

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ASPECTOS ESTRUTURAIS DE COMPOSTOS DE Mn(II)
COM A LAUSONA OU LAPACHOL”**

Roberto de Souza Silva

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA
INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Coorientador: Prof. Dr. Mário Sérgio Schultz

São Carlos - SP
2023

Dedico este trabalho aos meus pais Ednaldo (in memoriam) e Joselita, pelo esforço para que eu tivesse uma educação de qualidade.

Aos meus familiares, especialmente à minha esposa Maria da Conceição, e aos meus filhos, Julia, João e Alice, pelo apoio, carinho e paciência em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pela oportunidade oferecida, orientação e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Mário Sérgio Schultz pelo apoio, oportunidade oferecida, incentivo, coorientação e contribuições para minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento e ao Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC) pelas medidas de EPR e pela disponibilidade e orientação para discussão dos resultados.

Ao Dr. João Honorato de Araújo Neto pelos dados cristalográficos e apoio durante o andamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado do Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ) pela realização das simulações computacionais e disponibilidade para discussão dos resultados.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química por compartilhar seus conhecimentos.

Ao Laboratório Integrado de Química do Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUPEM/UFRJ) pela cessão do espaço para desenvolvimento da pesquisa.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, durante toda essa jornada e na conclusão desse trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

N-N	Ligantes <i>N</i> -heterocíclicos
PTBA	Perclorato de tetrabutílamônio
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
IL	Transição eletrônica intraligante
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
UV-vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
<i>trans</i>	Isômero de posição <i>trans</i> de um composto inorgânico ou orgânico
<i>cis</i>	Isômero de posição <i>cis</i> de um composto inorgânico ou orgânico
ϵ	Absortividade molar
λ	Comprimento de onda
nm	Nanômetro
fen	1,10-fenantrolina
ν	Deformação axial ou estiramento

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Solubilidade dos ligantes e dos complexos em diferentes solventes.....	22
TABELA 4.2 - Dados de condutividade molar ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) para os complexos, em DMF.	22
TABELA 4.3 - Faixa de condutividade molar ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) em diferentes solventes (VELHO, 2006).....	23
TABELA 4.4 - Atribuição de bandas do espectro de UV-vis para os complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$	27
TABELA 4.5 - Atribuição bandas do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para os ligantes livres lapachol e lausona.....	29
TABELA 4.6 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante lapachol e para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ (CARUSO et al., 2009; KANI; ATLIER; GÜVEN, 2016; SILVERSTEIN et al., 2014).....	38
TABELA 4.7 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante lausona e para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ (ARICI, 2017; ROSTKOWSKA et al., 1998; SALUNKE-GAWALI et al., 2017; SILVERSTEIN et al., 2014; VANČO et al., 2017).....	38
TABELA 4.8 - Valores de potenciais de oxidação, redução, ΔE_p e $E_{1/2}$ para os complexos formados.	46
TABELA 4.9 - Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos.....	49
TABELA 4.10 - Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$	51
TABELA 4.11 - Distâncias das ligações C=O e C–O para o ligante lapachol e para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$	53
TABELA 4.12 - Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$	55
TABELA 4.13 - Distâncias de ligação Mn–O e Mn–N, em Å, para os complexos.....	56
TABELA 4.14 - Distâncias de ligação C=O e C–O para os ligantes e seus respectivos complexos.....	57
TABELA 4.15 – Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$	60

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação dos orbitais moleculares mostrando o efeito dos ligantes na ocupação dos orbitais e_g e t_{2g} para complexos d^5	3
FIGURA 1.2 - Classificação das quinonas dependendo da estrutura química.....	5
FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma cela eletrolítica típica com três eletrodos para experimentos de voltametria cíclica.	14
FIGURA 4.1 - Foto do processo de adição dos ligantes à solução de sal de $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	18
FIGURA 4.2 - Representação da desprotonação da lausona e lapachol para obtenção dos íons lausonato e lapacholato, em solução.	19
FIGURA 4.3 - Deslocalização de carga promovida pela desprotonação da naftoquinona.	19
FIGURA 4.4 - Indicação dos pontos de coordenação do ligante naftoquinônico após desprotonação.....	20
FIGURA 4.5 - Representações <i>cis</i> e <i>trans</i> , entre os oxigênios quinônicos e enólicos para os complexos $[Mn(lap)_2(fen)]$ e $[Mn(lau)_2(bipy)]$	21
FIGURA 4.6 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lausona livre, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2	24
FIGURA 4.7 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lapachol livre, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2	24
FIGURA 4.8 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$, em meio CH_2Cl_2	25
FIGURA 4.9 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[Mn(lau)_2(fen)]_n$, em meio CH_2Cl_2	25
FIGURA 4.10 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[Mn(lau)_2(bipy)]$, em meio CH_2Cl_2	26
FIGURA 4.11 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[Mn(lap)_2(bipy)]$, em meio CH_2Cl_2	26
FIGURA 4.12 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lapachol livre, desprotonado, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2	28
FIGURA 4.13 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lausona livre, desprotonado, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2	28
FIGURA 4.14 - Ressonância entre as formas <i>p</i> -quinona e <i>o</i> -quinona.	29

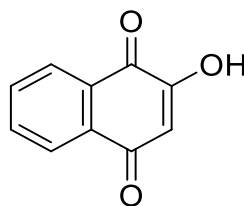
FIGURA 4.15 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	30
FIGURA 4.16 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	30
FIGURA 4.17 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	31
FIGURA 4.18 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	31
FIGURA 4.19 - Interação intramolecular de hidrogênio entre oxigênio carbonílico e hidrogênio fenólico.	33
FIGURA 4.20 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes lapachol e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, em pastilhas de KBr.	34
FIGURA 4.21 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e bipyridina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, em pastilhas de KBr.	35
FIGURA 4.22 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, em pastilhas de KBr.	36
FIGURA 4.23 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e bipyridina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, em pastilhas de KBr.	37
FIGURA 4.24 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, na região entre $600-400 \text{ cm}^{-1}$.	41
FIGURA 4.25 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, na região entre $600-400 \text{ cm}^{-1}$.	41
FIGURA 4.26 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e bipyridina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, na região entre $600-400 \text{ cm}^{-1}$.	42
FIGURA 4.27 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e bipyridina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, na região entre $600-400 \text{ cm}^{-1}$.	42
FIGURA 4.28 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$.	43
FIGURA 4.29 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .	44
FIGURA 4.30 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .	44
FIGURA 4.31 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .	45

FIGURA 4.32 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1}	45
FIGURA 4.33 - Voltamogramas cíclicos obtidos para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, em diferentes velocidades de varredura, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$).	47
FIGURA 4.34 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.	50
FIGURA 4.35 - Diferentes tipos de ligação entre o centro metálico e átomos doadores.....	52
FIGURA 4.36 - Estutura de raios X para o ligante lapachol (LARSEN; ANDERSEN; PEDERSEN, 1992).....	53
FIGURA 4.37 - Representação da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ mostrando interações π - π de $3,921$ e $3,648 \text{ \AA}$	54
FIGURA 4.38 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.	55
FIGURA 4.39 - Unidade assimétrica cristalográfica para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.....	55
FIGURA 4.40 - Estutura de raios X para o ligante lausona (DEKKERS et al., 1996)	57
FIGURA 4.41 - Representação da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ mostrando interações π - π de $3,750$ e $3,686 \text{ \AA}$	58
FIGURA 4.42 - Unidade assimétrica cristalográfica para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.....	59
FIGURA 4.43 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.	59
FIGURA 4.44 - Estrutura polimérica do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ mostrando a esfera de coordenação completa. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.....	60
FIGURA 4.45 - Representação da estrutura do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, mostrando interações π - π lausona/lausona, lausona/fenantrolina e fenantrolina/fenantrolina.	62
FIGURA 4.46 - Representação gráfica do orbital SOMO calculado para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ (A) e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ (B) usando DFT.	63
FIGURA 4.47 - Infravermelho calculado obtido por simulação computacional para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$	63
FIGURA 4.48 - Infravermelho calculado obtido por simulação computacional para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$	63
FIGURA 4.49 - Oxigênios quinônicos e enólicos em diferentes posições relativas no complexo. Oxigênios enólicos <i>cis</i> (A) e <i>trans</i> posicionados (B).	64

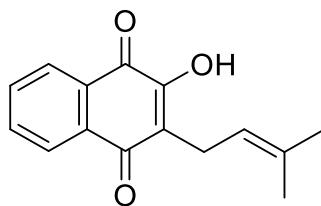
FIGURA 4.50 - Representação do efeito do campo magnético sobre os níveis de energia para Mn(II).	65
FIGURA 4.51 - Espectro de EPR dos complexos [Mn(lap) ₂ (fen)], [Mn(lau) ₂ (bipy)] e [Mn(lau) ₂ (fen)] _n em estado sólido a 295 K.	67
FIGURA 4.52 - Espectro de EPR dos complexos [Mn(lap) ₂ (bipy)], [Mn(lap) ₂ (fen)], [Mn(lau) ₂ (bipy)] e [Mn(lau) ₂ (fen)] _n em CH ₂ Cl ₂ a 77 K.....	67

LISTA DE ESTRUTURAS

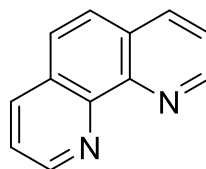
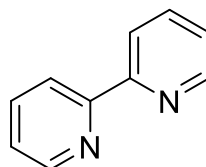
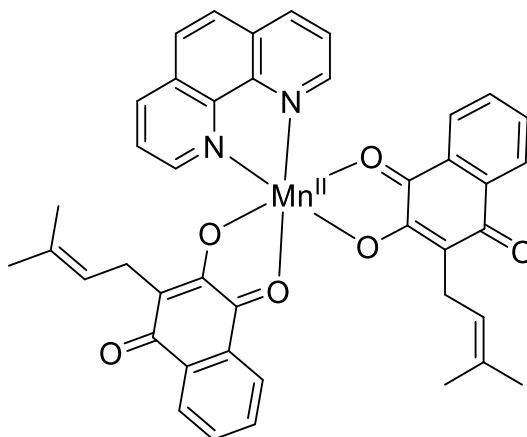
Lausona (lau)

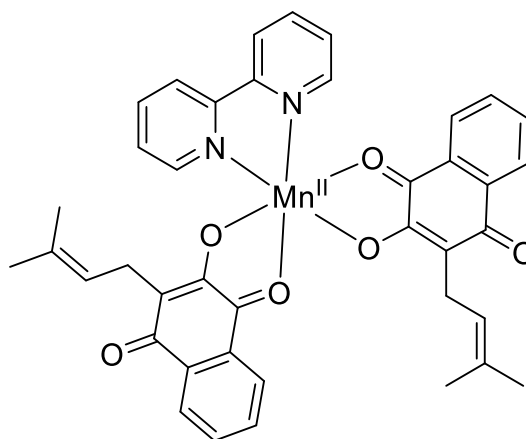
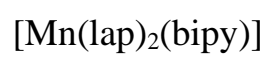
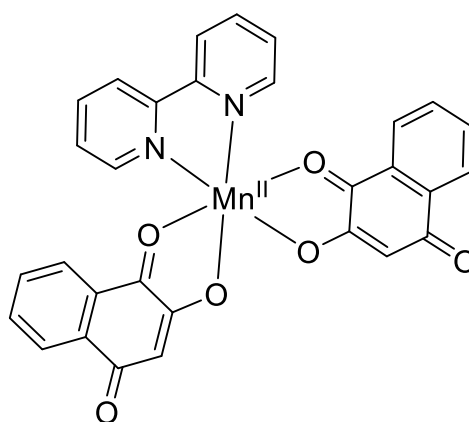
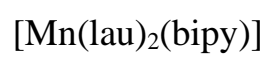
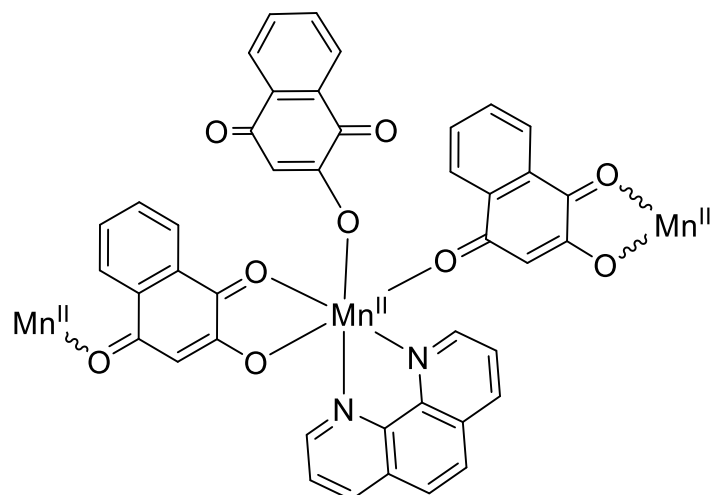
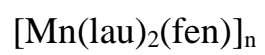


Lapachol (lap)



1,10-fenantrolina (fen)

2,2'-bipiridina
(bipy) $[Mn(lap)_2(fen)]$ 



RESUMO

ASPECTOS ESTRUTURAIS DE COMPOSTOS DE Mn(II) COM A LAUSONA OU LAPACHOL. Neste trabalho foram sintetizados complexos de manganês(II) contendo ligantes *N,N*-heterocíclicos (1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina) e as naftoquinonas 2-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona (lapachol) e 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona). Os complexos, obtidos com rendimentos acima de 70%, foram caracterizados por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, condutividade molar, difração de raios X por monocristal, voltametria cíclica, ressonância paramagnética eletrônica. Cálculos teóricos permitiram elucidar a composição e configuração dos complexos. Foram obtidos três complexos mononucleares, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, com a naftoquinona apresentando modo de coordenação bidentado, e um complexo polimérico, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, contendo a lausona em diferentes modos de coordenação.

ABSTRACT

STRUCTURAL ASPECTS OF Mn(II) COMPOUNDS WITH LAUSONE OR LAPACHOL. In this work, manganese(II) complexes containing *N,N*-heterocyclic ligands (1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine) and the naphthoquinones 4-Hydroxy-3-(3-methylbut-2-enyl)naphthalene-1,2-dione (lapachol), 2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone (lausone). The complexes, obtained with yields above 70%, were characterized by ultraviolet-visible absorption spectroscopy, vibrational spectroscopy (FTIR), molar conductivity, X-ray diffraction, cyclic voltammetry, electron paramagnetic resonance (EPR). Theoretical calculations allowed elucidate the composition and configuration of the complexes. Three mononuclear complexes were obtained, [Mn(lap)₂(fen)], [Mn(lau)₂(bipy)] and [Mn(lap)₂(bipy)], with the naphthoquinone featuring bidentate coordination, and a polymer complex, [Mn(lau)₂(phen)]_n, containing lausone in different coordination modes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Manganês	1
1.2	Quinonas.....	4
1.2.1	Naftoquinonas	5
1.3	Ligantes <i>N,N</i> -heterocíclicos	8
2	OJETIVOS.....	11
2.1	Objetivo Geral.....	11
2.2	Objetivos Específicos.....	11
3	METODOLOGIA	12
3.1	Solventes e reagentes	12
3.2	Técnicas experimentais	12
3.2.1	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	12
3.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	13
3.2.3	Condutividade molar.....	13
3.2.4	Difração de raios X de monocristal.....	13
3.2.5	Ressonância paramagnética eletrônica.....	13
3.2.6	Voltametria cíclica	14
3.3	Cálculos Teóricos.....	14
3.4	Sínteses dos complexos.....	14
3.4.1	Complexo [Mn(lap) ₂ (fen)]	15
3.4.2	Complexo [Mn(lap) ₂ (bipy)]	15
3.4.3	Complexo [Mn(lau) ₂ (fen)] _n	16
3.4.4	Complexo [Mn(lau) ₂ (bipy)]	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1	Sínteses dos complexos.....	18
4.2	Ensaio de solubilidade	21
4.3	Condutividade molar	22

4.4	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível	23
4.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	32
4.6	Voltametria cíclica	44
4.7	Difração de raios X de monocristal.....	48
4.8	Cálculos Teóricos.....	62
4.9	Ressonância paramagnética eletrônica.....	65
5	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Manganês

O manganês (Mn) é um metal essencial e crítico para a saúde humana. É o décimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o quinto metal mais abundante e o terceiro, entre os metais de transição, depois do ferro e do titânio (HORNING et al., 2015; KALLMEIER; KEMPE, 2018; VALYAEV; LAVIGNE; LUGAN, 2016). É encontrado principalmente na forma de óxidos, óxidos hidratados e carbonatos (COTTON et al., 1999)

Enquanto elemento essencial, o manganês tem participação em algumas enzimas, como Mn(II) e em outros sistemas biológicos em estados de oxidação mais elevados, como no Complexo Evolutivo de Oxigênio, catalisando uma das reações mais importantes nas plantas, a oxidação da água pela luz em O_2 e H^+ [atuando como Mn(III) e Mn(IV)] e na superóxido dismutase de manganês (MnSOD), catalisando a dismutação de radicais superóxido a oxigênio e peróxido, com um único centro Mn(III). (SYIEMLIH et al., 2018). Processos fisiológicos humanos significativos envolvendo o manganês incluem desenvolvimento, reprodução, função imunológica, metabolismo energético e defesa contra espécies reativas de oxigênio (EROs). (VALYAEV; LAVIGNE; LUGAN, 2016). As superóxido dismutases (SODs) são enzimas antioxidantes que protegem as células dessas espécies reativas, sendo a MnSOD humana a enzima mais importante, por estar localizada na matriz mitocondrial, onde 90% das EROs são geradas na célula (AZADMANESH; BORGSTAHL, 2018). As EROs incluem superóxido ($O_2^{\cdot-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical hidroxila (HO^{\cdot}) (KUMAGAI et al., 2012). Essas espécies já foram identificadas como agentes de sinalização e regulação de diversos processos fisiológicos e, embora tenham funções benéficas, talvez sejam mais conhecidas por seus efeitos deletérios. A falha na regulação normal dessas espécies (promovidas por enzimas como a catalase e SOD), é a responsável pela superacumulação que resulta em estresse oxidativo que implica

em condições letais ou debilitantes de saúde, como doenças cardiovasculares, distúrbios neurológicos, câncer (YU et al., 2017) e COVID-19 (SENET et al., 2021).

O manganês pode adotar uma ampla variedade de estados de oxidação, porém é mais frequentemente encontrado nos estados Mn(II) e Mn(IV). Quando nos estados de oxidação II, III e IV o manganês atua como um forte ácido de Lewis. Assim, tem preferência por bases de Lewis duras como agentes complexantes. Desta forma o manganês é bastante receptivo aos hidróxidos ou óxidos, assim como alcóxidos, fenóxidos e carboxilatos, por exemplo. Átomos doadores como nitrogênio e enxofre, que são consideradas bases de Lewis mais moles, podem também atuar como ligantes para os íons de manganês, formando complexos estáveis. A capacidade doadora dos ligantes em relação ao manganês afeta diretamente a estabilidade eletroquímica do centro metálico, de forma que o potencial redox e a subsequente habilidade do íon agir como oxidante ou redutor é fortemente dependente da natureza dos ligantes na esfera de coordenação do centro metálico (FUJISAWA; NABIKKA, 2013).

Complexos de Mn(II) possuem configuração d^5 e são bastante comuns na química de coordenação, principalmente como complexos de spin alto, podendo ser encontrados em diferentes geometrias como, por exemplo, quadrada planar, tetraédrica, bipiramidal trigonal, quadrada piramidal, octaédrica, pentagonal bipiramidal. Essa diversidade estrutural tem relação direta com a natureza dos ligantes, que controlam a estereoquímica dos complexos. A formação de complexos de Mn(II) com configuração d^5 de spin baixo é direcionada por ligantes de campo forte, com representado na Figura 1.1. Esses complexos são comumente hexacoordenados e com estereoquímica octaédrica e, diferentemente dos complexos de spin alto, são pouco explorados (SYIEMLIH et al., 2018).

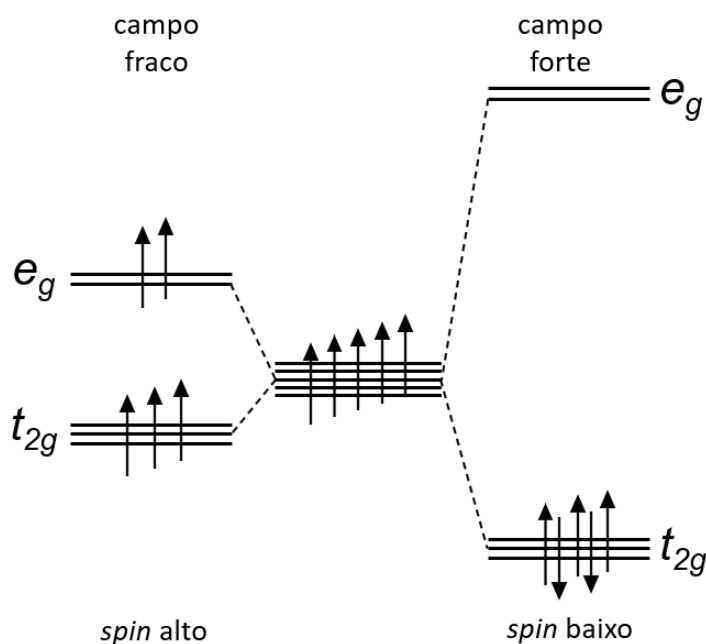


FIGURA 1.1 - Representação dos orbitais moleculares mostrando o efeito dos ligantes na ocupação dos orbitais e_g e t_{2g} para complexos d^5

A combinação de íons metálicos com ligantes orgânicos demonstram a diversidade estrutural dos complexos que podem ser formados (de mononucleares, binucleares ou polinucleares a polímeros 1D, 2D e 3D), sinalizando que uma combinação adequada, que leve em conta as propriedades e vantagens das espécies envolvidas, pode contribuir para o desenvolvimento em áreas como engenharia de cristais e ciências de materiais, bem como o potencial uso em magnetismo, luminescência, biomedicina, catálise, detecção química, fosforescência, materiais de bateria e diodos (LI et al., 2022).

A diversidade de modos de coordenação e valência, junto ao fato de ser ecologicamente correto, barato e abundante naturalmente, são fatores que contribuem para a escolha do manganês como íon metálico para complexação (TAO; LIU; WONG, 2020). Dessa forma, o manganês é um candidato atraente em áreas como a catálise e particularmente valioso para a indústria farmacêutica devido sua biocompatibilidade (VALYAEV; LAVIGNE; LUGAN, 2016)

Uma série de novos complexos de manganês vem sendo sintetizados e testados em diversas aplicações, sendo as atividades biológicas as propriedades

mais exploradas (ALI; IQBAL, 2017). O desenvolvimento crescente dessa área da química de coordenação tem contribuição da química de produtos naturais. Esses produtos têm sido utilizados, ao longo da história da química, para o tratamento de inúmeras patologias e são importante fonte para o desenvolvimento de novos candidatos a fármacos. Metabólitos secundários de plantas têm servido como modelo para o desenvolvimento de novas aplicações clínicas farmacêuticas. Uma das estratégias utilizadas é a modificação estrutural das moléculas, visando por exemplo, a inibição de processos celulares envolvendo espécies reativas de oxigênio e o aumento da lipofilicidade para penetração na membrana plasmática. Uma outra estratégia é a modificação estrutural (afetando propriedades farmacológicas e/ou biodisponibilidade) provocada pela coordenação a íons metálicos, campo de pesquisa e desenvolvimento interdisciplinar crescente e emergente nos últimos anos (SILVA JÚNIOR et al., 2019; HERAS et al., 2019).

1.2 Quinonas

As quinonas constituem uma ampla e variada classe de compostos que podem ser encontrados na natureza, associados a diversos processos bioquímicos nos organismos, desde bactérias até plantas e animais (LIMA et al., 2021). Possuem funções biológicas específicas, participando de diversos processos oxidativos no metabolismo aeróbico, como a fotossíntese e a fosforilação oxidativa (FUTURO et al., 2018). Essas substâncias são consideradas metabólitos secundários que geralmente atuam como intermediários entre a planta e seu ambiente, sendo responsáveis pela cor, aroma, defesa, sinalização e transdução de energia. As quinonas apresentam um amplo espectro de atividades biológicas, como antitumorais, moluscidas, bactericidas, fungicidas e antiparasitárias (DULO et al., 2021; ORTIZ-PÉREZ et al., 2021).

Estruturalmente as quinonas formam um grupo de substâncias orgânicas pertencentes à classe dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados, apresentado dois grupos carbonila em posições relativas *orto* ou

para, incluindo também seus análogos heterocíclicos e policíclicos (DANTAS-PEREIRA et al., 2021; SOUSA; LOPES; ANDRADE, 2016). Essas dionas conjugadas são divididas em três grandes grupos principais, de acordo com o sistema aromático que sustenta o anel quinônico: benzoquinonas (anel benzênico), naftoquinonas (anel naftalênico) e antraquinonas (anel antracênico), Figura 1.2. Embora nessa classificação o grau de complexidade das estruturas seja variado, deve-se notar a presença da benzoquinona como subunidade comum para essas moléculas.

