



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Estudo estrutural de compostos de manganês contendo ligantes bidentados

Dissertação de Mestrado

JONATHAN AUGUSTO MATIOLI DE SOUZA

Orientador

Prof. Dr. LUÍS ROGÉRIO DINELLI

**ITUIUTABA
FEVEREIRO DE 2023**

Estudo estrutural de compostos de manganês contendo ligantes bidentados

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Candidato: **Jonathan Augusto Matioli de Souza**

Orientador: Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

**ITUIUTABA
FEVEREIRO DE 2023**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 Souza, Jonathan Augusto Matioli de, 1997-
2023 Estudo estrutural de compostos de manganês contendo
ligantes bidentados [recurso eletrônico] / Jonathan
Augusto Matioli de Souza. - 2023.

Orientador: Luís Rogério Dinelli.
Coorientador: Gilberto Augusto de Oliveira Brito.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.115>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Dinelli, Luís Rogério, 1973-,
(Orient.). II. Brito, Gilberto Augusto de Oliveira, 1972-
, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 362, PPGQUI				
Data:	Vinte e quatro de fevereiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	12012QMI004				
Nome do Discente:	Jonathan Augusto Matioli de Souza				
Título do Trabalho:	"Estudo estrutural de compostos de manganês contendo ligantes bidentados"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"NOVAS ESPÉCIES SUPRAMOLECULARES POR MONTAGEM COORDENATIVA: PREPARAÇÃO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES"				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: André Luiz Bogado da Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Ciências Integradas do Pontal; Leonardo Tsuyoshi Ueno do Instituto Tecnológico de Aeronáutica e Luis Rogério Dinelli, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Luis Rogério Dinelli, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

https://www.sei.ufu.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=4699439&infra_sistema=10000100&infra_unidade_atual=110000684&infra_hash=d9cd4... 1/2

28/02/2023, 08:20

SEI/UFU - 4194045 - Ata

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Luis Rogério Dinelli, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2023, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **André Luiz Bogado, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2023, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Tsuyoshi Ueno, Usuário Externo**, em 27/02/2023, às 13:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4194045** e o código CRC **BD760729**.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha família e minha namorada, Estefani, que sempre me apoiaram e me incentivaram a seguir meus sonhos independente das dificuldades e distância. Eu não teria chegado até aqui sem vocês.

Aos meus amigos de republica que sempre estiveram ao meu lado me incentivando e me ajudando.

E, por fim, aos meus colegas e orientadores Dinelli e Gilberto pelos anos de orientação e por toda a ajuda.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família e a Deus, sem vocês eu não teria tido a coragem de abandonar tudo, vir para uma cidade em que não conhecia ninguém e estaria aqui realizando mais uma etapa do meu sonho. Sei que não foi fácil para nenhum de nós, mas vocês sempre estiveram ao meu lado me ajudando com tudo o que eu precisava e hoje eu termino mais uma etapa desta jornada graças a todo o apoio que vocês me deram. O apoio de vocês foi imprescindível para que eu pudesse estar aqui hoje, muito obrigado.

Quero agradecer a minha namorada Estefani, por ter estado ao meu lado todo este tempo e sempre me apoiar, me incentivar a nunca desistir, me consolar e me acalmar nos momentos de crise e por toda a ajuda que me deu nesses anos de mestrado, este trabalho não existiria se você não estivesse do meu lado. Eu te amo e espero poder fazer por você o que você fez por mim todos estes anos.

Agradeço também aos professores Dinelli e Gilberto por aceitarem entrarem nesta que foi com certeza uma das etapas mais conturbadas da minha vida. Apesar de todos os problemas que surgiram no meio do caminho vocês sempre me puxaram pra cima e nunca me deixaram cair. Continuaram me incentivando e com certeza este trabalho não estaria aqui se não fosse por vocês. Meus mais sinceros agradecimentos pelos anos de orientação não só academicamente mas como pessoa, hoje eu posso dizer que sou uma pessoa muito melhor do que quando comecei graças a vocês.

Quero deixar meus mais sinceros agradecimentos a todos os amigos que fiz nestes anos de faculdade e mestrado, em especial para o pessoal dos laboratório do CT III que por mais que sejamos de áreas diferentes vocês sempre fizeram o possível e o impossível para me ajudar da maneira que pudessem, muito obrigado mesmo.

Deixo aqui também meus agradecimentos a família que eu consegui aqui em Ituiutaba, os moradores e agregados da República Furazooi. Vocês deixaram meus dias aqui mais alegres e felizes, sem vocês eu não teria aguentado todos estes anos. Eu espero que esse tempo que passamos juntos tenham sido tão bons para vocês como foram para mim e que eu possa ter deixado pelo menos um pouco de boas memórias e ensinamentos que podem ser uteis na

jornada de vocês. Sempre sigam seus sonhos, independentemente de onde ele estiver, estarei sempre por perto para tudo o que vocês precisarem, obrigado.

Agradeço a todo o corpo docente da Universidade Federal de Uberlândia, vocês estiveram sempre se dedicando para passar o seus ensinamos e me ajudando a ser uma pessoa melhor e a tomar as melhores decisões possíveis nesse caminho que estou trilhando e que um dia foi percorrido por vocês, muito obrigado por tudo e vocês estarão sempre guardados em meu coração junto com todas as lições que me foram passadas.

Enfim, agradeço a todos os que fizeram parte da minha vida nesses anos e que foram importantes para a elaboração deste trabalho.

EPÍGRAFE

“[...] Você não sabe como é se olhar no espelho e ter vergonha do que vê, ter dívidas ao pensar que ao longo da estrada cê atrapalhou tantas pessoas que não sabe como Deus ainda te deixa respirar, mas eu decidi mudar, consegui criar coragem de tentar, dar a volta por cima e melhorar e hoje eu cuido do meu corpo como eu posso, da minha mente como eu posso, sei que um dia eu chego lá [...]”

Mc Sid, Eu(s)

RESUMO

O manganês é atualmente o 4º metal mais utilizado na Terra em termos de tonelagem, além de ser extraído em mais de 30 países, gerando milhões de empregos e bilhões de dólares em impostos. Apresenta uma química extremamente vasta podendo adotar diversos estados de oxidação, possibilitando que seus complexos apresentem uma gama de possíveis aplicações. Além disso, é não só vital para a saúde humana, mas para com a vida em geral, sendo que sua falta pode potencialmente colocar em risco a saúde humana. O estado de oxidação II do manganês é o estado mais completamente estudado, sendo em solução aquosa o estado de longe mais estável. Já para o estado de oxidação III temos que quase todos os complexos são octaédricos e de alto spin, apresentando desta forma uma camada de valência igual a $3d^4$, apresentando o orbital e_g desigualmente ocupado, ocasionando em uma distorção na estrutura pelo efeito Jahn-Teller. Estudos envolvendo o Catecol como ligante veem crescendo com o passar dos anos. Isto é devido ao fato de que o Catecol é classificado como um *non-innocent ligand*, ou seja, um ligante em um complexo metálico onde o estado de oxidação não é claro, relacionado ao seu papel e à influência na distribuição eletrônica final de determinados complexos. Desta forma, tanto o estado final de oxidação quanto a distribuição eletrônica interna podem ser modulados o tornando um grande objeto de estudo tanto por meios teóricos quanto experimentais. Desta forma o presente trabalho tem por objetivo a síntese, a caracterização e o estudo teórico de complexos de manganês coordenado pelo ligante catecol. Inicialmente foi realizada a síntese do complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂], sendo bpy = 2,2'-bipiridina, complexo este já conhecido e descrito na literatura, mas que serviu de ponto de estudo para a otimização e cálculos computacionais utilizando como métodos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), os quais foram aplicados ao complexo Na[Mn(cat)Cl₂], sendo cat = catecol. Todos os complexos sintetizados foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas na região do infravermelho onde pode-se observar estiramentos característicos para os complexos e, posteriormente, através da técnica de espectrometria na região do ultravioleta-visível foi possível observar as bandas características tanto para os ligantes quanto para os complexos. Foram aplicadas também técnicas de condutometria e análise elementar para ambos os complexos e técnicas de voltametria cíclica para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂]. Por fim, os cálculos de DFT e TD-DFT permitiram elucidar as transições observadas experimentalmente na região do ultravioleta e visível dos complexos sintetizados, sendo possível os cálculos dos NTOs (Natural Transition Orbitals) dos complexos, método este capaz de realizar

separadamente a transformação unitária para os orbitais moleculares ocupados e os virtuais, de modo que apenas um ou muitos poucos pares de orbitais tenham contribuições dominantes.

Palavras-Chave: Manganês, Catecol, DFT, Síntese, Caracterização.

ABSTRACT

Manganese is currently the 4th most used metal on Earth in terms of tonnage, and is mined in over 30 countries, generating millions of jobs and billions of dollars in taxes. It presents an extremely wide chemistry, being able to adopt different oxidation states, allowing its complexes to present a range of possible applications. Furthermore, it is not only vital for human health, but for life in general, and its lack can potentially endanger human health. The oxidation state II of manganese is the most thoroughly studied state, being in aqueous solution the most stable state by far. As for the oxidation state III, almost all complexes are octahedral and of high spin, thus presenting a valence shell equal to $3d^4$, presenting the e_g orbital unevenly occupied, causing a distortion in the structure by the Jahn-Teller effect. Studies involving Catechol as a ligand have been growing over the years. This is due to the fact that Catechol is classified as a non-innocent ligand, that is, a ligand in a metallic complex where the oxidation state is not clear, related to its role and influence on the final electronic distribution of certain complexes. In this way, both the final oxidation state and the internal electronic distribution can be modulated, making it a great object of study both by theoretical and experimental means. Thus, the present work aims at the synthesis, characterization and theoretical study of manganese complexes coordinated by the catechol ligand. Initially, the synthesis of the cis-[Mn(bpy)₂Cl₂] complex was performed, with bpy = 2,2'-bipyridine, a complex already known and described in the literature, but which served as a point of study for optimization and computational calculations using as methods the Density Functional Theory (DFT) and the Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT), which were applied to the complex Na[Mn(cat)Cl₂], where cat = catechol. All the synthesized complexes were characterized through spectroscopic techniques in the infrared region where characteristic stretches for the complexes could be observed and, subsequently, through the spectrometry technique in the ultraviolet-visible region it was possible to observe the characteristic bands for both the ligands and for the complexes. Conductometric and elemental analysis techniques were also applied for both complexes and cyclic voltammetry techniques for the Na[Mn(cat)Cl₂] complex. Finally, the calculations of DFT and TD-DFT allowed to elucidate the transitions observed experimentally in the ultraviolet and visible region of the synthesized complexes, making it possible to calculate the NTOs (Natural Transition Orbitals) of the complexes, a method capable of separately performing the unitary transformation for occupied and virtual molecular orbitals, so that only one or very few pairs of orbitals have dominant contributions.

Keywords: Manganese, Catechol, DFT, Synthesis, Characterization.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	8
1.1 Manganês	8
1.2 Teoria do Funcional de Densidade	10
1.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn	11
<i>1.2.1.1 O Primeiro Teorema</i>	11
<i>1.2.1.2 O Segundo Teorema</i>	12
<i>1.2.1.3 N- e v- representatividade da densidade eletrônica</i>	13
<i>1.2.2 Equações de Kohn-Sham</i>	14
<i>1.3 Estudos de complexos de manganês utilizando-se de cálculos DFT</i>	16
<i>1.4 Catecol</i>	17
2 - OBJETIVO	19
3 – PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Sínteses dos complexos	20
3.2.1 Síntese do complexo cis-diclorobis(2,2'-bipiridina)manganês(II)	20
3.2.2 Síntese do complexo diclorocatecolmanganês(III) de sódio	20
3.3 Caracterização Físico – Química e Eletroquímica	21
<i>3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)</i>	21
3.3.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/Vis)	21
3.3.3 Condutometria	21
3.3.4 Análise Elementar	22
3.3.5 Análises Voltamétricas	22
3.4 Cálculos Computacionais	22
4 - RESULTADOS	23
4.1 Resultados Experimentais	23
4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	23
4.1.1.1 Análise do ligante 2,2'-bipiridina	23
4.1.1.2 Análise do ligante Catecol	24
4.1.1.3 Análise do complexo cis-diclorobis(2,2'-bipiridina)manganês(II)	26
4.1.1.4 Análise do complexo Na[Mn(cat)Cl ₂]	28
4.1.2 Espectroscopia na Região do ultravioleta e Visível (UV/Visível)	29

4.1.2.1 Análise do ligante 2,2'-bipiridina	29
4.1.2.2 Análise do ligante catecol	31
4.1.2.3 Análise do complexo cis-[Mn(bpy) ₂ Cl ₂]	32
4.1.2.4 Análise do complexo Na[Mn(cat)Cl ₂]	35
4.1.3 Análises Condutométricas	37
4.1.4 Análise Elementar	39
4.1.5 Análises Voltamétricas	39
4.1.6 Cálculos Computacionais	42
5 - CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	48

1 - INTRODUÇÃO

1.1 Manganês

O manganês é atualmente o 4º metal mais utilizado na Terra em termos de tonelagem, ficando atrás apenas de metais como ferro, alumínio e cobre. O manganês é extraído em mais de 30 países, gerando empregos para milhões de trabalhadores, gerando bilhões de dólares em impostos para países locais e infraestrutura, sendo alguns dos principais produtores de minérios de manganês países como África do Sul, Austrália, Brasil, Gabão e Gana. Além disso, o uso do manganês é datado desde 17.000 anos atrás onde os homens primitivos usavam o dióxido de manganês como pigmento para suas pinturas rupestres durante o período paleolítico superior. Posteriormente existem vestígios de seu uso na Grécia antiga onde foi encontrada a presença de manganês no minério de ferro utilizado pelos espartanos para elaboração de suas armas de aço, explicando o fato de que historicamente suas armas eram superiores às de seus inimigos. Sua utilização não limita-se apenas a isso, pois encontra-se vestígios entre os povos egípcios e romanos do uso do minério de manganês para descolorir vidro ou para aplicar tons de rosa, roxo e preto, utilidade esta que é usada até os tempos modernos. Foi então que em 1771 o manganês foi reconhecido como um elemento pelo químico sueco Scheele e, em 1774 foi isolado por um de seus colaboradores (IMnI, 2023).

