



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

Vinícius Acir Glitz

Síntese, caracterização e fotoliberação de monóxido de carbono utilizando ligantes organocalcogenados coordenados em compostos carbonílicos de manganês(I)

Florianópolis
2022

Vinícius Acir Glitz

Síntese, caracterização e fotoliberação de monóxido de carbono utilizando ligantes organocalcogenados coordenados em compostos carbonílicos de manganês(I)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Rosely Aparecida Peralta, Dra.
Coorientador: André Luiz Amorim, Dr.

Florianópolis
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Glitz, Vinícius Acir

Síntese, caracterização e fotoliberação de monóxido de carbono utilizando ligantes organocalcogenados coordenados em compostos carbonílicos de manganês(I) / Vinícius Acir Glitz ; orientadora, Rosely Aparecida Peralta, coorientador, André Luiz Amorim, 2022.

172 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. monóxido de carbono. 3. manganês(I). 4. photoCORM. I. Peralta, Rosely Aparecida. II. Amorim, André Luiz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Vinícius Acir Glitz

Síntese, caracterização e fotoliberação de monóxido de carbono utilizando ligantes organocalcogenados coordenados em compostos carbonílicos de manganês(I)

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

Profa. Adriana Passarella Gerola, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof. Roberto Santana da Silva, Dr.
Universidade de São Paulo

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

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Química - UFSC

Profa. Rosely Aparecida Peralta, Dra.
Orientadora

André Luiz Amorim, Dr.
Coorientador

Florianópolis, 25 de março de 2022.

AGRADECIMENTOS

Três anos atrás quando terminei a graduação, a primeira pessoa que agradei foi a mim mesmo. Hoje, eu não sei se devo fazer o mesmo agradecimento, pois o vinicius que está escrevendo agora só tem medos e inseguranças. A alegria e o entusiasmo que antes existiam, não estão aqui neste momento. Realizar este trabalho durante uma pandemia não foi fácil. Realizar este trabalho com a cobrança que tive, muito menos. Mas, eu percebo que por trás de tudo, eu sou a pessoa que mais me julga e me cobra. E mesmo assim, não acho que mereço me agradecer, principalmente sabendo dos meus erros. Porém eu sei e lembro quem fez parte deste trajeto, e a estas pessoas agradeço imensamente.

Agradeço aos meus pais, Irani e Milton por todo apoio e suporte incondicional que vocês me deram. Agradeço a minha irmã Jéssica por estar aqui comigo e dividir esta etapa da vida. A minha irmã Stella e o cunhas Anderlei, aos sobrinhos e afilhado Nicolas e Fernando, agradeço muito vocês por estarem comigo, mesmo estando a mais de 2300 km de distância. Agradeço a vocês do fundo do coração por estarem comigo mesmo distantes, por todo apoio e suporte. E novamente peço desculpas pela minha ausência, hoje entendo que nada justifica ela.

Agradeço a Gatito por me acompanhar a tantos anos e nunca me abandonar, por conseguir me entender melhor do que eu mesmo, e sempre aparecendo na hora certa pra ajudar.

Agradeço a Luisa, Maria, Renan e Roberto, por estarem comigo há tanto tempo, quem de nós imaginou lá nos idos de 2014 que estaríamos aonde estamos? Mas não tenho palavras pra agradecer pela amizade de vocês, bom, vocês devem me compreender. Não posso deixar de mencionar e agradecer ao Renan pelo entusiasmo e ter conseguido me levar para o surf, justamente o mais sedentário de todos.

Agradeço a Letícia, bom, você melhor que ninguém sabe o porquê te agradeço, não conseguiria colocar em palavras.

Agradeço a professora Rosely, que lá em 2018 me aceitou como IC e desde então continuamos juntos. Obrigado pela sua orientação, discussões e reclamações por causa da fonte das figuras estarem diferentes.

Agradeço ao meu querido coorientador André, que é um nenê, por todas as discussões e ensinamentos que me passastes, além de ter aceito me auxiliar mesmo estando com um pé fora da carreira acadêmica.

Agradeço ao LABINC pelo espaço, estrutura e discussões proporcionadas durante esses anos. A Dani, a Bruna G., Matheus, Lutuima, Laura, Edinara, Rafaella e Renan por tornarem esse ambiente mais divertido e também estressante. A Letícia I. e a Yara, por serem duas pessoas incríveis que tive oportunidade de trabalhar e auxiliar, e que felizmente ainda mantenho contato.

Agradeço ao sub-grupo do álcool pelas conversas, discussões e obviamente, as fofocas.

Agradeço ao pessoal do intervalo, que sempre tinha um argumento, bom ou péssimo, para descer e refletir sobre os experimentos errados.

Agradeço aos professores Dra. Adriana Gerola, Dr. Adolfo Horn Jr. e Dr. Roberto Santana, por terem aceito ler, avaliar e contribuir para o meu trabalho. Seus comentários foram de grande valia.

Agradeço às agências de financiamento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Catálise em Sistemas Moleculares e Nanoestruturados (INCT-Catálise).

Ao professor Dr. Fernando Xavier e a doutoranda Daniele Cocco Durigon pelas análises de NMR. Ao professor Dr. Adailton João Bortoluzzi pela coleta e tratamento dos dados cristalográficos. Ao Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia – LABINC, ao Laboratório de Biologia Molecular Estrutural – LABIME, à Central de Análises do Departamento de Química, ao Programa de Pós-graduação em Química e à Universidade Federal de Santa Catarina pelos recursos financeiros, servidores e estruturas fornecidas para a realização desta Dissertação de Mestrado.

*Você deve notar que não tem mais tutu
E dizer que não está preocupado
Você deve lutar pela xepa da feira
E dizer que está recompensado*

*Você deve estampar sempre um ar de alegria
E dizer: tudo tem melhorado
Você deve rezar pelo bem do patrão
E esquecer que está desempregado*

*Você merece, você merece
Tudo vai bem, tudo legal
Cerveja, samba, e amanhã, seu Zé
Se acabarem com o teu carnaval?*

*Você deve aprender a baixar a cabeça
E dizer sempre: muito obrigado
São palavras que ainda te deixam dizer
Por ser homem bem disciplinado*

*Deve pois só fazer pelo bem da nação
Tudo aquilo que for ordenado
Pra ganhar um fuscão no júízo final
E diploma de bem comportado*

*Você merece, você merece
Tudo vai bem, tudo legal
Cerveja, samba, e amanhã, seu Zé
Se acabarem com o teu Carnaval?*

*Mas você merece, você merece
Tudo vai bem, tudo legal
Cerveja, samba, e amanhã, seu Zé
Se acabarem com teu Carnaval?*

*Você, você merece, você merece
Tudo vai bem, tudo legal
E um fuscão no júízo final
Você merece
E diploma de bem comportado
Você merce, você merece
Esqueça que está desempregado
Você merece, você
Tudo vai bem, tudo legal
Que maravilha*

*Comportamento geral, **Luiz Gonzaga Jr***

RESUMO

O monóxido de carbono (CO) é usualmente conhecido pela sua letalidade devido a sua alta afinidade com a hemoglobina quando inalado, que conseqüentemente impede o transporte de oxigênio, porém, também pode ser utilizado para aplicações terapêuticas devido à sua capacidade de atuar no processo de sinalização celular, sendo necessário desenvolver novos meios para a sua aplicação terapêutica. Compostos carbonílicos de manganês(I) são capazes de liberar o monóxido de carbono quando se aplica uma fonte de energia, podendo ser a luz, por exemplo. Estes compostos são conhecidos como photoCORMs e em alguns casos são capazes de entregar o CO diretamente na célula alvo. Este trabalho tem como objetivo averiguar o efeito de grupo pendentes na fotoliberação de monóxido de carbono. Para isto, sintetizou-se cinco ligantes organocalcogenados com diferentes grupos substituintes, estes foram caracterizados pelas técnicas de espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se , espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta e visível. Na seqüência, os ligantes foram complexados com manganês(I), formando as espécies $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-L})]$, mantendo um braço pendente. Os compostos organometálicos foram caracterizados pelas técnicas citadas acima, além de análise elementar, difração de raios X, eletroquímica e condutimetria. Também se utilizou cálculos computacionais que apresentaram boas correlações teóricas-experimentais. Os diferentes grupos substituintes presentes nos ligantes não apresentaram influência significativa no valor de comprimento de onda máximo da MLCT responsável pela liberação de monóxido de carbono. Após a completa caracterização dos compostos, realizou-se os estudos de estabilidade em solvente não coordenante, onde os compostos permaneceram estáveis por um longo período. Em solvente coordenante, uma pequena quantidade das moléculas realizou a troca do brometo coordenado ao centro metálico por moléculas de solvente, formando uma nova espécie em solução. Sendo assim, os ensaios de fotoliberação foram acompanhados em CH_2Cl_2 utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta e visível, onde foi possível averiguar que o monóxido de carbono é liberado pela incidência de luz roxa (395 ± 5 nm) e inferir sobre o mecanismo de liberação

Palavras-chave: monóxido de carbono. manganês(I). photoCORM.

ABSTRACT

Carbon monoxide (CO) is usually known for its lethality due to its high affinity with hemoglobin when inhaled, which consequently prevents the transport of oxygen, however, it can also be used for therapeutic applications due to its ability to act in the cell signaling process, it is necessary to develop new means for its therapeutic application. Manganese(I) carbonyl compounds are capable of releasing carbon monoxide when an energy source is applied, such as light, for example. These compounds are known as photoCORMs and in some cases are capable of delivering CO directly to the target cell. This work aims to investigate the effect of pendant groups on the photorelease of carbon monoxide. For this reason, five organocalcogenated ligands with different substituent groups were synthesized, characterized by mass spectrometry, ^1H , ^{13}C and ^{77}Se nuclear magnetic resonance, and spectroscopy in the infrared region and in the ultraviolet and visible region. Subsequently, the ligands were complexed with manganese(I), forming the species $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-L})]$, maintaining a pendant moiety. The organometallic compounds were characterized by the techniques mentioned above, in addition to elemental analysis, X-ray diffraction, electrochemistry and conductimetry. Computational calculations that showed good theoretical-experimental correlations were also used. The different substituent groups present in the ligands showed no significant influence on the maximum wavelength value of MLCT responsible for the release of carbon monoxide. After the complete characterization of the compounds, stability studies were carried out in non-coordinating solvent, where the compounds remained stable for a long period. In coordinating solvent, a small amount of the molecules carried out the exchange of bromide coordinated to the metallic center by solvent molecules, forming a new species in solution. Photorelease assays were then followed in CH_2Cl_2 using spectroscopy techniques in the infrared region and in the ultraviolet and visible region, where it was possible to verify that carbon monoxide is released by the incidence of purple light (395 ± 5 nm) and infer about the release mechanism.

Keywords: carbon monoxide. manganese(I). photoCORM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Metalofármacos aprovadas nos Estados Unidos (FDA) e União Europeia (UE) classificado pelo centro metálico. Suplementos alimentares, agentes de imagens, anestésicos e implantes foram omitidos.	24
Figura 2 – Relação entre o nível de COHb e os seus efeitos em mamíferos. . .	25
Figura 3 – Produção de monóxido de carbono via catálise enzimática do grupo heme.	26
Figura 4 – Orbitais moleculares para o CO obtidos utilizando o <i>software</i> Orca, versão 4.2.1 via TD-DFT.	27
Figura 5 – Representação das interações σ e π entre o grupo carbonila e um átomo metálico.	28
Figura 6 – Gráfico de dispersão relacionando o comprimento de ligação carbono-oxigênio <i>versus</i> o comprimento de ligação metal-carbono.	29
Figura 7 – Relação entre o comprimento de ligação, estado de oxidação e frequência de estiramento para diferentes compostos de coordenação homoléticos, ao lado de cada metal está o número de CO coordenados.	30
Figura 8 – Profundidade de ativação no tecido para as photoCORMs conforme o comprimento de onda da luz aplicada.	32
Figura 9 – Mecanismo dissociativo proposto para a liberação de CO induzida por luz.	32
Figura 10 – Diagrama de orbital molecular do composto Cr(CO) ₆	33
Figura 11 – Diferentes photoCORMs de manganês tricarbonílicas publicadas na literatura.	35
Figura 12 – Síntese dos ligantes utilizados neste trabalho.	42
Figura 13 – bis(2-(<i>o</i> -toluilselenil)etil)amina (<i>o</i>-CH₃).	42
Figura 14 – bis(2-((<i>m</i> -(trifluorometil)fenil)selenil)etil)amina (<i>m</i>-CF₃).	43
Figura 15 – bis(2-((<i>p</i> -clorofenil)selenil)etil)amina (<i>p</i>-Cl).	44
Figura 16 – bis(2-((<i>p</i> -metoxifenil)selenil)etil)amina (<i>p</i>-OCH₃).	44
Figura 17 – bis(2-(<i>p</i> -toluilselenil)etil)amina (<i>p</i>-CH₃).	45
Figura 18 – Reação proposta para a obtenção dos compostos carbonílicos . . .	46
Figura 19 – Ligantes calcogenados utilizados e as suas nomenclaturas neste trabalho.	49
Figura 20 – Comparação entre os espectros de IR dos ligantes obtidos em pastilhas de KBr espectroscópico.	50

Figura 21 – Espectros de ^1H NMR dos ligantes em CDCl_3 (400 MHz). No Apêndice B são mostrados os espectros individualmente com as respectivas integrações de cada sinal.	53
Figura 22 – Identificação dos átomos de hidrogênios para comparação nos espectros de ^1H NMR dos ligantes calcogenados.	53
Figura 23 – Ampliação da região aromática (esquerda) e alifática (direita) dos espectros de ^1H NMR dos ligantes em CDCl_3 (400 MHz).	54
Figura 24 – Espectros de ^{13}C NMR dos ligantes em CDCl_3 (101 MHz).	58
Figura 25 – Identificação dos átomos de carbono para comparação nos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes calcogenados.	59
Figura 26 – Ampliação da região aromática e alifática dos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes em CDCl_3 (101 MHz).	60
Figura 27 – Desdobramento dos sinais dos carbonos C_f , C_g , C_h e C_j do ligante <i>m</i>-CF₃ em decorrência dos átomos de flúor. Sinais em 123,9 e 131,2 ppm omitidos para clareza.	61
Figura 28 – Espectros de ^{77}Se NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (38 MHz, ph_2Se_2).	62
Figura 29 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante <i>o</i>-CH₃ e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN	64
Figura 30 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante <i>m</i>-CF₃ e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN	64
Figura 31 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante <i>p</i>-Cl e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN	65
Figura 32 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante <i>p</i>-OCH₃ e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN	65
Figura 33 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante <i>p</i>-CH₃ e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN	66
Figura 34 – Espectro na região do ultravioleta e visível dos ligantes em CH_2Cl_2 , $\approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	67
Figura 35 – Compostos propostos e sintetizados neste trabalho.	69
Figura 36 – Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>o</i>-CH₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	70
Figura 37 – Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>m</i>-CF₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	71

Figura 38 – Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-Cl) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	71
Figura 39 – Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-OCH₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	72
Figura 40 – Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-CH₃) . Elipsoides com 40% de probabilidade.	72
Figura 41 – Representação da cela unitária do composto Mn(<i>p</i>-CH₃) . Átomos de hidrogênios omitidos por clareza.	73
Figura 42 – Diferentes estruturas similares aos compostos sintetizados.	77
Figura 43 – Figuras geradas com base nas estruturas otimizadas dos composto Mn(<i>o</i>-CH₃) (a), Mn(<i>m</i>-CF₃) (b), Mn(<i>p</i>-Cl) (c), Mn(<i>p</i>-OCH₃) (d) e Mn(<i>p</i>-CH₃) (e). Hidrogênios ligados aos carbonos omitidos para clareza.	78
Figura 44 – Comparação entre os espectros de IR do ligante <i>o</i>-CH₃ e do complexo Mn(<i>o</i>-CH₃) em KBr.	80
Figura 45 – Comparação entre os espectros de IR do ligante <i>m</i>-CF₃ e do complexo Mn(<i>m</i>-CF₃) em KBr.	81
Figura 46 – Comparação entre os espectros de IR do ligante <i>p</i>-Cl e do complexo Mn(<i>p</i>-Cl) em KBr.	81
Figura 47 – Comparação entre os espectros de IR do ligante <i>p</i>-OCH₃ e do complexo Mn(<i>p</i>-OCH₃) em KBr.	82
Figura 48 – Comparação entre os espectros de IR do ligante <i>p</i>-CH₃ e do complexo Mn(<i>p</i>-CH₃) em KBr.	82
Figura 49 – Comparação entre os espectros de IR dos ligantes em KBr com ampliação nos estiramentos carbonílicos	84
Figura 50 – Simetria local para o composto Mn(CO) ₃ junto com as operações de simetria de maior ordem para cada grupo de ponto.	85
Figura 51 – Representação dos estiramentos A₁ e E	87
Figura 52 – Diferentes compostos organometálicos e sua identificação neste trabalho.	87
Figura 53 – Soluções dos cinco compostos carbonílicos de manganês(I) em diclorometano ($\approx 1 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹).	90
Figura 54 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto Mn(<i>o</i>-CH₃) e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH ₃ CN.	92
Figura 55 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto Mn(<i>m</i>-CF₃) e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH ₃ CN.	92

Figura 56 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto Mn(<i>p</i>-Cl) e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH ₃ CN.	93
Figura 57 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto Mn(<i>p</i>-OCH₃) e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH ₃ CN.	94
Figura 58 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto Mn(<i>p</i>-CH₃) e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH ₃ CN.	94
Figura 59 – Espectros de ¹ H NMR para o composto Mn(<i>o</i>-CH₃) em CDCl ₃ , 400 MHz.	97
Figura 60 – Espectros de ¹ H NMR para o composto Mn(<i>m</i>-CF₃) em CDCl ₃ , 400 MHz.	97
Figura 61 – Espectros de ¹ H NMR para o composto Mn(<i>p</i>-Cl) em CDCl ₃ , 400 MHz.	98
Figura 62 – Espectros de ¹ H NMR para o composto Mn(<i>p</i>-OCH₃) em CDCl ₃ , 400 MHz.	98
Figura 63 – Espectros de ¹ H NMR para o composto Mn(<i>p</i>-CH₃) em CDCl ₃ , 400 MHz.	99
Figura 64 – Espectros de ¹³ C NMR para o composto Mn(<i>o</i>-CH₃) em CDCl ₃ , 101 MHz.	100
Figura 65 – Espectros de ¹³ C NMR para o composto Mn(<i>m</i>-CF₃) em CDCl ₃ , 101 MHz.	100
Figura 66 – Espectros de ¹³ C NMR para o composto Mn(<i>p</i>-Cl) em CDCl ₃ , 101 MHz.	101
Figura 67 – Espectros de ¹³ C NMR para o composto Mn(<i>p</i>-OCH₃) em CDCl ₃ , 101 MHz.	101
Figura 68 – Espectros de ¹³ C NMR para o composto Mn(<i>p</i>-CH₃) em CDCl ₃ , 101 MHz.	102
Figura 69 – Espectros de ⁷⁷ Se NMR para o composto Mn(<i>p</i>-Cl) em CDCl ₃ , 38 MHz, ph ₂ Se ₂	103
Figura 70 – Espectros de ⁷⁷ Se NMR para o composto Mn(<i>p</i>-OCH₃) em CDCl ₃ , 38 MHz, ph ₂ Se ₂	103
Figura 71 – Espectros de ⁷⁷ Se NMR para o composto Mn(<i>p</i>-CH₃) em CDCl ₃ , 38 MHz, ph ₂ Se ₂	104
Figura 72 – Voltamogramas cíclicos para os compostos carbonílicos de manganês (1 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ e TBAPF ₆ 0,1 mol L ⁻¹ , scan = 100 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo, referência: Ag/Ag ⁺ , auxiliar: platina.	105

Figura 73 – Espectros eletrônicos obtidos para os compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho em CH ₂ Cl ₂	107
Figura 74 – Sobreposição do espectro de absorção experimental (preto) com o espectro calculado (vermelho). As barras verticais representam as principais transições eletrônicas calculadas. a) Composto Mn(o-CH₃) . b) Composto Mn(m-CF₃) . c) Composto Mn(p-Cl)	110
Figura 75 – Sobreposição do espectro de absorção experimental (preto) com o espectro calculado (vermelho). As barras verticais representam as principais transições eletrônicas calculadas. a) Composto Mn(p-OCH₃) . b) Composto Mn(p-CH₃)	111
Figura 76 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor energia para os compostos Mn(o-CH₃) (a), Mn(m-CF₃) (b), Mn(p-Cl) (c) e Mn(p-OCH₃) (d).	112
Figura 77 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor energia para o composto Mn(p-CH₃)	113
Figura 78 – Variação na absorção da MLCT de cada composto em solução de CH ₂ Cl ₂ (a) e CH ₃ CN (b).	114
Figura 79 – Espectros eletrônicos dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH ₂ Cl ₂ e CH ₃ CN.	115
Figura 80 – Espectros de infravermelho (KBr) dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH ₂ Cl ₂	116
Figura 81 – Espectros de infravermelho (KBr) dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH ₃ CN.	116
Figura 82 – Espectro de infravermelho (KBr) comparativo dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH ₂ Cl e CH ₃ CN.	117
Figura 83 – Variação no espectro eletrônico em CH ₂ Cl ₂ utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para o composto: Mn(o-CH₃) (a) e (b).	119
Figura 84 – Variação no espectro eletrônico em CH ₂ Cl ₂ utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para os compostos: Mn(m-CF₃) (a) e (b); Mn(p-Cl) (c) e (d); Mn(p-OCH₃) (e) e (f).	120
Figura 85 – Variação no espectro eletrônico em CH ₂ Cl ₂ utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para os compostos: Mn(p-CH₃) (a) e (b).	121
Figura 86 – Fotoliberação utilizando LEDs roxos em CH ₂ Cl ₂ acompanhando a variação na região referente aos estiramentos carbonílicos no infravermelho para os compostos Mn(o-CH₃) (a); Mn(m-CF₃) (b); Mn(p-Cl) (c) e Mn(p-OCH₃) (d).	122

Figura 87 – Fotoliberação utilizando LEDs roxos em CH ₂ Cl ₂ acompanhando a variação na região referente aos estiramentos carbonílicos no infravermelho para o composto Mn(<i>p</i>-CH₃)	123
Figura 88 – Proposta de fotoliberação do CO para os compostos sintetizados neste trabalho.	124
Figura 89 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante <i>o</i>-CH₃	144
Figura 90 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante <i>m</i>-CF₃	144
Figura 91 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante <i>p</i>-Cl	145
Figura 92 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante <i>p</i>-OCH₃	145
Figura 93 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante <i>p</i>-CH₃	146
Figura 94 – Espectro de ¹ H NMR do ligante <i>o</i>-CH₃ em CDCl ₃ (400 MHz).	147
Figura 95 – Espectro de ¹ H NMR do ligante <i>m</i>-CF₃ em CDCl ₃ (400 MHz).	147
Figura 96 – Espectro de ¹ H NMR do ligante <i>p</i>-Cl em CDCl ₃ (400 MHz).	148
Figura 97 – Espectro de ¹ H NMR do ligante <i>p</i>-OCH₃ em CDCl ₃ (400 MHz).	148
Figura 98 – Espectro de ¹ H NMR do ligante <i>p</i>-CH₃ em CDCl ₃ (400 MHz).	149
Figura 99 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante <i>o</i>-CH₃ em CDCl ₃ (101 MHz).	149
Figura 100–Espectro de ¹³ C NMR do ligante <i>m</i>-CF₃ em CDCl ₃ (101 MHz).	150
Figura 101–Espectro de ¹³ C NMR do ligante <i>p</i>-Cl em CDCl ₃ (101 MHz).	150
Figura 102–Espectro de ¹³ C NMR do ligante <i>p</i>-OCH₃ em CDCl ₃ (101 MHz).	151
Figura 103–Espectro de ¹³ C NMR do ligante <i>p</i>-CH₃ em CDCl ₃ (101 MHz).	151
Figura 104–Espectro de ⁷⁷ Se NMR do ligante <i>o</i>-CH₃ em CDCl ₃ (38 MHz).	152
Figura 105–Espectro de ⁷⁷ Se NMR do ligante <i>m</i>-CF₃ em CDCl ₃ (38 MHz).	152
Figura 106–Espectro de ⁷⁷ Se NMR do ligante <i>p</i>-Cl em CDCl ₃ (38 MHz).	153
Figura 107–Espectro de ⁷⁷ Se NMR do ligante <i>p</i>-OCH₃ em CDCl ₃ (38 MHz).	153
Figura 108–Espectro de ⁷⁷ Se NMR do ligante <i>p</i>-CH₃ em CDCl ₃ (38 MHz).	154
Figura 109–Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>o</i>-CH₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	155
Figura 110–Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>m</i>-CF₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	157
Figura 111–Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-Cl) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	159
Figura 112–Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-OCH₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade.	161
Figura 113–Arranjo estrutural molecular do complexo Mn(<i>p</i>-CH₃) . Elipsoides com 50% de probabilidade	163
Figura 114–Espectro de infravermelho em KBr do composto Mn(<i>o</i>-CH₃)	165
Figura 115–Espectro de infravermelho em KBr do composto Mn(<i>m</i>-CF₃)	165
Figura 116–Espectro de infravermelho em KBr do composto Mn(<i>p</i>-Cl)	166
Figura 117–Espectro de infravermelho em KBr do composto Mn(<i>p</i>-OCH₃)	166

Figura 118—Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(*p*-CH₃)**. . . . 167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias dos principais estiramentos dos ligantes calcogenados. . .	51
Tabela 2 – Sinais, desdobramentos, constantes de acoplamentos (J) e atribuições dos espectros de ^1H NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (400 MHz).	57
Tabela 3 – Sinais, desdobramentos, constantes de acoplamentos (J) e atribuições dos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (101 MHz).	60
Tabela 4 – Sinais e atribuição dos espectros de ^{77}Se NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (38 MHz, ph_2Se_2).	63
Tabela 5 – Valores de m/z calculado e experimental obtidos para os ligantes em CH_3CN e a respectiva espécie proposta.	66
Tabela 6 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}), coeficiente de absorção (ϵ) e transições eletrônicas atribuídas dos ligantes calcogenados em diclorometano.	68
Tabela 7 – Parâmetros da célula unitária, principais comprimentos e ângulos de ligação dos complexos carbonílicos.	75
Tabela 8 – Comparação dos valores experimentais e computacionais. Erro em porcentagem.	79
Tabela 9 – Energias dos principais estiramentos dos compostos inorgânicos calcogenados.	83
Tabela 10 – Tabelas de caracteres: (a) C_{2v} (b) C_{3v}	85
Tabela 11 – Atribuição dos estiramentos referentes as carbonilas dos MCCs. . .	86
Tabela 12 – Estiramentos referentes as carbonilas para diferentes compostos encontrados na literatura, apresentados na Figura 52.	88
Tabela 13 – Valores experimentais (exp) e corrigidos referentes as frequências de estiramento dos grupos carbonilas.	89
Tabela 14 – Valores experimentais (exp) e calculados (calc) referente a análise elementar dos compostos de manganês sintetizados neste trabalho.	90
Tabela 15 – Valores de condutividade molar obtidos para os compostos de manganês.	91
Tabela 16 – Valores de m/z calculados e experimentais obtidos para os compostos organometálicos em CH_3CN e a respectiva espécie proposta.	95
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica. Soluções de aproximadamente $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , eletrólito de suporte TBAPF_6 , eletrodo de trabalho carbono vítreo, eletrodo referência Ag/Ag^+ e eletrodo auxiliar de platina. Potenciais corrigidos em relação ao Fc^+/Fc	106

Tabela 18 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}), coeficiente de absorção (ϵ) e transições eletrônicas atribuídas dos composto carbonílicos de manganês em diclorometano.	108
Tabela 19 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}) experimentais e calculados, força do oscilador (f_{osc}) e contribuição dos principais orbitais nas transições envolvidas.	109
Tabela 20 – Valores de condutividade molar obtidos para os compostos de manganês incubados em CH_2Cl_2 em CH_3CN	118
Tabela 21 – Valores de rendimento quântico e taxa de liberação para os compostos de manganês estudados neste trabalho em CH_2Cl_2 utilizando LEDs roxos.	124
Tabela 22 – Dados cristalográfico e refinamento do composto Mn(o-CH₃)	155
Tabela 23 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto Mn(o-CH₃)	156
Tabela 24 – Dados cristalográfico e refinamento do composto Mn(m-CF₃)	157
Tabela 25 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto Mn(m-CF₃)	158
Tabela 26 – Dados cristalográfico e refinamento do composto Mn(p-Cl)	159
Tabela 27 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto Mn(p-Cl)	160
Tabela 28 – Dados cristalográfico e refinamento do composto Mn(p-OCH₃)	161
Tabela 29 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto Mn(p-OCH₃)	162
Tabela 30 – Dados cristalográfico e refinamento do composto Mn(p-CH₃)	163
Tabela 31 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto Mn(p-CH₃)	164
Tabela 32 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto Mn(o-CH₃)	168
Tabela 33 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto Mn(m-CF₃)	169
Tabela 34 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto Mn(p-Cl)	170
Tabela 35 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto Mn(p-OCH₃)	171
Tabela 36 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto Mn(p-CH₃)	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	reflectância total atenuada, do inglês, <i>attenuated total reflectance</i>
CORM	molécula liberadora de CO, do inglês, <i>CO-releasing molecule</i>
CPCM	do inglês, <i>conductor-like polarizable continuum model</i>
DFT	teoria do funcional da densidade, do inglês, <i>density functional theory</i>
DMSO	dimetilsulfóxido
ESI-MS	espectrometria de massas com ionização por <i>electrospray</i> , do inglês, <i>electrospray ionization mass spectrometry</i>
HOMO	orbital de maior nível de energia ocupado, do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>
IR	espectroscopia na região do infravermelho, do inglês, <i>infrared spectroscopy</i>
LABIME	Laboratório de Biologia Molecular Estrutural
LABINC	Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia
LEDs	diodos emissores de luz, do inglês, <i>light emitting diodes</i>
LUMO	orbital de menor nível de energia não ocupado, do inglês, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MCC	compostos carbonílicos metálicos, do inglês, <i>metal carbonyl compounds</i>
MLCT	transferência de carga metal ligante, do inglês, <i>metal-to-ligand charge transfer</i>
NADPH	fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina
NMR	espectroscopia de ressonância magnética nuclear, do inglês, <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
photoCORM	molécula liberadora de CO ativada por luz, do inglês, <i>photoinduced CO-releasing molecule</i>
RMSD	desvio da raiz quadrática média, do inglês, <i>root-mean-square deviation</i>
TD-DFT	teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês, <i>time dependent density functional theory</i>
UV-Vis	espectroscopia na região do ultravioleta e visível, do inglês, <i>ultraviolet and visible spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

J	constante de acoplamento magnético (NMR)
λ_{max}	comprimento de onda máximo (UV-Vis)
ϵ	coeficiente de absorção molar (UV-Vis)
δ	deslocamento químico (NMR)
δ	modo vibracional de deformação angular (IR)
ν	modo vibracional de deformação axial (IR)
d	desdobramento do sinal em duplete (NMR)
m	desdobramento do sinal em multiplete (NMR)
td	desdobramento do sinal em triplo-duplete (NMR)
t	desdobramento do sinal em tripleto (NMR)
s	desdobramento do sinal em simpleto (NMR)
q	desdobramento do sinal em quadruplete (NMR)
χ_{vib}	representação redutível (teoria de grupo)
χ_i	caractere de uma operação i (teoria de grupo)
C	número de operações de simetria da mesma classe (teoria de grupo)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo Geral	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
2	CONTEXTUALIZAÇÃO	24
2.1	MONÓXIDO DE CARBONO	25
2.2	MOLÉCULAS LIBERADORAS DE MONÓXIDO DE CARBONO	30
3	PROPOSTA DESTE TRABALHO	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	37
4.2	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	37
4.2.1	Teste de precipitação	37
4.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho	37
4.2.3	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	38
4.2.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	38
4.2.5	Espectrometria de massas com ionização via <i>electrospray</i>	38
4.2.6	Análise elementar de C, H e N	39
4.2.7	Eletroquímica	39
4.2.8	Difratometria de raios X	39
4.2.9	Condutimetria	39
4.2.10	Química computacional	40
4.2.11	Estabilidade dos compostos carbonílicos metálicos	40
4.2.12	Ensaio de liberação fotoinduzida de monóxido de carbono	40
4.3	SÍNTESE DOS LIGANTES	41
4.4	SÍNTESE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS METÁLICOS	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES CALCOGENADOS	49
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho	50
5.1.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	52
5.1.3	Espectrometria de massas de alta resolução	63
5.1.4	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	67
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS DE MANGANÊS	68
5.2.1	Caracterizações no estado sólido	69
5.2.2	Caracterizações em solução	90
5.3	FOTOLIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO	113
5.3.1	Estabilidade dos MCCs	113

5.3.2	Ensaio de fotoliberação dos MCCs	118
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
7	PERSPECTIVAS	127
	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS LIGAN- TES	144
	APÊNDICE B – ESPETROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NU- CLEAR (^1H , ^{13}C E ^{77}SE) DOS LIGANTES	147
	APÊNDICE C – DADOS CRISTALOGRAFÍCOS	155
	APÊNDICE D – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MCCs .	165
	APÊNDICE E – COORDENADAS CARTESIANAS CALCULADAS	168

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade reconhece o monóxido de carbono como um agente mortal, já que a sua toxicidade ao ser inalado é conhecida. Porém, com a descoberta de que o monóxido de carbono também é produzido endogenamente no corpo humano, percebeu-se que o mesmo pode atuar como uma molécula sinalizadora, com efeitos benéficos para o ser humano.

Para o monóxido de carbono ser utilizado em nosso sistema biológico, é necessário encontrar uma forma de liberá-lo na célula alvo sem prejudicar o organismo. Uma possível solução para esta desvantagem é utilizar moléculas liberadoras de monóxido de carbono fotoativadas (photoCORMs), as quais são capazes de liberar o monóxido de carbono em quantidade controlada pela energia e fluxo de fótons da luz aplicada e em local específico pela incidência da luz.

Compostos organometálicos contendo em sua esfera de coordenação ligantes carbonílicos podem ser caracterizados como photoCORMs, pois são capazes de liberar o CO quando sofrem a incidência de luz, em comprimento de onda específico que irá depender da molécula sintetizada. Ao utilizar ligantes orgânicos coordenados ao centro metálico, além das carbonilas, é possível alterar as características físico-químicas do composto, melhorando a solubilidade em meio fisiológico e a liberação de CO, por exemplo.

Considerando os compostos estudados como fotoliberadores de CO, destacam-se os compostos de manganês(I), que possuem uma alta estabilidade em estado sólido, apresentam facilidade sintética e, graças às suas características fotossensíveis, possuem um bom controle na liberação do CO.

Como o objetivo fim de se sintetizar novas photoCORMs é sua possível aplicação biológica, além de ter o menor grau de toxicidade, é desejável que a luz incidente para a liberação do CO faça parte da janela fototerapêutica, na qual é possível uma boa penetração da luz no tecido.

Em face ao exposto, o questionamento científico para este projeto de pesquisa acadêmica de mestrado é:

A variação do efeito eletrônico, pela adição de diferentes grupos substituintes em ligantes organocalcogenados coordenados em compostos carbonílicos de manganês(I) influencia a estabilidade e a fotoliberação de monóxido de carbono?

A hipótese estudada é:

Se a adição de grupos substituintes com diferentes propriedades doadoras ou receptoras modula a liberação de monóxido de carbono, então é possível otimizar o gatilho de fotoliberação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho de dissertação tem como objetivo o estudo da viabilidade da fotoliberação de monóxido de carbono de cinco novos compostos organometálicos de manganês(I) visando possível aplicação terapêutica.

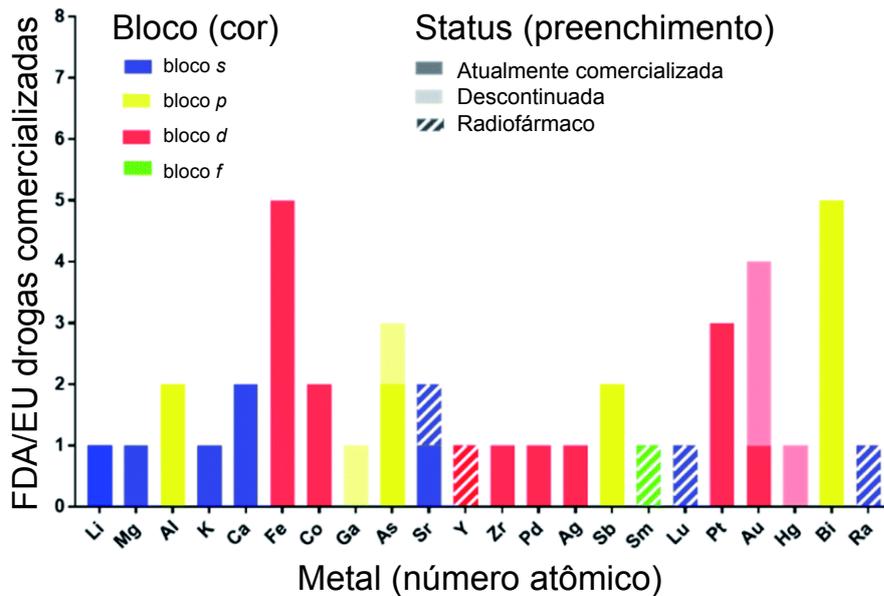
1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, purificar e caracterizar utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e selênio e espectrometria de massas dos seguintes compostos organocalcogenados:
 - bis(2-(*o*-toluilselenil)etil)amina (***o*-CH₃**);
 - bis(2-((*m*-(trifluorometil)fenil)selenil)etil)amina (***m*-CF₃**);
 - bis(2-((*p*-clorofenil)selenil)etil)amina (***p*-Cl**);
 - bis(2-((*p*-metoxifenil)selenil)etil)amina (***p*-OCH₃**);
 - bis(2-((*p*-toluilselenil)etil)amina (***p*-CH₃**);
- sintetizar, purificar e caracterizar utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e selênio, eletroquímica, difratometria de Raios X, análise elementar de hidrogênio, carbono e nitrogênio, espectrometria de massas, espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta-visível dos compostos organometálicos de manganês utilizando os ligantes sintetizados previamente, avaliando o efeito do grupo substituinte;
- realizar estudos computacionais e correlacionar com os resultados experimentais obtidos;
- avaliar a estabilidade dos compostos organometálicos sintetizados;
- estudar a fotoliberação de monóxido de carbono dos compostos organometálicos utilizando LEDs, acompanhando pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e na região do ultravioleta-visível.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO

Metalofármacos são compostos que possuem átomos metálicos em sua composição e apresentam alguma atividade medicinal, pesquisados para utilização como agentes anticancerígenos, antimicrobianos, antivirais e para muitas outras indicações (IMBERTI; SADLER, 2020). O exemplo mais conhecido é o da cisplatina, utilizada para o tratamento de câncer, mas desde à antiguidade, eram utilizados elementos como arsênio, ouro e ferro para tratar diferentes doenças. Atualmente, o desenvolvimento de novos compostos contendo metais é de grande importância na indústria farmacêutica, sendo estimado um investimento anual de aproximadamente U\$ 5 bilhões (HADJIKAKOU; HADJILIADIS, 2017). Na Figura 1 é apresentado um gráfico com o número de medicamentos contendo metais aprovados nos Estados Unidos e na União Europeia.

Figura 1 – Metalofármacos aprovadas nos Estados Unidos (FDA) e União Europeia (UE) classificado pelo centro metálico. Suplementos alimentares, agentes de imagens, anestésicos e implantes foram omitidos.



Fonte – Adaptado de Imberti e Sadler (2020).

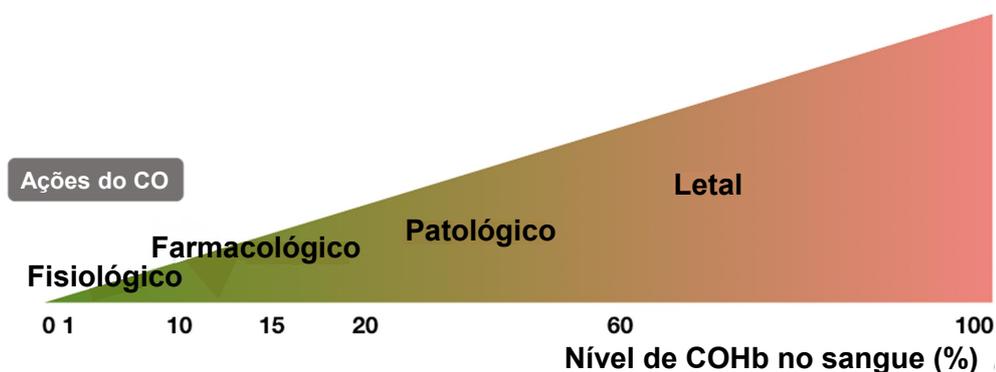
Uma das áreas de pesquisa que estuda as funções dos metais e de não-metais em processos biológicos é a bioinorgânica, a qual classifica elementos conforme a sua concentração, podendo ser elementos poluentes, contaminantes, benéficos e essenciais (STEPHANOS; ADISSON, 2014, p. 1–4). Dos diferentes elementos presentes na tabela periódica, o manganês por exemplo, é considerado um elemento essencial, sendo utilizado para terapia e diagnóstico. O selênio é utilizado para terapia e também é considerado um elemento essencial. Até mesmo o monóxido de carbono é investigado clinicamente para diferentes tratamentos (IMBERTI; SADLER, 2020).

2.1 MONÓXIDO DE CARBONO

O monóxido de carbono (CO) é uma molécula diatômica, sendo um gás incolor e inodoro presente no nosso dia a dia. É conhecido pela sua capacidade de levar à óbito quando inalado em determinadas concentrações, pois pode impedir o transporte de O₂ feito pela hemoglobina (ROSE *et al.*, 2017). No Brasil, entre os anos de 2008 e 2017 ocorreram 322 mortes por intoxicação de gás, causadas pelo monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre entre outros (ISTOÉ, 2019). Porém, desde o século XVIII cientistas já detectavam uma possível aplicação terapêutica para o monóxido de carbono (HOPPER *et al.*, 2021).

O nível de CO ligado a hemoglobina (COHb) pode ser representado como na Figura 2, sendo dividido em fisiológico, farmacológico, patológico e letal, dependendo da ação do CO. Acima de 20% do nível de COHb no sangue, a pessoa pode ter dor de cabeça, náusea, confusão mental, problemas cardíacos, entrar em coma, e obviamente, ir a óbito. Abaixo desta porcentagem, o monóxido de carbono apresenta efeitos farmacológicos benéficos ao ser humano (ROMÃO *et al.*, 2012).

Figura 2 – Relação entre o nível de COHb e os seus efeitos em mamíferos.



Fonte – Adaptado de Tien Vo *et al.* (2021).

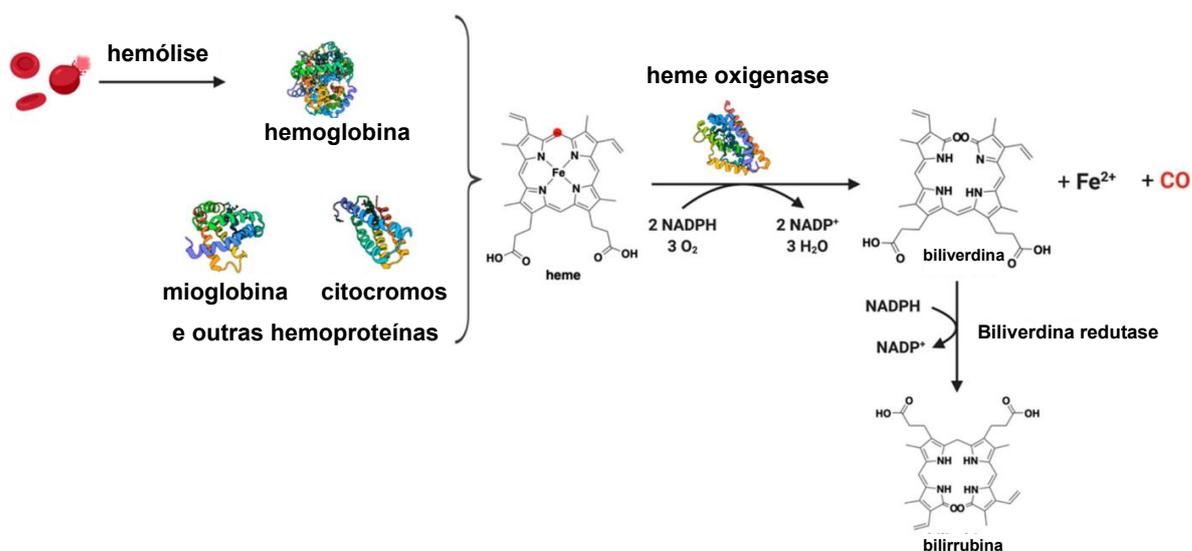
Em 1793 aparecem os primeiros indícios de que o monóxido de carbono apresenta efeitos farmacológicos no organismo, com o passar dos anos, novas pesquisas confirmaram essa aplicação. Vale ressaltar que os efeitos maléficos do CO já são conhecidos desde a antiguidade, sendo Aristóteles (350 a.C.) um dos primeiros a sugerir a intoxicação via fumaça de carvão. Apenas no século XX demonstrou-se a produção endógena de monóxido de carbono, primeiramente por Loeper e colaboradores em 1936, que atribuíram à combustão incompleta de açúcar (HOPPER *et al.*, 2021). Entre os anos 1949 – 1952, Sjöstrand demonstrou que a produção de CO ocorre a partir do catabolismo da hemoglobina (SJÖSTRAND, 1949; SJÖSTRAND, 1951; SJÖSTRAND, 1952).

Nas décadas seguintes o monóxido de carbono foi considerado um subproduto

residual sem sentido, até que em 1991 foi sugerido que o mesmo poderia atuar como uma molécula sinalizadora (MARKS *et al.*, 1991) e em 1993 foi realizada uma extensa caracterização do CO como neurotransmissor (VERMA *et al.*, 1993). Apenas em 1999 demonstrou-se os efeitos benéficos do CO inalado (OTTERBEIN; MANTELL; CHOI, A., 1999).

A produção do CO ocorre via ação enzimática, onde o grupo heme é degradado pela enzima heme oxigenase, produzindo biliverdina juntamente com ferro(II) e CO, como mostrado na Figura 3. Após este processo, a biliverdina é então reduzida para bilirrubina pela enzima biliverdina redutase. Para a degradação ocorrer é necessário também a presença dos cofatores fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH) e O₂ (MATSUI *et al.*, 2010; RYTER; ALAM; CHOI, A., 2006). Sintetizado, o CO é capaz de se difundir facilmente pelos tecidos do organismo, podendo atuar então nos canais iônicos (WILKINSON; KEMP, 2011) e em proteínas ativadas por mitógenos (OTTERBEIN *et al.*, 2000), por exemplo.

Figura 3 – Produção de monóxido de carbono via catálise enzimática do grupo heme.



Fonte – Adaptado de Hopper *et al.* (2020).

Como apresentado na Figura 2, em pequenas quantidades no organismo o monóxido de carbono pode apresentar efeitos benéficos, já que pode atuar como uma molécula sinalizadora (MANN, 2010). Estudos *in vivo* já demonstraram que o monóxido de carbono pode atuar como anti-inflamatório (DE LA CRUZ *et al.*, 2021; LV *et al.*, 2020), na proteção contra lesão de reperfusão tecidual (dano que acontece no organismo após a restauração do fluxo sanguíneo devido a isquemia, que é a desobstrução total ou parcial das artérias sanguíneas) (SANDOUKA *et al.*, 2006), vasodilatação (BARBÉ; ROCHETAING; KREHER, 2008), antiproliferativo (VÍTEK *et al.*, 2014), por exemplo, além de inúmeros estudos *in vitro* (GOEBEL; WOLLBORN, 2020;

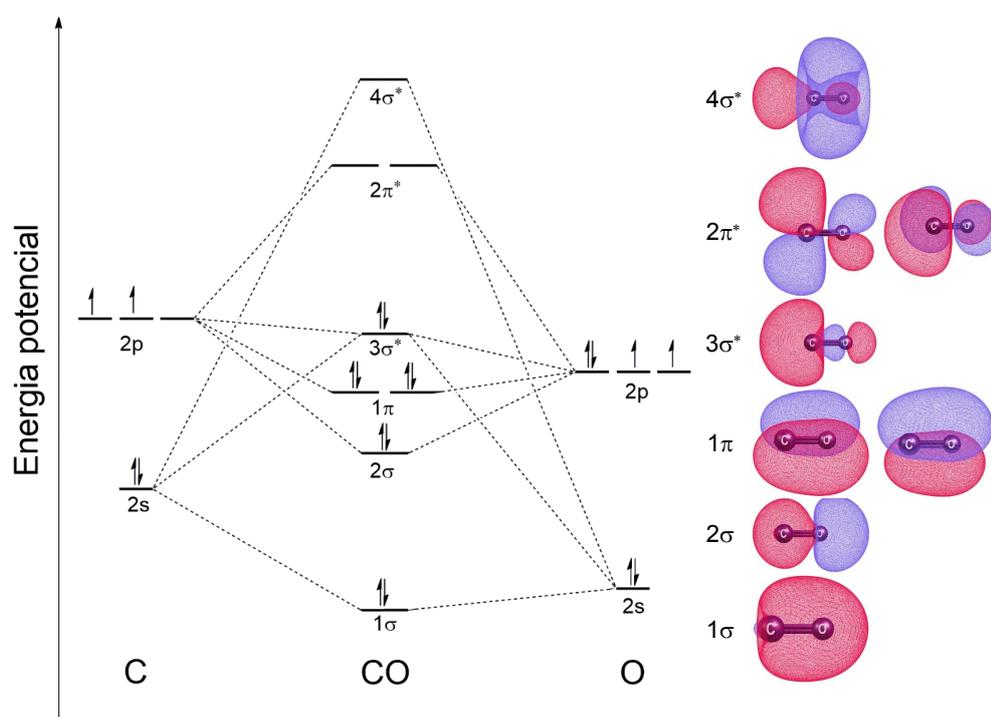
KNAUERT *et al.*, 2013).

Na química inorgânica, o CO é conhecido como grupo carbonila, um dos ligantes mais frequentemente encontrados na química organometálica. Este ligante é capaz de realizar ligações com diferentes centros metálicos dependendo do estado de oxidação do mesmo. Tais compostos também podem ser chamados de complexos carbonílicos. São encontrados tanto na forma binária, $Mn_2(CO)_{10}$, $Mo(CO)_6$ e $Fe_3(CO)_{12}$, por exemplo, como em combinação com outros ligantes (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 478).

Em soluções aquosas, o grupo carbonila coordena-se apenas com alguns poucos metais, como por exemplo com $CoSO_4$ ou $CoCl_2$, produzindo $Co_2(CO)_8$, que também pode ser obtido em solução aquosa de amônia. Já em solventes orgânicos e em atmosfera inerte, reage facilmente com muitos íons metálicos de baixa valência, formando ligações M–CO, também chamados de compostos carbonílicos metálicos (MCC, do inglês, *metal carbonyl compounds*) (ROMÃO *et al.*, 2012).

A preferência do CO reagir com metais pelo carbono pode ser explicada utilizando a Teoria do Orbital Molecular. No diagrama de nível de energia para o monóxido de carbono mostrado na Figura 4, podemos observar que o orbital de maior nível de energia ocupado (HOMO, do inglês, *highest occupied molecular orbital*) e seus dois orbitais π^* desocupados (LUMO, do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*) possuem seus lóbulos maiores sobre o carbono.

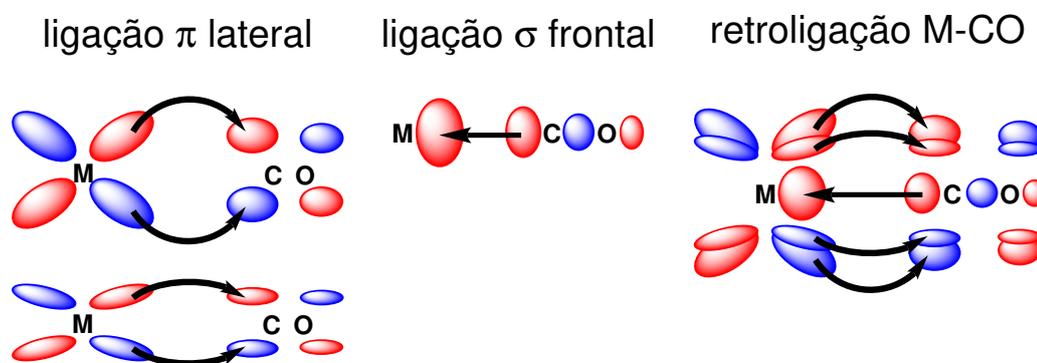
Figura 4 – Orbitais moleculares para o CO obtidos utilizando o *software* Orca, versão 4.2.1 via TD-DFT.



Fonte – Elaborado pelo autor, Glitz (2019).

Por intermédio do seu orbital HOMO, o CO é capaz de realizar ligações σ com um orbital metálico adequado, como por exemplo um orbital d não preenchido ou semi-preenchido, esta interação é considerada do tipo σ -doador. Já pelo seus orbitais LUMO, o CO é capaz de receber densidade eletrônica de um centro metálico com orbitais d de simetria adequada, considerada uma interação do tipo π -receptor. Estas interações, também chamadas de retroligação, são ilustradas na Figura 5. Conseqüentemente, o efeito destas duas ligações é sinérgico, a carbonila pode doar densidade eletrônica através do seu orbital σ^* e receber densidade eletrônica através dos seus orbitais π^* do átomo de metal ao qual está coordenado.

Figura 5 – Representação das interações σ e π entre o grupo carbonila e um átomo metálico.



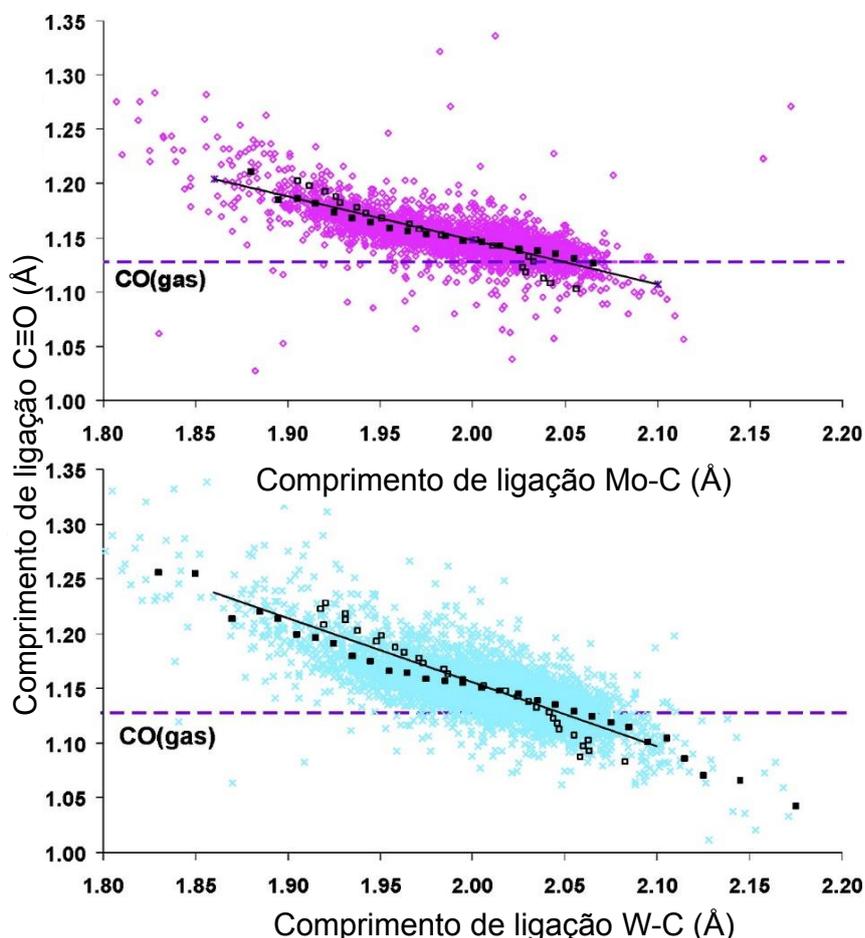
Fonte – Autor (2022).

Um dos efeitos da retroligação é a variação no comprimento da ligação carbono-oxigênio, sendo assim, é possível acompanhar o seu efeito pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e também pela cristalografia. O CO livre absorve em 2143 cm^{-1} na região do infravermelho, e quando coordenado aos metais do bloco d , a frequência de estiramento reduz para a faixa de $2100 - 1500\text{ cm}^{-1}$ (DOUGLAS; MCDANIEL; ALEXANDER, 1996, p. 598).

Hocking e Hambley (2007) estudaram mais de 20 000 estruturas que contêm o grupo carbonila como ligante terminal, reportadas ao banco de dados de cristalografia *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) até o ano de 2006. Neste trabalho, os autores verificaram o comprimento de ligação $\text{C}\equiv\text{O}$ e $\text{M}-\text{C}$ para diferentes metais coordenados ao CO. Relações interessantes foram observadas, como o já esperado fato de que ao diminuir o comprimento de ligação metal-carbono, a ligação carbono-oxigênio aumenta. Isso ocorre pois os demais ligantes coordenados ao centro metálico estão doando densidade eletrônica, aumentando conseqüentemente a retrodoação. Caso os ligantes estivessem retirando densidade eletrônica do centro metálico, a retrodoação iria enfraquecer e a ligação metal-carbono aumentar, conseqüentemente a ligação carbono-oxigênio diminuiria. Na Figura 6 é mostrada esta relação para os metais molibdênio (Mo) e tungstênio (W) e no trabalho dos autores é apresentada a

mesma relação para outros dezessete metais da primeira, segunda e terceira série de transição, todos mostram o mesmo perfil.

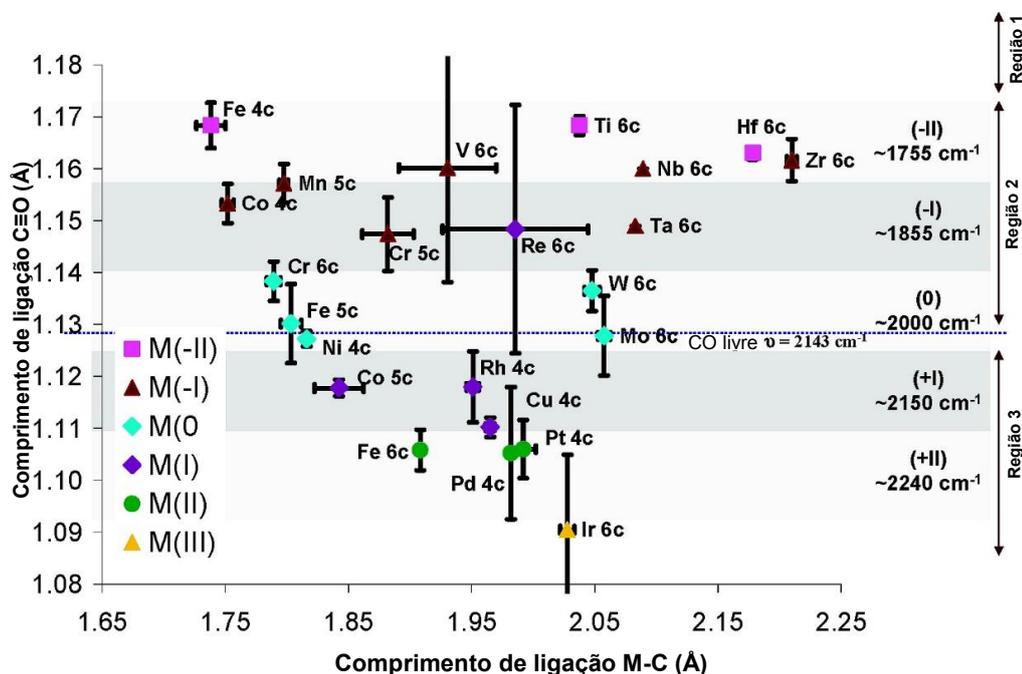
Figura 6 – Gráfico de dispersão relacionando o comprimento de ligação carbono-oxigênio *versus* o comprimento de ligação metal-carbono.



Fonte – Adaptado de Hocking e Hambley (2007).

Além disso, conforme o número atômico do metal aumenta, o comprimento da ligação carbono-oxigênio diminui, isso ocorre pois as energias dos orbitais *d* diminuem ao longo do período, conseqüentemente a ligação π se torna menos favorável, já que a retrodoação se torna menos efetiva. O estado de oxidação do metal também influencia na ligação carbono-oxigênio, como mostrado na Figura 7. Percebe-se que quanto maior for o estado de oxidação do metal, mais eletrodeficiente ele será e por conseqüência, a retrodoação será enfraquecida, deixando a ligação C–O com maior caráter de tripla. Por outro lado, se o estado de oxidação do metal for negativo (ou menos positivo), a retrodoação será fortalecida e, como conseqüência, a ligação carbono-oxigênio enfraquece e a frequência de estiramento do grupo carbonila diminui, ficando mais próxima de ligações C–O com caráter de dupla (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 487–489).

Figura 7 – Relação entre o comprimento de ligação, estado de oxidação e frequência de estiramento para diferentes compostos de coordenação homolépticos, ao lado de cada metal está o número de CO coordenados.



Fonte – Adaptado de Hocking e Hambley (2007).

Neste sentido, devido às variações que a ligação carbono-oxigênio apresenta decorrente do centro metálico e a densidade eletrônica compartilhada entre ambos, a síntese de novos compostos carbonílicos e a liberação de monóxido de carbono pode ser acompanhada utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X.

2.2 MOLÉCULAS LIBERADORAS DE MONÓXIDO DE CARBONO

Sabendo que o monóxido de carbono é produzido endogenamente e apresenta efeitos benéficos ao corpo e considerando a necessidade de se evitar o envenenamento por este gás, se faz necessário transportar o CO até a célula alvo sem prejudicar o sistema biológico. Uma forma de se fazer isso é utilizando as Moléculas Liberadoras de CO (CORMs, do inglês, *CO releasing molecules*) como pró-fármacos. Estas moléculas são capazes de transportar e liberar o monóxido de carbono, podendo ser compostos orgânicos, inorgânicos ou ancorados em nanomateriais. Diferentes efeitos terapêuticos destas moléculas já foram identificados, todos relacionados ao monóxido de carbono (ISMAILOVA *et al.*, 2018; KIM; CHOI, S., 2018; YANG, X. *et al.*, 2020).

Atualmente o CO pode ser levado ao organismo de três formas diferentes: via inalação (FREDENBURGH *et al.*, 2018; BATHOORN *et al.*, 2007), via CO saturado em meio líquido (BELCHER *et al.*, 2018; NAGAO *et al.*, 2016) e via sólido (moléculas orgâ-

nicas (POPOVA *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2018), inorgânicas (PINTO; MASCHARAK, 2020; ROMANSKI *et al.*, 2013; JACKSON *et al.*, 2011) e nanomateriais (YAN *et al.*, 2019)).

O termo CORM foi introduzido na literatura pela primeira vez pelo grupo de pesquisa de Motterlini (MOTTERLINI *et al.*, 2002; MANN, 2012), onde propuseram o uso farmacêutico de compostos liberadores de monóxido de carbono. Os primeiros compostos identificados e estudados para tal aplicação foram as moléculas $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$. Os dois primeiros compostos liberam CO sob incidência de luz e o composto de rutênio libera espontaneamente em DMSO. Os três apresentaram atividades vasculares, reduzindo a hipertensão aguda e vasodilatando os anéis aórticos de ratos pré-contraídos (MOTTERLINI *et al.*, 2002).

Compostos orgânicos também foram considerados como fontes de monóxido de carbono, como por exemplo, haloalcanos, aldeídos, oxalatos e ácidos orgânicos, porém essas substâncias foram rejeitadas devido ao seu perfil toxicológico desfavorável. Dentro das diferentes classes de compostos que fazem parte das CORMs, os compostos organometálicos carbonílicos apresentaram bons resultados e têm despertado interesse devido ao grande número de resultados publicados relacionados à sua aplicação medicinal (ADACH; BŁASZCZYK; OLAS, 2020). São utilizados metais como manganês, ferro, molibdênio, rutênio, rênio, entre outros (POL, 2021; ZHOU *et al.*, 2020; TIEN VO *et al.*, 2021).

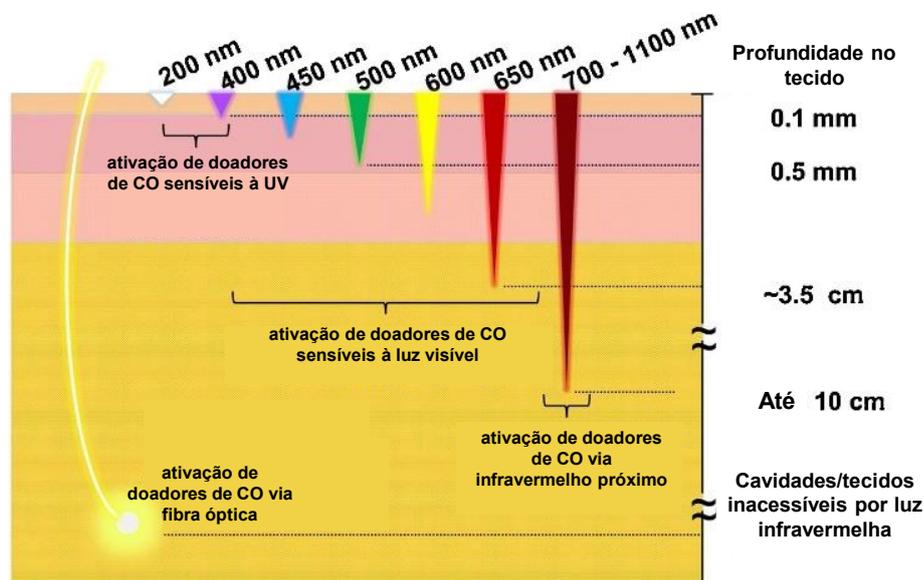
Existem diferentes gatilhos para a liberação de CO (YANG, X. *et al.*, 2021; KAUTZ; KUNZ; JANIÁK, 2016), como por exemplo, temperatura (KUNZ *et al.*, 2013), ativação por enzima (STAMELLOU *et al.*, 2014), alteração no pH (JI *et al.*, 2017), troca de ligante (LO IACONO *et al.*, 2011), aplicação de luz (AMORIM, A. *et al.*, 2020; WEISS, V. *et al.*, 2019) e oxidação (SEIXAS *et al.*, 2013).

Entre as opções para induzir a liberação do monóxido de carbono, uma que apresenta um bom controle espacial e temporal do CO liberado é a aplicação de luz. Isto ocorre devido ao fato de compostos organometálicos carbonílicos serem estáveis na ausência de luz e a liberação de uma ou mais moléculas de CO ocorrer apenas após a incidência da radiação eletromagnética em comprimento de onda específico (RIMMER; PIERRI; FORD, 2012; SCHATZSCHNEIDER, 2011).