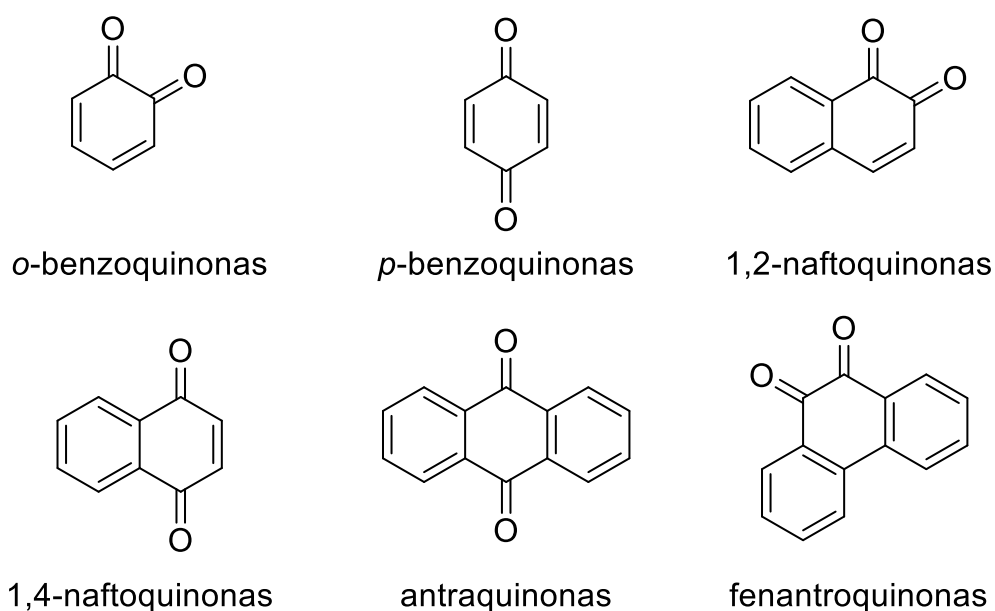


FIGURA 1.2 - Classificação das quinonas dependendo da estrutura química.

As quinonas e seus derivados são compostos carbonílicos α,β -insaturados, que permitem a deslocalização estendida de elétrons, através das ligações duplas e dos grupos carbonila, resultando na coloração intensa, característica desses compostos (DULO et al., 2021).

1.2.1 Naftoquinonas

As naftoquinonas constituem um importante grupo de quinonas naturais e podem ser considerados derivados cíclicos do naftaleno, sendo

possíveis duas configurações para os grupos carbonila, *orto* ou *para*, resultando nas formas isoméricas 1,2-naftoquinonas (*o*-naftoquinonas) e 1,4-naftoquinonas (*p*-naftoquinonas), Figura 1.2, sendo as 1,4-naftoquinonas as mais estáveis e de maior incidência (RANI et al., 2022a).

Essas características estruturais são as responsáveis por diferentes características químicas que podem dar origem a espécies com diferentes reatividades e funções bioquímicas, como hidroquinonas, semiquinonas e radicais aniônicos (LIMA et al., 2021).

As 1,4-naftoquinonas estão amplamente encontradas na natureza, especialmente em famílias de plantas superiores. Entre as mais comumente encontradas estão a lausona, que pode ser obtida das folhas e caules da henna (*Lawsonia inermis* L.); juglona, encontrada em plantas da família Juglandaceae (por exemplo, *Juglans nigra*, *Juglans regia*); plumbagina extraída principalmente de raízes de *Plumbago scandens* L.; e lapachol que pode ser isolado do cerne de plantas do gênero *Tabebuia* spp., *Tecoma* spp. e *Tecomella undulata* (ITZEL LÓPEZ LÓPEZ et al., 2014; RAHMAN et al., 2022; RANI et al., 2022).

As naftoquinonas são importantes pela sua ocorrência como produtos naturais e por possuir propriedade químicas que permitem interação com alvos biológicos, através da formação de ligações covalentes (reagindo como eletrófilos) e como agentes de transferência de elétrons e prótons (SILVA JÚNIOR et al., 2019; DANTAS-PEREIRA et al., 2021). Em particular, a bioatividade das naftoquinonas envolve estresse oxidativo com geração de espécies reativas de oxigênio (ERO) e alquilação de biomoléculas nucleofílicas (SOUSA et al., 2016). A redução da naftoquinona à semiquinona e depois à hidroquinona, por uma sequência de duas reduções de um elétron, é promovida pela NADPH-citocromo P450 redutase e outras enzimas, Figura 1.3. As EROs altamente reativas geradas (radical ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical hidroxila (HO^{\cdot}) podem então interagir com DNA, lípidios e proteínas (SILVA JÚNIOR et al., 2019; KUMAGAI et al., 2012)

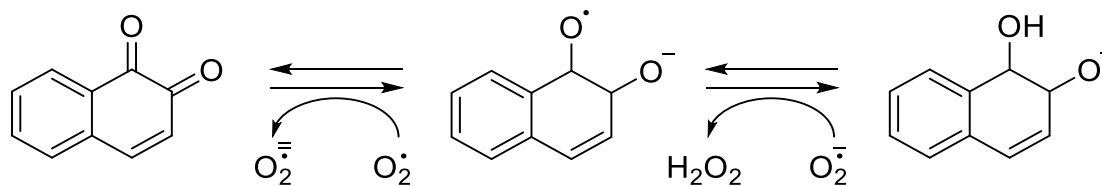


FIGURA 1.3 - Sequência de reações para redução de naftoquinona a semiquinona e de semiquinona a hidroquinona.

Embora as naftoquinonas apresentem muitas vantagens, ainda existem alguns desafios. A lausona, por exemplo, possui natureza hidrofóbica, resultando instabilidade em sistemas biológicos, baixa solubilidade, biodisponibilidade e permeabilidade (BARANI et al., 2018). Modificações estruturais, como a coordenação a íons metálicos, são propostas para contornar esses desafios e adequar as estruturas à uma potencial aplicação. Como exemplo pode-se citar a inibição de processos celulares, o controle de espécies reativas de oxigênio e o aumento da lipofilicidade para penetração na membrana plasmática, características importantes para aplicações biológicas/farmacológicas (SILVA JÚNIOR et al., 2019).

As potenciais atividades biológicas envolvendo estruturas baseadas em produtos naturais, seus derivados sintéticos e a complexação dessas estruturas, a centro metálicos, tem forte influência no desenvolvimento de compostos inorgânicos de interesse farmacológico. Exemplo disso é aprovação de um número considerável de quimioterápicos para câncer que, ou são produtos naturais, seus derivados diretos ou mesmo inspirados em estruturas de produtos naturais (Silva Júnior et al., 2019; Newman & Cragg, 2016).

A busca pelo aprimoramento de atividades das naftoquinonas, mediante coordenação com metais de transição, tem sido alvo de recentes revisões (OLYAEI; SADEGHPOUR; KHALAJ, 2020; SALUNKE-GAWALI et al., 2017; SELVARAJ et al., 2022).

Vančo et al., por exemplo, sintetizaram uma série de complexos de Cu(II) contendo lausona e derivados piridínicos, com potenciais atividades anti-

inflamatórias semelhantes a drogas de referência, como prednisona, indometacina e benoxaprofeno (VANČO et al., 2017).

Recentemente Grandis et al. relataram uma série de complexos de Ru(II) contendo lausona, lapachol e ligantes diimínicos com atividades anti-câncer. O aumento da citotoxicidade contra diferentes células cancerígenas e a indução de apoptose em células de câncer prostático sugeriram que os complexos contendo lausona podem ser candidatos promissores como agentes quimioterápicos (GRANDIS et al., 2019). Os complexos contendo lapachol, apresentaram aumento de atividades citotóxicas contra várias células cancerígenas e geração de espécies reativas de oxigênio em maior extensão, quando comparados ao ligante livre (GRANDIS et al., 2022).

A contribuição de diferentes centros metálicos na complexação é parte dos estudos desenvolvidos por Mone et al., onde foram avaliados os potenciais anticancerígenos da lausona e de seus complexos com Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II). Verificou-se que o complexo de Mn(II) se destaca entre os outros complexos, afetando a proliferação e viabilidade celular das linhagens de células cancerígenas testadas, mostrando apoptose aumentada além de elevação dos níveis de EROs (MONE et al., 2023).

1.3 Ligantes *N,N*-heterocíclicos

A 1,10-fenantrolina e a 2,2'-bipiridina são ligantes quelantes bidentados clássicos, que ocupam papel de destaque no desenvolvimento da química de coordenação (BENCINI; LIPPOLIS, 2010; BONACORSO et al., 2016.; ZHU;DAI, 2017).

A 2,2-bipiridina é um dos ligantes mais utilizados na química de coordenação e tem sido alvo de inúmeras revisões desde 1954. Este ligante bidentado tem desempenhado papel fundamental na compreensão da termodinâmica e cinética de complexação a íons metálicos, fotoquímica, fotofísica e eletroquímica de complexos metálicos (CONSTABLE; HOUSECROFT, 2019).

Os complexos à base de 1,10-fenantrolina têm sido extensivamente estudados desde os anos setenta, por suas propriedades catalíticas, redox, fotofísicas e fotoquímicas, por exemplo (BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

A versatilidade dessas estruturas tem atraído interesse na química de coordenação, com presença como material de partida, na química organometálica, química supramolecular e biologia molecular (BENCINI; LIPPOLIS, 2010; ZHU; DAI, 2017). A rigidez, planaridade, heteroaromaticidade, hidrofobicidade, basicidade e a disposição dos átomos de nitrogênio, são algumas das características que justificam a importância desse ligante na química de coordenação (BONACORSO et al., 2016).

Muitos estudos envolvendo complexos fenantrolínicos e biperidínicos têm foco nas suas propriedades eletrônicas, magnéticas, estruturais e eletroquímicas que podem ser geradas pela combinação do centro metálico com os ligantes de interesse (BENCINI; LIPPOLIS, 2010; PIERPONT, 2001).

Entre as características importantes desses ligantes pode-se citar a presença de anel aromático com um sistema π estendido, que pode gerar no ligante várias interações π não covalentes, capazes de mimetizar uma série de processos biológicos (GAËLLE et al., 2016). Além disso, esses ligantes possuem capacidade σ -doadora complementada pela capacidade π -aceptora (sendo adequados para retrodoação), que permite a estabilização de íons metálicos em estados de oxidação mais baixos. A rigidez do sistema heterocíclico é outra característica que contribui para um arranjo espacial bem definido para o complexo formado (ABEBE; KENDI; TIGINEH, 2022; BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

Masuri et al. relataram numerosos exemplos de complexos de Cu(II) contendo fenantrolina, com foco em potenciais aplicações na quimioterapia anticâncer, mostrando que moléculas semelhantes podem exercer ações biológicas diferentes e moléculas estruturalmente diferentes podem agir de acordo com o mesmo mecanismo de ação (MASURI et al., 2021).

A pesquisa desenvolvida por Abbas et al. sugere que complexo $\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ exibe notável atividade antiproliferativa, mostrando potencial anticancerígeno significativo em células HeLa, MCF-7 e menos efeitos tóxicos em células BHK-21 normais (ABBAS et al., 2021).

Kani, Atlier e Güven sintetizaram cinco complexos mononucleares de manganês, contendo a fenantrolina ou a bipyridina, e avaliaram como a presença de diferentes ligantes *N,N*-heterocíclicos, e a quantidade deles na estrutura, afetavam a catalise e a atividade biológica dos complexos. Os complexos contendo fenantrolina se mostraram mais ativos na reação de desproporcionamento de H_2O_2 e nos estudos de atividade biológica, além de apresentar como potencial droga antifúngica alternativa para o tratamento de infecções por *Candida* (KANI; ATLIER; GÜVEN, 2016).

A seleção dos íons metálicos e dos ligantes adequados com preferências específicas de coordenação, em conjunto com características como a reatividade e a solubilidade, são cruciais para formação dos complexos desejados. (LI et al., 2022). Nesse contexto, buscamos neste trabalho a síntese de novos complexos de Mn(II) do tipo $[\text{Mn}(\text{N,N})(\text{L})_2]$, onde *N,N* = fenantrolina ou bipyridina e *L* = lausona ou lapachol.

2 OJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Síntetizar e caracterizar novos complexos de Mn(II) contendo ligantes bidentados nitrogenados e oxigenados.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Sintetizar novos complexos de manganês contendo ligantes *N,N*-heterocíclicos (1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina) e 1,4-hidroxi-naftoquinonas (lausona e lapachol);
- ii. Caracterizar os complexos por técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-vis), condutividade molar, simulação computacional, voltametria cíclica (VC), espectroscopia de difração de raios X de monocristal (DRX-mono) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

3 METODOLOGIA

3.1 Solventes e reagentes

Os solventes utilizados, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF) e metanol (MeOH) são de procedência Merck ou Sigma Aldrich e foram empregados sem tratamentos prévios. A 2,2'-bipiridina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, 1,10-fenantrolina monohidratada, acetato de manganês(II) tetra hidratado $[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ trietilamina (TEA), brometo de potássio (KBr, grau FT-IR) e hidróxido de potássio (KOH) são de procedência Merck ou Sigma Aldrich. Perclorato de tetrabutylamônio (PTBA), procedência Fluka. O ligante lapachol (2-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona) foi isolado e caracterizado pelo grupo do Prof. Dr. Chaquip Daher Neto da UFRJ-*Campus Macaé*.

3.2 Técnicas experimentais

As medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, voltametria cíclica e condutividade molar foram realizadas no Laboratório Integrado de Química do Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUPEM/UFRJ).

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis 2600, Shimadzu, utilizando cela de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos na faixa de varredura de 200 a 800 nm. Os coeficientes de absorvidade molar foram determinados a partir da varredura de cada complexo em diferentes concentrações e utilizando os máximos de absorção em cada espectro para aplicação da lei de Lambert-Beer.

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer com transformada de Fourier, modelo Spectrum-65. Os espectros foram obtidos na faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção 100:0,50 mg KBr:amostra.

3.2.3 Condutividade molar

As medidas de condutividade molar foram realizadas utilizando condutivímetro Ion, modelo DDS-12DW. As amostras foram avaliadas na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em meio DMF.

3.2.4 Difração de raios X de monocristal

As medidas de difração de raios X de monocristais foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC) pelo Dr. João Honorato de Araújo Neto, utilizando um difratômetro XtaLAB Synergy-S, usando radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) a 100 K.

3.2.5 Ressonância paramagnética eletrônica

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC) em colaboração com o Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento, utilizando um espectrômetro Bruker ELEXSYS ESP 380-1010. As amostras foram medidas em estado sólido a 295 K e em solução de CH_2Cl_2 a 77 K.

3.2.6 Voltametria cíclica

As medidas foram realizadas utilizando potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 128N, e uma cela eletroquímica contendo três eletrodos: carbono vítreo (trabalho); platina (auxiliar); Ag/AgCl (referência), Figura 3.1. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em meio CH_2Cl_2 , utilizando perclorato de tetrabutilamonio, PTBA, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito de suporte. As amostras foram previamente desaeradas por fluxo de argônio antes de cada medida.

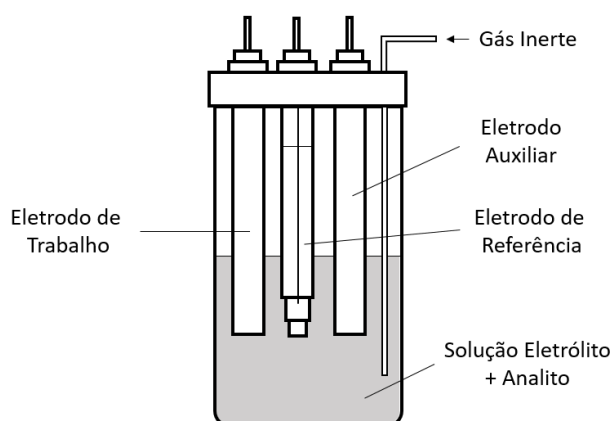


FIGURA 3.1 - Representação esquemática de uma cela eletrolítica típica com três eletrodos para experimentos de voltametria cíclica.

3.3 Cálculos Teóricos

Os cálculos foram realizados no programa Gaussian 16, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando o funcional B3LYP e a função de base LAN2DZ. Os cálculos foram realizados em colaboração com o prof. Sérgio Machado, do IQ/UFRJ, Rio de Janeiro.

3.4 Sínteses dos complexos

Os complexos do tipo $[\text{Mn}(\text{N},\text{N})(\text{L})_2]$ foram sintetizados utilizando metodologia adaptada de Ribeiro et al. (RIBEIRO et al., 2013b). Todos os complexos obtidos foram submetidos a processo de liofilização após separação da mistura reacional.

3.4.1 Complexo [Mn(lap)₂(fen)]

A uma solução contendo 0,125 mmol (30 mg) de Mn(OAc)₂·4H₂O em metanol (5 mL), foram adicionadas, lenta e concomitantemente duas outras soluções: uma contendo 0,25 mmol (60,5 mg) de lapachol dissolvido em 10 mL de metanol, previamente desprotonada por 0,25 mmol (14 mg) de KOH e mantida sob agitação por um período de 1h; e uma outra solução contendo 0,125 mmol (22 mg) de 1,10-fenantrolina em metanol (10 mL). O sistema reacional foi mantido sob agitação e à temperatura de 35 °C, por um período de 3h. Após esse período o volume foi reduzido por evaporação rotativa e o precipitado obtido foi separado por filtração (funil de vidro sinterizado), lavado com água deionizada (3 x 10 mL) seguida de metanol (3 x 10 mL) e liofilizado. O produto obtido foi insolúvel em solventes orgânicos comuns, mas solúvel em DMF e DMSO. Para obtenção de monocristais próprios para difração de raios X de monocristal, foi coletada uma alíquota da mistura reacional antes do processo de evaporação rotativa. Foram observados os primeiros cristais após 24h de evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. Rendimento 72%.

3.4.2 Complexo [Mn(lap)₂(bipy)]

A uma solução contendo 0,125 mmol (30 mg) de Mn(OAc)₂·4H₂O em metanol (5 mL), foram adicionadas, lenta e concomitantemente duas outras soluções: uma contendo 0,25 mmol (60,5 mg) de lapachol dissolvido em 10 mL de metanol, previamente desprotonada por 0,25 mmol (14 mg) de KOH e mantida sob agitação pelo período de 1h; e uma outra solução contendo 0,125 mmol (19,5 mg) de 2,2'-bipiridina em metanol (10 mL). O sistema reacional foi mantido sob agitação e à temperatura de 35 °C, por um período de 3h. Após esse período o volume foi reduzido por evaporação rotativa e o precipitado obtido foi separado por filtração (funil de vidro sinterizado), lavado com água deionizada (3 x 10 mL) seguida de metanol (3 x 10 mL) e liofilizado. O produto obtido foi insolúvel em

solventes orgânicos comuns, mas solúvel em DMF e DMSO. Para obtenção de monocristais próprios para difração de raios X de monocristal, foi coletada uma alíquota da mistura reacional antes do processo de evaporação rotativa. Foram observados os primeiros cristais após 48h de evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. Rendimento 72%.

3.4.3 Complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$

A uma solução contendo 0,125 mmol (30 mg) de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em metanol (5 mL), foram adicionadas, lenta e concomitantemente duas outras soluções: uma contendo 0,25 mmol (43,5 mg) de lausona dissolvido em 10 mL de metanol, previamente desprotonada por 0,25 mmol (14 mg) de KOH e mantida sob agitação pelo período de 1h; e uma outra solução contendo 0,125 mmol (22 mg) de 1,10-fenantrolina em metanol (10 mL). O sistema reacional foi mantido sob agitação e à temperatura de 35 °C, por um período de 3h. Após esse período o volume foi reduzido por evaporação rotativa e o precipitado obtido foi separado por filtração (funil de vidro sinterizado), lavado com água deionizada (3 x 10 mL) seguida de metanol (3 x 10 mL) e liofilizado. O produto obtido foi insolúvel em solventes orgânicos comuns, mas solúvel em DMF e DMSO. Para obtenção de monocristais próprios para difração de raios X de monocristal, foi coletada uma alíquota da mistura reacional antes do processo de evaporação rotativa. Foram observados os primeiros cristais após 48h de evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. Rendimento 83%.

3.4.4 Complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$

A uma solução contendo 0,125 mmol (30 mg) de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em metanol (5 mL), foram adicionadas, lenta e concomitantemente duas outras soluções: uma contendo 0,25 mmol (43,5 mg) de lausona dissolvido em 10 mL de

metanol, previamente desprotonada por 0,25 mmol (14 mg) de KOH e mantida sob agitação pelo período de 1h; e uma outra solução contendo 0,125 mmol (19,5 mg) de 2,2'-bipiridina em metanol (10 mL). O sistema reacional foi mantido sob agitação e à temperatura de 35 °C, por um período de 3h. Após esse período o volume foi reduzido por evaporação rotativa e o precipitado obtido foi separado por filtração (funil de vidro sinterizado), lavado com água deionizada (3 x 10 mL) seguida de metanol (3 x 10 mL) e liofilizado. O produto obtido foi insolúvel em solventes orgânicos comuns, mas solúvel em DMF e DMSO. Para obtenção de monocristais próprios para difração de raios X de monocristal, foi coletada uma alíquota da mistura reacional antes do processo de evaporação rotativa. Foram observados os primeiros cristais após 48h de evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. Rendimento 73%.

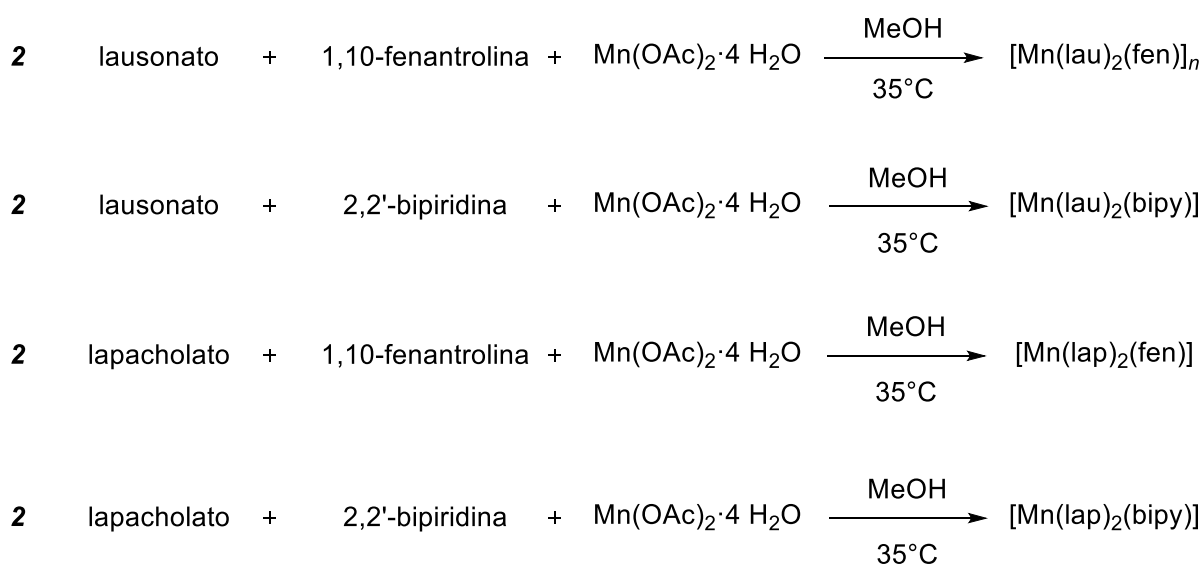
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses dos complexos

As sínteses dos complexos foram realizadas por meio da adição lenta e simultânea dos ligantes ao sal de Mn(II), previamente solubilizados em MeOH, mantendo a razão molar $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:naftoquinona:*N,N*-heterocíclico em 1:2:1, conforme Figura 4.1 e Esquemas 4.1 e 4.2. Os complexos foram obtidos com rendimentos superiores a 70%.



FIGURA 4.1 - Foto do processo de adição dos ligantes à solução de sal de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



ESQUEMA 4.1 - Rota sintética para obtenção dos complexos de Mn(II).

A atuação das naftoquinonas como ligantes bidentados monoaniônicos requer uma etapa prévia de desprotonação, que produz os ânions lausonato e lapacholato em solução a partir dos ligantes lausona e lapachol, respectivamente, Figura 4.2.