O manganês pode adotar vários estados de oxidação, permitindo que seus complexos possam ter diferentes aplicações em diversas áreas, como o magnetismo molecular mostrado nos trabalhos realizados por AKO *et al.*, 2006 e AROMI & BRECHIN, 2006 e a catálise como observado no trabalho realizado por MAJI & BARMAN, 2017. Todas as diversas aplicações do manganês tanto no meio industrial quanto nos laboratórios de pesquisa provém de uma característica essencial e de extrema importância que é o fato de que o manganês é um elemento vital não só para a saúde humana, mas para vida em geral, sendo que sua ingestão diária em dietas é recomendada por organizações de saúde em todo o mundo, além de que sua falta pode potencialmente colocar em risco a saúde humana (IMnI, 2023). Complexos de manganês desempenham um papel essencial em processos celulares, atuando no metabolismo de lipídeos, proteínas e carboidratos além de ser empregado como cofator por um conjunto de diversas enzimas e metaloenzimas tais como a lipoxigenase de mangês, dioxigenase, catalase, superóxido dismutase (SOD), arginase e ribonucleotídeo redutase (GHOSH *et al.*, 2014). Importante também destacar que os complexos de Mn têm sido utilizados como modelos para o entendimento de tais processos celulares. (KOPP, C.R., 2012; SILVA, E. T., 2016).

A química de coordenação do manganês dá-se essencialmente nos estados de oxidação II, III e IV sendo poucos estudos envolvendo os estados de oxidação I e V (ALI, B. & IQBAL, M.A., 2017).

O estado de oxidação II é o estado mais completamente estudado do manganês. Em solução aquosa, é o estado de longe o mais estável; conseqüentemente, fornece a mais extensa química catiônica do grupo 7. Os sais de manganês (II) são formados com todos os ânions comuns e a maioria são hidratos hidrossolúveis. Soluções aquosas de sais com ânions não coordenadores contêm o íon rosa pálido $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A maioria destes complexos possui momentos magnéticos próximos ao valor de $5,92 \mu_B$ e são de cor muito pálida. Esta é uma consequência do fato de que todas as transições eletrônicas d-d de uma configuração d^5 de alto spin devem, necessariamente, envolver o pareamento de alguns elétrons e são, portanto, proibidas por spin. Isso está incorporado na interpretação do espectro de absorção do $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Earnshaw & Greenwood, “Chemistry of the elements”, 2012).

Juntamente com o início dos estudos em torno dos complexos de coordenação utilizando-se do manganês surgiu-se o interesse nos estudos de complexos substituindo ligantes monodentados por ligantes polidentados e na literatura pode-se encontrar exemplos de trabalhos envolvendo o manganês em seu estado de oxidação II e a utilização de ligantes polivalentes.

O trabalho realizado por da Silva, E. T. et al utilizando-se do Mn(II) descreve como em muitos casos é praticamente impossível estudar teoricamente a própria enzima, gerando a procura de moléculas que consigam mimetizar a ação destas enzimas. Desta forma, um complexo denominado “análogo sintético” é aquele que reproduz as propriedades estruturais do sítio ativo da metaloenzima, tais como o ambiente de coordenação e a geometria. Afim de mimetizar a atividade da catecol oxidase alguns complexos utilizando-se metais de transição têm sido sintetizados, em particular os complexos de manganês que têm mostrado boa atividade como miméticos.

Kopp, C. R. mostra como complexos de Mn(II) podem ser aplicados como miméticos da superóxido dismutase (SOD), uma enzima existente em mamíferos responsável pelos mecanismos bioquímicos para a eliminação de espécies reativas de oxigênio juntamente com outras enzimas como a catalase, fosfatases e peptidases proline onde o manganês pode estar presente no sítio ativo destas enzimas. A SOD catalisa a dismutação do radical superóxido (O_2^-) em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio molecular (O_2) protegendo as células vivas.

Quando avalia-se o estado de oxidação III tem-se que quase todos os complexos de manganês (III) são octaédricos e de alto spin. O íon Mn(III) apresenta uma configuração da camada de valência igual a $3d^4$ e, apresenta o orbital e_g desigualmente ocupado, ocasionando

em uma distorção na estrutura pelo efeito Jahn-Teller. Por razões que não são óbvias, o íon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$ no alúmen $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ não exibe distorção apreciável da simetria octaédrica (alongamento das duas ligações trans) que é encontrada, por exemplo, no MnF_3 sólido, os sítios Mn(III) octaédricos do Mn_3O_4 , $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ e no tris (tropolonato)manganês (III) (Earnshaw & Greenwood, “Chemistry of the elements”, 2012).

O mais importante complexo de Mn(III) octaédrico de baixo spin é o complexo ciano vermelho-escuro, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, que é produzido quando o ar é borbulhado através de uma solução aquosa de Mn(II) e CN^- .

1.2 Teoria do Funcional de Densidade

Trata-se de um eufemismo dizer que a teoria do funcional de densidade (DFT) influenciou fortemente a evolução da química quântica durante os últimos 15 anos, o termo “revolucionário” seria mais apropriado. Problemas que, tradicionalmente, eram resolvidos por métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock são, atualmente tratados utilizando-se do DFT, possibilitando melhores concordâncias com os dados experimentais disponíveis.

Baseado nos teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHEMBERGO, P.; KOHN, W., 1964), o DFT forneceu uma base sólida para o desenvolvimento de estratégias computacionais de forma a obter-se informações sobre a energia, estrutura e propriedades de átomos e moléculas por meio de custos computacionais mais baixos do que as técnicas tradicionais.

O maior impacto da química quântica na pesquisa atual e dentro disto o papel desempenhando pelo DFT nessa evolução, se deu em 1998 com a premiação daquele que foi um dos protagonistas da história do DFT, o pai fundador da DFT, o professor Walter Kohn (KOHN, W., 1999).

A premissa base do DFT surge da teoria de que a densidade eletrônica $\rho(r)$, determina as propriedades do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular, nos levando aos trabalhos anteriores realizados por Thomas, Fermi, Dirac e Von Weiszacker (THOMAS, L. H., 1927; FERMI, E. Z., 1928; DIRAC, P. A. M., 1930; WEISZACKER, V., 1935) nos anos de 1920 e 1930 sobre o gás de elétrons livres. Após isso outras contribuições foram surgindo de forma que o DFT avançasse cada vez mais, como por exemplo nos anos de 1950 com o método X_α elaborado por Slater (SLATER, J. C., 1951; SLATER, J. C., 1972; SLATER, J. C., 1974), até que em 1964 tivermos a formulação dos teoremas de Hohenberg e Kohn.

Após contribuições realizadas por Kohn-Sham, que permitiram a implementação do DFT através de um conjunto de equações que são resolvidas de forma auto-consistente, o caminho para o avanço computacional foi aberto. Foi então que em 1995 houve a introdução

do formalismo de Kohn-Sham (KOHN, W., 1965; BAERENDS, E. J., 2000) no pacote de software GAUSSIAN de Pople (FRISCH, M. J., *et al.*, 1998), popularizando o uso do DFT.

Em paralelo, entre os anos de 1970 e 1980 um novo ramo da DFT desenvolveu-se com o trabalho intitulado como ‘DFT conceitual’ pelo autor R. G. Parr (PARR, R. G., 1995), no qual ele parte da ideia de que a densidade eletrônica é a quantidade fundamental para descrever os estados fundamentais atômicos e moleculares. Através disso, Parr e seus colaboradores e, posteriormente uma gama de químicos teóricos definiram precisamente conceitos químicos que já eram conhecidos e estavam em uso por muitos anos em vários ramos da química, como por exemplo, a eletronegatividade, proporcionando seu cálculo e uso quantitativo.

Através disto, iniciou-se a formulação de uma teoria da reatividade química que ganhou atenção e foi crescendo na última década. Algo que impulsionou este crescimento foi a publicação do trabalho intitulado como “Teoria do Funcional de Densidade de Átomos e Moléculas” em 1989 pelos autores Parr e Yang (PARR, R. G.; YANG, W., 1989), que não apenas promoveu o DFT como atraiu a atenção de muitos químicos.

1.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

1.2.1.1 O Primeiro Teorema

Hohenberg e Kohn, no artigo publicado em 1964, consideraram um sistema de N – elétrons descrito pelo Hamiltoniano não relativístico descrito na Equação 1.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} \quad (1)$$

Onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V}_e o operador de repulsão elétron-elétron incluindo a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos e \hat{U} é o potencial externo em relação aos elétrons devido às cargas dos núcleos Z_α , observado na Equação 2.

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_\alpha - \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} = \sum_i v(r_i) \quad (2)$$

A Equação 3 mostra a definição da densidade eletrônica

$$\rho(r_i) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2, dr_3 \dots dr_n \quad (3)$$

Onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

Nos estudos clássicos, supôs-se que o estado fundamental não é degenerado. Desta forma a energia total do sistema é dada pela Equação 4.

$$E_o = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4)$$

Outra possibilidade é separar-se o potencial externo em um funcional trivial da densidade eletrônica, desta forma, obtendo a Equação 5.

$$E_o = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (5)$$

Onde \hat{T} e \hat{V}_e aplica-se à todos os sistemas eletrônicos. O número de elétrons, N , e o potencial externo, \hat{U} , no qual os elétrons movem-se, é o que define um sistema de muitos elétrons. O primeiro teorema de HK estabelece então que o potencial externo, \hat{U} , é um funcional único de $\rho(r)$, além de uma constante aditiva, por sua vez, U determina \hat{H} , de modo que o estado fundamental de muitas partículas é uma função única de $\rho(r)$.

1.2.1.2 O Segundo Teorema

O segundo teorema estabelece que, tendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de forma que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, desta forma, tem-se que $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o$. Desta forma, pode-se definir um funcional universal, representado na Equação 6.

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (6)$$

Pelo fato de que T e V_e aplicam-se a todos os sistemas eletrônicos.

Observa-se que $\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio $\tilde{v}(r)$ e, por consequência, o Hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. A função $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$, por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa

para o sistema com o potencial externo $v(r)$. Desta forma, através com o princípio variacional, chega-se na Equação 7.

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] + \int v(r)\tilde{\rho}(r)dr \quad (7)$$

E_v refere-se ao funcional de energia total com relação ao potencial externo $v(r)$.

1.2.1.3 N- e v- representatividade da densidade eletrônica

Através dos teoremas de HK pode-se determinar o estado fundamental de um sistema, com um dado potencial externo, através da densidade eletrônica tridimensional como variável básica no lugar de usar-se uma função de onda de N-elétrons, sendo esta muito mais complexa.

Quando necessário o cálculo da estrutura eletrônica é fácil determinar o potencial externo ou, então, uma aproximação razoável pode ser proposta a partir do conhecimento do sistema químico. Sendo desejada, a densidade eletrônica e as propriedades eletrônicas podem ser calculadas a partir dela. Através do segundo teorema pode-se contornar este problema procurando-se a densidade eletrônica de um determinado sistema eletrônico com um dado potencial externo $v(r)$, através do princípio variacional. Porém analisando-se esta situação chega-se a uma questão que é, dada uma densidade eletrônica tentativa, $\tilde{\rho}(r)$, como é possível assegurar que a densidade eletrônica tentativa determina o verdadeiro potencial externo? Diz-se que a densidade eletrônica é N-representável se é possível obtê-la a partir de uma função de onda antissimétrica. Sendo esta situação mais fácil de se garantir e uma densidade eletrônica tentativa razoável é N-representável se satisfeitas às condições descritas pelas Equações 10a, 10b e 10c.

$$\rho(r) \geq 0 \quad (10a)$$

$$\int \rho(r)dr = N \quad (10b)$$

$$\int |\nabla\rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad (10c)$$

De qualquer forma, a Teoria do Funcional de Densidade pode ser formulada de forma que a condição da “v-representatividade” contorna-se através da formulação de Levy da procura restrita. A Equação 11 mostra a teoria elaborada por Parr e Yang.

$$F[\rho] = \langle \Psi_o | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi_o \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (11)$$

Ou seja, a procura restrita consiste em levar todas as densidades tentativas ρ , para cada uma delas encontra-se as funções de onda que minimizem $F[\rho]$ e que gerem aquela densidade. Desta forma, substituindo a Equação 11 na Equação 7 mostrado no tópico anterior, chega-se na Equação 12.

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r)v(r)dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (12)$$

Através disto tem-se que a minimização interna está restrita a todas as funções, Ψ , que fornece ρ , desta forma a minimização externa é feita com base em todos os possíveis ρ .

Por meio da formulação de Levy também foi possível eliminar a limitação dos teoremas de HK que dizia que o estado fundamental tem que ser não degenerado. Além disto, nenhuma referência a “ v -representatividade” da densidade eletrônica é necessário, uma vez que $\rho(r)$ possui origem a partir de uma função de onda antissimétrica. Desta forma pode-se concluir que qualquer densidade eletrônica razoável é N -representável desde que as equações observadas em 10a, 10b e 10c sejam satisfeitas.

1.2.2 Equações de Kohn-Sham

A densidade eletrônica do estado fundamental satisfaz o princípio estacionário como requerido pelo princípio variacional, desta forma temos a Equação 13

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r)dr - N \right] \right\} = 0 \quad (13)$$

sendo μ o multiplicador de Lagrange que determina o potencial químico dos elétrons, ou seja, mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio.

Kohn e Sham reescreveram a Equação 5, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb, como observada na Equação 14 e definindo uma nova função universal $G[\rho]$ dada pela Equação 15.

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad (14)$$

sendo,

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (15)$$

$T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem de forma que tenha a mesma densidade eletrônica do sistema que interage. E_{xc} inclui o termo de interação elétron-elétron não clássica junto da parte residual da energia cinética.

Desta forma tem-se que o orbital de um elétron pode ser utilizado permitindo calcular com precisão a energia cinética por meio de um procedimento auto-consistente representado na Equação 16.

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (16)$$

Os orbitais são auto-funções do Hamiltoniano KS efetivo de um elétron como observado na Equação 17.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (17)$$

onde, o potencial efetivo, é definido pela Equação 18.

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (18)$$

onde, $v_{xc}(r)$ é definido pela Equação 19.

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (19)$$

A densidade eletrônica, $\rho(r)$, é dada pela Equação 20.

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (20)$$

Desta forma, tem-se que os orbitais Kohn-Sham são obtidos a partir da equação de Schrodinger de um electrón, representada na Equação 21.