Para uma molécula liberadora de CO ativada por luz (photoCORM, do inglês, *photoinduced CO-releasing molecule*) ser efetiva, ela deve apresentar algumas características como, por exemplo, a energia de liberação deve ser próxima da janela fototerapêutica, representada na Figura 8. Nesta janela, quanto mais próximo do infravermelho, mais efetivo será a penetração da luz, já que o tecido possui um baixo coeficiente de absorção nesta região do espectro. Além disso, os produtos fotogerados após a liberação do CO não devem precipitar ou prejudicar o organismo, além de serem estáveis em condições ambientes, permitindo que o CO seja liberado apenas *in*

situ (PINTO; MASCHARAK, 2020; FAIZAN *et al.*, 2019).

Figura 8 – Profundidade de ativação no tecido para as photoCORMs conforme o comprimento de onda da luz aplicada.

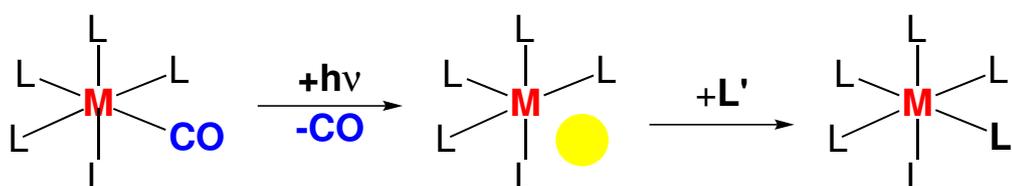


Fonte – Adaptado de Pinto e Mascharak (2020).

Para explicar inicialmente a liberação do grupo carbonila coordenado ao centro metálico, pode-se utilizar o mecanismo dissociativo. Nele, uma molécula octaédrica inicial estável no escuro ao sofrer incidência de luz ($h\nu$) libera uma (ou mais) moléculas de CO no meio, formando um intermediário pentacoordenado com 16 elétrons. Na sequência, uma molécula de solvente presente no meio (L') se coordena ao centro metálico, restaurando a estrutura para 18 elétrons (SCHATZSCHNEIDER, 2011).

Um mecanismo mais completo foi proposto pelo grupo de Kurz (SACHS *et al.*, 2016; BERENDS; KURZ, 2012) para photoCORMs de manganês tricarbônicas: ao receber a energia necessária ($h\nu$), o composto inicial é excitado e, na sequência, ocorre o relaxamento da molécula, que libera CO e coordena uma molécula de solvente presente no meio. Na segunda etapa então, além da aplicação de luz, o centro metálico também irá oxidar, no caso, $Mn(I) \rightarrow Mn(II)$, favorecendo a liberação das outras duas moléculas de CO ainda coordenadas. Por fim, o fotoproduto formado será um dímero.

Figura 9 – Mecanismo dissociativo proposto para a liberação de CO induzida por luz.

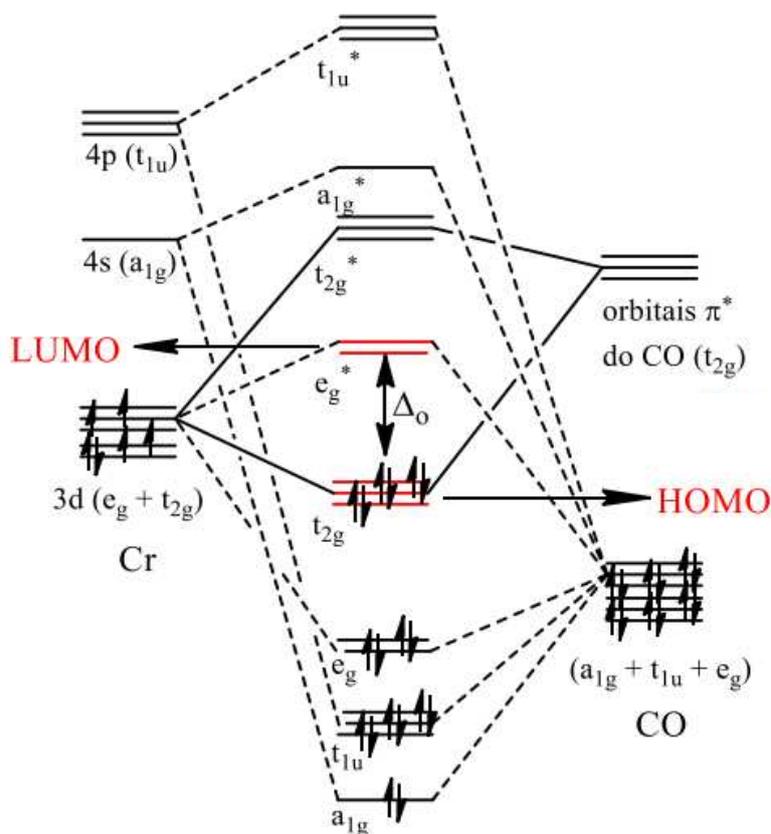


Fonte – Adaptado de Schatzschneider (2015).

Utilizando a espectroscopia eletrônica é possível encontrar a energia necessária para a liberação do monóxido de carbono dos compostos organometálicos, pois o espectro eletrônico nos mostra a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Essa é a energia necessária para ocorrer a liberação do CO, pois o elétron que está acomodado no HOMO será excitado ao LUMO, como consequência a ligação metal-carbono será enfraquecida, favorecendo a saída do grupo carbonila.

A partir do diagrama de orbital molecular para o $\text{Cr}(\text{CO})_6$ apresentado na Figura 10, como exemplo, observa-se que após o processo de foto-excitação, o elétron que está ocupando os orbitais t_{2g} (HOMO) passa a ocupar os orbitais antiligantes (LUMO). Conseqüentemente, a densidade eletrônica presente nos orbitais t_{2g} irá diminuir, enfraquecendo a retrodoação do centro metálico para a carbonila, permitindo que a ligação metal-carbono seja dissociada (ALABUGIN, 2019; PFENNIG, 2015, p. 678–679).

Figura 10 – Diagrama de orbital molecular do composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$.



Fonte – Adaptado de Vitor C. Weiss (2020).

Uma maneira de moldar a diferença de energia entre os orbitais de fronteira responsáveis pela liberação do CO, deslocando batocromicamente, é alterando o ligante que também está coordenado ao centro metálico, fazendo com que a luz utilizada faça parte da janela fototerapêutica. Na literatura é possível encontrar diferentes me-

tais utilizados em compostos identificados como photoCORMs, sendo os principais de manganês, ferro, rutênio ou rênio.

Blackmore e colaboradores sintetizaram quatro complexos de manganês utilizando o ligante 2-2'-bipiridina com diferentes substituintes nas posições 4 e 4', como mostrado na Figura 11a. Os compostos apresentaram os seguintes comprimentos de onda máximo: 412 nm (-^tBu), 415 nm (-H), 457 nm (-CF₃) e 510 nm (-NO₂). Os autores perceberam que quanto maior a capacidade de retirar elétrons do grupo substituinte, mais eletrodeficiente o ligante bipiridina ficou e conseqüentemente retirou uma maior densidade eletrônica do centro metálico, provocando um deslocamento batocrômico na banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT, do inglês, *metal-to-ligand charge transfer*), porém a liberação de CO ficou mais lenta. Os autores utilizaram uma lâmpada que emite em 415 nm para realizar a fotoliberação (HENKE *et al.*, 2020). Vale ressaltar que o comprimento de onda de fotoexcitação utilizada pelos autores, possui uma diferença de 95 nm para a MLCT do composto com substituinte -NO₂, conseqüentemente a liberação será mais lenta do que para os demais compostos.

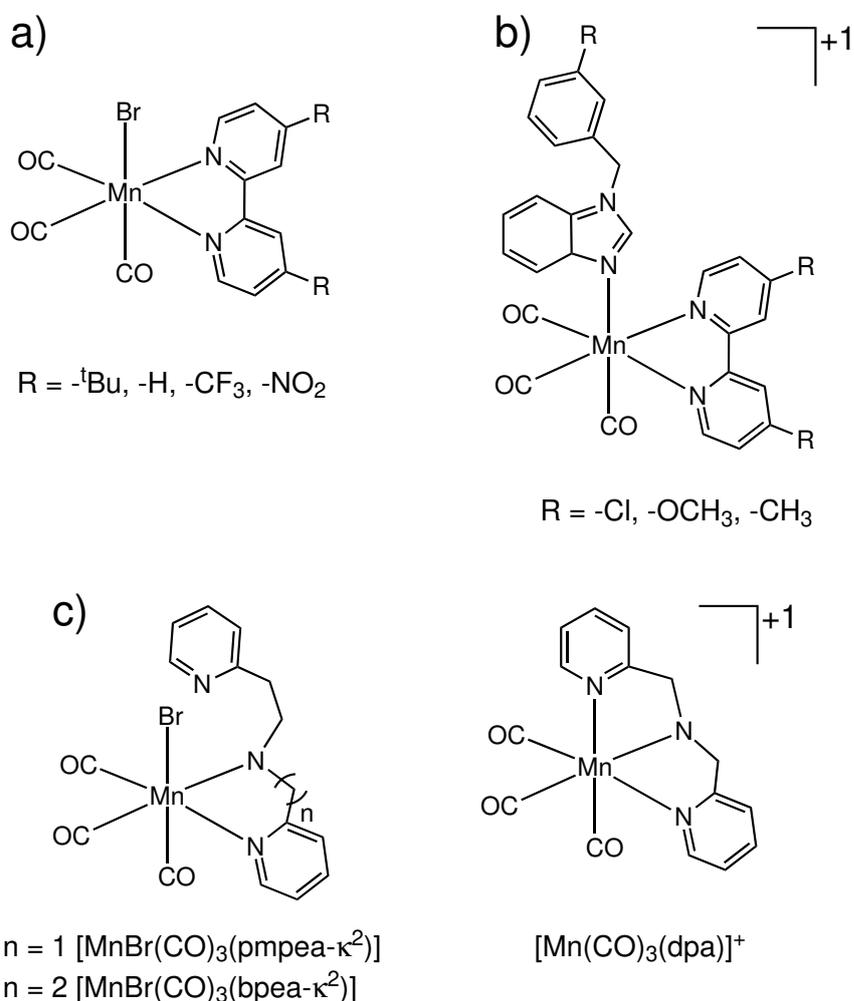
Já Özdemir e colaboradores também utilizaram o ligante 2-2'-bipiridina, porém trocaram o brometo coordenado ao centro metálico pelo benzimidazol com diferentes grupos substituintes, como mostrado na Figura 11b. A variação entre o comprimento de onda máximo para os três compostos foi de: -Cl (379 nm), -OCH₃ (378 nm) e -CH₃ (380 nm). Experimentos *in vitro* mostraram que os compostos inibiram a proliferação celular e exibiram efeito citotóxico em células de câncer de mama. Além disso, os grupos laterais dos compostos aumentaram os efeitos antitumorais na linhagem celular MCF-7 (ÜSTÜN *et al.*, 2016).

A diferença entre os comprimentos de onda obtidos entre os dois grupos de pesquisa está relacionado com a energia dos orbitais de fronteira. O brometo é um ligante de campo fraco, já o grupo benzimidazol pela semelhança com os demais compostos da série espectroquímica, pode ser considerado um ligante intermediário, com capacidade de doar (σ) e retirar elétrons (π). Ligantes de campo fraco possuem uma pequena diferença de energia entre os orbitais de fronteira, conseqüentemente irão apresentar um comprimento de onda maior. Como o benzimidazol é um ligante intermediário, a diferença de energia entre os orbitais será maior quando comparado com o brometo, assim, o comprimento de onda será menor (PFENNIG, 2015, p. 529–534), como observado nos compostos apresentados acima.

O grupo de Peralta estudou o efeito da variação do anel quelato formado ao coordenar o ligante e o centro metálico de manganês(II), sintetizando compostos com a possibilidade de variar de cinco para seis membros, como mostrado na Figura 11c. Interessante notar que o ligante dpa coordenou de modo tridentado, já os ligantes pmpea e bpea não coordenaram o anel da piridina com espaçador de dois carbonos, que formaria um anel chelato de seis membros. Porém, em solução de acetonitrila (um

solvente coordenante) o brometo coordenado ao manganês é substituído pelo solvente, que na sequência é substituído pela piridina não coordenada. Em diclorometano, que é um solvente não coordenante, o grupo piridina permaneceu livre. Já em relação ao comprimento de onda máximo, em diclorometano o composto tricoordenado apresentou uma MLCT em 354 nm, os outros dois compostos em 379 nm, sendo que os dois últimos apresentaram uma velocidade de liberação de CO mais alta que o primeiro ao utilizarem LEDs que emitem em 380 nm. Porém, a velocidade de liberação mais alta pode estar relacionada com o fato do comprimento de onda da luz utilizada estar mais próximo do comprimento de onda máximo dos compostos pmpea e bpea do que do composto dpa. (AMORIM, A. *et al.*, 2019).

Figura 11 – Diferentes photoCORMs de manganês tricarbônicas publicadas na literatura.



Fonte – a) Henke *et al.* (2020); b) Üstün *et al.* (2016); c) A. Amorim *et al.* (2019).

3 PROPOSTA DESTE TRABALHO

As photoCORMs fazem parte de um campo de pesquisa novo e promissor, sendo necessário ainda projetar novos compostos que atendam os requisitos necessários para se chegar ao objetivo da sua aplicação biológica. Apesar de muitos compostos já terem sido sintetizados e estudados, poucos conseguiram chegar aos critérios necessários para aplicação.

A utilização de grupos pendentes é pouco usual na literatura de photoCORMs, este tipo de ligante possui a capacidade de estabilizar produtos intermediários durante a liberação do monóxido de carbono, já que pode se coordenar ao centro metálico, além também de influenciar na capacidade de fotoliberação da molécula.

Considerando que centros metálicos em baixos estados de oxidação, como o manganês(II), apresentam boa estabilidade, facilidade sintética e possuem a capacidade de fotoliberar o grupo carbonil, além de ser considerado um elemento essencial a vida, o manganês é uma escolha interessante para o estudo de fotoliberação de CO (ROMÃO *et al.*, 2012).

O uso de átomos calcogenados, como o selênio, também é pouco explorado na literatura em relação à photoCORMs. O selênio é considerado um elemento essencial ao ser humano, além de fazer parte de diferentes proteínas e enzimas (MOUSA; DARDASHTI; METANIS, 2017; WIRTH, 2015).

Estudos anteriores relacionados à fotoliberação de monóxido de carbono de compostos de coordenação restringem-se a utilizar ligantes do tipo aromático ou alguns ligantes alifáticos. O presente trabalho encontra a motivação na ampliação do conhecimento utilizando ligantes que possuam grupos pendentes contendo calcogênio, no caso o selênio. Além de verificar a influência de diferentes grupos substituintes presentes nos ligantes nas características físico-químicas, estabilidade e liberação de monóxido de carbono induzida por algum gatilho, que no caso espera-se que seja a luz.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para a realização dos procedimentos experimentais descritos neste trabalho, os reagentes, solventes e gases utilizados foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia, a não ser quando especificado.

Os solventes utilizados nas sínteses e análises dos compostos organometálicos foram secos previamente com peneira molecular 3 Å por um período de 48 horas e mantidos em atmosfera de argônio (WILLIAMS; LAWTON, 2010).

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

As análises e equipamentos utilizados neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia – LABINC, no Laboratório de Biologia Molecular Estrutural – LABIME e na Central de Análises do Departamento de Química, todos vinculados a Universidade Federal de Santa Catarina, localizados no Campus Florianópolis – Brasil e também no Laboratório de Análise Instrumental – LAI, vinculado a Universidade do Estado de Santa Catarina, em Joinville – SC. As análises dos compostos carbonílicos metálicos foram realizadas em ambiente com baixa luminosidade e os frascos utilizados foram protegidos da luz com folhas de papel alumínio, com o objetivo de evitar a possível decomposição dos compostos e conseqüentemente, a liberação de monóxido de carbono.

4.2.1 Teste de precipitação

Para determinar se os compostos inorgânicos sintetizados apresentam o brometo coordenado ou como contra-íon, de forma qualitativa realizou-se o teste de precipitação com perclorato de prata como reagente. Preparou-se uma solução de 5,0 mL com concentração aproximada de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila de cada composto sintetizado, e então, adicionou-se gota a gota de uma solução de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AgClO_4 (0,0104 g em 5,0 mL de acetonitrila), após a adição, deixou-se em repouso por trinta minutos para verificar se ocorria a formação de precipitado de $\text{AgBr}_{(s)}$.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento *PerkinElmer FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100* localizado no LABINC, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . As amostras foram solubilizadas em diclorometano grau espectroscópico e uma alíquota da solução foi macerada junto com brometo de potássio

grau FT-IR para então ser prensada ($\approx 10 \times 10^3$ kgf), obtendo a pastilha analisada. Também foi utilizado o módulo *Specac[®] Omni Cell* de CaF_2 para as análises em meio líquido utilizando diclorometano de grau espectroscópico.

4.2.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível foram obtidos utilizando o espectrofotômetro *Varian Cary 50 BIO* acoplado a um banho termostaticado da marca *Varian PCB 1500*, que foi mantido em 25°C durante as análises, ambos equipamentos localizados no LABINC. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade de 1,4 mL utilizando solventes de grau espectroscópico.

4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono dos ligantes calcogenados foram obtidos em um espectrômetro da marca *Bruker* modelo *AVANCE DRX 400* em 400 MHz e 101 MHz respectivamente, sendo a coleta de dados realizada pela técnica responsável do equipamento, Eliane Oliveira Tabalipa. Os espectros de ^{77}Se NMR dos ligantes e compostos carbonílicos metálicos foram obtidos em um espectrômetro da marca *Bruker* modelo *AC 200* em 38 MHz, sendo a coleta de dados realizada pela doutoranda Daniele Cocco Durigon. Ambos os equipamentos estão localizados na central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os espectros unidimensionais de ^1H (400 MHz) e ^{13}C (101 MHz) dos compostos carbonílicos metálicos foram obtidos em um espectrômetro FT-NMR *Bruker ASCEND400* localizado no Laboratório de Análise Instrumental (LAI) do Departamento de Química da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), sendo a coleta de dados realizada pelo professor Dr. Fernando R. Xavier.

Em todas as análises utilizou-se clorofórmio deuterado como solvente. Como referência nos espectros de hidrogênio utilizou-se o TMS ($\delta = 0,00$ ppm) e nos espectros de carbono o sinal residual do solvente ($\delta = 77,16$ ppm). Para os espectros de selênio utilizou o padrão interno disseleneto de difenila ($\delta = 463,00$ ppm). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm em relação ao referencial de cada espectro.

4.2.5 Espectrometria de massas com ionização via *electrospray*

As análises de espectrometria de massas foram realizadas em um espectrômetro *Amazon* modelo *Ion Trap MS*, localizado no LABIME, sendo a coleta de dados realizada pela técnica responsável do equipamento, Vanessa Almeida de Oliveira. As análises foram realizadas utilizando acetonitrila de grau espectroscópico em uma vazão

estimada de 4 L min^{-1} . A temperatura do capilar foi mantida em 180°C e a voltagem entre -4500 e -500 V .

4.2.6 Análise elementar de C, H e N

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizada no equipamento *Analizador elementar modelo 2400 series ii* da empresa *Perkin Elmer* localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sendo a coleta de dados realizada pelo técnico responsável Dagoberto Silva.

4.2.7 Eletroquímica

O comportamento redox dos compostos sintetizados foi investigado utilizando a técnica voltametria cíclica em um potenciostato modelo Epsilon localizado no LABINC. Utilizou-se diclorometano de grau espectroscópico com concentração das amostras de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sob atmosfera de argônio e hexafluorofosfato de tetrabutiamônio foi utilizado como eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O eletrodo de referência utilizado foi Ag/Ag^+ , de trabalho carbono vítreo e o auxiliar de platina. O par ferroceno/ferrocínio foi utilizado como referência interna para correção do eletrodo de referência (GRITZNER; KÚTA, 1984).

4.2.8 Difratometria de raios X

As análises de difratometria de raios X de monocristal foram realizadas em um difratômetro automático *KAPPA APEX-II DUO* equipado com um tubo de molibdênio ($M\alpha\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite localizado na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo a coleta e tratamento dos dados realizado pelo professor Dr. Adailton João Bortoluzzi. Os dados foram corrigidos por absorção usando o método *Semi-empirical from equivalents* (BRUKER APEX2; SADABS, 2011). As estruturas cristalinas foram resolvidas pelos métodos diretos e refinadas pelo método *Full-matrix least-square on F^2* utilizando o programa SHELXL (SHELDRICK, 2015). As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON (SPEK, 2009).

4.2.9 Condutimetria

Análises de condutividade foram realizadas com o equipamento *mca-150* da MS Tecnopon localizado no LABINC utilizando diclorometano e acetonitrila espectroscópica com concentração de cada amostra de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com condutividade de $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ em água a 25°C (LIDE, 2010, p. 5-73).

4.2.10 Química computacional

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando computador pessoal. Os cálculos de otimização de estruturas foram realizados no nível DFT, teoria utilizando o *software* Orca versão 4.2.1 (NEESE, 2012, 2018). Diversos conjuntos de métodos foram testados, o funcional híbrido B3LYP ((BECKE, 1993; STEPHENS *et al.*, 1994) apresentou melhor correlação com os resultados experimentais. Todos os cálculos foram realizados com o conjunto de base de Ahlrich (WEIGEND, 2006; WEIGEND; AHLRICHS, 2005) e com correção de dispersão de Grimme (GRIMME *et al.*, 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). Todas as geometrias foram confirmadas como sendo de mínimo local pela ausência de valores imaginários na matriz Hessiana.

As transições eletrônicas foram calculados utilizando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) utilizando o mesmo protocolo descrito acima. Utilizou o modelo de solvatação CPCM (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009) para considerar o efeito do solvente. Os *softwares* Gabedit e Chemcraft foram utilizados para renderizar os orbitais moleculares e gerar os gráficos obtidos.

4.2.11 Estabilidade dos compostos carbonílicos metálicos

A estabilidade dos MCC sintetizados foi acompanhada ao longo do tempo por espectroscopia na região do ultravioleta e visível via observação de possível variação das bandas presentes e também por espectroscopia na região do infravermelho acompanhando as bandas de estiramento referente às carbonilas, os equipamentos utilizados foram citados anteriormente (IR, Seção 4.2.2 e UV-Vis, Seção 4.2.3).

As análises foram realizadas utilizando solvente de grau espectroscópico não coordenante (diclorometano) e solvente coordenante (acetonitrila).

4.2.12 Ensaios de liberação fotoinduzida de monóxido de carbono

Os ensaios de liberação de monóxido de carbono foram acompanhados utilizando as técnicas e os equipamentos citados anteriormente, IR, Seção 4.2.2, UV-Vis, Seção 4.2.3.

Na espectroscopia ultravioleta e visível as análises foram realizadas em soluções diluídas, nas quais a absorção da banda de MLCT foi fixada entre 0,20 e 0,30 de absorção, com o objetivo de evitar a precipitação dos fotoprodutos e também monitorar as bandas de transferência de carga intraligante.

Na espectroscopia na região do infravermelho as análises foram realizadas em concentração aproximada de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e acompanhando as bandas referentes aos estiramentos das carbonilas, na faixa de 2400 – 1800 cm⁻¹.

A fonte de luz utilizada nos ensaios de liberação foi um conjunto de quatro LEDs posicionados perpendicularmente a cubeta de quartzo com a amostra, sendo os LEDs

dispostos em série e controlados por meio da IDE Arduino 1.8.15 e uma placa Arduino UNO R3. A distância entre as lâmpadas é fixa em 0,5 cm e a distância até a cubeta com a amostra é de 3,0 cm. Para os ensaios foram utilizados as seguintes cores de LEDs: violeta (395 ± 5 nm), azul (450 ± 10 nm), verde (515 ± 15 nm) e vermelho (650 ± 20 nm). Sendo escolhido o que apresentou uma melhor resposta dos compostos estudados.

Para determinar a velocidade de liberação utilizou-se uma equação de cinética de *pseudo* primeira ordem, como demonstrado na Equação (1), na qual o coeficiente angular (a) da reta obtida é igual a taxa de liberação de CO (r_{CO}), t é o tempo em segundos, b é o coeficiente linear e abs é a absorção no λ_{max} de cada composto.

$$\ln(abs) = at + b \quad (1)$$

Porém, esta forma de reportar as taxas de liberação tem caído em desuso e questionada pois não é possível dizer que o mecanismo de fotoliberação segue uma cinética de *pseudo* primeira ordem.

Sendo assim, uma forma mais coerente de reportar a fotoliberação é utilizando o rendimento quântico (φ_{CO}) que é a razão entre o número de moléculas reagidas pelo número de fótons absorvidos, calculado conforme mostrado na Equação (2).

$$\varphi_{CO} = \frac{\text{número de moléculas reagidas}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (2)$$

Para obter o número de moléculas reagidas é utilizada a Equação (3), na qual Δ_{abs} é a variação de absorção no lambda máximo entre o tempo zero e o tempo final da linearidade da liberação, ε_{abs} é o valor do coeficiente de absorção molar do lambda máximo e o tempo em segundos.

$$\text{número de moléculas reagidas} = \frac{\Delta_{abs}}{\varepsilon_{abs}} \times \frac{1}{\text{tempo}} \quad (3)$$

Já o número de fótons absorvidos pode ser obtido pela actinometria do ferrioxalato conforme a Equação (4), sendo que φ_{λ} é o rendimento quântico da produção de íons de ferro, t é o tempo de irradiação, F é a fração da luz absorvida pela solução de ferrioxalato. O procedimento experimental para a actinometria do ferrioxalato é descrito em Montalti *et al.* (2006, p. 601–604) e em Amorim (2020).

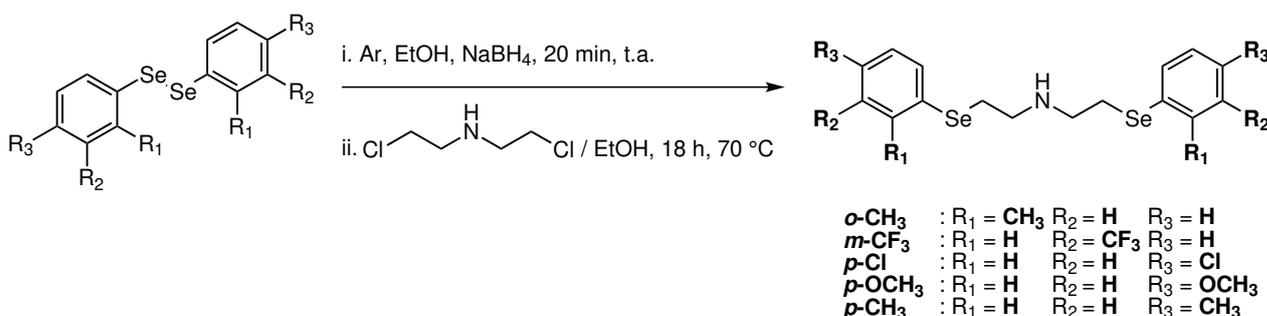
$$\text{número de fótons absorvidos} = \frac{\text{mols } Fe^{2+}}{\varphi_{\lambda} \times t \times F} \quad (4)$$

4.3 SÍNTESE DOS LIGANTES

Os cinco ligantes calcogenados foram obtidos em juntamente com o Dr. Marcos Maragno Peterle e a doutoranda Daniele Cocco Durigon utilizando como base procedimento descrito na literatura (KUMAR, S. *et al.*, 2013). A rota sintética utilizada é

apresentada na Figura 12 e o procedimento experimental descrito a seguir. Nas Figuras 13 – 17 são mostradas as estruturas propostas dos ligantes sintetizados e suas caracterizações.

Figura 12 – Síntese dos ligantes utilizados neste trabalho.

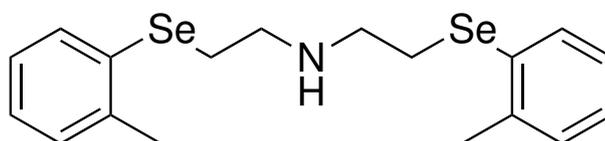


Em um balão de duas bocas adicionou-se, sob atmosfera de argônio, o respectivo disseleneto de diorganoíla (10 mmol) dissolvido em 100 mL de etanol. Em temperatura ambiente e com agitação magnética, adicionou-se, em pequenas porções, NaBH₄ (20 mmol, 37,83 g mol⁻¹) até a mudança da coloração para incolor, deixando então reagir por mais vinte minutos.

Adicionou-se lentamente cloridrato de bis-(2-cloroetilamina) (5 mmol, 178,49 g mol⁻¹) dissolvido em 25 mL de etanol. Após toda a adição, o meio reacional foi aquecido e mantido em 70 °C por dezoito horas com agitação magnética.

Por fim, o solvente foi rotaevaporado e o produto bruto extraído com acetato de etila e água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente rotaevaporado novamente. O ligante final foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando uma mistura de hexano e acetato de etila (7:3) como eluente.

Figura 13 – bis(2-(*o*-toluilselenil)etil)amina (***o*-CH₃**).



Líquido viscoso amarelo, rendimento 69%.

IR (KBr) em cm⁻¹: 744 (δ C–H), 1590 – 1036 (ν C=C, ν C–N), 3304 – 2826 (ν C–H, ν N–H)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ , ppm: 7,43 (d, J = 7,7 Hz, 2H, CH_{ar}), 7,19 (m, 2H, CH_{ar}), 7,15 (td, J = 7,4 Hz, J = 1,2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7,09 (td, J = 7,4 Hz, J = 1,7 Hz, 2H, CH_{ar}),

3,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH₂), 2,89 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H, CH₂), 2,42 (s, 6H, CH₃), 1,82 (NH)

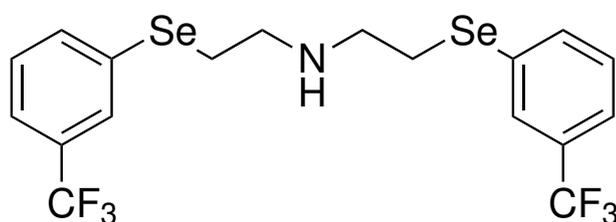
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ , ppm: 139,6(CH), 131,9(CH), 130,7(CH), 130,1(CH), 126,9(CH), 126,5(CH), 48,5(CH₂), 27,3(CH₂), 22,5 (CH₃)

⁷⁷Se NMR (38 MHz, CDCl₃, ph₂Se₂) δ , ppm: 218,09

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 258 [8725], 246 [9916]

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 413,9640 [C₁₈H₂₃NSe₂ + H]⁺

Figura 14 – bis(2-((*m*-trifluorometil)fenil)selenil)etil)amina (***m*-CF₃**).



Líquido viscoso amarelo, rendimento 82%.

IR (KBr) em cm⁻¹: 796, 696 (δ C–H), 1272 (ν C–F), 1598 – 1070 (ν C=C, ν C–N), 3306 – 2828 (ν C–H, ν N–H)

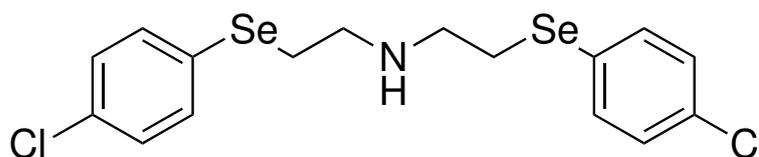
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ , ppm: 7,74 (s, 2H, CH_{ar}) 7,66 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7,48 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7,36 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H, CH_{ar}), 3,08 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH₂), 2,91 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH₂), 1,72 (NH)

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ , ppm: 135,9 (CH), 131,5 (d, $J = 32,7$ Hz, C), 131,2 (C), 129,5 (CH), 129,2 (q, $J = 4,0$ Hz, CH), 123,9 (q, $J = 3,8$ Hz, CH), 123,8 (d, $J = 272,7$ Hz, CF₃), 48,4 (CH₂), 28,8 (CH₂)

⁷⁷Se NMR (38 MHz, CDCl₃, ph₂Se₂) δ , ppm: 277,51

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 270 [9629], 252 [6967]

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 521,9640 [C₁₈H₁₇F₆NSe₂ + H]⁺

Figura 15 – bis(2-((*p*-clorofenil)selenil)etil)amina (***p*-Cl**).

Líquido viscoso amarelo, rendimento 83%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 730 (ν C–Cl), 812 (δ C–H), 1578 – 1010 (ν C=C, ν C–N), 3292 – 2740 (ν C–H, ν N–H)

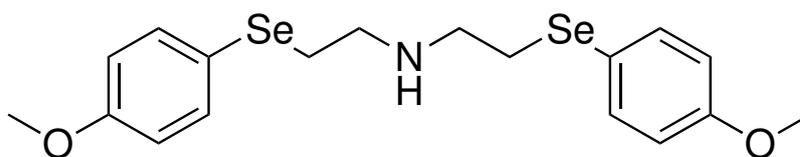
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 7,45 – 7,38 (m, 4H, CH_{ar}), 7,24 – 7,18 (m, 4H, CH_{ar}), 2,99 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 2,84 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 1,74 (NH)

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 134,4 (CH), 133,4 (C), 129,3 (CH), 127,8 (C), 48,4 (CH_2), 28,9 (CH_2)

^{77}Se NMR (38 MHz, CDCl_3 , ph_2Se_2) δ , ppm: 265,06

UV-Vis em CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 273 [10451], 255 [7450]

ESI-MS em CH_3CN no modo positivo, m/z : 453,8930 [$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NSe}_2 + \text{H}$] $^+$

Figura 16 – bis(2-((*p*-metoxifenil)selenil)etil)amina (***p*-OCH₃**).

Sólido amarelo, rendimento 89%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 824 (δ C–H), 1246 – 1146 (ν C–O), 1590 – 1026 (ν C=C, ν C–N), 3282 – 2746 (ν C–H, ν N–H)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 7,51 – 7,42 (m, 4H, CH_{ar}), 6,84 – 6,76 (m, 4H, CH_{ar}), 3,79 (s, 6H, CH_3), 2,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 2,78 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2), 1,83 (NH)

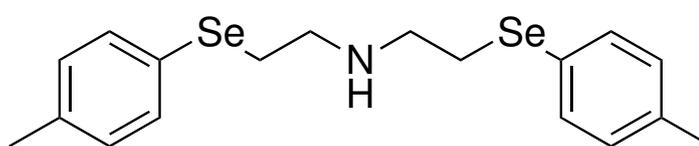
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 159,5 (C), 135,9 (CH), 119,3 (C), 114,9 (CH), 55,3 (CH₃), 48,4 (CH₃), 29,5 (CH₃)

^{77}Se NMR (38 MHz, CDCl_3 , ph_2Se_2) δ , ppm: 252,75

UV-Vis em CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 269 [9070]

ESI-MS em CH_3CN no modo positivo, m/z : 446,0134 [$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Se}_2 + \text{H}^+$]

Figura 17 – bis(2-(*p*-toluilselenil)etil)amina (*p*-CH₃).



Líquido viscoso amarelo, rendimento 80%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 802 (δ C–H), 1592 – 1016 (ν C=C, ν C–N), 3294 – 2826 (ν C–H, ν N–H)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 7,41 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, CH_{ar}), 7,07 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, CH_{ar}), 2,96 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH_2), 2,82 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH_2), 2,32 (s, 6H, CH_3), 1,84 (NH)

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 137,2 (C), 133,6 (CH), 130,0 (CH), 125,6 (C), 48,5 (CH_2), 28,8 (CH_2), 21,2 (CH_3)

^{77}Se NMR (38 MHz, CDCl_3 , ph_2Se_2) δ , ppm: 256,94

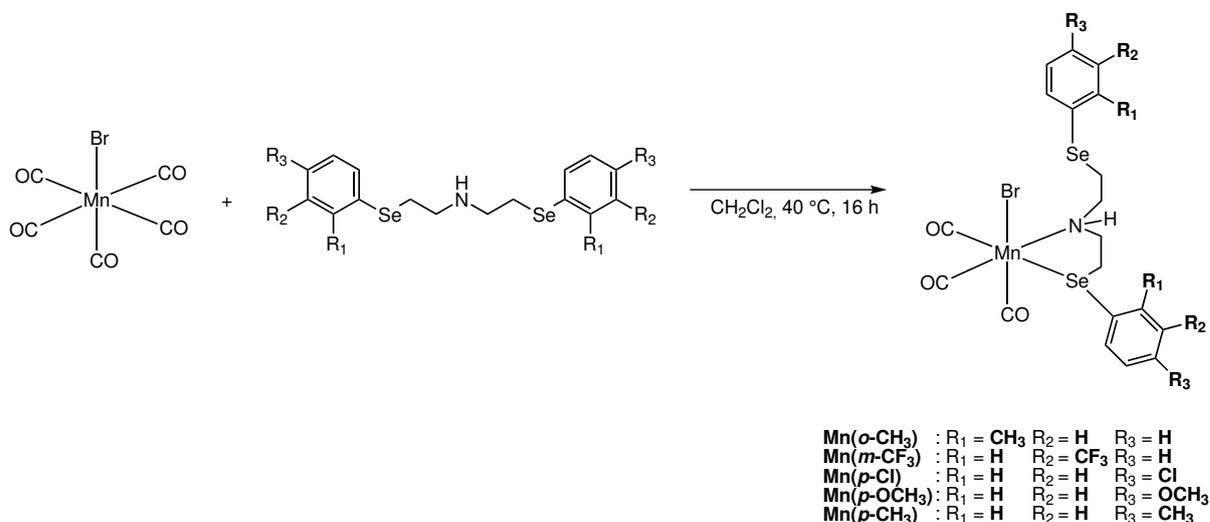
UV-Vis em CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm) [ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]: 272 [10235], 255 [7331]

ESI-MS em CH_3CN no modo positivo, m/z : 413,9640 [$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Se}_2 + \text{H}^+$]

4.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS METÁLICOS

Para obtenção dos MCCs com os ligantes calcogenados simétricos apresentados na seção anterior, seguiu-se o procedimento experimental já descrito em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa (WEISS, V. *et al.*, 2020; AMORIM, A. *et al.*, 2019) e representado no esquema sintético mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Reação proposta para a obtenção dos compostos carbonílicos



Em um frasco *schlenk* adicionou-se 0,25 mmol do ligante em 15,0 mL de diclorometano seco previamente, o sistema passa por um processo de desgaseificação utilizando nitrogênio líquido em dois ciclos de congelamento-descongelamento, após, adicionou-se 0,25 mmol de Mn(CO)₅Br e então repetiu-se mais uma vez o processo de desgaseificação. Deixou-se a mistura reacional descongelar até chegar em temperatura ambiente e então foi colocado em um banho de areia com aquecimento (40 °C) *overnight*, onde a parede do tubo *schlenk* funciona como um condensador. Após o tempo reacional, o produto é separado por filtração e recristalizado em diclorometano quente, adicionando uma segunda fase de tolueno. Todo o procedimento experimental foi realizado protegido da luz externa.

[Mn(CO)₃Br(L_o-CH₃)]

Sólido amarelo, rendimento 70%.

IR (KBr) em cm⁻¹: 730 (δ C-H), 1592 – 1034 (ν C=C, ν C-N), 2022, 1932, 1916 (ν C≡O), 3386 – 2866 (ν C-H, ν N-H)

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ε (L mol⁻¹ cm⁻¹): 387 [1486], 257 [1190]

Análise elementar experimental (%) [calculada (%): C 39,97 [40,02], N 2,21 [2,22], H 3,67 [3,68]; (C₂₁H₂₃BrMnNO₃Se₂)

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z: 551,9290 [Mn(CO)₃(C₁₈H₂₃NSe₂)]⁺

[Mn(CO)₃Br(L_m-CF₃)]

Sólido amarelo, rendimento 74%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 798, 696 (δ C-H), 1580 – 1066 (ν C=C, ν C-N), 2029, 1946, 1908 (ν C \equiv O), 3434 – 2850 (ν C-H, ν N-H)

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 388 [1796]

Análise elementar experimental (%) [calculada (%): C 34,37 [34,17], N 1,85 [1,90], H 2,36 [2,32]; (C₂₁H₁₇BrF₆MnNO₃Se₂)

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 659,8930 [Mn(CO)₃(C₁₈H₁₇F₆NSe₂)]⁺

[Mn(CO)₃Br(L_p-Cl)]

Sólido amarelo, rendimento 73%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 730 (ν C-Cl), 814 (δ C-H), 1568 – 1010 (ν C=C, ν C-N), 2024, 1935, 1914 (ν C \equiv O), 3436 – 2866 (ν C-H, ν N-H)

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 387 [1678]

Análise elementar experimental (%) [calculada (%): C 34,06 [34,01], N 2,08 [2,09], H 2,53 [2,55]; (C₁₉H₁₇BrMnCl₂NO₃Se₂)

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 591,7860 [Mn(CO)₃(C₁₆H₁₇Cl₂NSe₂)]⁺

[Mn(CO)₃Br(L_p-OCH)]

Sólido amarelo, rendimento 75%.

IR (KBr) em cm^{-1} : 826 (δ C-H), 1250 – 1180 (ν C-O), 1592 – 1028 (ν C=C, ν C-N), 2023, 1932, 1912 (ν C \equiv O), 3440 – 2838 (ν C-H, ν N-H)

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 387 [1645]

Análise elementar experimental (%) [calculada (%): C 38,17 [38,09], N 2,09 [2,12], H 2,53 [2,55]; (C₂₁H₂₃BrMnNO₅Se₂)

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 583,9290 [Mn(CO)₃(C₁₈H₂₃NO₂Se₂)]⁺

[Mn(CO)₃Br(L_p-CH₃)]

Sólido amarelo , rendimento 74%.

IR (KBr) em cm⁻¹: 803 (δ C-H), 1594 – 1014 (ν C=C, ν C-N), 2023, 1933, 1912 (ν C≡O), 3438 – 2866 (ν C-H, ν N-H)

UV-Vis em CH₂Cl₂, λ_{max} (nm) [ϵ (L mol⁻¹ cm⁻¹): 387 [1989]

Análise elementar experimental (%) [calculada (%): C 40,16 [40,02], N 2,16 [2,22], H 3,65 [3,68]; (C₂₁H₂₃BrMnNO₃Se₂)

ESI-MS em CH₃CN no modo positivo, m/z : 551,9640 [Mn(CO)₃(C₁₈H₂₃NSe₂)]⁺

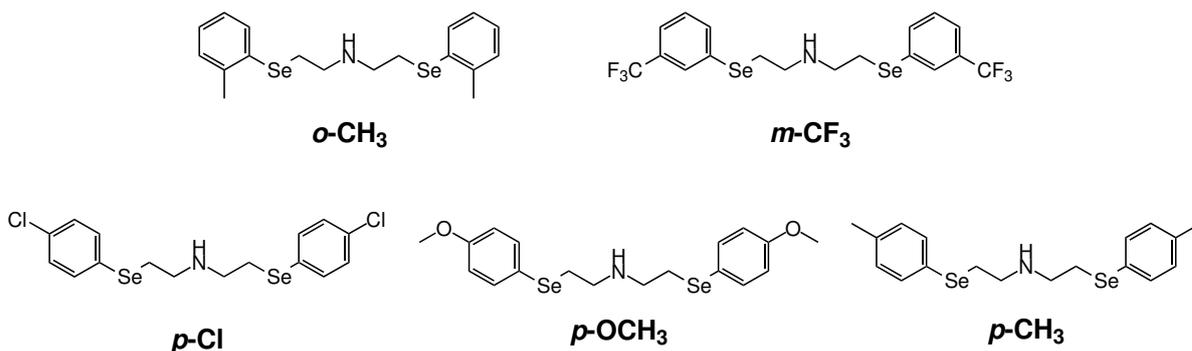
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações obtidas para os ligantes e os compostos organometálicos sintetizados, assim como as discussões pertinentes a cada técnica. Também serão apresentados os resultados referentes aos estudos de estabilidade e fotoliberação dos compostos de manganês.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES CALCOGENADOS

Neste trabalho foram sintetizados cinco ligantes calcogenados simétricos N, Se doadores, sendo três deles (***o*-CH₃**, ***m*-CF₃** e ***p*-Cl**) inéditos na literatura e dois (***p*-OCH₃** e ***p*-CH₃**) já reportados, mas que não possuem caracterizações descritas. Os ligantes são mostrados na Figura 19 com as suas respectivas nomenclaturas que serão utilizadas na discussão dos resultados obtidos.

Figura 19 – Ligantes calcogenados utilizados e as suas nomenclaturas neste trabalho.



Fonte – Autor (2022).

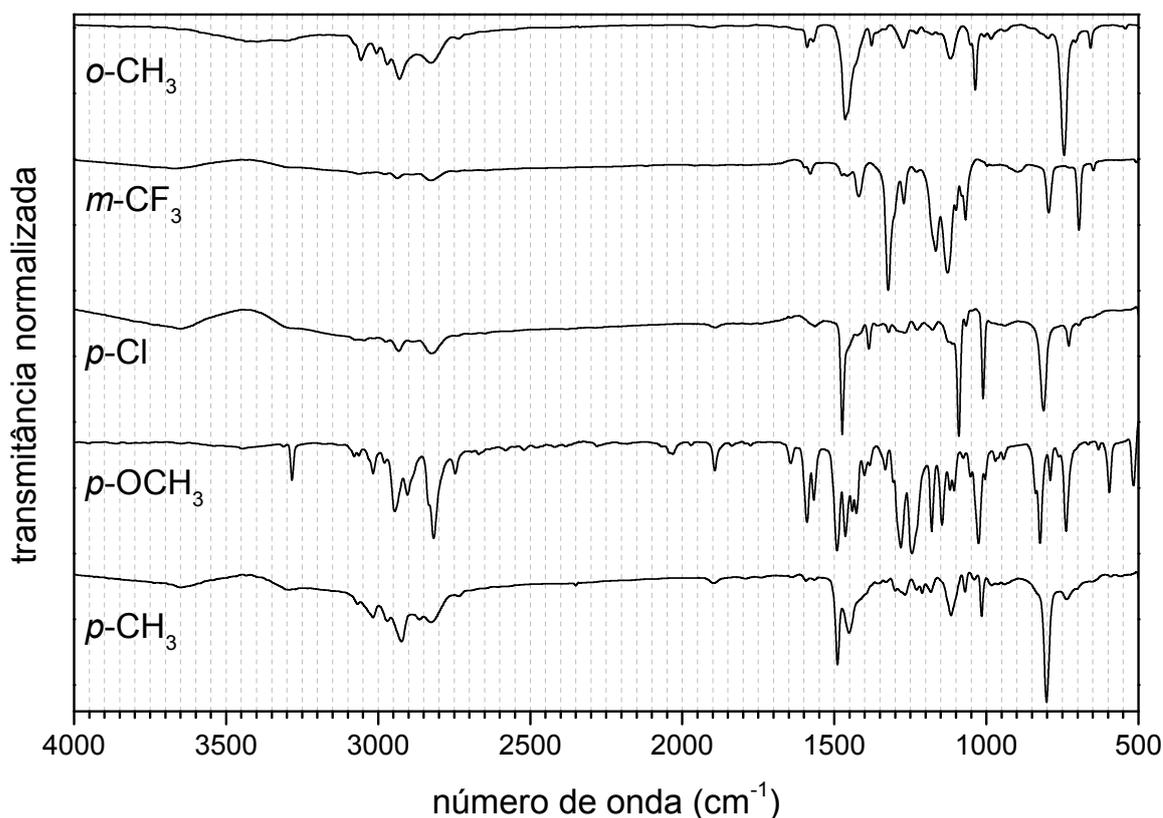
Os ligantes mostrados acima foram obtidos por meio de uma reação de substituição nucleofílica, na qual inicialmente adicionou-se um agente redutor (NaBH₄) com o objetivo de clivar a ligação Se–Se do disseleneto de partida, formando *in situ* as espécies RSe[−], uma base de Lewis que age como um nucleófilo (WIRTH, 2012, p. 53–54). Na sequência, ao adicionar a amina secundária lentamente, ocorre o ataque do nucleófilo ao carbono ligado ao cloro, formando o produto desejado. O produto foi purificado com coluna cromatográfica, já que o nucleófilo formado *in situ* é altamente reativo, podendo voltar a formar a espécie RSe–SeR.

Os ligantes sintetizados foram obtidos com um bom grau de pureza e com bons valores de rendimento, acima de 80%, com exceção do ligante ***o*-CH₃** que obteve um rendimento de 69%. Nas subseções seguintes serão discutidas as caracterizações realizadas com o objetivo de verificar a pureza e se os produtos propostos foram obtidos.

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica utilizada para a identificação de grupamentos funcionais em compostos orgânicos e inorgânicos, já que cada espécie possui um espectro único decorrente das transições vibracionais e rotacionais ocasionadas pela energia infravermelha fornecida. Conseqüentemente, é possível identificar bandas de absorção características dos grupos funcionais e ligações presentes na molécula sintetizada no espectro de infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2014, p. 71). Para este trabalho foi obtido o espectro de infravermelho de cada um dos cinco ligantes (Figura 20) em pastilhas de KBr espectroscópico previamente seco para evitar o aparecimento de estiramentos O–H provenientes da água. No Apêndice A (Figuras 89 – 93) são mostrados os espectros individuais de cada ligante.

Figura 20 – Comparação entre os espectros de IR dos ligantes obtidos em pastilhas de KBr espectroscópico.



Fonte – Autor (2022).

Como esperado para uma mesma série de ligantes com diferentes grupos substituintes, os espectros de infravermelho obtidos são parecidos, contendo apenas diferenças em relação ao grupo substituinte de cada ligante e seus efeitos causados nos átomos vizinhos. Os principais estiramentos e deformações observados são apresentados na Tabela 1, sendo as bandas atribuídas conforme a literatura (SILVERSTEIN

et al., 2014; PAVIA *et al.*, 2014) e com compostos similares já publicados (DURIGON *et al.*, 2020; AMORIM, A. *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Energias dos principais estiramentos dos ligantes calcogenados.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})				
	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃
(ν) C–Cl	—	—	730	—	—
(δ) C–H	744	796, 696	812	824	802
(ν) C–O	—	—	—	1246–1146	—
(ν) C–F	—	1272	—	—	—
(ν) C=C	1590–1036	1598–1070	1578–1010	1590–1026	1592–1016
(ν) C–N	—	—	—	—	—
(ν) C–H	3056–2826	3066–2828	3074–2740	3080–2746	3068–2826
(ν) N–H	3304	3306	3292	3282	3294

Fonte – Autor (2022).

Uma das consequências da absorção de energia, no caso na região do infravermelho, são os movimentos vibracionais, podendo ser o alongamento ou encurtamento de uma ligação (estiramento, ν) ou ainda a abertura ou fechamento dos ângulos de uma ligação (deformação angular, δ).

Para o ligante *p*-Cl observa-se, em 730 cm^{-1} , o estiramento referente à ligação C–Cl. Em 1272 cm^{-1} tem-se o estiramento referente às ligações C–F do ligante *m*-CF₃. Na região compreendida entre 1246 e 1146 cm^{-1} aparece o estiramento referente a ligação C–O sp^2 e sp^3 do ligante *p*-OCH₃. Não foi possível atribuir as deformações angulares referentes aos grupos substituintes metila dos ligantes *o*-CH₃ e *p*-CH₃ devido a sobreposição com outras bandas.

Além das bandas destacadas acima, são observadas as deformações angulares fora do plano (δ) C–H dos anéis aromáticos em 744 cm^{-1} (*o*-CH₃), 796 e 696 cm^{-1} (*m*-CF₃), 812 cm^{-1} (*p*-Cl), 824 cm^{-1} (*p*-OCH₃) e 802 cm^{-1} (*p*-CH₃). Conforme esperado, anéis aromáticos que possuem substituintes na posição *orto* ou *para* apresentam uma única deformação (δ) C–H. Já o ligante *m*-CF₃ apresentou dois estiramentos que são coerentes com substituinte na posição *meta* (CAREY; GIULIANO, 2014, p. 552).

Já na região entre 1010 e 1598 cm^{-1} podem ser observadas as bandas referentes aos estiramentos C–N e C=C para todos os ligantes. Na região de 2740 e 3080 cm^{-1} são observáveis os estiramentos referentes as ligações C–H dos carbonos sp^2 e sp^3 . Na região de 3300 cm^{-1} observa-se uma banda de baixa-média intensidade que pode ser atribuída ao estiramento N–H de aminas secundárias.

Nos espectros obtidos não foi possível atribuir banda de estiramento ou de deformação angular das ligações C–Se ou CH₂–Se–CH. Esse fato pode ser relacionado

a massa elevada do calcogênio utilizado, já que estes estiramentos irão aparecer na região do infravermelho distante, ou seja, abaixo da região de 400 cm^{-1} , região esta não detectada pelo equipamento utilizado.

5.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

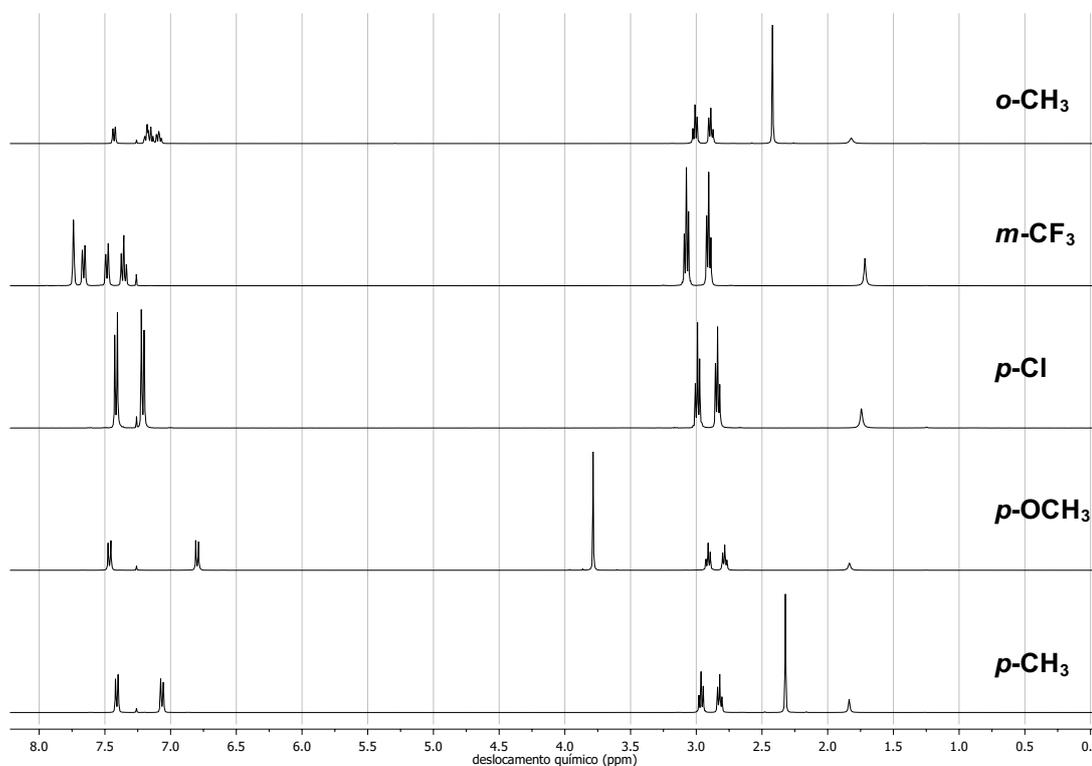
A técnica de NMR é baseada na absorção de radiação eletromagnética entre dois estados de *spin* nucleares, ocorrendo a excitação do núcleo de um átomo. Esta separação de energia ocorre quando é aplicado um campo magnético externo na amostra. Um único próton por exemplo, possui um *spin* nuclear $+1/2$ ou $-1/2$ que sob o efeito de um campo magnético são orientados de uma forma que os momentos magnéticos nucleares resultantes são ordenados paralelamente ou antiparalelamente. Assim, quando o campo magnético é aplicado, ocorre a degenerescência entre os níveis de energia dos *spin* nucleares, permitindo que ocorra a transição e o equipamento detecte essa diferença de energia absorvida (PAVIA *et al.*, 2014, p. 215–220).

Nesta seção serão discutidos os espectros obtidos para os núcleos de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se separadamente, porém, juntos estes espectros representam uma técnica valiosa para a determinação da estrutura proposta. No Apêndice B (Figuras 94 – 108) são mostrados os espectros individuais de ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (101 MHz) e ^{77}Se NMR (38 MHz) obtidos para cada ligante em clorofórmio deuterado.

Iniciando pelos espectros de NMR de hidrogênio, que apresenta uma abundância natural de 99,98%, sendo um dos núcleos mais facilmente estudados. É possível separar a faixa de deslocamento químico em duas regiões. Menores valores de deslocamento químico representam uma maior blindagem, ou seja, nessa região aparecem os sinais referentes a hidrogênios ligados a carbonos alifáticos. Já em maiores valores de deslocamento químico, há uma menor blindagem, pois os elétrons estão sendo mais atraídos para o carbono ligado ao hidrogênio, devido ao efeito da anisotropia. Nesta região aparecem os sinais referentes a átomos de hidrogênio ligado a carbonos presentes em anéis aromáticos, por exemplo.

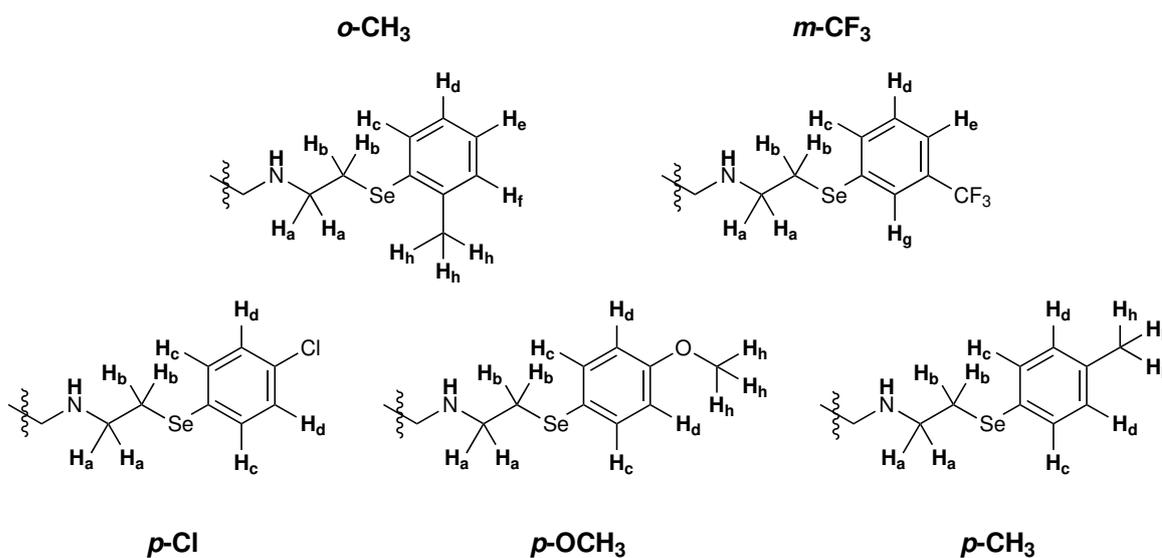
Na Figura 21 são mostrados os espectros obtidos para os cinco ligantes calcogenados, sendo possível observar a pureza dos compostos sintetizados. Nesta técnica, a semelhança entre os espectros é ainda mais nítida do que nos espectros na região do infravermelho discutidos anteriormente, além do efeito dos diferentes grupos substituintes ser mais perceptível. Os espectros apresentam pequenos grupos de sinais devido a simetria dos ligantes sintetizados. Para facilitar a discussão dos resultados obtidos no ^1H NMR, os átomos de hidrogênio foram identificados conforme apresentado na Figura 22.

Figura 21 – Espectros de ^1H NMR dos ligantes em CDCl_3 (400 MHz). No Apêndice B são mostrados os espectros individualmente com as respectivas integrações de cada sinal.



Fonte – Autor (2022).

Figura 22 – Identificação dos átomos de hidrogênios para comparação nos espectros de ^1H NMR dos ligantes calcogenados.



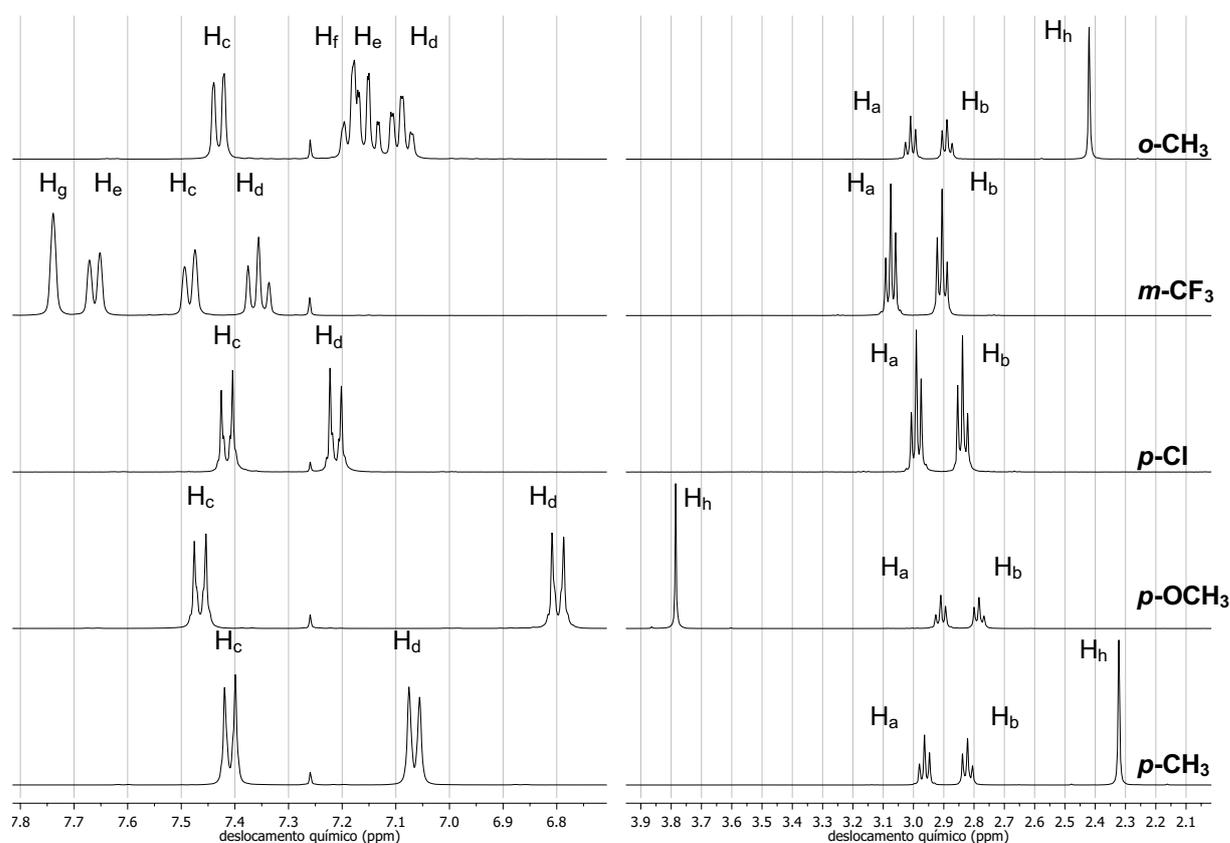
Fonte – Autor (2022).

Iniciando com os sinais que aparecem em campo mais forte, onde os elétrons

estão mais próximos do hidrogênio e são mais protegidos, é possível visualizar na faixa de 1,72 – 1,84 ppm da Figura 21 um sinal de baixa intensidade em cada espectro, que pode ser atribuído ao hidrogênio referente a amina secundária. Na sequência, nos espectros dos ligantes ***o*-CH₃**, ***p*-OCH₃** e ***p*-CH₃** é possível visualizar um simpleto em 2,42, 3,79 e 2,32 ppm, respectivamente, referente aos hidrogênios dos grupos metila, identificados como H_h.

É interessante notar que para os ligantes ***o*-CH₃** e ***p*-CH₃**, os simpletos (H_h) aparecem em menores valores de deslocamento químico, pois seus hidrogênios estão ligados à um carbono diretamente ligado ao anel aromático. Já o ligante ***p*-OCH₃** apresentou um deslocamento químico mais elevado, o que é condizente com o fato do carbono da metila estar ligado ao oxigênio. Este, por ser mais eletronegativo, tende a retirar densidade eletrônica do grupo metoxila, conseqüentemente os elétrons dos hidrogênios desse grupo estão mais afastados e necessitam de um campo mais fraco para aparecerem no espectro. Esses sinais também podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 – Ampliação da região aromática (esquerda) e alifática (direita) dos espectros de ¹H NMR dos ligantes em CDCl₃ (400 MHz).



Fonte – Autor (2022).

Além dos simpletos citados acima, também é possível observar nos espectros

dois grupos de tripletos que são referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos alifáticos sp^3 (ponte etilênica). Em menor valor de deslocamento químico, na faixa de 2,78 – 2,91 ppm estão os hidrogênios mais próximos do selênio, identificados como H_b , e na faixa de 2,91 – 3,08 ppm aparecem os hidrogênios mais próximos do nitrogênio, identificados como H_a , ambos tripletos aparecem para todos os cinco ligantes. Essa diferença de deslocamento químico também pode ser atribuída a eletronegatividade dos átomos vizinhos, nitrogênio e selênio. Como o segundo possui uma eletronegatividade menor, os hidrogênios mais próximos dele aparecem em menores valores de deslocamento químico. Para o nitrogênio, que possui uma eletronegatividade maior, os hidrogênios vizinhos aparecem em maiores valores de deslocamento químico, haja visto que estão mais desblindados quando comparados com os hidrogênios vizinhos dos selênios. O desdobramento dos sinais em tripleto também são condizentes com as estruturas propostas, pois a multiplicidade três indica que os hidrogênios possuem dois prótons vizinhos, como pode ser observado na Figura 22.

Observando os deslocamentos químicos dos dois sinais identificados como tripletos na Figura 21, pode-se notar os efeitos dos grupos substituintes nos anéis aromáticos. Do menor valor de deslocamento químico para o maior, ambos os sinais aparecem na seguinte ordem: $p\text{-OCH}_3 < p\text{-CH}_3 < p\text{-Cl} < o\text{-CH}_3 < m\text{-CF}_3$. O grupo que possui uma maior capacidade de retirar elétrons, $m\text{-CF}_3$, apresentou o maior valor de deslocamento químico para os sinais H_b e H_a . Já o grupo metoxila apresentou os menores valores de deslocamento químico, sendo este o grupo mais doador de elétrons da série sintetizada, devido ao efeito de ressonância.

Os ligantes com substituintes na posição *para* apresentaram deslocamentos químicos coerentes com a sua capacidade de doar ou retirar elétrons ao sistema, seguindo a ordem $p\text{-Cl} > p\text{-CH}_3 > p\text{-OCH}_3$. Já o ligante que possui o substituinte metila na posição *orto* apresentou o segundo maior valor de deslocamento químico para os hidrogênios alifáticos, provavelmente devido à sua proximidade com esses prótons, apesar de doar elétrons indutivamente. Vale mencionar que a diferença entre os deslocamentos químicos dos grupos metilas na posição *orto* e *para* é de apenas 0,05 e 0,07, respectivamente, sendo que o substituinte em *para* apresentou os menores deslocamentos. Entre os ligantes $o\text{-CH}_3$ e $m\text{-CF}_3$, a diferença é de 0,17 e 0,13, ou seja, os prótons alifáticos demonstraram um pequeno deslocamento em relação ao grupo substituinte na posição *orto* e *para*.

