

Silvana Teresinha Castaman



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA REATIVIDADE DE  
COMPOSTOS BINUCLEARES DE MANGANÊS COMO MODELOS  
BIOINORGÂNICOS.**

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Doutora em Química –  
Área de concentração: Química Inorgânica do  
Curso de Pós Graduação em Química, Setor  
de Ciências Exatas, Departamento de  
Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sueli Maria Drechsel  
Co-Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Shirley Nakagaki

CURITIBA

2009

“O crédito pertence ao homem que está realmente na arena; cujo rosto está desfigurado pela poeira e pelo suor; que luta corajosamente; que erra e pode falhar repetidas vezes, pois não há esforço sem erros ou falhas; mas que realmente luta para realizar proezas, que demonstra realmente grande entusiasmo, grande devoção”.

(Theodore Roosevelt)

### **Dedico este trabalho**

A minha família, meus pais Olices e Maristela, meus irmãos Sérgio, Sandra e Silmara a quem eu devo todas as minhas conquistas e tudo o que sou. Pela compreensão e incentivo que me deram nos momentos difíceis e de insegurança, contribuindo para o êxito desse trabalho.

Ao meu esposo Flávio, por tantos bons momentos, tantas alegrias e felicidades. A você que participou intensamente da minha vida durante este trabalho e que esteve presente nos momentos mais felizes e também nos mais difíceis, apoiando-me, dando forças e palavras de incentivo. A você por toda a dedicação e todo o amor!

## AGRADECIMENTOS

---

A professora Dr<sup>a</sup>. Sueli Maria Drechsel pela paciência nas minhas incertezas, orientando cada passo deste trabalho de forma brilhante e inestimável, além da confiança depositada em mim. Agradeço também pelos oito anos de orientação, sendo um ano de monitoria, alguns anos de iniciação científica, depois no mestrado e doutorado. Foram oito anos de convivência com muita amizade, carinho e compreensão por isso o meu agradecimento especial.

A professora Dr<sup>a</sup>. Shirley Nakagaki pela co-orientação, amizade e por ter estado sempre disponível para discutir e contribuir com ricas sugestões para este trabalho.

Certamente a vivência e a experiência que tive dentro do grupo de pesquisa das professoras doutoras Sueli Maria Drechsel e Shirley Nakagaki foram fundamentais para a minha formação pessoal e profissional.

Ao professor Dr. Flávio Massao Matsumoto pelas contribuições apresentadas nos exames de qualificação (mudança de nível do mestrado para o doutorado e de doutorado).

Aos professores Dr. Fábio Souza Nunes e Márcio Peres de Araújo pelas contribuições neste trabalho através da participação nos exames de qualificação (mudança de nível do mestrado para o doutorado e de doutorado) e por terem aceitado avaliar meu trabalho final.

Ao professor Dr. Manfredo Hörner (UFMS) e a professora Dr<sup>a</sup>. Ynara Marina Idemori (UFMG) por terem aceitado participar da banca de arguição e contribuir com este trabalho.

Aos professores Dr. Fábio Souza Nunes e Dr<sup>a</sup>. Jaísa Fernandes Soares pela convivência nestes oito anos e contribuição na minha formação acadêmica.

A Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro, por todas as suas contribuições neste trabalho, por nunca ter se cansado de ouvir a frase “preciso de mais um favor seu” e principalmente por sua amizade sincera.

Aos meus amigos Guilherme Sippel Machado, Heron Vrubel e Clóvis Piovezan, pela companhia e incansável disposição em me ajudar.

A Luciana Rebelo Guilherme e a Renata Kaminski, pela amizade, acolhida no laboratório e ajuda nos trabalhos experimentais.

A professora Dr<sup>a</sup>. Katia Jorge Ciuffi (Universidade de Franca) pela realização das medidas de análise térmica.

A todos os professores do Departamento de Química da UFPR pelas contribuições na minha formação acadêmica.

A todos os funcionários do Departamento de Química pelos serviços prestados.

A todos os colegas de Laboratório, os atuais e os que fecharam seu ciclo pela ótima convivência.

Aos amigos: Cleomir Francener, Miria Broch, Tatiane do Valle, Albano Sampaio, Elizabeth e Sílvia Hafner, Fabiane e Elton Zolet, Matilte Halma, Ângela Cristina Raimondi, Dayane Mey Reis, Fabiana Hitomi, Monique Hermann, Camila Wegermann, Thaís Ferreira, Kamila Seki, Geani Ucoski, Eliane Neuman, Cleonice Mengarda, Fábio Lisboa, Marcelo e Josiane Ferreira, Cleide Miquilini.

A minha família, mas em especial a Sandra que foi uma companheira inseparável, dedicada e que esteve sempre ao meu lado, me apoiando e incentivando todas as vezes que precisei!

A família do Flávio que agora também é minha, pelo carinho, força, incentivo.

Aos órgãos CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UFPR, PADCT e Pronex pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiv
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS GERAIS</b> .....	xxiii
<b>RESUMO</b> .....	xxvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xxviii
<b>CAPITULO 1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1 O manganês no meio biológico.....	02
1.1.1 O manganês e o oxigênio.....	03
1.2 Catalases.....	04
1.2.1 Compostos modelo para as catalases.....	08
1.3 Peroxidases.....	09
1.3.1 Compostos modelo para as peroxidases.....	11
1.4 Oxigenases.....	11
1.5 Sistemas biomiméticos.....	14
1.5.1 Modelos mononucleares.....	15
1.5.1.1 Manganês porfirinas.....	15
1.5.1.2 Complexos manganês salen e análogos.....	17
1.5.1.3 Complexos mononucleares com diferentes ligantes.....	20
1.5.2 Modelos binucleares.....	24
1.5.2.1 Complexos de manganês com o ligante tacn e análogos.....	24
1.5.2.2 Complexos de manganês com ligantes com grupos fenol e piridina.....	29
1.6 Oxidação de substratos orgânicos.....	32
1.7 Imobilização de metalocomplexos.....	36

1.7.1	Preparação de sílica pelo processo sol-gel.....	37
1.7.1.1	Formação de partículas coloidais e sílica condensada.....	37
1.7.1.2	Mecanismo do processo sol-gel.....	39
1.7.1.2.1	Catálise ácida.....	39
1.7.1.2.2	Catálise básica.....	40
	<b>CAPITULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
2.1	Objetivos gerais.....	43
2.2	Objetivos específicos.....	44
	<b>CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
3.1	Técnicas experimentais.....	45
3.2	Materiais.....	47
3.3	Sínteses dos compostos de coordenação.....	48
3.3.1	Síntese do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]$ - composto <b>1</b> .....	49
3.3.2	Síntese do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$ - composto <b>2</b> .....	49
3.3.3	Síntese do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$ - composto <b>3</b> .....	50
3.4	Síntese dos catalisadores heterogêneos.....	50
3.4.1	Imobilização dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> em sílica gel.....	50
3.4.2	Imobilização dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> em sílica obtida pelo processo sol-gel em catálise básica.....	51
3.4.3	Imobilização dos compostos <b>1</b> e <b>3</b> em sílica obtida pelo processo sol-gel em catálise ácida.....	51
3.4.4	Dissolução dos compostos de coordenação <b>1</b> e <b>3</b> em solução de preparação do gel básico.....	51
3.5	Preparação dos oxidantes.....	52
3.5.1	Preparação do oxidante iodosilbenzeno (PhIO).....	52
3.5.2	Preparação do oxidante terc-butildroperóxido (TBHP) em solução de tolueno.....	52

3.6 Estudo da reatividade dos complexos frente à decomposição do peróxido de hidrogênio.....	53
3.7 Estudo da oxidação da <i>o</i> -dianisidina.....	54
3.8 Catálise oxidativa de alcenos.....	55
3.8.1 Reações com PhIO como oxidante.....	55
3.8.2 Reações com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante.....	56
3.8.3 Reações com TBHP como oxidante.....	57
3.8.4 Curvas de calibração.....	58
3.8.4.1 Oxidação do ciclo-octeno.....	58
3.8.4.2 Oxidação do cicloexeno.....	58
3.8.5 Reutilização dos catalisadores heterogêneos.....	59
3.9 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos.....	59
3.9.1 Estudos eletroquímicos.....	59
3.9.2 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	59
3.9.3 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica.....	60
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
4.1 Caracterizações dos compostos binucleares de manganês <b>1</b> [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (μ-OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)], <b>2</b> [Mn <sub>2</sub> <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> , <b>3</b> [Mn <sub>2</sub> <sup>III</sup> (μ-OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> .....	61
4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	61
4.1.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	63
4.1.3 Experimentos de voltametria cíclica.....	64
4.1.4 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	65
4.1.5 Condutividade molar.....	66
4.1.6 Análise química elementar.....	67
4.2 Caracterizações dos sólidos obtidos pela imobilização dos complexos em suportes sólidos.....	68



4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	68
4.2.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	69
4.2.3 Difratometria de raios-X de pó (PXRD).....	72
4.2.4 Análise termogravimétrica.....	73
4.2.5 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	77
4.3 Caracterização dos sólidos obtidos pela dissolução dos complexos na solução da preparação do gel.....	78
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	78
4.3.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	81
4.3.3 Ressonância paramagnética eletrônica .....	81
4.4 Estudo da reatividade dos compostos frente à decomposição de peróxido de hidrogênio.....	82
4.4.1 Variação da concentração de peróxido de hidrogênio.....	83
4.4.2 Variação da concentração dos complexos.....	91
4.4.3 Acompanhamento da reação dos compostos com peróxido de hidrogênio por EPR e espectroscopia eletrônica.....	92
4.4.4 Mecanismos propostos para a reação dos complexos com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	96
4.5 Estudo da reatividade dos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente às reações de oxidação da <i>o</i> -dianisidina.....	98
4.5.1 Estudo da oxidação da <i>o</i> -dianisidina catalisada pelos compostos acompanhada por EPR.....	103
4.6 Estudos catalíticos: oxidação de alcenos.....	104
4.6.1 Catálise homogênea.....	105
4.6.1.1 Condições de reação.....	105
4.6.1.2 Oxidação do ciclo-octeno.....	105
4.6.1.3 Oxidação do cicloexeno.....	112
4.6.2 Catálise heterogênea .....	121

4.6.2.1 Oxidação do ciclo-octeno.....	121
4.6.2.2 Oxidação do cicloexeno.....	129
4.6.2.3 Estudo de reutilização dos catalisadores heterogêneos.....	143
4.6.2.3.1 Estudo de reutilização dos catalisadores usando PhIO como oxidante.....	144
4.6.2.3.2 Estudo de reutilização dos catalisadores usando TBHP como oxidante.....	146
4.6.3 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos <i>in situ</i> .....	148
4.6.3.1 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos <i>in situ</i> com PhIO como oxidante....	148
4.6.3.1.1 Estudos eletroquímicos.....	148
4.6.3.1.2 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	152
4.6.3.1.3 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica.....	155
4.6.3.2 Estudos espectroscópicos <i>in situ</i> com peróxido de hidrogênio como oxidante...	160
4.6.3.2.1 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	161
4.6.3.2.2 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica.....	164
<b>CAPITULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>177</b>
<b>CAPITULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>180</b>

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b> Abundâncias estimadas de alguns elementos de transição na crosta terrestre.....	01
<b>Tabela 2.</b> Exemplos de produtos químicos obtidos através de processos envolvendo complexos organometálicos .....	35
<b>Tabela 3.</b> Condições de operação do cromatógrafo.....	46
<b>Tabela 4.</b> Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho .....	47
<b>Tabela 5.</b> Atribuições dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> .....	62
<b>Tabela 6.</b> Condutividade molar dos compostos sintetizados.....	67
<b>Tabela 7.</b> Resultados da análise química elementar dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> .....	67
<b>Tabela 8.</b> Atribuições dos espectros de FTIR do complexo <b>1</b> e do sólido <b>4</b> .....	79
<b>Tabela 9.</b> Atribuições dos espectros da região de FTIR do complexo <b>3</b> e do sólido <b>5</b> .....	80
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros cinéticos ( $k_{cat}$ e $K_M$ ) para os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> . e compostos modelo descritos na literatura.....	88
<b>Tabela 11.</b> Constantes de velocidade de primeira ordem calculadas para as reações de decomposição de peróxido em reações com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> .....	89
<b>Tabela 12.</b> Resultados da oxidação da <i>o</i> -dianisidina catalisada pelos complexos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> medidos em 10 minutos.....	100
<b>Tabela 13.</b> Resultados obtidos de % de O <sub>2</sub> produzido, número de turnover <sup>a</sup> e velocidade inicial para as reações usando o composto <b>2</b> [Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> como catalisador na presença da <i>o</i> -dianisidina.....	102
<b>Tabela 14.</b> Resultados obtidos na catálise dos três compostos binucleares <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> , frente à oxidação do ciclo-octeno, com diferentes oxidantes, à temperatura ambiente (T.A.), em DCM:MeCN (1:1) e 6 horas de reação.....	108
<b>Tabela 15.</b> Resultados obtidos com o composto <b>1</b> , frente à oxidação do ciclo-octeno, com tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1), acetona como solvente, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante e 6 horas de reação.....	109
<b>Tabela 16.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente à oxidação do ciclo-octeno, no estudo da variação da concentração de PhIO, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) e 6 horas de reação.....	110
<b>Tabela 17.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente à oxidação do ciclo-octeno, no estudo da variação da concentração do substrato, à temperatura ambiente, PhIO como oxidante, DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.....	111
<b>Tabela 18.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente à oxidação do	

cicloexeno, no estudo da variação da concentração de PhIO, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.....	115
<b>Tabela 19.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente à oxidação do cicloexeno, no estudo da variação da concentração do cicloexeno, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente, 6 horas de reação e PhIO como oxidante.....	116
<b>Tabela 20.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> , frente à oxidação do cicloexeno, em diferentes proporções catalisador:oxidante:substrato e tempos de reação, em MeCN como solvente e TBHP (meio aquoso) como oxidante.....	118
<b>Tabela 21.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> frente à oxidação do cicloexeno, a 75 °C, TBHP (em tolueno) como oxidante, 6 horas de reação, em MeCN:Tolueno (1:1) como solvente e proporção molar catalisador:oxidante:substrato 1:100:1000.....	118
<b>Tabela 22.</b> Resultados obtidos com os compostos <b>1</b> e <b>2</b> , frente à oxidação do cicloexeno, em diferentes proporções catalisador:oxidante:substrato e tempos de reação, em DCM:MeCN (1:1) como solvente e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante.....	119
<b>Tabela 23.</b> Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, em diferentes tempos de reação, T.A., DCM:MeCN (1:1), PhIO como oxidante e proporção de catalisador:PhIO:ciclo-octeno (mol) - 1:10:1000.....	123
<b>Tabela 24.</b> Resultados obtidos com os sólidos <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> e <b>SGA-1</b> no estudo da variação da concentração do PhIO, frente à oxidação do ciclo-octeno, à T.A., em DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.....	125
<b>Tabela 25.</b> Resultados obtidos com os sólidos <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> e <b>SGA-1</b> no estudo da variação da concentração do ciclo-octeno, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente, 6 horas de reação e PhIO como oxidante.....	126
<b>Tabela 26.</b> Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, a 75 °C, em tolueno como solvente, TBHP como oxidante e proporção molar de catalisador:TBHP:ciclo-octeno 1:100:1000.....	127
<b>Tabela 27.</b> Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, TA, acetona como solvente, tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) como aditivo, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante, 6 horas de reação e proporção molar catalisador:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :ciclo-octeno:tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) 1:1000:1000:100.....	128
<b>Tabela 28.</b> Resultados obtidos em reações com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, T.A., em DCM:MeCN (1:1) como solvente, PhIO como	

oxidante e proporção molar de complexo: PhIO:cicloexeno 1:10:1000.....	129
<b>Tabela 29.</b> Resultados obtidos no estudo da variação da concentração do PhIO, frente à oxidação do cicloexeno, à temperatura ambiente, em DCM/MeCN (1:1) e 6 horas de reação.....	131
<b>Tabela 30.</b> Resultados obtidos com os sólidos <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> e <b>SGA-1</b> no estudo da variação da concentração do cicloexeno, à T.A., em DCM:MeCN (1:1), 6 horas de reação e PhIO como oxidante.....	133
<b>Tabela 31.</b> Resultados obtidos em reações com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, 72-75 °C, em tolueno como solvente, TBHP como oxidante e proporção molar de catalisador: TBHP:cicloexeno 1:100:1000.....	135
<b>Tabela 32.</b> Resultados obtidos em reações com o catalisador heterogêneo ( <b>SGB-1</b> ) frente à oxidação do cicloexeno, em acetona como solvente, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante, temperatura ambiente, reação de 6 horas e com diferentes aditivos.....	137
<b>Tabela 33.</b> Resultados obtidos em reações com o catalisador <b>SGB-1</b> frente à oxidação do cicloexeno, em acetona, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante, à temperatura ambiente, reação de 6 horas e diferentes quantidades de co-catalisador.....	138
<b>Tabela 34.</b> Resultados obtidos em reações com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, em acetona como solvente, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante, à temperatura ambiente, reação de 6 horas e proporção molar 1:1000:1000:100 catalisador:oxidante:substrato: tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1/1).....	139
<b>Tabela 35.</b> Resultados obtidos no estudo da variação da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> frente à oxidação do cicloexeno com os catalisadores heterogêneos <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> , <b>SGB-3</b> , <b>SGA-1</b> e <b>SGA-3</b> em acetona, temperatura ambiente, reação de 6 horas e tampão ácido oxálico/ oxalato de sódio (1:1).....	139
<b>Tabela 36.</b> Resultados obtidos no estudo da variação da concentração de substrato frente à oxidação do cicloexeno com os catalisadores <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> , <b>SGB-3</b> , <b>SGA-1</b> e <b>SGA-3</b> em acetona, temperatura ambiente, reação de 6 horas e tampão ácido oxálico/ oxalato de sódio (1:1) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante.....	140
<b>Tabela 37.</b> Acoplamentos hiperfinos e giromagnéticos efetivos obtidos através de simulação para a espécie Mn <sup>III</sup> Mn <sup>IV</sup> formada através da reação do composto <b>1</b> com PhIO e ciclo-octeno a 77 K.....	155

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> (a) Representação do sítio ativo da catalase ( <i>L. plantarum</i> ); (b) Estrutura organizacional da catalase ( <i>L. plantarum</i> ) – diagrama de fitas do hexâmero .....	06
<b>Figura 2.</b> Interconversões entre os diferentes estados redox da enzima Manganês catalase. O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> age como oxidante e redutor de dois elétrons.....	07
<b>Figura 3.</b> Ciclo catalítico para a enzima manganês catalase, mostrando dois modos diferentes de coordenação para o peróxido de hidrogênio durante as etapas de oxidação e redução .....	07
<b>Figura 4.</b> Estrutura do centro binuclear de ferro da MMO, determinada por cristalografia de raio-X.....	12
<b>Figura 5.</b> Mecanismo proposto da oxidação do metano a metanol catalisado pela enzima MMO.....	13
<b>Figura 6.</b> Estrutura da metaloporfirina de primeira geração, [M(TPP)] tetrafenil porfirina (TPP).....	15
<b>Figura 7.</b> Estrutura do complexo Mn(salen).....	17
<b>Figura 8.</b> Estruturas de complexos análogos ao Mn(salen).....	18
<b>Figura 9.</b> Diagrama ORTEP de um dos confôrmeros do complexo catiônico [Mn(bpma)] <sup>2+</sup> .....	20
<b>Figura 10.</b> Proposta de estrutura de complexos de ferro e manganês com ligantes mistos descritos por Bhattacharya e colaboradores .....	21
<b>Figura 11.</b> Proposta de estrutura dos complexos de Mn <sup>III</sup> com ligantes mistos .....	22
<b>Figura 12.</b> Estrutura dos complexos mononuclear e bimetalicos .....	23
<b>Figura 13.</b> (a) Ligante tacn; (b) Ligante Me <sub>3</sub> -tacn; (c) Complexo tetranuclear de manganês; (d) Complexo binuclear de Mn <sup>III</sup> com pontes μ-acetato; (e) Complexo binuclear de Mn <sup>IV</sup> com pontes μ-oxo.....	25
<b>Figura 14.</b> Estrutura do complexo [Mn <sub>2</sub> (μ-O)(μ-OAc) <sub>2</sub> (TPTN)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 15.</b> Estrutura do complexo [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (2-OHsalpn) <sub>2</sub> ] .....	31
<b>Figura 16.</b> Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico .....	38
<b>Figura 17.</b> Esquema da reação de hidrólise do TEOS.....	40
<b>Figura 18.</b> Processos de condensação.....	40
<b>Figura 19.</b> Mecanismo da hidrólise catalisada por base.....	41
<b>Figura 20.</b> Mecanismo de condensação catalisado por base.....	41
<b>Figura 21.</b> Estrutura do ligante H <sub>3</sub> bbppnol.....	49
<b>Figura 22.</b> Produtos da oxidação da <i>o</i> -dianisidina.....	54

<b>Figura 23.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Ligante H <sub>3</sub> bbppnol; (b) Complexo <b>1</b> [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]; (c) Complexo <b>2</b> [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> e (d) Complexo <b>3</b> [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	62
<b>Figura 24.</b> Espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível dos compostos <b>1</b> [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ], <b>2</b> [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> e <b>3</b> [Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	64
<b>Figura 25.</b> Voltamogramas cíclicos dos compostos <b>1</b> e <b>3</b> em solução de acetonitrila, (v = 100 mV·s <sup>-1</sup> ), Com E <sub>1/2</sub> Fc <sup>+</sup> /Fc = 0,40 V vs Ag/AgCl. ....	65
<b>Figura 26.</b> Espectro de EPR do composto <b>1</b> [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ], em solução em acetonitrila medido à temperatura de 10 K.....	66
<b>Figura 27.</b> Estruturas propostas para os compostos <b>1</b> , <b>2</b> e <b>3</b> com base nas caracterizações.....	68
<b>Figura 28.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) <b>Si-1</b> ; (b) <b>SGB-1</b> ; (c) <b>SGA-1</b> ; (d) <b>Branco-Si</b> ; (e) <b>Branco-SGB</b> ; (f) <b>Branco-SGA</b> .....	69
<b>Figura 29.</b> Espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos: complexo <b>1</b> puro, <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> , <b>SGA-1</b> , <b>Branco-Si</b> e <b>Branco-SGB</b> .....	70
<b>Figura 30.</b> Espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos: complexo <b>2</b> puro, <b>Si-2</b> e <b>SGB-2</b> .....	71
<b>Figura 31.</b> Espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos: complexo <b>3</b> puro, <b>Si-3</b> , <b>SGB-3</b> e <b>SGA-3</b> .....	72
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de PXRD dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel básico..	72
<b>Figura 33.</b> Curvas de análise térmica (TGA e DSC): (a) Complexo <b>1</b> puro; (b) <b>Si-1</b> ; (c) <b>SGB-1</b> ; (d) <b>SGA-1</b> .....	74
<b>Figura 34.</b> Curvas de análise térmica (TGA e DSC): (a) <b>Branco-Si</b> ; (b) <b>Branco-SGB</b> ; (c) <b>Branco-SGA</b> .....	75
<b>Figura 35.</b> Curvas de análise térmica (TGA e DSC): (a) Complexo <b>2</b> puro; (b) <b>Si-2</b> ; (c) <b>SGB-2</b> .....	76
<b>Figura 36.</b> Curvas de análise térmica (TGA e DSC): (a) Complexo <b>3</b> puro; (b) <b>Si-3</b> ; (c) <b>SGB-3</b> ; (d) <b>SGA-3</b> .....	77
<b>Figura 37.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) complexo <b>1</b> puro [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]; (b) sólido <b>4</b> .....	79
<b>Figura 38.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) complexo <b>3</b> puro [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ; (b) sólido <b>5</b> .....	80
<b>Figura 39.</b> Espectros eletrônicos qualitativos em solução de acetonitrila: (a) Complexo <b>1</b> [Mn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] e sólido <b>4</b> ; (b) Complexo <b>3</b> [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> e sólido <b>5</b> .....	81

<b>Figura 40.</b> Curvas de evolução de O <sub>2</sub> com o tempo, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (1) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>II</sup> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bbppnol)] com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	83
<b>Figura 41.</b> Curvas de evolução de O <sub>2</sub> com o tempo, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (2) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	84
<b>Figura 42.</b> Curvas de evolução de O <sub>2</sub> com o tempo, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (3) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	84
<b>Figura 43.</b> Espectros eletrônicos ao final de cada reação, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (1) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>II</sup> (μ-OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)]com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	85
<b>Figura 44.</b> Espectros eletrônicos ao final de cada reação, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (2) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (μ-OH) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	85
<b>Figura 45.</b> Espectros eletrônicos ao final de cada reação, em diversas concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0·10 <sup>-2</sup> (1:10) a 7,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> (1:700). Reações realizadas com o composto (3) [Mn <sup>III</sup> Mn <sup>III</sup> (μ-OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub> com concentração de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> ...	86
<b>Figura 46.</b> Gráfico da variação da concentração do substrato <i>versus</i> a velocidade inicial dos complexos 1, 2 e 3. Reações realizadas com concentração de complexo constante de 1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> .....	87
<b>Figura 47.</b> Curvas de saturação obtidas através da equação de Michaelis-Menten para os dados de variação de velocidade inicial de reações de decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com os compostos 1 e 2.....	87
<b>Figura 48.</b> Ajuste linear dos dados de variação da velocidade inicial <i>versus</i> a concentração do peróxido em reações catalisadas pelo composto 3.....	90
<b>Figura 49.</b> Gráfico da variação da concentração dos complexos 1, 2 e 3 <i>versus</i> a velocidade inicial. Reações realizadas com concentração de substrato constante (1,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Figura 50.</b> Espectros de EPR em solução de MeCN a 77 K, na proporção em quantidade de matéria de 1 Complexo:100 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> de complexo e 1,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ): (a) Complexo 1; (b) Complexo 2; (c) Complexo 3.....	93
<b>Figura 51.</b> Variação do espectro eletrônico para reações do complexo 1 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nas proporções molares de composto 1: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de: (a) 1:1000 (1,0·10 <sup>-3</sup> :1,0 mol·L <sup>-1</sup> ); (b) 1:100 (1,0·10 <sup>-3</sup> :1,0·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> ); A reações foram acompanhadas por 60 minutos.....	94



- Figura 52.** Variação do espectro eletrônico para reações do complexo **2** com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas proporções molares de composto **2**: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de: (a) 1:1000 (1,0·10<sup>-3</sup>:1,0 mol·L<sup>-1</sup>); (b) 1:100 (1,0·10<sup>-3</sup>:1,0·10<sup>-1</sup> mol·L<sup>-1</sup>); A reações foram acompanhadas por 60 minutos..... 95
- Figura 53.** Variação do espectro eletrônico para reações do complexo **3** com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas proporções molares de composto **3**: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de: (a) 1:1000 (1,0·10<sup>-3</sup>:1,0 mol·L<sup>-1</sup>); (b) 1:100 (1,0·10<sup>-3</sup>:1,0·10<sup>-1</sup> mol·L<sup>-1</sup>); A reações foram acompanhadas por 60 minutos..... 95
- Figura 54.** Acompanhamento da variação de absorbância do sistema de reação de oxidação da *o*-dianisidina catalisada pelo complexo [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub>. Proporção molar de catalisador:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:100:100)..... 100
- Figura 55.** Curvas de evolução de O<sub>2</sub> com o tempo para decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença e na ausência do substrato *o*-dianisidina, catalisado pelo complexo **2**; (a) sem *o*-dianisidina, proporção complexo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:100; (b) com *o*-dianisidina, proporção complexo:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:10:100; (c) com *o*-dianisidina, proporção complexo:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:100:100; [complexo]= 1,0·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> ..... 102
- Figura 56.** Espectros de EPR em solução de MeCN a 77 K, com proporção composto 1: *o*-dianisidina: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (a) 1:10:10; (b) 1:10:1000; [complexo]= 1,0·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> ..... 103
- Figura 57.** Espectros de EPR em solução de MeCN a 77 K, com proporção 1:10:1000 composto:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (a) Composto **2**; (b) Composto **3**; [complexo]= 1,0·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> ..... 104
- Figura 58.** Investigação do tempo ideal de reação de oxidação do ciclo-octeno, com PhIO, catalisada pelos compostos **1**, **2** e **3**. (a) Através de alíquotas; (b) Estudo através de reações independentes; Condições de reação: solvente - DCM:MeCN 1:1; relação de quantidade de matéria - catalisador:PhIO:substrato 1:10:1000; temperatura ambiente..... 106
- Figura 59.** (a) Estudo da variação da quantidade de oxidante (PhIO) e (b) do substrato (ciclo-octeno), para os três compostos, com tempo de reação de 6 horas..... 110
- Figura 60.** Influência do tempo de reação na oxidação do cicloexeno, com PhIO, catalisada pelos compostos **1**, **2** e **3**. (a) Através de extração de alíquotas; (b) Estudo através de reações independentes; Condições de reação: solvente - DCM:MeCN (1:1), T.A., relação de quantidade de matéria - catalisador:PhIO:substrato 1:10:1000... 113
- Figura 61.** (a) Estudo da variação da quantidade de oxidante (PhIO) e (b) do substrato (cicloexeno), para os três compostos, com tempo de reação de 6 horas..... 116
- Figura 62.** Estudo do comportamento da formação dos produtos da oxidação do cicloexeno, com a adição sucessiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalisada pelos (a) compostos **1**, (b) **2**.. 120
- Figura 63.** Possíveis caminhos para a clivagem da ligação O-O do TBHP: (a) simples ligação do TBHP para formar o complexo M<sup>n+</sup>-OOTB (b) clivagem heterolítica levando

à formação de uma espécie de alta valência $M=O$ ; (c) clivagem homolítica levando a formação do radical $TBO^{\bullet}$ .....	121
<b>Figura 64.</b> Influência do tempo de reação na oxidação do ciclo-octeno, com PhIO como oxidante, catalisada pelos sólidos <b>Si-1</b> , <b>Si-2</b> , <b>Si-3</b> , <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> , <b>SGB-3</b> , <b>SGA-1</b> e <b>SGA-3</b> . Condições de reação: solvente - DCM:MeCN (1:1), T.A., relação de quantidade de matéria - catalisador:PhIO:substrato 1:10:1000.....	124
<b>Figura 65.</b> (a) Estudo da variação da quantidade de oxidante (PhIO) e (b) do substrato (ciclo-octeno), para os sólidos <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> e <b>SGA-1</b> , com tempo de reação de 6 horas.....	125
<b>Figura 66.</b> (a) Estudo da variação da quantidade de oxidante (PhIO) (b) e do substrato (cicloexeno), para os sólidos <b>Si-1</b> , <b>SGB-1</b> e <b>SGA-1</b> , com tempo de reação de 6 horas.....	132
<b>Figura 67.</b> (a) Estudo da variação da quantidade de oxidante ( $H_2O_2$ ) (b) e do substrato (cicloexeno), para os catalisadores heterogêneos obtidos através do processo sol-gel, com tempo de reação de 6 horas.....	139
<b>Figura 68.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>Si-1</b> , <b>Si-2</b> e <b>Si-3</b> frente à epoxidação do ciclo-octeno, usando PhIO como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000, tempo de reação de 6 horas.....	144
<b>Figura 69.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> e <b>SGB-3</b> frente à epoxidação do ciclo-octeno, usando PhIO como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000, tempo de reação de 6 horas.....	145
<b>Figura 70.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>Si-1</b> , <b>Si-2</b> e <b>Si-3</b> frente à epoxidação do cicloexeno, usando PhIO como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000, tempo de reação de 6 horas.....	146
<b>Figura 71.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> e <b>SGB-3</b> frente à epoxidação do cicloexeno, usando PhIO como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000, tempo de reação de 6 horas.....	146
<b>Figura 72.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>Si-1</b> , <b>Si-2</b> e <b>Si-3</b> frente à epoxidação do cicloexeno, usando TBHP como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:100:1000, tempo de reação de 1 hora.....	147
<b>Figura 73.</b> Estudo de reutilização dos catalisadores <b>SGB-1</b> , <b>SGB-2</b> e <b>SGB-3</b> frente à epoxidação do cicloexeno, usando TBHP como oxidante, na razão molar catalisador:oxidante:substrato de 1:100:1000, tempo de reação de 3 hora.....	147
<b>Figura 74.</b> a) Voltamograma cíclico do complexo <b>1</b> em MeCN:DCM (1:1) ( $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L <sup>-1</sup> ). b) Voltamograma cíclico do complexo <b>1</b> após a adição de PhIO (1:10). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo:	

platina; eletrólito suporte: TBAPF <sub>6</sub> (0,1 mol·L <sup>-1</sup> ); velocidade de varredura: 100 mV·s <sup>-1</sup> ..	149
<b>Figura 75.</b> a) Voltamograma cíclico do complexo <b>2</b> em MeCN:DCM (1:1) (1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> ); b) Voltamograma cíclico do complexo <b>2</b> após adição do PhIO (1:10); c) Voltamograma cíclico do complexo <b>2</b> após 24 horas da adição do PhIO (1:10). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: TBAPF <sub>6</sub> (0,1 mol·L <sup>-1</sup> ); velocidade de varredura: 100 mV·s <sup>-1</sup> ..	150
<b>Figura 76.</b> a) Voltamograma cíclico do complexo <b>3</b> em MeCN:DCM (1:1) (1,0·10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> ); b) Voltamograma cíclico do complexo <b>3</b> após adição do PhIO (1:10); c) Voltamograma cíclico do complexo <b>3</b> após 24 horas da adição do PhIO (1:10). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: TBAPF <sub>6</sub> (0,1 mol·L <sup>-1</sup> ); velocidade de varredura: 100 mV·s <sup>-1</sup> ..	151
<b>Figura 77.</b> Espectros eletrônicos das reações em solução de MeCN:DCM (1:1), (a) Complexo <b>1</b> : PhIO – relação molar 1:10; (b) Complexo <b>1</b> :PhIO:cicloexeno – relação molar 1:10:1000.....	153
<b>Figura 78.</b> Espectros eletrônicos das reações em solução de MeCN:DCM (1:1), (a) Complexo <b>2</b> : PhIO – relação molar 1:10; (b) Complexo <b>2</b> :PhIO: ciclo-octeno – relação molar 1:10:1000.....	153
<b>Figura 79.</b> Espectros eletrônicos das reações em solução de MeCN:DCM (1:1). (a) Complexo <b>3</b> : PhIO – relação molar 1:10; (b) Complexo <b>3</b> :PhIO:ciclo-octeno – relação molar 1:10:1000.....	154
<b>Figura 80.</b> Espectros de EPR em solução de MeCN:DCM (1:1), das reações do complexo <b>1</b> na presença apenas do oxidante, relação molar 1:10 complexo :oxidante {(a) em que (i) complexo <b>1</b> puro; (ii-v) após a adição do oxidante nos tempos 15 min, 1, 6 e 7 horas} e na presença do oxidante e ciclo-octeno, relação molar 1:10:1000 complexo: PhIO: ciclo-octeno {(b) (i) complexo <b>1</b> puro; (ii-v) após a adição do PhIO e ciclo-octeno nos tempos de reação 15 min, 1, 6 e 7 horas}. Parâmetros experimentais: frequência de microondas, 9,435511 GHz; temperatura 77K; potência de microondas, 20 mW.....	156
<b>Figura 81.</b> Espectros de EPR em solução de MeCN:DCM (1:1), das reações do complexo <b>2</b> na presença apenas do oxidante, relação molar 1:10 complexo:oxidante {(a) em que (i) complexo <b>2</b> puro; (ii-v) após a adição do oxidante nos tempos 15 min, 1, 6 e 7 horas} e na presença do oxidante e ciclo-octeno, relação molar 1:10:1000 complexo: PhIO: ciclo-octeno {(b) (i) complexo <b>2</b> puro; (ii-v) após a adição do PhIO e ciclo-octeno nos tempos de reação 15 min, 1, 6 e 7 horas}. Parâmetros experimentais: frequência de microondas, 9.435511 GHz; temperatura 77K; potência de microondas, 20 mW.....	157

- Figura 82.** Espectros de EPR em solução de MeCN:DCM (1:1), das reações do complexo **3** na presença apenas do oxidante, relação molar 1:10 complexo :oxidante {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do oxidante nos tempos 15 min, 1, 6 e 7 horas} e na presença do oxidante e ciclo-octeno, relação molar 1:10:1000 complexo: PhIO: ciclo-octeno {(b) (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do PhIO e ciclo-octeno nos tempos de reação 15 min, 1, 6 e 7 horas}. Parâmetros experimentais: frequência de microondas, 9.435511 GHz; temperatura 77K; potência de microondas, 20 mW..... 158
- Figura 83.** Espectro da solução congelada da espécie binuclear  $Mn^{III}Mn^{IV}$ ; Experimental (a) e simulado (b); Parâmetros experimentais: frequência de microonda, 9,435511 GHz; temperatura 77K; amplitude de modulação do campo, 3,6 G; potência de microonda, 20 mW; tempo de conversão, 655.36 ms por ponto; constante de tempo 2.62 s e 2048 pontos de resolução..... 159
- Figura 84.** Espectros eletrônicos das reações em solução de acetona. (a) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :ciclo-octeno – relação molar 1:10:1000; (b) Complexo **1**: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo – relação molar 1:10:1000:100; (c) Complexo **1**:  $H_2O_2$  – relação molar 1:10; (d) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :aditivo – relação molar 1:10:100..... 161
- Figura 85.** Espectros eletrônicos das reações em solução de acetona. (a) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :ciclo-octeno – relação molar 1:100:1000; (b) Complexo **1**: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo – relação molar 1:100:1000:100; (c) Complexo **1**:  $H_2O_2$  – relação molar 1:100; (d) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :aditivo – relação molar 1:100:100..... 162
- Figura 86.** Espectros eletrônicos das reações em solução de acetona. (a) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :ciclo-octeno – relação molar 1:1000:1000; (b) Complexo **1**: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo – relação molar 1:1000:1000:100; (c) Complexo **1**:  $H_2O_2$  – relação molar 1:1000; (d) Complexo **1**:  $H_2O_2$ :aditivo – relação molar 1:1000:100..... 163
- Figura 87.** Espectros eletrônicos da reação em solução de acetona do complexo **1** e aditivo na relação molar 1 complexo: 100 aditivo..... 164
- Figura 88.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **1** com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **1**; (ii) **1** com aditivo (1:100); (iii) **1** com aditivo e ciclo-octeno (1:100:1000); (iv-vi) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000:100 complexo:  $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo}; {(b) (i) complexo **1**; (ii) **1** com ciclo-octeno (1:1000); (iii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000 complexo:  $H_2O_2$ :ciclo-octeno}..... 166
- Figura 89.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **1** na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido

oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **1** puro; (ii) **1** com aditivo (1:100); (iii-v) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 20 min, 5 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:aditivo}; {(b) (i) complexo **1** puro; (ii-v) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}..... 167

**Figura 90.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **2** com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **2** puro; (ii) **2** com aditivo (1:100); (iii) **2** com aditivo e ciclo-octeno (1:100:1000); (iv-vi) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000:100 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ciclo-octeno:aditivo}; {(b) (i) complexo **2** puro; (ii) **2** com ciclo-octeno (1:1000); (iii-vi) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ciclo-octeno}..... 168

**Figura 91.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **2** na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **2** puro; (ii) **2** com aditivo (1:100); (iii-vi) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 5 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:aditivo}; {(b) (i) complexo **2** puro; (ii-v) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}..... 169

**Figura 92.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **3** com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com aditivo (1:100); (iii) **3** com aditivo e ciclo-octeno (1:100:1000); (iv-vi) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000:100 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ciclo-octeno:aditivo}; {(b) (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com ciclo-octeno (1:1000); (iii-vi) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ciclo-octeno}..... 170

**Figura 93.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **3** na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com aditivo (1:100); (iii-v) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:aditivo}; {(b) (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}..... 171

**Figura 94.** Espécies ativas Mn-Me<sub>3</sub>-tacn na presença dos tampões acetato (I) e

oxalato (II).....	173
<b>Figura 95.</b> Proposta de estruturas de espécies intermediárias presentes no meio de reação catalisador: peróxido: ciclo-octeno: aditivo.....	175

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS GERAIS

---

<b>benzimpn</b>	<i>N,N,N',N'</i> -tetraquis(2-metilenobenzoimidazol)-1,3-diamonopropano-2-ol
<b>bipy</b>	2,2'-bipiridil
<b>bpia</b>	bis(picolil)( <i>N</i> -metilimidazol-2-il)amina
<b>bpma</b>	<i>N,N'</i> bis (2-piridilmetil) amina
<b>CG</b>	cromatografia gasosa
<b>DCM</b>	diclorometano
<b>Diol</b>	1,2-cicloexanodiol
<b>DSC</b>	calorimetria diferencial de varredura
<b>EPR</b>	ressonância paramagnética eletrônica
<b>ESI-MS</b>	espectrometria de massa
<b>EtOAc</b>	acetato de etila
<b>EtOH</b>	etanol
<b>Fe(TDCSPP)Cl</b>	cloreto de meso tetra-2,6-dicloro-3-sulfonatofenil porfirina de Fe (III)
<b>Fe(TDFSPP)Cl</b>	cloreto de meso tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonatofenil-porfirina de Fe (III)
<b>FeTMPy-PCl<sub>5</sub></b>	penta cloreto de meso-tetrakis(4- <i>N</i> -metilpiridil)porfirina ferro(III)
<b>FeTPPCI</b>	cloreto de meso-tetrafenilporfirina ferro(III)
<b>FTIR</b>	espectroscopia vibracional na região do infravermelho
<b>Glu</b>	Glutamato
<b>H<sub>2</sub>amp</b>	<i>N</i> -(hidroxifenil)salicildimina
<b>H<sub>2</sub>app</b>	<i>N</i> -(hidroxifenil) piridina-2- carboxaldimin
<b>Hbbml</b>	2-[bis(2-benzimidazolilmetil)amino]etanol
<b>H<sub>3</sub>bbppnol</b>	<i>N,N'</i> -bis(2-hidroxibenzil)- <i>N,N'</i> -bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina
<b>HDL</b>	hidróxido duplo lamelar
<b>H<sub>3</sub>(2-OHsalpn)</b>	<i>N,N'</i> -bis(salicilidene)-2-hidroxi-1,3-diaminopropano

<b>HRP</b>	horseradish peroxidase
<b>H<sub>2</sub>salpn</b>	<i>N,N'</i> -bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano
<b>H-salpentn</b>	<i>N,N'</i> - di-salicilideno-1,5-pentanodiamina
<b>Htol</b>	ácido <i>o</i> -toluico
<b>k<sub>cat</sub></b>	constante de velocidade
<b>K<sub>m</sub></b>	constante de Michaelis-Menten
<b><i>L. plantarum</i></b>	<i>Lactobacillus plantarum</i>
<b>LIP</b>	Lignina peroxidase
<b>MeCN</b>	Acetonitrila
<b>5-Me-salpentOH</b>	5,5-dimetil-1,5-bis(salicilidenoimino)pent-3-ol
<b>MMO</b>	metano monooxigenases
<b>MNR</b>	ressonância magnética nuclear
<b>Mn</b>	manganês
<b>Mn catalase</b>	Manganês catalase
<b>MnP</b>	Manganês peroxidase
<b>Mn(PFTDCCl<sub>8</sub>PP)</b>	7,8,12,13,17,18-octacloro-5-(pentafluorfenil)-10,15-20-tri(2,6-diclorofenil) porfirina manganês (III)
<b>MeOH</b>	metanol
<b>Me<sub>3</sub>-tacn</b>	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano
<b>NAPH</b>	1,8-di-naftalato
<b>2-OHpicpn</b>	<i>N,N'</i> -bis-1,3-(picolilamina)propan-2-ol
<b><i>N</i>-OH-sal</b>	<i>N</i> -hidroxifenil-salicilidenoanina
<b>2-OHsalpnH<sub>2</sub></b>	1,3-bis(salicilidenoimina)propan-2-ol
<b>2-OH(5-Xsal)pnH<sub>2</sub></b>	1,3-bis(5-X- salicilideno imina)propan-2-ol
<b>OEC</b>	complexo de evolução de oxigênio
<b>PhIO</b>	iodosilbenzeno
<b>PhI</b>	iodobenzeno
<b>PSII</b>	fotossistema II



<b>P-450</b>	citocromo P-450
<b>PXRD</b>	difratometria de raios-X (pó)
<b>pyren</b>	bis(2-piridinacarboxialdeído)-1,2etilenodiimina
<b>Salen</b>	<i>N,N'</i> bis(2-hidroxibenzil) etilenodiimina
<b>SGA</b>	Sol gel ácido
<b>SGB</b>	sol gel básico
<b>Si</b>	sílica
<b>SOD</b>	superóxido dismutase
<b>T.A.</b>	temperatura ambiente
<b>Tacn</b>	1,4,7-triazaciclonoano
<b><i>T. álbum</i></b>	<i>Thermoleophilum álbum</i>
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
<b>TBHP</b>	Terc-butíldroperóxido
<b>TCLM</b>	transferência de carga ligante metal
<b>TEOS</b>	tetraetoxissilano
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>TON</b>	número de turnover
<b>TPTN</b>	<i>N,N,N',N'</i> tetraquis (2-piridilmetil) propano-1,3-diamina
<b>TTP</b>	<i>meso</i> -tetra-fenilporfirina
<b><i>T. thermophilus</i></b>	<i>Thermus thermophilus</i>
<b>UV-Vis</b>	espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
<b>v<sub>0</sub></b>	velocidade inicial da reação
<b>ε</b>	absortividade molar

**Obs. 1:** As técnicas utilizadas serão representadas utilizando-se o nome (por extenso) em português e as correspondentes siglas em inglês.

## RESUMO

---

A química do manganês tem sido amplamente estudada por sua ocorrência em muitas enzimas envolvidas em reações de espécies de oxigênio. Para contribuir na elucidação dos processos químicos envolvidos nos compostos de manganês, dos sítios ativos de metaloenzimas e seus mecanismos de ação, três compostos binucleares de manganês inéditos com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol (*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propane diamine) foram sintetizados: ([Mn<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bbppnol)] (**1**), [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub> (**2**) and [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub>. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e medidas de condutividade. A enzima manganês-catalase, a qual atua no desproporcionamento do peróxido de hidrogênio, é encontrada em algumas bactérias. A síntese e caracterização de compostos de manganês como modelos bioinorgânicos da enzima manganês-catalase tem se intensificado nas últimas décadas. Nesse trabalho a reatividade dos compostos sintetizados como modelos da manganês-catalase foi estudada. A decomposição do peróxido de hidrogênio foi determinada por medidas volumétricas do gás dióxigênio produzido. A dependência das velocidades iniciais foi determinada com variação das concentrações dos reagentes (substrato e catalisador). Os três compostos são ativos frente à dismutação do peróxido de hidrogênio. Os compostos **1** e **2** apresentam uma cinética de saturação sendo os maiores valores de constante de atividade catalítica ( $k_{cat} = 8,2 \text{ s}^{-1}$ ) e afinidade ao substrato ( $k_{cat}/K_M = 51,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observados para o composto **1**. Para o composto **3** foi observada uma dependência de primeira ordem ( $k = 11,1 \text{ s}^{-1}$ ) da concentração do substrato. Os três compostos foram usados também como catalisadores na reação de oxidação da orto-dianisidina, um substrato-modelo da degradação da lignina, de forma a testá-los como compostos-modelo da enzima manganês-peroxidase. A oxidação do substrato foi observada com taxas de conversão entre 10-37%. Os complexos foram imobilizados em sílica por adsorção ou encapsulamento pelo método sol-gel. Os sólidos obtidos foram caracterizados por análises termogravimétricas (TG e DSC), espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e vibracional (IV), e difração de raios-X. A ação catalítica dos três compostos frente a reações de epoxidação foi determinada em meios homogêneo e heterogêneo. Os complexos atuam como catalisadores de epoxidação para os substratos cicloexeno (26-39%) e ciclo-octeno (29-74%). Os sólidos contendo os complexos imobilizados foram recuperados do meio de reação e reutilizados mantendo sua atividade catalítica.

**Palavras-chave:** complexos de manganês, catalases, monooxigenases, oxidação, catálise homogênea, catálise heterogênea, epoxidação.

## ABSTRACT

---

The chemistry of manganese has been extensively studied because of its occurrence in active sites of several enzymes involved in reaction with dioxygen species. In order to contribute to the understanding of the chemistry involved on manganese compounds, the elucidation of active site of metalloenzymes and their mechanisms of action, three binuclear manganese compounds unpublished were synthesized with the ligand H<sub>3</sub>bbppnol (N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)-2-ol-1,3-propanediamine): ([Mn<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bbppnol)] (1), [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub> (2) and [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub> (3). The complexes were characterized by elemental analysis; infrared, electronic (UV-VIS) and EPR spectroscopy; and conductivity measurements. Manganese-catalase is an enzyme found in some bacteria which disproportionate hydrogen peroxide. The synthesis and characterization of manganese compounds as bioinorganic models for the manganese-catalase has been improved in the past decades. In this work the reactivity of the synthesized compounds as models for manganese-catalase was studied. The decomposition of hydrogen peroxide was determined by volumetric determination of dioxygen gas produced. The dependence of the initial rates was examined varying the concentration of the reagents (substrate and catalyst). The three compounds are active in hydrogen peroxide dismutation. Compounds 1 and 2 have shown saturation kinetics with the highest catalytic constant ( $k_{\text{cat}} = 8.2 \text{ s}^{-1}$ ) and substrate affinity ( $k_{\text{cat}}/K_M = 51.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) observed for compound 1. For compound 3 a first order dependence ( $k = 11.1 \text{ s}^{-1}$ ) on substrate concentration was observed. The three compounds were also used as catalysts in the oxidation of orto-dianisidine, a model-substrate for lignin degradation testing the complexes as model-compounds for manganese-peroxidase. Oxidation of this substrate was observed with conversion rates between 10-37%. The complexes were immobilized on silica by either adsorption or entrapment via a sol-gel route. The obtained solids were characterized by thermogravimetric analyses (TG and DSC), UV-Visible and infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. The catalytic performance of the binuclear manganese complexes in epoxidation reactions were evaluated for both homogeneous and heterogeneous systems. The catalytic investigation revealed that the complex performs well as an epoxidation catalyst for the substrates cyclohexene (26-39%) and cyclooctene (29-74%). The solids containing the immobilized complex can be recovered from the reaction medium and reused, maintaining good catalytic activity.

Keywords: manganese complexes, catalases, monooxygenases, oxidation, homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis, epoxidation.

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

---

Diferente do mundo mineral simples e estático, os organismos vivos baseiam-se em estruturas muito mais complexas. Nesse cenário, os elementos inorgânicos desempenham papéis fundamentais nos sistemas biológicos, auxiliando no transporte e captação de gases atmosféricos, no armazenamento de energia, em mecanismos de transporte de íons que mantém o equilíbrio osmótico, etc. Estes elementos formam as estruturas de sustentação da vida [1].

Na crosta terrestre, predominam os elementos mais leves, como hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e fósforo, na extensão de 1 a 60%, seguidos por sódio, potássio, magnésio, cálcio, enxofre e cloro, no intervalo de 0,01 a 1%. As abundâncias dos metais de transição do bloco d na crosta terrestre variam consideravelmente, como mostrado na Tabela 1. O ferro é o mais comum entre os metais de transição (6,30% da massa das rochas da crosta terrestre). O titânio (0,66%) e o manganês (0,11%) também são bastante abundantes, ao passo que alguns dos metais de transição mais pesados, especialmente rutênio, ósmio, ródio, irídio e ouro são um tanto raros estando presentes na escala de traços [1, 2].

**Tabela 1.** Abundâncias estimadas de alguns elementos de transição na crosta terrestre [2].

Elementos	Ocorrência (ppm) <sup>a</sup>
Fe	63.000
Ti e Mn	1.100-6.600
V, Cr, Co, Cu e Zn	30-190
Ru, Os, Rh, Ir e Au	0,0007-0,003

<sup>a</sup> Os valores numéricos são em partes por milhão (ppm).

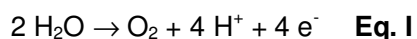
Devido à grande importância da presença dos íons metálicos nos sistemas vivos, os princípios da Química Inorgânica tornaram-se extremamente importantes para o entendimento dos sistemas biológicos. Como resultado, troca de idéias entre os químicos inorgânicos e os bioquímicos conduziu ao crescimento e ao reconhecimento de uma outra área da química chamada Química Bioinorgânica. Assim, como os conhecimentos de reações e de estruturas inorgânicas auxiliam no entendimento de processos biológicos, as estruturas presentes na natureza estimularam a síntese e a caracterização de novos compostos inorgânicos, chamados compostos biomiméticos. Esses compostos estão sendo

constantemente estudados e projetados para melhorar o conhecimento sobre as funções dos metais e dos ligantes na natureza.

As pesquisas atuais estudam as biomoléculas visando explorar suas potencialidades na síntese de fármacos, conversão de energia solar, na espectroscopia, na nanotecnologia, processos de química fina, etc. Uma das aplicações de maior interesse comercial dos sistemas biomiméticos está diretamente ligada à produção de novos catalisadores. Nos dias atuais os catalisadores possuem uma importância econômica indiscutível. Eles contribuíram para o melhoramento de várias reações feitas em escala industrial e para a melhoria da qualidade de vida da sociedade como um todo. A nova tendência das pesquisas está relacionada à descoberta de novos materiais e inovações nos processos químicos catalíticos, procurando descobrir novos mecanismos mais seletivos e com maior rendimento.

### 1.1 O manganês no meio biológico

A importância do sódio, do cálcio ou do ferro é reconhecida há muito tempo. Existem, entretanto, muitos outros elementos que da mesma forma são importantes e necessários à vida. Dentre eles podemos destacar o manganês (Mn) cuja presença em bactérias, plantas e animais é essencial aos mecanismos de vários processos metabólicos. Algumas das reações nas quais o manganês participa são até mesmo a base da vida no planeta, como por exemplo, no fotossistema II que ocorre nos cloroplastos dos vegetais em que ocorre a oxidação da água com a conseqüente produção do oxigênio (Equação I)[3].

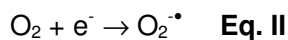


O manganês é um íon essencial para a ação de uma variedade de enzimas [4]. São importantes as reações de proteção das estruturas biológicas, como os desproporcionamentos de superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A evolução elegeu o Mn provavelmente porque este elemento pode facilmente assumir todos os estados redox entre +II e +V quando coordenado a ligantes como oxigênio e nitrogênio [5]. Sua reatividade envolve vários estados de oxidação sendo os mais estáveis +2( $d^5$ ), +3( $d^4$ ), +4( $d^3$ ) e +7( $d^0$ ) [6]. Além disso, a nuclearidade das estruturas que contém Mn (1, 2, 4,...) tem um papel decisivo em vários processos [5].

### 1.1.1 O manganês e o oxigênio

O manganês está muito envolvido em processos redox com oxigênio. Tanto na decomposição de espécies reativas ( $O_2^{\cdot-}$  e  $H_2O_2$ ) através das enzimas manganês superóxido dismutase e catalases, como na produção do oxigênio no complexo de evolução de oxigênio (OEC) [7]. Ainda algumas enzimas utilizam o oxigênio na oxidação de substratos orgânicos como as peroxidases e oxigenases.

O oxigênio, na forma de  $^3O_2$ , é cineticamente inerte apesar de ser um oxidante energeticamente muito potente. Seu poder oxidativo é realizado pela formação das espécies “oxigênio-ativo”, como o oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e seus equivalentes reduzidos, o radical superóxido, peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila ( $OH^{\cdot}$ ). A adição de um elétron a uma molécula de oxigênio no estado fundamental leva à formação do radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) (Equação II)[7].

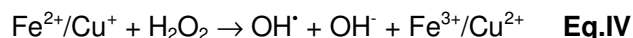


O radical superóxido ao receber mais um elétron e dois íons hidrogênio forma o peróxido de hidrogênio, através do processo chamado dismutação. Essa reação é catalisada pela enzima superóxido dismutase (SOD) que é encontrada em quantidades elevadas nas células de mamíferos (Equação III) [7].



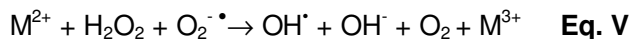
O peróxido de hidrogênio na presença de um elétron e um íon hidrogênio forma o radical hidroxil ( $OH^{\cdot}$ ), que é o mais reativo dos intermediários. No meio biológico pode reagir e alterar qualquer estrutura celular que esteja próxima e assim influenciar enzimas, membranas ou ácidos nucleicos.

O radical hidroxil pode ser formado quando o peróxido de hidrogênio reage com íons ferro ou cobre (Equação IV). A reação é conhecida como Reação de Fenton.



Os íons de metais de transição ( $M^{2+}$ ) podem também catalisar a reação entre peróxido de hidrogênio e superóxido, levando também à produção do radical hidroxil (Equação V), a chamada Reação de Haber-Weiss.



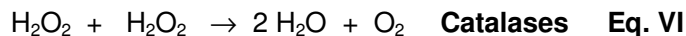


Manusear o oxigênio ativo é o principal desafio tanto *in vivo* [9] como em reações de oxidação catalisadas [10], um desafio que frequentemente emprega mediadores catalíticos para controlar seu poder oxidativo. *In vivo*, a habilidade de controlar todas as formas de oxigênio ativo é crucial para a proteção celular. Qualquer desequilíbrio na decomposição de espécies de oxigênio ativo conduz ao estresse oxidativo celular, e em última instância, a perda de viabilidade celular. Os mecanismos pelos quais a natureza difunde o oxigênio ativo envolvem o desproporcionamento seguro das espécies ativas para as espécies de oxigênio inerte como  $^3O_2$  e  $H_2O$ , através de enzimas como a superóxido dismutase e catalases [11]. As enzimas catalases utilizam sítios ativos binucleares de manganês para realizar estas reações. Uma característica estrutural fundamental dessas enzimas é a presença de grupos carboxilatos que formam pontes entre os centros de manganês [10].

## 1.2 Catalases

O peróxido de hidrogênio é gerado nas células a partir da redução das moléculas de superóxido e dióxigênio. As moléculas de peróxido formadas são tóxicas e podem provocar uma série de patologias como isquemia, diabetes, câncer e envelhecimento. Tanto os organismos procariontes como os eucariontes apresentam mecanismos para consumir o peróxido formado. Entre esses mecanismos destaca-se a atuação das enzimas catalases [12].

As catalases agem como um mecanismo de sobrevivência para células vivas, catalisando o desproporcionamento de metabólitos de oxigênio tóxico, peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (Equação VI). Este tipo de função antioxidante é essencial a todos os organismos que são expostos ao dióxigênio, que prontamente formam peróxido de hidrogênio tanto enzimaticamente, através da ação das oxidases, quanto não enzimaticamente, como um produto favorecido na respiração ou autooxidação de produtos celulares. O peróxido de hidrogênio exerce o seu efeito tóxico em uma variedade de condições, incluindo a ativação de íons de metais de transição, como por exemplo, na reação Fenton (Equação IV), produzindo radicais hidroxilas e danificando o DNA.

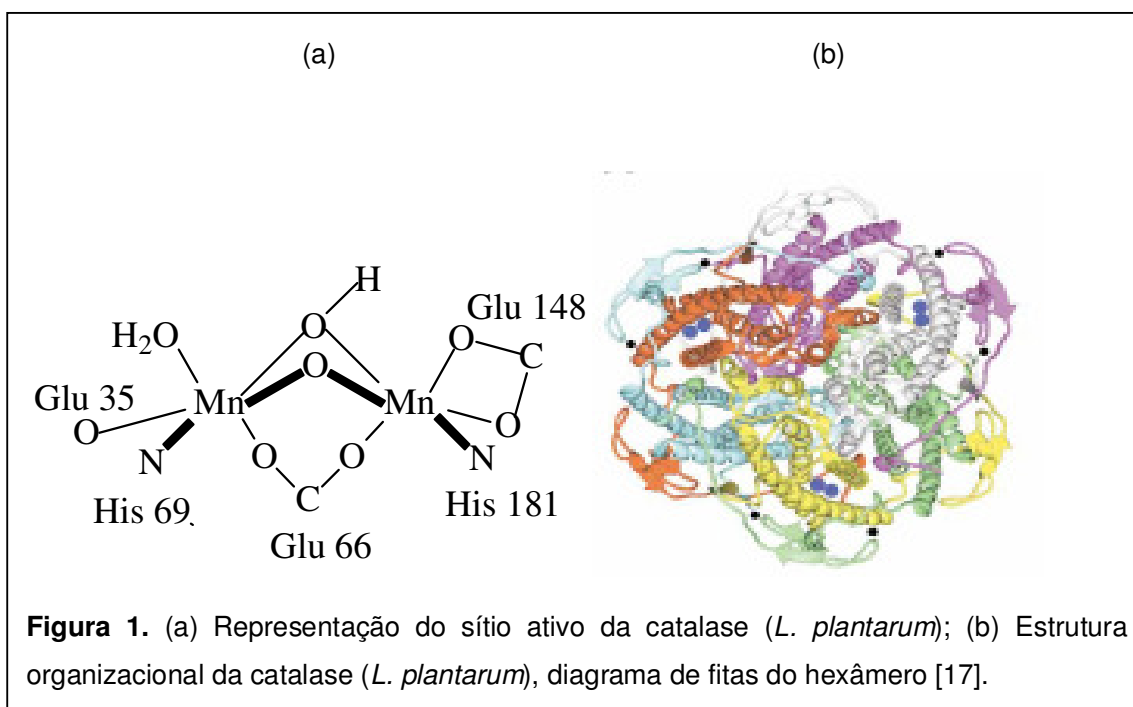


As catalases têm evoluído em duas famílias diferentes de proteínas, levando a estruturas diferentes em cofator exigido (heme ou não-heme). As catalases contendo grupos heme (tipo I) estão presentes em todos os organismos aeróbios e tem sido extensamente caracterizadas, tanto estruturalmente como bioquimicamente. Estas enzimas são bases do envoltório das globinas, ligando uma ferro porfirina (FeP), cofator de oxirredução, que sofre a troca de dois elétrons no seu estado de oxidação durante o ciclo (“turnover”) de Fe(III)P para Fe(IV)=OP•, (complexo oxoferil porfirina  $\pi$ -cation radical). Uma classe de catalases de manganês não-heme (tipo II) foi encontrada em uma série ampla de microorganismos em meios micro-aerofílicos de três bactérias originais: a) termófilas, como a *Thermus thermophilus* (*T. thermophilus*); b) a *Thermoleophilum album* (*T. album*) [13] e c) a *Lactobacillus plantarum* (*L. plantarum*), bactéria mesofílica do ácido láctico. No lugar de um grupo heme estas enzimas (que são também conhecidas como catalases alternativas ou pseudo-catalases) contém um sítio ativo binuclear de manganês, separados por 3,6 Å.

Embora a maioria das enzimas catalases conhecidas sejam ferro-heme, vários organismos utilizam enzimas binucleares de manganês para desproporcionar o peróxido de hidrogênio [14, 15]. Duas estruturas cristalinas em resolução atômica foram obtidas para enzimas isoladas das bactérias *T. thermophilus* (refinamento de 1 Å) [16] e *L. plantarum* [17]. As enzimas originadas de ambas as espécies consistem de seis subunidades idênticas, cada subunidade contém um dímero de manganês no sítio ativo.

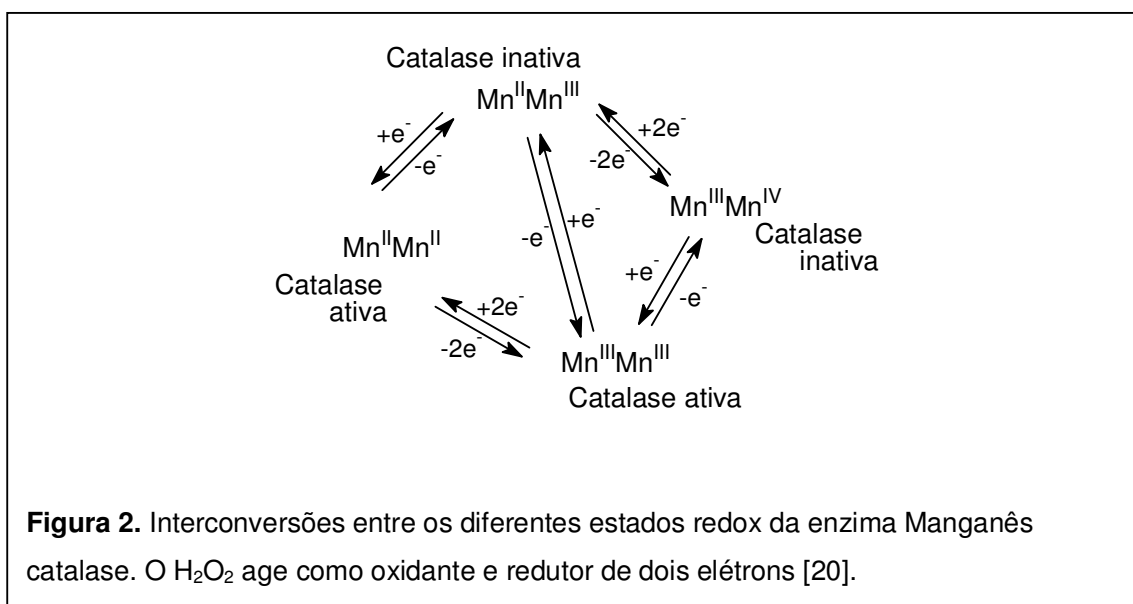
Na enzima isolada da bactéria *T. thermophilus* [16] duas conformações podem ser distinguidas. No sítio ativo os íons manganês são ligados por uma ponte  $\mu$ -carboxilato (Glu70) e pontes  $\mu$ -oxigênio (aquo, hidroxó ou oxo). Cada íon Mn é coordenado a um resíduo histidina (His) e um resíduo Glutamato (Glu). No Mn(2) o Glu é ligado via oxigênio, resultando em pentacoordenação, enquanto o Mn(1) é coordenado a uma molécula de água terminal tornando o íon Mn hexacoordenado.

A catalase de manganês mesofílica da bactéria *L. plantarum*, um polipeptídeo de 266 resíduos de aminoácidos com uma massa molecular de 29,74 kDa, foi também cristalizada e sua estrutura cristalina determinada com resolução de 1,8 Å (Figura 1) [17]. Os íons manganês são conectados por uma ponte  $\mu$ -carboxilato (Glu66) e mais duas pontes oxigênio, provavelmente  $\mu$ -oxo e  $\mu$ -hidroxó, (Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>). Além disso, um dos íons Mn é ligado a uma His181 e um carboxilato Glu148 (bidentado quelante), enquanto ao segundo íon Mn está ligado a uma His69 e um carboxilato Glu35 (monodentado), com água ocupando a sexta posição. As moléculas de água terminais ligadas são caracterizadas como ligantes lábeis envolvidos nas reações do sítio ativo.

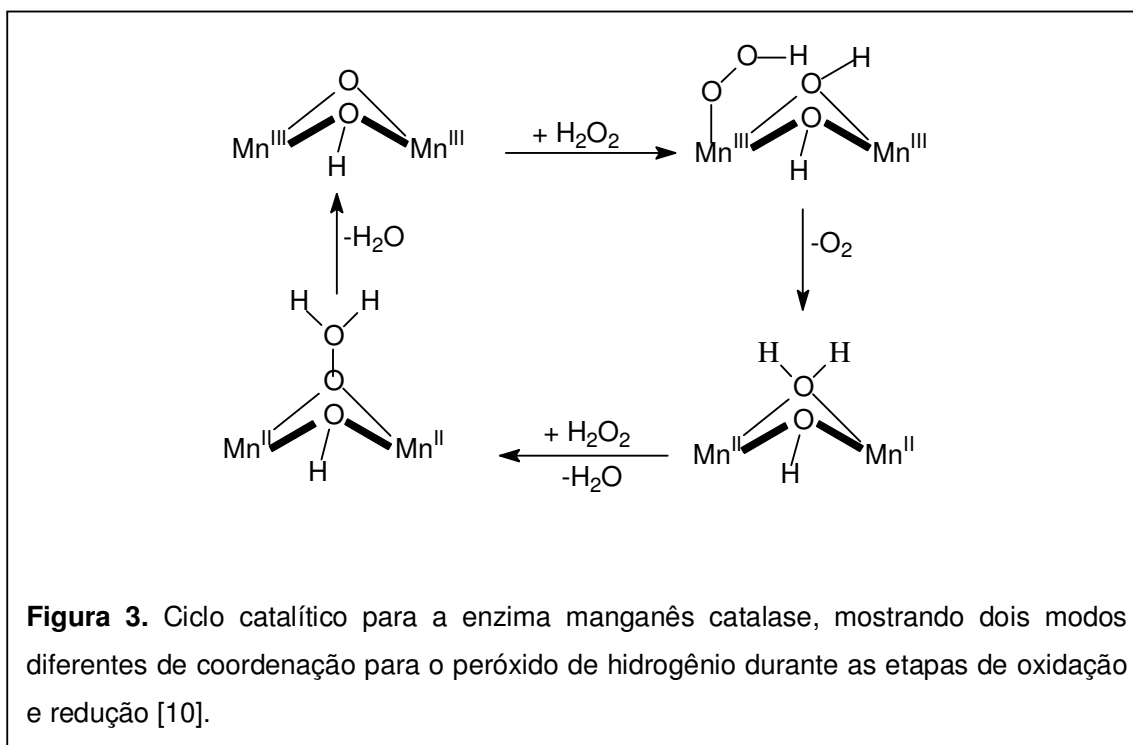


Uma comparação dos sítios ativos das enzimas mesofílicas e termofílicas identificou diferenças e similaridades, revelando a base estrutural para a reatividade do sítio binuclear de manganês [17]. Suas classes estruturais distintas, que diferem na organização de seus sítios ativos, são refletidas em funções biológicas distintas: a enzima *L. plantarum* atua apenas como catalase, enquanto que a *T. thermophilus* pode atuar como catalase e peroxidase [18].

Quatro estados de oxidação são acessíveis na enzima manganês catalase ( $Mn_2^{II}$ ,  $Mn^{II}Mn^{III}$ ,  $Mn_2^{III}$  e  $Mn^{III}Mn^{IV}$ ) [18, 19]. A maioria das enzimas isoladas estavam no estado de oxidação  $Mn_2^{III}$ , embora espécies residuais  $Mn_2^{II}$  e o estado super-oxidado inativo  $Mn^{III}Mn^{IV}$  também estavam presentes [20]. A atividade da enzima Manganês catalase é dependente tanto do pH [10, 15] quanto do estado de oxidação do centro binuclear de manganês. Durante a decomposição catalítica do  $H_2O_2$  os ciclos de enzima entre os estados  $Mn_2^{III}$  e  $Mn_2^{II}$  [18, 19] mostraram atividades similares quando iniciados em qualquer um dos estados redox  $Mn_2^{II}$  e  $Mn_2^{III}$  [18]. As interconversões entre os diferentes estados redox estão resumidas na Figura 2. Apenas os estados (II,II) e (III,III) são capazes de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio em velocidades elevadas [14].



A enzima manganês catalase realiza um ciclo catalítico envolvendo dois elétrons, interconectados entre o estado reduzido  $\text{Mn}_2(\text{II}, \text{II})$  e o estado oxidado  $\text{Mn}_2(\text{III}, \text{III})$  em que uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é oxidada a  $\text{O}_2$ , enquanto outra é reduzida a  $\text{H}_2\text{O}$  [15, 19].



Para as reações de oxidação e redução vários modos diferentes de coordenação foram propostos para  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Durante a reação de oxidação, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  substitui o ligante  $\text{H}_2\text{O}$

terminal em um dos centros de manganês no complexo  $Mn_2^{III}$ , e protona a ponte  $\mu$ -oxo [14]. Redução subsequente do dímero de manganês resulta na formação e liberação de  $O_2$ . O segundo equivalente de  $H_2O_2$  liga-se ao  $Mn_2^{II}$  em ponte  $\mu_{1,1}$ -hidroperoxo (ou associativamente via coordenação inicial terminal enfraquecendo a ponte água, ou dissociativamente via perda inicial de  $H_2O$ ). A ponte  $\mu_{1,1}$  polariza a ligação O-O, facilitando a clivagem heterolítica da ligação O-O, fechando o ciclo catalítico através da reoxidação para  $Mn_2^{III}$  com perda de água (Figura 3) [10].

De uma maneira geral verifica-se que na estrutura binuclear a ponte  $\mu$ -carboxilato é fundamental à atividade destas enzimas além da disponibilidade de coordenação de sítios lábeis. Importaneamente, a atividade catalítica destas enzimas não envolve perda ou dissociação parcial da ponte carboxilato, embora em outras enzimas binucleares de ferro ou manganês uma alteração nos grupos carboxilato tem sido encontrada desempenhando um papel importante na função da enzima (por exemplo, na metano monoxigenase (MMO)) [10, 21].

### 1.2.1 Compostos modelo para as catalases

Dada uma enzimologia bem definida das catalases de manganês e avanços recentes na determinação estrutural dessas proteínas, os estudos de modelagens do sítio ativo e das estruturas eletrônicas dessas enzimas são promissores.

Os primeiros estudos neste campo utilizaram modelagem num esforço para avaliar os tipos de ligantes, estados de oxidação do metal, distâncias metal-metal, encontrados para vários estados de oxidação das catalases de manganês.

Como discutido anteriormente, em vez de um grupo heme a catalase de manganês utiliza um sítio ativo binuclear de manganês que promove um eficiente desproporcionamento do peróxido de hidrogênio. Muitos complexos binucleares sintéticos, que são estruturalmente análogos ao sítio ativo das catalases de manganês, têm sido sintetizados durante anos, com interesse particular nos modelos que mimetizam propriedades espectroscópicas e/ou catalíticas da enzima. Modelos espectroscópicos têm sido usados principalmente para elucidar propriedades magnéticas, eletrônicas e estruturais da enzima. Esses modelos podem ser usados para compreender o caminho da reação que a enzima percorre.

A modelagem do sítio ativo das enzimas manganês catalases em termos de estrutura e função, durante as últimas duas décadas, focalizou no uso de ligantes multidentados, mais notavelmente nos sistemas descritos, pelos grupos de Dismukes [12, 22, 23], Wieghardt [24, 25], Pecoraro [26, 27], Sakiyama [28, 29], entre outros [30-34]. De

uma maneira geral, quatro aspectos são importantes em relação à diversidade nos ligantes empregados na síntese de modelos das enzimas catalases, sendo eles: (i) complexos estruturalmente muito similares podem exibir comportamentos notavelmente diferentes em relação tanto à atividade de decomposição de peróxido, como em catálise de oxidação; (ii) a labilidade dos ligantes, em particular água, é crucial para a atividade e diminui com o aumento do estado de oxidação dos íons manganês; (iii) em sistemas enzimáticos o ligante ponte carboxilato geralmente é aceito ser estável e ligantes oxo e aquo serem lábeis em relação à dissociação durante catálise e (iv) pontes  $\mu$ -oxigênio geralmente facilitam a comunicação entre dois centros de manganês. Por outro lado, pontes  $\mu$ -carboxilato, aumentam a separação Mn-Mn e protegem eletronicamente os centros de manganês, promovendo assim processos de dois-elétrons em vez de dois subseqüentes processos de um elétron (por exemplo,  $Mn_2^{II}/Mn_2^{III}$  em vez de  $Mn_2^{II}/Mn^{II}Mn^{III}/Mn_2^{III}$ ) [10].