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}\right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (21)$$

A partir das Equações 18, 19 e 20 pode-se chegar na representação do esquema de Kohn-Sham auto-consistente (KS-SCF). O potencial efetivo, $v_{eff}(r)$ depende da densidade eletrônica $\rho(r)$, de forma que as equações de Kohn-Sham passam a serem resolvidas por meio de um procedimento auto-consistente.

Tem-se, por fim, que através do esquema de Kohn-Sham, a densidade exata do estado fundamental de um sistema de elétrons interagindo entre si é gerada por meio da solução de um problema auxiliar do sistema de elétrons que não interagem fornecendo a mesma densidade do estado fundamental. As equações KS, fornecem equações de um electrón que descrevem sistemas multi eletrônicos. Além disso, as equações Kohn-Sham são, em princípio, exatas uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica e as soluções dessas equações equivalem a resolver exatamente o problema variacional da DFT. Conclui-se então que as equações KS vão além das aproximações realizadas por Hartree-Fock e ainda oferecem a vantagem de obter-se o potencial de troca-correlação local. Isto significa que não se faz mais necessário as integrais de quatro centros do método HF usadas pra calcular o termo de troca, reduzindo-se desta forma o custo computacional. (GEERLINGS, P. *et al.*, 1793 – 1874; DUARTE, H. A., 2001).

1.3 Estudos de complexos de manganês utilizando-se de cálculos DFT

A Teoria de Funcional de Densidade (DFT), inclusa a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), ocupa posição importante entre os métodos de Química Computacional devido ao bom compromisso entre a precisão e a eficiência computacional. Este método fornece, em geral, melhores resultados do que outros métodos computacionais, especialmente quando se lida com propriedades de complexos de metais de transição, tornando-se, neste domínio, uma ferramenta geral para entender e prever o comportamento de uma ampla variedade de fenômenos envolvendo reatividade química, atividade catalítica, bioatividade,

fotofísica, espectroscopia eletrônica, vibracional e de ressonância magnética nuclear, óptica linear e não linear e magnetismo molecular (VLAHOVIC, F. *et al.*, 2015; TSIPIS, A. C. 2014).

Na literatura são encontrados estudos teóricos de complexos de manganês realizados com DFT/TDDFT, envolvendo otimizações geométricas, simulações de propriedades espectroscópicas, reatividade química, etc. Um exemplo é o trabalho de Elvan Üstün *et al.* 2018 sobre os complexos tricarbonil de manganês (I) de tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{L}]\text{X}$ com derivados de imidazol/benzimidazol, os quais foram estudados teoricamente, por meio de cálculo DFT/TDDFT, em termos de transições eletrônicas e plotagem de densidade de spin nos solventes água e acetonitrila e em fase gasosa. O objetivo destes estudos foi lançar luz sobre o processo de liberação de CO e as características eletroativas destes complexos em atividades catalíticas.

Por fim, mais dois exemplos envolvendo o estudo teórico de complexos de manganês com cálculos DFT/TDDFT são os trabalhos de Manna, S. *et al.* 2017 e Vlahovic, F. *et al.*, 2015. No primeiro trabalho, é realizado um estudo teórico com um complexo de Mn (IV), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L})_2]$ $[\text{H}_4\text{L} = 2\text{-metoxi-6-(tris(hidroximetil)metiliminometil)fenol}]$, usando diferentes funcionais (B3LYP, B3PW91 e MPW1PW91), e cujos resultados foram comparados a dados experimentais de espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis e de infravermelho. Os cálculos envolvendo o funcional B3PW91 reproduziram melhor os resultados experimentais. No segundo trabalho, é realizado um estudo computacional sistemático e comparativo de transições d-d de diferentes complexos hexaaqua de metal de transição da primeira linha, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ($\text{M}^{2+/3+} = \text{V}^{2+/3+}, \text{Cr}^{2+/3+}, \text{Mn}^{2+/3+}, \text{Fe}^{2+/3+}, \text{Co}^{2+/3+}, \text{Ni}^{2+}$), utilizando TDDFT e LF-DFT. Para o caso do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, os cálculos de TDDFT mostraram boa concordância com o espectro experimental do que os cálculos de LF-DFT. Já no caso do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, os resultados do TD-DFT estiveram em péssima concordância com o espectro experimental, sendo excelentemente reproduzida com a abordagem LF-DFT.

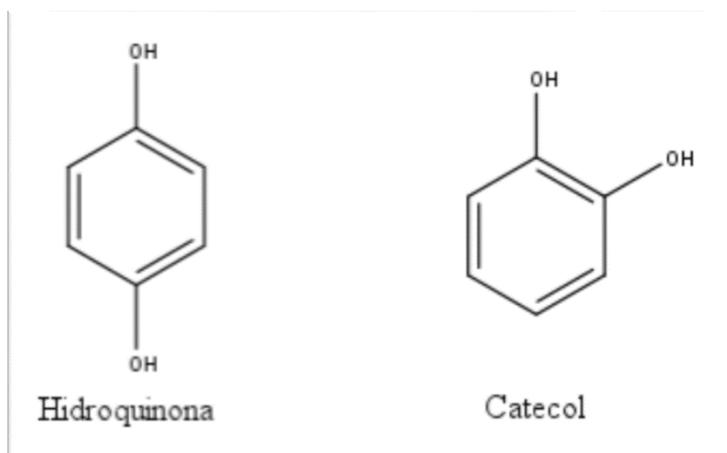
Este são apenas alguns exemplos de trabalhos realizados utilizando as ferramentas computacionais para uma melhor abordagem e melhor explicação dos fenômenos experimentais.

1.4 Catecol

O Piracatecol é um fenol 2-hidroxi substituído onde sua estrutura é retratada na Figura 1A. Mais comumente conhecido como catecol, pirocatecol é o nome reconhecido para a

rotulagem de ingredientes de cosméticos. De forma semelhante à Hidroquinona, a qual a estrutura é mostrada na Figura 1B, o catecol é um isômero de benzenodiol.

Figura 1 – Estruturas químicas dos compostos Hidroquinona e Catecol.



O catecol foi preparado pela primeira vez em 1839 por H. Reinsch através da destilação da catequina. Aproximadamente 20.000 toneladas são fabricados anualmente, especialmente como precursores de pesticidas, sabores e fragrâncias, além de ser encontrado em algumas frutas e legumes em baixas concentrações. A segurança do catecol foi avaliada pela primeira vez pela Cosmetic Ingredient Review (CIR) em 1985, onde concluiu-se que o uso do catecol era seguro em concentrações de até 1,0% em usos descontínuos e breves seguido de enxague da pele e dos cabelos. Desde esse momento vários estudos foram realizados de forma a avaliar possíveis efeitos imunológicos, cancerígenos e carcinogênicos e estes estudos perduram até hoje (ANDERSEN, F.A., 1997).

Derivados de catecol podem ser encontrados em uma variedade de ambientes como espécies ativas, apresentando uma vasta versatilidade química e físico-química inspirando um número cada vez maior de aplicações. A versatilidade do catecol se dá principalmente devido a presença do seu anel o tornando uma espécie reativa capaz de atuar como ácido fraco além de um agente redutor facilmente oxidável (WEIDMAN, S.W. & KAISER, E.T., 1966). Além disso, a presença dos dois grupos hidroxila o torna ideal para coordenação bidentada.

Classificado como um *non-innocent ligand*, ou seja, um ligante em um complexo metálico onde o estado de oxidação não é claro, relacionado ao seu papel e à influência na distribuição eletrônica final de determinados complexos, desta forma tanto o estado final de oxidação quanto a distribuição eletrônica interna podem ser modulados, tornando um grande objeto de estudo tanto por meios teóricos quanto experimentais. Por conta disso é possível

induzir uma transferência de elétrons intramolecular entre o catecol e o íon metálico através de um estímulo, seja ele, por exemplo, temperatura, luz ou pressão (SEDÓ, J. *et al.*, 2012). Devido ao fato de serem sistemas únicos que fornecem informações sobre os fatores básicos que afetam a transferência interna de elétrons, os estudos envolvendo complexos desse tipo vem se tornando cada vez mais significativo.

Na literatura pode-se encontrar alguns trabalhos utilizando o catecol como ligante de novos complexos. BAZHENOVA, T. A. *et al.*, 2016; fizeram uso do catecol para a síntese de novos complexos de titânio investigando suas aplicabilidades em catálises. NGUYEN, M. *et al.*, 2017; fizeram uso do catecol como um precursor para a síntese de novos ligantes e estudaram suas aplicações na síntese de novos complexos de cobre (II), Ferro (III) e Zinco (II) envolvendo pacientes afetados pelo Alzheimer.

2 - OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a síntese do complexo *cis*-diclorobis(2,2'-bipiridina)manganês(II) e sua caracterização através de técnicas como espectrometria na região do ultravioleta e visível, espectrometria na região do infravermelho, condutometria, análise elementar e técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica além de técnicas computacionais envolvendo a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) para melhor entendimento do complexo.

Posteriormente os mesmos estudos foram realizados, desta vez, para o complexo inédito Na[Mn(cat)Cl₂] utilizando do catecol como ligante.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

A Tabela 1 apresenta todos os reagentes utilizados ao longo deste trabalho e sua procedência.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese, caracterização e posteriores estudos acerca dos complexos e suas respectivas procedências.

Reagentes	Procedência
2,2'-bipiridina	Vetec
Catecol	Vetec
Hidróxido de Sódio	Synth
Metanol	Merck
MnCl ₂ .4H ₂ O	vetec

3.2 Sínteses dos complexos

3.2.1 Síntese do complexo *cis*-diclorobis(2,2'-bipiridina)manganês(II)

O complexo *cis*-diclorobis(2,2'-bipiridina)manganês(II) foi sintetizado baseado no procedimento descrito por CECHOVÁ e colaboradores (2014).

Em um balão de 100 mL foram adicionados 0,1669 g do ligante 2,2'-bipiridina (1,069 mmol) a um volume de 40 mL de metanol. A solução permaneceu em agitação até que todo o ligante fosse solubilizado e, em seguida, foram adicionados 0,1002 g de cloreto de manganês (MnCl₂.4H₂O) (0,506 mmol). A solução permaneceu em agitação por 24 horas resultando em uma solução amarela. A solução obtida foi deixada ao ar livre até que todo o solvente fosse naturalmente evaporado, obtendo-se com o término da síntese 0,2137 g do sólido amarelo do complexo. A síntese apresentou um rendimento de 96,30%.

3.2.2 Síntese do complexo diclorocatecolmanganês(III) de sódio

A síntese do complexo com o catecol foi separada em dois balões. No primeiro balão foram adicionados 0,1725 g (1,567 mmol) do ligante catecol em 10 mL de metanol e a solução permaneceu em agitação até que todo o ligante fosse solubilizado. Posteriormente adicionou-se 0,1318 g (3,295 mmol) da base hidróxido de sódio (NaOH) para a desprotonação das hidroxilas presentes no ligante. No segundo balão foram adicionados 0,0998 g (0,504 mmol) do sal cloreto de manganês (MnCl₂.4H₂O) junto com 15 mL de metanol. Depois de 30 minutos, nos quais as soluções em ambos os balões permaneceram em agitação, a solução contida no primeiro balão foi transferida para o segundo balão. Mais 5 mL de metanol foram utilizados para lavar o primeiro balão e a solução resultante foi então transferida para o segundo balão, totalizando 30 mL de metanol para a reação. A solução foi mantida sobre refluxo durante 4 horas. O produto obtido foi então rotoevaporado de forma a diminuir o volume de solvente no balão e o precipitado obtido foi filtrado e seco à vácuo, obtendo-se 0,1584 g do produto. A

síntese apresentou um rendimento maior do que os 100%, sendo este um indício de que existem impurezas ainda após a síntese.

3.3 Caracterização Físico – Química e Eletroquímica

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos – GMIT e encontra-se a disposição no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100 (a $25,0 \pm 0,1$ °C), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.3.3 Condutometria

As análises condutométricas foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasy™ FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab®710, cujo valor da constante de cela (k_{cel}) é $0,76 \text{ cm}^{-1}$ com compensação automática da temperatura ambiente. Em uma cela, foram adicionados 10 mL da solução dos complexos a uma concentração de 1 mmolL^{-1} . O complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] foi avaliado utilizando-se do metanol como solvente, já o complexo Na[Mn(cat)Cl₂] foi avaliado em metanol e água. O condutivímetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.3.4 Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras contendo os ligantes sintetizados neste trabalho foi realizada em um analisador CHNS-O Thermo Scientific modelo FLASH 2000, acoplado a uma ultramicro balança Mettler Toledo Modelo XP6 com precisão de $\pm 0,000001\text{g}$, do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.3.5 Análises Voltamétricas

As análises voltamétricas foram realizadas utilizando-se do Potenciostato galvanostato PGSTAT 101 com o software Nova 2.1.

Todas as análises voltamétricas foram realizadas utilizando-se de um sistema de três eletrodos: o eletrodo de referência foi o eletrodo de Ag/AgCl/KCl(saturado); o contra-eletrodo, um eletrodo de platina; e o eletrodo de trabalho, um eletrodo de carbono vítreo.

3.4 Cálculos Computacionais

Para os cálculos computacionais utilizaram-se de três programas distintos. O primeiro deles foi o Avogadro, usado para a construção das estruturas dos ligantes e dos complexos nesse trabalho sintetizados. Além disso, através dele eram gerados “inputs” para os cálculos computacionais (HANWELL, M. D. *et al.*, 2012).

O segundo programa, utilizado para a realização dos cálculos, foi o Gaussian 09, sendo os métodos escolhidos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Os cálculos de otimização da estrutura foram efetuados com o funcional de densidade híbrido B3LYP, empregando o conjunto de bases 6-31G*, o que implica num conjunto de bases de funções *d* adicionadas para polarizar as funções *p* na base 6-31G. Para os efeitos de solvatação, foi utilizado o método IEF-PCM (*Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Method*) para Metanol (FRISCH, M. J. *et al.*, 1998).

Os resultados obtidos com o Gaussian foram tratados com o programa Multiwfn (*A Multifunctional Wavefunction Analyzer*), para a obtenção dos espectros de Ultravioleta/Visível e as informações sobre as principais contribuições nas transições no espectro de Ultravioleta/Visível (LU, T. & CHEN, F.; 2012).