Observando-se a região de campo baixo, onde os prótons estão mais desblindados devido ao sistema π , são perceptíveis diferenças maiores nos espectros. Inicialmente, os espectros que apresentam uma maior semelhança são os ligantes que possuem substituintes na posição *para*, em que podemos visualizar dois conjuntos de sinais devido à simetria dos ligantes $p\text{-OCH}_3$, $p\text{-Cl}$ e $p\text{-CH}_3$. O ligante $m\text{-CF}_3$ apresentou quatro sinais por possuir um substituinte na posição *meta*. Por fim, o ligante

***o*-CH₃** também apresentou quatro sinais, porém devido a semelhança maior entre os hidrogênios, ocorre uma sobreposição dos sinais, como pode ser observado na Figura 23.

Os hidrogênios identificados como H_D nos substituintes na posição *para* apresentaram uma maior variação de deslocamento químico, pois são os hidrogênios vizinhos aos grupos substituintes. Já os sinais identificados como H_C apresentaram uma variação menor por estarem mais afastados desses grupos. Para esse grupo de ligantes esperava-se ver dois dupletos devido à simetria da molécula, porém, os ligantes ***p*-Cl** e ***p*-OCH₃** acabaram apresentando sinais identificados como multipletos, provavelmente atribuído à eletronegatividade maior dos átomos de cloro e oxigênio ligados diretamente ao anel aromático.

Já para o ligante ***m*-CF₃**, que apresentou os maiores valores de deslocamento químico devido a grande eletronegatividade do grupo trifluormetil, é possível observar dois dupletos, um simpleto e um tripleto, condizentes com a estrutura proposta. O ligante ***o*-CH₃** apresentou uma grande sobreposição de sinais, com exceção do hidrogênio identificado como H_C. Os demais sinais aparecem sobrepostos devido a semelhança entre os hidrogênios vizinhos.

Todos os sinais obtidos apresentaram valores de integrais concordantes com as estruturas propostas, assim como os valores das constantes de acoplamento (*J*). Além de também apresentarem valores de deslocamento químicos coerentes com ligantes similares descritos na literatura (DURIGON *et al.*, 2020; AMORIM, A. *et al.*, 2019; KUMAR, S. *et al.*, 2013; MURALE *et al.*, 2013; KUMAR, A.; SINGH, 2012; HUANG *et al.*, 2011). Os dados obtidos estão sumarizados na Tabela 2.

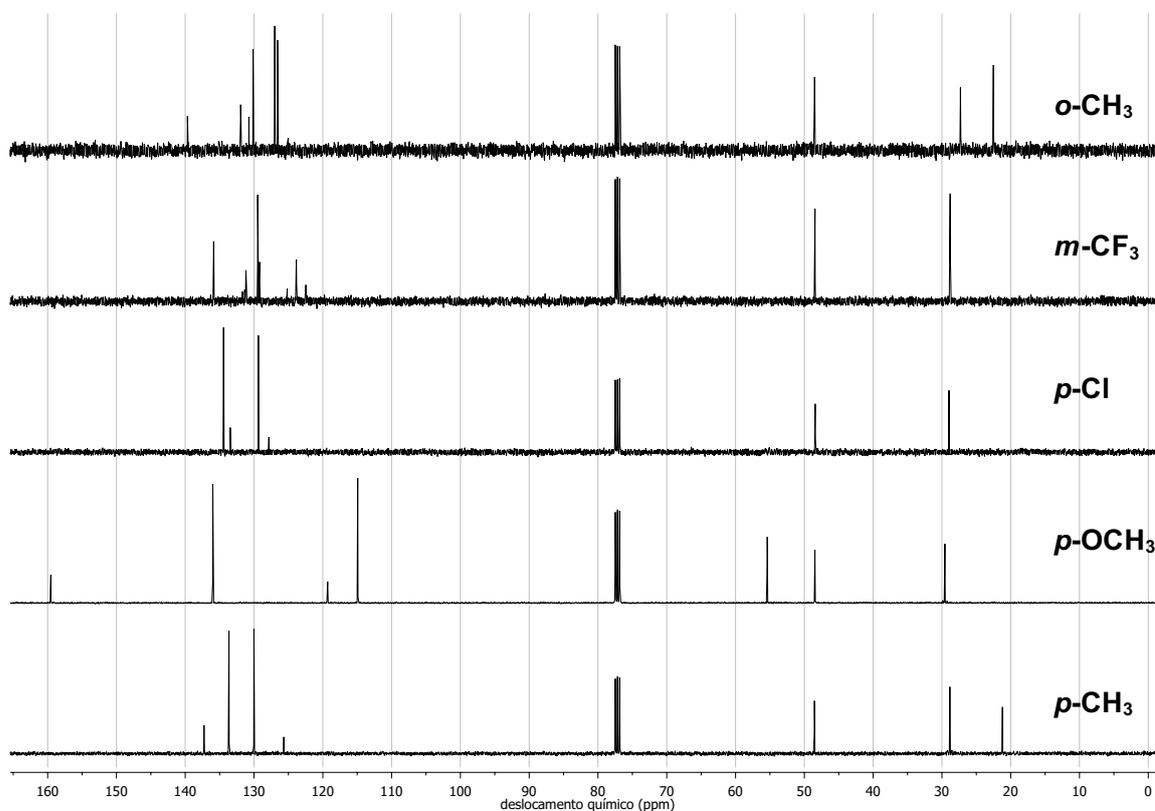
Tabela 2 – Sinais, desdobramentos, constantes de acoplamentos (J) e atribuições dos espectros de ^1H NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (400 MHz).

Atribuição	deslocamento químico (ppm) (J (Hz))				
	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃
N–H	1,82	1,72	1,74	1,83	1,84
H _a	3,01 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	3,08 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	2,99 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	2,91 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	2,96 (t, $J = 6,6, 4\text{H}$)
H _b	2,89 (t, $J = 6,7, 4\text{H}$)	2,91 (t, $J = 6,6, 4\text{H}$)	2,84 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	2,78 (t, $J = 6,5, 4\text{H}$)	2,82 (t, $J = 6,6, 4\text{H}$)
H _c	7,43 (d, $J = 7,7, 2\text{H}$)	7,48 (d, $J = 7,8, 2\text{H}$)	7,45 – 7,38 (m, 4H)	7,51 – 7,42 (m, 4H)	7,41 (d, $J = 8,0, 4\text{H}$)
H _d	7,09 (td, $J = 7,4, 2\text{H}$)	7,36 (t, $J = 7,8, 4\text{H}$)	7,24 – 7,18 (m, 4H)	6,84 – 6,76 (m, 4H)	7,07 (d, $J = 7,9, 4\text{H}$)
H _e	7,15 (td, $J = 7,4, 2\text{H}$)	7,66 (d, $J = 7,8, 2\text{H}$)	—	—	—
H _f	7,19 (m, 2 H)	—	—	—	—
H _g	—	7,74 (s, 2H)	—	—	—
H _h	2,42 (s, 6H)	—	—	3,79 (s, 6H)	2,32 (s, 6H)

Fonte – Autor (2022).

Foram realizadas também análises de ^{13}C NMR. Diferentemente do hidrogênio, o carbono de massa 13 possui uma abundância de apenas 1,1%. Assim, o núcleo tem uma sensibilidade menor, sendo necessário mais tempo de equipamento para análise ou uma concentração maior da amostra. Diferentemente do ^1H NMR, o espectro para o ^{13}C apresenta sinais separados e observáveis para cada carbono quimicamente diferente, já que a faixa de deslocamento químico é de aproximadamente 220 ppm (CAREY; GIULIANO, 2014, p. 536).

Os resultados gerados em clorofórmio deuterado são apresentados na Figura 24 e, assim como nos espectros de ^1H NMR, também é possível observar a similaridade entre os espectros obtidos. No Apêndice B são mostrados os espectros individuais para cada ligante.

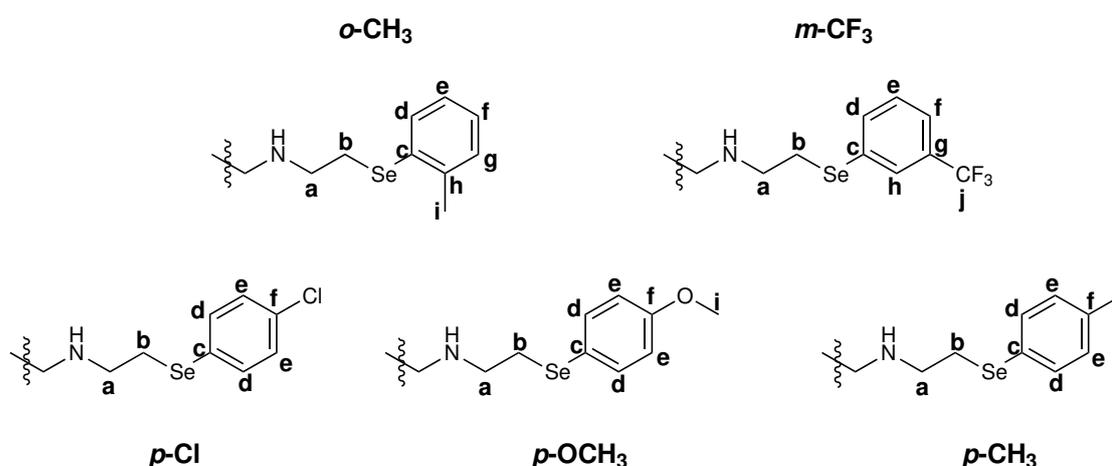
Figura 24 – Espectros de ^{13}C NMR dos ligantes em CDCl_3 (101 MHz).

Fonte – Autor (2022).

Observando os deslocamentos químicos abaixo de 60 ppm, na região de campo forte, são perceptíveis dois sinais com deslocamentos similares entre os cinco espectros. Os ligantes ***o*-CH₃**, ***p*-OCH₃** e ***p*-CH₃** apresentam um sinal a mais em 22,5, 55,3 e 21,2, respectivamente. Estes sinais são atribuídos ao carbono do grupo CH₃, em que o carbono ligado ao átomo de oxigênio apresentou um maior valor de deslocamento químico, já que está menos blindado em relação aos outros dois carbonos.

Na Figura 25 são mostradas as identificações dos carbonos, utilizadas para facilitar a discussão dos resultados obtidos. Os sinais identificados como C_a apresentaram um valor de deslocamento químico próximo de 48 ppm e os carbonos identificados como C_b próximo de 28 ppm, para os cinco ligantes. Estes sinais são atribuídos aos carbonos alifáticos, sendo o de menor deslocamento químico vizinho ao selênio e o de maior deslocamento, vizinho ao nitrogênio. Novamente, essa diferença em torno de 20 ppm entre os dois sinais pode ser atribuída à eletronegatividade entre os átomos vizinhos. Porém, quando se compara os deslocamentos químicos dos carbonos C_a e C_b (do grupo etileno) em relação ao grupo substituinte (Tabela 3), percebe-se que os mesmos apresentam basicamente o mesmo valor de deslocamento para os cinco ligantes sintetizados, sofrendo um efeito mínimo do grupo substituinte.

Figura 25 – Identificação dos átomos de carbono para comparação nos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes calcogenados.



Fonte – Autor (2022).

Na região acima de 100 ppm (Figura 26) estão os carbonos da região aromática. O carbono *ipso* ligado ao selênio, identificado como C_c , aparece em 130,7, 131,2, 127,8, 119,3, 125,6 ppm para os ligantes **o-CH₃**, **m-CF₃**, **p-OCH₃**, **p-Cl** e **p-CH₃**, respectivamente. O carbono *ipso* do substituinte em *orto* (C_h) aparece em 139,6 ppm. Para o substituinte em *meta* (C_g) em 131,5 ppm. Já os substituintes em *para* (C_f) aparecem em 133,4, 159,5 e 137,2 ppm para **p-Cl**, **p-OCH₃** e **p-CH₃** respectivamente.

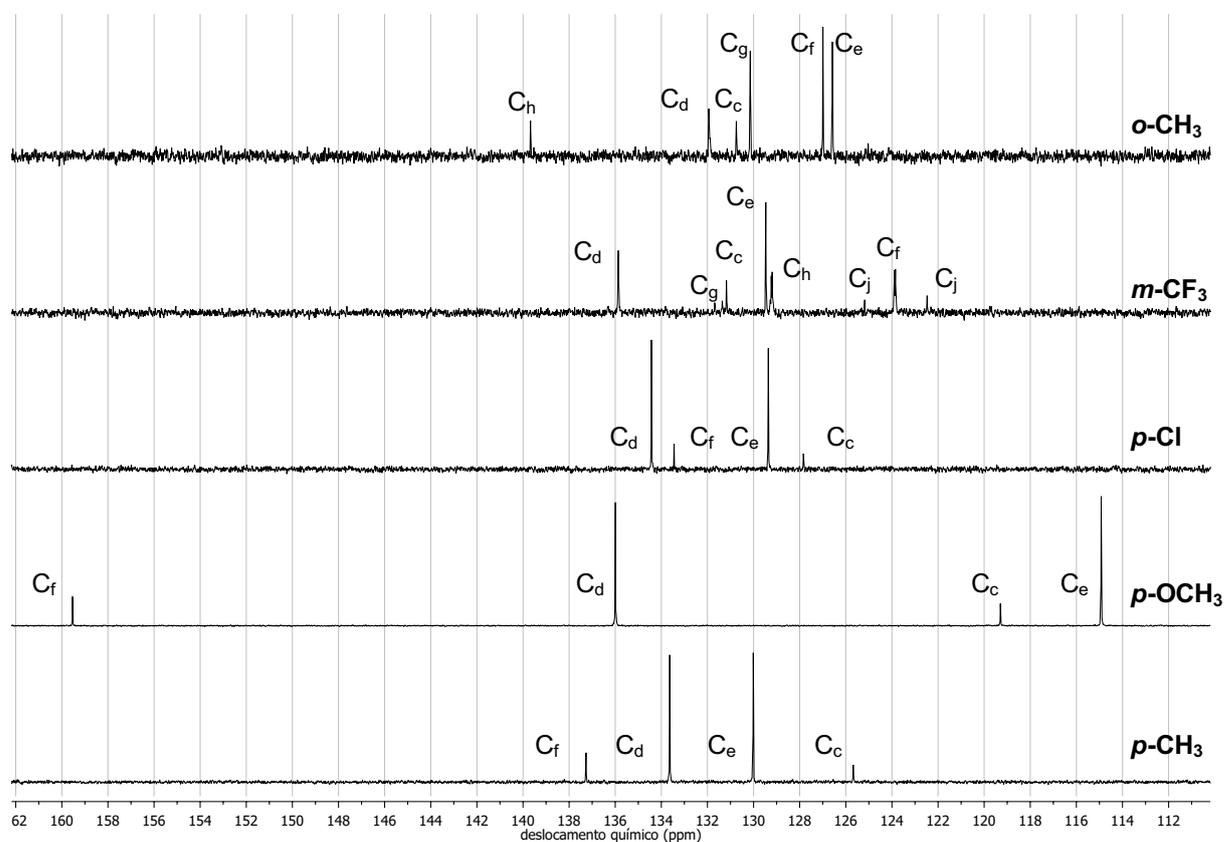
Observou-se uma maior variação para o carbono *ipso* ligado ao grupo substituinte do que ao ligado ao selênio. Isto era esperado, visto que o carbono que apresentou a menor desblindagem foi o ligado ao grupo OCH₃, sendo este o que possui o átomo mais eletronegativo ligado diretamente ao carbono *ipso*.

O carbono *ipso* ligado ao Se que apresentou o maior deslocamento químico foi o do ligante **m-CF₃**, e o que apresentou o menor foi do ligante **p-OCH₃**, sendo estes os dois extremos da série sintetizada em relação a capacidade de doar e retirar elétrons. Os demais carbonos dos anéis aromáticos apresentaram deslocamento químico próximo aos sinais tratados neste parágrafo e estão coerentes com dados reportados na literatura (DURIGON *et al.*, 2020; AMORIM, A. *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2011), sendo sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Sinais, desdobramentos, constantes de acoplamentos (J) e atribuições dos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (101 MHz).

Atribuição	deslocamento químico (ppm) (J (Hz))				
	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CF ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃
C_a	48,5	48,4	48,4	48,5	48,5
C_b	27,3	28,8	28,9	29,6	28,8
C_c	130,7	131,2	127,8	119,3	125,6
C_d	131,9	135,9	134,4	135,9	133,6
C_e	126,5	129,5	129,3	114,9	130,0
C_f	126,9	123,9 (q, $J = 3,8$)	133,4	159,5	137,2
C_g	130,1	131,5 (d, $J = 32,7$)	—	—	—
C_h	139,6	129,2 (q, $J = 4,0$)	—	—	—
C_i	22,5	—	—	55,3	21,2
C_j	—	123,8 (d, $J = 272,7$)	—	—	—

Fonte – Autor (2022).

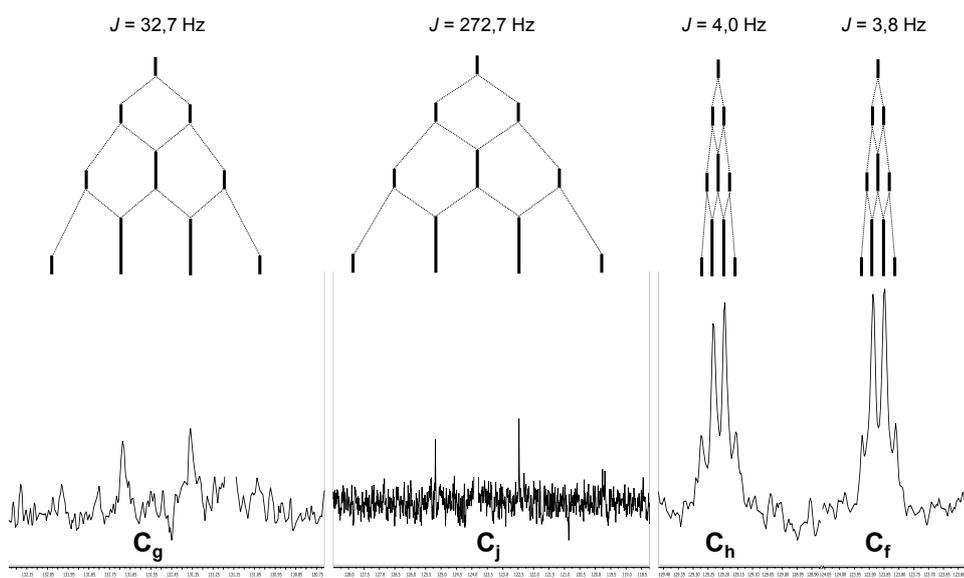
Figura 26 – Ampliação da região aromática e alifática dos espectros de ^{13}C NMR dos ligantes em CDCl_3 (101 MHz).

Fonte – Autor (2022).

É interessante notar na ampliação do espectro de ^{13}C NMR do ligante ***m*-CF₃** (Figura 26) que aparecem mais sinais do que seria esperado. Isto ocorre para os sinais identificados como C_f , C_g , C_h e C_j , que desdobram devido ao acoplamento com o flúor (BRANCO *et al.*, 2015), pois o espectro foi obtido desacoplado do ^1H , mas não do ^{19}F , que possui uma abundância natural de 100%. Conseqüentemente, como o flúor possui um spin nuclear de $\frac{1}{2}$ e o grupo substituinte é o trifluormetil, era esperado visualizar um desdobramento em quadrupletos dos carbonos próximos ao grupo substituinte. Porém, como pode ser observado na Figura 27, apenas os sinais identificados como C_f e C_h apresentaram este desdobramento. Para os carbonos C_j e C_g foi possível visualizar apenas dois dos quatro sinais esperados, devido à dificuldade em obter sinais com alta intensidade dos carbonos aromáticos, como pode ser observado pela razão sinal/ruído da Figura 27.

Com a ajuda do diagrama de Pascal também é possível inferir que os sinais internos do quadrupletos terão o triplo da intensidade dos sinais laterais, o que também contribui para a dificuldade em determiná-los. Com base na literatura (BRANCO *et al.*, 2015; NEWMARK; HILL, 1977), observa-se que quanto maior o valor da constante de acoplamento (J), mais próximo o carbono estará do átomo de flúor. Com isso é possível inferir que um valor de $J = 272,7$ Hz pode ser atribuído ao carbono ligado diretamente ao flúor, $J = 32,7$ Hz está duas ligações distantes e um J próximo de 4 Hz está três ligações distantes do flúor. Para carbonos com quatro ligações distantes, o valor da constante acaba sendo pequeno e imperceptível.

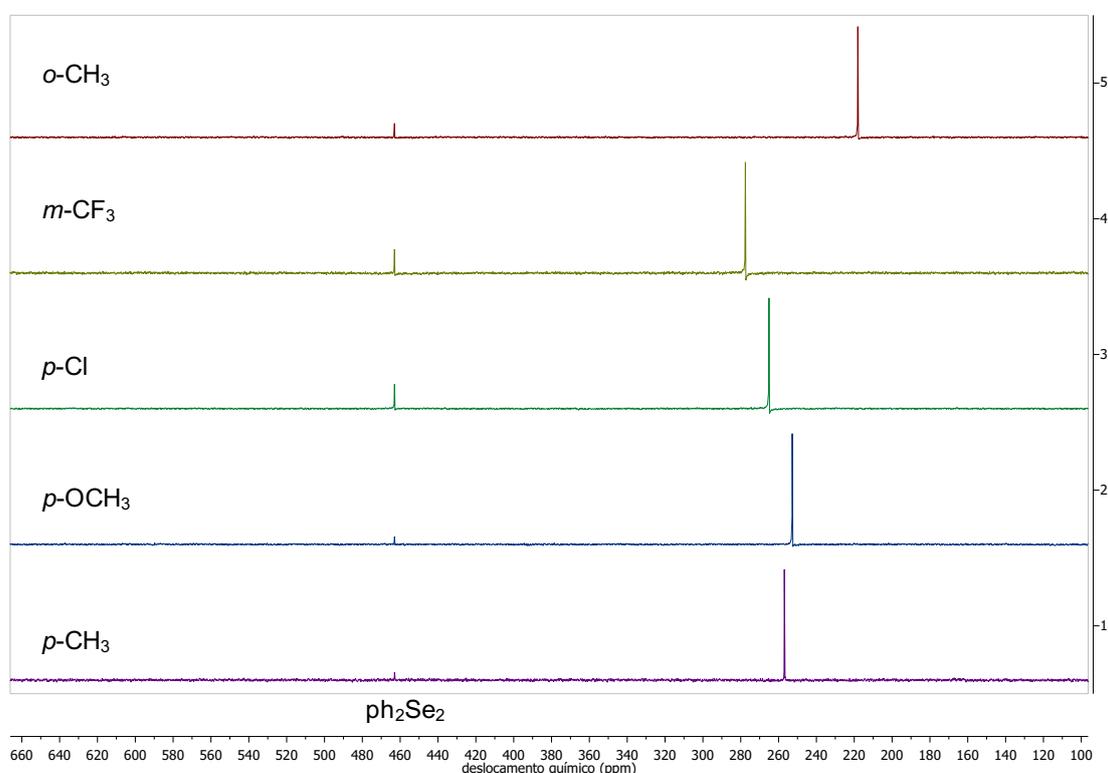
Figura 27 – Desdobramento dos sinais dos carbonos C_f , C_g , C_h e C_j do ligante ***m*-CF₃** em decorrência dos átomos de flúor. Sinais em 123,9 e 131,2 ppm omitidos para clareza.



Fonte – Autor (2022).

O selênio também pode ser observado via ressonância magnética nuclear, seu isótopo ativo no NMR, ^{77}Se , possui uma abundância natural de 7,58% e é aproximadamente três vezes mais sensível que o carbono, possuindo uma faixa de deslocamento químico em torno de 3300 ppm (GEROTHANASSIS, 2017). Apesar de cada ligante possuir dois átomos de selênio, espera-se visualizar apenas um sinal para cada espécie proposta, devido a simetria dos mesmos. Na Figura 28 é mostrada uma comparação entre os cinco espectros obtidos e no Apêndice B são apresentados os espectros individuais de cada ligante, obtidos em clorofórmio deuterado.

Figura 28 – Espectros de ^{77}Se NMR dos ligantes calcogenados em CDCl_3 (38 MHz, ph_2Se_2).



Fonte – Autor (2022).

Para comparação entre os espectros obtidos utilizou-se o disseleneto de difenila como padrão interno, pois o seu deslocamento químico já está estabelecido na literatura como 463,0 ppm em relação ao seleneto de dimetil (0 ppm) em CDCl_3 (DUDDECK, 2004, p. 8). Na Figura 28 podemos observar que os diferentes grupos substituintes influenciam no deslocamento químico dos selênios, sendo o menor valor de deslocamento para o ligante $o\text{-CH}_3$ e o maior para o ligante $m\text{-CF}_3$. Os dados obtidos estão sumarizados na Tabela 4 e estão em concordância com compostos similares na literatura (DURIGON *et al.*, 2020; AMORIM, A. *et al.*, 2019).

Assim como nos demais núcleos analisados via NMR, a eletronegatividade e a capacidade doadora ou retiradora de elétrons também influenciam no deslocamento químico. Quando comparados os espectros dos ligantes ***o*-CH₃** e ***p*-CH₃** observa-se uma diferença de 38,1 ppm, apesar de ambos possuírem o mesmo grupo substituinte. Sendo o que está mais próximo do selênio apresenta um menor deslocamento químico, ou seja, os selênios do ligante com substituinte na posição *orto* possuem uma blindagem maior.

Já o ligante ***m*-CF₃**, que possui o grupo com a maior capacidade de retirar elétrons, apresentou o maior valor de deslocamento químico, porém com uma pequena diferença para os ligantes ***p*-Cl**, ***p*-OCH₃** e ***p*-CH₃**. Ao comparar os ligantes com substituintes na posição *para*, percebe-se que os valores de deslocamento químicos para os três seguem a tendência da capacidade de doar e retirar elétrons dos mesmos. O grupo metoxila é um doador e o grupo cloro é retirador, o primeiro apresentou o menor valor de deslocamento químico, e o segundo o maior valor. Já o substituinte metila apareceu entre ambos.

Tabela 4 – Sinais e atribuição dos espectros de ⁷⁷Se NMR dos ligantes calcogenados em CDCl₃ (38 MHz, ph₂Se₂).

Atribuição	deslocamento químico (ppm)				
	<i>o</i>-CH₃	<i>m</i>-CF₃	<i>p</i>-Cl	<i>p</i>-OCH₃	<i>p</i>-CH₃
Se	218,1	277,5	265,1	252,8	256,9

Fonte – Autor (2022).

5.1.3 Espectrometria de massas de alta resolução

Diferentemente das análises discutidas até o momento, que se baseiam na absorção da radiação eletromagnética, a espectrometria de massas é baseada na análise de íons na fase gasosa que são produzidos por meio de um bombardeamento de elétrons em alta energia, gerando um íon molecular. O equipamento então irá separar esses íons em relação a razão massa (*m*) sobre a carga (*z*), *m/z*, de cada, apresentando como resultado um espectro com a abundância desses fragmentos gerados que chegam ao detector.

Nas Figuras 29 – 33 são mostrados os espectros de massas em alta resolução (ESI-MS), obtidos para os ligantes em acetonitrila espectroscópica, assim como uma ampliação no pico base para visualização das distribuições isotópicas experimentais e calculadas, que foram obtidas via simulação utilizando o *software open source mMass* (STROHALM *et al.*, 2010).

Figura 29 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante ***o*-CH₃** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.

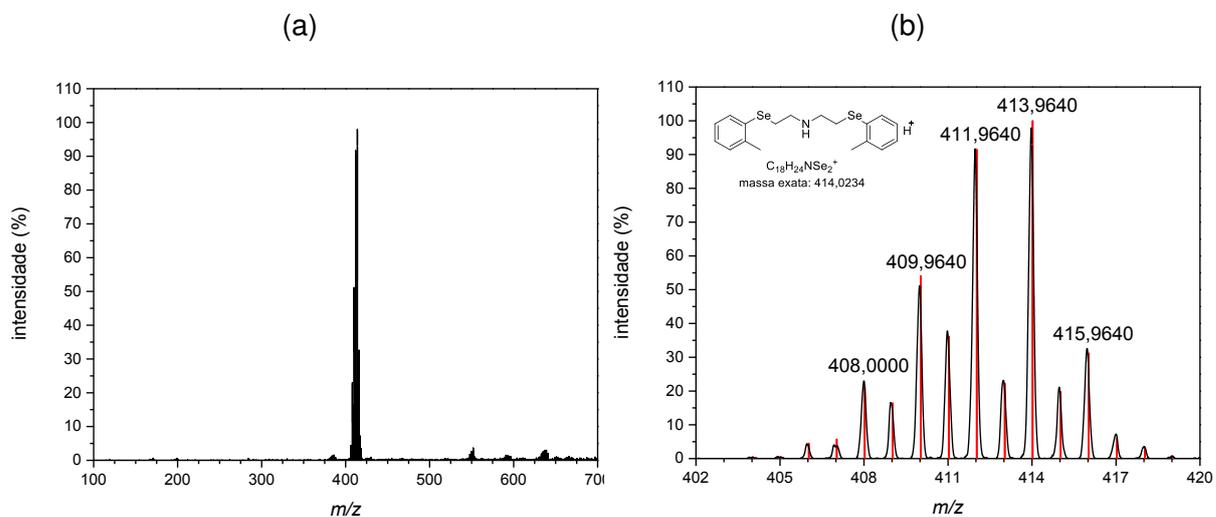


Figura 30 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante ***m*-CF₃** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.

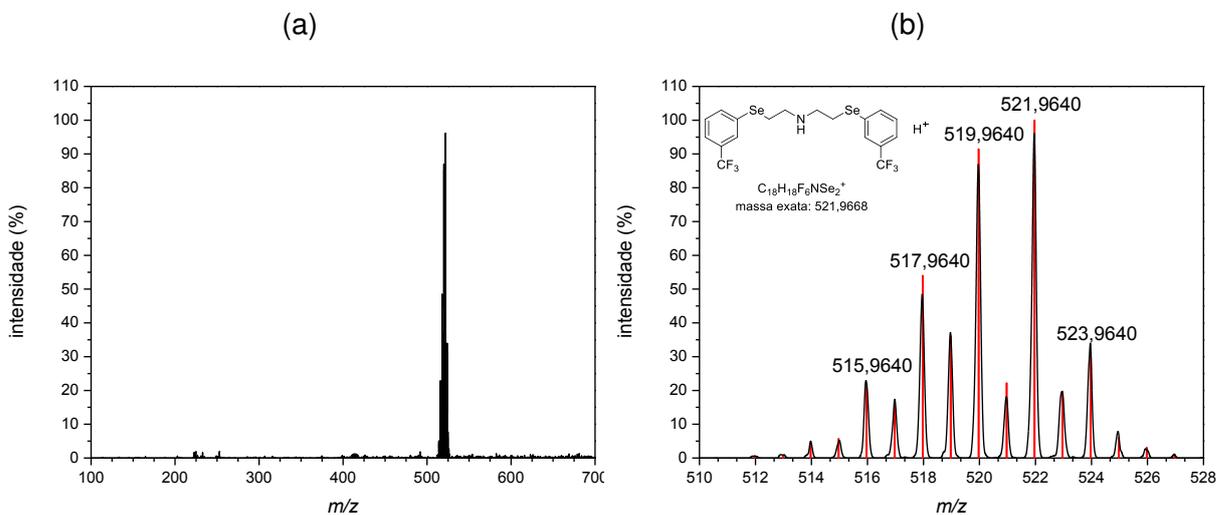


Figura 31 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante **p-Cl** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.

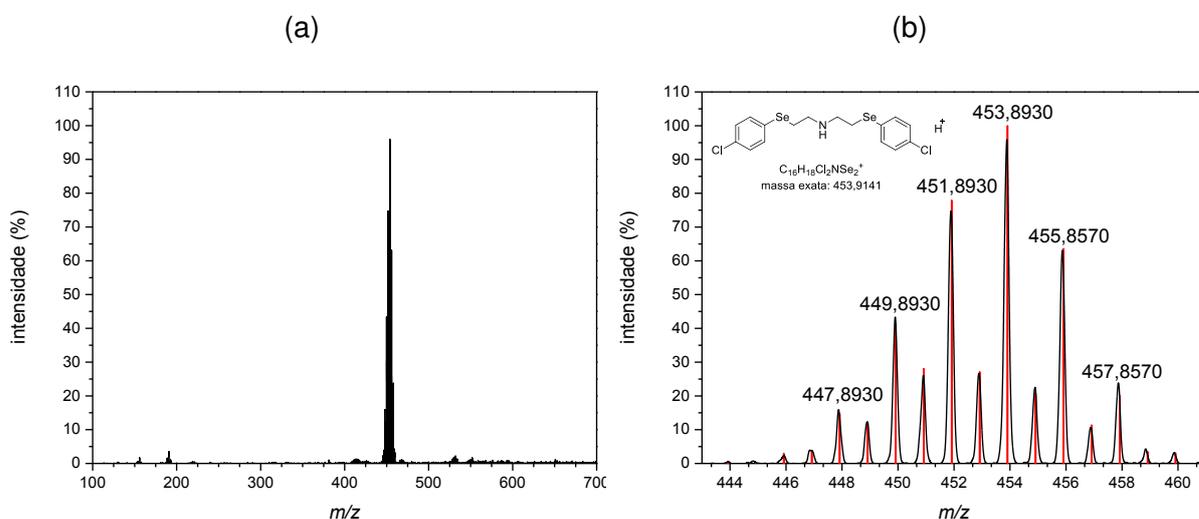


Figura 32 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante **p-OCH₃** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.

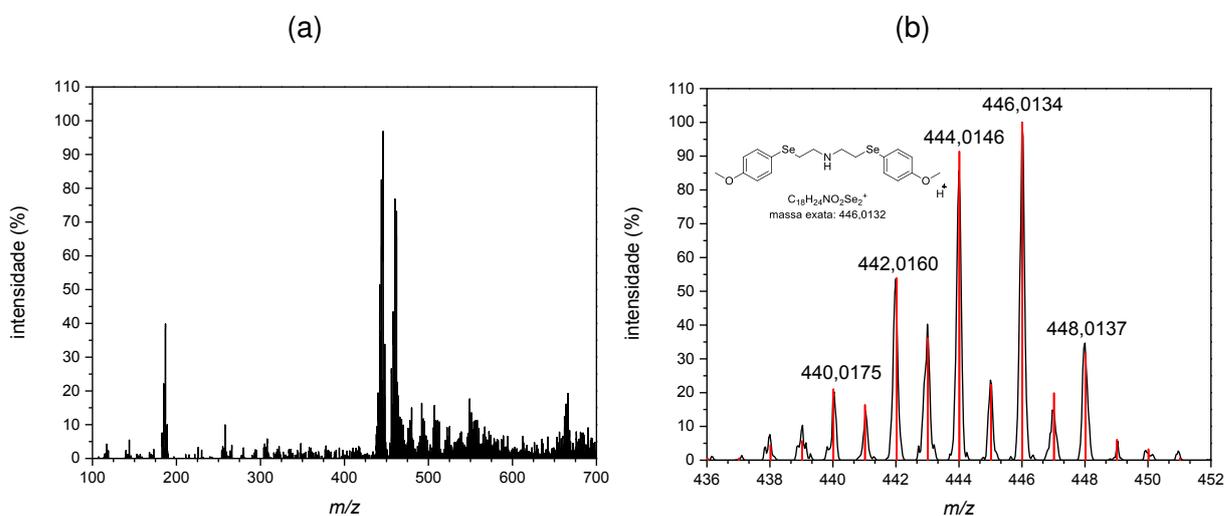
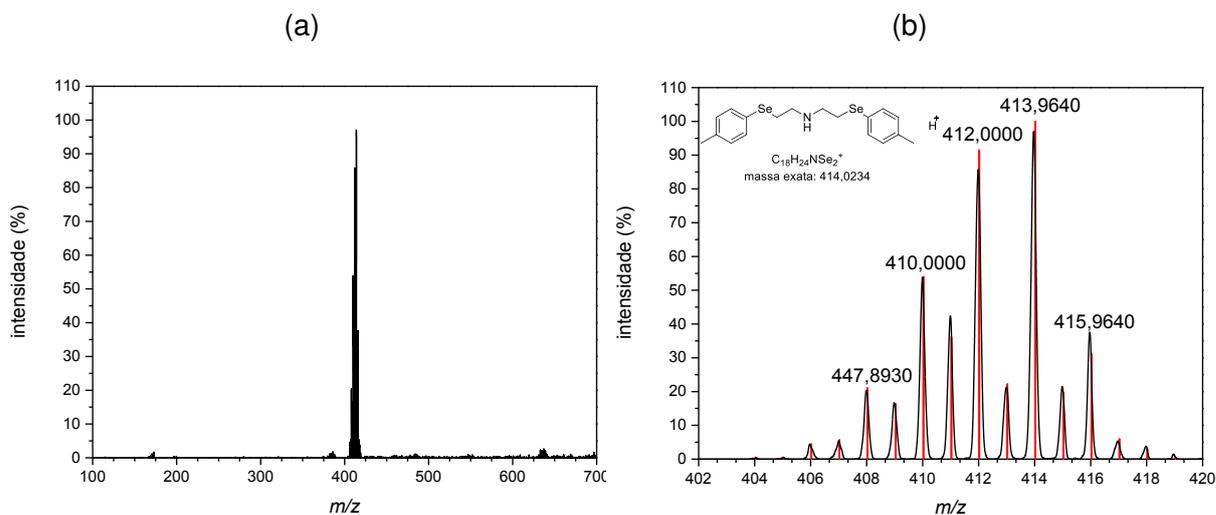


Figura 33 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o ligante ***p*-CH₃** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.



A principal característica observada para os ligantes é a pequena fragmentação das espécies, com exceção do ligante ***p*-OCH₃**. Para todos os compostos orgânicos foi possível identificar que a espécie mais estável em solução é o próprio ligante proposto mais uma unidade de próton (H⁺). Os dados obtidos frente aos espectros de massas estão sumarizados na Tabela 5. Conforme é possível visualizar nas Figuras mostradas acima, pode-se aferir mais uma vez a pureza dos ligantes sintetizados.

Tabela 5 – Valores de *m/z* calculado e experimental obtidos para os ligantes em CH₃CN e a respectiva espécie proposta.

Ligante	<i>m/z</i>		espécie
	experimental	calculado	
<i>o</i>-CH₃	413,9640	414,0235	[C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂ + H] ⁺
<i>m</i>-CF₃	521,9640	521,9668	[C ₁₈ H ₁₇ F ₆ NSe ₂ + H] ⁺
<i>p</i>-Cl	453,8930	453,9141	[C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NSe ₂ + H] ⁺
<i>p</i>-OCH₃	446,0134	446,0132	[C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ Se ₂ + H] ⁺
<i>p</i>-CH₃	413,9640	414,0234	[C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂ + H] ⁺

Fonte – Autor (2022).

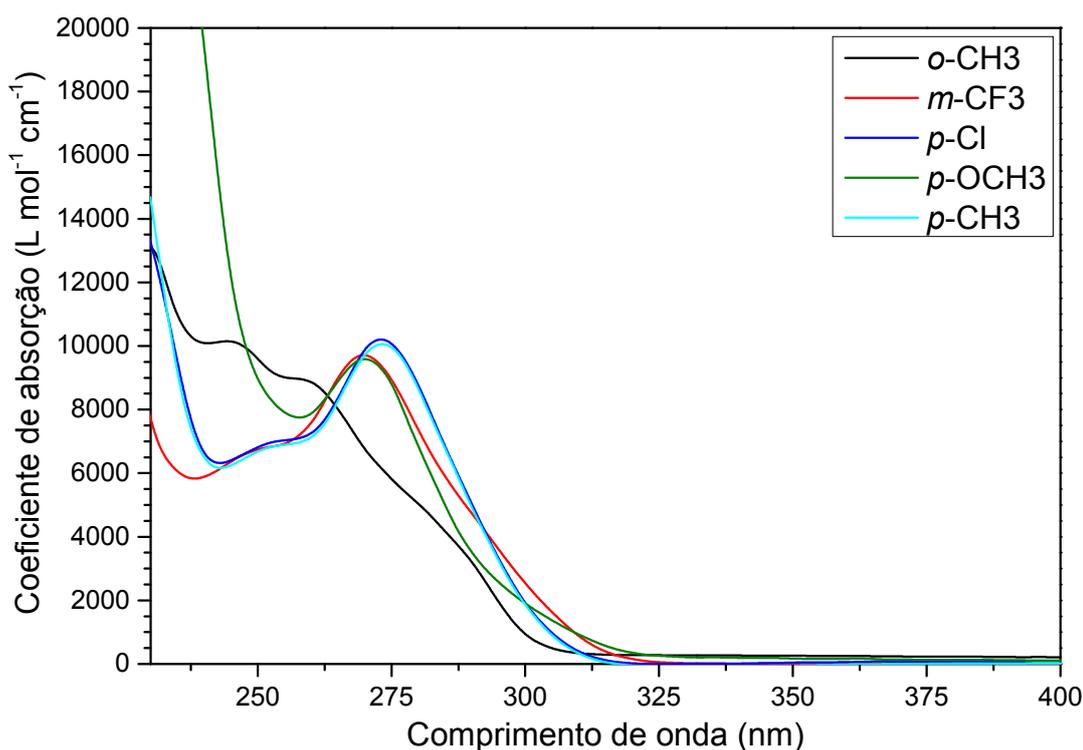
Diferentemente dos outros quatro ligantes, o ***p*-OCH₃** apresentou uma fragmentação em *m/z* = 462,0089, que pode ser relacionado com a presença do íon hidróxido proveniente do solvente utilizado na análise. Também é possível visualizar uma fragmentação em *m/z* = 186,8570, que está relacionado a clivagem da ligação Se–C_{alifático}, sendo detectada a espécie Se–C₆H₄(OCH₃).

5.1.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Espectros eletrônicos para os compostos simétricos calcogenados também foram obtidos. Nesta técnica é observado as transições entre diferentes níveis de energia envolvendo a radiação eletromagnética, na faixa de 200 a 800 nm. Para compostos orgânicos contendo anéis aromáticos é possível inferir que irá ocorrer pelo menos um tipo de transição de transferência de carga devido ao sistema com elétrons π conjugados.

Os espectros eletrônicos para os ligantes calcogenados foram obtidos em diclorometano de grau espectroscópico e seu perfil é mostrado na Figura 34. Pode-se observar que ocorre apenas transições de alta energia, ou seja, em menores comprimentos de ondas, atribuídos a transições de transferência de carga do tipo $\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$ (AMORIM, 2020).

Figura 34 – Espectro na região do ultravioleta e visível dos ligantes em CH_2Cl_2 , $\approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte – Autor (2022).

Os ligantes *m*-CF₃, *p*-Cl, *p*-OCH₃ e *p*-CH₃ possuem uma banda com comprimento de onda máximo próximo a 270 nm e valores de coeficiente de absorção molar de 9629, 10451, 9070 e 10235 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Podemos observar que a capacidade dos ligantes absorverem radiação eletromagnética segue a tendência *p*-Cl > *p*-CH₃ > *m*-CF₃ > *p*-OCH₃, porém os valores de λ_{max} ficaram muito próximos um do outro, tendo uma variação de apenas 04 nm entre o primeiro e o último. Esses

ligantes, com exceção do ***p*-OCH₃** também possuem um ombro na região de 250 nm. Já o ligante ***o*-CH₃** apresentou duas bandas em maiores energias centradas em 258 e 246 nm.

Na Tabela 6 são apresentados os valores obtidos para esta técnica, na qual é perceptível que os grupos substituintes apresentaram pouca influência no valor de λ_{max} das transições eletrônicas, mas uma variação maior nos coeficientes de absorção, que pode ser atribuído a diferença das funções de onda do estado fundamental e do estado excitado, que acaba influenciando na permissividade da excitação do elétron. Compostos similares obtidos por Amorim (2020) apresentaram λ_{max} e coeficientes de absorção próximos dos valores aqui apresentados.

Tabela 6 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}), coeficiente de absorção (ϵ) e transições eletrônicas atribuídas dos ligantes calcogenados em diclorometano.

Ligante	λ_{max} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transição eletrônica
<i>o</i>-CH₃	258	8725	$\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$
	246	9916	
<i>m</i>-CF₃	270	9629	$\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$
	252	6967	
<i>p</i>-Cl	273	10451	$\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$
	255	7450	
<i>p</i>-OCH₃	269	9070	$\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$
	—	—	
<i>p</i>-CH₃	272	10235	$\pi_{ar}^* \leftarrow \sigma_{Se}$
	255	7331	

Fonte – Autor (2022).

Considerando o que foi exposto na Seção 5.1, é possível inferir que os cinco ligantes calcogenados propostos foram caracterizados por diferentes técnicas nos estados sólido e líquido e obtidos com grau de pureza adequado, permitindo a sua utilização na síntese dos compostos carbonílicos de manganês.

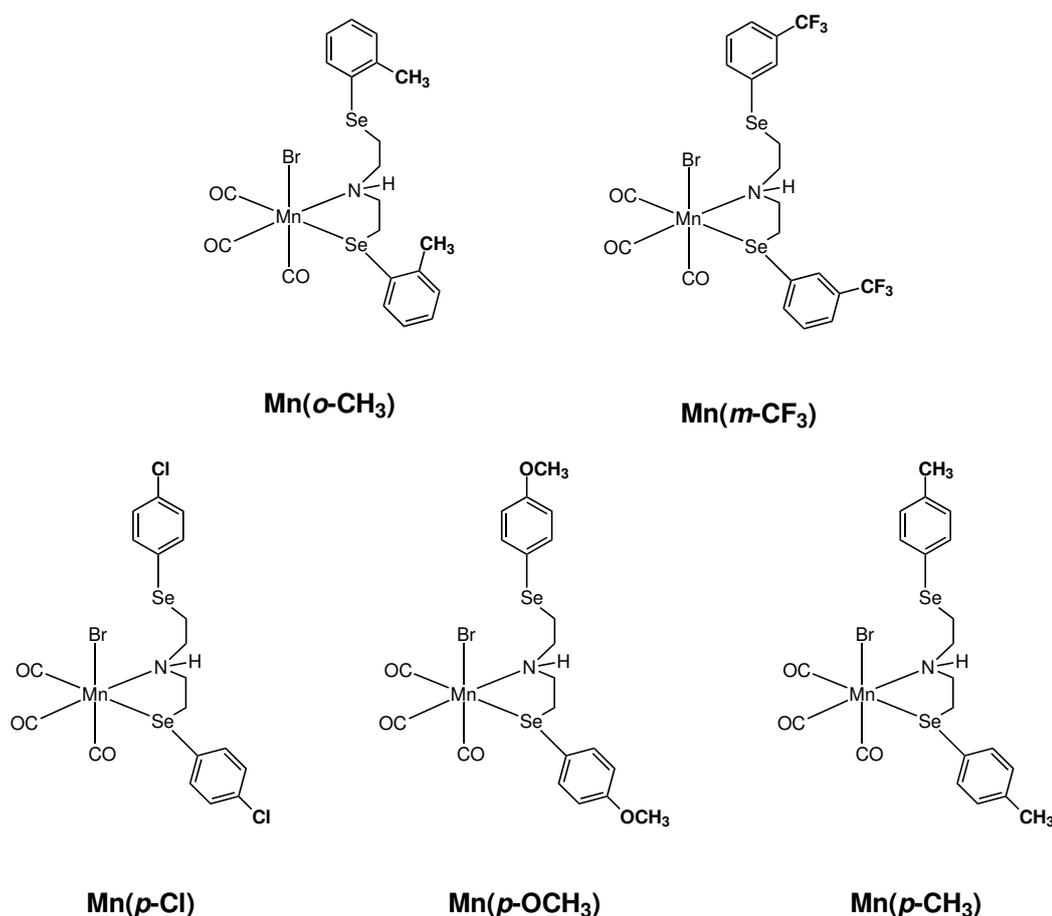
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS DE MANGANÊS

Os compostos carbonílicos foram obtidos utilizando quantidades equimolares dos ligantes e do composto bromopentacarbonilmanganês(I) em uma solução de diclorometano desgaseificada via ciclos de congelamento – descongelamento com nitrogê-

nio líquido. Este procedimento foi adotado para evitar a oxidação do centro metálico de Mn^I para Mn^{II} , o que acabaria ocasionando a liberação precoce do monóxido de carbono (BERENDS; KURZ, 2012; SACHS *et al.*, 2016).

Após deixar em aquecimento suave ($\approx 40\text{ }^\circ\text{C}$) *overnight*, a solução foi coletada e deixada evaporar lentamente, o pó obtido foi então lavado com hexano para retirar as impurezas restantes e então solubilizado novamente em diclorometano quente e adicionado uma segunda fase de tolueno, para ocorrer uma evaporação lenta do solvente por difusão. Os frascos contendo as duas fases de solventes foram deixados em estufa com temperatura controlada ($\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$) onde obteve-se monocristais que foram utilizados nas análises descritas nas subseções seguintes. Todos os compostos foram obtidos com rendimentos acima de 70%. Suas estruturas propostas são apresentadas na Figura 35, sendo todos inéditos na literatura.

Figura 35 – Compostos propostos e sintetizados neste trabalho.



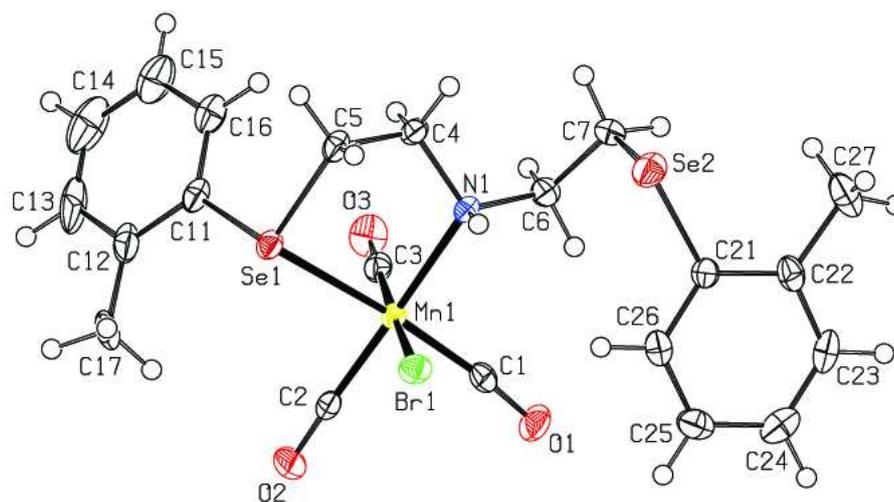
Fonte – Autor (2022).

5.2.1 Caracterizações no estado sólido

Utilizando métodos cristalográficos é possível determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem uma molécula e a sua posição devido a densidade

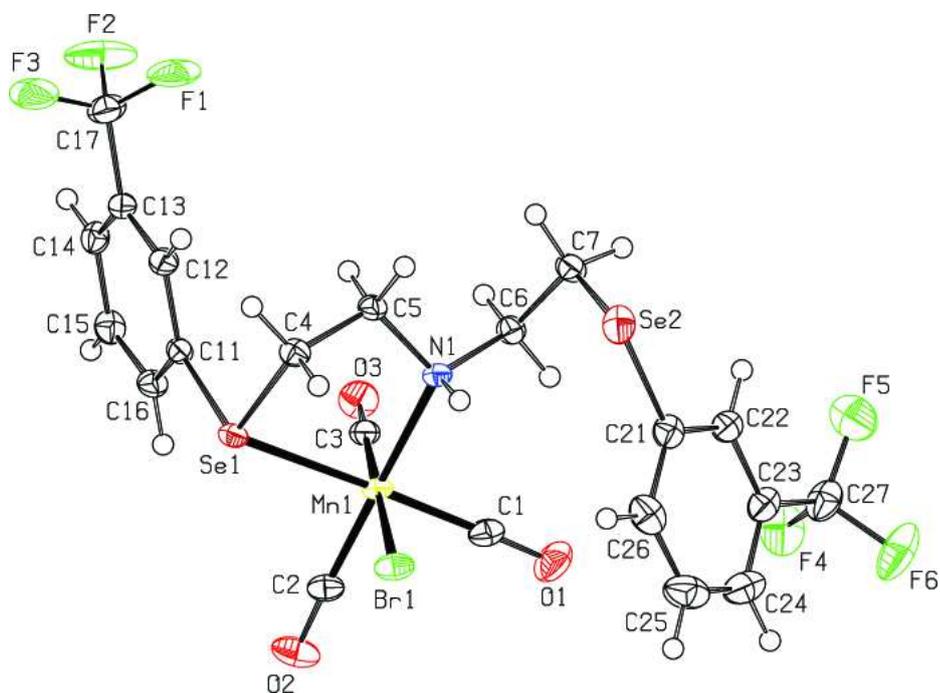
eletrônica de cada átomo, permitindo saber os comprimentos e ângulos de ligação. Para os cinco compostos carbonílicos de manganês sintetizados neste trabalho foi possível obter monocristais e as suas estruturas cristalinas foram resolvidas por difratometria de Raios X, sendo mostradas nas Figuras 36 – 40. Informações adicionais e método de resolução para os cinco compostos são mostrados no Apêndice C (Tabelas 22 – 31).

Figura 36 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(o-CH₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.



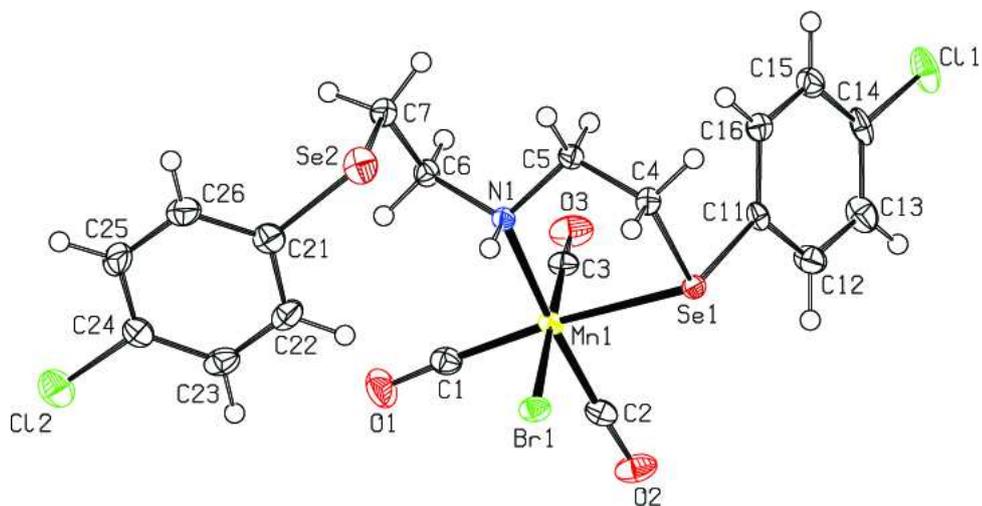
Fonte – Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

Figura 37 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(m-CF₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.



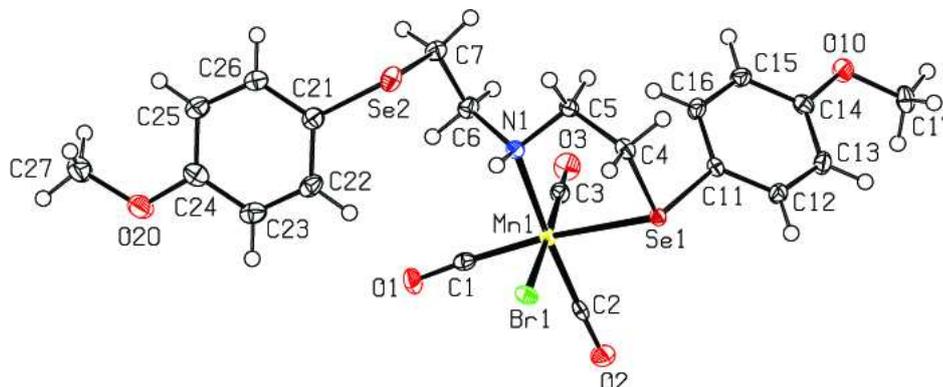
Fonte – Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

Figura 38 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(p-Cl)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.



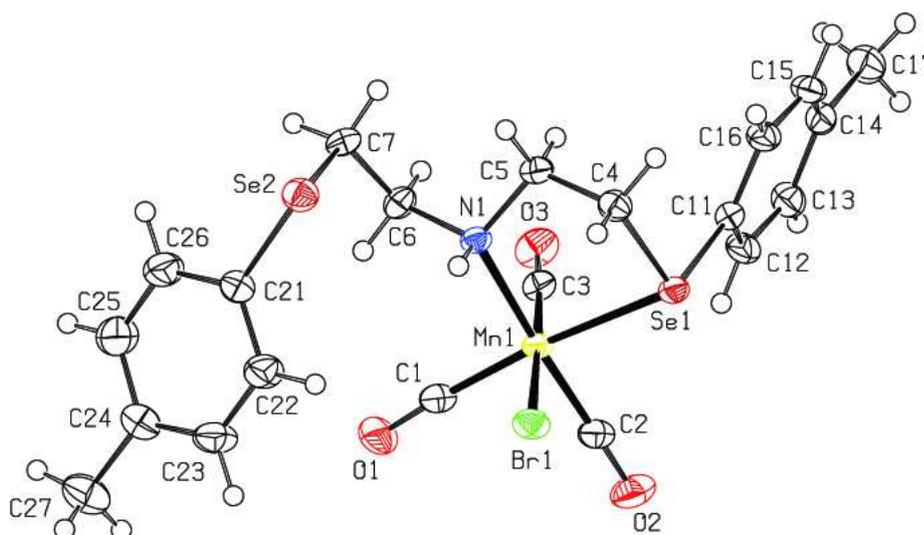
Fonte – Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

Figura 39 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(*p*-OCH₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.



Fonte – Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

Figura 40 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(*p*-CH₃)**. Elipsoides com 40% de probabilidade.



Fonte – Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

Conforme as estruturas resolvidas podemos visualizar que as três carbonilas estão coordenadas ao centro metálico em posição facial. O bromo oriundo do composto de partida permaneceu coordenado ao manganês e finalizando a esfera de coordenação, todos os cinco ligantes tridentados coordenaram de forma bidentada, mantendo um dente ($-\text{Se}_2-$) livre, formando um anel quelato de cinco membros ($\text{N}-\text{Mn}-\text{Se}_1$).

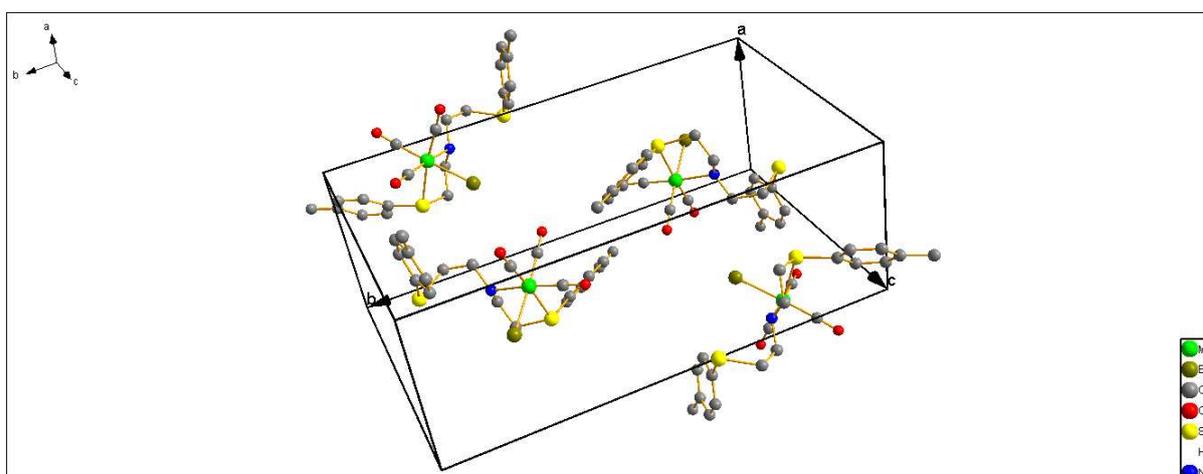
A coordenação em forma bidentada para um ligante tridentado pode ter ocorrido por alguns motivos. Na metodologia empregada para a síntese dos compostos o meio reacional é mantido em aquecimento suave ($\approx 40\text{ }^\circ\text{C}$), não fornecendo energia necessária para a coordenação do $-\text{Se}_2-$. Também não foram adicionados reagentes que possam retirar o bromo da esfera de coordenação, permitindo que o selênio livre co-

ordenasse, como o $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, que precipitaria $\text{AgBr}(s)$ e deixaria o complexo com carga +1 (PORDEL *et al.*, 2020; CHAKRABORTY *et al.*, 2017; PIERRI *et al.*, 2015).

Também é perceptível pelas estruturas resolvidas que os átomos de N e Se coordenados ao manganês substituíram carbonilas *trans* a outras carbonilas. Complexos quadrado-planares são suscetíveis ao efeito *trans*, que influencia no fortalecimento/enfraquecimento de ligações e na estabilidade de estados de transição (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 453), mas este efeito é muito menos claro em complexos octaédricos. Devido as suas características de π -receptor, a carbonila dá origem a uma influencia *trans* substancial, ou seja, os dois grupos que estão em posição *trans* irão competir pela densidade eletrônica sobre o centro metálico, enfraquecendo a ligação Mn–CO. Quando uma carbonila é retirada e substituída por um ligante que não aceita a retrodoação, a ligação Mn–CO que restou será fortalecida dificultando a substituição da mesma. Devido a forte influência *trans* do CO, a entrada de novos grupos irá ocorrer de modo que os mesmos fiquem *trans* ao CO (HOUSE J. HOUSE, 2015, p. 385).

Todos os compostos apresentaram quatro moléculas por cela unitária ($Z = 4$), em um sistema cristalino monoclinico. Os compostos **Mn(o-CH₃)**, **Mn(m-CF₃)** e **Mn(p-OCH₃)** possuem o grupo espacial P 21/c e os compostos **Mn(p-Cl)** e **Mn(p-CH₃)** P 21/n. O sistema monoclinico indica que as dimensões das celas unitárias possuem dois ângulos iguais e um diferente ($\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$), e os três eixos cristalográficos possuem comprimentos diferentes ($a \neq b \neq c$). Para exemplificação é mostrado na Figura 41 a cela unitária do composto **Mn(p-CH₃)**.

Figura 41 – Representação da cela unitária do composto **Mn(p-CH₃)**. Átomos de hidrogênios omitidos por clareza.



Fonte – Autor (2022).

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros obtidos, assim como os comprimentos e ângulos de ligações para os cinco compostos. Comparando as ligações

Mn₁ – Se₁, Mn₁ – Br₁ e Mn – N₁, percebe-se que o átomo de nitrogênio apresentou os menores comprimentos de ligações ($\approx 2,13 \text{ \AA}$) e o bromo, os maiores comprimentos ($\approx 2,53 \text{ \AA}$), não muito distante do selênio ($\approx 2,47 \text{ \AA}$). Esta diferença dos comprimentos de ligação ocorre pela eletronegatividade e tamanho dos átomos. A ligação Mn – Se também sofre efeito dos grupos substituintes ligados aos anéis aromáticos.

A ligação Mn – Se possui o menor comprimento para o MCC **Mn(*p*-OCH₃)** (2,4589 \AA) e o maior para o composto **Mn(*m*-CF₃)** (2,4880 \AA). Sendo que o ligante com o grupo substituinte com a maior capacidade de doar elétrons apresentou a menor ligação e o grupo com a maior capacidade retiradora teve o maior comprimento de ligação. Já a ligação Mn – N apresentou um valor próximo de 2,13 \AA , com variação na terceira casa para todos os compostos ($\pm 0,008 \text{ \AA}$). A ligação Mn – Br apresentou uma variação de $\pm 0,0133 \text{ \AA}$ em relação a 2,53 \AA .

Tabela 7 – Parâmetros da célula unitária, principais comprimentos e ângulos de ligação dos complexos carbonílicos.

Parâmetros	Mn(<i>o</i> -CH ₃)	Mn(<i>m</i> -CF ₃)	Mn(<i>p</i> -Cl)	Mn(<i>p</i> -OCH ₃)	Mn(<i>p</i> -CH ₃)
Grupo espacial	P 21/c	P 21/c	P 21/n	P 21/c	P 21/n
a (Å)	13,1607(9)	7,8186(3)	11,0199(4)	14,4793(10)	8,0773(3)
b (Å)	12,1226(8)	12,1015(5)	13,2640(5)	11,6911(7)	22,5834(9)
c (Å)	14,9077(9)	26,1675(12)	15,7873(6)	14,1830(8)	13,0086(5)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	103,543(2)	94,5210(10)	99,6860(10)	96,235(2)	93,3390(10)
γ (°)	90	90	90	90	90
Comprimento de ligação (Å)					
Mn ₁ – C ₁	1,806(3)	1,8194(19)	1,810(2)	1,806(3)	1,810(3)
Mn ₁ – C ₂	1,803(3)	1,7996(19)	1,797(2)	1,796(2)	1,796(3)
Mn ₁ – C ₃	1,797(3)	1,7893(18)	1,792(2)	1,794(3)	1,789(2)
Mn ₁ – Se ₁	2,4730(6)	2,4880(3)	2,4743(4)	2,4589(4)	2,4708(4)
Mn ₁ – Br ₁	2,5215(6)	2,5305(3)	2,5424(4)	2,5433(4)	2,5185(4)
Mn ₁ – N ₁	2,132(3)	2,1393(14)	2,1325(17)	2,1313(19)	2,1329(19)
C ₁ – O ₁	1,149(4)	1,138(2)	1,148(3)	1,150(3)	1,145(3)
C ₂ – O ₂	1,145(4)	1,152(2)	1,149(3)	1,152(3)	1,153(3)
C ₃ – O ₃	1,146(4)	1,148(2)	1,151(3)	1,151(3)	1,151(3)
Ângulo de ligação (°)					
C ₃ – Mn ₁ – C ₁	92,51(15)	90,30(8)	91,19(10)	91,78(11)	90,85(11)
C ₃ – Mn ₁ – C ₂	91,54(15)	90,37(8)	88,45(10)	89,30(11)	92,52(11)
C ₁ – Mn ₁ – C ₂	86,12(14)	88,29(9)	90,31(10)	89,76(11)	88,44(12)
N ₁ – Mn ₁ – Se ₁	86,29(7)	85,53(4)	85,86(5)	86,94(6)	85,93(5)
Se ₁ – Mn ₁ – C ₁	172,36(11)	172,80(6)	172,37(7)	170,02(7)	170,89(8)
N ₁ – Mn ₁ – C ₂	176,66(12)	175,81(7)	172,72(8)	175,33(9)	175,39(10)
Br ₁ – Mn ₁ – C ₃	174,43(10)	179,45(6)	179,22(7)	177,55(8)	177,12(8)

Fonte – Autor (2022).