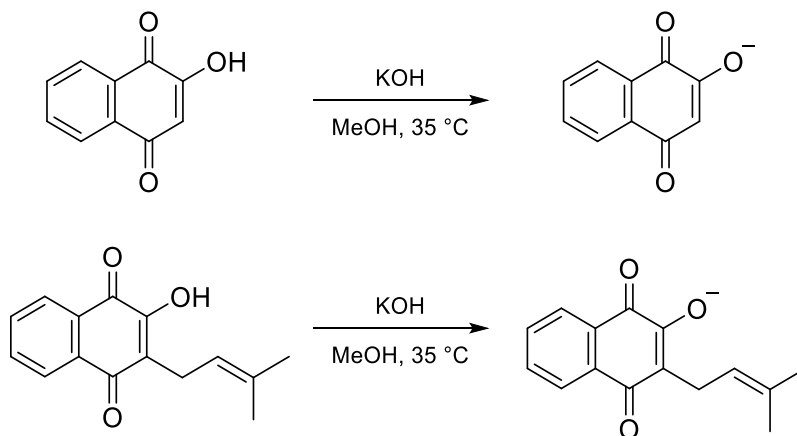


FIGURA 4.2 - Representação da desprotonação da lausona e lapachol para obtenção dos íons lausonato e lapacholato, em solução.

A carga negativa gerada pela desprotonação promove uma deslocalização entre os átomos O2 e O4, Figura 4.3, sendo a principal responsável pela mudança das cores observadas das soluções, inicialmente amarelo para o lapachol e laranja para a lausona e, após desprotonação, vermelho.

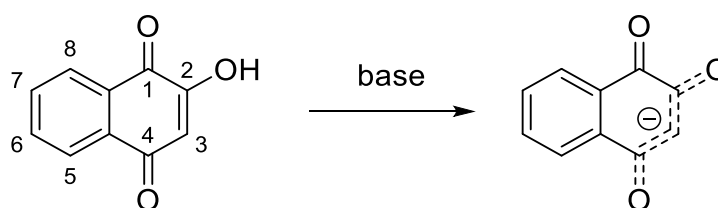


FIGURA 4.3 - Deslocalização de carga promovida pela desprotonação da naftoquinona.

Ao promover a ionização do grupo fenólico dos ligantes naftoquinônicos, estamos interessados nos sítios coordenantes localizados nos carbonos C1 e C2 do anel quinônico, Figura 4.4. Há uma preferência estrutural pela forma aniônica onde as carbonilas estejam *para* posicionadas. Essa preferência é consequência do cancelamento dos momentos dipolares das

carbonilas, tornando a forma 1,4-naftoquinona a mais estável entre as estruturas contribuintes para a ressonância. Dessa forma, a desprotonação direciona a coordenação aos sítios coordenantes desejados.

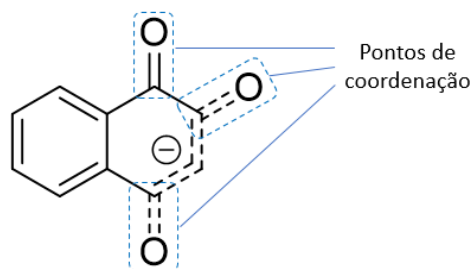


FIGURA 4.4 - Indicação dos pontos de coordenação do ligante naftoquinônico após desprotonação.

Embora o lapachol e a lausona desprotonados estejam aptos a atuarem como ligantes bidentados, um terceiro sítio de coordenação, carbonila no carbono C4, pode interagir com cátions metálicos e/ou formar ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas (RIBEIRO et al., 2013). Caruso et al. relataram um complexo de Mn(II) onde os três sítios de coordenação do lapachol permitiram a formação de uma estrutura polimérica, $[Mn(lap)_n]$, evidenciando a capacidade quelante das naftoquinonas combinada com a formação de cadeias a partir da carbonila livre (CARUSO et al., 2009).

Normalmente o lapachol e a lausona formam complexos mononucleares, coordenando-se de maneira bidentada por meio dos oxigênios *orto* posicionados. Entretanto, partindo da mesma proposta sintética para todos os complexos sintetizados neste trabalho, obtivemos, além de complexos mononucleares, um complexo com estrutura polimérica. A formação de estrutura polimérica para o complexo de lausona, embora possibilitada para ambos os ligantes naftoquinônicos, pode estar associada a ausência de grupos alquila no ligante lausona. A ausência desse grupo, e eventual impedimento estérico provocado, pode também estar relacionado às posições relativas, *cis* e *trans*, entre os oxigênios quinônicos e enólicos obtidas para os complexos $[Mn(lap)_2(fen)]$ e $[Mn(lau)_2(bipy)]$, Figura 4.5.

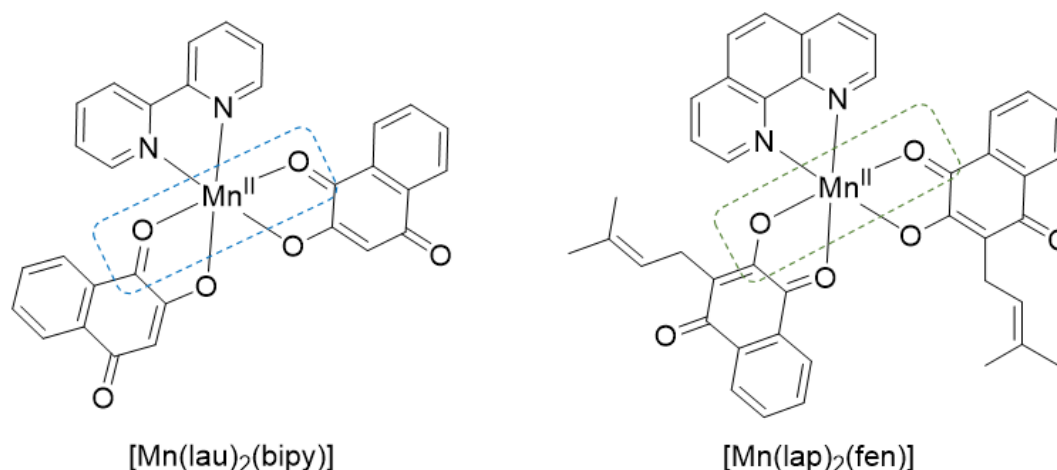


FIGURA 4.5 - Representações *cis* e *trans*, entre os oxigênios quinônicos e enólicos para os complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$.

Os complexos $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ obtidos na forma de monocristais, foram caracterizados por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de vibracional na região do infravermelho, condutividade molar, voltametria cíclica e difração de raios X de monocristal. Os cristais obtidos para complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ não apresentaram difração quando submetidos à técnica de difração de raios X de monocristal, entretanto foi caracterizado pelas demais técnicas mencionadas e a proposta de sua estrutura está baseada nos resultados obtidos para os outros complexos formados além de cálculos teóricos.

4.2 Ensaios de solubilidade

A solubilidade dos complexos e dos ligantes naftoquinônicos foi avaliada em diferentes solventes, Tabela 4.1. Os complexos e os ligantes possuem solubilidade, em comum, em meio DMSO, DMF e CH_2Cl_2 .

TABELA 4.1 - Solubilidade dos ligantes e dos complexos em diferentes solventes.

	Água	Etanol	Metanol	DMSO	DMF	CH ₂ Cl ₂
lausona	I	S	S	S	S	S
[Mn(lau) ₂ (fen)] _n	I	I	I	S	S	S
[Mn(lau) ₂ (bipy)]	I	I	I	S	S	S
lapachol	I	S	S	S	S	S
[Mn(lap) ₂ (fen)]	I	I	I	S	S	S
[Mn(lap) ₂ (bipy)]	I	I	I	S	S	S

4.3 Condutividade molar

Os valores de condutividade molar para os complexos [Mn(lau)₂(fen)]_n, [Mn(lau)₂(bipy)], [Mn(lap)₂(fen)], [Mn(lap)₂(bipy)] estão entre 7,00-21,0 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ a 1,0 mmol L⁻¹ em meio DMF, Tabela 4.2. Os valores obtidos sugerem que os complexos são não-eletrólitos no meio estudado, Tabela 4.3, em concordância com a proposta sintética.

TABELA 4.2 - Dados de condutividade molar (ohm⁻¹ cm² mol⁻¹) para os complexos, em DMF.

Complexo	Condutividade (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
[Mn(lau) ₂ (fen)] _n	20,1
[Mn(lau) ₂ (bipy)]	18,0
[Mn(lap) ₂ (fen)]	15,3
[Mn(lap) ₂ (bipy)]	7,41

TABELA 4.3 - Faixa de condutividade molar ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) em diferentes solventes (VELHO, 2006)

Solvente	Tipos de Eletrólitos	
	1:1	1:2
CH ₂ Cl ₂	12-77	126-128
DMF	37-122	90-194
DMSO	20-62	54-110
H ₂ O	87-168	150-310

4.4 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos de UV-vis para os ligantes livres lausona e lapachol apresentaram bandas em torno de 280, 330 e 400 nm que podem ser atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema quinônico (IDRISS et al., 1996), Figuras 4.6 e 4.7. Os ligantes *N,N*-heterocíclicos também apresentam transições desse tipo nessa mesma região. Dessa forma, nos espectros eletrônicos dos complexos, encontramos uma mistura de bandas que pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes naftoquinônicos e *N,N*-heterocíclicos, na região abaixo de 300 nm, Figuras 4.8 a 4.11. Os dados de absortividades molares para os complexos estão reunidos na Tabela 4.4.

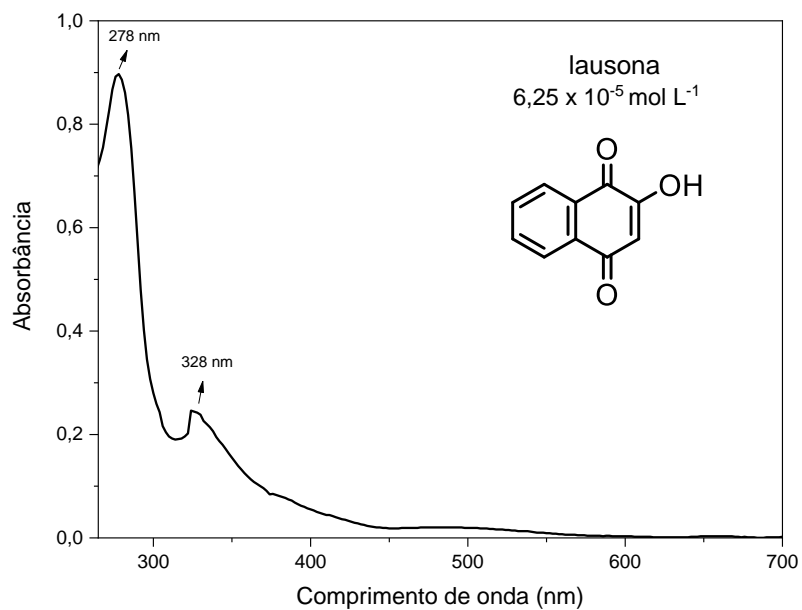


FIGURA 4.6 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lausona livre, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 .

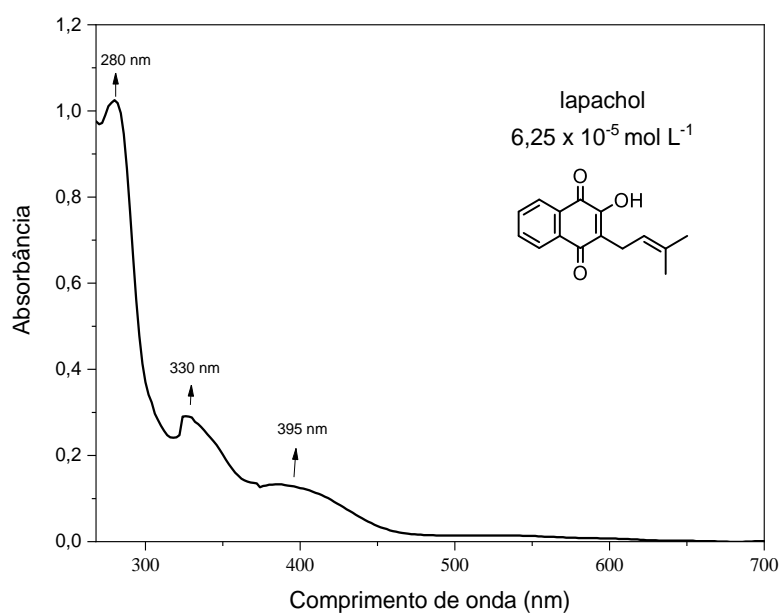


FIGURA 4.7 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lapachol livre, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 .

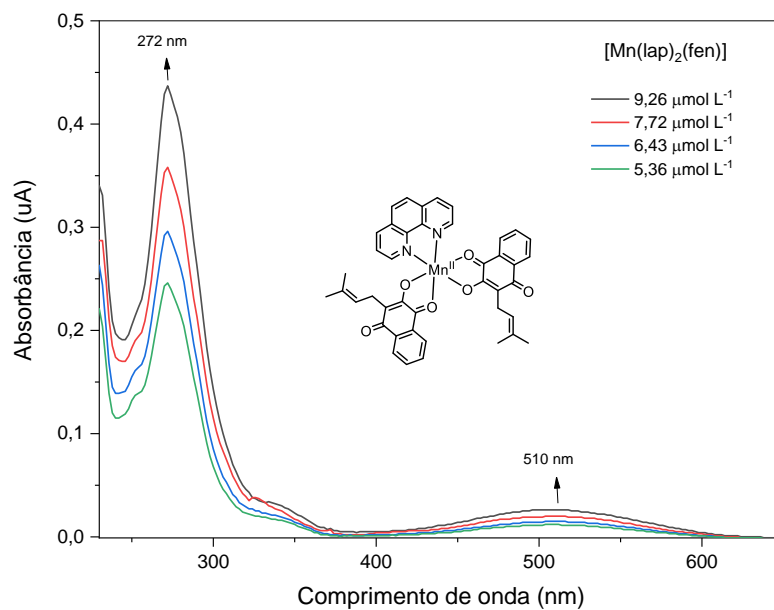


FIGURA 4.8 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, em meio CH_2Cl_2 .

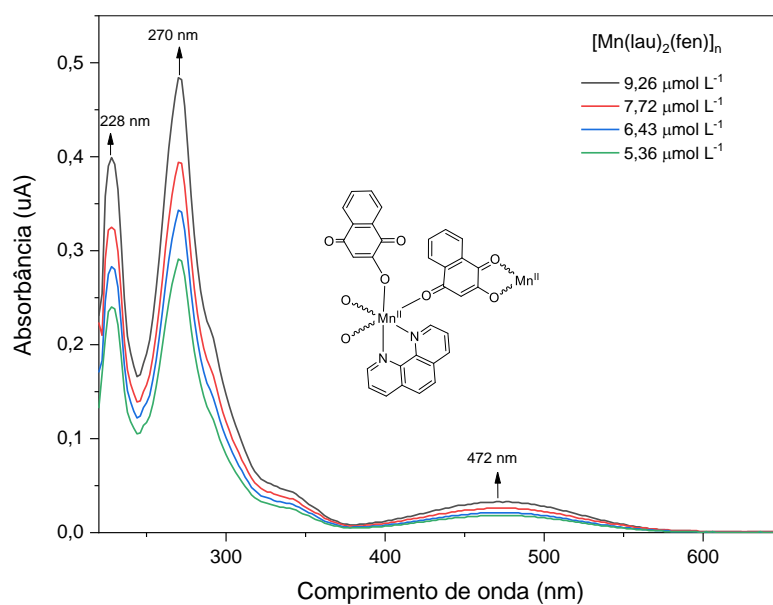


FIGURA 4.9 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, em meio CH_2Cl_2 .

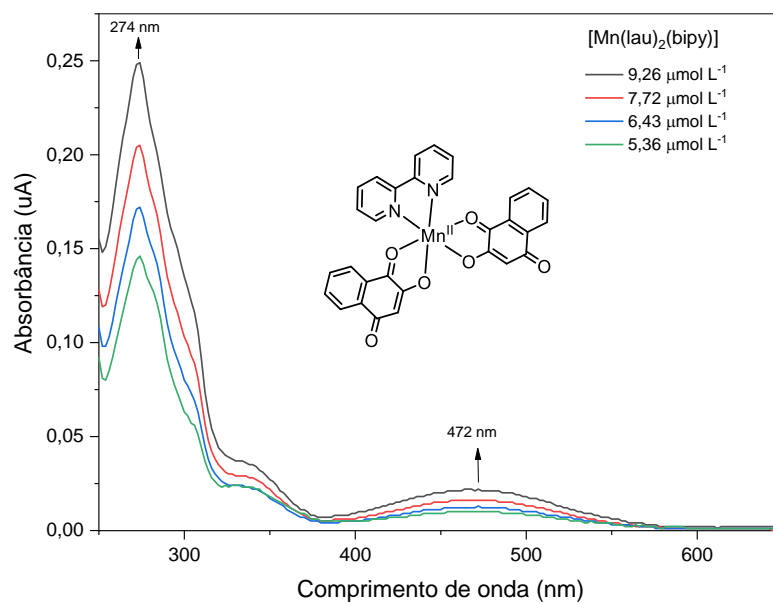


FIGURA 4.10 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, em meio CH_2Cl_2 .

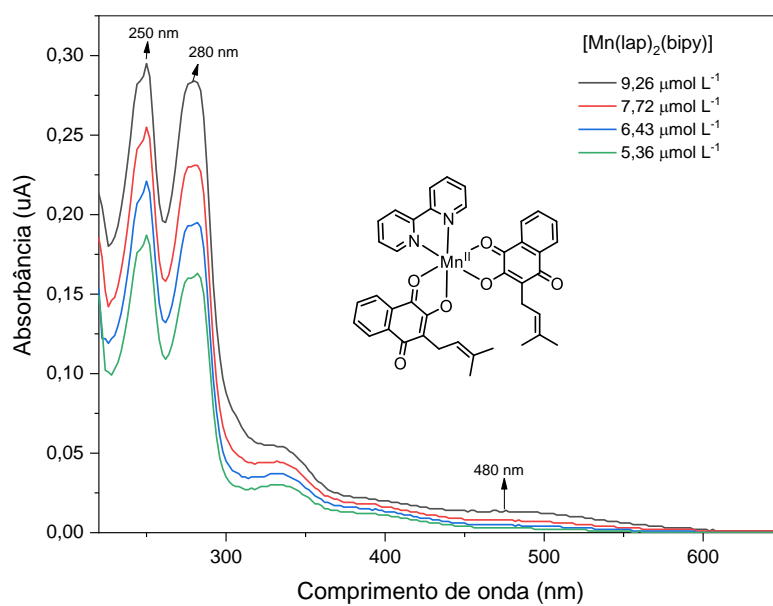


FIGURA 4.11 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, em meio CH_2Cl_2 .

TABELA 4.4 - Atribuição de bandas do espectro de UV-vis para os complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$.

Complexo	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Absortividade molar (ϵ) ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{L}$)	Transição atribuída
$[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$	272	$8,31 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	510	$6,33 \times 10^3$	TCML, $n \rightarrow \pi^*_{(\text{lap})}$
$[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$	280	$1,64 \times 10^5$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	340	ombro	$\pi \rightarrow \pi^*$
	480	$1,91 \times 10^3$	TCML, $n \rightarrow \pi^*_{(\text{lap})}$
$[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$	228	$6,78 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$9,15 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	472	$6,53 \times 10^3$	TCML, $n \rightarrow \pi^*_{(\text{lau})}$
$[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$	274	$2,85 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	338	ombro	$\pi \rightarrow \pi^*$
	472	$4,98 \times 10^3$	TCML, $n \rightarrow \pi^*_{(\text{lau})}$

Os complexos sintetizados apresentaram bandas de elevadas absortividades molares, em torno de 500 nm, associadas às transições $n \rightarrow \pi^*$, responsáveis pela cor intensa dos complexos e associadas aos grupos carbonila do anel quinônico (FARFÁN et al., 2009). Esse mesmo tipo de transição, nessa mesma região, também está presente no espectro para o ligante livre desprotonado, Figura 4.12 e 4.13, e sua cor está associada à ressonância entre as formas *o*-quinona e *p*-quinona, Figura 4.14. Nos ligantes livres, a protonação é um limitador das formas de ressonância citadas, fixando a forma *p*-quinona, resultando em transições de energias diferentes responsáveis pelas diferentes cores para o ligante protonado e desprotonado (MARTÍNEZ et al., 2010), sugerindo a atribuição dessas bandas aos ligantes naftoquinônicos. Os dados de absortividades molares para os ligantes lausona e lapachol, livres e desprotonados, estão reunidos na Tabela 4.5.

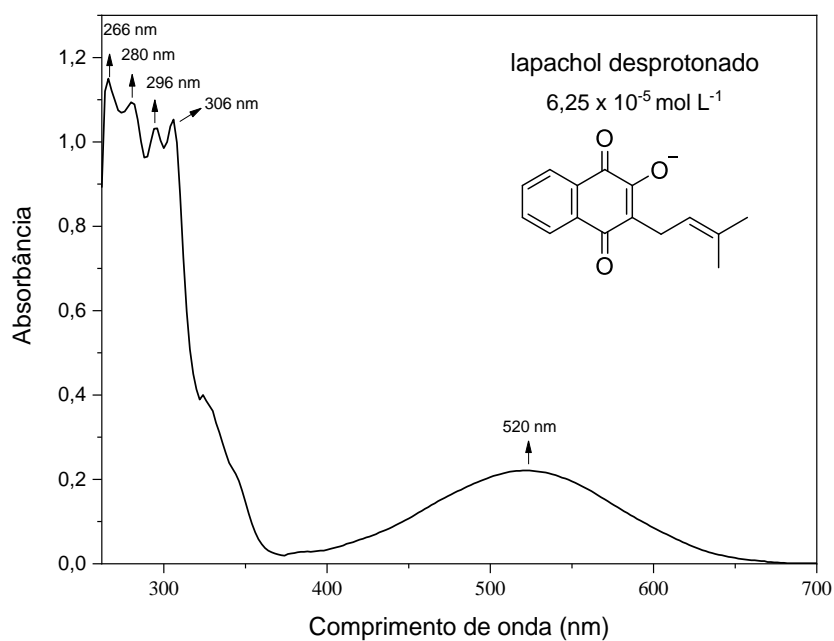


FIGURA 4.12 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lapachol livre, desprotonado, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 .

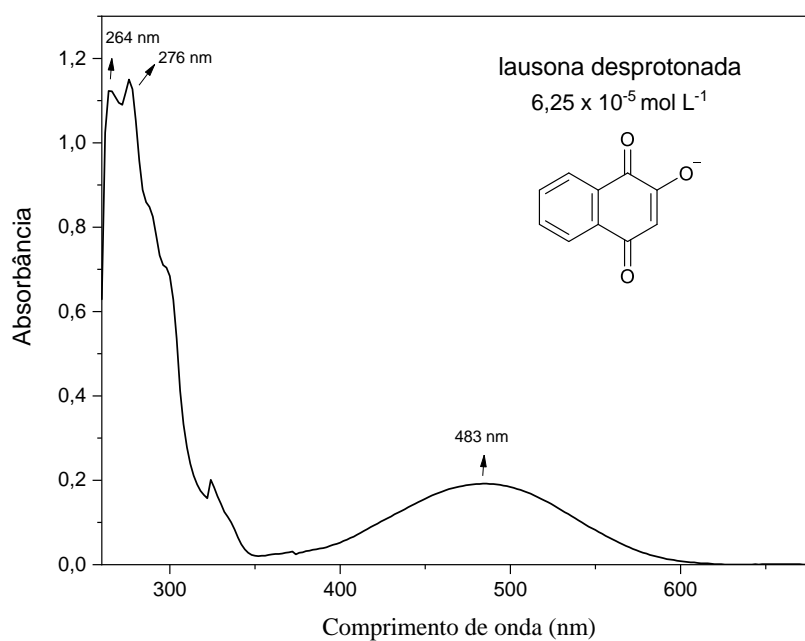


FIGURA 4.13 - Espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o ligante lausona livre, desprotonado, $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 .

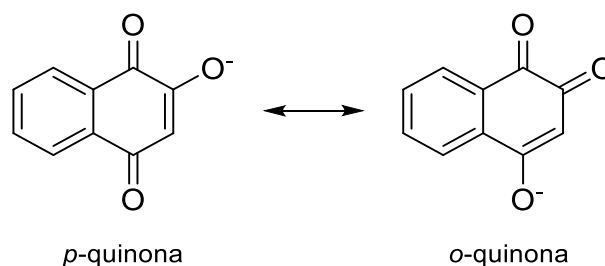


FIGURA 4.14 - Ressonância entre as formas p -quinona e o -quinona.

TABELA 4.5 - Atribuição das bandas do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para os ligantes livres lapachol e lausona.