4 - RESULTADOS

4.1 Resultados Experimentais

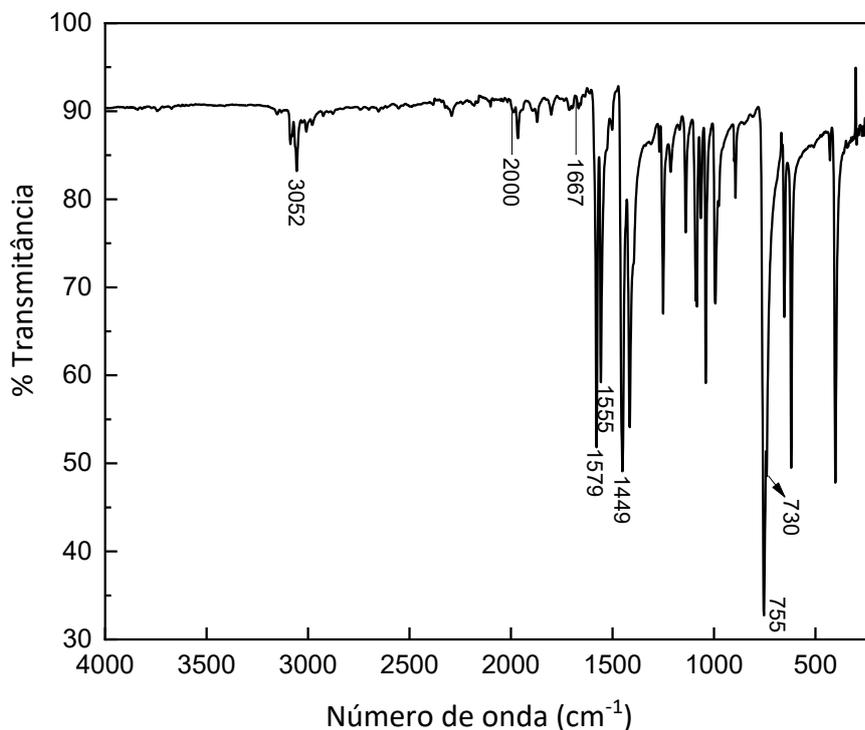
4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} e os principais estiramentos foram identificados conforme literatura (SILVERSTEIN, R.M *et al.*, 2007; PAVIA, D.L. *et al.*, 2010; NAKAMOTO, K., 1997).

4.1.1.1 Análise do ligante 2,2'-bipiridina

O espectro obtido para o ligante 2,2'-bipiridina encontra-se na Figura 2 e os principais estiramentos observados foram marcados conforme a literatura.

Figura 2 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o ligante 2,2'-bipiridina.



O primeiro estiramento que pode-se observar é o destacado na região de 3052 cm^{-1} , sendo este o estiramento correspondente à ligação C-H dos carbonos sp^2 presentes nos anéis piridínicos. Mais adiante no espectro, pode-se observar no intervalo contido entre 2000 a

1667 cm^{-1} as bandas harmônicas que auxiliam na elucidação do padrão de substituição do anel, neste caso sendo um anel monossustituído.

Na região de 1579 cm^{-1} pode-se observar o estiramento referente à ligação C=N e, logo em seguida, observados o par de estiramentos em 1555 e 1449 referentes à ligação C=C. Em seguida é possível observar diversos estiramentos no intervalo de 1225 à 950 cm^{-1} que, segundo a literatura, é a região onde encontram-se as deformações no plano da ligação =C-H.

Por fim, como descrito na literatura a região de 900-670 cm^{-1} contém os dobramentos fora do plano da ligação =C-H, sendo estas bandas utilizadas com grande valia para definir o padrão de substituição do anel. Desta forma, pode-se observar em 755 e 730 cm^{-1} as duas bandas características para anéis aromáticos monossustituídos. Para melhor observação, todas bandas e suas respectivas atribuições foram inseridas na Tabela 2.

Tabela 2 – Bandas e suas respectivas atribuições obtidas para o ligante 2,2-bipiridina via espectrometria de absorção na região do infravermelho.

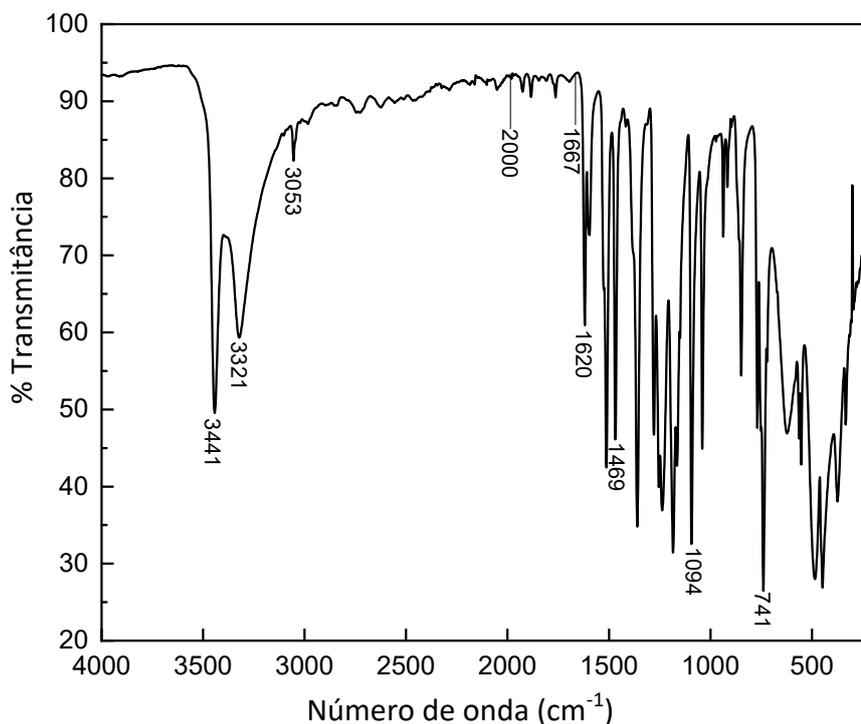
Bandas Frequência (cm^{-1})	Atribuições
3052	ν =C-H
2000-1667	ν Harmônicos
1579	ν C=N
1555	ν C=C
1449	ν C=C
1225-950	δ =C-H
755	ν Anel monossustituído
730	ν Anel monossustituído

Legenda: ν = estiramento; δ = dobramento

4.1.1.2 Análise do ligante Catecol

O espectro obtido para o ligante Catecol pode ser observado na Figura 3 e seus principais estiramentos foram destacados conforme dados obtidos na literatura.

Figura 3 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o ligante catecol.



Os primeiros estiramentos que podem ser observados ao avaliar o espectro de infravermelho obtido são os estiramentos em 3441 e 3321 cm⁻¹, estiramentos estes associados a ligação O-H das hidroxilas presentes na estrutura do catecol. Em seguida observa-se o estiramento em 3053 cm⁻¹ correspondentes às ligações C-H dos carbonos sp² presentes no anel. Observa-se também, no intervalo de 2000 a 1667 cm⁻¹ as bandas harmônicas que dão indícios do padrão de substituição do anel, neste caso, um anel dissubstituído na posição *orto* (1,2).

Os estiramentos apresentados em 1620 e 1469 cm⁻¹ são referentes às absorções de estiramento de anel entre as ligações C=C que, em geral, ocorrem em pares como observado neste caso. Em 1094 cm⁻¹ pode-se observar o estiramento referente à ligação C-O presente na estrutura do ligante e, por fim, em 741 cm⁻¹ tem-se a banda única e intensa para anéis aromáticos dissubstituídos na posição *orto* (1,2). Para melhor observação das bandas, suas respectivas atribuições foram inseridas na Tabela 3.

Tabela 3 – Bandas e suas respectivas atribuições obtidas para o ligante catecol via espectrometria de absorção na região do infravermelho.

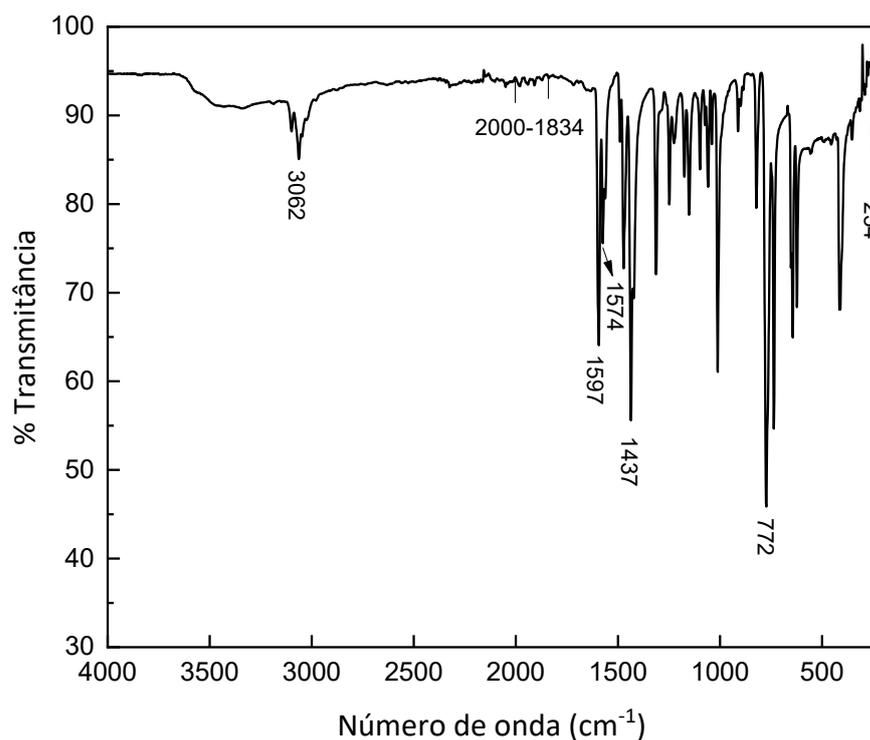
Bandas Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3441	v O-H
3321	v O-H
3053	v =C-H
2000 - 1667	v Harmônicos
1620	v C=C
1469	v C=C
1094	v C-O
741	v Anel dissustituído (orto)

Legenda: v = estiramento

4.1.1.3 Análise do complexo *cis*-diclorobis(2,2'-bipiridina)mangans(II)

O espectro obtido para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] é retratado na Figura 4, podendo-se observar alguns estiramentos que são de extrema importância para a elucidação da estrutura do complexo.

Figura 4 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂]



A princípio é possível observar na região de 3062 cm^{-1} os estiramentos correspondentes às ligações C-H dos carbonos sp^2 presentes nos anéis piridínicos dos ligantes 2,2'-bipiridina. Além disso, por tratar-se de um ligante que apresenta em sua estrutura anéis com ligações duplas conjugadas, é possível observar na região de 2000 a 1834 cm^{-1} as bandas harmônicas que auxiliam na elucidação do padrão de substituição do anel.

Para a região central do espectro pode-se observar a presença de um estiramento em 1597 cm^{-1} referente à ligação C=N, além do par de estiramentos em 1574 e 1437 cm^{-1} referentes à ligação C=C. A região contida entre 1225 - 950 cm^{-1} mostra as várias deformações no plano da ligação =C-H, como descrito na literatura.

O ligante 2,2'-bipiridina apresenta em sua estrutura anéis monossustituídos que, após a coordenação do ligante passam a ser dissustituídos que, por sua vez, apresenta uma banda características observada em 772 cm^{-1} . O estiramento referente a ligação M-Cl (M sendo neste caso o Mn(II)), como descrito na literatura, pode ser observado na região de 300 - 200 cm^{-1} . Desta forma, pode concluir-se que o estiramento, observado no espectro obtido, em 234 cm^{-1} está de acordo com a literatura. Por fim, é descrito na literatura que o estiramento referente à ligação Mn-bpy, estando o manganês em seu estado de oxidação +2 ($t_{2g}^3e_g^2$), encontra-se na região de 224 - 191 cm^{-1} , não sendo possível sua visualização neste espectro. Para melhor entendimento, todas as bandas e suas respectivas atribuições foram inseridas na Tabela 4.

Tabela 4 – Bandas e suas respectivas atribuições obtidas para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] via espectrometria de absorção na região do infravermelho.

Bandas Frequência (cm^{-1})	Atribuições
3062	ν =C-H
2000-1834	ν Harmônicos
1597	ν C=N
1574	ν C=C
1437	ν C=C
1225-950	ν =C-H
772	ν Anel dissustituído
234	ν Mn-Cl

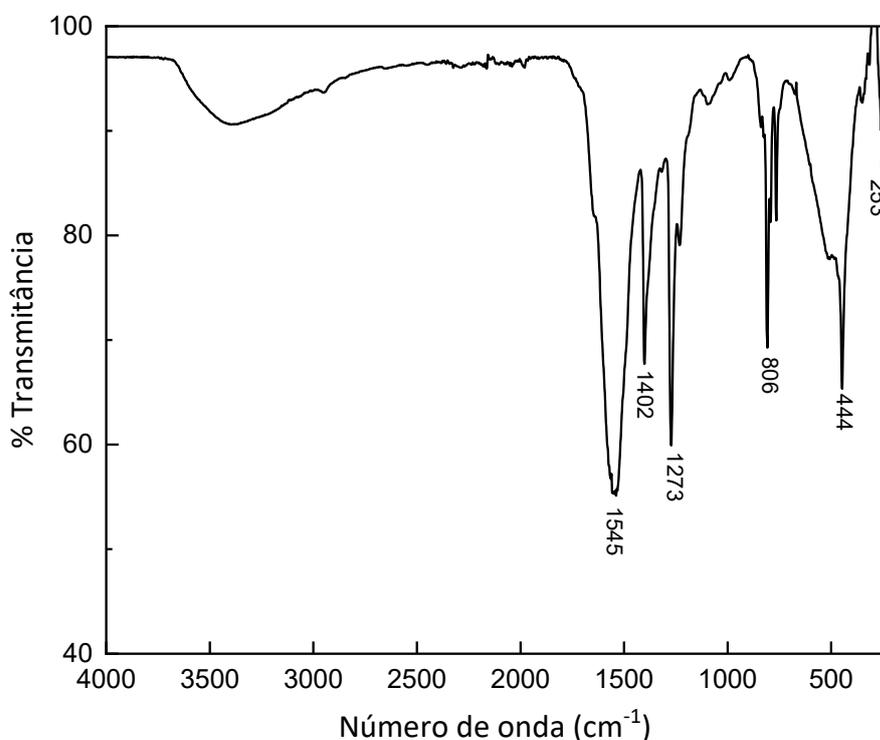
Legenda: ν = estiramento

Apesar de não ter sido possível observar o estiramento referente a ligação Mn-bpy, com os resultados observados é possível inferir que o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] foi devidamente obtido e que seus estiramentos estão de acordo com o esperado e com a estrutura proposta.

