monoxide-releasing molecule. **Circulation Research**. 2003, 93, e2–e8.

COCEANI, F.; KELSEY, L.; SEIDLITZ, E. Carbon monoxide-induced relaxation of the ductus arteriosus in the lamb: evidence against the prime role of guanylyl cyclase. **British Journal of Pharmacology**. 1996, 118,1689-1696.

DANIELS, H. G.; FAST, O. G.; SHELL, S. M.; BECKFORD, F. A. Chemistry and biology of manganese carbon-releasing molecules containing thiosemicarbazone ligands. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. 2019, 374, 84-94.

DESMARD, M.; FORESTI, R.; MORIN, D.; DAGOUASSAT, M.; BERDEAUX, A.; DENAMUR, E.; CROOK, S. H.; MANN, B. E.; SCAPENS, D.; MONTRAVERS, P.; BOCZKOWSKI, J.; MOTTERLINI, R. Differential Antibacterial Activity Against Pseudomonas aeruginosa by Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Antioxidant Redox Signaling**. 2011, 16, 153–163.

GABRIELSSON, A.; ZÁLIS, S.; MATOUSEK, P.; TOWRIE, M.; JUNIOR. A. V. Ultrafast Photochemical Dissociation of an Equatorial CO Ligand from trans(X,X)-Ru(X)₂(CO)₂(bpy)] (X=CI, Br, I): A Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopic and DFT Computational Study. **Inorganic Chemistry**. 2004, 43, 7380-7388.

GARCÍA-GALLEGO, S.; BERNARDES, G. J. Carbon-monoxide-releasing molecules for the delivery of therapeutic CO in vivo. **Angewandte Chemie International Edition**. 2014, 53, 9712 9721.

GASSER, G.; METZLER-NOLTE, N. The potential of organometallic complexes in medicinal chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**. 2012, 16, 84–91.

GIORDANO, P. J.; WRIGHTON, M. S. The Nature of the Lowest Excited State in fac-Tricarbonylhalobis(4-phenylpyridine)rhenium(I) and fac-Tricarbonylhalobis(4,4'bipyridine)rhenium(I): Emissive Organometallic Complexes in Fluid Solution. **Journal of the American Chemical Society**. 1979, 101, 2888–2897.

GLITZ, V. A. Síntese, Caracterização e Fotoliberação de Monóxido de Carbono por Meio de um Novo Composto de Manganês(I). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2019.

GONZALEZ, M. A.; YIM, M. A.; CHENG, S.; MOYES, A.; HOBBS, A. J.; MASCHARAK, P. K. Manganese Carbonyls Bearing Tripodal Polypyridine Ligands as Photoactive Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Inorganic Chemistry**. 2012, 51, 601-608.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H.; A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**. 2010, 132, 154104-1-154104-19.

HAMPSON, N. B. U.S. Mortality Due to Carbon Monoxide Poisoning, 1999–2014 Accidental and Intentional Deaths. **Annals of the American Thoracic Society**. 2016, 13, 1768-1774.

HEINEMANN, S. H.; HOSHI, T.; WESTERHAUSEN, M.; SCHILLER, A. Carbon monoxide - physiology, detection and controlled release. **Chemical Communications**. 2014, 50, 3644–3660.

HOSHI, T.; PANTAZIS, A.; OLCESE, R. Transduction of Voltage and Ca²⁺ Signals by Slo1 BK Channels. **Physiology (Bethesda)**. 2013, 28, 172–189.

ISMAILOVA, A.; KUTER, D.; BOHLE, D, S.; BUTLER, I, S. An Overview of the Potential Therapeutic Applications of CO-Releasing Molecules. **Bioinorganic Chemistry and Applications**. 2018, 2018, 1-23.

IUPAC. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations). **Pure & Applied Chemistry**. 1996, 68, 2223-2286.

IZSÁK, R.; NEESE, F.; KLOPPER, W. Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. **The Journal of Chemical Physics**. 2013, 139, 094111.

JACKSON, C. S.; SCHMITT, S.; DOU, Q. P.; KODANKO, J. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Stable Iron Carbonyl Complex [Fe(CO)(N₄Py)](ClO₄)₂: Photoactivated Carbon Monoxide Release, Growth Inhibitory Activity, and Peptide Ligation. **Inorganic Chemistry**. 2011, *5*, 5336–5338.

JANIAK, C.; KUTZ, A. C.; KUNZ, P. C. CO-releasing molecule (CORM) conjugate systems. **Dalton Transactions**. 2016, 45,18045-18063.

JENKINS, R.; SNIDER, R. L. Introduction to X ray Powder Diffractometry. X. ed. Chemical analysis, New York: Wiley-Interscience, 1996,

JIMENEZ, J.; CHAKRABORTY, I.; DOMINGUEZ, A.; MARTINEZ-GONZALEZ, J.; CHAMIL SAMEERA, W. M.; MASCHARAK, P. K. A Luminescent Manganese PhotoCORM for CO Delivery to Cellular Targets under the Control of Visible Light. **Inorganic Chemistry**. 2018, 57, 1766-1773.

JIMENEZ, J.; PINTO, M. N.; MARTINEZ-GONZALEZ, J.; MASCHARAK, P. K. Photoinduced eradication of human colorectal adenocarcinoma HT-29 cells by carbon monoxide (CO) delivery from a Mn-based green luminescent photoCORM. **Inorganica Chimica Acta**. 2019, 485, 112-117.

JOHNSON, T. R.; MANN, B. E.; TEASDALE, I. P.; ADAMS, H.; FORESTI, R.; GREEN, C. J.; MOTTERLINI, R. Metal carbonyls as pharmaceuticals? [Ru(CO)₃Cl(glycinate)], a CO-releasing molecule with an extensive aqueous solution chemistry. **Dalton Transactions**. 2007, 36, 1500–1508.

KAWAHARA, B.; RAMADOSS, S.; CHAUDHURI, G.; JANZEN, C.; SEN, S.; MASCHARAK, P. K. Carbon monoxide sensitizes cisplatin-resistant ovarian cancer cell lines toward cisplatin via attenuation of levels of glutathione and nuclear metallothionein. **Journal of Inorganic Biochemistry**. 2019, 191, 29-39.

KLEIN, M.; NEUGEBAUER, U.; GHEISARI, A.; MALASSA, A.; JAZZAZI, T. M.; FROEHLICH, F.; WESTERHAUSEN, M.; SCHMITT, M.; POPP, J. IR spectroscopic methods for the investigation of the CO release from CORMs. **The journal of physical chemistry A.** 2014, 118, 5381–5390.

KOCH, D.; CHEN, Y.; GOLUB, P.; MANZHOS, S. Revisiting π backbonding: the influence of d orbitals on metal–CO bonds and ligand red shifts. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2019, 21, 20814-20821.

KOTTELAT, E.; LUCARINI, F.; CROCHET, A.; RUGGI, A.; ZOBI, F. Correlation of MLCTs of Group 7 fac- $[M(CO)_3]^+$ Complexes (M = Mn, Re) with Bipyridine, Pyridinylpyrazine, Azopyridine, and Pyridin-2-ylmethanimine Type Ligands for Rational photoCORM Design. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 2019, 3758–3768.

KRETSCHMER, R.; GESSNER, G.; GÖRLS, H.; HEINEMANN, S. H.; WESTERHAUSEN, M. Dicarbonyl-bis(cysteamine)iron(II): a light induced carbon monoxide releasing molecule based on iron (CORM-S1). Journal of Inorganic **Biochemistry**. 2011, 105, 6–9.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical Actinometry. **Pure Application Chemistry**. 2004, 76, 2105–2146.

KUNZ, P. C. HUBER, W. ROJAS, A. SCHATZSCHNEIDER, U. SPINGLER, B. Manganese and rhenium tricarbonyl complexes of imidazol-based phosphane ligands: influence of the substitution pattern on the CO release properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 2009, 5358–5366.

KURTZ, D. A.; BRERETON, K, R.; RUOff, K. P.; TANG, H. M.; FELTON, G. A. N.; MILLER, A. J. M.; DEMPSEY, J. L. Bathochromic Shifts in Rhenium Carbonyl Dyes Induced through Destabilization of Occupied Orbitals. **Inorganic Chemistry**. 2018, 57, 5389-5399.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3 ed. Springer, 2011. 960 p.

LATIES, V. G.; MERIGAN, W. H. Behavioral effects of carbon monoxide on animals and man. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**. 1979, 19, 357–392.

LEE, J, D. **Concise Inorganic chemistry**. 5^a. ed, London: Chapman and Hall, 1994, p. 1032.

LIN, Y.-S.; LI, G.-D.; MAO, S.-P.; CHAI, J.-D. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**. 2013, 9, 263–272.

MACRAE, C. F.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; SHIELDS, G. P.; TAYLOR, R.; TOWLER, M.; VAN DE STREEK, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**. 2006. 39, 3,453-457.

MAINES, M. D. Heme oxygenase: function, multiplicity, regulatory mechanisms, and clinical applications. **FASEB Journal**. 1988, 2, 2557–2568.

MANN, B. E. CO-Releasing Molecules: A Personal View. **Organometallics**. 2012, 31, 5728–5735.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**. 2009, v. 113, ed. 18, p. 6378–6396.

MCLEAN, S. MANN, B. E. AND POOLE, R. K. Sulfite species enhance carbon monoxide release from CO-releasing molecules: implications for the deoxymyoglobin assay of activity. **Analytical Biochemistry**. 2012, 427, 36–40.

MEDE, R.; HOFFMANN, P.; KLEIN, M.; GÖRLS, H.; SCHMITT, M.; NEUGEBAUER, U.; GESSNER, G.; HEINEMANN, S, H.; POPP, J.; WESTERHAUSEN, M. A Water-Soluble Mn(CO)₃-Based and Non-Toxic PhotoCORM for Administration of Carbon Monoxide Inside of Cells. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. 2017, 643, 2057–2062.

MICHEL, B. W. LIPPERT, A. R. AND CHANG, C. J. A reaction-based fluorescent probe for selective imaging of carbon monoxide in living cells using a palladium-mediated carbonylation. **Journal of the American Chemical Society**. 2012, 134, 15668–15671.

MIESLLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5^a. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. 702 p.

MORSE, D.; PISCHKE, S. E.; ZHOU, Z.; DAVIS, R. J.; FLAVELL, R. A.; LOOP, T.; OTTERBEIN, S. L.; OTTERBEIN, L. E.; CHOI, A. M. Suppression of inflammatory cytokine production by carbon monoxide involves the JNK pathway and AP-1. **Journal of Biological Chemistry**. 2003, 278, 36993–36998.

MOTTERLINI, R.; CLARK, J. E.; FORESTI, R.; SARATHCHANDRA, P.; MANN, B. E.; GREEN, C. J. Carbon monoxide-releasing molecules: characterization of biochemical and vascular activities. **Circulation Research**. 2002, 90, e17–24.

MOTTERLINI, R.; MANN, B. E.; FORESTI, R. Therapeutic applications of carbon monoxide-releasing molecules. **Expert Opinion on Investigational Drugs**. 2005, 14, 1305 1318.

MOTTERLINI, R.; OTTERBEIN, L. E. The therapeutic potential of carbon monoxide. **Nature Reviews Drug Discovery**. 2010, 9, 728–743.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1978.

NEESE, F. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular *g*-tensor calculations. **The Journal of Chemical Physics**. 2005, 122, 034107.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2017, 8, e1327.

NEESE, F. The Orca Program System. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2012, 2, 73-78.

NIESEL, J.; PINTO, A.; N'DONGO, H. W. P.; MERZ, K.; OTT, I.; GUST, R.; SCHATZSCHNEIDER, U. Photoinduced CO release, cellular uptake and cytotoxicity of a tris(pyrazolyl)methane (tpm) manganese tricarbonyl complex. **Chemical Communication**. 2008, 15, 1798–1800.

OTTERBEIN, L. E.; BACH, F. H.; ALAM, J.; SOARES, M.; LU, H. T.; WYSK, M.; DAVIS, R. J.; FLAVELL, R. A.; CHOI, A. M. K. Carbon monoxide has antiinflammatory effects involving the mitogen- activated protein kinase pathway. **Nature Medicine**. 2000, 6, 422–428.

PAMPLONA, A.; FERREIRA, A.; BALLA, J.; JENEY, V.; BALLA, G.; EPIPHANIO, S.; CHORA, A.; RODRIGUES, C. D.; GREGOIRE, I. P.; CUNHA-RODRIGUES, M.; PORTUGAL, S.; SOARES, M. P.; MOTA, M. M. Heme oxygenase-1 and carbon monoxide suppress the pathogenesis of experimental cerebral malaria. **Nature Medicine**. 2007, 13, 703–710.

PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**. 2008, v. 4, ed. 6, p.

PATTERSON, A. J.; HENRIE-OLSON, J.; BRENNER, R. Vasoregulation at the Molecular Level: A Role for the β 1 Subunit of the Calcium-Activated Potassium (BK) Channel. **Trends in Cardiovascular Medicine**. 2002, 12, 78–82.

PENA, A. C.; PENACHO, N.; MANCIO-SILVA, L.; NERES, R.; SEIXAS, J. D.; FERNANDES, A. C.; ROMAO, C. C.; MOTA, M. M.; BERNARDES, G. J.; PAMPLONA, A. A novel carbon monoxide releasing molecule fully protects mice from severe malaria. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**. 2012, 56, 1281–1290.

PETRENKO, T.; KOSSMANN, S.; NEESE, F. Efficient time-dependent density functional theory approximations for hybrid density functionals: Analytical gradients and parallelization. **The Journal of Chemical Physics**. 2011, 134, 054116.

PIERRI, A. E.; PALLAORO, A.; WU, G.; FORD, P. C.; A Luminescent and Biocompatible PhotoCORM. Journal of the American Chemical Society. 2012, 134, 18197–18200.

QUINN, D. K.; MCGAHEE, S. M.; POLITTE, L. C.; DUNCAN, G. N.; CUSIN, C.; HOPWOOD, C. J.; STERN, T. A. Complications of Carbon Monoxide Poisoning: A Case Discussion and Review of the Literature. **The Primary Care Companion To The Journal of Clinical Psychiatry**. 2009, 11, 74-79.

RIMMER, R. D.; RICHTER, H.; FORD, P. C. A photochemical precursor for carbon monoxide release in aerated aqueous media. **Inorganic Chemistry**. 2010, 49, 1180–1185.

ROMAO, C. C.; BLATTLER, W. A.; SEIXAS, J. D.; BERNARDES, G. J. L. Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide. **Journal of the American Chemical Society**. 2012, 41, 3571–3583.

SARAIVA, L. M.; ROMÃO, C. C.; SEIXAS, J. D.; NOBRE, L, S. Antimicrobial action of carbon monoxide-releasing compounds. **Antimicrobial Agents Chemotherapy**. 2007, 51, 4303–4307.

SAUERS, R. R.; VAN ARNUM, S. A.; SCIMONE, A. A. Green chemistry analytical method development: a revisit on the use of potassium ferrioxalate as a chemical actinometer. **Green Chemistry**. 2004, 6, 578–582.

SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**. 1992, 97, 2571.

SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**. 1994, 100, 5829.

SCHATZSCHNEIDER, U. Novel lead structures and activation mechanisms for COreleasing molecules (CORMs). **British Journal of Pharmacology**. 2015, 172, 1638–1650.

SCHATZSCHNEIDER, U. PhotoCORMs: Light-triggered release of carbon monoxide from the coordination sphere of transition metal complexes for biological applications. **Inorganica Chimica Acta**. 2011, 374, 19–23.

SHELDRICK, G. M. SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement, 1997.

SEVERIN, K. Self-assembled organometallic receptors for small ions. **Coordination Chemistry Reviews**. 2003, 245, 3–10.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 3^a. ed. Bookman, 2006.

SHRIVER, D.; DREZDZON, M. A. The Manipulation of Air Sensitive Compounds. 2^a ed. Wiley, 1986.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de **Química Analítica**. 8^a. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

SOBOLEVA, T.; BERREAU L. M. Tracking CO Release in Cells via the Luminescence of Donor Molecules and/or their By-Products. **Israel Journal of Chemistry**. 2019, 59, 339–350.

SRISOOK, K.; HAN, S.-S.; CHOI, H.-S.; LI, M.-H.; UEDA, H.; KIM, C.; CHA, Y.-N. CO from enhanced HO activity or from CORM-2 inhibits both O²⁻ and NO production and downregulates HO-1 expression in LPS-stimulated macrophages. **Biochemical Pharmacology**. 2006, 71, 307–318.

STONE, J. R.; MARLETTA, M. A. Soluble Guanylate Cyclase from Bovine Lung: Activation with Nitric Oxide and Carbon Monoxide and Spectral Characterization of the Ferrous and Ferric States. **Biochemistry**. 1994, 33, 5636–5640.

TAKAHASHI, T.; MORITA, K.; AKAGI, R.; SASSA, S. Protective Role of Heme Oxygenase-1 in Renal Ischemia. **Antioxidants & Redox Signaling**. 2004, 6, 867–877.

TURRO, N. J. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books, 1991.

VIDHYAPRIYA P.; DIVYA D.; MANIMARAN BALA, SAKTHIVEL, N. Photoactivated [Mn(CO)₃Br(µ-bpcpd)]₂ induces apoptosis in cancer cells via intrinsic pathway. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**. 2018, 188, 28-41.

VINCENT, J. L. Nosocomial infections in adult intensive-care units. **The Lancet**. 2003, 361, 2068–2077.

WARD, J. S.; LYNAM, J. M.; MOIR, J. W. B.; SANIN, D. E.; MOUNTFORD, A. P.; FAILAMB, I. J. S. A therapeutically viable photo-activated manganese-based CO-releasing molecule (photo-CO-RM). **Dalton Transactions**. 2012, 41, 10514–10517.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R.; Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2005, 7, 3297-3305.

WEGIEL, B.; LARSEN, R.; GALLO, D.; CHIN, B. Y.; HARRIS, C.; MANNAM, P.; KACZMAREK, E.; LEE, P. J.; ZUCKERBRAUN, B. S.; FLAVELL, R.; SOARES, M. P.; OTTERBEIN, L. E. Macrophages sense and kill bacteria through carbon monoxide-dependent inflammasome activation. **The Journal of Clinical Investigation**. 2014, 124, 4926–4940.

WEISS, V. C.; AMORIM, A. L.; XAVIER, F. R.; BORTOLUZZI, A. L.; NEVES, A.; PERALTA, R. A. Light Response of Three Water-Soluble Mn¹ PhotoCORMs: Spectroscopic Features and CO Release Investigation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 2019, 30, 2649-2659.

ZHANG, W.-Q.; ATKIN, A. J.; FAIRLAMB, I. J. S.; WHITWOOD, A. C.; LYNAM, J. M. Synthesis and Reactivity of Molybdenum Complexes Containing Functionalized Alkynyl Ligands: A Photochemically Activated CO-Releasing Molecule (PhotoCO-RM). **Organometallics**, 2011, 30, 4643–4654.

ZOBI, F. CO and CO-releasing molecules in medicinal chemistry. **Future Medicinal Chemistry**. 2013, 5, 175–188.

ZOBI, F.; BLACQUE, O.; STEYL, G.; SPINGLER,B.; ROGER ALBERTO, R. Formation and Reactivity of [(tacn)-N-CO-Re^{III}Br(CO)₂]⁺ in Water: a Theoretical and Experimental Study. **Inorganic Chemistry**. 2009, 48, 4963–4970.

ZUCKERBRAUN, B. S.; CHIN, B. Y.; WEGIEL, B.; BILLIAR, T. R.; CZSIMADIA, E.; RAO, J.; SHIMODA, L.; IFEDIGBO, E.; KANNO, S.; OTTERBEIN, L. E. Carbon monoxide reverses established pulmonary hypertension. **The Journal of Experimental Medicine**. 2006, 203, 2109–2119.

10 APÊNDICE

Apêndice A – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(aaz)(CO)₃]Br (1).

Tabela 26. Dados	cristalográficos e refinamento do composto 1.