Comparando os comprimentos de ligação Mn–CO percebe-se que a carbonila *trans* ao bromo possui o menor comprimento de ligação e a carbonila *trans* ao selênio possui o maior comprimento de ligação para os cinco compostos sintetizados. Este resultado é coerente com o esperado, já que o bromo é um ligante doador e aumentará a densidade eletrônica sobre o metal, fortalecendo a ligação Mn₁–C₃. O selênio é um doador eletrônico mais fraco e está mais afastado do centro metálico quando comparado ao nitrogênio, sendo assim, a densidade eletrônica compartilhada entre o nitrogênio e o metal será maior quando comparado ao selênio. Vale ressaltar que a

variação no comprimento entre as três ligações Mn–C é na faixa de $0,02 \pm 0,01$ Å, sendo a maior diferença para o composto **Mn(*m*-CF₃)** (0,0301 Å) e a menor para o composto **Mn(*o*-CH₃)** (0,0097 Å).

Quando observamos os principais ângulos mostrados na Tabela 7 podemos confirmar que as estruturas possuem uma geometria de coordenação octaédrica distorcida devido ao anel quelato de cinco membros N₁–Mn₁–Se₁ que os ligantes formam ao coordenar. O ângulo desses três átomos foi o que apresentou a menor variação entre os cinco MCCs sintetizados, devido a rigidez do anel que é formado. Já os demais ângulos (A–Mn₁–B) sofreram variações conforme os substituintes de cada composto, como pode ser observado também pela variação do tamanho das celas unitárias.

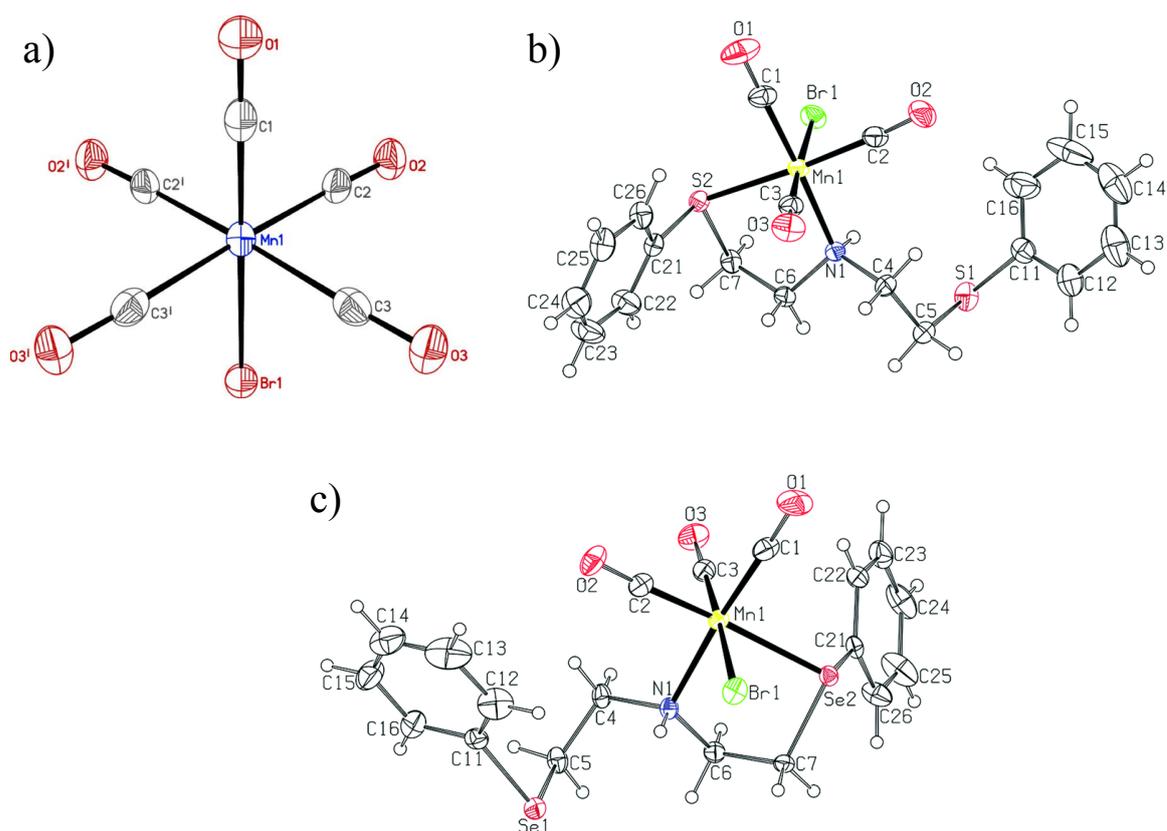
Comparando com o composto de partida mostrado na Figura 42a, Mn(CO)₅Br, reportado por Haghiri, Wagner e Bolte (2003), é observado um comprimento de ligação 2,5158(10) Å para os átomos Mn₁–Br₁ e 1,821(6) Å para a ligação Mn₁–CO *trans* ao bromo. Os demais comprimentos de ligação Mn₁–CO apresentaram um valor de 1,889(4) Å e 1,892 (4) Å. Em relação aos compostos sintetizados neste trabalho, percebe-se que as ligações Mn₁–Br₁ apresentaram um valor de comprimento maior do que para o composto de partida (diferenças entre 0,0027 e 0,0275 Å). Já as ligações Mn₁–CO *trans* ao bromo apresentaram um comprimento de ligação menor do que para o composto de partida, variando entre 0,024 e 0,032 Å. Para as demais ligações Mn₁–CO, observa-se uma variação média de 0,086 Å.

Sendo assim, a maior diferença entre os comprimentos de ligação ocorre para as carbonilas que estão *trans* a outras carbonilas no composto de partida e passam a ser *trans* aos átomos de nitrogênio e selênio, isso acontece devido ao efeito da retroligação π , pois no composto de partida ocorre uma competição maior pela densidade eletrônica compartilhada entre o centro metálico e as carbonilas, enfraquecendo a ligação. Quando dois grupos carbonilas são substituídos pelas ligações Mn₁–N₁ e Mn₁–Se₁ ocorre um fortalecimento das ligações Mn₁–CO. Também percebe-se que as ligações Mn₁–Br₁ apresentaram um comprimento de ligação maior para os compostos sintetizados neste trabalho, porém o grupo carbonila *trans* ao bromo teve a sua ligação fortalecida.

Já para os compostos reportados por A. Amorim *et al.* (2019) mostrados na Figura 42b e 42c, onde na primeira estrutura a diferença é que o grupo substituinte é o hidrogênio e na segunda ocorre a troca dos átomos de selênio pelos átomos de enxofre, também com R = H, percebe-se diferenças menores do que para o composto de partida bromopentacarbonil de manganês(I). A ligação Mn₁–Br₁ apresentou um comprimento de ligação de 2,5288(4) Å e 2,5280(6) Å respectivamente, comparando aos compostos sintetizados neste trabalho, apenas os que possuem o substituinte metila (**Mn(*o*-CH₃)**) e **Mn(*p*-CH₃)**) apresentaram um comprimento de ligação relativamente menor, os demais compostos possuem um comprimento de ligação maior. Já para a ligação Mn₁–Se₂,

o comprimento de ligação é de 2,4758(7) Å e para a ligação $Mn_1 - S_2$ é de 2,3748(6) Å. A ligação $Mn_1 - Se_2$ ficou entre os valores obtidos para os compostos deste trabalho (2,4589(4) – 2,4880(3) Å), já a ligação $Mn_1 - S_2$ é menor pois o átomo de enxofre é menor que o de selênio, conseqüentemente estará mais próximo do átomo metálico de manganês e a ligação será mais curta.

Figura 42 – Diferentes estruturas similares aos compostos sintetizados.



Fonte – a) (HAGHIRI; WAGNER; BOLTE, 2003), b) e c) (AMORIM, A. *et al.*, 2019).

É interessante notar que quando é utilizado o mesmo arquétipo de ligante tridentado (E–N–E, onde E = Se, S ou Te) com metais como cobre e paládio, a geometria molecular das estruturas obtidas é pirâmide de base quadrada (Cu(II), (DURIGON *et al.*, 2020)) e quadrado planar (Pd(II), (KUMAR, S. *et al.*, 2013)). O que é coerente com a Teoria do Campo Ligante, onde metais de transição com configuração eletrônica d^8 tendem a apresentar uma geometria quadrado planar e metais com configuração d^9 pentacoordenados apresentam a geometria piramidal de base quadrada (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 385–387).

Cálculos computacionais utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) também foram realizados para a série de compostos sintetizados, com o objetivo de

aprofundar a discussão sobre os resultados obtidos. Todos os cálculos foram realizados com o *software* gratuito ORCA versão 4.2.1 (NEESE, 2012, 2018) com o conjunto de funções de base de Ahlrich (WEIGEND, 2006; WEIGEND; AHLRICH, 2005) e com correção de dispersão de Grimme (GRIMME *et al.*, 2010; GRIMME; EHLRICH; GOERIGK, 2011). Diferentes funcionais foram testados e o que apresentou melhores correlações no estado fundamental foi o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; STEPHENS *et al.*, 1994).

Com a finalidade de validar o método teórico utilizado em relação as propriedades experimentais, calculou-se as estruturas dos cinco compostos sintetizados e comparou-se com as estruturas obtidas por difratometria de raios X. Na Tabela 8 são mostrados os valores obtidos para os comprimentos e ângulos de ligação para os átomos ligados ao centro metálico via cálculo computacional e o erro em relação ao valor experimental. Para representação, na Figura 43 são apresentadas as estruturas geradas após a otimização.

Figura 43 – Figuras geradas com base nas estruturas otimizadas dos composto **Mn(o-CH₃)** (a), **Mn(m-CF₃)** (b), **Mn(p-Cl)** (c), **Mn(p-OCH₃)** (d) e **Mn(p-CH₃)** (e). Hidrogênios ligados aos carbonos omitidos para clareza.

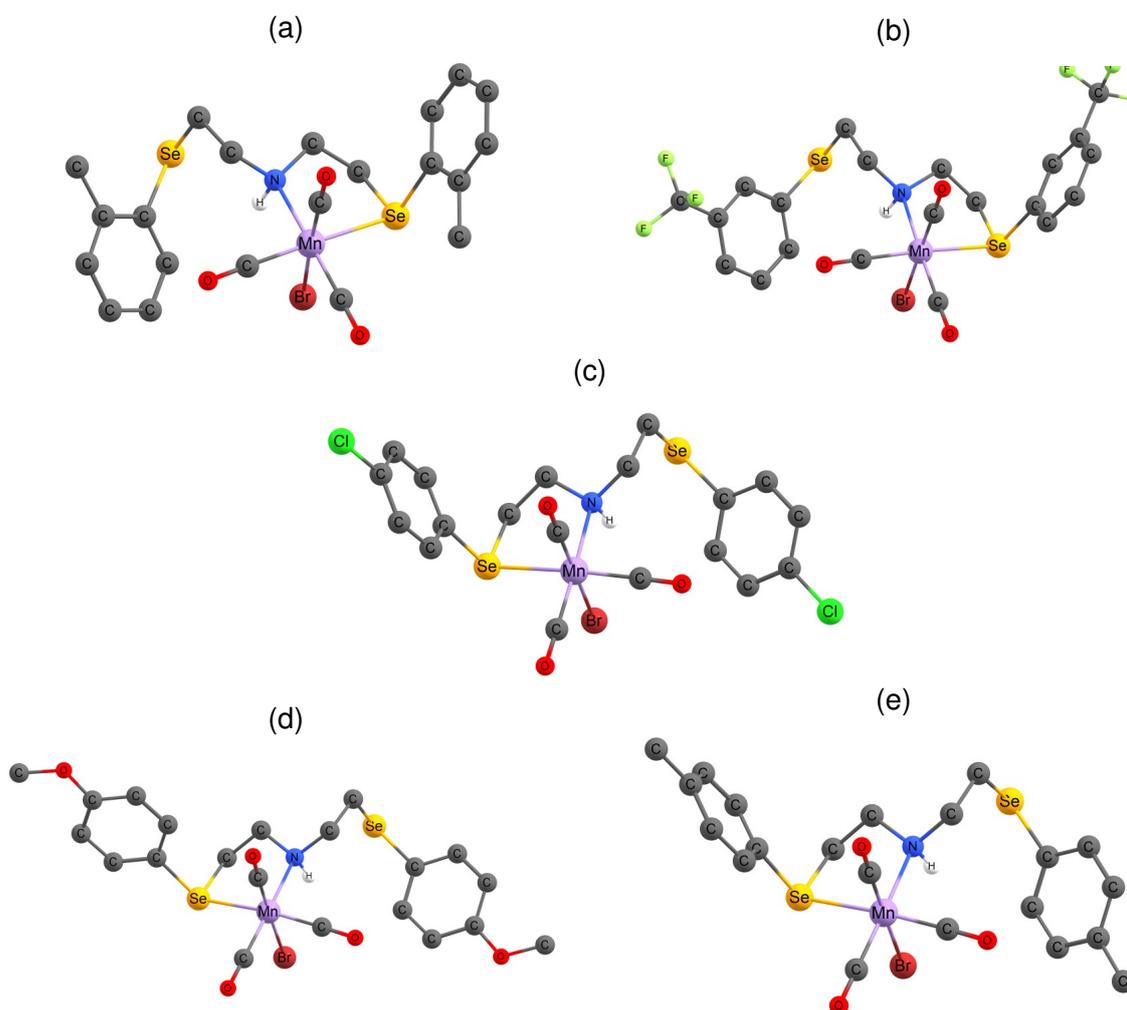


Tabela 8 – Comparação dos valores experimentais e computacionais. Erro em porcentagem.

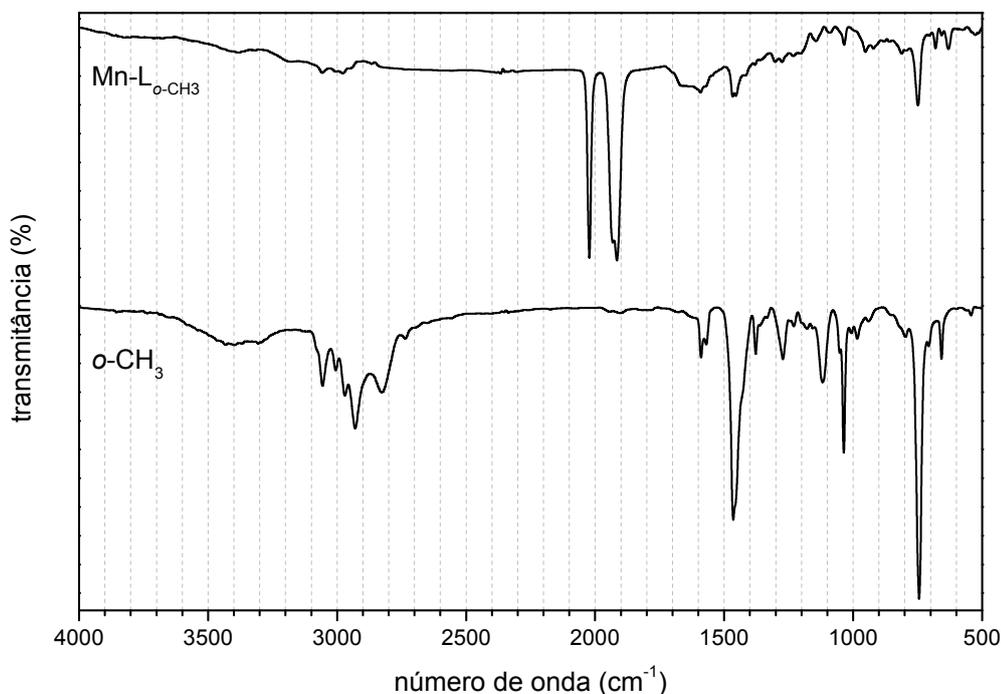
	Mn(<i>o</i>-CH₃)			Mn(<i>m</i>-CF₃)			Mn(<i>p</i>-Cl)		
	exp	calc	erro	exp	calc	erro	exp	calc	erro
Comprimento de ligação (Å)									
Mn-C1	1,806	1,8112	0,29	1,8194	1,8194	0,33	1,810	1,8128	0,15
Mn-C2	1,803	1,8109	0,44	1,7996	1,8129	0,73	1,797	1,8131	0,89
Mn-C3	1,797	1,7946	0,13	1,7893	1,7956	0,35	1,792	1,7962	0,35
Mn-Se1	2,4730	2,5533	3,14	2,4880	2,5442	2,21	2,4743	2,5364	2,21
Mn-N1	2,132	2,2260	4,22	2,1393	2,2259	3,89	2,1325	2,2307	3,89
Mn-Br1	2,5215	2,5638	1,65	2,5305	2,5708	1,57	2,5424	2,5680	1,57
Ângulo de ligação (°)									
	exp	calc	erro	exp	calc	erro	exp	calc	erro
C3-Mn-C1	92,51	92,96	0,48	90,30	93,03	2,93	91,19	93,29	2,25
C3-Mn-C2	91,54	93,73	2,34	90,37	93,25	3,09	88,45	93,27	5,17
C1-Mn-C2	86,12	89,72	4,01	88,29	90,67	2,62	90,31	90,61	0,33
N1-Mn-Se1	86,29	74,41	2,23	85,53	84,12	1,68	85,86	84,36	1,78
Se1-Mn-C1	172,36	171,86	0,29	172,80	170,88	1,12	172,37	170,64	1,01
N1-Mn-C2	176,66	172,33	2,51	175,81	173,41	1,38	172,72	173,83	0,64
Br1-Mn-C3	174,43	175,13	0,40	179,45	170,81	5,02	179,22	174,82	2,52

	Mn(<i>p</i>-OCH₃)			Mn(<i>p</i>-CH₃)		
	exp	calc	erro	exp	calc	erro
Comprimento de ligação (Å)						
Mn-C1	1,806	1,8114	0,30	1,8194	1,8211	0,09
Mn-C2	1,803	1,8146	0,64	1,7996	1,8121	0,69
Mn-C3	1,797	1,7907	0,35	1,7893	1,7940	0,26
Mn-Se1	2,4730	2,5389	2,60	2,4880	2,5491	2,40
Mn-N1	2,132	2,2250	4,18	2,1393	2,2275	3,96
Mn-Br1	2,5215	2,5731	2,01	2,5305	2,5646	1,33
Ângulo de ligação (°)						
	exp	calc	erro	exp	calc	erro
C3-Mn-C1	92,51	91,77	0,81	90,30	92,51	2,39
C3-Mn-C2	91,54	92,31	0,83	90,37	93,33	3,17
C1-Mn-C2	86,12	90,36	4,69	88,29	92,51	4,56
N1-Mn-Se1	86,29	84,09	2,62	85,53	84,24	1,53
Se1-Mn-C1	172,36	167,85	2,69	172,80	169,84	4,56
N1-Mn-C2	176,66	172,09	2,66	175,81	173,24	1,48
Br1-Mn-C3	174,43	177,63	1,80	179,45	176,62	1,60

O RMSD, que representa a distância média entre os átomos de moléculas sobrepostas, foi de 0,89 para **Mn(o-CH₃)**, 0,30 para **Mn(m-CF₃)**, 0,71 para **Mn(p-Cl)**, 0,75 para **Mn(p-OCH₃)** e 0,42 para **Mn(p-CH₃)**. Considerado um valor adequado, já que quanto mais próximo de 0, mais idênticas são as estruturas. Além disso, os erros obtidos são pequenos, pois o cálculo é realizado para uma única molécula no estado gasoso no vácuo (NEESE *et al.*, 2020), e os dados experimentais são influenciados pelas interações de moléculas vizinhas e do ambiente. Também não foi observado nenhum valor de frequência negativa nos cálculos das frequências analíticas, indicando que as estruturas otimizadas estão em um poço de mínimo de energia.

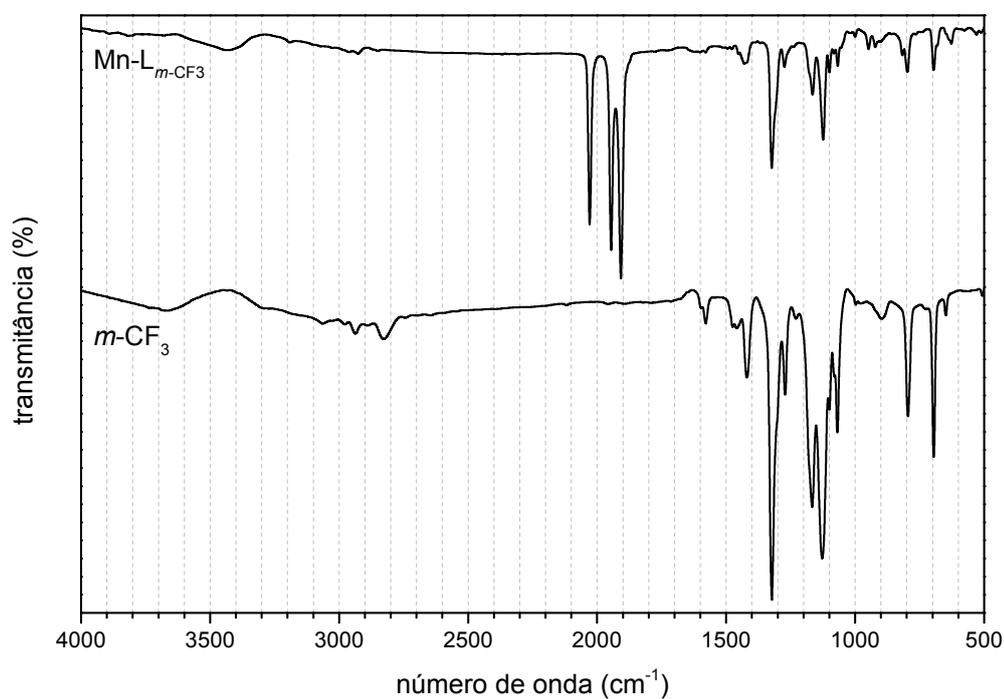
A espectroscopia na região do infravermelho auxilia na interpretação da estrutura proposta, já que está foi a primeira análise realizada após a síntese e purificação dos compostos inorgânicos sintetizados. Com esta técnica é possível ter uma ideia prévia se a síntese foi bem sucedida ou não, visto que para os compostos sintetizados espera-se visualizar as bandas provenientes dos ligantes utilizados e também bandas de alta intensidade referentes as carbonilas coordenadas ao centro metálico de manganês. Nas Figuras 44 – 48 são mostradas as comparações entre os espectros obtidos para os MCCs e seus respectivos ligantes em KBr espectroscópico. No Apêndice D (Figuras 114 – 118) são mostrados os espectros individuais de cada composto.

Figura 44 – Comparação entre os espectros de IR do ligante **o-CH₃** e do complexo **Mn(o-CH₃)** em KBr.



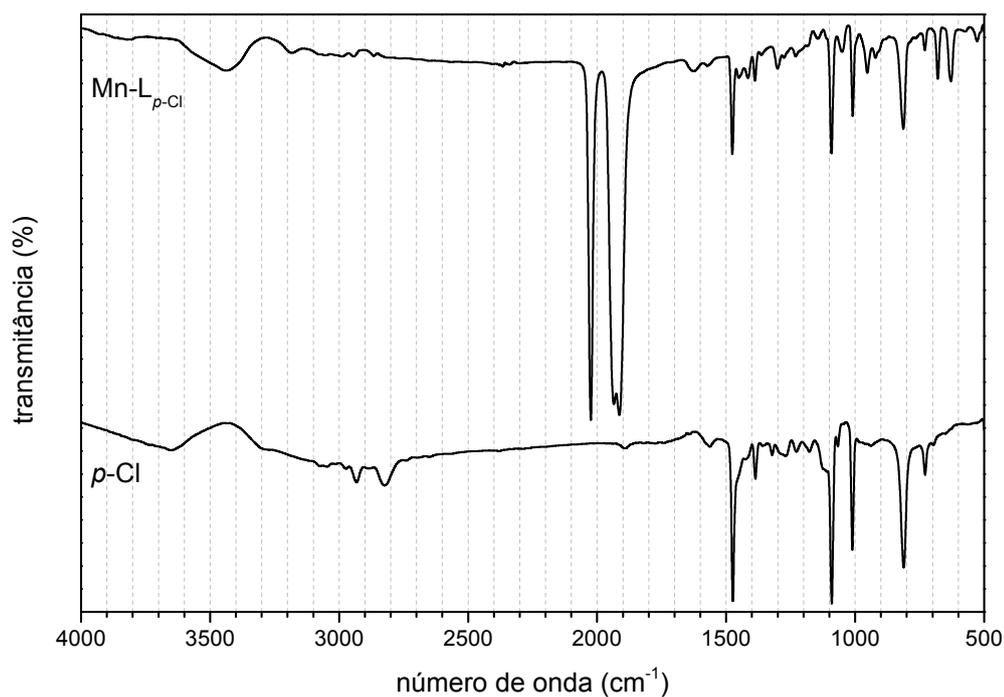
Fonte – Autor (2022).

Figura 45 – Comparação entre os espectros de IR do ligante ***m*-CF₃** e do complexo **Mn(*m*-CF₃)** em KBr.



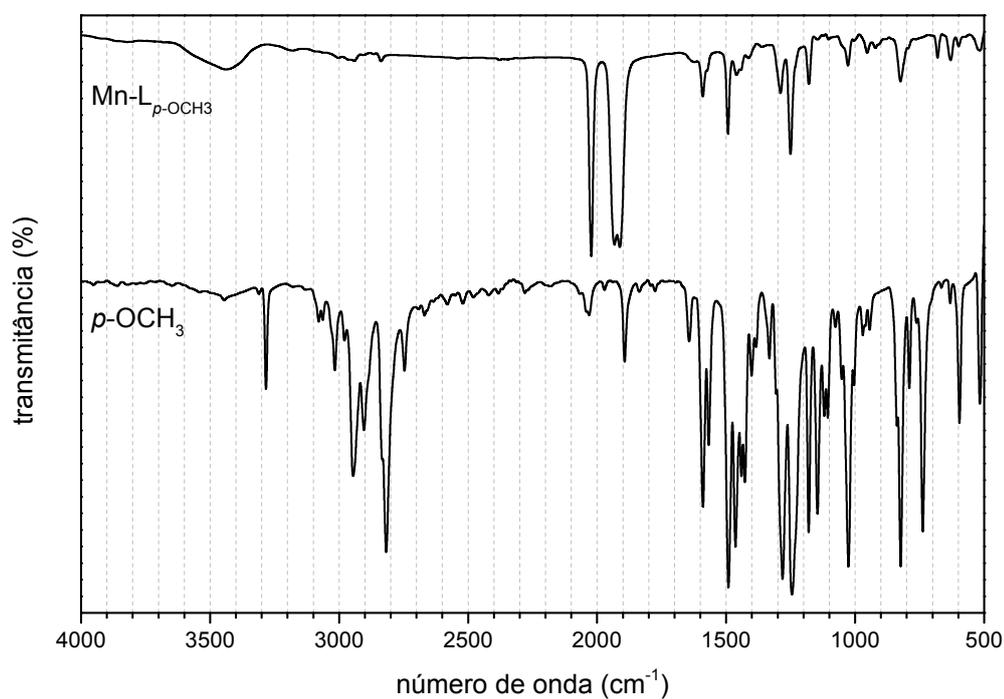
Fonte – Autor (2022).

Figura 46 – Comparação entre os espectros de IR do ligante ***p*-Cl** e do complexo **Mn(*p*-Cl)** em KBr.



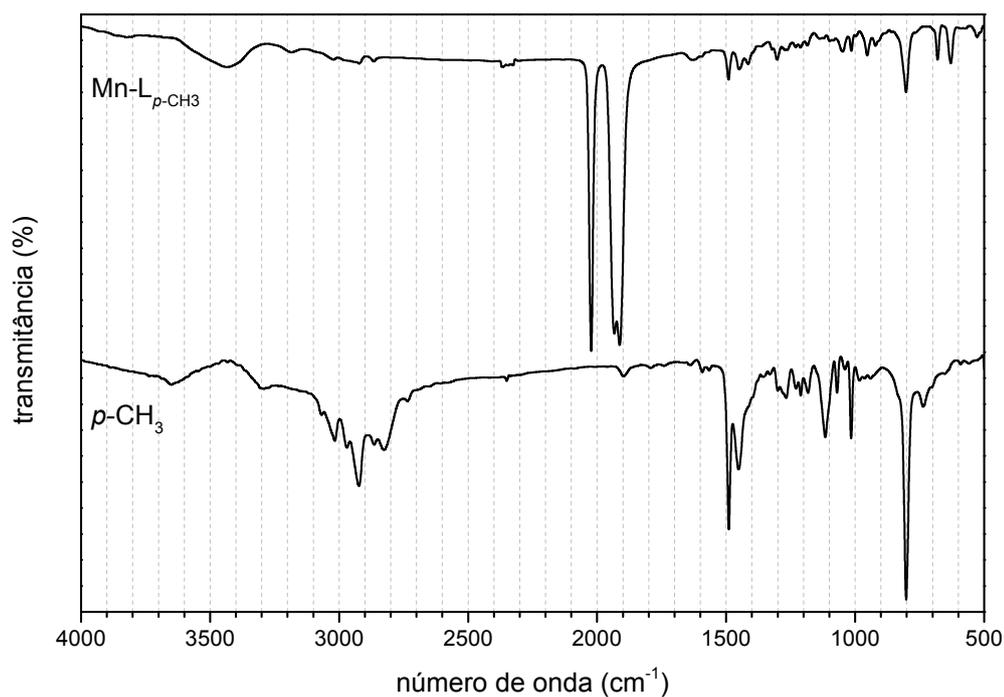
Fonte – Autor (2022).

Figura 47 – Comparação entre os espectros de IR do ligante ***p*-OCH₃** e do complexo **Mn(*p*-OCH₃)** em KBr.



Fonte – Autor (2022).

Figura 48 – Comparação entre os espectros de IR do ligante ***p*-CH₃** e do complexo **Mn(*p*-CH₃)** em KBr.



Fonte – Autor (2022).

Visualizando os espectros comparativos entre ligante e composto organometálico correspondente, observa-se que as bandas presentes nos ligantes também estão presentes nos MCCs sintetizados, sendo um indicativo de que os mesmos coordenaram ao centro metálico de manganês. As bandas presentes nos MCCs apresentaram um leve deslocamento quando comparadas às presentes nos ligantes livres, coerente com a densidade eletrônica compartilhada entre o centro metálico e o ligante, que influencia nos comprimentos das ligações dos ligantes livres quando comparados com os mesmos coordenados, e conseqüentemente nas energias de estiramento e deformação angular das bandas observadas.

Também é perceptível nos espectros dos compostos duas bandas intensas na região de $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas aos estiramentos $\text{C}\equiv\text{O}$. Estas bandas apresentam uma alta intensidade devido a diferença de eletronegatividade entre o carbono e oxigênio, que ao absorver uma energia na região do infravermelho, irá sofrer uma grande variação no seu momento de dipolo, traduzido pelo espectro com bandas de alta intensidade. Além do fato dos compostos sintetizados possuírem três carbonilas coordenadas ao centro metálico, que acaba aumentando a intensidade destas bandas. Sendo assim, as bandas provenientes dos ligantes aparecem com uma intensidade menor em relação a sua intensidade no espectro do ligante livre. Na Tabela 9 são mostrados os valores de estiramento e deformação angular retirados dos espectros obtidos em KBr para os MCCs.

Tabela 9 – Energias dos principais estiramentos dos compostos inorgânicos calcogenados.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})				
	Mn(<i>o</i>-CH₃)	Mn(<i>m</i>-CF₃)	Mn(<i>p</i>-Cl)	Mn(<i>p</i>-OCH₃)	Mn(<i>p</i>-CH₃)
(ν) C–Cl	—	—	730	—	—
(δ) C–H	730	798, 696	814	826	803
(ν) C–O	—	—	—	1250 –1180	—
(ν) C–F	—	1274	—	—	—
(ν) C=C	1592 –1034	1580 –1066	1568 –1010	1592 –1028	1594 –1014
(ν) C–N	—	—	—	—	—
(ν) CO	1932, 1916 2022	1946, 1908 2029	1935, 1914 2024	1932, 1912 2023	1933, 1912 2023
(ν) C–H	3006 –2866	3024 –2850	3050 –2866	3004 –2838	3020 –2866
(ν) N–H	3386	3434	3436	3440	3438

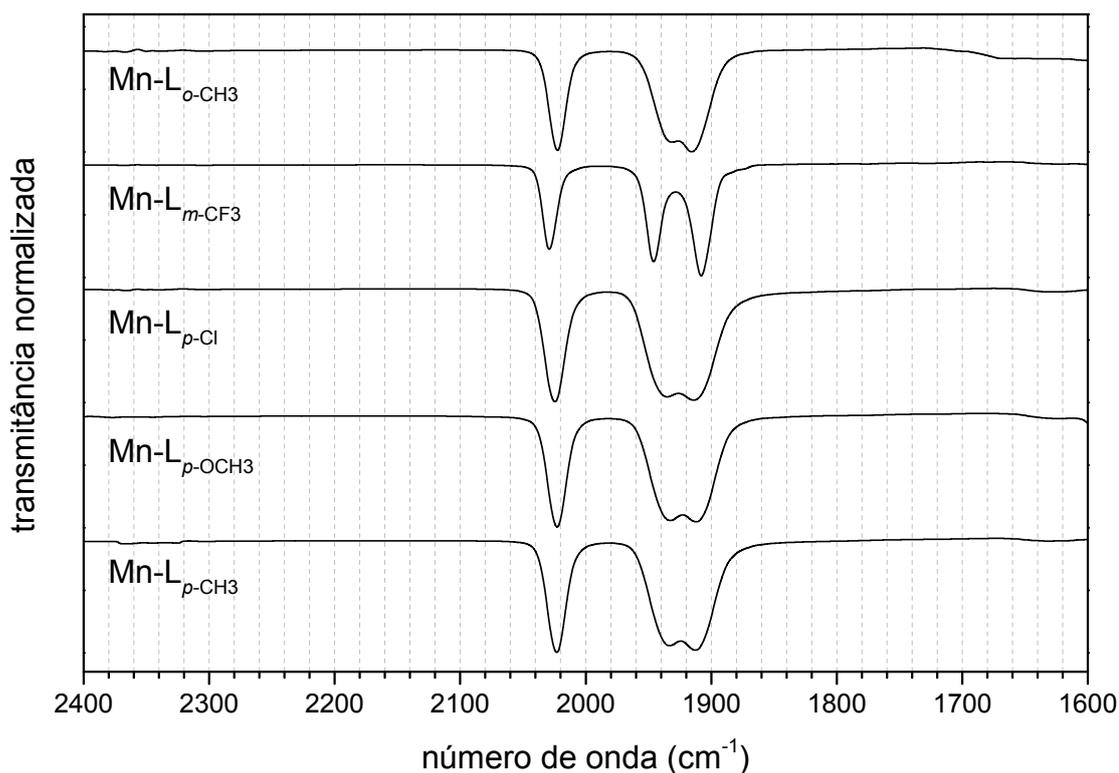
Fonte – Autor (2022).

Na Figura 49 é mostrado um destaque da região de $2400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ para os cinco compostos carbonílicos sintetizados, onde se pode observar que o efeito dos

grupos substituintes é pouco perceptível nos valores de energia para os estiramentos $C\equiv O$. Para a série sintetizada é observável que o composto que apresentou a maior diferença entre os demais foi o **Mn(*m*-CF₃)**, com bandas em 2029, 1946 e 1908 cm^{-1} que pode ser atribuída a alta eletronegatividade e capacidade de retirar elétrons do grupo trifluormetil.

Os substituintes na posição *para*, **Mn(*p*-Cl)**, **Mn(*p*-OCH₃)** e **Mn(*p*-CH₃)** apresentaram valores de estiramento de 2024, 2023 e 2023 cm^{-1} para a banda de maior energia e 1935, 1932, 1933 e 1914, 1912, 1912 cm^{-1} para as bandas de menor energia, respectivamente. O composto com o substituinte na posição *orto* apresentou bandas em 2022, 1932 e 1916 cm^{-1} , conseqüentemente é possível dizer que os grupos substituintes presentes nos anéis aromáticos possuem uma pequena influência sobre a densidade eletrônica compartilhada entre o centro metálico e as carbonilas via retroligação π , como pode ser observado na Figura 49.

Figura 49 – Comparação entre os espectros de IR dos ligantes em KBr com ampliação nos estiramentos carbonílicos

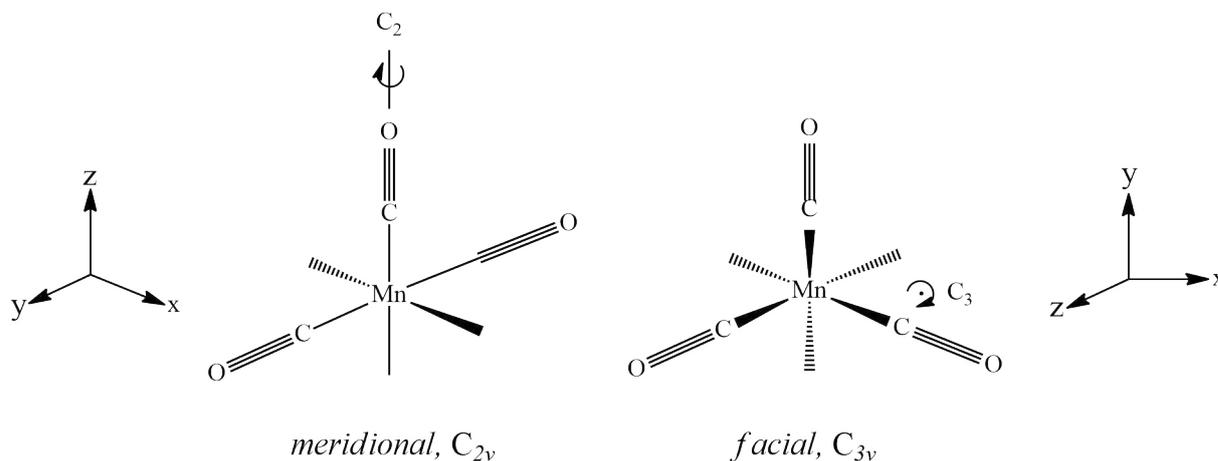


Fonte – Autor (2022).

Os espectros de infravermelho e as bandas referentes as carbonilas permitem obter mais informações sobre o composto sintetizados além das discutidas até aqui, como por exemplo, podemos inferir se as três carbonilas coordenadas ao centro metálico permanecem em posição *facial* ou *meridional*. Isso é possível utilizando a Teoria de Grupos e o método da simetria local das moléculas (OLIVEIRA, 2002). Na Figura 50

são demonstradas duas estruturas genéricas $Mn(CO)_3$ com dois arranjos possíveis para a estrutura. Caso estejam em posição *facial*, o grupo de ponto local será C_{3v} , caso estejam em posição meridional, o grupo de ponto local será C_{2v} .

Figura 50 – Simetria local para o composto $Mn(CO)_3$ junto com as operações de simetria de maior ordem para cada grupo de ponto.



Fonte – Autor (2022).

Utilizando como base as estruturas mostradas na Figura 50 é possível calcular as representações redutíveis (χ_{vib}) para as ligações Mn–CO como mostrado na Tabela 10 para os dois grupos de ponto.

Tabela 10 – Tabelas de caracteres: (a) C_{2v} (b) C_{3v} .

(a) Grupo de ponto C_{2v} .

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
χ_{vib}	3	1	1	3		

(b) Grupo de ponto C_{3v} .

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$
χ_{vib}	3	0	1		

Fonte – (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 626).

As representações redutíveis então devem ser reduzidas para o número de vezes que as representações irreduzíveis aparecem para determinada χ_{vib} (n) conforme a Equação (5), onde h é o número total de operações de simetria no grupo, χ_i é o caractere de uma operação em determinada simetria e C é o número de operações de determinada simetria.

$$n = \frac{1}{h} \sum (\chi_{vib} \times \chi_i \times C) \quad (5)$$

Para encontrar as representações irreduzíveis do grupo de pontos C_{2v} os valores apresentados na Tabela 10a são substituídos na Equação (5). As representações redutíveis são reduzidas para $2 A_1 + 1 B_2$, sendo os três modos ativos no infravermelho, espera-se a presença de três bandas simétricas no espectro.

Para o grupo de pontos C_{3v} segue-se o mesmo procedimento, substituindo os valores apresentados na Tabela 10b na Equação (5). As representações redutíveis para os movimentos vibracionais da molécula $Mn(CO)_3$, com as carbonilas em posição facial, são reduzidas para $1 A_1 + 1 E$, como ambos os modos são ativos no infravermelho espera-se a presença de duas bandas, uma simétrica e outra degenerada.

Conforme as representações irreduzíveis encontradas, espera-se caso as carbonilas estejam em posição *meridional* visualizar três bandas simétricas no espectro de infravermelho e caso estejam em posição *facial* espera-se visualizar duas bandas, uma simétrica e outra degenerada. Conforme a Figura 49, podemos inferir que a banda de maior energia é a banda simétrica A_1 e as bandas de menor energia são as bandas degeneradas E , mostradas na Tabela 11. A separação das bandas degeneradas ocorre pois trata-se de um *grupo de ponto local pseudo* C_{3v} , e não um grupo de ponto C_{3v} . Além também da esfera de coordenação do manganês ser assimétrica, estando ligado além das três carbonilas ao bromo, selênio e nitrogênio, justificando a separação da banda degenerada.

Tabela 11 – Atribuição dos estiramentos referentes as carbonilas dos MCCs.

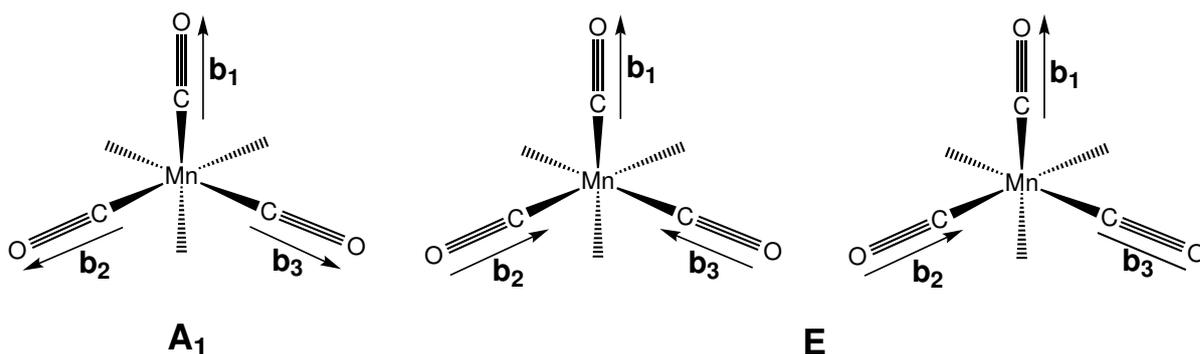
Atribuição	Número de onda (cm^{-1})				
	Mn(<i>o</i>-CH₃)	Mn(<i>m</i>-CF₃)	Mn(<i>p</i>-Cl)	Mn(<i>p</i>-OCH₃)	Mn(<i>p</i>-CH₃)
(ν) CO (E)	1932, 1916	1946, 1908	1935, 1914	1932, 1912	1933, 1912
(ν) CO (A_1)	2022	2029	2024	2023	2023

Fonte – Autor (2022).

Utilizando a Teoria de Grupos também é possível encontrar os três modos vibracionais de estiramentos possíveis para a molécula *fac*- $Mn(CO)_3$. Aplicando as operações de simetria, mostradas na Tabela 10b, na ligação denominada como **b1** (ligação do plano yz mostrada na Figura 50) e multiplicando o resultado pelos caracteres

das representações irredutíveis A_1 e E , encontra-se as posições demonstradas para $A_1 (+b_1 +b_2 +b_3)$ e $E (+2b_1 -b_2 -b_3)$, é possível representar os modos vibracionais como demonstrado na Figura 51. Para encontrar o segundo modo vibracional contido na simetria E , basta realizar a operação C_3 no primeiro modo vibracional encontrado $(+2b_1 -b_2 -b_3)$ e subtrair o resultado desse modo, resultando em $(+b_1 -b_2)$, também representado na Figura 51.

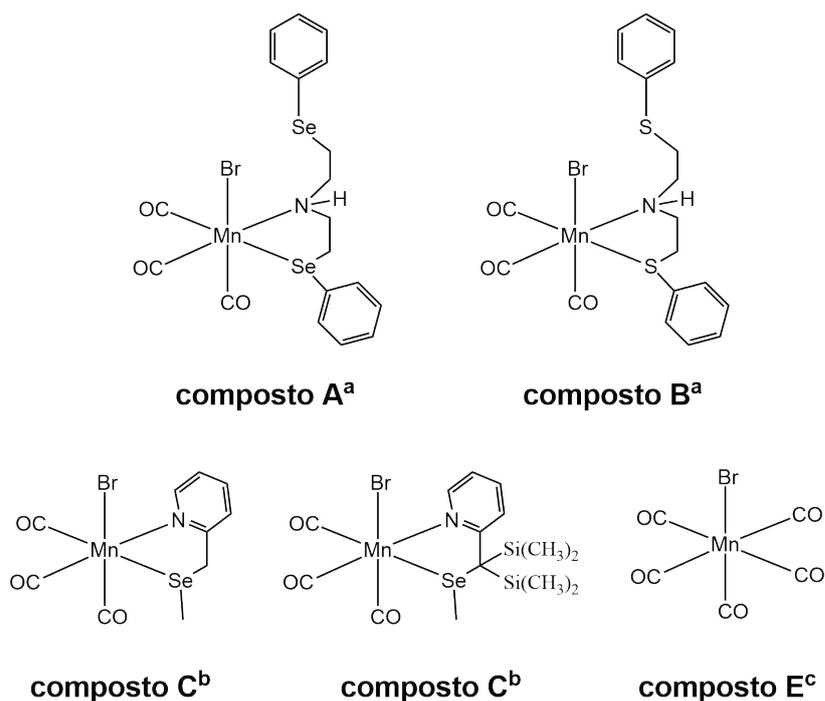
Figura 51 – Representação dos estiramentos A_1 e E .



Fonte – Autor (2022).

Na Figura 52 são mostrados diferentes estruturas comparáveis com os compostos organometálicos obtidos neste trabalho, e na Tabela 12 são apresentados os respectivos valores de número de onda referente aos estiramentos dos grupos carbonilas.

Figura 52 – Diferentes compostos organometálicos e sua identificação neste trabalho.



Fonte – a) (AMORIM, A. *et al.*, 2019); b) (SKELTON *et al.*, 2003) c) (YANG, F.; ZHAO; WANG, 2016).

Tabela 12 – Estiramentos referentes as carbonilas para diferentes compostos encontrados na literatura, apresentados na Figura 52.

Atribuição	número de onda para (ν) CO (cm^{-1})		
composto A ^a	1919	1896	2015
composto B ^a	1933	1912	2020
composto C ^b	1917	1949	2029
composto D ^b	1916	1948	2028
composto E ^c	2001	2022	2052

Fonte – a) ATR, (AMORIM, A. *et al.*, 2019); b) solução de CHCl_3 , (SKELTON *et al.*, 2003) c) solução de CCl_4 , (YANG, F.; ZHAO; WANG, 2016).

Nos compostos obtidos por A. Amorim *et al.* (2019) que possuem uma semelhança maior, observa-se que a banda simétrica para os compostos A e B possuem um valor de energia menor do que para os compostos obtidos neste trabalho. Já para as bandas assimétricas, o composto B que possui o átomo de enxofre coordenado ao centro metálico, obteve-se um valor de estiramento próximo aos MCCs deste trabalho. O composto A que possui o selênio ligado ao manganês, apresentou valores de energia menor para ambas as bandas. Vale ressaltar que estes resultados foram obtidos pela técnica de ATR (do inglês, *attenuated total reflectance*) e neste trabalho, os espectros de IR foram obtidos via pastilha de KBr, o que acaba influenciando nos valores das bandas, como mostrado em Glitz (2019, p. 53).

Sendo assim, não é possível realizar uma comparação direta entre os valores de estiramentos entre os trabalhos, o mesmo vale para os resultados obtidos em solução de clorofórmio por Skelton *et al.* (2003). Estes dados foram trazidos para mostrar a semelhança entre as frequências de estiramento dos grupos carbonilas, onde ocorre uma diferença maior para os compostos A e B, justificada pela troca de um átomo pesado (selênio) por um átomo mais leve (enxofre) e nos compostos C e D, que apresentaram basicamente os mesmos valores de frequência, mesmo substituindo dois átomos de H por dois grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ligados ao carbono vizinho do selênio, sendo coerente com os pequenos deslocamentos obtidos para os compostos sintetizados neste trabalho.

Já no composto E, que também é o composto de partida para os compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho, observa-se que a troca de dois grupos carbonilas por um ligante bidentado alifático ocorre uma diminuição nos valores de frequência de estiramento. Isto ocorre pois, no composto de partida, às carbonilas substituídas estão em posição *trans* a outras carbonilas, conseqüentemente ocorre uma competição maior pela densidade eletrônica compartilhada pelo centro metálico e que irá enfraquecer a ligação carbono-oxigênio. Ao substituir as duas carbonilas por um átomo

de nitrogênio e outro de selênio, a densidade eletrônica doada ao centro metálico irá aumentar e conseqüentemente irá fortalecer a ligação carbono-oxigênio, diminuindo a frequência de estiramento dos grupos carbonilas que permanecerem coordenados ao centro metálico.

Utilizando as geometrias otimizadas via cálculo computacional, foi possível obter o espectro na região do infravermelho calculado para os compostos mostrados na Figura 43. Na Tabela 13 é apresentado um comparativo entre os valores de frequência de estiramento referente as bandas simétricas e assimétricas dos grupos carbonilas obtidas na região do infravermelho experimentalmente e os valores calculados corrigidos para cada composto, sendo utilizado um fator de correção de 0,96, calculado conforme descrito no *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* (NIST, 2022). Como descrito anteriormente, o cálculo da estrutura eletrônica para otimização de geometria é aproximado, pois é feito no vácuo e sem levar em considerações interações com solvente e com as demais moléculas presente no meio, por exemplo, sendo esperado que os valores calculados sejam distintos dos valores experimentais, porém próximos.

Tabela 13 – Valores experimentais (exp) e corrigidos referentes as frequências de estiramento dos grupos carbonilas.

	CO (A ₁)		CO (E)	
	exp	corrigido	exp	corrigido
Mn(o-CH₃)	2022	2008	1932, 1916	1948, 1920
Mn(m-CF₃)	2029	2010	1946, 1908	1951, 1924
Mn(p-Cl)	2024	2009	1935, 1914	1951, 1923
Mn(p-OCH₃)	2023	2010	1932, 1912	1953, 1911
Mn(p-CH₃)	2023	2007	1933, 1912	1948, 1918

Os compostos sintetizados neste trabalho também foram caracterizados via análise elementar de CHN para verificar a composição molecular das amostras, os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 14. Percebe-se pela comparação dos valores calculados com os obtidos experimentalmente, que o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras é coerente com as estruturas propostas para os cinco compostos carbonílicos de manganês (Figura 35), sendo a maior diferença obtida para a composição do carbono no composto **Mn(m-CF₃)** (0,20%) e para o composto **Mn(p-CH₃)** (0,14%), todas as demais diferenças de porcentagens de C, H e N estão abaixo 0,08%.

Tabela 14 – Valores experimentais (exp) e calculados (calc) referente a análise elementar dos compostos de manganês sintetizados neste trabalho.

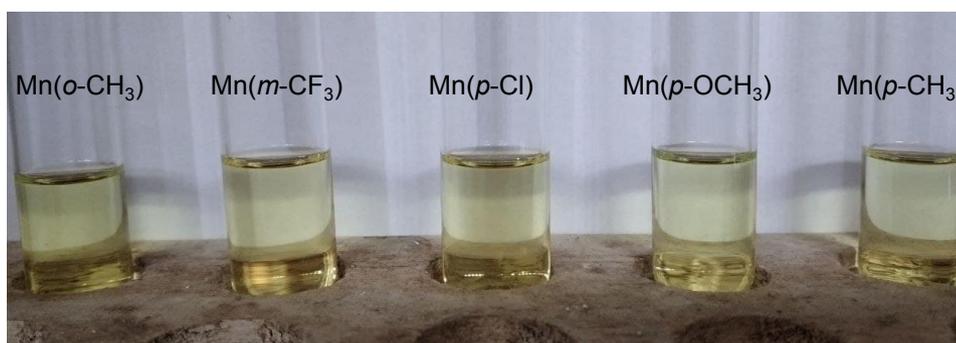
	C (%)		H (%)		N (%)		fórmula molecular
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	
Mn(o-CH₃)	39,97	40,02	3,67	3,68	2,21	2,22	C ₂₁ H ₂₃ BrMnNO ₃ Se ₂
Mn(m-CF₃)	34,37	34,17	2,36	2,32	1,85	1,90	C ₂₁ H ₁₇ BrF ₆ MnNO ₃ Se ₂
Mn(p-Cl)	34,06	34,01	2,53	2,55	2,08	2,09	C ₁₉ H ₁₇ BrCl ₂ MnNO ₃ Se ₂
Mn(p-OCH₃)	38,17	38,09	3,44	3,50	2,09	2,12	C ₂₁ H ₂₃ BrMnNO ₅ Se ₂
Mn(p-CH₃)	40,16	40,02	3,65	3,68	2,16	2,22	C ₂₁ H ₂₃ BrMnNO ₃ Se ₂

Fonte – Autor (2022).

Considerando o que foi exposto nesta subseção por meio das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar de C, H e N, além do cálculo computacional realizado, é possível inferir que as estruturas dos compostos de manganês carbonílicos foram obtidos conforme o proposto na Figura 35, onde os ligantes calcogenados coordenaram de forma bidentada ao centro metálico, mantendo o brometo também ligado.

5.2.2 Caracterizações em solução

Após verificar que no estado sólido as estruturas propostas para os cinco compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho se mantêm como o proposto, se faz necessário verificar as estruturas em solução antes de realizar os estudos de fotoliberação de monóxido de carbono. Na Figura 53 são apresentados os compostos solubilizados em diclorometano.

Figura 53 – Soluções dos cinco compostos carbonílicos de manganês(I) em diclorometano ($\approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Fonte – Autor (2022).

A primeira análise realizada em solução foi o teste de precipitação utilizando uma solução de AgClO_4 , pois caso o brometo esteja como contra-íon do complexo, ocorrerá a formação do precipitado $\text{AgBr}_{(s)}$. O teste foi realizado em acetonitrila e utilizando um excesso de 10:1 de AgClO_4 em relação a cada composto de manganês.

Após trinta minutos não se observou a formação de precipitado em nenhuma das cinco soluções preparadas. Isso indica que o brometo continua ligado ao centro metálico de manganês nos cinco compostos sintetizados em solução de acetonitrila, um solvente coordenante. Na literatura é possível encontrar exemplos onde o brometo coordenado ao centro metálico de manganês é substituído por uma molécula do solvente coordenante, como metanol e piridina (MOKOLOKOLO *et al.*, 2021), etanol (DARENSBOURG; GANGULY; BILLODEAUX, 2004), água e acetonitrila (HU *et al.*, 2020), por exemplo.

Na sequência realizou-se a leitura da condutividade dos MCCs. Nesta análise utilizou-se soluções preparadas em dois solventes, diclorometano e acetonitrila, ambos espectroscópicos e com concentração de $\approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cada amostra. Os valores de condutividade molar para os cinco compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho são apresentados na Tabela 15.

Como pode-se observar, em ambos os solventes os compostos apresentaram uma condutividade molar próxima de zero, indicando que as moléculas presentes em solução são neutras tanto em solvente não coordenante (CH_2Cl_2) como em solvente coordenante (CH_3CN), corroborando com os resultados obtidos qualitativamente no teste de precipitação, onde o brometo permanece coordenado ao centro metálico de manganês.

Tabela 15 – Valores de condutividade molar obtidos para os compostos de manganês.

solvente	Condutividade molar ($\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$)				
	Mn(o-CH₃)	Mn(m-CF₃)	Mn(p-Cl)	Mn(p-OCH₃)	Mn(p-CH₃)
CH_2Cl_2	0,06	0,09	0,09	0,10	0,08
CH_3CN	1,62	1,31	1,08	1,67	1,81

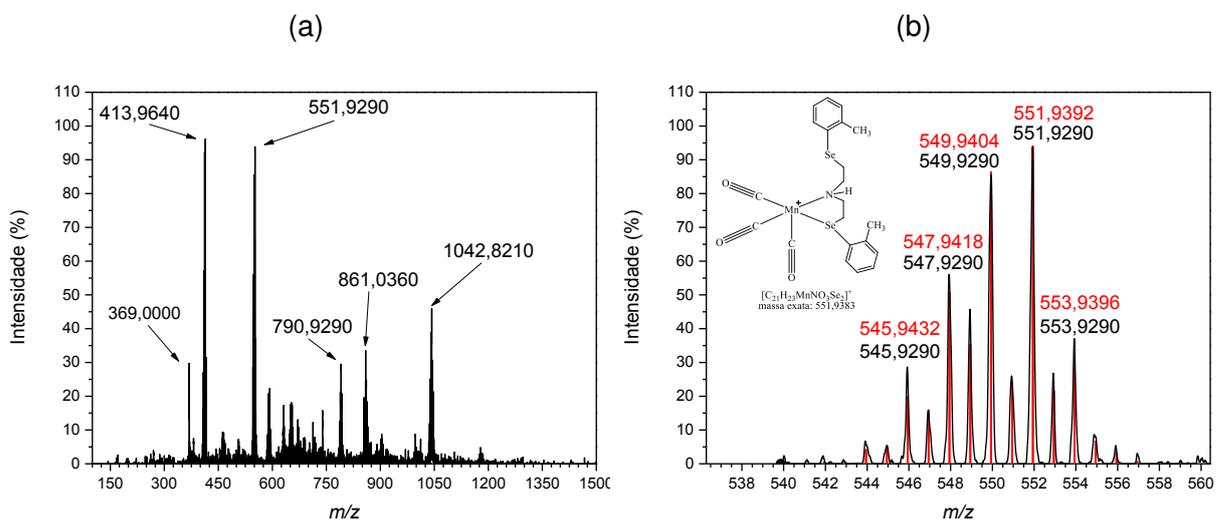
Fonte – Autor (2022).

Espectros de massa de alta resolução (ESI-MS) também foram obtidos para os cinco compostos organometálicos em soluções de acetonitrila grau LC-MS e são mostrados nas Figuras 54 – 58 junto com o perfil da distribuição isotópica referente as espécies $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L})]^+$, onde L é o ligante organocalcogenado correspondente.

Para o composto **Mn(o-CH₃)** (Figura 54) o pico base ($m/z = 413,9640$) é correspondente ao ligante livre acrescido de um próton ($m/z = 414,0235$, $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NSe}_2 + \text{H}]^+$). O segundo grupo de picos observados com maior intensidade ($m/z = 551,9290$) é

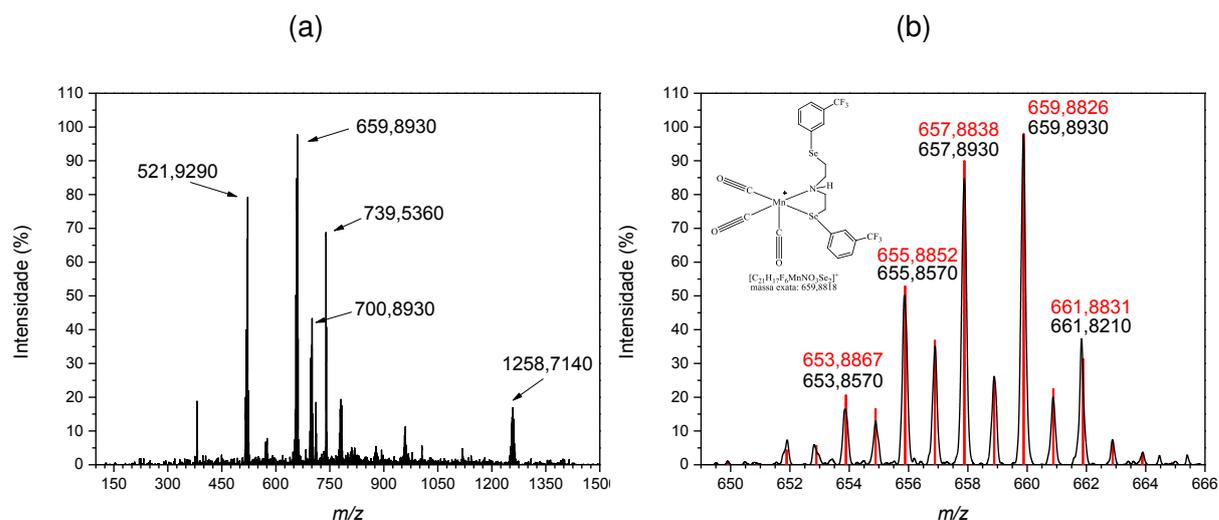
referente ao complexo sem o brometo, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(o\text{-CH}_3)]^+$ que possui $m/z = 551,9392$.

Figura 54 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto **Mn(*o*-CH₃)** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.



O composto **Mn(*m*-CF₃)** (Figura 55) apresentou como pico base, $m/z = 659,8930$, a espécie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(m\text{-CF}_3)]^+$ que possui $m/z = 659,8826$. O segundo conjunto de picos com maior intensidade ($m/z = 521,9290$) foi referente ao ligante livre acrescido de um próton $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NSe}_2 + \text{H}]^+$, $m/z = 521,9668$.

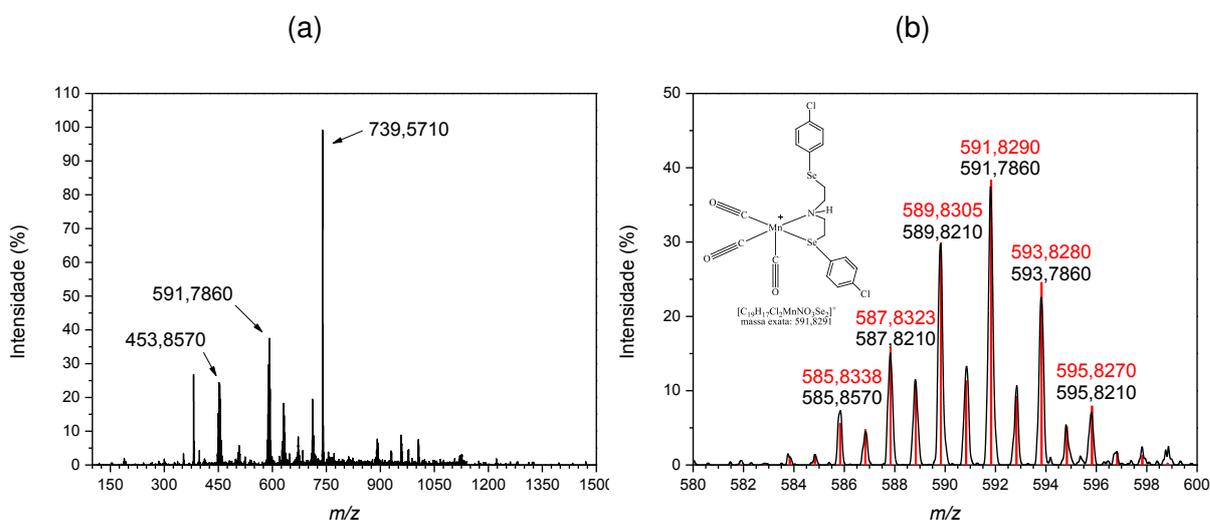
Figura 55 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto **Mn(*m*-CF₃)** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.



O composto **Mn(*p*-Cl)** (Figura 56) diferentemente dos outros dois teve como pico base um pico em $m/z = 739,5710$, sendo a espécie referente a este pico não iden-

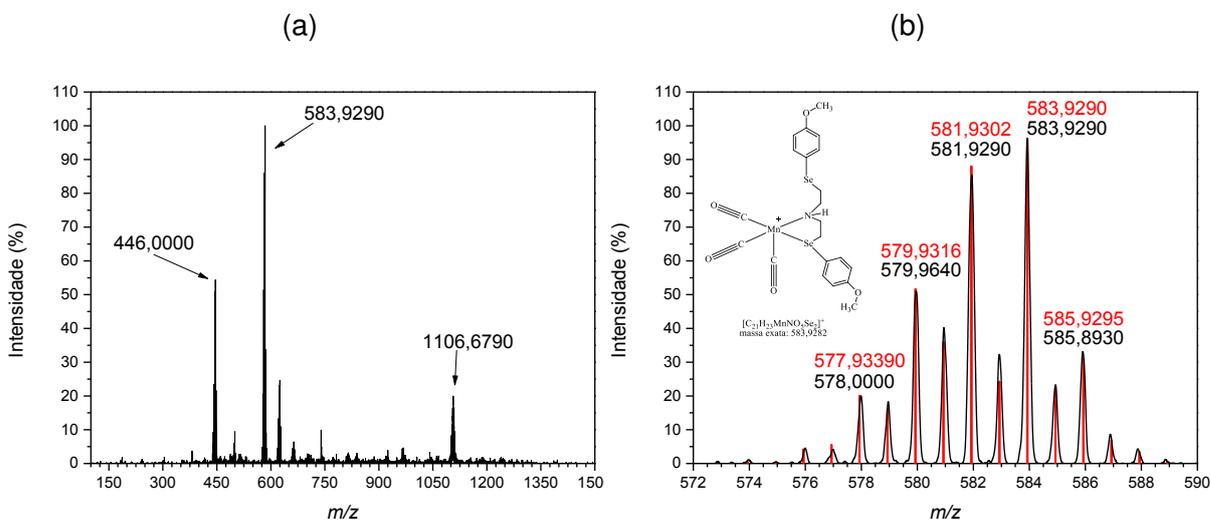
tificada, pois a mesma não apresenta a distribuição isotópica característica do selênio, indicando uma possível impureza ou a formação de espécie sem o ligante organocalcogenado, sendo necessário refazer a análise para confirmar se a espécie referente a este pico continua presente ou não. Em $m/z = 591,7860$ aparece o composto sem o brometo coordenado $[\text{Mn}(\text{CO})_3(p\text{-Cl})]^+$, $m/z = 591,8290$ e em $m/z = 453,8570$ aparece a distribuição isotópica referente ao ligante livre, $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NSe}_2 + \text{H}]^+$, $m/z = 453,9141$.

Figura 56 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto **Mn(p-Cl)** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH_3CN .



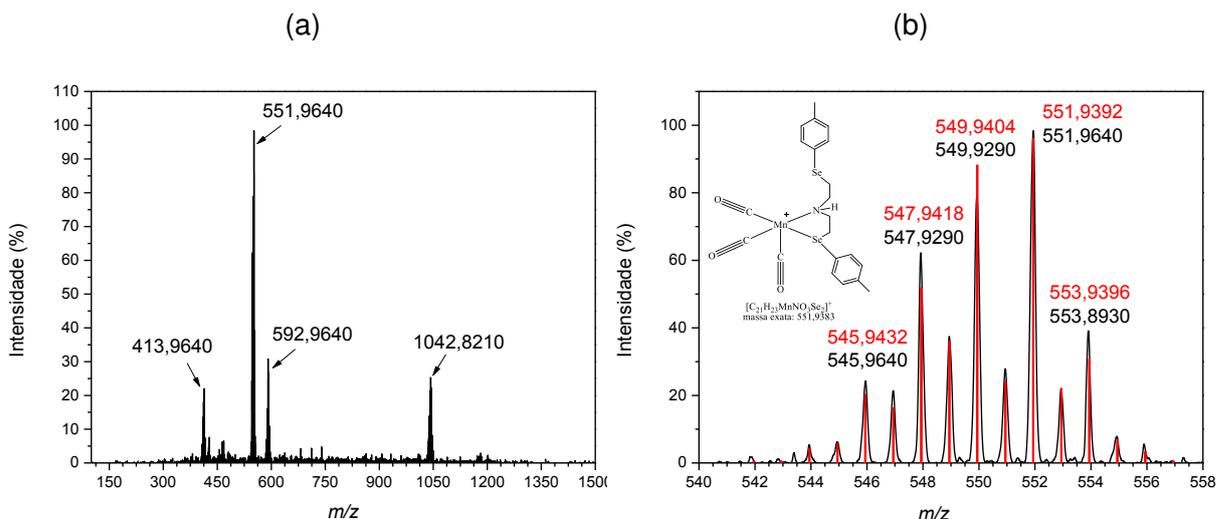
O composto **Mn(p-OCH₃)** (Figura 57) apresentou como pico base ($m/z = 583,9290$) a espécie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(p\text{-OCH}_3)]^+$ que possui $m/z = 583,9290$. Em $m/z = 446,0000$ está o pico referente ao ligante livre acrescido de um próton ($[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Se}_2 + \text{H}]^+$, $m/z = 446,0132$).