4.1.1.4 Análise do complexo Na[Mn(cat)Cl₂]

O espectro obtido para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂] pode ser observado na Figura 5. Utilizando o mesmo procedimento na análise dos espectros anteriores, os principais estiramentos foram marcados conforme dados obtidos na literatura.

Figura 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂].



Sabe-se que as absorções de estiramento de anel referentes às ligações C=C que ocorrem em pares, sendo estas observadas em 1545 e 1402 cm⁻¹, além disso, é possível observar em 1273 cm⁻¹ o estiramento da ligação C-O presente na estrutura do catecol.

O estiramento observado em 806 cm⁻¹ está possivelmente associado à banda para anéis aromáticos dissustituídos na posição *orto* (1,2). Conforme descrito na literatura, o estiramento da ligação Mn-O está contida no intervalo de 600-300 cm⁻¹, sendo esta então atribuída ao estiramento observado em 444 cm⁻¹ e, por fim, observa-se o estiramento presente em 253 cm⁻¹, estiramento este referente à ligação M-Cl como descrito anteriormente.

Observando detalhadamente o espectro obtido é possível notar a ausência de alguns estiramentos, como o estiramento correspondente a ligação C-H para carbono sp^2 na região de $3100-3000\text{ cm}^{-1}$, além dos estiramentos harmônicos na região de $2000 - 1650\text{ cm}^{-1}$ pudessem ser observados. Em contrapartida, a ausência do estiramento característico da hidroxila (O-H) na região de 3600 cm^{-1} e a presença do estiramento Mn-O mostram indícios de que o catecol está ligado ao manganês de maneira bidentada. Para melhor entendimento, todas as bandas e suas respectivas atribuições foram inseridas na Tabela 5.

Tabela 5 – Bandas e suas respectivas atribuições obtidas para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ via espectrometria de absorção na região do infravermelho.

Bandas Frequência (cm^{-1})	Atribuições
1545	$\nu\text{ C=C}$
1402	$\nu\text{ C=C}$
1273	$\nu\text{ C-O}$
806	$\nu\text{ Anel dissustituído (orto)}$
444	$\nu\text{ Mn-O}$
253	$\nu\text{Mn-Cl}$

Legenda: ν = estiramento

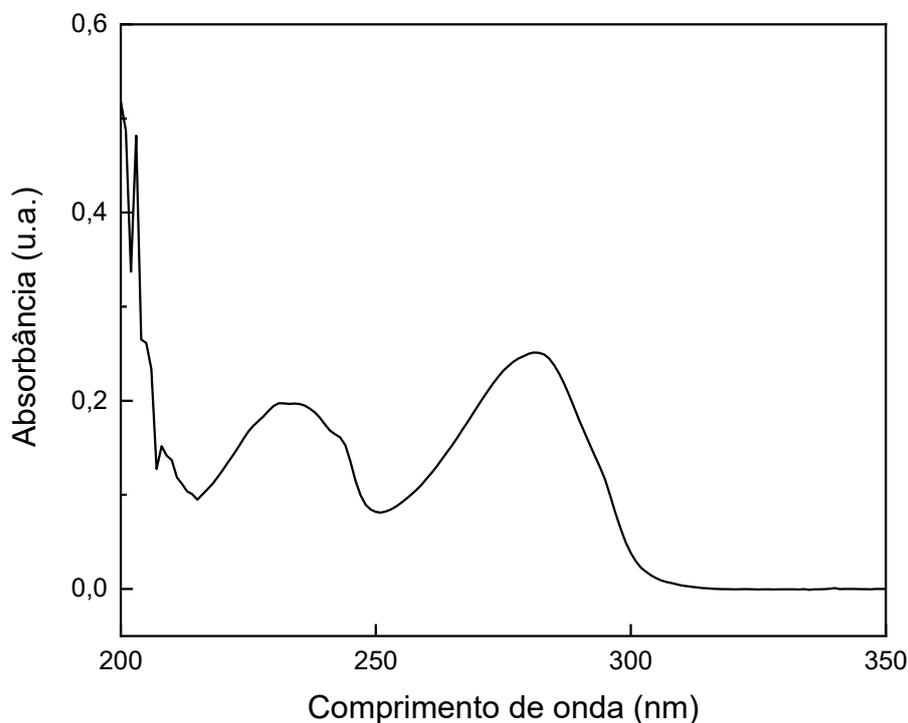
4.1.2 Espectroscopia na Região do ultravioleta e Visível (UV/Visível)

Para o estudo espectroscópico na região do ultravioleta e visível realizou-se inicialmente os espectros de absorção para os ligantes 2,2'-bipiridina e catecol e, posteriormente, para os complexos obtidos neste trabalho.

4.1.2.1 Análise do ligante 2,2'-bipiridina

O espectro da 2,2'-bipiridina é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o ligante 2,2'-bipiridina em metanol a $20 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Estudos já foram realizados e descritos na literatura com relação ao comportamento da 2,2'-bipiridina frente análises espectroscópicas na região do ultravioleta e visível (NAKAMOTO, K., 1960). Pode-se observar a presença de duas bandas, a primeira na região de 281 nm e a segunda em 235 nm, sendo ambas atribuídas a transições do tipo intra ligante (IL), originadas dos elétrons π (π) presentes nos anéis piridínicos e sendo denominadas como π_1 e π_2 .

Foram elaboradas curvas analíticas de absorbância, A , versus concentração da 2,2'-bipiridina de forma a determinar-se as absorvidades molares, ϵ , para as transições. As absorvidades molares foram determinadas conforme a lei de Lambert-Beer mostrada na Equação 22.

$$A = b\epsilon C_{bpy} \quad (22)$$

sendo b o caminho óptico de 1 cm.

Desta forma as absorvidades molares obtidas para cada uma das bandas na Tabela 6.

Tabela 6– Valores das absorptividades molares para as transições das bandas de absorção de 2,2'-bipiridina em metanol.

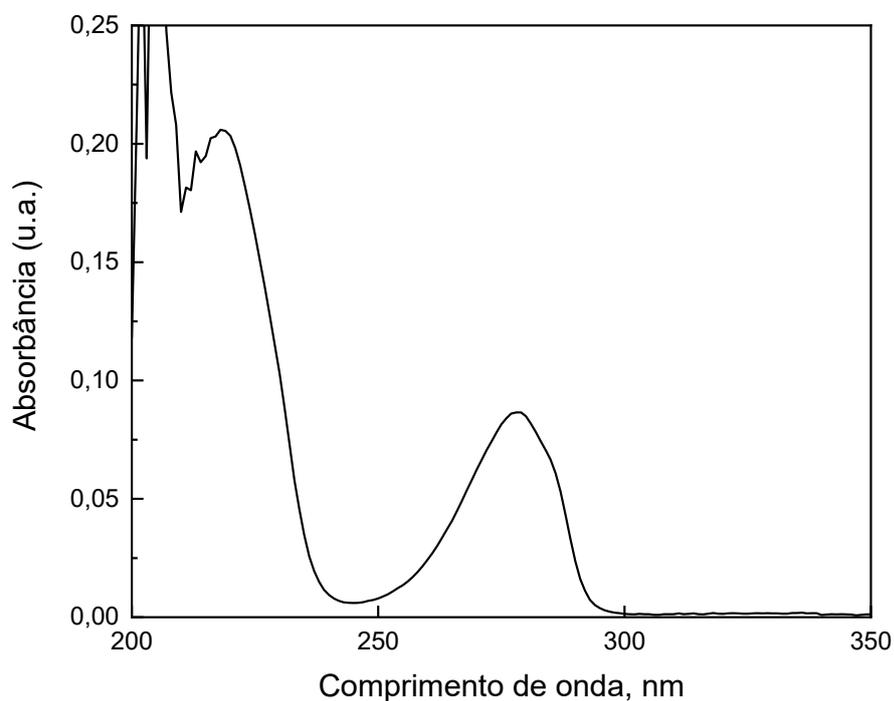
Banda	λ (nm)	Absortividade molar, ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
π_1	281	$1,278 \times 10^4$
π_2	235	$9,916 \times 10^3$

Desta forma pode-se concluir que os resultados obtidos estão em concordância com o esperado.

4.1.2.2 Análise do ligante catecol

O espectro do ligante catecol pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o ligante catecol em metanol a $30 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Observando-se o espectro é possível notar a presença de duas bandas, a primeira em 278 nm e a segunda em 218 nm, sendo ambas atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo aromático do catecol.

Por fim, semelhante ao processo realizado para a 2,2'-bipiridina foram elaboradas as curvas analíticas de forma a determinar os coeficientes de absorvidade molar e os resultados obtidos foram inseridos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores das absorvidades molares para as transições das bandas de absorção do catecol no solvente Metanol

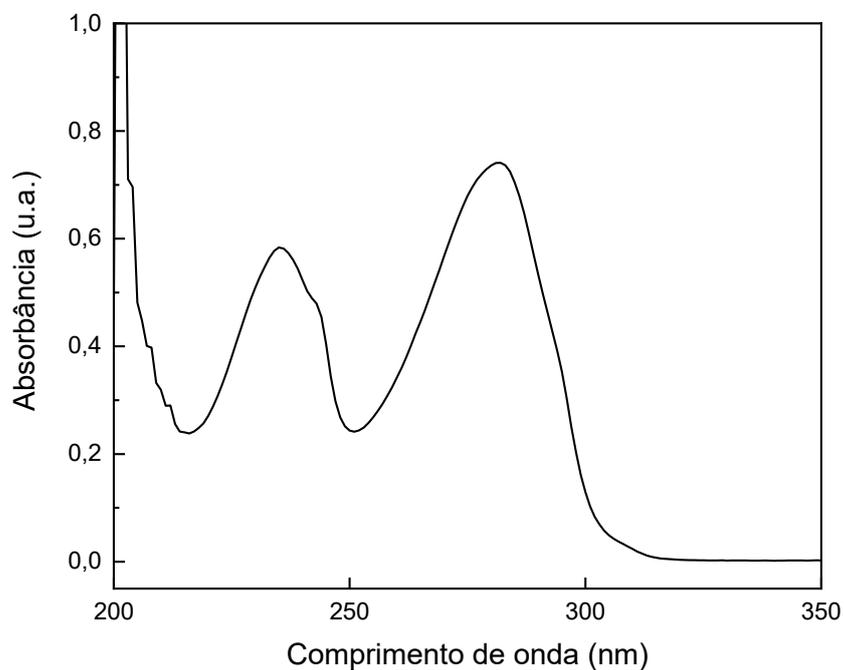
λ (nm)	Absorvidade molar, ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
278	2,878 x 10 ³
218	7,102 x 10 ³

Desta forma pode-se concluir que os resultados obtidos estão em concordância com o esperado e descrito na literatura que diz que para compostos que apresentam um sistema aromático observa-se a presença de duas bandas de intensidade média ($\epsilon = 1000$ à 10000) ambas à um $\lambda_{\text{máx}}$ acima de 200 nm.

4.1.2.3 Análise do complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂]

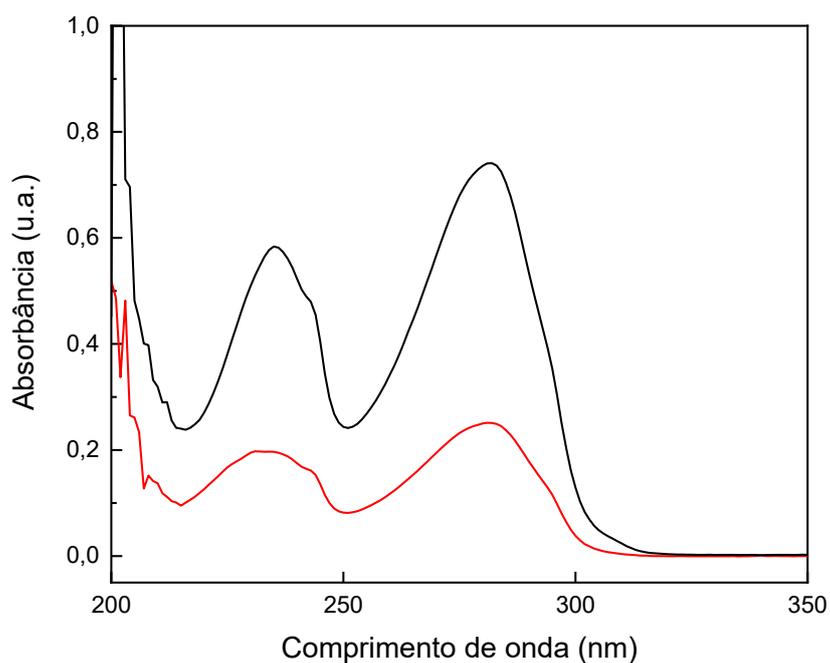
O espectro obtido encontra-se representado na Figura 8 onde é possível observar que de forma semelhante ao espectro obtido para o ligante 2,2'-bipiridina possui apenas duas bandas de absorção.

Figura 8 - Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] em metanol a 20 μmol L⁻¹.



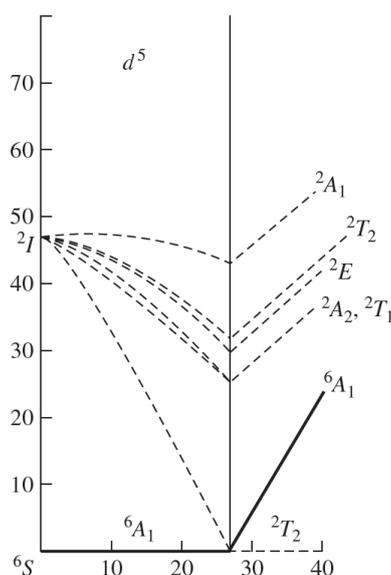
Para melhor visualização a Figura 9 mostra ambos os espectros sobrepostos.

Figura 9 – Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] em metanol a 20 μmol L⁻¹ (-) e do ligante 2,2'-bipiridina em metanol a 20 μmol L⁻¹ (-).