Ligante	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Absortividade molar (ϵ) ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{L}$)	Transição atribuída
Lausona	280	$1,92 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	332	$3,24 \times 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Lausona desprotonada	264	$1,80 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	276	$1,84 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	483	$2,91 \times 10^3$	$n \rightarrow \pi^*$
Lapachol	280	$1,65 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334	$4,11 \times 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	396	$2,11 \times 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Lapachol desprotonado	266	$1,84 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	$1,75 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	296	$1,65 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	306	$1,68 \times 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	520	$3,15 \times 10^3$	$n \rightarrow \pi^*$

As transições do tipo $d-d$ para os complexos de Mn(II) têm baixa absorptividade molar e são de difícil atribuição. As bandas desse tipo podem estar encobertas por bandas de transferência de carga ou mesmo serem confundidas com bandas intraligantes, ambas com elevada absorptividade molar (CHANDRA; KUMAR, 2005).

A deconvolução dos espectros foi realizada utilizando o software MATLAB[®], usando cinco componentes gaussianas para a região do visível que permitiram a verificação da composição da banda em ~500 nm. Foi observado que a principal banda nessa região é composta de bandas de diferentes tipos de transição, $\pi \rightarrow \pi^*$, TCML e IL, Figuras 4.15 a 4.18 e Tabela 4.6.

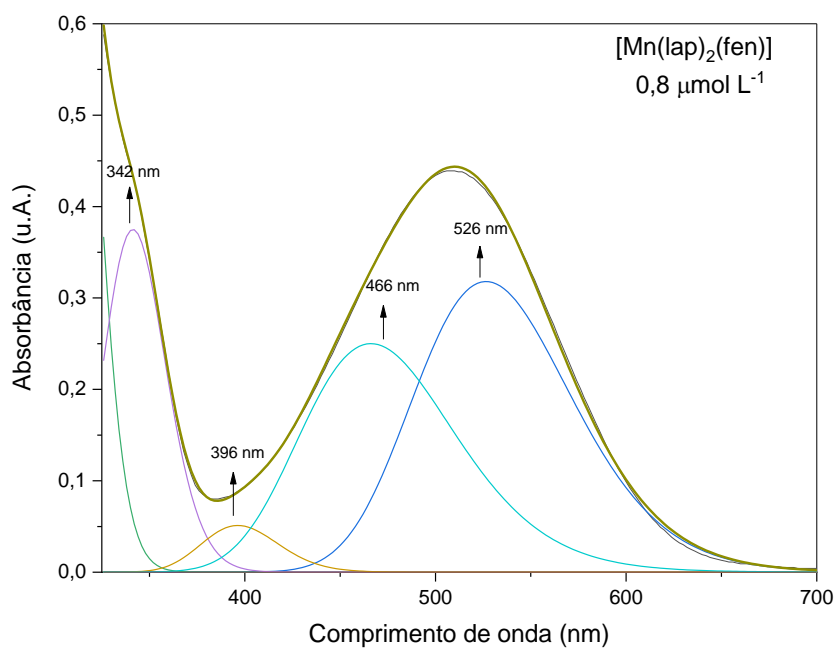


FIGURA 4.15 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo [Mn(lap)₂(fen)], 0,8 μmol L⁻¹ em CH₂Cl₂.

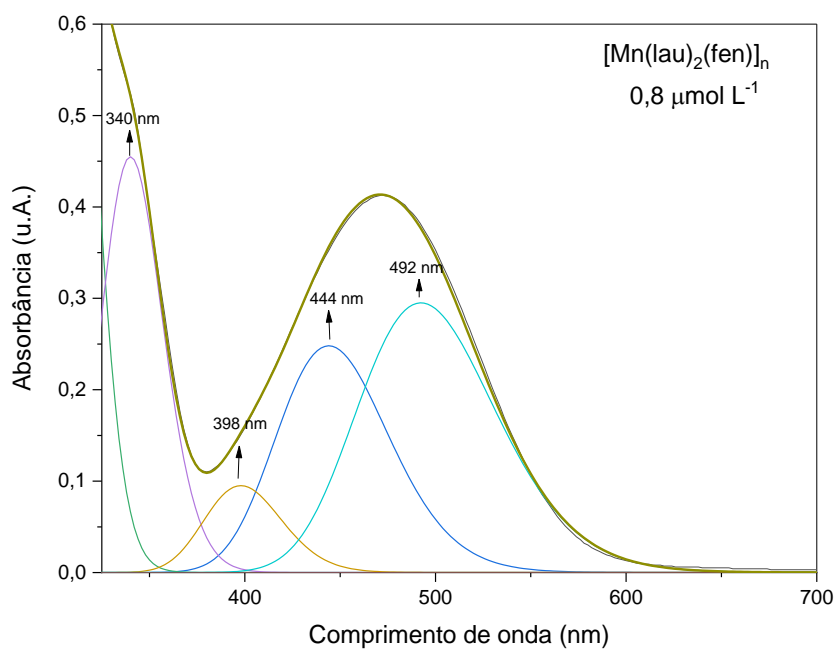


FIGURA 4.16 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo [Mn(lau)₂(fen)]_n, 0,8 μmol L⁻¹ em CH₂Cl₂.

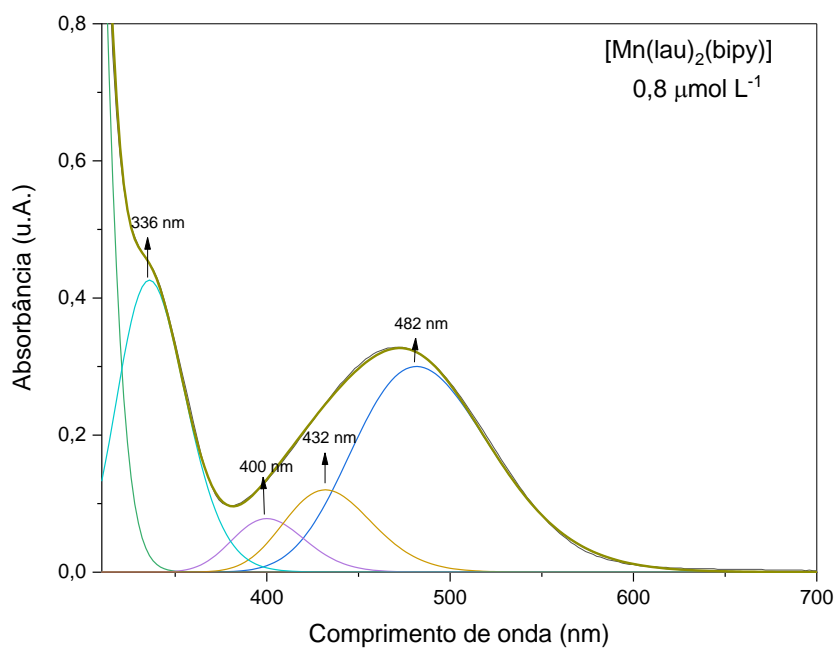


FIGURA 4.17 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

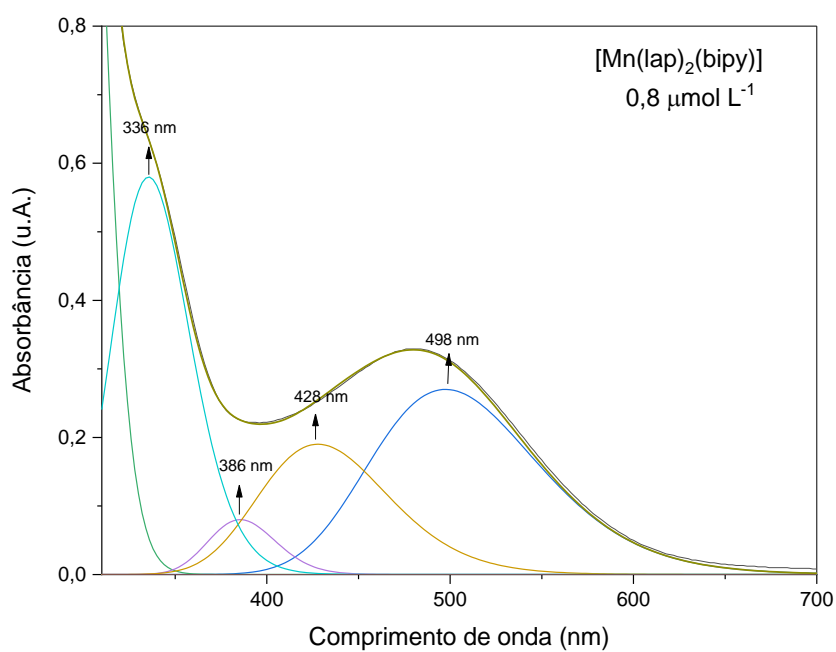


FIGURA 4.18 - Deconvolução do espectro de absorção eletrônica na região do UV-vis para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Tabela 4.6 - Atribuição das bandas obtidas por deconvolução dos espectros de UV-vis para os complexos [Mn(lap)₂(fen)], [Mn(lap)₂(bipy)], [Mn(lau)₂(fen)]_n e [Mn(lau)₂(bipy)].

Complexo	Absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) (nm)	Transição atribuída
[Mn(lap) ₂ (fen)]	342	$\pi \rightarrow \pi^*$
	396	TCML
	466	TCML
	526	IL
[Mn(lap) ₂ (bipy)]	336	$\pi \rightarrow \pi^*$
	386	TCML
	428	TCML
	498	IL
[Mn(lau) ₂ (fen)] _n	340	$\pi \rightarrow \pi^*$
	398	TCML
	444	TCML
	492	IL
[Mn(lau) ₂ (bipy)]	336	$\pi \rightarrow \pi^*$
	400	TCML
	432	TCML
	482	IL

Os deslocamentos das bandas na região do visível para região de maior energia, quando comparamos os espectros dos ligantes e dos complexos, é um indicativo da coordenação dos ligantes naftoquinônicos ao centro metálico. A presença de transições dos ligantes desprotonados, lausonato e lapacholato, nos espectros dos complexos, em conjunto com os resultados de condutividade molar, permitem inferir que os ligantes estão coordenados na sua forma aniônica. Esses resultados corroboram com o complexo previsto pela via sintética proposta.

4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros dos ligantes livres foram utilizados como referência, a fim de avaliar eventuais alterações nos modos vibracionais ocasionadas pela complexação dos mesmos ao centro metálico. Os deslocamentos de bandas do ligante para frequências mais altas ou mais baixas, assim como o aparecimento de novas bandas devido a mudanças na simetria do ligante ou por meio de efeitos eletrônicos advindos da interação metal-ligante, são um bom indicativo de

formação do complexo. As principais frequências vibracionais nos espectros dos complexos estão relacionadas as interações de ligação de hidrogênio e aos grupos carbonila no anel quinônico dos ligantes lapachol e lausona. Um dos oxigênios desse anel (ligação C1=O1) sofre restrição devido a interação intramolecular de hidrogênio, formando um anel de cinco membros envolvendo o grupo O–H fenólico, Figura 4.19. (DHUMAL et al., 2005). Nas Figuras 4.20 a 4.23 são apresentados os espectros dos complexos e dos respectivos ligantes. As atribuições das principais bandas estão reunidas nas Tabelas 4.7 e 4.8.

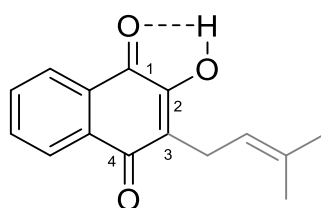


FIGURA 4.19 - Interação intramolecular de hidrogênio entre oxigênio carbonílico e hidrogênio fenólico.

A região espectral entre 3500 e 2800 cm^{-1} está associada a importantes deformações, como deformação axial de O–H, C–H aromático e C–H alifático. As deformações axiais de O–H, no espectro do lapachol livre, estão localizadas na região entre 3450 e 3150 cm^{-1} , onde um conjunto de bandas estão associadas a diferentes interações do grupo O–H, Figura 4.20. A banda menos intensa, em 3422 cm^{-1} , está associada ao grupo O–H livre (que não está envolvido em interação intermolecular de hidrogênio), enquanto que a banda em 3352 cm^{-1} e o ombro em $\sim 3277\text{ cm}^{-1}$ estão associados a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares, devido ao empacotamento cristalino, e intramoleculares, devido a interação do hidrogênio do grupo O–H com o oxigênio carbonílico adjacente. A deformação axial de O–H está presente no espectro para a lausona livre em frequências vibracionais mais baixas ($\sim 3172\text{ cm}^{-1}$) que aquelas encontradas para o lapachol. Entretanto, a associação desses sinais com interações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio também pode ser feita para a este ligante, uma

vez que grupos O–H que não estão envolvidos nesse tipo de interação tem suas frequências previstas em torno de 3550 cm^{-1} .

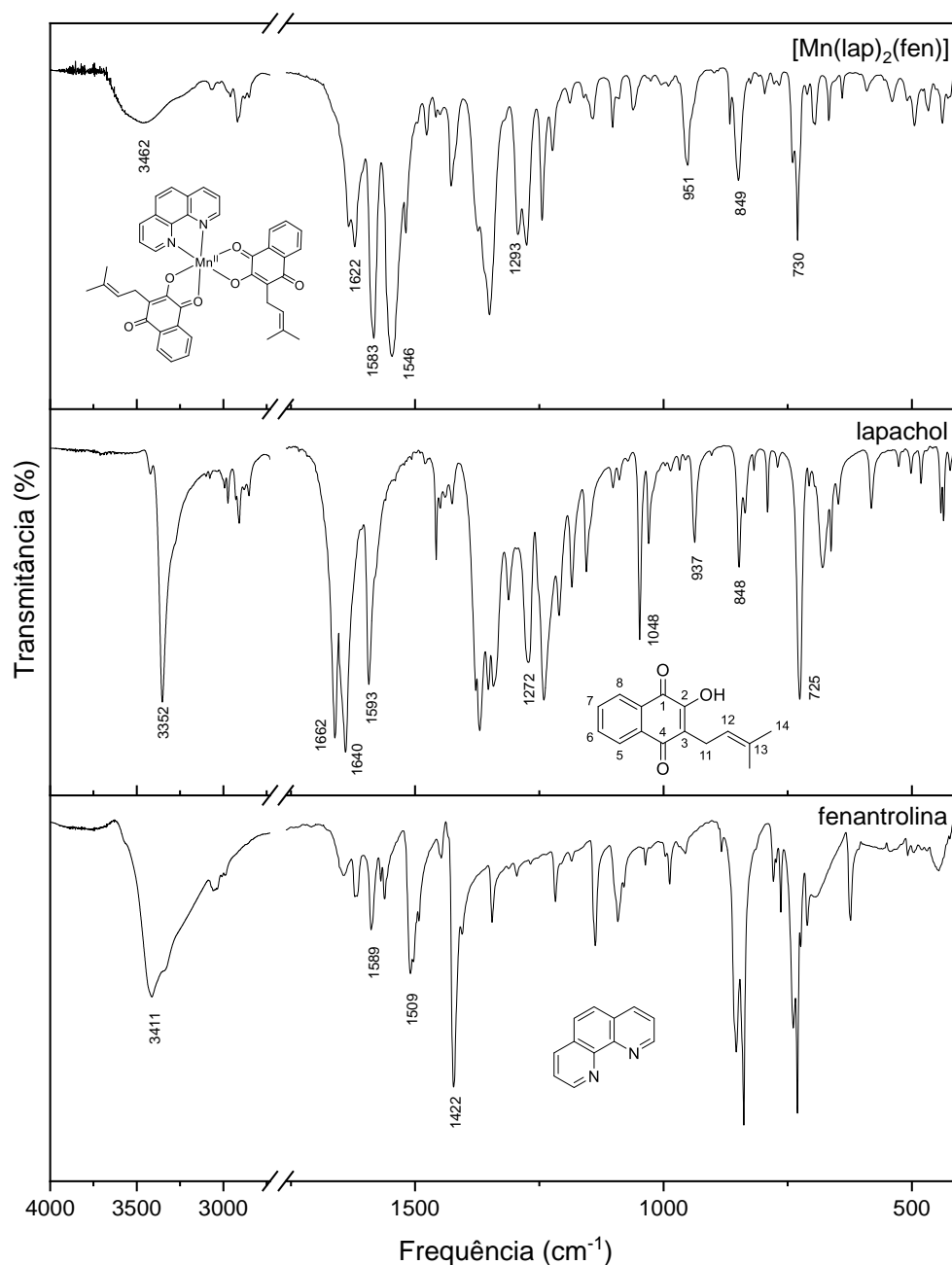


FIGURA 4.20 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes lapachol e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, em pastilhas de KBr.

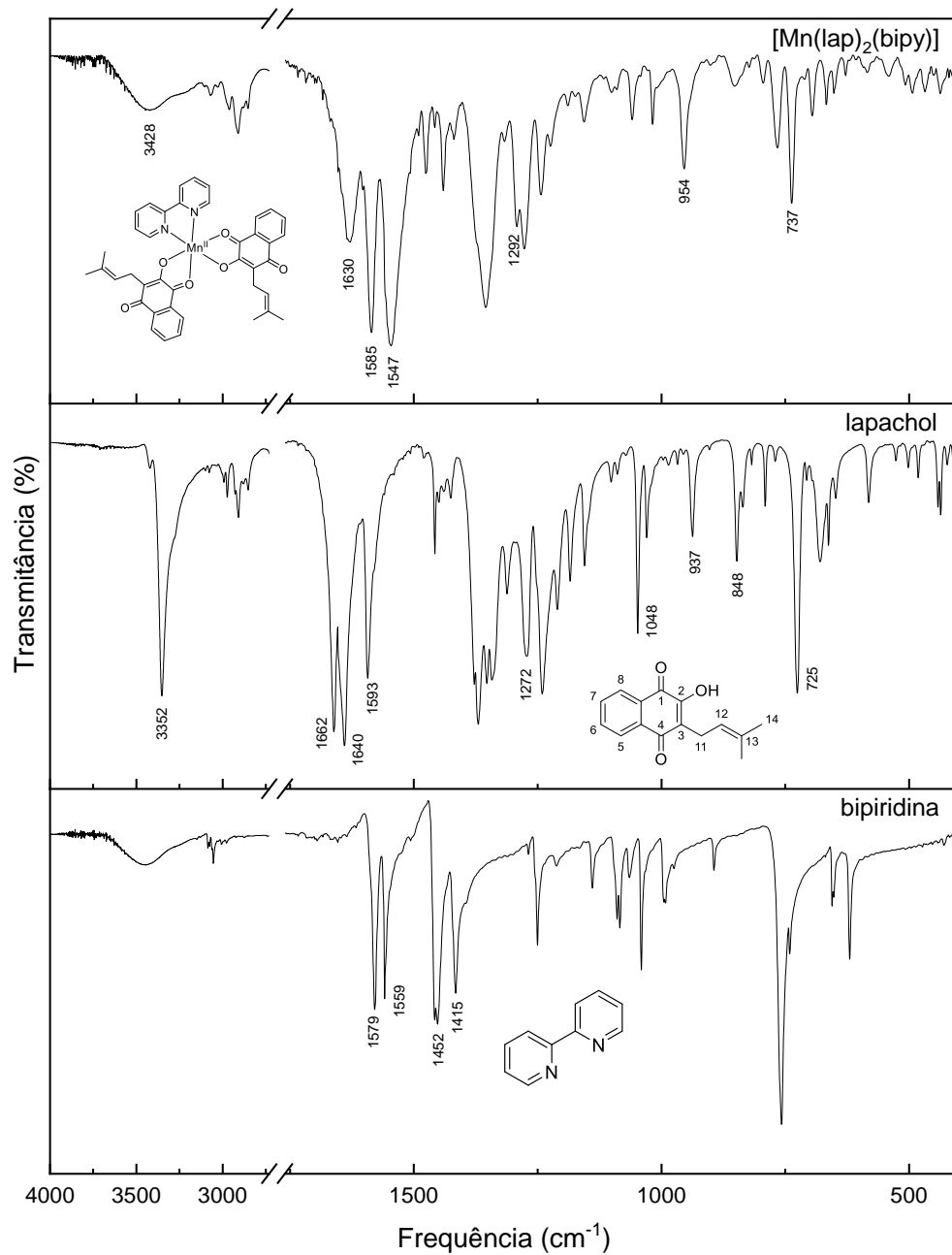


FIGURA 4.21 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e bipyridina e do complexo [Mn(lap)₂(bipy)], em pastilhas de KBr.

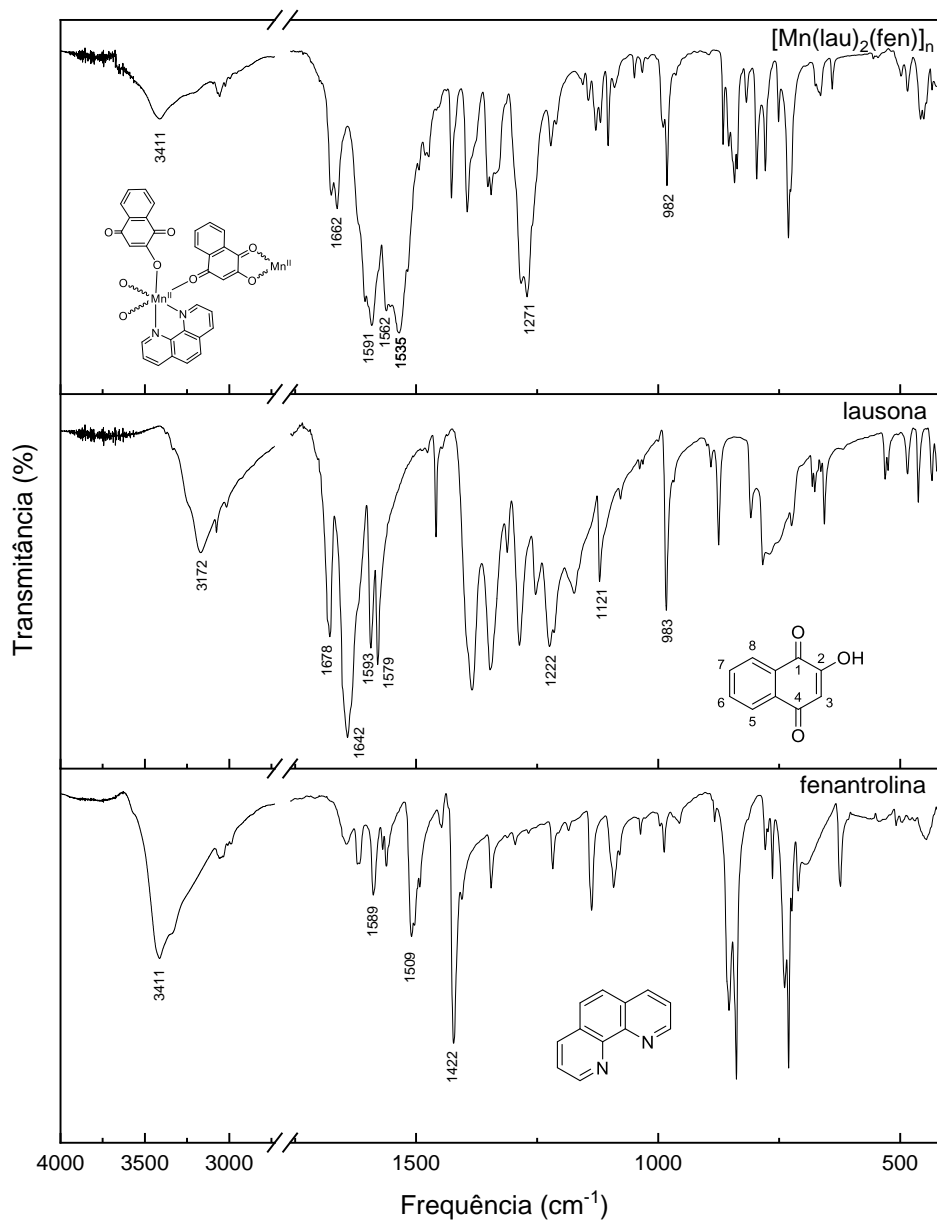


FIGURA 4.22 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e fenantrolina e do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, em pastilhas de KBr.

