

Manganês (Mn): Propriedades redox, química de coordenação e implicações biológicas

Manganese (Mn): Redox properties, coordination chemistry and biological implications

Manganeso (Mn): Propiedades redox, química de coordinación e implicaciones biológicas

Recebido: 23/02/2024 | Revisado: 28/02/2024 | Aceitado: 29/02/2024 | Publicado: 02/03/2024

Leonardo Marmo Moreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1792-1741>
Universidade Federal de São João Del Rei, Brasil
E-mail: leonardomarmo@gmail.com

Juliana Pereira Lyon

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9016-8311>
Universidade Federal de São João Del Rei, Brasil
E-mail: julianalyon@ufsj.edu.br

Cid Pereira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3587-3659>
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
E-mail: cid.pereira@gmail.com

Roberto de Souza Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0007-7425>
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
E-mail: s.silvaroberto1@gmail.com

Mario Sérgio Schultz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7021-1311>
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
E-mail: mss060@gmail.com

Resumo

O manganês (Mn) é um metal da primeira série de transição considerado altamente relevante em diversas áreas, desde a química de materiais e a metalurgia, passando pela catálise e chegando até a diversos setores da química bioinorgânica. O manganês (Mn) apresenta um comportamento redox peculiar e extremamente versátil, podendo ser encontrado em uma gama de estados de oxidação diferenciados. O controle dos possíveis estados de oxidação, visando à obtenção de uma série de aplicações, tem sido uma questão a ser controlada por todos que trabalham com a química deste metal, uma vez que as propriedades físico-químicas dos diferentes estados de oxidação podem variar substancialmente. O presente trabalho visa apresentar aspectos fundamentais da química do elemento metálico manganês (Mn), destacando sua variabilidade redox assim como tópicos introdutórios à sua química de coordenação, abrangendo compostos organometálicos, e seu relevante papel em ambiente biológico. Assim, este trabalho oferece uma introdução sobre a química do manganês, com especial destaque para a sua versatilidade redox e para o seu comportamento como centro de coordenação em complexos metálicos, abrangendo tanto a chamada química organometálica como as implicações biológicas de seus compostos de coordenação. Ademais, é feito um estudo comparativo com outros metais, sobretudo da primeira série de transição.

Palavras-chave: Família/grupo do manganês; Primeira série de transição; Superóxido dismutase; Variabilidade redox.

Abstract

Manganese (Mn) is a first transition series metal considered highly relevant in several areas, from materials chemistry and metallurgy, through catalysis and even various sectors of bioinorganic chemistry. Manganese (Mn) presents a peculiar and extremely versatile redox behavior, it can be found in a range of different oxidation states. The control of possible oxidation states, aiming to obtain a series of applications, has been an issue to be controlled by everyone who works with the chemistry of this metal, since the physical-chemical properties of the different oxidation states can vary substantially. The present work aims to present fundamental aspects of the chemistry of the metallic element manganese (Mn), highlighting its redox variability as well as introductory topics to its coordination chemistry, covering organometallic compounds, and its relevant role in a biological environment. Therefore, this work shows an introduction to the chemistry of manganese, with special emphasis on its redox versatility and its behavior as a coordination center in metallic complexes, covering both the so-called organometallic chemistry and the biological implications of its coordination compounds. Furthermore, a comparative study is carried out with other metals, especially those from the first transition series.

Keywords: Manganese family/group; First transition series; Superoxide dismutase; Redox variability.

Resumen

El manganeso (Mn) es un metal de la primera serie de transición considerado altamente relevante en diversas áreas, desde la química de materiales y la metalurgia, pasando pela catalítica y comprando a diversos sectores de química bioinorgánica. El manganeso (Mn) presenta un comportamiento redox peculiar y extremadamente versátil, se puede encontrar en una gama de estados de oxidación diferenciados. O controle dos possíveis estados de oxidación, visando à obtenção de uma série de aplicações, tem sido uma questão a ser controlado por todos los que trabajan con a química deste metal, una vez que as propriedades físico-químicas dos diferentes estados de oxidación podem variar sustancialmente. El presente trabajo tiene como objetivo presentar aspectos fundamentales de la química del elemento metálico manganeso (Mn), destacando su variabilidad redox, así como temas introductorios a su química de coordinación, abarcando compuestos organometálicos, y su papel relevante en un ambiente biológico. Por lo tanto, este trabajo muestra una introducción sobre la química del manganeso, con especial desafío para su versatilidad redox y para su comportamiento como centro de coordinación en complejos metálicos, abriendo tanto a chamada química organometálica como implicaciones biológicas de sus compostos de coordinación. Además, es un estudio comparativo con otros objetivos, sobretudo de la primera serie de transición.