A presença de apenas duas bandas no espectro está relacionada ao fato do manganês (II) apresentar orbitais semipreenchidos ($t_{2g}^3e_g^2$), onde pode-se observar, com o auxílio do diagrama de Tanabe-Sugano representando na Figura 10, que não possui transições permitidas por *spin*, desta forma as únicas transições observadas são as do ligante, presentes em 282 e 235 nm.

Figura 10 – Diagrama de Tanabe-Sugano simplificado de configuração eletrônica em campos ligantes octaédricos d^5 .



Fonte: Adaptado de MIESSLER, G. L., *et al.*, 2014.

Por fim, elaboraram-se as curvas analíticas para a determinação dos coeficientes de absorvidade molar e os resultados obtidos foram inseridos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores das absorvidades molares para as transições das bandas de absorção do complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂].

Banda	λ (nm)	Absorvidade molar, ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
π_1	282	$3,886 \times 10^4$
π_2	235	$3,084 \times 10^4$

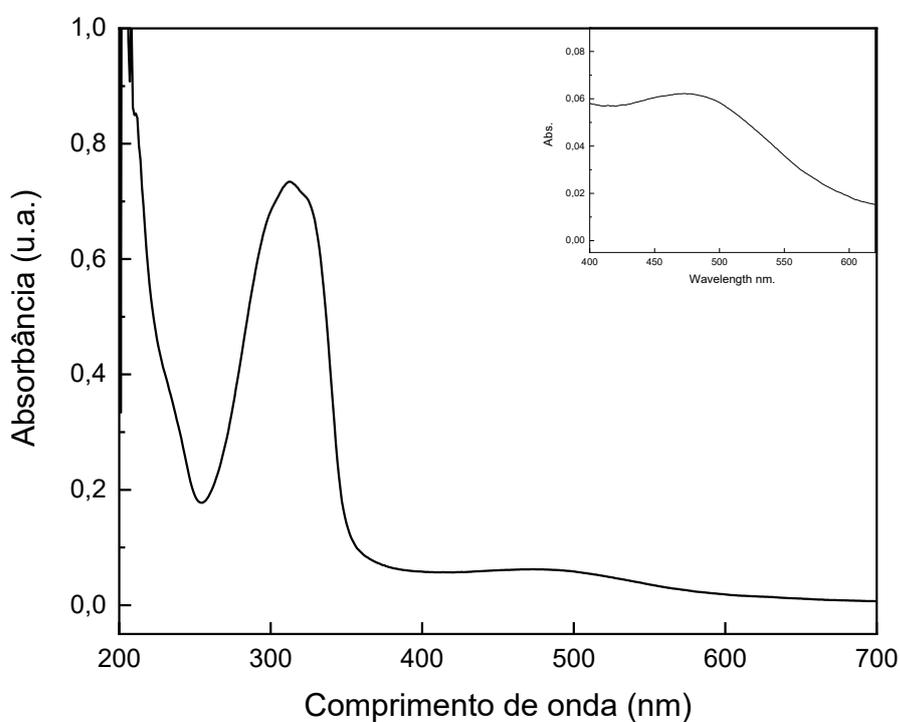
Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado e em concordância com as informações descritas na literatura (DE LA LUZ PÉREZ-ARREDONDO, M. *et al.*, 2015) que

no estudo realizado obteve de maneira semelhante dois picos de absorção observados em 233 e 282 nm com coeficientes de absorvidade molar de $25\,387\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ e $26\,276\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

4.1.2.4 Análise do complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$

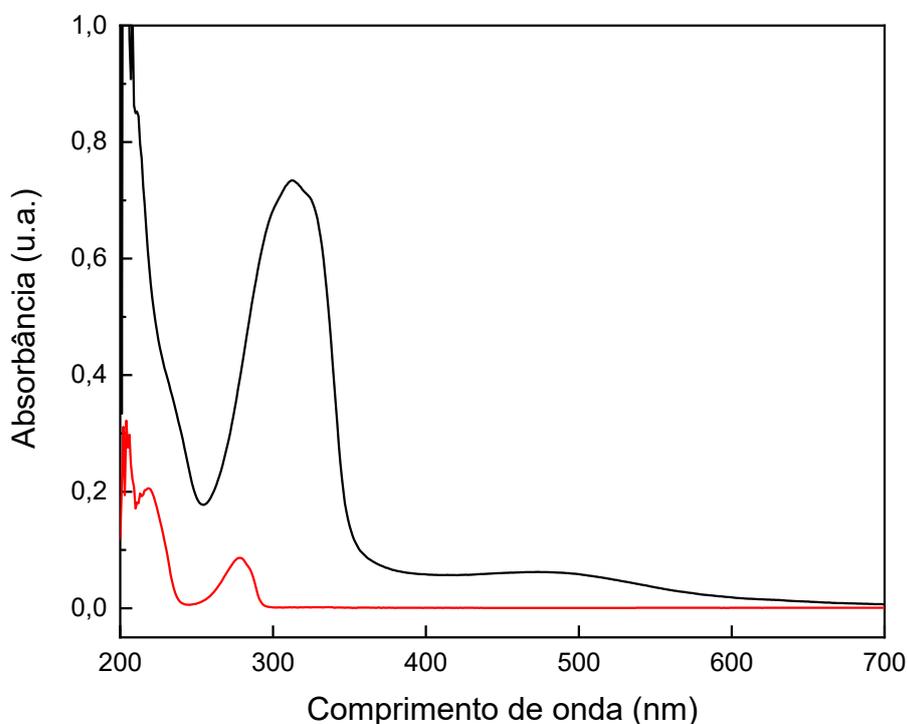
O espectro obtido é representado na Figura 11 onde observa-se algumas mudanças significativas em relação ao espectro obtido para o ligante catecol puro em metanol, já que o complexo obtido apresentou uma boa solubilidade para análises utilizando-se deste solvente.

Figura 11 – Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ em metanol à $38\ \mu\text{mol L}^{-1}$. Inserida: ampliação da região de 400 à 650 nm.



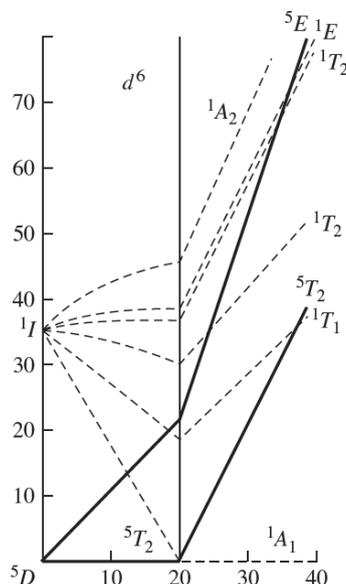
A Figura 12 mostra o espectro obtido para o catecol livre sobreposto ao obtido após o processo de síntese.

Figura 12 - Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂] em metanol a 38 μmol L⁻¹ (-) e do ligante catecol em metanol a 30 μmol L⁻¹ (-).



A primeira mudança que pode observar-se está relacionada ao desaparecimento da banda na região de 218 nm, além do surgimento de uma banda em 472 nm, banda essa associada a transição do tipo pi do ligante para o metal, como serão melhor observados com os resultados computacionais apresentados posteriormente. O surgimento desta banda é um indício de que o manganês antes em estado de oxidação 2+ tenha sofrido uma oxidação passando para o estado de oxidação 3+, estado este que apresenta uma configuração eletrônica d^4 ($t_{2g}^3 e_g^1$). Por tratar-se de um composto tetraédrico pode-se aplicar a regra do buraco, regra esta usada para que seja possível a avaliação de um complexo tetraédrico utilizando dos diagramas de Tanabe-Sugano. Esta regra consiste de um cálculo simples: 10 – o número de elétrons do complexo. No caso em análise, são 4 elétrons e, desta forma, temos $10 - 4 = 6$. Tendo calculado este valor, para observar o diagrama de Tanabe-Sugano para o complexo em questão, se faz necessário uma avaliação do diagrama para um complexo d^6 e não para um complexo d^4 como seria o esperado. O diagrama de Tanabe-Sugano é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Diagrama de Tanabe-Sugano simplificado de configuração eletrônica em campos ligantes octaédricos d^6 .



Fonte: Adaptado de MIESSLER, G. L., *et al.*, 2014.

A partir do diagrama de Tanabe-Sugano, é possível observar a presença de uma única transição permitida por *spin*, sendo esta a transição observada em 472 nm. As curvas analíticas foram elaboradas e os valores de coeficientes de absorvidade molar foram inseridos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores das absorvidades molares para as transições das bandas de absorção do complexo Na[Mn(cat)Cl₂]

λ (nm)	Absorvidade molar, ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
472	1,772 x 10 ³
311	2,029 x 10 ⁴

4.1.3 Análises Condutométricas

As análises condutométricas baseiam-se em medições de condutância das soluções iônicas, condutância esta provinda da migração de íons positivos e negativos com a aplicação de um campo eletrostático, desta forma faz-se possível avaliar a relação entre os íons ajudando na elucidação das possíveis estruturas dos complexos neste trabalho sintetizados. Através dos

valores de resistência obtidos é possível calcular a condutividade, κ , dos complexos já que ambas as grandezas são inversamente proporcionais e, por fim, calculou-se as condutividades molares, Λ_m , dos compostos. Os valores obtidos e seus respectivos solventes foram inseridos na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de Resistência, condutividade e condutividade molar obtidos para os complexos sintetizados.

Complexos	Solvente	Resistência, R	Condutividade, κ	Condutividade
		$\mu\Omega$ (Ohm)	Ω^{-1}	molar, Λ_m $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
<i>cis</i> -[Mn(bpy) ₂ Cl ₂]	Metanol	5,48	$4,165 \times 10^{-6}$	4,165
Na[Mn(cat)Cl ₂]	Água	249	$1,892 \times 10^{-4}$	95,335
Na[Mn(cat)Cl ₂]	Metanol	63,3	$4,811 \times 10^{-5}$	51,502

Os parâmetros de condutividade em ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para os diferentes tipos de eletrólitos em solventes utilizados no decorrer deste trabalho e água foram inseridos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de condutividade em ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para os solventes Metanol e água.

Solvente	Tipos de Eletrólitos		
	1:1	1:2	1:3
Metanol	62-123	87-204	260-300
Água	87-168	150-310	350-425

Fonte: Velho, R.G., 2006, adaptado.

Comparando os resultados obtidos com os valores observados na Tabela 11 pode-se observar que para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] o valor de condutividade molar obtido não se encontra em nenhum dos intervalos propostos, sendo este um resultado esperado já que trata-se de um complexo neutro como proposto durante a síntese.

Para melhor análise do complexo Na[Mn(cat)Cl₂] as análises de condutometria foram realizadas em dois solventes, água e metanol, sendo estes os solventes no qual o complexo mostrou melhor solubilidade. Avaliando-se às análises realizadas em água, o valor de 95 obtido encontra-se no intervalo de tipos de eletrólitos 1:1, desta forma, corroborando para a ideia de que trata-se de um complexo tetraédrico com uma carga -1 sendo esta contrabalanceada pelo

íon Na^+ presente em solução. Já para o solvente metanol, pode-se observar que o valor obtido de 51 se encontra um pouco abaixo do intervalo esperado para um tipo de eletrólito 1:1 em metanol. Este fato está possivelmente associado ao fato de que o complexo possui uma baixa solubilidade em metanol sendo necessária a permanência em banho de ultrassom para tornar a análise possível, diferente de quando solubilizado em água.

4.1.4 Análise Elementar

Os resultados das análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos forneceram uma indicação de suas fórmulas moleculares, porém, todos os valores obtidos para o complexo *cis*- $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ estiverem percentualmente mais baixos que os valores obtidos teoricamente, possivelmente devido a algum problema no momento da análise, no preparo da amostra ou devido a presença de impurezas. Todas as amostras foram separadas, pesadas e permaneceram no dessecador por pelo menos 24 horas, considerando que todos os valores obtidos estiveram percentualmente abaixo do esperado pode-se pressupor que a amostra não estivesse completamente seca no momento da análise, por conta disso foi elaborada mais um linha considerando a massa de possíveis águas de hidratações presentes. Já para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ os valores obtidos estiveram um pouco acima dos valores teóricos porém os valores obtidos são condizentes com as estruturas propostas. A Tabela 12 apresenta os dados da análise elementar para os complexos junto de suas porcentagens teóricas.

Tabela 12 – Dados de análise elementar para os complexos sintetizados

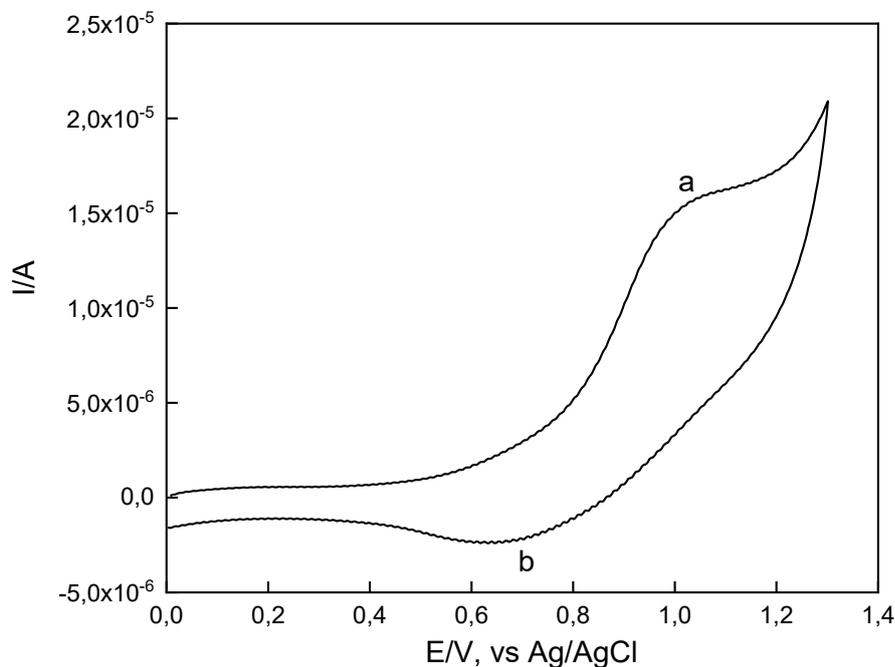
Composto	% C teor.	% C exp.	% H teor.	% H exp.	% N teor.	%N exp.
<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	54,81	41,91	3,68	2,88	12,78	9,02
<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2].4\text{H}_2\text{O}$	47,07	41,91	4,74	2,88	10,98	9,02
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$	28,04	30,42	1,57	2,21	0	0

4.1.5 Análises Voltamétricas

O comportamento voltamétrico do complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ foi estudado utilizando-se de uma solução aquosa de cloreto de potássio ($\text{KCl} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte. Foi feita inicialmente uma varredura de modo a obter-se o voltamograma cíclico na faixa entre 0 e 1,4 V, na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

A Figura 14 mostra o voltamograma cíclico obtido para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ na concentração de $1,751 \text{ mmol L}^{-1}$.