Fórmula empírica	C9H15BrMnN3O3		
Massa molar (g mol ⁻¹)	348,09		
Temperatura	200(2) K		
Comprimento de onda	0,71073 Å		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P 21/c		
Dimensões da cela unitária	a = 14,0865(6) Å	a= 90°,	
	b = 14,0861(6) Å	β= 93,9440(10)°,	
	c = 13,4834(6) Å	γ = 90°,	
Volume	2669,1(2) Å ³		
Z	8		
Densidade calculada	1,732 Mg m ³		
Coeficiente de absorção	3,983 mm ⁻¹		
F(000)	1392		
Tamanho do cristal	0,200 x 0,120 x 0,060 mm ³		
Intervalo de Teta	2,047 to 32,056°,		
Intervalo de índice	-21<=h<=21, -21<=k<=20, -19<=l<=20		
Reflexões coletadas	29946		
Reflexões únicas	9251 [R(int) = 0,0373]		
Complemento para teta = 25,242°	100,0 %		
Correção de absorção	Semi-empirico para equivale	entes	
Max, e min, de transmissão	0,7463 and 0,6264		
Método de refinamento	Mínimos – quadrados / Mati	riz completa em F ²	
Dados / restrições / parametros	9251 / 0 / 309		
Goodness-of-fit on F ²	1,014		
Índice R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0475, wR2 = 0,1032		
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0892, wR2 = 0,1206		
Coeficiente de extinção	n/a		
Maior diferença de pico e buraco	3,742 e -1,191 e,Å ⁻³		

Tabela 27. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto 1.

Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Mn(1)-C(1)	1,804(4)	C(1)-Mn(1)-C(3)	90,11(18)
Mn(1)-C(3)	1,806(4)	C(1)-Mn(1)-C(2)	86,22(16)
Mn(1)-C(2)	1,809(4)	C(3)-Mn(1)-C(2)	92,09(15)
Mn(1)-N(1)	2,068(3)	C(1)-Mn(1)-N(1)	177,82(15)
Mn(1)-N(2)	2,097(3)	C(3)-Mn(1)-N(1)	91,85(13)
Mn(1)-N(3)	2,098(3)	C(2)-Mn(1)-N(1)	94,67(13)
C(1)-O(1)	1,158(5)	C(1)-Mn(1)-N(2)	97,69(15)
C(2)-O(2)	1,144(4)	C(3)-Mn(1)-N(2)	96,04(13)
C(3)-O(3)	1,142(4)	C(2)-Mn(1)-N(2)	170,95(13)

N(1)-C(4)	1,481(4)	N(1)-Mn(1)-N(2)	81,15(10)
N(1)-H(1A)	0,9097	C(1)-Mn(1)-N(3)	95,59(16)
N(1)-H(1B)	0,7868	C(3)-Mn(1)-N(3)	169,57(14)
N(2)-C(6)	1,479(4)	C(2)-Mn(1)-N(3)	96,98(13)
N(2)-C(5)	1,493(4)	N(1)-Mn(1)-N(3)	82,33(11)
N(2)-H(2)	0,9913	N(2)-Mn(1)-N(3)	74,58(11)
N(3)-C(8)	1,475(4)	O(1)-C(1)-Mn(1)	174,4(4)
N(3)-C(7)	1,489(5)	O(2)-C(2)-Mn(1)	177,0(3)
N(3)-H(3)	0,8173	O(3)-C(3)-Mn(1)	178,4(3)
C(4)-C(8)	1,524(4)	C(4)-N(1)-Mn(1)	103,12(18)
C(4)-C(9)	1,525(5)	C(4)-N(1)-H(1A)	105,0
C(4)-C(5)	1,533(5)	Mn(1)-N(1)-H(1A)	115,6
C(5)-H(5A)	0,9900	C(4)-N(1)-H(1B)	107,7
C(5)-H(5B)	0,9900	Mn(1)-N(1)-H(1B)	113,4
C(6)-C(7)	1,535(6)	H(1A)-N(1)-H(1B)	111,0
C(6)-H(6A)	0,9900	C(6)-N(2)-C(5)	111,7(3)
C(6)-H(6B)	0,9900	C(6)-N(2)-Mn(1)	107,3(2)
C(7)-H(7A)	0,9900	C(5)-N(2)-Mn(1)	108,96(19)
C(7)-H(7B)	0,9900	C(6)-N(2)-H(2)	103,8
C(8)-H(8A)	0,9900	C(5)-N(2)-H(2)	110,7
C(8)-H(8B)	0,9900	Mn(1)-N(2)-H(2)	114,3
C(9)-H(9A)	0,9800	C(8)-N(3)-C(7)	112,2(3)
C(9)-H(9B)	0,9800	C(8)-N(3)-Mn(1)	107,8(2)
C(9)-H(9C)	0,9800	C(7)-N(3)-Mn(1)	108,6(2)
Mn(2)-C(13)	1,794(4)	C(8)-N(3)-H(3)	116,5
Mn(2)-C(11)	1,794(4)	C(7)-N(3)-H(3)	103,9
Mn(2)-C(12)	1,809(4)	Mn(1)-N(3)-H(3)	107,7
Mn(2)-N(11)	2,062(3)	N(1)-C(4)-C(8)	104,1(3)
Mn(2)-N(12)	2,086(3)	N(1)-C(4)-C(9)	113,2(3)
Mn(2)-N(13)	2,115(3)	C(8)-C(4)-C(9)	110,5(3)
C(11)-O(11)	1,150(5)	N(1)-C(4)-C(5)	103,7(2)
C(12)-O(12)	1,139(4)	C(8)-C(4)-C(5)	112,9(3)
C(13)-O(13)	1,155(4)	C(9)-C(4)-C(5)	112,1(3)
N(11)-C(14)	1,484(4)	N(2)-C(5)-C(4)	109,5(3)
N(11)-H(11A)	0,8855	N(2)-C(5)-H(5A)	109,8
N(11)-H(11B)	0,9222	C(4)-C(5)-H(5A)	109,8
N(13)-C(17)	1,486(5)	N(2)-C(5)-H(5B)	109,8
N(13)-C(18)	1,498(4)	C(4)-C(5)-H(5B)	109,8
N(13)-H(13)	0,9039	H(5A)-C(5)-H(5B)	108,2
N(12)-C(15)	1,480(4)	N(2)-C(6)-C(7)	109,7(3)
N(12)-C(16)	1,483(4)	N(2)-C(6)-H(6A)	109,7
N(12)-H(12)	0,8829	C(7)-C(6)-H(6A)	109,7
C(14)-C(15)	1,518(5)	N(2)-C(6)-H(6B)	109,7
C(14)-C(18)	1,519(5)	C(7)-C(6)-H(6B)	109,7
C(14)-C(19)	1,524(5)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108,2
C(15)-H(15A)	0,9900	N(3)-C(7)-C(6)	109,8(3)
C(15)-H(15B)	0,9900	N(3)-C(7)-H(7A)	109,7
C(16)-C(17)	1,529(5)	C(6)-C(7)-H(7A)	109,7
C(16)-H(16A)	0,9900	N(3)-C(7)-H(7B)	109,7
C(16)-H(16B)	0,9900	С(6)-С(7)-Н(7В)	109,7
C(17)-H(17A)	0,9900	H(7A)-C(7)-H(7B)	108,2

N(3)-C(8)-C(4)	110,2(3)
N(3)-C(8)-H(8A)	109,6
C(4)-C(8)-H(8A)	109,6
N(3)-C(8)-H(8B)	109.6
C(4)- $C(8)$ - $H(8B)$	109.6
H(8A) C(8) H(8B)	109,0
$\Gamma(0A) - C(0) - \Gamma(0D)$	100,1
C(4) - C(9) - H(9A)	109,5
C(4)-C(9)-H(9B)	109,5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109,5
C(4)-C(9)-H(9C)	109,5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109,5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109,5
C(13)-Mn(2)-C(11)	88,32(18)
C(13)-Mn(2)-C(12)	89,40(17)
C(11)-Mn(2)-C(12)	87,55(16)
C(13)-Mn(2)-N(11)	95,70(14)
C(11)-Mn(2)-N(11)	175 77(16)
$C(12)_{Mn}(2)_{N}(11)$	03 83(12)
C(12) - Mn(2) - N(11) C(12) - Mn(2) - N(12)	95,05(12)
C(13) = Win(2) = N(12)	90,21(14)
C(11)-IVIII(2)-IV(12)	95,02(15)
C(12)-M(12)	173,89(14)
N(11)-Mn(2)-N(12)	83,23(10)
C(13)-Mn(2)-N(13)	169,91(14)
C(11)-Mn(2)-N(13)	95,74(16)
C(12)-Mn(2)-N(13)	99,98(14)
N(11)-Mn(2)-N(13)	80,08(10)
N(12)-Mn(2)-N(13)	74,27(11)
O(11)-C(11)-Mn(2)	177,1(4)
O(12)-C(12)-Mn(2)	176.4(3)
O(13)-C(13)-Mn(2)	177.0(4)
C(14)-N(11)-Mn(2)	103 01(18)
C(14) - N(11) - H(114)	1110
$M_{\rm D}(2) N(11) \square(11A)$) 119.4
V(1)(Z) = V(1) = U(1)(Z)) 110,4
C(14)-N(11)-H(11B)) 103,2
Min(2)-N(11)-H(11B) 118,2
H(11A)-N(11)-H(11)	B) 102,2
C(17)-N(13)-C(18)	111,5(3)
C(17)-N(13)-Mn(2)	106,2(2)
C(18)-N(13)-Mn(2)	109,06(18)
C(17)-N(13)-H(13)	104,9
C(18)-N(13)-H(13)	112,0
Mn(2)-N(13)-H(13)	113,0
C(15)-N(12)-C(16)	113,0(3)
C(15)-N(12)-Mn(2)	107.38(19)
C(16)-N(12)-Mn(2)	109 2(2)
$C(15)_N(12)_H(12)$	100,2(2)
C(15) = N(12) = H(12) C(16) = N(12) = H(12)	103,4
$O(10) - IN(12) - \Pi(12)$ $M_{D}(2) - IN(42) + I(42)$	107,2
V(12) - IN(12) - H(12)	110,7
N(11)-U(14)-U(15)	104,5(3)
N(11)-C(14)-C(18)	104,2(3)
C(15)-C(14)-C(18)	112,9(3)

C(17)-H(17B)	0,9900
C(18)-H(18A)	0,9900
C(18)-H(18B)	0,9900
C(19)-H(19A)	0,9800
C(19)-H(19B)	0,9800
C(19)-H(19C)	0,9800

N(11)-C(14)-C(19) 112,9	9(3)
C(15)-C(14)-C(19) 111,2	2(3)
C(18)-C(14)-C(19) 110,9	9(3)
N(12)-C(15)-C(14) 109,5	5(3)
N(12)-C(15)-H(15A) 109,	8
C(14)-C(15)-H(15A) 109,	8
N(12)-C(15)-H(15B) 109,	8
C(14)-C(15)-H(15B) 109,	8
H(15A)-C(15)-H(15B) 108,	2
N(12)-C(16)-C(17) 110,	7(3)
N(12)-C(16)-H(16A) 109,4	5
C(17)-C(16)-H(16A) 109,	5
N(12)-C(16)-H(16B) 109,4	5
C(17)-C(16)-H(16B) 109,	5
H(16A)-C(16)-H(16B) 108,	1
N(13)-C(17)-C(16) 108,	6(3)
N(13)-C(17)-H(17A) 110,	0
C(16)-C(17)-H(17A) 110,	0
N(13)-C(17)-H(17B) 110,	0
C(16)-C(17)-H(17B) 110,	0
H(17A)-C(17)-H(17B) 108,	4
N(13)-C(18)-C(14) 109,6	5(3)
N(13)-C(18)-H(18A) 109,8	}
C(14)-C(18)-H(18A) 109,8	}
N(13)-C(18)-H(18B) 109,8	}
C(14)-C(18)-H(18B) 109,8	}
H(18A)-C(18)-H(18B) 108,2	2
C(14)-C(19)-H(19A) 109,5	5
C(14)-C(19)-H(19B) 109,5	5
H(19A)-C(19)-H(19B) 109,5	5
C(14)-C(19)-H(19C) 109,	5
H(19A)-C(19)-H(19C) 109,	5
H(19B)-C(19)-H(19C) 109,	5

Tabela 28. Ângulos de torsão (°) para o composto 1.

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(8)	58,0(3)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(15)	-56,9(2)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(9)	177,9(2)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(18)	61,8(2)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-60,4(2)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(19)	-177,8(2)
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	98,0(3)	C(16)-N(12)-C(15)-C(14)	91,6(3)
Mn(1)-N(2)-C(5)-C(4)	-20,4(3)	Mn(2)-N(12)-C(15)-C(14)	-28,8(3)
N(1)-C(4)-C(5)-N(2)	53,9(3)	N(11)-C(14)-C(15)-N(12)	58,4(3)
C(8)-C(4)-C(5)-N(2)	-58,1(3)	C(18)-C(14)-C(15)-N(12)	-54,1(4)
C(9)-C(4)-C(5)-N(2)	176,3(3)	C(19)-C(14)-C(15)-N(12)	-179,5(3)
C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	-78,1(4)	C(15)-N(12)-C(16)-C(17)	-88,4(4)
Mn(1)-N(2)-C(6)-C(7)	41,2(3)	Mn(2)-N(12)-C(16)-C(17)	31,1(4)
C(8)-N(3)-C(7)-C(6)	85,4(4)	C(18)-N(13)-C(17)-C(16)	74,3(4)
Mn(1)-N(3)-C(7)-C(6)	-33,6(4)	Mn(2)-N(13)-C(17)-C(16)	-44,4(4)
N(2)-C(6)-C(7)-N(3)	-4,9(4)	N(12)-C(16)-C(17)-N(13)	9,1(5)
C(7)-N(3)-C(8)-C(4)	-94,0(3)	C(17)-N(13)-C(18)-C(14)	-100,5(3)
Mn(1)-N(3)-C(8)-C(4)	25,4(3)	Mn(2)-N(13)-C(18)-C(14	16,4(3)

N(1)-C(4)-C(8)-N(3) 56,6(3)	N(11)-C(14)-C(18)-N(13) -51,6(3)
C(9)-C(4)-C(8)-N(3) -178,4(3)	C(15)-C(14)-C(18)-N(13) 61,1(4)
C(5)-C(4)-C(8)-N(3) 55,2(4)	C(19)-C(14)-C(18)-N(13) -173,3(3)

Tabela 29. Ligações de hidrogênio para o composto 1 [Å e °].

1010	ela zel zigaşeee	ae maregerne pa			
	D-H,,,A	d(D-H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
	N(1)-H(1A),,,I	Br(2)#1 0,91	2,70	3,589(3)	167
	N(1)-H(1B),,,	Br(1) 0,79	2,63	3,412(3)	170
	N(2)-H(2),,,B	sr(1)#2 0,99	2,62	3,543(3)	154
	N(3)-H(3),,,B	sr(1)#3 0,82	2,69	3,470(3)	160
	N(11)-H(11A	.),,,Br(2)# 0,89	2,56	3,427(3)	167
	N(11)-H(11B),,,Br(1)#2 0,92	2,65	3,557(3)	167
	N(12)-H(12),	,,Br(2)#4 0,88	2,52	3,337(3)	153
	N(13)-H(13),	,,O(1)#5 0,90	2,37	3,267(4)	171

Tabela 30. Dados cristalográficos e refina	amento do composto 2 .	
Fórmula empírica	C11H19Br 0,15MnN3,85O5,55	
Fórmula molecular (g mol-1)	360,93	
Temperatura	110(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrombico	
Grupo espacial	P n a 21	
Dimensões da cela unitária	a = 41,007(4) Å	α= 90°,
	b = 8,7813(9) Å	β= 90°,
	c = 8,8208(9) Å	$\gamma = 90^{\circ},$
Volume	3176,3(5) Å ³	
Z	8	
Densidade calculada	1,509 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	1,238 mm ⁻¹	
F(000)	1493	
Tamanho do cristal	0,280 x 0,120 x 0,060 mm ³	
Intervalo de Teta	1,986 to 27,998°,	
Intervalo de índice	-54<=h<=54, -6<=k<=11, -1	1<=l<=11
Reflexões coletadas	26899	
Reflexões únicas	7546 [R(int) = 0,0347]	

99,9 %

1,204

0,101(8)

n/a

0,7460 and 0,6325

7546 / 43 / 406

Semi-empirical from equivalents

R1 = 0,0551, wR2 = 0,1238 R1 = 0,0580, wR2 = 0,1249

0,735 and -0,544 e,Å⁻³

Mínimos – quadrados / Matriz completa em F²

Apêndice B – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(Me₂aaz)(CO)₃]Br (2).

Complemento para teta = 25,242°

Correção de absorção

Método de refinamento

Goodness-of-fit on F²

Índice R final [I>2sigma(I)]

Índice R (todos os dados) Parâmetro de estrutura absoluto

Coeficiente de extinção

Max. e min. de transmissão

Dados / restrições / parâmetros

Maior diferença de pico e buraco

Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Mn(1)-C(1)	1,793(6)	C(1)-Mn(1)-C(2)	88,2(3)
Mn(1)-C(2)	1,801(7)	C(1)-Mn(1)-C(3)	89,9(3)
Mn(1)-C(3)	1,811(7)	C(2)-Mn(1)-C(3)	89,3(4)
Mn(1)-N(1)	2,046(4)	C(1)-Mn(1)-N(1)	176,5(3)
Mn(1)-N(2)	2,110(6)	C(2)-Mn(1)-N(1)	94,8(2)
Mn(1)-N(3)	2,109(5)	C(3)-Mn(1)-N(1)	92,1(3)
C(1)-O(1)	1,168(7)	C(1)-Mn(1)-N(2)	94,5(3)
C(2)-O(2)	1,146(8)	C(2)-Mn(1)-N(2)	172,7(3)
C(3)-O(3)	1,136(9)	C(3)-Mn(1)-N(2)	97,5(3)
N(1)-C(4)	1,461(8)	N(1)-Mn(1)-N(2)	82,3(2)
N(1)-H(1A)	0,7886	C(1)-Mn(1)-N(3)	95,8(3)
N(1)-H(1B)	0,8082	C(2)-Mn(1)-N(3)	96,8(3)
N(2)-C(6)	1,487(10)	C(3)-Mn(1)-N(3)	171,8(3)
N(2)-C(2')	1,495(11)	N(1)-Mn(1)-N(3)	81,93(19)
N(2)-C(5)	1,497(8)	N(2)-Mn(1)-N(3)	76,2(2)
N(3)-C(7)	1,475(10)	O(1)-C(1)-Mn(1)	174,9(7)
N(3)-C(8)	1,497(8)	O(2)-C(2)-Mn(1)	176,4(6)
N(3)-C(3')	1,501(10)	O(3)-C(3)-Mn(1)	176,8(8)