Palabras clave: Familia/grupo manganeso; Primera serie de transición; Superóxido dismutasa; Variabilidad redox.

1. Introdução

O manganês (Mn) é um metal de transição que apresenta número atômico 25 ($Z=25$) e configuração eletrônica [Ar] 3d⁵ 4s². O manganês (Mn) possui massa atômica 54,938 u.m.a. (apenas um único isótopo de manganês (Mn) é conhecido, que é o ⁵⁵Mn), sendo um metal duro, relativamente frágil e predisposto a sofrer corrosão. A localização de Mn na tabela periódica é a seguinte: grupo 7, período 4 e bloco d.

Manganês (Mn) é considerado o décimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, estando entre os cinco metais com maior distribuição e sendo o terceiro metal de transição mais abundante (após ferro (Fe) e titânio (Ti)). Tal abundância manifesta-se através de múltiplas formas de ocorrência do manganês (Mn) na natureza. De fato, entre os vários minerais de manganês (Mn), aqueles mais amplamente distribuídos são a pirolusita (dióxido de manganês) e a rodocrosita (carbonato de manganês), sendo que grandes fontes de Mn são encontradas na Ucrânia, na África do Sul, na Austrália, em Gana, na China, no Gabão, e na Índia, além do próprio Brasil, entre outros países.

De certa forma, o Manganês (Mn) apresenta propriedades relativamente semelhantes àquelas do elemento Ferro (Fe) ($Z=26$), seu vizinho de Tabela Periódica. A associação entre os dois (2) metais em questão constitui uma das principais ligas metálicas que contam com a participação do manganês (Mn). Em que pese a conhecida fragilidade estrutural do manganês (Mn) em sua forma pura, quando o Mn é adicionado, em variadas percentagens, a outros metais, na composição de ligas metálicas, o Mn é apto a acentuar a maleabilidade e a resistência das respectivas ligas, o que tem sido muito explorado na indústria siderúrgica e nas aplicações metalúrgicas de várias ligas e novos materiais.

Trata-se de metal muito importante para a economia brasileira, sendo explorado há mais de um século no território nacional. Uma extração substancial de manganês (Mn) no território nacional brasileiro já teve início no fim do século XIX, ocupando uma importante lacuna nas atividades econômicas brasileiras, especificamente no que concerne ao setor de mineração e áreas correlacionadas. De fato, o setor de extrativismo mineral havia, de certa forma, diminuído significativamente seu impacto no quadro geral da economia brasileira, devido, entre outros fatores, à queda da extração de ouro (Au) e outros minérios, marcadamente durante o período do Brasil Império.

Atualmente, o Brasil possui 10% das reservas mundiais de manganês (Mn), possuindo grandes jazidas de minerais que contêm Mn. O manganês (Mn) tem sido considerado uma importante fonte de divisas para a economia de estados como Minas Gerais (MG), Pará (PA), Amapá (AP) e Mato Grosso do Sul (MS), que juntos perfazem cerca de 98% das reservas nacionais. Realmente o Brasil possui relevantes reservas desse metal, as quais têm sido extraídas e aproveitadas em diversas aplicações tecnológicas, rendendo divisas para o país.

O mercado consumidor da extração de manganês (Mn) contempla as usinas siderúrgicas de Minas Gerais, com

substancial aplicação em ligas, como, por exemplo, Ferro-Manganês e Ferro-Sílico-Manganês; e também o mercado externo, no qual se destaca a China, que consiste no destino de cerca de um terço das exportações brasileiras.

O grupo ou família do manganês (Mn) abrange igualmente os elementos tecnécio (Tc) ($Z=43$) e rênio (Re) ($Z=75$), os quais constituem uma relevante família pertencente ao bloco d da Tabela Periódica, ou seja, o bloco dos elementos de transição.

Em relação ao período da Tabela periódica no qual se encontra o manganês (Mn), vale adir que o Mn é um metal da primeira série de transição, cujas propriedades físico-químicas, apesar de significativas peculiaridades, possuem certa correlação concernente a elementos como o Ferro ($Z=26$) e Cobalto ($Z=27$) (Moreira, 2023), que são seus “vizinhos” nesse período.

O presente trabalho visa apresentar aspectos fundamentais da química do elemento metálico manganês (Mn), destacando sua variabilidade redox assim como tópicos introdutórios à sua química de coordenação, abrangendo compostos organometálicos, e seu relevante papel em ambiente biológico.