Dentre os compostos sintetizados e apresentados na literatura como modelos para as catalases destacam-se aqueles com sítios binucleares de manganês que reproduzem a estrutura do sítio ativo da enzima [12, 13, 22-38]. No estudo da ação catalítica, no entanto, tanto compostos binucleares quanto mononucleares têm se apresentado como modelos funcionais eficientes [25, 39].

Até agora não têm sido desenvolvidos sistemas modelos que supram uma semelhança suficiente de todas as características da enzima e de todas as suas variações de estado de oxidação. Uma maior exploração nesta área pode ajudar a elucidar a relação entre as propriedades estruturais e catalíticas.

A obtenção e caracterização de compostos modelos eficientes e comparativos aos sistemas biológicos enzimáticos são um desafio, mas uma área vital de estudo [15].

### 1.3 Peroxidases

As enzimas peroxidases usam o peróxido de hidrogênio para oxidar um número elevado de substratos orgânicos (Equação VII) [40]. Dentre as peroxidases mais estudadas destacam-se a peroxidase de raiz forte (“Horseradish peroxidase” - HRP), a peroxidase dependente de manganês (manganês peroxidase - MnP), a Lignina peroxidase (LiP), entre outras.



Microrganismos, especialmente um fungo encontrado em raízes brancas, são capazes de degradar a lignina. Duas enzimas foram isoladas de culturas de um desses

fungos (*Phanerochaete chrysosporium*): a lignina peroxidase e a peroxidase dependente de manganês [40].

Essas enzimas são capazes de destruir a lignina sem alterar a celulose. A lignina peroxidase é capaz de oxidar vários substratos fenólicos e não fenólicos [40]. O sítio ativo dessas enzimas é constituído de um sítio heme, o qual, na presença de peróxido de hidrogênio, provoca a oxidação das porções aromáticas da lignina com a transferência de um elétron. O ciclo catalítico consiste de uma oxidação de dois elétrons do íon Fe(III) do grupo heme da protoporfirina IX formando o radical protoporfirina (IX) ferro-oxo (IV) ou ferril (IV) porfirina  $\pi$ -cátion, o qual é reduzido à forma catalítica inicial através de duas etapas sucessivas de transferência de um elétron para o substrato [41, 42].

Uma atmosfera pura de oxigênio produz um aumento da produção de  $H_2O_2$  em culturas dos fungos *Phanerochaete chrysosporium*. A produção de  $H_2O_2$  apresenta uma relação direta com a degradação da lignina indicando sua participação nessa degradação.

A degradação da lignina promovida por muitos fungos de raiz branca é intensificada pela presença de  $Mn^{2+}$  o qual estimula a produção da manganês peroxidase e atua como substrato para essa enzima [40].

A peroxidase dependente de manganês é diferente das outras peroxidases devido à estrutura de seu sítio ativo. A estrutura cristalina da MnP resolvida revela que o átomo de Mn(II) está interagindo diretamente com o grupo heme através de ponte propionato [43]. Na MnP o Mn(II) é oxidado a Mn(III), sendo que esse metal não pode ser substituído por outros no meio fisiológico. Foi comprovado que ácidos orgânicos alifáticos como lactato e oxalato aumentam a velocidade de oxidação do íon Mn(II). Esses ácidos são capazes de quelar o íon Mn(III) produzido formando complexos estáveis. O complexo de Mn(III) formado pode então oxidar compostos modelo de lignina e vários fenóis (modelos lignínicos fenólicos diméricos) através da formação de radicais fenoxil [40]. O íon Mn(III) gerado atua como um oxidante com boa difusibilidade e capacidade de oxidar a lignina, visto que o sítio heme é circundado pela proteína e o centro de ferro não é acessível ao substrato [44, 45].

Muitas reações de oxidações catalisadas pelas peroxidases têm sido estudadas. Para a LiP destacam-se as oxidações de ácido veratrílico (VA), compostos modelo de ligninas com estruturas similares, mas com massa molar menor, álcool metoxi-benzílico, oxalato e fenóis (em especial 2-metoxifenol, o guaiacol). Para reações de oxidação com a MnP destacam-se as oxidações de compostos fenólicos e compostos modelos de ligninas [40].

O uso direto das enzimas em estudos mecanísticos apresenta dificuldades. Essas enzimas são difíceis de serem isoladas na forma pura a partir de sistemas naturais. Para possibilitar os estudos dessas enzimas compostos sintéticos mais simples e estáveis têm sido usados com catalisadores [44].

### 1.3.1 Compostos modelo para as peroxidases

Como as peroxidases contêm grupos heme uma série de estudos têm sido conduzidos com metaloporfirinas como modelos para lignina peroxidases. No entanto, metaloporfirinas têm custo elevado de preparação para uso industrial [46, 47].

O estudo biomimético da degradação da lignina mostra que é possível substituir as enzimas que degradam a lignina por complexos não-porfirínicos de metais de transição (Fe, Mn e Cu). Complexos modelos com ligantes como salen e ftalocianinas têm sido usados como catalisadores de oxidação [44, 46]. Os complexos com manganês em estados de oxidação elevados (particularmente  $Mn^{IV}$  e  $Mn^{III}$ ) podem oxidar muitos substratos como fenóis, éteres, entre outros. A habilidade desses compostos de branqueamento da polpa de madeira depende de suas propriedades redox, sua estabilidade e a estabilidade do ligante utilizado [48]. Dentre os compostos estudados destacam-se aqueles complexos de manganês em estado de oxidação elevados com estrutura binuclear do tipo  $[(\text{ligante})Mn^{IV}(\mu-O)_2Mn^{III}(\text{ligante})]^{n+}$ , onde os ligantes são bi- e tetradentados [40, 41, 48, 49].

### 1.4 Oxigenases

As oxigenações catalíticas de alcenos, arenos e alcanos são muito utilizadas por sistemas vivos. Oxidações das ligações C-H são catalisadas por diferentes classes de enzimas (desidrogenases, peroxidases, dioxigenases e monooxigenases) em sistemas biológicos. Dentre estes sistemas destaca-se o citocromo P-450 [50]. O citocromo P-450 é uma heme-proteína, pertencente à família de enzimas que atuam como monooxigenases, que pode ser encontrada em plantas, animais, fungos e bactérias [51]. O citocromo P-450 catalisa a uma ampla variedade de reações incluindo epoxidação de olefinas, hidroxilação de hidrocarbonetos aromáticos e degradação oxidativas de xenobióticos quimicamente inertes, tais como drogas e contaminantes ambientais [50].

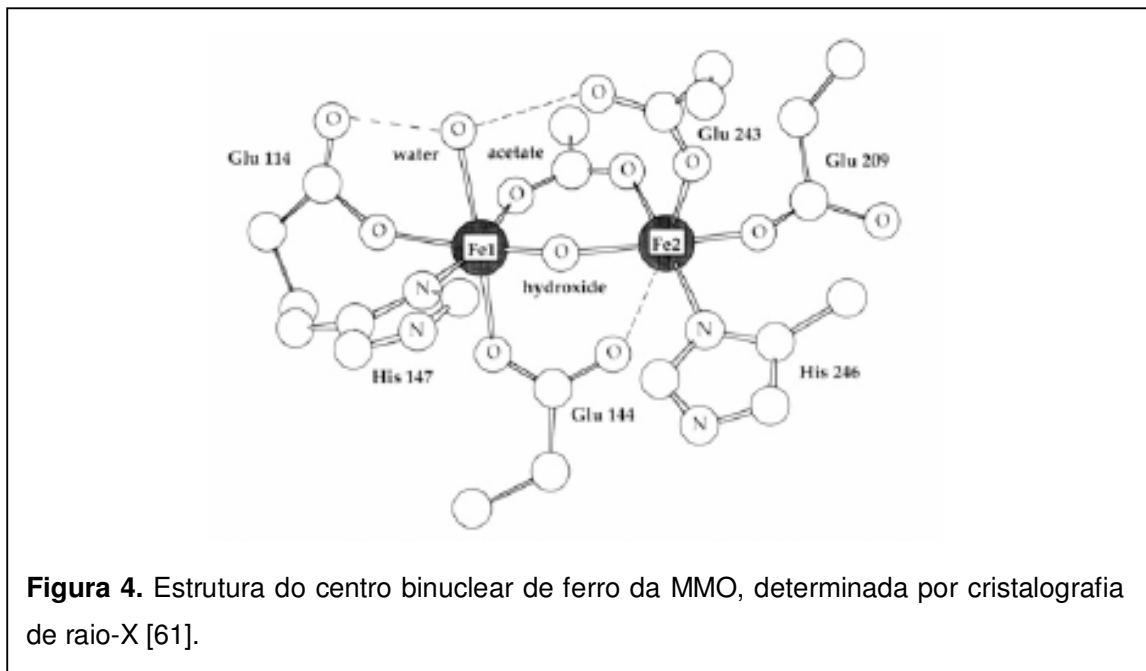
Muitas porfirinas de manganês e ferro [52-60] têm sido estudadas com o objetivo de mimetizar algumas funções biológicas de sistemas contendo a protoporfirina IX, que está presente nos sistemas vivos. As metaloporfirinas vêm sendo utilizadas como catalisadores que mimetizam as funções biológicas de monooxigenases dependentes do citocromo P-450.

Embora consideráveis esforços tenham sido feitos para mimetizar o citocromo P-450, o qual tem um centro metaloporfirínico como sítio ativo, alguns exemplos têm sido relatados em complexos não-porfirínicos.

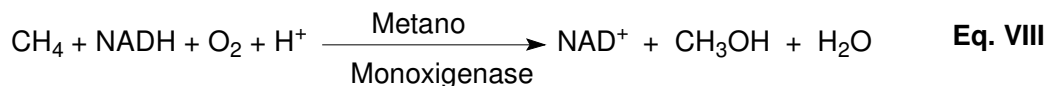
O interesse em complexos não-porfirínicos como catalisadores da ativação da ligação C-H, coincide com os relatos da existência de metano monooxigenases (MMO) não-



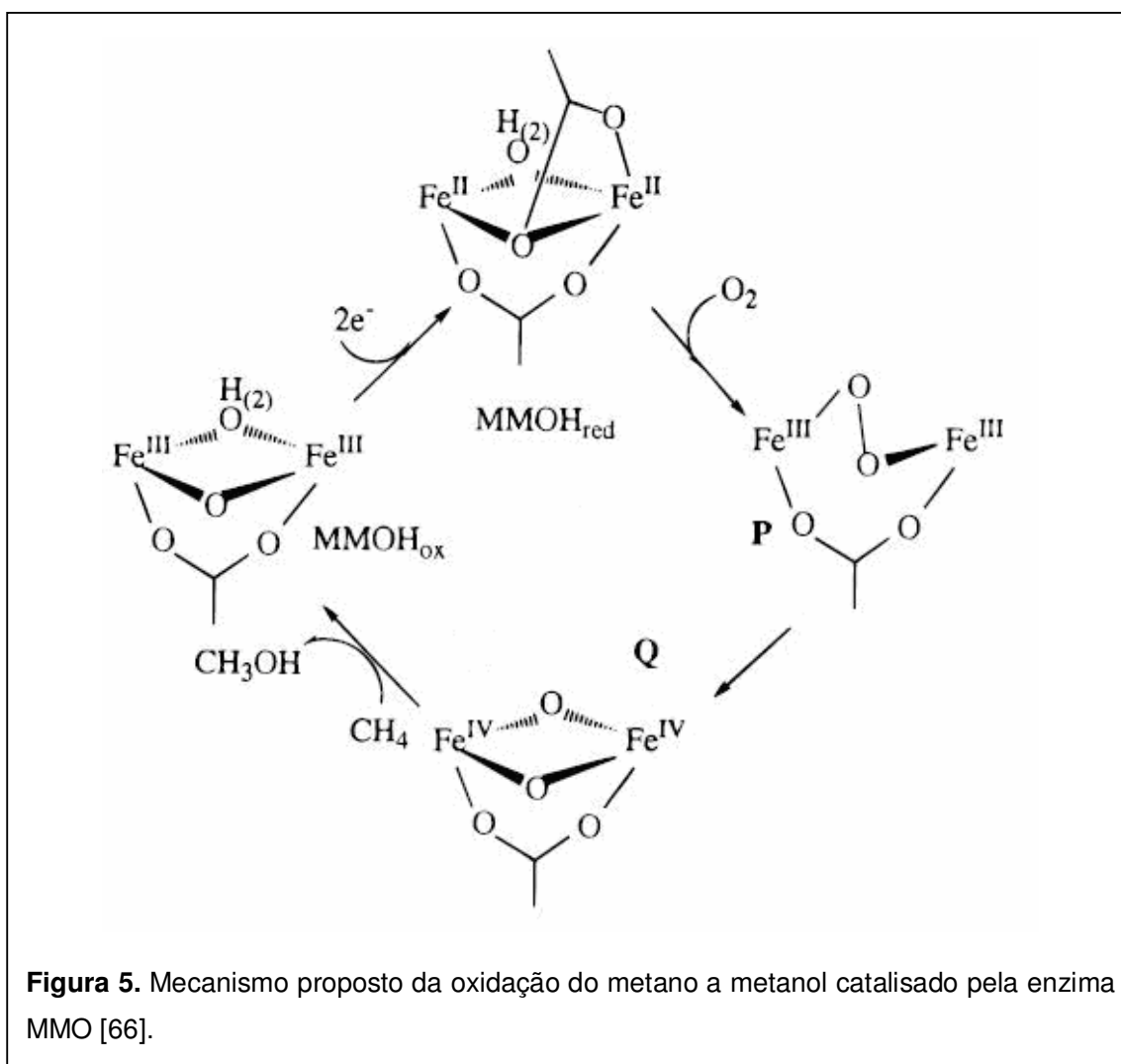
hêmicas. A MMO é uma enzima que apresenta uma versatilidade catalítica similar àquela encontrada no citocromo P-450, porém possui um centro de ferro não heme rico em pontes carboxilato (Figura 4) [61].



Em 1993 a estrutura de raio-X da MMO foi resolvida com uma resolução de 2,2 Å por Rosenzweig e colaboradores [61]. A estrutura cristalina da proteína hidrolase dimérica  $\alpha_2\beta_2\gamma_2$  da MMO da bactéria *Methylococcus capsulatus* (Bath) revelou a geometria de um núcleo catalítico di-ferro. Os dois átomos de ferro apresentam pontes hidróxido e acetato e estão coordenados a quatro resíduos glutamato, dois resíduos histidina e uma molécula de água (Figura 4). O componente hidrolase da MMO contém um centro binuclear de ferro com uma ponte hidróxido, o qual catalisa uma variedade de reações, como por exemplo, a oxidação de metano a metanol através do oxigênio molecular (Equação VIII) [62].



As MMO são capazes de oxidar uma grande variedade substratos orgânicos, como alcanos, alcenos e compostos aromáticos [63].



A MMO é uma enzima presente em bactérias metanotróficas, envolvida na conversão do metano em metanol nas condições ambientais. O centro binuclear de ferro fica em uma cavidade hidrofóbica para se ligar ao substrato, o metano [61]. O oxigênio liga-se ao centro de ferro (II) da enzima gerando dois intermediários reativos (Figura 5) que foram caracterizados espectroscopicamente, [64, 65] sendo eles: intermediário **P** cujas propriedades sugerem uma espécie  $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-peroxo})$  em que os oxigênio estão ligados simetricamente, mas a estrutura não é conhecida e um intermediário **Q**, o qual é melhor descrito como uma espécie di-ferro(IV) spin alto acoplada antiferromagneticamente, com um centro  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$  [66]. Fortes indícios para estas formulações têm sido fornecidas por cálculos teóricos. O intermediário **Q** tem se revelado cineticamente ativo na oxidação do metano a metanol e o mecanismo da transferência do oxigênio ao substrato tem sido objeto de muita discussão na literatura [67].

Uma vez que sistemas metano monooxigenase não heme são capazes de oxidar metano a metanol, diferentes complexos foram idealizados como capazes efetuarem reações de oxidação de substratos orgânicos. Complexos não-heme de manganês com vários ligantes como triazaciclonoano, bases de Schiff, 2,2'-bipiridina, entre outros complexos, também têm sido desenvolvidos para catalisar a epoxidação de olefinas [68].

Os complexos de ferro e manganês são muito estudados como catalisadores de oxidação, sendo os de manganês os que possibilitam maior variedade de estados de oxidação. Estes metais são considerados do ponto de vista ambiental menos danosos ao meio ambiente que outras espécies de metais de transição [69-72].

### 1.5 Sistemas biomiméticos

Nas metaloproteínas que apresentam o manganês como cofator, sítios mono, bi, tri e tetranucleares foram encontrados. Nestes sítios o manganês apresenta-se em estados de oxidação de II a V, com números de coordenação de 4 a 6, e com átomos de O e N na primeira esfera de coordenação [73].

No estudo das metaloproteínas a determinação completa de suas estruturas não tem sido possível em muitos casos [73]. Por este motivo a investigação da relação entre a função e estrutura de compostos modelo de baixo peso molecular pode ajudar a desvendar a complexa ação do metal nas enzimas, tal como mecanismo catalítico, estrutura do sítio ativo entre outras ações [13].

Na síntese de compostos modelo para sistemas que contém manganês muitos tipos de ligantes têm sido utilizados. São relatados ligantes que apresentam o número de pontos de coordenação variando de 1 a 6, nos quais átomos de N e O são os átomos coordenantes. Observa-se que algumas estruturas se repetem independentemente do tipo de ligante utilizado, como aquelas em que uma ou mais pontes oxo ligam os átomos metálicos, na presença ou não de outros grupos que atuam como pontes, como os grupos carboxilatos:  $Mn_2(\mu\text{-oxo})_2$ ,  $Mn_2(\mu\text{-oxo})_2(\mu\text{-carboxilato})$ ,  $Mn_2(\mu\text{-oxo})(\mu\text{-carboxilato})_2$ . O número de pontos de coordenação do ligante, sua basicidade e as condições de síntese, favorecem a formação de uma estrutura com relação a outras.

O estudo de modelos para os sistemas biológicos apresenta diversas vantagens, como:

- simplificação do sistema;
- controle das condições de reação;
- evita interferências de contaminantes naturais;

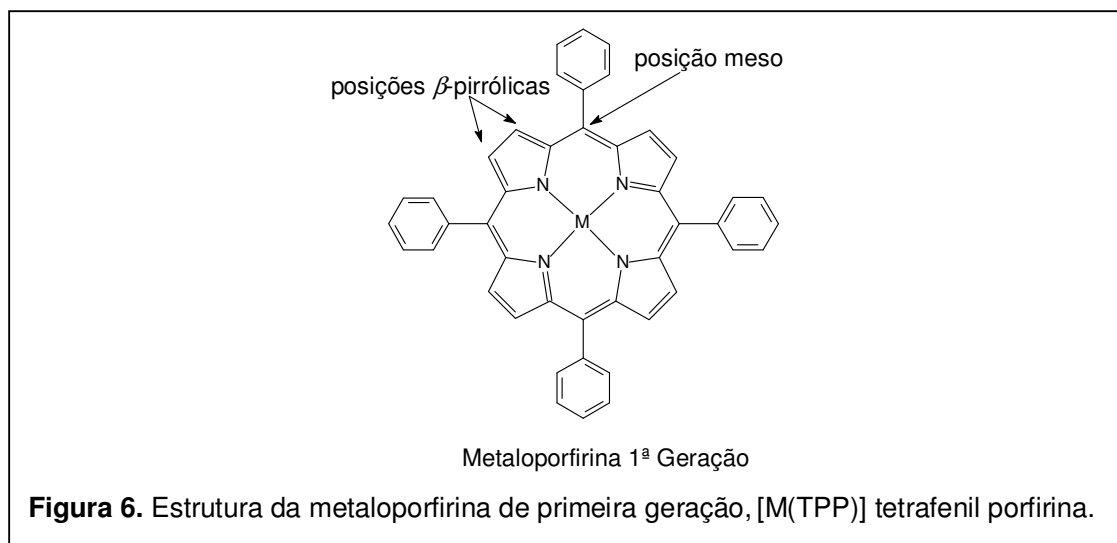
➤ eliminação dos processos de extração e purificação de produtos naturais, cujo grau de pureza pode ser questionado, bem como estes processos podem alterar as características iniciais destes produtos.

## 1.5.1 Modelos mononucleares

### 1.5.1.1 Manganês porfirinas

A metalação das porfirinas com manganês, ferro, cobalto, entre outros, e sua utilização em sistemas biomiméticos visa adequar os modelos às funções biológicas a que se propõe mimetizar, e também a aplicações tecnológicas e industriais de interesse [52-60, 74-79].

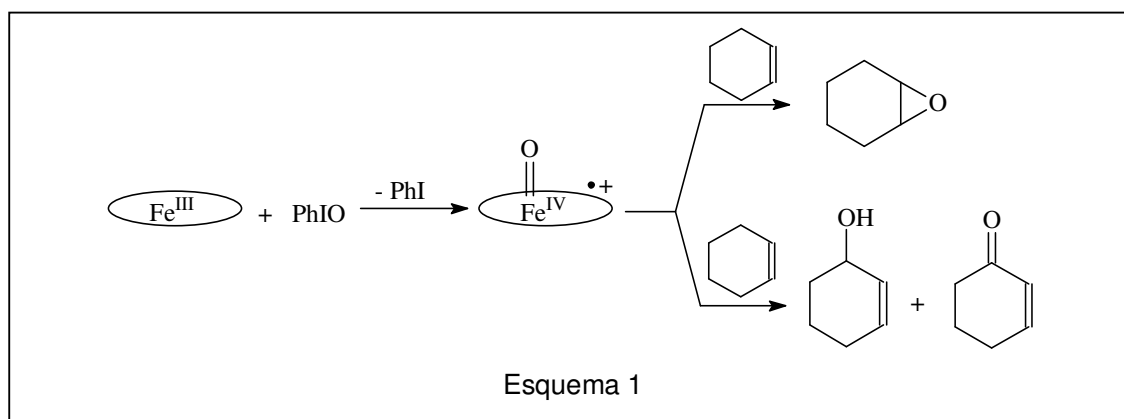
Por serem isoeletrônicos, os íons Fe(III) e Mn(II), com a configuração eletrônica  $d^5$ , guardam certas semelhanças entre si, assim como Fe(IV) e Mn(III) ou Fe(V) e Mn(IV). As porfirinas de manganês, além de servirem como modelos biomiméticos similares às porfirinas de ferro, quando usadas em aplicações de catálise de oxidação de substratos orgânicos, apresentam em muitos casos rendimentos superiores [57, 80, 81]



Nas reações de catálise utilizando metaloporfirinas (Figura 6), a formação do complexo metálico de alta valência (suposta espécie catalítica ativa), através da reação de

metaloporfirinas com um doador de oxigênio, tem mostrado dependência com a natureza do oxidante bem como com a estrutura da metaloporfirina [82].

As manganês porfirinas têm sido estudadas como sistemas modelo para as monooxigenases baseados no citocromo P-450. Estas investigações têm levado a um grande número de catalisadores para a epoxidação de alcenos e a hidroxilação das ligações C-H usando doadores de oxigênio, tais como hipoclorito de sódio (NaOCl), iodosilbenzeno (PhIO) ou  $H_2O_2$  [76, 83]. Dentre estes doadores de oxigênio o PhIO é o mais utilizado em catálises com metaloporfirinas. A espécie ativa nestes sistemas tem sido atribuída a uma espécie oxo-manganês(V)-porfirina, e em algumas circunstâncias a espécie oxo-manganês(IV) porfirina também pode ser formada e participar das oxidações [83]. Nam e colaboradores [84] sugerem que apenas a espécie oxo-manganês(V)-porfirina é a espécie catalítica ativa.



A epoxidação de alcenos catalisada por metaloporfirinas é uma das reações de oxidação mais amplamente investigada. Estas pesquisas têm fornecido uma riqueza de informações mecanísticas e algumas rotas potenciais para intermediários sintéticos úteis (por exemplo, epoxidação enantioseletiva). Nas reações de oxidação de alcenos uma reação secundária (oxidação alílica) pode também acontecer. Isto resulta de uma competição entre grupos C=C e grupos alílicos C-H do alceno pela espécie ativa eletrofílica, o radical ferril porfirina  $\pi$ -cátion formado na reação entre uma ferroporfirina e o PhIO (Esquema 1)[57]. A distribuição dos produtos depende da estrutura do alceno e da metaloporfirina. A oxidação a produtos alílicos com os sistemas PhIO/Mn<sup>III</sup>P ou Fe<sup>III</sup>P é um caminho secundário que normalmente é detectado somente com alcenos terminais ou trans-dialquilalcenos. Com estes substratos, por fatores estéricos ou eletrônicos, a ligação C=C é pouco reativa para epoxidação e isto permite que a oxidação alílica ocorra mais efetivamente.

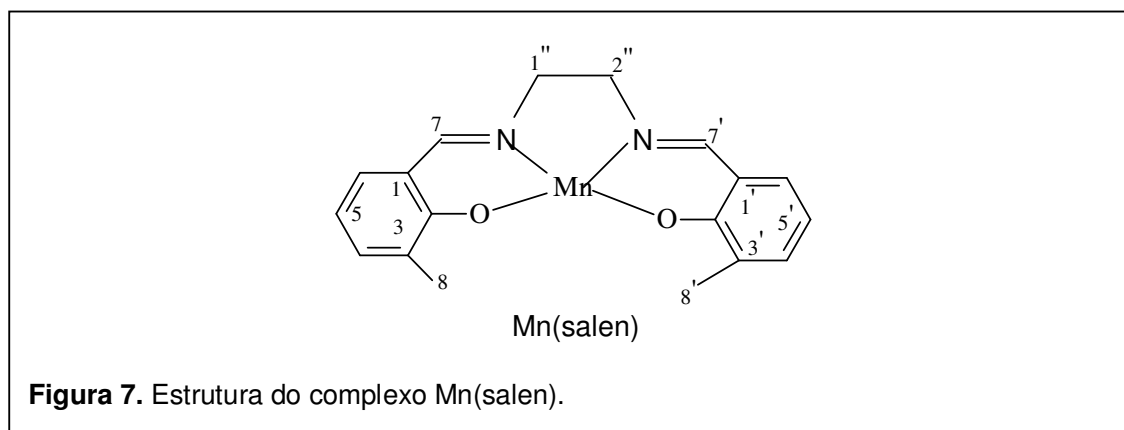
Groves e colaboradores [85] e também Lindsay Smith e colaboradores [57] notaram uma diferença acentuada na oxidação do cicloexeno e do ciclo-octeno catalisada por metaloporfirinas usando iodosilbenzeno. O cicloexeno leva à epoxidação e oxidação alílica considerando que o ciclo-octeno é seletivo para epoxidação. Este comportamento do ciclo-octeno é justificado pela baixa estabilidade do radical alila formado para anéis de oito membros (se comparado a outras olefinas cíclicas) que segundo a literatura [57] é considerado o intermediário ativo formado na conversão do substrato a produtos alílicos.

### 1.5.1.2 Complexos manganês salen e análogos

Para modelos funcionais do citocromo P-450, complexos não-porfirínicos como os sistemas com ligantes base Schiff coordenados a metais de transição, por exemplo, têm algumas vantagens em relação às metaloporfirinas:

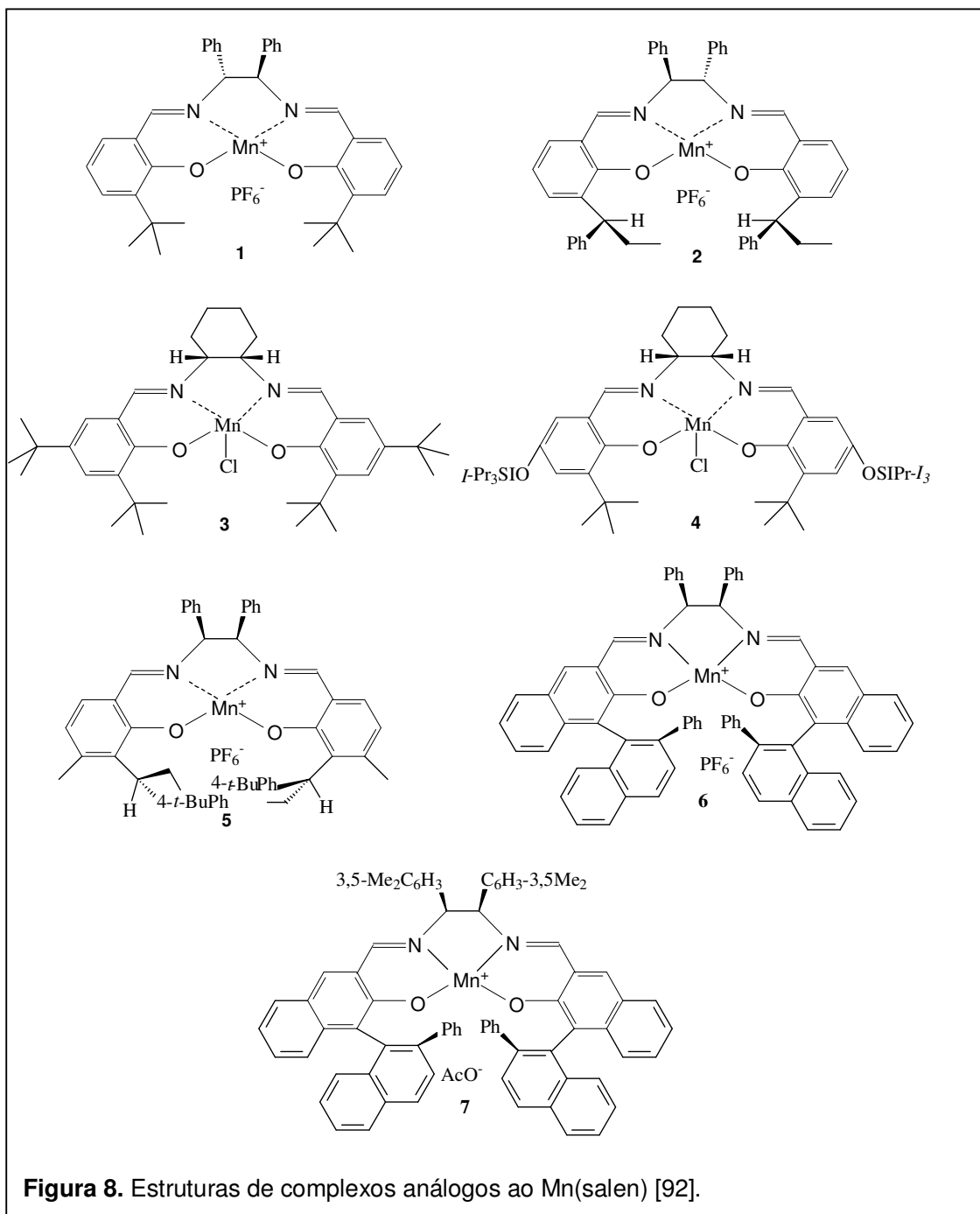
- disponibilidade imediata e de simples preparação;
- baixo custo;
- boa atividade catalítica;

Complexos metálicos com ligantes do tipo salen (*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil) etilenodiimina), especialmente os complexos Mn(salen) (Figura 7) têm sido amplamente utilizados como modelos para o citocromo P-450 [86].



Em 1990, Jacobsen [87] e colaboradores reportaram a epoxidação assimétrica com catalisadores Mn-salen opticamente ativos 1 e 2 (Figura 8) com centros estereogênicos em  $C_1''$  e  $C_2''$  e substituintes estericamente volumosos e/ou quirais em  $C_3$  e  $C_3'$ . Com estes catalisadores e derivados de iodosilbenzeno como oxidantes, níveis moderados a bom de

enantioselectividade foram alcançados na epoxidação de um conjunto de olefinas. Desde então, várias modificações nos catalisadores Mn-salen foram feitas e enantioselectividades muito mais altas vem sendo alcançadas. Entre os vários catalisadores Mn-salen modificados, os catalisadores 3 [88] 4 [89], 5 [90], 6 [91], e especialmente 7 [92] (Figura 8) são muito efetivos em termos de enantioselectividade [93].



Complexos metálicos com os ligantes derivados do salen têm sido utilizados como catalisadores em muitas reações incluindo epoxidação de olefinas, modificação de ácidos nucléicos, hidroxilação de alcanos, transformações Diels-Alder, descarboxilação de ácidos carboxílicos, oxidação de aminas entre outras reações [87, 93].

Complexos de  $Mn^{III}$  com ligantes do tipo salen têm atraído muito interesse nas últimas décadas devido a sua atividade catalítica, especialmente como catalisadores de epoxidação, na presença de diferentes oxidantes como iodossilbenzeno, hipoclorito de sódio, terc-butilidroperóxido (TBHP) e do peróxido de hidrogênio [78, 94-97]. Estes complexos catalisam a transferência de átomos de oxigênio para substratos orgânicos, e a natureza dos produtos depende de vários fatores, tais como substrato, oxidante, íon central, solvente, estrutura do ligante salen e do tipo de ligante axial. O efeito destes fatores nos resultados da catálise vem sendo estudado por vários grupos de pesquisa [39, 86, 98-101].

Os primeiros complexos opticamente ativos  $Mn^{III}(\text{salen})$  foram usados independentemente por Jacobsen [87] e Katsuki [92] como catalisadores versáteis para a epoxidação de olefinas enantioselectivas não funcionalizadas. As espécies ativas nestas reações são consideradas ser um complexo  $O=Mn^V(\text{salen})$ , como proposto por Kochi [102]. De fato, Plattner [103] mostrou por meio de um estudo por ESI-MS que a adição do complexo  $Mn^{III}(\text{salen})$  a uma dispersão de PhIO em MeCN leva à formação das espécies  $O=Mn(\text{salen})$ , junto com vários adutos e produtos de dimerização.

Adam e colaboradores [104] apresentaram evidências experimentais por EPR e ESI-MS/MS que na ausência de um substrato olefínico, a reação entre complexos  $Mn^{III}(\text{salen})$  e uma fonte de oxigênio (PhIO ou NaOCl) leva à formação de espécies oxidantes paramagnéticas do tipo  $Mn^{IV}(\text{salen})$ . Dependendo do solvente (diclorometano (DCM) versus acetato de etila (EtOAc)) e do contra-íon ( $Cl^-$  versus  $PF_6^-$ ), diferentes complexos  $Mn^{IV}(\text{salen})$  podem se formar. Em DCM, independente do contra-íon, um complexo  $ClOMn^{IV}(\text{salen})$  e um complexo  $HOMn^{IV}(\text{salen})$  são formados a partir da abstração de átomos de Cl e H do DCM, e uma desprotonação do complexo  $HOMn^{IV}(\text{salen})$  leva à formação do complexo neutro  $O=Mn^{IV}(\text{salen})$ . O complexo clorinato [ $ClOMn^{IV}(\text{salen})$ ] tem atividade de cloroperoxidase e o complexo oxo [ $O=Mn^{IV}(\text{salen})$ ] age como epoxidante. Em EtOAc como solvente, só o complexo  $O=Mn^{IV}(\text{salen})$  é obtido do [ $Mn^{III}(\text{salen})Cl$ ], presumivelmente por transferência de elétron da esfera interna do íon cloreto. Ficou comprovado também que a ordem de adição dos reagentes em uma reação de catálise é muito importante [104].

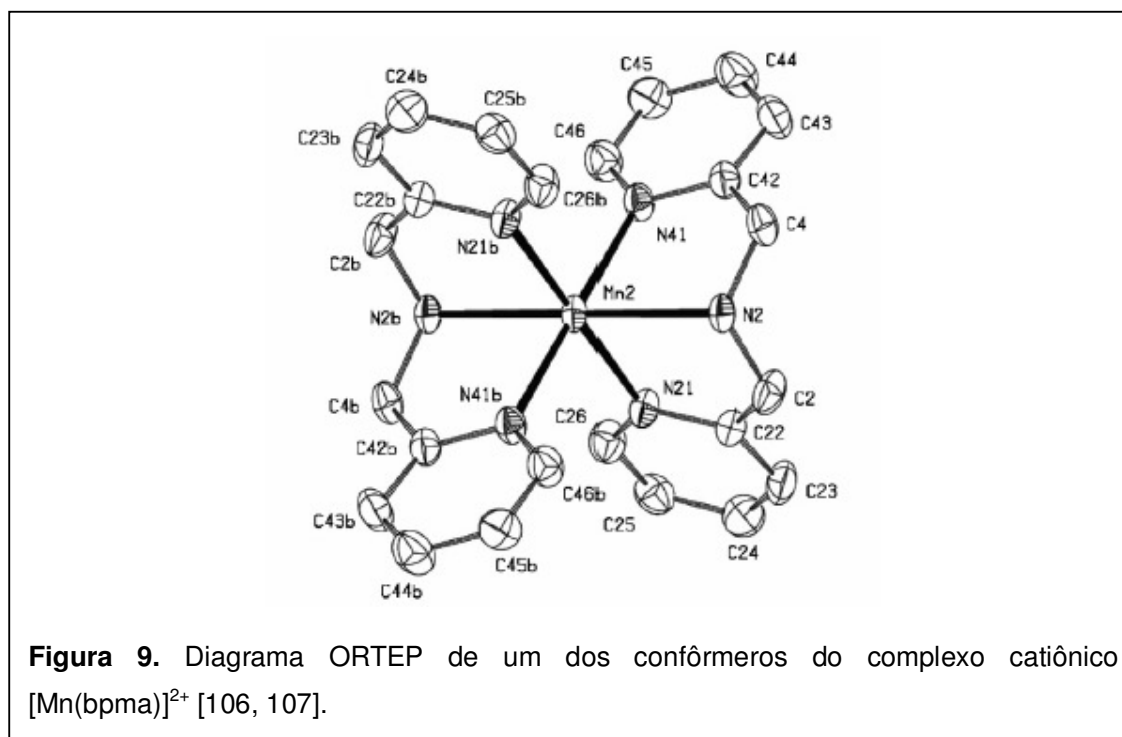
Apesar de trabalhos monumentais, o mecanismo de epoxidação de olefinas catalisado por complexos  $Mn^{III}(\text{salen})$  é um assunto de grande controvérsia. No entanto, o mecanismo geral da transferência do grupo de oxigênio na forma óxido catalisada pelo citocromo P-450 pode ser considerado como a diretriz para o caminho mecanístico pelo qual



a epoxidação de olefinas catalisada pelo complexo  $Mn^{III}(\text{salen})$  e outros complexos com metais de transição pode acontecer na presença de um oxidante terminal como PhIO [105].

### 1.5.1.3 Complexos mononucleares com diferentes ligantes

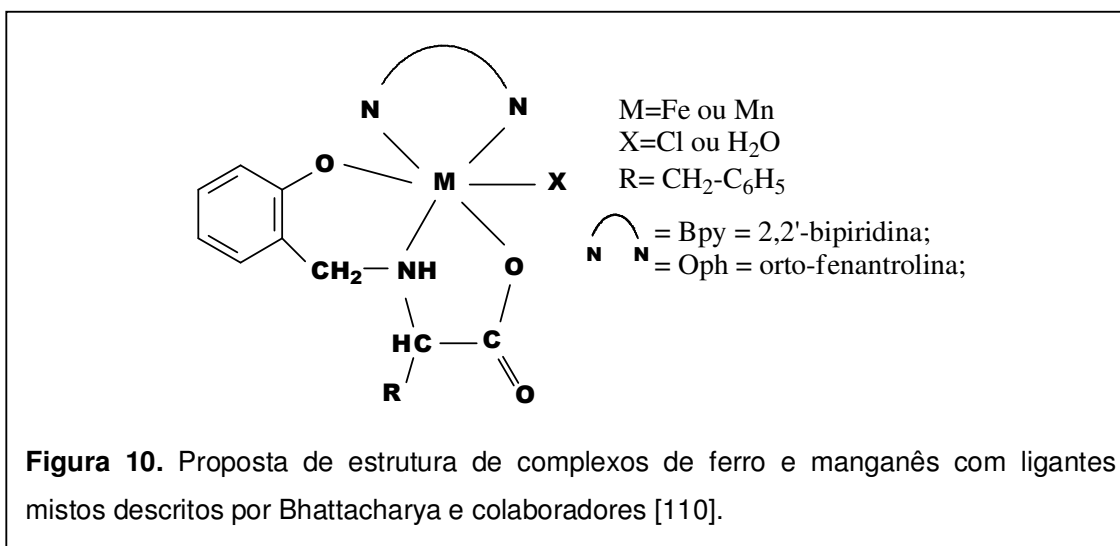
Complexos de manganês com os ligantes com grupos piridina e amina têm sido apresentados na literatura e usados em reações de oxidação catalítica e decomposição de  $H_2O_2$  [106, 107]. A natureza desenvolveu formas para conter os efeitos tóxicos de  $H_2O_2$  através da decomposição do  $H_2O_2$  em água e dióxigênio. As enzimas que promovem este processo de dois elétrons são chamadas de catalases (Item 1.2). As catalases promovem o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio e as peroxidases usam o peróxido de hidrogênio como fonte de oxigênio na oxidação de vários compostos. Há relatos de algumas enzimas bifuncionais catalase-peroxidases, que atuam nas duas atividades enzimáticas em várias reações. A catalase hêmica produzida no *Streptomyces reticuli*, exibe funções de catalase e peroxidase, mas apresenta também uma ação de peroxidase manganês dependente, heme independente [106, 107]. A enzima encontrada na bactéria *T. thermophilus* também pode atuar como catalase e peroxidase [17].



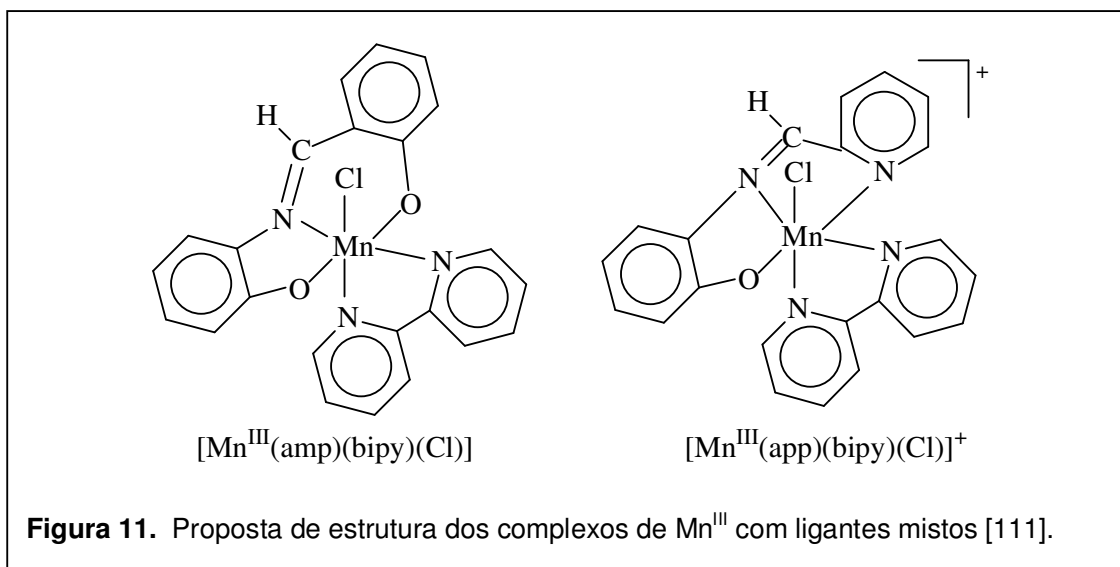
O complexo mononuclear  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpma})_2](\text{ClO}_4)_2$  (bpma = *N,N* bis (2-piridilmetil) amina) foi sintetizado e caracterizado espectroscopicamente e estruturalmente em nosso grupo de pesquisa (Figura 9). O complexo  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpma})_2](\text{ClO}_4)_2$  promove a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com bons rendimentos, atuando como um modelo funcional da manganês catalase, e também catalisa a oxidação do cicloexeno, usando PhIO como oxidante com rendimentos de epoxidação de  $\approx 90\%$  em meio homogêneo. Para catálise heterogênea as reações foram seletivas para álcool ( $\approx 70\%$  rendimento) [106, 107].

O potencial de oxirredução do centro metálico determina a facilidade com que o complexo vai de um estado de oxidação para outro. Em uma reação de oxidação catalítica, isto significa quão facilmente acontece à formação das espécies metal oxo cataliticamente ativas. As propriedades eletroquímicas do centro metálico dependem da natureza do ligante coordenado a ele.

Bhattacharya e colaboradores em estudos prévios prepararam complexos com os ligantes ácido dipicolínico e diiminas aromáticas com sítios  $\pi$  doadores, com os metais rutênio [108], cromo e ferro [109] e observaram que complexos de rutênio agem como bons catalisadores para a epoxidação de olefinas. A partir destas evidências foram sintetizados, pelo mesmo grupo, complexos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 10) usando um ligante tridentado que tem sítios de coordenação  $\sigma$  doadores carboxilato, amina e fenóxido, e outros  $\pi$  como diamina aromática ou ortofenantrolina [110]. Estes complexos catalisam a epoxidação de diferentes substratos como cicloexeno, norborneno e ciclo-octeno com bons rendimentos, mas os melhores resultados foram observados com os complexos de manganês.



Com os complexos de manganês com ligantes mistos (Figura 10) Bhattacharya e colaboradores [110] realizaram estudos mecanísticos do progresso e do término da reação. As reações de oxidação foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica. Após a adição do oxidante (PhIO) observou-se a formação da espécie  $Mn(IV)=O$ , que eles propuseram ser a espécie intermediária, responsável pela transferência do oxigênio à olefina. Após algumas horas de reação não foi observado nenhum aumento no rendimento de epóxido indicando o término da reação. Segundo eles o término da reação pode ter ocorrido principalmente por duas razões, a formação de espécies  $\mu$ -oxo ou devido à degradação oxidativa do complexo. Os estudos por espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica não mostraram a formação da espécie  $\mu$ -oxo. Conseqüentemente, o término da reação aconteceu por causa da degradação oxidativa do complexo onde o oxigênio fenólico é convertido a quinona. Para confirmar isso, realizaram medidas por infravermelho do sólido depositado depois da reação. Os espectros de infravermelho do complexo original e do sólido formado depois da reação apresentaram diferenças significativas. Uma banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao grupo quinônico  $C=O$  é observado. Isto confirma a degradação dos complexos.

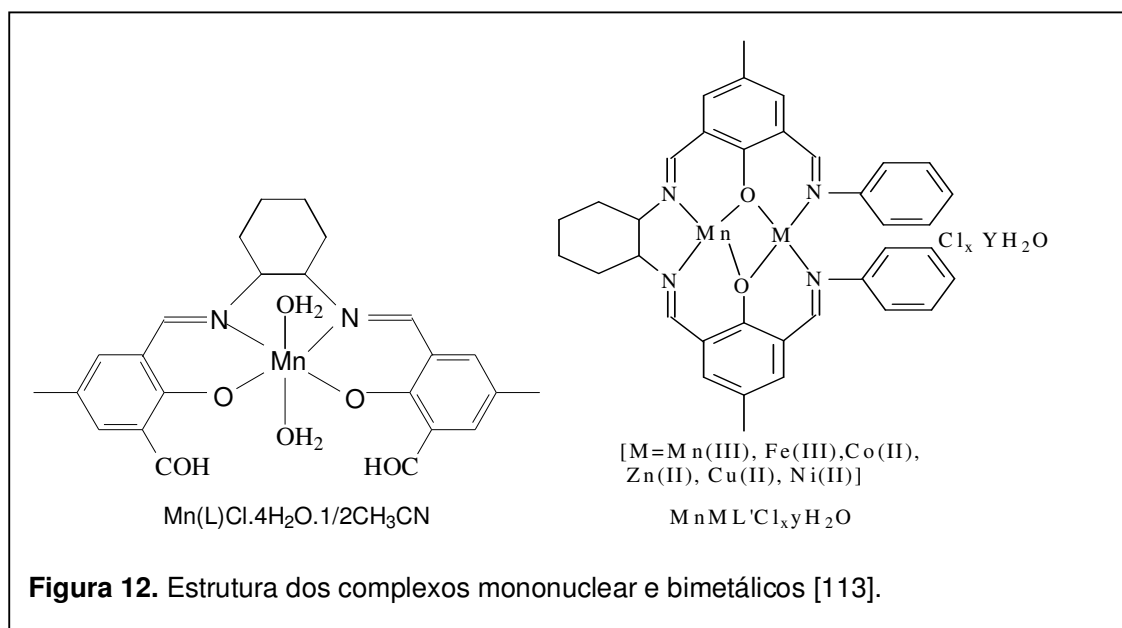


Outros complexos com ligantes mistos como os mononucleares de manganês (III)  $[Mn^{III}(amp)(bipy)(Cl)]$  (Figura 11) ( $H_2amp$ : *N*-(hidroxifenil)salicildimina) e  $[Mn^{III}(app)(bipy)(Cl)]^+$  (Figura 11) ( $H_2app$ : *N*-(hidroxifenil)piridina-2-carboxaldimina), (bipy: 2,2'-bipiridina) [109] também catalisam a oxidação de alcanos e alcenos. Um complexo de alta valência  $Mn^V$ -oxo é proposto como sendo a espécie ativa no processo catalítico usando TBHP como oxidante. A oxidação do cicloexeno catalisada pelos complexos  $[Mn^{III}(amp)(bipy)(Cl)]$  e

$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{app})(\text{bipy})\text{Cl}]^+$  leva à formação do epóxido juntamente com o 1-cicloexen-3-ol. A formação de produtos alílicos (1-cicloexen-3-ol) em rendimentos apreciáveis quando comparado a complexos  $\text{Mn}(\text{salen})$  [111], indica necessariamente a maior eletrofilicidade da espécie reativa pela presença de ligantes “bipy”.

Na natureza existem diversas metaloproteínas bimetálicas que realizam várias reações bioquímicas. O papel do segundo metal em muitos casos é funcional, mas, em alguns casos, apenas estrutural. Os relatos sobre o efeito do segundo metal próximo ao centro de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  de complexos do tipo  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})$  sobre a eficiência catalítica destas espécies são muito escassas [112].

Chattopadhyay e colaboradores [113] estudaram o efeito na eficiência catalítica da presença de um segundo metal nas proximidades de um centro de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  em complexos do tipo  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})$  e compararam com um complexo mononuclear  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L})\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot (1/2\text{CH}_3\text{CN})]$  onde L é um ligante macrocíclico do tipo salen (L = *N,N'*-cicloexanobis(3-formil-5-metilsalicilaldimina)) (Figura 12). Este complexo é uma espécie hexacoordenada, com duas posições axiais ocupadas por moléculas de água e com cloro como ânion central. A estrutura deste complexo foi resolvida por difração de raios-X de monocristal. A fim de por um segundo metal próximo ao centro de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , os dois grupos formil do ligante L foram condensados com anilina para gerar outro sítio  $\text{O}_2\text{N}_2$  (que são os pontos de coordenação do  $\text{Mn}^{\text{III}}$  segundo análises estruturais) e reação subsequente com  $\text{MCl}_x$  produziu uma série de complexos bimetálicos do tipo:  $\text{MnML}'\text{Cl}_{x,y}\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ;  $x = 3$  ou  $4$ , dependendo do estado de oxidação do metal;  $\text{L}' =$  produto da condensação de L com anilina;  $y = 2$  ou  $3$ ] (Figura 12).



Chattopadhyay e colaboradores [113] observaram para este sistema que o segundo metal ( $Zn^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Fe^{III}$  e  $Mn^{III}$ ) tem um efeito prejudicial na eficiência do catalisador no caso da epoxidação do estireno. Entre os compostos binucleares, o composto  $Mn^{III}Mn^{III}$  conduz aos melhores resultados. Segundo os autores a menor conversão do substrato aos produtos, pode ser devido uma possível decomposição dos complexos bimetalicos na presença do PhIO, resultando na formação de produtos não desejados em vez das espécies PhI e  $Mn^V=O$ . O baixo efeito catalítico dos compostos binucleares pode estar também relacionado à baixa velocidade de formação da espécie  $Mn^V=O$  que eles atribuem ser a espécie ativa. Então, fatores como a estrutura completa do complexo, a distância entre os centros metálicos, e a presença de sítios lábeis para coordenação da molécula de oxidante devem ser considerados quando o efeito da nuclearidade do catalisador é analisada.

## 1.5.2 Modelos binucleares

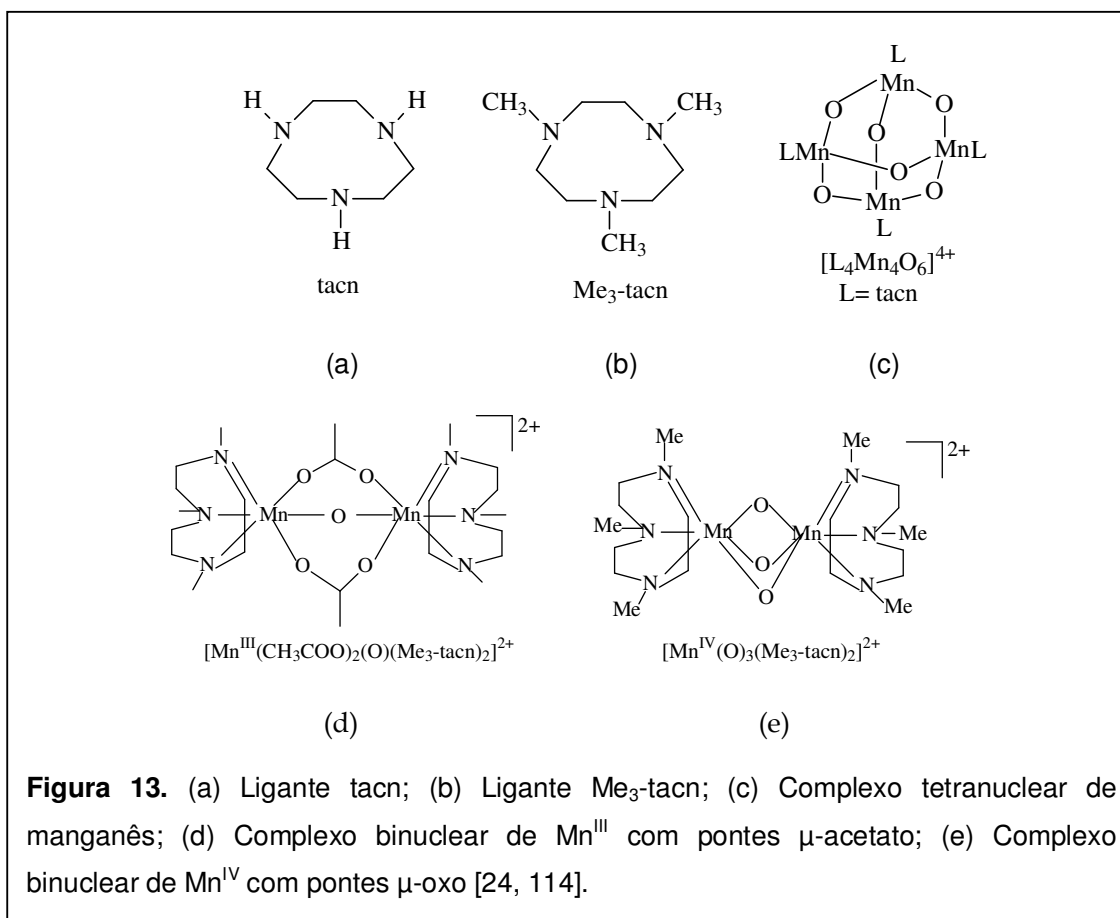
### 1.5.2.1 Complexos de manganês com o ligante tacn e análogos

Na literatura existem vários complexos binucleares que apresentam bons resultados frente à oxidação de substratos orgânicos. Um exemplo são os complexos de manganês com o ligante 1,4,7-triazaciclononano (tacn) e seus análogos (Figura 13(a)), descritos primeiramente por Wieghardt [24] e colaboradores no final dos anos 80 e na década de 90.

Com os ligantes tacn e 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $Me_3$ -tacn) (Figura 13(b)) e análogos são possíveis obter complexos mono, bi e tetranucleares. Reagindo o tacn e  $Me_3$ -tacn com acetato manganês (III) obtém-se complexos binucleares de manganês (III)  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-OOCCH_3)_2(tacn)_2]^{2+}$  e  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-OOCCH_3)_2(Me_3-tacn)_2]^{2+}$  (Figura 13(d)) [114]. A reação do complexo  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-OOCCH_3)_2(Me_3-tacn)_2]^{2+}$  em meio básico sob condições aeróbias leva à formação do complexo tri-oxo de manganês (IV)  $[Mn_2(\mu-O)_3(Me_3-tacn)_2]^{2+}$  (Figura 13(e)) [24], enquanto reações análogas com o complexo  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-OOCCH_3)_2(tacn)_2]^{2+}$  leva à formação do complexo tetranuclear de manganês (IV)  $[Mn_4O_6(tacn)_4]^{4+}$  (Figura 13(c)) [24]. A síntese melhorada do complexo  $[Mn_2(\mu-O)_3(Me_3-tacn)_2](PF_6)_2$  e seus análogos foram reportadas mais recentemente [115] assim como uma síntese eficiente do ligante 1,4,7-triazaciclononano, ligante este que favorece a formação de espécies binucleares [116].

O complexo  $[Mn_2(\mu-O)_3(Me_3-tacn)_2]^{2+}$ , embora cineticamente estável em relação à troca de ligantes, pode sofrer reações de troca das pontes  $\mu$ -oxo em sistemas tampão

contendo íons carboxilato, formando complexos  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{O})(\mu\text{-RCO}_2)_2(\text{Me}_3\text{-tacn})_2]$  com pontes  $\mu$ -carboxilato [117]. O complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{tacn})_2]^{2+}$ , sob condições aeróbias em meio aquoso acidificado, forma o complexo de valência mista  $[\text{Mn}_2^{\text{IIIIV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)(\text{tacn})_2]^{2+}$ , no qual um dos grupos acetato é substituído por uma ponte  $\mu$ -oxo. Em condições anaeróbias, em meio ácido, o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{Me}_3\text{-tacn})_2]^{2+}$ , permanece com as pontes  $\mu$ -acetato para formar o complexo  $[\text{Mn}_2^{\text{IIIIV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{Me}_3\text{-tacn})_2]^{3+}$  [24, 118].



Para os complexos binucleares uma série de estados redox ( $\text{Mn}_2^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ ) são acessíveis com pontes  $\mu$ -carboxilato e ou  $\mu$ -oxigênio. A química do estado sólido (cristalografia de raio-X) e em solução destes diferentes complexos binucleares de manganês com pontes  $\mu$ -carboxilato têm sido examinados em detalhes e demonstraram uma tendência de sofrer rearranjo dos ligantes pontes com relação a mudanças nos estados redox [24, 73, 114, 118, 119]. Os baixos estados de oxidação dos complexos favorecem

pontes  $\mu$ -carboxilato e  $\mu$ -aquo, enquanto em estados de oxidação mais altos pontes  $\mu$ -oxo são favorecidas.

Complexos binucleares com os ligantes tacn e Me<sub>3</sub>-tacn, assim como os complexos di- $\mu$ -acetato [Mn<sup>II</sup>( $\mu$ -OH)( $\mu$ -OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Mn<sup>III</sup>( $\mu$ -O)( $\mu$ -OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e [Mn<sup>III</sup>IV( $\mu$ -O)( $\mu$ -OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> foram desenvolvidos como modelos funcionais e estruturais de sistemas bioinorgânicos de manganês, [10, 24, 117] em particular, binucleares de manganês baseados na enzima catalase [11, 15, 22, 120] e no complexo de evolução de oxigênio do fotossistema II (PSII) [3, 24, 121, 122]. Apesar da diversidade estrutural destes complexos sua atividade como miméticos das catalases desta família de complexos recebeu relativamente pouca atenção, em parte devido a sua notável atividade catalítica frente à oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio. Consideráveis esforços têm sido feitos para tentar suprimir a atividade de catalases destes complexos.

Um complexo binuclear Mn-tmtacn foi reportado como o primeiro a conter uma ponte  $\mu$ -peroxo. O complexo [Mn<sup>IV</sup>(O)<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>)(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>] libera O<sub>2</sub> à temperatura ambiente, formando, inicialmente, um complexo Mn<sup>III</sup> o qual sofre rápido desproporcionamento para os estados Mn<sup>II</sup> e Mn<sup>IV</sup> [123]. A observação deste modo de ponte é de relevância particular para a oxidação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante atividade de decomposição do peróxido de hidrogênio das catalases.

Hage e colaboradores [49] foram os primeiros a demonstrar que complexos de manganês com o ligante Me<sub>3</sub>-tacn e ligantes relacionadas são catalisadores eficazes em processos de branqueamento usando peróxido de hidrogênio. Também foi demonstrado que o complexo mononuclear de manganês (IV) [Mn<sup>IV</sup>(OMe)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)](PF<sub>6</sub>) catalisa, em solução aquosa com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a oxidação do ácido 4-vinilbenzóico ao epóxido correspondente.

O complexo [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e vários compostos com 1,4,7-triazaciclono-nano N-substituídos foram usados como catalisadores por Gilbert e Lindsay Smith e seus colaboradores [124] para a oxidação de fenóis em água, por Barton e colaboradores [125] para a oxidação de sulfetos a sulfonas, por Koek e colaboradores [126] para a epoxidação do estireno com peróxido de hidrogênio em um sistema de duas fases (H<sub>2</sub>O-DCM). Estes complexos catalisam a oxidação de álcoois [127], de compostos fenólicos modelos de lignina [128], de alcanos [69, 70, 129, 130], de corantes azo [131] e a cis-dihidroilação [127, 132, 133] e a epoxidação [70, 72, 128, 132, 133] de olefinas, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Sistemas alternativos (Mn/Me<sub>3</sub>-tacn) têm sido reportados em que se utiliza um catalisador preparado *in situ* através da mistura do ligante Me<sub>3</sub>tacn ou seus análogos, sal de manganês (II) (sulfato ou acetato) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante na solução da reação. De Vos,

Bein e Jacobs com colaboradores descreveram em uma série de publicações [134-137] a epoxidação de olefinas utilizando este catalisador alternativo.

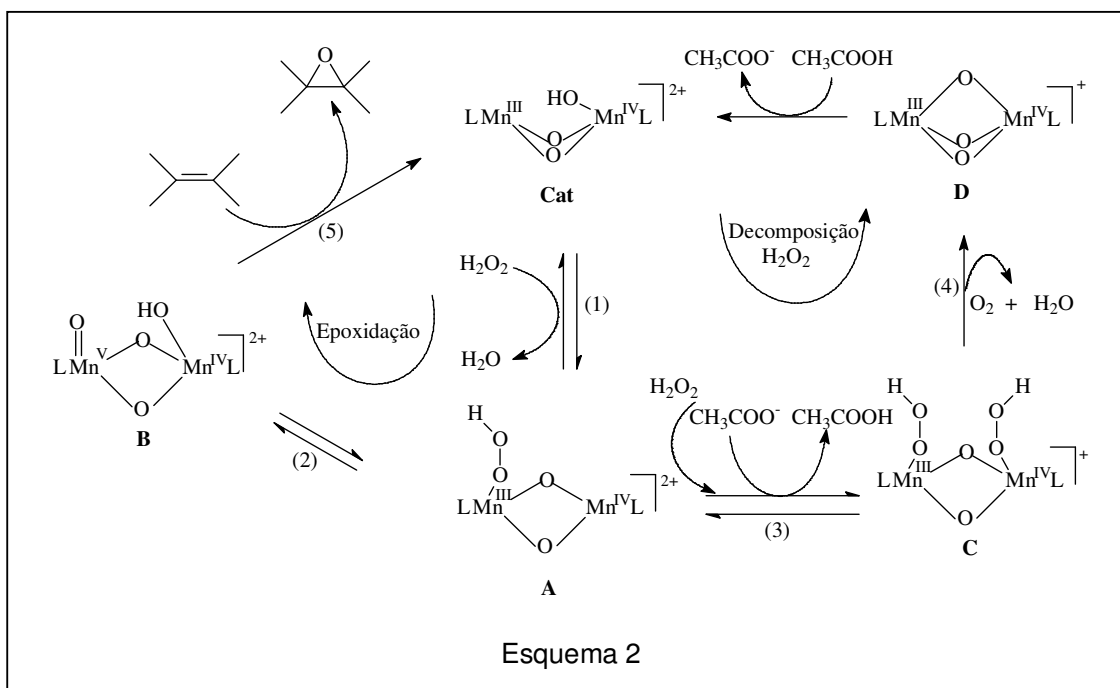
Um refinamento do sistema Mn/Me<sub>3</sub>-tacn tem sido a utilização de co-catalisadores. De Vos e colaboradores [137] mostraram que a epoxidação de alcenos em acetonitrila é drasticamente melhorada utilizando o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) e Berkessel e Sklorz [138] mostraram que o ácido ascórbico também é muito eficaz. O papel dos co-catalisadores nestas oxidações é pouco claro.

Em 1998 G.B. Shul'pin descobriu que a presença de ácido acético ou outros ácidos carboxílicos aumentam o potencial catalítico de oxidação dos complexos binucleares de manganês (IV) [(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (o complexo de Wieghardt) [24], de forma que até mesmo alcanos, inclusive metano e etano puderam ser oxidados com peróxido de hidrogênio em acetonitrila [71] ou água [129]. A importância de um tampão carboxilato para este catalisador foi também demonstrado alguns anos depois para a oxidação de grupos benzílicos [130]. O papel dos ácidos carboxílicos parece consistir em transformar o complexo [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> em [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-OH)(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, o qual reage com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar espécies binucleares altamente ativas como Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup> e Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>V</sup>.

Shul'pin e colaboradores [72] propõem um ciclo catalítico hipotético mostrando a epoxidação de olefinas e evolução de dioxigênio na presença de ácido acético (Esquema 2). O ácido acético protona uma das pontes oxo entre os dois centros de manganês (IV) no complexo **D** [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-tacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> deixando uma posição livre em um dos átomos de Mn<sup>IV</sup> formando a espécie cataliticamente ativa [(Me<sub>3</sub>-tacn)Mn<sup>III</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup>(OH)(Me<sub>3</sub>-tacn)]<sup>2+</sup> (**Cat**). Nesta posição livre liga-se uma molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o acetato serve como um receptor de próton. O intermediário **B** é formado a partir do **A** via transferência intramolecular do ânion hidroxila do íon Mn<sup>III</sup> para o íon vizinho Mn<sup>IV</sup> formando a espécie ativa oxo-Mn<sup>V</sup>-hidroxo-Mn<sup>IV</sup> no ciclo da epoxidação.

O esquema 2 também apresenta o mecanismo proposto para a decomposição do peróxido de hidrogênio. O intermediário **A** é formado a partir da espécie cataliticamente ativa **Cat**. As etapas 1 e 3 levam à formação do complexo di-hidroperoxo de Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup> espécie **C**. O ânion acetato e o ácido acético (ambos em baixas concentrações) catalisam a formação e a decomposição da espécie **C** formando H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> (decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e a espécie **D** reiniciando o ciclo catalítico. Espécies Mn<sup>V</sup>=O tem sido propostas como intermediárias ativas em reações de oxidação e têm sido caracterizadas em alguns dos casos por espectroscopia e até mesmo isoladas [124, 139]. Há relatos que intermediários Mn<sup>V</sup>=O (também dímeros) estão presentes no processo da oxidação fotossintética da água [140].



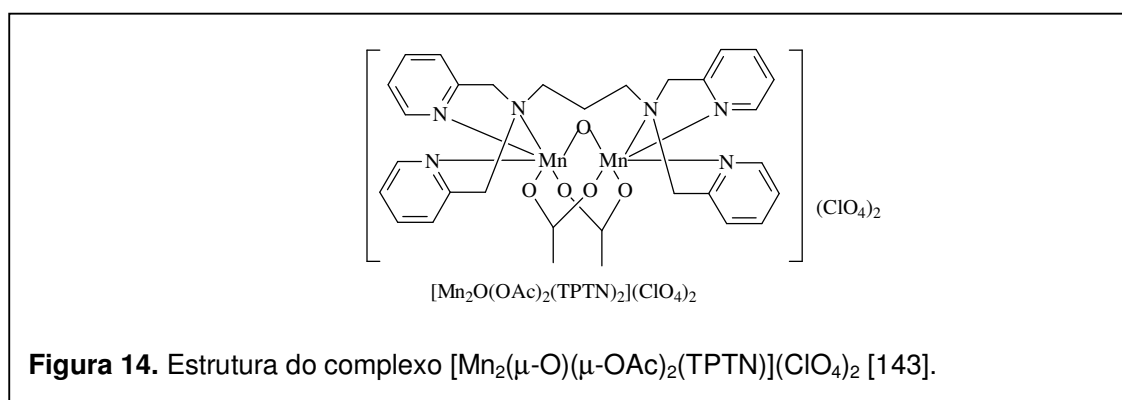


Feringa e colaboradores [132] relataram que o complexo  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-tacz})_2](\text{PF}_6)_2$  é muito eficiente como catalisador da cis-dihidroxição de alcenos com altos números de *turnovers* quando combinado com ácidos carboxílicos. Eles demonstraram que o uso de ácidos carboxílicos, em níveis co-catalíticos, é eficaz na supressão da atividade de catalases inerente ao complexo  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-tacz})_2](\text{PF}_6)_2$  e permite o ajuste da seletividade do catalisador em relação à cis-dihidroxição ou epoxidação [24, 117, 123]. Medidas espectroscópicas e cinéticas preliminares [132] indicaram que o controle sobre os resultados da reação em relação à cis-dihidroxição ou epoxidação surge da formação *in situ* de complexos binucleares com pontes carboxilato, como por exemplo, os complexos  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CCl}_3\text{CO}_2)_2(\text{Me}_3\text{-tacz})_2]^{2+}$  e  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CCl}_3\text{CO}_2)_2(\text{Me}_3\text{-tacz})_2]^+$  durante a catálise.

Os mecanismos de oxidações descritos para os complexos com o ligante tacn e seus análogos não são bem compreendidos. Considera-se que os complexos  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-tacz})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)_3(\text{Me}_3\text{-tacz})]^+$  e os sistemas gerados *in situ* (Mn/Me<sub>3</sub>-tacn) formam o mesmo oxidante ativo [70, 124]. Por analogia com sistemas bem caracterizados como manganês porfirinas [85, 105] e manganês-salen [103], acredita-se que o oxidante ativo nas reações é uma espécie de manganês de alta valência e não um radical livre, como HO•. Porém, a natureza precisa destas espécies, se é um complexo oxo-, peroxo- ou hidropoxo de manganês, e o papel dos co-catalisadores permanecem incertos.

Recentemente Lindsay Smith e colaboradores [70] através de medidas espectroscópicas, estudos cinéticos, experimentos com oxigênio marcado  $^{18}\text{O}$  e correlações Hammett mostraram que os mecanismos de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisado por sistemas Mn/Me<sub>3</sub>-tacn dependem da estrutura do substrato. Para fenóis ricos em elétrons, ácido cinâmico e sulfetos, os resultados apóiam a sugestão de que o oxidante ativo, com catalisadores  $\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-tacn})_2^{2+}$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)_3(\text{Me}_3\text{-tacn})]^+$  e o sistema Mn/Me<sub>3</sub>-tacn, é uma espécie eletrofílica mononuclear oxo-manganês (V). Estudos por ESI-MS íon positivo detectaram dois íons com m/z 277 e 259 atribuídas aos complexos  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_3(\text{Me}_3\text{-tacn})]^+$  e  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})(\text{Me}_3\text{-tacn})]^+$ .

Os complexos com o ligante tacn e análogos são altamente ativos frente à oxidação catalítica, tanto em meio homogêneo como heterogêneo [137, 141, 142]. Porém a síntese e modificações do ligante Me<sub>3</sub>-tacn, não são facilmente realizadas devido à preparação demorada e tediosa, considerando ainda a sensibilidade dos complexos correspondentes às mudanças na estrutura do Me<sub>3</sub>-tacn conduzindo muitas vezes a complexos de manganês completamente inativos. Um desafio é o *design* de novos ligantes binucleantes com três *N*-doadores para cada sítio de manganês e mantendo a atividade de oxidação alta. Assim, Brinksma e colaboradores [143] descreveram a epoxidação de olefinas catalisada pelo complexo  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPTN})](\text{ClO}_4)_2$  (Figura 14) onde (TPTN = *N,N,N,N* tetraquis (2-piridilmetil) propano-1,3-diamina). As vantagens deste tipo de ligante são a acessibilidade e possibilidade de modificação do ligante. O complexo  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{TPTN})](\text{ClO}_4)_2$  tem uma alta atividade frente à decomposição do peróxido de hidrogênio. Para suprimir esta ação do complexo nos estudos de oxidação, condições com elevadas quantidades de oxidante foram usadas como, por exemplo, uma relação em quantidade de matéria de 1 complexo: 1000 substrato: 8000 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acetona como solvente e temperatura de 0 °C. A epoxidação de vários alcenos foi estudada e todos foram seletivos aos respectivos epóxidos.

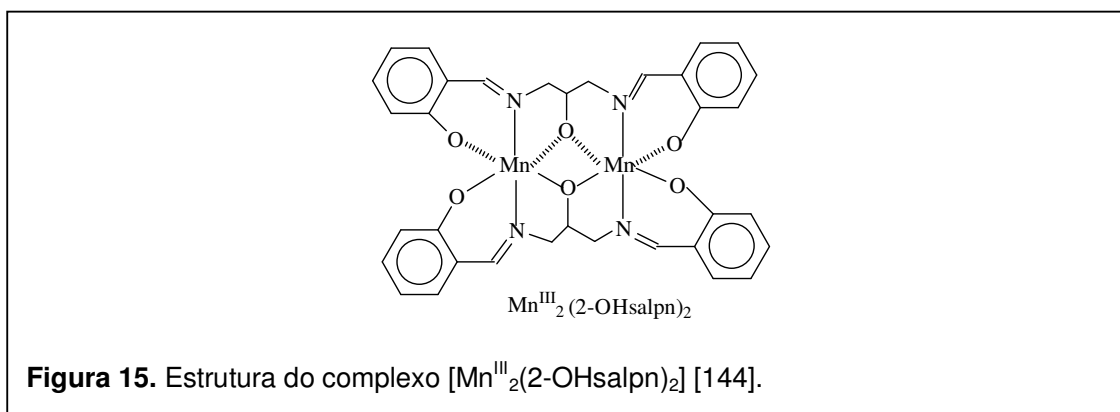


### 1.5.2.2 Complexos de manganês com ligantes com grupos fenol e piridina

Durante a atividade de catalases os complexos binucleares de manganês agem alternadamente como redutores e oxidantes do peróxido de hidrogênio envolvendo a transferência de dois elétrons. Para estes complexos de manganês agirem como catalisadores de oxidação é requerido que a espécie ativa do catalisador oxide o substrato orgânico em vez de oxidar o  $H_2O_2$ . Complexos binucleares de manganês com pontes  $\mu$ -carboxilato com vários ligantes multidentados com grupos piridina, fenol e amina como pontos de coordenação, mais notavelmente baseados nos ligantes  $Me_3$ -tacn [70, 72, 127, 132, 137, 138, 142], TPTN [143] e  $H_3(2-OHsalpn)$ ,  $N,N'$ -bis(salicilidene)-2-hidroxi-1,3-diaminopropano [144], provaram ser efetivos catalisadores de oxidação durante as últimas décadas [70].