Figura 57 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto **Mn(p-OCH₃)** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.



Por fim, o composto **Mn(p-CH₃)** (Figura 58) apresentou um pico base em $m/z = 551,9640$ que é referente a espécie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{p-CH}_3)]^+$ com $m/z = 551,9392$. Em $m/z = 413,9640$ está o pico referente ao ligante livre mais próton, $[\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NSe}_2 + \text{H}]^+$ e $m/z = 414,0234$.

Figura 58 – (a) Espectro de ESI-MS no modo positivo para o composto **Mn(p-CH₃)** e (b) o perfil de distribuição isotópica experimental (linha preta) e o simulado (linha vermelha), utilizando solução de CH₃CN.



Conforme visto acima, os compostos **Mn(m-CF₃)**, **Mn(p-OCH₃)** e **Mn(p-CH₃)** apresentaram como pico base as espécies referentes aos compostos sem o brometo coordenado, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L})]^+$. O composto **Mn(o-CH₃)** apresentou o ligante livre como pico base, mas a espécie sem o brometo coordenado ficou com uma intensidade pró-

xima ao do pico base. Apenas o composto **Mn(*p*-Cl)** apresentou como pico base uma espécie diferente do que seria esperado, sendo necessário refazer a análise deste composto, já que a esta espécie não foi detectada por outra técnica. Na Tabela 16 são mostradas as espécies obtidas e uma comparação entre a razão *m/z* obtida experimentalmente e calculada com o *software open source mMass* (STROHALM *et al.*, 2010).

Tabela 16 – Valores de *m/z* calculados e experimentais obtidos para os compostos organometálicos em CH₃CN e a respectiva espécie proposta.

Ligante	<i>m/z</i>		espécie
	experimental	calculado	
Mn(<i>o</i>-CH₃)	413,9640	414,0235	[C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂ + H] ⁺
	551,9290	551,9392	[Mn(CO) ₃ (C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂)] ⁺
Mn(<i>m</i>-CF₃)	521,9290	521,9668	[C ₁₈ H ₁₇ F ₆ NSe ₂ + H] ⁺
	659,8930	659,8826	[Mn(CO) ₃ (C ₁₈ H ₁₇ F ₆ NSe ₂)] ⁺
Mn(<i>p</i>-Cl)	453,8570	453,9141	[C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NSe ₂ + H] ⁺
	591,7860	591,8290	[Mn(CO) ₃ (C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NSe ₂)] ⁺
	739,5710		
Mn(<i>p</i>-OCH₃)	446,0000	446,0132	[C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ Se ₂ + H] ⁺
	583,9290	583,9290	[Mn(CO) ₃ (C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ Se ₂)] ⁺
Mn(<i>p</i>-CH₃)	413,9640	414,0234	[C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂ + H] ⁺
	551,9640	551,9392	[Mn(CO) ₃ (C ₁₈ H ₂₃ NSe ₂)] ⁺

Fonte – Autor (2022).

Os resultados obtidos corroboram com as estruturas dos compostos propostos, já que quatro das cinco espécies apresentaram a espécie [Mn(CO)₃(L)]⁺ como pico base ou próximo. Porém, devido a aplicação de altos valores de potencial, pode ocorrer a quebra das ligações manganês-ligante e manganês-carbonila, além da formação de novas ligações gerando produtos com relação massa/carga maior do que o esperado.

Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e selênio foram obtidos para os compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho. Complexos de Mn(I) (*d*⁶) coordenados a ligantes de campo forte, possuem configuração eletrônica baixo *spin*, sendo portanto moléculas diamagnéticas, possibilitando a análise de NMR. Assim como na discussão dos ligantes calcogenados, a discussão dos MCCs também será dividido conforme os núcleos analisados, sendo obtidos os espectros unidimensionais de ¹H, ¹³C e ⁷⁷Se.

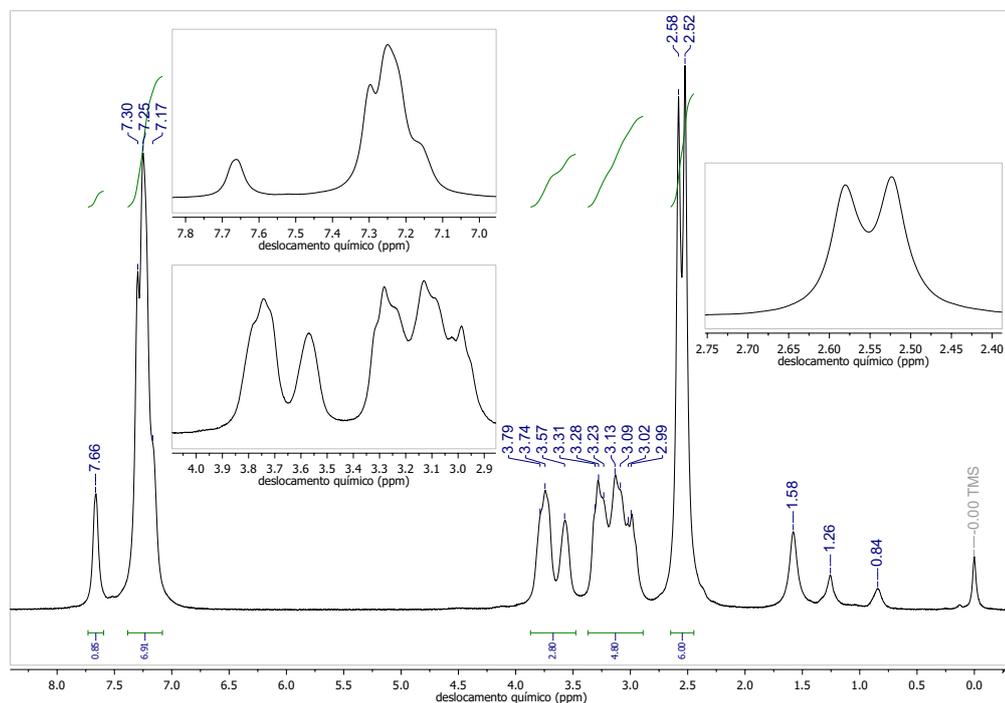
Os espectros de ¹H NMR obtidos em CDCl₃ são mostrados nas Figuras 59 – 63. Como observado nos espectros a seguir, na região que aparecem os sinais ali-

fáticos, onde nos ligantes livres foi possível visualizar dois tripletos (Figura 23) para cada ligante, devido ao fato dos ligantes serem simétricos, é perceptível um aumento do número de sinais devido ao desdobramento e quebra da simetria, já que um selênio permanece livre. Comparando os valores de deslocamento químico dos hidrogênios alifáticos $-\text{Se}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Se}-$, os mesmos deslocaram para campos mais baixos, o que é condizente com o fato de estarem coordenados ao centro metálico, que irá retirar a densidade eletrônica do ligante, diminuindo o efeito da blindagem eletrônica sobre os *spins* nucleares dos núcleos de hidrogênio, aumentando então o valor de deslocamento químico.

Os compostos **Mn(o-CH₃)**, **Mn(p-OCH₃)** e **Mn(p-CH₃)** que possuem o grupo metila no anel aromático e aparecem como simpleto no ligante, no composto organometálico aparecem como duplete, indicando que os grupos metilas são diferentes, este fato pode ser observado nas Figuras 59, 62 e 63. É interessante notar que o deslocamento químico do grupo metila para o ligante **o-CH₃** é de 2,42 ppm, para o ligante **p-OCH₃** é 3,79 ppm e para o ligante **p-CH₃** é de 2,32 ppm. Os respectivos deslocamentos químicos para os mesmos grupos coordenados ao centro metálico foram de 2,52 e 2,58 ppm (**Mn(o-CH₃)**), 3,80 e 3,82 ppm (**Mn(p-OCH₃)**), 2,33 e 2,36 ppm (**Mn(p-CH₃)**), assim, o ligante que possui o substituinte na posição *orto* sofreu um deslocamento para campo baixo maior do que os grupos substituintes na posição *para*.

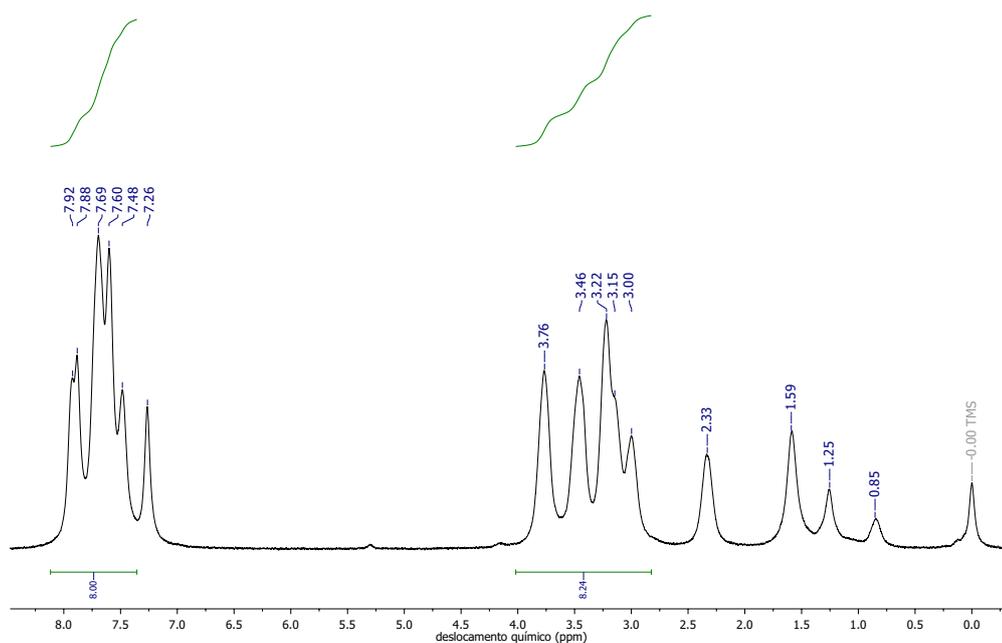
Como o esperado, na região dos aromáticos também houve um desdobramento maior dos sinais devido ao fato dos ligantes estarem coordenados de forma assimétrica ao manganês. A área total integrada dos sinais obtidos foi condizente com o número de hidrogênios propostos para as estruturas. Para todos os compostos, em 0,84 ppm, 1,26 ppm e 1,59 ppm aparecem sinais de impureza referente à graxa de silicone e água (FULMER *et al.*, 2010).

Figura 59 – Espectros de ^1H NMR para o composto **Mn(o-CH₃)** em CDCl₃, 400 MHz.



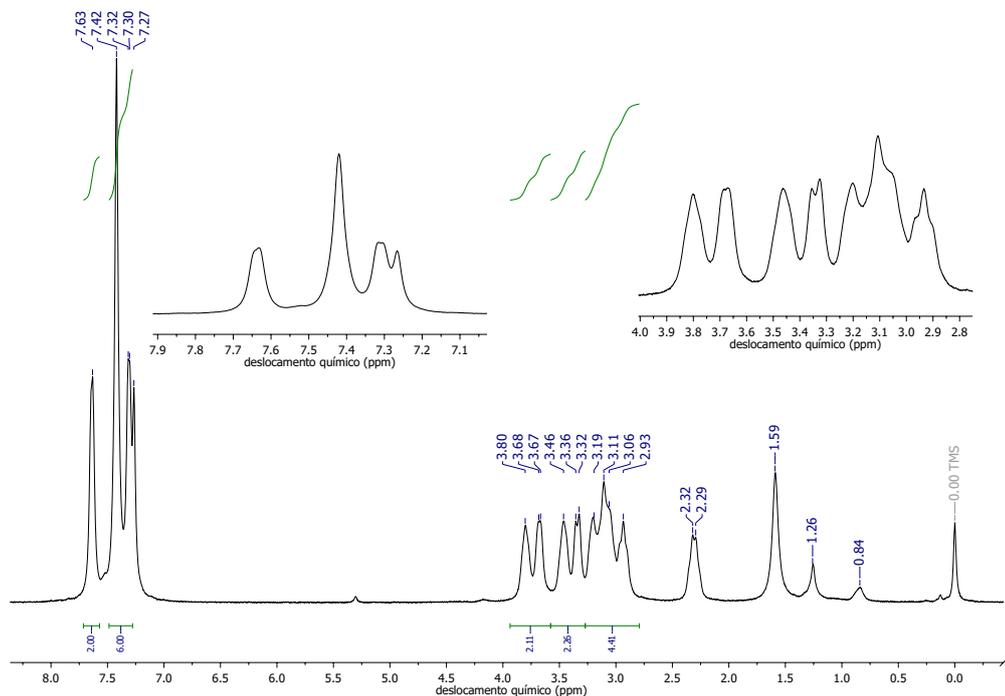
Fonte – Autor (2022).

Figura 60 – Espectros de ^1H NMR para o composto **Mn(m-CF₃)** em CDCl₃, 400 MHz.



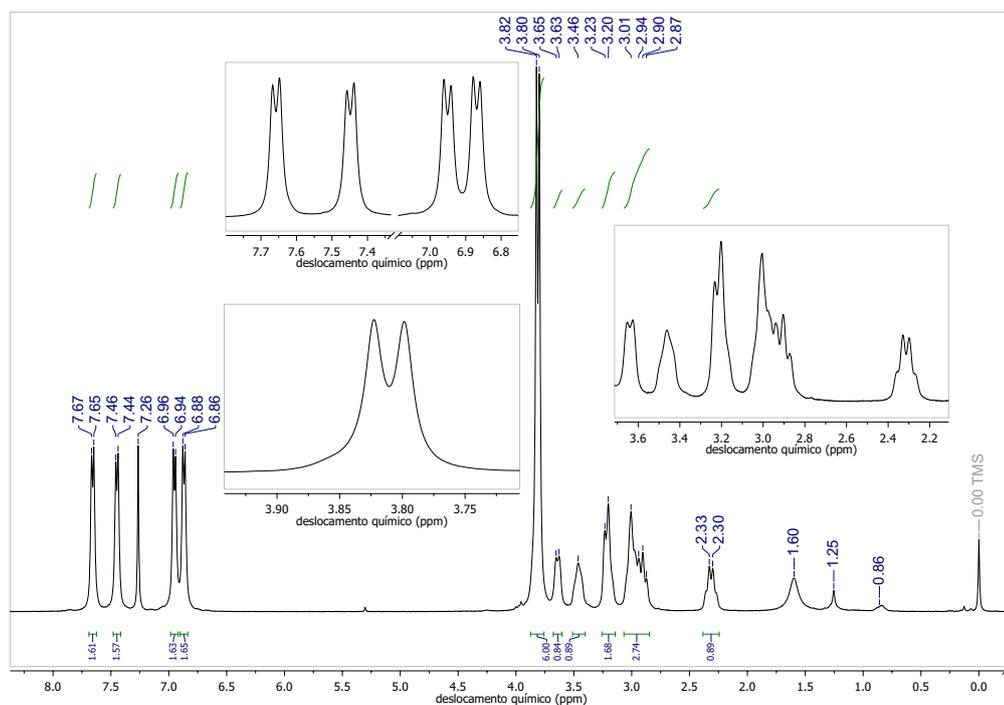
Fonte – Autor (2022).

Figura 61 – Espectros de ^1H NMR para o composto **Mn(p-Cl)** em CDCl_3 , 400 MHz.

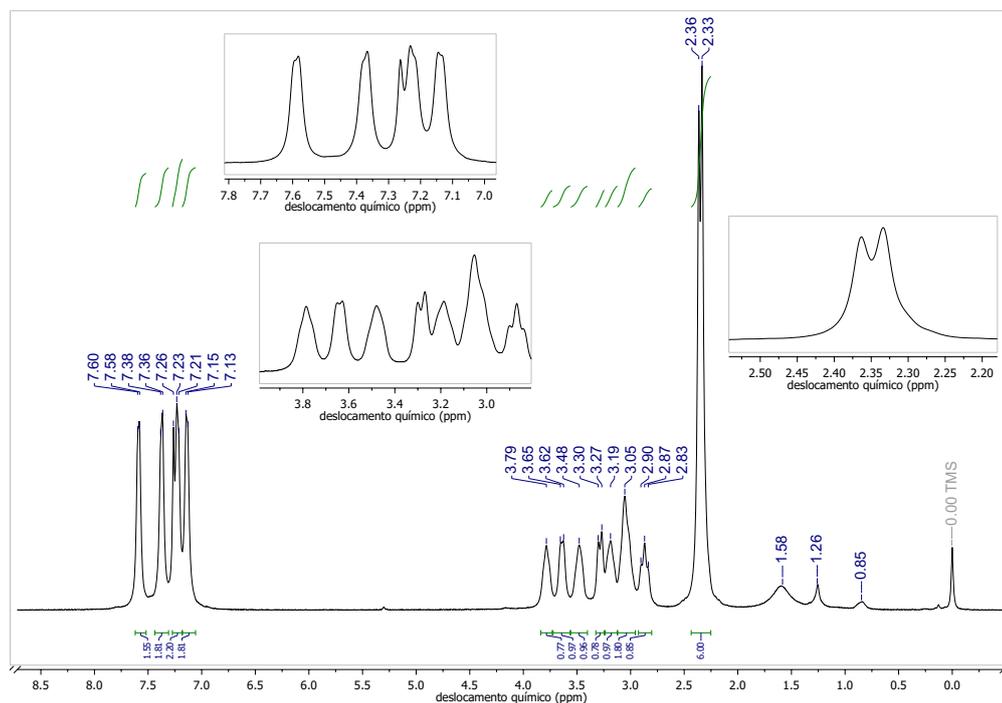


Fonte – Autor (2022).

Figura 62 – Espectros de ^1H NMR para o composto **Mn(p-OCH₃)** em CDCl_3 , 400 MHz.



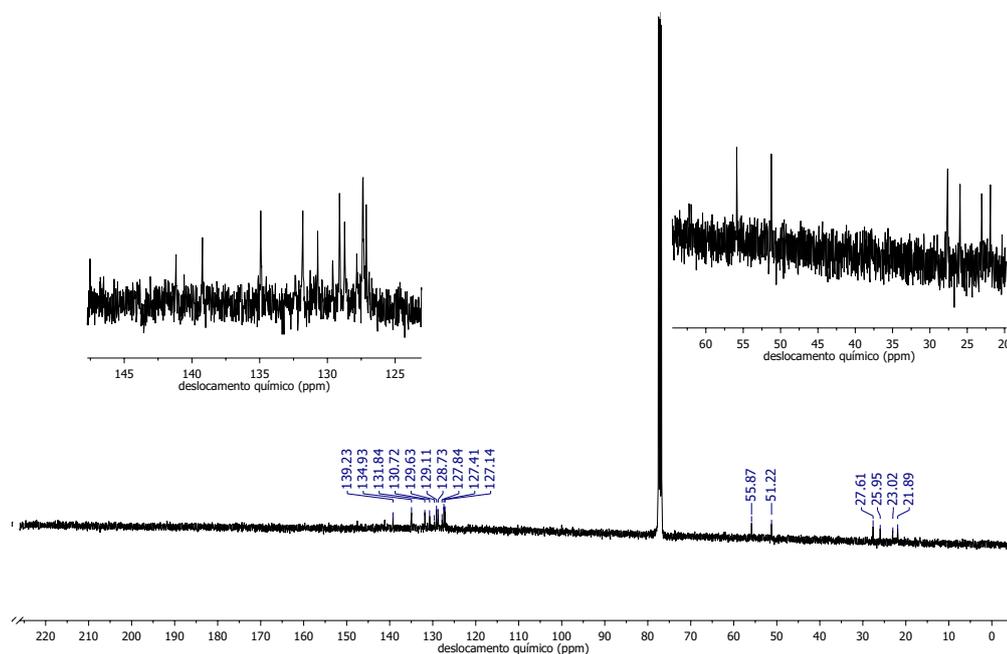
Fonte – Autor (2022).

Figura 63 – Espectros de ^1H NMR para o composto $\text{Mn}(\text{p-CH}_3)$ em CDCl_3 , 400 MHz.

Fonte – Autor (2022).

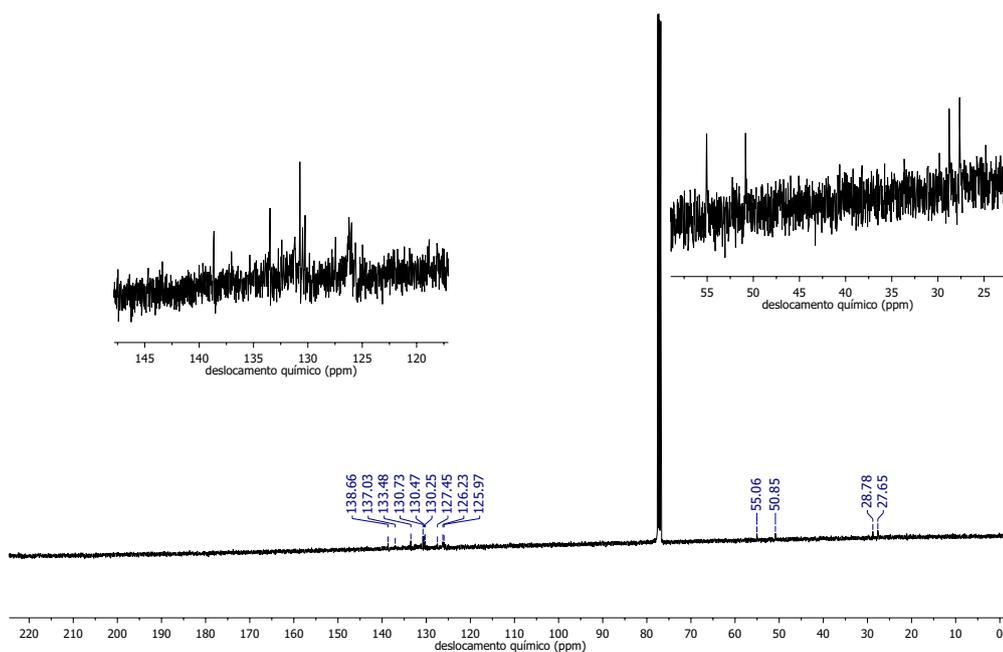
Os espectros obtidos para o ^{13}C NMR são apresentados nas Figuras 64 – 68, infelizmente os sinais dos carbonos apresentaram um pequeno valor de intensidade, apesar das amostras analisadas estarem concentradas. Portanto, não foi possível visualizar todos os sinais referentes aos carbonos aromáticos e nem os carbonos da carbonila, que aparecem na região de 220 ppm (WEISS, V. *et al.*, 2020). Porém, na região dos sinais alifáticos é possível visualizar que a quantidade de sinais dobrou, o que é o esperado para o ligante coordenado de forma bidentada, confirmando os resultados obtidos pelos espectros de ^1H NMR. Assim como observado na técnica anterior, onde os núcleos de hidrogênio sofreram um deslocamento químico para campos mais baixos, o mesmo efeito ocorreu nos núcleos de carbono, onde os sinais apresentaram valores mais positivos de deslocamento químico em relação ao ligante livre.

Figura 64 – Espectros de ^{13}C NMR para o composto **Mn(o-CH₃)** em CDCl₃, 101 MHz.

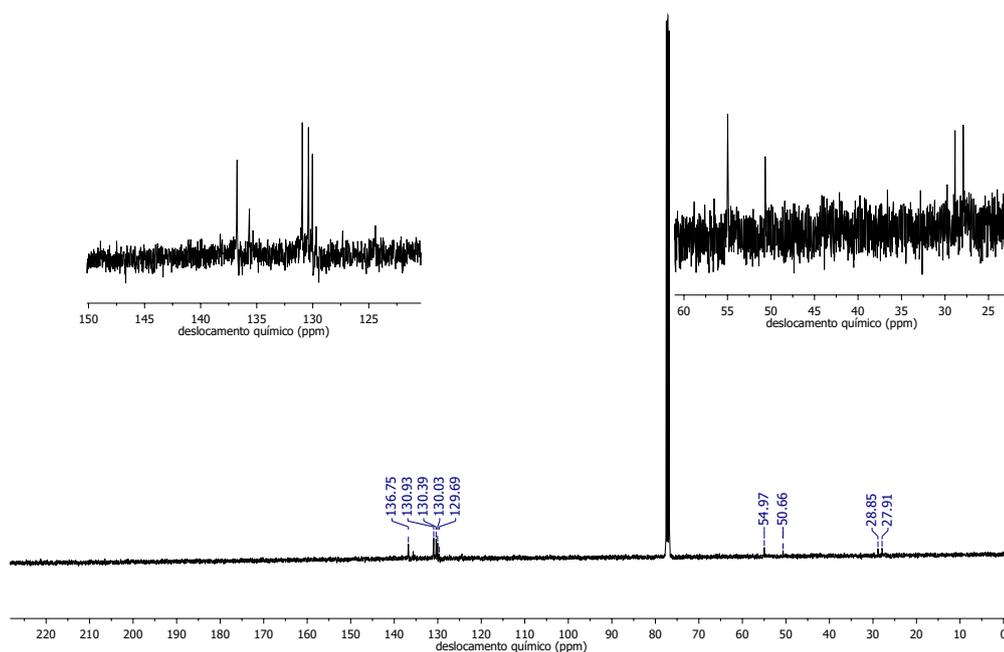


Fonte – Autor (2022).

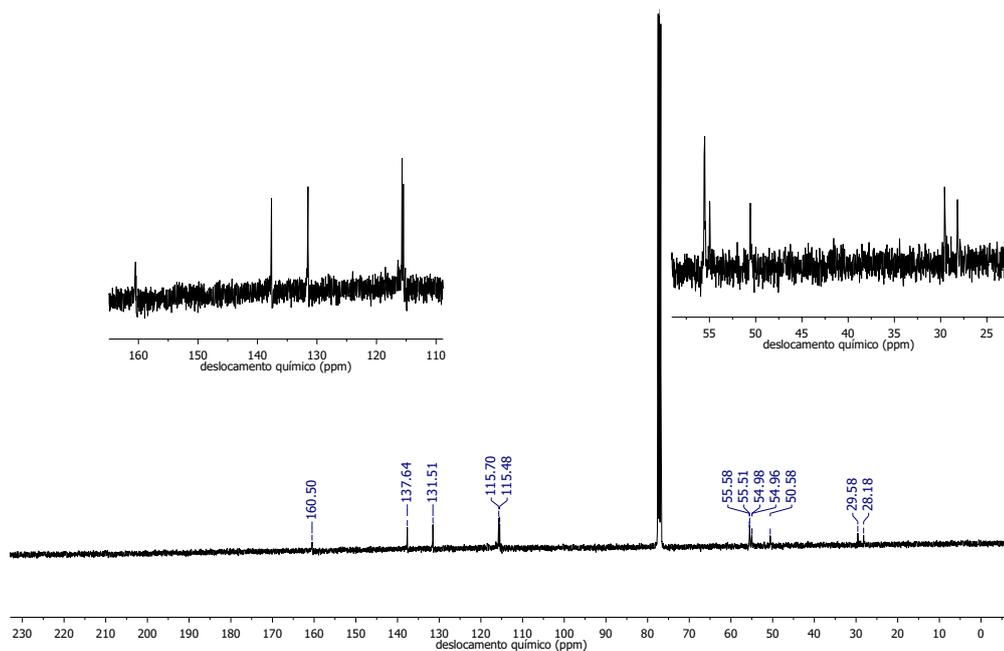
Figura 65 – Espectros de ^{13}C NMR para o composto **Mn(m-CF₃)** em CDCl₃, 101 MHz.



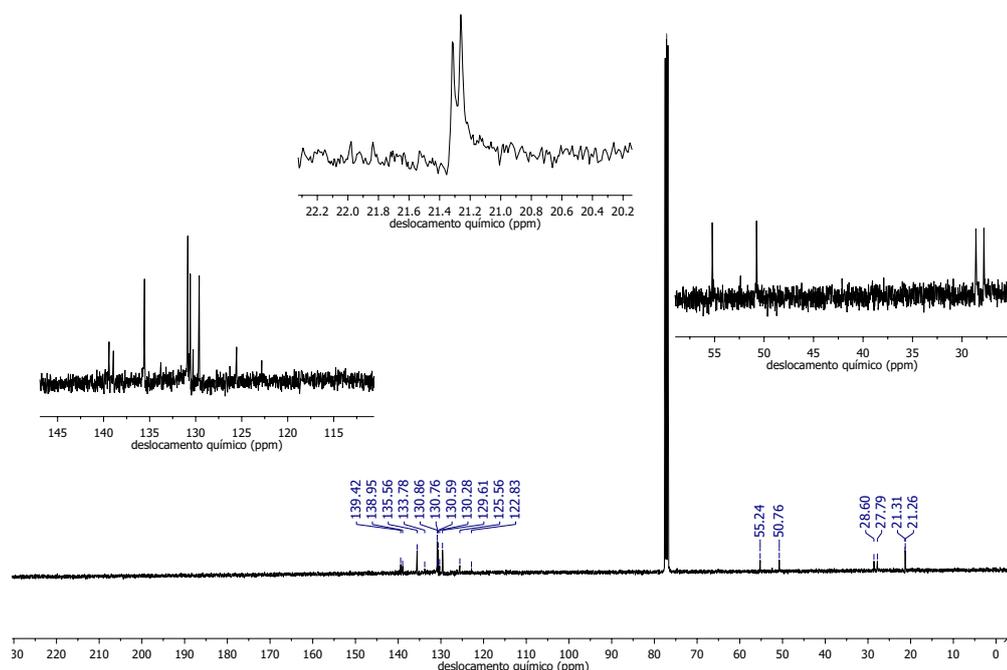
Fonte – Autor (2022).

Figura 66 – Espectros de ^{13}C NMR para o composto **Mn(p-Cl)** em CDCl_3 , 101 MHz.

Fonte – Autor (2022).

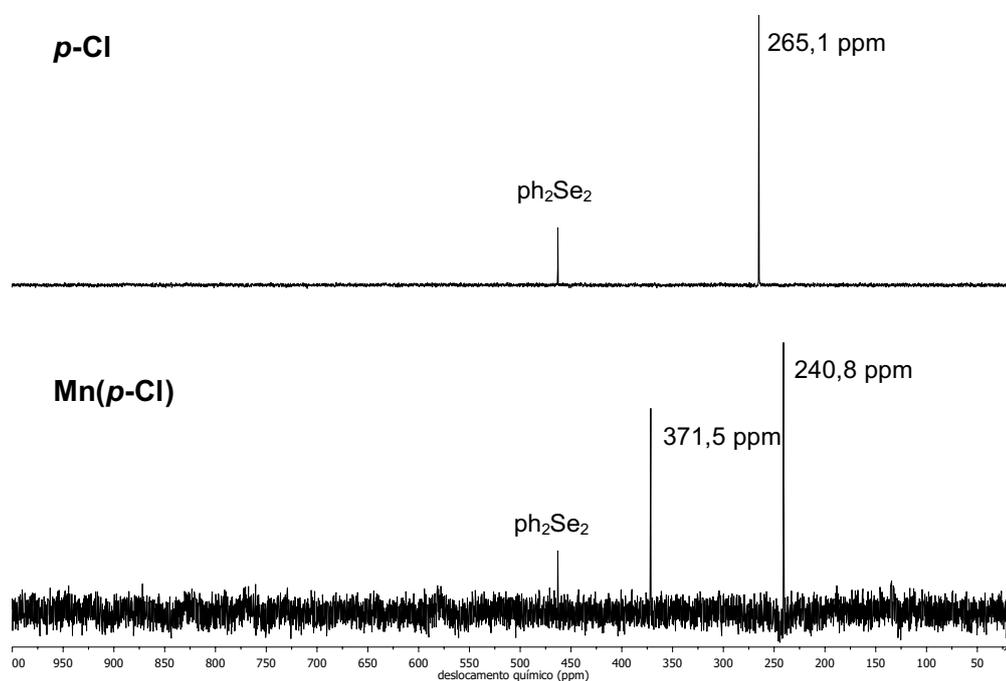
Figura 67 – Espectros de ^{13}C NMR para o composto **Mn(p-OCH₃)** em CDCl_3 , 101 MHz.

Fonte – Autor (2022).

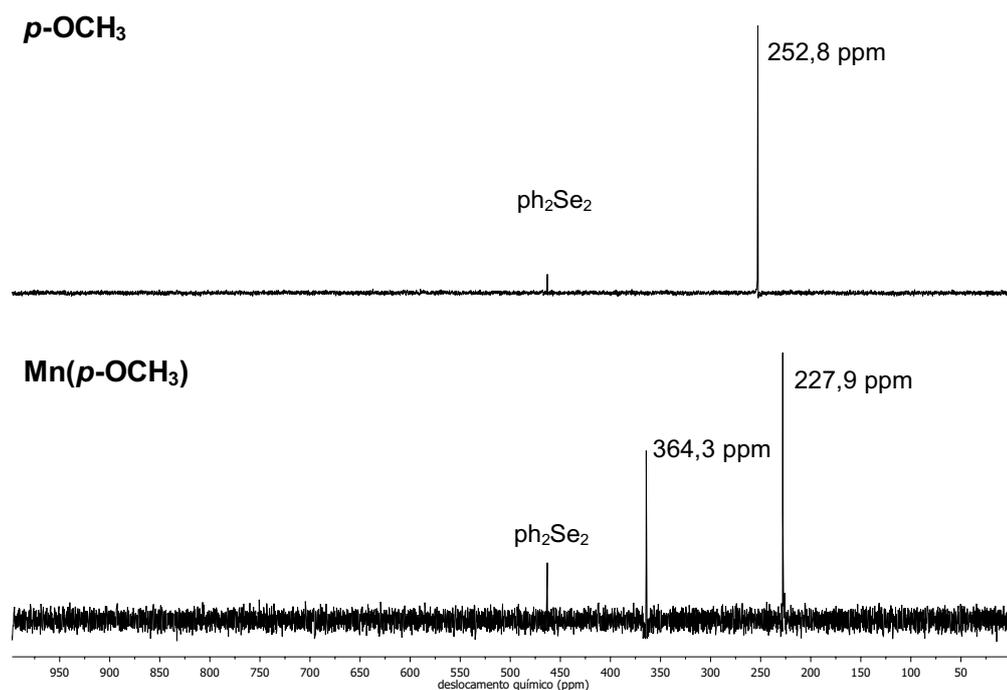
Figura 68 – Espectros de ^{13}C NMR para o composto **Mn(p-CH₃)** em CDCl_3 , 101 MHz.

Fonte – Autor (2022).

Os espectros referentes ao núcleo de selênio são apresentados nas Figuras 69 – 71, infelizmente não foi possível obter espectros para os compostos **Mn(o-CH₃)** e **Mn(m-CF₃)** apesar das várias tentativas, inclusive em equipamentos diferentes, pois os equipamentos não conseguiam reconhecer as amostras. Nas Figuras apresentadas, é possível observar que o número de sinais referente ao selênio dobrou em relação aos espectros dos ligantes livres. Observa-se um sinal com deslocamento químico próximo do ligante e outro sinal com valores de deslocamento químico maiores, sendo mais um indício de que um átomo de selênio está coordenado ao centro metálico e o outro átomo de selênio está livre.

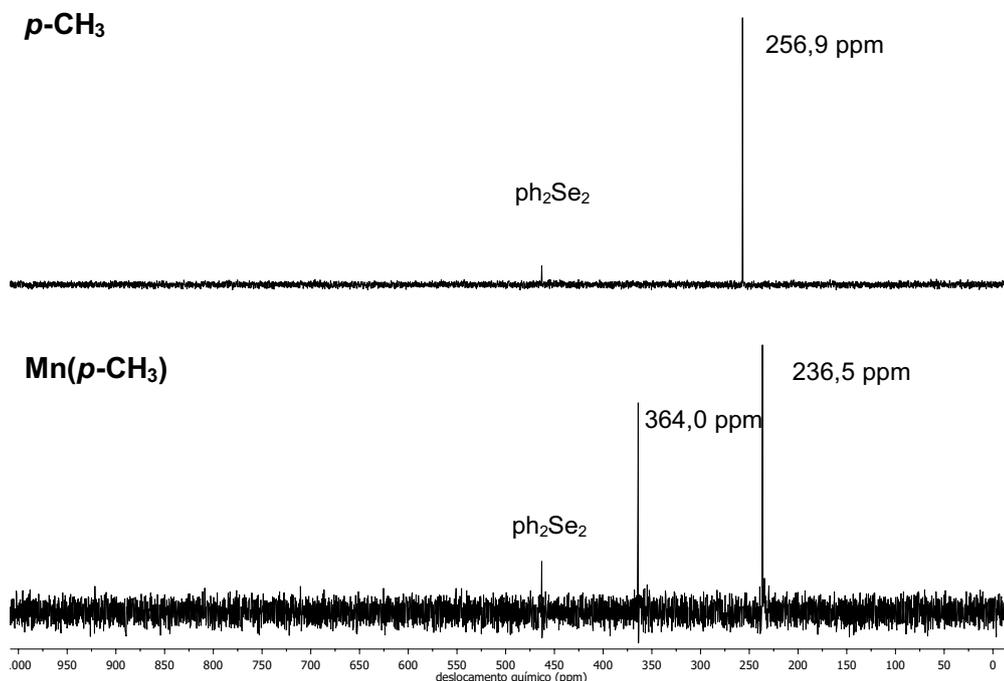
Figura 69 – Espectros de ^{77}Se NMR para o composto **Mn(*p*-Cl)** em CDCl_3 , 38 MHz, ph_2Se_2 .

Fonte – Autor (2022).

Figura 70 – Espectros de ^{77}Se NMR para o composto **Mn(*p*-OCH₃)** em CDCl_3 , 38 MHz, ph_2Se_2 .

Fonte – Autor (2022).

Figura 71 – Espectros de ^{77}Se NMR para o composto **Mn(p-CH₃)** em CDCl_3 , 38 MHz, ph_2Se_2 .



Fonte – Autor (2022).

Pela técnica de NMR foi possível averiguar se em solução os ligantes tridentados permanecem coordenados de forma bidentada, como no estado sólido, ou se ocorre a troca do brometo coordenado ao centro metálico pelo átomo de selênio. Devido ao desdobramento dos sinais obtidos e os espectros mostrados, pode-se inferir que os ligantes permanecem coordenados de forma bidentada em solução, mantendo um átomo de selênio descoordenado. Infelizmente não foi possível realizar a atribuição dos sinais dos espectros de ^1H e ^{13}C devido a simetria dos ligantes, sendo necessário obter espectros 2D para ter uma confiabilidade melhor nos resultados e averiguar a vizinhança de cada átomo.

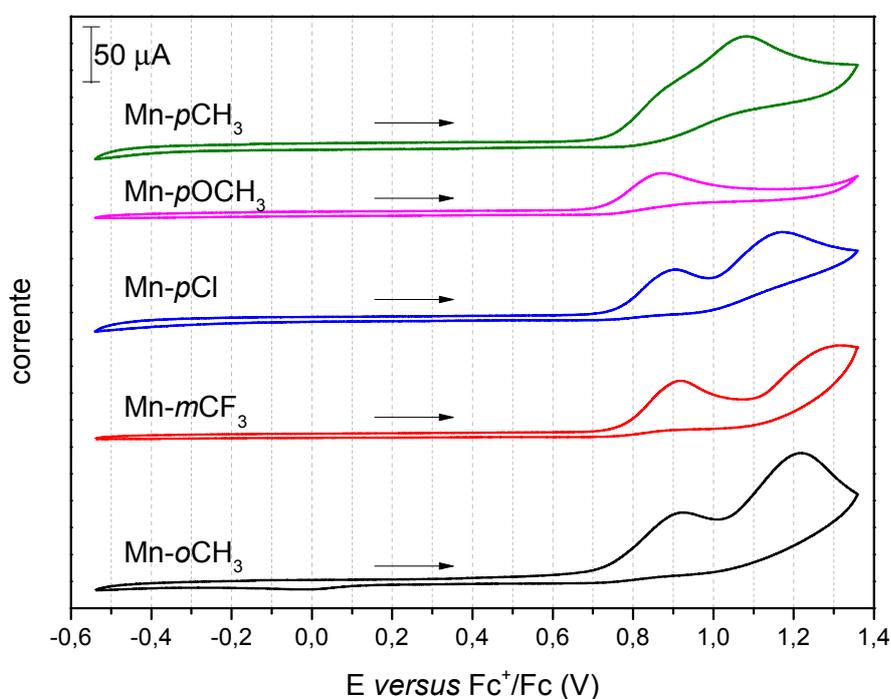
O comportamento redox dos compostos carbonílicos de manganês foi averiguado em soluções de diclorometano espectroscópico, utilizando a técnica de voltametria cíclica (Figura 72). Os compostos carbonílicos de manganês tendem a possuir potenciais de oxidação extremamente positivos devido à baixa densidade eletrônica presente no centro metálico, já que o mesmo possui três grupos carbonilas capazes de retirar esta densidade, dificultando o processo de oxidação.

Para todos os compostos carbonílicos de manganês foi identificado um processo anódico referente à oxidação do par $\text{Mn}^{\text{I}} | \text{Mn}^{\text{II}}$ em $\approx 0,90$ V vs Fc^+/Fc . Para os compostos **Mn(o-CH₃)**, **Mn(p-Cl)**, **Mn(p-OCH₃)** e **Mn(p-CH₃)** também foi identificado um segundo processo anódico referente a oxidação do par $\text{Mn}^{\text{II}} | \text{Mn}^{\text{III}}$ na faixa de

1,08 a 1,28 V vs Fc^+/Fc . Voltamogramas cíclicos obtidos para os cinco compostos são mostrados na Figura 72.

Em nenhum dos compostos sintetizados foi observado um processo catódico, pois quando o composto $[Mn(CO)_3Br(L)]$ é oxidado para Mn^{II} , as carbonilas coordenadas ao centro metálico são liberadas devido a aplicação de potencial (WEISS, V. *et al.*, 2020; JIMENEZ; CHAKRABORTY; MASCHARAK, 2015; BERENDS; KURZ, 2012; KUMAR, A.; SINGH, 2012). Consequentemente, o processo é irreversível, pois ao liberar monóxido de carbono, ocorre a alteração da estrutura e da configuração eletrônica de *spin* baixo para *spin* alto.

Figura 72 – Voltamogramas cíclicos para os compostos carbonílicos de manganês ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 e $TBAPF_6$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, scan = 100 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo, referência: Ag/Ag^+ , auxiliar: platina.



Fonte – Autor (2022).

Devido à competição da carbonilas pela densidade eletrônica do metal, compostos carbonílicos tendem a apresentar potenciais de oxidação extremamente positivos (WEISS, V. *et al.*, 2019), como pode-se observar na Tabela 17. O potencial de oxidação do par $Mn^I | Mn^{II}$ apresentou uma pequena variação em relação aos grupos substituintes. Já para a segunda oxidação, $Mn^{II} | Mn^{III}$, houve uma variação maior dos valores de potencial. O segundo processo de oxidação está associado ao processo de dimerização dos compostos de manganês (BERENDS; KURZ, 2012). Valores obtidos estão na mesma faixa dos potenciais reportados na literatura para diferentes compostos carbonílicos de manganês(I) (JIMENEZ; CHAKRABORTY; MASCHARAK, 2015; SACHS *et al.*, 2016).

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica. Soluções de aproximadamente $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , eletrólito de suporte TBAPF_6 , eletrodo de trabalho carbono vítreo, eletrodo referência Ag/Ag^+ e eletrodo auxiliar de platina. Potenciais corrigidos em relação ao Fc^+/Fc .

Composto	$E_{\text{oxi}}^{\text{II/III}}$ (V vs Fc^+/Fc)	$E_{\text{oxi}}^{\text{II/III}}$ (V vs Fc^+/Fc)
Mn(o-CH₃)	0,91	1,21
Mn(m-CF₃)	0,91	1,28
Mn(p-Cl)	0,90	1,17
Mn(p-OCH₃)	0,88	—
Mn(p-CH₃)	0,89	1,08

Fonte – Autor (2022).

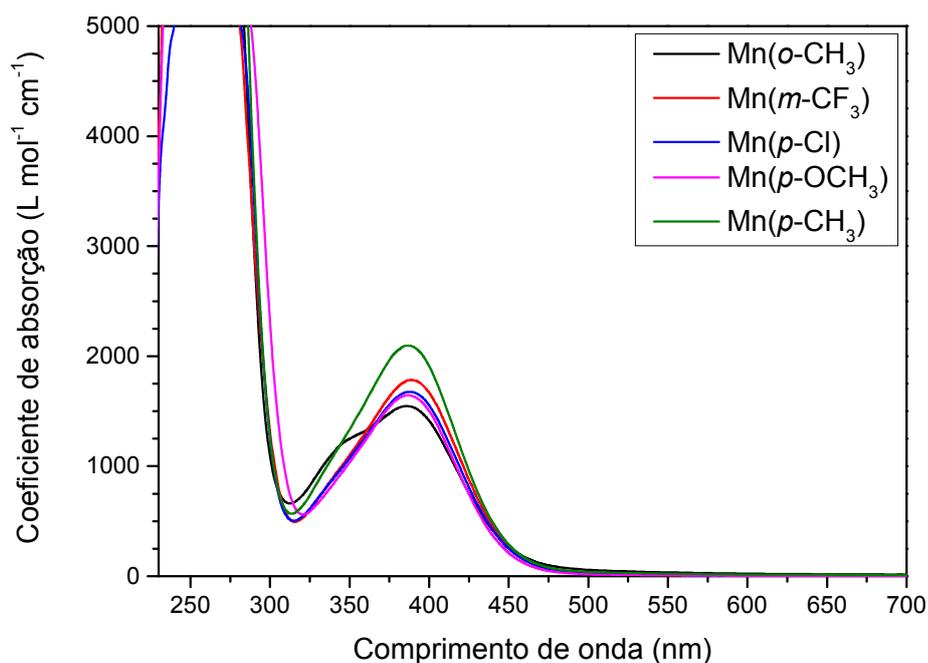
Para os compostos obtidos por Amorim (2020) mostrados na Figura 52, o composto A, que possui selênio possui um potencial de oxidação de 0,77 V e o composto B, que possui enxofre, apresenta um potencial de oxidação de 0,71 V, ambos *versus* Fc^+/Fc . Percebe-se que a adição de diferentes grupos substituintes nos anéis aromáticos deslocou os potenciais de oxidação para valores mais positivos, quando comparado ao substituinte hidrogênio, sendo necessário então aplicar um potencial maior para oxidar as espécies. Isto indica que os ligantes com diferentes grupos substituintes utilizados neste trabalho diminuiram a densidade eletrônica compartilhada com o centro metálico.

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível apresenta as transições eletrônicas que ocorrem em um determinado composto, representando a diferença de energia entre dois estados de transição, um ocupado (estado fundamental) e outro não ocupado (estado excitado). Em compostos inorgânicos espera-se a presença de transições do tipo $d \leftarrow d$, que possuem um baixo valor de coeficiente de absorção, e transições de transferência de carga, podendo ser do tipo metal-ligante, ligante-metal ou intraligante, as três possuem um alto valor de coeficiente de absorção (PFENNIG, 2015, p. 556–563). Neste trabalho é utilizado o manganês no estado de oxidação +1 como centro metálico, sendo assim, espera-se que haja transições do tipo $d \leftarrow d$, já que o mesmo possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^6$ e por estar coordenado ao grupo carbonila, um ligante de campo forte, o mesmo será *spin* baixo, porém, devido ao fato das transições do tipo $d \leftarrow d$ possuírem uma baixa intensidade, acabam sendo sobrepostas pelas bandas de transferência de carga (LEE, 1999, p. 485–486).

Os espectros eletrônicos dos cinco compostos carbonílicos de manganês(I) sintetizados foram obtidos em soluções de diclorometano espectroscópico, escolhido com o objetivo de minimizar o efeito do solvente utilizado, já que o mesmo é um solvente não coordenante. Na Figura 73 é mostrado uma comparação entre os resultados

obtidos. Inicialmente é perceptível a pequena variação entre os perfis espectrais, sendo observado uma diferença maior para os valores de coeficiente de absorção do que para os valores de comprimento de onda máximo, como demonstrado visualmente na Figura 53.

Figura 73 – Espectros eletrônicos obtidos para os compostos inorgânicos sintetizados neste trabalho em CH_2Cl_2 .



Fonte – Autor (2022).

Na região do ultravioleta e visível podemos identificar em cada perfil eletrônico uma banda centrada em ≈ 387 nm para os cinco compostos, além disso, a espécie **Mn(o-CH₃)** apresentou um ombro em 357 nm. Em todos os compostos também é possível observar na região de 250 – 275 nm uma banda com alto valor de coeficiente de absorção atribuído às transições intraligantes, como pode ser observado pelas informações da Tabela 6. Pelos resultados obtidos, é possível inferir que os diferentes grupos substituintes não apresentaram uma contribuição significativa nos valores de comprimento de onda máximo, porém vale lembrar que apenas o ligante **o-CH₃** provocou um ombro no composto carbonílico formado, sendo este o único composto com duas bandas definidas no espectro do ligante (Figura 34).

Na Tabela 18 estão sumarizadas as informações extraídas dos perfis eletrônicos obtidos em diclorometano. Focando na banda com $\lambda_{max} \approx 387$ nm, os valores de coeficiente de absorção seguem a seguinte ordem: **Mn(p-CH₃)** > **Mn(m-CF₃)** > **Mn(p-Cl)** > **Mn(p-OCH₃)** > **Mn(o-CH₃)**. Essa banda é atribuída a uma transferência de carga metal-ligante (MLCT)(AMORIM, A. *et al.*, 2019), nenhuma banda com transição do tipo $d \leftarrow d$ foi observada.

Tabela 18 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}), coeficiente de absorção (ϵ) e transições eletrônicas atribuídas dos composto carbonílicos de manganês em diclorometano.

Composto	λ_{max} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transição eletrônica
Mn(o-CH₃)	387	1486	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$
	357	1190	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$
Mn(m-CF₃)	388	1796	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$
Mn(p-Cl)	387	1678	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$
Mn(p-OCH₃)	387	1645	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$
Mn(p-CH₃)	387	1989	$\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$

Fonte – Autor (2022).

Para comparação, ambos os compostos obtidos por A. Amorim *et al.* (2019) apresentaram um valor de absorção máximo centrado em 385 nm, porém, o composto contendo ligante selênio possui um coeficiente de absorção de 2235 L mol⁻¹ cm⁻¹ e o composto com enxofre, 2757 L mol⁻¹ cm⁻¹. Isto indica que ao adicionar diferentes grupos substituintes nos anéis aromáticos não ocorre uma alteração do valor de comprimento de onda máximo, mas ocorre uma diminuição na sobreposição das funções de onda do estado fundamental e dos estados excitados, dificultando a permissividade da transição eletrônica, apresentando um coeficiente de absorção menor.

Utilizando os cálculos computacionais para auxiliar na discussão e obter melhores informações das transições eletrônicas envolvidas, as estruturas obtidas conforme mostrado na Figura 43 foram recalculadas empregando o efeito do solvente diclorometano via CPCM (do inglês, *conductor-like polarizable continuum model*), onde o solvente é considerado um dielétrico polarizável contínuo (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009). Na sequência foi realizado os cálculos empregando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo, TD-DFT (do inglês, *Time-Dependent density functional theory*). Com base nos resultados obtidos, foi possível apresentar uma sobreposição entre os espectros obtidos experimentalmente e os calculados, mostrados nas Figuras 74 e 75, onde é possível visualizar que os cálculos computacionais realizados apresentaram uma boa correlação.

Na Tabela 19 é mostrado uma comparação entre os valores experimentais obtidos e os valores calculados. O cálculo via TD-DFT permite a atribuição das transições singleto-singleto a partir do estado fundamental S₀. As bandas de menor energia para os cinco compostos carbonílicos de manganês apresentaram as mesmas características, o que é esperado pelas técnicas analisadas até o momento. Sendo atribuídas a uma banda de transferência de carga metal-ligante dos estados S₂ e S₃ dos orbitais $\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$, conforme as configurações apresentadas na Tabela abaixo

e visualizadas nos orbitais moleculares apresentados nas Figuras 76 e 77, onde são apresentados os diagramas de orbitais moleculares com as principais transições eletrônicas da banda centrada em $\lambda_{max} \approx 387$ nm.

Tabela 19 – Valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}) experimentais e calculados, força do oscilador (f_{osc}) e contribuição dos principais orbitais nas transições envolvidas.

Composto	λ_{max} (nm)	Estado ^a	λ_{calc} (nm)	f_{osc}	Configuração ^b (%)
Mn(o-CH₃)	387	S ₂	397	0,009091568	H-2 → L+1 (21)
		S ₃	386	0,007376775	H-3 → L (45)
	357	S ₆	349	0,003174515	H-3 → L+1 (45)
Mn(m-CF₃)	388	S ₂	400	0,007585916	H-2 → L+1 (25)
		S ₃	387	0,006332374	H-3 → L (36)
Mn(p-Cl)	387	S ₂	400	0,007990529	H-2 → L+1 (23)
		S ₃	386	0,006737580	H-3 → L (50)
Mn(p-OCH₃)	387	S ₂	399	0,010198621	H-1 → L (27)
		S ₃	379	0,009009502	H-5 → L+1 (28)
Mn(p-CH₃)	387	S ₂	399	0,008980276	H-2 → L+1 (47)
		S ₃	385	0,007074417	H-4 → L (15)

^aEm relação a transição S₀ → S_n

^bTransições com maior contribuição, H = HOMO e L = LUMO

Fonte – Autor (2022).

O ombro presente no espectro do composto **Mn(o-CH₃)**, centrado em 357 nm, também aparece no espectro simulado e é atribuído à uma transição ao estado S₆, sendo uma transição dos orbitais HOMO-3 → LUMO+1, que fazem parte das transições dos estados S₂ e S₃ da banda centrada em 387 nm do mesmo composto.

Figura 74 – Sobreposição do espectro de absorção experimental (preto) com o espectro calculado (vermelho). As barras verticais representam as principais transições eletrônicas calculadas. a) Composto **Mn(o-CH₃)**. b) Composto **Mn(m-CF₃)**. c) Composto **Mn(p-Cl)**.

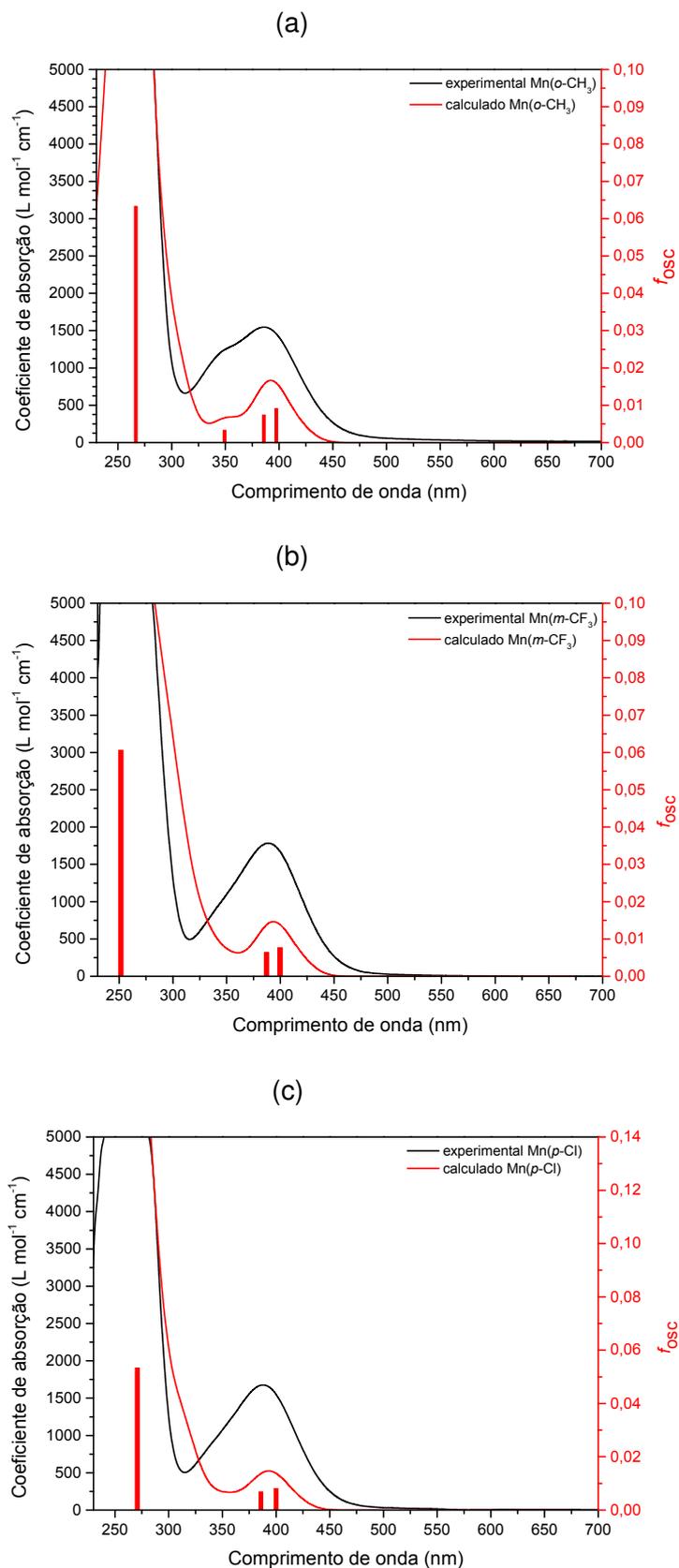
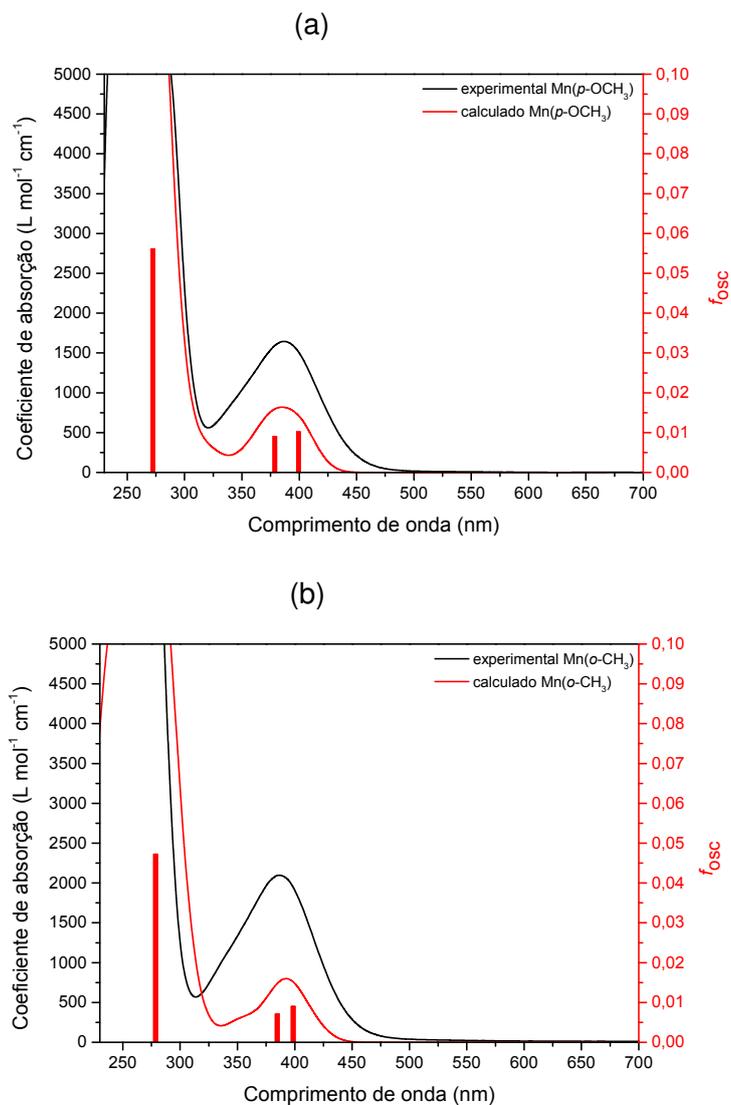
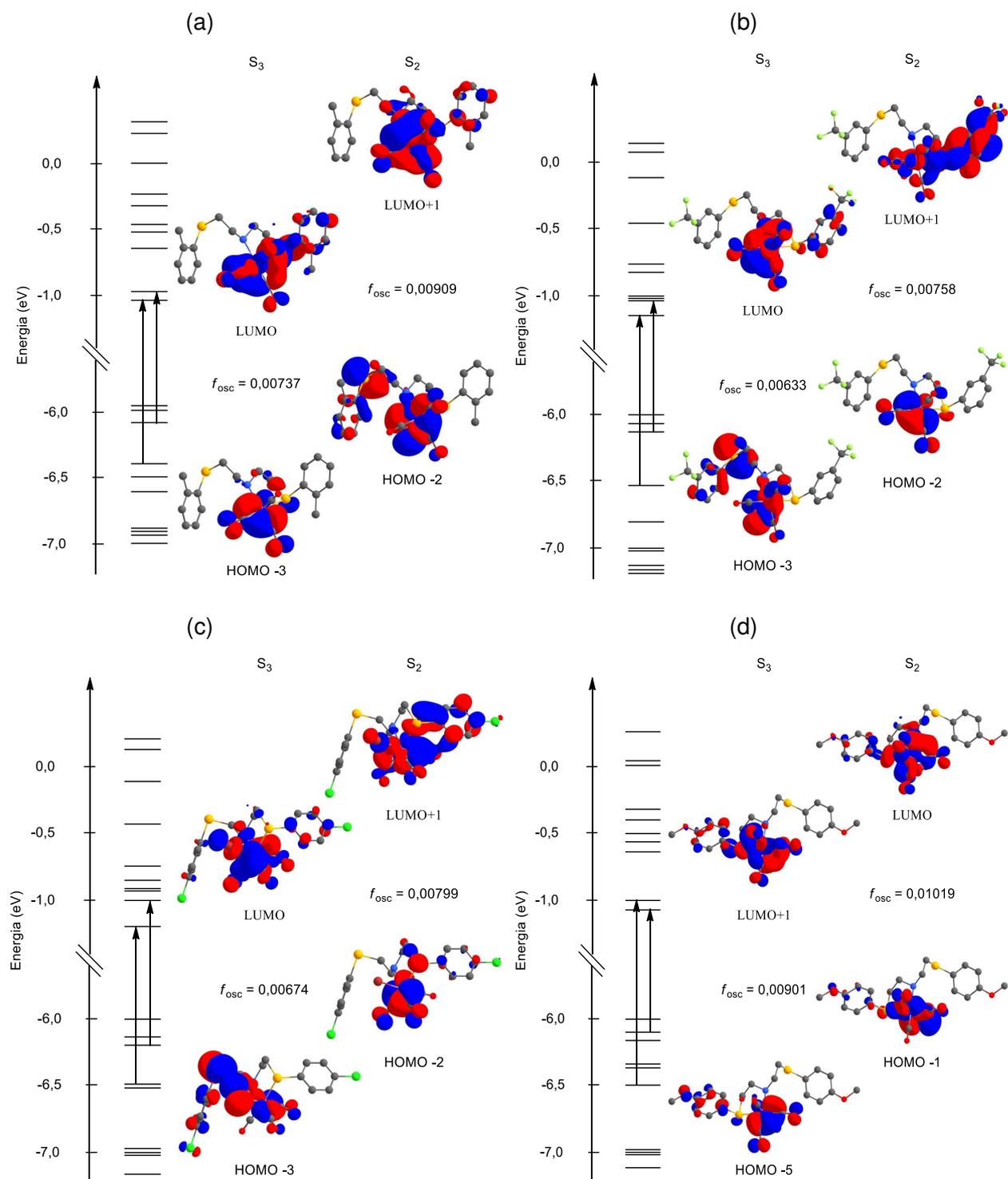


Figura 75 – Sobreposição do espectro de absorção experimental (preto) com o espectro calculado (vermelho). As barras verticais representam as principais transições eletrônicas calculadas. a) Composto **Mn(p-OCH₃)**. b) Composto **Mn(o-CH₃)**.



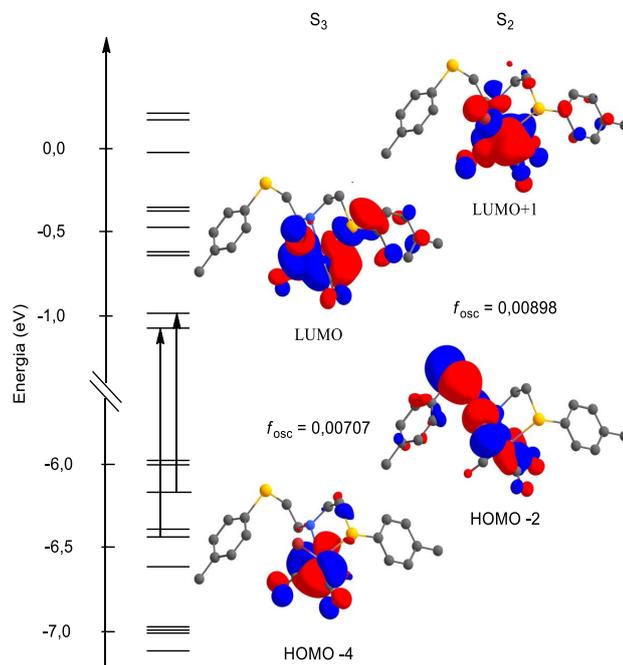
Fonte – Autor (2022).

Figura 76 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor energia para os compostos **Mn(o-CH₃)** (a), **Mn(m-CF₃)** (b), **Mn(p-Cl)** (c) e **Mn(p-OCH₃)** (d).



Fonte – Autor (2022).

Figura 77 – Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor energia para o composto **Mn(p-CH₃)**.



Considerando os resultados obtidos e apresentados nesta subseção utilizando as técnicas de condutividade, espectrometria de massas de alta resolução, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, carbono e selênio, eletroquímica e espectroscopia eletrônica, além da correlação com cálculos computacionais realizados, pode-se inferir que os cinco compostos carbonílicos de manganês sintetizados neste trabalho possuem os ligantes coordenados de forma bidentada, mantendo um selênio livre e o brometo coordenado ao centro metálico.

5.3 FOTOLIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Após a confirmação da estrutura dos cinco compostos carbonílicos de manganês no estado sólido e em solução foi possível realizar os ensaios de fotoliberação de monóxido de carbono para verificar se os grupos substituintes utilizados nos ligantes influenciam na estabilidade e liberação de CO, que é o questionamento científico deste Trabalho de Conclusão de Curso.