2. Metodologia

Este trabalho consiste em um artigo de revisão de literatura, revisão narrativa (Pereira, 2018), o qual foi elaborado através de um levantamento de publicações concernentes à respectiva temática. Trata-se, portanto, de um artigo de revisão elaborado por meio de pesquisa apropriada a este escopo. Tal estudo foi desenvolvido com uma atenção voltada a textos consagrados e artigos relevantes para as subáreas da química tratadas aqui, as quais foram averiguadas de maneira o mais interdisciplinar e didática possível. As palavras-chaves do presente artigo bem como as palavras integrantes do título do manuscrito foram priorizadas nas estratégias de busca virtual em bases de dados, como, por exemplo “Web of Science”; “Scopus”; “Google Scholar” etc.

3. A Versatilidade Redox do Manganês (Mn)

O manganês (Mn) é um metal que apresenta grande versatilidade redox. São conhecidos compostos que apresentam manganês em diferentes estados de oxidação (+1; +2; +3; +4; +6 e +7) (Mahan, 1998). De fato, os estados de oxidação do manganês (Mn), em princípio, poderiam variar de +7 até -3, sendo que, na natureza, os estados de oxidação +2, +3 e +4 seriam os mais frequentes. Os estados +5, +6 e +7 seriam altamente oxidantes; e, por outro lado, o menos usual estado de oxidação +1 seria mais frequentemente estabilizado em compostos organometálicos.

É importante registrar que a capacidade de um metal variar seu estado de oxidação acima de três (3) unidades já é considerada inusual (Lawrence e Sawyer, 1978). No caso do manganês (Mn), como já foi comentado, sua variabilidade é bem maior do que esse limite de três (3) unidades, o que ajuda a explicar as reações de transferência de elétrons que ocorrem na natureza assim como as aplicações de Mn em diversos processos tecnológicos.

A maioria dos estados redox viáveis apresentados pelo manganês (Mn) possui propriedades oxidantes. Ele tem sido considerado uma interessante alternativa para agir como catalisador de reações de oxidação-redução em processos químicos envolvendo potenciais de redução positivos (Schriver, 2008). É importante registrar que Mn(I) pode ser considerado uma exceção em relação à tendência supracitada, pois, de fato, não se trata de estado de oxidação significativamente oxidante. Muito pelo contrário, pois diversos químicos sintéticos inorgânicos têm encontrado dificuldades na manutenção do estado de oxidação monovalente em várias tentativas de aplicação do metal manganês, com exceção de conhecidos compostos organometálicos, sobretudo com a presença de variado e frequentemente elevado número de ligantes carbonilas (CO).

De fato, o estado de oxidação +1 também é conhecido em compostos de coordenação de manganês (Mn),

principalmente quando tais compostos constituem compostos organometálicos (compostos caracterizados por apresentar pelo menos uma ligação metal-carbono, que, no caso em tela, corresponde à ligação manganês-carbono (Mn-C)), em especial, com ligantes ácidos- π (ligantes π -receptores), tais como os ligantes CO, cianeto CN⁻, além de ligantes bidentados ou mesmo macrocíclicos (Moreira, 2023b).

A partir do estado de oxidação +2, passa-se a identificar um importante comportamento oxidante por parte dos cátions de manganês (Mn). Obviamente, esse comportamento tende a ser substancialmente acentuado em estados de oxidação mais elevados.

A dissolução de manganês (Mn) em meio ácido diluído produz o íon Mn²⁺, gerando uma solução de coloração rosa. O Mn²⁺, diferentemente de íons dispositivos aquosos de titânio (Ti), Vanádio (V), e crômio (Cr), não tem propriedades redutoras (Mahan, 1998). De fato, a maioria dos estados de oxidação do manganês (Mn) é considerada oxidante.

O estado de oxidação 2+ (Mn²⁺) representa, para o manganês, o número de oxidação (NOX) mais estável e comum, sendo o íon Mn²⁺ encontrado em sólidos, em solução e constituindo complexos metálicos (J. D. Lee, 2003).

No que se refere à classificação de Pearson quanto à dureza/moleza (dureza/maciez) de ácidos e bases de Lewis, Mn²⁺ é considerado um ácido duro, semelhantemente a Co³⁺ e Fe³⁺. Realmente, cátions divalentes de cobalto (o íon cobaltoso, Co²⁺) e ferro (o íon ferroso, Fe²⁺) são considerados intermediários (também denominados “borderline”) nesta classificação (Farias, 2005). Portanto, todos os estados de oxidação do manganês (Mn) acima de 2+ seriam, além de altamente oxidantes, substancialmente “duros”, tornando essa alta densidade de carga catiônica bastante seletiva em relação à agentes redutores e bases de Lewis classificadas como “duras” por Pearson.