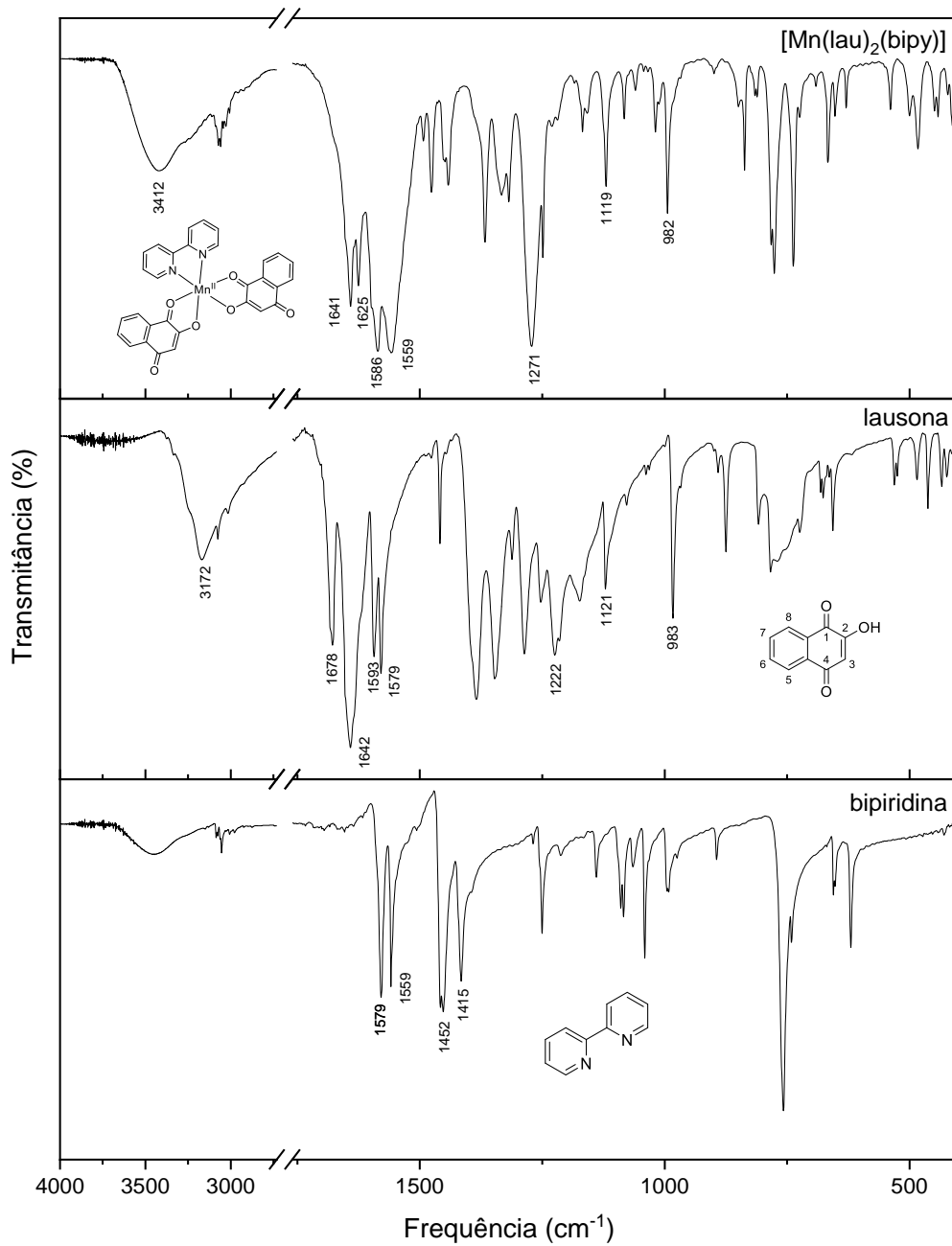


FIGURA 4.23 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e bipyridina e do complexo [Mn(lau)₂(bipy)], em pastilhas de KBr.

TABELA 4.7 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante lapachol e para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ (CARUSO et al., 2009; KANI; ATLIER; GÜVEN, 2016; SILVERSTEIN et al., 2014)

Atribuições	Frequências		
	lapachol	$[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$	$[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$
v(OH)	3352	3462 v(OH, H ₂ O)	3428 v(OH, H ₂ O)
v(C1=O1)	1640	1546	1547
v(C4=O3)	1662	1622	1630
v(C2=C3)	1593	1583	1585
v(C2-O2)	1272	1293	1292
v(Mn-O)	-	471	471
	-	466	468

TABELA 4.8 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho para o ligante lausona e para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ (ARICI, 2017; ROSTKOWSKA et al., 1998; SALUNKE-GAWALI et al., 2017; SILVERSTEIN et al., 2014; VANČO et al., 2017).

Atribuições	Frequências		
	lausona	$[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$	$[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$
v(OH)	3172	3411 v(OH, H ₂ O)	3412 v(OH, H ₂ O)
v(C1=O1)	1642	1535	1559
v(C4=O3)	1678	1662	1641
v(C2=C3)	1593	1591	1586
v(C2-O2)	1222	1271	1271
v(Mn-O)	-	451	488
	-	445	441

As bandas de deformação axial de O-H nos ligantes são suprimidas após complexação, sugerindo que o oxigênio enólico, é um dos pontos de coordenação. Bandas v(O-H) localizadas em frequências mais altas, em $\sim 3422 \text{ cm}^{-1}$, são encontradas em todos os complexos sintetizados. Entretanto essas bandas tem uma intensidade menor quando comparadas aos espectros dos ligantes

livres e podem ser atribuídas a moléculas de água, decorrentes da absorção durante o preparo das amostras em KBr (FARFÁN et al., 2012). Essa atribuição é compatível com a presença dessas bandas nos espectros dos ligantes *N,N*-heterocíclicos, com a mesma intensidade para a bipyridina e com média intensidade para a fenantrolina, devido à presença de água de hidratação no reagente utilizado.

As deformações axiais de C–H aromático foram observadas na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} dos espectros do lapachol e da lausona. O lapachol possui uma cadeia alifática, cujas deformações axiais de C–H estão localizadas na região de 3000 a 2880 cm^{-1} . As deformações axiais de C–H, aromático e alifático, estão presentes nos espectros dos complexos, com as mesmas intensidades relativas e sem deslocamentos consideráveis quando comparados com os espectros dos ligantes livres.

Deformações axiais de C=O e C=C estão localizadas na região do espectro entre 1700 e 1520 cm^{-1} , onde bandas intensas foram observadas em 1640 e 1662 cm^{-1} no espectro do lapachol, atribuídas, respectivamente às carbonilas C1=O1 e C4=O3. Essas bandas sofreram deslocamentos para frequências mais baixas após complexação, 1546 e 1622 cm^{-1} (para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$) e 1547 e 1630 cm^{-1} (para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$). Os deslocamentos observados para a carbonila C1=O1, $\sim 94 \text{ cm}^{-1}$, são maiores que aqueles observados para a carbonila C4=O3, $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$. Essa diferença relativa pode ser reflexo da participação da carbonila C1=O1 na coordenação enquanto que a carbonila C4=O3 está livre. Comportamento semelhante foi observado para os complexos contendo o ligante lausona, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Os espectros dos complexos contendo lapachol possuem alta similaridade, enquanto que o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ apresenta sinais duplicados na faixa entre 1700 e 1250 cm^{-1} em relação ao complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Esse comportamento pode estar associado aos diferentes modos de coordenação da lausona no complexo polimérico.

Na faixa espectral entre 1700 e 1520 cm^{-1} , encontramos ainda as deformações axiais de C=C, em $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, nos ligantes naftoquinônicos. Essas bandas não sofreram deslocamentos significativos. Essas deformações também foram identificadas nos espectros dos ligantes fenantrolina e bipyridina, porém, devido a mistura de bandas na região, não foi possível atribuir os deslocamentos dos ligantes livres em relação aos complexos formados. Dessa forma, as bandas localizadas em $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ foram consideradas sobreposições de bandas dos ligantes naftoquinônicos e *N,N*-heterocíclicos.

As deformações axiais de C–O, localizadas em 1222 e 1272 cm^{-1} , nos espectros da lausona e do lapachol, respectivamente, foram deslocados para frequências mais altas, 49 cm^{-1} , para os complexos $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, e 21 cm^{-1} , para os complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$. Estes deslocamentos podem estar associados ao aumento do caráter de dupla ligação devido a deslocalização de carga sobre o oxigênio da ligação C2–O2 após desprotonação.

Segundo Nakamoto, as deformações axiais de Mn–N, para Mn(II), são encontradas na região entre 180-290 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2009). As bandas não foram detectadas pois estão fora da região varrida pelo equipamento utilizado para obtenção dos espectros (4000-400 cm^{-1}). As deformações axiais de Mn–O, são encontradas na região entre 500-420 cm^{-1} , Figuras 4.24 a 4.27 (CARUSO et al., 2009).

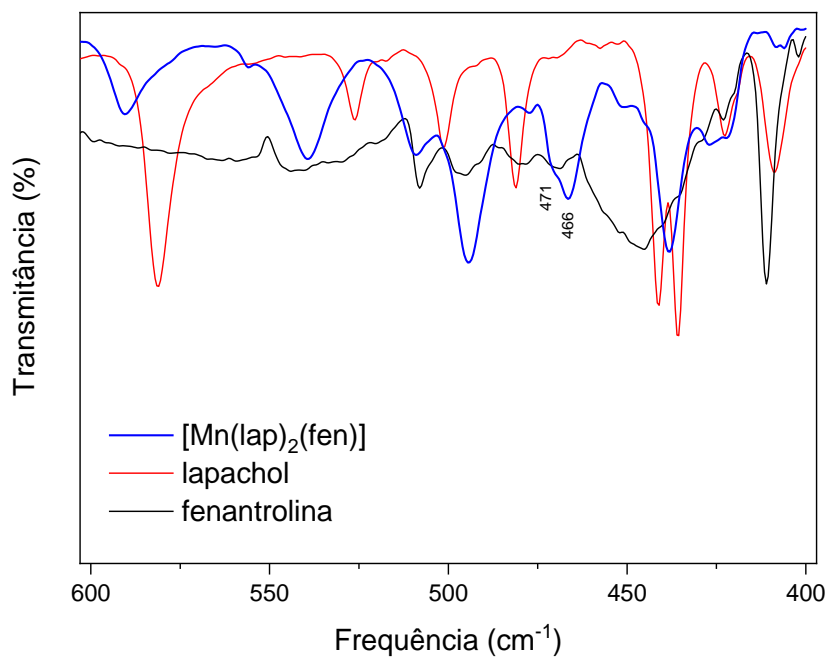


FIGURA 4.24 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e fenantrolina e do complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$, na região entre 600-400 cm^{-1} .

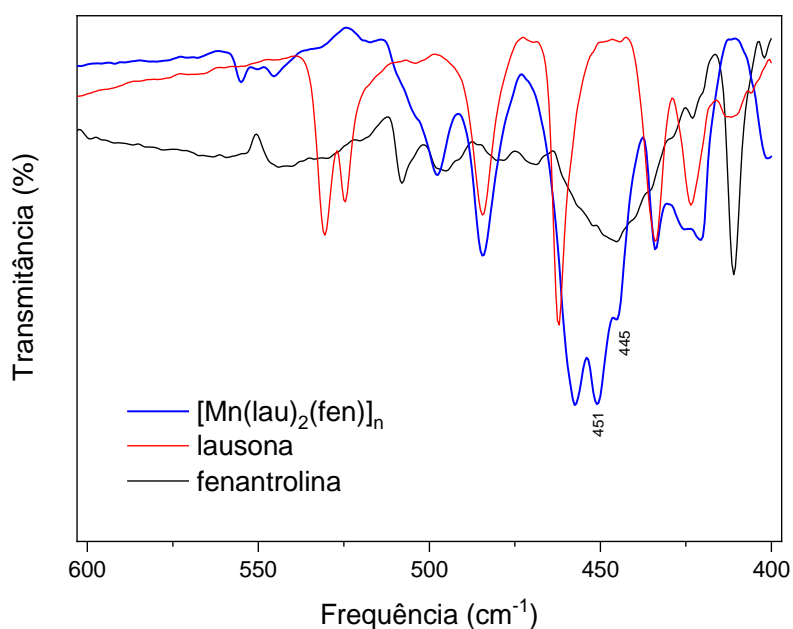


FIGURA 4.25 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e fenantrolina e do complexo $[Mn(lau)_2(fen)]_n$, na região entre 600-400 cm^{-1} .

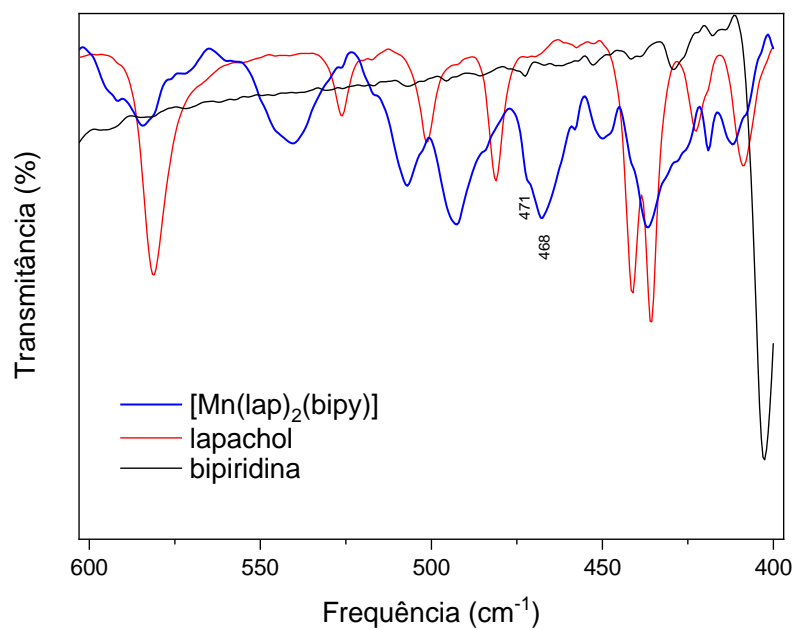


FIGURA 4.26 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lapachol e bipyridina e do complexo [Mn(lap)₂(bipy)], na região entre 600-400 cm⁻¹.

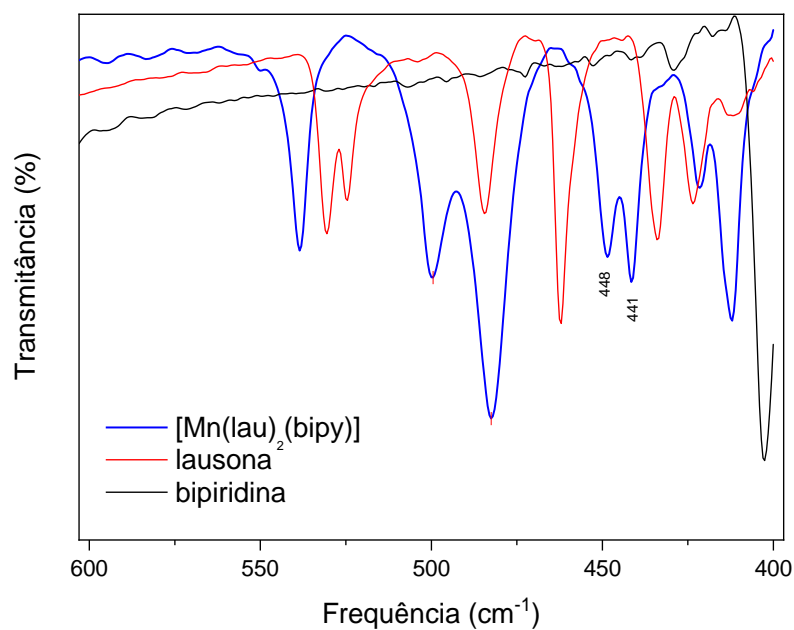


FIGURA 4.27 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligante lausona e bipyridina e do complexo [Mn(lau)₂(bipy)], na região entre 600-400 cm⁻¹.

A supressão da banda de $\nu(\text{O-H})$ e o deslocamento da banda referente a $\nu(\text{C}=\text{O})$, devido à diminuição da ordem de ligação, são indicativos de que esses são os pontos de coordenação ao centro metálico. Ainda, novas bandas localizadas abaixo de 500 podem estar relacionadas as deformações axiais Mn–O. As observações espectrais são compatíveis com os resultados de UV-vis, indicando os mesmos pontos de coordenação previstos anteriormente, uma vez que há indicativo que a interação intramolecular de hidrogênio nos ligantes naftoquinônicos foi perdida no processo de coordenação.

Os espectros dos complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ apresentaram deslocamentos de bandas similares, Figura 4.28, indicando que a substituição do ligante fenantrolina pela bipyridina parece não ter influência significativa no processo de complexação.

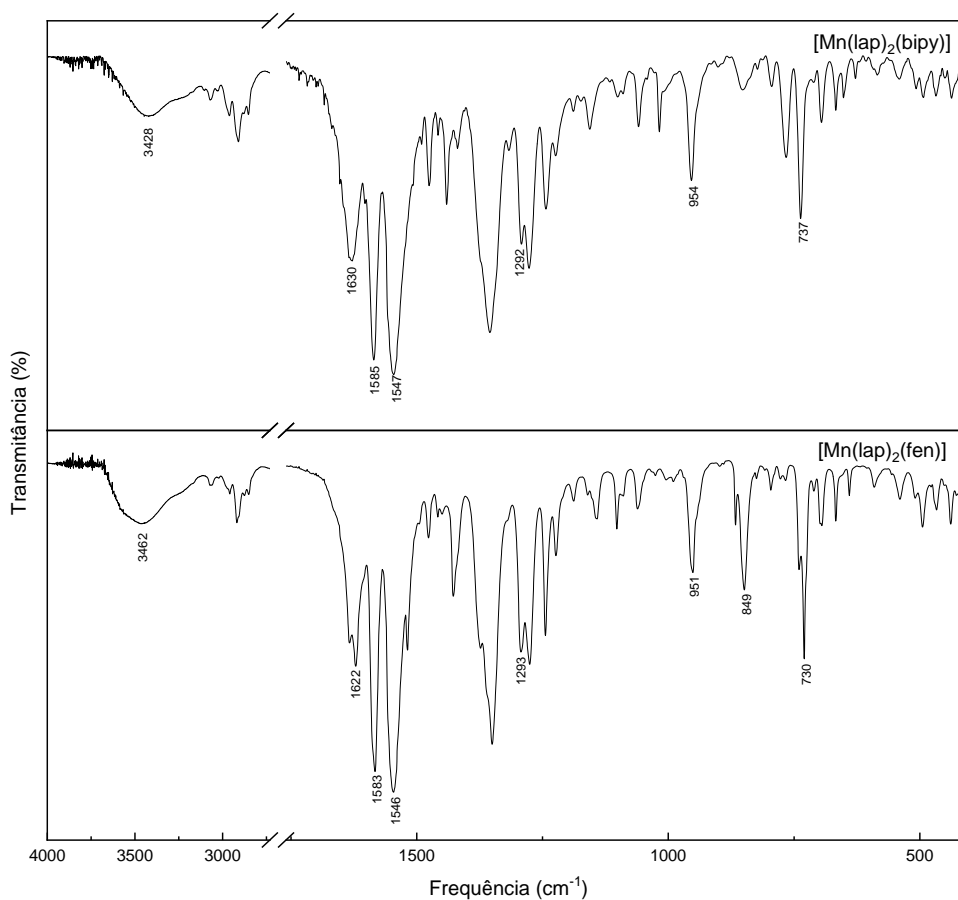


FIGURA 4.28 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$.

4.6 Voltametria cíclica

Os voltamogramas foram obtidos partindo do potencial de circuito aberto, Figuras 4.29 a 4.32, e os valores de potenciais de oxidação, redução, ΔE_p e $E_{1/2}$ estão reunidos na Tabela 4.9.

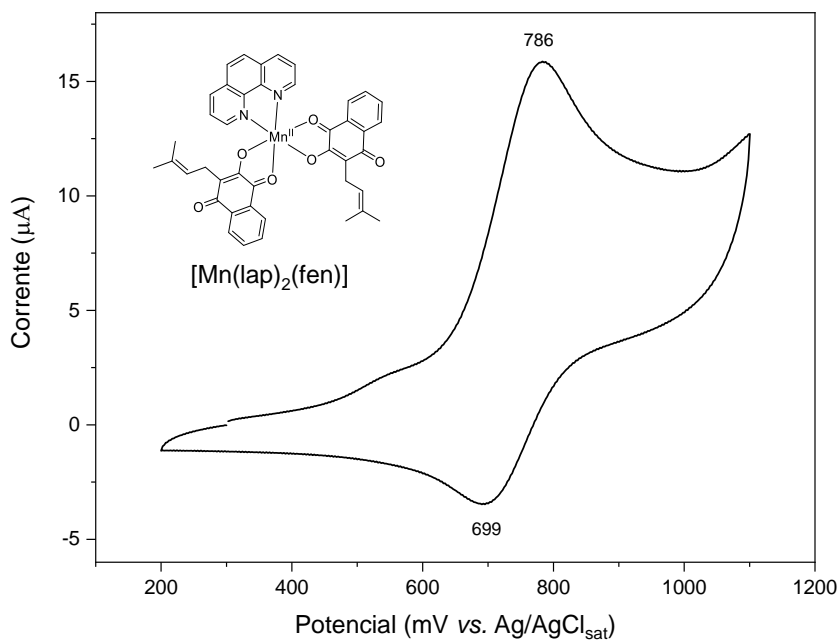


FIGURA 4.29 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

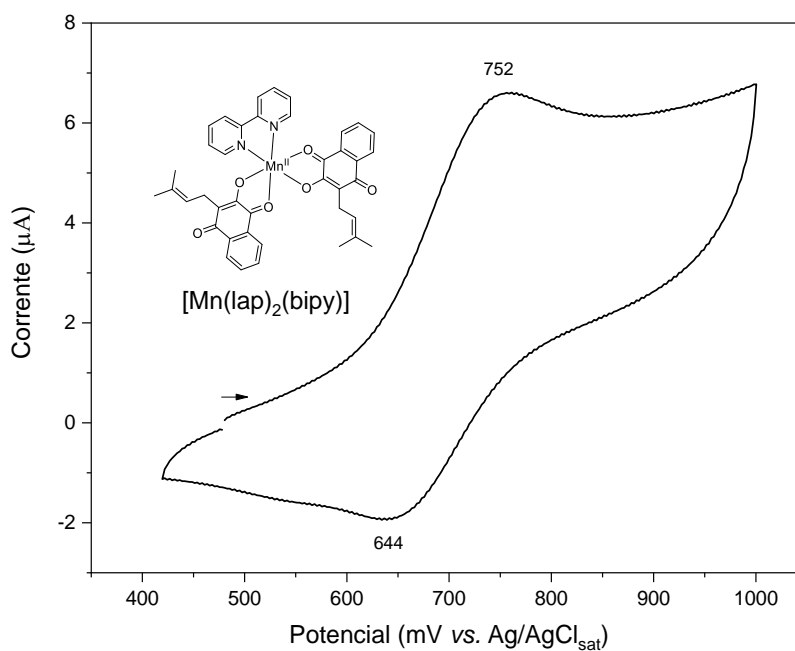


FIGURA 4.30 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

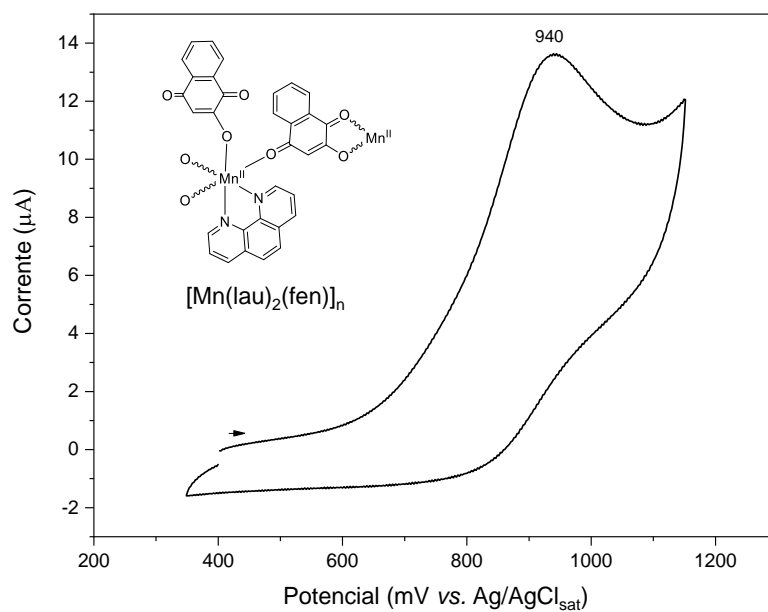


FIGURA 4.31 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

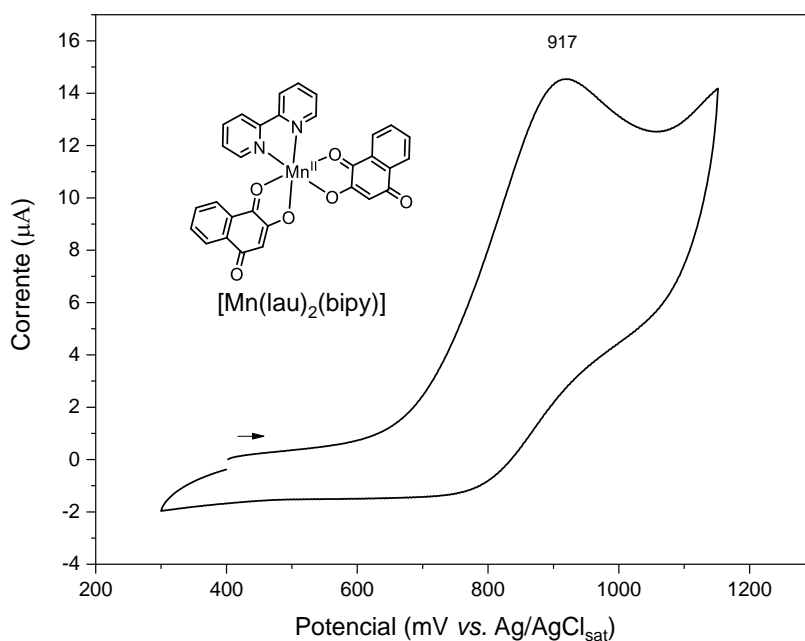


FIGURA 4.32 - Voltamograma cíclico obtido para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

TABELA 4.9 - Valores de potenciais de oxidação, redução, ΔE_p e $E_{1/2}$ para os complexos formados.