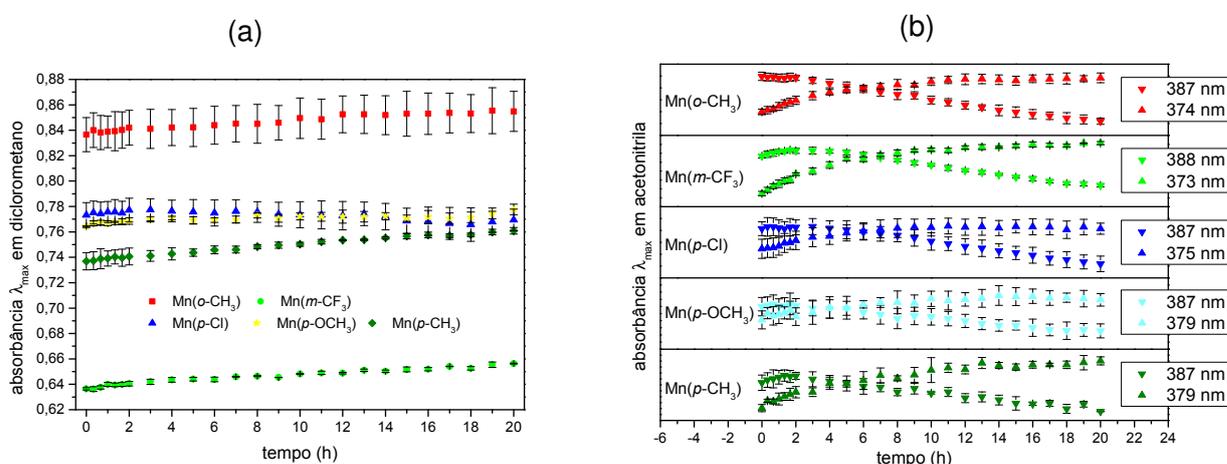
5.3.1 Estabilidade dos MCCs

Inicialmente foi realizada a verificação da estabilidade dos compostos inorgânicos em solução de diclorometano e acetonitrila, solvente não coordenante coordenante, respectivamente. O acompanhamento da estabilidade foi verificado pela variação nas

bandas de MLCT em ≈ 387 nm, de cada complexo por espectroscopia na região ultravioleta-visível e na região do infravermelho.

Na Figura 78 são mostradas as variações dos λ_{max} para os cinco complexos em ambos os solventes, diclorometano (Figura 78a) e acetonitrila (Figura 78b), onde podemos observar que durante o período de vinte horas no qual foi acompanhado a variação da MLCT para o solvente não coordenante ocorre uma variação desprezível no valor de absorção. Já para os compostos dissolvidos em acetonitrila apresentaram um deslocamento hipsocrômico das bandas, variando entre 8 e 15 nm de diferença entre os λ_{max} iniciais e finais.

Figura 78 – Variação na absorção da MLCT de cada composto em solução de CH_2Cl_2 (a) e CH_3CN (b).

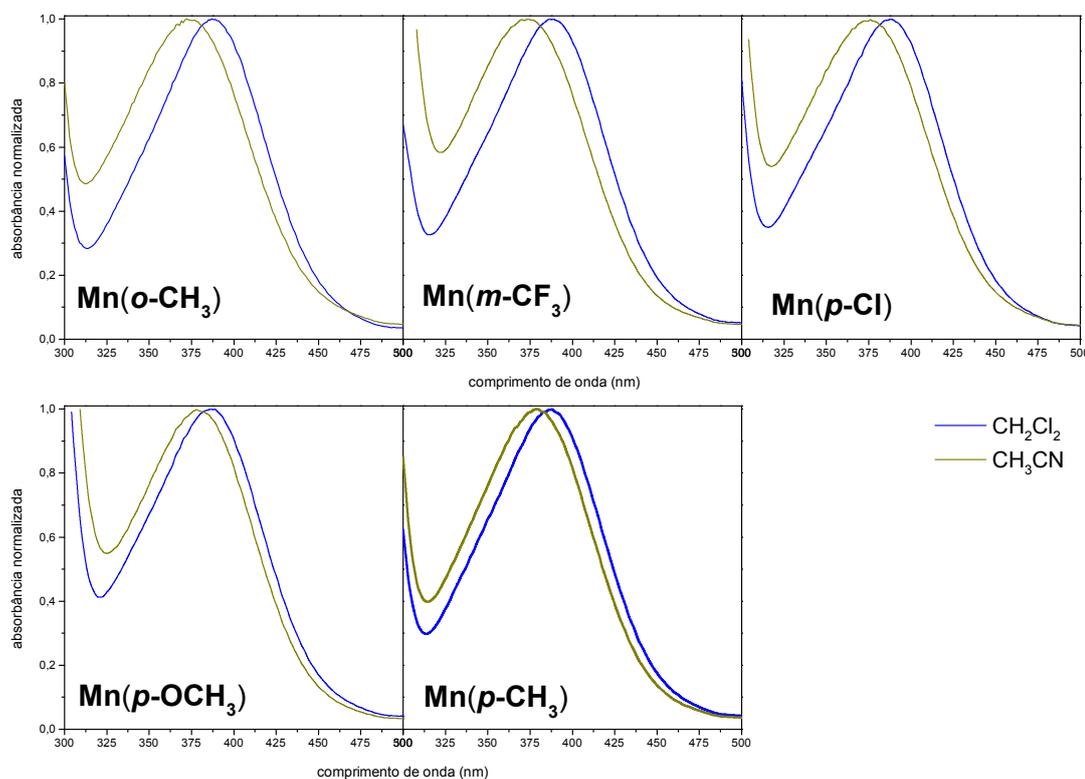


Esta diferença de λ_{max} em CH_3CN pode ser atribuída à dois fatores: i) o brometo coordenado pode estar sendo substituído por uma molécula de solvente; ii) efeito do solvente na estabilização dos orbitais moleculares. Gonzalez *et al.* (2012) reportou que a substituição do brometo por acetonitrila resulta em um deslocamento hipsocrômico de aproximadamente 100 nm. Um grande deslocamento é esperado, pois segundo a série espectroquímica, está sendo substituído um ligante de campo fraco por um ligante de campo intermediário, conseqüentemente irá ocorrer uma variação significativa na diferença de energia entre os orbitais de fronteira (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014, p. 387–391). O segundo fator é conhecido como solvatocromismo, onde ocorre a mudança na posição, perfil e intensidade de uma banda em decorrência do meio. Esse efeito ocorre devido a da polaridade do solvente utilizado. Como a acetonitrila é mais polar que o diclorometano, irá ocorrer o solvatocromismo negativo, onde o aumento da polaridade irá resultar em um aumento da diferença de energia entre os orbitais de fronteira, apresentando um deslocamento hipsocrômico (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014).

Sendo assim, pode-se inferir que a variação entre os valores de λ_{max} obtidos

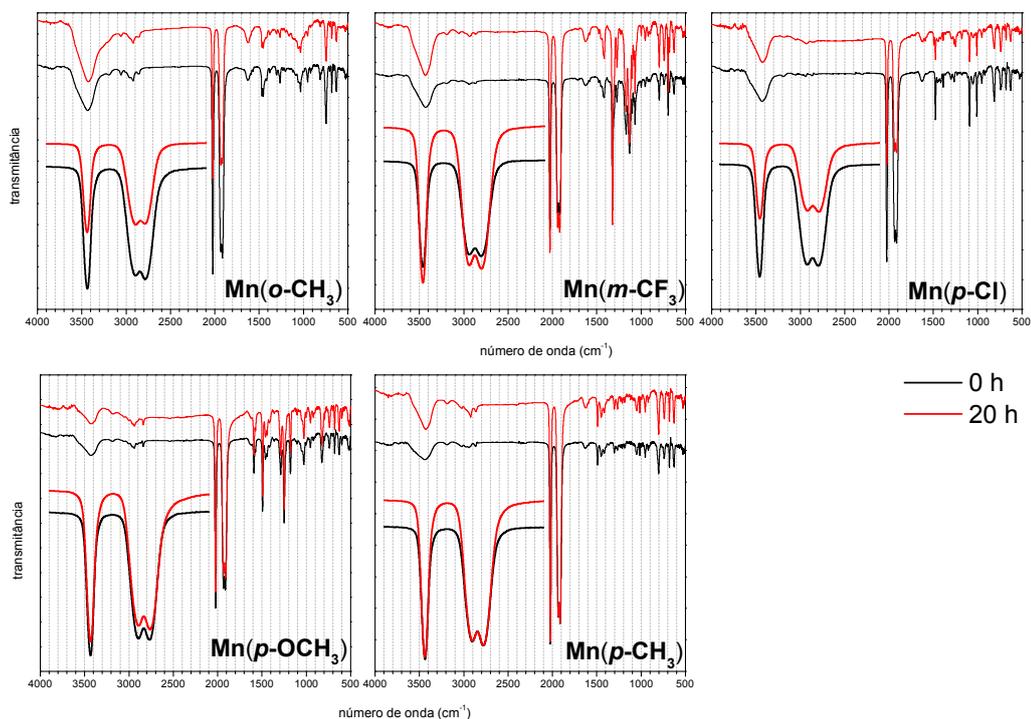
experimentalmente é decorrente do efeito de solvatocromismo e não da substituição de ligantes coordenados ao centro metálico. Na Figura 79 é mostrado uma comparação entre o perfil eletrônico de ambos os solventes após o período de incubação.

Figura 79 – Espectros eletrônicos dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH_2Cl_2 e CH_3CN .

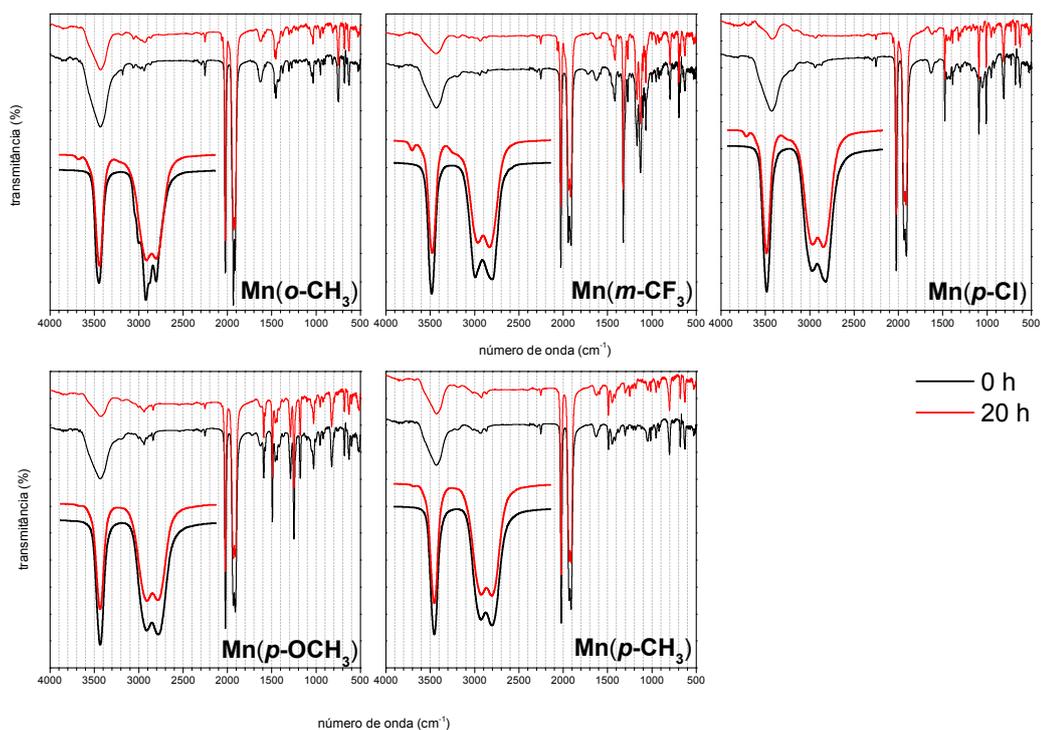


Fonte – Autor (2022).

Pastilhas de KBr do ponto inicial e do ponto final das análises de estabilidades também foram preparadas para acompanhar a variação das carbonilas nos espectros de infravermelho, pois se ocorre a substituição de algum ligante na esfera de coordenação, o perfil destas bandas também irá variar. Nas Figuras 80 e 81 são mostradas as comparações na região do infravermelho entre os tempos iniciais e finais para todos os compostos, em diclorometano e acetonitrila, respectivamente.

Figura 80 – Espectros de infravermelho (KBr) dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH_2Cl_2 .

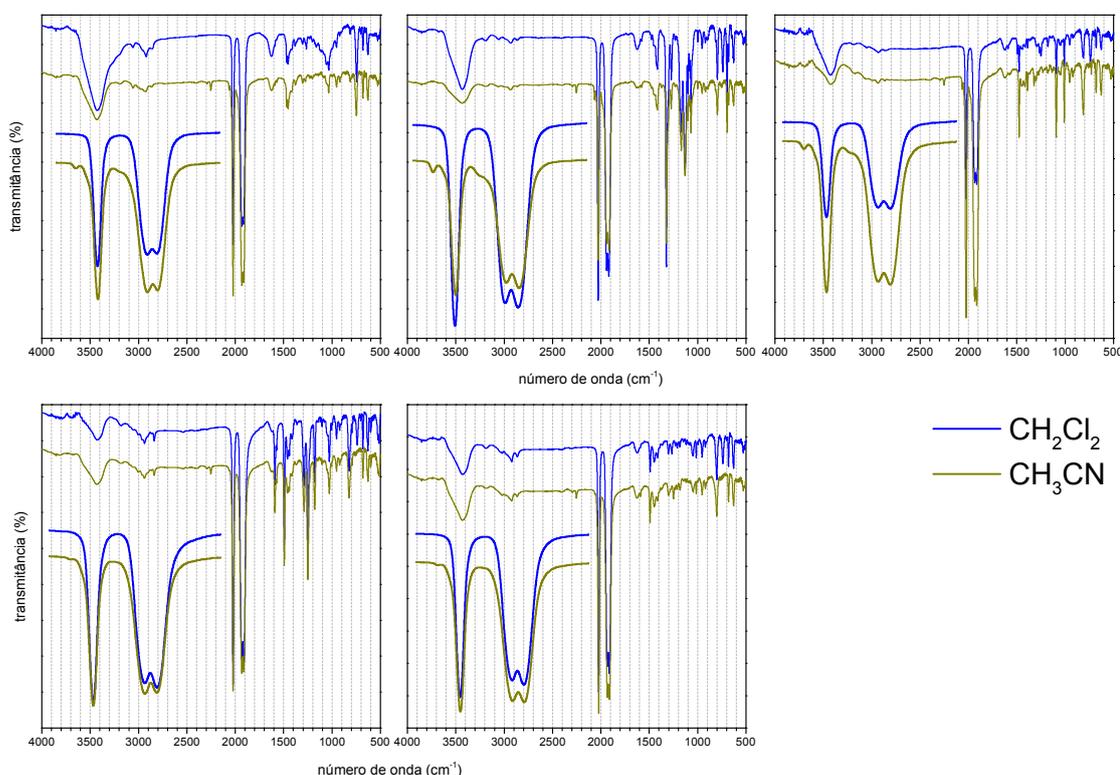
Fonte – Autor (2022).

Figura 81 – Espectros de infravermelho (KBr) dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH_3CN .

Fonte – Autor (2022).

Na Figura 80, onde é mostrado a variação para o diclorometano, é possível observar que não houve variação no perfil das bandas referentes as carbonilas e também não houve variação nas demais bandas atribuídas aos estiramentos dos ligantes, indicando que o composto é estável em solução de solvente não coordenante. Já na Figura 81 é observável uma nova banda de pequena intensidade na região de $\approx 2253 \text{ cm}^{-1}$ em todos os compostos que é atribuída ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, as demais bandas referentes aos estiramentos dos ligantes não apresentaram variação. Já a região referente aos estiramentos do grupo carbonila é observado o aparecimento de duas novas bandas mais energéticas, porém com uma intensidade baixa, o perfil da banda simétrica e assimétrica atribuídas na Tabela 11 apresentaram o mesmo valor e perfil, sendo uma comparação entre ambos os solventes apresentados na Figura 82.

Figura 82 – Espectro de infravermelho (KBr) comparativo dos cinco compostos após incubação de 20 h em CH_2Cl_2 e CH_3CN .



Fonte – Autor (2022).

Também foi realizado a leitura de condutividade das soluções incubadas em CH_3CN para verificar se há um aumento no valor de condutividade em relação ao tempo zero, pois se o brometo coordenado é substituído por uma molécula de solvente, o composto irá ficar catiônico e apresentar uma condutividade diferente de zero. Na Tabela 20 é apresentado os valores obtidos, onde é observado que para o solvente coordenante ocorre uma diferença desprezível e para o solvente não coordenante ocorre um pequeno aumento no valor de condutividade, indicando que algumas espécies

passaram a ser catiônicas em solução, pois segundo Geary (1971), para um composto em acetonitrila ser considerado um eletrólito 1:1, a sua condutividade deverá estar na faixa de $120 - 160 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Tabela 20 – Valores de condutividade molar obtidos para os compostos de manganês incubados em CH_2Cl_2 em CH_3CN .

tempo (solvente)	Condutividade molar ($\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$)				
	Mn(o-CH₃)	Mn(m-CF₃)	Mn(p-Cl)	Mn(p-OCH₃)	Mn(p-CH₃)
0 h (CH_2Cl_2)	0,06	0,09	0,09	0,10	0,08
20 h (CH_2Cl_2)	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08
0 h (CH_3CN)	1,62	1,31	1,08	1,67	1,81
20 h (CH_3CN)	18,60	15,51	16,90	18,55	19,89

Fonte – Autor (2022).

Conforme as informações obtidas nesta subseção pelas técnicas de espectroscopia na região ultravioleta-visível e na região do infravermelho e condutivimetria, é possível aferir que os cinco compostos carbonílicos de manganês sintetizados neste trabalho são estáveis em diclorometano.

Já para as soluções de acetonitrila, foi observado a presença de novas bandas de baixas intensidades referentes aos estiramentos $\text{C}\equiv\text{O}$ e aumento na condutividade que indicam a substituição do brometo por uma molécula de solvente. Na espectroscopia eletrônica não há um indicativo dessa troca, porém, devido a baixa intensidade das bandas no infravermelho e baixos valores de condutividade molar pode-se inferir que houve a troca apenas de uma pequena quantidade de moléculas, sendo a banda no espectro eletrônica oriunda da espécie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})]^+$ sobreposta pela espécie majoritária, que manteve o brometo coordenado.

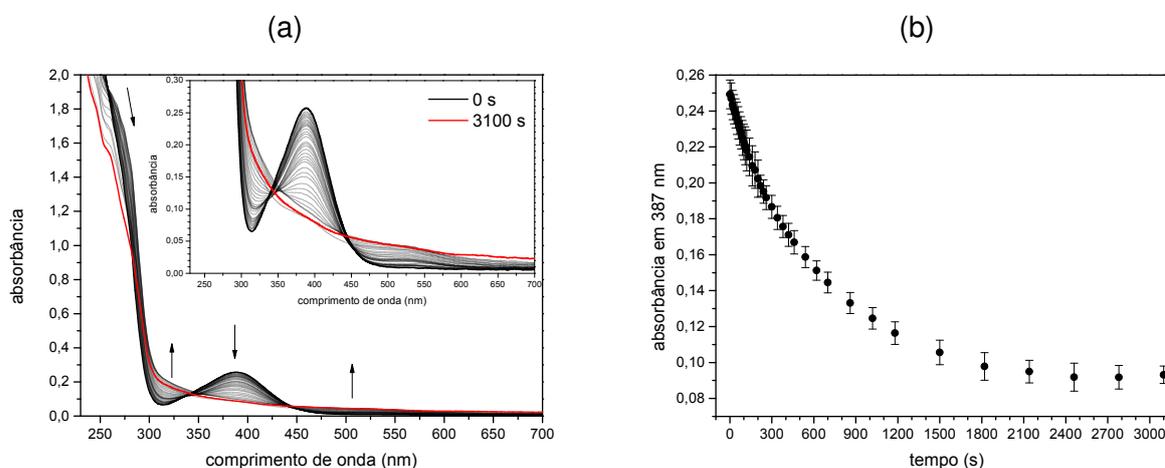
5.3.2 Ensaios de fotoliberação dos MCCs

Após verificar a estabilidade dos compostos carbonílicos de manganês sintetizados, realizou-se os ensaios referentes a fotoliberação do monóxido de carbono acompanhando pela técnica de espectroscopia eletrônica. Durante os testes iniciais utilizou-se quatro diferentes cores LEDs para verificar qual seria o mais adequado para realizar a incidência de luz. Sendo utilizados os seguintes LEDs: i) roxo ($395 \pm 5 \text{ nm}$); ii) azul ($450 \pm 10 \text{ nm}$); iii) verde ($515 \pm 15 \text{ nm}$) e iv) vermelho ($650 \pm 20 \text{ nm}$). Como o esperado, os LEDs verde e vermelho não apresentaram decaimento da banda referente a MLCT, resultado já esperado, pois como visto na Revisão Bibliográfica, é necessária incidir sobre a amostra uma energia igual ou próxima da banda referente a MLCT. Os LEDs de cores azuis apresentaram um decaimento, porém com uma

baixa velocidade, já que o comprimento de onda desses LEDs incidem sobre uma pequena faixa da MLCT. Os LEDs de cor violeta apresentaram a melhor velocidade de decaimento, sendo estes então escolhidos para seguir com as análises. Também foi verificado a liberação do grupo carbonila nos solventes diclorometano e acetonitrila, porém, no segundo solvente ocorreu formação de precipitados que impossibilitaram realizar leituras na região do ultravioleta-visível, já que a linha base acabou interferindo no perfil das bandas, resultado este já reportado por A. Amorim *et al.* (2019).

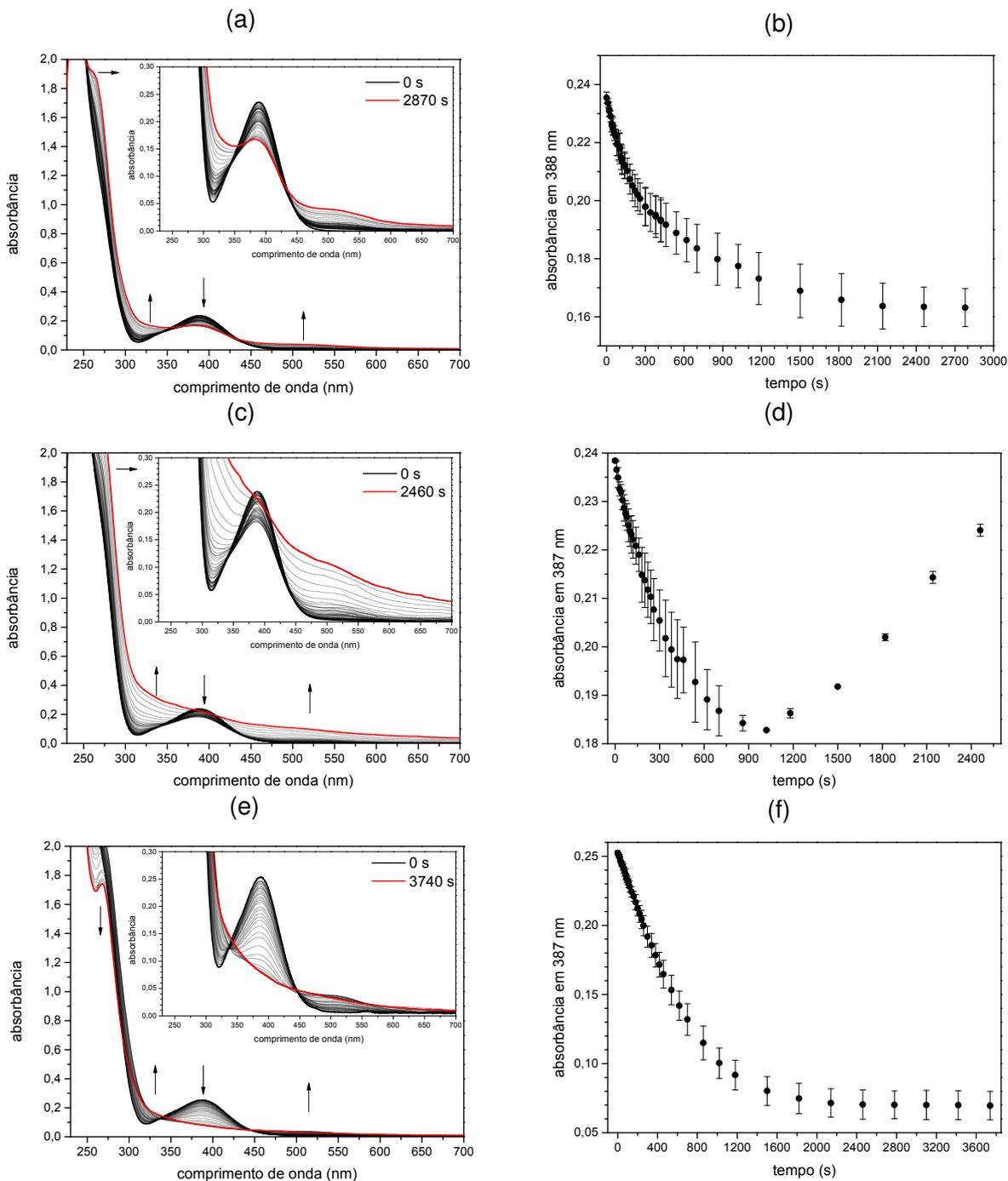
Nas Figuras 83 – 85 é apresentado o perfil eletrônico para a variação dos espectros em decorrência da incidência da luz roxa utilizada para todos os compostos e também é apresentado o decaimento da absorção da banda referente a MLCT em relação ao tempo de incidência da luz para cada composto. Em todos os cinco compostos carbonílicos de manganês podemos observar que ocorreu o decaimento da banda de λ_{max} em ≈ 387 nm, o surgimento de uma nova banda na região de 525 nm, a presença de dois pontos isobéticos e o aumento da absorção na região de 300 nm. Também é observado o aumento da linha base conforme o tempo de exposição à luz se prolonga.

Figura 83 – Variação no espectro eletrônico em CH_2Cl_2 utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para o composto: **Mn(o-CH₃)** (a) e (b).



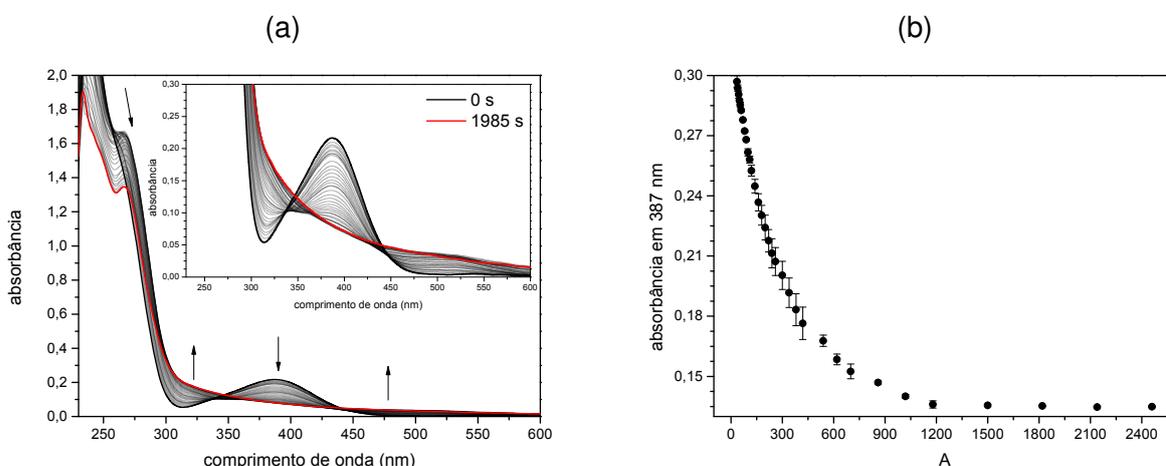
Fonte – Autor (2022).

Figura 84 – Variação no espectro eletrônico em CH_2Cl_2 utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para os compostos: **Mn(m-CF₃)** (a) e (b); **Mn(p-Cl)** (c) e (d); **Mn(p-OCH₃)** (e) e (f).



Fonte – Autor (2022).

Figura 85 – Variação no espectro eletrônico em CH_2Cl_2 utilizando LEDs roxo, esquerda perfil UV-Vis e a direita, decaimento do comprimento de onda máximo da MLCT para os compostos: **Mn(p-CH₃)** (a) e (b).



Fonte – Autor (2022).

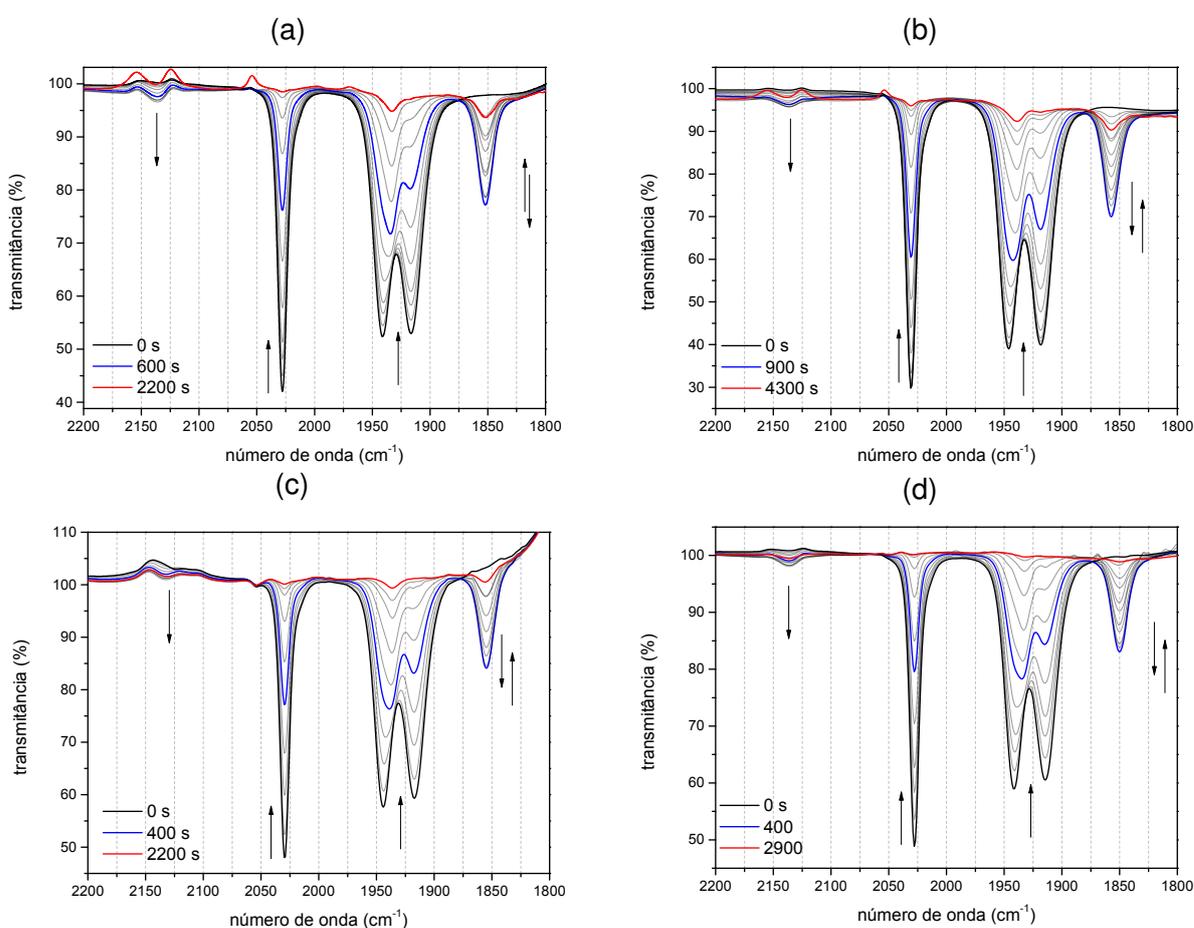
Como para a liberação ocorrer é necessário fornecer energia equivalente ou próxima a banda referente a transição $\pi_{ar}^* \leftarrow \pi_{Mn-CO}; p_{Br}$, era esperado que a banda centrada na região de 387 nm reduzisse em todos os compostos, significando que a ligação manganês-carbonila está sendo dissociando e o monóxido de carbono está sendo liberado. Interessante notar o aparecimento de uma nova banda na região de 525 nm conforme o tempo de exposição a luz aumenta, perfil este pouco reportado na literatura. Devido aos pontos isobásticos na região de 340 e 445 nm, supõe-se que essa nova banda seja decorrente da coordenação do átomo de selênio livre, já que um sítio de coordenação foi disponibilizado pela liberação do grupo carbonila, estabilizando a espécie biscarbonil intermediária formada, $[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\kappa^3\text{-L})]$. Comportamento este já reportado por Pordel e White (2020), Mansour e Shehab (2017) e Compain *et al.* (2014).

Infelizmente conforme o tempo de exposição à luz aumenta, ocorre a formação de precipitados na cubeta, fazendo com que a linha base aumente, interferindo no perfil do espectro. Este comportamento pode estar relacionado a formação de espécies de óxidos de manganês (SACHS *et al.*, 2016; BERENDS; KURZ, 2012). Apenas o composto **Mn(p-Cl)** apresentou uma quantidade maior de precipitação, os demais compostos apresentaram apenas um pequeno incremento da linha base.

A cinética de liberação também foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho na região de 1800 à 2200 cm^{-1} em diclorometano. Todos os compostos carbonílicos de manganês apresentaram o mesmo comportamento. Como utilizou-se o meio líquido para análise, foi possível observar a formação de bolhas na cela de CaF_2 conforme o tempo de fotólise aumentava, sendo observado também uma pequena banda em 2138 cm^{-1} , atribuída ao CO_g livre.

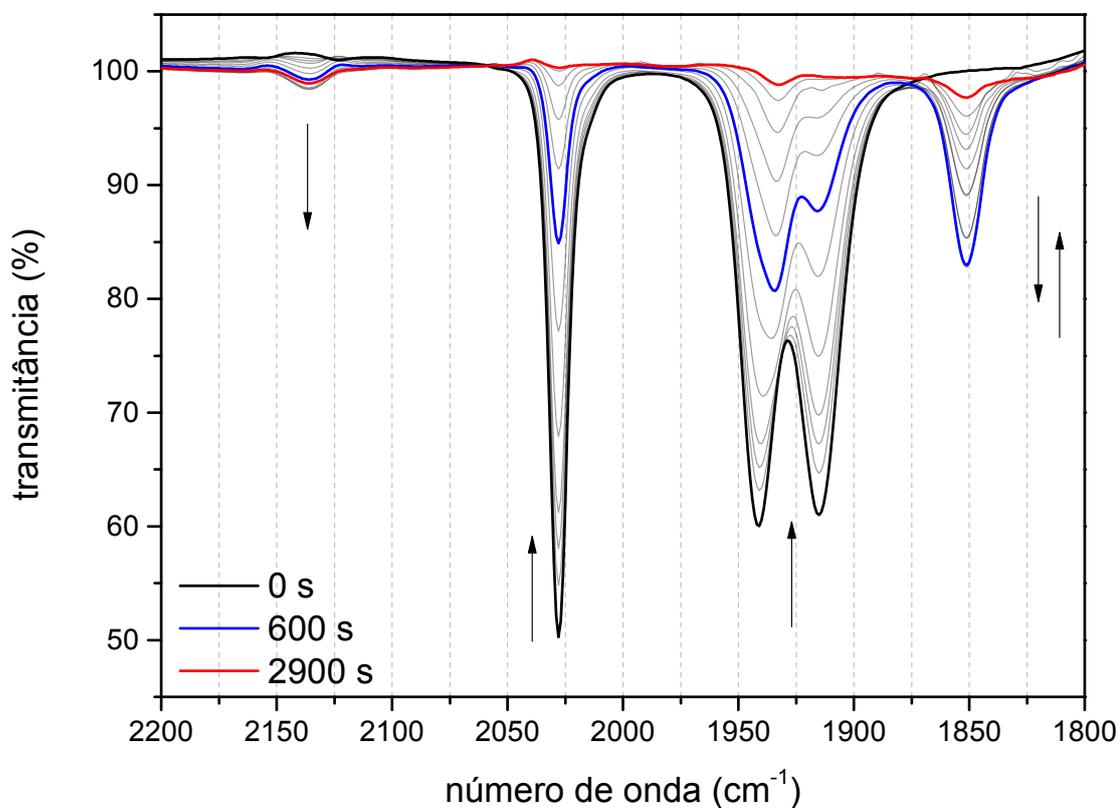
Nos espectros apresentados nas Figuras 86 e 87, é possível observar que a banda de maior energia, simétrica, apresenta um decaimento sem ocorrer o seu alargamento. Na região de 1855 cm^{-1} , em todos os espectros, é observado o aparecimento e depois desaparecimento de uma nova banda, atribuída a espécie biscarbonil observada nos espectros eletrônicos das Figuras 84 e 83. Já as bandas assimétricas apresentaram um decaimento, porém, a banda de menor energia apresentou um decaimento mais rápido e sem alterar o seu número de onda. A banda de maior energia assimétrica, apresentou um alargamento e um pequeno deslocamento para números de onda menores, este fato pode ser atribuído ao segundo estiramento carbono-oxigênio referente à espécie biscarbonil formada. Com o aumento do tempo de exposição à luz, todas as bandas apresentaram um desaparecimento quase total. Comportamento este já reportado por A. Amorim *et al.* (2019), Mansour e Friedrich (2017) e Huber *et al.* (2012).

Figura 86 – Fotoliberação utilizando LEDs roxos em CH_2Cl_2 acompanhando a variação na região referente aos estiramentos carbonílicos no infravermelho para os compostos **Mn(o-CH₃)** (a); **Mn(m-CF₃)** (b); **Mn(p-Cl)** (c) e **Mn(p-OCH₃)** (d).



Fonte – Autor (2022).

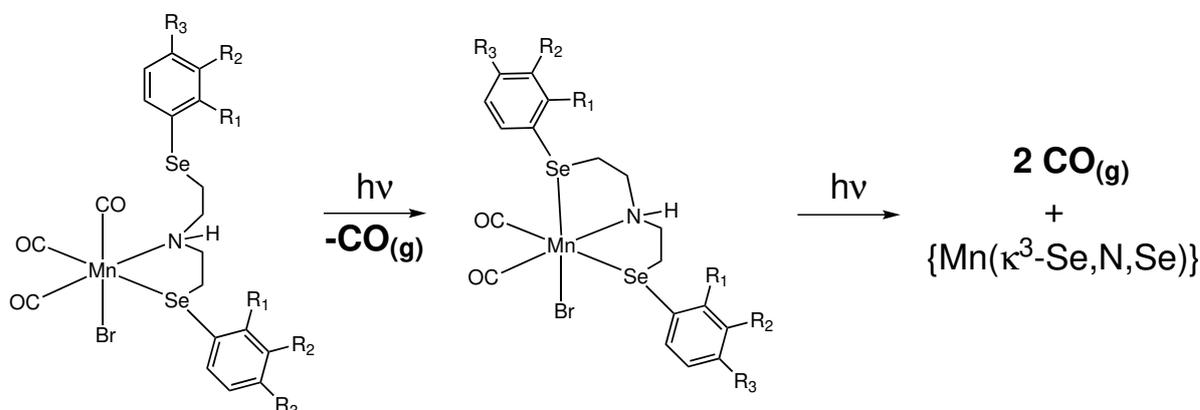
Figura 87 – Fotoliberação utilizando LEDs roxos em CH_2Cl_2 acompanhando a variação na região referente aos estiramentos carbonílicos no infravermelho para o composto **Mn(p-CH₃)**.



Fonte – Autor (2022).

Considerando o que foi exposto acima e observado nos espectros eletrônicos e na região do infravermelho, além do que já foi descrito na literatura (PORDEL; WHITE, 2020; MANSOUR *et al.*, 2019; SACHS *et al.*, 2016; BERENDS; KURZ, 2012; AMORIM, 2020), pode-se inferir que o processo de liberação ocorra em duas etapas, sendo a primeira relacionada a dissociação de um ligante carbonila com a subsequente coordenação do selênio livre, formando um intermediário biscarbonil estável, e na sequência, a dissociação dos dois grupos carbonilas remanescentes. Após a liberação das três carbonilas, pode ocorrer a oxidação do centro metálico devido ao O_2 ou H_2O residual, além também da formação de óxidos de manganês.

Figura 88 – Proposta de fotoliberação do CO para os compostos sintetizados neste trabalho.



Fonte – Autor (2022).

Utilizando os valores de absorção referentes aos λ_{max} de cada composto carbonílico de manganês, foi possível obter duas taxas de decomposição, uma referente a constante de velocidade obtido pelo coeficiente angular de um gráfico de $\ln(\text{abs})$ versus tempo, utilizando apenas os valores dos tempos iniciais, e a segunda, referente ao rendimento quântico. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 21. Ambas taxas de liberação reportadas seguiram a mesma tendência: **Mn(*p*-CH₃) > Mn(*o*-CH₃) > Mn(*p*-OCH₃) > Mn(*m*-CF₃) > Mn(*p*-Cl).**

Tabela 21 – Valores de rendimento quântico e taxa de liberação para os compostos de manganês estudados neste trabalho em CH₂Cl₂ utilizando LEDs roxos.

	$k (\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$\varphi_{CO(395)}$
Mn(<i>o</i>-CH₃)	1,01 ± 0,01	0,014 ± 0,004
Mn(<i>m</i>-CF₃)	0,59 ± 0,02	0,007 ± 0,001
Mn(<i>p</i>-Cl)	0,48 ± 0,08	0,006 ± 0,001
Mn(<i>p</i>-OCH₃)	0,92 ± 0,07	0,011 ± 0,001
Mn(<i>p</i>-CH₃)	1,75 ± 0,04	0,020 ± 0,001

Fonte – Autor (2022).

Pelos valores reportados, observa-se que os compostos carbonílicos que possuem ligantes com o substituinte metila apresentaram as maiores taxas de liberação, seguida pelo grupo metoxilo. Por fim, os compostos que possuem ligantes com grupos halogenados apresentaram valores próximos e menores. Ou seja, os grupos substituintes capazes de doar densidade eletrônica apresentaram uma taxa de liberação maior que os grupos substituintes retiradores de densidade eletrônica. A. Amorim *et al.* (2019) em seu trabalho com compostos similares, observou taxas de liberação 4,4x

mais rápido do que o reportado neste trabalho, indicando que os grupos substituintes introduzidos reduziram a velocidade que o composto carbonílico de manganês possui de liberar o monóxido de carbono.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados cinco ligantes organocalcogenados com diferentes grupos substituintes, sendo três deles inéditos e dois já reportados na literatura. Os ligantes obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas e espectrométricas. As técnicas mostraram que os compostos foram obtidos conforme o proposto na rota sintética.

Com os ligantes purificados e caracterizados, os mesmos foram complexados com o composto de partida $\text{MnBr}(\text{CO})_5$, gerando com bons rendimentos os compostos octaédricos $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{-L})]$, onde L é o ligante organocalcogenado, todos os cinco inéditos na literatura. Caracterizações por difração de raios X, análise elementar de C, H e N, eletroquímica e técnicas espectroscópicas foram realizadas. Pelos resultados obtidos, os ligantes coordenaram ao centro metálico apenas por dois sítios de coordenação, mantendo um selênio livre. Estudos computacionais também foram realizados, onde foi observado uma relação experimental-teórica satisfatória, permitindo visualizar os orbitais envolvidos nas principais transições eletrônicas.

Como observado nas caracterizações realizadas, os diferentes grupos substituintes não apresentaram influências significativas nos valores de estiramento da ligação carbono-oxigênio (CO) e também no valor de comprimento de onda máximo no espectro eletrônico das photoCORMs sintetizadas. Apesar dos compostos não apresentarem absorção na região denominada como janela fototerapêutica para liberação de CO, este fato pode ser contornado pela utilização de fibra óptica, que permite atravessar a profundidade não acessível por luz infravermelha, por exemplo.

Conforme o questionamento científico para este trabalho, onde o objetivo era verificar o efeito dos diferentes grupos substituintes influenciam na estabilidade e fotoliberação de monóxido de carbono, foi possível verificar que todos os compostos carbonílicos de manganês(I) são estáveis em solvente não coordenante (CH_2Cl_2), mostrando que os compostos permaneceram com brometo coordenado e o braço pendente. Em solvente coordenante (CH_3CN) apresentou a troca do brometo coordenado por uma molécula de solvente. Na fotoliberação de CO, observou que os compostos apresentaram uma pequena variação nas taxas de liberação calculadas, indicando que os grupos substituintes não apresentaram efeito significativo na fotoliberação. Este fato pode ser atribuído pela distância entre os grupos substituintes e o centro metálico, já que os mesmos não estão ligados diretamente ao átomo coordenado ao manganês.

Devido ao fato dos ligantes aqui estudados apresentarem um braço pendente, foi possível observar que após os tempos iniciais de fotoexcitação, onde ocorre a liberação de uma molécula de CO, é produzido *in situ* um intermediário biscarbonil estável, $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^3\text{-L})]$. Com o tempo de exposição a luz maior, ocorre então a liberação dos demais grupos carbonílicos.

7 PERSPECTIVAS

Utilizar novas técnicas para tentar caracterizar os produtos formados após a liberação de monóxido de carbono, assim elucidando melhor o mecanismo para a fotoliberação proposto.

Aprofundar os estudos referente ao cálculo computacional, verificando a contribuição dos estados excitados e energias de dissociação das ligações manganês-carbonila.

Acompanhar a liberação de monóxido de carbono utilizando solvente coordenante, assim como projetar novos ligantes derivados dos sintetizados neste trabalho, com o objetivo de tornar a photoCORM solúvel em meio aquoso e deslocar a MLCT responsável pela fotoliberação batocromicamente.

Realizar testes biológicos de toxicidade e viabilidade celular para verificar se os compostos carbonílicos de manganês(I) obtidos podem ser utilizados em uso terapêutico.

REFERÊNCIAS

ADACH, W.; BŁASZCZYK, M.; OLAS, B. Carbon monoxide and its donors - Chemical and biological properties. **Chemico-Biological Interactions**, v. 318, p. 108973, 2020. Citado na p. 31.

ALABUGIN, A. Near-IR Photochemistry for Biology: Exploiting the Optical Window of Tissue. **Photochemistry and Photobiology**, v. 95, n. 3, p. 722–732, 2019. Citado na p. 33.

AMORIM. **Liberção fotoinduzida de monóxido de carbono: novas perspectivas no design de compostos carbonílicos metálicos**. 2020. F. 216. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC. Citado nas pp. 41, 67, 68, 106, 123.

AMORIM, A. *et al.* 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**, v. 48, n. 17, p. 5574–5584, 2019. Citado nas pp. 35, 45, 51, 56, 59, 62, 76, 77, 87, 88, 107, 108, 119, 122, 124.

AMORIM, A. *et al.* Synthesis, characterization and photoinduced CO-release by manganese(I) complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 26, p. 10892–10901, jul. 2020. Citado na p. 31.

BARBÉ, C.; ROCHETAING, A.; KREHER, P. Mechanism underlying the coronary vasodilation in the isolated perfused hearts of rats submitted to one week of high carbon monoxide exposure in vivo. **Inhalation Toxicology**, v. 14, n. 3, p. 273–285, 2008. Citado na p. 26.

BATHOORN, E.; SLEBOS, D-J.; POSTMA, D.; KOETER, G.; OOSTERHOUT, A. van; VAN DER TOORN, M.; BOEZEN, H.; KERSTJENS, H. Anti-inflammatory effects of inhaled carbon monoxide in patients with COPD: a pilot study. **European Respiratory Journal**, v. 30, n. 6, p. 1131–1137, 2007. Citado na p. 30.

BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado nas pp. 40, 78.

- BELCHER, J. *et al.* Oral carbon monoxide therapy in murine sickle cell disease: Beneficial effects on vaso-occlusion, inflammation and anemia. **PLOS ONE**, v. 13, n. 10, e0205194, 2018. Citado na p. 30.
- BERENDS, H.; KURZ, P. Investigation of light-triggered carbon monoxide release from two manganese photoCORMs by IR, UV-Vis and EPR spectroscopy. **Inorganica Chimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 141–147, 2012. Citado nas pp. 32, 69, 105, 121, 123.
- BRANCO, F.; SILVA, B.; RIO, G. do; SANTANA, M.; QUEIROZ JÚNIOR, L.; PINTO, A.; BOECHAT, N.; LIÃO, L. Ressonância magnética nuclear de substâncias organofluoradas: Um desafio no ensino de espectroscopia. **Química Nova**, v. 38, n. 9, p. 1237–1246, 2015. Citado na p. 61.
- BRUKER APEX2, SAINT; SADABS. Versão 2011.8-0. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2011. Citado na p. 39.
- CAREY, F.; GIULIANO, R. **Organic Chemistry**. 9ed. New York: McGraw-Hill, 2014. P. 1232. Citado nas pp. 51, 57.
- CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S.; ROSEMAN, G.; MASCHARAK, P. Synthesis, Structures, and CO Release Capacity of a Family of Water-Soluble PhotoCORMs: Assessment of the Biocompatibility and Their Phototoxicity toward Human Breast Cancer Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1534–1545, 2017. Citado na p. 73.
- COMPAIN, J.; BOURREZ, M.; HAUKKA, M.; DERONZIER, A.; CHARDON-NOBLAT, S. Manganese carbonyl terpyridyl complexes: their synthesis, characterization and potential application as CO-release molecules. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 19, p. 2539–2542, 2014. Citado na p. 121.
- DARENSBOURG, D.; GANGULY, P.; BILLODEAUX, D. Structural Characterization of Several (CO)₃(dppp)MnX Derivatives, dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane and X = H, OTs, OC₂H₅, Cl, Br, or N₃. An Assessment of Their Efficacy for Catalyzing the Coupling of Carbon Dioxide and Epoxides. **Organometallics**, v. 23, n. 25, p. 6025–6030, 2004. Citado na p. 91.
- DE LA CRUZ, L. *et al.* Adapting decarbonylation chemistry for the development of prodrugs capable of in vivo delivery of carbon monoxide utilizing sweeteners as carrier molecules. **Chemical Science**, v. 12, n. 31, p. 10649–10654, 2021. Citado na p. 26.

DOUGLAS, B.; MCDANIEL, D.; ALEXANDER, J. **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**. 3d. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. P. 1024. Citado na p. 28.

DUDDECK, H. **Chemical Shifts and Coupling Constants for Selenium-77**. Edição: R.R. Gupta e M.D. Lechner. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 35G. (Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter). Citado na p. 62.

DURIGON, Daniele Cocco; PETERLE, Marcos Maragno; BORTOLUZZI, Adailton João; RIBEIRO, Ronny Rocha; BRAGA, Antonio Luiz; PERALTA, Rosely Aparecida; NEVES, Ademir. Cu(II) complexes with tridentate sulfur and selenium ligands: catecholase and hydrolysis activity. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 36, p. 15698–15707, 2020. Citado nas pp. 51, 56, 59, 62, 77.

FAIZAN, M. *et al.* CO-Releasing Materials: An Emphasis on Therapeutic Implications, as Release and Subsequent Cytotoxicity Are the Part of Therapy. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1643, 2019. Citado na p. 32.

FREDENBURGH, L. *et al.* A phase I trial of low-dose inhaled carbon monoxide in sepsis-induced ARDS. **JCI Insight**, v. 3, n. 23, 2018. Citado na p. 30.

FULMER, G.; MILLER, A.; SHERDEN, N.; GOTTLIEB, H.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B.; BERCAW, J.; GOLDBERG, K. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010. Citado na p. 96.

GEARY, W. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 1, p. 81–122, 1971. Citado na p. 118.

GEROTHANASSIS, I.P. NMR Spectroscopy, Heteronuclei, O, S, Se, Te. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, p. 346–354, 2017. Citado na p. 62.

GLITZ, V. **Síntese, caracterização e fotoliberação de monóxido de carbono por meio de um novo composto de manganês(I)**. 2019. F. 80. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC. Citado nas pp. 27, 88.

GOEBEL, U.; WOLLBORN, J. Carbon monoxide in intensive care medicine—time to start the therapeutic application?! **Intensive Care Medicine Experimental**, v. 8, n. 1, p. 1–16, 2020. Citado na p. 26.

GONZALEZ, M.; CARRINGTON, S.; FRY, N.; MARTINEZ, J.; MASCHARAK, P. Syntheses, Structures, and Properties of New Manganese Carbonyls as Photoactive CO-Releasing Molecules: Design Strategies That Lead to CO Photolability in the Visible Region. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 21, p. 11930–11940, 2012. Citado na p. 114.

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**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado nas pp. 40, 78.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011. Citado nas pp. 40, 78.

GRITZNER, G.; KÚTA, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents: IUPAC commission on electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 6, p. 869–873, 1984. Citado na p. 39.

HADJIKAKOU, S.; HADJILIADIS, N. **Special Issue "Recent Advances in Metal Based Drugs"**. [S.l.: s.n.], 2017. Disponível em: https://www.mdpi.com/journal/ijms/special_issues/metal-based-drug. Acesso em: 20 jan. 2022. Citado na p. 24.

HAGHIRI, A.; WAGNER, M.; BOLTE, M. Bromopentacarbonylmanganese. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 59, n. 9, p. i129–i130, 2003. Citado nas pp. 76, 77.

HENKE, W.; OTOLSKI, C.; MOORE, W.; ELLES, C.; BLAKEMORE, J. Ultrafast Spectroscopy of [Mn(CO)₃] Complexes: Tuning the Kinetics of Light-Driven CO Release and Solvent Binding. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 2178–2187, 2020. Citado nas pp. 34, 35.

HOCKING, R.; HAMBLEY, T. Database Analysis of Transition Metal Carbonyl Bond Lengths: Insight into the Periodicity of π Back-Bonding, σ Donation, and the Factors

Affecting the Electronic Structure of the TM–CO Moiety. **Organometallics**, v. 26, n. 11, p. 2815–2823, 2007. Citado nas pp. 28–30.

HOPPER, C.; ZAMBRANA, P.; GOEBEL, U.; WOLLBORN, J. A brief history of carbon monoxide and its therapeutic origins. **Nitric Oxide**, v. 111-112, p. 45–63, 2021. Citado na p. 25.

HOPPER, C. *et al.* Role of Carbon Monoxide in Host–Gut Microbiome Communication. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 24, p. 13273–13311, 2020. Citado na p. 26.

HOUSE J. HOUSE, K. **Descriptive Inorganic Chemistry**. 3ed. San Diego, CA: Academic Press - Elsevier, 2015. P. 440. Citado na p. 73.

HU, M.; ZHU, B.; ZHOU, H.; QIAO, L.; FAN, J.; DU, Y.; CHANG, F.; YU, S. Water-soluble UV/visible light activated Mn-CO-releasing molecules: Synthesis, structure, CO releasing and biological activities evaluation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 119, p. 108093, 2020. Citado na p. 91.

HUANG, S.; HE, S.; LU, Y.; WEI, F.; ZENG, X.; ZHAO, L. Highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for Ag⁺ based on a coumarin–Se₂N chelating conjugate. **Chem. Commun.**, v. 47, n. 8, p. 2408–2410, 2011. Citado nas pp. 56, 59.

HUBER, W.; LINDER, R.; NIESEL, J.; SCHATZSCHNEIDER, U.; SPINGLER, B.; KUNZ, P. A Comparative Study of Tricarbonylmanganese Photoactivatable CO Releasing Molecules (PhotoCORMs) by Using the Myoglobin Assay and Time-Resolved IR Spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n. 19, p. 3140–3146, 2012. Citado na p. 122.

IMBERTI, C.; SADLER, P. 150 years of the periodic table: New medicines and diagnostic agents. v. 75, p. 3–56, 2020. Citado na p. 24.

ISMAILOVA, A.; KUTER, D.; BOHLE, D.; BUTLER, I. An Overview of the Potential Therapeutic Applications of CO-Releasing Molecules. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2018, p. 1–23, 2018. Citado na p. 30.

ISTOÉ. **Em 10 anos, Brasil registrou 322 mortes de intoxicação por gás**. São Paulo – SP: [s.n.], 2019. Disponível em: <https://istoe.com.br/em-10-anos-brasil-registrou-322-mortes-de-intoxicacao-por-gas/>. Acesso em: 28 nov. 2021. Citado na p. 25.

JACKSON, C.; SCHMITT, S.; DOU, Q.; KODANKO, J. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Stable Iron Carbonyl Complex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{N}_4\text{Py})](\text{ClO}_4)_2$: Photoactivated Carbon Monoxide Release, Growth Inhibitory Activity, and Peptide Ligation. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 5336–5338, 2011. Citado na p. 31.

JI, X.; DE LA CRUZ, L.; PAN, Z.; CHITTAVONG, V.; WANG, B. pH-Sensitive metal-free carbon monoxide prodrugs with tunable and predictable release rates. **Chemical Communications**, v. 53, n. 69, p. 9628–9631, 2017. Citado na p. 31.

JIMENEZ, J.; CHAKRABORTY, I.; MASCHARAK, P. Synthesis and Assessment of CO-Release Capacity of Manganese Carbonyl Complexes Derived from Rigid α -Diimine Ligands of Varied Complexity. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 30, p. 5021–5026, 2015. Citado na p. 105.

KAUTZ, A.; KUNZ, P.; JANIAC, C. CO-releasing molecule (CORM) conjugate systems. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18045–18063, 2016. Citado na p. 31.

KIM, H.; CHOI, S. Therapeutic Aspects of Carbon Monoxide in Cardiovascular Disease. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 8, p. 2381, 2018. Citado na p. 30.

KNAUERT, M.; VANGALA, S.; HASLIP, M.; LEE, P. Therapeutic Applications of Carbon Monoxide. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2013, p. 1–11, 2013. Citado na p. 26.

KUMAR, A.; SINGH, J. An Organoselenium-Based Highly Sensitive and Selective Fluorescent “Turn-On” Probe for the Hg^{2+} Ion. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 772–774, 2012. Citado nas pp. 56, 105.

KUMAR, S.; RAO, G.; KUMAR, A.; SINGH, M.; SINGH, A. Palladium(ii)-(E,N,E) pincer ligand (E = S/Se/Te) complex catalyzed Suzuki coupling reactions in water via in situ generated palladium quantum dots. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 48, p. 16939–16948, 2013. Citado nas pp. 41, 56, 77.

KUNZ, P.; MEYER, H.; BARTHEL, J.; SOLLAZZO, S.; SCHMIDT, A.; JANIAC, C. Metal carbonyls supported on iron oxide nanoparticles to trigger the CO-gasotransmitter release by magnetic heating. **Chemical Communications**, v. 49, n. 43, p. 4896, 2013. Citado na p. 31.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ed. [S.l.]: Blucher, 1999. P. 544. Citado na p. 106.

LIDE, D. **CRC Handbook of chemistry and Physics**. 90ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor e Francis, 2010. P. 2804. Citado na p. 39.

LO IACONO, L.; BOCZKOWSKI, J.; ZINI, R.; SALOUAGE, I.; BERDEAUX, A.; MOTTERLINI, R.; MORIN, D. A carbon monoxide-releasing molecule (CORM-3) uncouples mitochondrial respiration and modulates the production of reactive oxygen species. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 50, n. 11, p. 1556–1564, 2011. Citado na p. 31.

LV, J.; LIU, Y.; JIA, S.; ZHANG, Y.; TIAN, H.; LI, J.; SONG, H. Carbon Monoxide-Releasing Molecule-3 Suppresses Tumor Necrosis Factor- α - And Interleukin-1 β -Induced Expression of Junctional Molecules on Human Gingival Fibroblasts via the Heme Oxygenase-1 Pathway. **Mediators of Inflammation**, v. 2020, 2020. Citado na p. 26.

MACHADO, V.; STOCK, R.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429–10475, 2014. Citado na p. 114.

MANN, B. Carbon Monoxide: An Essential Signalling Molecule. *In*: TOPICS in Organometallic Chemistry. New York: Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. v. 32. P. 247–285. Citado na p. 26.

MANN, B. CO-Releasing Molecules: A Personal View. **Organometallics**, v. 31, n. 16, p. 5728–5735, 2012. Citado na p. 31.

MANSOUR, A.; FRIEDRICH, A. The CO release properties of $\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_2\text{Mn(I)}$ tricarbonyl photoCORMs with tridentate benzimidazole coligands. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 9, p. 1517–1524, 2017. Citado na p. 122.

MANSOUR, A.; SHEHAB, O. Photoactivatable CO-Releasing Properties of Ru(CO)_2 -Core Pyridylbenzimidazole Complexes and Reactivity towards Lysozyme. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 37, p. 4299–4310, 2017. Citado na p. 121.

MANSOUR, A.; STEIGER, C.; NAGEL, C.; SCHATZSCHNEIDER, U. Wavelength-Dependent Control of the CO Release Kinetics of Manganese(I)

Tricarbonyl PhotoCORMs with Benzimidazole Coligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 42, p. 4572–4581, 2019. Citado na p. 123.

MARENICH, A.; CRAMER, C.; TRUHLAR, D. 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. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009. Citado nas pp. 40, 108.

MARKS, G.; BRIEN, J.; NAKATSU, K.; MCLAUGHLIN, B. Does carbon monoxide have a physiological function? **Trends in Pharmacological Sciences**, v. 12, n. 100, p. 185–188, 1991. Citado na p. 26.

MATSUI, T.; IWASAKI, M.; SUGIYAMA, R.; UNNO, M.; IKEDA-SAITO, M. Dioxygen Activation for the Self-Degradation of Heme: Reaction Mechanism and Regulation of Heme Oxygenase. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 3602–3609, 2010. Citado na p. 26.

MIESSLER, G.; FISCHER, P.; TARR, D. **Química Inorgânica**. 5ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. P. 649. Citado nas pp. 27, 29, 73, 77, 85, 114.

MOKOLOKOLO, P.; ALEXANDER, O.; BRINK, A.; VISSER, H. The kinetic substitution reactions and structural analysis of manganese(II) acetylacetonato complexes. **Polyhedron**, v. 200, p. 115121, 2021. Citado na p. 91.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M.s. **Handbook of photochemistry**. 3ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor e Francis, 2006. P. 664. Citado na p. 41.

MOTTERLINI, R.; CLARK, J.; FORESTI, R.; SARATHCHANDRA, P.; MANN, B.; GREEN, C. Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Circulation Research**, v. 90, n. 2, 2002. Citado na p. 31.

MOUSA, R.; DARDASHTI, R.; METANIS, N. Selenium and Selenocysteine in Protein Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 50, p. 15818–15827, 2017. Citado na p. 36.

MURALE, D.; MANJARE, S.; LEE, Y.; CHURCHILL, D. Fluorescence probing of the ferric Fenton reaction via novel chelation. **Chemical Communications**, v. 50, n. 3, p. 359–361, 2013. Citado na p. 56.

- NAGAO, S.; TAGUCHI, K.; SAKAI, H.; YAMASAKI, K.; WATANABE, H.; OTAGIRI, M.; MARUYAMA, T. Carbon monoxide-bound hemoglobin vesicles ameliorate multiorgan injuries induced by severe acute pancreatitis in mice by their anti-inflammatory and antioxidant properties. **International Journal of Nanomedicine**, Volume 11, p. 5611–5620, 2016. Citado na p. 30.
- NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, e1327, 2018. Citado nas pp. 40, 78.
- NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012. Citado nas pp. 40, 78.
- NEESE, F.; WENNMOHS, F.; BECKER, U.; RIPLINGER, C. The ORCA quantum chemistry program package. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 22, p. 224108, 2020. Citado na p. 80.
- NEWMARK, R.; HILL, J. Carbon-13-fluorine-19 coupling constants in benzotrifluorides. **Organic Magnetic Resonance**, v. 9, n. 10, p. 589–592, 1977. Citado na p. 61.
- NIST. **CCCBDB Vibrational frequency scaling factors**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://cccbdb.nist.gov/vibnotes.asp>. Acesso em: 16 jan. 2022. Citado na p. 89.
- OLIVEIRA, G. de. Espectroscopia vibracional: sistemática para o cálculo dos estiramentos CO de complexos carbonílicos e determinação da sua atividade IV e Raman. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 648–656, 2002. Citado na p. 84.
- OTTERBEIN, L.; BACH, F.; ALAM, J.; SOARES, M.; LU, H.; WYSK, M.; DAVIS, R.; FLAVELL, R.; CHOI, A. Carbon monoxide has anti-inflammatory effects involving the mitogen-activated protein kinase pathway. **Nature Medicine**, v. 6, n. 4, p. 422–428, 2000. Citado na p. 26.
- OTTERBEIN, L.; MANTELL, L.; CHOI, A. Carbon monoxide provides protection against hyperoxic lung injury. **American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology**, v. 276, n. 4 20-4, p. 688–694, 1999. Citado na p. 26.
- PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to Spectroscopy**. 5ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2014. P. 784. Citado nas pp. 51, 52.

PFENNIG, B. W. **Principles of Inorganic Chemistry**. 1ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. P. 760. Citado nas pp. 33, 34, 106.

PIERRI, A.; HUANG, P.; GARCIA, J.; STANFILL, J.; CHUI, M.; WU, G.; ZHENG, N.; FORD, P. A photoCORM nanocarrier for CO release using NIR light. **Chemical Communications**, v. 51, n. 11, p. 2072–2075, 2015. Citado na p. 73.

PINTO, M.; MASCHARAK, P. Light-assisted and remote delivery of carbon monoxide to malignant cells and tissues: Photochemotherapy in the spotlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 42, p. 100341, 2020. Citado nas pp. 31, 32.

POL, O. The role of carbon monoxide, heme oxygenase 1, and the Nrf2 transcription factor in the modulation of chronic pain and their interactions with opioids and cannabinoids. **Medicinal Research Reviews**, v. 41, n. 1, p. 136–155, 2021. Citado na p. 31.

POPOVA, M.; LAZARUS, L.; AYAD, S.; BENNINGHOFF, A.; BERREAU, L. Visible-Light-Activated Quinolone Carbon-Monoxide-Releasing Molecule: Prodrug and Albumin-Assisted Delivery Enables Anticancer and Potent Anti-Inflammatory Effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 30, p. 9721–9729, 2018. Citado na p. 31.

PORDEL, S.; SCHRAGE, B.; ZIEGLER, C.; WHITE, Jessica K. Impact of steric bulk on photoinduced ligand exchange reactions in Mn(I) photoCORMs. **Inorganica Chimica Acta**, v. 511, p. 119845, 2020. Citado na p. 73.

PORDEL, S.; WHITE, J. Impact of Mn(I) photoCORM ligand set on photochemical intermediate formation during visible light-activated CO release. **Inorganica Chimica Acta**, v. 500, p. 119206, 2020. Citado nas pp. 121, 123.

RIMMER, R. Dale; PIERRI, A.; FORD, P. Photochemically activated carbon monoxide release for biological targets. Toward developing air-stable photoCORMs labilized by visible light. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15-16, p. 1509–1519, 2012. Citado na p. 31.

ROMANSKI, S.; STAMELLOU, E.; JARABA, J.; STORZ, D.; KRÄMER, B.; HAFNER, M.; AMSLINGER, S.; SCHMALZ, H.; YARD, B. Enzyme-triggered CO-releasing molecules (ET-CORMs): Evaluation of biological activity in relation to

their structure. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 65, p. 78–88, 2013. Citado na p. 31.