4. Manganês (Mn) no Meio Biológico

A química bioinorgânica dos metais da primeira série de transição apresenta grande relevância, sendo estudada tanto por bioquímicos e fisiologistas como por químicos inorgânicos e químicos de coordenação (Benite, 2007; Lima, 2007). De fato, os metais da primeira série de transição são, de longe, os metais de transição com maior relevância biológica. O elemento cobalto (Co), por exemplo, consiste no centro de coordenação da chamada “vitamina B12” (Moreira, 2023a). Ainda sobre a química biológica dos metais da primeira série de transição, é interessante registrar que os complexos macrocíclicos de tais metais constituem um capítulo a parte dentro desta química, recebendo muita atenção devido às extraordinárias propriedades geradas, entre outros fatores, pelo chamado “efeito macrocíclico”, o que tem sido motivador de estudos tanto com uma ênfase no funcionamento dos sistemas biológicos como na busca sintética de novos compostos com propriedades semelhantes (tais como pronunciada estabilidade redox e também elevada estabilidade nos aspectos cinético e termodinâmico, entre outras propriedades) (Moreira, 2023b).

Diversos processos bioquímicos, metabólicos e fisiológicos contam com a participação de íons de manganês (Mn) ou de compostos que contenham manganês (Mn), tais como desenvolvimento, reprodução, função imunológica, metabolismo energético e ação antioxidante (isto é, ação redutora na defesa contra “espécies reativas de oxigênio” (EROs)).

Uma das atuações mais relevantes do manganês (Mn) no meio biológico é a sua ação na fotossíntese, como centro de oxidação da água (H₂O) com conseqüente formação de dióxigênio (O₂) (Farias, 2005). Mn também apresenta papel de destaque em tecidos biológicos específicos (Horning, 2015).

O manganês (Mn) é essencial a inúmeros organismos, pois é um ativador de numerosas enzimas (Huheey, 1993). Deficiências de manganês (Mn) no solo podem estar associadas à infertilidade em mamíferos e má-formação óssea em várias espécies (Huheey, 1993). Mn é um nutriente essencial às plantas e aos animais e seres humanos, atuando no ciclo de atividade de várias enzimas, principalmente a partir de íons divalentes (Mn²⁺).

O manganês (Mn) é essencial para plantas e animais e sua deficiência ocorre naturalmente em suínos, aves e ruminantes em dietas convencionais. Em aves, a requisição de Mn é frequentemente maior, sendo comum os quadros de deficiência (McDowell, 1992).

De fato, o Mn(II) é destacadamente estável em função de seu nível d semipreenchido e, conseqüentemente, um número relativamente pequeno de compostos de Mn(II) é conhecido, diferentemente do que ocorre com outros elementos metálicos da primeira série de transição (Schriver, 2008).

De qualquer maneira, compostos de manganês têm sido testados como agentes terapêuticos em diversos tipos de enfermidade, como, por exemplo, o próprio câncer (Abbas, 2021).

5. Superóxido-Dismutase

As enzimas conhecidas como “superóxido dismutases” (SODs) são enzimas de ação antioxidante (atuação redutora), as quais protegem as células da oxidação provocada pelas chamadas “espécies reativas de oxigênio” (EROs) (do inglês “Reactive Oxygen Species” (ROS)).

O manganês (Mn) está presente na constituição química da enzima conhecida como “superóxido-dismutase” (SOD), sendo que a superóxido dismutase de manganês (MnSOD) possui um papel de destaque na cascata de eventos químicos associados aos mecanismos protetivos mitocondriais em relação a agentes químicos que são produzidos naturalmente no metabolismo aeróbico. A MnSOD é considerada uma enzima de especial relevo, pois está localizada na matriz mitocondrial, organela na qual cerca de 90% das EROs são produzidas (Azadmanesh, 2018). De fato, espécies reativas de oxigênio (EROs), tais como o ânion radical superóxido (O_2^-), o peróxido de hidrogênio, o qual em solução aquosa é conhecido popularmente como “água oxigenada”, (H_2O_2), e o radical hidroxila ($OH\cdot$) constituem poderosos agentes oxidantes, os quais, em determinadas condições, podem gerar uma ação muito intensa e com resposta ineficiente do organismo, que costuma ser denominada de “estresse oxidativo” (Moreira, 2020).

Importante registrar que interessantes estudos têm sido desenvolvidos sobre modulação da atividade da superóxido dismutase (SOD) através de ações químicas sobre o manganês, envolvendo tanto suas propriedades redox propriamente consideradas como, de uma forma mais ampla, a sua atuação como centro de coordenação (Senft, 2021).