Complexo	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p	$E_{1/2}$ (mV)
[Mn(lap) ₂ (fen)]	786	699	87	742
[Mn(lap) ₂ (bipy)]	752	644	108	698
[Mn(lau) ₂ (fen)] _n	940	-	-	-
[Mn(lau) ₂ (bipy)]	916	-	-	-

Os complexos [Mn(lap)₂(fen)] e [Mn(lap)₂(bipy)] apresentaram dois processos na faixa avaliada, um processo de oxidação (I_a) e um processo redução (I_c), Figuras 4.29 e 4.30. Estes processos foram observados em 786 e 699 mV, para o complexo [Mn(lap)₂(fen)], e em 752 e 644 mV para o complexo [Mn(lap)₂(bipy)] e podem ser atribuídos ao par redox Mn^{II}/Mn^{III} , sendo considerados *quasi* reversíveis. A atribuição desses processos ao centro metálico é compatível com a ausência de resposta eletroquímica para os ligantes naftoquinônicos e *N,N*-heterocíclicos na região positiva do voltamograma (BUSTAMANTE et al., 2013; FRANCISCO et al., 2008; VALLE-BOURROUET et al., 2010).

Varreduras realizadas para os complexos [Mn(lau)₂(fen)]_n e [Mn(lau)₂(bipy)], nas mesmas condições para os complexos contendo lapachol, evidenciaram também um único processo (de oxidação), localizado em 940 e 916 mV, para [Mn(lau)₂(fen)]_n e [Mn(lau)₂(bipy)], respectivamente, Figuras 4.31 e 4.32. Esses processos são considerados irreversíveis, o que foi demonstrado por meio da sobreposição de voltamogramas obtidos para o complexo [Mn(lau)₂(fen)]_n em diferentes velocidades de varredura, Figura 4.33.

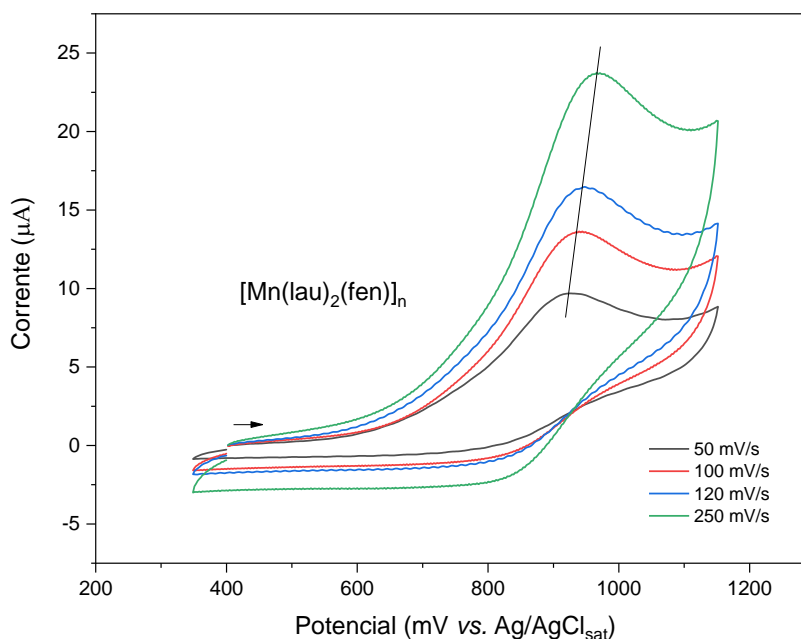


FIGURA 4.33 - Voltamogramas cíclicos obtidos para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, em diferentes velocidades de varredura, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio CH_2Cl_2 (PTBA $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$).

Os dados obtidos, Tabela 4.9, evidenciaram a influência que a natureza dos ligantes *N-N*-heterocíclicos exerce sobre os potenciais de oxidação dos complexos. As restrições estruturais impostas pela conformação do ligante e a retrodoação são as principais responsáveis pela mudança de localização do pico anódico quando o complexo muda seu estado de oxidação. A fenantrolina possui maior possibilidade de redistribuição de carga no complexo, atribuída ao seu maior sistema aromático, contribuindo para o aumento da retrodoação. Por sua vez, a bipyridina com um menor sistema aromático, favorece a localização da carga proveniente do Mn(II) próximo ao centro metálico e aos átomos de nitrogênio (GARCÍA-RAMOS et al., 2014). A oxidação para o processo Mn(II)/Mn(III) é dificultada quando trocamos o ligante bipyridina pelo ligante fenantrolina. A medida em que a densidade eletrônica do centro metálico é diminuída, o potencial de oxidação do Mn(II) é deslocado para valores mais altos, tornando mais difícil a retirada de um elétron do orbital *d*. Esse comportamento foi observado nos voltamogramas para os complexos contendo lausona e lapachol, onde os processos eletroquímicos para os complexos de lausona estão localizados

em potenciais mais altos, cerca de 150 mV em relação aos complexos contendo lapachol.

Os estudos de voltametria cíclica realizados sugerem um centro metálico com estado de oxidação 2^+ . A presença do Mn(II) na estrutura é condizente com os dados de UV-vis e FTIR, uma vez que essas técnicas indicaram a coordenação de ligantes monoaniônicos. A carga dos ligantes associada ao estado de oxidação reiteram os dados obtidos por condutividade molar, onde o complexo formado foi considerado não eletrólito.

4.7 Difração de raios X de monocristal

Monocristais adequados para determinação estrutural por difração de raios X foram obtidos para três complexos sintetizados, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$. O complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, apresentou estrutura polimérica com o centro metálico complexado com três ligantes quinônicos e um ligante fenantrolina na esfera de coordenação. Os complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, apresentaram estrutura mononuclear octaédrica com dois ligantes *O,O*-doadores (lausona ou lapachol) e um ligante *N,N*-doador (1,10-fenantrolina ou 2,2 -bipiridina). Os dados cristalográficos e os parâmetros de refinamento estão resumidos na Tabela 4.10.

O complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ é formado por duas moléculas de lapachol e uma molécula de fenantrolina, coordenados de modo bidentado, em um sistema cristalino monoclinico do grupo espacial $C2/c$ ($Z=8$). A estrutura está representada na Figura 4.34 e coincide com a parte assimétrica da célula unitária. Os principais comprimentos e ângulos de ligação são listados na Tabela 4.11.

TABELA 4.10 - Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos.

	[Mn(lap) ₂ (fen)]	[Mn(lau) ₂ (bipy)]	[Mn(lau) ₂ (fen)] _n
Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₃₄ MnN ₂ O ₆	C ₃₀ H ₁₈ MnN ₂ O ₆	C ₃₂ H ₁₈ MnN ₂ O ₆
Massa molecular	717.65	557.40	581.42*
Temperatura/K	100.01(10)	100	100.01(10)
Sistema Cristalino	monoclínico	ortorrômbico	monoclínico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>Pnna</i>	<i>P2₁/n</i>
a/Å	25.7586(7)	15.9724(3)	11.0209(2)
b/Å	17.9844(4)	16.2764(4)	19.8371(4)
c/Å	15.4077(4)	9.1958(2)	12.2565(3)
α/°	90	90	90
β/°	94.643(2)	90	100.130(2)
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	7114.2(3)	2390.66(9)	2637.78(10)
Z	8	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.340	1.549	1.464
μ/mm ⁻¹	0.423	0.604	0.551
F(000)	2984.0	1140.0	1188.0
Tamanho do cristal / mm ³	0.595 × 0.099 × 0.036	0.147 × 0.086 × 0.064	0.358 × 0.123 × 0.05
Radiação	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
Faixa 2θ da coleta de dados/°	5.25 to 51.362	5.006 to 51.356	4.106 to 51.358
Intervalos de índice	-31 ≤ h ≤ 28, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 18	-18 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -11 ≤ l ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 24, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões coletadas	32550	23553	24206
Reflexões independentes	6757 [R _{int} = 0.0453, R _{sigma} = 0.0348]	2278 [R _{int} = 0.0600, R _{sigma} = 0.0265]	5004 [R _{int} = 0.0316, R _{sigma} = 0.0229]
Dados/restrições/parâmetros	6757/0/464	2278/0/177	5004/0/370
Melhor ajuste de F ²	1.045	1.090	1.025
Índices R finais [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0769	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.0839	R ₁ = 0.0286, wR ₂ = 0.0709
Índices R finais [todos os dados]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0802	R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.0922	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0730
Maior diferença pico/vale/e Å ⁻³	0.31/-0.25	0.53/-0.26	0.37/-0.23

*Massa molecular da unidade monomérica.

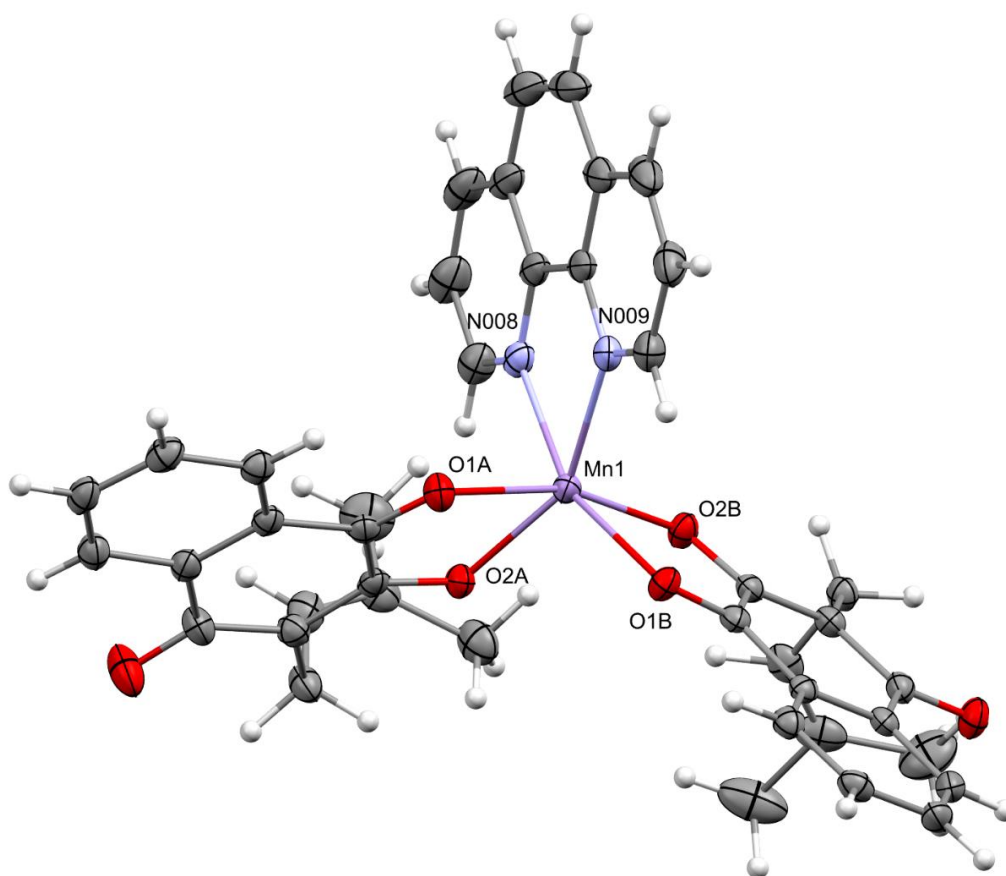


FIGURA 4.34 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.

O ambiente de coordenação do Mn(II) apresenta configuração octaédrica distorcida. Os ângulos observados em torno do centro metálico (ângulo cisoidal de $73,79(4)^\circ$ para O2A–Mn1–O1A e transoidal de $110,30(5)^\circ$ para O2B–Mn1–N009, por exemplo) revelam os desvios de uma geometria octaédrica perfeita, impostos pelos ângulos de mordedura dos ligantes coordenados de maneira bidentada (KANI; ATLIER; GÜVEN, 2016). Os anéis quelato de cinco membros formados entre o centro metálico e a fenantrolina e entre o centro metálico e o lapachol são consideravelmente planares, exibindo ângulos de torção de $0,3(2)^\circ$ para N008–C26–C27–N009, $-2,8(2)^\circ$ para O1B–C1B–C2B–O2B e $-2,7(2)^\circ$ para O1A–C1A–C2A–O2A.

TABELA 4.11 - Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Mn(lap)₂(fen)].

Distâncias de ligação			
Mn1–O1A	2,2806(11)	Mn1–O2B	2,0711(11)
Mn1–O1B	2,2746(11)	Mn1–N008	2,2334(14)
Mn1–O2A	2,1038(12)	Mn1–N009	2,2526(14)
C1A=O1A	1,232(2)	N008–C25	1,329(2)
C1B=O1B	1,2396(19)	N008–C26	1,354(2)
C2A–O2A	1,2854(19)	N009–C16	1,326(2)
C2B–O2B	1,2925(19)	N009–C27	1,360(2)
C4A=O4A	1,243(2)		
C4B=O4B	1,2337(19)		
Ângulos de ligação			
O1B–Mn1–O1A	93,20(4)	O2B–Mn1–N008	96,99(5)
O2A–Mn1–O1A	73,79(4)	O2B–Mn1–N009	110,30(5)
O2A–Mn1–O1B	107,22(4)	N008–Mn1–O1A	98,46(5)
O2A–Mn1–N008	92,76(5)	N008–Mn1–O1B	159,07(5)
O2A–Mn1–N009	150,47(5)	N008–Mn1–N009	73,88(5)
O2B–Mn1–O1A	162,43(4)	N009–Mn1–O1A	82,13(5)
O2B–Mn1–O1B	74,80(4)	N009–Mn1–O1B	90,70(5)
O2B–Mn1–O2A	97,19(4)		

Devido aos diferentes grupos doadores, C=O e C–O, no ligante lapachol, dois tipos de distância de ligação ao centro metálico são encontrados, Mn–O (quinônica) e Mn–O (enólica), Figura 4.35.

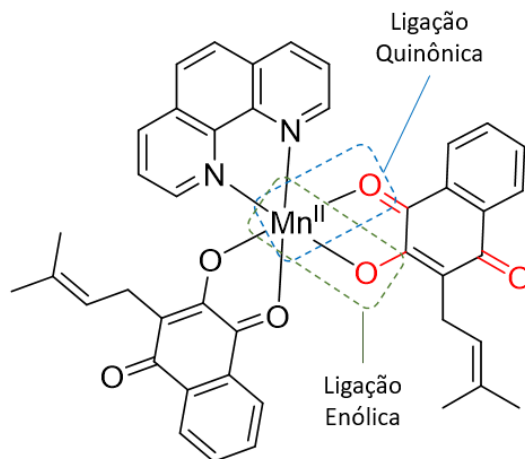


FIGURA 4.35 - Diferentes tipos de ligação entre o centro metálico e átomos doadores.

As distâncias médias para as ligações Mn–O (quinônicas), 2,277 Å, são maiores que as distâncias médias para as ligações Mn–O (enólicas), 2,087 Å, indicativo de distorção (HERNÁNDEZ-MOLINA et al., 2019), Tabela 4.11. Essa diferença de distâncias de ligação Mn–O está associada a diferentes tipos de interação entre os átomos de oxigênio e o centro metálico. A carga formal sobre o átomo de oxigênio do lapachol, grupo fenolato gerado pela desprotonação, é a responsável pela maior interação com o Mn(II), que contribui para uma distância de ligação Mn–O mais curta que aquelas encontradas quando a ligação envolve o oxigênio da carbonila. A fenantrolina encontra-se coordenada assimetricamente, com ligeira diferença entre as ligações Mn–N, Mn–N1 2.2334(14) Å vs. Mn–N2 2.2526(14) Å.

As distâncias de ligação C1=O1, C4=O4, C2–O2 são afetadas após desprotonação e coordenação ao centro metálico, passando de 1,226, 1,225 e 1,348 Å, respectivamente, no ligante livre para 1,236, 1,243 e 1,289 Å, respectivamente no complexo, Tabela 4.12 e Figura 4.36. O aumento da distância de ligação C1=O1 se deve a participação do oxigênio O1 na coordenação ao íon Mn(II). As alterações nas ligações C4=O4 e C2–O2 encontram explicação nos efeitos de conjugação eletrônica presentes no íon lapacholato (formado no processo de desprotonação). Enquanto a ligação C2–O2 tem seu caráter de dupla

ligação aumentado, refletindo em redução de distância de ligação, a ligação C4=O4 tem seu caráter de ligação dupla parcialmente reduzido, resultando em uma distância de ligação ligeiramente maior. Além disso, as distâncias mais curtas C1=O1 refletem em uma doação menos intensa do sítio coordenante ao centro metálico quando comparada a C2–O2.

TABELA 4.12 - Distâncias das ligações C=O e C–O para o ligante lapachol e para o complexo [Mn(lap)₂(fen)].

Ligação	Distâncias (Å)	
	lapachol	[Mn(lap) ₂ (fen)]
C1=O1	1,226(2)	1,232(2)
		1,2396(19)
C2–O2	1,348(2)	1,2854(19)
		1,2925(19)
C4=O4	1,225(2)	1,243(2)
		1,2337(19)

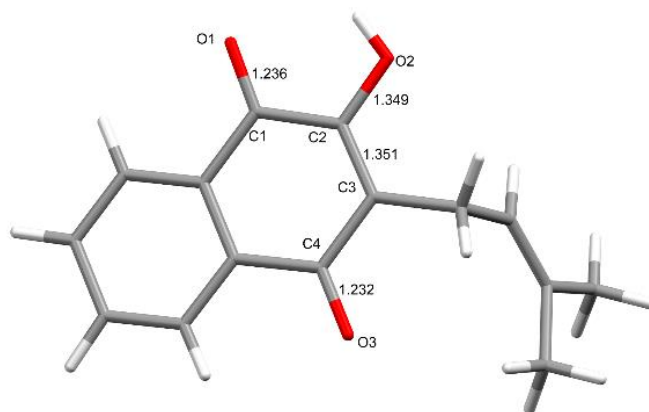


FIGURA 4.36 - Estrutura de raios X para o ligante lapachol (LARSEN; ANDERSEN; PEDERSEN, 1992)

O retículo cristalino é estabilizado por interações π - π *stacking* entre anéis paralelos de lapachol, Figura 4.37.

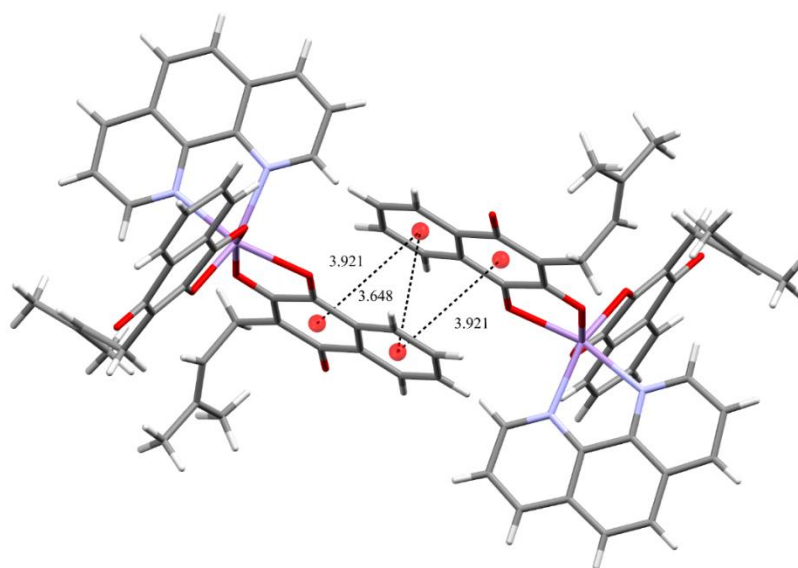


FIGURA 4.37 - Representação da estrutura do complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$ mostrando interações π - π de 3,921 e 3,648 Å.

As alterações nas frequências vibracionais do ligante lapachol em relação ao complexo, verificadas nos espectros de FTIR, encontram correlação nas alterações de distâncias de ligação verificadas por difração de raios X.

O complexo $[Mn(lau)_2(bipy)]$, representado na Figura 4.38, pertence ao sistema ortorrômbico, grupo espacial $Pnna$, e a parte assimétrica da célula unitária contém uma molécula de lausona e metade de uma molécula de bipyridina, Figura 4.39. O íon $Mn(II)$ encontra-se em um ambiente de coordenação octaédrico distorcido, coordenado por dois íons lapacholato atuando como ligantes bidentados por meio de seus dois oxigênios adjacentes, oxigênio quinônico e enólico, com distâncias de ligação 2,2963(14) e 2,0942(14) Å, respectivamente, para ambos os ligantes. Completa o ambiente octaédrico de coordenação uma molécula de bipyridina coordenada através de seus dois átomos de nitrogênio, com distância de ligação 2,2378(16) e 2,2379(16) Å. O pequeno ângulo de mordedura dos ligantes quinônicos e da bipyridina são os principais responsáveis pela geometria octaédrica altamente distorcida (CASANOVA et al., 2013). Os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo são listados na Tabela 4.13.

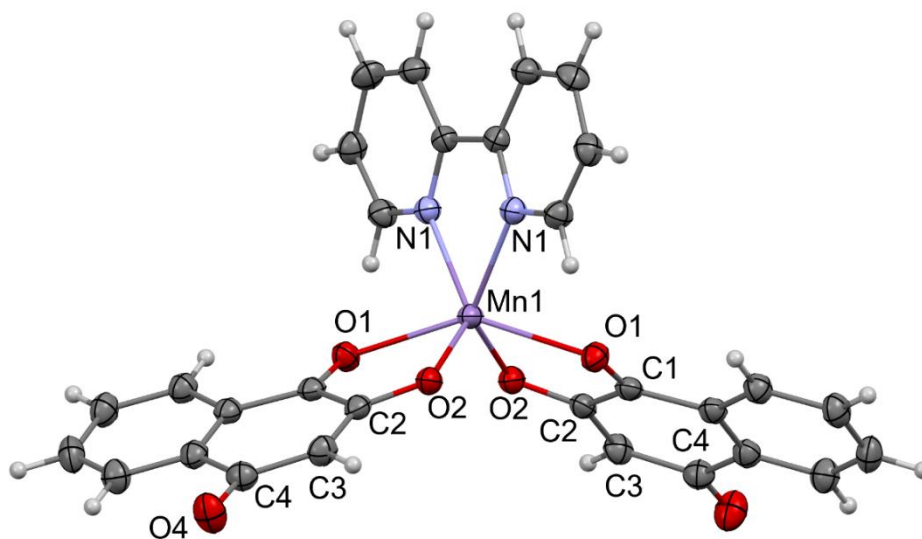


FIGURA 4.38 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.

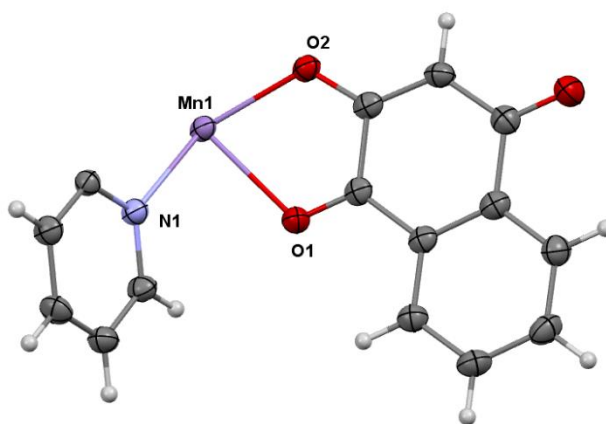


FIGURA 4.39 - Unidade assimétrica cristalográfica para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.

TABELA 4.13 - Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$.

Distâncias de ligação			
Mn1–O1 ¹	2,2963(14)	Mn1–O2 ¹	2,0942(14)
Mn1–O1	2,2963(14)	Mn1–N1 ¹	2,2378(16)
Mn1–O2	2,0942(14)	Mn1–N1	2,2379(16)
C1–O1	1,232(2)	N1–C11	1,338(3)
C2–O2	1,290(2)	N1–C15	1,348(2)
C4–O4	1,233(3)		

Ângulos de ligação			
O1–Mn1–O1 ¹	144,98(7)	O2 ¹ –Mn1–N1	98,08(6)
O2–Mn1–O1 ¹	88,04(5)	O2–Mn1–N1 ¹	98,08(6)
O2 ¹ –Mn1–O1 ¹	73,76(5)	N1–Mn1–O1	79,79(5)
O2–Mn1–O1	73,76(5)	N1–Mn1–O1 ¹	131,43(6)
O2 ¹ –Mn1–O1	88,04(5)	N1 ¹ –Mn1–O1 ¹	79,79(5)
O2–Mn1–O2 ¹	117,10(7)	N1 ¹ –Mn1–O1	131,43(5)
O2 ¹ –Mn1–N1 ¹	134,37(6)	N1 ¹ –Mn1–N1	72,81(8)
O2–Mn1–N1	134,37(6)		

¹+X,3/2-Y,1/2-Z

As distâncias das ligações Mn–O no complexo são muito similares às aquelas encontradas no complexo [Mn(lap)₂(fen)], Tabela 4.14.