Com o ligante  $H_2salpn$ , ( $N,N'$ -bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano) e derivados uma variedade de complexos podem ser obtidos, desde complexos mono, binucleares até cadeias poliméricas [145]. Os complexos binucleares de manganês com o ligante  $H_2salpn$  catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio através de um ciclo redox  $Mn^{II}/Mn^{III}$ , similar ao ciclo redox da enzima catalase [10, 145].

A modificação do ligante  $H_2salpn$  através da incorporação de um grupo álcool no grupo propano, posicionado entre os dois grupo amino, leva à formação do ligante  $H_3(2-OHsalpn)$ , com o qual são obtidos complexos binucleares similares aos obtidos com o ligante  $H_2salpn$ . Com este sistema Pecoraro e colaboradores [144, 145] produziram uma série de complexos binucleares em vários estados de oxidação. Estes dímeros foram preparados nos estados de oxidação  $Mn^{II}Mn^{II}$ ,  $Mn^{II}Mn^{III}$ ,  $Mn^{III}Mn^{III}$  e  $Mn^{III}Mn^{IV}$ , um exemplo raro de tal gama de estados de oxidação com um mesmo ligante. Esta versatilidade de estados de oxidação é fundamental, já que a enzima catalase também apresenta esta mesma variedade de estados de oxidação na forma isolada. É considerado que no ciclo catalítico da catalase o sítio binuclear da enzima oscile entre os estados de oxidação II/II e III/III. Quando ocorre um processo de um elétron formando um estado de oxidação II/III, uma subsequente oxidação de dois elétrons do estado II/III da enzima leva ao estado de oxidação III/IV, que não é ativo e só lentamente com o passar do tempo é reduzido a um estado de oxidação cataliticamente viável.



A espécie  $\text{Mn}^{\text{III}}_2(2\text{-OHsalpn})_2$   $\mu$ -alcoxo (Figura 15) preparada por Pecoraro e colaboradores [144] foi isolada com estrutura binuclear tendo, duas pontes  $\mu$ -alcoxo e a esfera de coordenação completada com duas moléculas de ligante. Foi caracterizada também uma forma solvatada desse complexo com uma estrutura coordenativa insaturada onde um dos grupos alcoxo permanece monocoordenado deixando uma posição livre para aproximação de ligantes reativos. Para este sistema foi investigado o mecanismo pelo qual o complexo binuclear de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , é oxidado através de peróxidos orgânicos.

O complexo  $\text{Mn}^{\text{III}}_2(2\text{-OHsalpn})_2$   $\mu$ -alcoxo (Figura 15) apresenta uma eficiente ação de catalase, desproporcionando o peróxido de hidrogênio em água e dióxigênio, por ciclos entre os estados de oxidação  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}_2^{\text{II}}$ . Esta reação envolve redução inicial do dímero  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$  para o estado  $\text{Mn}_2^{\text{II}}$  através do peróxido de hidrogênio. Em contraste, alquil hidroperóxidos oxidam o complexo  $\text{Mn}_2^{\text{III}}(2\text{-OHsalpn})_2$  envolvendo um elétron, obtendo o estado de oxidação  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Esta diferença em reatividade entre o peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos é significativa uma vez que a oxidação de um elétron do complexo  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$  requer a clivagem homolítica da ligação peroxo. A redução de um elétron de uma espécie peróxido pode gerar oxi-radicais. No meio biológico esses oxi-radicais reativos implicam em danos oxidativos a uma série de substratos biologicamente importantes incluindo DNA, proteínas, carboidratos e lipídios.

A oxidação de  $\text{Mn}^{\text{III}}_2(2\text{-OHsalpn})_2$ , com terc-butilidroperóxido (TBHP) foi estudada em meio orgânico. Uma reação de um elétron acontece resultando na formação inicial da espécie oxidada  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(2\text{-OHsalpn})_2\text{OH}$  e um radical alcoxil ( $\text{RO}^\bullet$ ). O complexo  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(2\text{-OHsalpn})_2\text{OH}$  pode ser facilmente protonado formando a espécie  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(2\text{-OHsalpn})_2^+$ . Com excesso de TBHP, dióxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) é evoluído em uma reação exotérmica, indício do desproporcionamento radical-induzido do hidroperóxido. Na presença de um sequestrador de radical, a evolução de dióxigênio é fortemente atenuada.

O complexo  $Mn^{III}_2(2-OHsalpn)_2$  na presença do TBHP catalisa a oxigenação do cicloexeno formando principalmente os produtos alílicos cicloexenona e cicloexenol, e traços do cicloexenóxido. Porém, experimentos com oxigênio marcado  $^{18}O$  mostram que o oxigênio nos produtos resulta exclusivamente de reações com dióxigênio aeróbio e não do oxidante TBHP. Estes resultados indicam que a oxigenação acontece através da autoxidação aeróbia via um radical iniciador e não via oxo transferência de uma espécie oxo de manganês de alta valência. Segundo Pecoraro [144], o papel do complexo  $Mn^{III}_2(2-OHsalpn)_2$  neste sistema é de um iniciador radicalar em vez de um catalisador. Isto foi confirmado nos experimentos de oxidação do cicloexeno, em que foi observada a formação continuada de produto bem depois que o complexo  $Mn^{III}_2(2-OHsalpn)_2$  foi completamente convertido ao complexo  $Mn^{III}Mn^{IV}(2-OHsalpn)_2OH$ . Este complexo se mostrou inativo em relação a todos os substratos orgânicos utilizados neste estudo e em relação ao alquil hidroperóxido.

O sistema estudado por Pecoraro [144] ilustra o problema potencial de interpretar a presença de pequenas quantidades de produtos de oxo-transferência (neste caso o cicloexenóxido) como sendo um indício da presença de intermediários metal-oxo de alta valência, na reação de espécies peróxido com complexos de manganês. Existem vários complexos oxo de manganês (V) caracterizados [146, 147] e boas evidências da existência de intermediários oxo de manganês(IV) em alguns sistemas de epoxidação de olefinas [85, 102, 148]. Isso mostra que não é possível atribuir um mecanismo de oxidação com base apenas na análise dos produtos. Rigorosos experimentos são necessários, para estabelecer intermediários e um mecanismo de oxidação.

Complexos de manganês têm uma longa história na oxidação de compostos orgânicos. Permanganato de potássio é amplamente utilizado na oxidação estequiométrica de uma ampla variedade de compostos, incluindo alquilbenzenos, alcenos, álcoois e cetonas [149].

## 1.6 Oxidação de substratos orgânicos

A oxigenação de substratos orgânicos tem sido estudada extensivamente, especialmente a de hidrocarbonetos com base na importância industrial destas reações. Os hidrocarbonetos saturados são os maiores constituintes de óleos e gases naturais largamente utilizados na indústria. São também muito utilizados como solventes e combustíveis. Do ponto de vista econômico, a transformação seletiva de hidrocarbonetos saturados constitui um importante campo na química contemporânea, e a oxidação destes produtos leva a uma gama de intermediários versáteis para a síntese de uma variedade de novos produtos químicos [150]. O desenvolvimento desta área tem um importante objetivo

na indústria química sintética que é o desenvolvimento de novas rotas seletivas para transformar hidrocarbonetos em produtos com maior valor agregado (tais como álcoois, cetonas, ácidos, epóxidos e peróxidos).

Na indústria, há um interesse especial na oxidação do cicloexano, já que seus produtos, cicloexanol e cicloexanona são usados na produção de fibras têxteis, como Nylon 6 e Nylon 6.6 [151]. No entanto, o processo industrial usado para fazer tais produtos emprega altas pressões (~15 bar) e temperaturas (~150 °C) e sais de cobalto como catalisadores, conduzindo a um rendimento de só 4% para os produtos desejados e uma seletividade de 80%. Os 20% restantes consistem em ácidos carboxílicos originados da oxidação adicional do cicloexanol e cicloexanona [151]. Então, a descoberta de catalisadores capazes de oxidar compostos orgânicos seletivamente e eficientemente sob condições brandas é de grande interesse.

Entre as reações de oxidação, a epoxidação é uma importante metodologia para preparação de compostos orgânicos altamente funcionalizados [152-154]. Epóxidos são intermediários versáteis para laboratório e indústrias químicas, são usados na produção de vários produtos, tais como resinas epóxi, surfactantes, tintas, colas (adesivos), e agentes de revestimento de superfície, além de uma gama de substâncias bio-ativas.

Há um grande interesse em complexos de metais de transição como possíveis sistemas catalíticos, para oxidações seletivas de hidrocarbonetos em condições brandas [53, 68, 69, 110, 155-157].

A oxidação catalítica de hidrocarbonetos tem sido realizada usando uma variedade de oxidantes como hipoclorito de sódio [94, 113], iodosilbenzeno [69, 78, 95, 106, 113], dióxigênio ( $O_2$ ) [156, 98], peróxido de hidrogênio [69-72, 132, 137, 142, 143], terc-butilidroperóxido [144, 158, 159], aducto peróxido de hidrogênio – uréia ( $H_2O_2$ /uréia) [99], periodato de sódio ( $NaIO_4$ ) [93], ácidos percarboxílicos [99], entre outros. Entre estes doadores de oxigênio,  $H_2O_2$  e  $O_2$  têm sido utilizados como os mais importantes oxidantes para reações em escalas industriais e em pesquisas acadêmicas.

Oxidantes contendo somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo abandonador tais como o iodosilbenzeno, podem transferir mais facilmente seus átomos de oxigênio para o complexo metálico. O PhIO é muito utilizado como oxidante em reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas. Ele pode produzir mais facilmente a espécie reativa metal-oxo, se comparado a oxidantes contendo uma ligação O-O, como hidroperóxidos de alquila ou peróxidos de hidrogênio, que possuem duas formas de clivagem, homolítica e heterolítica [85]. As energias relativas dos intermediários de manganês formados durante o ciclo catalítico são um fator determinante do percurso da reação de oxidação. Quando peróxidos, como o peróxido de hidrogênio ou hidroperóxidos

de alquila (ROOH), são utilizados como oxidantes terminais, o íon manganês pode clivar a ligação O-O heteroliticamente ou homoliticamente [149].

A clivagem heterolítica por um complexo de  $Mn^{III}$  geralmente resulta na formação de um complexo de alta valência  $Mn^V=O$ , que ocorre com determinados ligantes de campo forte, macrocíclicos, como porfirinas por exemplo [139, 160]. O grupo manganês-oxo é um oxidante muito forte e pode realizar oxidações altamente seletivas que dependem da escolha do substrato e da sua acessibilidade ao centro  $Mn=O$ . Aplicações para oxidações seletivas foram reportadas [76, 87, 139]. Alternativamente, a clivagem homolítica da ligação peroxo O-O leva à geração de radicais livres ( $HO^{\bullet}$  ou  $RO^{\bullet}$ ). Estes radicais, também são muito reativos e reagem com substratos orgânicos com pouca ou nenhuma seletividade [149]. O radical  $RO^{\bullet}$  é responsável pela hidroxilação de alcanos, mas não pela formação de epóxidos a partir de olefinas, sendo assim, a regioseletividade da reação não pode ser controlada pelo complexo metálico [161].

O peróxido de hidrogênio é um oxidante que apresenta uma série de vantagens, por ser um oxidante barato e disponível, que fornece condições brandas de reações e produz como subproduto somente água, o que o torna interessante do ponto de vista ambiental. No entanto, a aplicação direta do  $H_2O_2$  é de qualquer modo limitada principalmente para a epoxidação de alcenos ativos. Sua atividade branda é significativamente aumentada pela adição de vários catalisadores metálicos [100]. Contudo o uso de  $H_2O_2$  na presença de complexos de manganês pode levar a problemas relacionados à fácil dismutação do  $H_2O_2$  por estes complexos. Por isso poucos complexos de manganês têm sido explorados de forma eficiente para a epoxidação de alcenos, utilizando  $H_2O_2$  como fonte de oxigênio [162].

Como muitos catalisadores de manganês e ferro são conhecidos particularmente pela sua efetividade na decomposição do  $H_2O_2$ , esta decomposição pode ser suprimida de várias maneiras. Alguns autores sugerem que o uso de acetona como solvente minimiza a decomposição do oxidante [136, 141-143, 162]. Entretanto, a acetona não é adequada para o uso em grande escala devido ao risco de formação de peróxidos cíclicos explosivos [142]. Reações em temperaturas baixas (0 °C) também reduzem a decomposição do oxidante [141, 143, 162]. Para alguns complexos a decomposição do oxidante tem sido suprimida pela adição de co-catalisadores como ácido acético, ácido ascórbico, ácido propiônico, ácido fórmico, ácido trifluoracético, ácido metanosulfônico, ácido oxálico, oxalato de sódio, anidrido acético, imidazol, piridina, acetato de amônio, entre outros [39, 137, 142, 154, 162].

O desenvolvimento de catalisadores que podem realizar estas oxidações com controle adequado de seletividade de um modo economicamente viável e ambientalmente amigável representa uma das metas gerais das indústrias, da química inorgânica e organometálica [149].

Os complexos com metais de transição podem ser utilizados como catalisadores em um grande número de reações, tanto em sistemas catalíticos homogêneos (onde o catalisador está na mesma fase dos reagentes, sendo esta fase geralmente líquida), quanto em sistemas catalíticos heterogêneos (onde o catalisador está presente em uma fase diferente daquela dos reagentes). Na catálise heterogênea o precursor se encontra numa fase (sólida, na maioria dos casos) e os substratos e produtos numa ou mais fases (geralmente líquida e/ou gasosa).

A catálise promovida por metais de transição vem demonstrando ser uma das melhores abordagens em termos de “economia de átomos” seja no sentido de se melhorarem os processos existentes ou mais importante ainda, no desenvolvimento de novas reações. Nesse sentido, a catálise homogênea se sobrepuja em relação à catálise heterogênea, uma vez que, na maioria das vezes, as reações catalíticas em meio homogêneo ocorrem em alto rendimento, elevada seletividade e em condições brandas. Mais importante ainda, as propriedades estéricas e eletrônicas dos catalisadores homogêneos podem ser moduladas a nível molecular, pela variação do centro metálico e/ou dos ligantes, permitindo, assim, a produção sob medida de produtos moleculares e macromoleculares [163].

Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de produtos obtidos através de processos catalíticos com metais de transição em meio homogêneo.

**Tabela 2.** Exemplos de produtos químicos obtidos através de processos envolvendo complexos organometálicos [163].

<b>Produto</b>	<b>Centro Metálico</b>
Polipropileno	Ti e Zr
Produtos oxo	Co e Rh
Acetaldeído	Pd
Ácido acético	Rh
Isooctenos	Ni
Metolachlor	Ir
Prosulforon	Pd
Mentol	Rh

Os exemplos apresentados na Tabela 2 vão desde produtos de química pesada, como o polipropileno, produtos oxo, acetaldeído, ácido acético e isooctenos até produtos de química fina, como herbicidas (metalachlor e prosulforon) e o mentol. Entretanto, era de se esperar que o número de processos industriais fosse muito maior do que os que estão em operação atualmente, tendo em vista a base de conhecimentos acumulados em química



organometálica e a vasta gama de novos métodos mais eficientes disponíveis (tanto de formação como de quebra de ligações) que foram amplamente desenvolvidos nas últimas três décadas.

A separação dos produtos do meio de reação, a recuperação do catalisador e o emprego de solventes orgânicos são os maiores inconvenientes dos processos catalíticos homogêneos [164]. Essas são as principais razões, apesar dos benefícios, de que grande parte dos processos catalíticos homogêneos não são empregados industrialmente.

Embora os catalisadores homogêneos tenham mostrado um notável desempenho na oxidação de substratos orgânicos, podemos citar algumas desvantagens na sua utilização:

- dificuldade na separação, recuperação e reciclagem do catalisador, o que conseqüentemente traz dificuldades no reuso do mesmo em grandes proporções;
- a auto-oxidação, causada pelos choques que ocorrem entre as moléculas do complexo ativado quando estão em solução;
- formação de dímeros inativos, que também diminui o desempenho catalítico dessas espécies em solução.

Por esses e outros fatores, a nova tendência nas pesquisas de catálise para essas moléculas visa ancorar os complexos em suportes sólidos. Espera-se que a imobilização venha facilitar a recuperação e reutilização desses catalisadores. Além disso, a imobilização estabiliza a estrutura dos complexos e em alguns casos aumenta a atividade catalítica.

O processo catalítico ideal deve envolver, em princípio, as principais vantagens da catálise homogênea (alto rendimento e seletividade, condições reacionais brandas e possibilidade de modular as propriedades estéricas e eletrônicas do catalisador) e da catálise heterogênea (facilidade de separação dos produtos do meio de reação e recuperação do catalisador).

## **1.7 Imobilização de metalocomplexos**

Recentemente, vários pesquisadores estão estudando a imobilização de complexos com metais de transição em materiais inorgânicos micro e mesoporosos. Esses materiais possuem propriedades físico-químicas únicas, e são amplamente usados como suportes. A fixação de complexos ativos nesses suportes produz catalisadores ativos e seletivos, além de facilitar sua recuperação e reciclagem [52-56, 69, 106, 165-167]. Outra vantagem desses sistemas inclui a facilidade de difusão dos doadores de oxigênio devido a características estruturais dos suportes, como elevada área superficial.

Os suportes mais utilizados são: sílicas, argilas, vidros porosos, zeólitas e compostos lamelares. Esses suportes conferem mais resistência e durabilidade aos complexos,

protegendo-os nas reações de oxidação. A imobilização de metalocomplexos nestes suportes e o estudo catalítico dos sistemas imobilizados têm sido investigados com finalidades específicas, como por exemplo, a reutilização do catalisador, o que torna o material economicamente viável, produção de catalisadores seletivos, comparação da ação catalítica em meio homogêneo e heterogêneo.

### **1.7.1 Preparação de sílica pelo processo sol-gel**

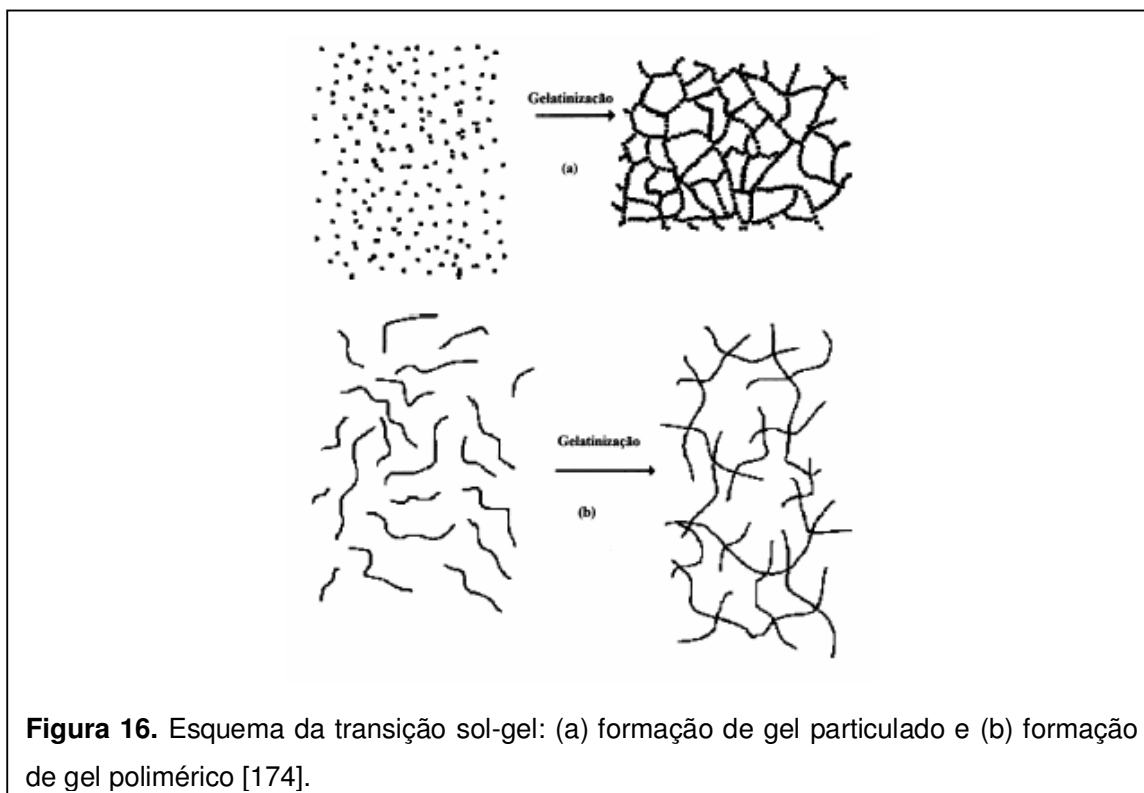
A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação. A principal propriedade estudada na sílica está relacionada a sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos das suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons [77, 168]. A sílica amorfa pode ser preparada pelo método sol-gel, a partir de precursores alcóxidos. A possibilidade de modificação da superfície dos materiais proporciona uma variedade muito grande de propriedades abrangendo um vasto campo de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. Essa modificação da superfície pode ser feita através da condensação de alcóxido de silício e/ou na preparação da sílica [169-171].

Materiais híbridos obtidos pelo método sol-gel têm sido intensamente investigados nos últimos anos. As vantagens dessa técnica baseiam-se na cinética de hidrólise e policondensação que permitem a interferência no sistema, através do pH, temperatura e solvente usado, oferecendo numerosas possibilidades de fabricação de amostras de sílica porosas e densas, a baixas temperaturas, e com morfologias controladas. Um bom exemplo é a rota desenvolvida por Stöber [172], que consiste na preparação de partículas esféricas de sílica através da hidrólise e condensação do alcóxido tetraetoxissilano, catalisado por uma base (NH<sub>4</sub>OH) [173]. O processo sol-gel apresenta a vantagem de levar à formação de materiais híbridos mais homogêneos, além de ser possível, por esta metodologia, uma maior reprodutibilidade na obtenção dos materiais.

#### **1.7.1.1 Formação de partículas coloidais e sílica condensada**

O processo de sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas

coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 16(a)), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 16(b)) [174].



**Figura 16.** Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico [174].

O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente.

A formação de ligações Si-O-Si leva à aglomeração das moléculas formando partículas maiores e aglomerados coloidais ou um sol. Com o tempo as partículas coloidais se ligam para formar uma rede tridimensional. A viscosidade da gelatinização aumenta nitidamente, e o resultado é a formação de um sólido. O produto deste processo de

transição do sol-gel é chamado um alcogel, sólido que retém moléculas de solvente nos poros. Após a transição sol-gel, a fase solvente é removida dos poros da rede interligada. Se o solvente for removido através de uma secagem convencional, assim como evaporação, obtém-se um xerogel. Se o solvente for removido através de secagem supercrítica em autoclave, o produto resultante é um aerogel, no qual o ar ocupa os poros [173]. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [175]. Uma compreensão básica da cinética e das reações envolvidas no processo de sol-gel é de primordial importância na preparação de materiais com características controladas.

### **1.7.1.2 Mecanismo do processo sol-gel**

O processo sol-gel é, geralmente, dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxila (formação de partículas com função silanol) e policondensação dos grupos hidroxila com os grupos alcóxido remanescentes as quais levam inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel.

Do mecanismo da formação da rede polimérica apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminar, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [176].

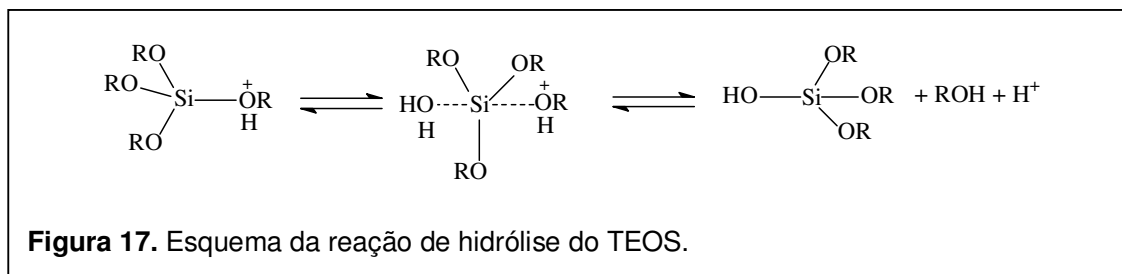
As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ( $SN_2-Si$ ). Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos ( $H_3O^+$ ), básicos ( $OH^-$ ) e/ou nucleofílicos ( $F^-$ , *N*-metilimidazol, hexametilfosforamida (HMPA)) são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação [175].

#### **1.7.1.2.1 Catálise ácida**

O mecanismo da catálise ácida do tetraetóxisilano (TEOS) ocorre em duas etapas, a hidrólise e a condensação [172, 173].

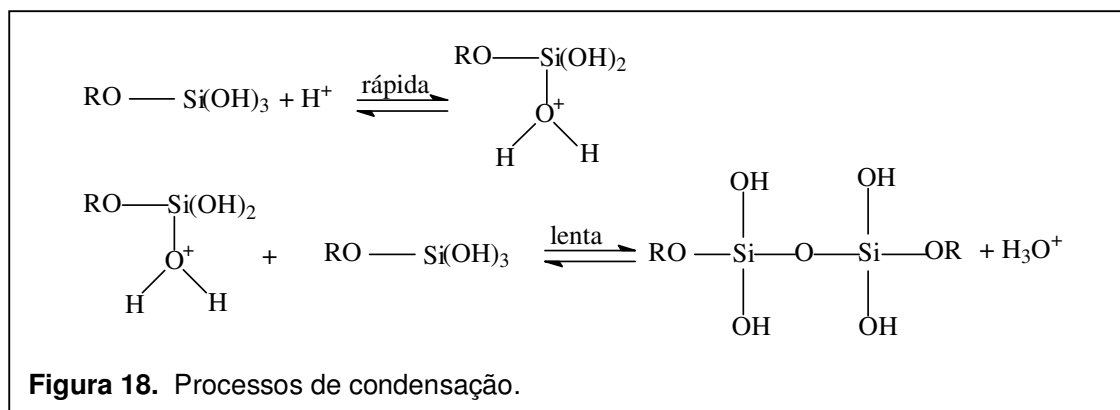
Na etapa da hidrólise ocorre a protonação do grupo alcóxido, facilitando o ataque nucleofílico por uma molécula de água. O intermediário pentacoordenado então formado retorna à estrutura tetraédrica pela saída de um grupo álcool ocorrendo inversão do centro

de silício e resultando em uma espécie silanol protonada (Figura 17). A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um melhor grupo de saída.



Na etapa da condensação o ataque nucleofílico de um grupo silanol a outra espécie que contenha grupos silanol ou alcóxido protonados é facilitado levando à formação da rede de sílica e o aparecimento da fase gel. (Figura 18).

Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro [173].

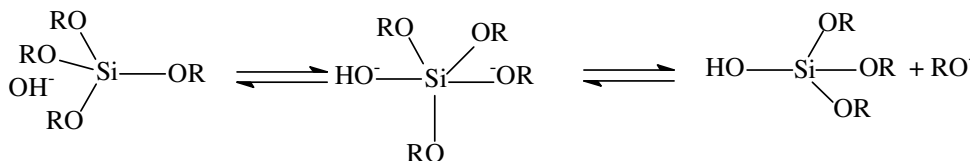


### 1.7.1.2.2 Catálise básica

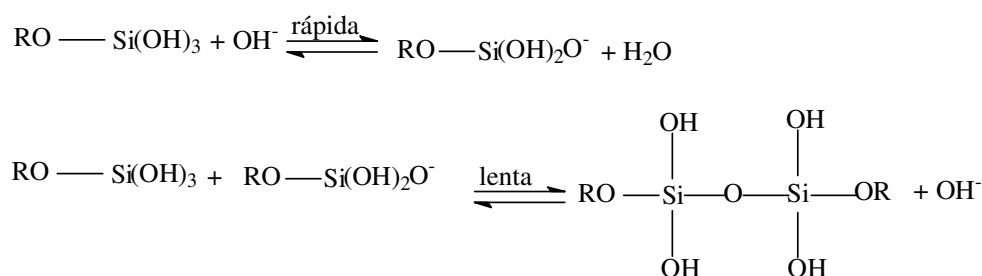
O mecanismo da reação via catálise básica é muito semelhante ao observado para a reação catalisada por ácido, envolvendo as mesmas etapas (Figuras 19 e 20) [172, 173].

Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-

coordenado carregado negativamente (Figura 19), seguido pela saída de um ânion alcóxido [175, 176].



**Figura 19.** Mecanismo da hidrólise catalisada por base.



**Figura 20.** Mecanismo de condensação catalisado por base.

Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade [173].

O mecanismo catalisado por ácido inicia através da protonação dos substituintes -OH ou -OR ligados ao Si, enquanto que no mecanismo catalisado por base, os ânions hidroxil e silanolato atacam diretamente o Si.

As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco (o xerogel) dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel. A razão molar água:silano, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [173, 175].

Neste trabalho nós preparamos cinco catalisadores heterogêneos baseados no método sol-gel descrito na literatura [172, 173], através da inserção dos complexos

precursores de manganês na matriz de sílica obtida através da hidrólise catalisada por base (hidróxido de amônio) e ácido (ácido acético) do TEOS.

Atualmente, por razões econômicas e ambientais, a química tem a obrigação de otimizar os seus métodos de síntese. Maximizar a eficiência e minimizar custos constitui-se em um dos maiores desafios da química de síntese moderna. A indústria química, na maioria de seus processos, produz uma quantidade maior do que aceitável de subprodutos. Cada quilograma de produto obtido em processos com multi-etapas gera de quinze a vinte quilogramas de resíduos, causando poluição em níveis alarmantes. Isto levou à adoção de tecnologias limpas das indústrias de química fina e de especialidades (corantes, pigmentos, vernizes, colas, agentes de superfície entre outros produtos). A indústria química ao mesmo tempo tem centrado a sua atenção no desenvolvimento de tecnologias de ponta para atender a competitividade global e de emissão zero de efluentes. Para responder a estes desafios, a indústria requer tecnologias catalíticas inovadoras que oferecem um elevado rendimento em curto espaço de tempo, melhor rendimento do produto desejado, alta regio- e enantioseletividade orientada para o mercado de isômeros, baixo consumo de água e não-corrosividade das substâncias químicas reagentes [163, 177].

A utilização de catalisadores heterogêneos tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de novas metodologias na indústria e em laboratórios com o objetivo de dispensar a convencional geração de resíduos e reagentes e atingir alta economia de átomos para ser aplicado nos vários setores da indústria.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivos gerais

(i) Síntese de compostos de coordenação binucleares de manganês como modelos para metaloproteínas.

O objetivo deste trabalho é sintetizar compostos binucleares de manganês que apresentem em sua primeira esfera de coordenação átomos de N e O, que venham contribuir para elucidar a relação entre as propriedades estruturais com a reatividade de sítios binucleares.

*Justificativa:*

Há um grande interesse na síntese e caracterização de complexos de manganês multinucleares, em vários estados de oxidação, que sirvam como modelos estruturais, espectroscópicos e funcionais para as proteínas que apresentam o manganês como cofator. Dentre os compostos sintetizados e apresentados na literatura, como modelos para as catalases e monooxigenases, destacam-se aqueles com sítios binucleares de manganês (catalases) e de ferro (monooxigenases), que reproduzem a estrutura do sítio ativo das enzimas. No entanto, no estudo da ação catalítica tanto compostos binucleares quanto mononucleares, têm-se apresentado como modelos funcionais eficientes.

(ii) Estudo da reatividade dos compostos binucleares de manganês como modelos para as metaloproteínas catalases e oxigenases.

O objetivo deste trabalho é investigar a reatividade catalítica dos compostos binucleares de manganês, como modelos das metaloproteínas catalases e oxigenases, com o objetivo de auxiliar na compreensão das propriedades físico-químicas e estruturais destas proteínas e também verificar a potencialidade dos compostos binucleares de manganês como catalisadores nos processos: decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de substratos orgânicos.

*Justificativa:*

O uso direto das enzimas em estudos mecanísticos apresenta dificuldades. Por exemplo: a) essas enzimas são difíceis de serem isoladas na forma pura a partir dos sistemas naturais, sendo assim os modelos podem ser usados para compreender o caminho



da reação que a enzima percorre; b) até agora não têm sido desenvolvidos sistemas modelos que supram boa parte das características da enzima e de todas as suas variações de estado de oxidação com semelhança suficiente. Uma maior investigação nesta área pode ajudar a elucidar a relação entre as propriedades estruturais e catalíticas. Para possibilitar os estudos dessas enzimas, compostos sintéticos mais simples e estáveis, os chamados compostos modelo, têm sido usados com catalisadores. Os compostos modelos têm estimulado o estudo e aplicação dos compostos de coordenação em diferentes áreas como a bioinorgânica, médica e industrial.

## 2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar o composto  $H_3bbppnol$  (*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina), o qual será utilizado como ligante na síntese de compostos binucleares de manganês.
- b) Caracterizar o ligante sintetizado através das espectroscopias vibracionais no infravermelho, eletrônica na região do UV-Vis, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono e por voltametria cíclica.
- c) Sintetizar compostos binucleares de manganês com o ligante  $H_3bbppnol$  do tipo:  $[Mn_2(bbppnol)(\mu-O_2CCH_3)_2]^{0, m+}$  ou  $[Mn_2(bbppnol)L_n]PF_6$  ( $L = H_2O, OH^-, CH_3COO^-$ ).
- d) Imobilizar os compostos binucleares de manganês em sílica-gel por diferentes processos, visando obter catalisadores heterogêneos ativos frente a reações de oxidação de substratos orgânicos.
- e) Caracterizar os compostos obtidos através de diferentes técnicas como: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), análises elementares (C,H,N), absorção atômica, medidas de condutividade, voltametria cíclica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).
- f) Estudar a reatividade dos compostos sintetizados frente à decomposição de peróxido de hidrogênio como modelos para as metaloproteínas catalases.
- g) Estudar a reatividade dos compostos sintetizados frente à oxidação de substratos orgânicos, em meio homogêneo e heterogêneo, na presença de  $H_2O_2$  e PhIO como modelos para as metaloproteínas peroxidases e oxigenases.
- h) Estudar as reações de decomposição de peróxido e de oxidação de substratos orgânicos, com agentes oxidantes ( $H_2O_2$  e PhIO) através das espectroscopias UV-Vis e EPR, para caracterizar as espécies intermediárias geradas.

## CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Técnicas experimentais

**Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)** - Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  em pastilha de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram coletados com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras em media em um equipamento Excalibur BIO-RAD 3500 GX (UFPR).

**Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)** - Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis (200-800 nm) dos compostos foram obtidos com diferentes solventes, no espectrofotômetro HP 8452A UV-VIS Diode Array acoplado a um banho termostaticado marca Bioética (UFPR). Os espectros de UV-Vis de sólido foram medidos em uma faixa de comprimento de onda de 200-800 nm em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 19A Diode Array, usando pastilhas de KBr (UFSC).

**Análise química elementar (CHN)** – As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foram determinadas no analisador Perkin-Elmer 2400. A quantidade de manganês nos complexos foi determinada através do equipamento de absorção atômica Shimadzu Model 8100 usando um forno de grafite (UFSC).

**Estudos eletroquímicos** - Os voltamogramas cíclicos foram medidos com diferentes solventes, com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub> ( $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgCl, contra eletrodo de platina e velocidade de varredura de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Utilizou-se o par ferrocínio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) como padrão interno. As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas no equipamento EG&G Princeton PAR 273A Potenciostato-galvanostato (UFPR).

**Condutividade elétrica** - As medidas de condutividade molar foram efetuadas em condutivímetro Digimed D-20 (eletrodo de platina  $K = 1,0\text{ cm}^{-1}$ ) (UFPR).

**Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)** – As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas em amostras sólidas e em solução, à temperatura ambiente e a 77 K usando nitrogênio líquido, no equipamento EPR BRUKER ESP 300E (modelo da cavidade: 4102-SP, frequência banda X 9,5 GHz) (UFPR).

**Difratometria de raios-X de pó (PXRD)** – As análises por difratometria de raios-X foram feitas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 com uma fonte de Cu,  $k_{\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$  e velocidade de varredura de  $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ . O feixe de raios-X foi gerado com um potencial de aceleração de 40 kV e uma corrente de 40 mA aplicada ao filamento do cátodo. A varredura foi feita de  $3$  a  $60^{\circ}$  (valores de  $2\theta$ ). As amostras foram preparadas suspendendo-se uma pequena quantidade do sólido em metanol sobre uma placa de vidro, formando uma camada na forma de um filme fino. As amostras foram secas à temperatura ambiente e analisadas (UFPR).

**Cromatografia gasosa** - A quantificação dos produtos de reação de oxidação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu GC – 14B (detector de ionização de chama) e registrada no equipamento Chromatopac-Shimadzu mod.C-R6A. Foi usada uma curva de calibração com a utilização de um padrão interno (n-octanol) para a determinação quantitativa dos produtos. Os cromatogramas foram obtidos diretamente em um microcomputador através de uma interface Shimadzu CBM-102 e tratados com o pacote de software Class-GC10. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme. As condições de operação do cromatógrafo estão descritas na Tabela 3. Para todas as reações efetuadas foi utilizado o mesmo programa de variação de temperatura (UFPR).

**Tabela 3.** Condições de operação do cromatógrafo.

Fluxo de ar	300 mL·min <sup>-1</sup>	
Fluxo de hidrogênio	28 mL·min <sup>-1</sup>	
Temperatura do injetor	100 °C	
Temperatura do detector	250 °C	
PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA		
	Ciclo-octeno	Cicloexeno
Temperatura inicial	100 °C	80 °C
Temperatura Final	200 °C	200 °C
Taxa de elevação de temperatura	7 °C·min <sup>-1</sup>	7 °C·min <sup>-1</sup>

**Análise termogravimétrica (TGA)** - As análises termogravimétricas foram efetuadas em um equipamento TA Instruments SDT Q 600 em fluxo de ar com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 25 a 1000 °C (UNIFRAN).

### 3.2 Materiais

**Tabela 4.** Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Reagentes	Marca
Acetona grau analítico e espectroscópico (respectivamente)	Synth e Merck
Acetonitrila grau analítico e espectroscópico (respectivamente)	Aldrich e Merck
Aldeído salicílico	Carlo Erba
2-amino-metil-piridina	Aldrich
Acetato de manganês (II)	CRQ
Acetato de sódio	Synth
Acetato de amônio	Grupo Química
Ácido clorídrico	Synth
Ácido acético	Synth
Ácido tricloacético	Synth
Ácido oxálico	Synth
Brometo de potássio	Aldrich
Boroidreto de sódio	Nuclear
2-Cicloexen-1-ol	Aldrich
2-Cicloexen-1-ona	Aldrich
Cicloexenóxido	Aldrich
Cicloexanol	Vetec
Ciclo-octeno	Aldrich
Ciclo-octenóxido	Aldrich
Cloreto de picolila hidrocloreto	Aldrich
Cloreto de sódio	Nuclear
Clorofórmio	Synth
1,3-diamino-2-hidróxiopropano	Aldrich
Diclorometano grau analítico e espectroscópico (respectivamente)	Synth e Merck
Etanol	Synth
Éter etílico	Synth
Fosfato de potássio monobásico	Reagen
Fosfato de sódio dibásico	Reagen
Hidróxido de amônio	Isofar
Imidazol	Sigma
Iodobenzeno diacetato	Fluka

**Continuação Tabela 4**

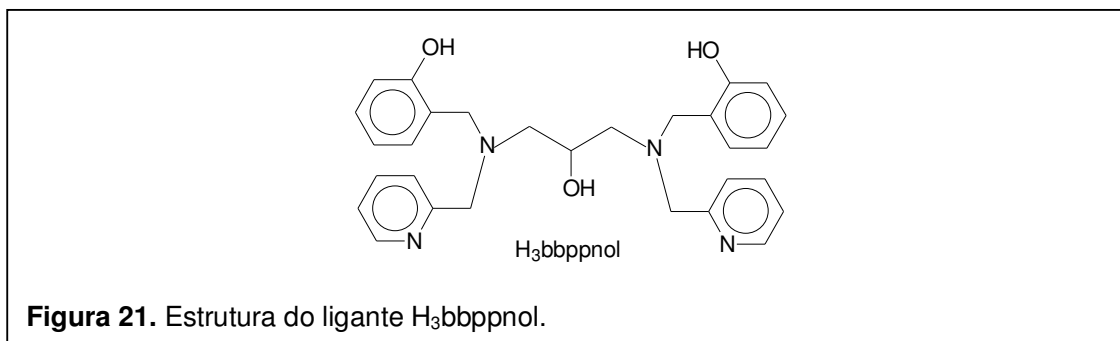
Isopropanol	Synth
Metanol grau analítico e espectroscópico (respectivamente)	Synth e Merck
n-Octanol	Merck
Oxalato de sódio	Reagen
Permanganato de potássio	Grupo química
Peróxido de hidrogênio 30%	Synth
Piridina	Synth
Sílica Gel 70-230 mesh	Aldrich
Sulfato de magnésio seco	Synth
Trietilamina	Aldrich
Tetraetóxisilano	Acros
Terc-butildroperóxido	Aldrich
Terc-butanol	Merck
Tolueno	Synth

A concentração do peróxido de hidrogênio (Synth), 30% em água, foi determinada por métodos de titulação convencional (Permanganometria) e do Terc-butildroperóxido em tolueno foi determinada através de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura em  $\text{CDCl}_3$ . Todos os solventes utilizados não passaram por nenhum tipo de tratamento.

Após o uso, todos os reagentes foram descartados em um recipiente apropriado para posterior tratamento para sua reutilização ou descarte final.

### 3.3 Sínteses dos Compostos de Coordenação

Os compostos isolados nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados por métodos descritos na literatura [178]. O ligante  $\text{H}_3\text{bbppnol}$  (*N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)-*N,N'*-bis(2-metilpiridil)-2-ol-1,3-propanodiamina) (Figura 21) usado nas sínteses foi obtido em nosso laboratório [179] e caracterizado através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e ressonância magnética nuclear.



### 3.3.1 Síntese do composto [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bbppnol)] - composto 1 [165]

Preparou-se uma solução metanólica pela dissolução de 2 mmol do ligante H<sub>3</sub>bbppnol em 10 mL de metanol (MeOH) sob agitação magnética. A esta solução, adicionou-se trietilamina (6 mmol). Dissolveu-se 4 mmol de acetato de manganês (II) em 10 mL de MeOH e 5 mL de diclorometano (DCM). Adicionou-se a solução do metal sobre a do ligante. A solução de reação foi mantida sob agitação por 30 minutos até a sua homogeneização completa. A solução foi deixada em repouso e assim que houve a formação de precipitado foi filtrada e o precipitado lavado com éter etílico para facilitar a secagem da amostra. Obteve-se uma massa de complexo de 0,5435 g (rendimento de 38%). C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Mn<sub>2</sub> (709,44 g·mol<sup>-1</sup>): Análise Elementar: calculado (encontrado) % C 53,16 (53,37), H 5,27 (4,85), N 7,51 (7,5), Mn 15,48 (15,50).

### 3.3.2 Síntese do composto [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub> - composto 2

Solubilizou-se, com auxílio de agitação magnética, 0,25 g (0,35 mmol) do composto 1 em 10 mL de etanol e 2,5 mL de água obtendo-se uma solução avermelhada. Adicionou-se trietilamina (7 mmol) obtendo-se uma solução marrom. A solução de reação foi mantida sob agitação e aquecimento (60 °C) por 30 minutos e adicionou-se hexafluorofosfato de amônio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) (0,35 mmol). Deixou-se a solução em repouso e assim que houve a formação de precipitado foi filtrada. O precipitado foi lavado com éter etílico para facilitar a secagem da amostra. Obteve-se uma massa de complexo de 0,1111 g (rendimento de 41,2%). C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P (770,43 g·mol<sup>-1</sup>): Análise Elementar calculado (encontrado) % C 45,21 (45,0), H 4,05 (4,10), N 7,27 (7,24), Mn 14,39 (14,26).

### 3.3.3 Síntese do composto $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$ - composto 3

Preparou-se uma solução metanólica pela dissolução de 2 mmol do ligante  $\text{H}_3\text{bbppnol}$  em 30 mL de MeOH sob agitação magnética. A esta solução, adicionou-se trietilamina (6 mmol), acetato de sódio (4 mmol) e acetato de manganês (III) (4 mmol). A solução de reação foi mantida sob agitação até a homogeneização completa formando uma solução marrom avermelhada, à qual adicionou-se  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (2 mmol). A solução foi deixada em repouso e após a formação de precipitado foi filtrada, e o precipitado foi lavado com éter etílico. Obteve-se uma massa de complexo de 0,3059 g (rendimento de 18%).  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{P}$  (854,41  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Análise Elementar calculado (encontrado) % C 43,63 (43,03), H 4,55 (4,25), N 6,17 (6,72), Mn 12,29 (12,86).

## 3.4 Síntese dos catalisadores heterogêneos

### 3.4.1 Imobilização dos compostos 1, 2 e 3 em sílica gel [69]

Os três compostos de coordenação foram imobilizados em sílica gel (70-230 mesh ASTM) previamente ativada a vácuo com aquecimento a 100 °C. Preparou-se uma suspensão de sílica gel ativada (~0,60 g) em acetonitrila (MeCN) (5 mL), sob agitação magnética. Foi solubilizado  $1,4\cdot 10^{-4}$  mol (0,102 g) do composto **1** em um volume mínimo de MeCN o qual foi adicionado à suspensão sob refluxo (85 °C). Após 6 horas de reação, o sólido foi centrifugado e lavado exaustivamente com MeCN e MeOH em um extrator de Soxhlet por 6 h. A cor do sólido obtido foi marrom escuro, e o sobrenadante foi quantificado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis para determinar a quantidade do composto **1** que não foi imobilizado no suporte. Da análise do sobrenadante determinou-se a concentração de composto **1** no suporte de  $2,72\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  – 19,2%. O sólido obtido **Si-1** foi seco à temperatura ambiente por 24 h. O mesmo procedimento foi utilizado na imobilização dos compostos **2** e **3** em sílica gel. As concentrações dos sólidos obtidos foram  $1,49\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  – 12,04% para o **Si-2** e  $8,06\cdot 10^{-5}$   $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  – 6,9% para o **Si-3**. Os materiais preparados foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, TGA, PXRD e EPR.

### 3.4.2 Imobilização dos compostos 1, 2 e 3 em sílica obtida pelo processo sol-gel em catálise básica [172]

Os catalisadores heterogêneos **SGB-1**, **SGB-2** e **SGB-3** foram obtidos a partir do método sol-gel hidrolítico [172]. Em um erlenmeyer de 125 mL adicionou-se os reagentes na seguinte ordem: 2 mL de TEOS; 1,4 mL de isopropanol; 150  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amônio (25%); solução do complexo **1** (0,0133 g) em 3 mL de MeOH e 7,9 mL de água destilada. A mistura de reação foi tampada com um septo, mantida sob agitação magnética e temperatura controlada (40  $^{\circ}\text{C}$ ) por 45 min e então deixada em repouso por três dias, tempo no qual ocorre a evaporação do solvente e a formação de um sólido de aspecto vítreo de cor marrom escura. Os sólidos foram lavados em extrator Soxhlet com MeCN e MeOH. A massa obtida foi de 0,5205 g e a concentração de complexo **1** no suporte obtido foi  $3,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  – 2,5% para **SGB-1**. O mesmo procedimento foi utilizado na imobilização dos complexos **2** e **3**, as concentrações dos sólidos obtidos foram de  $2,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  – 1,26% para o **SGB-2** e  $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  – 1,72% para o **SGB-3**. Os materiais preparados foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, TGA, PXRD e EPR.

### 3.4.3 Imobilização dos compostos 1 e 3 em sílica obtida pelo processo sol-gel em catálise ácida [172]

Os catalisadores heterogêneos **SGA-1** e **SGA-3** foram obtidos através da inserção dos complexos precursores de manganês na matriz de sílica obtida através da hidrólise do TEOS catalisada por ácido. O procedimento foi muito semelhante ao utilizado na imobilização dos compostos **1**, **2** e **3** pelo método sol-gel básico, com o uso de ácido acético em substituição ao hidróxido de amônio. As concentrações dos sólidos obtidos foram de  $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  – 7,9% para o **SGA-1** e  $9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  – 8,03% para o **SGA-3**. Os materiais preparados foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, TGA, PXRD e EPR.

### 3.4.4 Dissolução dos compostos de coordenação 1 e 3 em solução de preparação do gel básico

Os compostos de coordenação **1** e **3**, que apresentam grupos acetato em suas estruturas, foram dissolvidos em solução de isopropanol, hidróxido de amônio e água. Os sólidos obtidos após nova precipitação na solução obtida foram chamados de sólidos **4** e **5**



respectivamente. Os precipitados gerados nessas condições foram caracterizados por FTIR, UV-Vis e EPR.

### **3.5 Preparação dos oxidantes**

#### **3.5.1 Preparação do oxidante iodossilbenzeno (PhIO) [180]**

O oxidante PhIO foi preparado a partir do iodobenzeno diacetato. Em um béquer de 250 mL foram pesados 3,5 g de iodobenzeno diacetato, no qual foi adicionado lentamente 17 mL de uma solução de hidróxido de sódio  $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  agitando vigorosamente a mistura. Após adicionar todo o hidróxido de sódio, o béquer foi envolvido em papel alumínio e a solução ficou descansando por 45 min. Após este tempo adicionou-se 100 mL de água à mistura, que foi filtrada, lavando o sólido amarelo formado, com seis porções de 30 mL de água. O sólido foi transferido para um dessecador, fora do alcance de luz por 48 horas. A pureza do PhIO foi determinada por titulação iodométrica [181]. O rendimento da síntese foi de 95,3% com pureza de 99,1%.

#### **3.5.2 Preparação do oxidante terc-butilidroperóxido (TBHP) em solução de tolueno [182, 183]**

Uma solução de TBHP em tolueno foi obtida através da extração com tolueno de uma solução aquosa comercial de TBHP 70%. Em um béquer de 250 mL foram misturados 100 mL de TBHP 70% com 100 mL de tolueno. O sistema foi deixado sob agitação durante 5 minutos e então a fase orgânica separada em um funil de separação. A fase aquosa foi novamente extraída com 50 mL de tolueno. As fases orgânicas foram misturadas e secas com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. O sulfato de sódio foi removido por filtração e lavado com uma pequena porção de tolueno. A solução de TBHP em tolueno foi armazenada durante três dias sob peneira molecular de 4 Å (previamente ativada em mufla à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas) à temperatura ambiente e então armazenada durante todo o tempo no freezer ainda sob peneira molecular.

A concentração do TBHP foi determinada através de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura em  $\text{CDCl}_3$  utilizando a seguinte fórmula:

$$[\text{TBHP}] = \frac{X}{0,1X + 0,32Y}$$

onde X é o valor de integração do sinal do grupo terc-butil e Y o valor de integração do grupo metil [182]. Dessa forma a [TBHP] determinada foi de  $2,93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3.6 Estudo da reatividade dos complexos frente à decomposição do peróxido de hidrogênio

Os testes da reatividade dos compostos, frente à propriedade de mimetizar as enzimas catalases, foram realizados testando a capacidade dos compostos em decompor o peróxido de hidrogênio a dioxigênio e água. Deste modo foram feitas medidas volumétricas da evolução de dioxigênio durante as reações dos compostos de coordenação **1**, **2** e **3** com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As reações foram conduzidas do seguinte modo: um balão de 25 mL com duas bocas, contendo 1 mL de solução do complexo ( $\sim 0,0015 \text{ g}$  de complexo em acetonitrila) foi colocado em um banho de água termostatizado a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uma das bocas do balão foi conectada com o auxílio de mangueiras a uma bureta preenchida com água e a outra boca foi fechada com um septo de borracha. Foram estudadas as variações de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,0\cdot 10^{-2}$  a  $4,9\cdot \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) com concentração fixa de complexo ( $1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e da concentração do complexo ( $1,0\cdot 10^{-5}$  a  $1,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) com concentração  $1,0\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio em acetonitrila. Volumes de  $\text{O}_2$  gerado foram determinados em intervalos regulares de tempo. Foram analisadas também as reatividades dos sais  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e o  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $[\text{sal de manganês}] = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

As velocidades iniciais ( $v_0$ ) de cada reação foram determinadas através do declive máximo da curva da evolução do oxigênio versus tempo [37] sendo que as velocidades iniciais foram expressas em ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ). A partir dos valores de velocidade inicial da reação ( $v_0$ ), da concentração do substrato  $\text{H}_2\text{O}_2$   $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e da concentração dos complexos  $[\text{Cat}]$ , as constantes cinéticas  $k_{\text{cat}}$ ,  $K_m$  e  $k_{\text{cat}} / K_m$  foram calculadas pela equação de Michaelis-Menten (Equação IX) através de um ajuste dos dados experimentais à equação [184].

$$v_0 = \frac{k_{\text{cat}} [\text{cat}] [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{K_M + [\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (v_0, \text{mol s}^{-1}) \quad \text{Eq. IX}$$

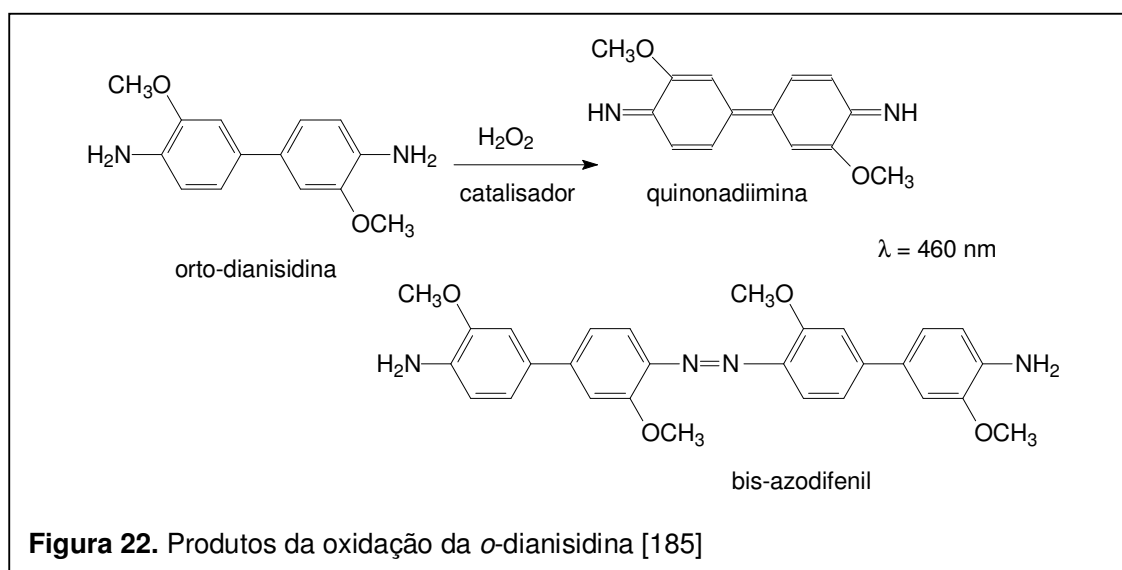
Realizou-se um acompanhamento das reações de decomposição do peróxido de hidrogênio através de medidas de espectroscopia eletrônica, com medidas da solução ao final de cada reação. Também foi realizado o acompanhamento da reação em algumas condições desde o tempo zero (1:10; 1:100 e 1:1000 complexo: peróxido).

O andamento das reações desde o tempo zero foi também observado através de medidas de EPR a temperatura ambiente e a 77 K em solução de acetonitrila.

### 3.7 Estudo da oxidação da *o*-dianisidina

A reatividade dos complexos binucleares **1**, **2** e **3** como modelos para as peroxidases foi estudada através da oxidação da *o*-dianisidina, que é um substrato modelo da ação catalítica das peroxidases.

A oxidação da *o*-dianisidina (solução  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em etanol/água 3:7) foi acompanhada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, através do aumento da banda em 460 nm característica dos produtos de oxidação (Figura 22). O oxidante usado foi o peróxido de hidrogênio ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em água).



As reações foram realizadas em diferentes proporções molares de catalisador:*o*-dianisidina:peróxido de hidrogênio: 1:1:10, 1:5:10, 1:10:10, 1:100:100, 1:100:1000, 1:1000:10, 1:1000:100, 1:1000:1000. As reações foram acompanhadas por 60 minutos, com temperatura controlada (25 °C) e para cada reação foi realizada uma reação controle contendo apenas o substrato e o oxidante.

### 3.8 Catálise oxidativa de alcenos

Os compostos binucleares de manganês **1** [Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(μ-OAc)<sub>2</sub>(bbppnol)], **2** [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub>, **3** [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ-OAc)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub> e os sólidos (**Si-1**, **Si-2**, **Si-3**, **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3**), foram utilizados como catalisadores em reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente. Foram utilizados ciclo-octeno e cicloexeno como substratos, PhIO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TBHP como doadores de oxigênio e como solventes uma mistura de DCM e MeCN na proporção 1:1, tolueno e acetona.

Foram efetuadas reações controle (na ausência de catalisador) para todas as condições de reação.

O ciclo-octeno e cicloexeno foram tratados, antes de serem utilizados nas reações, sendo previamente purificados através da passagem em uma micro-coluna cromatográfica com fase estacionária de alumina.

#### 3.8.1 Reações com PhIO como oxidante

Cada reação foi efetuada pesando-se o catalisador e o PhIO em pequenos frascos de 2 mL (Wheton) sendo a mistura dos sólidos desaerada por aproximadamente 10 min com argônio para a eliminação do O<sub>2</sub>, seguida da adição do solvente (MeCN:DCM (1:1)) e do substrato (desaerados previamente). A reação foi deixada sob agitação magnética por tempo controlado. Ao término do tempo de reação, adicionou-se uma solução de sulfito de sódio saturada para inibição da ação do doador de oxigênio (PhIO) cessando a reação. Em meio homogêneo, após cessar a reação, a solução foi transferida para um balão volumétrico (2 mL). O balão foi avolumado com MeCN:DCM (1:1) para 2 mL, retirou-se uma alíquota (100 μL), adicionou-se 30 μL do padrão interno 2,5·10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> (n-octanol) em MeCN, 400 μL de solvente e analisou-se por cromatografia gasosa (CG). Em meio heterogêneo, a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante recolhido em um balão volumétrico (2 mL). O sólido foi lavado com pequenas porções do solvente utilizado na reação e o sobrenadante coletado. O extrato foi avolumado com o solvente utilizado na reação para 2 mL, retirou-se

uma alíquota (500  $\mu\text{L}$ ), adicionou-se 30  $\mu\text{L}$  do padrão interno  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (n-octanol) em MeCN e analisou-se por CG. Com base nos resultados dos cromatogramas, e equação da reta resultante da padronização interna, calculou-se o rendimento de cada reação efetuada em função do oxidante.

Em meio homogêneo efetuou-se um estudo da formação dos produtos com a variação do tempo. Este estudo foi realizado em PhIO como oxidante e substrato (ciclo-octeno ou cicloexeno), numa proporção molar de 1:10:1000 catalisador:oxidante:substrato. As reações foram acompanhadas por um período de 48 h. Com ciclo-octeno, na primeira hora, alíquotas foram retiradas do meio de reação e analisadas a cada 15 min. Depois desse tempo, até 8 h de reação, alíquotas foram analisadas a cada hora e depois foram analisadas alíquotas no tempo 12, 24, 32 e 48 horas. Com o cicloexeno, alíquotas foram tiradas do meio de reação nos tempos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 24, 32, 48 horas.

Tanto em meio homogêneo como heterogêneo, foram efetuadas reações em vários tempos de reação pré-determinados (reações sem tirar alíquotas).

Tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, diversas proporções em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato, variando a quantidade do oxidante (1:10:1000, 1:50:1000, 1:100:1000) e variando a quantidade de substrato (1:10:50, 1:10:500, 1:10:1000 e 1:10:2000) foram investigadas na tentativa de encontrar uma condição ideal de catálise.

A temperatura ambiente foi adotada como padrão nas reações em meio homogêneo e heterogêneo.

### 3.8.2 Reações com $\text{H}_2\text{O}_2$ como oxidante

Cada reação foi efetuada pesando-se o catalisador em um frasco de 2 mL (Wheton) sendo desaerada com argônio para a eliminação do  $\text{O}_2$ , seguida da adição do solvente, substrato (desaerados previamente) e por último do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A reação foi deixada sob agitação magnética por tempo controlado. As reações não foram inibidas. Em meio homogêneo ao término do tempo de reação a solução foi transferida para um balão volumétrico (2 mL). O balão foi avolumado com o solvente da reação para 2 mL, retirou-se uma alíquota (500  $\mu\text{L}$ ), adicionou-se 30  $\mu\text{L}$  do padrão interno  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (n-octanol) em MeCN e analisou-se por cromatografia gasosa. Em meio heterogêneo as reações foram extraídas de forma similar às realizadas com PhIO. Os rendimentos foram calculados em função do oxidante e os números de turnovers em função do catalisador.

Diversas proporções em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato, foram investigadas para tentar minimizar a perda do oxidante (atividade de catalase) e na tentativa de encontrar uma condição ideal de catálise.

Em meio homogêneo foram realizadas reações com adições sucessivas de peróxido, para manter a quantidade de oxidante no meio de reação. Foram feitas dez adições sendo cada adição numa relação 1:10 complexo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Em meio heterogêneo, as reações foram realizadas em diferentes solventes (acetona, MeCN, MeCN:DCM (1:1)) e com a adição de co-catalisadores. Os co-catalisadores utilizados foram: tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1), acetato de amônio, piridina, ácido tricloroacético, Imidazol e ácido acético. Com o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) que foram observados os melhores resultados, foram feitos estudos variando a quantidade de tampão no meio de reação. Foram realizadas ainda algumas reações usando separadamente a ácido oxálico e o oxalato de sódio. Em meio homogêneo foram realizadas reações em acetona e com o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) em diferentes proporções molares de catalisador: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:substrato:co-catalisador.

A temperatura ambiente foi adotada como padrão nas reações em meio homogêneo e heterogêneo.

### 3.8.3 Reações com TBHP como oxidante

As reações foram realizadas de forma similar as reações com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cada reação foi efetuada pesando-se o catalisador em frascos de 2 mL (Wheton) sendo desaerado com argônio para a eliminação do O<sub>2</sub>, seguida da adição do solvente, substrato e do TBHP (desaerados previamente). A reação foi deixada sob agitação magnética por tempo pré-determinado. Algumas reações foram feitas a temperatura ambiente, mas a maioria das reações foram feitas com aquecimento em banho termostatizado na faixa de 72-75 °C. As reações não foram inibidas. Em meio homogêneo ao término do tempo de reação a solução foi transferida para um balão volumétrico (2 mL). O balão foi avolumado com o solvente da reação para 2 mL, retirou-se uma alíquota (500 µL), adicionou-se n-octanol (padrão interno) em MeCN e analisou-se por CG. Em meio heterogêneo as reações foram extraídas de forma similar às realizadas com PhIO (Item 3.8.1.1).

Diversas proporções em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato foram investigadas na tentativa de encontrar uma condição ideal de catálise. Algumas reações em meio homogêneo foram realizadas na presença de imidazol.

Tanto em meio homogêneo como heterogêneo, foram efetuadas reações nos tempos de reação pré-determinados 1, 3, 6 e 24 horas.

### 3.8.4 Curvas de calibração

A padronização interna nos processos cromatográficos foi o método utilizado para quantificar os produtos. Foi construído um gráfico relacionando a razão da quantidade de matéria (N) do produto possível esperado na reação de oxidação pela de n-octanol (padrão interno) versus a razão da área (A) de produto pela área de n-octanol.

As equações da reta obtidas a partir das curvas de calibração para a quantificação dos produtos de reação são apresentadas abaixo:

#### 3.8.4.1 Oxidação do ciclo-octeno

$$\frac{A_{\text{ciclo-octenóxido}}}{A_{\text{octanol}}} = -0,02542 + \frac{N_{\text{ciclo-octenóxido}}}{N_{\text{octanol}}} \times 0,92351$$

#### 3.8.4.2 Oxidação do cicloexeno

$$\frac{A_{\text{cicloexenóxido}}}{A_{\text{octanol}}} = 0,00914 + \frac{N_{\text{cicloexenóxido}}}{N_{\text{octanol}}} \times 0,64137$$

$$\frac{A_{1\text{-cicloexen-3-ona}}}{A_{\text{octanol}}} = -0,0144 + \frac{N_{1\text{-cicloexen-3-ona}}}{N_{\text{octanol}}} \times 0,78164$$

$$\frac{A_{1\text{-cicloexen-3-ol}}}{A_{\text{octanol}}} = 0,03926 + \frac{N_{1\text{-cicloexen-3-ol}}}{N_{\text{octanol}}} \times 0,69007$$

$$\frac{A_{1,2\text{-cicloexanodiol}}}{A_{\text{octanol}}} = -0,05053 \frac{N_{1,2\text{-cicloexanodiol}}}{N_{\text{octanol}}} \times 0,76554$$

### 3.8.5 Investigação da capacidade de reutilização dos catalisadores heterogêneos

Após os ensaios de catálise apontar a condição mais favorável para a reação de epoxidação do ciclo-octeno e cicloexeno, procedeu-se o estudo de reutilização dos catalisadores preparados, por ser essa a maior vantagem do uso de catalisadores heterogêneos.

As reações foram executadas nas condições molares de complexo:oxidante: substrato 1:10:1000 para as reações com PhIO e 1:100:1000 para as reações com TBHP. Os catalisadores foram separados da mistura de reação através de centrifugação e lavados exaustivamente com MeCN e MeOH em um extrator de Soxhlet. Os sólidos foram secos à temperatura ambiente, e usados em uma nova reação. Os catalisadores foram reciclados cinco vezes frente à oxidação do ciclo-octeno e cicloexeno.

### 3.9 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos

Para investigar as possíveis espécies intermediárias ativas formadas nas reações dos complexos com o oxidante (PhIO e  $H_2O_2$ ) e com o substrato, estudos espectroscópicos por UV-Vis, EPR e por eletroquímica foram realizados.

#### 3.9.1 Estudos eletroquímicos

A reatividade dos três compostos frente ao PhIO e cicloexeno foi acompanhada através de estudos de voltametria cíclica. As medidas foram realizadas em MeCN grau espectroscópico e utilizando  $TBAPF_6$  como eletrólito, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência Ag/AgCl, contra eletrodo de platina. O estudo foi realizado na condição 1:10:1000 complexo:oxidante:substrato. Realizaram-se estudos adicionando primeiro o oxidante e depois o substrato e vice versa. A concentração do complexo no meio foi de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Todas as medidas foram efetuadas sob atmosfera inerte de nitrogênio.

#### 3.9.2 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os estudos por espectroscopia eletrônica com os compostos **1**, **2** e **3** foram realizados em solução de MeCN:DCM (1:1), na presença de PhIO e dos substratos ciclo-octeno e cicloexeno. Foi realizado um estudo do complexo na presença do oxidante na



relação molar 1:10 e outro do complexo na presença do oxidante e substrato na relação molar 1:10:1000.

Estudos similares foram realizados das reações dos complexos na presença do peróxido. Os estudos por espectroscopia eletrônica com os compostos **1**, **2** e **3** foram realizados em solução de acetona na presença de peróxido de hidrogênio (com e sem tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)). Outros estudos foram realizados na presença dos complexos, do ciclo-octeno e peróxido de hidrogênio (com e sem tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)). As quantidades de substrato e tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) foram mantidas constantes na relação molar catalisador: substrato: tampão de 1:1000:100. Variamos as quantidades de oxidante, foram realizados estudos nas relações molares 1:10, 1:100 e 1:1000 catalisador: oxidante.

As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm e foram realizadas em intervalos de tempo regulares.

### **3.9.3 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica**

A evolução das reações na presença do PhIO, desde o tempo zero, foi observada através de medidas de EPR de soluções congeladas (77 K) em MeCN:DCM (1:1). Foi realizado um estudo do complexo ( $2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) na presença do PhIO na relação molar 1:10, e outro estudo do complexo na presença do PhIO e do substrato ciclo-octeno na relação molar 1:10:1000.

As reações dos complexos **1**, **2** e **3**, na presença do peróxido de hidrogênio, substrato e do aditivo, foram acompanhadas por EPR, nas mesmas condições das reações de catálise. Os estudos por EPR foram realizados em solução de acetona a 77 K, na presença do complexo e peróxido de hidrogênio (com e sem tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)), e na presença do complexo, ciclo-octeno e peróxido de hidrogênio (com e sem tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)). As proporções estequiométricas usadas foram: complexo: oxidante 1:1000, complexo:substrato 1:1000 e complexo: tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) 1:100.

Nos estudos tanto com PhIO quanto com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram feitas medidas em tempos regulares por 7 horas. Todas as medidas foram realizadas nos mesmos parâmetros para fins de comparação.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 4.1 Caracterizações dos compostos binucleares de manganês **1** [Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(μ-OAc)<sub>2</sub>(bbppnol)], **2** [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ-OH)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub>, **3** [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(μ-OAc)<sub>2</sub>(bbppnol)]PF<sub>6</sub>

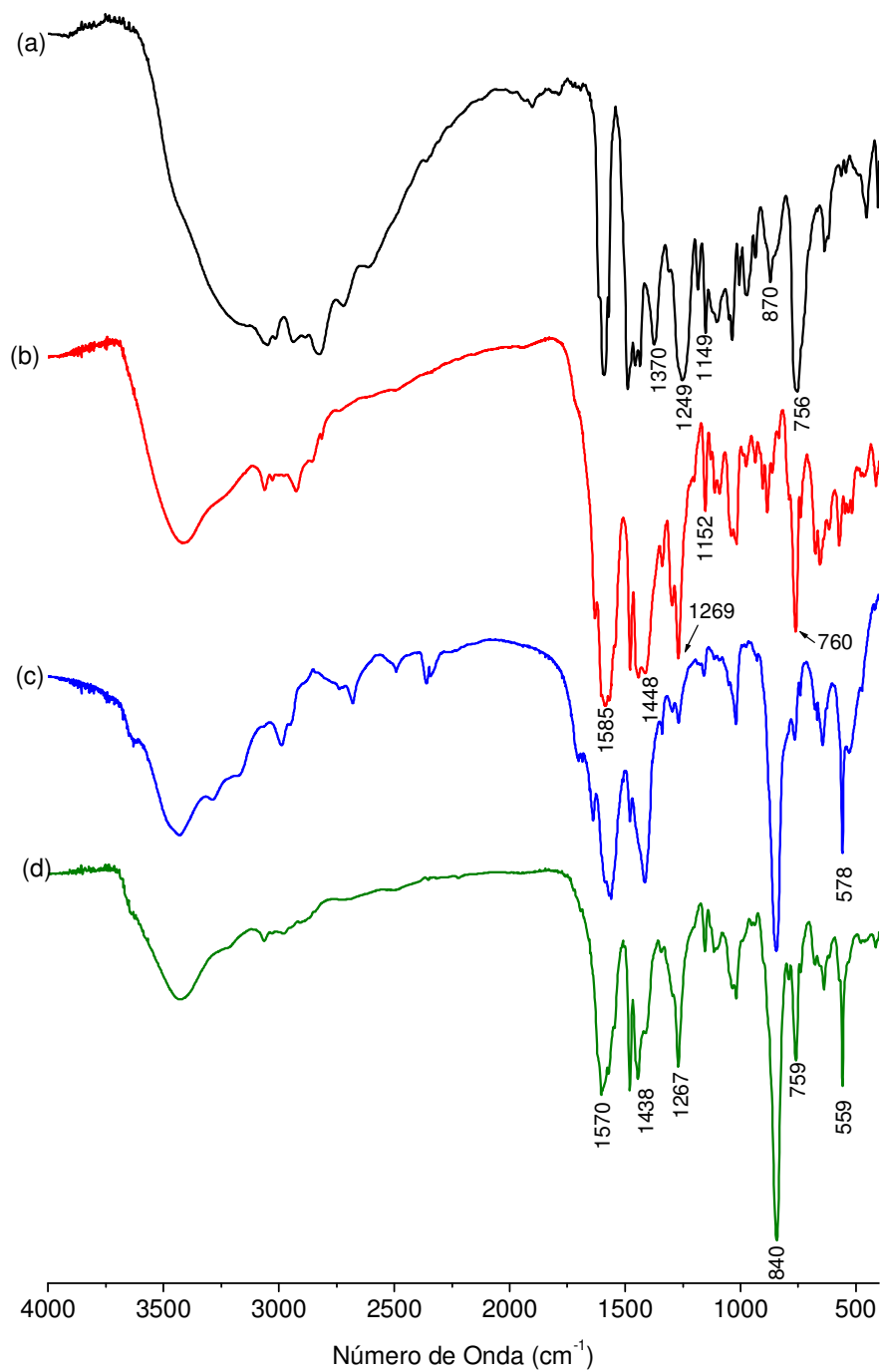
Neste trabalho foram sintetizados três compostos binucleares de manganês com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol, contendo três pontes entre os centros metálicos (uma ponte μ-alcóxido e duas pontes μ-carboxilato ou duas μ-hidroxo).

A estabilidade do núcleo Mn<sub>2</sub>O(O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub> tem sido comprovada através da síntese de compostos de coordenação com ligantes como o Me<sub>3</sub>-tmtacn (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) [24, 133], por exemplo, e através da resolução da estrutura de algumas proteínas como a manganês catalase [10]. Têm-se demonstrado estáveis ainda núcleos envolvendo pontes μ-alcóxido substituindo a ponte μ-oxo [144].

Os compostos **1** e **3** foram isolados pela reação, em solução metanólica, do ligante H<sub>3</sub>bbppnol com os sais de acetato de manganês (II) e (III) respectivamente, na presença de trietilamina. A adição do sal de manganês ao meio de reação provocou formação imediata da cor marrom para os compostos **1** e **3**. O composto **2** foi sintetizado a partir de uma solução etanólica do composto **1** e um meio fortemente básico. Para a precipitação dos compostos **2** e **3** foi necessária a adição do contraíon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

#### 4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Nos espectros de FTIR dos compostos **1**, **2** e **3** apresentados na Figura 23 observou-se as bandas características do ligante sendo atribuídas às vibrações: 1478 e 1442 cm<sup>-1</sup> - ν(C=C) e ν(C=N, py), 1269 cm<sup>-1</sup> - ν(C-O, fenol), 760 cm<sup>-1</sup> - δ(C-H, aromático). A banda em 1340 cm<sup>-1</sup>, atribuída à deformação angular no plano do grupo O-H do fenol, serve de indicador sobre a coordenação do fenol. O seu desaparecimento confirma a sua coordenação na forma desprotonada. Os espectros de FTIR dos compostos **1** e **3** apresentam bandas características do grupo acetato com ν<sub>ass</sub> em 1585 cm<sup>-1</sup> e ν<sub>sim</sub> em 1448 cm<sup>-1</sup> para o composto **1** e ν<sub>ass</sub> em 1570 cm<sup>-1</sup> e ν<sub>sim</sub> 1438 cm<sup>-1</sup> para o composto **3**. A diferença média entre as energias dos estiramentos ν<sub>ass</sub> e ν<sub>sim</sub> é indicativa da coordenação do grupo acetato como ponte entre dois centros metálicos (Δ= 137 e 132 cm<sup>-1</sup> para os compostos **1** e **3** respectivamente) [186] (Tabela 5).