6. A Química de Coordenação do Manganês (Mn)

Como é sabido, metais da primeira série de transição apresentam uma diversidade, em certo sentido, maior do que metais da segunda e da terceira séries de transição, pois podem apresentar estados alto-spin e baixo-spin, ao contrário daqueles da segunda e da terceira séries de transição que tendem, basicamente, a apresentar a configuração baixo-spin.

Esse tipo de variabilidade (alto e baixo spins), no que se refere aos metais da primeira série de transição, causa uma seleção natural em relação aos candidatos a ligantes a serem empregados em cada protótipo, dependendo da aplicação objetivada para cada composto de coordenação (Chandra, 2005; Kallmeier, 2018). Obviamente, isso é válido tanto para novos projetos de síntese por parte de químicos inorgânicos assim como para novas aplicações de compostos de coordenação encontrados na natureza ou já conhecidos previamente.

Sendo o manganês (Mn) um metal da primeira série de transição, seus complexos apresentam essa supracitada variabilidade, que tende a afetar toda a estabilidade e reatividade de tais compostos de coordenação (Syiemlieh, 2018; Li, 2022). É interessante adir que muitos estudos em química de coordenação envolvem diferentes metais da primeira série de transição, sobretudo quando contemplam centros de coordenação de números atômicos semelhantes, isto é, íons de metais que são vizinhos na tabela periódica, tais como manganês (Mn), ferro (Fe) e cobalto (Co), os quais apresentam propriedades

relativamente parecidas (Sadeek, 2005).

Em muitas aplicações de compostos de coordenação, em que se faz necessária a manutenção de grande densidade eletrônica dos orbitais d de simetria pi (dxy, dxz e dyz), tais como na busca por catalisadores de reações de polimerização através de metátese de olefinas (alcenos), faz-se uso de ligantes que mantenham a configuração eletrônica do centro de coordenação baixo spin. Por exemplo, podemos citar vários protótipos de catalisador constituídos por complexos de Rutênio (Ru) (Lozano-Vila, 2010; Katayama, 2004; Drozdak, 2005; Hamad, 2013; Nolan, 2010; Vougioukalakis, 2010; Gawin, 2018). De fato, principalmente complexos de Ru(II), d6 baixo-spin, entre outros centros de coordenação, já são bem conhecidos em várias aplicações de catalíticas (vide polimerização por metátese de abertura de anel, do inglês “Ring-opening metathesis polymerisation” ROMP).

No caso supracitado, tratando-se especificamente de um centro de coordenação de manganês (Mn), seria necessário o emprego de ligantes ácidos-pi (pi-receptores) propriamente considerados, uma vez que seria imprescindível uma substancial retrodoação pi visando à estabilização de um baixo estado de oxidação, tal como ocorre com o íon Mn(I) (configuração eletrônica d6).

No entanto, no caso específico do Mn(I), essa necessidade de ligantes pi-receptores (ligantes ácidos-pi), tais como CO, retirarem densidade eletrônica para estabilizar o estado de oxidação +1 tende a dificultar a obtenção de diversas aplicações dos respectivos compostos de coordenação. Isso ocorre, pois significativa parte dessa densidade eletrônica d-pi do centro metálico necessita ser transferida ou, ao menos, substancialmente compartilhada com o substrato na formação do respectivo “complexo ativado” do referido processo catalítico.

Vale destacar que a conhecida estabilidade (com grande potencialidade para várias aplicações) das carbonilas de manganês (Mn), em variados números de coordenação, pode, no contexto acima levantado, constituir um agente limitador do processo de transferência de densidade eletrônica para o complexo ativado, haja vista o significativo poder ácido-pi dos ligantes carbonílicos (CO). Neste cenário, o número de ligantes CO ocupantes da primeira esfera de coordenação do íon Mn(I) seria decisivo para a determinação da viabilidade ou não do propósito catalítico do complexo metálico assim como as características dos ligantes “não-carbonílicos” ocupantes dos sítios restantes.

Em suma, no caso específico do Manganês (Mn), a relevante configuração d6 baixo-spin não é trivial para ser mantida, pois Mn(I) é facilmente oxidável. Daí, em muitos casos, faz-se necessária a coordenação de vários ligantes pi-receptores, tais como NO⁺ e CO, visando à estabilização deste estado de oxidação +1, o que pode não ser interessante, dependendo dos objetivos em termos de aplicações do complexo em questão.

É válido acrescentar que até mesmo o estado de oxidação zero (0) poderia ser encontrado em complexos com alto número de ligantes CO e/ou outros ligantes que sejam fortes pi-receptores ou pi-ácidos. Tais ligantes de campo forte poderiam produzir uma relativa estabilidade para o estado de oxidação zero (0), isto é, com o centro de coordenação de manganês (Mn) propriamente atômico. Obviamente, a estabilidade de tais complexos dependeria significativamente do potencial redox do mesmo bem como do meio químico no qual o composto estaria inserido.

