

APLICAÇÃO DE ANÁLISE MULTIVARIADA NO ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS PROMOVIDA POR COMPLEXOS DE MANGANÊS(II)

Elvis Carlos Lopes Rocha, Larissa Chimilouski, Fernando Roberto Xavier

INTRODUÇÃO

Existem diversos produtos químicos que possuem interesse industrial derivados da oxidação de álcoois. Dentre estes destacam-se os aldeídos, os quais estão presentes em aromatizantes alimentícios, e os ácidos carboxílicos, que devido à alta solubilidade em água, podem atuar como conservantes em diversas bebidas (KUNDUA et al., 2019). Porém, industrialmente a obtenção destes compostos se dá através de altas temperaturas, pressão e tempos longos de reação. Desta forma, o presente trabalho se propõe a sintetizar um complexo de manganês(II) com ligantes *N*-doadores e avaliar suas propriedades catalíticas em reações de oxidação de álcoois primários sob condições mais brandas.

DESENVOLVIMENTO

A síntese do complexo na primeira etapa foi realizada da seguinte maneira: Pesou-se 0,5 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diluído em 10 mL de metanol, prosseguiu-se com a pesagem de 0,5 mmol de bpma diluído em 20 mL de metanol em outro béquer, que foi adicionado vagarosamente no béquer contendo o a solução do sal sob agitação a temperatura ambiente, após o término da mistura deixou-se por 20 minutos sob agitação levando posteriormente foi para o rotaevaporador para obtenção do sólido. A síntese nesta segunda etapa seguiu como já descrito na literatura (SILVA, 2024), contudo, ao final da reação, a solução foi levada ao rotaevaporador para remoção do solvente e obtenção do novo complexo em forma sólida.

RESULTADOS

A solubilidade dos compostos foi testada na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, diclorometano e água; do qual foi comprovada a solubilidade em todos os solventes observados. Em seguida foi realizado a medida de condutividade nestes solventes, em que foi determinado valores de condutividade residuais que são coerentes com uma espécie neutra, proposta para este composto. Ainda, realizou-se a espectroscopia UV-Vis em acetonitrila, sendo observado uma banda em 261 nm referente ao ligante (bpma), ao passo que não é possível a visualização de absorções ligadas ao metal, uma vez que manganês(II) apresenta apenas transições eletrônicas proibidas (spin e Laporte). Foi então realizada uma curva de calibração neste comprimento de onda para determinação da absorvidade (ϵ): $8507 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Através das análises de FTIR foi possível observar que o produto obtido apresentava bandas características do ligante, onde algumas bandas sofreram alteração em relação as do ligante puro, o que é um forte indício de ligação com o metal. Ademais realizou-se a voltametria cíclica (Figura 1) em diclorometano e TBAPF_6 como eletrólito de suporte. Sendo que se observa um processo redox em 0,894 V vs ENH que pode ser atribuído ao par redox $\text{Mn}^{\text{III}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}}$, seguida de uma redução irreversível em -1,02 V vs ENH relativa a redução da água coordenada (AMARAL, 2002). A partir dessas informações, o sistema foi modificado com a introdução da 1,10-fenantrolina, $[\text{Mn}(\text{bpma})(\text{phen})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_2$.

A solubilidade dos compostos foi testada na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila, diclorometano, metanol e nitrometano sendo solúvel em todos nas condições analisadas. Ainda,

realizou-se a espectroscopia UV-Vis em diclorometano. De tal forma observa-se que o composto quando comparado com os da literatura (SILVA, 2025), possui uma possível transferência de carga intraligante (ILCT) orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ dos 3 anéis aromáticos das piridinas em 266 e 292 nm. Foram realizadas análises de FTIR, onde foi possível observar que o produto obtido apresentava bandas características dos ligantes utilizados, bpma e phen. Através desta análise é possível observar a presença das duas espécies, além de um estiramento intenso em 1300 cm^{-1} referente a espécie NO_3^- que está como contra íon no complexo final. Realizou-se em sequência a voltametria cíclica em diclorometano e TABPF_6 como eletrólito de suporte em que os dados ainda estão sendo analisados. Paralelamente, alguns testes preliminares estão sendo executados para se encontrar as melhores condições de estudo dos processos de oxidação catalítica de substratos orgânicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo possibilitou a síntese e caracterização de dois complexos de manganês(II) com diferentes ligantes, evidenciando as possibilidades de modificação no ambiente de coordenação, como a introdução da 1,10-fenantrolina. Tais alterações influenciaram diretamente as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos complexos, destacando o potencial dos sistemas de manganês(II) como catalisadores em processos de oxidação de substratos orgânicos.

Palavras-chave: complexos de manganês(II); álcoois primários; oxidação catalítica.

ILUSTRAÇÕES

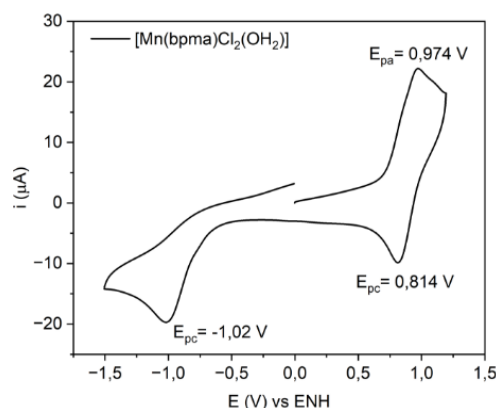


Figura 1. Voltametria cíclica do complexo sintetizado, em diclorometano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, L. A.; et al. Influence of the Metal Ions in the Coordination Chemistry of 1,4,7-Triazacyclononane. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 752-759, 2003. DOI: 10.1021/ic025674k. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic025674k>.

KUNDUA, B. K.; RANJANA, R.; MUKHERJEE, A.; MOBINA, S. M.; MUKHOPADHYAY, S. Mannich base Cu(II) complexes as biomimetic oxidative catalyst. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, v. 195, p. 164-173, 2019.

SILVA, Raquel Areias da. **Preparação de complexos heterolépticos de metais 3d contendo ligantes polipiridínicos e estudos de interação com o DNA.** Dissertação (Mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville. 2025

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Elvis Carlos Lopes Rocha

MODALIDADE DE BOLSA: Voluntário (IC)

VIGÊNCIA: 14/10/2024 - 31/08/2025– Total: 10 meses

ORIENTADOR(A): Fernando Roberto Xavier

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Química

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química Inorgânica / Especialidade: Determinação de Estrutura de Compostos Inorgânicos.

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Aplicação de análise multivariada no estudo da oxidação catalítica de substratos orgânicos promovida por complexos metálicos do bloco d

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP3219-2023