**Figura 23.** Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Ligante H<sub>3</sub>bbppnol; (b) Complexo 1 [Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(bbppnol)(μ-AcO)<sub>2</sub>]; (c) Complexo 2 [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(bbppnol)(μ-OH)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> e (d) Complexo 3 [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(bbppnol)(μ-AcO)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

**Tabela 5.** Atribuições dos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos **1**, **2** e **3**.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) (1)	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) (2)	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) (3)	Atribuições
3413	3423	3419	vO-H
1478 e 1442	1602, 1470 e 1446	1589, 1479	vC=C e vC=N (piridina)
1585 e 1448 ( $\Delta=$ 137)	-	1570, 1438 ( $\Delta=$ 132)	v <sub>ass</sub> e v <sub>sim</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> - ponte
1269	1271	1267	vC-O (Fenol)
-	843	840	v PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
1152 e 760	758	1116, 759	$\delta$ C-H (Aromático)
572	578	559	v(Mn-O-Mn) <sub>ass</sub>

Legenda:  $\delta$ =deformação; v=estiramento;

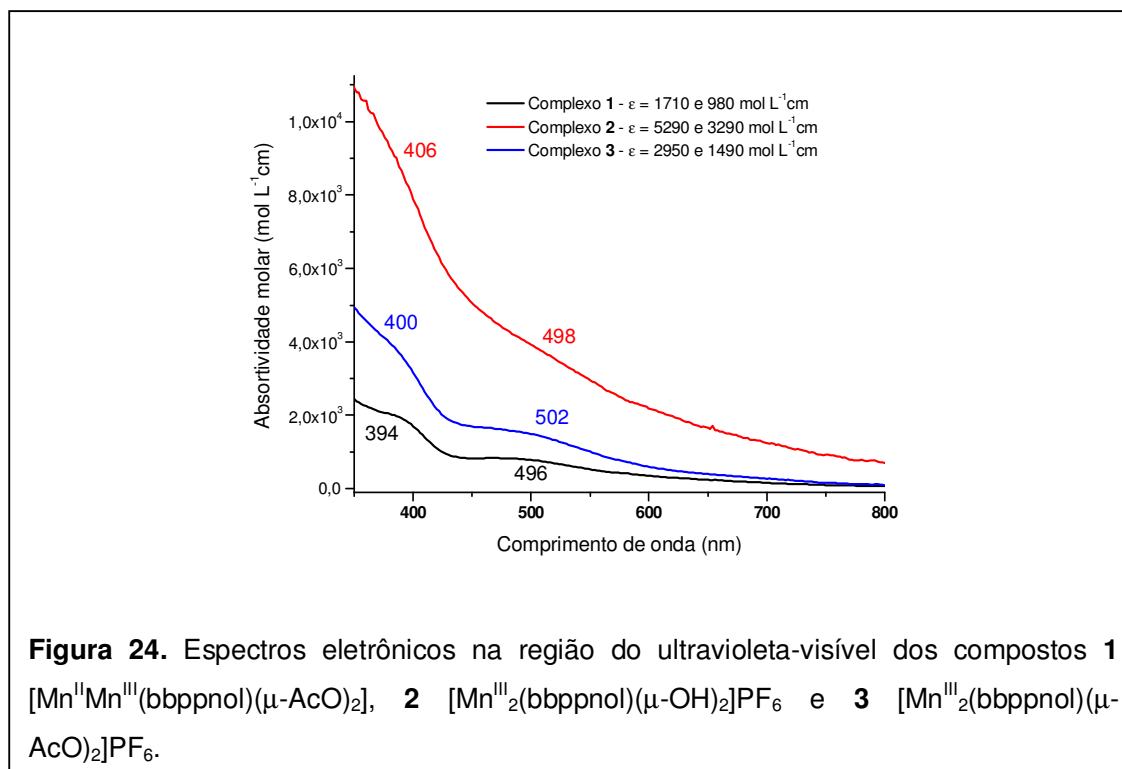
Nos espectros de FTIR dos compostos **2** e **3**, observa-se a presença da banda forte em 840 cm<sup>-1</sup> característica do contraíon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. No espectro do composto **2**, o desaparecimento das bandas características das pontes  $\mu$ -acetato, observadas para o composto **1**, indicam sua substituição por outros ligantes no meio de síntese do composto **2**, já que o mesmo foi sintetizado a partir do composto **1** em um meio fortemente básico. Para os três compostos foi observado o estiramento v(Mn-O-Mn) assimétrico na região de em 570 cm<sup>-1</sup>. O estiramento simétrico [13] normalmente observado em 740 cm<sup>-1</sup> não pode ser visualizado, pois está na mesma região da banda referente a  $\delta$ (C-H, aromático) em 760 cm<sup>-1</sup> que é mais intensa.

#### 4.1.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível em acetonitrila dos compostos **1**, **2** e **3** estão apresentados na Figura 24. Para os três compostos observa-se uma banda na região de 500 nm e um ombro em 400 nm. Comparativamente a outros compostos com ligantes com grupos fenóxidos coordenados e os valores altos de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) (Figura 24), a banda em energia mais baixa é atribuída a uma transição de transferência de carga ligante metal (TCLM) de orbitais  $\pi\pi$  dos fenóxidos para

orbitais  $d\pi^*$  do centro de Mn(III) e a banda em energia mais alta é atribuída a transição TCLM  $p\pi$  (fenóxido)  $\rightarrow d\sigma^*$  (Mn(III)) [13, 165, 187-189].

Abaixo de 350 nm são observadas absorções intensas que também aparecem no espectro do ligante  $H_3bbppnol$  e que são atribuídas a transições de transferência de carga internas do ligante do tipo  $p\pi \rightarrow p\pi^*$  [188, 189]. Comparando-se o espectro eletrônico do composto **3** com do composto **1**, que apresentam a mesma esfera de coordenação observa-se um deslocamento batocrômico e aumento das intensidades das bandas como esperado para a oxidação de um dos centros de Mn (II) a Mn (III).



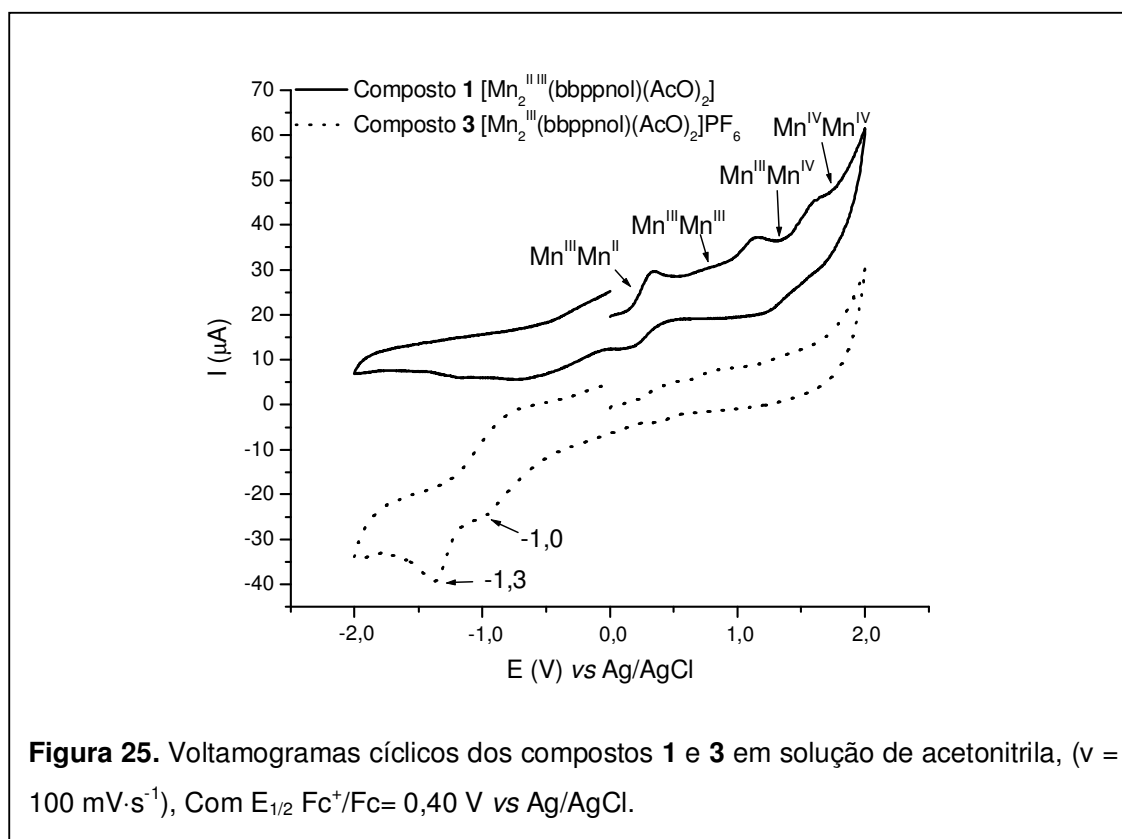
#### 4.1.3 Experimentos de voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos compostos **1**, **2** e **3** foi estudado através da voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram medidos em acetonitrila, em uma faixa de potencial de -2,0 a 2,0 V versus Ag/AgCl, usando  $TBAPF_6$  como eletrólito suporte.

Para o composto **1** os seguintes processos de oxidação foram observados (Figura 25):  $E_1 = +0,3$ ,  $E_2 = +1,1$  V,  $E_3 = +1,6$  V vs Ag/AgCl ( $E_1 = -0,1$  V,  $E_2 = +0,7$  V e  $E_3 = +1,2$  V vs  $Fc^+/Fc$ ) atribuídos aos processos redox:  $Mn^{III}Mn^{II} \leftrightarrow Mn^{III}Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{III}Mn^{IV} \leftrightarrow Mn^{IV}Mn^{IV}$ . Os processos de redução correspondentes não são bem definidos. A presença de várias ondas

confirma a formação de um composto com mais de um centro de manganês como observado para outros compostos modelo [13, 37, 187, 190, 191]. O comportamento redox do composto **1** é bem parecido com o observado para o complexo binuclear  $Mn^{II}Mn^{III}$  sintetizado por Lomoth [189, 190] com um grupo fenóxido como ponte entre os centros de manganês ao invés do grupo alcóxido presente em nosso composto.

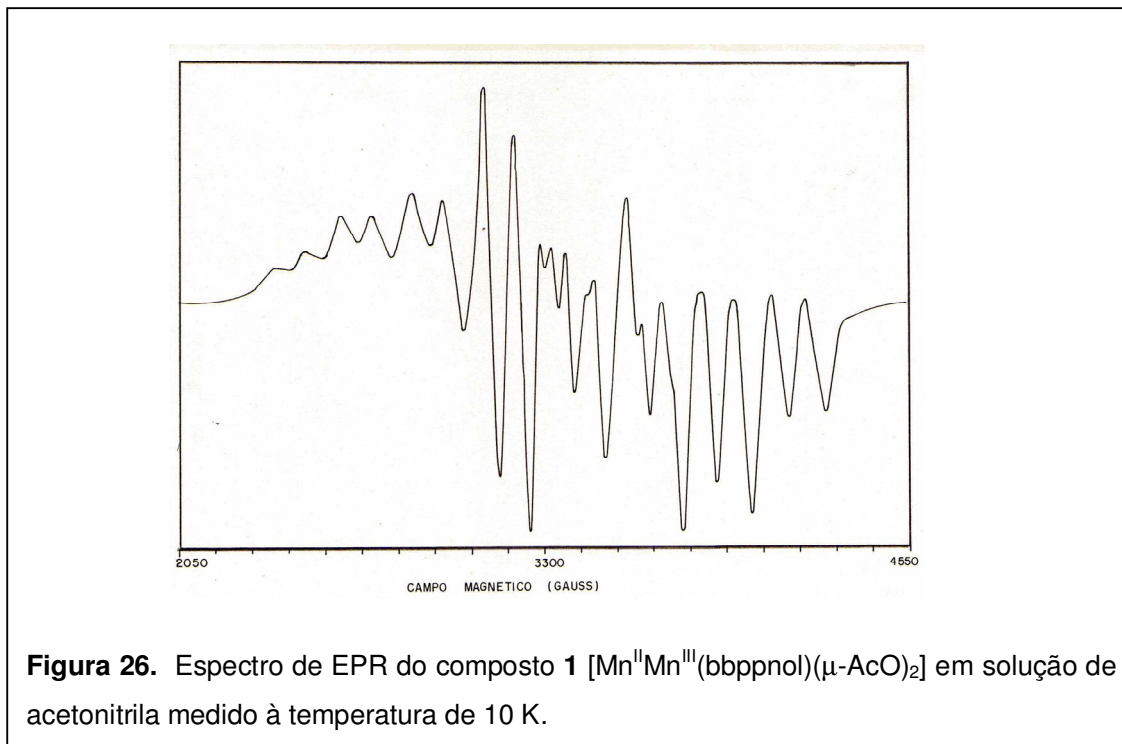
Os experimentos de voltametria cíclica para o composto **2** não apresentaram processos bem definidos que permitissem uma atribuição de processos redox. Para o composto **3** os processos de oxidação não são bem definidos (Figura 25). São observados ondas de redução em  $E_1 = -1,0$  e  $E_2 = -1,3$  V vs Ag/AgCl ( $E_1 = -1,4$  e  $E_2 = 1,7$  V vs  $Fc^+/Fc$ ), os quais não podem ser atribuídos sem outras evidências, a partir de outras técnicas de caracterização.



#### 4.1.4 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR de solução do composto **1**, à temperatura ambiente e a 77 K em acetonitrila, não apresentaram sinais intensos. Compostos binucleares de valência mista  $Mn^{II}Mn^{III}$  apresentam um sinal multilinear entre 16 a 36 linhas hiperfinas, dependendo dos

valores relativos para  $A_{Mn(II)}$  e  $A_{Mn(III)}$ . Entretanto, a observação do espectro multilinear ocorre apenas em temperaturas baixas (4–10 K) sendo que na temperatura de 77 K apenas uma linha larga pode ser detectada [4, 15]. O espectro de EPR do composto **1** em solução foi medido em uma temperatura de 10 K e é apresentado na Figura 26. Na temperatura de 10 K observa-se uma estrutura hiperfina de 20 linhas em torno de  $g=2,0$  devido ao acoplamento entre os centros de manganês.



Os espectros de EPR da solução dos compostos **2** e **3** em acetonitrila à temperatura ambiente e 77 K não apresentaram nenhum sinal (EPR silencioso) como esperado para sistemas contendo  $Mn^{III}$  mono e binucleares [4, 15]. O desdobramento de campo zero em sistemas  $d^4$  determina o aparecimento ou não de sinais no espectro de EPR. Se o desdobramento é pequeno são possíveis quatro transições, mas se o desdobramento é grande, (compostos com distorção Jahn-Teller, por exemplo) o espectro não apresenta nenhum sinal. Sistemas  $Mn^{III}$  não apresentam sinal de EPR devido a esta distorção.

#### 4.1.5 Condutividade molar

Mediu-se a condutividade molar dos compostos sintetizados a fim de determinar a relação entre cátions e ânions, e seu valor foi comparado com os valores esperados para diferentes eletrólitos descritos na literatura.

Segundo Geary [192], eletrólitos do tipo 1:1 em acetonitrila apresentam condutividade molar entre 120 e 160  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , e eletrólitos 2:1 valores entre 220 e 300  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

A condutividade molar dos três compostos foi determinada em solução de acetonitrila. Os resultados são apresentados na Tabela 6. O composto **1** apresentou condutividade molar baixa indicando a obtenção de um composto neutro. Os compostos **2** e **3** apresentaram valores de condutividade molar característicos de eletrólitos do tipo (1:1).

**Tabela 6.** Condutividade molar dos compostos sintetizados.

Complexo	Concentração $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Condutividade Molar $\Delta m$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Tipo de eletrólito
<b>1</b>	$2,0\cdot 10^{-3}$	32,0	Composto neutro
<b>2</b>	$2,0\cdot 10^{-3}$	104,5	1:1
<b>3</b>	$2,0\cdot 10^{-3}$	161,6	1:1

#### 4.1.6 Análise química elementar

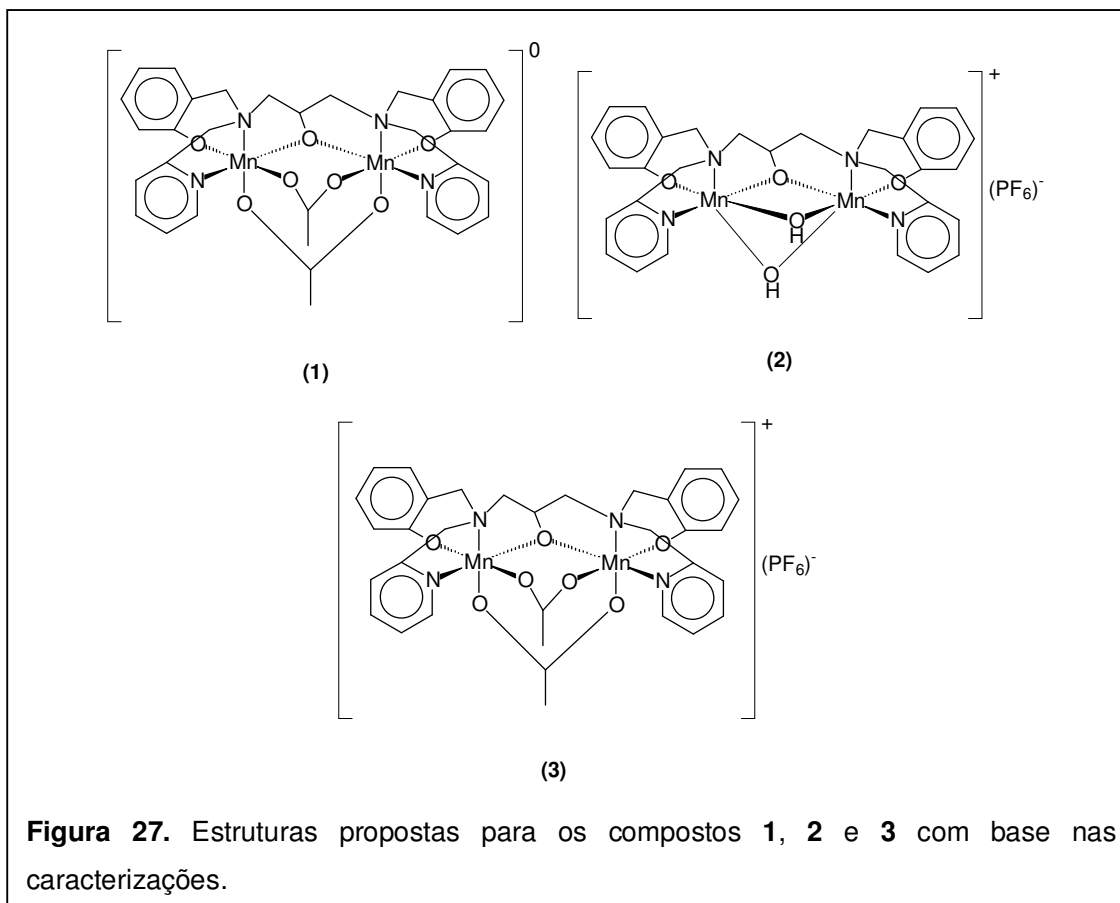
Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise química elementar para os compostos **1**, **2** e **3**.

**Tabela 7.** Resultados da análise química elementar dos compostos **1**, **2** e **3**.

Compostos		C (%)	H (%)	N (%)	Mn (%)
<b>Composto 1</b> [Mn <sub>2</sub> <sup>III</sup> ( $\mu$ -OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)]	Calculado	53,16	5,27	7,51	15,48
	Encontrado	53,37	4,85	7,50	15,50
<b>Composto 2</b> [Mn <sub>2</sub> <sup>III</sup> ( $\mu$ -OH) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub>	Calculado	45,21	4,05	7,27	14,39
	Encontrado	45,00	4,10	7,24	14,26
<b>Composto 3</b> [Mn <sub>2</sub> <sup>III</sup> ( $\mu$ -OAc) <sub>2</sub> (bbppnol)]PF <sub>6</sub>	Calculado	43,63	4,55	6,17	12,29
	Encontrado	43,03	4,25	6,72	12,86



A partir dos resultados da análise elementar (Tabela 7), juntamente com as caracterizações efetuadas e a geometria do ligante  $H_3bbppnol$  que favorece a coordenação de dois centros metálicos, propõe-se a formação das estruturas: composto **1**  $[Mn^{II}Mn^{III}(bbppnol)(\mu-AcO)_2]$ , composto **2**  $[Mn^{III}_2(bbppnol)(\mu-OH)_2]PF_6$  e o composto **3**  $[Mn^{III}_2(bbppnol)(\mu-AcO)_2]PF_6$  (Figura 27).

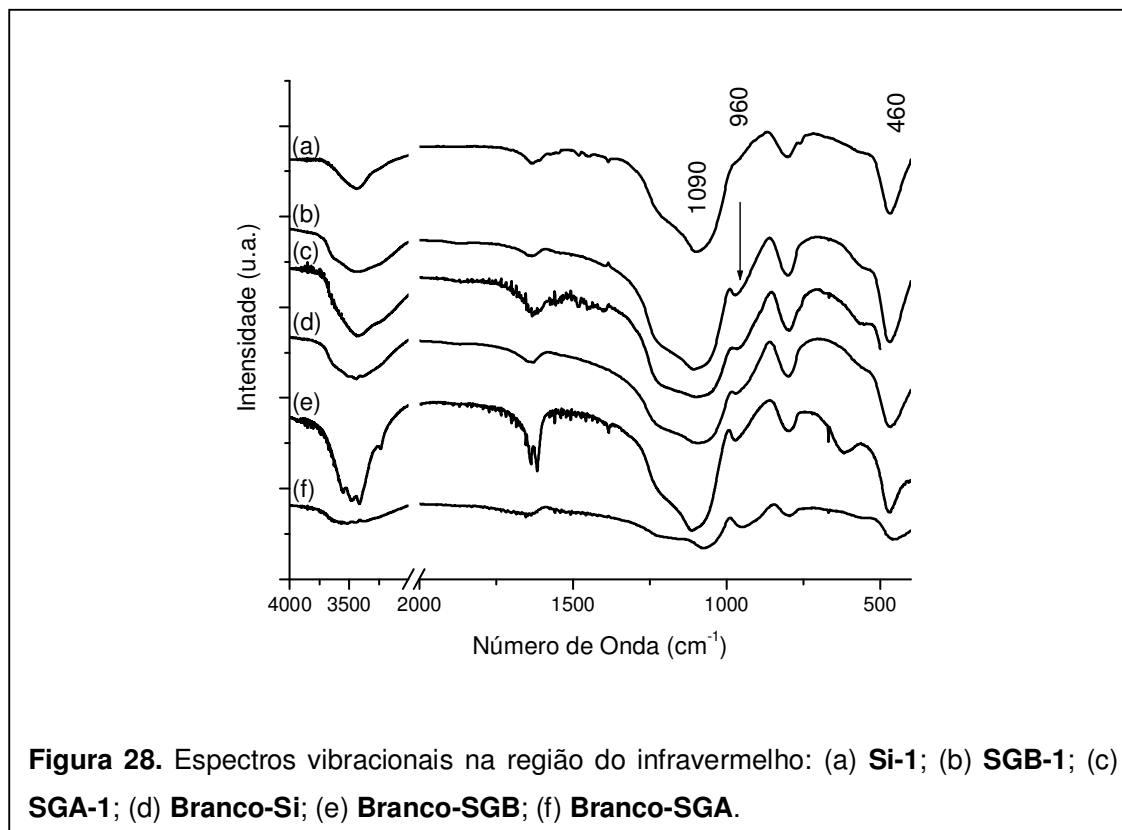


## 4.2 Caracterizações dos sólidos obtidos pela imobilização dos complexos em suportes sólidos.

### 4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos catalisadores heterogêneos **Si-1**, **Si-2**, **Si-3**, **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** são muito similares e exibiram um perfil característico da matriz de sílica. Observou-se vibrações fortes de Si-O em  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao  $\delta(\text{Si-O-Si})$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si-OH})$  e  $1090\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$  [185,

193]. A Figura 28 mostra os espectros dos sólidos **Si-1**, **SGB-1**, **SGA-1** e os espectros obtidos para os sólidos preparados sem a presença de complexo de manganês (**Branco-Si**, **Branco-SGB** e **Branco-SGA**).



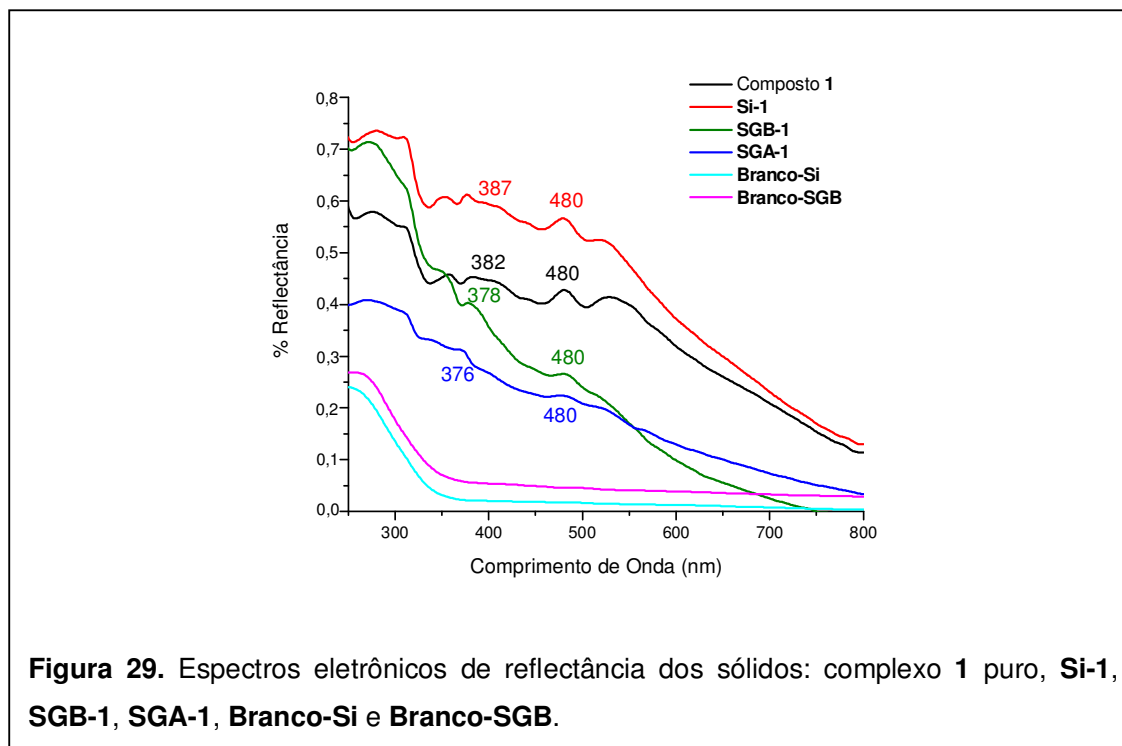
O perfil dos espectros é muito semelhante ao espectro do suporte sem a presença dos complexos. Devido à grande intensidade das bandas do suporte e da baixa concentração do complexo no sólido ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  mol de complexo/g sílica), suas bandas características [186] não são observadas.

#### 4.2.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos foram medidos em pastilhas de KBr. As bandas observadas nos espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos **Si-1** (377 e 480 nm), **SGB-1** (378 e 480 nm), **SGA-1** (376 e 480) são semelhantes àquelas observadas no espectro obtido para o complexo puro **1** (382 e 480 nm) (Figura 29). A

semelhança é maior para os espectros eletrônicos do complexo e do sólido em sílica **Si-1** indicando que a estrutura do complexo foi preservada nessa matriz.

Os *loadings* (concentração de complexo por grama de sólido) dos complexos nos sólidos foram determinados medindo a diferença das absorbâncias dos espectros eletrônicos da solução de complexo antes e depois do processo de imobilização. Os *loadings* obtidos foram  $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o sólido **Si-1** (19,2%),  $3,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para **SGB-1** (2,6%) e  $1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para **SGA-1** (7,9%) [165].

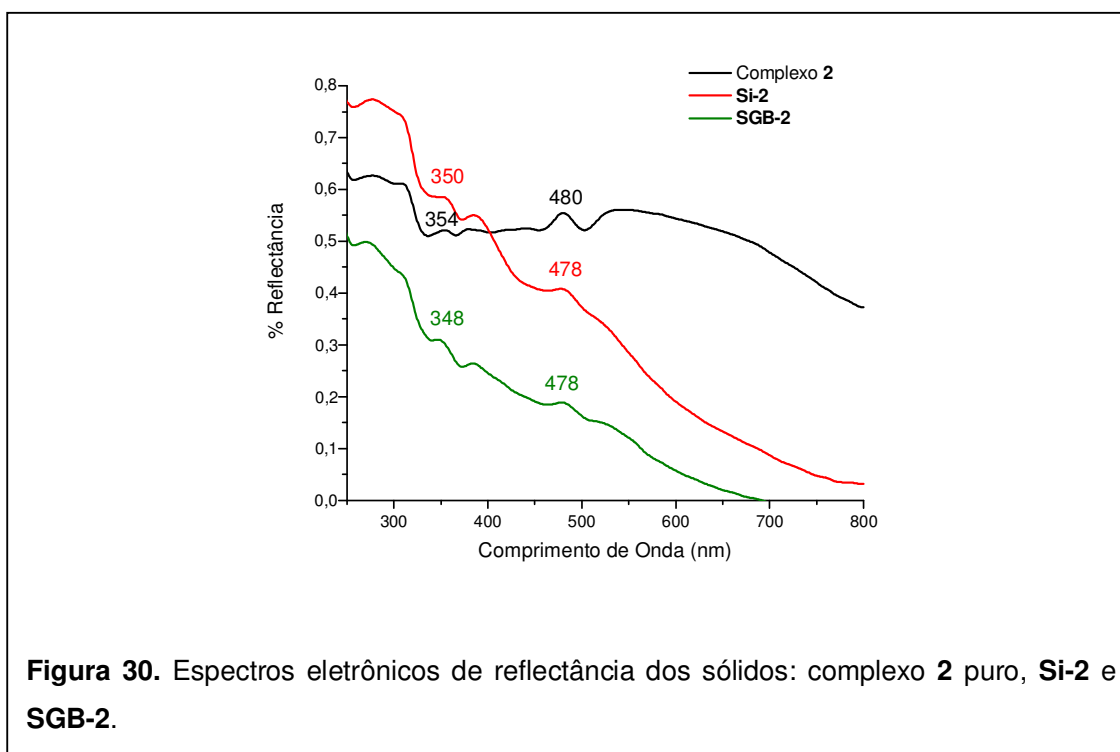


O mesmo comportamento foi observado para os sólidos obtidos com os complexos **2** e **3**. Os espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos **Si-2** (350 e 478 nm) e **SGB-2** (348 e 478 nm) são semelhantes ao espectro obtido para o complexo **2** puro (354 e 480 nm) (Figura 30). Os *loadings* obtidos foram  $1,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o **Si-2** (11,5%) e  $2,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o **SGB-2** (1,8%).

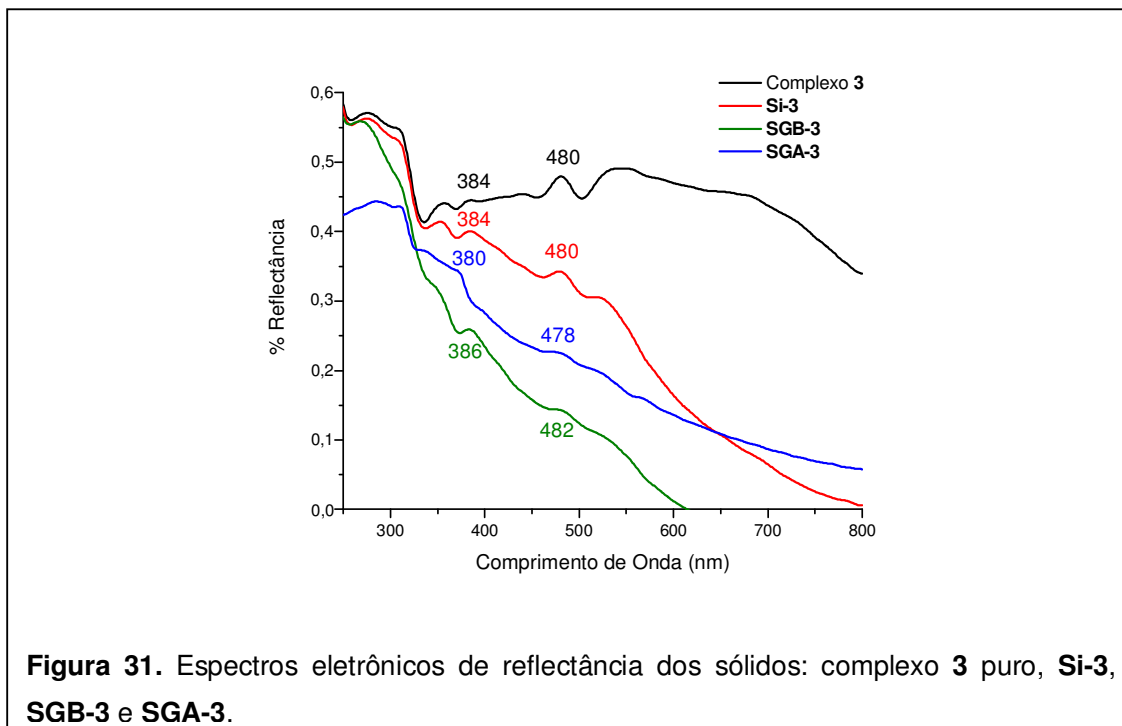
Os sólidos obtidos com o complexo **3** (**Si-3**, **SGB-3** e **SGA-3**) (Figura 31) apresentam espectros eletrônicos similares ao complexo puro. Os *loadings* obtidos foram  $8,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o **Si-3** (6,9%),  $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o **SGB-3** (2,1%) e  $9,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o **SGA-3** (8,0%).

Os espectros eletrônicos de reflectância dos sólidos imobilizados pelo processo sol-gel básico (**SGB-1**, **SGB-2** e **SGB-3**) mostraram um perfil semelhante ao do complexo puro,

mas não com equivalência total das bandas observadas. Esta diferença pode indicar uma mudança na estrutura do complexo imobilizado dentro dos poros da sílica. O meio básico usado na formação do sólido pelo processo sol-gel pode promover uma substituição das pontes acetato por outros grupos como hidroxilo, por exemplo, que também está presente na estrutura sólida formada. No entanto, as baixas concentrações dos compostos nessas matrizes podem causar algumas dificuldades na interpretação correta do perfil do espectro.

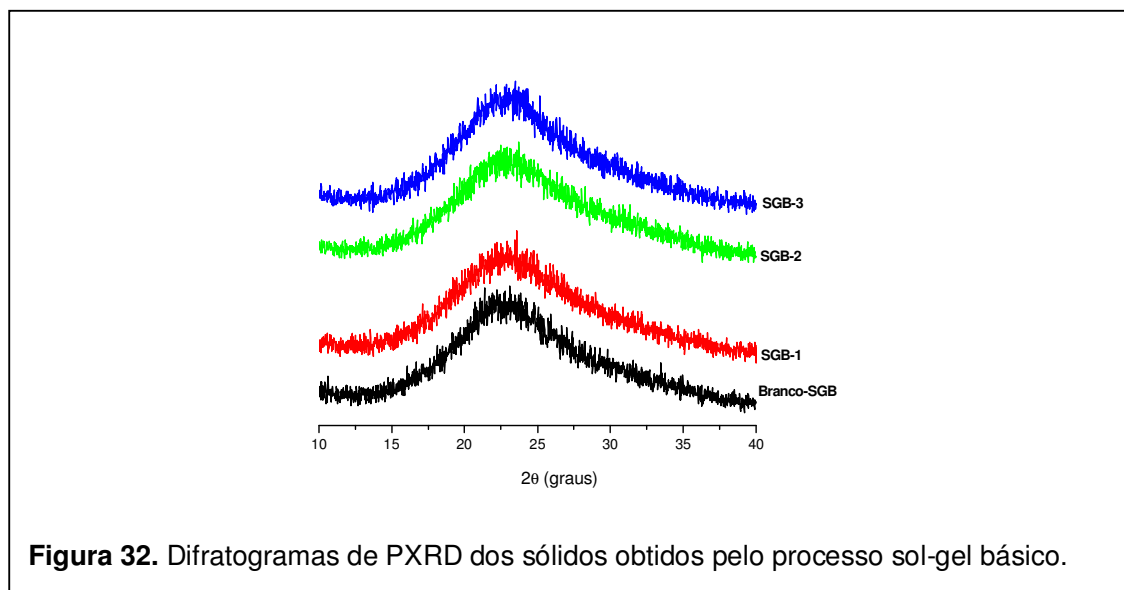


As bandas características observadas a partir da análise dos sólidos por espectroscopia eletrônica indicaram a presença dos complexos de manganês no suporte. Apesar dos complexos puros não apresentarem bandas intensas e bem definidas (como metaloporfirinas, por exemplo), há uma grande similaridade entre os espectros dos complexos puros e dos sólidos. Há um forte indicativo de que houve imobilização do catalisador e este ficou retido no suporte, visto que não foi removido nos processos de lavagem em extrator soxhlet. Outro forte indicio da presença dos complexos no suporte são os espectros eletrônicos do suporte sem a presença do complexo **Branco-Si** e **Branco-SGB** (Figura 29), os quais não apresentam absorções entre 300 e 800 nm.



#### 4.2.3 Difratometria de raios-X de pó (PXRD)

Os sólidos Si-1, Si-2, Si-3, SGB-1, SGB-2, SGB-3, SGA-1 e SGA-3 e os sólidos preparados na ausência dos complexos de manganês (**Branco-Si**, **Branco-SGB** e **Branco-SGA**) foram submetidos a análises por difratometria de raios-X.

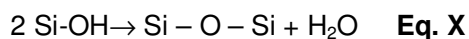


Todos os sólidos exibiram difratogramas característicos de compostos amorfos [52, 165], contendo o halo característico de materiais amorfos na região de 20 a 30° em 2 $\theta$ , conforme esperado para polímeros de sílica. O mesmo comportamento foi observado para os brancos de sílica, sol-gel básico e ácido (sem catalisador). A análise dos difratogramas revelou que todos os sólidos imobilizados apresentam características estruturais semelhantes ao suporte sem catalisador. Assim, o processo de imobilização não modificou o padrão amorfo de difração do suporte de sílica. A Figura 32 mostra apenas os difratogramas dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel básico.

#### 4.2.4 Análise termogravimétrica

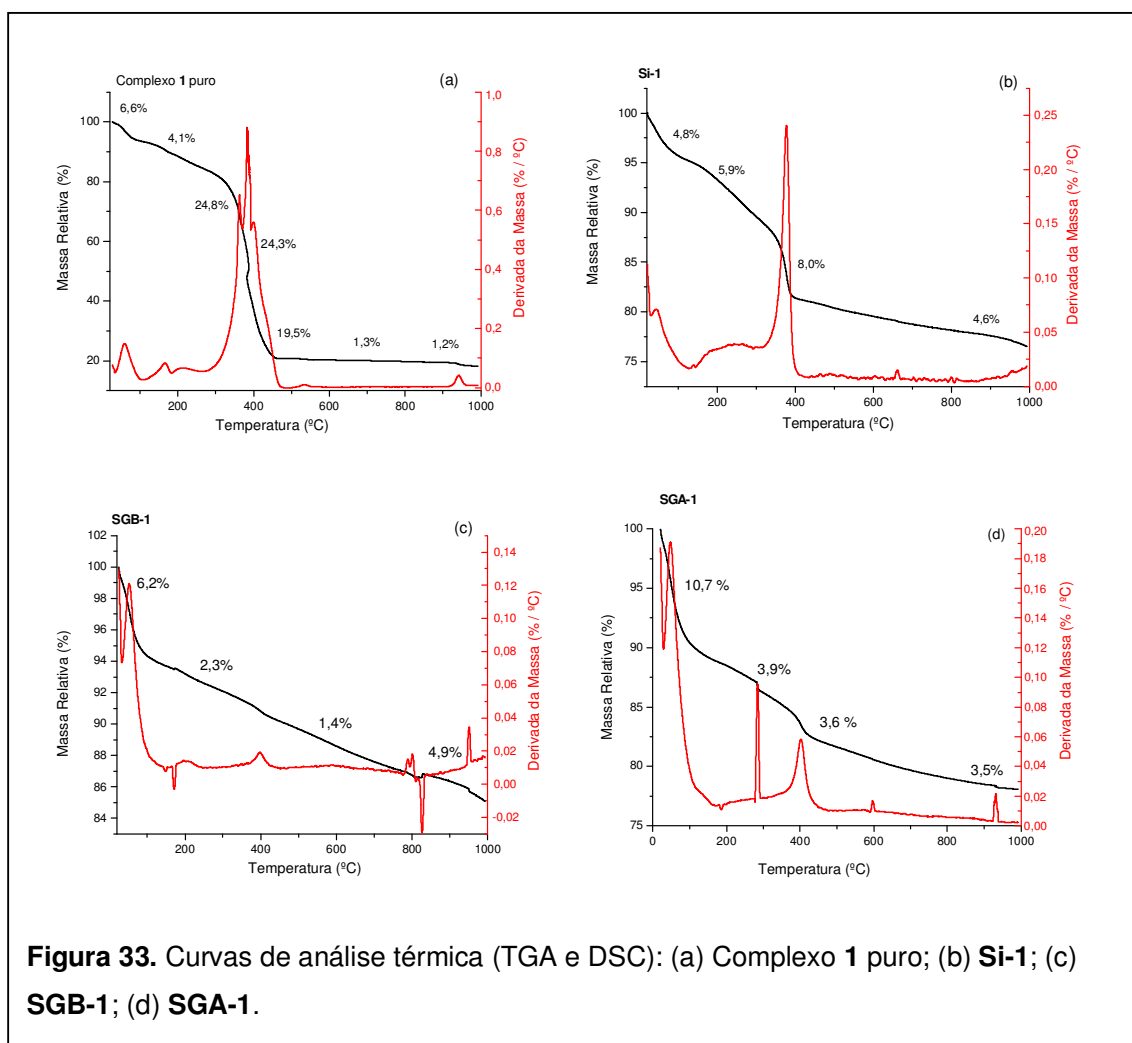
As análises termogravimétricas (TGA e DSC) foram realizadas em atmosfera de ar sintético com uma razão de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, para todos os materiais (**1**, **2**, **3**, **Si-1**, **Si-2**, **Si-3**, **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1**, **SGA-3**, **Branco-Si**, **Branco-SGB** e **Branco-SGA**).

De uma forma geral as curvas de TGA dos suportes, sílica gel ou sílica obtida pelo processo sol-gel, mostram uma perda contínua de massa que vai de 25 a 1000 °C. Essa perda é causada pela liberação de água adsorvida ou ligada à superfície. A liberação de água formada pela reação de desidratação da superfície é representada pela equação X.



As análises termogravimétricas evidenciaram, para todos os sólidos analisados, uma perda de massa entre 25 e 150 °C que corresponde à saída de moléculas de água ligadas fracamente ao material, variando de 4,8% para o sólido **Si-1** (Figura 33(b)) para 8,4% da massa do sólido total da amostra de sílica pura. Estes resultados indicam que a sílica pura (Figura 34(a)) tem caráter mais hidrofílico se comparado à sílica obtida pelo processo sol-gel básico (6,7% para **Branco-SGB**). (Figura 34(b)). A sílica obtida pelo processo sol-gel ácido (**Branco-SGA**) apresentou a maior perda de água 11,1% (Figura 34(c)).

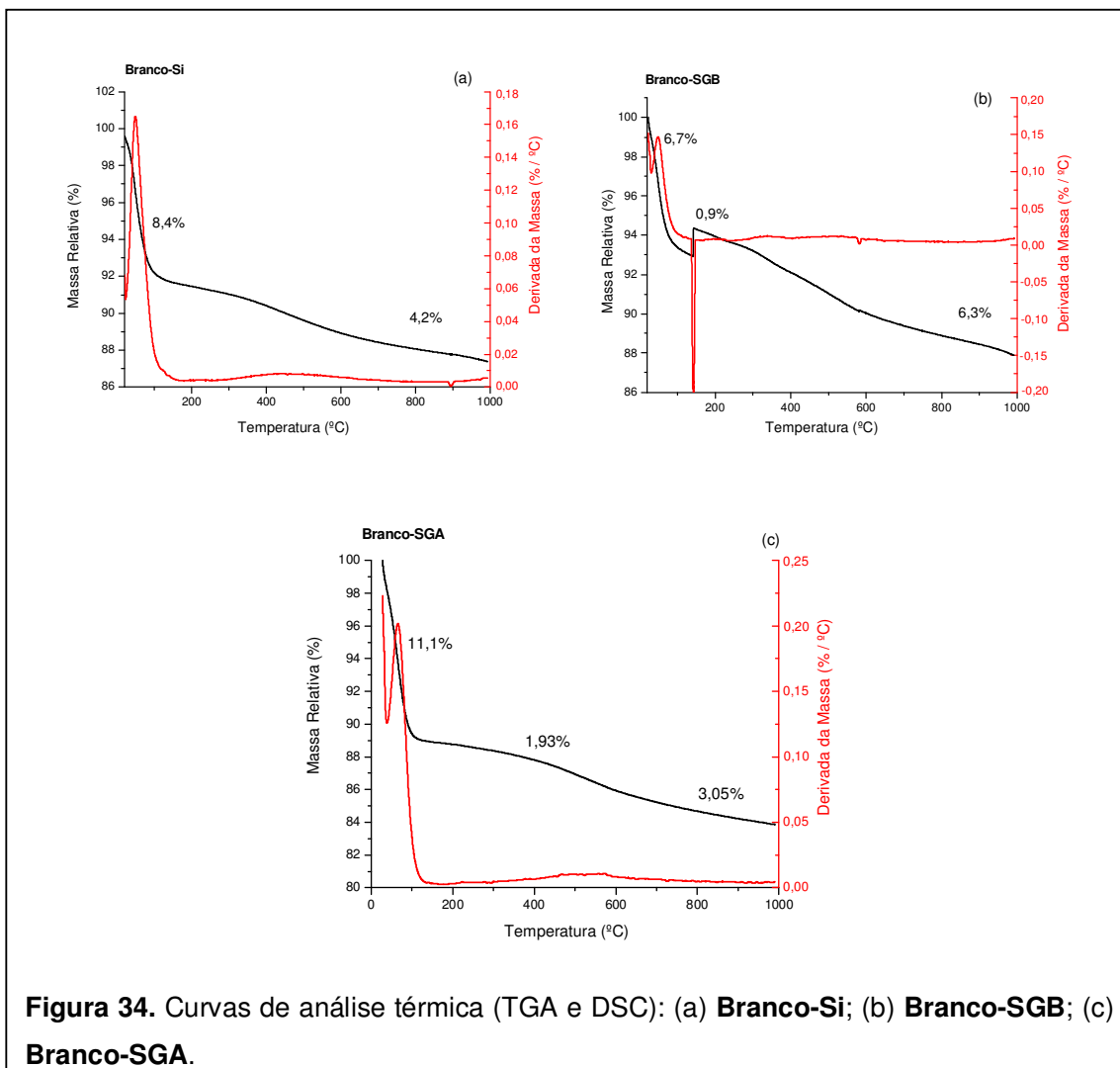
Um evento com perda de massa maior ocorre entre 150 e 450 °C. Nas curvas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) esses processos ficam caracterizados como processos exotérmicos.



Para a análise térmica do complexo 1 puro (Figura 33(a)) observou-se uma perda de massa total de 75,2% entre 150 e 1000 °C coerente para a combustão do material orgânico com a formação de  $\text{MnO}_2$ . O principal evento exotérmico correspondente para esta perda de massa é observado em torno de 400 °C.

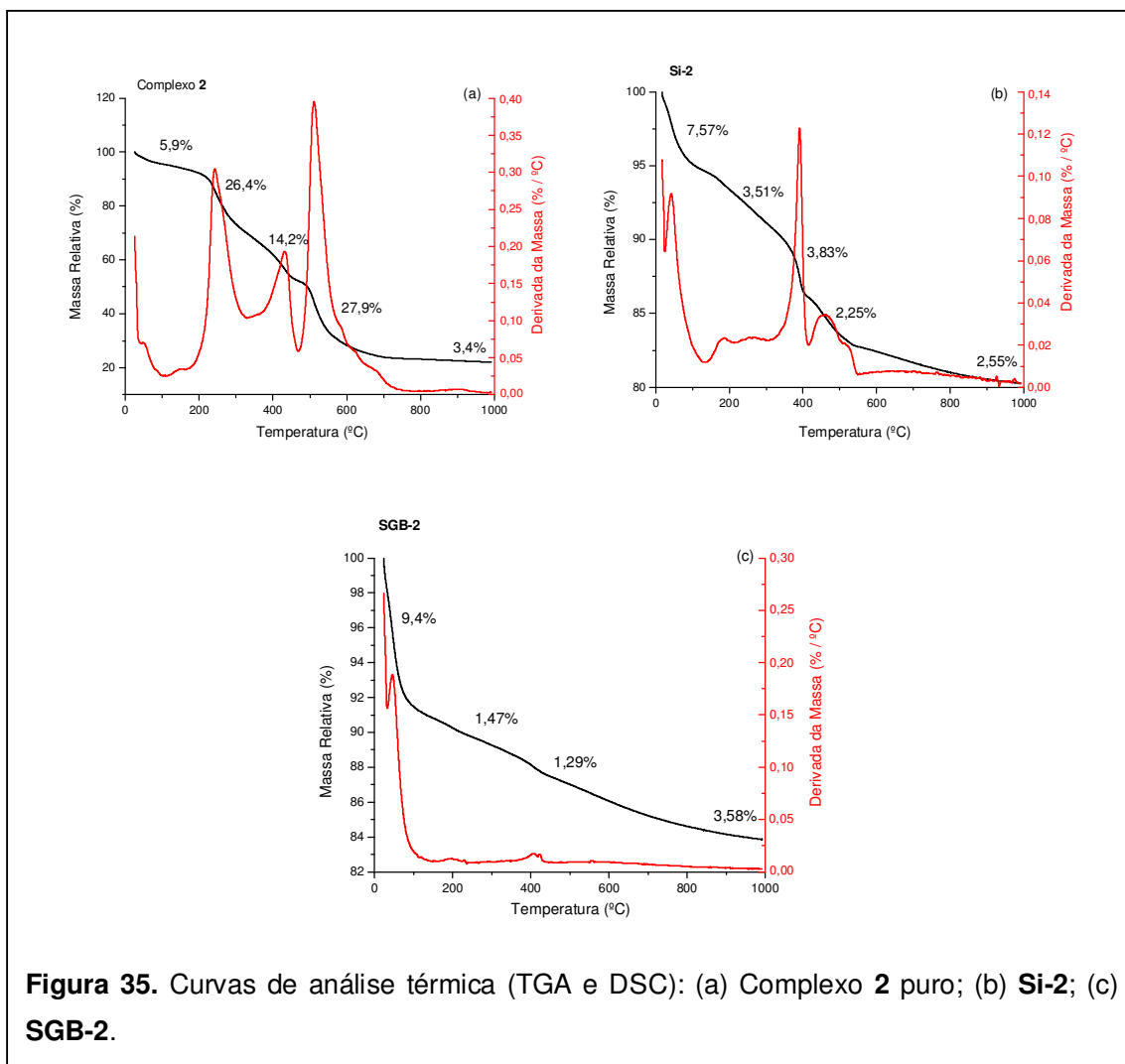
Para os sólidos **SGB-1** e **SGA-1** (Figuras 33(c) e 33(d)) o pico que caracteriza um processo exotérmico observado em 400 °C é menos intenso que o pico observado para os sólidos complexo 1 puro e **Si-1**, o que é coerente com o menor *loading* dos sólidos **SGB-1** e **SGA-1**. No termograma da Figura 33(c) a perda de massa exotérmica entre 150 e 450 °C corresponde a 2,3% em concordância com o valor calculado (2,56%) a partir do *loading* obtido para o sólido **SGB-1** ( $\text{loading} = 3,61 \cdot 10^{-5}$  mol de complexo 1/g de sílica gel). Para o sólido **Si-1** (Figura 33(b)) o pico intenso em 380 °C é atribuído à perda de massa do complexo 1 imobilizado (em torno de 14%). A perda de massa entre 150 e 450 °C de 13,9% é coerente com *loading* para **Si-1** ( $\text{loading} = 2,72 \cdot 10^{-4}$  mol de complexo 1/g de sílica gel que

corresponde a 19% do complexo **1** imobilizado em sílica). Para o sólido **SGA-1** (Figura 33(d)) a perda de massa entre 150 e 450 °C foi de 7,5%, também coerente com o valor calculado (7,9%) a partir do *loading*.

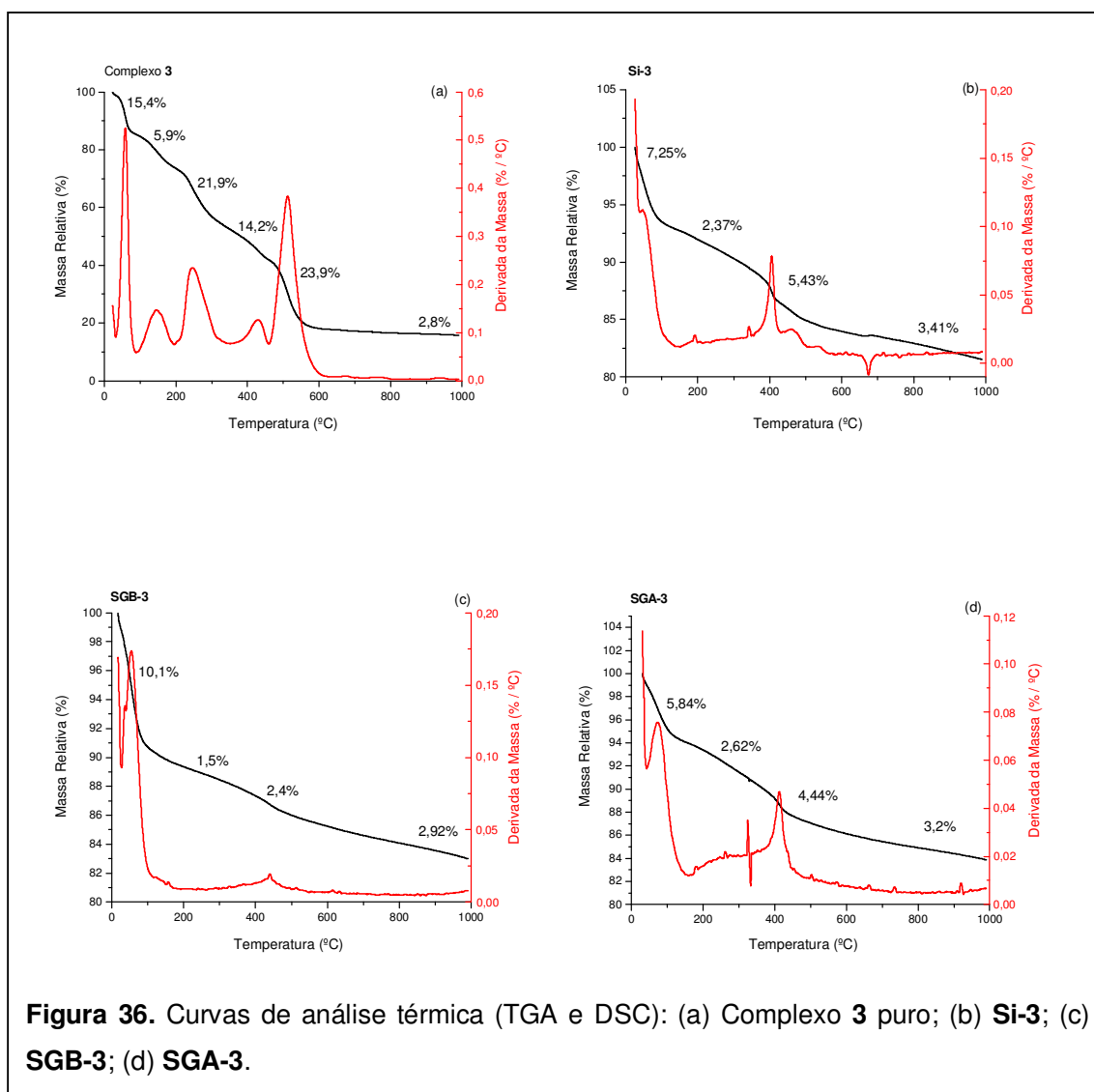


As análises termogravimétricas dos complexos puros **2** e **3** e dos sólidos obtidos da imobilização apresentaram-se muito semelhantes às do composto **1** e dos sólidos **Si-1**, **SGB-1** e **SGA-1** [165]. Nos termogramas dos complexos **2** (Figura 35(a)) e **3** (Figura 36(a)) observou-se uma perda de massa total de 77,4% para o composto **2** e 81,3% para o **3** entre 150 e 1000 °C coerentes para a combustão do material orgânico com a formação de MnO<sub>2</sub>.





Os sólidos **SGB-2** (Figura 35(c)) e **SGB-3** (Figura 36(c)) também apresentaram perdas de massa exotérmicas, observadas em torno de 400 °C, sugerindo a presença do complexo imobilizado na sílica obtida pelo processo sol-gel. Os picos são menos intensos que os observados para os complexos puros, o que é compatível com os *loadings* baixos dos sólidos. As perdas de massa dos sólidos **SGB-2** e **SGB-3** entre 150 e 450 °C foram de 1,36% para o sólido **SGB-2** que é coerente com o valor calculado (1,76%) a partir do *loading* obtido para o sólido e 1,64% para o **SGB-3** coerente com o valor calculado (2,07%). Para os sólidos **Si-2** (Figura 35(b)) e **Si-3** (Figura 36(b)) picos intensos em 380 °C podem ser observados, correspondentes à perda de massa dos complexos imobilizados (em torno de 8,9% **Si-2** que é coerente com o valor calculado (11,5%) a partir do *loading* calculado e em torno de 5,5% coerente para o **Si-3** que corresponde a 6,9% do complexo (**3**) imobilizado na sílica).



#### 4.2.5 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os sólidos foram analisados por EPR à temperatura ambiente e a 77 K. Os sólidos imobilizados em sílica e os imobilizados pelo processo sol-gel básico e ácido apresentaram o mesmo comportamento frente aos estudos por EPR. Todas as amostras apresentaram um sinal de seis linhas em  $g=2,0$  que é característico de íons  $Mn^{II}$  ou  $Mn^{IV}$  isolados magneticamente [194, 195] presentes por modificação da estrutura de parte da amostra do complexo durante o processo de imobilização. O processo de imobilização, conduzido em meio básico ou ácido, pode provocar uma mudança na esfera de coordenação dos complexos como uma possível alteração das pontes entre os sítios metálicos para sua interação com o suporte sólido, por exemplo. Os sinais de íons de manganês ( $Mn^{II}$  e  $Mn^{IV}$ )

isolados magneticamente têm intensidade elevada, mesmo em concentrações muito baixas, o que nos leva a propor que apenas uma pequena fração dos compostos imobilizados sofrem alteração.

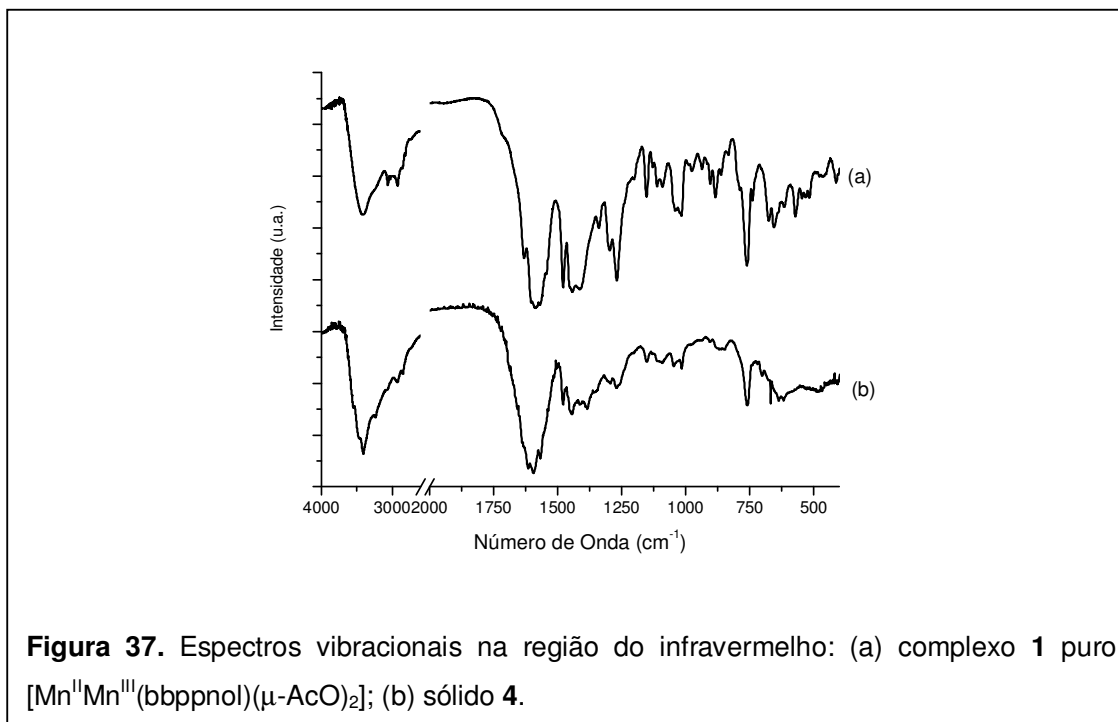
O meio de reação aquoso, e os meios ácido ou básico podem promover a substituição das pontes acetato, que são lábeis, por ligantes terminais aquo, hidroxio, ou pontes  $\mu$ -hidroxio ou  $\mu$ -oxo [194, 195]. Nestes casos, a mudança da esfera de coordenação de ligantes mais moles, por outros mais duros, pode ser compensada com um aumento no estado de oxidação dos centros metálicos ( $Mn_2^{III}$  ou  $Mn_2^{III IV}$ ). Essas variações dos estados de oxidação dos compostos não são detectáveis em nossas condições de experimento. O dímero  $Mn_2^{III}$  é EPR silencioso e o de valência mista  $Mn_2^{III IV}$  muitas vezes só pode ser visualizado em temperaturas abaixo de 10 K, quando se observa um sinal multilinear.

### **4.3 Caracterização dos sólidos obtidos pela dissolução dos complexos na solução da preparação do gel**

Na tentativa de melhor caracterizar a estrutura na qual os compostos foram imobilizados nos sólidos obtidos pelo processo sol-gel em meio básico, os complexos **1** e **3**, que têm grupos acetato em suas estruturas, foram dissolvidos em soluções utilizadas na preparação sol-gel. Os precipitados gerados nessas condições foram caracterizados por FTIR, UV-Vis e EPR.

#### **4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

Na Figura 37 são apresentados os espectros de FTIR dos sólidos obtidos através da dissolução do complexo **1** em solução de isopropanol, hidróxido de amônio e água, sendo o sólido obtido após nova precipitação na solução. O sólido obtido foi designado de sólido **4**. A Tabela 8 mostra as atribuições dos espectros de FTIR, comparando as bandas presentes no complexo **1** e no sólido **4**.



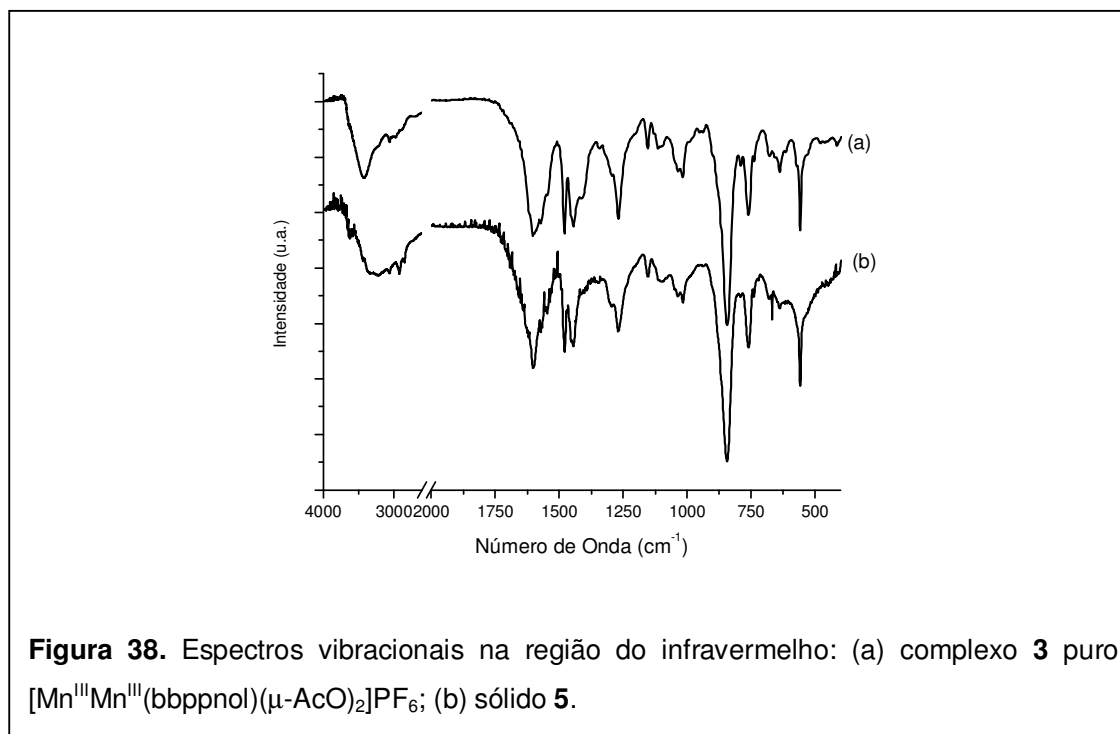
Observa-se que o sólido **4** não tem boa definição das bandas no FTIR, como observado para o complexo puro. Ocorre uma intensificação das bandas entre 1520 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  com relação às outras bandas. Entretanto, as bandas originais do composto são observadas nessa amostra com intensidade menor às da região citada. Essa menor definição das bandas do composto deve indicar decomposição de parte da amostra submetida à dissolução.

**Tabela 8.** Atribuições dos espectros de FTIR do complexo **1** e do sólido **4**.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (1)	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (4)	Atribuições
3413	3419	$\nu\text{O-H}$
1478 e 1442	1590, 1476	$\nu\text{C=C}$ e $\nu\text{C=N}$ (piridina)
1585 e 1448 - ( $\Delta$ )= 137	-	$\nu_{\text{ass}}$ e $\nu_{\text{sim}}$ $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -ponte
1269	1280	$\nu\text{C-O}$ (Fenol)
1152 e 760	1151, 758	$\delta\text{C-H}$ (Aromático)
572	601	$\nu(\text{Mn-O-Mn})_{\text{ass}}$

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento;

A Figura 38 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do sólido obtido através da dissolução do complexo **3**  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2]\text{PF}_6$ , na solução de preparação do gel básico, sendo obtido o sólido **5**.



**Figura 38.** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) complexo **3** puro  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2]\text{PF}_6$ ; (b) sólido **5**.

A Tabela 9 mostra as atribuições dos espectros de infravermelho, comparando as bandas presentes no complexo **3** e no sólido **5**. O espectro vibracional na região do infravermelho do sólido **5** é muito semelhante ao do complexo de partida indicando a manutenção da estrutura original. Essa observação indica que o complexo na forma oxidada ( $\text{Mn}^{\text{III}}_2$  – composto **3**) é mais estável em condições mais drásticas de pH.

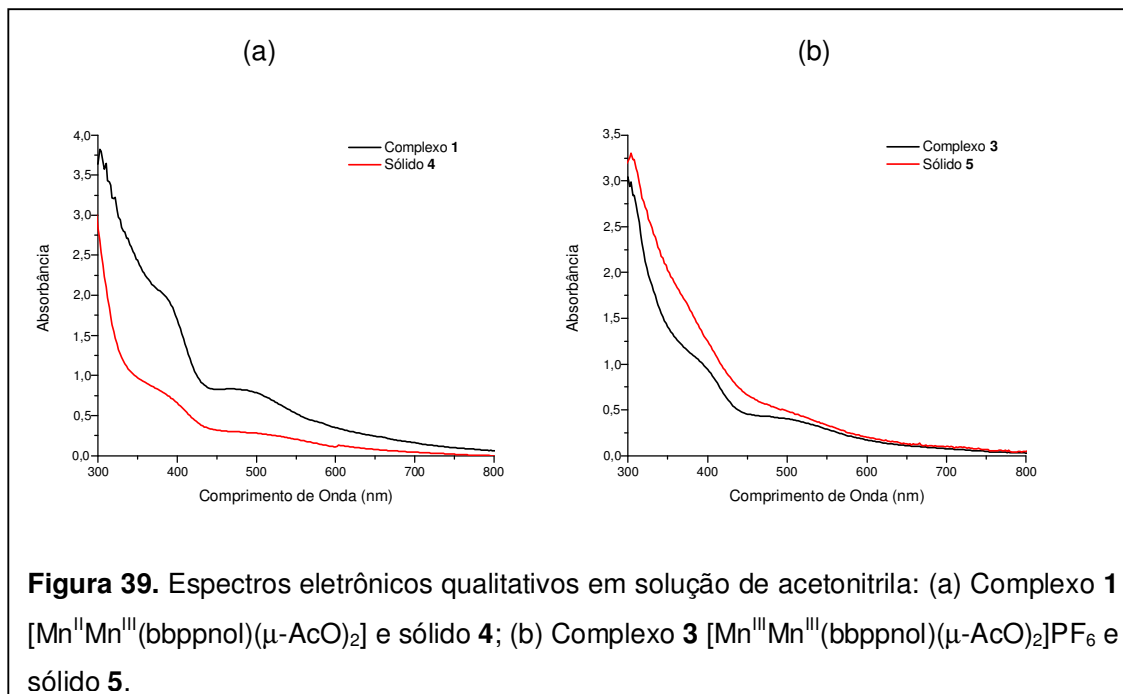
**Tabela 9.** Atribuições dos espectros da região de FTIR do complexo **3** e do sólido **5**.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( <b>3</b> )	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( <b>5</b> )	Atribuições
3419	3425	$\nu\text{O-H}$
1598, 1479	1598, 1477	$\nu\text{C=C}$ e $\nu\text{C=N}$ (piridina)
1570, 1438 ( $\Delta$ )= 132	1573, 1449 ( $\Delta$ )= 124	$\nu_{\text{ass}}$ e $\nu_{\text{sim}}$ ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) <sub>2</sub> - ponte
1267	1269	$\nu\text{C-O}$ (Fenol)
840	842	$\nu \text{PF}_6^-$
1116, 759	1151, 759	$\delta\text{C-H}$ (Aromático)
559	558	$\nu(\text{Mn-O-Mn})_{\text{ass}}$

Legenda:  $\delta$ =deformação;  $\nu$ =estiramento;

### 4.3.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos em acetonitrila dos compostos **1** e **3** e dos sólidos **4** e **5** são apresentados na Figura 39.



No espectro eletrônico do composto **1**, observa-se uma banda em 496 nm e um ombro em 394 nm e no espectro do composto **3** observa-se uma banda em 502 nm e um ombro em 400 nm. A banda em energia mais baixa (500 nm) pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga ligante metal (TCLM) de orbitais  $\rho\pi$  (fenolato)  $\rightarrow d\pi^*$  (Mn(III)). A banda em energia mais alta (400 nm) pode ser atribuída a TCLM de orbitais  $\rho\pi$  (fenolato)  $\rightarrow d\sigma^*$  (Mn(III)) [13, 165, 187-189]. Os espectros eletrônicos dos sólidos **4** e **5** apresentam um perfil de espectro muito semelhante aos complexos de partida **1** e **3** respectivamente.

### 4.3.3 Ressonância paramagnética eletrônica

Os sólidos **4** e **5** foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica do sólido e solução em metanol à temperatura ambiente e a 77 K. Nos espectros de EPR dos sólidos **4** e **5**, nas duas temperaturas, observou-se um sinal largo na região de  $g=2,0$ , característico de uma interação magnética dos centros de manganês [4].

Como pode ser observado na caracterização por infravermelho (Item 4.3.1), para o sólido **4** observou-se alteração do espectro com relação ao composto de partida. Já para o sólido **5**, o espectro de infravermelho obtido foi muito semelhante ao do complexo **3**. O mesmo comportamento pode ser observado na caracterização por EPR em solução de metanol destes sólidos. Para o sólido **4** em solução de metanol tanto a temperatura ambiente como a 77 K, observou-se 6 linhas em  $g=2,0$  características de íons  $Mn^{II}$  ou  $Mn^{IV}$  magneticamente isolados, caracterizando uma decomposição de parte da amostra de complexo [4, 15]. Para o sólido **5** o espectro de EPR da solução à temperatura ambiente é silencioso e a 77 K uma pequena quantidade da espécie mononuclear de  $Mn^{II}$  foi observada. A quantidade observada foi pequena, pois a observação do sinal só foi possível com aumento significativo do ganho do equipamento ( $G=1,0 \cdot 10^5$ ).

A análise dos sólidos obtidos indica que para o composto **3** o processo sol-gel em meio básico mantém a estrutura original para a maior parte da amostra, inclusive com manutenção das pontes acetato. Já para o composto **1** uma maior parte da amostra deve sofrer transformação de sua estrutura como evidenciado pelas análises de FTIR e EPR.