TABELA 4.14 - Distâncias de ligação Mn–O e Mn–N, em Å, para os complexos.

Ligação	[Mn(lap) ₂ (fen)]	[Mn(lau) ₂ (bipy)]	[Mn(lau) ₂ (fen)] _n
Mn–O1	2,2806(11)	2,2963(14)	2,3126(11)
	2,2746(11)	2,2963(14)	
Mn–O2	2,1038(12)	2,0942(14)	2,0806(11)
	2,0711(11)	2,0942(14)	2,1492(11)
Mn–O4	-	-	2,1228(11)
Mn–N	2,2334(14)	2,2378(16)	2,2426(13)
	2,2526(14)	2,2379(16)	2,2624(13)

A coordenação não afeta consideravelmente as distâncias de ligação dos grupos carbonila, ambos apresentam aproximadamente 1,23 Å no complexo, sendo a ligação C1=O1 a que sofre maior incremento em relação as distâncias de ligação no ligante livre, Figura 4.40 e Tabela 4.15. Em contraste, a distância da ligação C2–O2 diminui consideravelmente após desprotonação e coordenação ao centro metálico, 1,29 *versus* 1,33 Å no ligante livre, que pode ser reflexo de algum

grau de deslocalização da ligação no anel quelato. Diferentemente dos outros complexos analisados por difração de raios X, as ligações C=O e C–O possuem as mesmas distancias em cada ligante, assim como as ligações Mn–N, conferindo uma maior simetria ao complexo.

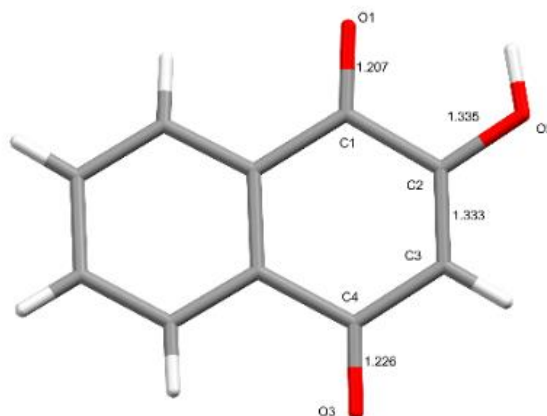


FIGURA 4.40 - Estrutura de raios X para o ligante lausona (DEKKERS et al., 1996)

TABELA 4.15 - Distâncias de ligação C=O e C–O para os ligantes e seus respectivos complexos.

Ligação	lausona	[Mn(lau) ₂ (bipy)]	[Mn(lau) ₂ (fen)] _n	lapachol	[Mn(lap) ₂ (fen)]
C1=O1	1,212	1,232(2)	1,2174(19)	1,226(2)	1,232(2)
		1,232(2)	1,2283(19)		1,2396(19)
C4=O4	1,231	1,233(3)	1,245(2)	1,225(2)	1,2854(19)
		1,233(3)	1,2526(18)		1,2925(19)
C2–O2	1,334	1,290(2)	1,2759(19)	1,348(2)	1,243(2)
		1,290(2)	1,2696(18)		1,2337(19)

O reticulo cristalino do complexo é estabilizado por interações π - π *stacking* entre anéis paralelos de lausona, Figura 4.41.

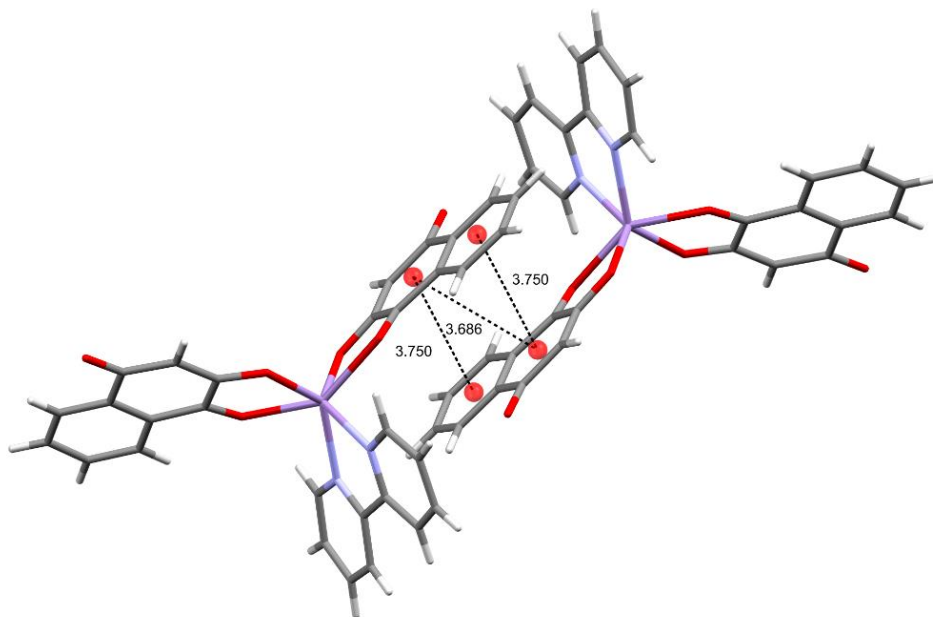


FIGURA 4.41 - Representação da estrutura do complexo $[Mn(lau)_2(bipy)]$ mostrando interações π - π de 3,750 e 3,686 Å.

O complexo $[Mn(lau)_2(fen)]_n$ pertence ao sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, com $Z=4$, e a parte assimétrica da célula unitária contém duas moléculas de lausona e uma molécula de fenantrolina, Figura 4.42.

O metal encontra-se em um ambiente de coordenação N_2O_4 com átomos de oxigênio do ligante naftoquinônico atuando de duas maneiras distintas: em um sistema quelato bidentado monoaniônico, por meio dos oxigênios *orto*-posicionados O1 e O2, formando ponte com outro centro metálico por meio do oxigênio O4; outro ligante lausona encontra-se monocoordenado por meio do oxigênio O2, Figura 4.43. Completa a esfera de coordenação um ligante fenantrolina quelado através de seus dois átomos de nitrogênio, resultando em uma estrutura polimérica, Figura 4.44. Os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo são listados na Tabela 4.16.

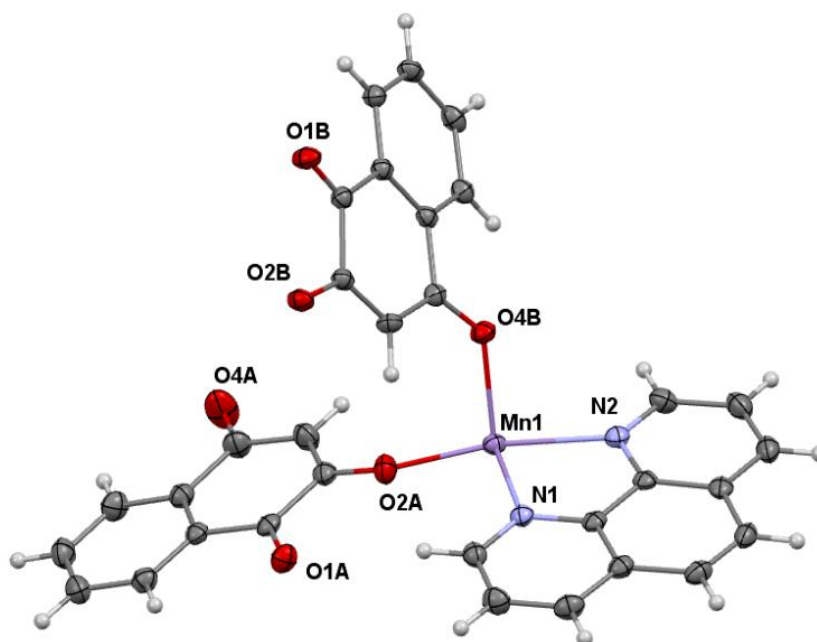


FIGURA 4.42 - Unidade assimétrica cristalográfica para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.

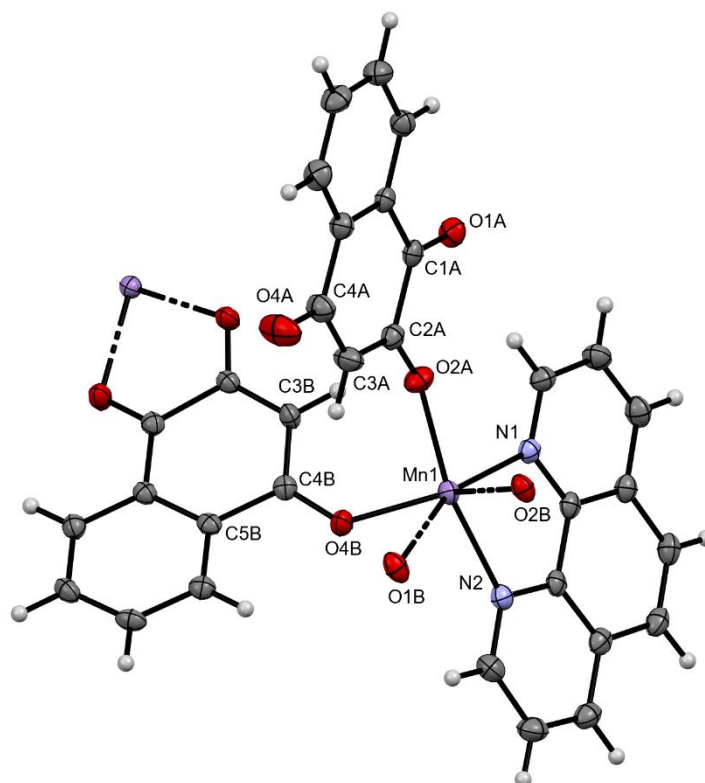


FIGURA 4.43 - Estrutura cristalográfica obtida para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$. Elipsoides representadas com 50% de probabilidade.

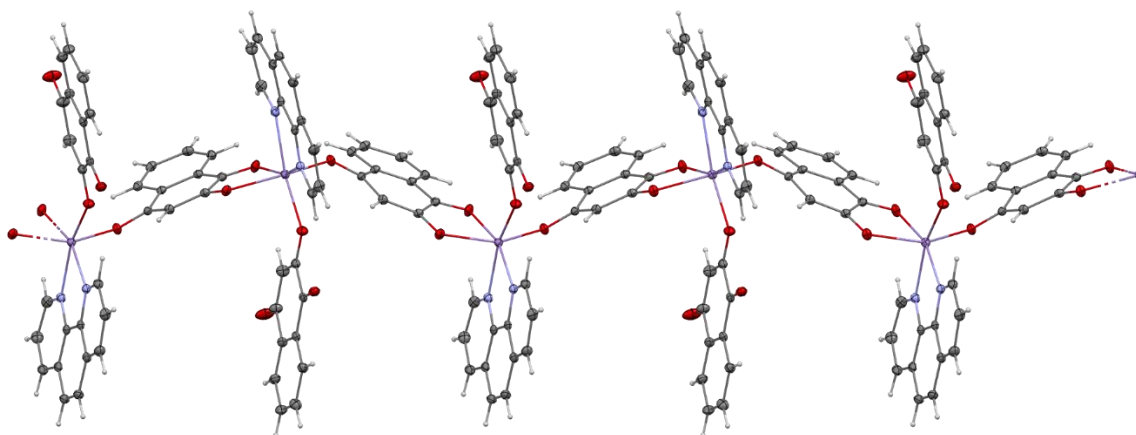


FIGURA 4.44 - Estrutura polimérica do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ mostrando a esfera de coordenação completa. Elipsóides representadas com 50% de probabilidade.

TABELA 4.16 – Distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$.

Distâncias de ligação			
Mn1–O1B ¹	2,3126(11)	Mn1–O4B	2,1228(11)
Mn1–O2A	2,0806(11)	Mn1–N1	2,2426(13)
Mn1–O2B ¹	2,1492(11)	Mn1–N2	2,2624(13)
C1A–O1A	1,2174(19)	N1–C11	1,329(2)
C1B–O1B	1,2283(19)	N1–C22	1,361(2)
C2A–O2A	1,2759(19)	N2–C20	1,324(2)
C2B–O2B	1,2696(18)	N2–C21	1,360(2)
C4A–O4A	1,245(2)		
C4B–O4B	1,2526(18)		
Ângulos de ligação			
O1–Mn1–O1 ¹	144,98(7)	O2 ¹ –Mn1–N1	98,08(6)
O2–Mn1–O1 ¹	88,04(5)	O2–Mn1–N1 ¹	98,08(6)
O2 ¹ –Mn1–O1 ¹	73,76(5)	N1–Mn1–O1	79,79(5)
O2–Mn1–O1	73,76(5)	N1–Mn1–O1 ¹	131,43(6)
O2 ¹ –Mn1–O1	88,04(5)	N1 ¹ –Mn1–O1 ¹	79,79(5)
O2–Mn1–O2 ¹	117,10(7)	N1 ¹ –Mn1–O1	131,43(5)
O2 ¹ –Mn1–N1 ¹	134,37(6)	N1 ¹ –Mn1–N1	72,81(8)
O2–Mn1–N1	134,37(6)		

A distorção da geometria octaédrica, influenciada pelos ligantes, também pode ser verificada para este complexo.

As distâncias de ligação Mn–N são próximas àsquelas encontradas para os complexos [Mn(lau)₂(bipy)] e [Mn(lap)₂(fen)], indicando o mesmo tipo de interação metal-ligante. Entretanto, as interações metal-oxigênio, e conseqüentemente as distâncias de ligação Mn–O, para o complexo [Mn(lau)₂(fen)]_n são bem distintas e podem ser reflexo dos diferentes modos de coordenação da lausona na estrutura.

A distância de ligação Mn–O₂ para a lausona monocoordenada é ligeiramente menor que àsquelas encontradas para os outros complexos, indicando uma maior interação com o centro metálico e menor influência da redistribuição de carga gerada pela quelatação desse ligante quando coordenado de modo bidentado. Ao fazer ponte entre dois centros de Mn(II), a lausona apresenta distância de ligação Mn–O₂ de 2,1492 Å, ligeiramente maior que a média das distâncias Mn–O₂ encontradas para os outros complexos, indicando mais uma vez, a influência dos modos de coordenação nas distâncias de ligação. O mesmo efeito pode estar relacionado à maior distância de ligação Mn–O₁, 2,1492(11) Å, para a lausona em ponte, quando comparamos a média dessa ligação para os outros complexos, 2,282 Å.

As ligações C=O e C–O sofrem os mesmos desvios, após desprotonação e coordenação dos ligantes naftoquinônicos, vistos para os outros complexos, conforme mostrado na Tabela 4.15.

O retículo cristalino é estabilizado por interações π - π *stacking* entre anéis paralelos de ligantes lausona e fenantrolina, Figura 4.45.

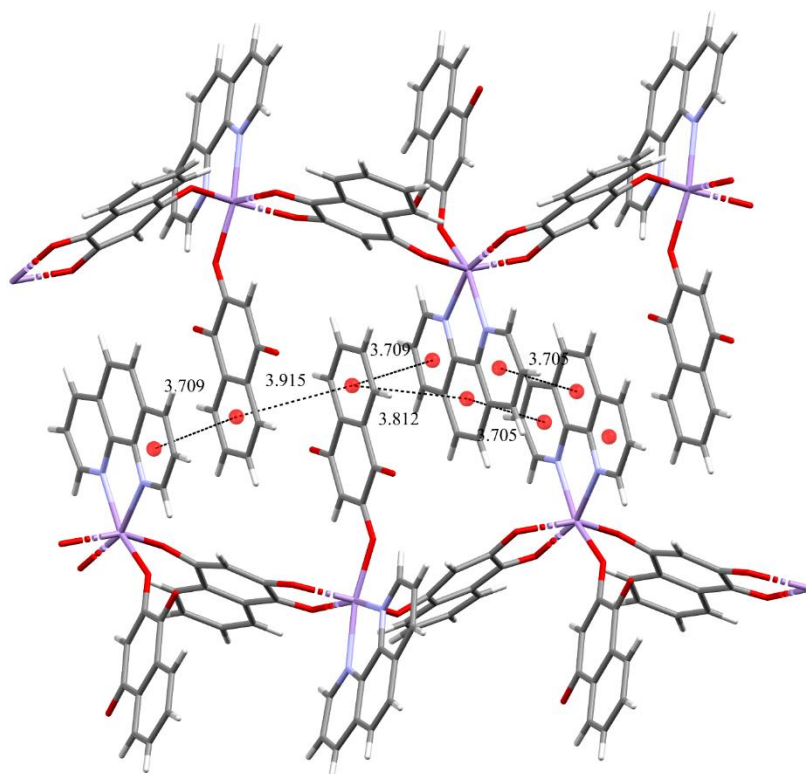


FIGURA 4.45 - Representação da estrutura do complexo $[Mn(lau)_2(fen)]_n$, mostrando interações π - π lausona/lausona, lausona/fenantrolina e fenantrolina/fenantrolina.

4.8 Cálculos Teóricos

Resultados preliminares evidenciaram que o orbital SOMO calculado para o complexo $[Mn(lap)_2(bipy)]$ tem a participação apenas do ligante lapachol e do centro metálico de Mn, não tendo participação da bipyridina, Figura 4.46 (A). O mesmo comportamento observado para o complexo contendo bipyridina também é observado para o complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$, o SOMO não envolve a participação do ligante *N,N*-heterocíclico, Figura 4.46 (B). Os espectros de infravermelho teóricos obtidos para os complexos $[Mn(lap)_2(bipy)]$ e $[Mn(lap)_2(fen)]$ são apresentados nas Figuras 4.47 e 4.48.

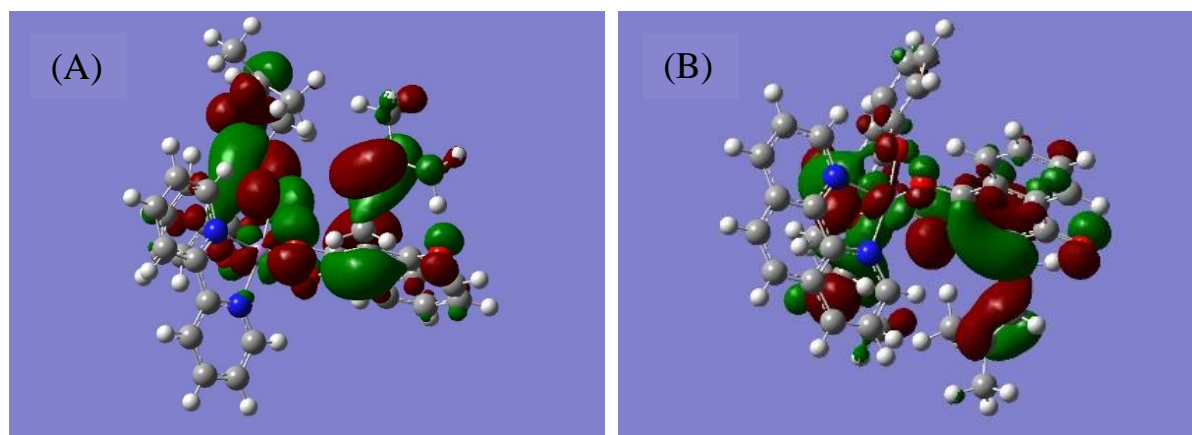


FIGURA 4.46 - Representação gráfica do orbital SOMO calculado para $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ (A) e $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$ (B) usando DFT.

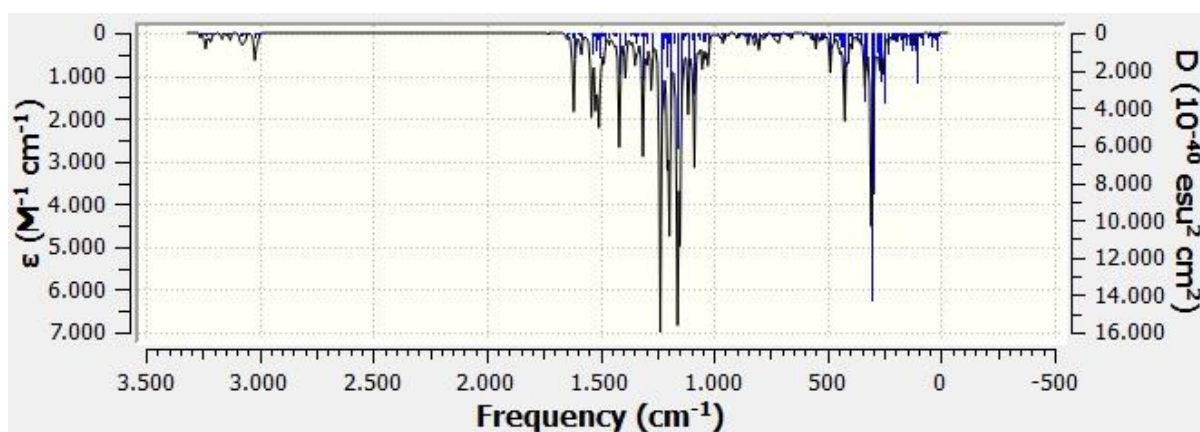


FIGURA 4.47 - Infravermelho calculado obtido por simulação computacional para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$

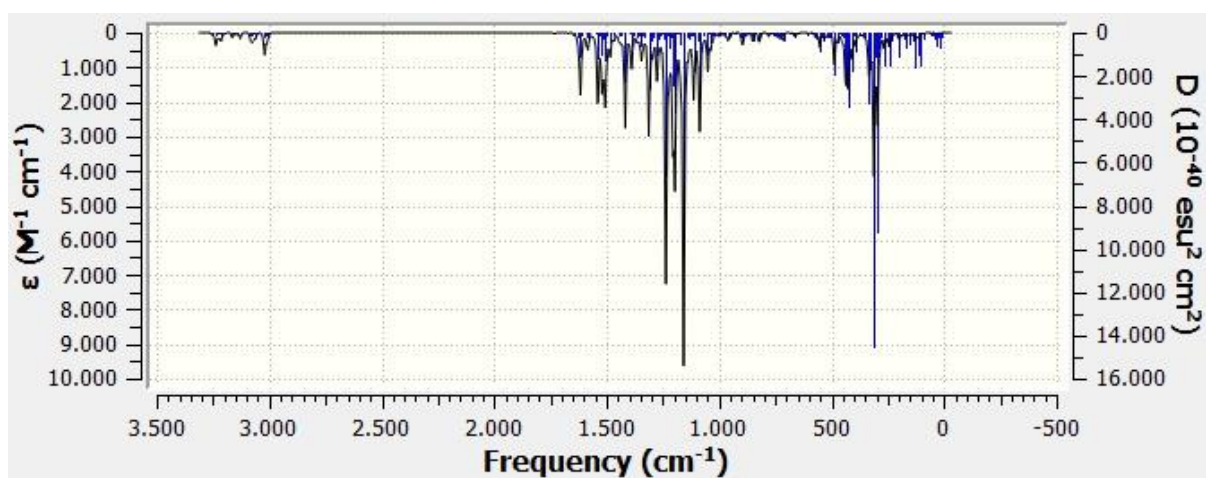


FIGURA 4.48 - Infravermelho calculado obtido por simulação computacional para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$

As bandas finas nos espectros são resultado das medidas apenas da contribuição vibracional, sem considerar a contribuição rotacional, responsável pelo alargamento das bandas. Os espectros refletem a similaridade estrutural entre a bipyridina e a fenantrolina, sugerindo que os complexos formados possuem similaridade estrutural, compatível com a similaridade espectral obtida experimentalmente por FTIR.

Os cálculos mostraram que diferentes configurações para os oxigênios quinônicos e enólicos no complexo, Figura 4.49, não refletem em uma diferença substancial de energia entre as estruturas, apenas $1,237 \text{ kcal mol}^{-1}$.

O complexo com os oxigênios enólicos *trans* posicionados, Figura 4.49 (B), exibe maior polaridade (13,50 debye) frente a estrutura exibida na Figura 4.49 (A), oxigênios enólicos *cis* posicionados (8,76 debye). Dessa forma, a configuração mais estável é equivalente àquela obtida por difração de raios X para o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$.