ROMÃO, C.; BLÄTTLER, W.; SEIXAS, J.; BERNARDES, G. Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 9, p. 3571, 2012. Citado nas pp. 25, 27, 36.

ROSE, J.; WANG, L.; XU, Q.; MCTIERNAN, C.; SHIVA, S.; TEJERO, J.; GLADWIN, M. Carbon Monoxide Poisoning: Pathogenesis, Management, and Future Directions of Therapy. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 195, n. 5, p. 596–606, 2017. Citado na p. 25.

RYTER, S.; ALAM, J.; CHOI, A. Heme oxygenase-1/carbon monoxide: From basic science to therapeutic applications. **Physiological Reviews**, v. 86, n. 2, p. 583–650, 2006. Citado na p. 26.

SACHS, U.; SCHAPER, G.; WINKLER, D.; KRATZERT, D.; KURZ, P. Light- or oxidation-triggered CO release from $[\text{Mn}^I(\text{CO})_3(\kappa^3\text{-L})]$ complexes: reaction intermediates and a new synthetic route to $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{L})_2]$ compounds. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 43, p. 17464–17473, 2016. Citado nas pp. 32, 69, 105, 121, 123.

SANDOUKA, A.; FULLER, B.; MANN, B.; GREEN, C.; FORESTI, R.; MOTTERLINI, R. Treatment with CO-RMs during cold storage improves renal function at reperfusion. **Kidney International**, v. 69, n. 2, p. 239–247, 2006. Citado na p. 26.

SCHATZSCHNEIDER, U. Novel lead structures and activation mechanisms for CO-releasing molecules (CORMs). **British Journal of Pharmacology**, v. 172, n. 6, p. 1638–1650, 2015. Citado na p. 32.

SCHATZSCHNEIDER, U. PhotoCORMs: Light-triggered release of carbon monoxide from the coordination sphere of transition metal complexes for biological applications. **Inorganica Chimica Acta**, Elsevier, v. 374, n. 1, p. 19–23, 2011. Citado nas pp. 31, 32.

SEIXAS, J. *et al.* Characterization of a versatile organometallic pro-drug (CORM) for experimental CO based therapeutics. **Dalton Trans.**, v. 42, n. 17, p. 5985–5998, 2013. Citado na p. 31.

SHELDRICK, G. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015. Citado na p. 39.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.; BRYCE, David L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014. P. 464. Citado na p. 50.

SJÖSTRAND, T. Endogenous Formation of Carbon Monoxide in Man. **Nature**, v. 164, n. 4170, p. 580–581, 1949. Citado na p. 25.

SJÖSTRAND, T. The Formation of Carbon Monoxide by in Vitro Decomposition of Haemoglobin in Bile Pigments. **Acta Physiologica Scandinavica**, v. 26, n. 4, p. 328–333, 1952. Citado na p. 25.

SJÖSTRAND, T. Endogenous Formation of Carbon Monoxide. The Co Concentration in the Inspired and Expired Air of Hospital Patients. **Acta Physiologica Scandinavica**, v. 22, n. 2-3, p. 137–141, 1951. Citado na p. 25.

SKELTON, B.; TOLHURST, V.; WHITE, A.; WILLIAMS, A.; WILSON, A. Synthesis and spectroscopic studies of organometallic Mn(I) complexes containing the novel mixed donor ligands 2-MeSeCH_(2-n)(SiMe₃)_nC₅H₄N (*n*=0-2). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 674, n. 1-2, p. 38–44, 2003. Citado nas pp. 87, 88.

SPEK, A. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography**, v. 65, n. 2, p. 148–155, 2009. Citado na p. 39.

STAMELLOU, E. *et al.* Different design of enzyme-triggered CO-releasing molecules (ET-CORMs) reveals quantitative differences in biological activities in terms of toxicity and inflammation. **Redox Biology**, v. 2, n. 1, p. 739–748, 2014. Citado na p. 31.

STEPHANOS, J.; ADISSON, A. **Chemistry of Metalloproteins**. 1ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. P. 443. Citado na p. 24.

STEPHENS, P.; DEVLIN, F.; CHABALOWSKI, C.; FRISCH, M. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994. Citado nas pp. 40, 78.

STROHALM, M.; KAVAN, D.; NOVÁK, P.; VOLNÝ, M.; HAVLÍČEK, V. mMass 3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 11, p. 4648–4651, 2010. Citado nas pp. 63, 95.

TIEN VO, T.; VO, Q.; TUAN, V.; WEE, Y.; CHENG, H.; LEE, I. The potentials of carbon monoxide-releasing molecules in cancer treatment: An outlook from ROS biology and medicine. **Redox Biology**, v. 46, p. 102124, 2021. Citado nas pp. 25, 31.

ÜSTÜN, E.; ÇOL AYVAZ, M.; SÖNMEZ ÇELEBI, M.; AŞCI, G.; DEMIR, S.; ÖZDEMİR, İ. Structure, CO-releasing property, electrochemistry, DFT calculation, and antioxidant activity of benzimidazole derivative substituted $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{L}]\text{PF}_6$ type novel manganese complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 450, p. 182–189, 2016. Citado nas pp. 34, 35.

VERMA, A.; HIRSCH, D.; GLATT, C.; RONNETT, G.; SNYDER, S. Carbon Monoxide: a Putative Neural Messenger. **Science**, v. 259, n. 5093, p. 381–384, 1993. Citado na p. 26.

VÍTEK, L. *et al.* Antiproliferative effects of carbon monoxide on pancreatic cancer. **Digestive and Liver Disease**, v. 46, n. 4, p. 369–375, 2014. Citado na p. 26.

WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1057–1065, 2006. Citado nas pp. 40, 78.

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**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005. Citado nas pp. 40, 78.

WEISS, V.; AMORIM, A.; XAVIER, F.; BORTOLUZZI, A.; NEVES, A.; PERALTA, R. Light Response of Three Water-Soluble MnI PhotoCORMs: Spectroscopic Features and CO Release Investigation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 12, 2019. Citado nas pp. 31, 105.

WEISS, V. *et al.* Luminescent PhotoCORMs: Enabling/Disabling CO Delivery upon Blue Light Irradiation. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 13078–13090, 2020. Citado nas pp. 45, 99, 105.

- WEISS, Vitor C. **Estudos Mecanísticos de Novos FotoCORMs de Mn(I) e Re(I) Solúveis em Água ou com Luminescência Rastreável Para Possíveis Aplicações Biológicas**. 2020. F. 221. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC. Citado na p. 33.
- WILKINSON, W.; KEMP, P. Carbon monoxide: an emerging regulator of ion channels. **The Journal of Physiology**, v. 589, n. 13, p. 3055–3062, 2011. Citado na p. 26.
- WILLIAMS, D. B.; LAWTON, M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 24, p. 8351–8354, 2010. Citado na p. 37.
- WIRTH, T. **Organoselenium chemistry: synthesis and reactions**. 1ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2012. P. 462. Citado na p. 49.
- WIRTH, T. Small Organoselenium Compounds: More than just Glutathione Peroxidase Mimics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 35, p. 10074–10076, 2015. Citado na p. 36.
- YAN, H.; DU, J.; ZHU, S.; NIE, G.; ZHANG, H.; GU, Z.; ZHAO, Y. Emerging Delivery Strategies of Carbon Monoxide for Therapeutic Applications: from CO Gas to CO Releasing Nanomaterials. **Small**, v. 15, n. 49, 2019. Citado na p. 31.
- YANG, F.; ZHAO, J.; WANG, J. Two-Dimensional Infrared Study of ^{13}C -Natural Abundant Vibrational Transition Reveals Intramolecular Vibrational Redistribution Rather than Fluxional Exchange in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 7, p. 1304–1311, 2016. Citado nas pp. 87, 88.
- YANG, X.; CAESTECKER, M.; OTTERBEIN, L.; WANG, B. Carbon monoxide: An emerging therapy for acute kidney injury. **Medicinal Research Reviews**, v. 40, n. 4, p. 1147–1177, 2020. Citado na p. 30.
- YANG, X.; LU, W.; WANG, M.; TAN, C.; WANG, B. “CO in a pill”: Towards oral delivery of carbon monoxide for therapeutic applications. **Journal of Controlled Release**, v. 338, p. 593–609, 2021. Citado na p. 31.
- ZHENG, Y. *et al.* Enrichment-triggered prodrug activation demonstrated through mitochondria-targeted delivery of doxorubicin and carbon monoxide. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 787–794, 2018. Citado na p. 31.

ZHOU, Y.; YU, W.; CAO, J.; GAO, H. Harnessing carbon monoxide-releasing platforms for cancer therapy. **Biomaterials**, v. 255, p. 120193, 2020. Citado na p. 31.

Apêndices

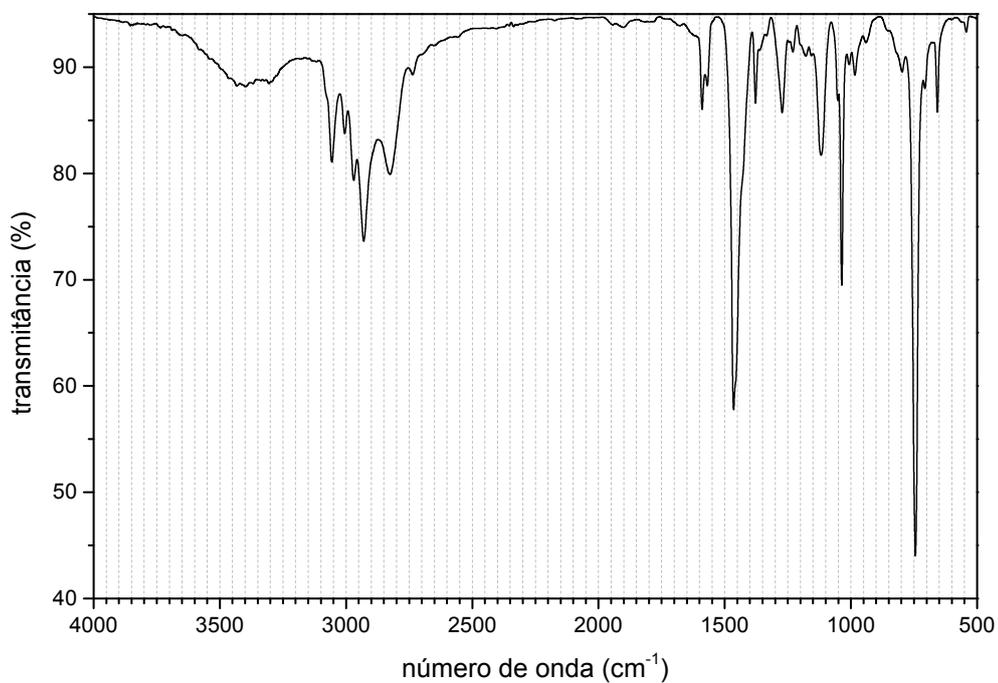
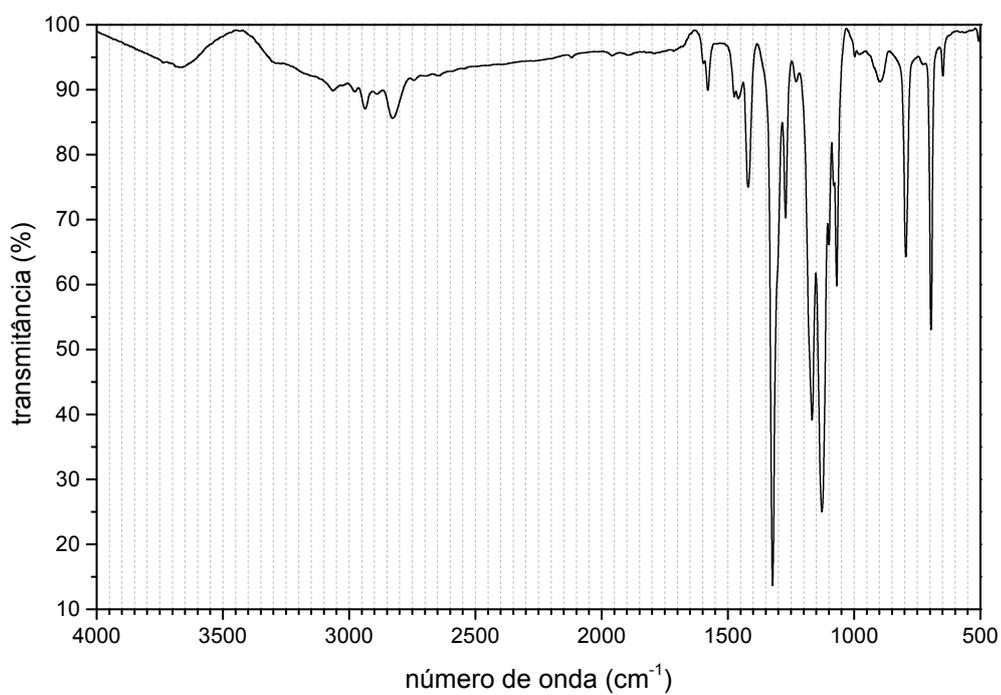
APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS LIGANTESFigura 89 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante ***o*-CH₃**.Figura 90 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante ***m*-CF₃**.

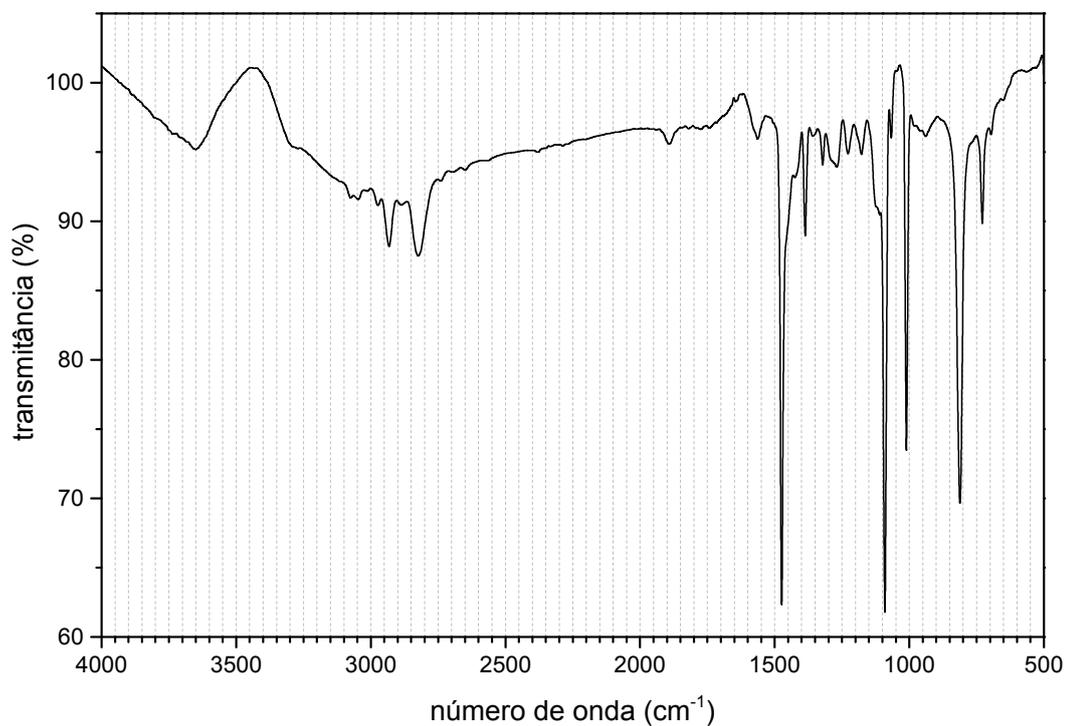
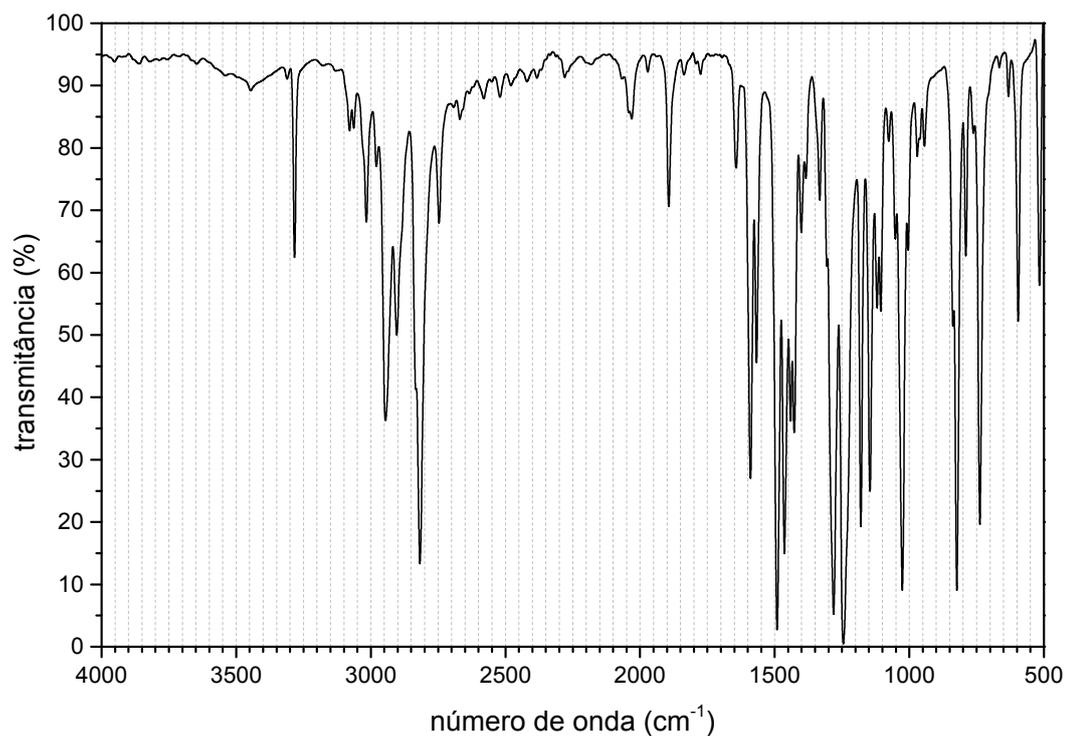
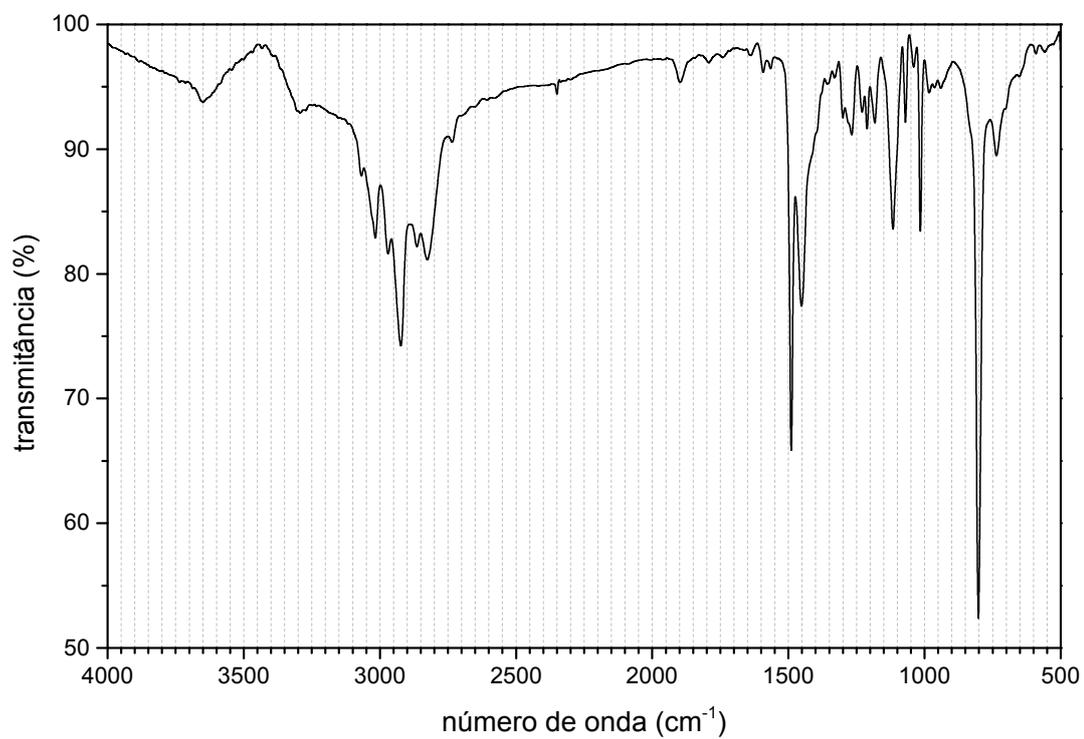
Figura 91 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante ***p*-Cl**.Figura 92 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante ***p*-OCH₃**.

Figura 93 – Espectro de infravermelho em KBr do ligante *p*-CH₃.

APÊNDICE B – ESPETROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^1H , ^{13}C E ^{77}Se) DOS LIGANTES

Figura 94 – Espectro de ^1H NMR do ligante ***o*-CH₃** em CDCl_3 (400 MHz).

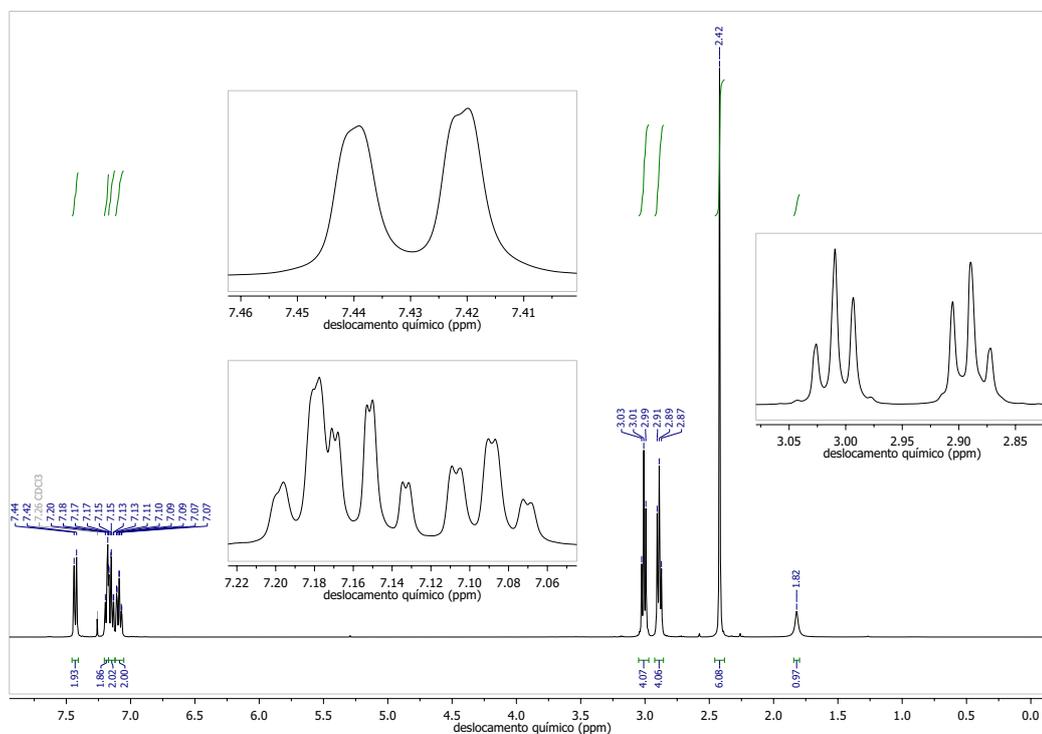


Figura 95 – Espectro de ^1H NMR do ligante ***m*-CF₃** em CDCl_3 (400 MHz).

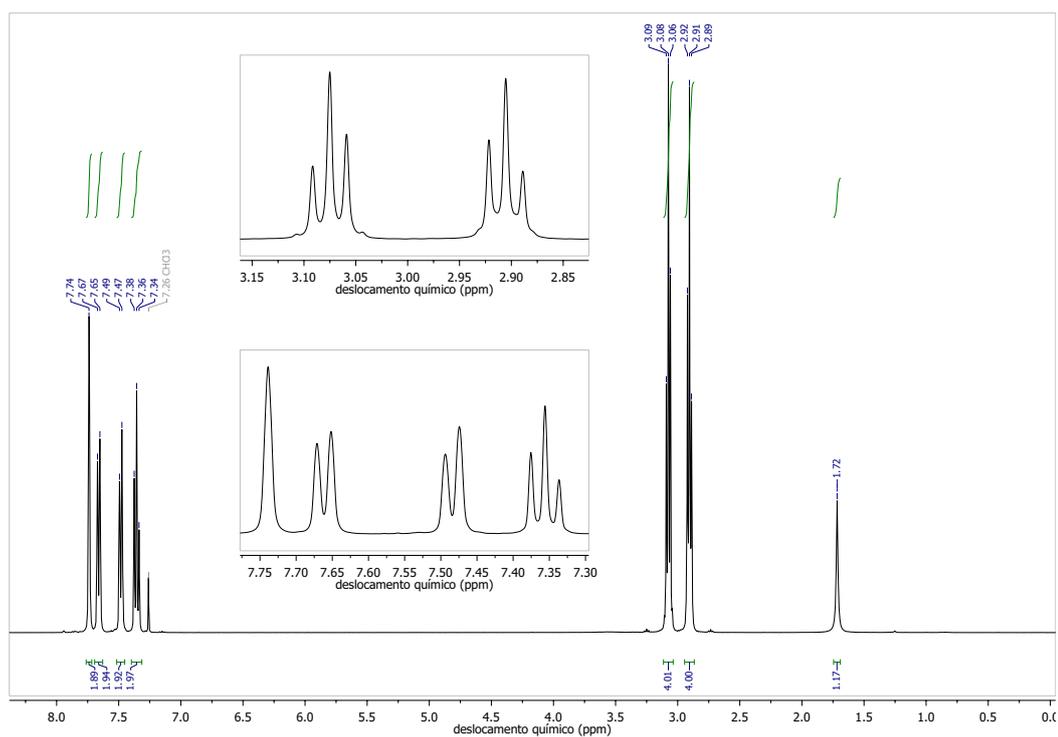
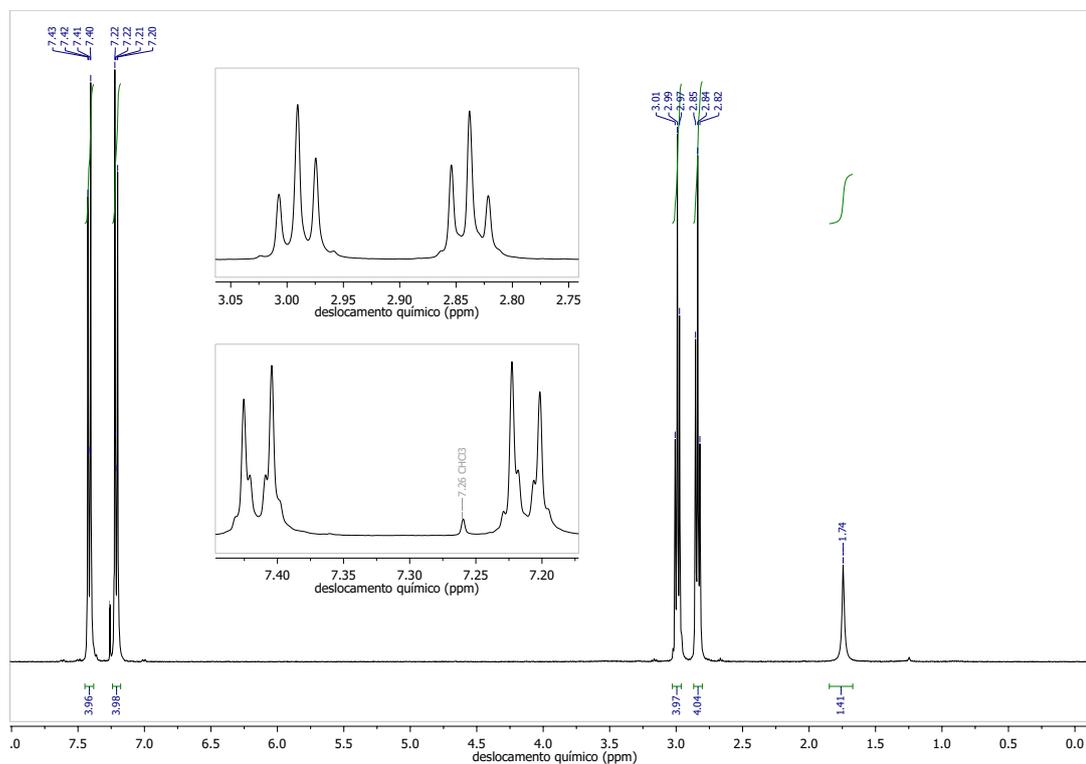


Figura 96 – Espectro de ^1H NMR do ligante **p-Cl** em CDCl_3 (400 MHz).



Fonte – Elaborada pelo autor.

Figura 97 – Espectro de ^1H NMR do ligante **p-OCH₃** em CDCl_3 (400 MHz).

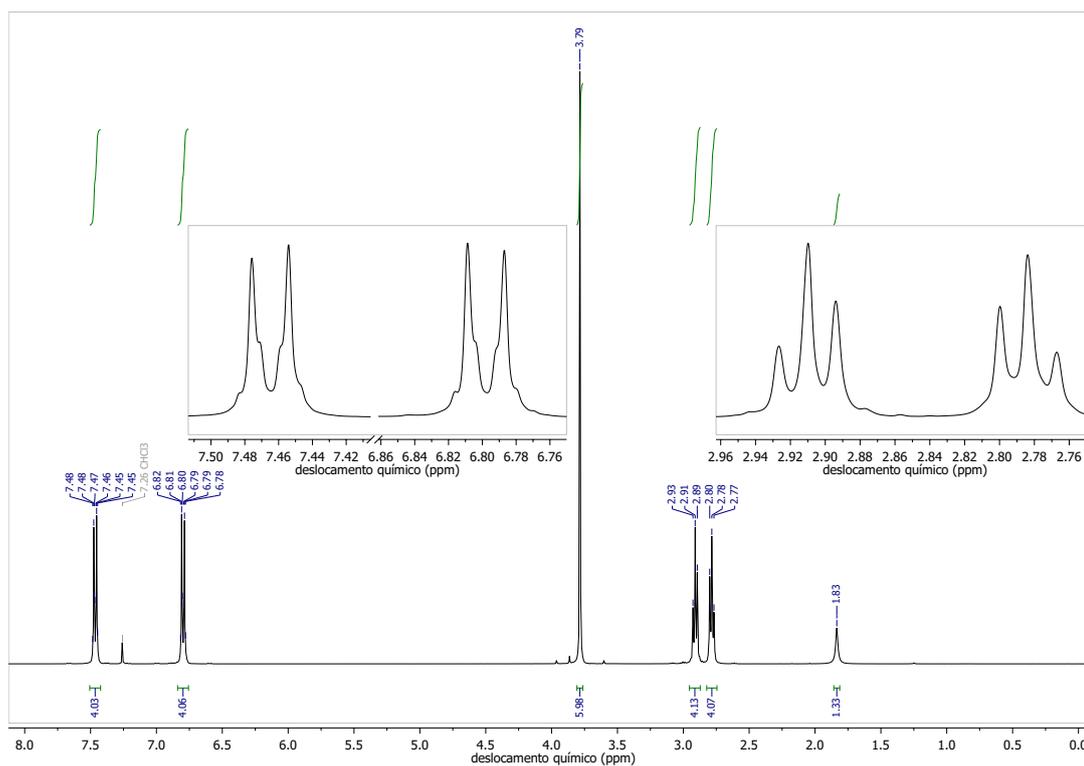


Figura 98 – Espectro de ^1H NMR do ligante *p*- CH_3 em CDCl_3 (400 MHz).

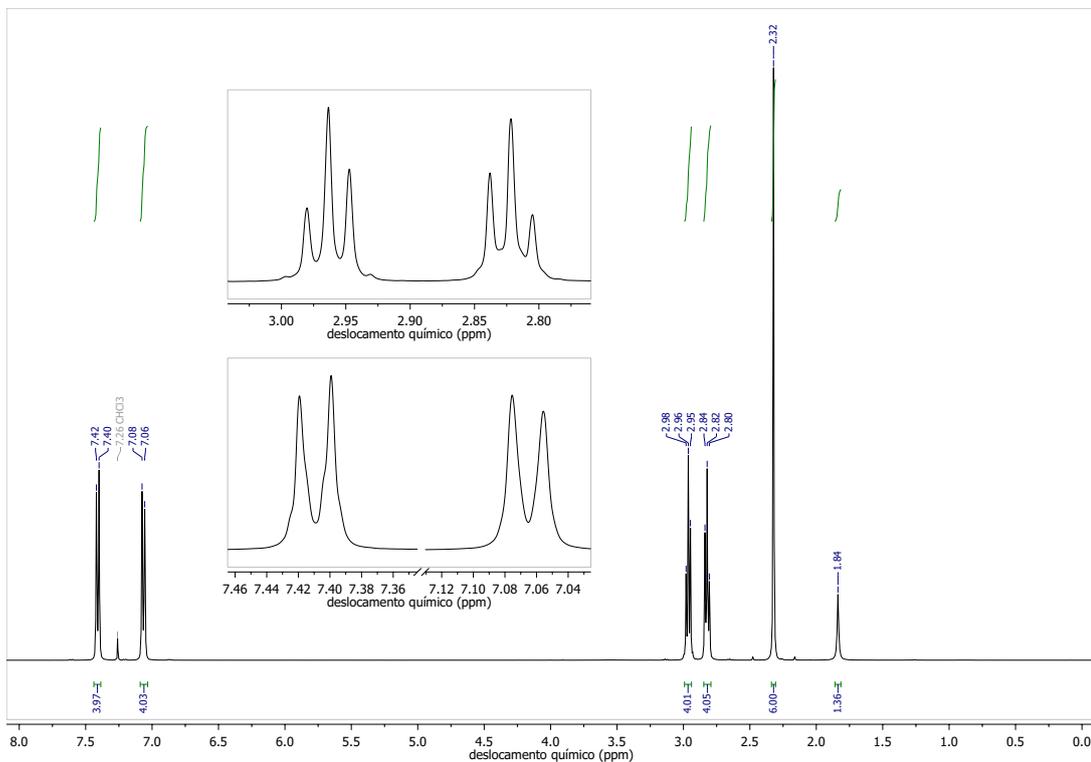


Figura 99 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante *o*- CH_3 em CDCl_3 (101 MHz).

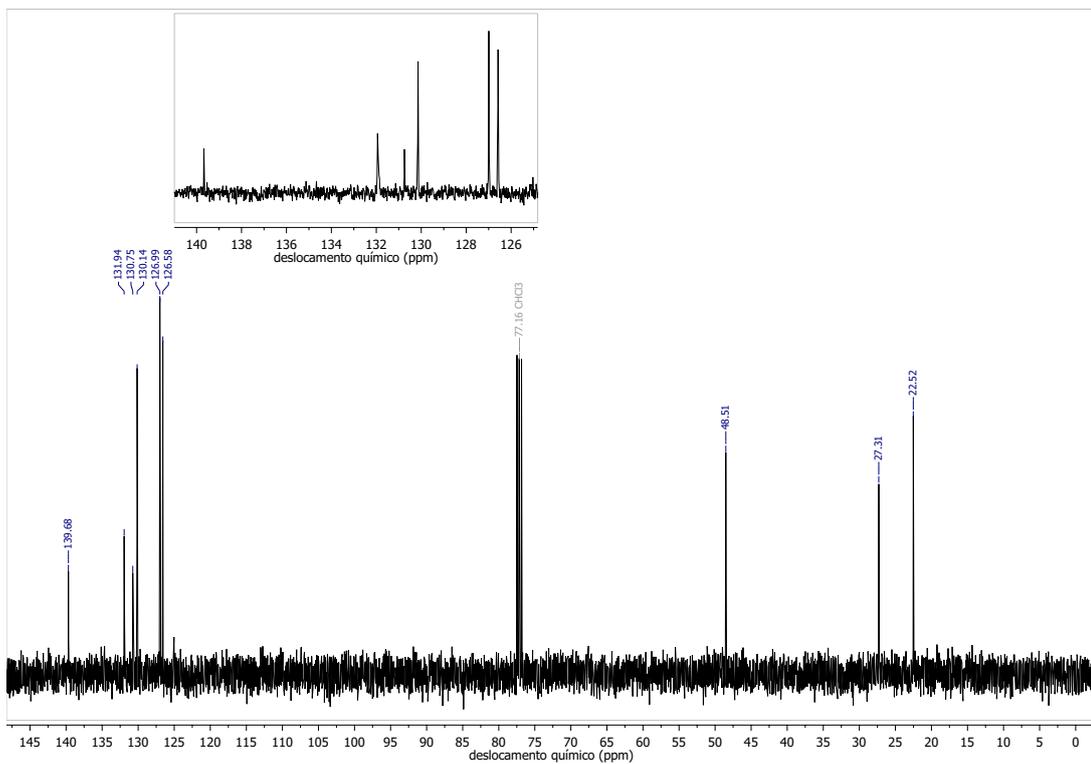


Figura 100 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante *m*- CF_3 em CDCl_3 (101 MHz).

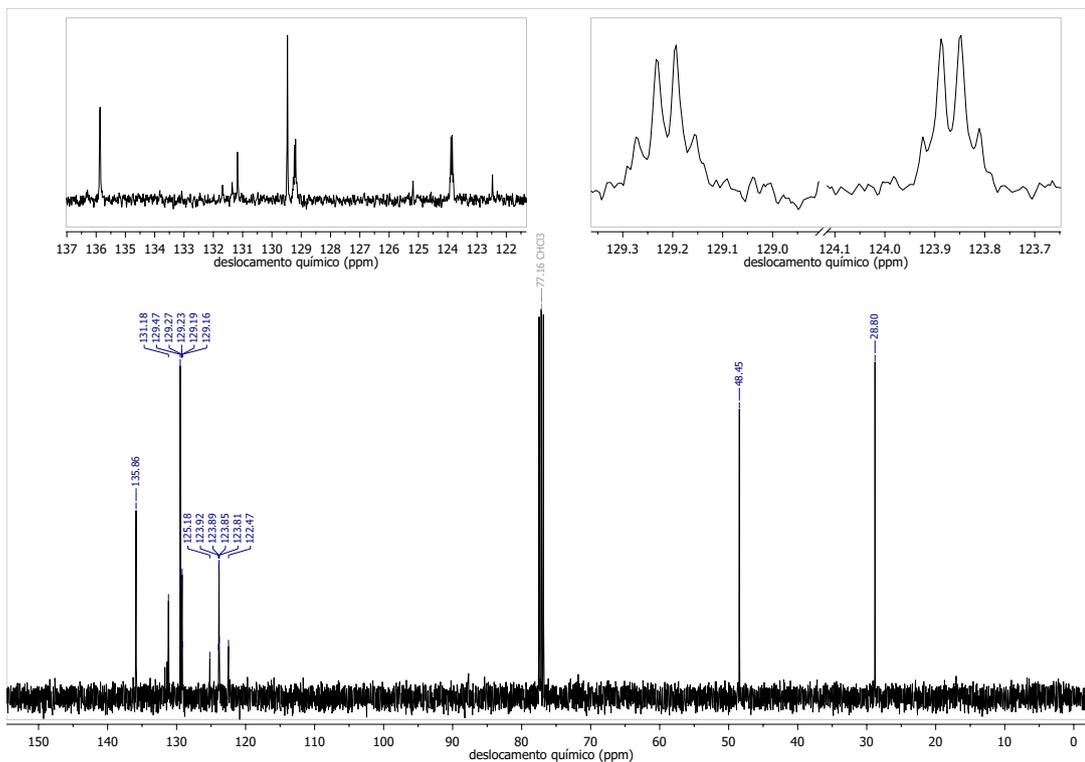


Figura 101 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante *p*- Cl em CDCl_3 (101 MHz).

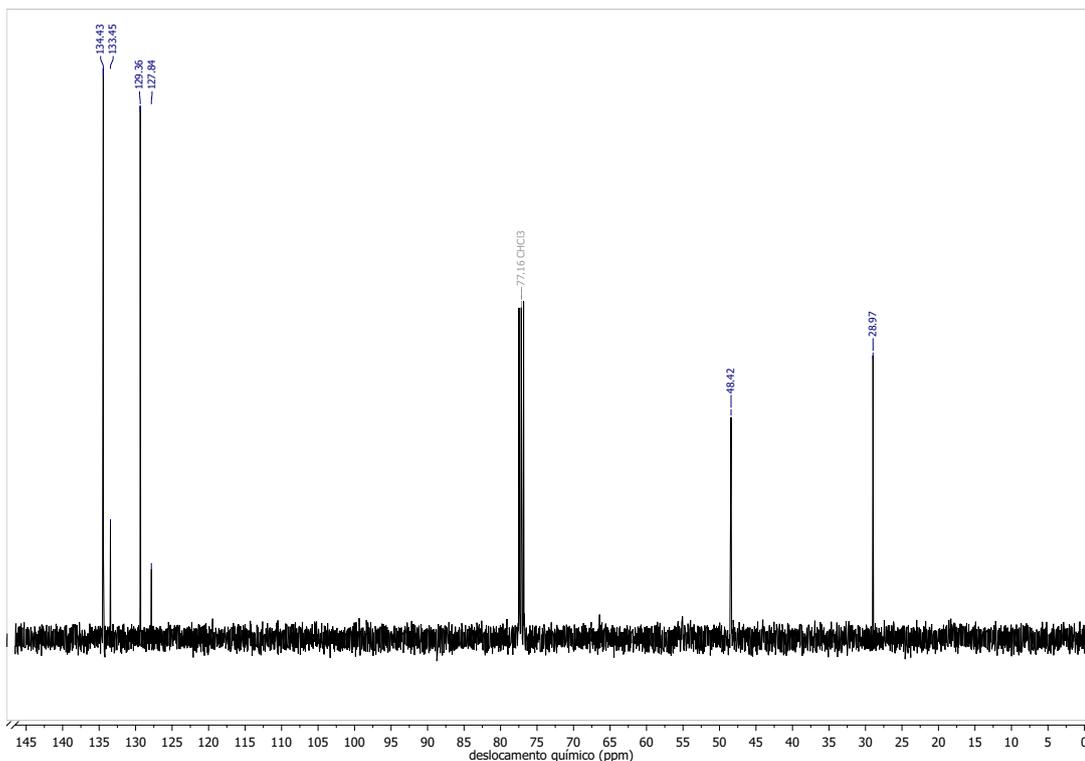


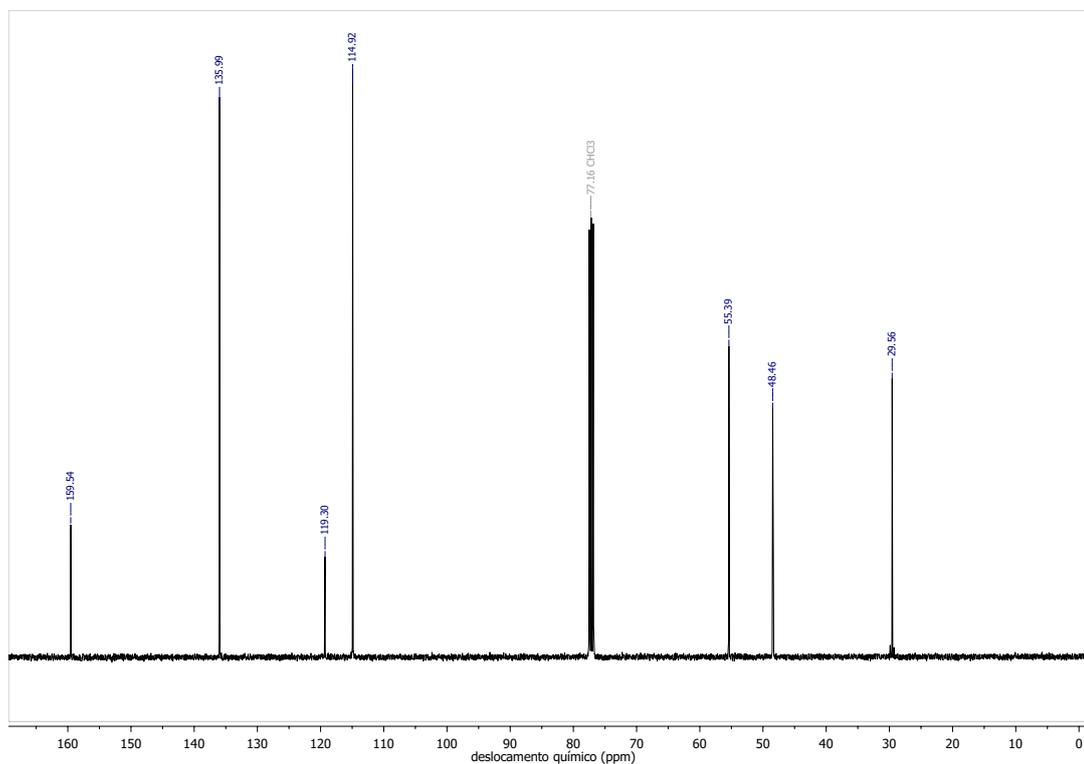
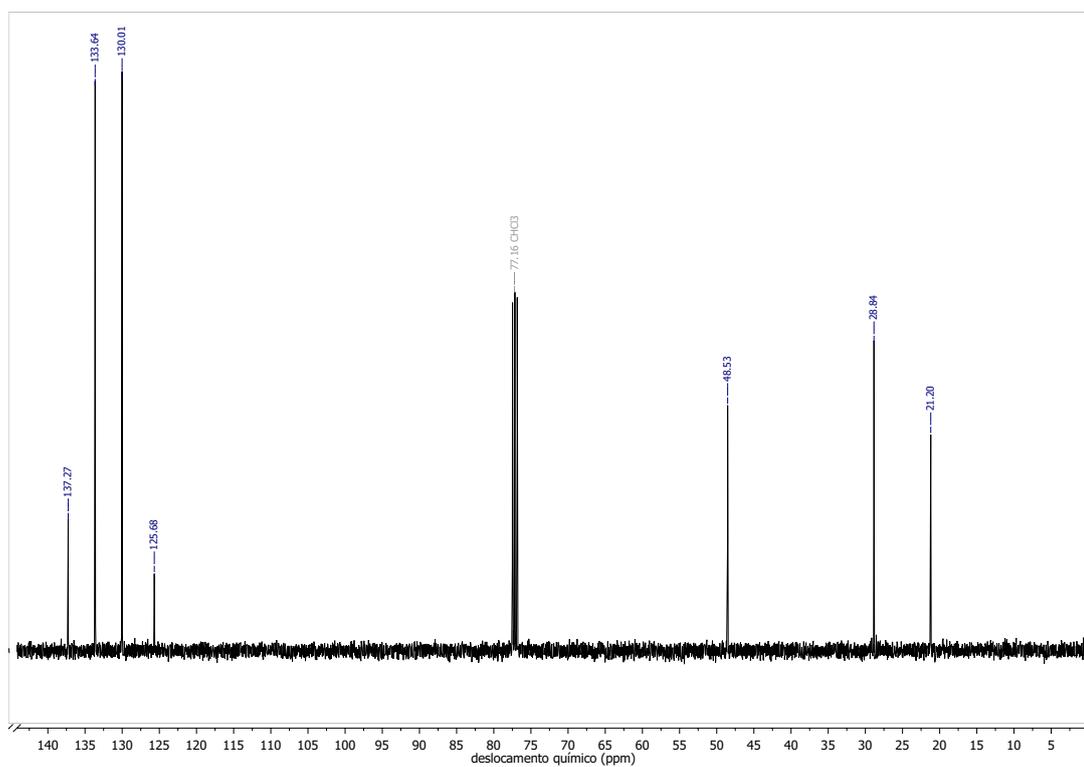
Figura 102 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante $p\text{-OCH}_3$ em CDCl_3 (101 MHz).Figura 103 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante $p\text{-CH}_3$ em CDCl_3 (101 MHz).

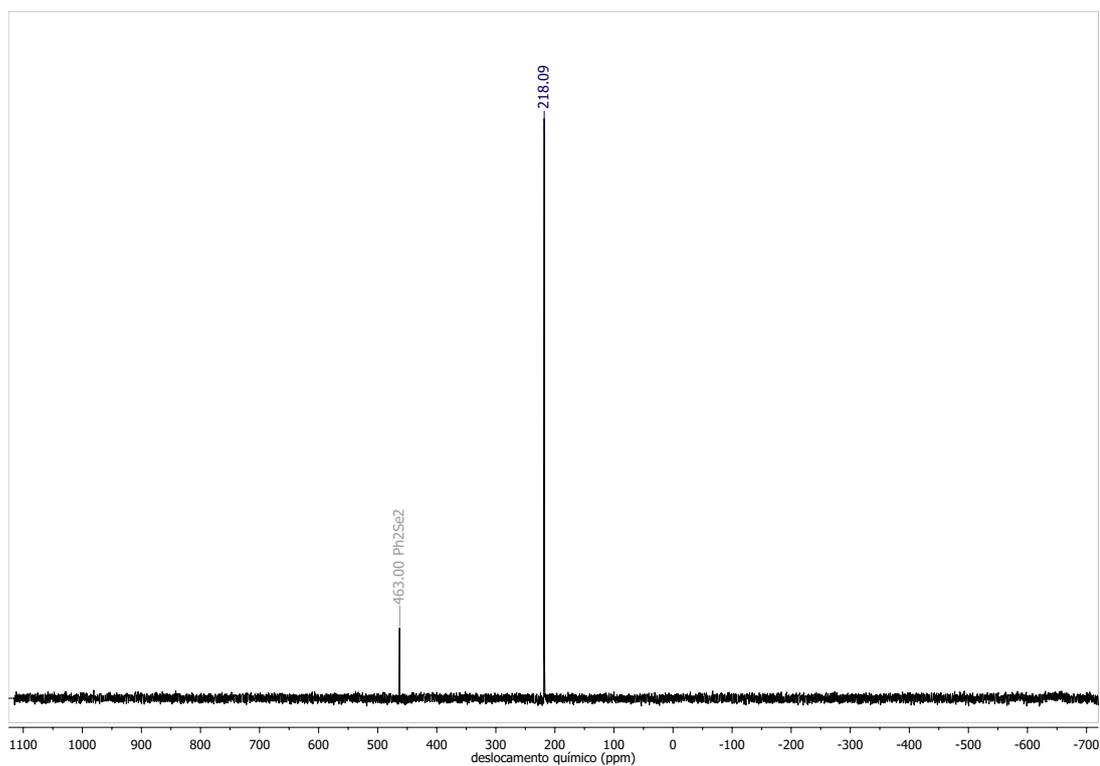
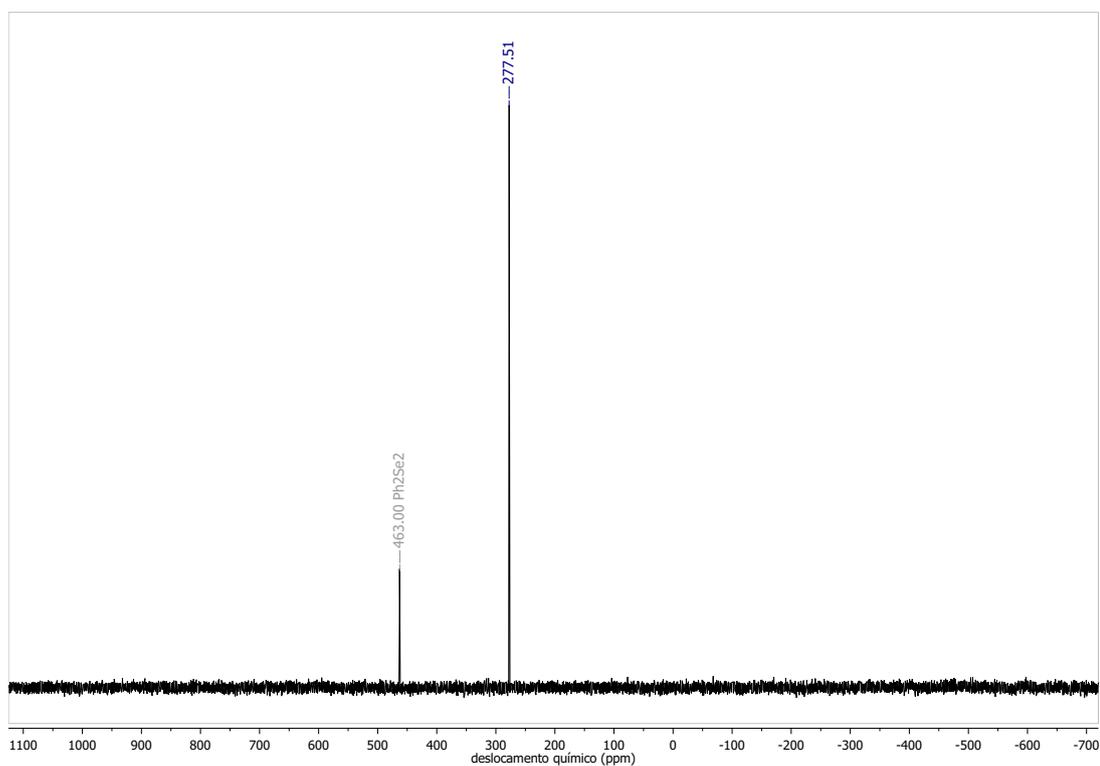
Figura 104 – Espectro de ^{77}Se NMR do ligante ***o*-CH₃** em CDCl_3 (38 MHz).Figura 105 – Espectro de ^{77}Se NMR do ligante ***m*-CF₃** em CDCl_3 (38 MHz).

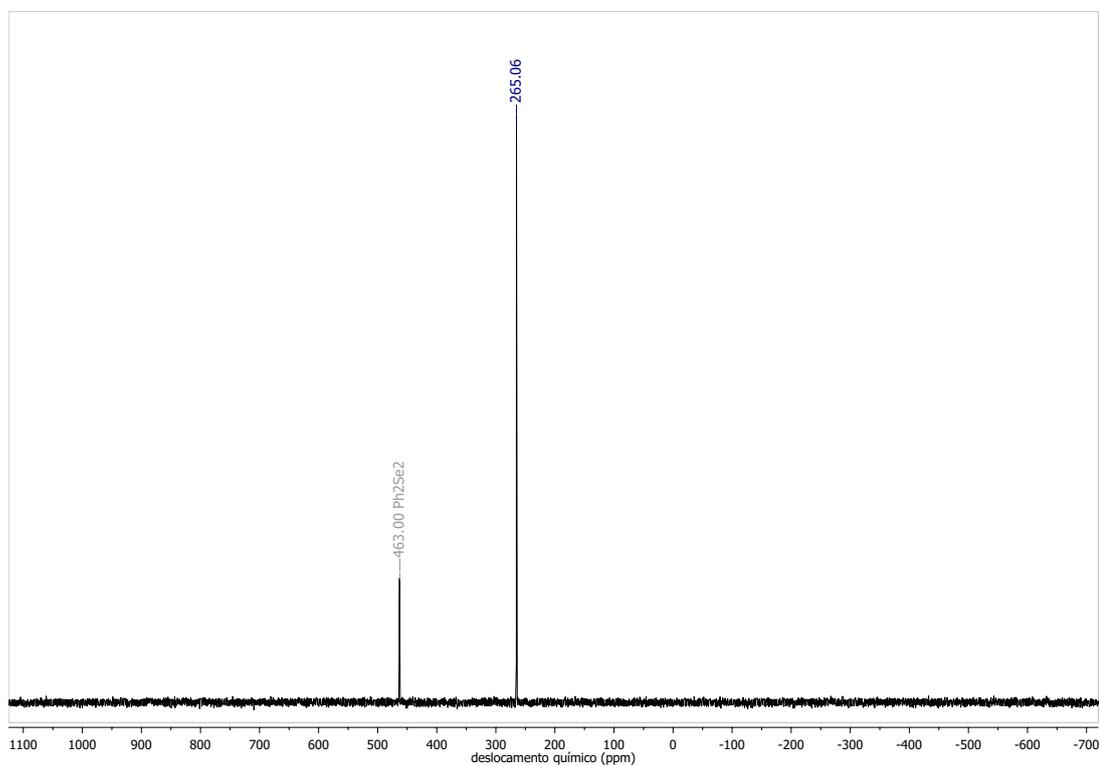
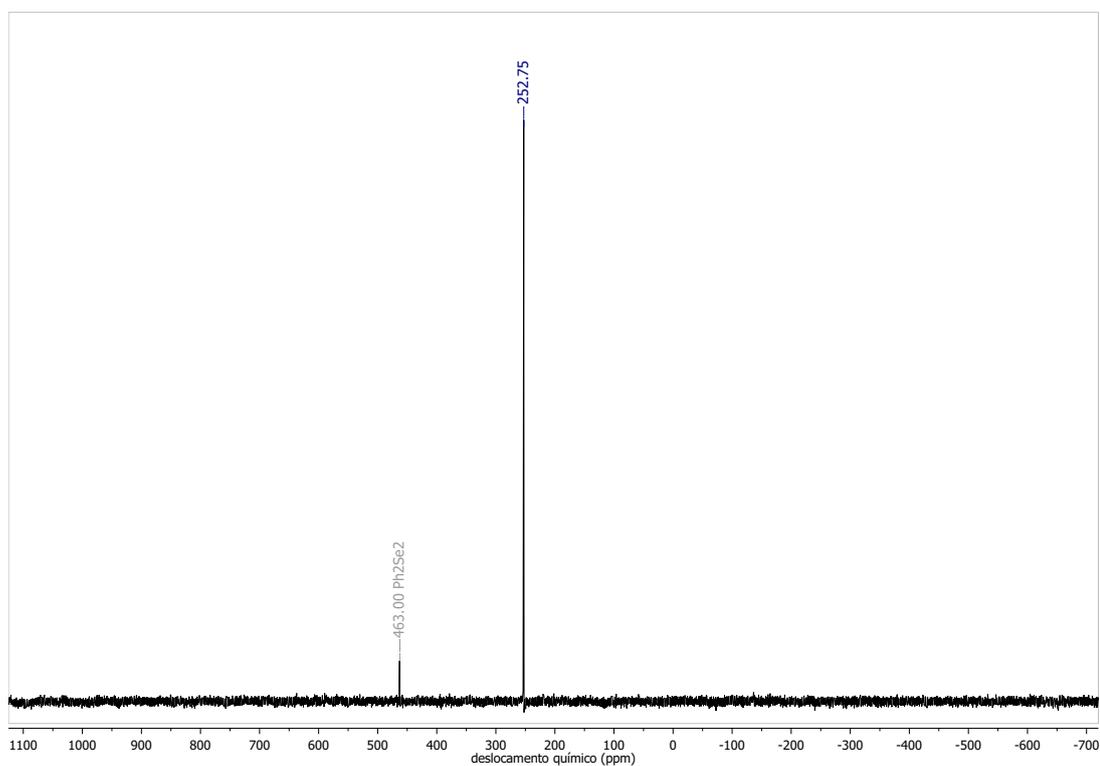
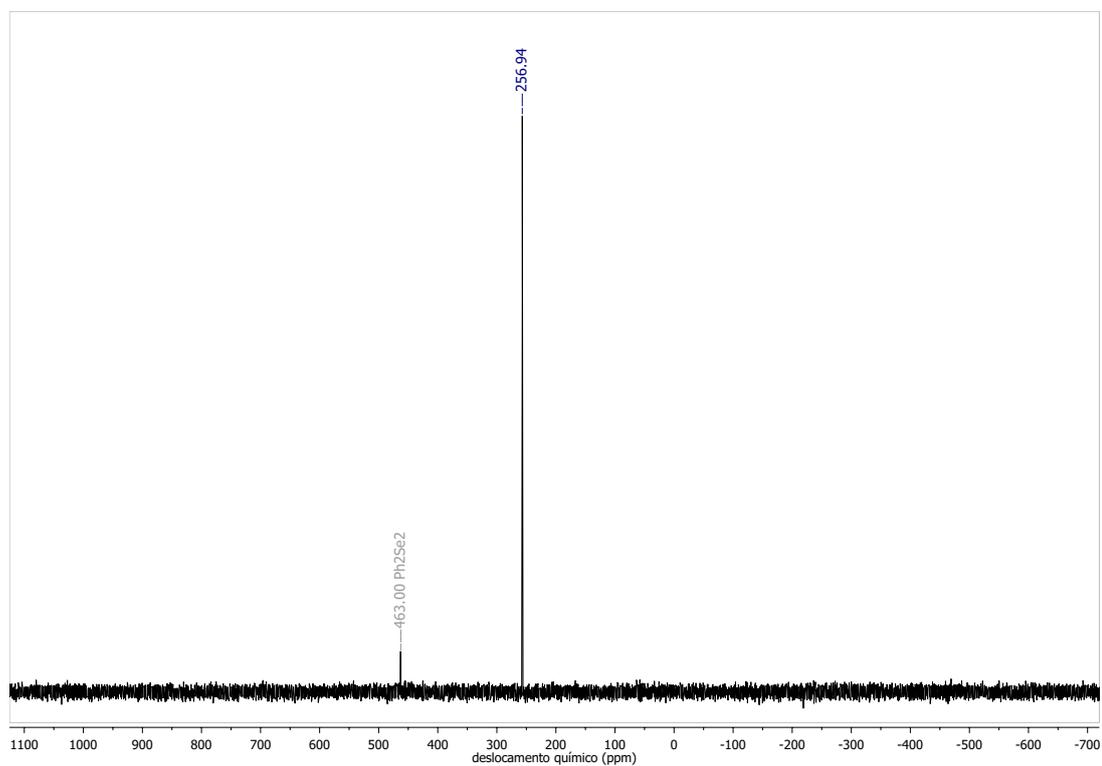
Figura 106 – Espectro de ^{77}Se NMR do ligante ***p*-Cl** em CDCl_3 (38 MHz).Figura 107 – Espectro de ^{77}Se NMR do ligante ***p*-OCH₃** em CDCl_3 (38 MHz).

Figura 108 – Espectro de ^{77}Se NMR do ligante $p\text{-CH}_3$ em CDCl_3 (38 MHz).

APÊNDICE C – DADOS CRISTALOGRÁFICOS

Figura 109 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(o-CH₃)**. Elipsóides com 50% de probabilidade.

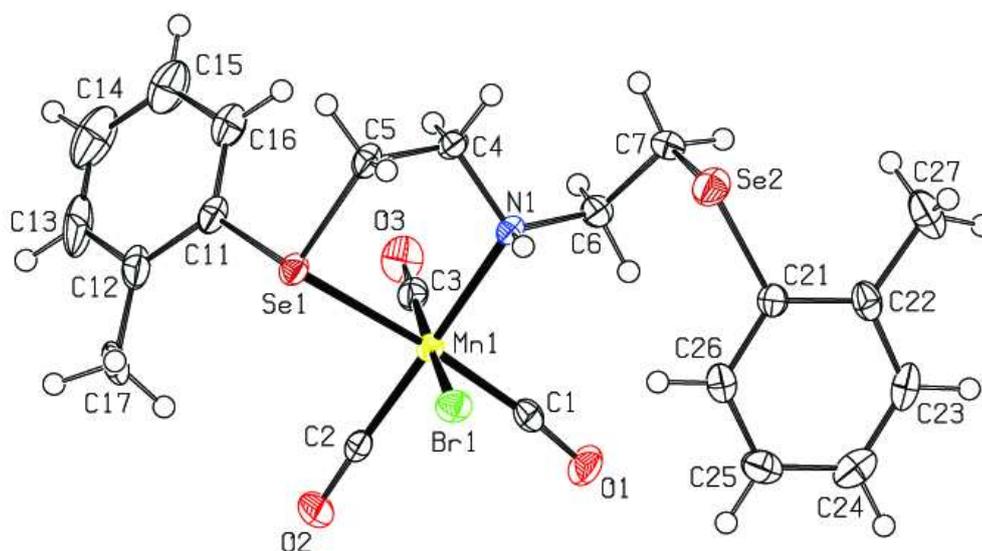


Tabela 22 – Dados cristalográfico e refinamento do composto **Mn(o-CH₃)**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₃ Br Mn N O ₃ Se ₂	
Massa molecular	630,17	
Temperatura (K)	150(2)	
Comprimento de onda (Å)	0,71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensões da cela unitária	a = 13,1607(9)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12,1226(8)	$\beta = 103,543(2)^\circ$
	c = 14,9077(9)	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2312,3(3)	
Z	4	
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,810	
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	5,469	
F(000)	1232	
Tamanho do cristal (mm ³)	0,400 × 0,200 × 0,120	
Intervalo de teta para coleta de dados (°)	1,592 to 30,543	
Intervalo dos índices	-18 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflexões coletadas	24270	
Reflexões independentes	7062 [R(int) = 0,0456]	
Completude para theta = 25,242° (%)	100,0	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7461 e 0,4604	
Método de refino	Full-matrix least-square on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7062 / 0 / 264	
Goodness-of-fit em F ²	1,088	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0458, wR2 = 0,0697	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0801, wR2 = 0,0774	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco (e ⁻³)	1,3171 e -1,102	

Tabela 23 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto **Mn(o-CH₃)**.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)		Ângulo de torção (°)	
Mn(1)-C(3)	1,797(3)	C(3)-Mn(1)-C(1)	91,54(15)	Se(1)-C(4)-C(5)-N(1)	-51.4(3)
Mn(1)-C(1)	1,803(3)	C(3)-Mn(1)-C(2)	92,51(15)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	-177.5(3)
Mn(1)-C(2)	1,806(3)	C(1)-Mn(1)-C(2)	86,12(14)	C(4)-C(5)-N(1)-Mn(1)	51.8(3)
Mn(1)-N(1)	2,132(3)	C(3)-Mn(1)-N(1)	90,77(13)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	65.8(4)
Mn(1)-Se(1)	2,4730(6)	C(1)-Mn(1)-N(1)	176,66(12)	Mn(1)-N(1)-C(6)-C(7)	-164.8(2)
Mn(1)-Br(1)	2,5215(6)	C(2)-Mn(1)-N(1)	96,19(12)	N(1)-C(6)-C(7)-Se(2)	57.1(3)
C(1)-O(1)	1,145(4)	C(3)-Mn(1)-Se(1)	94,69(10)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0.8(5)
C(2)-O(2)	1,149(4)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	91,12(10)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.5(3)
C(3)-O(3)	1,146(4)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	172,36(11)	C(16)-C(11)-C(12)-C(17)	-178.5(4)
Se(1)-C(11)	1,934(3)	N(1)-Mn(1)-Se(1)	86,29(7)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(17)	0.1(5)
Se(1)-C(4)	1,960(3)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	174,43(10)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.3(6)
C(4)-C(5)	1,504(5)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	92,98(11)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	178.0(4)
C(5)-N(1)	1,483(4)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	91,04(11)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(7)
N(1)-C(6)	1,487(4)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	84,59(7)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.0(7)
N(1)-H(1N)	0,9110	Se(1)-Mn(1)-Br(1)	81,975(18)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-1.4(6)
C(6)-C(7)	1,526(5)	O(1)-C(1)-Mn(1)	177,0(3)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0.5(5)
C(7)-Se(2)	1,967(4)	O(2)-C(2)-Mn(1)	173,5(3)	Se(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-178.1(3)
Se(2)-C(21)	1,928(3)	O(3)-C(3)-Mn(1)	179,2(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.1(5)
C(11)-C(16)	1,395(5)	O(1)-C(1)-Mn(1)	177,0(3)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(23)	178.8(3)
C(11)-C(12)	1,397(5)	O(2)-C(2)-Mn(1)	173,5(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(27)	-178.7(3)
C(12)-C(13)	1,402(6)	O(3)-C(3)-Mn(1)	179,2(3)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(27)	0.0(5)
C(12)-C(17)	1,506(6)	C(11)-Se(1)-C(4)	102,00(14)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(5)
C(13)-C(14)	1,372(7)	C(11)-Se(1)-Mn(1)	110,73(10)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	178.6(3)
C(14)-C(15)	1,365(7)	C(4)-Se(1)-Mn(1)	94,01(10)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.8(6)
C(15)-C(16)	1,378(5)	C(5)-C(4)-Se(1)	112,6(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.2(5)
C(21)-C(26)	1,392(5)	N(1)-C(5)-C(4)	112,1(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1.2(5)
C(21)-C(22)	1,400(5)	C(5)-N(1)-C(6)	111,0(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.6(5)
C(22)-C(23)	1,394(5)	C(5)-N(1)-Mn(1)	112,50(19)	Se(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.3(3)
C(22)-C(27)	1,506(5)	C(6)-N(1)-Mn(1)	115,17(18)		
C(23)-C(24)	1,372(5)	N(1)-C(6)-C(7)	116,0(3)		
C(24)-C(25)	1,379(5)	C(6)-C(7)-Se(2)	113,5(2)		
C(25)-C(26)	1,382(5)	C(21)-Se(2)-C(7)	97,99(14)		
		C(16)-C(11)-C(12)	120,6(3)		
		C(16)-C(11)-Se(1)	121,4(3)		
		C(12)-C(11)-Se(1)	118,0(3)		
		C(11)-C(12)-C(13)	116,9(4)		
		C(11)-C(12)-C(17)	121,9(4)		
		C(13)-C(12)-C(17)	121,3(4)		
		C(14)-C(13)-C(12)	122,1(4)		
		C(15)-C(14)-C(13)	120,2(4)		
		C(14)-C(15)-C(16)	119,8(4)		
		C(15)-C(16)-C(11)	120,4(4)		
		C(26)-C(21)-C(22)	120,4(3)		
		C(26)-C(21)-Se(2)	118,2(2)		
		C(22)-C(21)-Se(2)	121,4(2)		
		C(23)-C(22)-C(21)	117,1(3)		
		C(23)-C(22)-C(27)	119,7(3)		
		C(21)-C(22)-C(27)	123,1(3)		
		C(24)-C(23)-C(22)	122,5(3)		
		C(23)-C(24)-C(25)	119,8(3)		
		C(24)-C(25)-C(26)	119,4(3)		
		C(25)-C(26)-C(21)	120,8(3)		

Figura 110 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(m-CF₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.