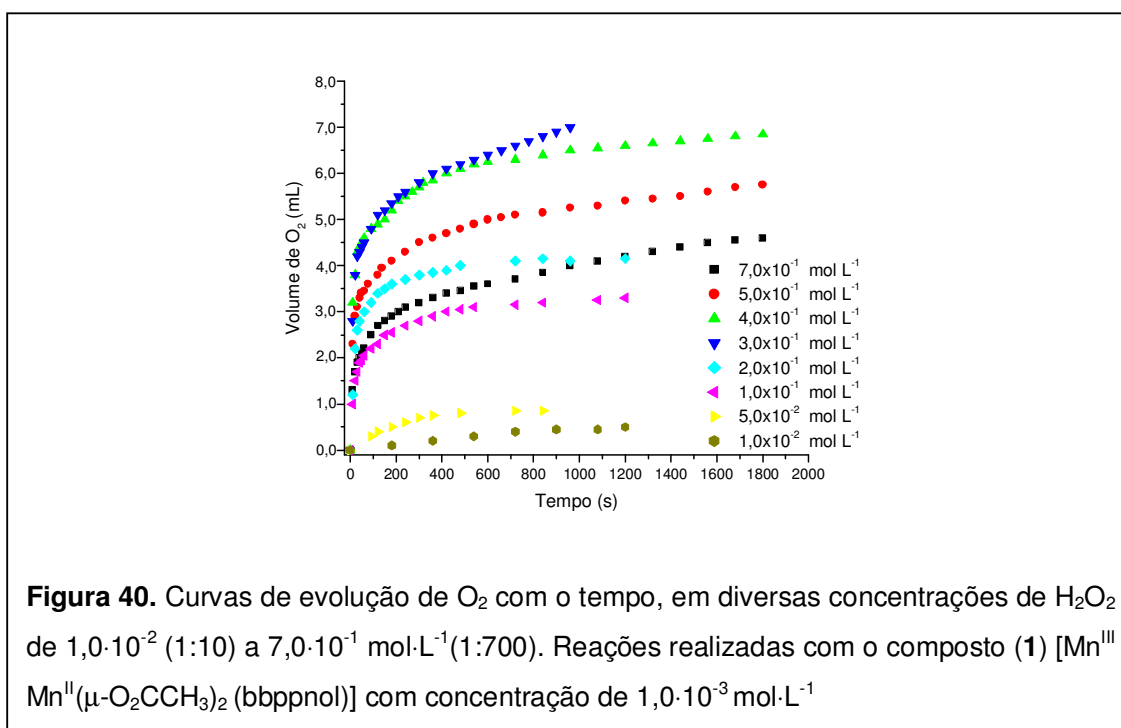
#### **4.4 Estudo da reatividade dos compostos frente à decomposição de peróxido de hidrogênio**

Investigar a reatividade dos modelos é certamente uma necessidade. Enquanto a compreensão de todas as etapas envolvidas no ciclo catalítico das proteínas manganês catalases não for alcançada, complexos modelos fornecem um único caminho de testar mecanismos para esses sistemas. O mecanismo em que as catalases reduzem as espécies reativas do oxigênio ainda não foi determinado [15].

Com objetivo de auxiliar na compreensão das propriedades físico-químicas e estruturais, também frente ao mecanismo de reação das enzimas manganês-catalases, realizamos um estudo frente à decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado pelos complexos binucleares de manganês **1**, **2** e **3**. Esses compostos apresentam pontes  $\mu$ -carboxilato,  $\mu$ -alcóxido e  $\mu$ -hidróxido, estruturas similares à encontrada no sítio ativo das manganês-catalases (Item 1.2 Figura 1a). Neste estudo realizamos tanto a variação da concentração do substrato ( $H_2O_2$ ) como a dos complexos.

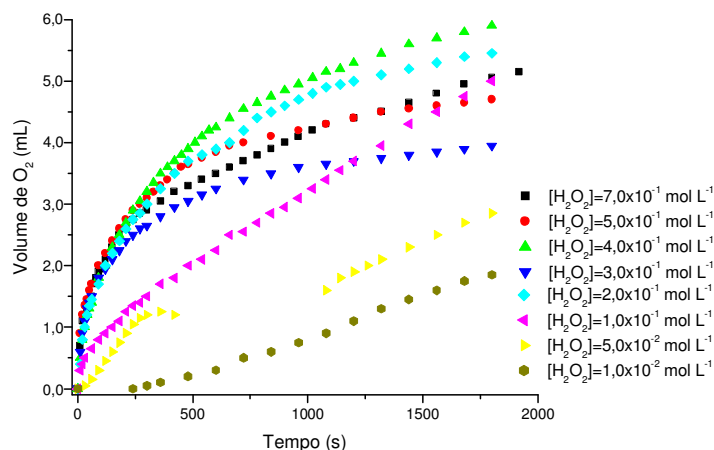
#### 4.4.1 Variação da concentração de peróxido de hidrogênio

Para o estudo da reatividade usou-se o método de medidas volumétricas da evolução de dióxigênio em intervalos de tempo regulares à temperatura controlada de 15 °C. Esse estudo foi realizado mantendo a concentração do complexo constante ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), em soluções de acetonitrila, e variando a concentração de peróxido de hidrogênio. Foram feitas medidas de evolução de  $\text{O}_2$  em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  a  $4,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). As curvas de evolução de  $\text{O}_2$  para concentrações de peróxido até  $7,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  são apresentadas nas Figuras 40, 41 e 42.

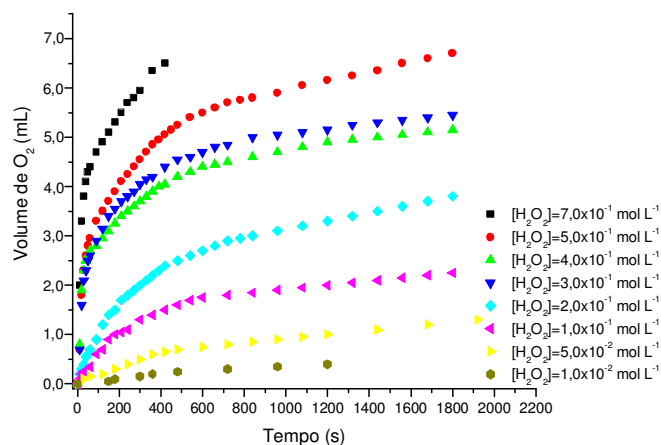


Nos meios de reação de concentração de peróxido de hidrogênio mais baixas não ocorreu nenhuma alteração visível das soluções iniciais. Já em concentrações mais altas de peróxido (acima de  $7,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) formaram-se precipitados e a solução descorou ao final da reação. A possível modificação de estrutura do catalisador em concentrações elevadas de peróxido levou ao tratamento dos dados usando as concentrações até  $7,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .





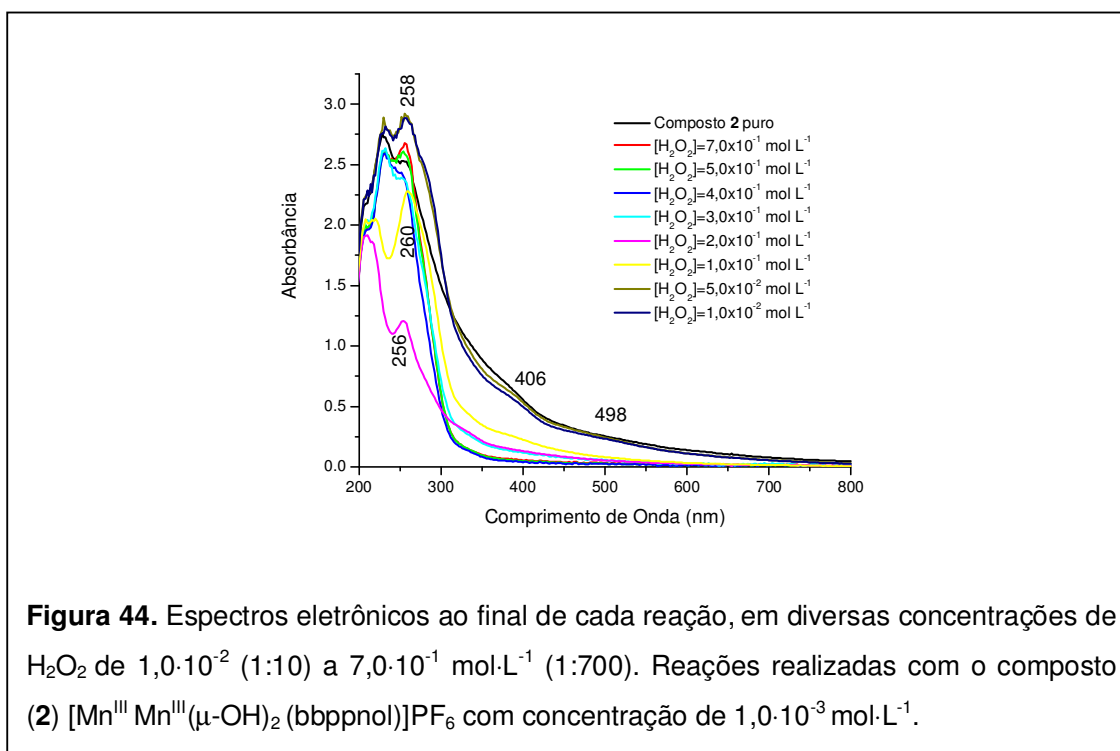
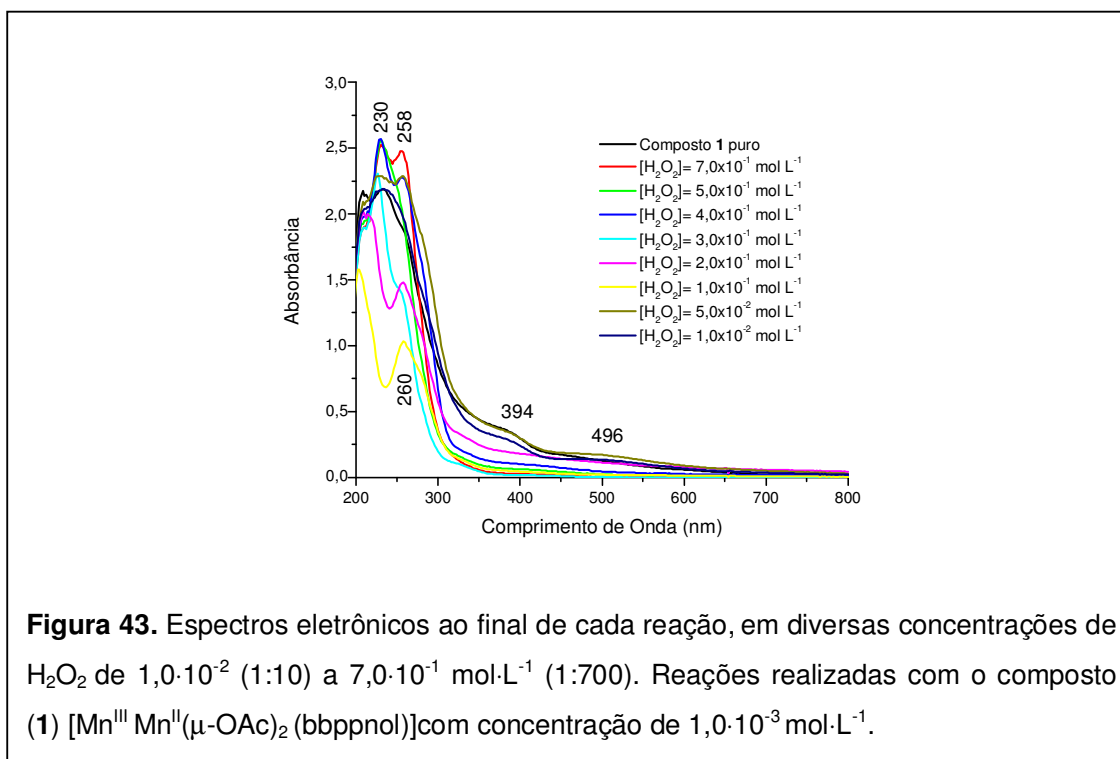
**Figura 41.** Curvas de evolução de  $O_2$  com o tempo, em diversas concentrações de  $H_2O_2$  de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  (1:10) a  $7,0 \cdot 10^{-1}$  mol·L $^{-1}$  (1:700). Reações realizadas com o composto (2)  $[Mn^{III} Mn^{III}(\mu-OH)_2(bbppnol)]PF_6$  com concentração de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol·L $^{-1}$

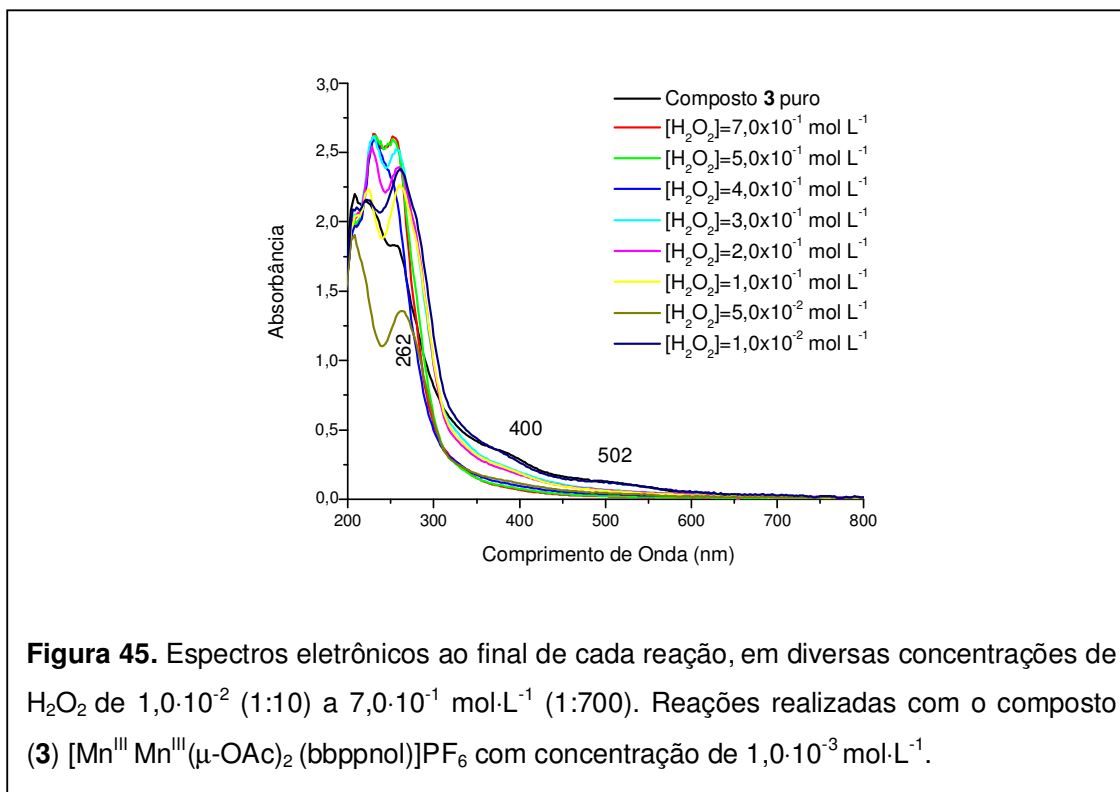


**Figura 42.** Curvas de evolução de  $O_2$  com o tempo, em diversas concentrações de  $H_2O_2$  de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  (1:10) a  $7,0 \cdot 10^{-1}$  mol·L $^{-1}$  (1:700). Reações realizadas com o composto (3)  $[Mn^{III} Mn^{III}(\mu-O_2CCH_3)_2(bbppnol)]PF_6$  com concentração de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol·L $^{-1}$

Ao final de cada reação com peróxido de hidrogênio, foi registrado um espectro eletrônico do meio de reação (Figuras 43, 44 e 45). Nas condições de menor concentração de peróxido de hidrogênio ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  e  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol·L $^{-1}$ ) observou-se a manutenção dos espectros originais dos complexos mesmo ao final das reações (60 minutos). Para as

concentrações mais altas observa-se o descoramento da solução e queda da absorbância acima de 350 nm indicando mudança na estrutura do complexo.

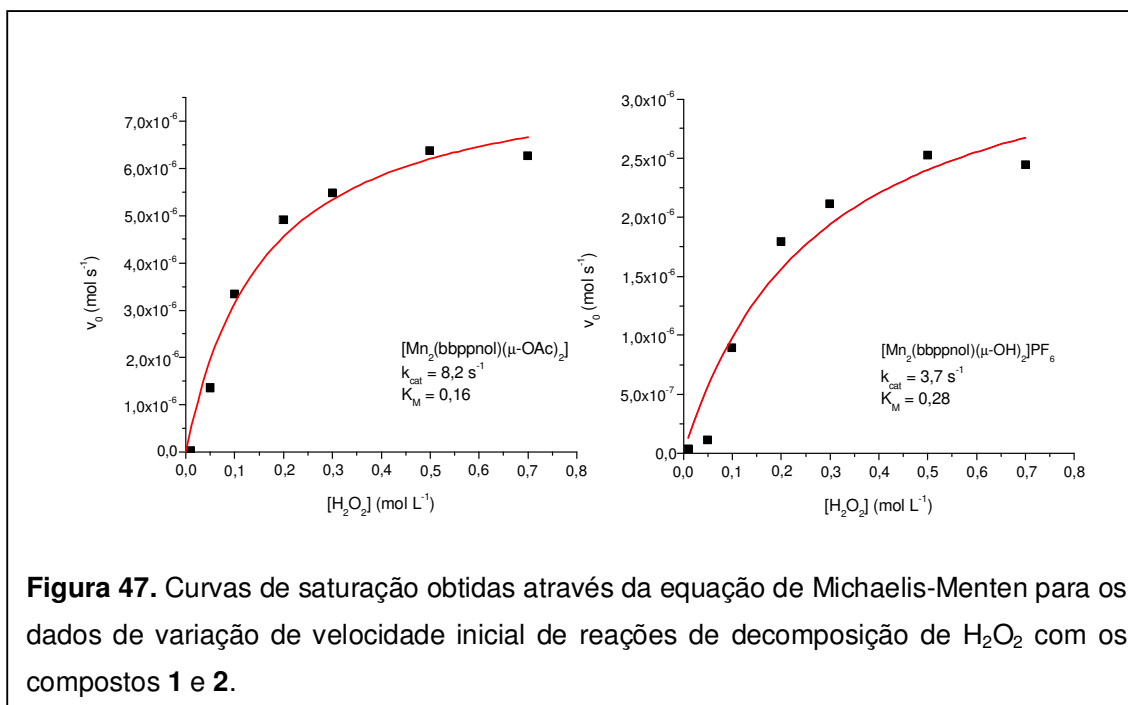
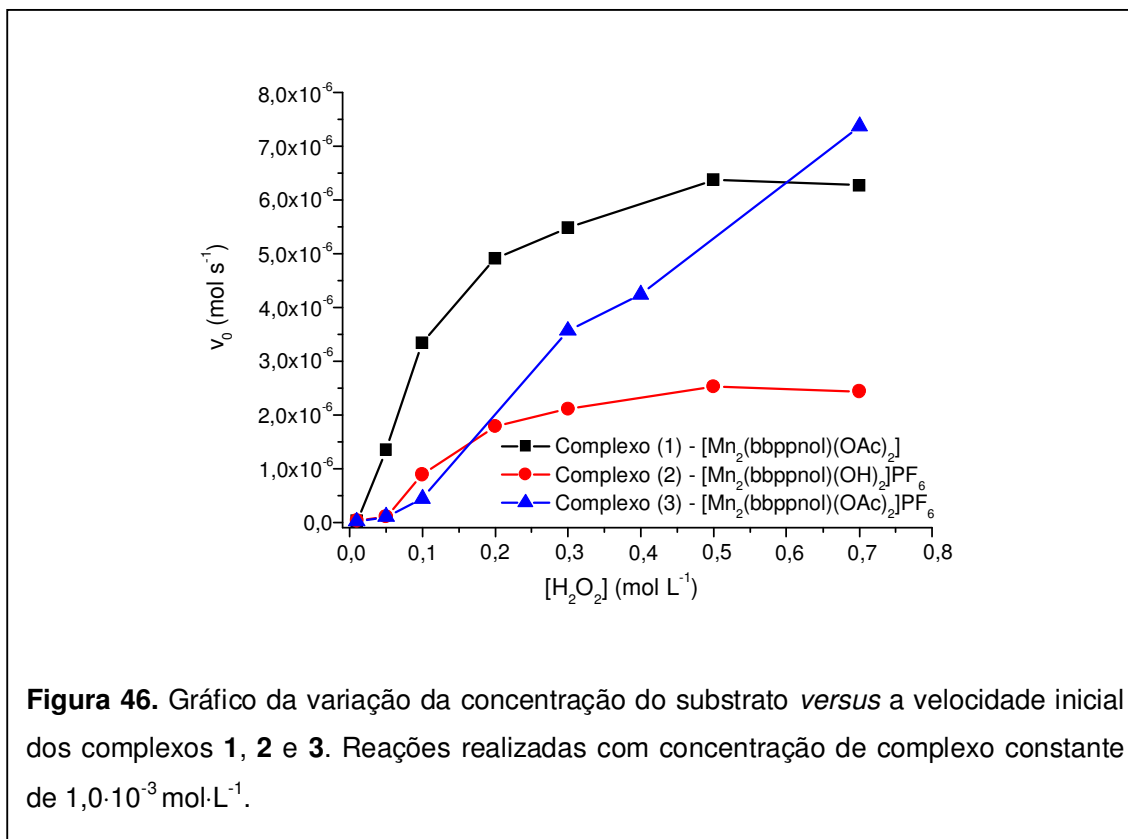




O decréscimo da absorbância dos espectros é característica da redução dos centros  $\text{Mn}^{\text{III}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$  [36], e a formação de um complexo com centros de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  não acoplados magneticamente, como comprovado pela EPR (apresentado a seguir). Um comportamento espectroscópico bastante similar foi apresentado por outros compostos descritos na literatura [36, 196].

No estudo da dependência da velocidade inicial de evolução de dioxigênio com a concentração do substrato os compostos **1** e **2** apresentaram perfil de curvas de saturação similares a processos enzimáticos, e para o composto **3** aumento aparentemente linear da velocidade inicial com a concentração do substrato (Figura 46).

Para os compostos **1** e **2** as constantes cinéticas  $k_{\text{cat}}$ ,  $K_{\text{M}}$  e  $k_{\text{cat}} / K_{\text{M}}$  foram calculadas pela equação de Michaelis-Menten (Equação IX no Item 3.6) através de um ajuste dos dados experimentais à equação [15, 184].



As curvas de saturação para os compostos **1** e **2** calculadas através da equação de Michaelis-Menten são apresentadas na Figura 47 e as constantes calculadas são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros cinéticos ( $k_{\text{cat}}$  e  $K_M$ ) para os compostos **1**, **2** e **3** e compostos modelo descritos na literatura [15,197].

Compostos	$k_{\text{cat}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K_M$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$k_{\text{cat}}/K_M$ ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-O})]_2$	250	0,250	1000
$[\text{Mn}^{\text{III}}(2\text{-OHpicpn})]_4^{4+}$	150	2,6	58
$[\text{Mn}^{\text{III}}(2\text{-OHsalpn})]_2$	10,1	0,0102	990
$[\text{Mn}^{\text{III}}(2\text{-OH}(5\text{-Xsal})\text{pn})]_2$	4,2 - 21,9	0,011 – 0,072	382 - 304
$[\text{Mn}(\text{bpia})(\text{OAc})]_2^{2+}$	0,237	0,045	5,2
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{OH}_2)(\text{OAc})(\text{benzimpn})]^+ + 5\text{eq. NaOH}$	2,1	0,003	700
$\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})(\text{tacn})(\text{bipy})(\text{OH}_2)]^{2+}$	13,2	ns	ns
$\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})(\text{tacn})(\text{OAc})_2]^{2+}$	5,5	ns	ns
$[\text{Mn}_2(5\text{-Me-salpentO})(\mu\text{-MeO})(\mu\text{-OAc})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$	2,9	0,066	44
<b>(1)</b> $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]$	8,2 ( $\pm 0,7$ )	0,16 ( $\pm 0,04$ )	51,2
<b>(2)</b> $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$	3,7 ( $\pm 0,7$ )	0,28 ( $\pm 0,12$ )	13,2

Ligantes:  $\text{H}_2\text{salpn}$  = 1,3-bis(salicilidenoiminato)propano; 2-OHpicpn = *N,N*-bis-1,3-(picolilamina)propan-2-ol; 2-OHsalpnH<sub>2</sub> = 1,3-bis(salicilidenoimina)propan-2-ol; 2-OH(5-Xsal)pnH<sub>2</sub> = 1,3-bis(5-X-salicilideno imina)propan-2-ol, X = MeO, Cl; bpia = bis(picolil)(*N*-metilimidazol-2-il)amina; benzimpn = *N,N,N',N'*-tetraquis(2-metilenbenzoimidazoil)-1,3-diamonopropano-2-ol; tacn = triazaciclono-nano; bipy = 2,2'-bipiridina; 5-Me-salpentOH = 5,5-dimetil-1,5-bis(salicilidenoimino)pent-3-ol. ns = não é reportado cinética de saturação.

São descritos na literatura uma série de compostos que atuam na decomposição de peróxido de hidrogênio como modelos miméticos da enzima manganês catalase. Muitos desses compostos apresentam cinéticas de saturação com relação à concentração do substrato e cinéticas de primeira ordem com relação ao catalisador. A comparação da eficiência dos compostos modelo é feita com base nos valores de  $k_{\text{cat}} / K_M$  onde  $k_{\text{cat}}$  é a constante de velocidade catalítica e  $K_M$  é uma medida da afinidade do catalisador por  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quanto menor for o valor de  $K_M$  maior é a afinidade do complexo pelo substrato.

Alguns dos compostos descritos, assim como suas constantes cinéticas, são apresentados na Tabela 10. Entre os compostos descritos o composto mais eficiente é o binuclear de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ( $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{salpn}(\mu\text{-O})]_2$ ,  $\text{H}_2\text{salpn}$  = 1,3-bis(salicilidenoiminato)propano) com  $k_{\text{cat}}$

/  $K_M$  de 1000 (Mn catalase *T. thermophilus*  $k_{cat}/K_m = 3,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  e *L. plantarum*  $k_{cat}/K_m = 6,0 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [15, 197]. Apesar de sua elevada eficiência esse composto apresenta um ciclo catalítico com alternância de estados de oxidação  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$  e  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ , enquanto que a enzima oscila entre os estados  $\text{Mn}_2^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$ .

Entre os modelos que oscilam entre os mesmos estados de oxidação da enzima destacam-se os compostos  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{2-OHpicpn})]_4^{4+}$ , com elevado valor de  $k_{cat}$  mas baixa afinidade pelo substrato ( $K_M=2,6$ ) e os compostos com o ligante 2-OHsalpnH<sub>2</sub> e seus derivados com substituição no anel aromático fenólico 2-OH(5-Xsal)pnH<sub>2</sub> ( $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{2-OHsalpn})]_2$  e  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{2-OH(5-Xsal)pn})]_2$ , 2-OHsalpnH<sub>2</sub> = 1,3-bis(salicilidenoimina)propan-2-ol; 2-OH(5-Xsal)pnH<sub>2</sub> = 1,3-bis(5-X-salicilideno imina)propan-2-ol, X = MeO, Cl).

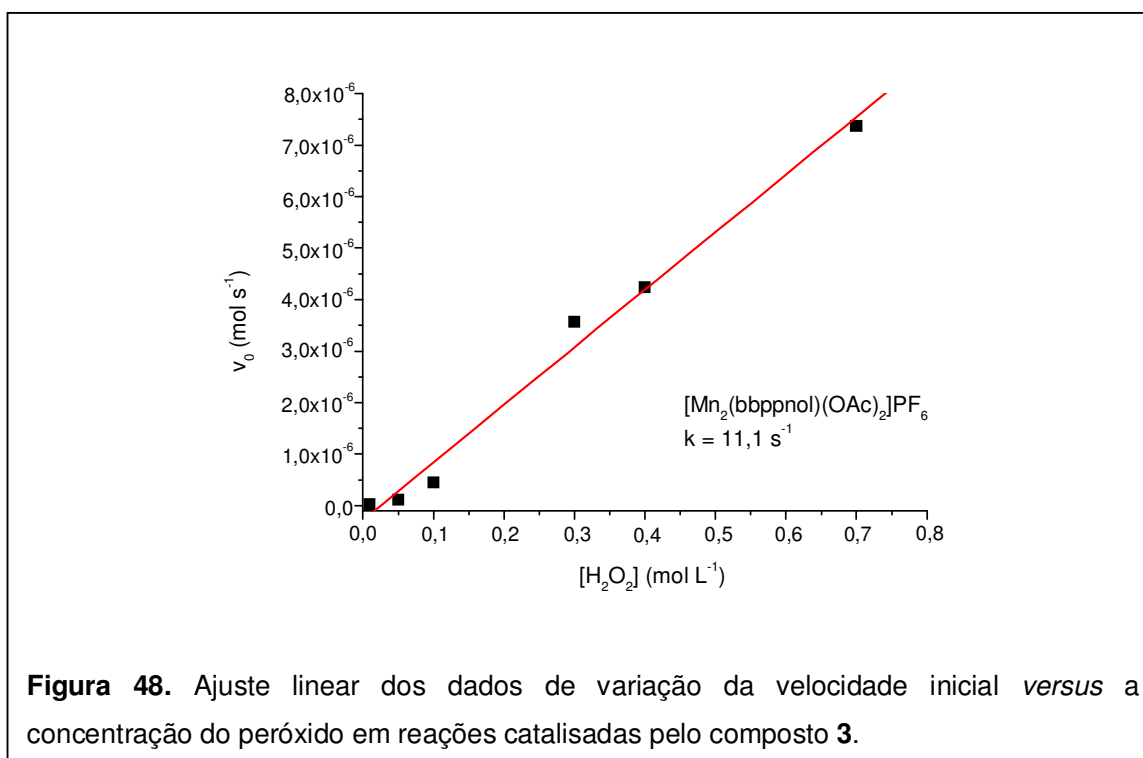
Em comparação aos compostos descritos na literatura os compostos **1** e **2** classificam-se entre aqueles com mecanismos similares aos das enzimas em termos de variação de estados de oxidação. Com relação às suas constantes cinéticas apresentam bons valores de  $k_{cat}$  quando comparados a alguns modelos descritos na literatura. No entanto, sua afinidade ao substrato é inferior à desses modelos o que conduz a uma eficiência catalítica menor (Tabela 10).

Os resultados obtidos para o composto **3** foram tratados através do ajuste linear dos dados segundo a lei de velocidade  $v = k'[\text{H}_2\text{O}_2]$ , onde  $k' = k [\text{catalisador}]$  (Figura 48), com a constante de velocidade calculada de  $k = 11,1 \text{ s}^{-1}$ . De forma a poder correlacionar os dados obtidos para os três compostos calculamos as constantes de velocidade para os compostos **1** e **2** em concentrações baixas de peróxido, na porção linear da curva de saturação. As constantes calculadas estão apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Constantes de velocidade de primeira ordem calculadas para as reações de decomposição de peróxido em reações com os compostos **1**, **2** e **3**.

Compostos	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R
(1) $[\text{Mn}^{\text{III}} \text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2 \text{ (bbppnol)}]$	25,6 ( $\pm 4,0$ )	0,976
(2) $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2 \text{ (bbppnol)}]\text{PF}_6$	7,82 ( $\pm 1,0$ )	0,973
(3) $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2 \text{ (bbppnol)}]\text{PF}_6$	11,1 ( $\pm 0,06$ )	0,994

K - constante de velocidade calculada e R - linearidade



A análise das constantes calculadas indicam que o composto **1** apresenta-se como o catalisador mais eficiente entre os três compostos. Entre os compostos **2** e **3** os valores calculados indicam comportamento ligeiramente superior para o composto **3**. Aparentemente a presença de grupos carboxilato na esfera de coordenação dos compostos aumenta a atividade catalítica dos compostos formados com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol.

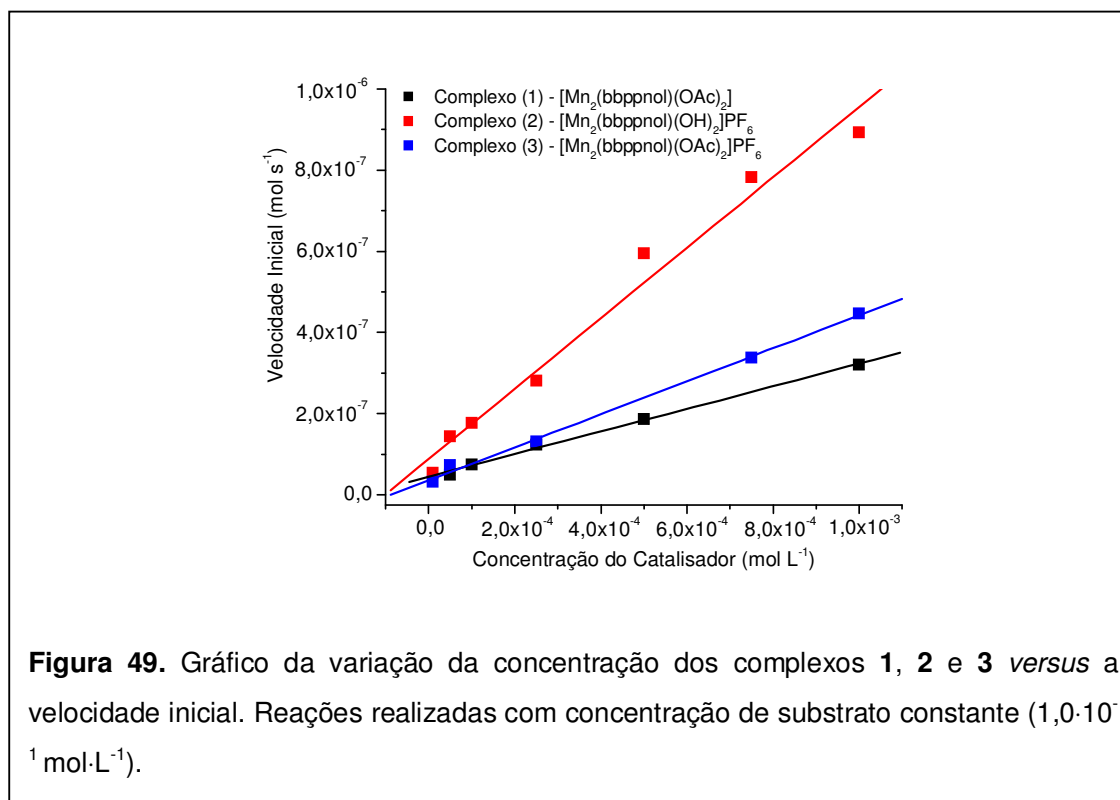
Tem sido proposto que a etapa lenta nos mecanismos de decomposição do peróxido de hidrogênio refere-se aos processos de transferência de elétrons e que a modificação da estrutura dos complexos pela substituição de ligantes-ponte afeta os potenciais de oxirredução dos centros de manganês, e também a eficiência catalítica das estruturas. A presença de grupos carboxilato como ponte na manganês catalase leva a supor que esses íons tenham papel fundamental em sua reatividade. Pontes  $\mu$ -carboxilato aumentam a separação Mn-Mn e protegem eletronicamente os centros de manganês, promovendo assim processos de dois-elétrons em vez de dois subsequentes processos de um elétron. Acredita-se também que esses grupos atuem como bases intramoleculares responsáveis pela desprotonação do peróxido de hidrogênio permitindo sua coordenação aos centros metálicos [11, 22].

Foi estudado ainda o comportamento do sistema frente a adições sucessivas de peróxido de hidrogênio. Nas condições com concentração de peróxido de hidrogênio de  $7,0 \cdot 10^{-1}$  a  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> foram feitas três adições sucessivas e em todas as condições

observou-se evolução de dióxigênio. Em condições de concentrações baixas de peróxido de hidrogênio ( $1,0 \cdot 10^{-2}$  e  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>) as velocidades iniciais na segunda e terceira adição de peróxido de hidrogênio são maiores que na primeira adição. Já em concentrações maiores ocorre o inverso. A contínua evolução significa que mesmo nas condições em que se forma precipitado e descoloramento da solução inicial, forma-se uma espécie capaz de decompor o peróxido de hidrogênio. Porém para os três compostos após a segunda e terceira adição de peróxido de hidrogênio não se observou uma cinética de saturação como observada na primeira adição (Figura 46).

#### 4.4.2 Variação da concentração dos complexos

Para o estudo do efeito da variação de concentração dos complexos na velocidade de reação de decomposição de peróxido de hidrogênio usou-se o mesmo método de medidas volumétricas da evolução do O<sub>2</sub> mantendo a concentração do peróxido constante ( $1,0 \cdot 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>) e variando-se a concentração dos complexos usados como catalisadores. O solvente utilizado para este estudo foi acetonitrila.





Para os três compostos não houve a formação de precipitado em nenhuma das soluções resultantes da variação do catalisador, resultado coerente com o que já tinha sido observado no estudo da variação do substrato na concentração de peróxido de hidrogênio de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Os três compostos apresentaram uma dependência linear com a variação da concentração do complexo em condição de excesso de peróxido (Figura 49). Para os três compostos a dependência linear da velocidade com relação à variação de catalisador confirma a dependência de primeira ordem para o catalisador. A constante de velocidade de primeira ordem observada pode ser determinada através do declive do gráfico das velocidades iniciais *versus* as concentrações dos complexos. A equação de velocidade [26], que é consistente com os dados cinéticos observados para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, é:  $v = k[\text{catalisador}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ . Levando em consideração o volume do meio de reação (2 mL) pode-se calcular as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem  $k_1$ : 0,14, 0,43 e 0,20  $\text{s}^{-1}$  para os compostos **1**, **2** e **3**, respectivamente.

Realizamos três adições de peróxido de hidrogênio sucessivas para cada condição e observamos a evolução de dióxigênio nas três adições para os três complexos.

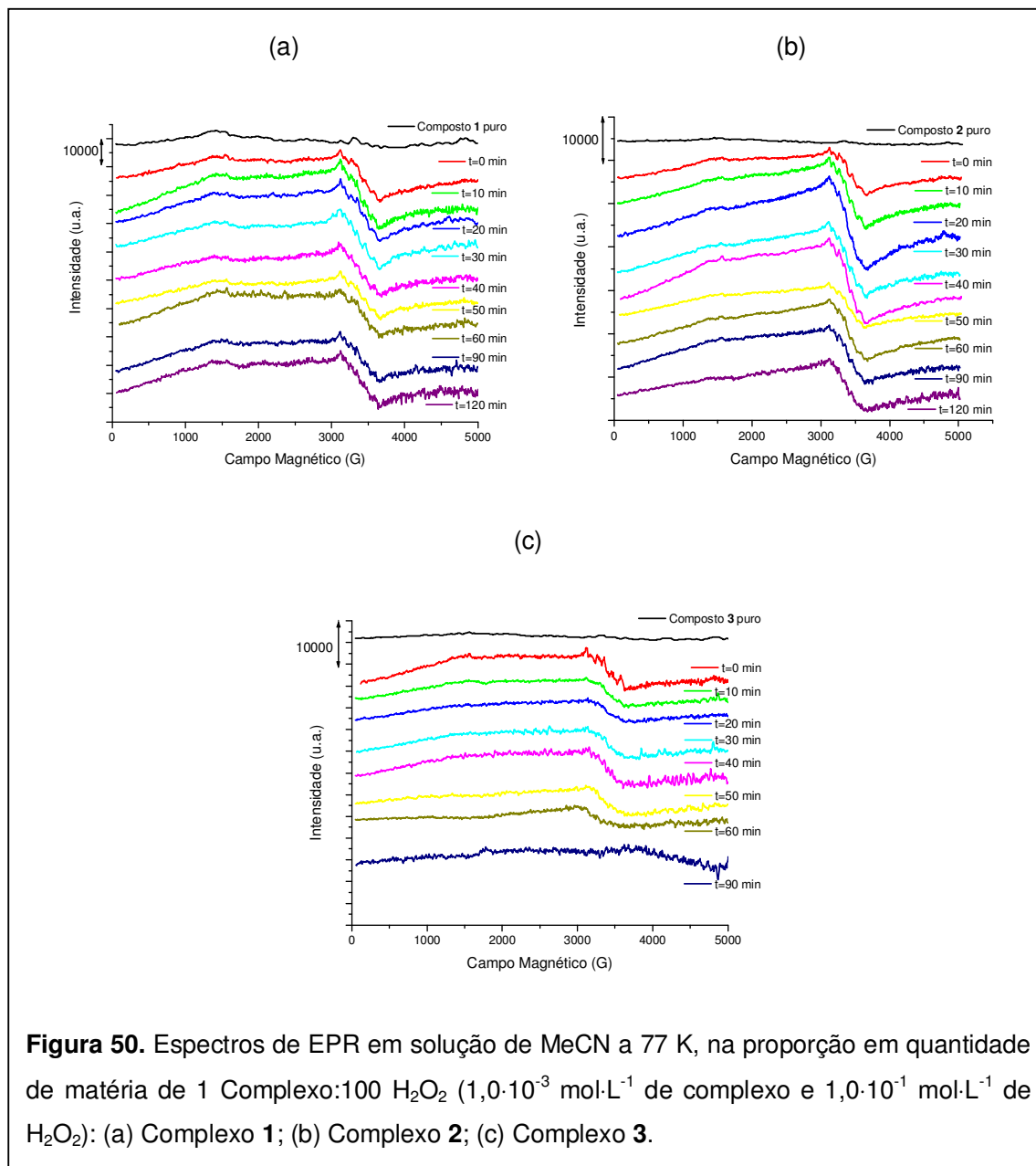
A decomposição do peróxido de hidrogênio foi mais rápida para os complexos do que para os seus precursores de síntese  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . As reações controle com os sais de manganês foram realizadas na condição de concentração  $4,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de catalisador. Em concentrações menores de peróxido de hidrogênio não foi possível realizar as medidas, devido a baixa evolução de  $\text{O}_2$ . Na concentração de  $4,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  os sais  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  apresentaram velocidades iniciais de  $2,93 \cdot 10^{-7}$  e  $8,45 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente, enquanto os complexos **1**, **2** e **3** nas mesmas condições apresentaram velocidades iniciais de  $2,97 \cdot 10^{-6}$ ,  $4,15 \cdot 10^{-6}$  e  $4,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente.

#### **4.4.3 Acompanhamento da reação dos compostos com peróxido de hidrogênio por EPR e espectroscopia eletrônica**

Realizamos um estudo do comportamento dos complexos **1**, **2** e **3** na presença de peróxido de hidrogênio acompanhado por EPR e espectroscopia eletrônica, para identificar as possíveis espécies intermediárias envolvidas na decomposição do peróxido, possibilitando a proposta de um mecanismo reação.

Para os três compostos foram feitos espectros de EPR a 77 K e espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível nas proporções em quantidade de matéria 1:10,

1:100 e 1:1000 complexo:  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas proporções de quantidade de matéria 1:10, 1:100 e 1:1000 complexo: $\text{H}_2\text{O}_2$  a concentração de complexo foi de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram de  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  respectivamente.

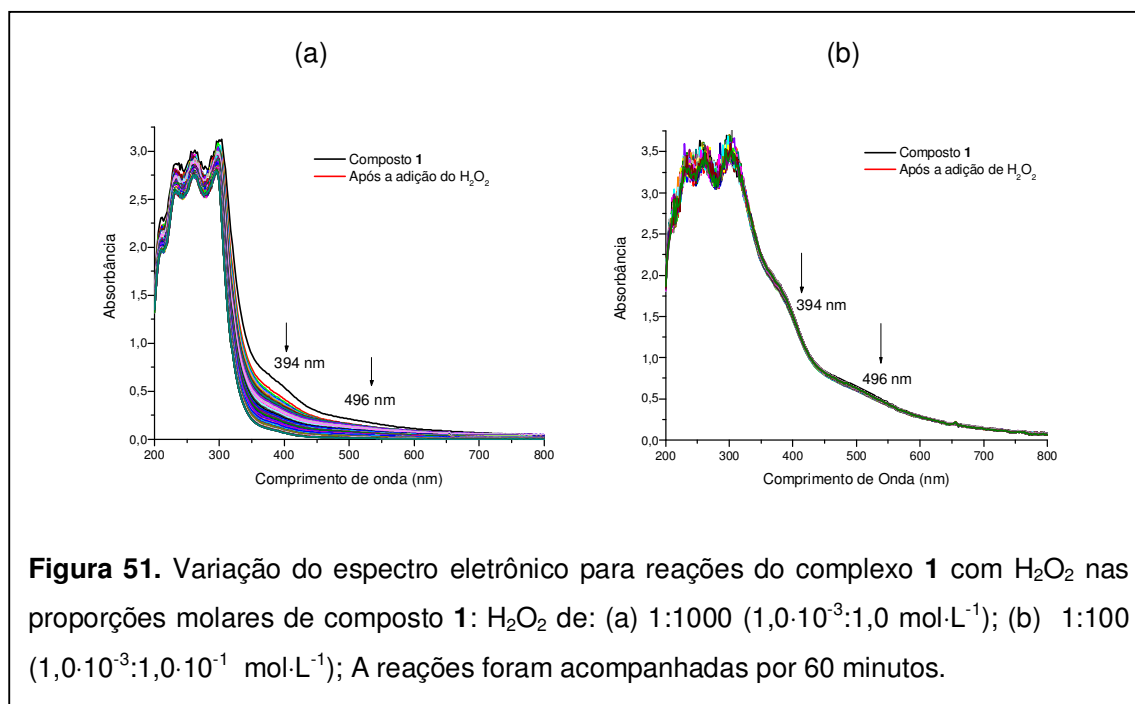


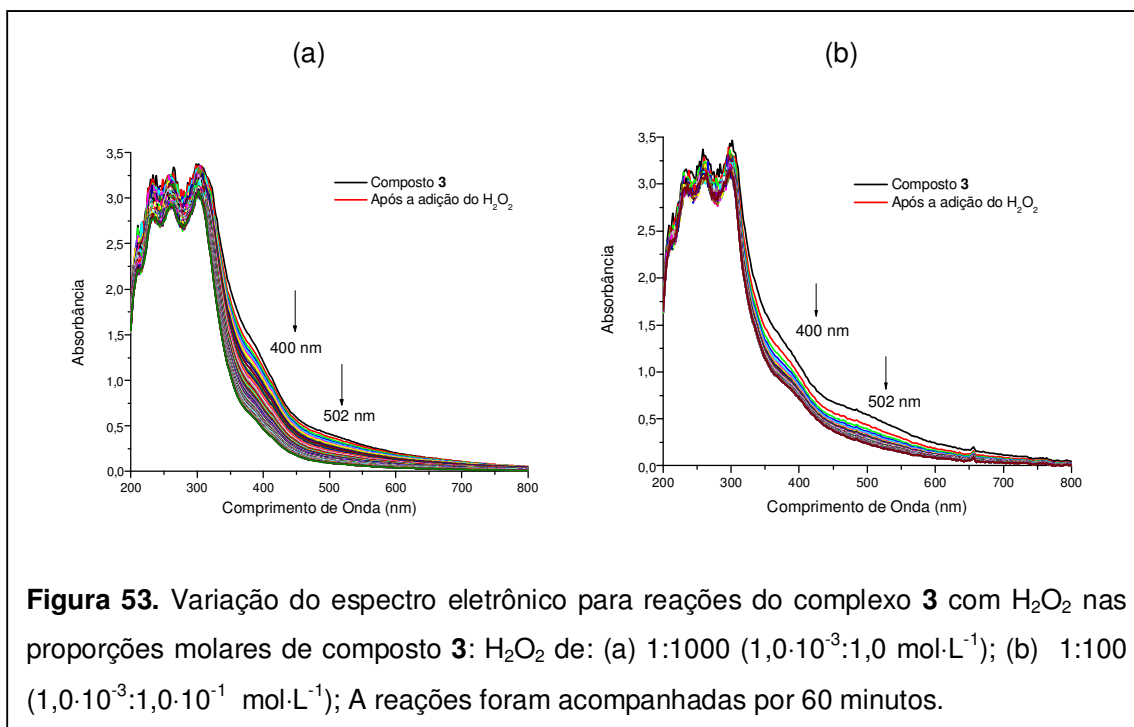
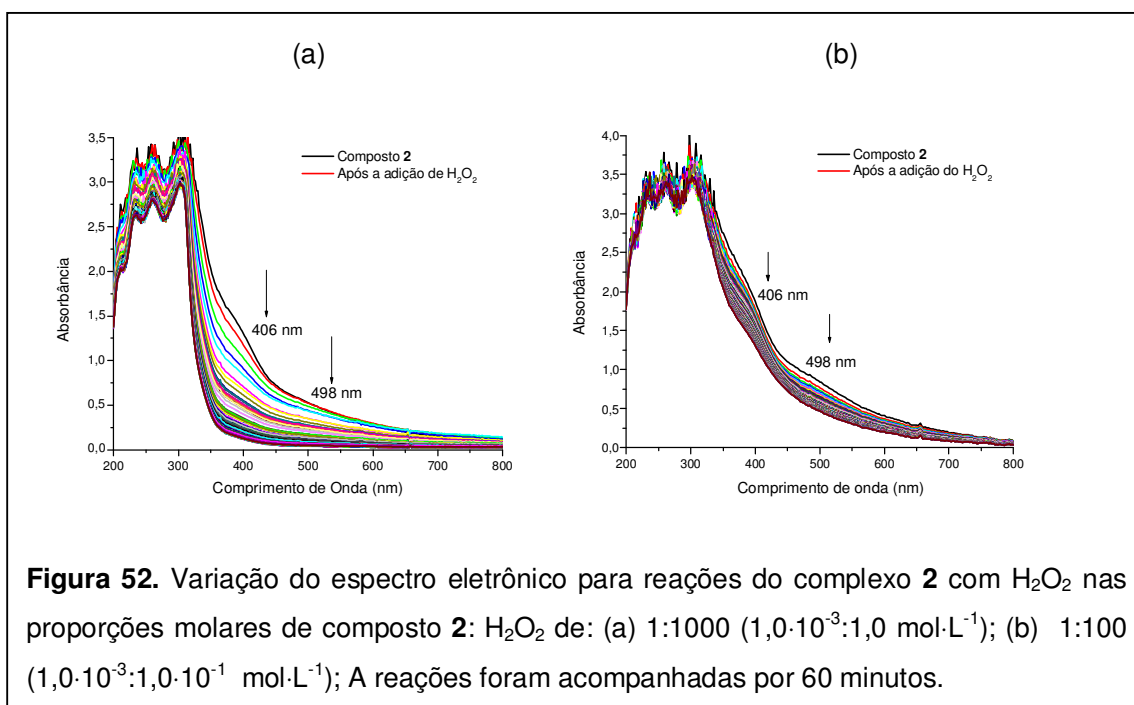
Os espectros de EPR dos compostos antes da adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  não apresentam qualquer sinal (Figura 50). Para os compostos **2** e **3** a ausência de sinal ocorre devido à presença dos centros de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  que são EPR silenciosos. O composto **1** de valência mista  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$  apresenta um conjunto de várias linhas observáveis apenas em temperaturas mais

baixas (10 K) [4,15]. Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observa-se para os três compostos, o aparecimento de um sinal largo na região de  $g=2,0$  que pode ser atribuído ao centro binuclear  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 50) [4, 15, 194]. Juntamente com este sinal observam-se seis linhas características de espécies de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  magneticamente isoladas [4]. As reações dos complexos com peróxido de hidrogênio foram acompanhadas por mais de uma hora, sendo que as intensidades das linhas diminuem com o tempo. Na proporção em quantidade de matéria 1 complexo:1000  $\text{H}_2\text{O}_2$  as intensidades dos sinais são maiores que nas proporções 1:100 e 1:10 complexo:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas o comportamento dos complexos nas diferentes condições foi muito similar.

O composto **3** (Figura 50 (c)) mostrou-se mais regenerável que os compostos **1** e **2** (Figura 50(a,b)) sendo que na proporção 1:100, após 90 minutos, obteve-se novamente um espectro sem sinal, como para a solução inicial.

As Figuras 51, 52 e 53 mostram as mudanças no espectro eletrônico dos complexos **1**, **2** e **3** causadas pela adição do peróxido de hidrogênio. Na proporção 1:1000 de complexo: $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figuras 51, 52 e 53 (a)) as mudanças espectrais são maiores do que nas proporções 1:100 (Figuras 51, 52 e 53 (b)) e 1:10 para os três complexos. Em todas as condições estudadas as intensidades das bandas de absorção diminuem com o tempo.

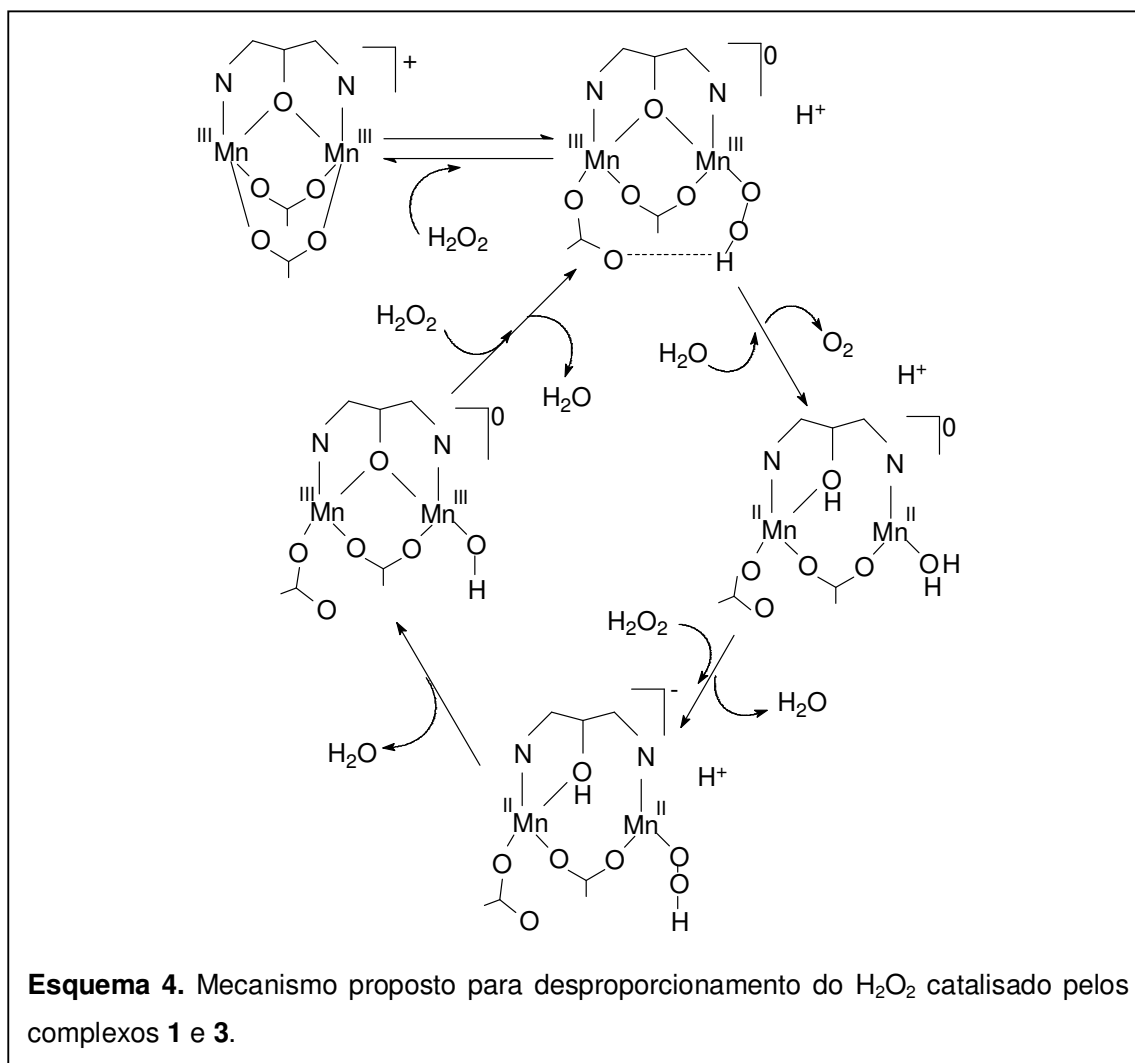




Para os três complexos acompanhou-se também a reação com peróxido de hidrogênio através da espectroscopia eletrônica na proporção molar complexo: peróxido (1:10), mas a variação do espectro foi muito pequena.

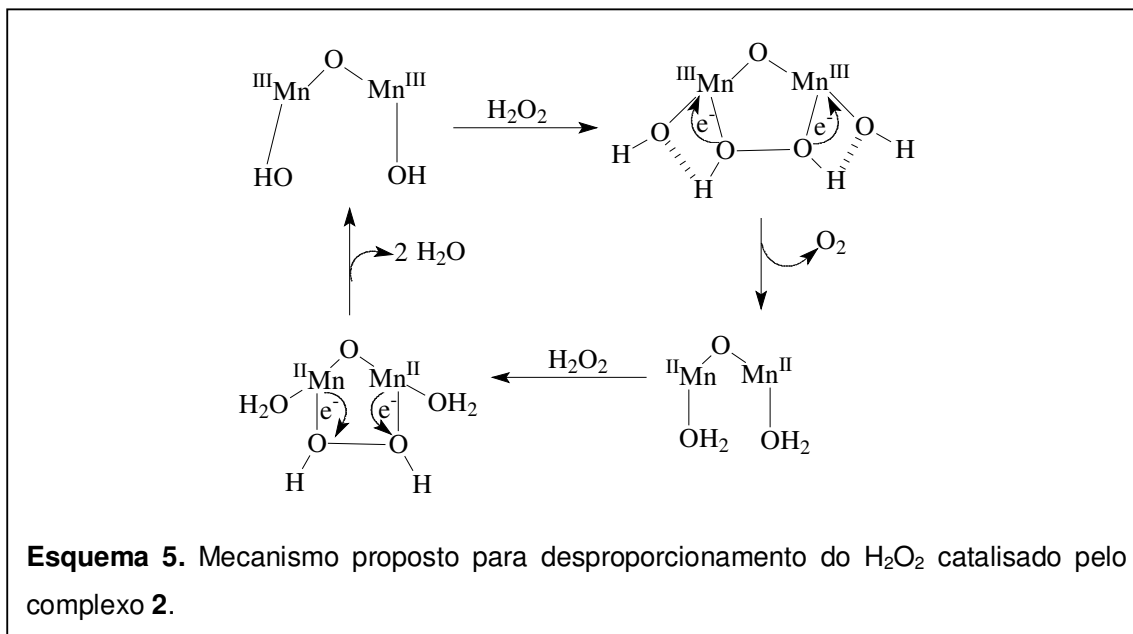


espectrometria de massa e RMN que os grupos carboxilato permanecem coordenados durante o ciclo catalítico [11, 22].



Mecanismos similares têm sido propostos para o ciclo catalítico das catalases [10, 15] e outros compostos modelo, como os complexos  $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\mu\text{-AcO})(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$  onde  $\text{L}=\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ , tetrakis(2-metilenobenzimidazol)-1,3 diaminopropan-2-ol [12],  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{N-Oh-sal})_2(\text{H-salpentn})]$  onde  $\text{N-Oh-sal} = \text{N-hidroxifenil-salicilidenoanina}$  e  $\text{H-salpentn} = \text{N},\text{N}'$ , di-salicilideno-1,5-pentanodiamina [198],  $[\text{NAPHMn}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OAc})(\text{phen})_2]\text{ClO}_4$  onde  $\text{NAPH} = 1,8$ -di-naftalato [36], entre outros complexos [26, 199].

Para o composto **2** o mecanismo proposto é apresentado no Esquema 5 com a atuação dos grupos hidróxido como bases intramoleculares responsáveis pela desprotonação do peróxido.



#### 4.5 Estudo da reatividade dos complexos 1, 2 e 3 frente às reações de oxidação da *o*-dianisidina

O número de produtos químicos produzidos pela indústria cresce a cada ano e com o aumento da produção cresce também a quantidade de subprodutos indesejáveis e de efluentes tóxicos [200]. Dentre as indústrias químicas que geram maior quantidade de efluentes está a indústria papelreira que tem como subproduto grandes quantidades de lignina. A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na terra. Bilhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente [201]. Uma das formas de utilizar esse recurso valioso é quebrar o polímero em moléculas menores que podem ser usadas como matéria prima [46, 47]. A oxidação da lignina é atualmente conduzida em escala industrial com cloro ou dióxido de cloro, os quais são responsáveis pela produção de um efluente poluente e que não é facilmente biodegradável. Alguns fungos, especialmente aqueles encontrados em raízes, são capazes de degradar a lignina. Duas enzimas foram isoladas de culturas de um desses fungos (*Phanerochaete chrysosporium*): a lignina peroxidase (LiP) e a peroxidase dependente de manganês (MnP) [40]. Essas enzimas são capazes de degradar a lignina sem alterar a celulose. Como essas peroxidases contêm grupos heme uma série de estudos têm sido conduzidos com porfirinas. No entanto, metaloporfirinas têm custo elevado de preparação para uso industrial [46, 47]. O estudo biomimético da degradação da lignina mostra que é possível substituir as enzimas que degradam a lignina por complexos não-porfirínicos de metais de transição. Os complexos com manganês em estados de oxidação

elevados (particularmente  $Mn^{IV}$  e  $Mn^{III}$ ) podem oxidar muitos substratos como fenóis, éteres, entre outros [48].

A *o*-dianisidina é um substrato modelo útil para a verificação da capacidade de degradação de lignina promovida por enzimas naturais (horseradish peroxidase, lignina peroxidase, manganês peroxidase). A oxidação da *o*-dianisidina é freqüentemente estudada através do monitoramento de acumulação de produtos de reação que absorvem na região de 460 nm [184, 202-205]. Mesmo quando forma a quinonadiimina (Figura 22), que é considerado o principal produto da oxidação da *o*-dianisidina, dados da literatura mostram que a oxidação da *o*-dianisidina é acompanhada pela formação de vários outros produtos de reação que produzem um espectro com bandas largas formadas pela sobreposição dos espectros de cada produto [184].

O espectro de absorção da quinonadiimina é caracterizado por máximos em 452 e 514 nm para pH > 3.7. Um composto bis-azodifenil também é formado na oxidação e seu espectro apresenta absorções máximas na região de 475–453 nm (Figura 22) [184].

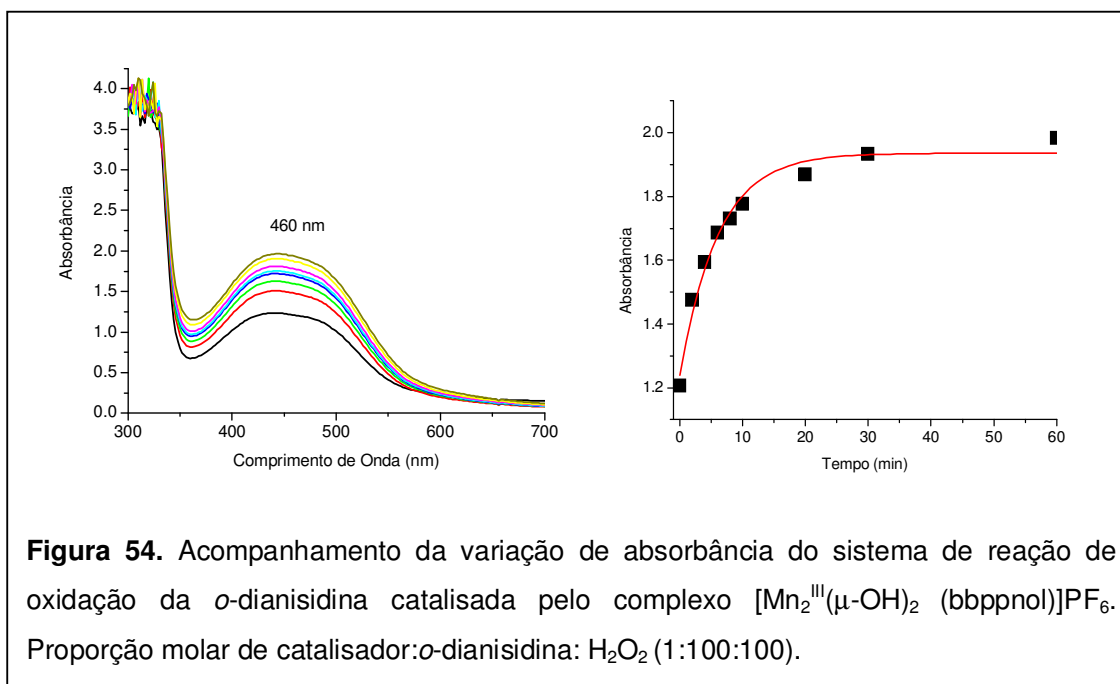
Alguns compostos descritos na literatura apresentam a capacidade de oxidação de substratos (ação das peroxidases), além da ação de decomposição do peróxido de hidrogênio (ação das catalases), de forma similar ao observado para as catalases encontradas nas bactérias *T. thermophilus* [17]. A verificação da reatividade dos compostos **1**, **2** e **3** frente a decomposição do peróxido de hidrogênio motivou o estudo dos mesmos como catalisadores da oxidação de substratos.

A reatividade dos compostos **1** [ $Mn^{II}Mn^{III}(\mu-OAc)_2(bbppnol)$ ], **2** [ $Mn_2^{III}(\mu-OH)_2(bbppnol)]PF_6$  e **3** [ $Mn_2^{III}(\mu-OAc)_2(bbppnol)]PF_6$ , como modelos para as peroxidases foi estudada através de reações de oxidação da *o*-dianisidina usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

A oxidação do substrato *o*-dianisidina (em mistura de solventes em etanol/água 3:7 v/v) foi acompanhada por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, através do aumento da banda em 460 nm (Figura 54) característica de uma mistura resultante de produtos de oxidação, a quinonadiimina e bis-azodifenil (Figura 22) [184, 202].

As reações foram efetuadas em diferentes proporções molares de catalisador:*o*-dianisidina:peróxido de hidrogênio (Tabela 12), acompanhadas por 60 minutos e com temperatura controlada (25 °C). A cor laranja-amarelada das espécies formadas foi observada e permaneceu depois de 60 min. Para cada reação foi realizada uma reação controle, com as mesmas quantidades de *o*-dianisidina e peróxido de hidrogênio, mas sem a presença do complexo. Nas reações controle não foi observada a oxidação do substrato.





A partir dos dados da Tabela 12 pode-se observar que os melhores resultados são obtidos para a proporção molar de complexo:substrato:oxidante 1:10:10. Nas condições com grandes quantidades molares de substrato ou de oxidante, os resultados tanto da velocidade de formação, como da conversão, foram baixos.

**Tabela 12.** Resultados da oxidação da *o*-dianisidina catalisada pelos complexos 1, 2 e 3 medidos em 10 minutos.

Proporções Mn: <i>o</i> - dianisidina: $\text{H}_2\text{O}_2^a$	Composto 1		Composto 2		Composto 3	
	Vel. Formação <sup>b</sup> $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Conversão <sup>c</sup> (%)	Vel. Formação $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Conversão (%)	Vel. Formação $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	Conversão (%)
1:1:10	0,23	10	0,17	8,0	0,19	9,0
1:5:10	2,1	19	1,6	13	1,2	10
1:10:10	3,2	33	2,1	15	3,5	37
1:1000:10	0,09	0,28	0,0051	0,17	0,01	0,15
1:100:100	1,8	12	2,4	15	2,6	19
1:1000:100	0,43	0,62	0,0042	0,13	0,10	0,18
1:100:1000	1,2	2,5	2,0	4,9	3,7	8,4
1:1000:1000	0,27	0,45	0,02	0,21	0,12	0,32

<sup>a</sup>Mn:*o*-dianisidina: $\text{H}_2\text{O}_2$  - proporção de catalisador:*o*-dianisidina:peróxido de hidrogênio; <sup>b</sup>Vel. Formação - Velocidade de formação do produto; <sup>c</sup>% conversão de substrato a produto.

Em recentes dados da literatura utilizando metalocomplexos como catalisadores de oxidação da *o*-dianisidina observa-se que metaloporfirinas com substituições carboxifenila e imobilizadas em sílica (na proporção 1:100:100) apresentam velocidade de formação de 0,4 e 0,35  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  com 6% e 4% de conversão de substrato a produtos para metaloporfirinas de Manganês e Ferro respectivamente [202]. Quando outra ferroporfirina contendo substituição pentafluor-fenil, reconhecidamente mais eficiente em processos de oxidação, foi utilizada (proporção molar 1:100:10), observou-se maior velocidade de formação: 3,6  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  e 98% de conversão. Comparando-se ainda com a enzima horseradish peroxidase (HRP), observou-se que esta apresenta velocidade de formação de 4,3  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  e conversão 100 %.

Mantendo a concentração de oxidante constante observa-se que as maiores porcentagens de conversão para os três compostos ocorrem nas proporções com menores quantidades de substrato (1:10:10). Aumentando-se a quantidade de substrato no meio de reação (1:1000:10) a % de conversão diminui drasticamente.

Tem sido reportado na literatura que muitas vezes o excesso de substrato protege (bloqueio) o catalisador de processos destrutivos associados ao meio oxidante que podem levar à diminuição da atividade catalítica [202]. Este tipo de proteção não parece ser significativa para os complexos aqui estudados. A redução do rendimento da oxidação nas proporções molares 1:1000:10 ou 1:1000:100 complexo:*o*-dianisidina: peróxido de hidrogênio pode indicar alguma interação do substrato com o complexo, talvez através da sua coordenação em substituição aos ligantes ponte, dificultando a interação do complexo com o oxidante. Outro fator predominante pode ser a atividade catalase dos complexos **1**, **2** e **3** que diminuem a quantidade de oxidante no meio de reação.

Foi efetuado ainda um estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de *o*-dianisidina, na proporção complexo:*o*-dianisidina:peróxido (1:10:100 e 1:100:100), utilizando o complexo **2**  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$  como catalisador. Este estudo foi realizado para comparar os resultados obtidos na ação de decomposição de peróxido pelo complexo na ausência e na presença de substrato ( $[\text{complexo}] = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Tabela 13 e Figura 55).

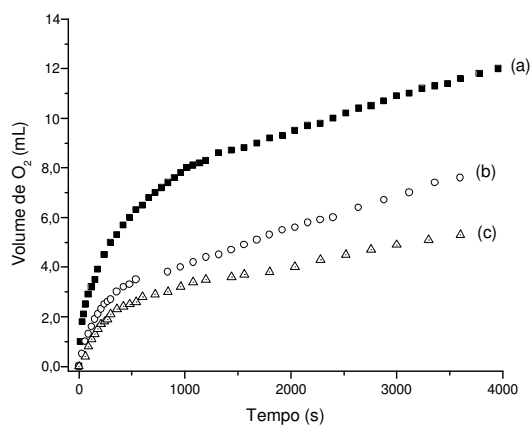
Os resultados obtidos (Tabela 13) sugerem que uma pequena parte das espécies intermediárias formadas promovem a oxidação do substrato. As reações de decomposição de peróxido de hidrogênio catalisadas pelo complexo **2** na presença do substrato (*o*-dianisidina) apresentaram menores valores de velocidades iniciais, porcentagem de conversão de  $\text{O}_2$  e número de turnovers em comparação à reação sem o substrato. No entanto, observa-se ainda grande geração de gás. (Figura 55). Observou-se também que o aumento da quantidade de *o*-dianisidina no meio de reação (1:100 complexo: *o*-dianisidina)

promove uma maior inibição da atividade de catalase do composto **2**. Claiborne e Fridovich [204] em estudos com a enzima hidropoxidase I (HP-I), que exibe ação tanto de catalase quanto de peroxidase, observaram que na presença da *o*-dianisidina a atividade de catalase da enzima HP-I diminui consideravelmente.

**Tabela 13.** Resultados obtidos de % de O<sub>2</sub> produzido, número de turnover<sup>a</sup> e velocidade inicial para as reações usando o composto **2** [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(bbppnol)(OH)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> como catalisador na presença da *o*-dianisidina.

	Velocidade inicial (mol·s <sup>-1</sup> )	Turnovers (ciclos)	% de O <sub>2</sub>
Complexo: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:100) sem <i>o</i> -dianisidina	2,68·10 <sup>-6</sup>	266	100
Complexo: <i>o</i> -dianisidina:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:10:100	5,95·10 <sup>-7</sup>	174	72
Complexo: <i>o</i> -dianisidina:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:100:100	4,04·10 <sup>-7</sup>	121	53

<sup>a</sup>Número de turnover = mol O<sub>2</sub>/ mol catalisador

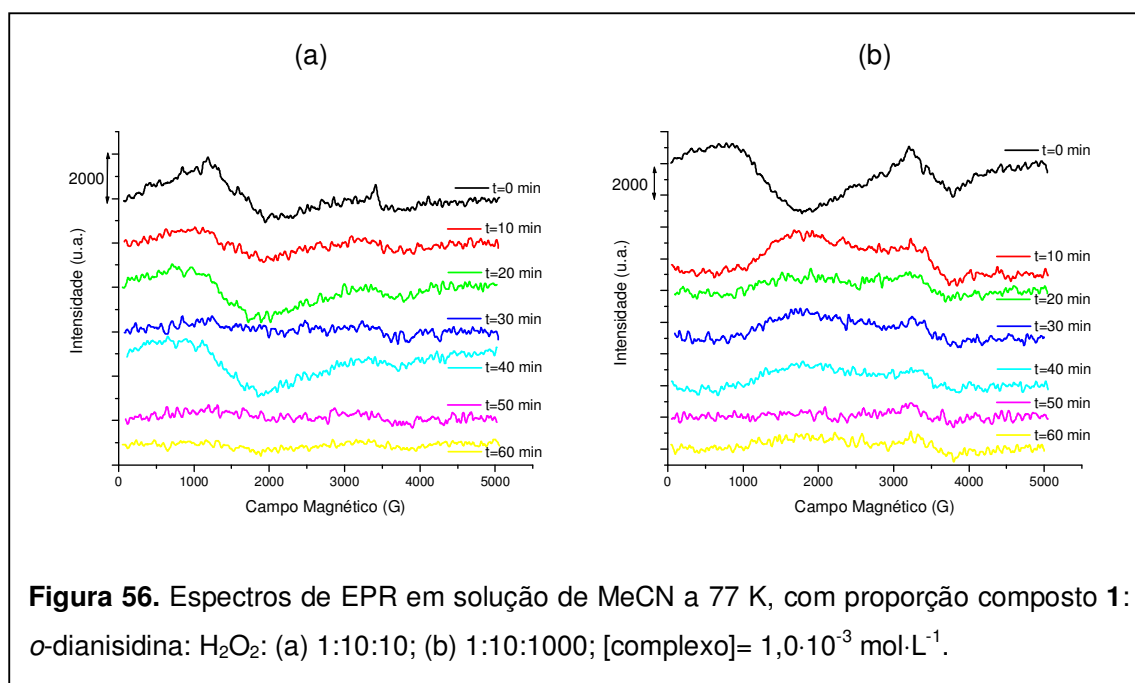


**Figura 55.** Curvas de evolução de O<sub>2</sub> com o tempo para decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença e na ausência do substrato *o*-dianisidina, catalisado pelo complexo **2**; (a) sem *o*-dianisidina, proporção complexo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:100; (b) com *o*-dianisidina, proporção complexo:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:10:100; (c) com *o*-dianisidina, proporção complexo:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:100:100; [complexo]= 1,0·10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.1 Estudo da oxidação da *o*-dianisidina catalisada pelos compostos e acompanhada por EPR

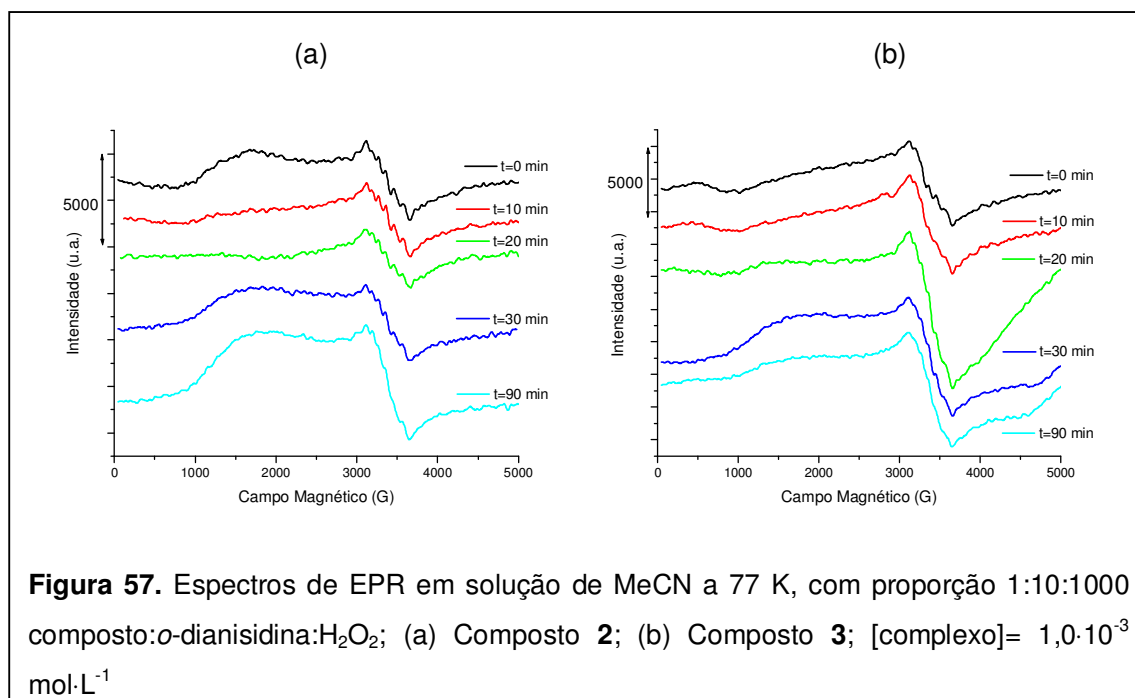
Realizou-se um estudo das reações entre os três complexos com peróxido de hidrogênio e *o*-dianisidina acompanhadas por EPR. Este estudo foi realizado com objetivo de entender as espécies envolvidas na oxidação, e comparar com os estudos efetuados na ausência de substrato.