C(2')-H(2'1)	0.9800	C(4)-N(1)-Mn(1)	101.9(3)
C(2')-H(2'2)	0,9800	C(4)-N(1)-H(1A)	119.8
C(2') - H(2'3)	0,9800	$M_{n}(1)-N(1)-H(1A)$	114 4
C(3') H(3'1)	0,0000	C(4) N(1) H(1R)	102.2
C(3) = I(31) C(2) = U(2)	0,9000	$M_{\rm P}(1) N(1) U(1D)$	111.0
$C(3) - \Pi(32)$	0,9800	V (1)- V (1)- U (1D)	111,2
C(3) - H(33)	0,9800	H(1A)-N(1)-H(1B)	106,6
C(4)-C(5)	1,496(10)	C(6)-N(2)-C(2)	107,3(7)
C(4)-C(8)	1,509(11)	C(6)-N(2)-C(5)	110,6(6)
C(4)-C(9)	1,566(8)	C(2')-N(2)-C(5)	108,3(6)
C(5)-H(5A)	0,9900	C(6)-N(2)-Mn(1)	107,4(4)
C(5)-H(5B)	0,9900	C(2')-N(2)-Mn(1)	116,4(6)
C(6)-C(7)	1,529(14)	C(5)-N(2)-Mn(1)	106,7(4)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(7)-N(3)-C(8)	110.6(6)
C(6)-H(6B)	0.9900	C(7)-N(3)-C(3')	109.0(6)
C(7)-H(7A)	0,9900	C(8)-N(3)-C(3')	107 9(6)
C(7)-H(7B)	0,9900	C(7)-N(3)-Mn(1)	105 8(5)
$C(8)_{-}H(8\Delta)$	0,0000	C(8)-N(3)-Mn(1)	100,0(0) 107 5(4)
C(8) H(8R)	0,9900	C(3) N(3) Mp(1)	116 0(5)
	0,9900	N(2) C(2') H(2'1)	10,0(0)
$C(9) - \Pi(9A)$	0,9800	N(2) - C(2) - I(21)	109,5
	0,9800	N(2)-C(2)-H(22)	109,5
C(9)-H(9C)	0,9800	$H(2^{-1})-C(2^{-})-H(2^{-}2)$	109,5
Mn(2)-C(12)	1,785(8)	N(2)-C(2')-H(2'3)	109,5
Mn(2)-C(13)	1,809(9)	H(2'1)-C(2')-H(2'3)	109,5
Mn(2)-C(11)	1,826(7)	H(2'2)-C(2')-H(2'3)	109,5
Mn(2)-N(11)	2,063(5)	N(3)-C(3')-H(3'1)	109,5
Mn(2)-N(13)	2,107(7)	N(3)-C(3')-H(3'2)	109,5
Mn(2)-N(12)	2,125(6)	H(3'1)-C(3')-H(3'2)	109,5
C(11)-O(11)	1,132(8)	N(3)-C(3')-H(3'3)	109,5
C(12)-O(12)	1,152(10)	H(3'1)-C(3')-H(3'3)	109,5
C(13)-O(13)	1,153(11)	H(3'2)-C(3')-H(3'3)	109,5
N(11)-C(14)	1.469(8)	N(1)-Ć(4)-Ć(5)	105.7(6)
$N(11)-H(11^{a})$	0.9100	N(1)-C(4)-C(8)	105.8(5)
N(11)-H(11B)	0,9100	C(5)-C(4)-C(8)	114 7(6)
N(12)-C(12')	1 489(11)	N(1)-C(4)-C(9)	111 8(5)
N(12)-C(16)	1 489(11)	C(5)-C(4)-C(9)	109 0(5)
N(12) - C(15)	1,400(71)	C(8)-C(4)-C(9)	100,0(0)
N(12) = O(13) N(13) = O(13')	1,000(7)	C(4) C(5) N(2)	100,0(0)
N(13) - O(13) N(13) - O(19)	1,500(0)	C(4) C(5) H(2)	100,5(5)
N(13) - C(10) N(12) - C(17)	1,500(9)	N(2) O(5) H(5A)	109,0
N(13)-C(17)	1,509(12)	$N(2)-C(3)-\Pi(3A)$	109,0
$C(12) - \Pi(12A)$	0,9800	$C(4)-C(5)-\Pi(5D)$	109,0
C(12)-H(12B)	0,9800	N(2)-C(5)-H(5B)	109,8
C(12')-H(12C)	0,9800	H(5A)-C(5)-H(5B)	108,3
C(13')-H(13A)	0,9800	N(2)-C(6)-C(7)	110,2(6)
C(13')-H(13B)	0,9800	N(2)-C(6)-H(6A)	109,6
C(13')-H(13C)	0,9800	C(7)-C(6)-H(6A)	109,6
C(14)-C(15)	1,518(9)	N(2)-C(6)-H(6B)	109,6
C(14)-C(19)	1,526(9)	C(7)-C(6)-H(6B)	109,6
C(14)-C(18)	1,545(10)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108,1
C(15)-H(15A)	0,9900	N(3)-C(7)-C(6)	112,3(6)
C(15)-H(15B)	0,9900	N(3)-C(7)-H(7A)	109,1
C(16)-C(17)	1,478(15)	C(6)-C(7)-H(7A)	109,1
C(16)-H(16A)	0,9900	N(3)-C(7)-H(7B)	109,1
C(16)-H(16B)	0,9900	C(6)-C(7)-H(7B)	109,1
C(17)-H(17A)	0,9900	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9
C(17)-H(17B)	0,9900	N(3)-C(8)-C(4)	109.0(5)
$C(18) - H(18\Delta)$	0,9900	$N(3) - C(8) - H(8\Delta)$	109 9
C(18) - H(18R)	0,0000	$C(4)_{C}(8)_{H}(8A)$	100,0
C(10) - H(10A)	0,0000		100,0
C(10) = H(10R)	0,3000		109,9
	0.0000		100,0

C(4)-C(9)-H(9A) 109.5	
C(4)-C(9)-H(9B) 109.5	
H(9A)-C(9)-H(9B) 109.5	
$C(A)_{-}C(Q)_{-}H(QC)$ 100,0	
H(0A) C(0) H(0C) = 100,5	
H(0R) = C(0) = H(0C) = 100,5	
$\Pi(9D) - U(9) - \Pi(9C) = \Pi(9C)$	
C(12)-IV(1)(2)-C(13) = 90,4(5)	
C(12)-IVIN(2)- $C(11)$ 86,6(4)	
C(13)-Mn(2)-C(11) 87,5(4)	
C(12)-Mn(2)-N(11) 95,6(3)	
C(13)-Mn(2)-N(11) 95,6(3)	
C(11)-Mn(2)-N(11) 176,2(3)	
C(12)-Mn(2)-N(13) 96,9(4)	
C(13)-Mn(2)-N(13) 172,6(4)	
C(11)-Mn(2)-N(13) 94,0(3)	
N(11)-Mn(2)-N(13) 82,7(2)	
C(12)-Mn(2)-N(12) 172,6(4)	
C(13)-Mn(2)-N(12) 96,5(4)	
C(11)-Mn(2)-N(12) 96,5(3)	
N(11)-Mn(2)-N(12) 80,9(2)	
N(13)-Mn(2)-N(12) 76.2(3)	
O(11)-C(11)-Mn(2) 175.5(8)	
O(12)-C(12)-Mn(2) 177.0(7)	
O(13)-C(13)-Mn(2) 176 2(8)	
C(14)-N(11)-Mn(2) 103 9(4)	
$C(14)-N(11)-H(11^a)$ 111 0	
$M_{p}(2)-N(11)-H(11\Delta)$ 111 0	
C(14) N(11) H(11R) = 111.0	
$M_{\rm p}(2) N(11) H(11B) = 111.0$	
U(11A) N(11) U(11B) 100 0	
$\Gamma((11A)-N(11)-\Pi(11D) = 109,0$	
C(12) - N(12) - C(10) = 109, 3(7)	
C(12)-N(12)-C(15) 107,4(6)	
C(16)-N(12)-C(15) 108,8(6)	
C(12)-N(12)-Mn(2) 118,2(6)	
C(16)-N(12)-Mn(2) 104,8(5)	
C(15)-N(12)-Mn(2) 108,1(4)	
C(13')-N(13)-C(18) 108,1(7)	
C(13')-N(13)-C(17) 107,3(7)	
C(18)-N(13)-C(17) 110,3(7)	
C(13')-N(13)-Mn(2) 117,0(6)	
C(18)-N(13)-Mn(2) 106,5(4)	
C(17)-N(13)-Mn(2) 107,6(5)	
N(12)-C(12')-H(12A) 109,5	
N(12)-C(12')-H(12B) 109,5	
H(12A)-C(12')-H(12B) 109,5	
N(12)-C(12')-H(12C) 109,5	
H(12A)-C(12')-H(12C) 109,5	
H(12B)-C(12')-H(12C) 109,5	
N(13)-C(13')-H(13A) 109,5	
N(13)-C(13')-H(13B) 109,5	
H(13A)-C(13')-H(13B) 109.5	
N(13)-C(13')-H(13C) 109.5	
H(13Á)-C(13')-H(13C) 109.5	
H(13B)-C(13')-H(13C) 109.5	
N(11)-C(14)-C(15) 105.8(5)	
N(11)-C(14)-C(19) 114 8(6)	
C(15)-C(14)-C(19) 112 2(6)	
N(11)-C(14)-C(18) 102.7(6)	

C(19)-H(19C)	0,9800
N(4)-O(6)	1,155(6)
N(4)-O(4)	1,295(6)
N(4)-O(5)	1,320(6)
N(14)-O(16)	1,157(7)
N(14)-O(14)	1,224(8)
N(14)-O(15)	1,315(7)

C(15)-C(14)-C(18)	112,6(6)
C(19)-C(14)-C(18)	108,5(6)
N(12)-C(15)-C(14)	110,6(5)
N(12)-C(15)-H(15A)	109,5
C(14)-C(15)-H(15A)	109,5
N(12)-C(15)-H(15B)	109,5
C(14)-C(15)-H(15B)	109,5
H(15A)-C(15)-H(15B)	108,1
C(17)-C(16)-N(12)	112,2(7)
C(17)-C(16)-H(16A)	109,2
N(12)-C(16)-H(16A)	109,2
C(17)-C(16)-H(16B)	109,2
N(12)-C(16)-H(16B)	109,2
H(16A)-C(16)-H(16B)	107,9
C(16)-C(17)-N(13)	111,8(7)
C(16)-C(17)-H(17A)	109,3
N(13)-C(17)-H(17A)	109,3
C(16)-C(17)-H(17B)	109,3
N(13)-C(17)-H(17B)	109,3
H(17A)-C(17)-H(17B)	107,9
N(13)-C(18)-C(14)	110,1(6)
N(13)-C(18)-H(18A)	109,6
C(14)-C(18)-H(18A)	109,6
N(13)-C(18)-H(18B)	109,6
C(14)-C(18)-H(18B)	109,6
H(18A)-C(18)-H(18B)	108,2
C(14)-C(19)-H(19A)	109,5
C(14)-C(19)-H(19B)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109,5
U(14)-U(19)-H(19U)	109,5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109,5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109,5
O(0) - N(4) - O(4)	124,1(3) 121 1(5)
O(0) - N(4) - O(5)	121,1(3) 110 4(4)
O(4) - N(4) - O(5) O(16) N(14) O(14)	10,4(4)
O(10) - N(14) - O(14) O(16) N(14) O(15)	120,0(1)
O(14) N(14) O(15)	121,3(0) 110 7(7)
O(14) - N(14) - O(10)	110,7(7)

Tabela 32. Ângulos de torsão (°) para o composto 2.

Ligação	Ângulo (°)	Ligação	Ângulo (°)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-60,9(5)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(15)	-59,1(6)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(8)	61,2(5)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(19)	176,6(5)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-179,3(5)	Mn(2)-N(11)-C(14)-C(18)	59,1(5)
N(1)-C(4)-C(5)-N(2)	56,6(7)	C(12')-N(12)-C(15)-C(14)	-143,3(7)
C(8)-C(4)-C(5)-N(2)	-59,5(7)	C(16)-N(12)-C(15)-C(14)	98,5(8)
C(9)-C(4)-C(5)-N(2)	176,9(6)	Mn(2)-N(12)-C(15)-C(14)	-14,8(8)
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	94,1(7)	N(11)-C(14)-C(15)-N(12)	49,1(8)
C(2')-N(2)-C(5)-C(4)	-148,6(7)	C(19)-C(14)-C(15)-N(12)	175,0(6)
Mn(1)-N(2)-C(5)-C(4)	-22,5(7)	C(18)-C(14)-C(15)-N(12	-62,3(8)
C(2')-N(2)-C(6)-C(7)	159,8(7)	C(12')-N(12)-C(16)-C(17)	169,9(7)
C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	-82,3(7)	C(15)-N(12)-C(16)-C(17)	-73,1(8)
Mn(1)-N(2)-C(6)-C(7)	33,9(8)	Mn(2)-N(12)-C(16)-C(17)	42,3(7)
C(8)-N(3)-C(7)-C(6)	77,6(8)	N(12)-C(16)-C(17)-N(13)	-9,4(10)
C(3')-N(3)-C(7)-C(6)	-163,9(7)	C(13')-N(13)-C(17)-C(16)	-155,4(7)
Mn(1)-N(3)-C(7)-C(6)	-38,5(7)	C(18)-N(13)-C(17)-C(16)	87,1(8)
N(2)-C(6)-C(7)-N(3)	3,2(9)	Mn(2)-N(13)-C(17)-C(16)	-28,7(8)
C(7)-N(3)-C(8)-C(4)	-95,0(7)	C(13')-N(13)-C(18)-C(14)	153,4(7)

C(3')-N(3)-C(8)-C(4) 145,8(7)	C(17)-N(13)-C(18)-C(14)	-89,6(8)
Mn(1)-N(3)-C(8)-C(4) = 20,0(7)	Mn(2)-N(13)-C(18)-C(14)	26,9(8)
N(1)-C(4)-C(8)-N(3) -54,9(7)	N(11)-C(14)-C(18)-N(13)	-58,2(8)
C(5)-C(4)-C(8)-N(3) 61,2(8)	C(15)-C(14)-C(18)-N(13)	55,1(8)
C(9)-C(4)-C(8)-N(3) -175.7(5)	C(19)-C(14)-C(18)-N(13)	179.8(7)

Tabela 33 Dados cristalográficos e refi	namento do composto 3
Fórmula molecular (q mol ⁻¹)	C ₉ H ₁₅ BrMnN ₃ O ₃ 348 09
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrombico
Grupo espacial	Pbca
Dimensões de célula unitária	a = 13,6786(6) Å α = 90°,
	b = 13,4881(5) Å β = 90°,
	$c = 14,8997(6) Å$ $\gamma = 90^{\circ},$
Volume	2748,97(19) Å ³
Z	8
Densidade calculada	1,682 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	3,867 mm ⁻¹
F(000)	1392
Tamanho do cristal	0,360 x 0,160 x 0,060 mm ³
Intervalo de Teta	2,523 to 32,570°,
Intervalo de índice	-20<=h<=20, -20<=k<=16, -22<=l<=22
Reflexões coletadas	36261
Reflexões unicas	5012 [R(Int) = 0.0409]
Compeniento de teta - 25,242	100,0 % Semi empirico para equivalentes
Max e min de transmissão	0 7464 and 0 5291
Mátodo de refinamento	Mínimos quadrados / Matriz completa em E ²
Dedee / restrições / peremetros	5012 / 0 / 154
	5012707154
Goodness-of-fit on F4	1,086 D4 = 0.0207
Indice K final [I>2sigma(I)]	$R_1 = 0.0387, WR2 = 0.0747$
Coeficiente de extinção	n/2
COEIICIEIILE DE EXIIIÇão	11/a

Apêndice C – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(tacn)(CO)₃]Br (3).

Tabela 34.	Comprimentos	(Å)	e ângulos	(°)	de lia	acões	para o	com	osto	3
		· · · /		· /						_

Maior diferença de pico e buraco

I abela 34. Comprime	ntos (A) e angulos (°) de	ligações para o composto	3.
Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Mn(1)-C(3)	1,802(3)	C(3)-Mn(1)-C(1)	88,95(14)
Mn(1)-C(1)	1,809(3)	C(3)-Mn(1)-C(2)	90,11(13)
Mn(1)-C(2)	1,814(3)	C(1)-Mn(1)-C(2)	90,03(12)
Mn(1)-N(2)	2,069(2)	C(3)-Mn(1)-N(2)	94,36(11)
Mn(1)-N(3)	2,071(2)	C(1)-Mn(1)-N(2)	94,27(11)
Mn(1)-N(1)	2,074(2)	C(2)-Mn(1)-N(2)	173,84(10)
C(1)-O(1)	1,143(3)	C(3)-Mn(1)-N(3)	174,38(11)
C(2)-O(2)	1,145(3)	C(1)-Mn(1)-N(3)	94,37(11)
C(3)-O(3)	1,144(3)	C(2)-Mn(1)-N(3)	94,43(10)
N(1)-C(9)	1,489(3)	N(2)-Mn(1)-N(3)	80,88(8)
N(1)-C(4)	1,502(3)	C(3)-Mn(1)-N(1)	95,25(11)
N(1)-H(1N)	0,8337	C(1)-Mn(1)-N(1)	174,02(11)
N(2)-C(5)	1,480(3)	C(2)-Mn(1)-N(1)	94,21(10)
N(2)-C(6)	1,494(3)	N(2)-Mn(1)-N(1)	81,19(8)
N(2)-H(2)	0,7423	N(3)-Mn(1)-N(1)	81,12(8)
N(3)-C(7)	1,491(3)	O(1)-C(1)-Mn(1)	177,8(3)
N(3)-C(8)	1,495(3)	O(2)-C(2)-Mn(1)	179,1(2)
N(3)-H(3)	0,8893	O(3)-C(3)-Mn(1)	178,4(3)