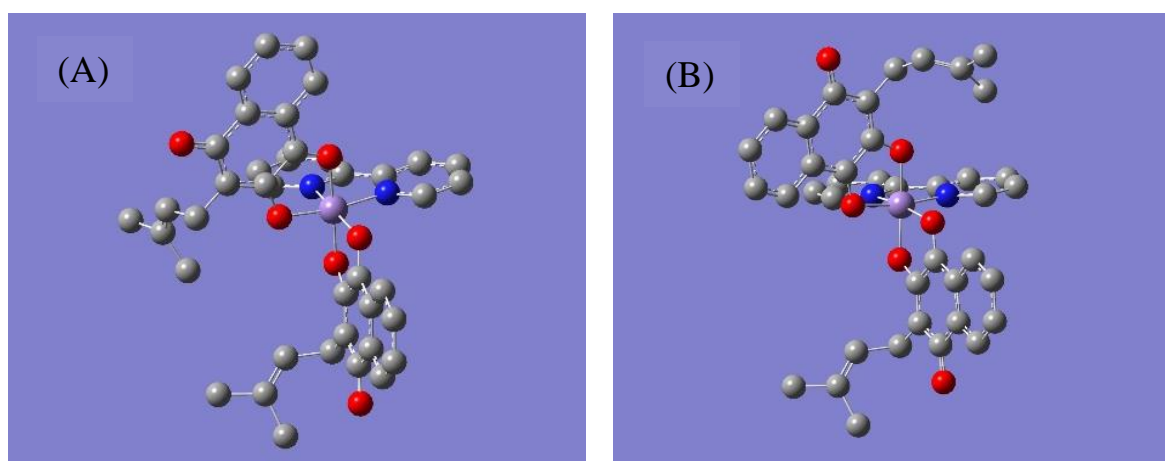


FIGURA 4.49 - Oxigênios quinônicos e enólicos em diferentes posições relativas no complexo. Oxigênios enólicos *cis* (A) e *trans* posicionados (B).

4.9 Ressonância paramagnética eletrônica

A ausência de transições $d-d$ permitidas por spin, assim como a ausência de transições intensas TCLM, que poderiam ser utilizadas na investigação da estrutura eletrônica do centro metálico, fazem com que a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica seja essencial para elucidação da estrutura eletrônica do Mn(II) (DUBOC et al., 2007).

Entre os vários estados de oxidação para o ^{55}Mn , o mais comum é Mn(II), configuração $3d^5$. No caso de configuração de spin alto temos um spin total $S=5/2$ e um spin nuclear $I = 5/2$. O desdobramento do campo cristalino não é muito intenso, garantindo a distribuição de um elétron desemparelhado em cada orbital d . Dessa forma, temos 5 elétrons desemparelhados com spins paralelos e que interagem magneticamente.

Os espectros obtidos são característicos de Mn(II). A configuração $3d^5$ (spin alto) é bem descrita pelo Hamiltoniano de spin, onde um dos termos representa a interação dipolar (ou interação de troca) entre os elétrons, resultando em três níveis magnéticos separados por $2D$ e $4D$, correspondendo a $S = 1/2$, $S = 3/2$ e $S = 5/2$. Quando um campo magnético é aplicado, ocorrem desdobramentos que geram os níveis $S = \pm 1/2$, $S = \pm 3/2$ e $S = \pm 5/2$. As transições paramagnéticas ocorrem entre esses níveis, com $\Delta M_s = \pm 1$, Figura 4.49.

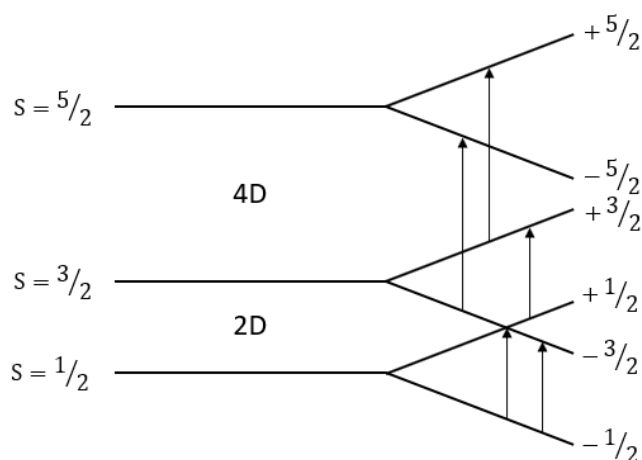


FIGURA 4.50 - Representação do efeito do campo magnético sobre os níveis de energia para Mn(II).

Nos espectros dos complexos $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$, obtidos a 295 K, Figura 4.50, temos sinais com intensidades variáveis que correspondem às transições mostradas na Figura 4.49. A separação dos sinais no complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ é maior que a visualizada no espectro do complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]$. Essa separação está relacionada à intensidade do campo cristalino, indicando um desdobramento menos intenso para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]$.

No espectro para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ temos apenas um sinal estreito e simétrico, em torno de 3300 Gauss, que é representado por outro termo no Hamiltoniano de spin devido ao empacotamento dos microcristais. A interação, seja por ligação de hidrogênio ou por covalência, entre os núcleos de manganês, permite que o elétron possa “saltar” para o centro metálico vizinho, promovendo uma interação de troca (*exchange*). Um *exchange* muito forte faz com o espectro tenha um perfil de sinal único, devido à alta frequência de troca em comparação com a separação das transições. Dessa forma, o espectro indica que os sinais para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ difere daqueles obtidos para $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ devido a formação de uma rede magnética própria de polímero. Essa informação é compatível com as estruturas de raios X de monocristal, onde uma molécula de lausona atua como “ponte” entre dois centros de Mn(II).

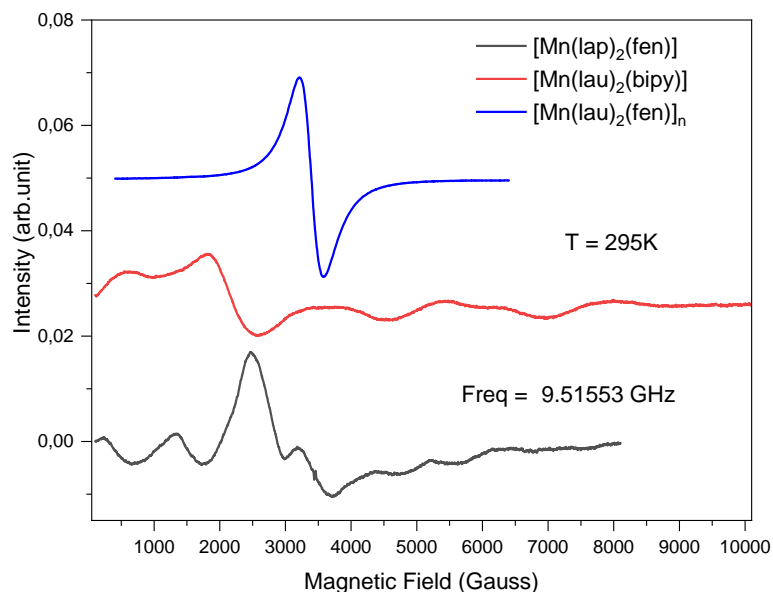


FIGURA 4.51 - Espectro de EPR dos complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ em estado sólido a 295 K.

Os espectros obtidos a 77 K em meio CH_2Cl_2 , Figura 4.48, revelaram que, nessas condições, a interação de *exchange* é bem mais fraca para o complexo $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$, alterando a largura dos sinais para cada transição sem provocar o colapso das linhas. Os espectros a baixa temperatura têm aproximadamente o mesmo perfil, seja o complexo mononuclear ou polimérico.

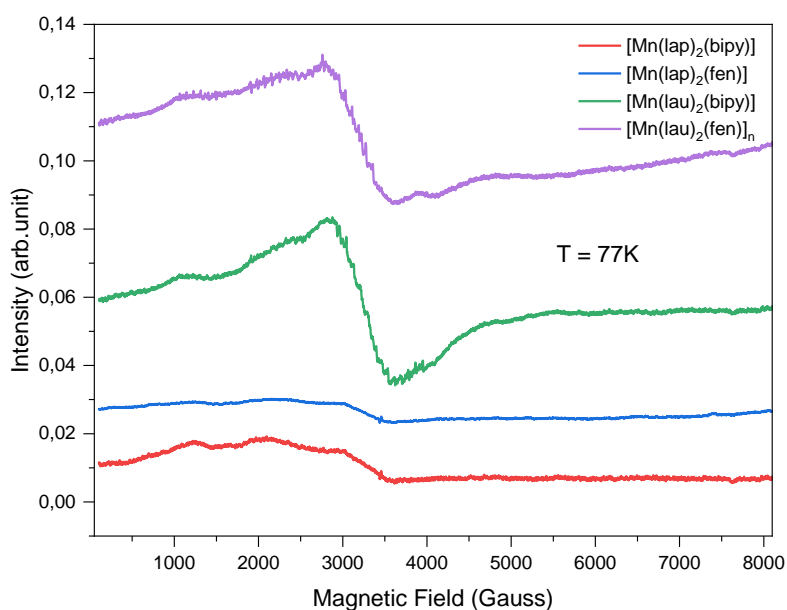


FIGURA 4.52 - Espectro de EPR dos complexos $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$, $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{bipy})]$ e $[\text{Mn}(\text{lau})_2(\text{fen})]_n$ em CH_2Cl_2 a 77 K.

A similaridade espectral dos complexos contendo lapachol pode ser reflexo de um ambiente químico semelhante, indicando uma similaridade estrutural entre esses complexos.

Nos espectros a baixa temperatura também é possível visualizar o desdobramento hiperfino devido a interação com o núcleo de ^{55}Mn . O spin nuclear desdobra cada linha de EPR em uma quantidade de linhas igual a $2I+1$ (spin nuclear $I = 5/2$), resultando em 6 linhas hiperfinas com aproximadamente a mesma intensidade.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram sintetizados complexos de Mn(II) contendo os ligantes *N,N*-heterocíclicos (1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina) e as naftoquinonas 2-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona (lapachol) e 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (lausona).

Os complexos, com fórmula geral $[Mn(L)_2(N-N)]$, onde L = lausona ou lapachol e N-N = 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina, foram obtidos, por meio da otimização de metodologias sintéticas descritas na literatura, com rendimentos acima de 70%.

A caracterização dos complexos por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, condutividade molar e voltametria cíclica auxiliaram na elucidação da composição e configuração dos complexos formados.

A caracterização dos complexos $[Mn(lau)_2(bipy)]$, $[Mn(lap)_2(fen)]$ e $[Mn(lau)_2(fen)]_n$ por difração de raios X de monocristal confirmou os diferentes modos de coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Os cristais do complexo $[Mn(lap)_2(bipy)]$, embora não tenham viabilizado os resultados para difração de raios X, teve sua estrutura prevista por cálculos teóricos, que sugeriram a similaridade estrutural com o complexo $[Mn(lap)_2(fen)]$.

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, indicaram a complexação do manganês (II) com os ligantes naftoquinônicos em sua forma monoaniônica.

A partir dos espectros vibracionais na região do infravermelho foi possível observar os deslocamentos decorrentes das mudanças de frequências vibracionais quando há coordenação. A percepção de alterações no caráter da ligação dupla do grupo C-O e a ausência de sinais correspondentes às ligações de hidrogênio intramoleculares, são condizentes com os sítios de coordenação expostos na proposta sintética. Novas bandas abaixo de 500 cm^{-1} foram

encontradas para todos os complexos sintetizados, embora muitas vezes essas bandas apareçam numa região de difícil atribuição e com sinal de baixa intensidade.

Os dados de condutividade molar mostraram que os complexos sintetizados são não eletrólitos e estáveis em DMF.

Os dados obtidos por ressonância paramagnética eletrônica evidenciaram o estado de oxidação do centro metálico, Mn(II), e indicaram uma similaridade estrutural do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$, que não havia difratado em análise por difração de raios X, com o complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{fen})]$.

Cálculos teóricos para os complexos contendo lapachol mostraram que apenas o centro metálico e os ligantes naftoquinônicos contribuem para o orbital SOMO, independentemente da presença da 1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina. Os espectros simulados de infravermelho sugeriram similaridade estrutural entre os complexos.

Os complexos foram obtidos por rotas sintéticas simplificadas e metodologias modificadas já descritas na literatura. A otimização desses processos e seu uso como modelo para novas sínteses de complexos contendo essas classes de ligantes e seu derivados, permite ao grupo novas perspectivas para o desenvolvimento e aplicação dos produtos gerados.

Entre as perspectivas futuras estão a caracterização por microanálise (CHN), espectrometria de massas, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do complexo $[\text{Mn}(\text{lap})_2(\text{bipy})]$ em temperatura ambiente, além da conclusão dos estudos teóricos com os complexos contendo lausona.

REFERÊNCIAS

ABBAS, Saghir et al. Anticancer evaluation of a manganese complex on HeLa and MCF-7 cancer cells: design, deterministic solvothermal synthesis approach, Hirshfeld analysis, DNA binding, intracellular reactive oxygen species production, electrochemical characterization and density functional theory. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 39, n. 3, p. 1068-1081, 2021.

ALI, Basharat; IQBAL, Muhammad Adnan. Coordination complexes of manganese and their biomedical applications. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 4, p. 1586-1604, 2017.

AZADMANESH, Jahaun; BORGSTAHL, Gloria EO. A review of the catalytic mechanism of human manganese superoxide dismutase. **Antioxidants**, v. 7, n. 2, p. 25, 2018.

ABEBE, Atakilt; KENDIE, Mihret; TIGINEH, Getinet Tamiru. Mono- and binuclear cobalt (II) mixed ligand complexes of 2, 2'-bipyridine and ethylenediamine: synthesis, characterization and biological application. **Biointerface Res Appl Chem**, v. 12, p. 1962, 2021.

BARANI, Mahmood et al. Lawsone-loaded Niosome and its antitumor activity in MCF-7 breast Cancer cell line: a Nano-herbal treatment for Cancer. **DARU Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 26, p. 11-17, 2018.

BENCINI, Andrea; LIPPOLIS, Vito. 1, 10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17-18, p. 2096-2180, 2010.

BONACORSO, Helio G. et al. Recent advances in the chemistry of 1, 10-Phenanthrolines and their metal complex derivatives: synthesis and promising applications in medicine, technology, and catalysis. **Socità Chimica Italiana**, v. 1, 2016.

BUSTAMANTE, Francisco LS et al. Lawsone dimerization in cobalt (III) complexes toward the design of new prototypes of bioreductive prodrugs. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 3, p. 1167-1169, 2013.

CARUSO, Francesco et al. Crystal and molecular structure of manganese (II) lapacholate, a novel polymeric species undergoing temperature-reversible metal to ligand electron transfer. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3529-3534, 2009.

CASANOVA, Isabel et al. Electrochemical synthesis and structural characterization of homoleptic and heteroleptic cobalt, nickel, copper, zinc and

cadmium compounds with the 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone ligand. **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 2303-2316, 2013.

CHANDRA, Sulekh; KUMAR, Umendra. Spectral and magnetic studies on manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes with Schiff bases. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 1-2, p. 219-224, 2005.

CONSTABLE, Edwin C.; HOUSECROFT, Catherine E. The early years of 2, 2'-bipyridine—A ligand in its own lifetime. **Molecules**, v. 24, n. 21, p. 3951, 2019.

COTTON, F. Albert et al. **Advanced inorganic chemistry**. John Wiley and Sons, Inc., 1999.

DA SILVA JUNIOR, Eufranio N. et al. Synthesis of quinones with highlighted biological applications: A critical update on the strategies towards bioactive compounds with emphasis on lapachones. **European journal of medicinal chemistry**, v. 179, p. 863-915, 2019.

DANTAS-PEREIRA, Luíza et al. Naphthoquinones and derivatives for chemotherapy: perspectives and limitations of their anti-trypanosomatids activities. **Current Pharmaceutical Design**, v. 27, n. 15, p. 1807-1824, 2021.

DE GRANDIS, Rone Aparecido et al. Novel lawsone-containing ruthenium (II) complexes: Synthesis, characterization and anticancer activity on 2D and 3D spheroid models of prostate cancer cells. **Bioorganic Chemistry**, v. 85, p. 455-468, 2019.

DE GRANDIS, Rone Aparecido et al. Novel Ru (II)-bipyridine/phenanthroline-lapachol complexes as potential anti-cancer agents. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 237, p. 112005, 2022.

DEKKERS, J. et al. 2-Hydroxy-1, 4-naphthoquinone. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 52, n. 11, p. 2896-2899, 1996.

DHUMAL, Nilesh R. et al. Hydrogen bonding motif in 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone. **Theoretical chemistry accounts**, v. 113, p. 161-166, 2005.

DUBOC, Carole et al. Origin of the zero-field splitting in mononuclear octahedral dihalide MnII complexes: an investigation by multifrequency high-field electron paramagnetic resonance and density functional theory. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4905-4916, 2007.

DULO, Benson et al. Natural quinone dyes: a review on structure, extraction techniques, analysis and application potential. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 12, p. 6339-6374, 2021.

FARFÁN, Ramon A. et al. Synthesis and crystal structure of a new lapacholate complex with nickel (II), [Ni (Lap) 2 (DMF)(H₂O)]. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, n. 23, p. 3738-3744, 2009.

FARFÁN, R. A. et al. Structural and spectroscopic properties of two new isostructural complexes of lapacholate with cobalt and copper. **International Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, 2012.

FRANCISCO, Acácio I. et al. General method for the high yield preparation of 2-(4-X-phenylene) amine-1, 4-naphthoquinones (X= ferrocenyl, OMe, Me, I, Cl, and NO₂) from 2-methoxy-1, 4-naphthoquinone and investigation of H⁺ and Mg²⁺ catalysts with DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 891, n. 1-3, p. 228-232, 2008.

FUJISAWA, Kiyoshi; NABIKI, Masaaki. Development of new polymerization catalysts with manganese (II) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 1, p. 119-129, 2013.

FUTURO, Debora O. et al. The antifungal activity of naphthoquinones: An integrative review. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 1187-1214, 2018.

GAËLLE, Djuikom Sado Yanick et al. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of cobalt (II) and cobalt (III) complexes derived from 1, 10-phenanthroline with nitrate and azide co-ligands. **Cogent Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1253201, 2016.

GARCÍA-RAMOS, Juan Carlos et al. The π -Back-Bonding Modulation and Its Impact in the Electronic Properties of CuII Antineoplastic Compounds: An Experimental and Theoretical Study. **Chemistry—A European Journal**, v. 20, n. 42, p. 13730-13741, 2014.

HERAS, Beatriz L. et al. Metal complexes of natural product like-compounds with antitumor activity. **Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)**, v. 19, n. 1, p. 48-65, 2019.

HERNÁNDEZ-MOLINA, Rita et al. Synthesis, characterization and antiproliferative activity of mixed ligand complexes of Cu²⁺ and Co²⁺ with lapachol. **Polyhedron**, v. 165, p. 73-78, 2019.

HORNING, Kyle J. et al. Manganese is essential for neuronal health. **Annual review of nutrition**, v. 35, p. 71-108, 2015.

IDRISS, K. A. et al. The visible absorbance maximum of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone as a novel probe for the hydrogen bond donor abilities of solvents and solvent mixtures. **Monatshefte fur Chemie**, v. 127, p. 29-42, 1996.

LÓPEZ LÓPEZ, Lluvia Itzel et al. Naphthoquinones: biological properties and synthesis of lawsone and derivatives-a structured review. **Vitae**, v. 21, n. 3, p. 248-258, 2014.

KALLMEIER, Fabian; KEMPE, Rhett. Manganese complexes for (de)hydrogenation catalysis: a comparison to cobalt and iron catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 1, p. 46-60, 2018.

KANI, Ibrahim; ATLIER, Özlem; GÜVEN, Kiyem. Mn (II) complexes with bipyridine, phenanthroline and benzoic acid: Biological and catalase-like activity. **Journal of Chemical Sciences**, v. 128, p. 523-536, 2016.

KUMAGAI, Yoshito et al. The chemical biology of naphthoquinones and its environmental implications. **Annual review of pharmacology and toxicology**, v. 52, 2012.

LARSEN, I. KJOELLER; ANDERSEN, L. A.; PEDERSEN, B. F. Structures of two crystalline modifications of lapachol. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 48, n. 11, p. 2009-2013, 1992.

LI, Jun-Xia et al. Structural diversity of Mn (II) and Cu (II) complexes based on 2-carboxyphenoxyacetate linker: Syntheses, conformation comparison and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 305, p. 122636, 2022.

LIMA, Carolina GS et al. Functional Group Transformation in Naphthoquinones: Strategies for the Synthesis of Mono-and Bis (Amino-1, 4-Naphthoquinones). **Current Organic Chemistry**, v. 25, n. 19, p. 2156-2174, 2021.

MARTÍNEZ, Miguel A. et al. Synthesis, structure and properties of a zinc (II) complex with the lapacholate anion and ethanol as ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 803-816, 2003.

MASURI, Sebastiano et al. Copper (II) phenanthroline-based complexes as potential anticancer drugs: A walkthrough on the mechanisms of action. **Molecules**, v. 27, n. 1, p. 49, 2021.

MONE, Nishigandha et al. Metal complexes of 'Heena'(2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone): Synthesis, Characterization and anticancer activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 546, p. 121290, 2023.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. John Wiley & Sons, 2009.

NEWMAN, David J.; CRAGG, Gordon M. Natural products as sources of new drugs from 1981 to 2014. **Journal of natural products**, v. 79, n. 3, p. 629-661, 2016.

OLYAEI, Abolfazl; SADEGHPOUR, Mahdiah; KHALAJ, Mehdi. Mannich bases derived from lawsone and their metal complexes: synthetic strategies and biological properties. **RSC advances**, v. 10, n. 51, p. 30265-30281, 2020.

ORTIZ-PÉREZ, Eyra et al. Natural and synthetic naphthoquinones as potential anti-infective agents. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 2046-2069, 2021.

PIERPONT, Cortlandt G. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ3 series. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219, p. 415-433, 2001.

RAHMAN, Md Mominur et al. Naphthoquinones and derivatives as potential anticancer agents: An updated review. **Chemico-Biological Interactions**, p. 110198, 2022.

RANI, Ruma et al. Natural naphthoquinones and their derivatives as potential drug molecules against trypanosome parasites. **Chemical Biology & Drug Design**, v. 100, n. 6, p. 786-817, 2022.

RIBEIRO, Marcos Antônio et al. The structure of the 1H-imidazol-3-ium lawsonate salt aided by ab initio gas-phase calculations. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 69, n. 4, p. 403-406, 2013.

RIBEIRO, Marcos A. et al. Cobalt lawsone complexes: searching for new valence tautomers. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 15, p. 5462-5470, 2013.

SALUNKE-GAWALI, Sunita et al. Metal complexes of hydroxynaphthoquinones: Lawsone, bis-lawsone, lapachol, plumbagin and juglone. **Journal of Molecular Structure**, v. 1148, p. 435-458, 2017.

SELVARAJ, Freeda Selva Sheela et al. Transition metal complexes incorporating lawsone: a review. **Journal of Coordination Chemistry**, p. 1-24, 2022.

SENF, Laura et al. Quinol-containing ligands enable high superoxide dismutase activity by modulating coordination number, charge, oxidation states and stability of manganese complexes throughout redox cycling. **Chemical Science**, v. 12, n. 31, p. 10483-10500, 2021.

SOUSA, Eliane Teixeira; LOPES, Wilson A.; ANDRADE, Jailson B. de. Sources, formation, reactivity and determination of quinones in the atmosphere. **Quimica Nova**, v. 39, p. 486-495, 2016.

SOUSA, Eliane Teixeira; LOPES, Wilson A.; ANDRADE, Jailson B. de. Sources, formation, reactivity and determination of quinones in the atmosphere. **Quimica Nova**, v. 39, p. 486-495, 2016.

SYIEMLIH, Ibanphylla et al. Low-spin manganese (II) and high-spin manganese (III) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone: Synthesis, spectral characterization and electrochemical studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1151, p. 343-352, 2018.

TAO, Peng; LIU, Shu-Juan; WONG, Wai-Yeung. Phosphorescent manganese (II) complexes and their emerging applications. **Advanced Optical Materials**, v. 8, n. 20, p. 2000985, 2020.

VALLE-BOURROUET, Grettel et al. Magnetic interactions as a stabilizing factor of semiquinone species of lawsone by metal complexation. **Electrochimica acta**, v. 55, n. 28, p. 9042-9050, 2010.

VALYAEV, Dmitry A.; LAVIGNE, Guy; LUGAN, Noel. Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present, and prospects. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 308, p. 191-235, 2016.

VANĀO, Ján et al. In vitro and in vivo anti-inflammatory active copper (II)-lawsone complexes. **Plos one**, v. 12, n. 7, p. e0181822, 2017.

VELHO, Rodrigo Garcia. Medidas de condutividade na caracterizaçāo de complexos inorgānicos: um levantamento bibliogrāfico. 2006.

YU, Meng et al. Adding a second quinol to a redox-responsive MRI contrast agent improves its relaxivity response to H₂O₂. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 2812-2826, 2017.

ZHU, Qin-Yu; DAI, Jie. Main group metal chalcogenidometalates with transition metal complexes of 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 330, p. 95-109, 2017.