Por outro lado, Mn(II) já apresenta maior estabilidade redox, o que favorece um número maior de possíveis ligantes em seus respectivos complexos metálicos. De fato, tem sido observado um crescimento na produção de catalisadores baseados em complexos de Manganês(II) bem como de diversas outras aplicações para tais compostos de coordenação (Fujisawa, 2013; Tao, 2020; Kani, 2016; Caruso, 2009; Duboc, 2007; Heren, 2006; Pui, 2007; Romanowski, 2010).

Vale acrescentar que um grande número de novos complexos de manganês (Mn) vem sendo sintetizado, visando, a priori, a aplicações biológicas (Ali, 2017).

7. A Química Organometálica do Manganês (Mn)

A química organometálica do manganês (Mn) também é digna de nota (Valyaev, 2016). Como é sabido, os compostos organometálicos são caracterizados pela presença da ligação metal-carbono na respectiva estrutura molecular. Nesse contexto, as carbonilas de manganês são compostos mui estáveis, com amplas implicações e aplicações. A estabilidade é bastante significativa mesmo com números de coordenação variados para o composto de manganês (Mn) e mesmo com o número de coordenação fixo (mais comumente seis (6), isto é, constituindo uma configuração hexacoordenada, em uma geometria octaédrica) e com variação do número de ligantes com carbono (C) como átomo doador. Realmente, sendo o carbono (C) o átomo responsável direto pela doação/compartilhamento do par eletrônico com o metal (portanto, afetando diretamente a chamada micro simetria), constataríamos a presença de Carbono (C) na primeira esfera de coordenação do manganês (Mn), caracterizando o complexo como um “composto organometálico”.

Neste contexto, é interessante registrar que a estabilidade de carbonilas (CO) de manganês (Mn) é tão grande, que mesmo compostos binucleares de manganês (Mn) tornam-se estáveis a partir de ligações com o ligante CO. De fato, $Mn_2(CO)_{10}$ é um excelente exemplo dessa estabilidade (Huheey, 1993). Trata-se de um composto dimanganês decacarbonil, com cinco (5) ligantes CO coordenados em cada centro de coordenação (dois (2) cátions $Mn(I)$), sendo que dois (2) CO atuam como ligantes pontes (ligantes em ponte).

8. Fotossíntese

A versatilidade redox do Manganês (Mn) é uma característica peculiar desse metal de transição e pode ser percebida em várias espécies químicas de alta relevância inorgânica que possuem pelo menos um íon de Manganês (Mn). De fato, nas reações redox da fotossíntese, íons de manganês (Mn) variam seus estados de oxidação entre dois (2) estados próximos com cada cátion, aumentando (e, posteriormente, diminuindo) seu número de oxidação (NOX) por uma unidade (processo de oxidação-redução monoelétrônico) (Huheey, 1993). Trata-se de uma complexa sequência que envolve centros de manganês (Mn) na chamada “fotoevolução do dióxigênio (O_2)”, a qual se encontra na fase fotossintética denominada PSII (De Paula, 1987; Huheey, 1993).

9. Considerações Finais

O manganês (Mn) é um metal de transição que apresenta propriedades muito particulares, abrangendo sua notável variabilidade de estados de oxidação possíveis e as consequências em termos de reatividade química desse abrangente leque de possibilidade em termos de números de oxidação (NOX). Especificamente em se tratando da atuação de íons de manganês ou mesmo do manganês atômico como centro de coordenação, as implicações são muito significativas, sobretudo quando se busca a obtenção sintética de um estado de oxidação estável e relativamente sustentável sob determinadas condições em seu entorno químico. Além disso, a compreensão da estabilidade química e da reatividade para um determinado estado de oxidação ou mesmo para dois ou mais estados de oxidação possíveis em um mesmo complexo é chave para o estudo de uma série de complexos de manganês (Mn), sobretudo quando se trate de atuações/avaliações em um ambiente químico altamente complexo, tal como os tecidos, materiais e/ou fluidos biológicos.

É possível, a título de sugestões para trabalhos futuros, buscar aprofundamentos no entendimento da ação do manganês (Mn) na relação estrutura-atividade da superóxido-dismutase (SOD). Além disso, seria interessante aprofundar estudos sobre a manutenção do estado de oxidação +1, com ou sem a presença de algum ligante carbonílico (CO), através, por exemplo, do emprego de ao menos um (1) ligante quelante e/ou macrocíclico, o qual deveria ser, em princípio, razoavelmente ácido- π (ligante π -receptor). De qualquer maneira, se a aplicação do complexo de $Mn(I)$, por exemplo em catálise, requisitar a

presença de ligantes lábeis, seria interessante avaliar quais ligantes poderiam completar a hexacoordenação do centro de manganês (Mn) visando a uma maior probabilidade de eficácia com relação ao emprego previamente proposto para o referido complexo metálico.