1,343 and -1,003 e,Å⁻³

S	n	S
2	υ	2

$\begin{array}{cccc} C(4)-C(5) & 1.504(4) & C(9)-N(1)-C(4) & 112.88(19) \\ C(4)+H(4B) & 0.9900 & C(4)-N(1)-M(1) & 106.55(15) \\ C(5)-H(5A) & 0.9900 & C(4)-N(1)-M(1) & 113.88(15) \\ C(5)-H(5A) & 0.9900 & C(4)-N(1)+H(1N) & 100.6 \\ C(5)-H(5B) & 0.9900 & C(4)-N(1)-H(1N) & 115.2 \\ C(6)-H(6^{*}) & 0.9900 & C(5)-N(2)-M(1) & 106.81(15) \\ C(7)-H(7A) & 0.9900 & C(5)-N(2)-M(1) & 106.81(15) \\ C(7)-H(7B) & 0.9900 & C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(B)-C(8) & 0.9900 & C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(B)-C(9) & 1.509(4) & C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(B)-H(3A) & 0.9900 & C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(7)-H(7B) & 0.9900 & C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(3)-H(2B) & 0.9900 & C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(3)-H(2B) & 0.9900 & C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(3)-H(3B) & 0.9900 & C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(3)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ N(1)-C(4)-L(4A) & 109.7 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ N(4)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ N(4)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108.4 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(9)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(9)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(9)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ H(6$				
$\begin{array}{cccc} C(4)+H(4) & 0.9900 \\ C(4)+H(4b) & 0.9900 \\ C(5)+H(5A) & 0.9900 \\ C(5)+H(5B) & 0.9900 \\ C(5)+H(5B) & 0.9900 \\ C(5)+H(7) & 0.9900 \\ C(5)+H(7) & 0.9900 \\ C(5)+H(7) & 0.9900 \\ C(6)+H(6) & 0.9900 \\ C(6)+H(6) & 0.9900 \\ C(7)+H(7A) & 0.9900 \\ C(6)+H(2)+H(2) & 104, 1 \\ C(8)+H(8A) & 0.9900 \\ C(6)+H(2)+H(2) & 104, 1 \\ C(8)+H(8A) & 0.9900 \\ C(7)+H(7A) & 0.9300 \\ C(7)+H(7A) & 0.9300 \\ C(7)+H(7A) & 0.9300 \\ C(7)+H(7A) & 105, 4 \\ C(6)+H(8B) & 0.9300 \\ C(7)+H(7A) & 105, 4 \\ C(6)+H(8B) & 109, 7 \\ C(5)-C(4)+H(4A) & 109, 7 \\ C(5)-C(4)+H(4B) & 109, 7 \\ C(5)-C(4)+H(6B) & 108, 2 \\ H(7A)-C(5)+H(5B) & 110, 0 \\ H(5A)-C(5)+H(5B) & 110, 0 \\ H(5A)-C(6)+H(6B) & 109, 7 \\ C(7)-C(6)+H(6B) & 109, 7$	C(4)-C(5)	1,504(4)	C(9)-N(1)-C(4)	112,88(19)
$\begin{array}{c} C(4)+H(4B) & 0.9900 \\ C(4)-H(5B) & 0.9900 \\ C(5)-H(5B) & 0.9900 \\ C(6)-H(7) & 1.512(4) \\ Mn(1)-H(1)-H(1)+H(1N) & 109.4 \\ C(5)-H(6) & 0.9900 \\ C(5)-N(2)-M(1) & 108.11(5) \\ C(7)-H(7A) & 0.9900 \\ C(5)-N(2)-M(1) & 108.11(5) \\ C(7)-H(7B) & 0.9900 \\ C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(8)-C(8) & 1.509(4) \\ C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(8)-C(8) & 1.509(4) \\ C(6)-N(2)-H(2) & 112.7 \\ C(8)-C(8) & 1.509(4) \\ C(9)-H(8B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-M(1) & 107.33(15) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111.4 \\ Mn(1)-N(3)+H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111.4 \\ Mn(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ N(2)-C(6)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 100.6 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & $	C(4)-H(4A)	0,9900	C(9)-N(1)-Mn(1)	106,55(15)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(4)-H(4B)	0,9900	C(4)-N(1)-Mn(1)	111,88(15)
C(6)-C(7) 1.512(4) MC(1)-H(1)H(1) 115.0 C(6)-C(7) 1.512(4) MC(1)-N(1)-H(1) 112.47(19) C(6)-H(6*) 0.9900 C(5)-N(2)-M(1) 110.82(15) C(7)-H(7A) 0.9900 C(5)-N(2)-H(2) 112.47(19) C(8)-C(9) 1.509(4) C(6)-N(2)-H(2) 104.1 C(8)-H(8A) 0.9900 C(7)-N(3)-C(8) 112.67(2) C(9)-H(9A) 0.9900 C(7)-N(3)-C(8) 112.67(2) C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 105.4 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 105.4 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 107.3 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 107.3 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(4) 109.7 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(4) 109.7 C(1)-C(4)-H(4A) 109.7 H(4A)-C(4)-H(4B) 109.7 N(1)-C(4)-C(5) 109.85(18) N(1)-0 C(4)-C(5)-H(5B) 110.0 C(2)-C(5)-H(5A) 110.0 C(4)-C(5)-H	C(5)-H(5A)	0,9900	C(9)-N(1)-H(1N)	100,6
$\begin{array}{cccc} C(6)+C(7) & 1.512(4) \\ C(6)+H(6^{B}) & 0.9900 \\ C(5)+N(2)-C(6) & 112.47(19) \\ C(7)+H(7B) & 0.9900 \\ C(5)+N(2)+H(2) & 112.7 \\ C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(8)+H(8B) & 0.9900 \\ C(7)+N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)+H(9A) & 0.9900 \\ C(7)+N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)+H(9B) & 0.9900 \\ C(7)+N(3)-H(1) & 112.42(15) \\ C(7)+N(3)+H(3) & 111.4 \\ Mn(1)+N(3)+H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(4)+H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)+H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(6)+H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)+H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)+H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)+H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)+H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C$	C(5)-H(5B)	0,9900	C(4)-N(1)-H(1N)	109,4
C(6)+H(6*) 0.9900 C(5)-N(2)-C(6) 112.47(19) C(6)+H(6B) 0.9900 C(5)-N(2)-Mn(1) 108.81(15) C(7)+H(7A) 0.9900 C(5)-N(2)-H(1) 113.23(15) C(7)+H(7A) 0.9900 C(5)-N(2)-H(2) 112.7 C(8)-H(8A) 0.9900 C(7)-N(3)-H(2) 104.1 C(8)+H(8A) 0.9900 C(7)-N(3)-Mn(1) 107.36(15) C(9)-H(9A) 0.9900 C(7)-N(3)-Mn(1) 107.36(15) C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 105.4 C(9)-H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-H(3) 107.3 N(1)-C(4)-C(5) 109.85(18) N(1)-N(3)-H(3) 107.3 N(1)-C(4)-H(4A) 109.7 C(5)-C(4)-H(4A) 109.7 N(1)-C(4)-H(4B) 108.7 N(1)-C(4)-H(4B) 108.2 N(2)-C(5)-H(5A) 110.0 N(2)-C(5)-H(5B) 110.0 N(2)-C(5)-H(5B) 110.0 N(2)-C(5)-H(5B) 109.7 N(2)-C(5)-H(5B) 100.7 N(2)-C(5)-H(5B) 100.7 N(2)-C(5)-H(5B) 100.7 N(2)-C(5)-H(6A)<	C(6)-C(7)	1,512(4)	Mn(1)-N(1)-H(1N)	115,0
C(6)+H(6B) 0.9900 C(5)-N(2)-Min(1) 113.23(15) C(7)+H(7A) 0.9900 C(6)-N(2)-Min(1) 113.23(15) C(8)-C(9) 1.509(4) C(6)-N(2)-H(2) 104.1 C(8)+H(8A) 0.9900 C(7)-N(3)-C(8) 112.62 C(9)+H(9A) 0.9900 C(7)-N(3)-Min(1) 107.36(15) C(9)+H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-Min(1) 107.36(15) C(9)+H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-Min(1) 107.36(15) C(9)+H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-Min(1) 107.36(15) C(9)+H(9B) 0.9900 C(7)-N(3)-Min(1) 107.36(15) C(6)-N(2)+H(3A) 107.3 N(1)-C(4)-H(4A) 109.7 C(5)-C(4)+H(4A) 109.7 C(5)-C(4)+H(4B) 109.7 C(5)-C(4)+H(4B) 108.2 N(2)-C(5)-H(5B) 110.0 N(2)-C(5)-H(5B) 100.4 N(2)-C(6)-H(6A) 109.7 C(7)-C(6)-H(6A) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7 C(7)-C(6)-H(6B) 109.7	C(6)-H(6 ^a)	0,9900	C(5)-N(2)-C(6)	112,47(19)
$ \begin{array}{cccccc} C(7)-H(7A) & 0.9900 \\ C(7)-H(7B) & 0.9900 \\ C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(8)-H(8B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)-H(9A) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-K(8) & 112.6(2) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-H(1) & 107.36(15) \\ C(7)-N(3)-H(1) & 107.36(15) \\ C(7)-N(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-C(5) & 109.85(18) \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 109.7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 100.6 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110.0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & $	C(6)-H(6B)	0,9900	C(5)-N(2)-Mn(1)	106,81(15)
$\begin{array}{cccccc} C(7)-H(7E) & 0.9900 \\ C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(8)+H(8A) & 0.9900 \\ C(7)+H(3A) & 0.9900 \\ C(7)+H(3A) & 0.9900 \\ C(7)+H(3A) & 0.9900 \\ C(7)-H(3-M(1) & 107.36(15) \\ C(9)+H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-H(3-M(1) & 112,42(15) \\ C(7)-H(3-M(1) & 107.36(15) \\ C(7)-H(3-H(3) & 105.4 \\ C(8)-H(3+H(3) & 111.4 \\ Mn(1)-N(3)+H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 100.4 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(CA)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(CA)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(CA)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ C(6)-C(9)-H(8B) & 100.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(9B) & 110.0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110.0$	C(7)-H(7A)	0,9900	C(6)-N(2)-Mn(1)	113,23(15)
$\begin{array}{cccc} C(8)-C(9) & 1.509(4) \\ C(8)+H(8A) & 0.9900 \\ C(9)+H(9A) & 0.9900 \\ C(7)+H(3A-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)+H(9B) & 0.9900 \\ C(7)+H(3)-H(1) & 112.2(2(15) \\ C(7)+H(3)-H(1) & 112.2(15) \\ C(7)+H(3)-H(1) & 112.2(15) \\ C(7)+H(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-H(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-H(3)-H(3) & 107.3 \\ H(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ H(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ H(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ H(1)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(2)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C$	C(7)-H(7B)	0,9900	C(5)-N(2)-H(2)	112,7
$\begin{array}{cccc} C(8)-H(BA) & 0.9900 \\ C(8)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-C(8) & 112.6(2) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-Mn(1) & 107.36(15) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111.4 \\ Mn(1)-N(3)+H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108.2 \\ N(2)-C(5)-C(4) & 108.43(19) \\ N(2)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 100.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(9B) & 110.0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110.$	C(8)-C(9)	1,509(4)	C(6)-N(2)-H(2)	104,1
$\begin{array}{c} C(8)-H(8B) & 0.9900 \\ C(9)-H(9A) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-C(8) & 112,6(2) \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(7)-N(3)-Mn(1) & 107,36(15) \\ C(7)-N(3)-H(3) & 105,4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111,4 \\ Mn(1)-N(3)-H(3) & 105,4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111,4 \\ Mn(1)-N(3)-H(3) & 107,3 \\ N(1)-C(4)-C(5) & 109,85(18) \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108,2 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 100,9 \\ C(6)-C(9)-H(9$	C(8)-H(8A)	0,9900	Mn(1)-N(2)-H(2)	107,6
$\begin{array}{c} C(9)-H(9A) & 0.9900 \\ C(9)-H(9B) & 0.9900 \\ C(8)-N(3)-Hn(1) & 107.36(15) \\ C(8)-N(3)-H(3) & 105.4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108.2 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 100.7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 100.0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110.0 \\ C(8)-C(9)-H($	C(8)-H(8B)	0,9900	C(7)-N(3)-C(8)	112,6(2)
$ \begin{array}{c} C(9)-H(9B) & 0,9900 \\ \hline C(8)-N(3)-H(3) & 111,4 \\ C(7)-N(3)-H(3) & 105,4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 107,3 \\ N(1)-C(4)-C(5) & 109,85(18) \\ N(1)-C(4)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108,2 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 100,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 100,7 \\ C(8)-C(9)-H(8B) & 100,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(6B) & 100,6 \\ C(9)-C(8)-H(6B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C$	C(9)-H(9A)	0,9900	C(7)-N(3)-Mn(1)	107,36(15)
$\begin{array}{c} C(7)-N(3)-H(3) & 105,4 \\ C(8)-N(3)-H(3) & 111,4 \\ Mn(1)-N(3)-H(3) & 107,3 \\ N(1)-C(4)-C(4)-C(4) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 108,2 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ N(2)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ N(2)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(2)-C(6)-H(5B) & 110,0 \\ C(2)-C(6)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 100,6 \\ C(9)-C(8)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)$	C(9)-H(9B)	0,9900	C(8)-N(3)-Mn(1)	112,42(15)
$\begin{array}{c c} C(8)-N(3)-H(3) & 111.4 \\ Mn(1)-N(3)-H(3) & 107.3 \\ N(1)-C(4)-C(5) & 109,85(18) \\ N(1)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4A) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 109.7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108.2 \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 109.7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109.9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109.6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109.6 \\ H(8A)-C(9)-H(9B) & 110.0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110.0$			C(7)-N(3)-H(3)	105,4
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			C(8)-N(3)-H(3)	111,4
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			Mn(1)-N(3)-H(3)	107,3
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			N(1)-C(4)-C(5)	109,85(18)
$\begin{array}{c} C(5)-C(4)-H(4A) & 109,7 \\ N(1)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ C(5)-C(4)-H(4B) & 108,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108,2 \\ N(2)-C(5)-C(4) & 108,43(19) \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ R(3)-C(7)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ R(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ \end{array}$			N(1)-C(4)-H(4A)	109,7
$\begin{array}{c c} N(1)-C(4)-H(4B) & 109,7\\ C(5)-C(4)-H(4B) & 108,2\\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108,2\\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0\\ C(4)-C(5)-H(5A) & 110,0\\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0\\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110,0\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108,4\\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6A) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2\\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2)\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3\\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(9B) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ \end{array}$			C(5)-C(4)-H(4A)	109,7
$\begin{array}{c} C(5)-C(4)-H(4B) & 109,7 \\ H(4A)-C(4)-H(4B) & 108,2 \\ N(2)-C(5)-C(4) & 108,43(19) \\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(2)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 100,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 100,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 100,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 100,0 \\ H(9A)-C(8)-H(8B) & 100,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 $			N(1)-C(4)-H(4B)	109,7
$\begin{array}{c c} H(4A)-C(4)-H(4B) & 108, 2\\ N(2)-C(5)-C(4) & 108, 43(19)\\ N(2)-C(5)-H(5A) & 110, 0\\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110, 0\\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110, 0\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110, 0\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 110, 0\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108, 4\\ N(2)-C(6)-C(7) & 109, 7(2)\\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109, 7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109, 7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109, 7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109, 7\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109, 7\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108, 2\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109, 9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109, 9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109, 9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109, 9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109, 9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109, 9\\ H(3)-C(8)-H(8A) & 109, 6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109, 6\\ H(8A)-C(9)-H(9A) & 110, 0\\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110, 0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110, 0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110, 0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110, 0\\ \end{array}$			C(5)-C(4)-H(4B)	109,7
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			H(4A)-C(4)-H(4B)	108,2
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			N(2)-C(5)-C(4)	108,43(19)
$\begin{array}{c c} C(4)-C(5)-H(5A) & 110,0 \\ N(2)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2) \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ \end{array}$			N(2)-C(5)-H(5A)	110,0
$ \begin{array}{c cccc} N(2)-C(5)-H(5B) & 110,0 \\ C(4)-C(5)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-H(5B) & 109,7 \\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2) \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 100,0 \\$			C(4)-C(5)-H(5A)	110,0
$\begin{array}{c} C(4)-C(5)-H(5B) & 110.0 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-C(7) & 109,7(2) \\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 100,0 \\ C(8)-C$			N(2)-C(5)-H(5B)	110,0
$\begin{array}{c c} H(5A)-C(5)-H(5B) & 108,4 \\ N(2)-C(6)-C(7) & 109,7(2) \\ N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7 \\ C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2) \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(9B) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8) & 108,4 \\ H(8A)-C(8)-H(8) & 108,4 \\$			C(4)-C(5)-H(5B)	110,0
$ \begin{array}{cccc} N(2)\text{-}C(6)\text{-}C(7) & 109,7(2) \\ N(2)\text{-}C(6)\text{-}H(6A) & 109,7 \\ C(7)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 109,7 \\ N(2)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 109,7 \\ C(7)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 108,2 \\ N(3)\text{-}C(7)\text{-}C(6) & 108,7(2) \\ N(3)\text{-}C(7)\text{-}H(7A) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7A) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7A) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(9)\text{-}H(7A) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(9)\text{-}H(7A) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(9B) & 108,2 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 108,2 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0 \\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ C(8)\text{-}$			H(5A)-C(5)-H(5B)	108,4
$ \begin{array}{c} N(2)-C(6)-H(6A) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6A) & 109,7\\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,2\\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2)\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3\\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19)\\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2)\\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 100,0\\ C(1)-C(9)-H(9B) & 100,0\\ 1(1)-C(1)-1$			N(2)-C(6)-C(7)	109,7(2)
$\begin{array}{c} C(7)-C(6)-H(6A) & 109,7\\ N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,7\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2\\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2)\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 100,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4\\ \end{array}$			N(2)-C(6)-H(6A)	109,7
$\begin{array}{c} N(2)-C(6)-H(6B) & 109,7\\ C(7)-C(6)-H(6B) & 108,2\\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2)\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3\\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19)\\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2)\\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4\\ H(3A)-C(9)-H(9A) & 100,0\\ H(3A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(3A)-C(9)-H(9B) & 108,4\\ H(3A)-C(9)-H(9A) & 100,0\\ H(3A)-C(9)-H(9B) & 100,0\\ H(3A)-C(9)-H(9A) & 100,0\\ H(3A)-C(9)-H(3A) & 100,0\\ H(3A)-C(3A)-A)-C(3A)-C(3A)-C(3A)-C(3$			C(7)-C(6)-H(6A)	109,7
$\begin{array}{c} C(7)-C(6)-H(6B) & 109,7 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2 \\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2) \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19) \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ \end{array}$			N(2)-C(6)-H(6B)	109,7
$\begin{array}{c cccc} H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,2\\ N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2)\\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9\\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9\\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3\\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19)\\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2)\\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4\\ \end{array}$			C(7)-C(6)-H(6B)	109,7
$\begin{array}{ccccc} N(3)-C(7)-C(6) & 108,7(2) \\ N(3)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19) \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 \\ \end{array}$			H(6A)-C(6)-H(6B)	108,2
$\begin{array}{ccccc} N(3)\text{-}C(7)\text{-}H(7A) & 109,9\\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7A) & 109,9\\ N(3)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9\\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9\\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9\\ H(7A)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 108,3\\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}C(9) & 110,08(19)\\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6\\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6\\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6\\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6\\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6\\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 108,2\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}C(8) & 108,6(2)\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0\\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0\\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0\\ H(9A)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 108,4\\ \end{array}$			N(3)-C(7)-C(6)	108,7(2)
$\begin{array}{cccc} C(6)-C(7)-H(7A) & 109,9 \\ N(3)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19) \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 \\ \end{array}$			N(3)-C(7)-H(7A)	109,9
$\begin{array}{cccc} N(3)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9 \\ C(6)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 109,9 \\ H(7A)\text{-}C(7)\text{-}H(7B) & 108,3 \\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}C(9) & 110,08(19) \\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}C(9) & 110,08(19) \\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 108,2 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}C(8) & 108,6(2) \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0 \\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ H(9A)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 108,4 \\ \end{array}$			U(0)-U(7)-H(7A)	109,9
$\begin{array}{c} C(6)-C(7)-H(7B) & 109,9 \\ H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19) \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 \\ \end{array}$			$N(3)-C(7)-\Pi(7B)$	109,9
$ \begin{array}{c cccc} H(7A)-C(7)-H(7B) & 108,3 \\ N(3)-C(8)-C(9) & 110,08(19) \\ N(3)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6 \\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6 \\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2 \\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2) \\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0 \\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4 \\ \end{array} $				109,9
$\begin{array}{c cccc} N(3)\text{-}C(6)\text{-}C(9) & 110,08(19) \\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8A) & 109,6 \\ N(3)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,6 \\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 108,2 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}C(8) & 108,6(2) \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0 \\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0 \\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0 \\ H(9A)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 108,4 \\ \end{array}$			$\mathbf{N}(\mathbf{X}) \subset (\mathbf{X}) \subset (\mathbf{X})$	110 08(10)
$\begin{array}{c} N(3)-C(3)-H(3A) & 103,0\\ C(9)-C(8)-H(8A) & 109,6\\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2)\\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108,4\\ \end{array}$			N(3) - C(8) - C(9)	10,00(19)
$\begin{array}{c} C(9)-C(0)-H(0A) & 109,0\\ N(3)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ C(9)-C(8)-H(8B) & 109,6\\ H(8A)-C(8)-H(8B) & 108,2\\ N(1)-C(9)-C(8) & 108,6(2)\\ N(1)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9A) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ N(1)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ C(8)-C(9)-H(9B) & 110,0\\ H(9A)-C(9)-H(9B) & 108.4\\ \end{array}$			C(0) - C(0) - U(0A)	109,0
$\begin{array}{c cccc} N(3)\text{-}C(3)\text{-}H(3B) & 109,0\\ C(9)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 109,0\\ H(8A)\text{-}C(8)\text{-}H(8B) & 108,2\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(8B) & 108,6(2)\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0\\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9A) & 110,0\\ N(1)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0\\ C(8)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 110,0\\ H(9A)\text{-}C(9)\text{-}H(9B) & 108,4\\ \end{array}$				109,0
H(8A)-C(8)-H(8B) 108,0 H(8A)-C(8)-H(8B) 108,2 N(1)-C(9)-C(8) 108,6(2) N(1)-C(9)-H(9A) 110,0 C(8)-C(9)-H(9A) 110,0 N(1)-C(9)-H(9B) 110,0 C(8)-C(9)-H(9B) 110,0 H(9A)-C(9)-H(9B) 108,4			$C(0)_C(8)_H(8R)$	109,0
N(1)-C(9)-C(8) 108,2 N(1)-C(9)-C(8) 108,6(2) N(1)-C(9)-H(9A) 110,0 C(8)-C(9)-H(9A) 110,0 N(1)-C(9)-H(9B) 110,0 C(8)-C(9)-H(9B) 108,4				103,0
N(1)-C(9)-H(9A) 110,0 C(8)-C(9)-H(9A) 110,0 N(1)-C(9)-H(9B) 110,0 C(8)-C(9)-H(9B) 110,0 H(9A)-C(9)-H(9B) 108.4			$N(1)_{C}(9)_{C}(8)$	108 6(2)
C(8)-C(9)-H(9A) 110,0 N(1)-C(9)-H(9B) 110,0 C(8)-C(9)-H(9B) 110,0 H(9A)-C(9)-H(9B) 108.4			$N(1)$ - $C(0)$ - $H(0\Delta)$	110.0
N(1)-C(9)-H(9B) 110,0 C(8)-C(9)-H(9B) 110,0 H(9A)-C(9)-H(9B) 108.4			$C(8)_C(0)_H(0\Delta)$	110.0
C(8)-C(9)-H(9B) 110,0 H(9A)-C(9)-H(9B) 108.4			$N(1)_{-}C(0)_{-}H(0R)$	110,0
H(9A)-C(9)-H(9B) 108.4			C(8)-C(9)-H(9B)	110,0
			H(9A)-C(9)-H(9B)	108.4

	Tabela 35.	Ângulos	de torsão	(°)	para c	comp	osto	3.
--	------------	---------	-----------	-----	--------	------	------	----

Ligação	Ângulo (°)	
C(9)-N(1)-C(4)-C(5)	-136,4(2)	
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-16,2(2)	
C(6)-N(2)-C(5)-C(4)	74,3(2)	
Mn(1)-N(2)-C(5)-C(4)	-50,5(2)	
N(1)-C(4)-C(5)-N(2)	43,8(3)	
C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	-135,8(2)	
Mn(1)-N(2)-C(6)-C(7)	-14,6(3)	
C(8)-N(3)-C(7)-C(6)	75,6(3)	
Mn(1)-N(3)-C(7)-C(6)	-48,7(2)	
N(2)-C(6)-C(7)-N(3)	41,3(3)	
C(7)-N(3)-C(8)-C(9)	-136,0(2)	
Mn(1)-N(3)-C(8)-C(9)	-14,5(2)	
C(4)-N(1)-C(9)-C(8)	73,3(2)	
Mn(1)-N(1)-Č(9)-Č(8)	-49,9(2)	
N(3)-C(8)-C(9)-N(1)	42,4(3)	

Tabela 36. Ligações de hidrogênio para o composto 3 [Å e °].