Para o composto **1** foram feitos estudos a 77 K, na melhor condição para oxidação da *o*-dianisidina 1:10:10 (complexo:*o*-dianisidina:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em função da velocidade de formação do produto e % de conversão, e também na condição 1:10:1000, para comparar com os espectros de EPR realizados sem *o*-dianisidina (Item 4.4.3). Observou-se que na presença da *o*-dianisidina não há formação dos sinais correspondentes a centros de Mn<sup>II</sup> isolados magneticamente, possivelmente de uma espécie monomérica Mn<sup>II</sup> (Figura 56), como acontecia na sua ausência. Observa-se também uma redução significativa do sinal relativo à espécie Mn<sup>II</sup><sub>2</sub> atribuída como espécie intermediária na decomposição do peróxido. Essa observação, juntamente com os resultados de oxidação do substrato, indica a ocorrência de um ciclo catalítico diferente, envolvendo outras espécies intermediárias.



Os compostos **2** e **3** apresentaram um comportamento bem semelhante. Para esses compostos foram feitos experimentos a 77 K, na condição 1:10:1000 (Complexo:*o*-

dianisidina:peróxido) (Figura 57) para comparar com os espectros de EPR realizados sem *o*-dianisidina. Observou-se para os dois complexos, que os espectros são muito similares ao observado na ausência de *o*-dianisidina indicando a presença das mesmas espécies intermediárias  $Mn^{II}_2$ . No entanto, os resultados obtidos não são suficientes para propor um mecanismo de reação.



#### 4.6 Estudos catalíticos: oxidação de alcenos

A catálise é fundamental para muitos processos químicos que transformam matérias-primas baratas em produtos com maior valor agregado. Na realidade, tecnologias catalíticas têm grande importância tanto para o crescimento econômico como para a sustentabilidade ambiental [56, 206].

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos sob condições brandas, catalisada por complexos de metais de transição, é de grande interesse acadêmico e de grande importância industrial. A alta eficiência de alguns desses sistemas os tornam potencialmente úteis para aplicação em química orgânica preparativa, indústria, nanotecnologia, etc. [74]. De forma particular, a oxidação de alcenos a epóxidos tem interesse industrial por serem esses compostos intermediários em várias outras sínteses.

#### 4.6.1 Catálise homogênea

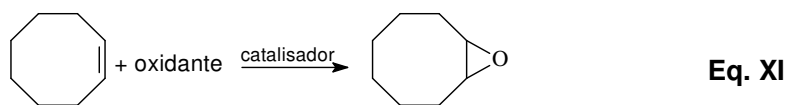
Um dos tópicos mais importantes da pesquisa em catálise é o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a inserção seletiva de um átomo de oxigênio em moléculas orgânicas, usando diferentes agentes oxidantes ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ , TBHP e PhIO) sob condições brandas. Complexos de metais de transição usados nessas reações como catalisadores homogêneos são muito efetivos e seletivos. Entre os complexos usados como catalisadores, os complexos de manganês são atualmente de interesse considerável pela acessibilidade de vários estados de oxidação capazes de catalisar reações de oxidação. Soma-se a isso o fato desse metal ser considerado pouco agressivo ao meio ambiente [70, 72].

##### 4.6.1.1 Condições de reação

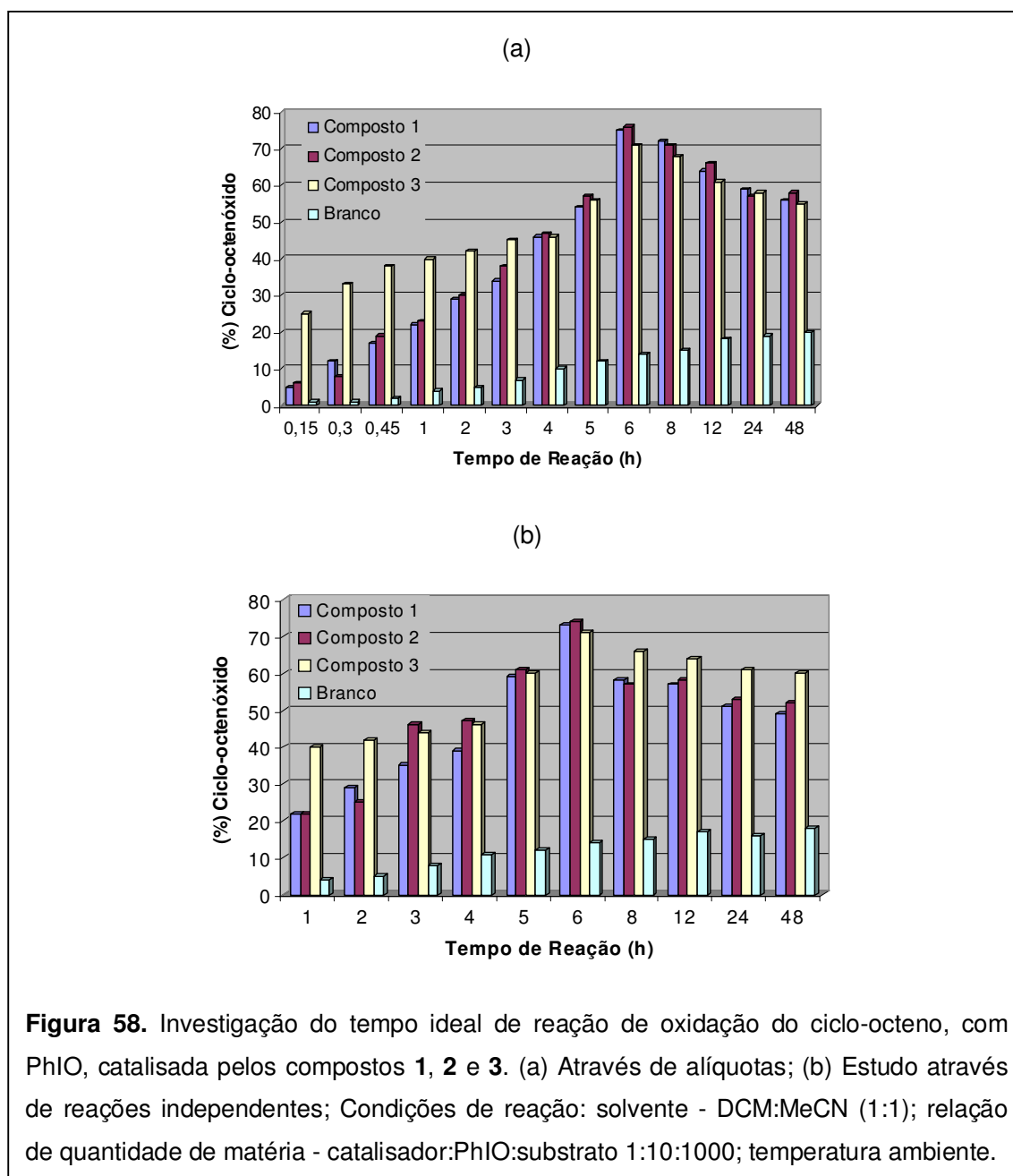
As atividades catalíticas em meio homogêneo dos compostos binucleares de manganês  $[Mn_2(bbppnol)(\mu-AcO)_2]$  **1**,  $[Mn_2(bbppnol)(\mu-OH)_2]PF_6$  **2** e  $[Mn_2(bbppnol)(\mu-AcO)_2]PF_6$  **3** foram investigadas em diferentes condições de reação. Foram utilizadas relações em quantidades de matéria de complexo:oxidante da ordem de 1:10, 1:50 e 1:100, visando observar o efeito de diferentes proporções no rendimento catalítico. Foi realizado também um estudo da variação do substrato, das quantidades molares de complexo:substrato na ordem de 1:500, 1:1000 e 1:2000. As reações foram efetuadas utilizando diferentes oxidantes, PhIO, TBHP e  $H_2O_2$ . Nas reações com PhIO como oxidante, foi usado como solvente uma mistura DCM:MeCN na proporção 1:1. Nos estudos utilizando TBHP e  $H_2O_2$  como oxidantes diferentes solventes foram utilizados, com o objetivo de melhorar o desempenho catalítico dos compostos binucleares de manganês na presença destes oxidantes através da melhor solubilização dos componentes da reação.

##### 4.6.1.2 Oxidação do ciclo-octeno

Foram estudadas reações de catálise homogênea de oxidação de ciclo-octeno a qual leva à formação do produto majoritário, o ciclo-octenóxido (Equação XI) sem traços de produtos alílicos (álcool e cetona correspondentes). Este comportamento é justificado pela baixa estabilidade do radical alila, (se comparado a outras olefinas cíclicas, como o cicloexeno, por exemplo) que seria o intermediário formado na conversão do substrato a produtos alílicos [57, 85].



Estudou-se a epoxidação do ciclo-octeno para investigar a eficiência catalítica e a estabilidade dos complexos de manganês como catalisadores frente às condições de reação para a oxidação de alcenos, e também para se ter uma ideia da acessibilidade do substrato e do oxidante (PhIO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TBHP) aos sítios de manganês.



Usando o ciclo-octeno como substrato foi feito um estudo da variação do rendimento de epóxido formado em função do tempo, para determinar qual seria o melhor tempo de reação para cada complexo. Realizou-se este estudo através de análises de alíquotas da reação colhidas em tempos regulares (Figura 58(a)), sendo estas imediatamente analisadas no CG. Além disso, foram feitas diferentes reações em tempos pré-determinados (rendimento determinado ao final da reação) (Figura 58(b)). Observou-se que em média, o melhor rendimento da reação para o produto epóxido foi obtido com cerca de 6 horas de reação para os três compostos e nos dois estudos realizados.

A partir da Figura 58 observa-se que a formação de epóxido aumenta com o tempo até 6 horas de reação, onde se observa o máximo de formação do produto. Após este tempo ocorre um decréscimo da quantidade do produto. Tal observação pode ser atribuída a parcial degradação do produto no meio de reação levando a outros produtos que não foram analisados no tempo de reação investigado no cromatograma.

Após a determinação do melhor tempo de reação (6 horas), iniciaram-se os estudos de catálise através da reação de oxidação do ciclo-octeno, visto que alguns estudos demonstram bons resultados catalíticos de complexos de manganês em relação à formação de epóxido.

Os estudos foram realizados para os três compostos, numa proporção de quantidade de matéria catalisador:oxidante:substrato 1:10:1000 e utilizando três oxidantes diferentes, PhIO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TBHP (Tabela 14).

Os três compostos apresentaram desempenho catalítico frente à oxidação do ciclo-octeno, uma vez que as reações controle (sem a presença de catalisador) apresentaram um desempenho muito inferior (Tabela 14, reações 4, 8 e 12). Os rendimentos foram altos na presença do PhIO (reações 1-3, 70 – 74% de epóxido) mas apresentaram-se baixos na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TBHP. Este fato pode estar relacionado a decomposição dos oxidantes no meio de reação, causada pela atividade catalase dos complexos, levando a menor concentração deste reagente em solução o que levaria a baixa produção de espécie catalítica ativa capaz de promover a reação de epoxidação. A observação dos mesmos resultados para os três compostos sugere que, apesar das diferenças estruturais entre os três catalisadores, os mecanismos de reação e a espécie catalítica ativa podem ser similares.



**Tabela 14.** Resultados obtidos na catálise dos três compostos binucleares **1**, **2** e **3**, frente à oxidação do ciclo-octeno, com diferentes oxidantes, à temperatura ambiente (T.A.), em DCM:MeCN (1:1) e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>d</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	1	1:10 PhIO <sup>b</sup> :1000	73
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	2		74
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	3		71
Reação controle	4		14
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	5	1:10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :1000	3,8
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	6		8,4
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	7		4,1
Reação controle	8		1,3
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	9	1:10 TBHP <sup>c</sup> :1000	13
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	10		17
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	11		13
Reação controle	12		6,4

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:ciclo-octeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>PhIO = iodosilbenzeno; <sup>c</sup>TBHP = terc-butilidroperóxido meio aquoso; <sup>d</sup>Epóxido=ciclo-octenóxido. Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

A produção de epóxido catalisada pelos compostos **1**, **2** e **3**, usando PhIO como oxidante, foi superior a de complexos de manganês apresentados na literatura como os complexos de Mn<sup>II</sup> com ligantes mistos [110] (Figura 10) que apresentam rendimentos de ciclo-octenóxido entre 48-51% (baseado no oxidante adicionado), complexos Mn(salen) (Figura 7) [86, 102, 207] com rendimentos entre 13 e 69% dependendo do substituinte. Os três complexos também apresentaram rendimentos de ciclo-octenóxido maiores ou similares a complexos mononucleares de ferro [208] (44% de epóxido), binucleares de ferro com o mesmo ligante o H<sub>3</sub>bbppnol [69] (28% de epóxido). Além disso, os resultados apresentados na Tabela 14 foram semelhantes aos obtidos para porfirinas de manganês como a Mn<sup>III</sup>TDCPP ([meso-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirina] manganês (III)) (79% de epóxido) [57] um catalisador de reconhecida eficiência catalítica neste tipo de reação.

Os compostos **1**, **2** e **3** apresentaram baixos rendimentos frente à epoxidação do ciclo-octeno com TBHP como oxidante. No entanto, os rendimentos observados para estes complexos são superiores a complexos binucleares de Mn [162] (4-6% de rendimento) e ao complexo Mn(salen) [206] (2%). Não têm sido observados altos rendimentos em reações de

oxidação de substratos orgânicos catalisadas por complexos de manganês utilizando TBHP como oxidante.

Outras condições de reação foram realizadas usando  $H_2O_2$  e TBHP como oxidantes na tentativa de melhorar os rendimentos. Para reações usando  $H_2O_2$  como oxidante foram usados acetona como solvente, que segundo a literatura [162] minimiza o desproporcionamento do  $H_2O_2$ , tampão ácido oxálico/oxalato de sódio como co-catalisador [137] e proporções de quantidade de matéria com complexo:  $H_2O_2$  1:10, 1:100 e 1:1000. No entanto, mesmo nessas condições os rendimentos foram baixos (Tabela 15). Nas reações com o TBHP foram realizados estudos em condições mais drásticas, com aquecimento 72-75 °C e TBHP em tolueno, mas que não promoveram aumento do rendimento.

**Tabela 15.** Resultados obtidos com o composto **1**, frente à oxidação do ciclo-octeno, com tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1), acetona como solvente,  $H_2O_2$  como oxidante e 6 horas de reação.

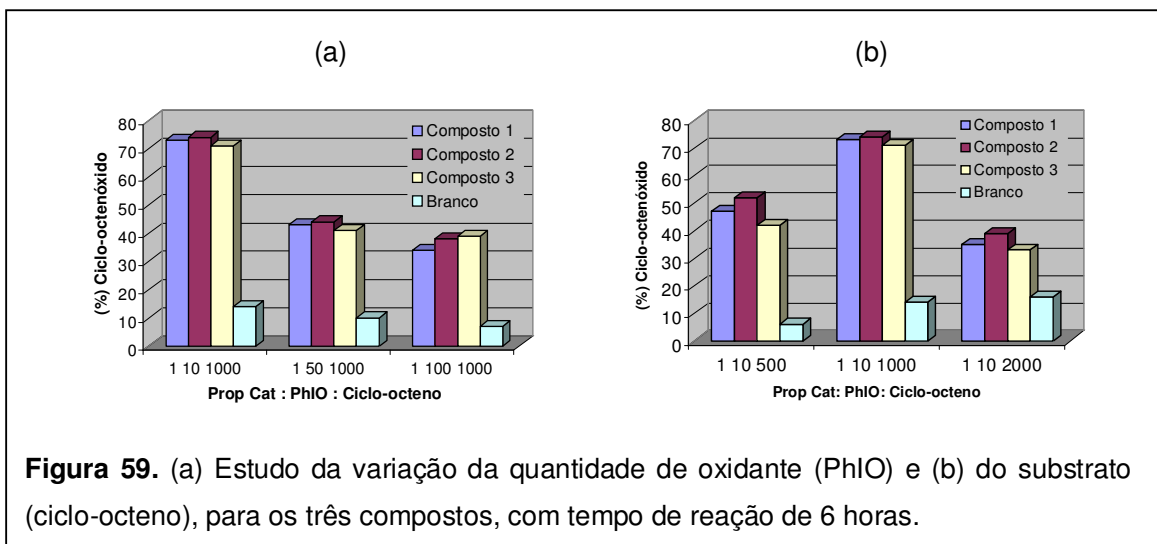
Catalisador	Reação N°	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] (1)	1	1:10:1000:100	4,9	0,5
	2	1:100:1000:100	1,5	1,6
	3	1:1000:1000:100	4,4	45
Reações Controle	4	1:10:1000:100	0,0	---
	5	1:100:1000:100	0,1	---
	6	1:1000:1000:100	0,2	---

<sup>a</sup>proporção de complexo: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup> Epóxido = ciclo-octenóxido. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas. <sup>c</sup>TON= número de turnover - calculado pela razão entre a quantidade de matéria (mol) formada de produto (epóxido) e a quantidade de matéria de catalisador adicionada.

Alguns autores [71, 72, 132] justificam o baixo rendimento de alguns de seus complexos na epoxidação devido à reação competitiva de decomposição do peróxido de hidrogênio que alguns complexos apresentam (modo de ação das catalases). Esta decomposição pode explicar os baixos rendimentos dos complexos **1**, **2** e **3** frente à epoxidação do ciclo-octeno (reações 5-7 Tabela 14 e reações 1-3 Tabela 15), visto que eles apresentam uma ótima reatividade frente à decomposição do peróxido de hidrogênio (Item 4.4) e que durante as reações de epoxidação na presença do  $H_2O_2$ , observou-se a evolução de dióxigênio.

O efeito da concentração do agente oxidante no rendimento das reações também foi estudado (Tabela 16 e Figura 59(a)). Este estudo foi realizado nas proporções de

quantidade de matéria catalisador:oxidante 1:10; 1:50 e 1:100, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.



**Tabela 16.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3** frente à oxidação do ciclo-octeno, no estudo da variação da concentração de PhIO, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação N°	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	1	1:10:1000	73
	2	1:50:1000	43
	3	1:100:1000	34
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	4	1:10:1000	74
	5	1:50:1000	44
	6	1:100:1000	38
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	7	1:10:1000	71
	8	1:50:1000	41
	9	1:100:1000	39
Reações Controle	10	1:10:1000	14
	11	1:50:1000	10
	12	1:100:1000	7

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:ciclo-octeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante. PhIO = iodosilbenzeno; <sup>b</sup>Epóxido = ciclo-octenóxido. Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

A partir dos dados da Tabela 16, observa-se que com o aumento da concentração de oxidante no meio de reação, os rendimentos de ciclo-octenóxido diminuem, sendo este comportamento observado para os três compostos. Quantidades elevadas de oxidante podem contribuir para a desativação de parte do catalisador levando a uma menor produção do produto de interesse. Compostos binucleares de manganês, em condições oxidantes, podem formar espécies de alta valência ponte oxo ( $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-oxo})_2$ ), as quais são inativas como catalisadores de oxidação.

A melhor condição de catálise encontrada foi a proporção em quantidade de matéria de 1:10 (catalisador:PhIO) com 6 horas de reação. Mantendo esta condição constante foi feito um estudo da variação do substrato (Tabela 17 e Figura 59(b)).

**Tabela 17.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3** frente à oxidação do ciclo-octeno, no estudo da variação da concentração do substrato, à temperatura ambiente, PhIO como oxidante, DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação N°	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>
$[\text{Mn}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2]$ ( <b>1</b> )	1	1:10:500	47
	2	1:10:1000	73
	3	1:10:2000	35
$[\text{Mn}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-OH})_2]\text{PF}_6$ ( <b>2</b> )	4	1:10:500	52
	5	1:10:1000	74
	6	1:10:2000	39
$[\text{Mn}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2]\text{PF}_6$ ( <b>3</b> )	7	1:10:500	42
	8	1:10:1000	71
	9	1:10:2000	33
Reações Controle	10	1:10:500	5,9
	11	1:10:1000	14
	12	1:10:2000	16

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:ciclo-octeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; PhIO = iodossilbenzeno; <sup>b</sup>Epóxido = ciclo-octenóxido. Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

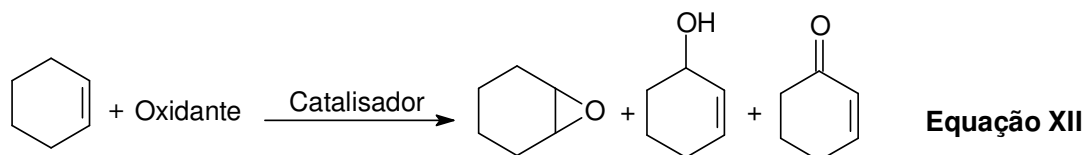
No estudo da variação da concentração do substrato as proporções em quantidade de matéria catalisador:oxidante:substrato estudadas foram: 1:10:500; 1:10:1000 e 1:10:2000. O comportamento dos três compostos é similar sendo que, com o aumento da quantidade de substrato de 500 para 1000, a quantidade de produto aumenta consideravelmente, mas quando aumenta a quantidade de substrato para 2000 observa-se uma queda na produção do ciclo-octenóxido. Para todas as reações o volume total do

sistema foi mantido em 0,5 mL. Um aumento da quantidade de substrato reduz a quantidade de solvente adicionada e muda as propriedades físico-químicas da solução como solubilidade, densidade e viscosidade. Essa mudança pode estar dificultando o acesso de moléculas do oxidante aos centros de manganês reduzindo a formação das espécies ativas na condição 1:10:2000.

Os três compostos de manganês mostraram um bom desempenho catalítico quando foram utilizados na epoxidação do ciclo-octeno com PhIO como fonte de oxigênio. Frente a esses resultados o desempenho dos catalisadores na oxidação de outro substrato, o cicloexeno foi estudado.

#### 4.6.1.3 Oxidação do cicloexeno

A oxidação do cicloexeno pode levar à formação de vários produtos. Majoritariamente observa-se a formação de cicloexenóxido (epóxido), 1-cicloexen-3-ol (álcool) e 1-cicloexen-3-ona (cetona) (Equação XII).



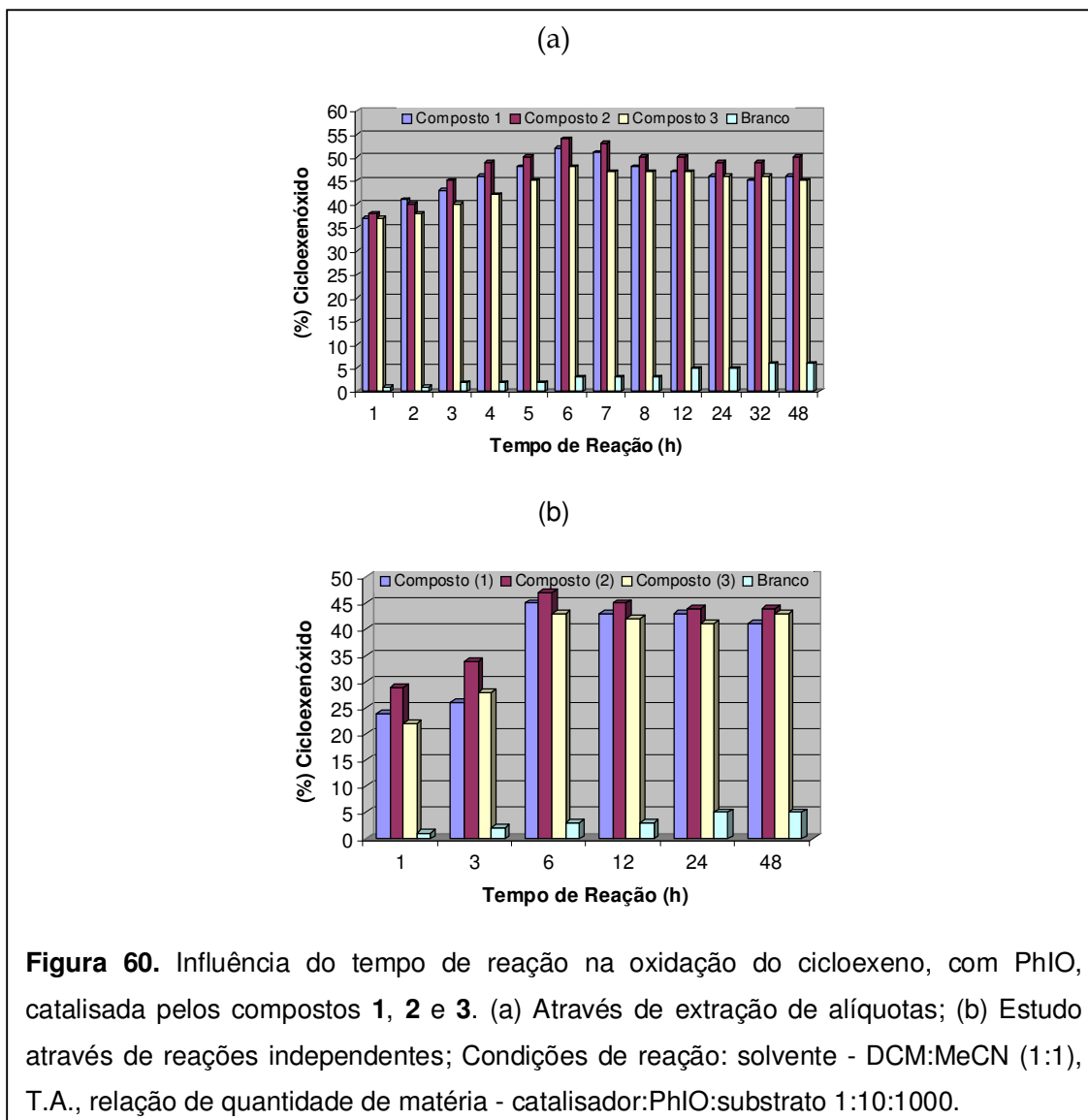
O álcool e a cetona são obtidos através da oxidação do carbono vicinal ao carbono da dupla ligação, sendo chamados de produtos alílicos. A oxidação da dupla ligação pode levar à formação do cicloexenóxido, que por sua vez pode sofrer hidrólise gerando o 1,2-cicloexanodiol (diol). Caso ocorra a oxidação posterior do diol formado, podem-se obter diversos álcoois, cetonas e aldeídos. A máxima oxidação do diol leva à formação do ácido hexanodióico (ácido adípico).

É bem conhecido que metaloporfirinas catalisam a oxidação do cicloexeno com alta eficiência e seletividade para o epóxido. Ocasionalmente observa-se a formação de alguns produtos alílicos que são formados por rotas radicalares [51, 52, 55]. No entanto, compostos não porfíricos como os compostos **1**, **2** e **3** são poucos explorados como catalisadores de oxidação para substratos como cicloexeno entre outros alcenos.

A oxidação do cicloexeno foi estudada em meio homogêneo utilizando PhIO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TBHP como oxidantes e os compostos **1**, **2** e **3** como catalisadores.

Realizou-se um estudo da variação do rendimento de produtos em função do tempo com a extração de alíquotas (Figura 60(a)) e em reações independentes (Figura 60(b)),

utilizando o substrato cicloexeno e PhIO com oxidante, para determinar o melhor tempo de reação e também para fazer um estudo comparativo com o realizado com ciclo-octeno. Os compostos **1**, **2** e **3** apresentaram atividade catalítica na oxidação do cicloexeno formando predominantemente o cicloexenóxido, uma vez que as reações controle apresentaram uma atividade muito inferior. As quantidades de produtos alílicos (álcool e cetona) formados nas reações catalisadas pelos compostos de manganês foram menores que as quantidades formadas nas reações controle.



Na Figura 60 observa-se que a formação de epóxido aumenta com o aumento do tempo até 6 horas de reação em ambos os estudos (reações independentes e extração de alíquotas), como observado no estudo com o ciclo-octeno. Após 6 horas ocorre um pequeno

decréscimo da quantidade do produto, o qual poderia ser explicado pela transformação do epóxido em processos oxidativos sucessivos com formação de diol ou mesmo de ácido adípico.

Em meio homogêneo, os melhores resultados foram na proporção molar 1:10:1000 complexo:PhIO:cicloexeno, em que se obteve rendimentos de epóxido (baseado no oxidante adicionado) de 45, 47 e 43% (Figura 60(b)) para os compostos **1**, **2** e **3** respectivamente em 6 horas de reação. O complexo **2** levou a maiores rendimentos de cicloexenóxido se comparado com os compostos **1** e **3**.

Complexos não-porfirínicos de manganês descritos recentemente apresentam eficiência catalítica variável em reações de oxidação do cicloexeno usando iodosilbenzeno como oxidante. Complexos Mn<sup>III</sup>salen têm sido muito estudados. Kochi e colaboradores reportaram a epoxidação seletiva do cicloexeno (36-67% epóxido) dependendo dos substituintes do salen [102]. Nam e colaboradores [78] reportaram a epoxidação do cicloexeno na presença compostos de manganês salen em condições de reação semelhantes às condições empregadas nesse trabalho. Eles estudaram a influência da natureza dos ligantes contra-íons na seletividade do produto. Para o sistema Mn(salen)Cl o rendimento de epóxido (baseado no oxidante adicionado) foi 27% para epóxido, um pouco inferior aos rendimentos obtidos para os compostos aqui estudados (43-47%) em meio homogêneo (Tabela 18, reações número 1, 4 e 7). O sistema descrito por Nam não é seletivo para o produto epóxido sendo obtido também a formação de produtos alílicos (rendimentos de 20% de 1-cicloexen-3-ol e 29% de 1-cicloexen-3-ona). Resultados melhores foram obtidos para Mn(salen)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (45% para epóxido), resultado similar ao obtido com os compostos **1**, **2** e **3**. Estes resultados sugerem que a estrutura do ligante, e a presença do íon metálico na estrutura do catalisador, não só afetam a atividade catalítica, mas também a distribuição dos produtos nas reações de epoxidação de olefinas.

Comparando a eficiência catalítica dos compostos **1**, **2** e **3** com porfirinas de manganês reportadas na literatura, sua eficiência catalítica frente à oxidação de cicloexeno é similar ou um pouco inferior. Como exemplos podem-se citar as porfirinas Mn(TPP)X (TPP = meso-tetrafenilporfinato diânion; X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [78], MnM<sub>2</sub>-BrPTTP(Ac) ([5-(2-(3-bromo-1-propoxi)fenil)-10,15,20-tritolilporfirinato]manganês (III) acetato), e MnM<sub>2</sub>-OHPTTP(Ac) ([5-(2-hidroxifenil)-10,15,20-tri-tolilporfirinato]manganês (III) acetato) [79] com rendimentos entre 37-58% de epóxido, dependendo do substituinte. No entanto, os catalisadores porfirínicos nem sempre são seletivos ao produto epóxido sendo observado em alguns casos a formação de álcool e cetona, como para as metaloporfirinas: Mn<sup>III</sup>TDCPP ([meso-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirina] manganês (III)) [57] (53% de epóxido), Mn<sup>III</sup>TAPP ([meso-tetrakis(4-trimetilamoniofenil)porfirina]manganês(III) pentacloro) [209] (25% de epóxido), entre outras [59, 210].

Os compostos **1**, **2** e **3** apresentaram resultados melhores que os observados para alguns complexos de manganês na oxidação do cicloexeno, como o Mn(salen) [78, 102, 211], complexos de Mn<sup>II</sup> com ligantes mistos [110] (31 a 33% de epóxido) e com ligantes base de Schiff [95, 212] (rendimentos de epóxido entre 7-26%, em processo não seletivo). Os três compostos apresentaram também rendimentos melhores que os apresentados por complexos de ferro com ligantes macrocíclicos [208] (21-25% de rendimento de epóxido) e com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol [69] (15 a 26%, não seletivos).

Com o objetivo de verificar a influência das concentrações do oxidante (PhIO) e também do cicloexeno na reação de catálise, realizaram-se estudos da variação das quantidades do oxidante (relação de quantidade de matéria catalisador:PhIO 1:10, 1:50 e 1:100) e do substrato (relação de quantidade de matéria catalisador:cicloexeno 1:50, 1:500, 1:1000 e 1:2000). Os resultados destes estudos são apresentados nas Tabelas 18 e 19 e na Figura 61.

**Tabela 18.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3** frente à oxidação do cicloexeno, no estudo da variação da concentração de PhIO, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	1	1:10:1000	45	7	3
	2	1:50:1000	27	3	5
	3	1:100:1000	26	4	6
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	4	1:10:1000	47	9	6
	5	1:50:1000	38	8	5
	6	1:100:1000	36	7	4
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	7	1:10:1000	43	7	3
	8	1:50:1000	32	2	4
	9	1:100:1000	35	2	6
Reações Controle	10	1:10:1000	3	16	14
	11	1:50:1000	2	14	15
	12	1:100:1000	3	22	11

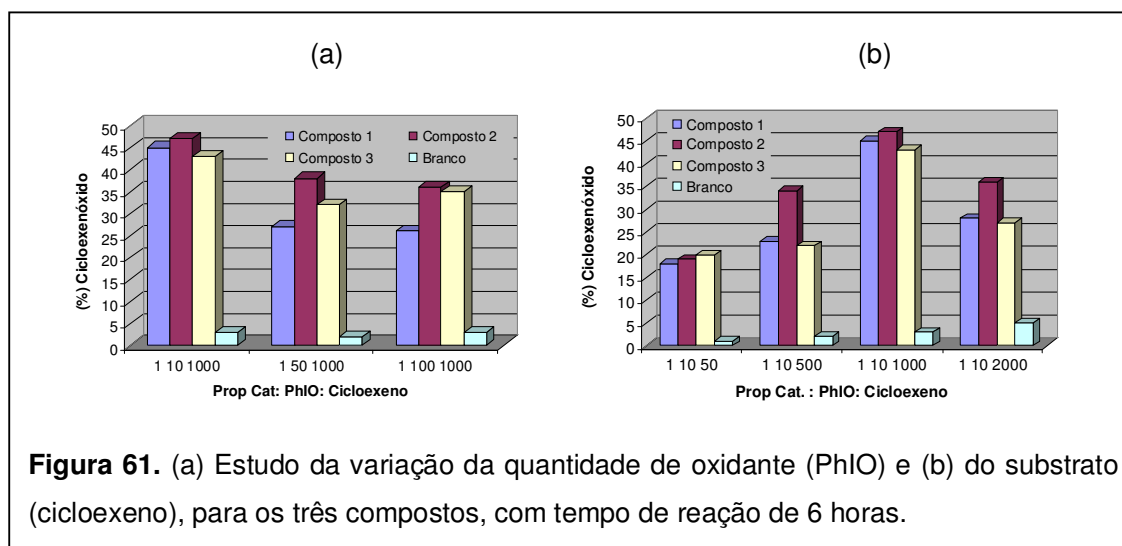
<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:cicloexeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; PhIO = iodossilbenzeno. <sup>b</sup> Epóxido = cicloexenóximo; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.



**Tabela 19.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3** frente à oxidação do cicloexeno, no estudo da variação da concentração do cicloexeno, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente, 6 horas de reação e PhIO como oxidante.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	1	1:10:50	18	4	1
	2	1:10:500	23	8	2
	3	1:10:1000	45	7	3
	4	1:10:2000	28	9	15
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>2</b> )	5	1:10:50	19	4	1
	6	1:10:500	34	9	2
	7	1:10:1000	47	9	6
	8	1:10:2000	36	10	17
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>3</b> )	9	1:10:50	20	6	4
	10	1:10:500	22	8	1
	11	1:10:1000	43	7	3
	12	1:10:2000	27	8	18
Reações Controle	11	1:10:50	1	5	4
	12	1:10:500	2	10	7
	13	1:10:1000	3	16	14
	14	1:10:2000	5	17	19

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:cicloexeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; PhIO = iodossilbenzeno; <sup>b</sup> Epóxido = cicloexenóxico; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.



O aumento das quantidades de oxidante e de substrato promoveram variações de rendimentos similares ao observado para o ciclo-octeno (Item 4.6.1.2). Quantidades de oxidante na relação molar complexo:PhIO 1:50 ou maiores diminuem os rendimentos com relação às outras condições. Condições de substrato (1:2000 para complexo: substrato em quantidade de matéria) mudam as propriedades do meio de reação dificultando o acesso de moléculas de oxidante ao sítio catalítico.

Chattopadhyay e colaboradores [113] estudaram o efeito da presença de um segundo metal nas proximidades de um centro de  $Mn^{III}$  (em complexos com estrutura similar ao  $Mn^{III}$ salen) na eficiência catalítica. Os autores observaram que a presença de um segundo metal tem um efeito negativo sobre a eficiência catalítica do centro  $Mn^{III}$  na epoxidação de alcenos. A influência do metal segue a seguinte ordem:  $Cu^{II} > Fe^{III} > Zn^{II} \sim Ni^{II} > Co^{II} > Mn^{III}$ . Os autores demonstraram que, entre os compostos binucleares estudados, o composto  $Mn^{III}Mn^{III}$  conduz aos melhores resultados. A baixa atividade dos catalisadores bimetalicos frente à oxidação de alcenos, na presença de PhIO como oxidante terminal, com MeCN como solvente, foi atribuída à possível decomposição dos complexos bimetalicos após algum tempo de reação, bem como devido à baixa velocidade de formação da espécie  $Mn^V=O(salen)$ , considerada a suposta espécie catalítica ativa.

Os resultados observados para os compostos aqui estudados não levam a concluir que possa estar ocorrendo uma inativação promovida pela presença de um sítio binuclear, visto ter sido observado valores comparáveis a sistema mononucleares nas mesmas condições de reação.

Fez-se também o estudo da oxidação do cicloexeno utilizando o TBHP (soluções em meio aquoso e em tolueno) e  $H_2O_2$  como fonte de oxigênio, e os resultados estão apresentados na Tabela 20, 21 e 22.

Analisando os resultados, observa-se que com os oxidantes TBHP e  $H_2O_2$  os rendimentos catalíticos foram muito baixos. Com o TBHP como oxidante foram feitas reações a 70 °C (Tabela 20 reações 2, 6 e 10), com maior tempo de reação (24 h), com adição de um co-catalisador (imidazol) (Tabela 20 reações 3, 7 e 11). Apesar das modificações feitas nas condições de reação os rendimentos continuaram baixos. A mudança do solvente para a mistura tolueno e acetonitrila e o uso de TBHP em tolueno (Tabela 21 reações 1-3) promoveu um ligeiro aumento no rendimento das reações, mas ainda não com valores comparáveis aos obtidos com PhIO.

**Tabela 20.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3**, frente à oxidação do cicloexeno, em diferentes proporções catalisador:oxidante:substrato e tempos de reação, em MeCN como solvente e TBHP (meio aquoso) como oxidante.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	Condição <sup>a</sup>	Tempo (h)	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
Complexo (1)	1	1:10:1000 <sup>*</sup>	24	0	10	0
	2	1:10:1000 <sup>**</sup>	24	1	11	5
	3	1:10:1000:20 <sup>***</sup>	24	1	7	0
	4	1:100:1000 <sup>*</sup>	6	1	2	0
Complexo (2)	5	1:10:1000 <sup>*</sup>	24	4	9	3
	6	1:10:1000 <sup>**</sup>	24	3	8	3
	7	1:10:1000:20 <sup>***</sup>	24	0	6	0
	8	1:100:1000 <sup>*</sup>	6	1	2	0
Complexo (3)	9	1:10:1000 <sup>*</sup>	24	2	6	0
	10	1:10:1000 <sup>**</sup>	24	1	7	2
	11	1:10:1000:20 <sup>***</sup>	24	0	6	1
	12	1:100:1000 <sup>*</sup>	6	1	2	0
Reações Controle	13	1:10:1000 <sup>*</sup>	24	0	5	0
	14	1:10:1000 <sup>**</sup>	24	0	4	0
	15	1:10:1000:20 <sup>***</sup>	24	0	3	0
	16	1:100:1000 <sup>*</sup>	6	0	3	0

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:cicloexeno em quantidade de matéria (mol), ( ) = temperatura ambiente, ( ° ) = 70 °C, ( °° ) = 70 °C e imidazol como co-catalisador, rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup> Epóxido = cicloexenóxido; <sup>c</sup> Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup> Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

**Tabela 21.** Resultados obtidos com os compostos **1**, **2** e **3** frente à oxidação do cicloexeno, a 75 °C, TBHP (em tolueno) como oxidante, 6 horas de reação, em MeCN:tolueno (1:1) como solvente e proporção molar catalisador:oxidante:substrato 1:100:1000.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	% Epóxido <sup>a</sup>	% Cetona <sup>b</sup>	% Álcool <sup>c</sup>
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] (1)	1	4	2	1
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-OH) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (2)	2	5	2	2
[Mn <sub>2</sub> (bbppnol)(μ-AcO) <sub>2</sub> ] PF <sub>6</sub> (3)	3	5	1	2
Reação Controle	4	1	4	3

<sup>a</sup>Epóxido = cicloexenóxido; <sup>b</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>c</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Rendimento do produto baseado no oxidante. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

**Tabela 22.** Resultados obtidos com os compostos **1** e **2**, frente à oxidação do cicloexeno, em diferentes proporções catalisador:oxidante:substrato e tempos de reação, em DCM:MeCN (1:1) como solvente e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	Tempo (h)	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
Complexo (1)	1	1:10:1000	1	<1	1	<1
	2	1:10:1000	6	<1	1	<1
	3	1:100:1000*	6	5	2	2
Complexo (2)	4	1:10:1000	1	<1	1	2
	5	1:10:1000	3	<1	2	1
	6	1:10:1000	6	<1	2	1
	7	1:100:1000*	6	2	2	2

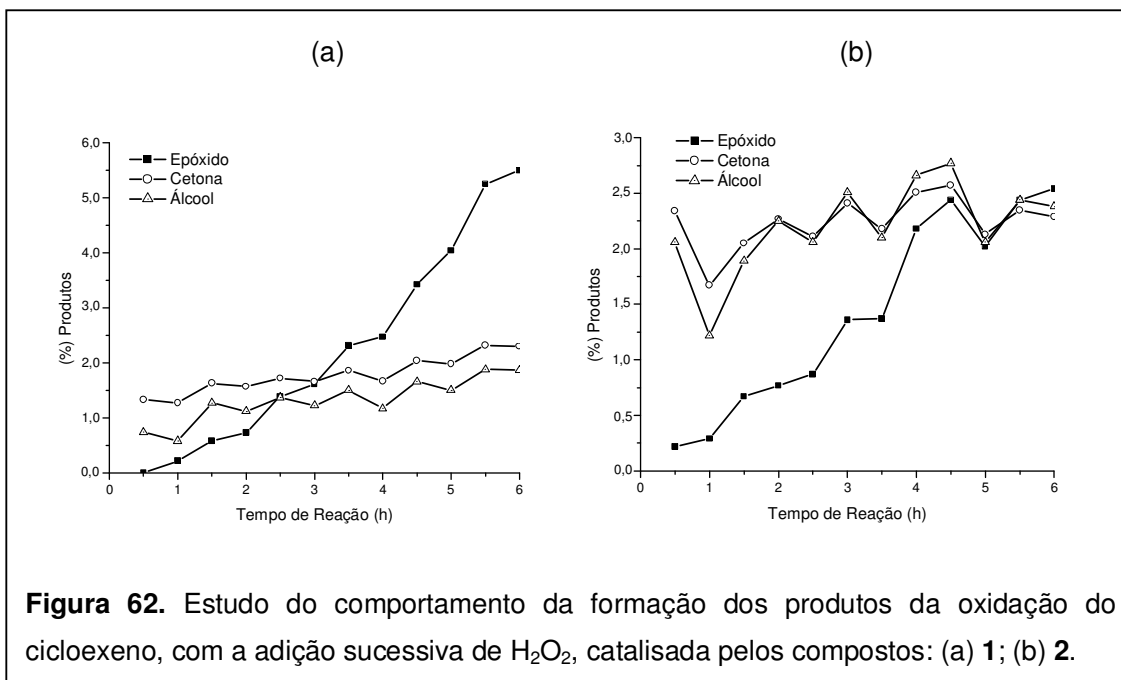
<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:cicloexeno em quantidade de matéria (mol), ( ) = adição sucessiva de oxidante;

<sup>b</sup> Epóxido = cicloexenóxido; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Rendimento do produto baseado no oxidante. Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

Enzimas, assim como complexos sintéticos contendo manganês, são conhecidos por catalisar muito eficientemente a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A adição de bases nitrogenadas, particularmente o imidazol, acelera significativamente a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalisada por complexos de manganês, o que leva à degradação antecipada do oxidante impedindo a reação de epoxidação com rendimentos significativos. Contudo, em alguns casos, como observado por Krishnan [100], a adição de uma base nitrogenada como o imidazol é essencial à reação de oxidação, visto que nenhuma epoxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é observada na sua ausência. Imidazol coordenado ao manganês através de doação eletrônica favorece a formação e estabilização de um intermediário oxo-manganês em estado de oxidação mais alto. O intermediário oxo-manganês é a espécie fundamental para reação de transferência de oxigênio. Segundo Krishnan [100] o imidazol tem um forte efeito em comparação a outras bases nitrogenadas na aceleração da transferência de oxigênio para a olefina. Atribui-se o aumento da atividade catalítica na presença do imidazol por sua ação básica promovendo a desprotonação do oxidante, facilitando o uso do mesmo no meio de reação. O Imidazol facilita a clivagem heterolítica da ligação peroxo O-O. Entretanto nos experimentos aqui relatados, não foi observado aumento da reatividade com a adição do imidazol tanto nas reações com TBHP como com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Como os compostos apresentam uma alta atividade frente à decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram feitos estudos com os compostos **1** e **2** de adições sucessivas do oxidante (Figura 62), para tentar manter constante a quantidade de oxidante no meio de reação. Foram feitas dez adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo cada adição numa proporção molar 1:10 de complexo:oxidante.

Observou-se que nessas reações o rendimento de epóxido aumentou sem variação substancial das quantidades de produtos alílicos. Os rendimentos observados para a formação de epóxido, entretanto, ainda não foram expressivos. Após a adição de uma proporção maior que 1:100 catalisador:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foi adicionado mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por que, foi observado o descoloramento da solução e aparecimento de precipitado, o que indica a degradação do catalisador. Esta degradação de parte do complexo foi comprovada também por EPR.



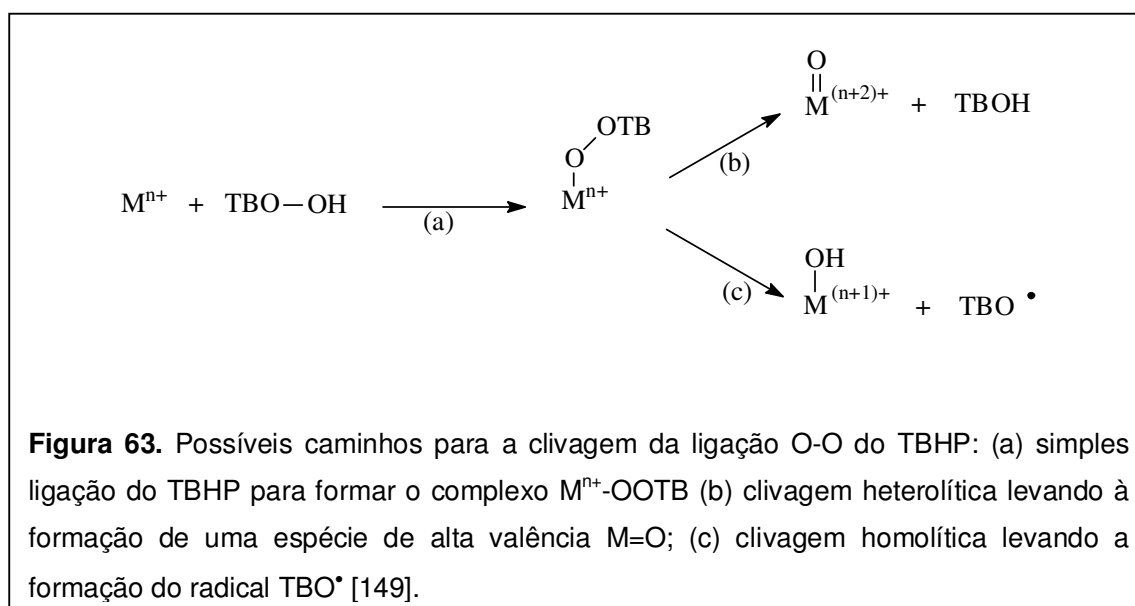
Os espectros de EPR das soluções iniciais usadas no experimento com os compostos 1 e 2 não apresentam sinal em solução. Ao final do experimento, com a adição de mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:110 catalisador:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), observou-se um espectro com seis linhas em  $g=2,0$  característico de espécies Mn<sup>II</sup> magneticamente isoladas provenientes da decomposição do complexo [4].

Tanto os peróxidos orgânicos, quanto o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são interessantes do ponto de vista ambiental. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um dos oxidantes mais versáteis, bastante disponível, barato e que produz como subproduto somente água e dióxigênio. No entanto, o uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de complexos de manganês apresenta alguns problemas relacionados à fácil dismutação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por estes complexos. O TBHP é um peróxido orgânico, mas ele é mais resistente à decomposição, se comparado ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Há um grande interesse no

uso do TBHP como oxidante devido a sua potencialidade como oxidante terminal em processos catalíticos envolvendo complexos de manganês [86].

Oxidantes como o PhIO, que contém somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída, podem transferir com maior facilidade e eficiência seu átomo de oxigênio para o complexo de manganês (produzindo assim a espécie catalítica ativa) se comparado a oxidantes contendo dois oxigênios em ligação peroxo (como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e TBHP).

A ligação peroxo (Figura 63) pode sofrer dois tipos de clivagem, homolítica e heterolítica. A clivagem homolítica da ligação O-O, envolve a formação da espécie  $\text{RO}^\bullet$  como espécie ativa, resultando em baixa seletividade. A clivagem heterolítica da ligação O-O, envolve a formação de espécies de alta valência ( $\text{Mn}^{n+2}=\text{O}$ ), responsáveis pelo mecanismo de epoxidação. Os produtos resultantes dessas clivagens podem levar a mecanismos diferentes e conseqüentemente a diferentes produtos de reação com perdas de seletividade [207].



O TBHP normalmente reage com um complexo metálico para formar um intermediário inicial metal-alkilperoxo ( $\text{Mn}^{n+}-\text{OOR}$ ; Figura 63 reação (a)). A ligação O-O do peróxido coordenado pode ser clivada heteroliticamente para formar um complexo metal-oxo de alta valência ( $\text{M}^{(n+2)+}=\text{O}$ ) e TBOH (Figura 63 reação (b)), ou homoliticamente formando o radical  $\text{TBO}^\bullet$  e um complexo metal hidróxido ( $\text{M}^{(n+1)+}-\text{OH}$ ; Figura 63 reação (c)). Estes caminhos de reação são propostos também para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  [149].

## 4.6.2 Catálise heterogênea

A imobilização de complexos em suportes inorgânicos tais como sílica, aluminas, zeólitas, argila, entre outros materiais, é uma importante estratégia no estudo da atividade catalítica destes compostos, pois visa obter catalisadores mais eficientes e seletivos, bem como permitir sua recuperação e reutilização. Além disso, a heterogeneização desses complexos pode ser também uma forma de protegê-los contra processos destrutivos em meios de reação sob condições oxidantes.

As atividades catalíticas dos compostos binucleares de manganês imobilizados (**Si-1**, **Si-2**, **Si-3**, **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3**) foram investigadas em condições de reação adotadas baseando-se nos trabalhos experimentais realizados com os compostos binucleares em meio homogêneo. A atividade dos compostos foi investigada frente a oxidação dos alcenos cíclicos ciclo-octeno e cicloexeno.

### 4.6.2.1 Oxidação do ciclo-octeno

A atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos foi investigada frente à epoxidação do ciclo-octeno utilizando PhIO como oxidante. Realizou-se um estudo do efeito do tempo de reação, numa proporção molar catalisador:oxidante:substrato 1:10:1000. Os resultados estão apresentados na Tabela 23 e Figura 64.

Todos os catalisadores heterogêneos apresentaram atividade catalítica frente à oxidação do ciclo-octeno, uma vez que as reações controle (sem a presença de catalisador) apresentaram uma atividade muito inferior (Tabela 23, reações 25-33).

Comparando o desempenho dos catalisadores heterogêneos, nas reações de 1 hora, todos os catalisadores exibiram desempenho catalítico semelhante, conduzindo a rendimentos de epóxido que variam entre 30 e 42%. O aumento do tempo de reação para 6 horas resultou em rendimentos de epóxido crescentes para a maioria dos sólidos (exceto para **Si-2**). Com um aumento ainda maior do tempo de reação de 6 para 48 horas, para a maioria dos sólidos (exceto para **Si-1**, **SGB-1** e **SGA-3**) observou-se aumento ou estabilização do rendimento que já havia sido observado em 6 h para o epóxido.

Em meio heterogêneo a variação do tempo não promoveu mudanças significativas nos rendimentos de epóxido, diferente do que foi observado com o mesmo substrato em meio homogêneo (Item 4.6.1.2, Figura 58). Em meio homogêneo o aumento do tempo de 1 h para 6 horas praticamente dobrou o rendimento de epóxido. Interessantemente foi observado para as reações 5 (sólido **SGB-1**) e 23 (sólido **SGA-3**), ambas realizadas em 6 horas, condição 1:10:1000, rendimentos superiores às demais reações realizadas para

estes catalisadores em tempos inferiores (1 h) ou superiores (48 h). Por razões ainda desconhecidas o tempo de reação de 6 horas parece ser mais efetivo para estes dois catalisadores se comparado aos demais.

**Tabela 23.** Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, em diferentes tempos de reação, T.A., DCM:MeCN (1:1), PhIO como oxidante e proporção de catalisador:PhIO:ciclo-octeno (mol) - 1:10:1000.

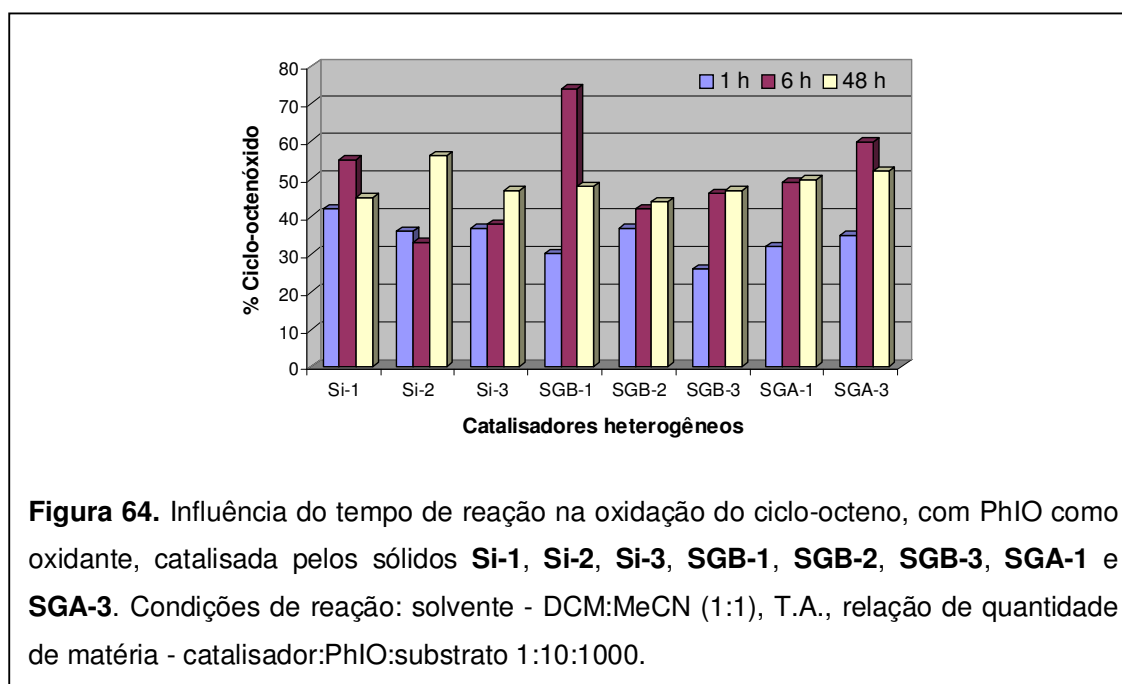
Catalisador	Reação Nº	Tempo (h)	% Epóxido <sup>a</sup>	Catalisador	Reação Nº	Tempo (h)	% Epóxido <sup>a</sup>
<b>Si-1</b>	1	1	42	<b>Si-3</b>	16	1	37
	2	6	55		17	6	38
	3	48	45		18	48	47
<b>SGB-1</b>	4	1	30	<b>SGB-3</b>	19	1	26
	5	6	74		20	6	46
	6	48	48		21	48	47
<b>SGA-1</b>	7	1	32	<b>SGA-3</b>	22	1	35
	8	6	49		23	6	60
	9	48	50		24	48	52
<b>Si-2</b>	10	1	36	<b>Branco-Si</b>	25	1	5
	11	6	33		26	6	11
	12	48	56		27	48	18
<b>SGB-2</b>	13	1	37	<b>Branco-SGB (SGA)</b>	28 (31)	1	1 (2)
	14	6	42		29 (32)	6	3 (3)
	15	48	44		30 (33)	48	10 (12)

<sup>a</sup> Epóxido = ciclo-octenóxido. Rendimento do produto baseado no oxidante; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas. O rendimento da reação (% de epóxido) foi calculado pela razão entre a quantidade formada de epóxido e a quantidade total de oxidante adicionada. Resultados das reações com **Branco-SGA** entre parênteses.

A atividade catalítica apresentada pelos complexos de manganês imobilizados em sílica (catálise heterogênea) foi em geral inferior a apresentada pelos complexos **1**, **2** e **3** em solução (catálise homogênea - Item 4.6.1.2). Este fato sugere que o processo de imobilização provavelmente contribuiu para impedir o acesso dos reagentes ao centro metálico catalítico ou ainda, que o processo de imobilização pode interferir parcialmente no desempenho catalítico dos compostos, por exemplo, via coordenação de grupos ligantes do sólido ao metal do complexo. As posições ocupadas nos complexos por ligantes acetato nos compostos **1** e **3** e ligantes hidroxô no complexo **2** são provavelmente as posições dos



complexos que interagem com os grupos silanóis da sílica. Estas posições podem ser parcialmente ocupadas por interações do complexo com a sílica, mas elas são provavelmente usadas para a interação do complexo com o oxidante para gerar a espécie cataliticamente ativa. A parcial ocupação dessas posições pode causar um decréscimo no rendimento catalítico.



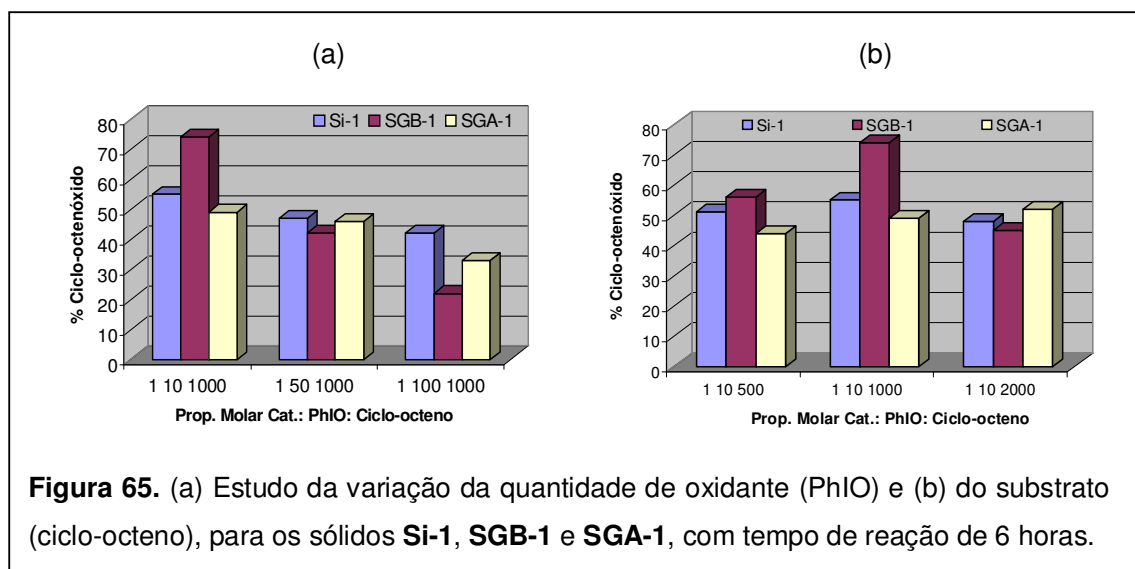
Entre os diferentes complexos imobilizados em um mesmo suporte (sílica ou sílica obtida pelo método sol-gel) os rendimentos não são muito diferentes, indicando que após a imobilização os complexos devem adotar estruturas muito similares. A similaridade dos resultados obtidos para os compostos **1**, **2** e **3**, que na forma de compostos puros apresentam estados de oxidação diferentes ( $Mn^{II}Mn^{III}$  para **1** e  $Mn^{III}Mn^{III}$  para **2** e **3**), sugere que o composto **1** foi submetido a um processo de oxidação durante sua imobilização na presença de oxigênio [164].

Investigou-se o efeito da variação da concentração do oxidante e também do substrato nos resultados das reações de oxidação, catalisadas pelos sólidos obtidos a partir da imobilização do composto **1** (**Si-1**, **SGB-1** e **SGA-1**). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 24 e 25 e na Figura 65.

**Tabela 24.** Resultados obtidos com os sólidos **Si-1**, **SGB-1** e **SGA-1** no estudo da variação da concentração do PhIO, frente à oxidação do ciclo-octeno, à T.A., em DCM:MeCN (1:1) como solvente e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	Catalisador	Reação nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>
<b>Si-1</b>	1	1:10:1000	55	<b>Si-Branco</b>	10	1:10:1000	10
	2	1:50:1000	47		11	1:50:1000	12
	3	1:100:1000	42		12	1:100:1000	5
<b>SGB-1</b>	4	1:10:1000	74	<b>SGB-Branco</b>	13	1:10:1000	3
	5	1:50:1000	42		14	1:50:1000	10
	6	1:100:1000	22		15	1:100:1000	4
<b>SGA-1</b>	7	1:10:1000	49	<b>SGA-Branco</b>	16	1:10:1000	7
	8	1:50:1000	46		17	1:50:1000	8
	9	1:100:1000	33		18	1:100:1000	6

<sup>a</sup> proporção de catalisador:PhIO:ciclo-octeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup> Epóxido = ciclo-octenóxico; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.



A variação da quantidade de oxidante (Figura 65(a)), mantendo-se as demais quantidades constantes (1:10:1000; 1:50:1000 e 1:100:1000) para os diferentes sólidos, de uma forma geral, levou a uma diminuição dos rendimentos (Tabela 24). É possível que quantidades elevadas de oxidante levem à desativação de parte do catalisador provocando uma menor obtenção do produto de interesse. O mesmo comportamento foi observado no estudo da variação do oxidante em meio homogêneo.

A variação da concentração do substrato (Figura 65(b)), mantendo as demais quantidades constantes (1:10:500, 1:10:1000, 1:10:2000), levou a um pequeno aumento no rendimento do epóxido para o sólido **SGA-1** (Tabela 25). Para os sólidos **Si-1** e **SGB-1** a variação observada é muito similar à observada em meio homogêneo, em que os menores rendimentos são observados na condição molar 1:10:2000 complexo: PhIO:ciclo-octeno.

**Tabela 25.** Resultados obtidos com os sólidos **Si-1**, **SGB-1** e **SGA-1** no estudo da variação da concentração do ciclo-octeno, à temperatura ambiente, em DCM:MeCN (1:1) como solvente, 6 horas de reação e PhIO como oxidante.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>
<b>Si-1</b>	1	1:10:500	51	<b>Si-Branco</b>	10	1:10:500	10
	2	1:10:1000	55		11	1:10:1000	11
	3	1:10:2000	48		12	1:10:2000	12
<b>SGB-1</b>	4	1:10:500	56	<b>SGB-Branco</b>	13	1:10:500	4
	5	1:10:1000	74		14	1:10:1000	3
	6	1:10:2000	45		15	1:10:2000	4
<b>SGA-1</b>	7	1:10:500	44	<b>SGA-Branco</b>	16	1:10:500	10
	8	1:10:1000	49		17	1:10:1000	7
	9	1:10:2000	52		18	1:10:2000	8

<sup>a</sup>proporção de catalisador:PhIO:ciclo-octeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup> Epóxido = ciclo-octenóxido. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Os resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos aqui estudados estão na mesma faixa dos descritos para algumas metaloporfirinas e catalisadores de Jacobsen. O uso de catalisadores imobilizados em zeólita, sílica, alumina e outros sólidos porosos, na epoxidação do ciclo-octeno com PhIO como oxidante, resulta em uma grande variedade de rendimentos de epóxido. O complexo Mn<sup>III</sup>(salen) imobilizado em alumina pelo método sol-gel promoveu a epoxidação do ciclo-octeno com 16% de rendimento de ciclo-octenóxido [207].

Com os catalisadores heterogêneos a produção de epóxido foi superior à observada para complexos de ferro com o mesmo ligante imobilizados em sílica [69] e similares a algumas porfirinas de ferro e manganês imobilizadas em sílica obtida pelo processo sol-gel [213, 214]. Os rendimentos de epóxido obtidos usando os complexos **1**, **2** e **3** imobilizados em matriz de sílica através do processo sol-gel são similares também a os obtidos para a tetrafenilporfirina de ferro no mesmo sólido e condições de reações [56].

Para os catalisadores heterogêneos fez-se também o estudo da oxidação do ciclo-octeno utilizando o TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fonte de oxigênio. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 26 e 27, respectivamente. Para as reações com TBHP usou-se a solução do oxidante em tolueno, o qual foi usado como solvente da reação para permitir o aquecimento a temperaturas mais elevadas 72-75 °C. Condições mais drásticas de reação foram adotadas, pois os rendimentos observados utilizando este oxidante em meio homogêneo com os complexos **1**, **2** e **3** foram muito baixos. No entanto, como pode ser observado nas Tabelas 26 e 27, apesar dessas novas condições, os rendimentos continuaram baixos.

**Tabela 26.** Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, a 75 °C, tolueno como solvente, TBHP como oxidante e proporção molar de catalisador:TBHP:ciclo-octeno 1:100:1000.

<b>Catalisador</b>	<b>Reação Nº</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>% Epóxido<sup>a</sup></b>	<b>Catalisador</b>	<b>Reação Nº</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>% Epóxido<sup>a</sup></b>
<b>Si-1</b>	1	6	14	<b>Si-3</b>	7	6	13
<b>SGB-1</b>	2	6	12	<b>SGB-3</b>	8	6	14
<b>SGA-1</b>	3	6	12	<b>SGA-3</b>	9	6	15
<b>Si-2</b>	4	1	12	<b>Branco-Si</b>	10 (11)	1 (6)	<1 (2)
	5	6	16	<b>Branco-SGB</b>	12	6	2
<b>SGB-2</b>	6	6	15	<b>Branco-SGA</b>	13	6	2

<sup>a</sup> Epóxido = ciclo-octenóxido, rendimento do produto baseado no oxidante; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas. Resultado da reação com **Branco-Si** em 6 horas de reação entre parênteses

Nas reações com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fonte de oxigênio, foi utilizado acetona como solvente e tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) como co-catalisador. Devido à grande decomposição do oxidante uma relação molar catalisador:oxidante de 1000 foi usada, e por essa razão, além do rendimento baseado na quantidade de oxidante calculamos também números de turnover para verificar a eficiência catalítica dos sólidos. Os números de turnover (TON) observados foram de 41 a 66 para os catalisadores imobilizados em sílica (**Si-1**, **Si-2** e **Si-3**) e 110 a 220 para os catalisadores obtidos pelo processo sol-gel (**SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3**). A diferença nos resultados pode estar relacionada a diferentes modos de imobilização dos complexos no suporte sílica. A imobilização dos complexos em sílica acontece na superfície do material, deixando os catalisadores mais expostos. Os valores de TON dos sólidos **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** (Tabela 27, reações 1-3) foram

muito parecidos com os valores observados para o composto **1** em meio homogêneo (Tabela 15, reação 3).

**Tabela 27.** Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do ciclo-octeno, TA, acetona como solvente, tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) como aditivo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, 6 horas de reação e proporção molar catalisador:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ciclo-octeno:tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) 1:1000:1000:100.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	% Epóxido <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>
Si-1	1	4	41
Si-2	2	6	66
Si-3	3	5	49
SGB-1	4	15	151
SGB-2	5	21	216
SGB-3	6	22	217
SGA-1	7	15	150
SGA-3	8	11	109
Si-Branco	9	<1	-
SGB-Branco	10	<1	-
SGA-Branco	11	<1	-

<sup>a</sup> Epóxido = ciclo-octenóxido <sup>b</sup> TON = número de turnover - calculado pela razão entre a quantidade de matéria (mol) formada de produto (epóxido) e a quantidade de matéria de catalisador adicionada. Rendimento de epóxido baseado no oxidante; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Nas reações em meio homogêneo, e também utilizando os catalisadores imobilizados em sílica, observou-se a evolução de uma grande quantidade de O<sub>2</sub>, um dos produtos da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O uso de acetona e de oxalato, conhecidos por inibirem a decomposição de peróxido [215] não foram eficientes nesses sistemas para a supressão desse efeito. Por outro lado, a imobilização dos complexos na sílica através da obtenção dos sólidos pelo processo sol-gel pode levar a imobilização dos complexos tanto na superfície do sólido bem como através do confinamento dos complexos no retículo de sílica durante sua formação pelo processo sol-gel. Diferentemente da simples imobilização da sílica na superfície do sólido, este possível confinamento parece conduzir a uma condição que facilita a formação de uma espécie catalítica ativa diferente da observada nos processos de desproporcionamento de peróxido, e sua colisão com moléculas do substrato promovendo sua oxidação.

#### 4.6.2.2 Oxidação do cicloexeno

Os catalisadores heterogêneos também foram utilizados na oxidação do cicloexeno. Realizaram-se reações de oxidação nos tempos de reação 1 e 6 horas, na proporção de quantidade de matéria catalisador:PhIO:substrato 1:10:1000 por ter sido essa a condição com melhores resultados nas reações com ciclo-octeno. Os resultados estão apresentados na Tabela 28.

Comparando os resultados nas reações de 1 hora, os catalisadores **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** exibiram um melhor desempenho catalítico (Tabela 28, reações 1, 7 e 11) com rendimentos de epóxido que variam entre 39 e 45% se comparado aos catalisadores **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** que apresentaram rendimentos entre 21 e 32%. A maior ação catalítica dos sólidos **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** pode ser explicada pela imobilização dos compostos na superfície permitindo maior acesso às moléculas do oxidante e do substrato. Para os sólidos obtidos pelo método sol-gel os complexos podem estar mais inseridos no interior do retículo sendo a difusão das espécies mais dificultada, necessitando então de um maior tempo de reação.

O aumento do tempo de reação para 6 horas resultou em rendimentos de epóxido crescentes no caso dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel básico e ácido (Tabela 28, 24 a 35%). Para os sólidos obtidos pela adsorção do complexo em sílica (**Si-1**, **Si-2** e **Si-3**), com o aumento do tempo de reação os rendimentos diminuíram. Novamente essa diferença de comportamento entre os sólidos pode ser explicada pelos diferentes modos de imobilização. Os sólidos obtidos através da adsorção na matriz de sílica, por permitirem maior acesso às moléculas de oxidante com os complexos, promovem maior rendimento de epoxidação em tempos menores de reação, mas maior inativação dos sólidos em tempos maiores. Outra explicação proposta para esta menor produção de epóxido em tempos de reação mais longos pode ser devido a oxidações sucessivas, ou seja, o epóxido formado pode estar sendo transformados em outros produtos de reação, originários da abertura do anel epóxido, como o diol, por exemplo [216, 217].

Todos os catalisadores heterogêneos apresentaram atividade catalítica frente à oxidação do cicloexeno, uma vez que as reações controle apresentaram uma atividade muito inferior (Tabela 28, reações 17-22). As reações mostraram-se seletivas para a produção do epóxido (cicloexenóxido), com a formação de uma pequena quantidade de produtos alílicos, sendo que o rendimento desses produtos nas reações controle são maiores que os observados nas reações catalisadas. Em todas as reações catalisadas (Tabela 28) a quantidade de 1-cicloexen-3-ol (álcool) formada é sempre maior que a quantidade de 1-cicloexen-3-ona (cetona). Os rendimentos observados para reações heterogêneas foram muito semelhantes às obtidas em meio homogêneo.

**Tabela 28.** Resultados obtidos em reações com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, T.A., em DCM:MeCN (1:1) como solvente, PhIO como oxidante e proporção molar de complexo: PhIO:cicloexeno 1:10:1000.