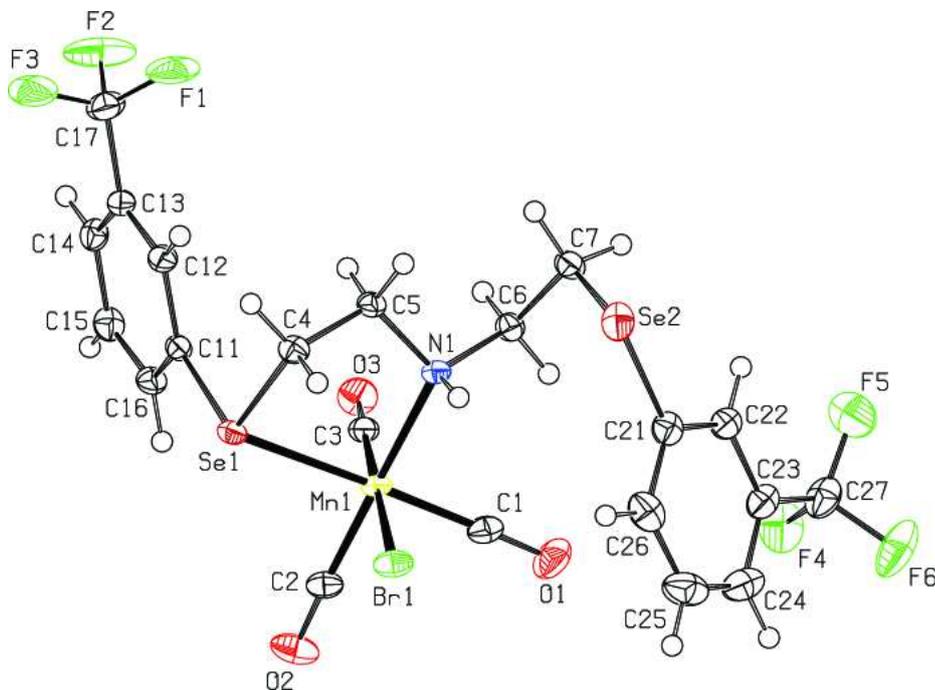


Tabela 24 – Dados cristalográfico e refinamento do composto **Mn(m-CF₃)**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₇ Br F ₆ Mn N O ₃ Se ₂	
Massa molecular	738,12	
Temperatura (K)	150(2)	
Comprimento de onda (Å)	0,71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensões da cela unitária	a = 7,8186(3) Å b = 12,1015(5) Å c = 26,1675(12) Å	α = 90 ° β = 94,5210(10) ° γ = 90 °
Volume (Å ³)	2468,18(18)	
Z	4	
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,986	
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	5,173	
F(000)	1424	
Tamanho do cristal (mm ³)	0,400 × 0,140 × 0,100	
Intervalo de teta para coleta de dados (°)	1,561 to 30,551	
Intervalo dos índices	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -37 ≤ l ≤ 37	
Reflexões coletadas	32585	
Reflexões independentes	7522 [R(int) = 0,0261]	
Completude para theta = 25,242° (%)	100,0	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7461 e 0,5188	
Método de refino	Full-matrix least-square on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7522 / 87 / 346	
Goodness-of-fit em F ²	1,032	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0251, wR2 = 0,0502	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0352, wR2 = 0,0529	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco (e ⁻³)	0,619 e -0,433	

Tabela 25 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto **Mn(m-CF₃)**.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)		Ângulo de torção (°)	
Mn(1)-C(3)	1,7893(18)	C(3)-Mn(1)-C(2)	90,37(8)	Se(1)-C(4)-C(5)-N(1)	-57,71(16)
Mn(1)-C(2)	1,7996(19)	C(3)-Mn(1)-C(1)	90,30(8)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	177,76(14)
Mn(1)-C(1)	1,8194(19)	C(2)-Mn(1)-C(1)	88,29(9)	C(4)-C(5)-N(1)-Mn(1)	44,08(17)
Mn(1)-N(1)	2,1393(14)	C(3)-Mn(1)-N(1)	93,71(7)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	63,50(19)
Mn(1)-Se(1)	2,4880(3)	C(2)-Mn(1)-N(1)	175,81(7)	Mn(1)-N(1)-C(6)-C(7)	-163,09(12)
Mn(1)-Br(1)	2,5305(3)	C(1)-Mn(1)-N(1)	92,65(7)	N(1)-C(6)-C(7)-Se(2)	51,51(18)
C(1)-O(1)	1,138(2)	C(3)-Mn(1)-Se(1)	96,77(6)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-1,3(3)
C(2)-O(2)	1,152(2)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	93,04(6)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-178,06(14)
C(3)-O(3)	1,148(2)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	172,80(6)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1,3(3)
Se(1)-C(11)	1,9361(17)	N(1)-Mn(1)-Se(1)	85,53(4)	C(11)-C(12)-C(13)-C(17)	-178,85(18)
Se(1)-C(4)	1,9527(18)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	179,45(6)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0,2(3)
C(4)-C(5)	1,514(2)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	90,04(6)	C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	179,99(18)
C(5)-N(1)	1,490(2)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	90,09(6)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1,0(3)
N(1)-C(6)	1,488(2)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	85,88(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,9(3)
N(1)-H(1N)	0,8766	Se(1)-Mn(1)-Br(1)	82,834(10)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0,2(3)
C(7)-Se(2)	1,963(2)	O(1)-C(1)-Mn(1)	177,85(18)	Se(1)-C(11)-C(16)-C(15)	177,13(14)
Se(2)-C(21)	1,9227(18)	O(2)-C(2)-Mn(1)	177,24(19)	C(14)-C(13)-C(17)-F(1')	-104,7(9)
C(11)-C(12)	1,393(2)	O(3)-C(3)-Mn(1)	177,24(16)	C(12)-C(13)-C(17)-F(1')	75,5(9)
C(11)-C(16)	1,395(2)	C(11)-Se(1)-C(4)	99,93(7)	C(14)-C(13)-C(17)-F(2')	26,5(8)
C(6)-C(7)	1,523(3)	C(11)-Se(1)-Mn(1)	107,51(5)	C(12)-C(13)-C(17)-F(2')	-153,3(8)
C(12)-C(13)	1,393(2)	C(4)-Se(1)-Mn(1)	92,89(5)	C(14)-C(13)-C(17)-F(3)	95,4(5)
C(13)-C(14)	1,385(3)	C(5)-C(4)-Se(1)	109,99(11)	C(12)-C(13)-C(17)-F(3)	-84,4(5)
C(13)-C(17)	1,504(2)	C(6)-C(7)-Se(2)	113,36(12)	C(14)-C(13)-C(17)-F(1)	-140,4(4)
C(14)-C(15)	1,386(3)	C(12)-C(11)-C(16)	119,74(16)	C(12)-C(13)-C(17)-F(1)	39,7(4)
C(17)-F(1')	1,229(7)	C(12)-C(11)-Se(1)	122,82(13)	C(14)-C(13)-C(17)-F(2)	-24,7(4)
C(17)-F(2')	1,278(4)	N(1)-C(6)-C(7)	115,26(14)	C(12)-C(13)-C(17)-F(2)	155,5(4)
C(17)-F(3)	1,284(4)	C(14)-C(13)-C(12)	121,37(16)	C(14)-C(13)-C(17)-F(3')	139,0(6)
C(17)-F(1)	1,305(5)	N(1)-C(5)-C(4)	110,92(13)	C(12)-C(13)-C(17)-F(3')	-40,9(6)
C(17)-F(2)	1,365(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121,37(16)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,3(3)
C(17)-F(3')	1,369(6)	C(14)-C(13)-C(17)	119,50(16)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(23)	178,40(14)
C(21)-C(22)	1,391(3)	C(12)-C(13)-C(17)	119,13(16)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1,2(3)
C(21)-C(26)	1,393(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118,97(17)	C(21)-C(22)-C(23)-C(27)	177,64(18)
C(22)-C(23)	1,389(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120,64(17)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,7(3)
C(23)-C(24)	1,388(3)	C(6)-N(1)-C(5)	110,29(13)	C(27)-C(23)-C(24)-C(25)	-178,1(2)
C(15)-C(16)	1,386(3)	C(6)-N(1)-Mn(1)	115,91(10)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0,7(3)
C(23)-C(27)	1,498(3)	C(5)-N(1)-Mn(1)	115,36(11)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-1,6(3)
C(24)-C(25)	1,384(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120,11(16)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1,1(3)
C(25)-C(26)	1,390(3)	F(1)-C(17)-C(13)	113,1(3)	Se(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-177,05(16)
C(27)-F(6)	1,336(2)	C(16)-C(11)-Se(1)	117,37(12)	C(24)-C(23)-C(27)-F(6)	-45,9(3)
C(27)-F(5)	1,337(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119,15(16)	C(22)-C(23)-C(27)-F(6)	135,3(2)
C(27)-F(4)	1,343(2)	F(3)-C(17)-F(1)	107,8(4)	C(24)-C(23)-C(27)-F(5)	-166,63(19)
		F(3)-C(17)-F(2)	105,0(3)	C(22)-C(23)-C(27)-F(5)	14,5(3)
		F(1)-C(17)-F(2)	102,6(3)	C(24)-C(23)-C(27)-F(4)	73,6(2)
		F(3)-C(17)-C(13)	114,6(2)	C(22)-C(23)-C(27)-F(4)	-105,2(2)
		C(22)-C(21)-C(26)	119,92(18)		
		C(22)-C(21)-Se(2)	120,66(14)		
		C(26)-C(21)-Se(2)	119,39(15)		
		C(23)-C(22)-C(21)	119,56(18)		
		C(24)-C(23)-C(22)	120,80(19)		
		C(24)-C(23)-C(27)	118,97(18)		
		C(24)-C(25)-C(26)	120,6(2)		
		C(25)-C(26)-C(21)	119,8(2)		
		F(6)-C(27)-F(5)	106,4(2)		
		F(6)-C(27)-F(4)	106,22(16)		
		F(5)-C(27)-F(4)	106,10(19)		
		F(6)-C(27)-C(23)	112,66(19)		
		F(5)-C(27)-C(23)	113,15(17)		
		F(4)-C(27)-C(23)	111,82(19)		

Figura 111 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(p-Cl)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.

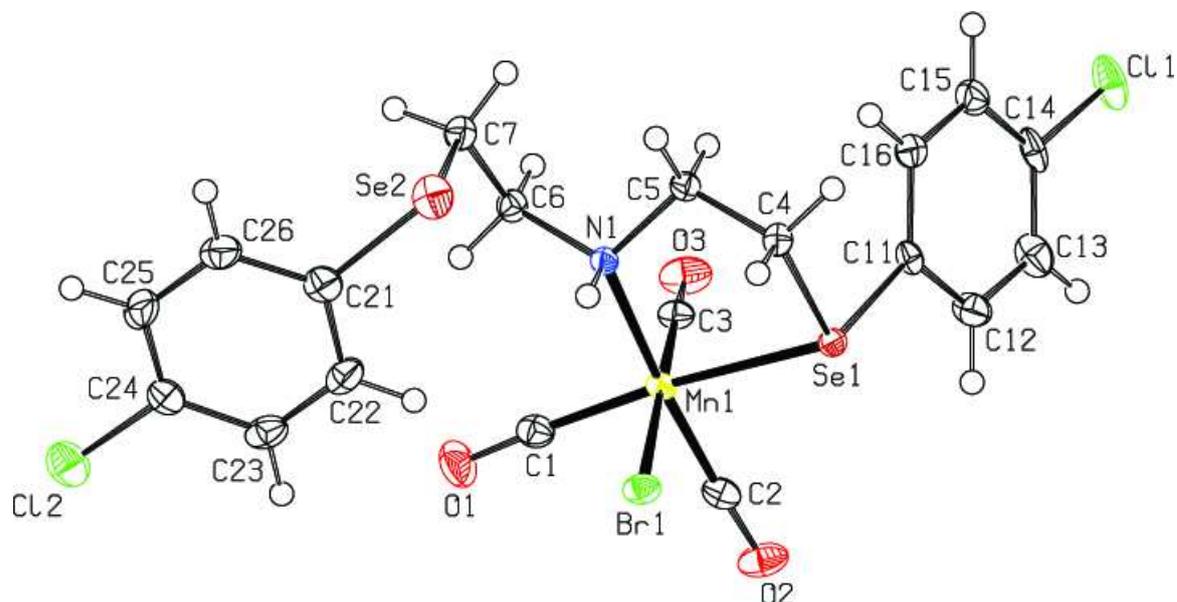


Tabela 26 – Dados cristalográfico e refinamento do composto **Mn(p-Cl)**.

Fórmula empírica	$C_{19}H_{17}BrCl_2MnNO_3Se_2$	
Massa molecular	671,00	
Temperatura (K)	150(2)	
Comprimento de onda (Å)	0,71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensões da cela unitária	a = 11,0199(4) Å b = 13,2640(5) Å c = 15,7873(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,6860(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2274,70(15)	
Z	4	
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,959	
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	5,793	
F(000)	1296	
Tamanho do cristal (mm ³)	0,400 × 0,200 × 0,120	
Intervalo de teta para coleta de dados (°)	2,017 to 30,546	
Intervalo dos índices	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 22$	
Reflexões coletadas	24113	
Reflexões independentes	6954 [R(int) = 0,0323]	
Completeness para theta = 25,242° (%)	100,0	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7461 e 0,4604	
Método de refino	Full-matrix least-square on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	6954 / 0 / 263	
Goodness-of-fit em F ²	1,047	
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0310, wR2 = 0,0495	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0504, wR2 = 0,0535	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco (e ⁻³)	0,603 e -0,502	

Tabela 27 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto **Mn(p-Cl)**.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)		Ângulo de torção (°)	
Mn(1)-C(3)	1,792(2)	C(3)-Mn(1)-C(2)	88,45(10)	Se(1)-C(4)-C(5)-N(1)	54,8(2)
Mn(1)-C(2)	1,797(2)	C(3)-Mn(1)-C(1)	91,19(10)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	177,19(16)
Mn(1)-C(1)	1,810(2)	C(2)-Mn(1)-C(1)	90,31(10)	C(4)-C(5)-N(1)-Mn(1)	-48,3(2)
Mn(1)-N(1)	2,1325(17)	C(3)-Mn(1)-N(1)	95,81(8)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	-60,1(2)
Mn(1)-Se(1)	2,4743(4)	C(2)-Mn(1)-N(1)	172,72(8)	Mn(1)-N(1)-C(6)-C(7)	167,07(15)
Mn(1)-Br(1)	2,5424(4)	C(1)-Mn(1)-N(1)	95,49(8)	N(1)-C(6)-C(7)-Se(2)	-49,9(2)
C(1)-O(1)	1,148(3)	C(3)-Mn(1)-Se(1)	96,15(7)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0,8(3)
C(2)-O(2)	1,149(3)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	87,82(7)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-176,97(18)
C(3)-O(3)	1,151(3)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	172,37(7)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,4(3)
Se(1)-C(11)	1,929(2)	N(1)-Mn(1)-Se(1)	85,86(5)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,9(3)
Se(1)-C(4)	1,948(2)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	179,22(7)	C(12)-C(13)-C(14)-Cl(1)	-179,01(18)
C(4)-C(5)	1,508(3)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	90,79(7)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,2(3)
C(5)-N(1)	1,489(3)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	88,95(7)	Cl(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179,75(17)
N(1)-C(6)	1,486(2)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	84,93(5)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-1,1(3)
C(6)-C(7)	1,531(3)	Se(1)-Mn(1)-Br(1)	83,677(12)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	1,6(3)
C(7)-Se(2)	1,968(2)	O(1)-C(1)-Mn(1)	176,7(2)	Se(1)-C(11)-C(16)-C(15)	177,35(16)
Se(2)-C(21)	1,922(2)	O(2)-C(2)-Mn(1)	177,6(2)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	4,2(3)
C(11)-C(12)	1,389(3)	O(3)-C(3)-Mn(1)	175,01(19)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-171,52(17)
C(11)-C(16)	1,391(3)	C(11)-Se(1)-C(4)	101,10(9)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1,7(3)
C(12)-C(13)	1,384(3)	C(11)-Se(1)-Mn(1)	110,74(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2,2(3)
C(13)-C(14)	1,379(3)	C(4)-Se(1)-Mn(1)	94,00(6)	C(22)-C(23)-C(24)-Cl(2)	176,84(17)
C(14)-C(15)	1,380(3)	C(5)-C(4)-Se(1)	111,25(13)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	3,5(4)
C(14)-Cl(1)	1,738(2)	N(1)-C(5)-C(4)	111,30(17)	Cl(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-175,54(18)
C(15)-C(16)	1,383(3)	C(6)-N(1)-C(5)	110,14(15)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0,9(4)
C(21)-C(22)	1,391(3)	C(6)-N(1)-Mn(1)	117,34(12)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-2,9(4)
C(21)-C(26)	1,392(3)	C(5)-N(1)-Mn(1)	114,15(13)	Se(2)-C(21)-C(26)-C(25)	172,89(18)
C(22)-C(23)	1,384(3)	N(1)-C(6)-C(7)	115,05(16)		
C(23)-C(24)	1,382(3)	C(6)-C(7)-Se(2)	113,57(15)		
C(24)-C(25)	1,384(3)	C(21)-Se(2)-C(7)	95,73(9)		
C(24)-Cl(2)	1,746(2)	C(12)-C(11)-C(16)	119,5(2)		
C(25)-C(26)	1,391(4)	C(12)-C(11)-Se(1)	115,81(16)		
		C(16)-C(11)-Se(1)	124,53(17)		
		C(13)-C(12)-C(11)	120,3(2)		
		C(14)-C(13)-C(12)	119,6(2)		
		C(13)-C(14)-C(15)	120,7(2)		
		C(13)-C(14)-Cl(1)	119,42(19)		
		C(15)-C(14)-Cl(1)	119,89(18)		
		C(14)-C(15)-C(16)	119,9(2)		
		C(15)-C(16)-C(11)	119,9(2)		
		C(22)-C(21)-C(26)	119,6(2)		
		C(22)-C(21)-Se(2)	120,54(18)		
		C(26)-C(21)-Se(2)	119,72(18)		
		C(23)-C(22)-C(21)	120,4(2)		
		C(24)-C(23)-C(22)	119,1(2)		
		C(23)-C(24)-C(25)	121,6(2)		
		C(23)-C(24)-Cl(2)	119,10(19)		
		C(25)-C(24)-Cl(2)	119,28(19)		
		C(24)-C(25)-C(26)	118,9(2)		
		C(25)-C(26)-C(21)	120,2(2)		

Figura 112 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(p-OCH₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade.

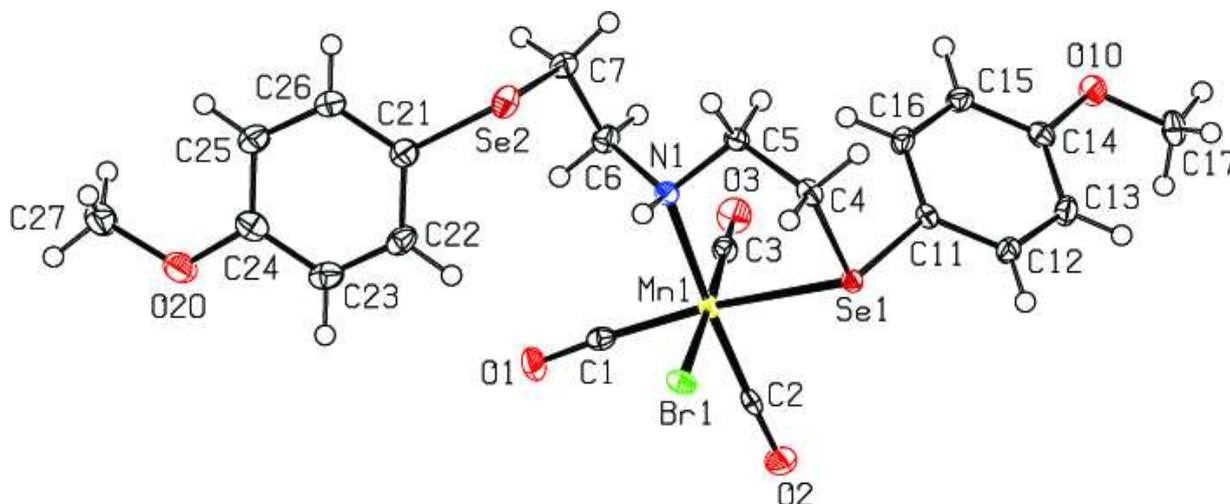


Tabela 28 – Dados cristalográfico e refinamento do composto **Mn(p-OCH₃)**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₃ Br Mn N O ₅ Se ₂	
Massa molecular	662,17	
Temperatura (K)	150(2)	
Comprimento de onda (Å)	0,71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensões da cela unitária	a = 14,4793(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11,6911(7) Å	$\beta = 96,235(2)^\circ$
	c = 14,1830(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2386,7(3)	
Z	4	
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,843	
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	5,309	
F(000)	1296	
Tamanho do cristal (mm ³)	0,400 × 0,200 × 0,120	
Intervalo de teta para coleta de dados (°)	2,244 to 30,590	
Intervalo dos índices	-19 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas	28888	
Reflexões independentes	7309 [R(int) = 0,0431]	
Completeness para theta = 25,242° (%)	100,0	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7461 e 0,5423	
Método de refino	Full-matrix least-square on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7309 / 0 / 283	
Goodness-of-fit em F ²	1,062	
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0342, wR2 = 0,0547	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0581, wR2 = 0,0608	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco (e ⁻³)	0,829 e -0,663	

Tabela 29 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto **Mn(p-OCH₃)**.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)		Ângulo de torção (°)	
Mn(1)-C(3)	1,794(3)	C(3)-Mn(1)-C(2)	89,30(11)	Se(1)-C(4)-C(5)-N(1)	48,8(2)
Mn(1)-C(2)	1,796(2)	C(3)-Mn(1)-C(1)	91,78(11)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	-169,39(19)
Mn(1)-C(1)	1,806(3)	C(2)-Mn(1)-C(1)	89,76(11)	C(4)-C(5)-N(1)-Mn(1)	-37,2(2)
Mn(1)-N(1)	2,1313(19)	C(3)-Mn(1)-N(1)	92,55(9)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	-55,9(3)
Mn(1)-Se(1)	2,4589(4)	C(2)-Mn(1)-N(1)	175,33(9)	Mn(1)-N(1)-C(6)-C(7)	171,00(17)
Mn(1)-Br(1)	2,5433(4)	C(1)-Mn(1)-N(1)	94,47(9)	N(1)-C(6)-C(7)-Se(2)	-53,6(3)
C(1)-O(1)	1,150(3)	C(3)-Mn(1)-Se(1)	98,04(8)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0,2(4)
C(2)-O(2)	1,152(3)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	88,56(8)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(13)	177,39(18)
C(3)-O(3)	1,151(3)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	170,02(7)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,6(4)
Se(1)-C(11)	1,933(2)	N(1)-Mn(1)-Se(1)	86,94(6)	C(12)-C(13)-C(14)-O(10)	179,6(2)
Se(1)-C(4)	1,955(2)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	177,55(8)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,4(4)
C(4)-C(5)	1,519(3)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	93,04(7)	O(10)-C(14)-C(15)-C(16)	179,0(2)
C(5)-N(1)	1,497(3)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	87,49(7)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1,7(4)
N(1)-C(6)	1,489(3)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	85,17(5)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	2,1(4)
C(6)-C(7)	1,520(3)	Se(1)-Mn(1)-Br(1)	82,778(13)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1,2(3)
C(7)-Se(2)	1,963(3)	O(1)-C(1)-Mn(1)	176,0(2)	Se(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-178,54(18)
Se(2)-C(21)	1,917(3)	O(2)-C(2)-Mn(1)	177,1(2)	C(13)-C(14)-O(10)-C(17)	5,8(3)
C(11)-C(12)	1,385(3)	O(3)-C(3)-Mn(1)	177,6(2)	C(13)-C(14)-O(10)-C(17)	5,8(3)
C(11)-C(16)	1,397(3)	C(11)-Se(1)-C(4)	102,58(10)	C(15)-C(14)-O(10)-C(17)	-174,9(2)
C(12)-C(13)	1,389(3)	C(11)-Se(1)-Mn(1)	112,31(7)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0,3(4)
C(13)-C(14)	1,395(3)	C(4)-Se(1)-Mn(1)	93,80(8)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(23)	177,02(19)
C(14)-O(10)	1,362(3)	C(5)-C(4)-Se(1)	112,69(15)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0,3(4)
C(14)-C(15)	1,398(4)	N(1)-C(5)-C(4)	112,89(18)	C(22)-C(23)-C(24)-O(20)	-178,6(2)
C(15)-C(16)	1,381(3)	C(6)-N(1)-C(5)	110,57(18)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0,7(4)
O(10)-C(17)	1,429(3)	C(6)-N(1)-Mn(1)	114,21(14)	O(20)-C(24)-C(25)-C(26)	178,3(2)
C(21)-C(26)	1,389(4)	C(5)-N(1)-Mn(1)	116,07(15)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1,0(4)
C(21)-C(22)	1,402(3)	N(1)-C(6)-C(7)	115,94(19)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0,7(4)
C(22)-C(23)	1,377(4)	C(6)-C(7)-Se(2)	113,39(17)	Se(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-177,5(2)
C(23)-C(24)	1,395(4)	C(21)-Se(2)-C(7)	98,92(11)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1,0(4)
C(24)-O(20)	1,369(3)	C(12)-C(11)-C(16)	119,5(2)	C(25)-C(24)-O(20)-C(27)	-5,2(4)
C(24)-C(25)	1,391(4)	C(12)-C(11)-Se(1)	116,58(17)	C(23)-C(24)-O(20)-C(27)	174,1(2)
C(25)-C(26)	1,389(4)	C(16)-C(11)-Se(1)	123,88(19)		
O(20)-C(27)	1,437(4)	C(11)-C(12)-C(13)	121,1(2)		
		C(12)-C(13)-C(14)	119,3(2)		
		O(10)-C(14)-C(13)	124,2(2)		
		O(10)-C(14)-C(15)	116,0(2)		
		C(13)-C(14)-C(15)	119,8(2)		
		C(16)-C(15)-C(14)	120,4(2)		
		C(15)-C(16)-C(11)	120,0(2)		
		C(14)-O(10)-C(17)	117,8(2)		
		C(26)-C(21)-C(22)	118,6(3)		
		C(26)-C(21)-Se(2)	119,54(19)		
		C(22)-C(21)-Se(2)	121,8(2)		
		C(23)-C(22)-C(21)	120,1(2)		
		C(22)-C(23)-C(24)	120,9(2)		
		O(20)-C(24)-C(25)	124,0(3)		
		O(20)-C(24)-C(23)	116,5(2)		
		C(25)-C(24)-C(23)	119,5(3)		
		C(26)-C(25)-C(24)	119,3(3)		
		C(21)-C(26)-C(25)	121,6(2)		
		C(24)-O(20)-C(27)	117,0(2)		

Figura 113 – Arranjo estrutural molecular do complexo **Mn(p-CH₃)**. Elipsoides com 50% de probabilidade

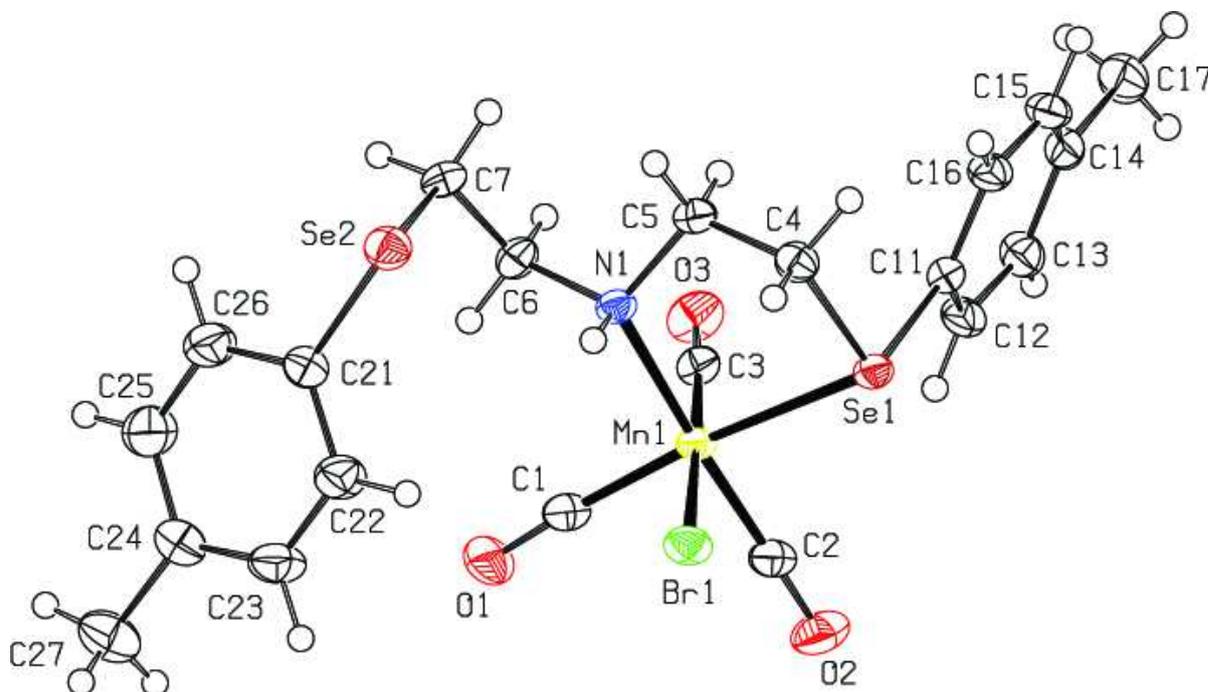


Tabela 30 – Dados cristalográfico e refinamento do composto **Mn(p-CH₃)**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₃ Br Mn N O ₃ Se ₂	
Massa molecular	630,17	
Temperatura (K)	150(2)	
Comprimento de onda (Å)	0,71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensões da cela unitária	a = 8,0773(3) Å	α = 90°
	b = 22,5834(9) Å	β = 93,3390(10)°
	c = 13,0086(5) Å	γ = 90°
Volume (Å ³)	2368,91(16)	
Z	4	
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,767	
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	5,338	
F(000)	1232	
Tamanho do cristal (mm ³)	0,400 × 0,200 × 0,080	
Intervalo de teta para coleta de dados (°)	1,803 to 31,048	
Intervalo dos índices	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 32, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflexões coletadas	24784	
Reflexões independentes	7577 [R(int) = 0,0283]	
Completude para theta = 25,242° (%)	100,0	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7462 e 0,5045	
Método de refino	Full-matrix least-square on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	7577 / 0 / 265	
Goodness-of-fit em F ²	1,075	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0345, wR2 = 0,0626	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0543, wR2 = 0,0673	
Coeficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco (e ⁻³)	0,676 e -0,601	

Tabela 31 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) do composto **Mn(p-CH₃)**.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo (°)		Ângulo de torção (°)	
Mn(1)-C(3)	1,789(2)	C(3)-Mn(1)-C(2)	92,52(11)	Se(1)-C(4)-C(5)-N(1)	56,0(2)
Mn(1)-C(2)	1,796(3)	C(3)-Mn(1)-C(1)	90,85(11)	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	-179,4(2)
Mn(1)-C(1)	1,810(3)	C(2)-Mn(1)-C(1)	88,44(12)	C(4)-C(5)-N(1)-Mn(1)	-47,4(2)
Mn(1)-N(1)	2,1329(19)	C(3)-Mn(1)-N(1)	89,94(9)	C(5)-N(1)-C(6)-C(7)	-62,3(3)
Mn(1)-Se(1)	2,4708(4)	C(2)-Mn(1)-N(1)	175,39(10)	Mn(1)-N(1)-C(6)-C(7)	166,45(17)
Mn(1)-Br(1)	2,5185(4)	C(1)-Mn(1)-N(1)	95,43(10)	N(1)-C(6)-C(7)-Se(2)	-55,9(3)
C(1)-O(1)	1,145(3)	C(3)-Mn(1)-Se(1)	98,16(8)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-1,6(4)
C(2)-O(2)	1,153(3)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	89,86(8)	Se(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-175,36(19)
C(3)-O(3)	1,151(3)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	170,89(8)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,3(4)
Se(1)-C(11)	1,933(2)	N(1)-Mn(1)-Se(1)	85,93(5)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	2,0(4)
Se(1)-C(4)	1,957(2)	C(3)-Mn(1)-Br(1)	177,12(8)	C(12)-C(13)-C(14)-C(17)	-176,8(2)
C(4)-C(5)	1,506(3)	C(2)-Mn(1)-Br(1)	90,36(8)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1,9(4)
C(5)-N(1)	1,490(3)	C(1)-Mn(1)-Br(1)	89,26(8)	C(17)-C(14)-C(15)-C(16)	176,9(2)
N(1)-C(6)	1,490(3)	N(1)-Mn(1)-Br(1)	87,18(5)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	1,7(3)
C(6)-C(7)	1,525(3)	Se(1)-Mn(1)-Br(1)	81,808(13)	Se(1)-C(11)-C(16)-C(15)	175,21(18)
C(7)-Se(2)	1,957(3)	O(1)-C(1)-Mn(1)	175,6(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,1(4)
Se(2)-C(21)	1,915(3)	O(2)-C(2)-Mn(1)	179,2(3)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-2,1(4)
C(11)-C(16)	1,384(3)	O(3)-C(3)-Mn(1)	177,2(2)	Se(2)-C(21)-C(22)-C(23)	176,4(2)
C(11)-C(12)	1,388(4)	C(11)-Se(1)-C(4)	101,36(10)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1,0(5)
C(12)-C(13)	1,378(4)	C(11)-Se(1)-Mn(1)	108,93(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1,3(5)
C(13)-C(14)	1,394(4)	C(4)-Se(1)-Mn(1)	93,90(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(27)	-177,4(3)
C(14)-C(15)	1,383(4)	C(5)-C(4)-Se(1)	110,09(16)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-2,7(5)
C(14)-C(17)	1,505(4)	N(1)-C(5)-C(4)	111,76(19)	C(27)-C(24)-C(25)-C(26)	176,1(3)
C(15)-C(16)	1,387(4)	C(5)-N(1)-C(6)	110,26(18)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	1,7(6)
C(21)-C(22)	1,385(4)	C(5)-N(1)-Mn(1)	114,17(14)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0,7(5)
C(21)-C(26)	1,390(4)	C(6)-N(1)-Mn(1)	115,47(15)	Se(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-177,7(3)
C(22)-C(23)	1,385(4)	N(1)-C(6)-C(7)	115,5(2)		
C(23)-C(24)	1,380(4)	C(6)-C(7)-Se(2)	113,15(16)		
C(24)-C(25)	1,391(4)	C(21)-Se(2)-C(7)	96,57(11)		
C(24)-C(27)	1,503(4)	C(16)-C(11)-C(12)	119,8(2)		
C(25)-C(26)	1,374(4)	C(16)-C(11)-Se(1)	121,95(19)		
		C(12)-C(11)-Se(1)	117,98(18)		
		C(13)-C(12)-C(11)	120,1(2)		
		C(12)-C(13)-C(14)	121,3(2)		
		C(15)-C(14)-C(13)	117,3(2)		
		C(15)-C(14)-C(17)	121,5(2)		
		C(13)-C(14)-C(17)	121,2(3)		
		C(14)-C(15)-C(16)	122,4(2)		
		C(11)-C(16)-C(15)	119,0(2)		
		C(22)-C(21)-C(26)	118,9(3)		
		C(22)-C(21)-Se(2)	120,4(2)		
		C(26)-C(21)-Se(2)	120,6(2)		
		C(23)-C(22)-C(21)	120,1(3)		
		C(24)-C(23)-C(22)	121,6(3)		
		C(23)-C(24)-C(25)	117,5(3)		
		C(23)-C(24)-C(27)	121,5(3)		
		C(25)-C(24)-C(27)	121,0(3)		
		C(26)-C(25)-C(24)	121,7(3)		
		C(25)-C(26)-C(21)	120,1(3)		

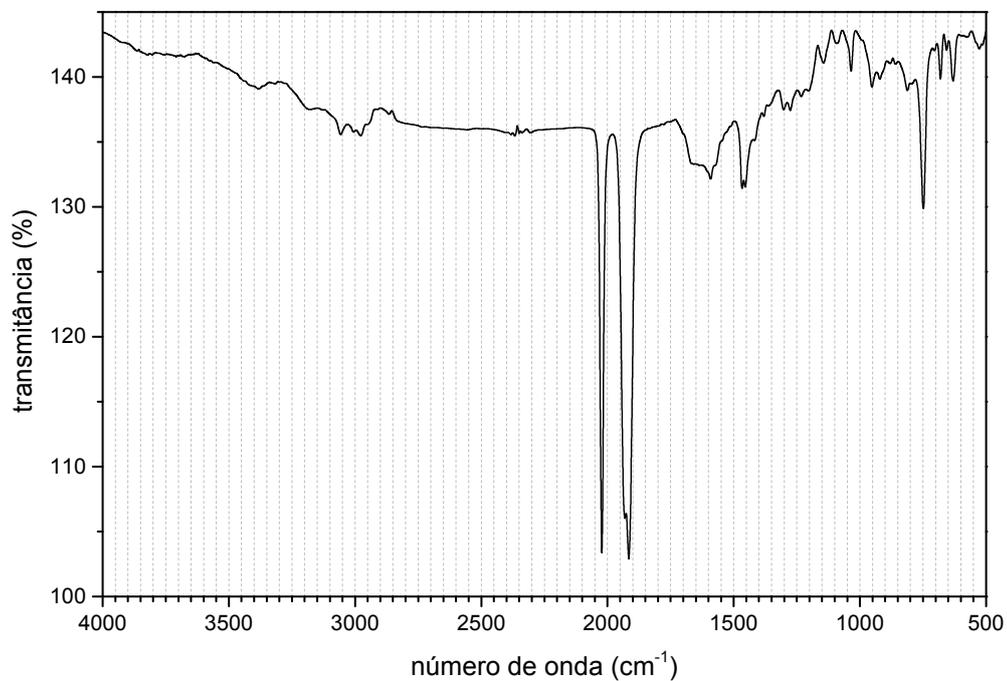
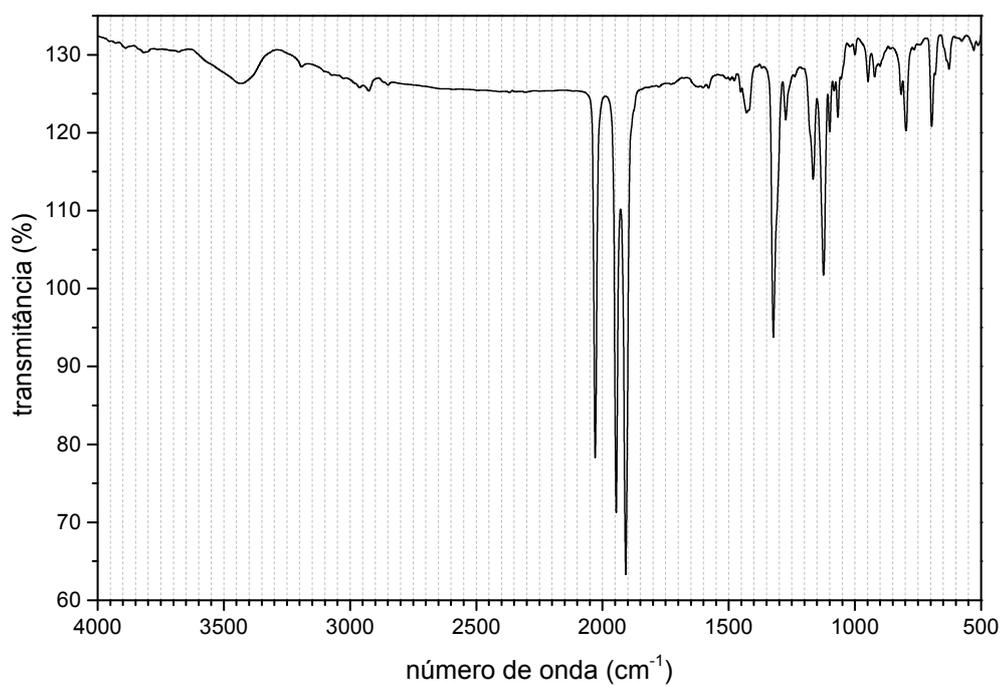
APÊNDICE D – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MCCsFigura 114 – Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(o-CH₃)**.Figura 115 – Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(m-CF₃)**.

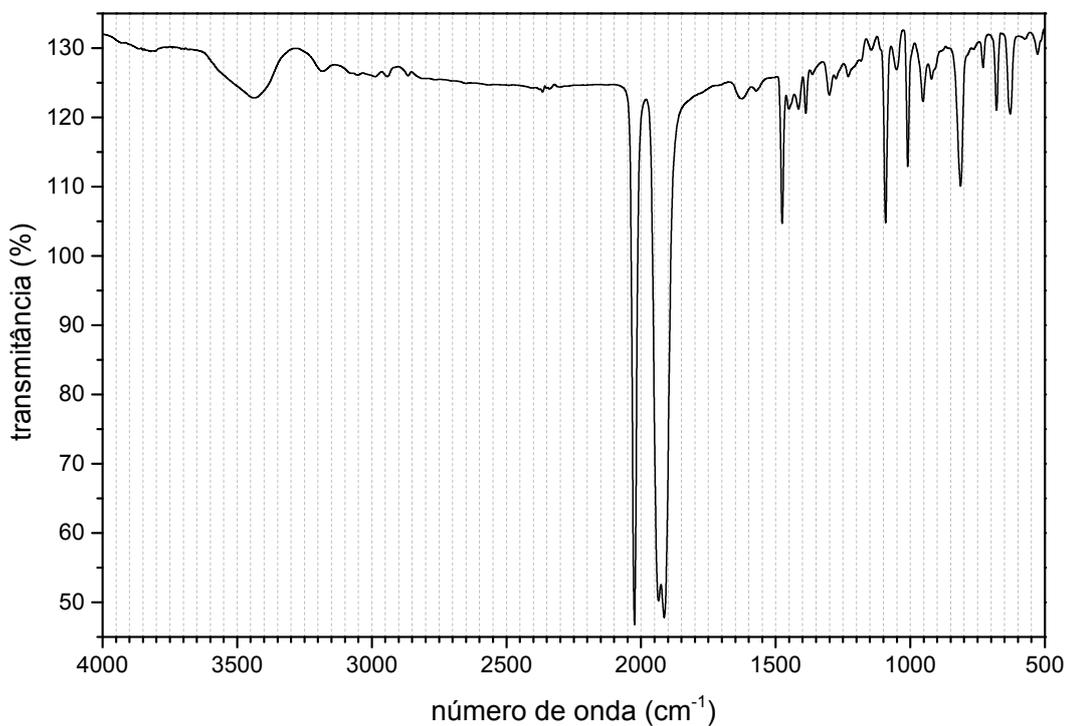
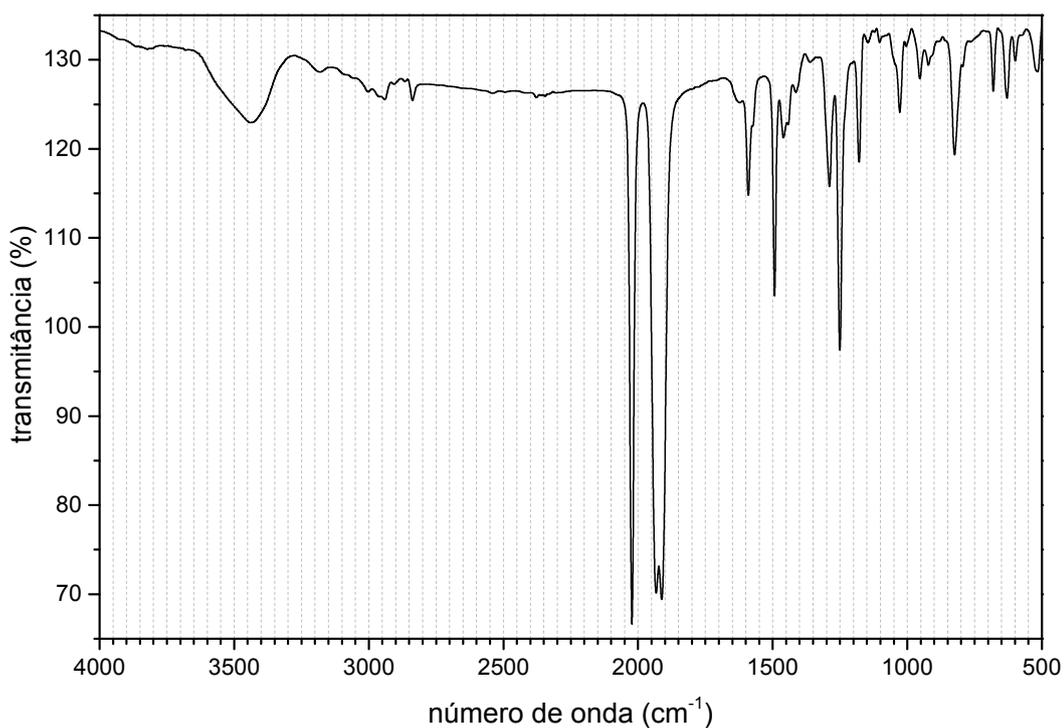
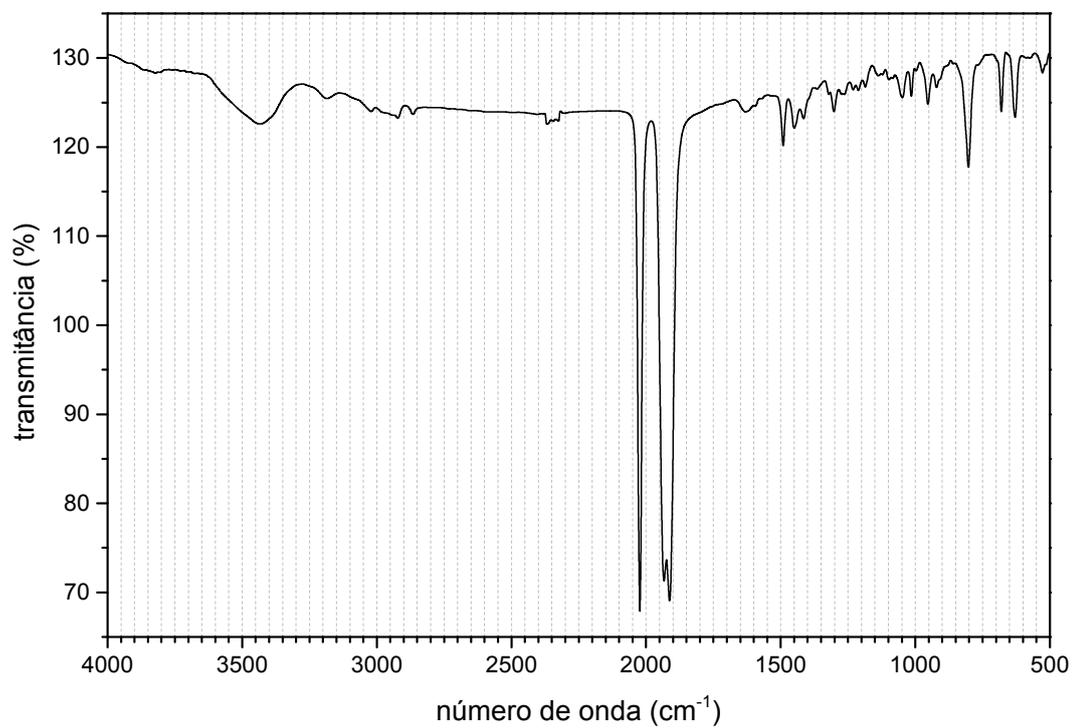
Figura 116 – Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(p-Cl)**.Figura 117 – Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(p-OCH₃)**.

Figura 118 – Espectro de infravermelho em KBr do composto **Mn(p-CH₃)**.

APÊNDICE E – COORDENADAS CARTESIANAS CALCULADAS

Tabela 32 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto **Mn(o-CH₃)**.

Mn	7,55408685963833	7,78743842569220	3,88259952763089
Br	7,16986876197493	9,94096059676971	2,54552406086969
C	9,06886746668267	7,53219868576191	2,92365538819987
O	10,01694680282235	7,37503086408496	2,30174678183421
C	6,63115264414565	6,81084412603314	2,66816646279758
O	6,08000118930709	6,16930239343794	1,89729447638299
C	7,84541654707458	6,36786282757832	4,94116165586409
O	8,04263766721068	5,45643275717617	5,61438782892639
Se	8,69340638719910	9,45289904997699	5,44712524372195
C	6,97390535766646	10,18556589924478	6,07171029710368
H	7,13680955088379	10,73022731151306	6,99813387146451
H	6,71866055743764	10,89159865590215	5,28446770823104
C	5,92031182537411	9,11278649211901	6,21808429027907
H	6,20813818859413	8,38309573777261	6,97542388483679
H	4,99401335582265	9,59391127715015	6,54931800990775
N	5,69713025902496	8,38021918510839	4,95762736433319
H	5,33652971710068	9,04366779547472	4,27145647186880
C	4,70037310038100	7,30208889632850	5,12007283812668
H	5,10489387012044	6,58108944987128	5,83474202225939
H	4,61287236079314	6,79270499883616	4,16408364100543
C	3,31440190012034	7,73746675073584	5,56905947475068
H	3,30853943794224	8,18599659887686	6,56140310596566
H	2,65486861036703	6,87342883894334	5,59031368054173
Se	2,50855847693964	9,13165598107070	4,40795167035062
C	9,30243893482753	8,54925507740637	7,06938999543858
C	10,47547468421676	7,78903599960226	6,97119639306342
C	10,95189164981246	7,17378897985580	8,12794560271486
H	11,85917624427588	6,58533442207315	8,06490988863314
C	10,29866278894156	7,30033057782509	9,34535889453100
H	10,69424905847920	6,81078591458609	10,22566153844577
C	9,14456927721983	8,06493567215811	9,42629046858798
H	8,62727254144774	8,18242616103816	10,36971020369729
C	8,65037354742649	8,69022694249929	8,28853271261755
H	7,75919912141802	9,29279463239676	8,37549488473417
C	11,21400375181879	7,61381961738657	5,67514762209010
H	10,69088695744055	6,92145800852365	5,01422562383417
H	12,21054367302153	7,21190539394083	5,85242647760194
H	11,32567118197637	8,55633908101686	5,13462881344757
C	2,89628088765241	8,36635047743975	2,66643654111389
C	2,34503479050608	7,15218469503720	2,23169709331388
C	2,67665748796418	6,71656826405487	0,94847340274177
H	2,26841809635374	5,77669811077434	0,59640181942652
C	3,50905368235887	7,45423820115080	0,11788749736917
H	3,75262698049478	7,08105294674016	-0,86847088638921
C	4,03588817713156	8,65817363665372	0,55920097888103
H	4,70745359214058	9,23395091212724	-0,06307689011195
C	3,72874371565357	9,11009556316207	1,83447034881209
H	4,16430054211259	10,03171305369153	2,19149246606367
C	1,43813395378032	6,31308415130425	3,08677925616763
H	2,01031619182841	5,66944381323673	3,76128332121930
H	0,82127709194496	5,66194826894931	2,46797879502075
H	0,78583250313065	6,93436682990900	3,70108137968058

Tabela 33 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto **Mn(m-CF₃)**.

Mn	5,32294447182289	8,93876049026614	17,97495017597381
Br	6,37539936232485	11,05488698388454	16,96330570303039
C	5,81349353382655	7,98990100004141	16,50940381519559
O	6,14090822981340	7,38253998771132	15,59701443802226
C	6,88868081319016	8,52795687088769	18,79114478544175
O	7,86966011196902	8,26864178636913	19,32050376617115
C	4,45864761169581	7,54468961280404	18,70554326493891
O	3,89823676063787	6,65091067308036	19,16195625625587
Se	4,73911946995507	10,59586289284854	19,81506773420966
C	3,28453699333974	11,42343327608252	18,77108819429005
H	2,62364426330522	11,96048086206687	19,44633212712382
H	3,81657167951479	12,14260103505769	18,15158063099842
C	2,54642431260071	10,40395825679971	17,93733606350260
H	2,05323913321764	9,66421775065209	18,56973447594565
H	1,76968253389096	10,93060021430483	17,37315781899882
N	3,45567736946970	9,68806365744561	17,02291978587960
H	3,87199843364967	10,38139765102235	16,39935929557689
C	2,73650012876958	8,70377835435115	16,18972119549510
H	2,27989082499658	7,96865912838624	16,85684856871777
H	3,47596254882744	8,17807214210619	15,59183972680089
C	1,67556949690360	9,27366289734495	15,25891446682670
H	0,82585871126362	9,70463446755560	15,78617421433323
H	1,29944558833049	8,48492709509340	14,61089525204495
Se	2,34837658881958	10,75222276072055	14,11691451777466
C	3,70137627635237	9,61264223371848	21,13741728702774
C	2,37771560771048	9,89114812525916	21,43695795073085
H	1,83698788936625	10,67379850119747	20,92655569864496
C	1,72217888303424	9,14567070912361	22,41458014668828
C	2,38450717730724	8,13794288870462	23,10066845600575
H	1,86587182617097	7,56197454364526	23,85322211126560
C	3,71605809670810	7,87477141987466	22,80217888915409
H	4,24077389097261	7,08766895054181	23,32678986267681
C	4,37365543787596	8,60484428110656	21,82510405519959
H	5,40539442812805	8,37791884537542	21,58882786612270
C	0,29694984595593	9,48835088712495	22,74835358287151
C	3,85685513763732	9,80472478783125	13,35543304854658
C	3,65299239207844	8,67023135082396	12,57668141968239
H	2,65271703484406	8,31627159460088	12,37185157070928
C	4,74765036355627	7,99823315058174	12,04822340423424
C	6,04050923400854	8,46249973333886	12,27657997663054
H	6,88577303501726	7,93216728081832	11,86081816282110
C	6,23262828807419	9,60186242386938	13,04101610759521
H	7,23303042811844	9,96074098308698	13,24166844533416
C	5,14467094227029	10,27254947177413	13,58822338765925
H	5,30859274690523	11,13421549549241	14,21908384104880
C	4,54132149176677	6,73493944576416	11,26127533931381
F	-0,42282295513333	9,78205632518465	21,63927359809509
F	-0,33971211419934	8,48589221009161	23,38380339214952
F	0,22289272784503	10,57557891528682	23,55226983380557
F	4,67154983356041	5,63382788070116	12,04117346285829
F	3,31134923782826	6,67043749760055	10,70620282497634
F	5,43868384410474	6,60749022059737	10,26067000460190

Tabela 34 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto **Mn(p-Cl)**.

Mn	4,38144592611025	4,48167960875667	10,55809454585036
Br	4,84354329618527	3,72831120301035	12,96927260620276
C	2,60969396421317	4,19242914185647	10,80984419245921
O	1,49429490651120	3,98772537147132	10,96052391720444
C	4,59378999606676	2,78291322726357	9,96105087161473
O	4,73793742029443	1,71560371010190	9,57350344331385
C	4,14406375577082	5,14236317277333	8,90481856644729
O	3,98300772054738	5,58140284132416	7,85474858231470
Se	6,89366388968982	4,82626921435624	10,61391485700478
C	6,76158220547916	6,47708975806248	11,68356371765596
H	6,68484580008701	6,09629245304550	12,69993990725113
H	7,68740406263686	7,03816898177018	11,58459736989731
C	5,55234766625223	7,29744985499792	11,30312101754853
H	5,53012769640546	8,18199943707429	11,94801740536656
H	5,62050723207745	7,63862011151610	10,26918054453832
N	4,30229281658828	6,52794665652373	11,44278912321545
H	4,20780919336338	6,27058260449144	12,42529926513256
C	3,11859687796479	7,32601552911814	11,06352818807261
H	2,24519103011060	6,69227538410922	11,19327179661807
H	3,19675565540556	7,55441713911675	9,99789549494715
C	2,90549214152038	8,61768682386007	11,83987203857649
H	1,94861651386935	9,05273207178448	11,55868791363821
H	3,67798029006576	9,36281452872254	11,65502080633262
Se	2,91417802062761	8,36656488647230	13,81153978687373
C	7,38543125416846	5,56589274663115	8,88239916433291
C	7,26745281217820	4,70504050862372	7,79514930164525
H	6,89117989880179	3,69889046442551	7,93033872179390
C	7,61678935315216	5,13006088804802	6,52297389927311
H	7,52251379376437	4,46520645823678	5,67628661888326
C	8,08047709533101	6,42607008432763	6,34311166035090
C	8,20553718407279	7,29282339859439	7,41708690566416
H	8,56973675192466	8,29869132470359	7,26247578472679
C	7,86029562718605	6,85632334464238	8,69125819027781
H	7,97285263503308	7,54121753882519	9,51901312879725
C	1,57801545297999	6,96743604034184	13,86638241000006
C	1,95382733190751	5,67055780960852	14,19663972373859
H	2,98428334305803	5,43210041590884	14,41842678871608
C	1,01195775071253	4,64974963074652	14,20325709373758
H	1,30998789817218	3,63685018477951	14,43241355506360
C	-0,30179260641925	4,94037931951426	13,87403088058467
C	-0,69462022803091	6,23300809449606	13,54973469086336
H	-1,72631365244627	6,43946800017216	13,30209158125095
C	0,25037506014293	7,24880162926255	13,55419966071448
H	-0,05061610648188	8,26034374665316	13,31549373744352
Cl	8,51036295012810	6,97259309940909	4,73865664126659
Cl	-1,48901367717887	3,65683756046952	13,85428290279756

Tabela 35 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto **Mn(p-OCH₃)**.

Mn	4,53688437294598	4,39711793115422	10,26944474277409
Br	5,02407594114896	2,33500685671232	11,72937444931572
C	5,98267717712623	5,19298935874291	11,01595587061051
O	6,87468527414980	5,70941512018948	11,51322151449547
C	3,47527346647909	5,07385170953135	11,57623838691273
O	2,80243266061972	5,49753102946606	12,39829680535841
C	4,24374225332216	5,80480884705813	9,20214201470456
O	4,09094861448132	6,73900157160950	8,54562072336086
Se	2,65947225383971	2,86015000726173	9,52158290429782
C	3,85460865639643	1,72997594448051	8,41409042547807
H	4,26640836755685	1,00892380867234	9,11666161574325
H	3,23033892276183	1,22553257651412	7,68084433077391
C	4,93716791782076	2,55036888357897	7,75907352661027
H	5,57783415911079	1,86863515772625	7,19087123710824
H	4,51325313351069	3,26826948755022	7,05598179076618
N	5,73502794990024	3,29206802457917	8,75490642418050
H	6,15008944738114	2,59617132266179	9,37583662262272
C	6,84258688095068	4,04940512017789	8,13686590944861
H	7,39712258007975	4,52204868524467	8,94423030344352
H	6,40796567832826	4,84862335929325	7,53093242171954
C	7,80913141978382	3,23703319503482	7,28477155918604
H	8,66567769927729	3,85332513736824	7,01924524551016
H	7,35966207510069	2,87089839289927	6,36269358671557
Se	8,49756704882232	1,60807612549243	8,19063666300547
C	1,53262148393728	3,51176565860183	8,07855775711127
C	0,26067912186727	2,96257583580377	7,98506920647186
H	-0,06447476663396	2,22900803722784	8,71157611877145
C	-0,60775111033508	3,33839180480522	6,96559779194562
H	-1,59072577813465	2,89440038690063	6,91945828372749
C	-0,19482038918677	4,27783158748775	6,02238341752228
C	1,08080022310903	4,84008585400943	6,12148733748598
H	1,38098988536218	5,57904470079431	5,39067707176762
C	1,93377909989978	4,46311045840853	7,14184962232108
H	2,90556766289144	4,92540779132666	7,20789995227054
O	-0,95397757636093	4,70928559557696	4,98312462394539
C	-2,25936531644260	4,16474797592182	4,83390373516487
H	-2,22213401733029	3,08238317058935	4,68319222671197
H	-2,67941462297952	4,63924533418221	3,95083255246152
H	-2,88511865951727	4,39185000716238	5,70115073136722
C	9,41734351129894	2,49011915485484	9,64301208295156
C	8,80037436788574	2,64902552851182	10,88458866425029
H	7,79495391825412	2,28636438705941	11,05500982375191
C	9,46892436261979	3,27879857030239	11,91786202467654
H	8,99329767508298	3,41736487535004	12,87919193561167
C	10,76958301063772	3,75140823075464	11,73037437089664
C	11,39297416963796	3,58909442815395	10,49278307150395
H	12,39982450262393	3,94066040218430	10,32406087827364
C	10,71206021870814	2,95682165663462	9,45815689717297
H	11,20162426929896	2,82438402410221	8,50222456443941
O	11,34672442588108	4,34956557313531	12,80578659197719
C	12,68166228820910	4,81704911683561	12,67554617664205
H	13,36673396710458	3,99939583886306	12,43392340192708
H	12,94586188376122	5,23622674390630	13,64318718070397
H	12,75805423795501	5,59417661755285	11,90969083203213

Tabela 36 – Coordenadas cartesianas otimizadas para o composto **Mn(p-CH₃)**.

Mn	3,50239195675854	6,58924559123558	4,72059285502972
Br	4,44826465796178	4,89157326274250	3,04711220138819
C	1,87507755651414	5,81319212551017	4,54666614118037
O	0,83764162932772	5,34773675349106	4,41430816065817
C	3,13247353715322	7,71481128129014	3,34946719491852
O	2,90535736332631	8,42857496067246	2,48394010961420
C	2,90859168901641	7,73929141753490	5,96283342348385
O	2,49873355418022	8,45992748144473	6,76042549655060
Se	5,94128319257016	7,33058991496114	4,72272349926397
C	6,50801375528104	5,78304171783184	5,80822836426920
H	6,59769635269968	4,98558889697919	5,07373803028988
H	7,48637580418181	5,98840426742477	6,23310519215104
C	5,48653817175313	5,45804446143271	6,86889013887407
H	5,85665586909702	4,60667837623260	7,44907578995726
H	5,35605622414186	6,30000263297674	7,551111166246613
N	4,17463062373203	5,14128149863599	6,27404136380211
H	4,29654662866259	4,31830985024913	5,68437272215879
C	3,16289951713676	4,81895668589747	7,30055665525927
H	2,24065720441301	4,57508651003618	6,77930466818284
H	2,97683967704752	5,72454307128038	7,88292098306518
C	3,50647733062559	3,67816787733272	8,24857042447116
H	2,64061401531944	3,45700521659528	8,86941441896774
H	4,34153325225924	3,90753995355375	8,90902402592198
Se	4,04237443060308	2,00384511388118	7,32136989186109
C	6,17720999419919	8,74006525145158	6,04655091586656
C	5,37468593548049	9,87071259585916	5,93817147156662
H	4,60383584563338	9,92371451738346	5,18089227641865
C	5,55394792188938	10,93551673358842	6,80787551018151
H	4,91806486172375	11,80750965772070	6,71235639225126
C	6,52677133752594	10,89834020826560	7,80724120552854
C	7,32801014004782	9,76276662513502	7,89471614708107
H	8,10008667963086	9,71054346090706	8,65324321153780
C	7,16488346561271	8,69416876699843	7,02099970454669
H	7,82240162037372	7,84095435182675	7,11013655893814
C	6,68846711474668	12,04165461079584	8,77017159912123
H	5,90397565662615	12,02388570281695	9,53177534710365
H	6,62159989265626	13,00300291272618	8,25819507569306
H	7,64928522574141	11,99462337845801	9,28296547093294
C	2,52824193997412	1,92375464583656	6,11889535837584
C	2,72037900829576	2,13386612744509	4,75872076615189
H	3,70824188728803	2,32714288364046	4,36563948603323
C	1,63202457376704	2,13764217577178	3,89750397749633
H	1,79869348732865	2,33319115475705	2,84544861667777
C	0,33727116668004	1,94326895644598	4,37280715616763
C	0,16336514119021	1,71579742084562	5,73869280816248
H	-0,83404811747199	1,55001864969306	6,12865763481253
C	1,24519352991668	1,69787995403065	6,60802981899540
H	1,09005620699750	1,51044499264093	7,66271857205187
C	-0,84279450993537	2,02734102347161	3,44646934154634
H	-1,13081572533577	3,07130450084659	3,29423377435196
H	-1,70660896937423	1,49944685530015	3,85192909832593
H	-0,61084430497125	1,60651696611802	2,46725429029695