D-H,,,A	d(D-H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)
N(1)-H(1N),	,,Br(1)#1 0,83	2,69	3,417(2)	146
N(2)-H(2),,,E	Br(1) 0,74	2,55	3,2872(19)	171
N(3)-H(3),,,E	Br(1)#2 0,89	2,47	3,3576(19)	172

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 x,-y+1/2,z+1/2 #2 x+1/2,y,-z+1/2

Apêndice D - Dados cristalográficos e refinamento do composto [Re(aaz)(CO)₃]Cl (5).

bela 3	37. Dados cristalográficos e refinar	nento do composto 5 .	
	Fórmula empírica	C11H19CIN3O3Re	
	Massa molar (g mol ⁻¹)	462,94	
	Temperatura	150(2) K	
	Comprimento de onda	0,71073 Å	
	Sistema cristalino	Monoclinico	
	Grupo espacial	P 21/n	
	Dimensões de célula unitária	a = 12,3084(5) Å	α = 90°,
		b = 8,7435(4) Å	$\beta = 99,3000(10)^{\circ},$
		c = 14,2632(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$,
	Volume	1514,81(11) Å ³	
	Z	4	
	Densidade calculada	2,030 Mg/m ³	
	Coeficiente de absorção	8,205 mm ⁻¹	
	F(000)	888	
	Tamanho do cristal	0,300 x 0,120 x 0,100 mm ³	
	Intervalo de Teta	2,030 to 32,594°,	
	Intervalo de índice	-18<=h<=18, -9<=k<=13, -2	1<=l<=12
	Reflexões coletadas	14431	
	Reflexões únicas	5530 [R(int) = 0,0170]	
	Complemento para teta = 25,242°	100,0 %	
	Correção de absorção	Semi-empirico para equival	entes
	Max. e min. de transmissão	0,7464 and 0,4787	
	Método de refinamento	Mínimos – quadrados / Mat	riz completa em F ²
	Dados / restrições / parametros	5530 / 0 / 183	
	Goodness-of-fit on F ²	1,084	
	Índice R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0160, wR2 = 0,0318	
	Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0210, wR2 = 0,0331	
	Coeficiente de extinção	n/a	
	Maior diferença de pico e buraco	0,881 and -0,785 e,Å ⁻³	

_	Tabela 37.	Dados (cristal	ográficos	e re	efinan	nento	do	comp	osto	5
	E /						<u> </u>	0			

Tabela 38. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto **5**.

Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Angulo (°)
Re(1)-C(9)	1,9183(19)	C(9)-Re(1)-C(8)	88,14(8)
Re(1)-C(8)	1,920(2)	C(9)-Re(1)-C(7)	88,94(8)
Re(1)-C(7)	1,925(2)	C(8)-Re(1)-C(7)	91,01(8)
Re(1)-N(1)	2,1744(15)	C(9)-Re(1)-N(1)	94,84(7)
Re(1)-N(2)	2,2392(15)	C(8)-Re(1)-N(1)	96,28(7)
Re(1)-N(3)	2,2420(15)	C(7)-Re(1)-N(1)	171,89(7)
N(1)-C(1)	1,487(2)	C(9)-Re(1)-N(2)	100,52(7)
N(1)-H(1NA)	0,80(2)	C(8)-Re(1)-N(2)	169,81(7)
N(1)-H(1NB)	0,86(2)	C(7)-Re(1)-N(2)	94,48(7)
C(1)-C(5)	1,523(2)	N(1)-Re(1)-N(2)	77,79(6)
C(1)-C(2)	1,525(2)	C(9)-Re(1)-N(3)	171,37(7)
C(1)-C(6)	1,531(2)	C(8)-Re(1)-N(3)	98,17(7)
C(2)-N(2)	1,506(2)	C(7)-Re(1)-N(3)	96,80(7)
C(2)-H(2A)	0,9900	N(1)-Re(1)-N(3)	78,68(5)
C(2)-H(2B)	0,9900	N(2)-Re(1)-N(3)	72,68(5)
N(2)-C(21)	1,493(2)	C(1)-N(1)-Re(1)	104,69(10)
N(2)-C(3)	1,496(2)	C(1)-N(1)-H(1NA)	109,1(15)
C(3) - C(4)	1,532(3)	Re(1)-N(1)-H(1NA)	113,9(16)
C(3)-H(3A)	0,9900	C(1)-N(1)-H(1NB)	107,3(14)

Re(1)-N(1)-H(1NB)	113,6(14)
H(1NA)-N(1)-H(1NB)	108(2)
N(1)-C(1)-C(5)	105,30(14)
N(1)-C(1)-C(2)	104,68(13)
C(5)-C(1)-C(2)	113,37(14)
N(1)-C(1)-C(6)	112,23(14)
C(5)-C(1)-C(6)	110,22(14)
C(2)-C(1)-C(6)	110,84(14)
N(2)-C(2)-C(1)	111,05(14)
N(2)-C(2)-H(2A)	109,4
C(1)-C(2)-H(2A)	109,4
$N(2)-C(2)-\Pi(2D)$	109,4
U(2A) C(2) U(2B)	109,4
$\Gamma(2A) - C(2) - \Gamma(2B)$ C(21) N(2) C(3)	100,0
C(21)-N(2)-C(3)	108,00(13)
C(3)-N(2)-C(2)	100,43(14)
C(21)-N(2)-Re(1)	11545(11)
C(3)-N(2)-Re(1)	106 22(11)
C(2)-N(2)-Re(1)	108,71(10)
N(2)-C(3)-C(4)	111.91(15)
N(2)-C(3)-H(3A)	109.2
C(4)-C(3)-H(3A)	109,2
N(2)-C(3)-H(3B)	109,2
C(4)-C(3)-H(3B)	109,2
H(3A)-C(3)-H(3B)	107,9
N(3)-C(4)-C(3)	112,14(14)
N(3)-C(4)-H(4A)	109,2
C(3)-C(4)-H(4A)	109,2
N(3)-C(4)-H(4B)	109,2
C(3)-C(4)-H(4B)	109,2
$\Pi(4A) - C(4) - \Pi(4B)$	107,9
C(31) - N(3) - C(4) C(31) - N(3) - C(5)	100,00(14) 107,03(14)
C(4)-N(3)-C(5)	110 27(14)
C(31)-N(3)-Re(1)	115 87(11)
C(4)-N(3)-Re(1)	106.73(11)
C(5)-N(3)-Re(1)	107.94(10)
N(3)-C(5)-C(1)	111,39(14)
N(3)-C(5)-H(5A)	109,4
C(1)-C(5)-H(5A)	109,4
N(3)-C(5)-H(5B)	109,4
C(1)-C(5)-H(5B)	109,4
H(5A)-C(5)-H(5B)	108,0
C(1)-C(6)-H(6A)	109,5
C(1)-C(6)-H(6B)	109,5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109,5
C(1)-C(6)-H(6C)	109,5
	109,5
$\Pi(0D) - U(0) - \Pi(0U)$	109,0
O(7) - O(7) - O(7) - O(7)	178 82(17)
O(9)-C(9)-Re(1)	179 4(2)
N(2)-C(21)-H(21A)	109.5
N(2)-C(21)-H(21B)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109,5
N(2)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109,5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109,5

C(3)-H(3B)	0,9900
C(4)-N(3)	1,498(2)
C(4)-H(4A)	0,9900
C(4)-H(4B)	0,9900
N(3)-C(31)	1,491(2)
N(3)-C(5)	1,503(2)
C(5)-H(5A)	0,9900
C(5)-H(5B)	0,9900
C(6)-H(6A)	0,9800
C(6)-H(6B)	0,9800
C(6)-H(6C)	0,9800
C(7)-O(7)	1,152(2)
C(8)-O(8)	1,153(2)
C(9)-O(9)	1,153(2)
C(21)-H(21A)	0,9800
C(21)-H(21B)	0,9800
C(21)-H(21C)	0,9800
C(31)-H(31A)	0,9800
C(31)-H(31B)	0,9800
C(31)-H(31C)	0,9800

N(3)-C(31)-H(31A)	109,5
N(3)-C(31)-H(31B)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109,5
N(3)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109,5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109,5

Tabela 39. Ângulos de torsão (°) para o composto 5.

Ligação	Ângulo (°)
Re(1)-N(1)-C(1)-C(5)	-59,06(14)
Re(1)-N(1)-C(1)-C(2)	60,73(13)
Re(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-178,98(12)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-54,79(17)
C(5)-C(1)-C(2)-N(2)	59,43(19)
C(6)-C(1)-C(2)-N(2)	-176,00(14)
C(1)-C(2)-N(2)-C(21)	147,42(15)
C(1)-C(2)-N(2)-C(3)	-94,70(17)
C(1)-C(2)-N(2)-Re(1)	21,17(16)
C(21)-N(2)-C(3)-C(4)	-164,25(16)
C(2)-N(2)-C(3)-C(4)	77,60(18)
Re(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-39,83(17)
N(2)-C(3)-C(4)-N(3)	2,2(2)
C(3)-C(4)-N(3)-C(31)	161,70(16)
C(3)-C(4)-N(3)-C(5)	-80,55(18)
C(3)-C(4)-N(3)-Re(1)	36,44(18)
C(31)-N(3)-C(5)-C(1)	-149,71(15)
C(4)-N(3)-C(5)-C(1)	92,46(17)
Re(1)-N(3)-C(5)-C(1)	-23,78(16)
N(1)-C(1)-C(5)-N(3)	56,05(18)
C(2)-C(1)-C(5)-N(3)	-57,80(19)
C(6)-C(1)-C(5)-N(3)	177,29(14)

Apêndice E – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Re(tacn)(CO)₃]Br (6).

Tabela 40.	Dados	cristalográficos	s e refinamento	do composto 6.
-				

- 3		
Empirical formula	C9H15BrN3O3Re	
Formula weight	479,35	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0,71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 14,7806(5) Å	α = 90°,
	b = 13,6826(4) Å	$\beta = 90^{\circ},$
	c = 13,7534(4) Å	$\gamma = 90^{\circ},$
Volume	2781,45(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2,289 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11,611 mm ⁻¹	
F(000)	1792	
Crystal size	0,220 x 0,200 x 0,160 mm ³	
Theta range for data collection	2,512 to 29,999°,	
Index ranges	-15<=h<=20, -19<=k<=19, -	19<=l<=19
Reflections collected	32355	
Independent reflections	4049 [R(int) = 0,0260]	
Completeness to theta = 25,242°	99,9 %	
Absorption correction	Semi-empirico para equivale	entes
Max, and min, transmission	0,7464 and 0,5568	
Refinement method	Mínimos – quadrados / Matr	riz completa em F ²
Data / restraints / parameters	4049 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	1,142	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0225, wR2 = 0,0485	
R indices (all data)	R1 = 0,0306, wR2 = 0,0509	
Extinction coefficient	n/a	
 Largest diff, peak and hole	1,319 and -1,305 e,Å ⁻³	

Tabela 41. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações para o composto **6**.

Ligação	Comprimentos (A)	Ligação	Angulo (°)	
 Re(1)-C(9)	1,875(3)	C(9)-Re(1)-C(8)	84,86(15)	
Re(1)-C(8)	1,902(3)	C(9)-Re(1)-C(7)	89,73(17)	
Re(1)-C(7)	2,003(4)	C(8)-Re(1)-C(7)	95,32(16)	
Re(1)-N(3)	2,165(3)	C(9)-Re(1)-N(3)	171,15(14)	
Re(1)-N(2)	2,173(3)	C(8)-Re(1)-N(3)	100,60(12)	
Re(1)-N(1)	2,270(3)	C(7)-Re(1)-N(3)	96,63(14)	
C(1)-N(1)	1,398(4)	C(9)-Re(1)-N(2)	100,56(13)	
C(1)-C(2)	1,621(6)	C(8)-Re(1)-N(2)	171,46(12)	
C(1)-H(1A)	0,9900	C(7)-Re(1)-N(2)	91,33(14)	
C(1)-H(1B)	0,9900	N(3)-Re(1)-N(2)	73,24(10)	
C(2)-N(2)	1,514(5)	C(9)-Re(1)-N(1)	95,33(14)	
C(2)-H(2A)	0,9900	C(8)-Re(1)-N(1)	91,18(13)	
C(2)-H(2B)	0,9900	C(7)-Re(1)-N(1)	172,10(13)	
C(3)-C(4)	1,473(5)	N(3)-Re(1)-N(1)	77,71(10)	
C(3)-N(2)	1,514(4)	N(2)-Re(1)-N(1)	81,80(10)	
C(3)-H(3A)	0,9900	N(1)-C(1)-C(2)	109,8(3)	
C(3)-H(3B)	0,9900	N(1)-C(1)-H(1A)	109,7	
C(4)-N(3)	1,529(4)	C(2)-C(1)-H(1A)	109,7	
C(4)-H(4A)	0,9900	N(1)-C(1)-H(1B)	109,7	