Catalisador	Reação Nº	Tempo (h)	% Epóxido <sup>a</sup>	% Cetona <sup>b</sup>	% Alcool <sup>c</sup>
Si-1	1	1	39	5	9
	2	6	31	4	8
SGB-1	3	1	23	9	12
	4	6	35	6	11
SGA-1	5	1	21	3	6
	6	6	24	5	7
Si-2	7	1	41	4	10
	8	6	32	3	11
SGB-2	9	1	32	9	11
	10	6	35	4	10
Si-3	11	1	45	7	13
	12	6	34	3	9
SGB-3	13	1	21	7	14
	14	6	32	4	11
SGA-3	15	1	23	3	7
	16	6	29	4	8
Branco-Si	17	1	2	18	13
	18	6	5	25	22
Branco-SGB	19	1	2	16	12
	20	6	2	14	9
Branco-SGA	21	1	1	13	9
	22	6	2	19	11
Acetato de Mn <sup>II</sup>	23	6	4	22	19
Acetato de Mn <sup>II</sup> -SGB	24	6	1	18	17

<sup>a</sup>Epóxido = cicloxenóxido; <sup>b</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>c</sup>Alcool = 1-cicloexen-3-ol . Rendimento do produto baseado no oxidante; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

**Tabela 29.** Resultados obtidos no estudo da variação da concentração do PhIO, frente à oxidação do cicloexeno, à temperatura ambiente, em DCM/MeCN (1:1) e 6 horas de reação.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
<b>Si-1</b>	1	1:10:1000	31	4	8
	2	1:50:1000	32	2	13
	3	1:100:1000	27	2	8
	4	1:1000:1000	2	<1	1
<b>SGB-1</b>	5	1:10:1000	35	6	11
	6	1:50:1000	29	3	10
	7	1:100:1000	21	2	8
	8	1:1000:1000	2	<1	1
<b>SGA-1</b>	9	1:10:1000	29	5	7
	10	1:50:1000	22	15	18
	11	1:100:1000	19	12	16
	12	1:1000:1000	<1	2	2
<b>Branco-Si</b>	13	1:10:1000	5	25	22
	14	1:50:1000	6	21	18
	15	1:100:1000	3	13	9
	16	1:1000:1000	0	2	1
<b>Branco –SGB</b>	17	1:10:1000	2	14	9
	18	1:50:1000	2	9	5
	19	1:100:1000	2	8	3
	20	1:1000:1000	0	1	<1
<b>Branco-SGA</b>	21	1:10:1000	2	19	11
	22	1:50:1000	1	7	4
	23	1:100:1000	1	7	3
	24	1:1000:1000	0	<1	<1

<sup>a</sup>proporção de complexo/oxidante/cicloexeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>Epóxido = cicloexenóxido; <sup>c</sup>Cetona= 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool= 1-cicloexen-3-ol . Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

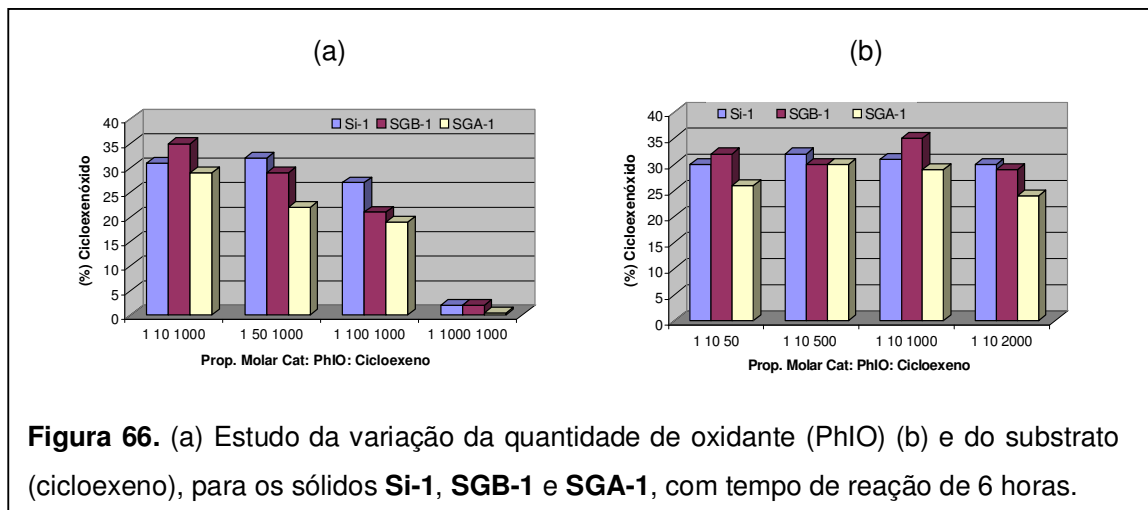
Na caracterização dos sólidos obtidos pela imobilização em sílica (**Si-1**, **Si-2** e **Si-3**) e pelo processo sol-gel básico e ácido (**SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3**), por EPR, observou-se um sinal de seis linhas em  $g=2,0$  que é característico de íons  $Mn^{II}$  isolados magneticamente [194, 195]. Por isso foram feitas reações de oxidação do cicloexeno, na condição 1:10:1000 catalisador:PhIO:cicloexeno, 6 horas de reação, usando acetato de  $Mn^{II}$



como catalisador (Tabela 28 – reação 23). O acetato de  $Mn^{II}$  também foi imobilizado em sílica pelo processo sol-gel básico e usado como catalisador na mesma condição. (Tabela 28 - reação 24). Os resultados, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, foram muito inferiores se comparados com os sólidos obtidos a partir dos complexos **1**, **2** e **3**.

Foi feito um estudo da variação da quantidade de oxidante (1:10, 1:50, 1:100 e 1:1000 catalisador:oxidante) (Tabela 29) e observou-se que com o aumento da quantidade de oxidante o rendimento da reação diminui (Figura 66(a)). Este comportamento já foi observado em meio homogêneo. Tais resultados indicam que o sólido **Si-1** (Tabela 29, reações 1-3) mostra maior resistência ao aumento do oxidante até a proporção molar 1:100 catalisador:oxidante, diferentemente dos sólidos obtidos através do processo sol-gel **SGB-1**, **SGA-1** que com o aumento da concentração de oxidante a quantidade de epóxido diminui consideravelmente. Por outro lado a diminuição do rendimento de epóxido para os sólidos obtidos pelo processo sol gel também podem sugerir que a espécie catalítica encontra-se mais confinada e que o aumento de oxidante pode contribuir para um bloqueio dos poros e vias de acesso dos reagentes até o centro metálico cataliticamente ativo.

Realizou-se também um estudo da variação da concentração do cicloexeno na reação de catálise, (relação de quantidade de matéria catalisador:cicloexeno 1:50, 1:500, 1:1000 e 1:2000). Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 30 e Figura 66(b).



O aumento da concentração do substrato não promoveu variação significativa nos resultados obtidos com o sólido em que o complexo provavelmente está somente adsorvido na superfície da sílica (**Si-1**). Para os sólidos em que o complexo está mais confinado nos

poros da sílica (**SGB-1** e **SGA-1**) observa-se decréscimo do rendimento na condição 1:10:2000, que pode ser provocado por uma obstrução dos poros pelo excesso de moléculas do substrato que dificulta a difusão de moléculas do oxidante.

**Tabela 30.** Resultados obtidos com os sólidos **Si-1**, **SGB-1** e **SGA-1** no estudo da variação da concentração do cicloexeno, à T.A., em DCM:MeCN (1:1), 6 horas de reação e PhIO como oxidante.

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
<b>Si-1</b>	1	1:10:50	30	7	10
	2	1:10:500	32	1	6
	3	1:10:1000	31	4	8
	4	1:10:2000	30	2	7
<b>SGB-1</b>	5	1:10:50	32	9	14
	6	1:10:500	30	1	7
	7	1:10:1000	35	6	11
	8	1:10:2000	29	3	10
<b>SGA-1</b>	9	1:10:50	26	7	11
	10	1:10:500	30	2	5
	11	1:10:1000	29	5	7
	12	1:10:2000	24	3	8
<b>Branco-Si</b>	13	1:10:50	3	5	3
	14	1:10:500	4	10	11
	15	1:10:1000	5	25	12
	16	1:10:2000	6	23	11
<b>Branco-SGB</b>	17	1:10:50	4	4	6
	18	1:10:500	3	8	9
	19	1:10:1000	2	14	9
	20	1:10:2000	4	11	12
<b>Branco-SGA</b>	21	1:10:50	3	4	7
	22	1:10:500	3	10	10
	23	1:10:1000	2	19	11
	24	1:10:2000	5	16	12

<sup>a</sup>proporção de complexo:oxidante:cicloexeno em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup> Epóxido = cicloexenóxi; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Ácool = 1-cicloexen-3-ol . Os resultados representam média no mínimo de reações em duplicatas.

Comparando com a literatura, os rendimentos de epóxido obtidos com os catalisadores heterogêneos aqui estudados (21 a 45% Tabela 28) frente à oxidação do cicloexeno, observou-se que são semelhantes e mais seletivos que os obtidos para algumas metaloporfirinas. As ferro porfirinas FeTPPCI (cloreto de meso-tetrafenilporfirina ferro(III)) e FeTMPyPCI<sub>5</sub> (penta cloreto de meso-tetrakis(4-*N*-metilpiridil)porfirina ferro(III)) imobilizadas na matriz inorgânica vidro poroso vycor (PVG) apresentaram rendimentos de epóxido entre 10 e 34% [54] sem nenhuma seletividade (1-cicloexen-3-ona (24 a 164%) e 1-cicloexen-3-ol (9-40%). No entanto estas ferroporfirinas em geral apresentam baixos rendimentos catalíticos frente a qualquer substrato investigado. Por outro lado, os resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos foram superiores aos observados para as ferro porfirinas de segunda geração (tradicionalmente bons catalisadores em reações de oxidação) aniônicas, Fe(TDCSPP) e Fe(TDFSPP), intercaladas em hidróxidos duplos lamelares (HDL) [55]. Os sólidos **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** apresentaram rendimentos muito próximos aos observados com porfirinas de terceira geração a exemplo da Mn(PFTDCCl<sub>8</sub>PP) (7,8,12,13,17,18-octacloro-5-(pentafluorfenil)-10,15-20-tri(2,6-diclorofenil) porfirina manganês (III)), imobilizada em sílica que apresentou 49% de epóxido no entanto com baixa seletividade [82].

Resultados inferiores (da ordem de 5-11%) foram obtidos por Jacobs para a epoxidação do cicloexeno usando os complexos Mn(salen) e Mn(pyren) (pyren – bis(2-piridinacarboxialdeído)-1,2-etilenodiimina) imobilizados em zeólita [136]. Resultados melhores foram obtidos por Mayoral e colaboradores usando catalisadores Mn<sup>III</sup>(salen) suportados em argilas (33 a 64% de cicloexenóxido) [218]. Complexos de ferro com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol [69] imobilizados em sílica apresentaram resultados inferiores (7-15% de rendimento cicloexenóxido) aos complexos de manganês imobilizados no mesmo sólido e sob as mesmas condições de reações reportadas neste trabalho.

Foram realizadas reações em meio heterogêneo usando TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidantes frente a epoxidação de cicloexeno. Os resultados com TBHP estão apresentados na Tabela 31.

As reações com TBHP foram realizadas em solução de tolueno com aquecimento (72-75 °C), já que as reações à temperatura ambiente apresentaram rendimentos muito baixos. Nestas condições, os rendimentos de epóxido foram melhores (16-18%) com formação de produtos alílicos nas mesmas proporções às observadas para as reações controle. Outras condições de reação foram estudadas como 1:500:1000 e 1:500:2000 catalisador:oxidante:substrato em quantidade de matéria. No entanto tais modificações não resultaram em aumento significativo dos rendimentos das reações.

**Tabela 31.** Resultados obtidos em reações com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, 72-75 °C, tolueno como solvente, TBHP como oxidante e proporção molar de catalisador: TBHP:cicloexeno 1:100:1000.

Catalisador	Reação Nº	Tempo (h)	% Epóxido <sup>a</sup>	% Cetona <sup>b</sup>	% Álcool <sup>c</sup>
Si-1	1	1	18	10	5
	2	6	18	10	6
SGB-1	3	3	18	8	7
	4	6	17	9	6
SGA-1	5	3	18	5	3
	6	6	17	7	5
Si-2	7	1	19	8	5
	8	6	18	10	6
SGB-2	9	3	17	7	5
	10	6	16	8	7
Si-3	11	1	18	8	7
	12	6	18	10	7
SGB-3	13	3	16	8	5
	14	6	16	8	4
SGA-3	15	3	17	6	4
	16	6	16	7	4
Branco-Si	17	1	2	8	4
	18	6	2	10	4
Branco-SGB	19	3	1	7	3
	20	6	2	9	4
Branco-SGA	21	3	<1	7	4
	22	6	1	9	4

<sup>a</sup>Epóxido = cicloexenóxico; <sup>b</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>c</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol . Rendimento do produto baseado no oxidante; Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

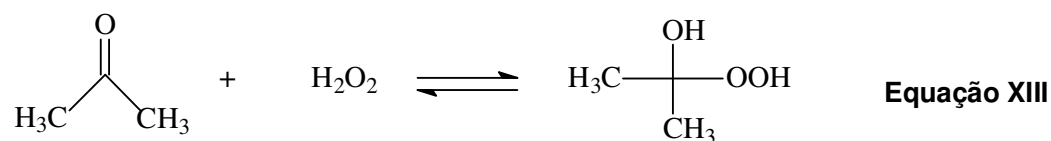
A produção de epóxido utilizando os catalisadores heterogêneos e TBHP como oxidante foi superior à produção de epóxido observada na literatura utilizando alguns complexos de manganês em meio heterogêneo. Os complexos Mn(salen) e Mn(pyren) imobilizados em zeólita apresentaram baixos rendimentos de epóxido entre 0,4 e 1% (em relação ao oxidante adicionado) [136]. Com o complexo Mn(salen) imobilizado em alumina através do processo sol-gel observou-se rendimentos de epóxido entre 4 e 11% [207].

Os compostos binucleares de manganês **1**, **2** e **3** apresentam uma alta atividade frente à decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que dificulta seu uso como oxidante. Em meio homogêneo os rendimentos de oxidação usando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram muito baixos.

Enquanto a decomposição do peróxido é uma característica desejável no contexto de branqueamento de corantes e ação mimética de catalases, por outro lado ela limita dramaticamente os rendimentos na oxidação de substratos orgânicos quando o peróxido é usado como fonte de oxigênio. Geralmente, um excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de no mínimo 100 vezes é requerido para a epoxidação de 1 mol de olefina [135].

Para minimizar a atividade de decomposição de peróxido dos compostos estudados algumas modificações nas condições de reação foram efetuadas como a adição de aditivos conhecidos como mediadores de oxidação (tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1), acetato de amônio, piridina, ácido tricloroacético, Imidazol e ácido acético, por exemplo) [39, 72, 130, 132, 137, 138, 142, 154, 162, 215]. Tem sido relatado na literatura [134, 141, 215] que o uso de alguns solventes, como acetona, por exemplo, minimizam a decomposição do peróxido.

Segundo De Vos [134], para melhorar a eficiência do peróxido de hidrogênio em reações catalisadas pelo sistema Mn-Me<sub>3</sub>tacn, a escolha do solvente utilizado é fundamental para a eficiência do processo de oxidação. A eficiência e a seletividade dependem das condições aplicadas [215]. Na maioria dos solventes, como metanol, isopropanol ou acetonitrila, as eficiências do peróxido são invariavelmente abaixo de 5% e a seletividade é muito pobre em relação à acetona. Porém, em acetona, os rendimentos baseados em peróxido são melhorados consideravelmente devido à formação de um peroxo-hemiacetal (Equação XIII) entre acetona e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



O peroxo-hemiacetal foi facilmente observado através da espectroscopia de <sup>13</sup>C NMR a 273 K, com uma ressonância em 113 ppm característica do grupo C(OH)(OOH). Como resultado deste equilíbrio, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  está pouco disponível para decomposição, minimizando a atividade mimética de catalase. Por outro lado, uma hipótese não descartada é o próprio peroxo-hemiacetal se coordenar ao complexo de Mn e transferir seu átomo de oxigênio ativo. Porém, devido à reversibilidade da equação XII e a alta reatividade da mistura de reação, tais hipóteses são difíceis de serem demonstradas diretamente [134]. Outra

alternativa é o uso de temperaturas baixas para redução da velocidade da reação de desproporcionamento do oxidante [134, 143, 162].

Vários estudos foram feitos para tentar otimizar uma condição de reação usando inicialmente o sólido **SGB-1** como catalisador e  $H_2O_2$  como oxidante. Os resultados estão resumidos na Tabela 32.

**Tabela 32.** Resultados obtidos com o catalisador heterogêneo **SGB-1** frente à oxidação do cicloexeno, acetona como solvente,  $H_2O_2$  como oxidante, temperatura ambiente, reação de 6 horas e com diferentes aditivos.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
<b>SGB-1</b>	1	1:1000:1000:1000 – ácido acético	<1	17	0
	2	1:1000:1000:70 - Piridina	10	<1	0
	3	1:1000:1000:100 – ácido tricloacético	<1	<1	<1
	4	1:1000:1000:1000- acetato de amônio	4	2	<1
	5	1:1000:1000:30 - imidazol	<1	<1	<1
	6	1:1000:1000:100 tampão ácido oxálico/ oxalato de sódio (1:1)	22	<1	<1
<b>Branco-SGB</b>	7	1:1000:1000:100 tampão ácido oxálico/ oxalato de sódio (1:1)	<1	<1	<1

<sup>a</sup>proporção de complexo:  $H_2O_2$ :cicloexeno: aditivos em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>Epóxido = ciclohexenóxido; <sup>c</sup>Cetona = 1-ciclohexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-ciclohexen-3-ol. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Foram feitos estudos em diferentes temperaturas (temperatura ambiente e 0 °C), mas não foram observadas diferenças significativas nos rendimentos. Por essa razão, as reações com os aditivos foram feitas à temperatura ambiente. Diferentes solventes foram usados (acetona, MeCN e mistura de solventes MeCN:DCM (1:1)), mas os melhores resultados foram observados em acetona. De todos os aditivos estudados os melhores resultados foram observados com o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) como mostra a Tabela 32 (reação 6).

Realizou-se um estudo, usando o ácido oxálico e o oxalato de sódio separadamente (Tabela 33, reações 1-2) e foram observados rendimentos de epóxido de <1 e 13%, respectivamente. Com este estudo observou-se que o ácido oxálico (pH=0) e oxalato de sódio (pH=7), usados separadamente não são tão eficientes como quando usados juntos

(pH=3) (Tabela 33, reação 3). Realizou-se também um estudo da variação da quantidade de tampão na reação de catálise (Tabela 33, reações 3-5), relação de quantidade de matéria catalisador:tampão 1:100, 1:200 e 1:1000 e observou-se que o aumento da quantidade de tampão no meio de reação conduz a menores rendimentos (Tabela 33, reação 5).

**Tabela 33.** Resultados obtidos em reações com o catalisador **SGB-1** frente à oxidação do cicloexeno, em acetona, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, à temperatura ambiente, reação de 6 horas e diferentes quantidades de co-catalisador.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	% Epóxido <sup>b</sup>	% Cetona <sup>c</sup>	% Álcool <sup>d</sup>
<b>SGB-1</b>	1	1:1000:1000:100 ácido oxálico pH=0	<1	<1	<1
	2	1:1000:1000:100 - oxalato de sódio pH=7	13	1	<1
	3	1:1000:1000:100 tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) pH=3	22	<1	<1
	4	1:1000:1000:200 – tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) pH=3	11	<1	0
	5	1:1000:1000:1000 – tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) pH=3	<1	<1	<1

<sup>a</sup>proporção de complexo/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/cicloexeno/ aditivos em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>Epóxido = cicloxenóxido; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Após a determinação de que o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) foi o melhor aditivo para as reações levando aos melhores rendimentos, estudos foram realizados para todos os catalisadores heterogêneos, na proporção molar 1:1000:1000:100 catalisador:oxidante:substrato: co-catalisador. Os resultados estão apresentados na Tabela 34.

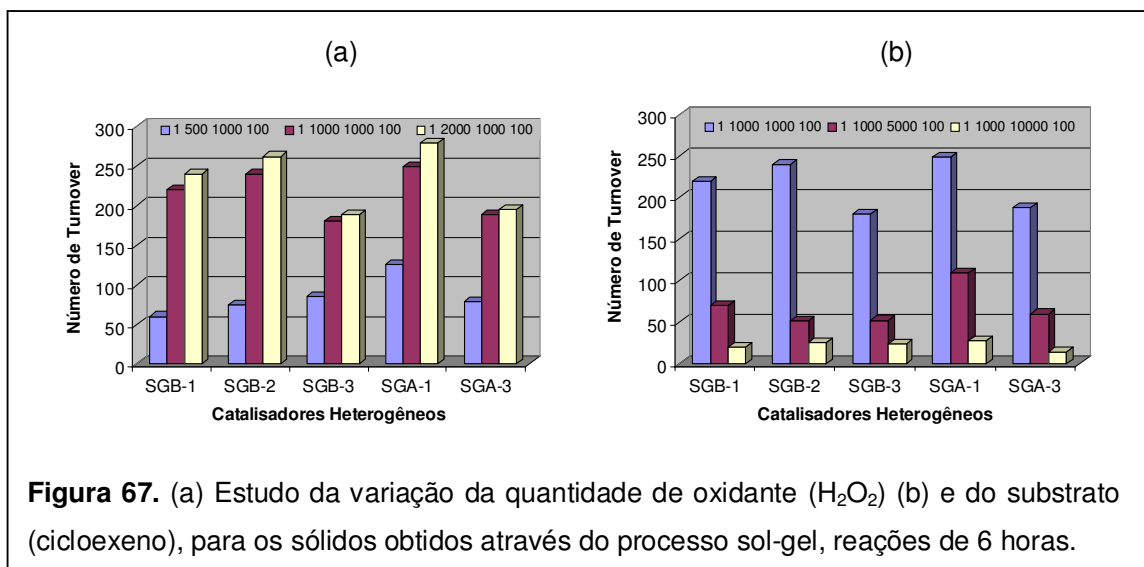
Os catalisadores heterogêneos apresentam um bom desempenho catalítico, visto que as reações controle (Tabela 34, reação 9) apresentaram rendimentos menores que 1%. Os melhores resultados foram observados para os sólidos obtidos pelo processo sol-gel em meios básico e ácido (Tabela 34, reações 4-8). Os sólidos imobilizados em sílica apresentaram rendimentos menores, sendo observada grande evolução de oxigênio mesmo na presença do co-catalisador, o que indica a decomposição do oxidante. Em geral o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta grande decomposição na presença de sílica e outros sólidos frequentemente usados para a imobilização de catalisadores.

**Tabela 34.** Resultados obtidos com os catalisadores heterogêneos frente à oxidação do cicloexeno, acetona como solvente, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, à temperatura ambiente, reação de 6 horas e proporção molar 1:1000:1000:100 catalisador:oxidante:substrato: tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1/1).

Catalisador	Reação N <sup>o</sup>	% Epóxido <sup>a</sup>	% Cetona <sup>b</sup>	% Álcool <sup>c</sup>	TON <sup>d</sup>
Si-1	1	8	<1	<1	80
Si-2	2	13	<1	<1	134
Si-3	3	12	<1	<1	115
SGB-1	4	22	2	<1	220
SGB-2	5	24	2	<1	240
SGB-3	6	18	1	<1	180
SGA-1	7	25	<1	<1	249
SGA-3	8	19	<1	<1	188
Branco-Si, SGB, SGA <sup>e</sup>	9	<1	<1	<1	

Rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>a</sup>Epóxido = cicloexenóxico; <sup>b</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona; <sup>c</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol; <sup>d</sup>TON = número de turnover = razão da quantidade de matéria (mol) formada de produto (epóxido) pela quantidade de matéria de catalisador adicionada; <sup>e</sup>rendimentos dos suportes, todos apresentaram resultados menores que 1. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Com os sólidos obtidos a partir da imobilização pelo processo sol-gel básico e ácido realizou-se um estudo usando outras proporções de reagentes, efetuou-se variações na concentração do oxidante (Figura 67(a)) e também na concentração do substrato (Figura 67(b)). Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 35 e 36 respectivamente.





**Tabela 35.** Resultados obtidos no estudo da variação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente à oxidação do cicloexeno com os catalisadores heterogêneos **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** em acetona, temperatura ambiente, reação de 6 horas e tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1).

<b>Catalisador</b>	<b>Reação N<sup>o</sup></b>	<b>Condição<sup>a</sup></b>	<b>% Epóxido<sup>b</sup></b>	<b>% Cetona<sup>c</sup></b>	<b>% Álcool<sup>d</sup></b>	<b>TON<sup>e</sup></b>
<b>SGB-1</b>	1	1:500:1000:100	12	1	<1	60
	2	1:1000:1000:100	22	2	<1	220
	3	1:2000:1000:100*	12 (24)	<1(1)	<1(2)	240
	4	1:5000:1000:100*	4 (21)	4 (20)	<1 (3)	215
<b>SGB-2</b>	5	1:500:1000:100	15	1	<1	75
	6	1:1000:1000:100	24	2	<1	240
	7	1:2000:1000:100*	14 (29)	<1(<1)	<1(<1)	262
<b>SGB-3</b>	8	1:500:1000:100	17	3	<1	85
	9	1:1000:1000:100	18	1	<1	180
	10	1:2000:1000:100*	10 (20)	<1(<1)	<1(<1)	188
<b>SGA-1</b>	11	1:500:1000:100	23	<1	<1	125
	12	1:1000:1000:100	25	<1	<1	249
	13	1:2000:1000:100*	14 (28)	<1 (<1)	<1 (<1)	279
<b>SGA-3</b>	14	1:500:1000:100	16	<1	<1	79
	15	1:1000:1000:100	19	<1	<1	188
	16	1:2000:1000:100*	9 (19)	<1(<1)	<1 (<1)	195
<b>Branco-SGB, SGA</b>	17	1:500:1000:100	<1	<1	<1	
	18	1:1000:1000:100	<1	<1	<1	
	19	1:2000:1000:100	<1	<1	<1	

<sup>a</sup>proporção de complexo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:cicloexeno: tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1/1) em quantidade de matéria (mol), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>Epóxido = ciclohexenóxido; <sup>c</sup>Cetona = 1-ciclohexen-3-ona ; <sup>d</sup>Álcool = 1-ciclohexen-3-ol . <sup>e</sup> Rendimento calculados em relação ao substrato entre parênteses. <sup>e</sup>TON = número de turnover = razão da quantidade de matéria (mol) formada de produto (epóxido) pela quantidade de matéria de catalisador adicionada. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

De uma forma geral com o aumento do oxidante de 500-2000 (Tabela 35), observa-se aumento no número de turnover, sugerindo que os sólidos obtidos pelo processo sol-gel tanto ácido quanto básico são resistentes a este grande excesso de oxidante.

**Tabela 36.** Resultados obtidos no estudo da variação da concentração de substrato frente à oxidação do cicloexeno com os catalisadores **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** em acetona, temperatura ambiente, reação de 6 horas e tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

Catalisador	Reação Nº	Condição <sup>a</sup>	%	%	%	TON <sup>e</sup>
			Epóxido <sup>b</sup>	Cetona <sup>c</sup>	Álcool <sup>d</sup>	
<b>SGB-1</b>	1	1:1000:1000:100	22	2	<1	220
	2	1:1000:5000:100	7	<1	<1	70
	3	1:1000:10000:100	2	2	1	20
<b>SGB-2</b>	4	1:1000:1000:100	24	2	<1	240
	5	1:1000:5000:100	5	1	<1	51
	6	1:1000:10000:100	2	<1	0	25
<b>SGB-3</b>	7	1:1000:1000:100	18	1	<1	180
	8	1:1000:5000:100	5	1	<1	52
	9	1:1000:10000:100	2	<1	<1	24
<b>SGA-1</b>	10	1:1000:1000:100	25	<1	<1	249
	11	1:1000:5000:100	11	<1	<1	109
	12	1:1000:10000:100	3	<1	<1	28
<b>SGA-3</b>	13	1:1000:1000:100	19	<1	<1	188
	14	1:1000:5000:100	6	<1	<1	60
	15	1:1000:10000:100	1	<1	<1	14
<b>Branco- SGB, SGA</b>	16	1:1000:1000:100	<1	<1	<1	-
	17	1:1000:5000:100	<1	<1	<1	-
	18	1:1000:10000:100	<1	<1	<1	-

<sup>a</sup>proporção molar de complexo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:cicloexeno: tampão ácido oxálico/ oxalato de sódio (1:1), rendimento do produto baseado no oxidante; <sup>b</sup>Epóxido = cicloexenóxico; <sup>c</sup>Cetona = 1-cicloexen-3-ona; <sup>d</sup>Álcool = 1-cicloexen-3-ol. <sup>e</sup>TON = número de turnover - calculado pela razão entre a quantidade de matéria (mol) formada de produto (epóxido) e a quantidade de matéria de catalisador adicionada. Os resultados representam média em no mínimo duplicatas.

Variando a concentração do cicloexeno no meio de reação (Tabela 36), observou-se que com o aumento da concentração do substrato, o rendimento de epóxido diminuiu drasticamente de 25 para 1,0%. O baixo rendimento de epóxido pode estar associado ao efeito de bloqueamento do centro catalítico devido ao excesso de substrato na reação.

Tanto no estudo da variação do oxidante quanto do substrato, o comportamento dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel foi muito semelhante.

Os catalisadores heterogêneos **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** apresentaram bons resultados frente à oxidação do cicloexeno com peróxido de hidrogênio como oxidante, na presença do tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1/1). Apresentaram resultados superiores ao observado para o complexo  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2](\text{PF}_6)_2$  em meio heterogêneo (TON = 20 e rendimento = 17%) [219], superiores também ao observado para complexos binucleares de ferro ( $\text{H}_3\text{bbppnol}$ ) imobilizados em sílica (rendimentos <1%) [69]. Resultados melhores foram observados para complexos de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  com ligantes bases de Schiff intercalados em argilo-minerais (Montmorilonita) (rendimento de epóxido de 42%) [220] e imobilizados em sílica (rendimentos de epóxido entre 35-68%) [221].

Em meio homogêneo, para os complexos  $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$  são observados números de turnovers entre 37-290 [132, 134]. Os catalisadores heterogêneos **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3**, apresentaram valores de turnovers similares aos dos complexos  $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$ , mas com a vantagem da possibilidade de reutilização do sólido catalítico. Os sólidos **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** ao final das reações apresentaram o mesmo aspecto físico antes e depois das reações sugerindo a manutenção do sistema catalítico mesmo após seu uso em condições oxidantes. Essa observação indica a possibilidade de reutilização dos sólidos, mas o estudo de reciclagem não foi efetuado.

Shul'pin [154] observou que a presença de ácido acético, ou outros ácidos carboxílicos, aumentam o potencial catalítico de oxidação dos complexos binucleares de manganês (IV)  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  [24], de forma que até mesmo alcanos, puderam ser oxidados com peróxido de hidrogênio [71, 129]. Sem um ácido carboxílico, o complexo  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  em solução de acetonitrila, e à temperatura ambiente, não catalisa a oxidação de hidrocarbonetos (atividade mimética como oxigenase), mas catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio a oxigênio molecular e água (atividade mimética como catalase) [71]. A importância de um tampão carboxilato para este catalisador foi também demonstrada alguns anos depois para a oxidação de grupos benzílicos [130]. O papel dos ácidos carboxílicos parece consistir em transformar o complexo  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  em  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\text{OH})]^+$ , o qual reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar espécies binucleares altamente ativas como  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{V}}$  [72]. Segundo Shul'pin [154] o ácido acético protona uma das pontes oxo entre os dois centros de manganês (IV) no complexo  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  deixando uma posição vazia em um dos átomos de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Nesta posição liga-se uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o acetato serve como um receptor de próton. Em etapa seguinte o radical  $\text{HOO}^\bullet$  é eliminado e tem-se a formação da espécie cataliticamente ativa  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{OH})]^{2+}$  (Esquema 2, Item 1.5.2.1).

Durante a última década o uso de aditivos foram os principais responsáveis pela melhora na atividade catalítica do complexo  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}$  em reações de catálise de oxidação. Entre as várias abordagens feitas, o uso de ácidos carboxílicos provou

ser o mais efetivo tanto suprimindo o desproporcionamento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como no controle da atividade e seletividade do sistema catalítico. Feringa e colaboradores [132, 133] relataram que os ácidos carboxílicos têm mais de um papel frente à ativação das propriedades catalíticas do complexo  $[(\text{Me}_3\text{-tacn})_2\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ , isto é, como uma fonte de próton para facilitar a redução do complexo (através do  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e como um ligante em ponte que promove estabilização do complexo cataliticamente ativo  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$  bis( $\mu$ -carboxilato). Os ácidos carboxílicos melhoram a seletividade do composto binuclear de manganês (IV)  $\text{Me}_3\text{-tacn}$  para cis-di-hidroxilação e epoxidação.

De Vos e colaboradores [137] reportam que uma quantidade catalítica do tampão ácido oxálico/oxalato de sódio aumenta fortemente a atividade catalítica do sistema  $\text{MnSO}_4\text{-Me}_3\text{-tacn-H}_2\text{O}_2$  em reações de epoxidação. No sistema de De Vos o ácido trifluoracético, e especialmente o ácido acético, mostraram-se muito ruins como co-catalisadores (os rendimentos de produto foram 15 e <1%, respectivamente). Com a adição de ácido fumárico, ácido oxálico e oxalato de sódio os rendimentos foram 57, 94 e 70%, respectivamente. Com o ácido de oxálico, a reação é lenta, mas as eficiências são excelentes (>94%). A reação é rápida com oxalato de sódio como um co-catalisador, mas tem uma eficiência mais baixa. Porém, um excelente efeito tanto na velocidade como na eficiência da reação (>99%) foram obtidos quando o tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1) foi acrescentado a 0,7 mmol de 1-hexeno e 1 mol  $\text{MnSO}_4\text{-Me}_3\text{-tacn}$ . No entanto, o mecanismo da reação não é proposto.

As reações com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença do tampão ácido oxálico/oxalato de sódio (1:1), catalisadas pelos sólidos **SGB-1**, **SGB-2**, **SGB-3**, **SGA-1** e **SGA-3** apresentaram atividade catalítica e alta seletividade para a produção de epóxido (Tabela 34, reações 4-8). Estes resultados sugerem que o mecanismo de reação pode ocorrer via clivagem heterolítica, envolvendo espécies de alta valência. No entanto, esta proposta será melhor discutida no item 4.6.3.2 através de estudos por espectroscopia eletrônica e EPR.

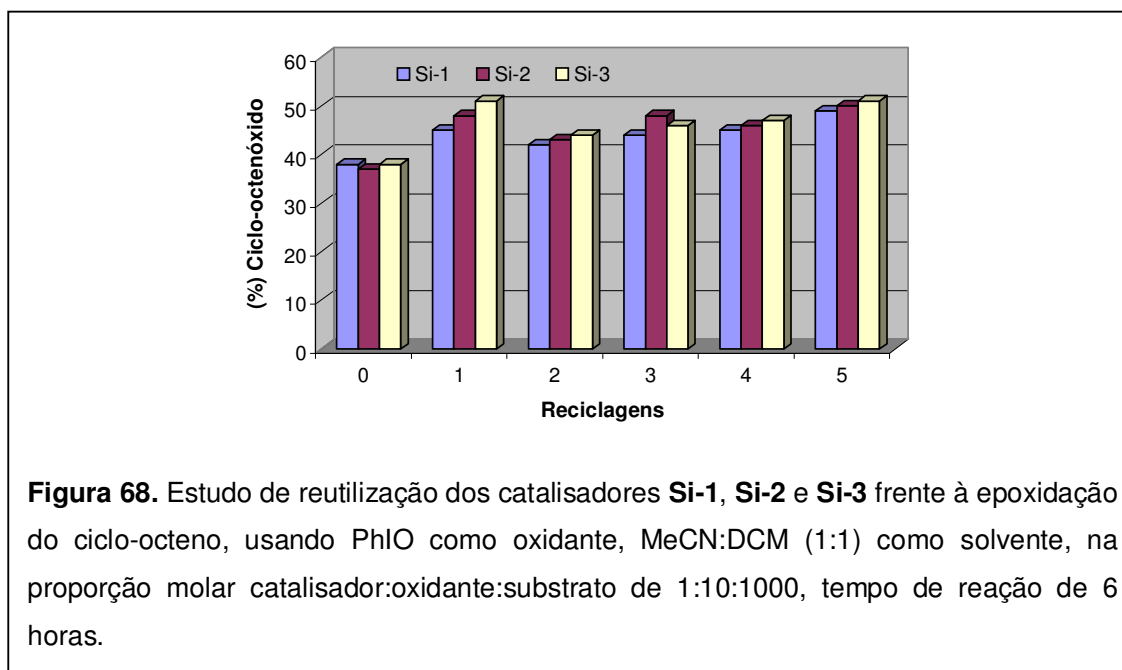
#### 4.6.2.3 Estudo de reutilização dos catalisadores heterogêneos

A separação do catalisador dos produtos de reação, bem como sua reutilização, é uma grande dificuldade para sistemas catalíticos homogêneos [96]. A grande vantagem da catálise heterogênea é propiciar a recuperação para posterior reutilização do sólido catalítico. O estudo da possibilidade de reutilização dos catalisadores é muito importante, pois pode também auxiliar na compreensão da estabilidade do catalisador durante o ciclo catalítico.

Após os ensaios de catálise apontar a condição mais favorável para a reação de epoxidação dos substratos ciclo-octeno e cicloexeno, procedeu-se ao estudo de reutilização dos catalisadores preparados. Os catalisadores utilizados no estudo de reciclagem foram os imobilizados em sílica (**Si-1**, **Si-2** e **Si-3**) e os obtidos pelo processo sol-gel básico (**SGB-1**, **SGB-2** e **SGB-3**). As reações foram executadas nas condições de razão molar catalisador:oxidante:substrato 1:10:1000 usando PhIO como oxidante e 1:100:1000 com TBHP.

#### 4.6.2.3.1 Estudo de reutilização dos catalisadores usando PhIO como oxidante

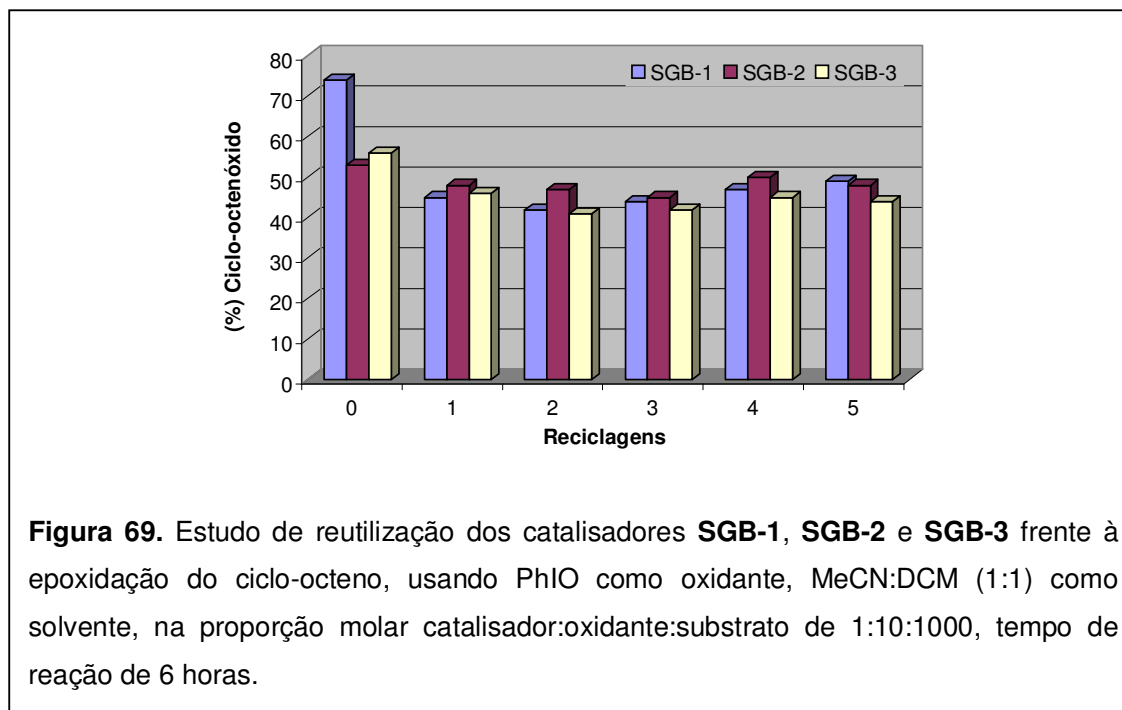
Utilizando o PhIO como oxidante as reações foram efetuadas na mistura de solventes MeCN:DCM (1:1), 6 horas de reação e temperatura ambiente. Os resultados obtidos com ciclo-octeno para os compostos imobilizados em sílica e sol-gel estão resumidos nos gráficos representados nas Figuras 68 e 69 respectivamente.



Os resultados obtidos na reutilização com os sólidos **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** mostram um pequeno aumento no rendimento, o que pode indicar uma ativação de sítio catalíticos após a primeira reação de catálise e o processo de recuperação do catalisador. Assis e colaboradores [207] realizaram estudos de reciclagem com o catalisador Mn(salen)

imobilizado em matriz de alumina pelo processo sol-gel e também observaram um pequeno aumento do rendimento dos produtos nas reutilizações.

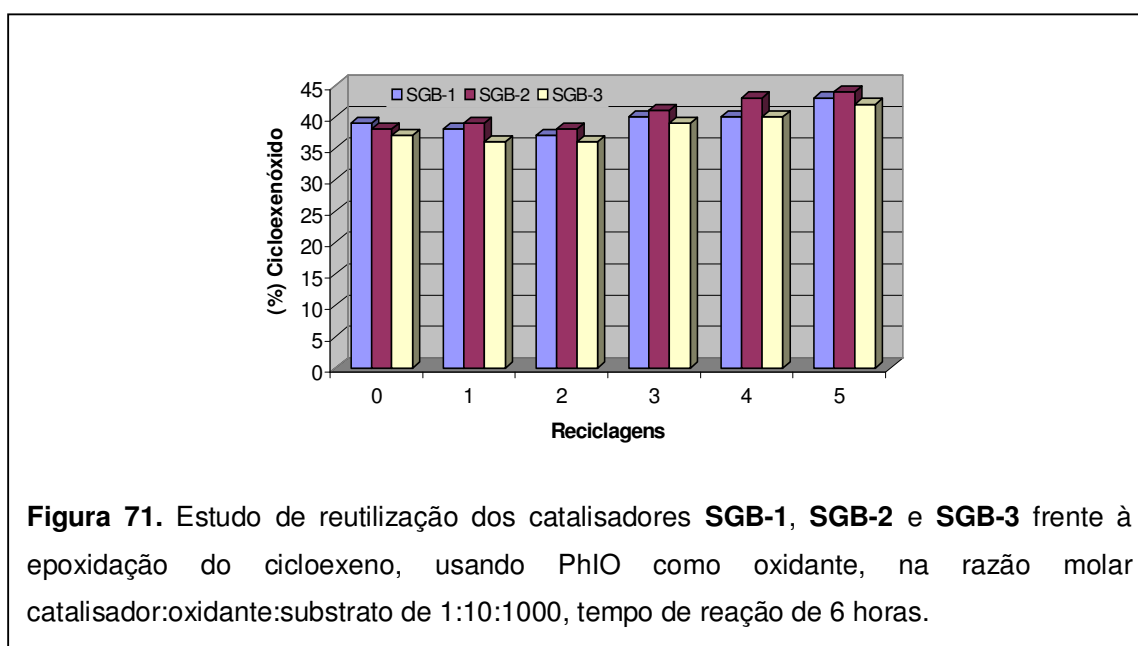
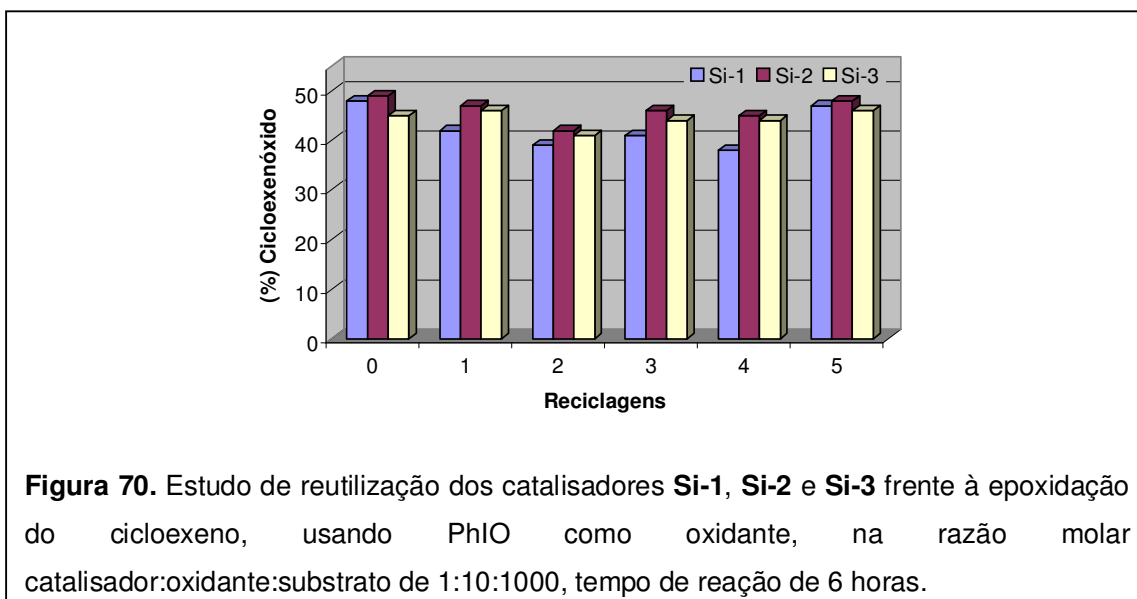
Com os sólidos **SGB-1**, **SGB-2** e **SGB-3** os rendimentos de epóxido se mantiveram durante as cinco reutilizações. Destaca-se a primeira reação com o sólido **SGB-1** (Figura 69, reciclagem 0). Mesmo após varias repetições da mesma reação o resultado se manteve na faixa de 70%, mas na primeira reutilização o rendimento se assemelha aos dos outros catalisadores heterogêneos.



No estudo de reutilizações os resultados se mantiveram com uma diferença de  $\pm 5\%$  de uma utilização para outra, variação esta aceitável levando-se em consideração o erro experimental.

Os resultados obtidos com cicloexeno, com os compostos imobilizados em sílica e sol-gel estão resumidos nos gráficos representados nas Figuras 70 e 71 respectivamente.

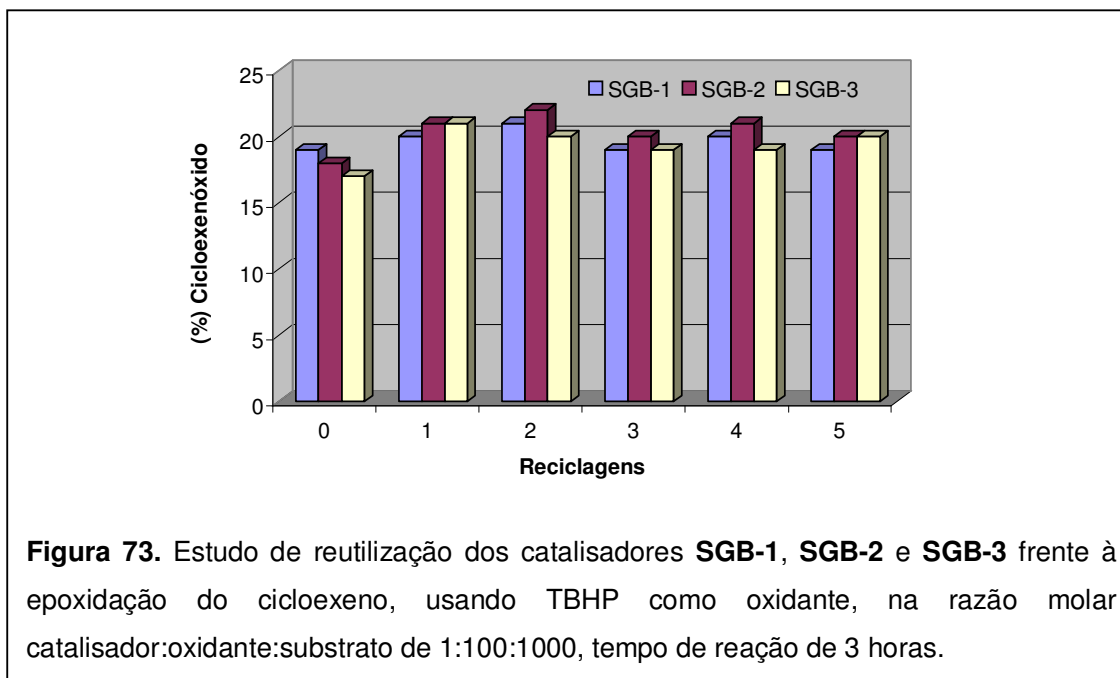
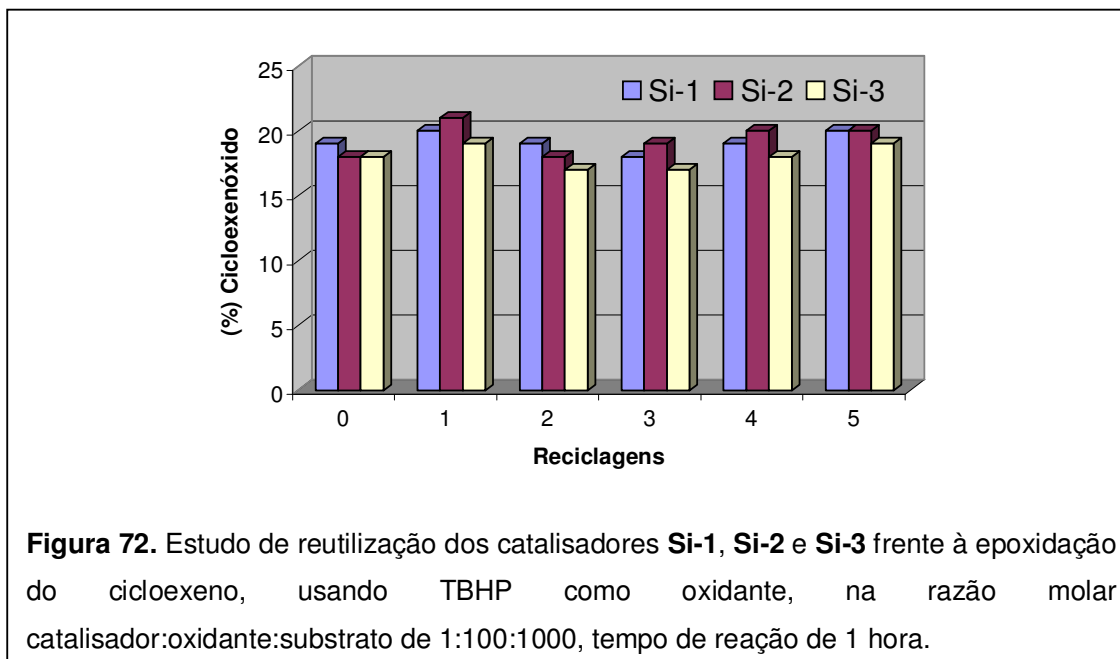
Os resultados de reciclagem com cicloexeno, utilizando PhIO como oxidante, apresentaram um comportamento semelhante ao observado com ciclo-octeno. Com os sólidos **Si-1**, **Si-2** e **Si-3** os rendimentos se mantiveram durante as reutilizações com pequenas diferenças. Com os sólidos **SGB-1**, **SGB-2** e **SGB-3**, observou-se um aumento no rendimento de uma reação para outra, e esse aumento foi mantido nas cinco reutilizações.



#### 4.6.2.3.2 Estudo de reutilização dos catalisadores usando TBHP como oxidante

Nos estudos de reutilização dos catalisadores heterogêneos, com TBHP como oxidante o solvente utilizado nas reações foi tolueno, 1 hora de reação para os compostos imobilizados em sílica e 3 horas para os imobilizados em sol-gel básico e temperatura entre 72 e 75 °C. Os estudos de reciclagem foram realizados apenas com cicloexeno, visto que os rendimentos frente à epoxidação do ciclo-octeno foram baixos.

Os resultados obtidos com cicloexeno para os compostos imobilizados em sílica e sol-gel básico, usando TBHP como oxidante estão apresentados nas Figuras 72 e 73 respectivamente.





Os estudos de reciclagem, com TBHP frente à epoxidação do cicloexeno, foram realizados também com tempo de reação de 6 horas, mas os resultados foram muito semelhantes aos apresentados em 1 e 3 horas para os compostos imobilizados e sílica e sol-gel básico.

Em geral os catalisadores heterogêneos apresentaram rendimentos muito próximos. Nenhuma perda significativa na atividade catalítica dos catalisadores imobilizados foi observada quando comparado com amostra inicial mostrando que a reutilização dos nossos catalisadores é possível.

### **4.6.3 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos *in situ***

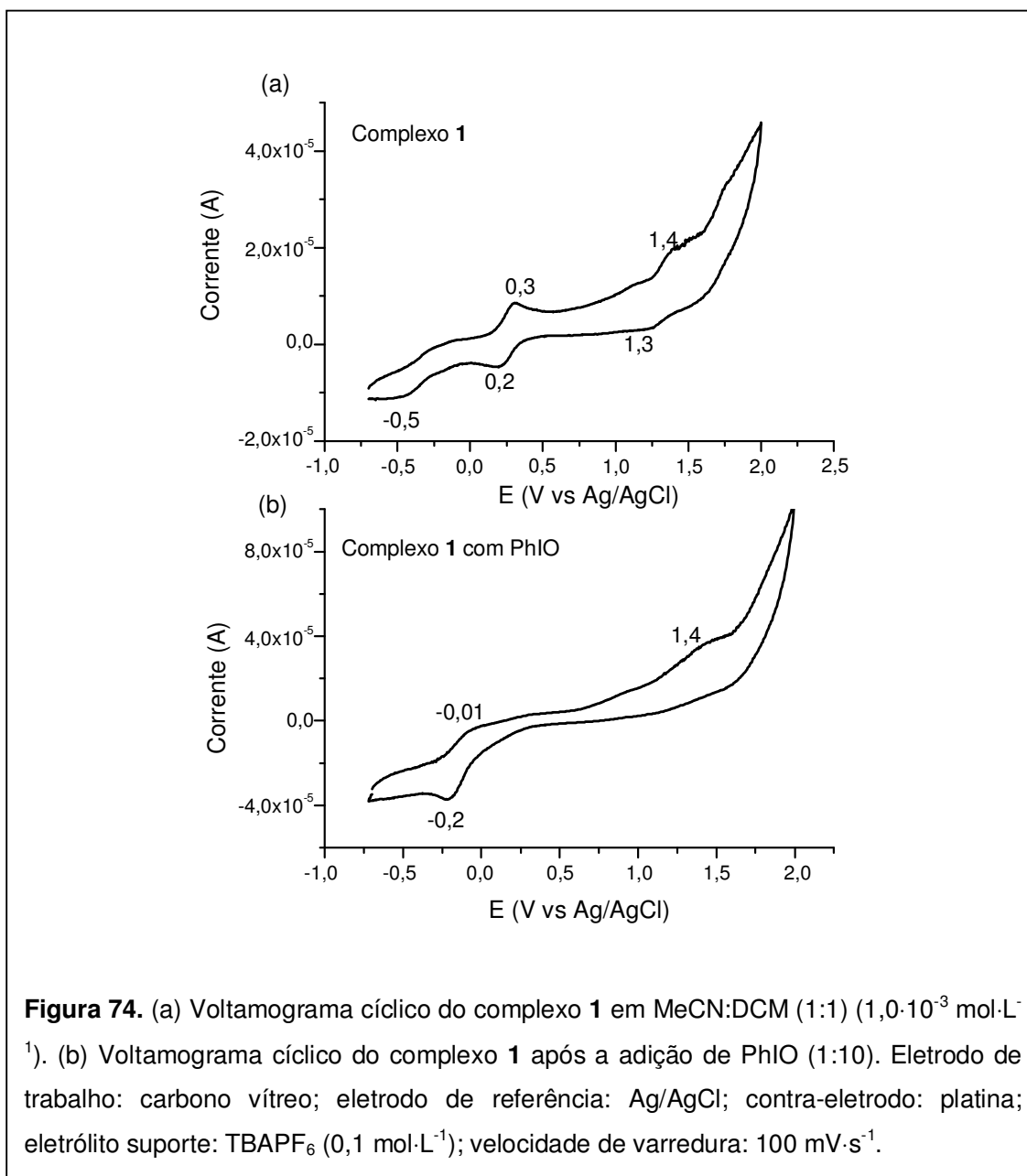
Para investigar as possíveis espécies intermediárias ativas formadas nas reações dos complexos com os oxidantes PhIO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as reações foram acompanhadas através de medidas de espectroscopia eletrônica, EPR e voltametria cíclica.

#### **4.6.3.1 Estudos eletroquímicos e espectroscópicos *in situ* com PhIO como oxidante**

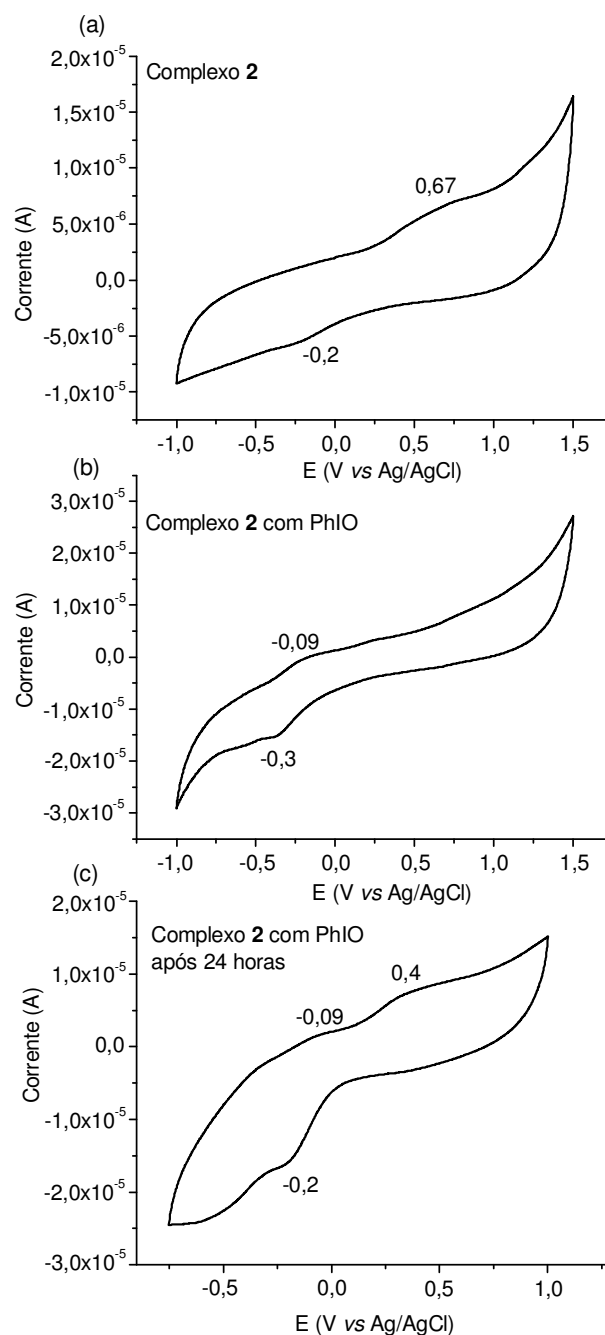
##### **4.6.3.1.1 Estudos eletroquímicos**

A reatividade dos compostos **1**, **2** e **3** frente ao oxidante (PhIO) foi acompanhada através de estudos de eletroquímica. Foram realizados estudos dos complexos na presença apenas do oxidante na proporção molar 1:10 complexo :PhIO e também dos complexos na presença do substrato e do oxidante na proporção molar 1:10:1000 complexo:PhIO:substrato. Nos estudos na presença do substrato, o mesmo foi adicionado ao meio de reação antes do oxidante, mas não foram observadas diferenças no perfil do voltamograma com a presença do substrato. O substrato também foi adicionado ao meio de reação ao final dos estudos realizados com o oxidante, mas também não foram observadas diferenças no comportamento eletroquímico dos complexos nessas condições.

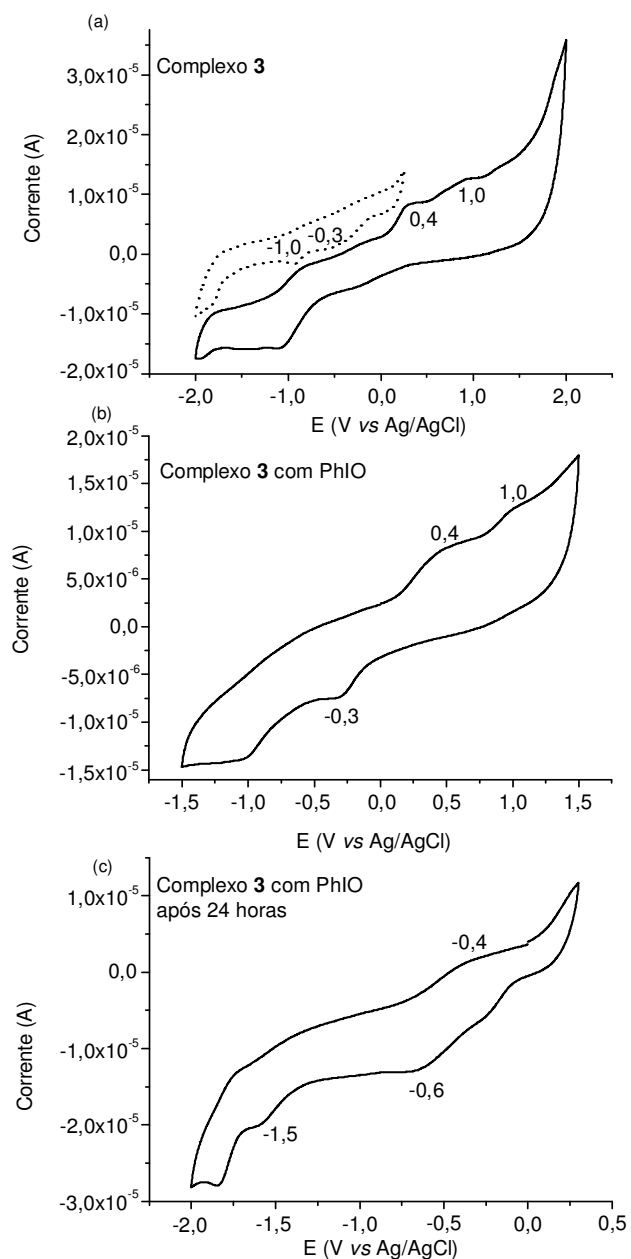
A adição do oxidante nas soluções dos compostos **1**, **2** e **3** em MeCN:DCM (1:1), promoveu o escurecimento das soluções com o passar do tempo. A adição do PhIO na solução do complexo **1** promoveu uma mudança nos potenciais observados. A onda atribuída ao processo  $Mn^{II}Mn^{III} \rightarrow Mn^{III}Mn^{III}$  desapareceu (Figura 74(a)) e um novo pico apareceu em -0,2 V com o processo de oxidação correspondente -0,01 V (Figura 74(b)) [165].



O composto 2 não apresenta processos de oxirredução bem definidos (Figura 75(a)) que permitam uma atribuição, mas após a adição do oxidante observou-se um pico em -0,3 V com o processo de oxidação correspondente em -0,09 V (Figura 75(b)). Após 24 horas da adição do oxidante (Figura 75(c)) obteve-se um voltamograma cíclico muito similar ao obtido minutos após a adição do oxidante.



**Figura 75.** a) Voltamograma cíclico do complexo 2 em MeCN:DCM (1:1) ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); b) Voltamograma cíclico do complexo 2 após adição do PhIO (1:10); c) Voltamograma cíclico do complexo 2 após 24 horas da adição do PhIO (1:10). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub> ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); velocidade de varredura:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 76.** a) Voltamograma cíclico do complexo **3** em MeCN:DCM (1:1) ( $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); b) Voltamograma cíclico do complexo **3** após adição do PhIO (1:10); c) Voltamograma cíclico do complexo **3** após 24 horas da adição do PhIO (1:10). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub> ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); velocidade de varredura:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

O composto **3**, assim como o composto **2**, também não apresenta processos de oxirredução bem definidos (Figura 76(a)), que permitam alguma atribuição segura. O comportamento eletroquímico do composto **3** difere do observado para o composto **1**, o qual apresenta a mesma esfera de coordenação, mas com um dos centros de manganês reduzido ( $Mn^{II}$ ). Comportamentos similares seriam esperados para os compostos **1** e **3**. A diferença em seus comportamentos eletroquímicos pode ser atribuída a uma substituição dos ligantes acetato (que apresentam maior labilidade quando ligados a centros de Mn em estados de oxidação mais altos) por moléculas de solvente da solução usada no experimento com o composto **3**. Após a adição do oxidante na solução do composto **3** não se observou diferenças significativas no voltamograma cíclico (Figura 76(b)). Observou-se alguma alteração no voltamograma após 24 horas da adição do oxidante (Figura 76(c)). O pico de redução em -0,3 V desapareceu, com o aparecimento de dois novos picos, um de redução em -0,6 V e outro de oxidação em -0,4 V.

Processos eletroquímicos com potenciais próximos aos observados nos experimentos com os compostos **1**, **2** e **3** têm sido atribuídos à redução  $Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III}$  com ligantes oxo coordenados ao manganês, como  $Mn=O$  ou  $Mn-O-Mn$ , de complexos bem caracterizados com ligantes base de Schiff -fenol [78, 110, 207, 222-224].

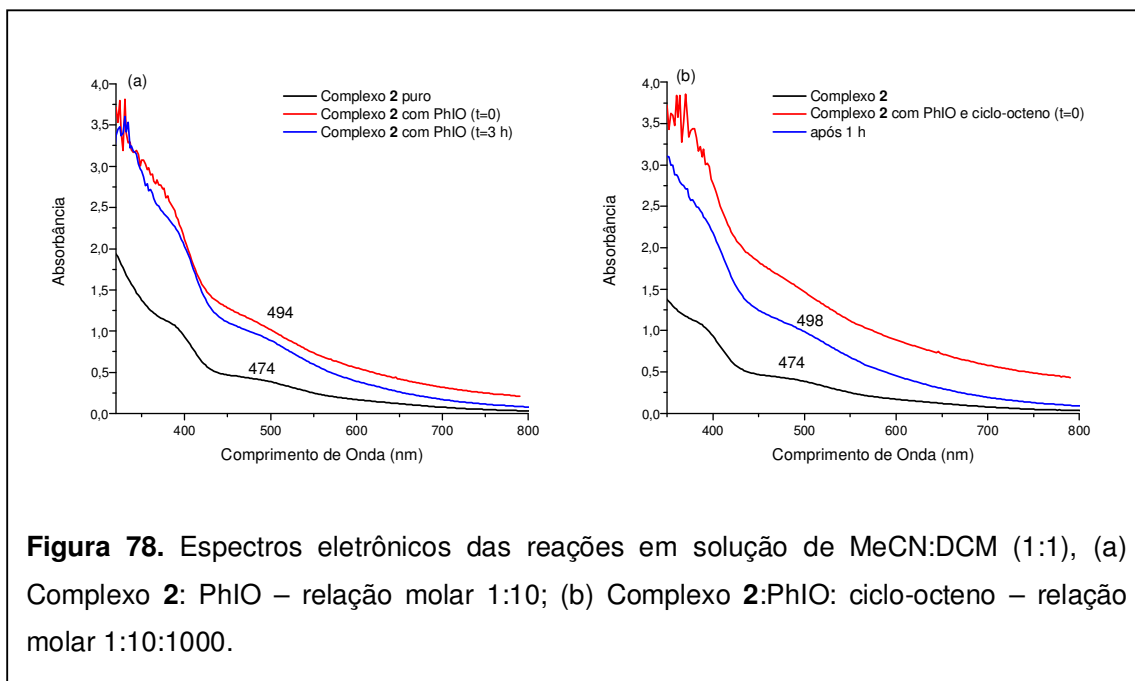
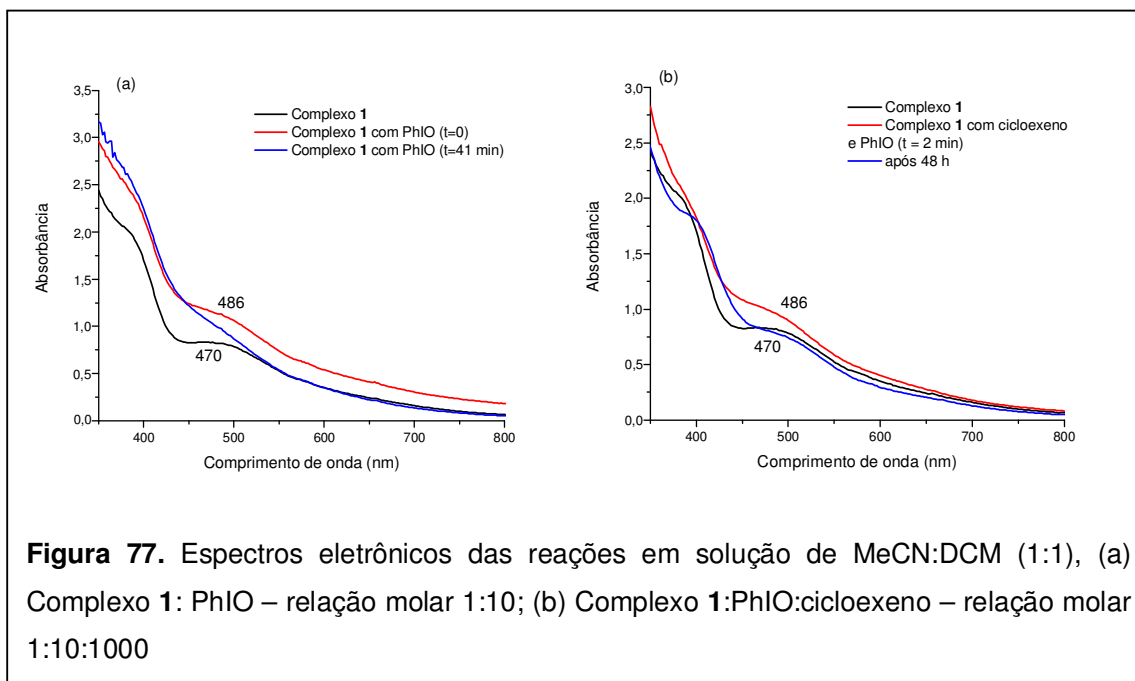
#### 4.6.3.1.2 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os estudos por espectroscopia eletrônica com os compostos **1**, **2** e **3** foram realizados em solução de MeCN:DCM (1:1), na presença de PhIO e dos substratos ciclo-octeno e cicloexeno. Foram realizados estudos na presença do complexo e do oxidante na relação molar 1:10 e também na presença do complexo, oxidante e substrato relação molar 1:10:1000.

Após a adição de PhIO, a cor da solução dos complexos **1**, **2** e **3** mudou para marrom escuro, o que também foi observado nos experimentos acompanhados por voltametria cíclica. Um aumento na intensidade das bandas foi observado, indicando a oxidação dos centros metálicos. O aumento da absorbância e o deslocamento das bandas características de cada complexo após a adição do PhIO é atribuído em estudos similares descritos na literatura à formação de espécies metal-oxo como  $Mn^{IV}=O$  [212].

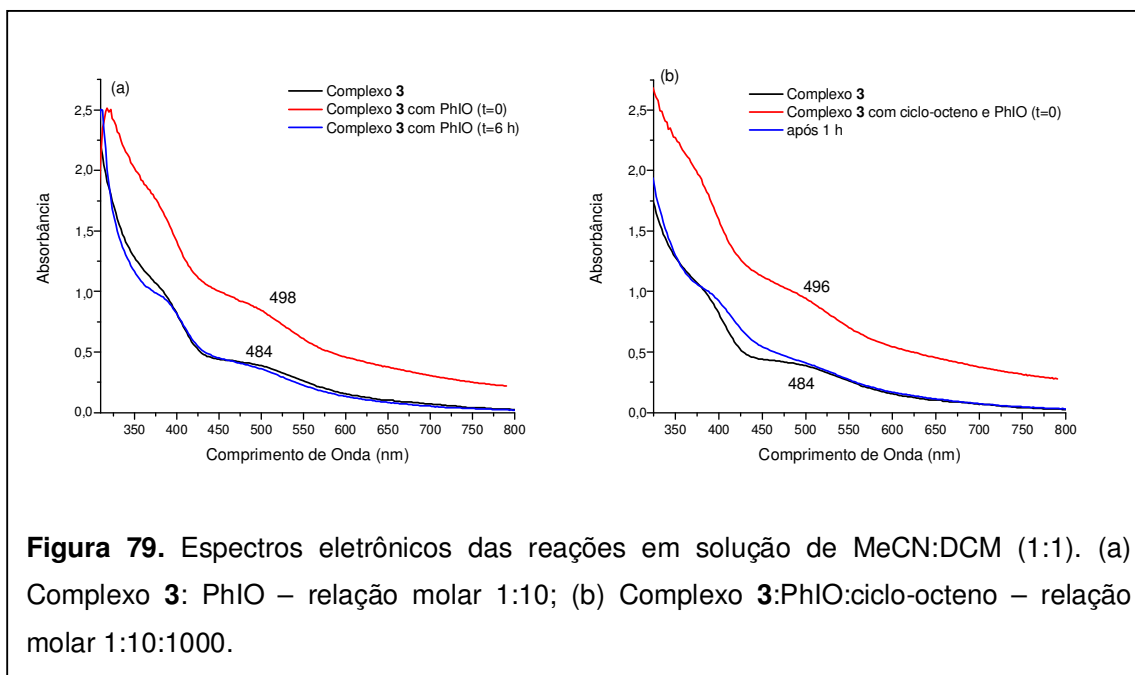
O máximo de absorbância observado em 470 nm para o composto **1** apresentou um deslocamento para 486 nm e um aumento na intensidade foi observado (Figura 77(a)). Após 40 minutos de acompanhamento a absorbância retornou ao nível inicial, embora sem o mesmo perfil de espectro observado para o composto **1**. O mesmo comportamento foi observado para complexos de manganês(III)-salen [93, 102, 225], complexos binucleares de

Mn<sup>II</sup> com ligantes base de Schiff [110, 212] e complexos de Mn-Me<sub>3</sub>tacn [130]. Na presença de cicloexeno foi observado o mesmo comportamento (Figura 77(b)), mas depois de 48 horas o espectro observado é muito similar ao do complexo inicial, o que indica que o complexo **1** pode ter sido restabelecido na solução.



Para o complexo **2** a adição do oxidante tanto na presença (Figura 78(b)), quanto na ausência do substrato (Figura 78(a)), resultou em espectros com absorbâncias maiores do que a inicial indicando a manutenção da espécie em uma forma mais oxidada mesmo após algumas horas de reação.

O complexo **3** apresentou um comportamento similar ao observado para o complexo **1**. O máximo de absorbância observado em 484 nm para o composto **3** apresentou um deslocamento para 498 nm (Figura 79(a)) na presença do oxidante e para 496 nm (Figura 79(b)) na presença do oxidante e do substrato.