Referências

- Abbas, S., Rashid, F., Ulker, E., Zaib, S., Ayub, K., Ullah, S., Nadeem, M. A., Yousuf, S., Ludwig, R., Ali, S., & Iqbal, J. (2021). Anticancer evaluation of a manganese complex on HeLa and MCF-7 cancer cells: design, deterministic solvothermal synthesis approach, Hirshfeld analysis, DNA binding, intracellular reactive oxygen species production, electrochemical characterization and density functional theory. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39, (3), 1068-81.
- Ali, B., & Iqbal, M. A. (2017). Coordination complexes of manganese and their biomedical applications. *ChemistrySelect*, 2(4), 1586-04.
- Azadmanesh, J., & Borgstahl, G. E. O. (2018). A review of the catalytic mechanism of human manganese superoxide dismutase. *Antioxidants*, 7(2), 25. 10.3390/antiox7020025.
- Benite, A. M. C., Machado, S. P., & Barreiro, E. J. (2007). Uma visão da química bioinorgânica medicinal. *Química Nova*, 30, 2062-67.
- Caruso, F., Martinez, M. A., Rossi, M., Goldberg, A., Villalba, M. E. C., & Aymonino, P. J. (2009). Crystal and molecular structure of manganese (II) lapacholate, a novel polymeric species undergoing temperature-reversible metal to ligand electron transfer. *Inorganic Chemistry*, 48(8), 3529-34.
- Chandra, S., & Kumar, U. (2005). Spectral and magnetic studies on manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes with Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1-2), 219-24.
- De Paula, J. C., Beck, W. F., Miller, A., Wilson, R. B., & Brudvig, G. W. (1987). Studies of the manganese site of photosystem II by electron spin resonance spectroscopy. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83, 3636-51.
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V., & Verpoort, F. (2005). Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(24), 3055-74.
- Duboc, C., Phoeung, T., Zein, S., Pécaut, J., Collomb, M., & Neese, F. (2007). Origin of the zero-field splitting in mononuclear octahedral dihalide MnII complexes: an investigation by multifrequency high-field electron paramagnetic resonance and density functional theory. *Inorganic Chemistry*, 46, (12), 4905-16.
- Farias, R. F. (org.). (2005). *Química de Coordenação – fundamentos e atualidades*. Editora Átomo. 316p.
- Fujisawa, K., & Nabika, M. (2013). Development of new polymerization catalysts with manganese (II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, (1), 119-29.
- Gawin, A., Pump, E., Slugovc, C., Kajetanowicz, A., & Grela, K. (2018). Ruthenium Amide Complexes- Synthesis and Catalytic Activity in Olefin Metathesis and in Ring-Opening Polymerisation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1766-74. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800251>
- Hamad, F. B., Sun, T., Xiao, S., & Verpoort, F. (2013). Olefin metathesis ruthenium catalysts bearing unsymmetrical heterocyclic carbenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2274-92.
- Heren, Z., Pasaoglu, H., Kastas, G., Keser, C., Yesilel, O. Z., & Buyukgungor, O. (2006). The novel Polymeric Complex of Manganese (II) with Picolinic Acid, [Mn(pic)₂]_n, a New Coordination Mode for Picolinic Acid. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, (9-8), 1578-81.
- Horning, K. J., Caito, S. W., Tipps, K. G., Bowman, A. B., & Aschner, M. (2015). Manganese is essential for neuronal health. *Annual Review of Nutrition*, 35, 71-08.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1993). *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 4ed. Harper Collins College Publishers.
- Kallmeier, F., & Kempe, R. (2018). Manganese complexes for (de) hydrogenation catalysis: a comparison to cobalt and iron catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, (1), 46-60.
- Kani, I., Atlier, O., & Güven, K. (2016). Mn(II) complexes with bipyridine, phenantroline and benzoic acid: Biological and catalase-like activity. *Journal of Chemical Science*, 128, 523-36.
- Katayama, H., & Ozawa, F. (2004). Vinylideneruthenium complexes in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, (15-16), 1703-15.
- Lawrence, G. D., & Sawyer, D. T. (1978). The chemistry of biological manganese. *Coordination Chemistry Reviews*, 2, 173-93.
- Lee, J. D. (2003). *Química Inorgânica não tão Concisa*, [trad. Henrique E. Toma; Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha] Editora Edgar Blücher Ltda., São Paulo-SP, Primeira Edição (terceira reimpressão da 5ª ed inglesa).
- Li, J., Xiong, L., Fu, L., Bo, W., Du, Z., & Feng, X. (2022). Structural diversity of Mn(II) and Cu(II) complexes based on 2-carboxyphenoxyacetate linker: Syntheses, conformation comparison and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 305, 122636.
- Lima, L. M. (2007). Química medicinal moderna: desafios e contribuição brasileira. *Química Nova*, 30(6), 1456-68
- Lozano-Vila, A. M., Monsaert, S., Bajerk, A., & Verpoort, F. (2010). Ruthenium-based olefin metathesis catalysts derived from alkynes. *Chemical Reviews*, 110, (8), 4865-09.