$\begin{array}{cccc} C(4)-H(4B) & 0.9900 & C(2)-C(1)-H(1B) & 109.7 \\ C(5)-C(6) & 1.464(5) & H(1A)-C(1)+H(1B) & 108.2 \\ C(5)-H(5A) & 0.9900 & N(2)-C(2)-H(2A) & 108.6 \\ C(5)-H(5B) & 0.9900 & C(1)-C(2)-H(2B) & 108.6 \\ C(6)-H(6^{\circ}) & 0.9900 & C(1)-C(2)-H(2B) & 108.6 \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & H(2A)-C(2)-H(2B) & 107.5 \\ C(7)-O(7) & 1.194(5) & C(4)-C(3)-H(2A) & 111.0 \\ C(9)-O(8) & 1.142(4) & C(4)-C(3)-H(3A) & 111.0 \\ C(9)-O(9) & 1.112(4) & N(2)-C(3)-H(3B) & 111.0 \\ N(1)-H(1) & 0.9232 & C(4)-C(3)-H(3B) & 111.0 \\ N(2)-H(2) & 0.9303 & N(2)-C(3)-H(3B) & 111.0 \\ N(3)-H(3) & 0.7382 & H(3A)-C(3)-H(3B) & 111.0 \\ C(3)-C(4)-H(4B) & 109.6 \\ C(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ C(6)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ C(6)-C(5)-H(6B) & 110.3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(6)-H(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-H(1) & 114.5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(3)-Re(1) & 112.3(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-H(1) & 110.3(3) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-H(1) & 110.3 \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-H(1) & 110.3 \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-H(1) & 110.3(4)(19) \\ C(4)-N(3)-H(1) & 110.3 \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 110.304(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 110.$				
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(4)-H(4B)	0,9900	C(2)-C(1)-H(1B)	109,7
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(5)-C(6)	1,464(5)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108,2
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(5)-N(3)	1,577(5)	N(2)-C(2)-C(1)	114,8(3)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(5)-H(5A)	0,9900	N(2)-C(2)-H(2A)	108,6
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(5)-H(5B)	0,9900	C(1)-C(2)-H(2A)	108,6
$\begin{array}{cccc} C(6) + H(6^{\text{b}}) & 0.9900 \\ C(7) - O(7) & 1.194(5) \\ C(7) - O(7) & 1.194(5) \\ C(4) - C(3) + H(3A) & 111.0 \\ C(9) - O(9) & 1.112(4) \\ N(2) - H(2) & 0.9232 \\ N(2) - C(3) + H(3B) & 111.0 \\ N(1) + H(1) & 0.9232 \\ H(2A) - C(3) + H(3B) & 111.0 \\ N(3) + H(3) & 0.7382 \\ H(3A) - C(3) + H(3B) & 110.9 \\ C(3) - C(4) + H(4A) & 109.6 \\ N(3) - C(4) + H(4A) & 109.6 \\ N(3) - C(4) + H(4B) & 109.6 \\ N(3) - C(5) - H(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5B) & 108.5 \\ N(3) - C(5) - H(6B) & 110.3 \\ N(1) - C(6) - H(1) & 177.8(3) \\ O(9) - C(9) - Re(1) & 177.8(3) \\ O(9) - C(9) - Re(1) & 177.8(3) \\ O(9) - C(2) - N(2) - R(1) & 114.5(2) \\ C(1) - N(1) - R(1) & 114.0 \\ C(3) - N(2) - R(2) & 111.2 \\ Re(1) - N(2) - H(2) & 111.4 \\ C(4) - N(3) - R(1) & 116.2(19) \\ C(4) - N(3) - R(1) & 110.3 \\ O(4) - N(3) - H(3) & 110.7 \\ O(3) - N(2) - R(1) & 110.3 \\ O(4) - N(3) - H(3) & 110.7 \\ O(3) - N(2) - R(1) & 115.6(3) \\ C(4) - N(3) - R(1) & 110.3 \\ O(4) - N(3) - H(3) & 110.7 \\ O(4) - N(3$	C(6)-N(1)	1,472(4)	N(2)-C(2)-H(2B)	108,6
$\begin{array}{cccc} (c) + l(cb) & 0.9900 \\ C(7) - O(7) & 1.194(5) \\ C(8) - O(8) & 1.142(4) \\ C(9) - O(9) & 1.112(4) \\ N(1) + l(1) & 0.9232 \\ C(4) - C(3) + l(3A) & 111.0 \\ N(2) - H(2) & 0.9030 \\ N(2) - C(3) + l(3B) & 111.0 \\ N(3) - H(3) & 0.7382 \\ C(3) - C(4) + l(4A) & 109.6 \\ C(3) - C(4) + l(4A) & 109.6 \\ C(3) - C(4) + l(4A) & 109.6 \\ C(3) - C(4) + l(4B) & 109.6 \\ C(3) - C(5) + l(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5A) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5B) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5B) & 108.5 \\ C(6) - C(5) - H(5B) & 108.5 \\ C(5) - C(6) - H(6B) & 110.3 \\ N(1) - C(6) - H(1) & 114.5(2) \\ C(1) - N(1) - Re(1) & 114.5(2) \\ C(1) - N(1) - Re(1) & 114.5(2) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 113.4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 113.4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 113.4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 114.5(2) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 113.4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 110.7 \\ C(6) - N(3) - Re(1) & 110.7 \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 110.7 \\ C(4) - N(3) - R($	C(6)-H(6 ^a)	0,9900	C(1)-C(2)-H(2B)	108,6
$\begin{array}{cccc} \dot{C} (\bar{7}) - \dot{O} (\bar{7}) & 1, 194(5) \\ C(8) - O(8) & 1, 142(4) \\ C(9) - O(9) & 1, 112(4) \\ N(2) - H(2) & 0, 9030 \\ N(3) - H(3) & 0, 7382 \\ \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} (C4) - C(3) - H(3B) & 111, 0 \\ N(3) - H(3) & 0, 7382 \\ \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} (C4) - C(3) - H(3B) & 111, 0 \\ N(3) - H(3) & 0, 7382 \\ \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (C4) - C(3) - H(3B) & 111, 0 \\ N(3) - H(3) & 0, 7382 \\ \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} (C3) - C(4) - N(3B) & 111, 0 \\ N(3) - H(4A) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4A) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(4) - H(4B) & 109, 6 \\ N(3) - C(5) - H(5A) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(5A) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(5A) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(5B) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(5B) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(5B) & 108, 5 \\ N(3) - C(5) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ C(5) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(6B) & 110, 3 \\ N(1) - C(6) - H(1) & 178, 4(4) \\ O(8) - C(8) - Re(1) & 178, 4(4) \\ O(8) - C(8) - Re(1) & 178, 4(4) \\ O(8) - C(8) - Re(1) & 178, 4(4) \\ O(8) - C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(1) - N(1) - Re(1) & 114, 5(2) \\ C(1) - N(1) - Re(1) & 114, 5(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 2(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 113, 4(3) \\ C(3) - N(2) - C(3) - N(2) - H(2) & 111, 4 \\ C(4) - N(3) - C(5) & 115, 6(3) \\ C(4) - N(3) - R(5) & 115, 6(3) \\ C(4) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) $	C(6)-H(6B)	0,9900	H(2A)-C(2)-H(2B)	107,5
$\begin{array}{cccc} C(8)-O(8) & 1,142(4) \\ C(9)-O(9) & 1,112(4) \\ N(1)+H(1) & 0.9232 \\ N(2)-H(2) & 0.9030 \\ N(2)-C(3)+H(3B) & 111,0 \\ N(3)+H(3) & 0.7382 \\ \hline \\ C(3)-C(4)+H(4B) & 109,0 \\ C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ C(3)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ C(3)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 108,5 \\ C(5)-C(6)+H(5B) & 100,3 \\ C(5)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ C(3)-C(2)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)+C(6) & 110,0(3) \\ C(1)-N(1)+Re(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)+Re(1) & 114,5(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)+Re(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 110,5 \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 110,7 \\ C(5)-N(3)+H(3) & 90,0 \\ \hline \end{array}$	C(7)-O(7)	1,194(5)	C(4)-C(3)-N(2)	103.7(3)
$\begin{array}{c} C(9)-O(9) & 1,112(4) \\ N(1)+H(1) & 0.9232 \\ C(4)-C(3)-H(3B) & 111,0 \\ N(2)-C(3)-H(3B) & 111,0 \\ N(3)-H(3) & 0.7382 \\ \end{array}$	C(8)-O(8)	1,142(4)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.0
$\begin{array}{c cccc} N(1)-H(1) & 0.9232 \\ N(2)-H(2) & 0.9030 \\ N(3)-H(3) & 0.7382 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(9) - O(9)	1.112(4)	N(2)-C(3)-H(3A)	111.0
$\begin{array}{c} N(2)-H(2) & 0, 9030 \\ N(3)-H(3) & 0, 7382 \end{array} \\ \begin{array}{c} N(2)-C(3)-H(3B) & 111,0 \\ H(3A)-C(3)+H(3B) & 109,0 \\ C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ N(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ N(3)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ N(3)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ H(4A)-C(4)+H(4B) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 107,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)+H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+N(1) & 117,8,4(4) \\ O(8)-C(3)-Re(1) & 117,8,4(4) \\ O(8)-C(3)-Re(1) & 117,8,4(4) \\ O(3)-C(2)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)+N(1)+H(1) & 117,0 \\ C(6)+N(1)+H(1) & 114,5(2) \\ C(1)+N(1)+H(1) & 114,5(2) \\ C(1)+N(1)+H(1) & 114,5(2) \\ C(2)+N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 113,4(3) \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)+N(3)-Re(1) & 113,6(3) \\ C(4)+N(3)-Re(1) & 113,6(3) \\ C(4)+N(3)+H(3) & 100,7 \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)+N(3)+H(3) & 100,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 100,7 \\ C(5$	N(1)-H(1)	0.9232	C(4)-C(3)-H(3B)	111.0
$\begin{array}{c} N(3)-H(3) & 0.7382 \\ & H(3)-C(3)-H(3B) & 109,0 \\ & C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ & N(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ & N(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ & N(3)-C(4)+H(4B) & 108,1 \\ & C(6)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ & N(3)-C(5)-H(5A) & 108,5 \\ & N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ & N(3)-C(5)-H(6B) & 110,3 \\ & N(1)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ & N(1)-C(6)+H(1) & 117,8 \\ & C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(4) \\ & C(1)-N(1)+R(1) & 114,5(2) \\ & C(3)-N(2)-R(1) & 112,3(2) \\ & C(3)-N(2)-R(1) & 112,3(2) \\ & C(2)-N(2)-R(1) & 113,2(2) \\ & C(2)-N(2)-R(1) & 113,2(3) \\ & C(2)-N(2)-R(1) & 113,2(2) \\ & C(2)-N(3)-R(1) & 110,3 \\ & $	N(2)-H(2)	0 9030	N(2)-C(3)-H(3B)	111.0
$\begin{array}{c} H(G)^{+}H(G) & G(S) \\ C(S)^{-}C(G)^{+}H(A) & 109, G \\ C(S)^{-}C(A)^{+}H(A) & 109, G \\ C(S)^{-}C(A)^{+}H(AB) & 109, G \\ C(S)^{-}C(A)^{+}H(AB) & 109, G \\ C(S)^{-}C(A)^{+}H(AB) & 109, G \\ H(AA,C(A)^{+}H(AB) & 108, I \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(IS) & 108, I \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(IS) & 108, S \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(IS) & 108, S \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(IS) & 107, S \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(IS) & 107, S \\ C(G)^{-}C(G)^{+}H(G) & 110, 3 \\ N(1)^{-}C(G)^{+}H(GB) & 110, 3 \\ N(1)^{-}C(G)^{+}H(1B) & 110, 3 \\ N(1)^{-}C(G)^{-}H(1) & 117, R(4) \\ O(8)^{-}C(8)^{-}R(1) & 177, R(3) \\ O(9)^{-}C(2)^{-}R(1) & 178, 4(4) \\ O(8)^{-}C(1)^{-}N(1) & 110, 3 \\ C(1)^{-}N(1)^{-}H(1) & 114, 5(2) \\ C(G)^{-}N(1)^{-}H(1) & 114, 5(2) \\ C(G)^{-}N(1)^{-}H(1) & 114, 3(3) \\ C(3)^{-}N(2)^{-}C(2) & 111, 4 \\ C(4)^{-}N(3)^{-}C(1) & 112, 3(3) \\ C(3)^{-}N(2)^{-}H(2) & 111, 2 \\ C(3)^{-}N(2)^{-}H(2) & 111, 4 \\ C(4)^{-}N(3)^{-}C(5) & 115, 6(3) \\ C(3)^{-}N(2)^{-}1) & 116, 3(3) \\ 1(3) \\ 1(3)^{-}1(3) & 99, 0 \\ 1(4)^{-}1(3) & 99, 0 \\ 1(4)^{-}1(3) & 99, 0 \\ 1(\mathsf$	N(3)-H(3)	0,7382	H(2) = O(0) + H(0D) H(3A) - C(3) - H(3B)	109.0
$\begin{array}{c} C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ C(3)-C(4)+H(4A) & 109,6 \\ N(3)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ C(3)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ H(4A)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ H(4A)-C(4)+H(4B) & 109,6 \\ H(4A)-C(4)+H(4B) & 108,1 \\ C(6)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5A) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 108,5 \\ C(6)-C(5)+H(5B) & 108,5 \\ C(5)-C(6)-H(5B) & 108,5 \\ H(5A)-C(5)+H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)+H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)+H(1) & 117,8,4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,6(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,6(2) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-R(1) & 110,2 \\ Re(1)-N(2)-R(1) & 110,2 \\ Re(1)-N(2)-R(1) & 110,$	N(0)-N(0)	0,7302	C(3)-C(4)-N(3)	110 5(3)
$\begin{array}{c} C(3)-C(4)-H(4A) & 109.6 \\ C(3)-C(4)-H(4B) & 109.6 \\ C(3)-C(4)-H(4B) & 109.6 \\ N(3)-C(4)-H(4B) & 109.6 \\ N(3)-C(4)-H(4B) & 108.1 \\ C(6)-C(5)-N(3) & 115.0(3) \\ C(6)-C(5)-H(5A) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 107.5 \\ C(5)-C(6)-H(1) & 107.3(3) \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110.3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178.4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114.5(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114.5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113.4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112.3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112.3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112.3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112.3(2) \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115.6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116.22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103.04(19) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103.04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 99.0 \\ \end{array}$			C(3) C(4) H(4A)	10,5(5)
$\begin{array}{c} N(3)\text{-}C(4)\text{-}H(4R) & 109.6\\ N(3)\text{-}C(4)\text{-}H(4B) & 109.6\\ N(3)\text{-}C(4)\text{-}H(4B) & 108.1\\ C(6)\text{-}C(5)\text{-}N(3) & 115.0(3)\\ C(6)\text{-}C(5)\text{-}H(5A) & 108.5\\ N(3)\text{-}C(5)\text{-}H(5B) & 107.5\\ C(5)\text{-}C(6)\text{-}H(1) & 107.3(3)\\ C(5)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 110.3\\ N(1)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 110.3\\ N(1)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 110.3\\ N(1)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 110.3\\ N(1)\text{-}C(6)\text{-}H(6B) & 108.5\\ O(7)\text{-}C(7)\text{-}R(1) & 178.4(4)\\ O(8)\text{-}C(8)\text{-}R(1) & 178.4(4)\\ O(8)\text{-}C(8)\text{-}R(1) & 178.4(4)\\ O(6)\text{-}C(6)\text{-}N(1) & 114.5(2)\\ C(1)\text{-}N(1)\text{-}R(1) & 114.5(2)\\ C(6)\text{-}N(1)\text{-}H(1) & 114.5(2)\\ C(3)\text{-}N(2)\text{-}C(2) & 113.4(3)\\ C(3)\text{-}N(2)\text{-}C(2) & 113.4(3)\\ C(3)\text{-}N(2)\text{-}C(2) & 113.4(3)\\ C(3)\text{-}N(2)\text{-}R(1) & 118.5(2)\\ C(2)\text{-}N(2)\text{-}R(1) & 118.5(2)\\ C(2)\text{-}N(2)\text{-}R(1) & 118.0(2)\\ C(3)\text{-}N(2)\text{-}R(2) & 111.2\\ R(4)\text{-}N(3)\text{-}C(5) & 115.6(3)\\ C(4)\text{-}N(3)\text{-}R(1) & 116.22(19)\\ C(4)\text{-}N(3)\text{-}R(1) & 116.22(19)\\ C(5)\text{-}N(3)\text{-}R(1) & 110.7\\ C(5)\text{-}N(3)\text{-}R(3) & 10.7\\ C(5)\text{-}N(3)\text{-}R(3) & 99.0\\ C(4)\text{-}N(3)\text{-}R(3) & 99.0\\ C(5)\text{-}N(3)\text{-}R(3) & 99.0\\ C(5)\text{-}$			O(3) - O(4) - O(4A)	109,0
$\begin{array}{c} C(3)-C(4)-H(4B) & 109.6 \\ N(3)-C(4)-H(4B) & 108.1 \\ C(6)-C(5)-N(3) & 115.0(3) \\ C(6)-C(5)-H(5A) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5A) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108.5 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 107.5 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 107.3 \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110.3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ (C(5)-C(6)-H(6B) & 110.3 \\ (C(5)-C(7)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178.4(4) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 114.5(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104.6(2) \\ C(6)-N(1)-H(1) & 97.0 \\ Re(1)-N(1)-H(1) & 117.0 \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113.4(3) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111.2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111.4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115.6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116.22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 110.7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99.0 \\ \end{array}$			$(3)-C(4)-\Pi(4A)$	109,0
$ \begin{array}{c} N(3)-C(4)-H(4B) & 109, b \\ H(4A)-C(4)+H(4B) & 108, 1 \\ C(6)-C(5)-N(3) & 115, O(3) \\ C(6)-C(5)-H(5A) & 108, 5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108, 5 \\ H(5A)-C(5)-H(FB) & 108, 5 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 108, 5 \\ C(5)-C(6)-H(5B) & 110, 3 \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110, 3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110, 3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110, 3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110, 3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110, 3 \\ C(1)-K(1)-C(1)-R(1) & 178, 4(4) \\ O(8)-C(8)-R(1) & 177, 8(3) \\ O(9)-C(9)-R(1) & 178, 4(4) \\ C(1)-N(1)-C(6) & 110, O(3) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 114, 5(2) \\ C(6)-N(1)+H(1) & 114, 5(2) \\ C(6)-N(1)+H(1) & 114, 5(2) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 1104, 6(2) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 114, 5(2) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 114, 3(3) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 114, 4(3) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 114, 4(3) \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111, 4 \\ 4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115, 6(3) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116, 2(2(1)) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116, 2(2(1)) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116, 2(1) \\ 1) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116, 2(1) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116, 2(2(1)) \\ C(4)-N(3)-1(3) & 99, 0 \\ C(4)-N(3)-1(3) & 99, 0 $			$C(3)-C(4)-\Pi(4D)$	109,6
$\begin{array}{c} H(AA)-C(4)-H(4B) & 108,1\\ C(6)-C(5)-H(5A) & 108,5\\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5\\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5\\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5\\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 107,5\\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3\\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3\\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3\\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3\\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3\\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3\\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,5\\ O(7)-C(7)-Re(1) & 178,4(4)\\ O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3)\\ O(9)-C(2)-Re(1) & 178,4(4)\\ O(8)-C(6)-Re(1) & 178,4(4)\\ O(8)-C(6)-Re(1) & 117,4(3)\\ O(9)-C(2)-Re(1) & 117,4(3)\\ O(9)-C(2)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(3)-N(2)-H(2) & 111,4\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,2(2)\\ C(3)-N(3)-Re(1) & 116,2(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,2(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,2(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,2(2)\\ 1)\\ C(3)-N(3)-R(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-R(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-R(3) & 110,7\\ 1)\\ C(4)-N(3)-1(3) & 99,0\\ 1)\\ C(5)-N(3)-1(3) & 99,0\\ 1$			N(3)-C(4)-H(4B)	109,6
$\begin{array}{c} C(6)-C(5)-N(3) & 115, U(3) \\ C(6)-C(5)-H(5A) & 108,5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)-N(1) & 107,3(3) \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 114,5(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			H(4A)-C(4)-H(4B)	108,1
$\begin{array}{c c} C(6)-C(5)-H(5A) & 108,5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ C(6)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ H(5A)-C(5)-H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)-N(1) & 107,3(3) \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,5 \\ O(7)-C(7)-Re(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 114,5(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 100,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			C(6)-C(5)-N(3)	115,0(3)
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			C(6)-C(5)-H(5A)	108,5
$\begin{array}{cccc} C(6)-C(5)-H(5B) & 108,5 \\ N(3)-C(5)-H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)-H(5B) & 107,5 \\ C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 108,5 \\ O(7)-C(7)-Re(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 110,3 \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 10,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			N(3)-C(5)-H(5A)	108,5
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			C(6)-C(5)-H(5B)	108,5
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			N(3)-C(5)-H(5B)	108,5
$\begin{array}{c} C(5){\text{-C}}(6){\text{-N}}(1) & 107,3(3)\\ C(5){\text{-C}}(6){\text{-H}}(6A) & 110,3\\ N(1){\text{-C}}(6){\text{-H}}(6B) & 110,3\\ N(1){\text{-C}}(6){\text{-H}}(6B) & 110,3\\ N(1){\text{-C}}(6){\text{-H}}(6B) & 110,3\\ H(6A){\text{-C}}(6){\text{-H}}(6B) & 108,5\\ O(7){\text{-C}}(7){\text{-Re}}(1) & 178,4(4)\\ O(8){\text{-C}}(8){\text{-Re}}(1) & 177,8(3)\\ O(9){\text{-C}}(9){\text{-Re}}(1) & 178,4(4)\\ O(8){\text{-C}}(8){\text{-Re}}(1) & 177,8(3)\\ O(9){\text{-C}}(9){\text{-Re}}(1) & 178,4(4)\\ O(1){\text{-N}}(1){\text{-C}}(6) & 110,0(3)\\ C(1){\text{-N}}(1){\text{-Re}}(1) & 104,6(2)\\ C(6){\text{-N}}(1){\text{-Re}}(1) & 104,6(2)\\ C(6){\text{-N}}(1){\text{-Re}}(1) & 114,5(2)\\ C(1){\text{-N}}(1){\text{-H}}(1) & 97,0\\ Re}(1){\text{-N}}(1){\text{-H}}(1) & 97,0\\ Re}(1){\text{-N}}(1){\text{-H}}(1) & 114,0\\ C(3){\text{-N}}(2){\text{-C}}(2) & 113,4(3)\\ C(3){\text{-N}}(2){\text{-Re}}(1) & 112,3(2)\\ C(2){\text{-N}}(2){\text{-Re}}(1) & 108,0(2)\\ C(3){\text{-N}}(2){\text{-H}}(2) & 100,5\\ C(2){\text{-N}}(2){\text{-H}}(2) & 100,5\\ C(2){\text{-N}}(2){\text{-H}}(2) & 111,2\\ Re}(1){\text{-N}}(2){\text{-H}}(2) & 111,4\\ C(4){\text{-N}}(3){\text{-Re}}(1) & 116,22(19)\\ C(5){\text{-N}}(3){\text{-Re}}(1) & 103,04(19)\\ C(4){\text{-N}}(3){\text{-H}}(3) & 99,0\\ \end{array}$			H(5A)-C(5)-H(5B)	107,5
$ \begin{array}{c} C(5)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6A) & 110,3 \\ C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,5 \\ O(7)-C(7)-R(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-R(1) & 177,8(3) \\ O(9)-C(9)-R(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-C(6) & 110,0(3) \\ C(1)-N(1)-R(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-R(1) & 114,5(2) \\ C(6)-N(1)-R(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 97,0 \\ R(1)-N(1)-H(1) & 97,0 \\ R(1)-N(2)-R(1) & 112,3(2) \\ C(3)-N(2)-R(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-R(1) & 108,0(2) \\ C(2)-N(2)-R(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ R(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-R(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-R(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array} $			C(5)-C(6)-N(1)	107,3(3)
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			C(5)-C(6)-H(6A)	110,3
$\begin{array}{c} C(5)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ N(1)-C(6)-H(6B) & 110,3 \\ H(6A)-C(6)-H(6B) & 108,5 \\ O(7)-C(7)-Re(1) & 178,4(4) \\ O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3) \\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4) \\ C(1)-N(1)-C(6) & 110,0(3) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2) \\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			N(1)-C(6)-H(6A)	110,3
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			C(5)-C(6)-H(6B)	110,3
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			N(1)-C(6)-H(6B)	110,3
$\begin{array}{c} O(7)-C(7)-Re(1) & 178,4(4)\\ O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3)\\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4)\\ C(1)-N(1)-C(6) & 110,0(3)\\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2)\\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0\\ C(6)-N(1)-H(1) & 117,0\\ C(6)-N(1)-H(1) & 114,0\\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3)\\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 108,0(2)\\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5\\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4\\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19)\\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19)\\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0\\ \end{array}$			H(6A)-C(6)-H(6B)	108.5
$\begin{array}{c} O(8)-C(8)-Re(1) & 177,8(3)\\ O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4)\\ C(1)-N(1)-C(6) & 110,0(3)\\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2)\\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0\\ C(6)-N(1)-H(1) & 97,0\\ Re(1)-N(1)-H(1) & 114,0\\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2)\\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5\\ C(2)-N(2)-H(2) & 100,5\\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4\\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19)\\ C(5)-N(3)-H(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0\\ \end{array}$			O(7)-C(7)-Re(1)	178 4(4)
$\begin{array}{ccccc} O(9)-C(9)-Re(1) & 178,4(4)\\ C(1)-N(1)-C(6) & 110,0(3)\\ C(1)-N(1)-Re(1) & 104,6(2)\\ C(6)-N(1)-Re(1) & 114,5(2)\\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0\\ C(6)-N(1)-H(1) & 97,0\\ Re(1)-N(1)-H(1) & 114,0\\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3)\\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2)\\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2)\\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2)\\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5\\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4\\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 103,04(19)\\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0\\ \end{array}$			O(8)-C(8)-Re(1)	177 8(3)
$\begin{array}{cccc} C(3) - K(1) & -K(1) & -K(1) \\ C(1) - N(1) - C(6) & 110, 0(3) \\ C(1) - N(1) - Re(1) & 104, 6(2) \\ C(6) - N(1) - Re(1) & 114, 5(2) \\ C(1) - N(1) - H(1) & 117, 0 \\ C(6) - N(1) - H(1) & 97, 0 \\ Re(1) - N(1) - H(1) & 114, 0 \\ C(3) - N(2) - C(2) & 113, 4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 112, 3(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 112, 3(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 108, 0(2) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 108, 0(2) \\ C(3) - N(2) - H(2) & 100, 5 \\ C(2) - N(2) - H(2) & 111, 2 \\ Re(1) - N(2) - H(2) & 111, 4 \\ C(4) - N(3) - C(5) & 115, 6(3) \\ C(4) - N(3) - Re(1) & 116, 22(19) \\ C(5) - N(3) - Re(1) & 103, 04(19) \\ C(4) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 99, 0 \end{array}$			O(9)-C(9)-Re(1)	178 4(4)
$\begin{array}{cccc} C(1)-N(1)-Re(1) & 110,6(2) \\ C(1)-N(1)-Re(1) & 114,5(2) \\ C(1)-N(1)-H(1) & 117,0 \\ C(6)-N(1)-H(1) & 97,0 \\ Re(1)-N(1)-H(1) & 97,0 \\ Re(1)-N(1)-H(1) & 114,0 \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			C(1)-N(1)-C(6)	110 0(3)
$\begin{array}{c c} C(1) - N(1) - Re(1) & 104, 0(2) \\ C(6) - N(1) - Re(1) & 114, 5(2) \\ C(1) - N(1) - H(1) & 117, 0 \\ C(6) - N(1) - H(1) & 97, 0 \\ Re(1) - N(1) - H(1) & 114, 0 \\ C(3) - N(2) - C(2) & 113, 4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 112, 3(2) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 108, 0(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 108, 0(2) \\ C(3) - N(2) - H(2) & 100, 5 \\ C(2) - N(2) - H(2) & 100, 5 \\ C(2) - N(2) - H(2) & 111, 2 \\ Re(1) - N(2) - H(2) & 111, 4 \\ C(4) - N(3) - C(5) & 115, 6(3) \\ C(4) - N(3) - Re(1) & 103, 04(19) \\ C(4) - N(3) - H(3) & 110, 7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 99, 0 \\ \end{array}$			C(1)-N(1)-Re(1)	104 6(2)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C(6)_N(1)_R_{a}(1)$	114 5(2)
$\begin{array}{cccc} C(1)^{-N(1)-P(1)} & 117,0 \\ C(6)^{-N(1)-H(1)} & 97,0 \\ Re(1)^{-N(1)-H(1)} & 114,0 \\ C(3)^{-N(2)-C(2)} & 113,4(3) \\ C(3)^{-N(2)-Re(1)} & 112,3(2) \\ C(2)^{-N(2)-Re(1)} & 108,0(2) \\ C(2)^{-N(2)-Re(1)} & 108,0(2) \\ C(3)^{-N(2)-H(2)} & 100,5 \\ C(2)^{-N(2)-H(2)} & 111,2 \\ Re(1)^{-N(2)-H(2)} & 111,4 \\ C(4)^{-N(3)-C(5)} & 115,6(3) \\ C(4)^{-N(3)-Re(1)} & 116,22(19) \\ C(5)^{-N(3)-Re(1)} & 103,04(19) \\ C(4)^{-N(3)-H(3)} & 110,7 \\ C(5)^{-N(3)-H(3)} & 99,0 \\ \end{array}$			C(1) - N(1) - H(1)	117 0
$\begin{array}{cccc} C(0) - N(1) - H(1) & 57,0 \\ Re(1) - N(1) - H(1) & 114,0 \\ C(3) - N(2) - C(2) & 113,4(3) \\ C(3) - N(2) - Re(1) & 112,3(2) \\ C(2) - N(2) - Re(1) & 108,0(2) \\ C(3) - N(2) - H(2) & 100,5 \\ C(2) - N(2) - H(2) & 100,5 \\ C(2) - N(2) - H(2) & 111,2 \\ Re(1) - N(2) - H(2) & 111,4 \\ C(4) - N(3) - C(5) & 115,6(3) \\ C(4) - N(3) - Re(1) & 116,22(19) \\ C(5) - N(3) - Re(1) & 103,04(19) \\ C(4) - N(3) - H(3) & 110,7 \\ C(5) - N(3) - H(3) & 99,0 \\ \end{array}$			C(6) N(1) = U(1)	07 N
$\begin{array}{cccc} Re(1)-N(1)-R(1) & 114,0 \\ C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$				37,0 114 0
$\begin{array}{cccc} C(3)-N(2)-C(2) & 113,4(3) \\ C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$				1 14,U 112 1/2)
$\begin{array}{cccc} C(3)-N(2)-Re(1) & 112,3(2) \\ C(2)-N(2)-Re(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$			$\bigcup_{\alpha \in \mathcal{A}} \bigcup_{\alpha \in \mathcal{A}} \bigcup_{$	113,4(3)
$\begin{array}{cccc} C(2)-N(2)-Ke(1) & 108,0(2) \\ C(3)-N(2)-H(2) & 100,5 \\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$			U(3)-IN(2)-Re(1)	112,3(2)
$\begin{array}{cccc} C(3)-N(2)-H(2) & 100,5\\ C(2)-N(2)-H(2) & 111,2\\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4\\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3)\\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19)\\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19)\\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7\\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0\\ \end{array}$			C(2)-N(2)-Re(1)	108,0(2)
$\begin{array}{cccc} C(2)-N(2)-H(2) & 111,2 \\ Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$			C(3)-N(2)-H(2)	100,5
$\begin{array}{cccc} Re(1)-N(2)-H(2) & 111,4 \\ C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$			C(2)-N(2)-H(2)	111,2
$\begin{array}{ccc} C(4)-N(3)-C(5) & 115,6(3) \\ C(4)-N(3)-Re(1) & 116,22(19) \\ C(5)-N(3)-Re(1) & 103,04(19) \\ C(4)-N(3)-H(3) & 110,7 \\ C(5)-N(3)-H(3) & 99,0 \end{array}$			Re(1)-N(2)-H(2)	111,4
C(4)-N(3)-Re(1) 116,22(19) C(5)-N(3)-Re(1) 103,04(19) C(4)-N(3)-H(3) 110,7 C(5)-N(3)-H(3) 99,0			C(4)-N(3)-C(5)	115,6(3)
C(5)-N(3)-Re(1) 103,04(19) C(4)-N(3)-H(3) 110,7 C(5)-N(3)-H(3) 99,0			C(4)-N(3)-Re(1)	116,22(19)
C(4)-N(3)-H(3) 110,7 C(5)-N(3)-H(3) 99,0			C(5)-N(3)-Re(1)	103,04(19)
C(5)-N(3)-H(3) 99,0			C(4)-N(3)-H(3)	110,7
			C(5)-N(3)-H(3)	99,0
Re(1)-N(3)-H(3) 110,7			Rè(1)-N(3)-H(3)	110,7