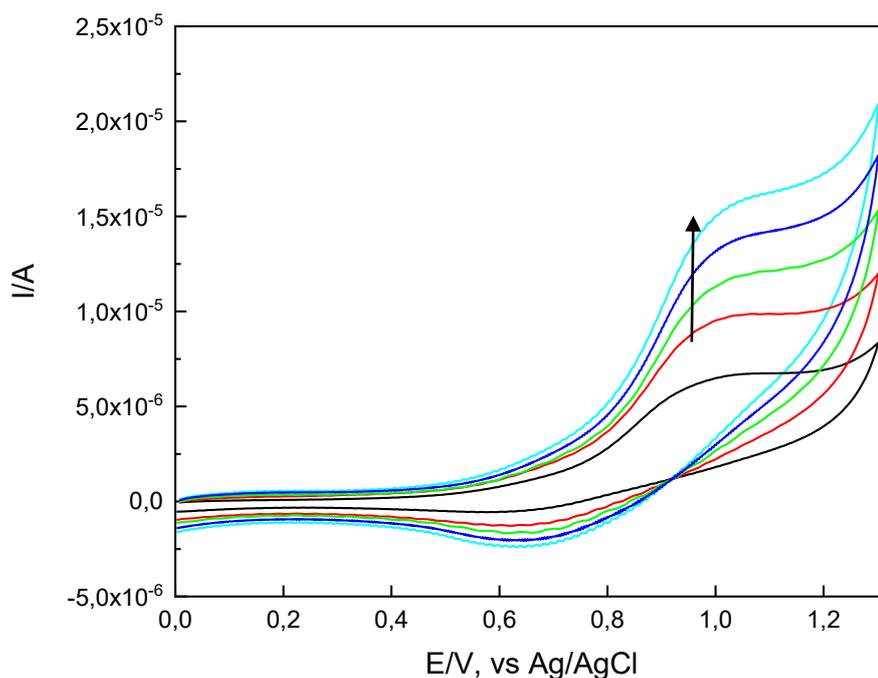
Figura 14 – Voltamograma cíclico do complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ em solução $1,751 \text{ mmol L}^{-1}$, para a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Como se pode observar na Figura 14, no intervalo de potencial estudado o voltamograma obtido apresenta dois picos, que melhor visualização foram intitulados como *a* e *b*. O pico *a* surge à medida que o potencial aplicado aumenta, sendo este então referente ao pico anódico, que representa o processo de oxidação e é observado no potencial de 1,03 V. Já o pico *b* surge à medida que o potencial aplicado diminui, correspondendo assim ao pico catódico, que é referente ao processo de redução que pode ser observado no potencial de 0,66 V. Desta forma pode-se inferir que o pico *a* se faz referente à oxidação do manganês, a princípio em seu estado de oxidação $3+$, passando para o estado de oxidação $4+$ e, posteriormente o pico *b* refere-se ao processo de redução, desta forma o Mn^{4+} retorna ao seu estado de oxidação inicial de Mn^{3+} .

Ainda utilizando-se da voltametria cíclica utilizou-se da mesma para observar-se a influência da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico dos analitos. A Figura 15 mostra os voltamogramas obtidos variando-se a velocidade de varredura entre o intervalo de $0,025$ a $0,125 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos registrados variando-se a velocidade de varredura. (-) $0,025$; (-) $0,050$; (-) $0,075$; (-) $0,100$; (-) $0,125 \text{ V s}^{-1}$.



Através da Figura 15 pode-se observar que com o aumento da velocidade de varredura as correntes de pico redox do complexo aumentam. Além disso, observa-se um deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais positivos e dos picos catódicos para potenciais mais negativos, desta forma a diferença de potencial de pico (ΔE_{pp}) do complexo aumenta com o valor crescente da velocidade de varredura, mostrando que os processos redox do complexo são irreversíveis, devido ao fato de que a diferença de potencial é constante e independe da velocidade de varredura (COMPTON e BANKS, 2011).

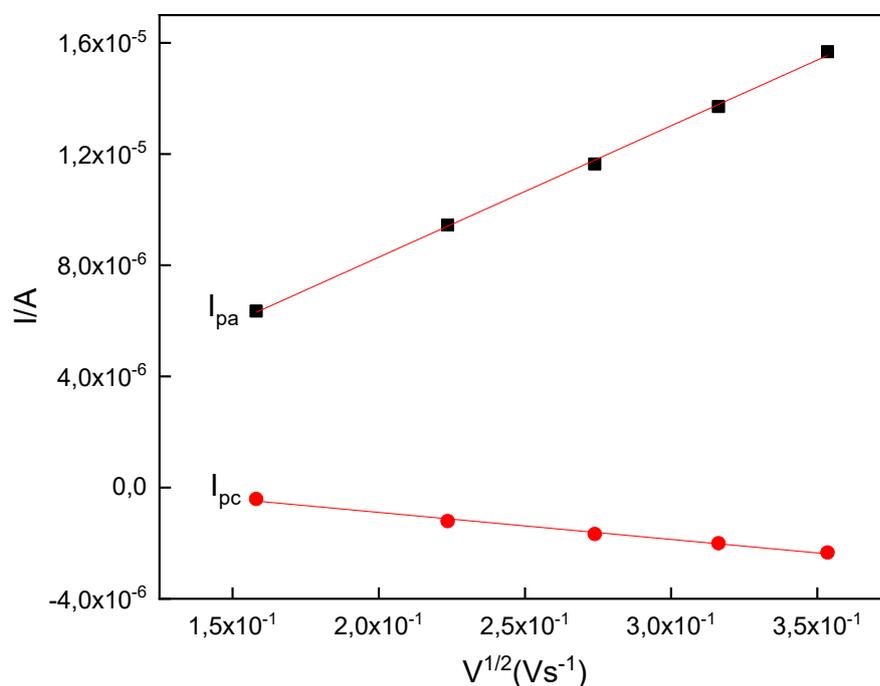
Por meio da Equação 23 de Randles-Sevcik à 25 °C pode-se observar a relação entre a velocidade de varredura (v) e a corrente de pico (I_p).

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (23)$$

Onde A corresponde à área em cm^2 do eletrodo, D representa o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c equivale à concentração em mol mL^{-1} e n o número de elétrons envolvidos na reação.

Através da Equação 23 pode-se observar que se a relação I_p é linear à $v^{1/2}$, as reações envolvem a difusão das espécies até a superfície do eletrodo, sendo assim, através dos dados apresentados na Figura 15 elaborou-se um gráfico de I_p em função da $v^{1/2}$ que pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Gráfico da corrente de picos anódicos e catódicos em função da $v^{1/2}$ para o complexo.



As equações lineares obtidas foram então inseridas na Tabela 13.

Tabela 13 – Equações lineares do gráfico I_p vs $v^{1/2}$.

Complexo	Equações das retas I_p vs $v^{1/2}$	R^2
Na[Mn(cat)Cl ₂]	$I_{pa} = 4,730 \times 10^{-5} v^{1/2} - 1,171 \times 10^{-6}$	0,9991
	$I_{pc} = -9,721 \times 10^{-6} v^{1/2} + 1,052 \times 10^{-6}$	0,9913

A partir dos resultados obtidos com as curvas preparadas, pode-se confirmar que as reações do complexo envolvem a difusão das espécies até a superfície do eletrodo de carbono vítreo.

4.1.6 Cálculos Computacionais

Os espectros de absorção calculados foram obtidos considerando as estruturas propostas no decorrer deste trabalho e foram realizados para ambos os complexos e, além dos espectros de absorção foram calculados, os valores de NTOs (Natural Transition Orbitals). Os cálculos de NTO foi proposto in *J. Chem. Phys.*, 118, 2003 sendo uma maneira popular e útil de analisar os resultados de excitação eletrônica em cálculos de TDDFT. Transições eletrônicas muitas

vezes não são adequadamente descritos por apenas um par de orbitais moleculares, e este fato leva a uma dificuldade de analisar o caráter da transição por meio da visualização dos orbitais moleculares. Desta forma, o método NTO vem pra aliviar esta dificuldade já que ele realiza separadamente a transformação unitária para os orbitais moleculares ocupados e os virtuais, de modo que apenas um ou poucos poucos pares de orbitais tenham contribuições dominantes, tornando a análise muito mais fácil.

Em aspectos gerais o espectro obtido utilizando-se do TDDFT estão de acordo com o espectro experimental obtido para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂]. O espectro teórico pode ser observado na Figura 17 e os orbitais de transição naturais (NTOs) das transições mais intensas foram inseridos na Tabela 14.

Figura 17 – Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível calculado utilizando o funcional B3LYP para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂].

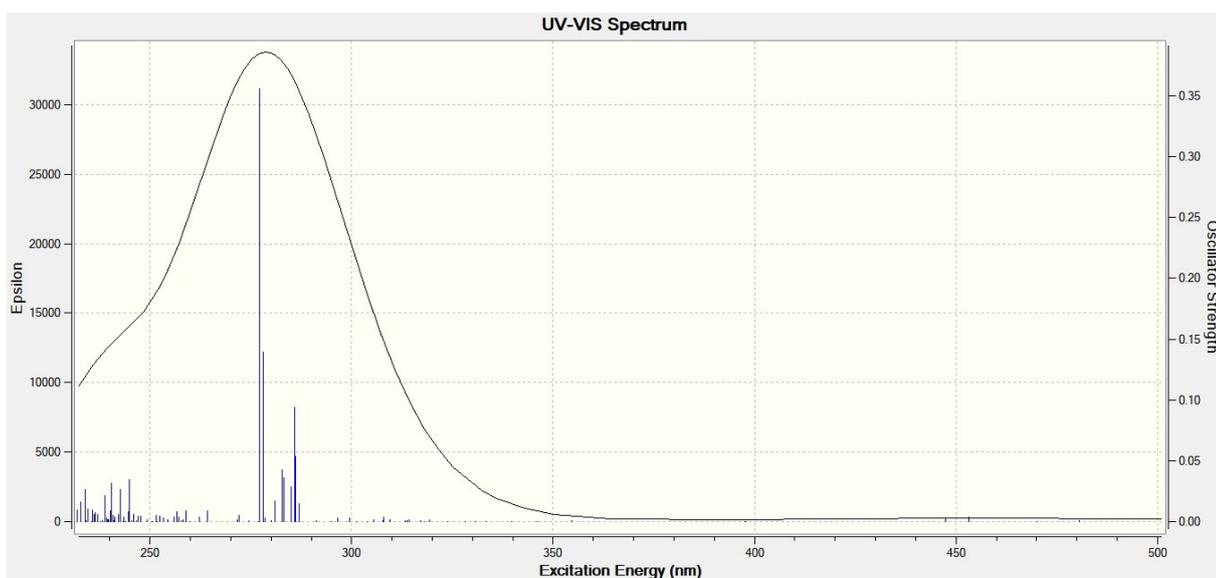
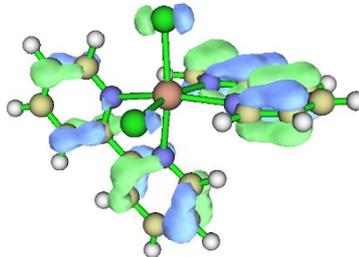
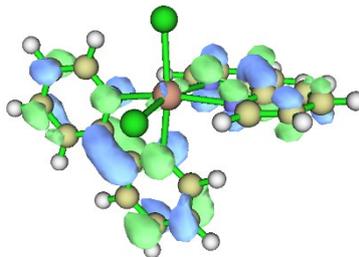
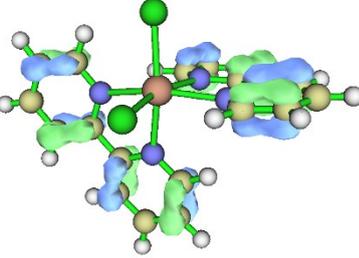
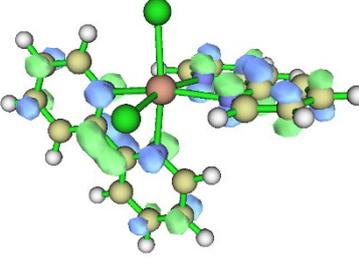
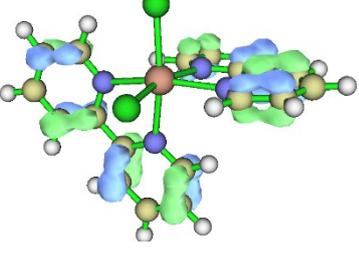
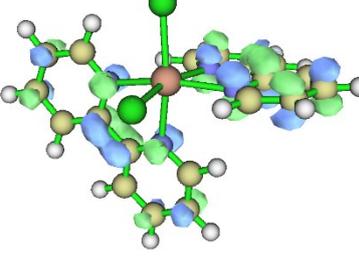


Tabela 14 – Orbitais de transição naturais (NTOs) obtidos para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] utilizando do TD-DFT/B3LYP. Estão representados os ocupados (buracos) e os não ocupados (elétrons) cujo o par de NTO apresenta uma contribuição superior à 30%.

Estado Excitado (nm)	Buraco	Elétron
286		
278		
277		

Como esperado para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] pode-se observar através dos resultados inseridos na Tabela 14 que as principais transições estão associadas a transferência de carga intra ligante. Os picos observados tanto em 286 quanto em 278 e 277 mostram que todas transferências de cargas estão associadas aos ligantes 2,2'-bipiridina presentes nas estruturas do complexo, como esperado após as análises envolvendo os espectros teóricos, corroborando desta forma para a ideia de que o espectro obtido e a estrutura do complexo estão em concordância.