Mahan, B. M. & Myers, R. J. (1998). *Química – Um Curso Universitário* [trad. (4aed inglesa) Henrique E. Toma; Koiti Araki; Denise O. Silva; Flávio M. Matsumoto], Editora Edgar Blücher Ltda., São Paulo-SP.

McDowell, L. R. (1992). *Minerals in Animal and Human Nutrition*. Academic Press. Florida. 1-25 e 396-06.

Moreira, L. M. & Lyon, J. P. (2020). Hemoglobin, autoxidation, free radical generation, tissue injury and oxidative stress: An interesting correlation associated to the vascular accidents. *Pubvet (Londrina)*, 14, a705-5.

Moreira, L. M., Lyon, J. P., & Teixeira, A. O. (2023a). A relação estrutura-atividade da vitamina b12 e das cobalaminas e suas correlações nutricionais. *Research, Society and Development*, 12, (11), e05121143658.

Moreira, L. M., Teixeira, A. O., & Lyon, J. P. (2023b). A flexibilidade dos anéis macrocíclicos e as diferentes conformações espaciais de compostos macrocíclicos metalados e não-metalados, *Research, Society and Development*, 12, (10), e28121043407.

Nolan, S. P. & Clavier, H. (2010). Chemoselective olefin metathesis transformations mediated by ruthenium complexes. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3305-16.

Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J. & Shitsuka, R. (2018). Metodologia da pesquisa científica [free e-book/reposi rio.ufsm.br]. Ed. UFSM. https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/358/2019/02/Metodologia-da-Pesquisa-Cientifica_final.pdf

Pui, A. (2007). Manganese(II) complexes with bis (3-halo-2-hydroxy-5-methylacetophenone)ethylenediamine; structure, characterization, and redox behavior. *Journal of Coordination Chemistry*, 60(7), 709-18.

Romanowski, S. M. M., Machado, S. P., Friedermann, G. R. Mangrich, A. S. Hermann, M. F., & Lima, H. O. (2010). Synthesis, characterization, EPR spectroelectrochemistry studies and theoretical calculations of manganese (II) complexes with the ligands H3bpeten and H3bnbpeten. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21, (5), 842-50.

Sadeek, S. A. (2005). Synthesis, thermogravimetric analysis, infrared, electronic and mass spectra of Mn(II), Co(II) and Fe(III) norfloxacin complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753, (1-3), 1-12.

Senft, L., Moore, J. L., Franke, A., Fisher, K. R., Scheitler, A., Zahl, A., Puchta, R., Fehn, D., Ison, S., Saden, S., Ivanovic-Burmazovic, I., & Goldsmith, C. R. (2021). Quinol-containing ligands enable high superoxide dismutase activity by modulating coordination number, charge, oxidation states and stability of manganese complexes throughout redox cycling. *Chemical Science*, 12, (31), 10483-00.

Shriver, D. F., Atkins, P. W., Overton, T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T., & Armstrong, F. A. (2008). *Química Inorg nica* [Trad. Roberto B. Farias; Cristina M. P. dos Santos], 4ed. Artmed Editora S. A., Porto Alegre-RS.

Syiemlieh, I., Kumar, A., Kurbah, S. D., De, A. K., & Lal, R. A. (2018). Low-spin manganese (II) and high-spin manganese (III) complexes derived from disalicylaldehyde oxaloyldihydrazone: Synthesis, spectral characterization and electrochemical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1151, 343-52.

Tao, P., Liu, S., & Wong, W. (2020). Phosphorescent manganese (II) complexes and their emerging applications. *Advanced Optical Materials*, 8(20), 2000985.

Valyaev, D. A., Lavigne, G., & Lugan, N. (2016). Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 191-35.

Vougioukalakis, G. C. & Grubbs, R. H. (2010). Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chemical Reviews*, 110(3), 1746-87.