Tabela 42. Ângulos de torsão	(°)	para	o com	posto	6.
------------------------------	-----	------	-------	-------	----

Ligação	Ângulo (°)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	44,0(4)
N(2)-C(3)-C(4)-N(3)	42,2(4)

N(3)-C(5)-C(6)-N(1)	44,4(4)	
C(2)-C(1)-N(1)-C(6)	75,2(4)	
C(2)-C(1)-N(1)-Re(1)	-48,3(3)	
C(5)-C(6)-N(1)-C(1)	-130,6(3)	
C(5)-C(6)-N(1)-Re(1)	-13,1(3)	
C(4)-C(3)-N(2)-C(2)	68,4(3)	
C(4)-C(3)-N(2)-Re(1)	-54,3(3)	
C(1)-C(2)-N(2)-C(3)	-137,8(3)	
C(1)-C(2)-N(2)-Re(1)	-12,7(3)	
C(3)-C(4)-N(3)-C(5)	-136,0(3)	
C(3)-C(4)-N(3)-Re(1)	-15,0(4)	
C(6)-C(5)-N(3)-C(4)	74,3(4)	
 C(6)-C(5)-N(3)-Re(1)	-53,5(3)	

Tabela 43. Ligações de hidrogênio para o composto **6** [Å e °].

D-H,,,A	d(D-H)	d(H,,,A)	d(D,,,A)	<(DHA)	
N(1)-H(1),,,Br	(1)#1 0,92	2,67	3,522(3)	153	
N(2)-H(2),,,Br	(1) 0,90	2,33	3,228(3)	177	
N(3)-H(3),,,Br	(1)#2 0,74	2,76	3,352(3)	139	

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 x-1/2,y,-z+1/2 #2 x,-y+3/2,z+1/2

Apêndice F – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Mn(OXAH)(CO)₃Br] (7).

Tabela 44. Dados cristalográficos e refina	mento do composto 7 .	
Código de identificação	mnoxah3	
Fórmula empírica	C16H9BrMnN3O4	
Massa molar (g mol ⁻¹)	442,11	
Temperatura	120(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c	
Dimensões da cela unitária	a = 18,1447(10) Å	<i>α</i> = 90°.
	b = 13,3929(3) Å	$\beta = 99.977(5)^{\circ}$.
	c = 6,7653(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1619,17(11) Å ³	
Z	4	
Densidade calculada	1,814 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	3,310 mm ⁻¹	
F(000)	872	
Tamanho do cristal	0,267 x 0,053 x 0,036 mm ³	
Intervalo de Teta	2,279 to 30,562°,	
Intervalo de índice	-25<=h<=25, -19<=k<=17, -	
	9<= <=9	
Reflexões coletadas	16351	
Reflexões únicas	4480 [R(int) = 0,0280]	
Complemento para teta = 25,242°	99,9 %	
Correção de absorção	Semi-empirico para equivalentes	
Max. e min. de transmissão	1,00000 and 0,71034	
Método de refinamento	Mínimos – quadrados / Matriz	
	completa em F ²	
Dados / restrições / parametros	4480 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F ²	1,047	
Índice R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0279, wR2 = 0,0597	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0368, wR2 = 0,0640	
Maior diferença de pico e buraco	n/a	
Coeficiente de extinção	0,500 and -0,507 e,A ⁻³	

Tabela 45. Coordenadas atômicas (x 10⁴) e parâmetros equivalentes de deslocamento isotrópico (Å2x 10³) para **7**. U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado.

	X	У	Z	U(eq)	
Br(1)	1738(1)	4726(1)	-2278(1)	19(1)	
Mn(1)	2197(1)	5541(1)	1088(1)	15(1)	
O(1)	3422(1)	6449(1)	-689(2)	26(1)	
O(2)	1213(1)	7274(1)	-140(2)	29(1)	
O(3)	2781(1)	6516(1)	4947(2)	32(1)	
O(4)	2730(1)	2653(1)	2459(2)	16(1)	
N(1)	1401(1)	4668(1)	2171(2)	16(1)	
N(2)	2762(1)	4255(1)	1806(2)	15(1)	
N(3)	3458(1)	3869(1)	1616(2)	16(1)	
C(1)	2944(1)	6109(1)	-8(3)	19(1)	
C(2)	1594(1)	6598(2)	343(3)	20(1)	
C(3)	2545(1)	6122(1)	3480(3)	21(1)	
C(4)	706(1)	4931(2)	2382(3)	20(1)	
C(5)	194(1)	4256(2)	2927(3)	23(1)	
C(6)	400(1)	3269(2)	3274(3)	22(1)	
C(7)	1120(1)	2975(2)	3098(3)	19(1)	

C(8)	1595(1)	3694(1)	2558(3)	15(1)
C(9)	2359(1)	3531(1)	2297(3)	15(1)
C(10)	3419(1)	2924(1)	1995(3)	15(1)
C(11)	3984(1)	2157(1)	1971(3)	16(1)
C(12)	3817(1)	1148(2)	2197(3)	19(1)
C(13)	4380(1)	444(2)	2248(3)	25(1)
C(14)	5100(1)	739(2)	2070(3)	25(1)
C(15)	5258(1)	1739(2)	1792(3)	22(1)
C(16)	4703(1)	2453(2)	1742(3)	18(1)

Tabela 46. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 7.

Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Ângulo (°)
Br(1)-Mn(1)	2,5329(3)	C(2)-Mn(1)-C(3)	90,78(9)
Mn(1)-C(2)	1,807(2)	C(2)-Mn(1)-C(1)	91,01(9)
Mn(1)-C(3)	1,808(2)	C(3)-Mn(1)-C(1)	90,90(9)
Mn(1)-C(1)	1,820(2)	C(2)-Mn(1)-N(2)	173,01(8)
Mn(1)-N(2)	2,0202(16)	C(3)-Mn(1)-N(2)	93,86(8)
Mn(1)-N(1)	2,0877(16)	C(1)-Mn(1)-N(2)	94,13(8)
O(1)-C(1)	1,143(2)	C(2)-Mn(1)-N(1)	96,53(8)
O(2)-C(2)	1,151(2)	C(3)-Mn(1)-N(1)	94,73(8)
O(3)-C(3)	1,140(2)	C(1)-Mn(1)-N(1)	170,52(7)
O(4)-C(9)	1,349(2)	N(2)-Mn(1)-N(1)	77,91(6)
O(4)-C(10)	1,388(2)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	89,89(6)
N(1)-C(4)	1,341(2)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	178,77(7)
N(1)-C(8)	1,364(2)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	88,05(6)
N(2)-C(9)	1,292(2)	N(2)-Mn(1)-Br(1)	85,56(5)
N(2)-N(3)	1,391(2)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	86,23(4)
N(3)-C(10)	1,296(2)	C(9)-O(4)-Ć(10)	102,14(14)
C(4)-C(5)	1,391(3)	C(4)-N(1)-C(8)	116,56(17)
C(4)-H(4)	0,9500	C(4)-N(1)-Mn(1)	127,66(13)
C(5)-C(6)	1,383(3)	C(8)-N(1)-Mn(1)	115,57(12)
C(5)-H(5)	0,9500	C(9)-N(2)-N(3)	107,95(15)
C(6)-C(7)	1,388(3)	C(9)-N(2)-Mn(1)	114,61(13)
C(6)-H(6)	0,9500	N(3)-N(2)-Mn(1)	136,47(12)
C(7)-C(8)	1,384(3)	C(10)-N(3)-N(2)	105,26(15)
C(7)-H(7)	0,9500	O(1)-C(1)-Mn(1)	178,69(18)
C(8)-C(9)	1,444(3)	O(2)-C(2)-Mn(1)	179,5(2)
C(10)-C(11)	1,453(3)	O(3)-C(3)-Mn(1)	177,09(19)
C(11)-C(16)	1,398(3)	N(1)-C(4)-C(5)	122,75(19)
C(11)-C(12)	1,399(3)	N(1)-C(4)-H(4)	118,6
C(12)-C(13)	1,385(3)	C(5)-C(4)-H(4)	118,6
C(12)-H(12)	0,9500	C(6)-C(5)-C(4)	119,55(19)
C(13)-C(14)	1,389(3)	C(6)-C(5)-H(5)	120,2
C(13)-H(13)	0,9500	C(4)-C(5)-H(5)	120,2
C(14)-C(15)	1,391(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119,13(19)
C(14)-H(14)	0,9500	C(5)-C(6)-H(6)	120,4
C(15)-C(16)	1,385(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120,4
C(15)-H(15)	0,9500	C(8)-C(7)-C(6)	117,67(18)
C(16)-H(16)	0,9500	C(8)-C(7)-H(7)	121,2
		C(6)-C(7)-H(7)	121,2
		N(1)-C(8)-C(7)	124,33(17)
		N(1)-C(8)-C(9)	110,07(16)
		C(7)-C(8)-C(9)	125,60(18)
		N(2)-C(9)-O(4)	112,21(16)
		N(2)-C(9)-C(8)	120,99(17)
		O(4)-C(9)-C(8)	126,78(17)
		N(3)-C(10)-O(4)	112,44(16)
		N(3)-C(10)-C(11)	128,73(18)

O(4)-C(10)-C(11)	118,83(16)
C(16)-C(11)-C(12)	120,58(18)
C(16)-C(11)-C(10)	118,37(17)
C(12)-C(11)-C(10)	121,05(17)
C(13)-C(12)-C(11)	119,20(19)
C(13)-C(12)-H(12)	120,4
C(11)-C(12)-H(12)	120,4
C(12)-C(13)-C(14)	120,3(2)
Č(12)-Č(13)-H(13)	119,8
C(14)-C(13)-H(13)	119,8
C(13)-C(14)-C(15)	120,27(19)
C(13)-C(14)-H(14)	119,9
C(15)-C(14)-H(14)	119,9
C(16)-C(15)-C(14)	120,10(19)
C(16)-C(15)-H(15)	119,9
C(14)-C(15)-H(15)	119,9
C(15)-Ć(16)-Ć(11)	119,46(18)
C(15)-C(16)-H(16)	120,3
C(11)-C(16)-H(16)	120,3

Tabela 47. Parâmetros de deslocamento aniso	otrópico (Ųx 10³) para 7 . O expoente do fator
de deslocamento anisotrópico assume a forma:	$-2p^{2}$ [h ² a * ² U ¹¹ + 2 h k a * b * U ¹²].

		anisotropico					1.
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Br(1)	18(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)	
Mn(1)	15(1)	12(1)	18(1)	0(1)	2(1)	1(1)	
O(1)	23(1)	25(1)	30(1)	2(1)	6(1)	-4(1)	
O(2)	26(1)	21(1)	39(1)	4(1)	4(1)	8(1)	
O(3)	43(1)	27(1)	25(1)	-4(1)	1(1)	-7(1)	
O(4)	13(1)	14(1)	20(1)	2(1)	5(1)	2(1)	
N(1)	15(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	3(1)	
N(2)	12(1)	16(1)	17(1)	1(1)	2(1)	1(1)	
N(3)	12(1)	16(1)	17(1)	1(1)	2(1)	2(1)	
C(1)	21(1)	14(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	3(1)	
C(2)	19(1)	19(1)	22(1)	0(1)	4(1)	-2(1)	
C(3)	22(1)	14(1)	26(1)	3(1)	5(1)	-1(1)	
C(4)	18(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	5(1)	
C(5)	15(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	4(1)	
C(6)	17(1)	27(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-3(1)	
C(7)	19(1)	18(1)	20(1)	1(1)	3(1)	0(1)	
C(8)	14(1)	18(1)	14(1)	0(1)	2(1)	2(1)	
C(9)	14(1)	14(1)	16(1)	0(1)	1(1)	1(1)	
C(10)	12(1)	18(1)	14(1)	0(1)	2(1)	0(1)	
C(11)	16(1)	18(1)	12(1)	0(1)	1(1)	3(1)	
C(12)	18(1)	20(1)	20(1)	0(1)	5(1)	2(1)	
C(13)	31(1)	16(1)	28(1)	2(1)	9(1)	6(1)	
C(14)	22(1)	27(1)	27(1)	3(1)	5(1)	12(1)	
C(15)	15(1)	31(1)	22(1)	2(1)	4(1)	5(1)	
C(16)	17(1)	21(1)	16(1)	1(1)	2(1)	2(1)	

Tabela 48. Coordenadas de hidrogênio (x 10^4) e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å²x 10^3) para **7**.

· · · ·	Х	У	Z	U(eq)	
H(4)	557	5607	2149	24	
H(5)	-294	4472	3059	27	
H(6)	54	2798	3630	27	
H(7)	1280	2304	3339	23	

H(12)	3325	947	2313	23	
H(13)	4273	-242	2405	30	
H(14)	5486	254	2139	30	
H(15)	5748	1934	1635	27	
H(16)	4810	3137	1555	22	

Tabela 49. Ângulos de torsão [°] para 7.