A Figura 18 representa o espectro teórico obtido para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂] e os orbitais de transição naturais (NTOs) das transições mais intensas foram inseridos na Tabela 15.

Figura 18 – Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível calculado utilizando o funcional B3LYP para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$.

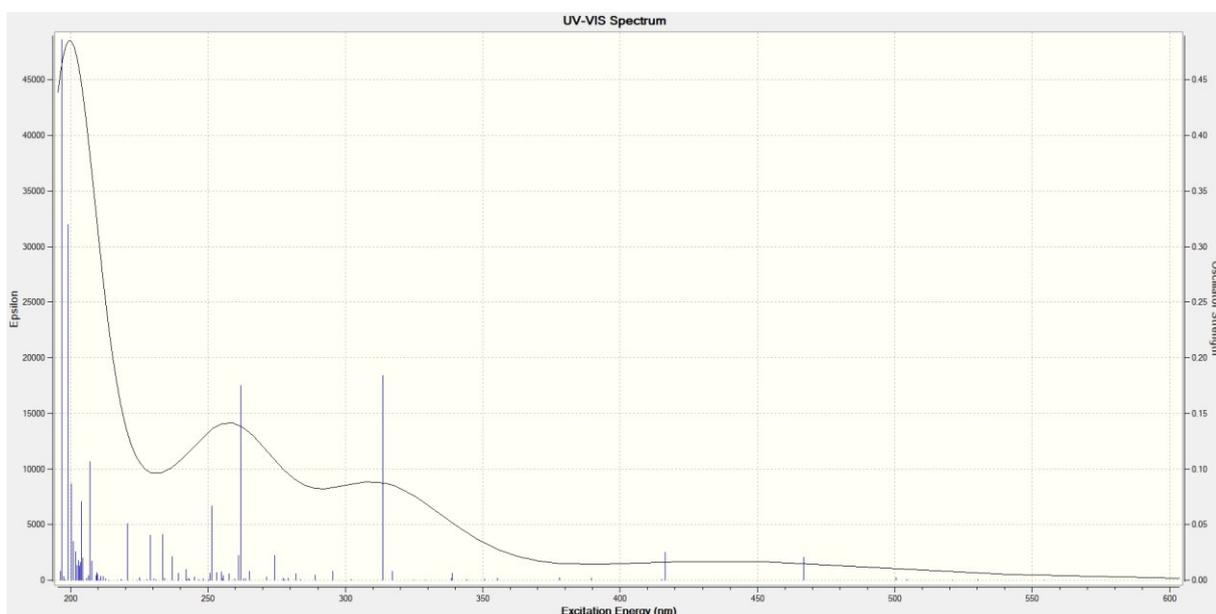


Tabela 15 – Orbitais de transição naturais (NTOs) obtidos para o complexo $\text{Na}[\text{Mn}(\text{cat})\text{Cl}_2]$ utilizando do TD-DFT/B3LYP.

Estado Excitado (nm)	Buraco	Elétron
467		
416		
313		
262		

Ao observa-se o espectro obtido e inserido na Figura 18 pode-se observar a presença das principais bandas do complexo como esperado ao observar-se o espectro experimental. No estado excitado observado em 467 nm pode-se observar as transições do tipo pi do ligante para o metal enquanto que em 416 nm observa-se transições do tipo *d-d* entre o metal, com os elétrons passando do orbital d_{zy} para o orbital $d_{x^2-y^2}$, ou seja, os elétrons passando dos orbitais t_{2g} para os orbitais e_g . O comprimento de onda de 313 nm descreve uma transição do tipo sigma do ligante para o metal e, por fim, em 262 nm observa-se as transições intraligante. Os resultados obtidos corroboram para a hipótese do complexo tetraédrico.

5 - CONCLUSÃO

As sínteses elaboradas ao decorrer deste trabalho apresentaram uma boa rota sintética e com um bom rendimento para a primeira síntese envolvendo o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂]. Porém, para a segunda síntese se faz necessária algumas adaptações já que a mesma foi realizada com um grande excesso do ligante catecol, fazendo com que ao fim da síntese impurezas se mantivessem presentes.

Nos processos de caracterizações via espectrometria na região do infravermelho foi possível observar a presença de bandas importantes tanto para os ligantes quanto para os complexos e as comparações de ambos tornou a elucidação das estruturas dos complexos mais simples e confiável.

Para os resultados obtidos via espectrometria na região do ultravioleta e visível os espectros se mostraram bastante confiáveis visto que quando comparados aos espectros dos ligantes e dos complexos observa-se que as principais transições deles permanecem presentes no espectro. Além disso, para o complexo *cis*-[Mn(bpy)₂Cl₂] foi possível observar a ausência de transições envolvendo o metal, visto que trata-se de um d⁵ que não possui transições permitidas por spin. Já para o complexo Na[Mn(cat)Cl₂] foi possível observar o surgimento de uma banda nos dando o primeiro indicio da mudança do estado de oxidação do manganês.

Os resultados obtidos pelas técnicas condutométricas foram bastante elucidativos e importantes para este trabalho, visto que, foi por meio desta análise que foi possível observar o tipo de eletrólito, obtendo uma relação 1:1 sendo esta de extrema importância para a elucidação da estrutura do complexo sintetizado.

Através dos resultados obtidos via análise elementar foi possível atribuir mais confiança às hipótese da estrutura dos complexos.

Por meio da voltametria cíclica foi possível observar os processos de oxi-redução do complexo Na[Mn(cat)Cl₂] e seus respectivos potenciais, além disso, foi possível por meio de uma análise de velocidade determinar que os processos redox do complexo são irreversíveis e que se dão por meio da difusão das espécies até a superfície do eletrodo.

Por fim, através dos cálculos computacionais foi possível elaborar os espectros e absorção teóricos e determinar para ambos os complexos seus respectivos NTOs. Por meio destes resultados foi possível observar os orbitais moleculares cujo par apresenta uma contribuição superior a 30%, onde foi possível correlacionar os resultados obtidos com os obtidos experimentalmente, trazendo uma maior confiabilidade nos resultados.

REFERÊNCIAS

- AKO, A. M.; HEWITT, I. J.; MEREACRE, V.; CLÉRAC, R.; WERNSDORFER, W.; ANSON, C. E. POWELL, A. K. A ferromagnetically coupled Mn₁₉ aggregate with a record S = 83/2 ground spin state. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(30), 4926-4929, 2006. <https://doi.org/10.1002/anie.200601467>
- ALI, B.; IQBAL, M. A Coordination complexes of manganese and their biomedical applications. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 4, p. 1586-1604, 2017. <https://doi.org/10.1002/slct.201601909>
- ANDERSEN, F. A., Amended final report on the safety assessment of pyrocatechol. *International journal of toxicology*, v. 16, n. 1_suppl, p. 11-58, 1997. <https://doi.org/10.1177/109158189701600104>
- AROMÍ, G.; BRECHIN, E. K. Synthesis of 3d metallic single-molecule magnets. In: **Single-molecule magnets and related phenomena**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-67, 2006. https://doi.org/10.1007/430_022
- BAERENDS, E. J. *Theor. Chem. Acc.* 2000, 103, 265. https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7_30
- BAZHENOVA, T. A., KOVALEVA, N. V., SHILOV, G. V., PETROVA, G. N., & KUZNETSOV, D. A. (2016). *A Family of Titanium Complexes with Catechol Ligands: Structural Investigation and Catalytic Application*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(33), 5215–5221. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600804>
- ČECHOVÁ, D.; MARTIŠKOVÁ, A.; MONCOL, J. Structure of cis-dichlorobis (1, 10-phenanthroline) manganese (II) and cis-dichlorobis (2, 2'-bipyridine) manganese (II). *Acta Chimica Slovaca*, v. 7, n. 1, p. 15-19, 2014. <https://doi.org/10.2478/acs-2014-0003>
- COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry**. 2^a ed. Londres: Ed. Imperial College Press, 2011. <https://doi.org/10.1142/p726>
- COWAN, R.D., ASHKIN, J. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac Statistical Theory of the atom to finite temperatures. *Physical Review*, v.105. n.1, p. 144-157, 1957. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.144>
- DE LA LUZ PÉREZ-ARREDONDO, M. et al. Complex formation equilibria of 2, 2'-bipyridyl and 1, 10-phenanthroline with manganese (II) in methanol. *Karbala International Journal of Modern Science*, v. 1, n. 3, p. 178-186, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2015.11.005>
- DIRAC, P. A. M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930, 26, 376. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- DO AMARAL, M. L. M., NASCIMENTO, R. D., SILVA, L. F., DE SOUZA ARANTES, E. C., GRAMINHA, A. E., DA SILVA, R. S. & DE LIMA, R. G. (2022). New trans-[Ru(NO)(NO₂)(dppb)(o-bdqj)]⁺ complex as NO donor encapsulated Pluronic F-127 micelles. *Polyhedron*, 218, 115770. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115770>

DUARTE, H. A. (2001). Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, 24, 501-508. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400011>

FERMI, E. *Z. Phys.* 1928, 48, 73. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A., JR.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B. G.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A. *Gaussian 98*; Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1998, and previous versions.

GEERLINGS, P., DE PROFT, F., & LANGENAEKER, W. (2003). *Conceptual Density Functional Theory*. **Chemical Reviews**, 103(5), 1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>

GHOSH, D.; SAHA, U.; MUKHERJEA, K. K. A light harvesting mononuclear manganese (II) complex: synthesis, characterization, DFT and TDDFT calculations and photophysical profile. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15558-15568, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA00729H>

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.

HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, 136(3B), B864, 1964. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev. B* 1964, 136, 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

HOSSEINY, A., MCAULIFFE, C. A., MINTEN, K., PARROTT, M. J., PRITCHARD, R., & TAMES, J., The coordination chemistry of manganese. Part VI.[1–4]. Bis (tetrahydrofuran) manganese (II) halide complexes; synthesis and characterisation. **Inorganica Chimica Acta**, 39, 227-23, 1980. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93659-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93659-4)

International Manganese Institute (IMnI) <http://www.manganese.org> acessado em 16/02/2023

KOHN, W. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1253 (Nobel Lecture). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>

KOHN, W., SHAM, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

KOPP, C. R. Síntese, análise estrutural e aplicação de novos complexos de Manganês como miméticos da SOD. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. 2012.

LATTER, R. Atomic energy levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac potential. **Physical Review**, v.99, n.2, p. 510-519, 1955. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.510>

MAJI, B., & BARMAN, M. K., Recent developments of manganese complexes for catalytic hydrogenation and dehydrogenation reactions. **Synthesis**, 49(15), 3377-3393, 2017. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1590818>

MANNA, S.; MISTRI, S.; BHUNIA, A.; PAUL, A.; ZANGRANDO, E.; MANNA, S. C. "Manganese(IV) complex with a polydentate Schiff base ligand: synthesis, crystal structure, TDDFT calculation, electronic absorption and EPR spectral study" **JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY**, VOL. 70, NO. 2, 296-313, 2017. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1248949>

Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison; "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" *Journal of Cheminformatics* **2012**, 4:17 <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

MARTIN, R. L. (2003). *Natural transition orbitals*. **The Journal of Chemical Physics**, 118(11), 4775–4777. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>

MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. Química Inorgânica. Tradução: Ana Júlia Perrotti-Garcia. – 5ª Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

NAKAMOTO, K. ULTRAVIOLET SPECTRA AND STRUCTURES OF 2, 2'-BIPYRIDINE AND 2, 2', 2''-TERPYRIDINE IN AQUEOUS SOLUTION¹. **The journal of physical chemistry**, v. 64, n. 10, p. 1420-1425, 1960. <https://doi.org/10.1021/j100839a014>

NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Parts A and B**, John Wiley & Sons, New York, 1997.

NGUYEN, M., MEUNIER, B., & ROBERT, A. (2017). *Catechol-Based Ligands as Potential Metal Chelators Inhibiting Redox Activity in Alzheimer's Disease*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2017(25), 3198–3204. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700385>

PARR, R. G.; YANG, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1995, 46, 701. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>

PARR, R. G.; YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press and Clarendon Press: New York and Oxford, 1989.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4º ed. São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2010.

PETIT, S.; RIGHI, D.; MADEJOVÁ, J. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 22-30, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>

POPLE, J. A. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1267 (Nobel Lecture). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1267>

SEDÓ, J., SAIZ-POSEU, J., BUSQUÉ, F., & RUIZ-MOLINA, D., *Catechol-Based Biomimetic Functional Materials*. **Advanced Materials**, 25(5), 653–701, 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201202343>

SILVA, E. T. da; CASELLATO, A.; MACHADO, S. de P. Estudo teórico de complexos binucleares de manganês (II) com o ligante 2-hidroxibenzilglicina, possíveis miméticos para a catecol oxidase. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 437-441, 2016.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7º ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2007.

SLATER, J. C. *Adv. Quantum Chem.* 1972, 6, 1. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60541-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60541-9)

SLATER, J. C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>

SLATER, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*; Mc Graw Hill: New York, 1974.

LU T., CHEN F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (5) (2012) 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>

THOMAS, L. H. *Proc. Cambridge Philos Soc.* 1927, 23, 542. <https://doi.org/10.1039/tf9272300542>

TSIPIS, A. C. “DFT flavor of coordination chemistry”, *Coordination Chemistry Reviews* 272 1–29, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.023>

ÜSTÜN, E.; ÇELEBI, M. S.; AYVAZ, M. Ç. “Manganese(I) tricarbonyl complexes: UV-dependent antioxidant activity, electrochemistry, and DFT/TDDFT calculation”, **JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY**, VOL. 71, NO. 16-18, 2978–2992, 2018. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1506110>

VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: Um levantamento bibliográfico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 170, 2006.

VLAHOVIC, F.; PERIC, M.; GRUDEN-PAVLOVIC, M.; ZLATAR, M. “Assessment of TD-DFT and LF-DFT for study of d - d transitions in first row transition metal hexaaqua complexes”, **The Journal of Chemical Physics**, 142 214111, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4922111>

VON WEISZACKER, C. F. Z. *Phys.* 1935, 96, 431. <https://doi.org/10.1007/BF01337700>

WEIDMAN, S. W.; KAISER, E. T. The mechanism of the periodate oxidation of aromatic systems. III. A kinetic study of the periodate oxidation of catechol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 24, p. 5820-5827, 1966.
<https://doi.org/10.1021/ja00976a024>