Ligação	Ângulo (°)
C(9)-N(2)-N(3)-C(10)	0,6(2)
Mn(1)-N(2)-N(3)-C(10)	-166,94(14)
C(8)-N(1)-C(4)-C(5)	-1,2(3)
Mn(1)-N(1)-C(4)-C(5)	173,17(15)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	0,1(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0,9(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0,6(3)
C(4)-N(1)-C(8)-C(7)	1,5(3)
Mn(1)-N(1)-C(8)-C(7)	-173,57(15)
C(4)-N(1)-C(8)-C(9)	-179,13(16)
Mn(1)-N(1)-C(8)-C(9)	5,80(19)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-0,6(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179,88(18)
N(3)-N(2)-C(9)-O(4)	-0,2(2)
Mn(1)-N(2)-C(9)-O(4)	170,38(11)
N(3)-N(2)-C(9)-C(8)	-178,48(15)
Mn(1)-N(2)-C(9)-C(8)	-7,9(2)
C(10)-O(4)-C(9)-N(2)	-0,2(2)
C(10)-O(4)-C(9)-C(8)	177,90(18)
N(1)-C(8)-C(9)-N(2)	1,3(2)
C(7)-C(8)-C(9)-N(2)	-179,38(18)
N(1)-C(8)-C(9)-O(4)	-176,71(16)
C(7)-C(8)-C(9)-O(4)	2,6(3)
N(2)-N(3)-C(10)-O(4)	-0,8(2)
N(2)-N(3)-C(10)-C(11)	178,66(17)
C(9)-O(4)-C(10)-N(3)	0,6(2)
C(9)-O(4)-C(10)-C(11)	-178,86(16)
N(3)-C(10)-C(11)-C(16)	8,2(3)
O(4)-C(10)-C(11)-C(16)	-172,41(16)
N(3)-C(10)-C(11)-C(12)	-172,62(19)
O(4)-C(10)-C(11)-C(12)	6,8(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1,8(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-177,37(18)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,2(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1,5(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1,7(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0,1(3)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1,7(3)
C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	177,56(17)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

Apêndice G – Dados cristalográficos e refinamento do composto [Re(OXAH)(CO)₃Br] (9).

Tabela 50. Dados cristalográficos e refinamento do composto	9
---	----------

Código de identificação	reoxah_sq	
Fórmula empírica	C16 H9 CI N3 O4 Re	
Massa molar (g mol ⁻¹)	528,91	
Temperatura	120(2) K	
Comprimento de onda	1,54184 Å	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	P21/c	
Dimensões da cela unitária	a = 9,8969(2) Å	<i>α</i> = 90°.
	b = 6,7729(2) Å	$\beta = 90.232(2)^{\circ}$.
	c = 26,6798(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1788,35(8) Å ³	•
Z	4	
Densidade calculada	1,964 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	14,901 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Tamanho do cristal	0,231x0,160x0,028 mm ³	
Intervalo de teta	3,313 to 76,871°,	
Intervalo de índice	-12<=h<=12,-7<=k<=8,	
33<= <	=33	
Reflexões coletadas	21148	
Reflexões únicas	3769 [R(int) = 0,0732]	
Complemento para teta = 67,684°	100,0 %	
Correção de absorção	Gaussiana	
Max. e min. de transmissão	1,000 and 0,519	
Método de refinamento	Mínimos – quadrados / Matriz	
comple	eta em F ²	
Dados/restriçõe/parâmetros	3769 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F ²	1,124	
Índice R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0509, wR2 = 0,1244	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0540, wR2 = 0,1265	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença de pico e buraco	1,627 and -1,478 e,Å ⁻³	

Tabela 51. Coordenadas atômicas (x 10^4) e parâmetros equivalentes de deslocamento isotrópico (Å2x 10^3) para **9**. U(eq) é definido como um terço do traço do tensor Uij ortogonalizado.

	Х	у	Z	U(eq)	
Re(1)	3246(1)	3201(1)	3799(1)	26(1)	
CI(1)	3518(2)	5170(3)	4571(1)	36(1)	
O(1)	1013(8)	5933(14)	3401(3)	63(2)	
O(2)	1096(7)	475(11)	4259(3)	46(2)	
O(3)	2959(6)	956(10)	2814(2)	39(1)	
O(4)	7111(5)	5638(8)	3632(2)	26(1)	
N(1)	5048(6)	1611(9)	4083(2)	24(1)	
N(2)	4970(6)	4942(10)	3570(2)	25(1)	
N(3)	5166(6)	6692(10)	3306(2)	26(1)	
C(1)	1830(9)	4924(15)	3556(4)	41(2)	
C(2)	1888(8)	1487(13)	4086(3)	33(2)	
C(3)	3108(8)	1726(12)	3173(3)	26(2)	
C(4)	5049(9)	-102(12)	4323(3)	30(2)	
C(5)	6237(9)	-921(13)	4532(3)	33(2)	
C(6)	7424(9)	102(14)	4491(3)	35(2)	

C(7)	7458(9)	1893(13)	4239(3)	33(2)	
C(8)	6260(8)	2601(12)	4041(3)	28(2)	
C(9)	6110(7)	4365(12)	3750(3)	25(2)	
C(10)	6449(7)	7053(11)	3351(3)	24(1)	
C(11)	7194(8)	8718(12)	3166(3)	26(2)	
C(12)	8554(8)	9008(13)	3284(3)	31(2)	
C(13)	9220(8)	10652(15)	3102(3)	37(2)	
C(14)	8555(10)	12029(14)	2804(3)	38(2)	
C(15)	7210(9)	11708(14)	2680(3)	37(2)	
C(16)	6521(8)	10095(13)	2857(3)	31(2)	

Tabela 52. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para 9 .					
Ligação	Comprimentos (Å)	Ligação	Ângulo (°)		
Re(1)-C(1)	1,934(10)	C(1)-Re(1)-C(2)	89,5(4)		
Re(1)-C(2)	1,936(8)	C(1)-Re(1)-C(3)	88,5(4)		
Re(1)-C(3)	1,951(8)	C(2)-Re(1)-C(3)	89,1(4)		
Re(1)-N(2)	2,164(6)	C(1)-Re(1)-N(2)	98,5(3)		
Re(1)-N(1)	2,214(6)	C(2)-Re(1)-N(2)	171,1(3)		
Re(1)-Cl(1)	2,467(2)	C(3)-Re(1)-N(2)	95,1(3)		
O(1)-C(1)	1,136(12)	C(1)-Re(1)-N(1)	171,8(3)		
O(2)-C(2)	1,140(11)	C(2)-Re(1)-N(1)	97,6(3)		
O(3)-C(3)	1,100(10)	C(3)-Re(1)-N(1)	95,6(3)		
O(4)-C(9)	1,352(9)	N(2)-Re(1)-N(1)	74,2(2)		
O(4)-C(10)	1,380(9)	C(1)-Re(1)-Cl(1)	91,7(3)		
N(1)-C(4)	1,325(10)	C(2)-Re(1)-Cl(1)	93,9(3)		
N(1)-C(8)	1,379(10)	C(3)-Re(1)-Cl(1)	177,0(2)		
N(2)-C(9)	1,286(10)	N(2)-Re(1)-Cl(1)	81,87(18)		
N(2)-N(3)	1,392(9)	N(1)-Re(1)-Cl(1)	83,84(18)		
N(3)-C(10)	1,297(10)	C(9)-O(4)-C(10)	102,9(6)		
C(4)-C(5)	1,412(12)	C(4)-N(1)-C(8)	117,8(7)		
C(4)-H(4)	0,9500	C(4)-N(1)-Re(1)	126,1(5)		
C(5)-C(6)	1,368(13)	C(8)-N(1)-Re(1)	115,8(5)		
C(5)-H(5)	0,9500	C(9)-N(2)-N(3)	108,9(6)		
C(6)-C(7)	1,387(12)	C(9)-N(2)-Re(1)	114,8(5)		
C(6)-H(6)	0,9500	N(3)-N(2)-Re(1)	136,0(5)		
C(7)-C(8)	1,381(11)	C(10)-N(3)-N(2)	104,7(6)		
C(7)-H(7)	0,9500	O(1)-C(1)-Re(1)	178,2(9)		
C(8)-C(9)	1,433(11)	O(2)-C(2)-Re(1)	179,3(8)		
C(10)-C(11)	1,436(11)	O(3)-C(3)-Re(1)	175,7(8)		
C(11)-C(12)	1,396(11)	N(1)-C(4)-C(5)	122,2(8)		
C(11)-C(16)	1,410(11)	N(1)-C(4)-H(4)	118,9		
C(12)-C(13)	1,383(12)	C(5)-C(4)-H(4)	118,9		
C(12)-H(12)	0,9500	C(6)-C(5)-C(4)	118,9(8)		
C(13)-C(14)	1,389(13)	C(6)-C(5)-H(5)	120,5		
-------------	-----------	-------------------	----------	--	
C(13)-H(13)	0,9500	C(4)-C(5)-H(5)	120,5		
C(14)-C(15)	1,388(13)	C(5)-C(6)-C(7)	120,2(8)		
C(14)-H(14)	0,9500	C(5)-C(6)-H(6)	119,9		
C(15)-C(16)	1,373(12)	C(7)-C(6)-H(6)	119,9		
C(15)-H(15)	0,9500	C(8)-C(7)-C(6)	117,8(8)		
C(16)-H(16)	0,9500	C(8)-C(7)-H(7)	121,1		
		C(6)-C(7)-H(7)	121,1		
		N(1)-C(8)-C(7)	123,1(8)		
		N(1)-C(8)-C(9)	111,2(7)		
		C(7)-C(8)-C(9)	125,7(8)		
		N(2)-C(9)-O(4)	111,2(7)		
		N(2)-C(9)-C(8)	123,0(7)		
		O(4)-C(9)-C(8)	125,8(7)		
		N(3)-C(10)-O(4)	112,4(7)		
		N(3)-C(10)-C(11)	128,3(7)		
		O(4)-C(10)-C(11)	119,2(7)		
		C(12)-C(11)-C(16)	119,4(8)		
		C(12)-C(11)-C(10)	122,0(7)		
		C(16)-C(11)-C(10)	118,6(7)		
		C(13)-C(12)-C(11)	119,7(8)		
		C(13)-C(12)-H(12)	120,1		
		C(11)-C(12)-H(12)	120,1		
		C(12)-C(13)-C(14)	121,0(8)		
		C(12)-C(13)-H(13)	119,5		
		C(14)-C(13)-H(13)	119,5		
		C(15)-C(14)-C(13)	118,9(8)		
		C(15)-C(14)-H(14)	120,5		
		C(13)-C(14)-H(14)	120,5		
		C(16)-C(15)-C(14)	121,3(8)		
		C(16)-C(15)-H(15)	119,3		
		C(14)-C(15)-H(15)	119,3		
		C(15)-C(16)-C(11)	119,6(8)		
		C(15)-C(16)-H(16)	120,2		

de des	ocamento	anisotropico a	assume a lo	nnazp= [n=	a -0 - + 2 i		•
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Re(1)	23(1)	25(1)	31(1)	1(1)	2(1)	-1(1)	
Cl(1)	41(1)	31(1)	36(1)	-2(1)	6(1)	-4(1)	
O(1)	44(4)	70(5)	77(5)	14(4)	1(4)	34(4)	
O(2)	37(3)	50(4)	53(4)	9(3)	5(3)	-18(3)	
O(3)	40(3)	33(3)	45(4)	0(3)	-2(3)	1(3)	
O(4)	25(2)	20(3)	35(3)	3(2)	1(2)	0(2)	
N(1)	24(3)	18(3)	30(3)	2(2)	0(2)	8(2)	
N(2)	22(3)	25(3)	30(3)	2(3)	2(2)	-6(2)	
N(3)	24(3)	26(3)	29(3)	2(3)	-1(2)	-3(3)	
C(1)	32(4)	46(6)	45(5)	-5(4)	12(4)	-5(4)	
C(2)	28(4)	33(5)	38(4)	2(4)	2(3)	-3(3)	
C(3)	31(4)	23(4)	25(4)	0(3)	-4(3)	-7(3)	
C(4)	37(4)	23(4)	29(4)	0(3)	4(3)	4(3)	
C(5)	45(5)	26(4)	28(4)	5(3)	2(3)	6(4)	
C(6)	39(4)	34(5)	33(4)	4(3)	-3(3)	3(4)	
C(7)	31(4)	34(5)	33(4)	2(3)	-3(3)	-1(3)	
C(8)	24(3)	22(4)	37(4)	-3(3)	0(3)	4(3)	
C(9)	25(3)	24(4)	27(3)	-1(3)	1(3)	-3(3)	
C(10)	25(3)	18(4)	29(4)	-1(3)	1(3)	3(3)	
C(11)	25(3)	23(4)	29(4)	-2(3)	2(3)	0(3)	
C(12)	24(4)	28(4)	41(4)	2(3)	0(3)	5(3)	
C(13)	27(4)	47(5)	38(4)	-2(4)	-1(3)	-13(4)	
C(14)	44(5)	31(5)	40(5)	7(4)	0(4)	-15(4)	
C(15)	42(5)	31(5)	38(4)	11(4)	-5(4)	-4(4)	
C(16)	30(4)	28(4)	35(4)	4(3)	-2(3)	3(3)	

Tabela 53. Parâmetros de deslocamento anisotrópico (Å²x 10³) para **9.** O expoente do fator de deslocamento anisotrópico assume a forma: $-2p^2$ [h² a *²U¹¹ + 2 h k a * b * U¹²].

Tabela 54. Coordenadas de hidrogênio (x 10^4) e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å²x 10^3) para **9**.

•	Х	У	Z	U(eq)	
H(4)	4222	-802	4357	35	
H(5)	6213	-2162	4697	40	
H(6)	8228	-417	4635	42	
H(7)	8277	2609	4203	39	
H(12)	9021	8081	3488	37	
H(13)	10147	10843	3182	45	
H(14)	9014	13171	2688	46	
H(15)	6757	12623	2469	45	
H(16)	5597	9907	2772	37	

Tabela 55. Ângulos de torsão [°] para 9.

Ligação	Ângulo (°)		
C(9)-N(2)-N(3)-C(10)	-0,1(8)		
Re(1)-N(2)-N(3)-C(10)	172,4(6)		
C(8)-N(1)-C(4)-C(5)	-0,2(11)		
Re(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-174,1(6)		
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	1,0(12)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1,4(13)		
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0,9(13)		
C(4)-N(1)-C(8)-C(7)	-0,3(12)		
Re(1)-N(1)-C(8)-C(7)	174,2(6)		
C(4)-N(1)-C(8)-C(9)	176,9(7)		
Re(1)-N(1)-C(8)-C(9)	-8,6(8)		
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-0,1(13)		
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-176,8(8)		
N(3)-N(2)-C(9)-O(4)	0,6(9)		

Re(1)-N(2)-C(9)-O(4)	-173,7(5)
N(3)-N(2)-C(9)-C(8)	-179,9(7)
Re(1)-N(2)-C(9)-C(8)	5,8(10)
C(10)-O(4)-C(9)-N(2)	-0,8(8)
C(10)-O(4)-C(9)-C(8)	179,7(7)
N(1)-C(8)-C(9)-N(2)	2,0(11)
C(7)-C(8)-C(9)-N(2)	179,0(8)
N(1)-C(8)-C(9)-O(4)	-178,5(7)
C(7)-C(8)-C(9)-O(4)	-1,5(13)
N(2)-N(3)-C(10)-O(4)	-0,4(8)
N(2)-N(3)-C(10)-C(11)	-177,6(7)
C(9)-O(4)-C(10)-N(3)	0,7(8)
C(9)-O(4)-C(10)-C(11)	178,2(7)
N(3)-C(10)-C(11)-C(12)	173,6(8)
O(4)- $C(10)$ - $C(11)$ - $C(12)$	-3,5(11)
N(3)-C(10)-C(11)-C(16)	-6,3(12)
O(4)-C(10)-C(11)-C(16)	176,7(7)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,8(12)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-179,1(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,2(14)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1,5(14)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1,8(15)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0,8(14)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0,5(12)
C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	179,4(8)

Apêndice H – Dados referentes as excitações determinadas via TD-DFT/TDA para os compostos 7-9.

Energy							
State	eV	nm	f	$ ^2$	Attribution ^a		
		Mn(O)	KAH)(CO)₃Br (1)				
S ₁	3,06	405	0,00181	0,02	$\begin{array}{l} \text{H-1} \rightarrow \text{L+3 (25)} \\ \text{H} \rightarrow \text{L+3 (25)} \end{array}$		
S ₂	3,21	385	0,01548	0,19	$\begin{array}{l} H\text{-}1 \rightarrow L\text{+}3 \ (19) \\ H \rightarrow L\text{+}5 \ (13) \end{array}$		
S ₇	4,05	306	0,03993	0,40	$H \rightarrow L(74)$		
S ₈	4,12	300	0,04900	0,48	$H-1 \rightarrow L (75)$		
S ₁₂	4,86	255	0,14093	1,18	$\begin{array}{l} \text{H-2} \rightarrow \text{L} \ (10) \\ \text{H} \rightarrow \text{L+7} \ (22) \\ \text{H} \rightarrow \text{L+9} \ (12) \end{array}$		
S ₁₃	4,86	255	0,52667	4,42	$\begin{array}{l} \text{H-2} \rightarrow \text{L} \ (23) \\ \text{H-1} \rightarrow \text{L} \ (36) \end{array}$		
S ₂₁	5,34	232	0,22994	1,75	H-2 → L (23) H-1 → L (36)		
		Mn(OXA	NMe₂)(CO)₃Br ((2)			
S ₁	3,06	405	0,00157	0,02	$H-1 \rightarrow L+3 (31)$ $H-2 \rightarrow L+3 (12)$		
S ₂	3,20	387	0,01597	0,20	$H-2 \rightarrow L+3 (32)$ $H-2 \rightarrow L+13 (13)$		
S 7	4,12	300	0,59945	5,93	$\begin{array}{c} H \rightarrow L \ (40) \\ H\text{-}1 \rightarrow L \ (25) \end{array}$		
S ₉	4,35	285	0,53007	4,96	$H \rightarrow L (14)$ H-1 $\rightarrow L (28)$ H-1 $\rightarrow L+6 (28)$		
S ₁₀	4,47	276	0,05659	0,51	$H-1 \rightarrow L+6$ (61)		
S ₁₇	5,09	243	0,05834	0,46	$\begin{array}{l} H\text{-}4 \rightarrow L \ (21) \\ H \rightarrow L\text{+}1 \ (15) \end{array}$		
S ₂₃	5,44	228	0,05361	0,40	$\begin{array}{c} H-4 \rightarrow L \ (11) \\ H \rightarrow L \ (17) \\ H-1 \rightarrow L+2 \ (18) \end{array}$		
Re(OXAH)(CO)₃Br (3)							
S ₁	3,73	332	0,00180	0,02	$H \rightarrow L (77)$		
S ₂	3,92	316	0,10170	1,05	$H-1 \rightarrow L$ (81)		
S ₇	4,82	257	0,64018	5,41	$H-3 \rightarrow L$ (63)		
S ₈	5,02	246	0,13408	1,08	H-1 → L+4 (13) H-1 → L+5 (31)		
S ₁₂	5,28	234	0,08421	0,65	$H-2 \rightarrow L+1 (12)$ $H \rightarrow L+1 (29)$ $H \rightarrow L+2 (19)$		
S ₁₆	5,69	217	0,04788	0,34	$H-1 \rightarrow L+6 (12)$ $H-2 \rightarrow I+6 (20)$		
S ₂₂	5,93	209	0,05326	0,36	$H-7 \rightarrow L (17)$		

Tabela 56. Dados referentes as excitações determinadas via TD-DFT/TDA para os compostos **7-9**.

^aTransições com elevadas porcentagens de contribuição (>10%) são mostradas entre parênteses.

Apêndice I – **Dispositivo de luz utilizado na aplicação da radiação eletromagnética nos estudos de foto-liberação de CO dos compostos 1-3 e 7 e 8.**