Dos três compostos estudados, o composto **3** apresentou maior resistência ao meio oxidante (Figura 79(a)). Na presença do oxidante após 6 horas de reação, o perfil de espectro obtido é muito semelhante ao do complexo **3** puro, e na presença do substrato e do oxidante o perfil do espectro é restabelecido após 1 hora (Figura 79(b)).

O estudo por espectroscopia eletrônica foi realizado com ambos os substratos (ciclo-octeno e cicloexeno), e os complexos apresentaram um comportamento muito semelhante na presença destes dois substratos, sugerindo que os mecanismos de reação de oxidação do ciclo-octeno e cicloexeno, em nossos sistemas, envolvem as mesmas espécies catalíticas.

#### 4.6.3.1.3 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica

As possíveis alterações estruturais dos complexos **1**, **2** e **3**, na presença de PhIO e do substrato, foram acompanhadas por EPR, nas mesmas condições das reações de catálise. Realizou-se um estudo de soluções contendo o complexo e o oxidante (PhIO) na relação molar 1:10, e outro estudo de soluções do complexo, PhIO e substrato (ciclo-octeno) na relação molar 1:10:1000 fazendo medidas em tempos regulares por 7 horas.

A espectroscopia de EPR mostrou-se uma ferramenta muito importante no estudo dos nossos sistemas catalíticos. Apesar das espécies  $Mn^{III}$ ,  $Mn^V$  serem silenciosas à técnica de EPR, e as espécies de valência mista serem, em muitos casos, de difícil detecção a 77 K, a formação de complexos de manganês em outros estados de oxidação, que são ativos frente à técnica, permitem a avaliação do envolvimento destas espécies durante a reação.

Os espectros de EPR das soluções iniciais dos três compostos a 77 K não apresentam sinais intensos. Apenas para o composto **1** em solução de MeCN:DCM (1:1) foi observado sinais largos (Figura 80(a)), atribuídos a uma sobreposição de todos os possíveis estados de spin ( $S=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$  e  $9/2$ ). O espectro obtido em 10 K (Figura 26) apresentou um sinal com 21 linhas hiperfinas em  $g \approx 2,0$ , resultante do estado fundamental  $S=1/2$ , típico de um centro de valência mista  $Mn^{II}Mn^{III}$ . Sinais similares para outros complexos  $Mn^{II}Mn^{III}$  também só foram observados em temperaturas muito baixas (4-10 K) [226-230].

**Tabela 37.** Acoplamentos hiperfinos e giromagnéticos efetivos obtidos através de simulação para a espécie  $Mn^{III}Mn^{IV}$  formada através da reação do composto **1** com PhIO e ciclo-octeno a 77 K.

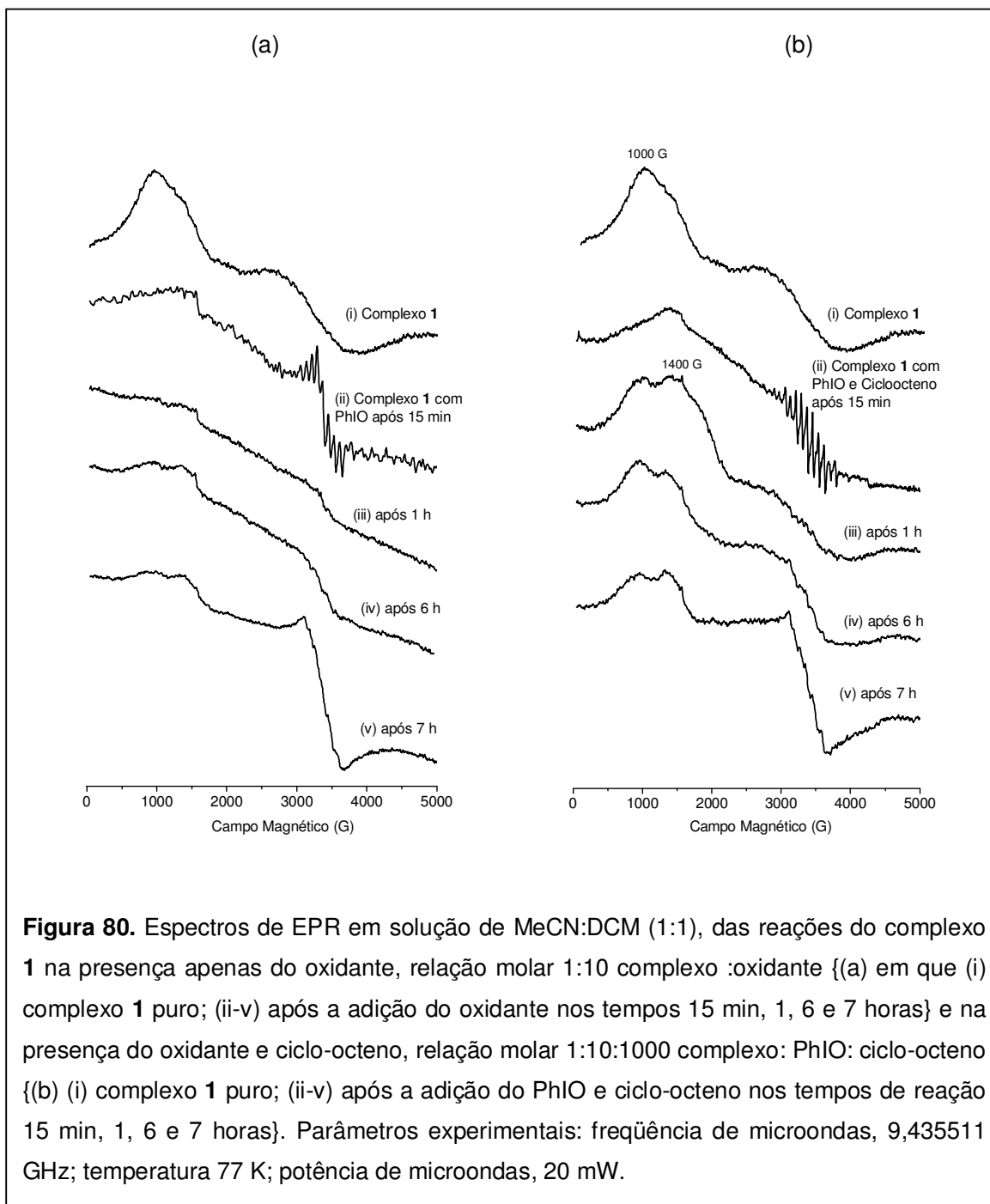
	Acoplamentos Hiperfinos / mT				Acoplamentos giromagnéticos				L. linha/ mT <sup>c</sup>
	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$A_{iso}^a$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}^b$	
Mn(III)	16,582	15,474	9,7499	13,935	2,00747	2,00382	1,98308	1,99813	2,1992
Mn(IV)	8,3618	8,0749	7,8506	8,0957					

<sup>a</sup> $g_{iso}$  referente a média  $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z)/3$ ; <sup>b</sup> $A_{iso} = (A_x + A_y + A_z)/3$ ; <sup>c</sup>L. linha - largura de linha;

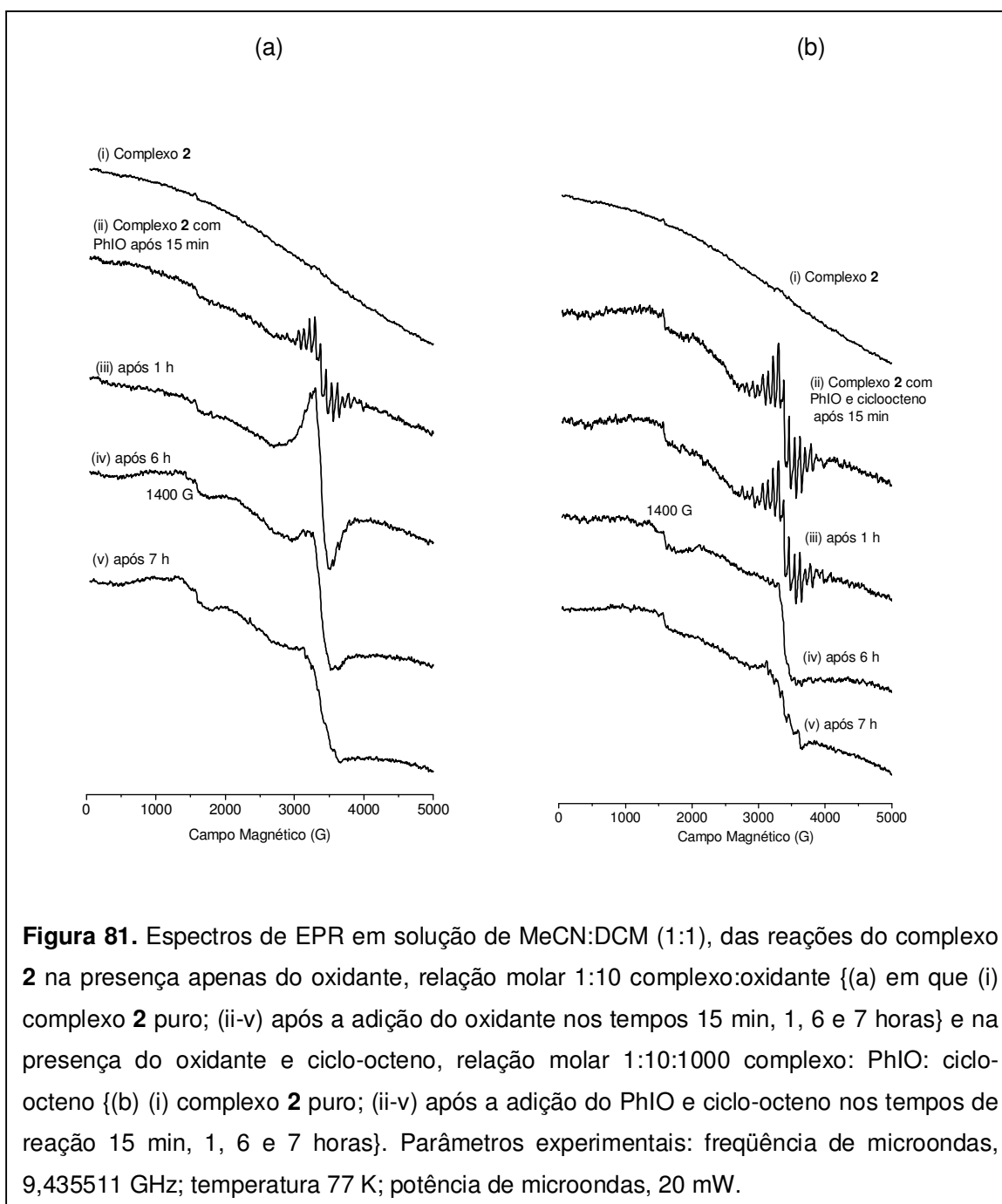
Para os três compostos, tanto na presença apenas do oxidante, como do oxidante e substrato, após 15 min da adição dos mesmos a solução do complexo observou-se um sinal com 16 linhas hiperfinas em  $g=2,0$  com largura de 1260 G (Figuras 80, 81 e 82 (a,b)(ii)), que são característica de complexos binucleares de valência mista  $Mn^{III}Mn^{IV}$  com um fraco acoplamento magnético entre os centros de manganês [119, 144, 230, 231]. O espectro



multilinear foi simulado usando um spin efetivo  $S=1/2$ , resultante do acoplamento antiferromagnético  $Mn^{III} - Mn^{IV}$ ,  $S=2$  e  $S=3/2$  respectivamente (Figura 83). Foi obtido para o complexo binuclear  $Mn^{III}Mn^{IV}$  um tensor  $g$  anisotrópico em acordo a outros descritos na literatura [232]. Dois tensores  $A$  anisotrópicos hiperfinos foram determinados e atribuídos ao centro de manganês com valências diferentes (Tabela 37).



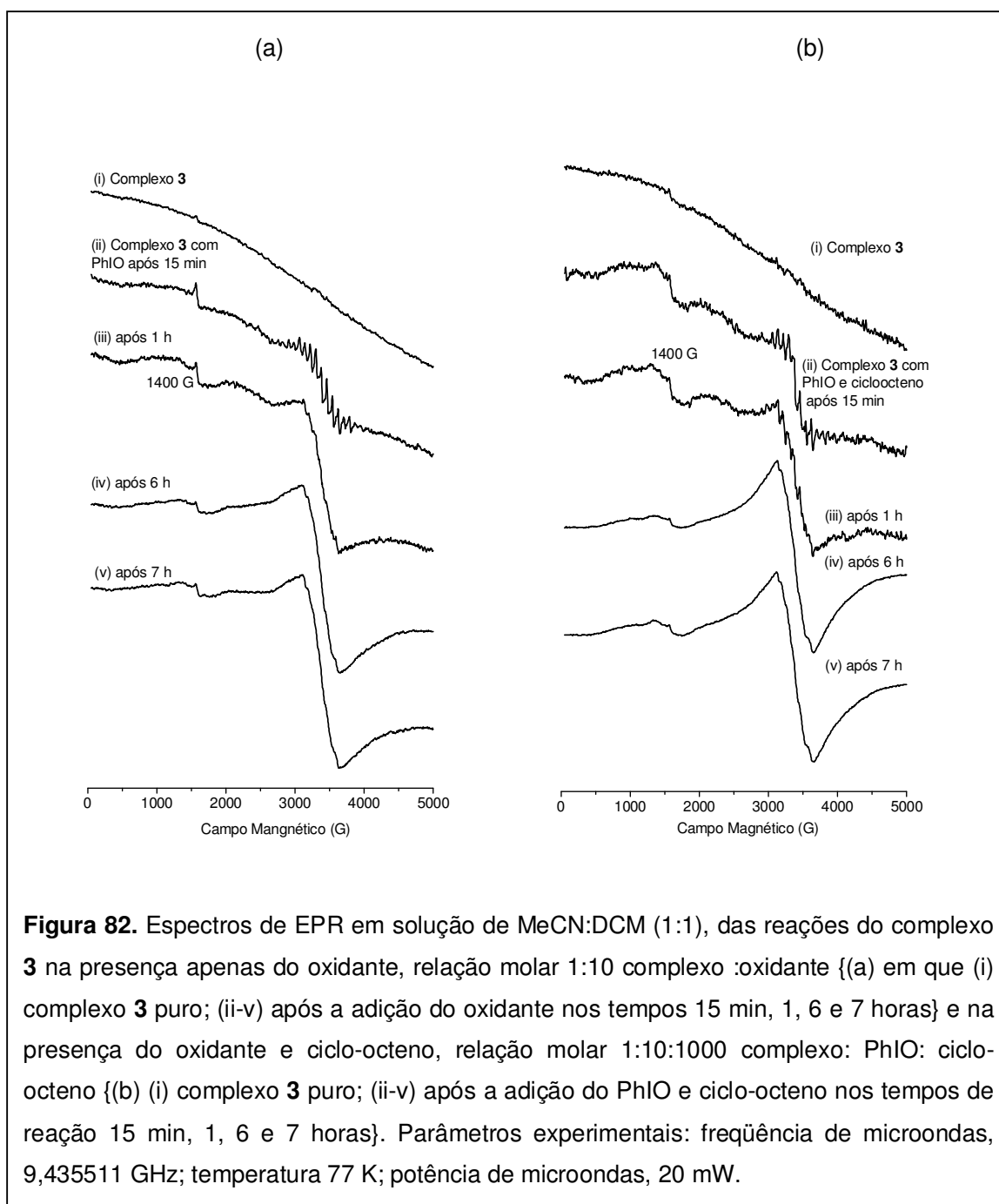
**Figura 80.** Espectros de EPR em solução de MeCN:DCM (1:1), das reações do complexo **1** na presença apenas do oxidante, relação molar 1:10 complexo :oxidante {(a) em que (i) complexo **1** puro; (ii-v) após a adição do oxidante nos tempos 15 min, 1, 6 e 7 horas} e na presença do oxidante e ciclo-octeno, relação molar 1:10:1000 complexo: PhIO: ciclo-octeno {(b) (i) complexo **1** puro; (ii-v) após a adição do PhIO e ciclo-octeno nos tempos de reação 15 min, 1, 6 e 7 horas}. Parâmetros experimentais: frequência de microondas, 9,435511 GHz; temperatura 77 K; potência de microondas, 20 mW.



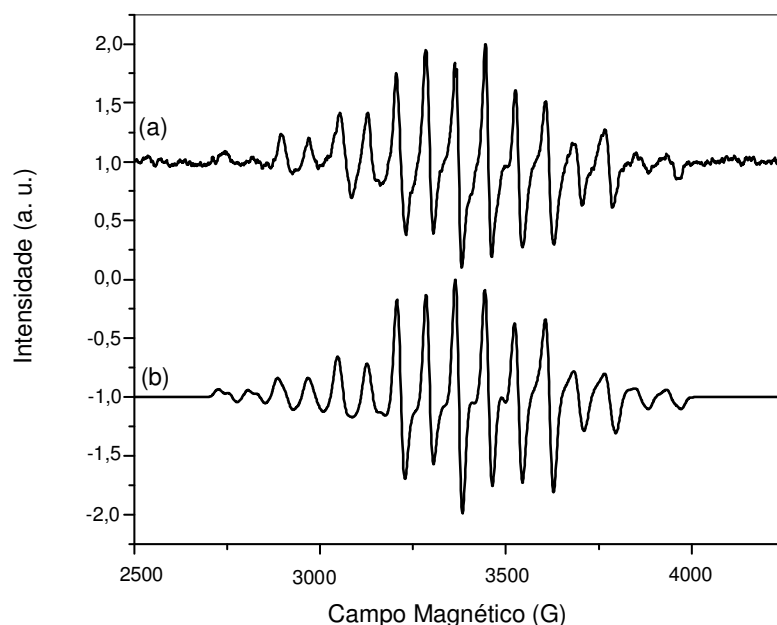
Com base na simulação do espectro multilinear, no aumento da absorvância observada nos espectros eletrônicos, e pela descrição de comportamentos similares de compostos descritos na literatura [133, 144, 194, 233, 234], os sinais observados são atribuídos a um centro de valência mista  $Mn^{III}Mn^{IV}$ . O sinal dessa espécie é pouco intenso, indicando que apenas parte da amostra transformou-se nessa espécie.

A intensidade do sinal multilinear diminuiu na primeira hora de reação, com o aparecimento de um sinal largo em  $g=2,0$  e um sinal pouco intenso na região de 1400 G

( $g \approx 4,7$ ), os quais são observados até 6 horas de reação. Adam e colaboradores [104] atribuíram sinais de  $g \approx 2,0$  e  $g \approx 5,0$  a uma espécie  $Mn^{IV}(\text{salen})$  formada pela reação do PhIO com  $Mn^{III}(\text{salen})$ . As mesmas atribuições também foram feitas por outros autores [144, 233, 234]. Após sete horas de reação para os compostos **1** e **2** (Figuras 80 e 81 (a,b)(v)) um sinal com seis linhas hiperfinas apareceu em  $g=2,0$  que é típico de espécies de  $Mn^{II}$  magneticamente isoladas [4, 194].



**Figura 82.** Espectros de EPR em solução de MeCN:DCM (1:1), das reações do complexo **3** na presença apenas do oxidante, relação molar 1:10 complexo :oxidante {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do oxidante nos tempos 15 min, 1, 6 e 7 horas} e na presença do oxidante e ciclo-octeno, relação molar 1:10:1000 complexo: PhIO: ciclo-octeno {(b) (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do PhIO e ciclo-octeno nos tempos de reação 15 min, 1, 6 e 7 horas}. Parâmetros experimentais: frequência de microondas, 9,435511 GHz; temperatura 77 K; potência de microondas, 20 mW.



**Figura 83.** Espectro da solução congelada da espécie binuclear  $Mn^{III}Mn^{IV}$ ; Experimental (a) e simulado (b); Parâmetros experimentais: frequência de microonda, 9,435511 GHz; temperatura 77 K; amplitude de modulação do campo, 3,6 G; potência de microonda, 20 mW; tempo de conversão, 655,36 ms por ponto; constante de tempo 2,62 s e 2048 pontos de resolução.

Reações de oxidações com  $Mn^{III}(\text{salen})$  e iodosilarenos têm sido extensivamente estudadas por Jacobsen [235], Adam [104], Collman [225], Nam [78] e colaboradores e estes estudos indicam a presença de adutos formados pelo complexo manganês e o oxidante ( $Mn^{III}\text{-OIPh}$ ), além do envolvimento de múltiplos oxidantes na transferência de oxigênio. Um complexo  $Mn^V=O$  tem sido proposto como a espécie ativa por Kochi para sistemas porfirínicos e  $Mn(\text{salen})$  [102, 225]. Infelizmente, como citado anteriormente, espécies  $Mn^{III}$  e  $Mn^{IV}$  são inativos pela técnica de EPR. A participação de um intermediário  $Mn^{IV}(\text{salen})$  também foi evidenciada por Adam em sistemas com diclorometano como solvente com a formação das espécies  $Mn^{IV}OCl$  ou  $Mn^{IV}=O$  responsáveis pela transferência de cloro ou oxigênio [104].

Muitos estudos usando um mono-doador de oxigênio como o PhIO indicam que uma espécie metal-oxo de alta valência é formada como uma espécie intermediária durante a reação de oxidação. Em nosso sistema a formação preferencial de epóxido, os estudos por

espectroscopia eletrônica e os espectros de EPR nos levam a esperar espécies intermediárias de alta valência, provavelmente  $Mn^V=O$ ,  $Mn^{IV}=O$  ou ainda a presença do aduto  $Mn^{III}-OIPh$  como observado para várias porfirinas e complexos de não-porfirínicos [70, 78, 97, 104, 130, 234-236]. A labilidade dos grupos acetato em ponte pode liberar pontos de coordenação para o átomo de oxigênio. A espécie binuclear  $Mn^{III}Mn^{IV}$  observada pode estar sendo formada através da transferência de elétrons do centro de  $Mn^V$  ao centro  $Mn^{III}$  formando um complexo não reativo  $\mu$ -oxo. Um mecanismo semelhante foi proposto para o  $Mn(salen)$  por Kochi [102] e para outros sistemas binucleares em reações de oxidação.

No estudo realizado por espectroscopia de EPR as soluções na presença (Figuras 80, 81 e 82 (b)) e na ausência do substrato (Figuras 80, 81 e 82 (a)) apresentaram o mesmo perfil indicando o mesmo comportamento e envolvendo as mesmas espécies.

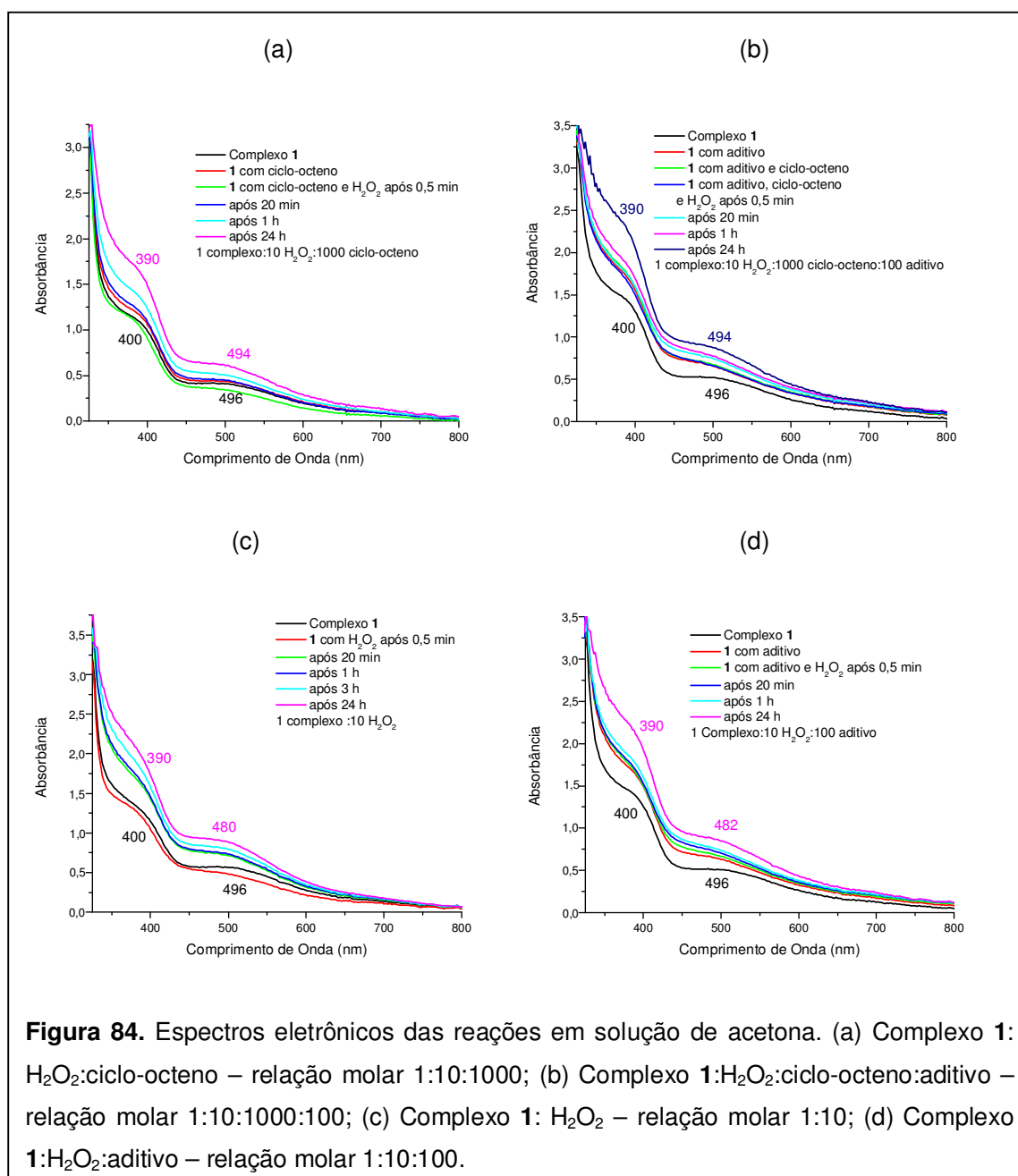
Realizamos um estudo frente à epoxidação do ciclo-octeno catalisada pelo composto **1** na proporção molar 1:10:1000 complexo:PhIO:ciclo-octeno em que o desenvolvimento das reações foi acompanhado por EPR e ao final da reação (6 horas) as quantidades de produto formadas foram analisadas por cromatografia gasosa. Em uma reação adicionamos o ciclo-octeno no início da reação (reação 1) e na outra (reação 2) o ciclo-octeno foi adicionado após 2 horas de reação. Não observamos diferenças entre as reações 1 e 2 no perfil dos espectros de EPR, mas sim nos rendimentos das reações com formação de aproximadamente 50% de epóxido na reação 1 e 10% na reação 2. Este estudo foi realizado em duplicada e os resultados foram reprodutíveis. Estes resultados indicam que a espécie gerada pela reação do oxidante e do complexo, nos primeiros instantes de reação, é uma das responsáveis pela ação catalítica. Quando o substrato não é adicionado junto com o oxidante a espécie cataliticamente ativa deve decair para uma espécie inativa e o rendimento da reação é similar ao observado para reações controle (na ausência do catalisador).

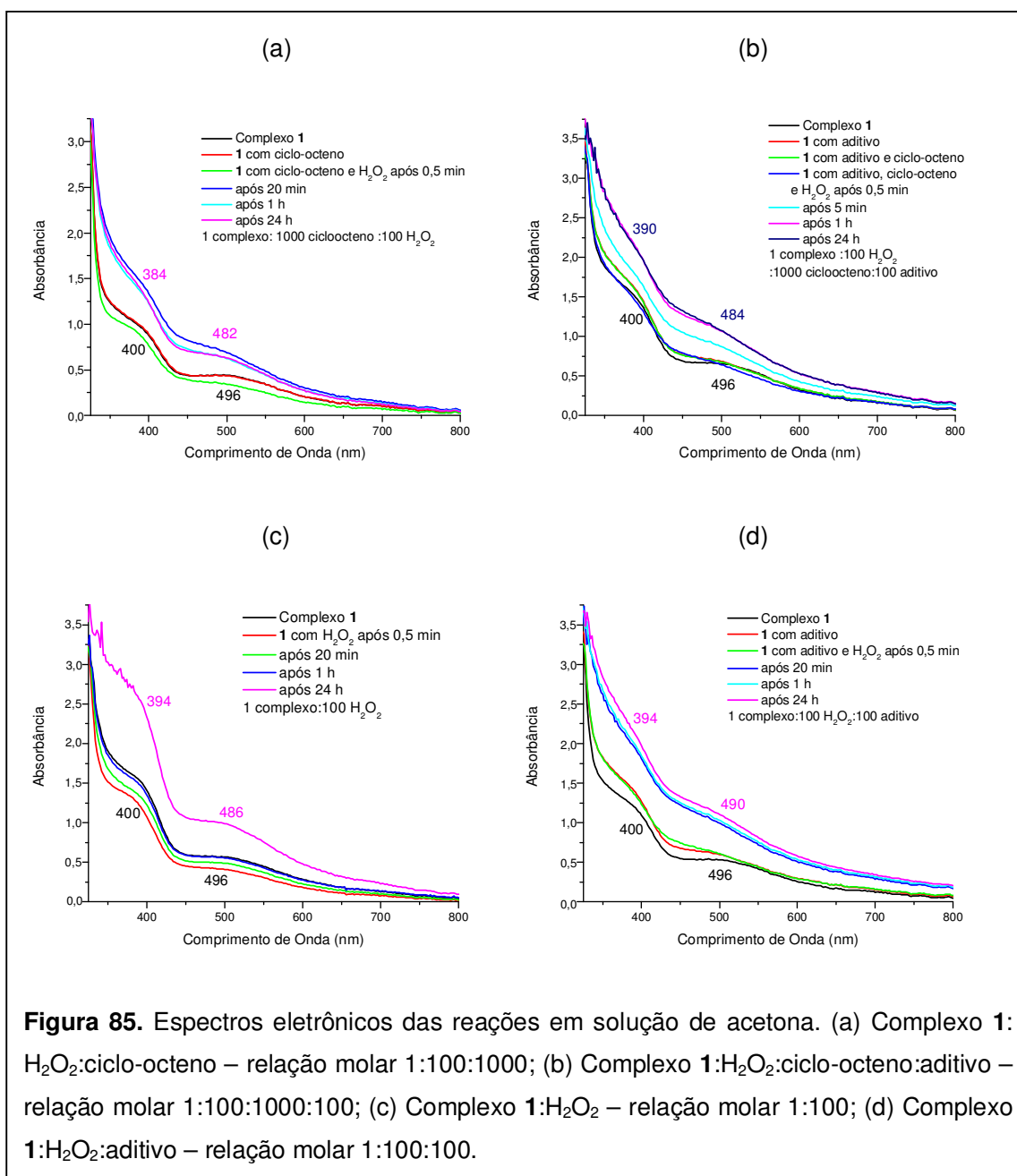
#### 4.6.3.2 Estudos espectroscópicos *in situ* com peróxido de hidrogênio como oxidante

As reações dos complexos **1**, **2** e **3** com peróxido de hidrogênio na presença e na ausência do aditivo (tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)) não foram acompanhadas através de estudos eletroquímicos, devido a presença de água (aditivo e peróxido de hidrogênio) inviabilizando o estudo.

#### 4.6.3.2.1 Estudos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os estudos por espectroscopia eletrônica com os compostos **1**, **2** e **3** foram realizados em solução de acetona na presença de peróxido de hidrogênio (com e sem aditivo) e na presença do ciclo-octeno e peróxido de hidrogênio (com e sem aditivo). Foram realizados estudos na presença dos complexos e do oxidante nas relações molares 1:10, 1:100 e 1:1000 e os resultados são apresentados nas Figuras 84 a 87 apenas para o composto **1**, uma vez que os três compostos apresentaram comportamentos similares.



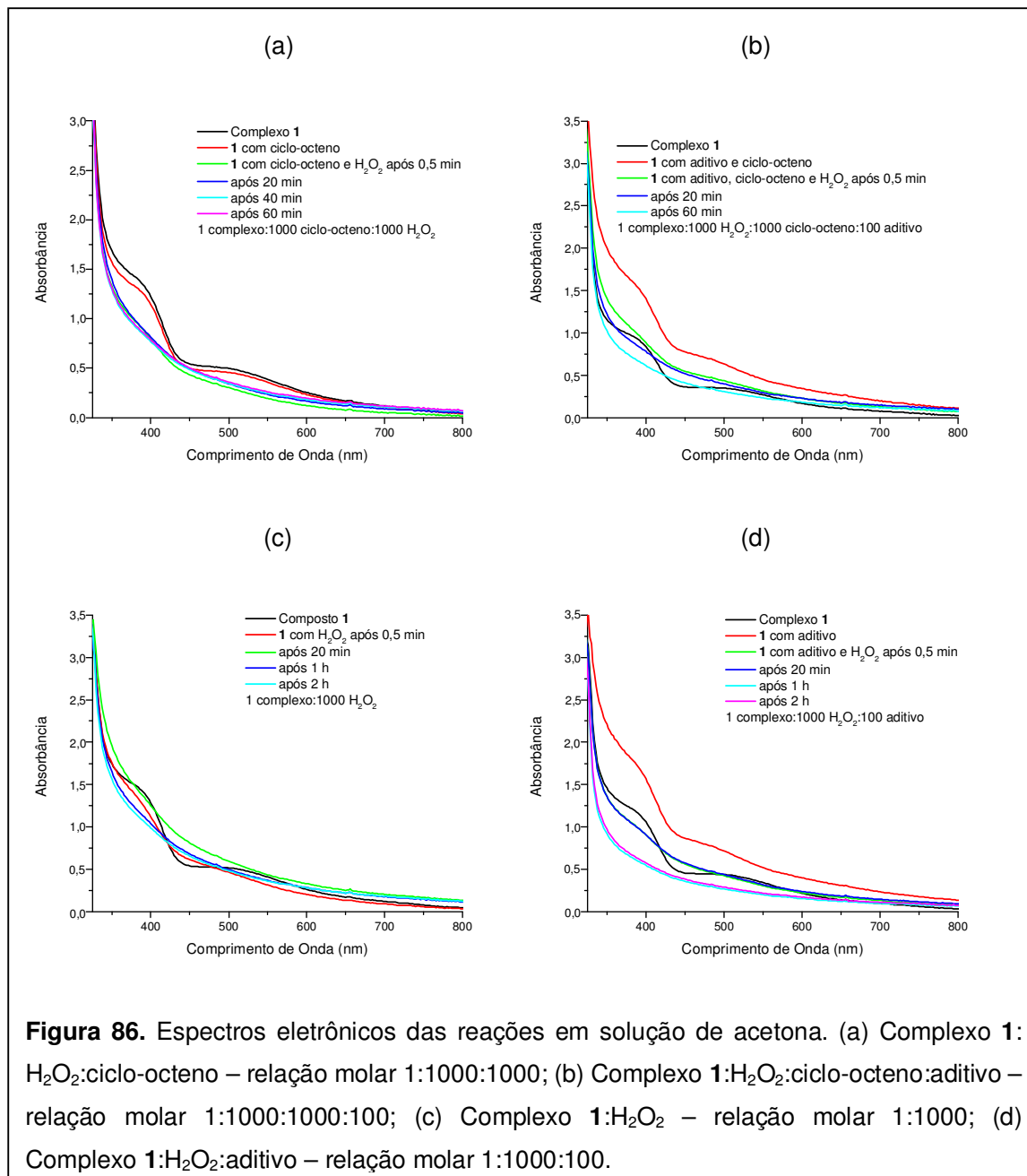


**Figura 85.** Espectros eletrônicos das reações em solução de acetona. (a) Complexo 1:  $\text{H}_2\text{O}_2$ :ciclo-octeno – relação molar 1:100:1000; (b) Complexo 1: $\text{H}_2\text{O}_2$ :ciclo-octeno:aditivo – relação molar 1:100:1000:100; (c) Complexo 1: $\text{H}_2\text{O}_2$  – relação molar 1:100; (d) Complexo 1: $\text{H}_2\text{O}_2$ :aditivo – relação molar 1:100:100.

As quantidades de substrato e aditivo foram mantidas constantes 1:1000:100 complexo:ciclo-octeno:aditivo (tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)).

Após a adição do tampão e do oxidante, a cor da solução dos complexos 1, 2 e 3 mudou para marrom escuro. A adição do substrato não promoveu mudanças nos espectros eletrônicos dos complexos, mas a adição do aditivo na solução dos complexos promoveu um aumento na intensidade das bandas (Figuras 84, 85, 86 (b,d)). Após a adição do oxidante, mesmo na ausência do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1), nas condições

1:10 e 1:100 (complexo:oxidante), também foi observado um aumento na intensidade das absorvâncias e um pequeno deslocamento das bandas características dos complexos. A intensificação das bandas, com a manutenção do perfil característico do espectro, indica processos de oxidação, mas com manutenção da estrutura inicial.



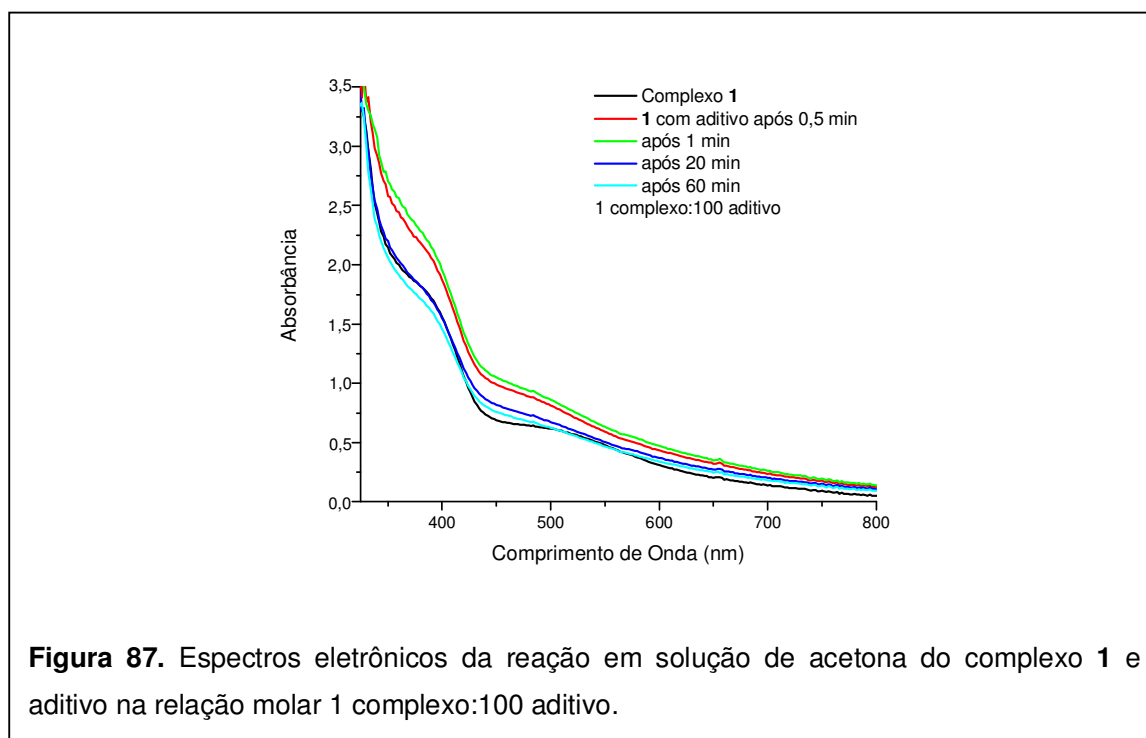
Comportamento similar foi observado Srinivas e colaboradores [130] em estudos espectroscópicos para investigar as espécies ativas envolvidas na oxidação benzílica de



aromáticos com peróxido de hidrogênio e catalisada por complexos de manganês com o ligante  $\text{Me}_3\text{-tacn}$  na presença de diferentes tampões carboxilatos. Os autores propõem a oxidação complexo ( $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ ) com a coordenação do grupo oxalato na forma de um ânion radical ( $\text{C}_2\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Aumento das intensidades de bandas de absorção e seu deslocamento após a adição do oxidante e do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1), também tem sido atribuído à formação de espécies metal-oxo como as espécies  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$  [212].

Para os três complexos durante 24 h de reação observa-se um aumento progressivo da absorvância, mas com um perfil de espectro muito similar ao do complexo puro, tanto na proporção 1:10 como na 1:100 complexo: oxidante. Na proporção molar 1:1000 complexo **1**: oxidante (Figura 86) observou-se a diminuição das intensidade das absorvâncias, com um perfil de espectro bem diferente do complexo **1** puro, indicando mudança da estrutura do complexo.

Realizou-se um estudo do comportamento do complexo apenas na presença do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) na relação molar 1:100 complexo:aditivo. Este estudo foi feito com os três compostos. Na Figura 87 são apresentados os espectros obtidos com o composto **1**. Para os três complexos observou-se que após a adição do aditivo a intensidade da absorvância aumenta, mas minutos depois começa a cair, mostrando que sem a presença do oxidante a espécie na forma oxidada não se mantém.



**Figura 87.** Espectros eletrônicos da reação em solução de acetona do complexo **1** e aditivo na relação molar 1 complexo:100 aditivo.

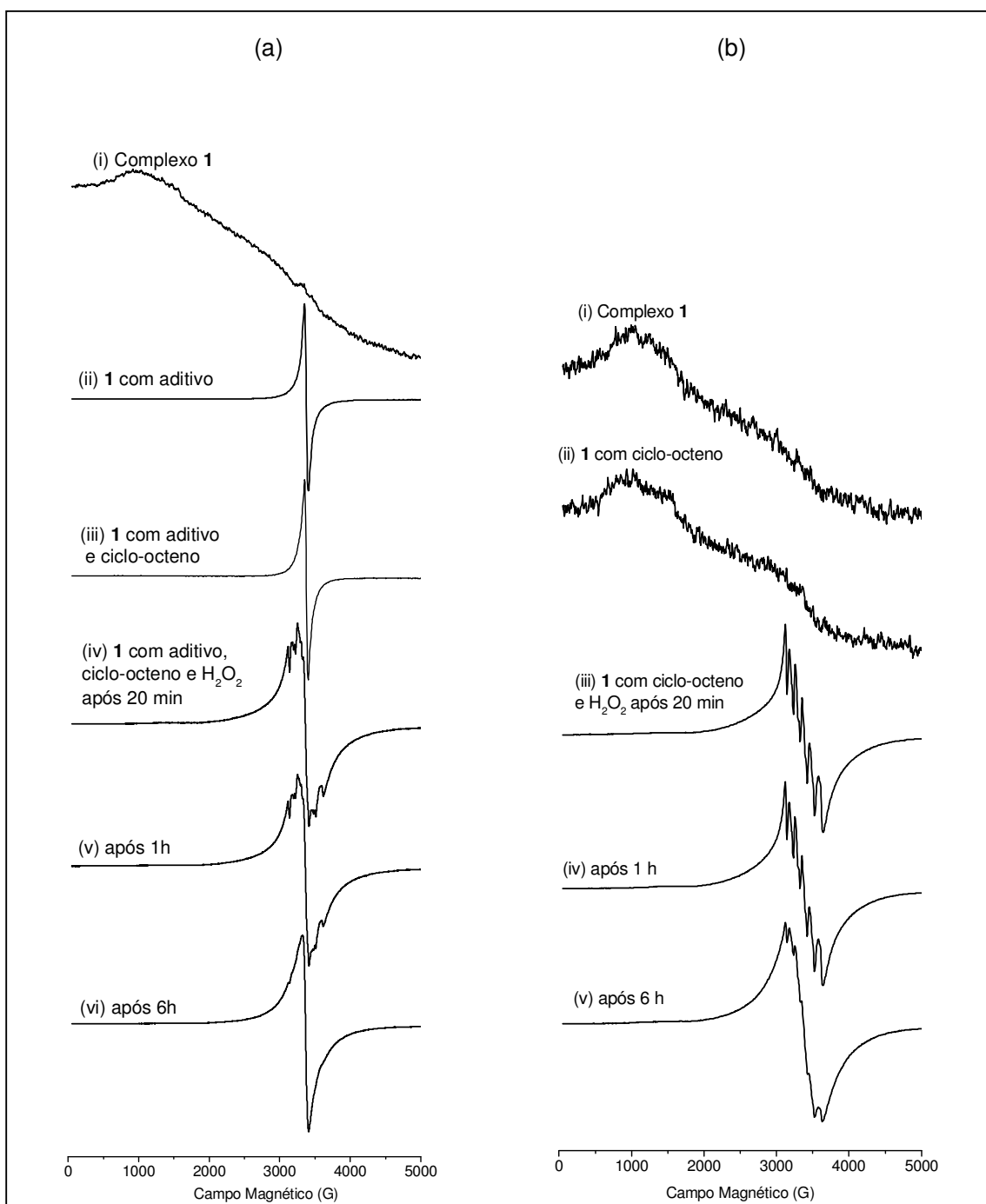
#### 4.6.3.2.2 Estudos por espectroscopia paramagnética eletrônica

As possíveis alterações estruturais dos complexos **1**, **2** e **3**, na presença do peróxido de hidrogênio, substrato e do aditivo, foram acompanhadas por EPR, nas mesmas condições das reações de catálise. Os estudos por EPR foram realizados em solução de acetona a 77 K, na presença de peróxido de hidrogênio (com e sem aditivo), e na presença do ciclo-octeno e peróxido de hidrogênio (com e sem aditivo). As proporções estequiométricas usadas foram: complexo: oxidante 1:1000, complexo:substrato 1:1000 e complexo:aditivo (tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1)) 1:100. Todos os espectros foram coletados nos mesmos parâmetros.

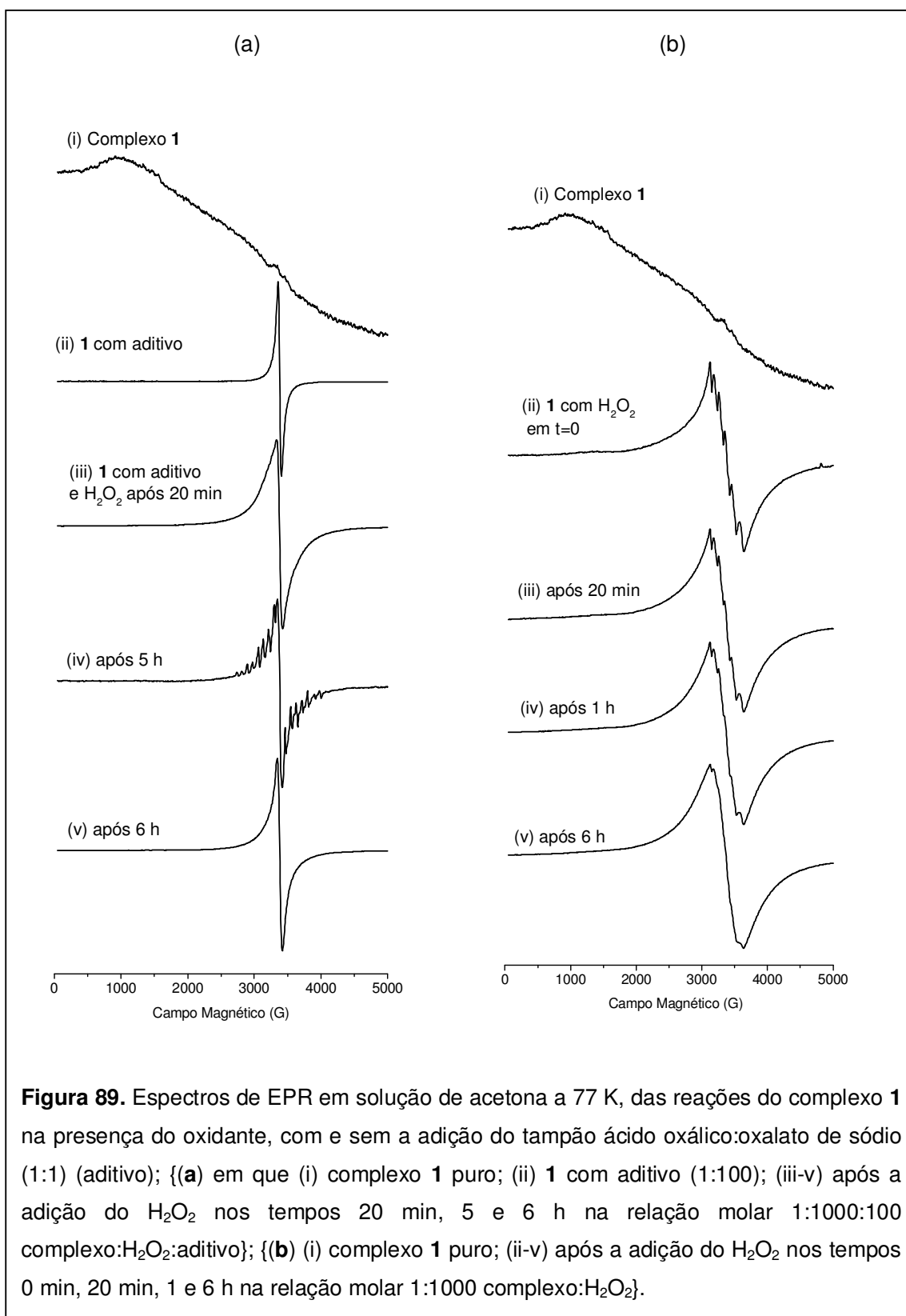
Através da espectroscopia paramagnética eletrônica pode se observar que a presença do aditivo provocou mudanças significativas no perfil dos espectros. Para os três compostos após a adição do aditivo às soluções dos complexos observou-se um sinal intenso em  $g \approx 2,0$  com  $\Delta H_{pp} = 45, 42$  e  $40$  G para os compostos **1**, **2** e **3**, respectivamente (Figuras 88, 90 e 92 (a)(ii)). Nenhum desdobramento hiperfino foi observado e o sinal é mais largo do que observado para radicais livres ( $\Delta H_{pp} \approx 20$  G) indicando sua associação ao centro metálico paramagnético. Estudos de reações de oxidação usando sistemas Mn-Me<sub>3</sub>-tacn-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de tampão oxalato observaram sinais similares aos apresentados nesse trabalho. Os autores atribuem o sinal à formação de um radical ligado ao centro de Mn<sup>III</sup> [130].

A adição do ciclo-octeno não provocou mudanças nos espectros (Figuras 88, 90 e 92 (a)(iii)). A adição de peróxido promove modificações no espectro com o alargamento do sinal e o aparecimento de 6 linhas sobrepostas, as quais desaparecem em 6 horas de reação para os três complexos.

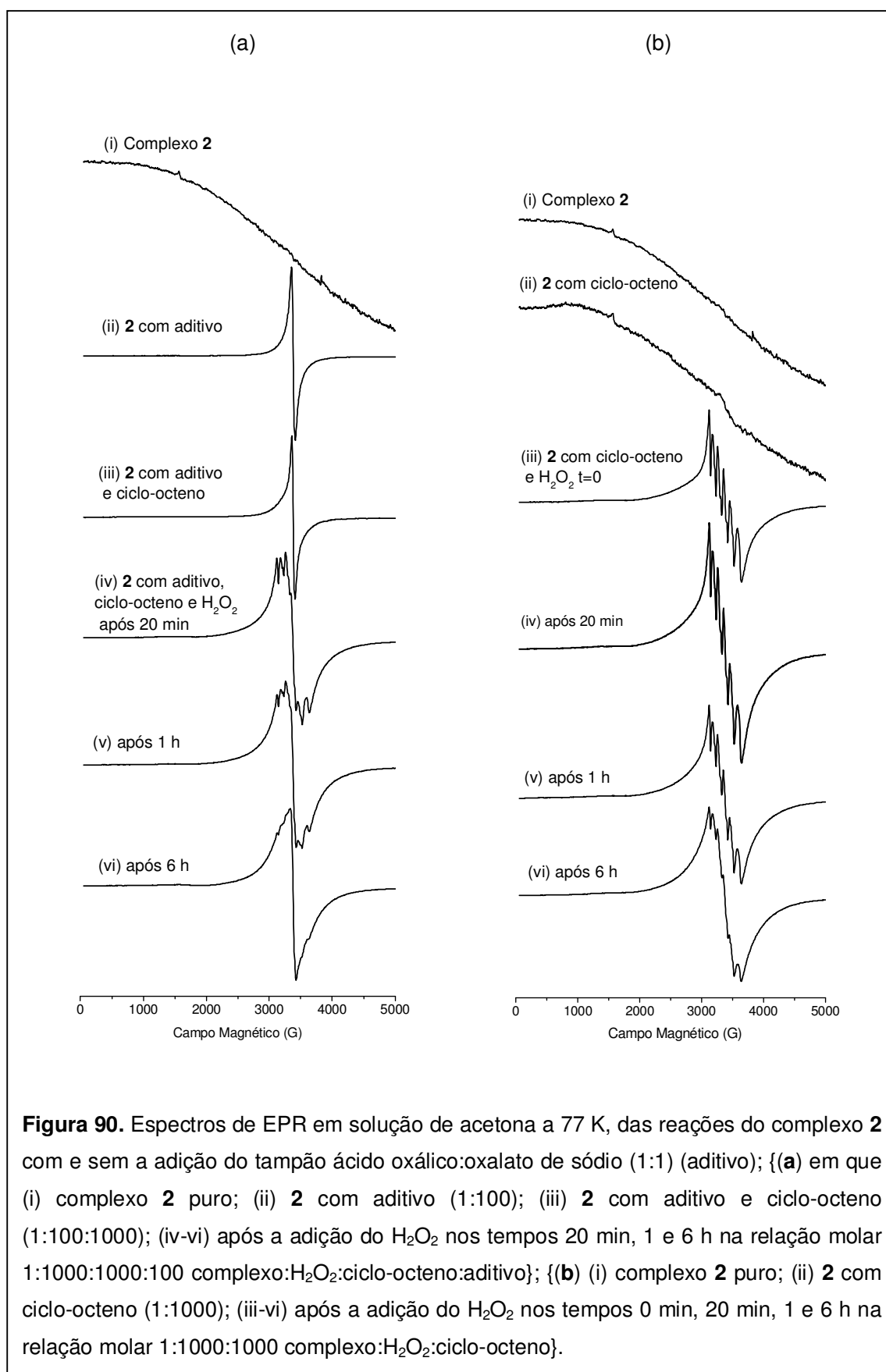
Nos experimentos efetuados sem a adição de aditivo observou-se que a adição do substrato à solução dos complexos não provocou mudanças nos espectros observados (Figuras 88, 90 e 92 (b)(ii)). Quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado à solução do complexo e ciclo-octeno observou-se imediatamente ( $t=0$  min) espectros com seis linhas hiperfinas em  $g=2,0$  característicos de espécies de Mn<sup>II</sup> não acopladas [4, 194]. O mesmo comportamento foi observado nos experimentos de acompanhamento de espécies intermediárias nos estudos de decomposição do peróxido, porém efetuados em solução de acetonitrila (Figura 49). O sinal de seis linhas diminui a sua intensidade com o tempo e em 6 horas de reação (Figuras 88(b)(v), 90(b)(vi) e 92(b)(vi)) observou-se um espectro de EPR com sinais largos em  $g=2,0$ . Sinais largos nesta região podem ser observados para espécies binucleares Mn<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> [133], espécies mononucleares de Mn<sup>IV</sup> com ou sem grupo óxido coordenado (Mn<sup>IV</sup>=O) [233, 234] ou ainda espécies mononucleares de Mn<sup>II</sup> [4, 194].

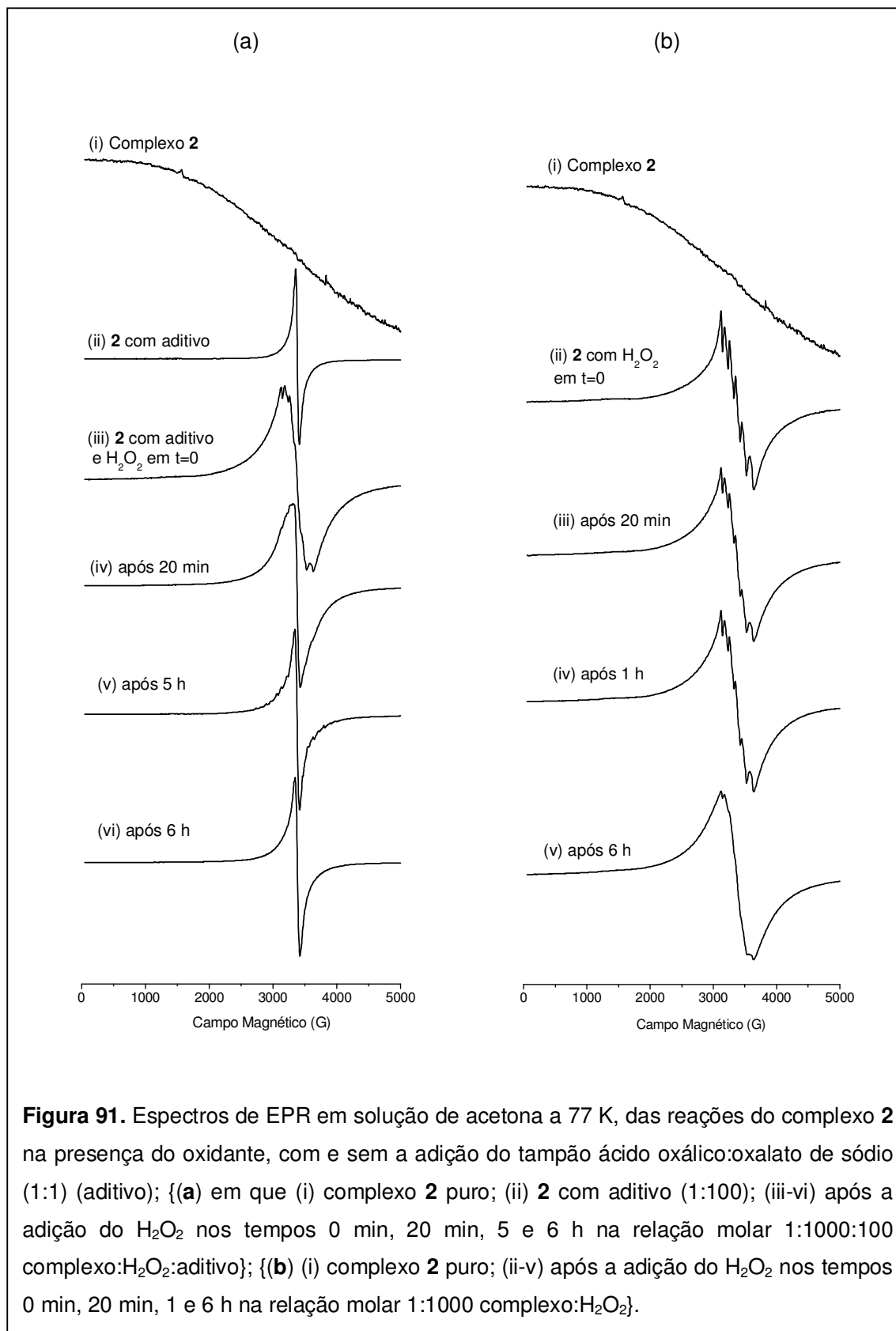


**Figura 88.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo 1 com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo 1; (ii) 1 com aditivo (1:100); (iii) 1 com aditivo e ciclo-octeno (1:100:1000); (iv-vi) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000:100 complexo: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo}; {(b) (i) complexo 1; (ii) 1 com ciclo-octeno (1:1000); (iii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000 complexo: $H_2O_2$ :ciclo-octeno}.

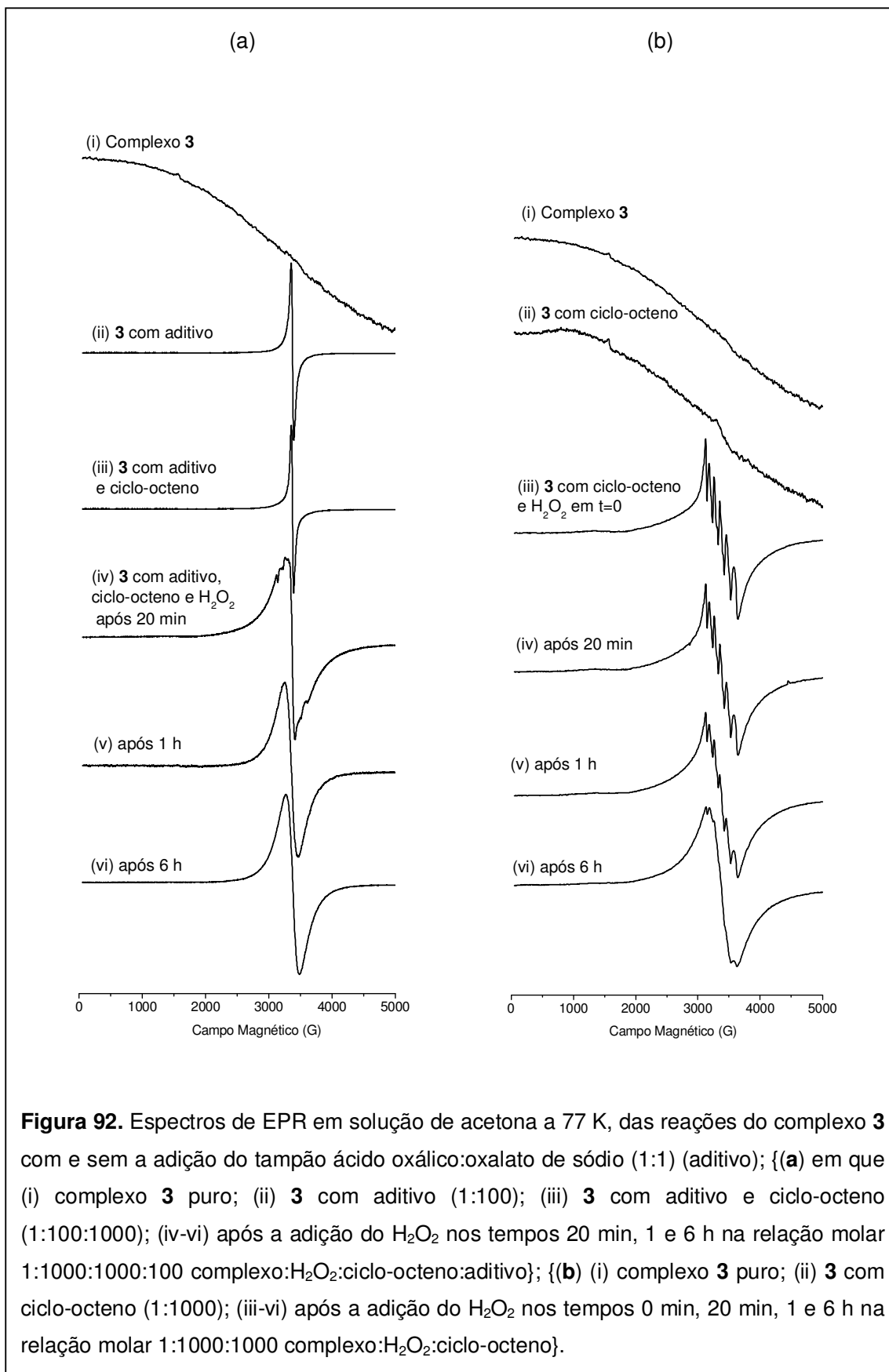


**Figura 89.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo 1 na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo 1 puro; (ii) 1 com aditivo (1:100); (iii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 5 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: $H_2O_2$ :aditivo}; {(b) (i) complexo 1 puro; (ii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: $H_2O_2$ }.

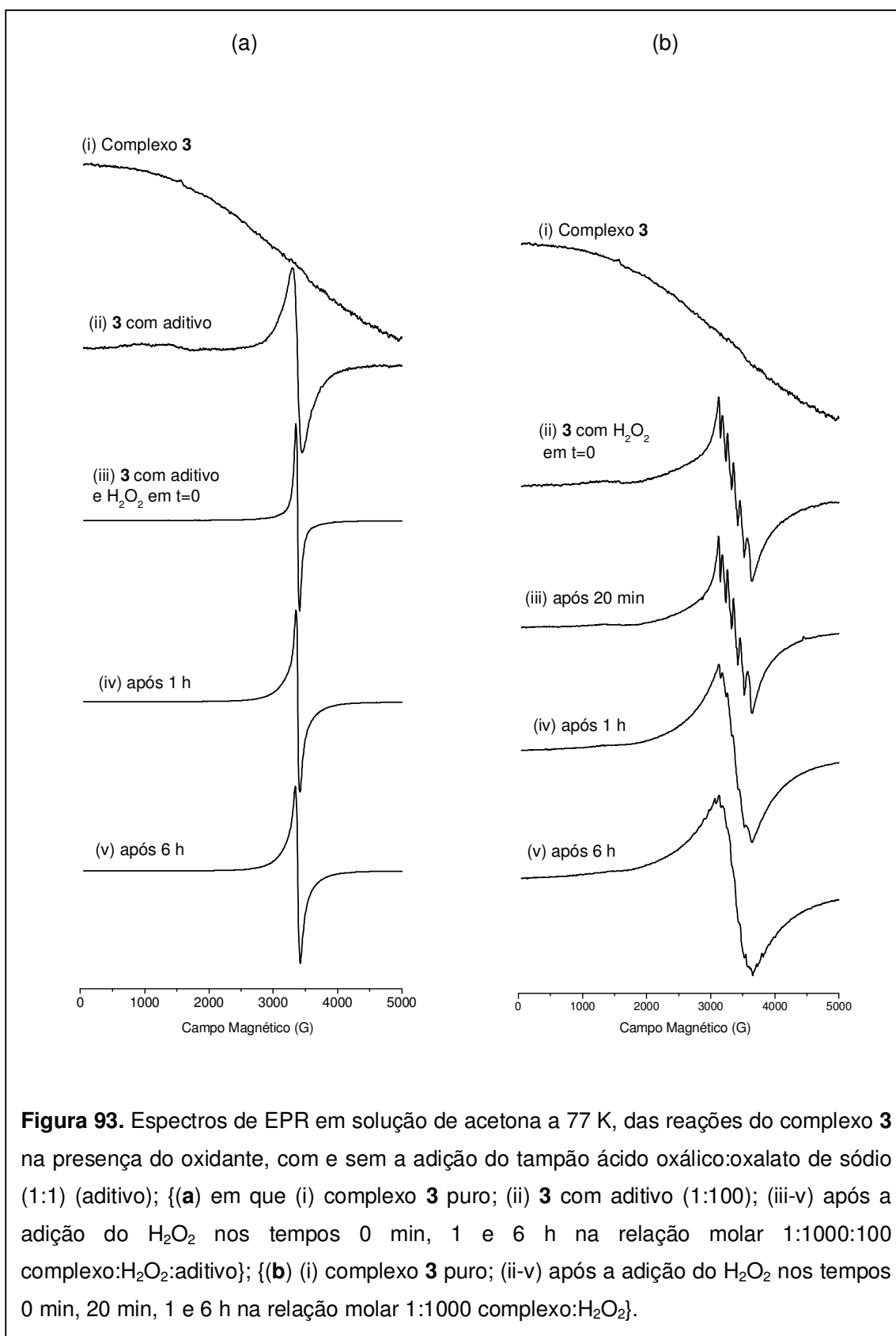




**Figura 91.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo 2 na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo 2 puro; (ii) 2 com aditivo (1:100); (iii-vi) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 20 min, 5 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: $H_2O_2$ :aditivo}; {(b) (i) complexo 2 puro; (ii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: $H_2O_2$ }.



**Figura 92.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **3** com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com aditivo (1:100); (iii) **3** com aditivo e ciclo-octeno (1:100:1000); (iv-vi) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000:100 complexo: $H_2O_2$ :ciclo-octeno:aditivo}; (b) (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com ciclo-octeno (1:1000); (iii-vi) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:1000 complexo: $H_2O_2$ :ciclo-octeno}.



**Figura 93.** Espectros de EPR em solução de acetona a 77 K, das reações do complexo **3** na presença do oxidante, com e sem a adição do tampão ácido oxálico:oxalato de sódio (1:1) (aditivo); {(a) em que (i) complexo **3** puro; (ii) **3** com aditivo (1:100); (iii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000:100 complexo: $H_2O_2$ :aditivo}; {(b) (i) complexo **3** puro; (ii-v) após a adição do  $H_2O_2$  nos tempos 0 min, 20 min, 1 e 6 h na relação molar 1:1000 complexo: $H_2O_2$ }.



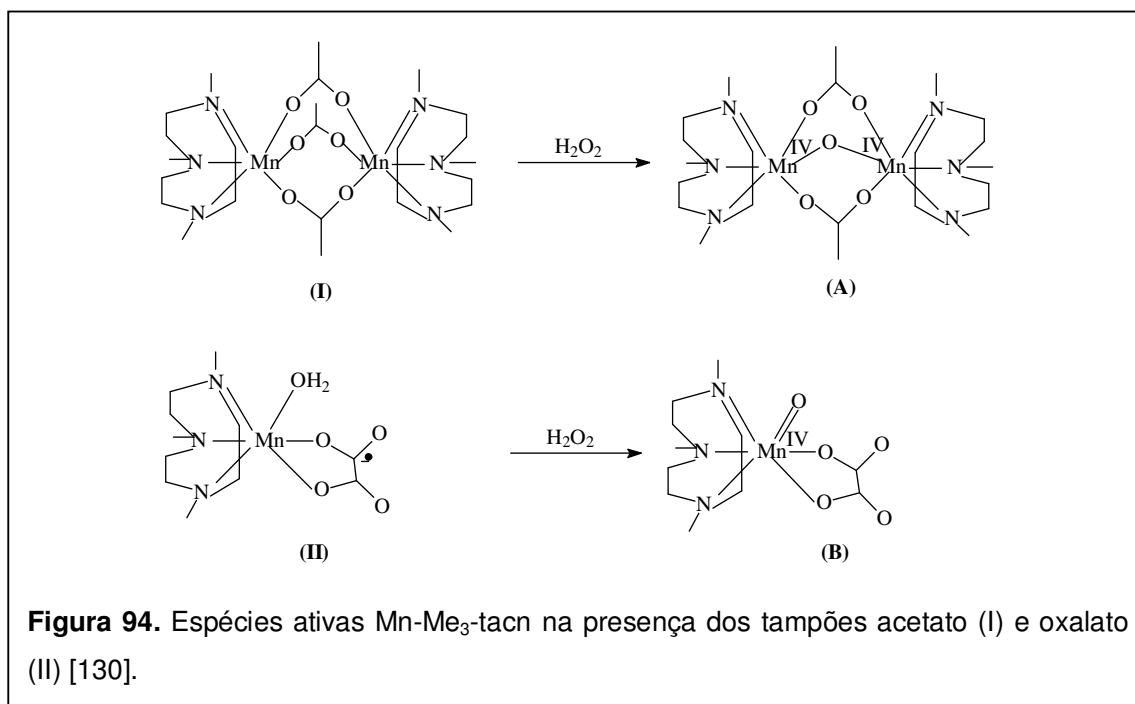
Comportamento distinto é observado para as reações acompanhadas sem a adição do substrato ciclo-octeno (Figuras 89, 91 e 93 (a)). O sinal do radical sofre ligeiro alargamento para os compostos **1** e **2**. Após 5 horas de reação um sinal multilinear fraco (16 linhas) característico de centro binuclear  $Mn^{III}Mn^{IV}$  acoplado é observado, sobrepondo o sinal em  $g=2,0$  (Figuras 89 e 91 (a)(iv)). O sinal é mais facilmente observado para o composto **1**. Para o composto **3** a espécie de valência mista não é observada e o sistema apresenta apenas o sinal do radical durante todo o tempo de reação. Após 6 horas de reação observa-se um sinal alargado em relação ao sinal obtido após a adição do aditivo, com  $\Delta H_{pp} = 179, 184$  e  $214$  G para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente (Figuras 88, 90 e 92 (a)(vi)). Estudos similares [130] atribuíram sinais largos com  $\Delta H_{pp} = 190$  G à formação de um complexo  $Mn^{IV}$ -oxo.

Vários estudos têm sido feitos, usando diferentes técnicas experimentais como, espectroscopia eletrônica, EPR, espectrometria de massa (ESI-MS), marcação isotópica ( $^{18}O$ ), estudos eletroquímicos para tentar identificar a ação dos aditivos nas reações de oxidação.

A maioria dos mecanismos, propostos para a família de catalisadores de manganês com o ligante  $Me_3$ -tacn, têm favorecido a formação de espécies mono- e dinucleares de alta valência [215]. Em estudos mais detalhados, com base em dados de ESI-MS, espécies mononucleares de alta valência  $Mn^{IV}=O$  e  $Mn^V=O$  foram propostas por Lindsay-Smith e colaboradores em reações de oxidação de fenóis e epoxidação do ácido cinâmico [69] catalisadas por  $Mn^{II}$ -  $Me_2$ -tacn (na presença de ácido oxálico e outros aditivos). Busch e colaboradores, analisando um sistema tetraaza-biciclo-hexadecano, sugeriram um complexo peroxo mononuclear de  $Mn^{IV}$  ( $LMn^{IV}(=O)OOH$ , onde L= 4,11-dimetil-1,4,8,11-tetraazabicyclo-[6.6.2]-hexadecano) como sendo o oxidante ativo na epoxidação de olefinas, um assim chamado perácido inorgânico [237].

Srinivas e colaboradores [130] estudaram a atividade catalítica do sistema  $Mn$ - $Me_3$ -tacn- $H_2O_2$  na oxidação do etilbenzeno (EB) na presença de vários tampões carboxilatos assim como acetato, malonato, oxalato, tartarato e citrato. A conversão foi muito baixa na ausência de qualquer tampão. No final de 6 horas, foi observada uma maior conversão com o tampão oxalato do que com os outros tampões. As espécies ativas no meio de reação foram investigadas por várias técnicas espectroscópicas, como UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, com reflectância total atenuada (FT-IR-ATR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). A partir dos estudos espectroscópicos foi observado que os ácidos carboxílicos agem como co-ligantes além de agirem como tampões. Apenas o tampão oxalato participa de forma diferenciada em processos de oxirredução.

Complexos com pontes carboxilatos foram identificados como sítios ativos em metaloenzimas. A natureza do grupo ácido carboxílico e o modo de coordenação influenciam o comportamento redox do sítio de manganês. Na presença do tampão oxalato centros de  $Mn^{II}$  são oxidados a  $Mn^{III}$  com uma concomitante redução do oxalato resultando em um complexo radical  $[(Me_2-tacn)Mn^{III}(oxalato^{\cdot-})]$  (espécie II; Figura 94). Esses intermediários radicais foram identificados também em reações de oxidação envolvendo porfirinas metálicas [238]. A adição de  $H_2O_2$  forma complexos  $Mn^{IV}$ - $\mu$ -oxo (espécie A) e  $Mn^{IV}$ -oxo-terminais (espécie B). Em acetato, malonato e citrato ambas as espécies A e B co-existem. Em oxalato a espécie B foi predominante enquanto que a espécie A foi predominante na reação com o tampão acetato. O comportamento diferente do tampão oxalato é atribuído a (i) sua capacidade para influenciar o comportamento de oxirredução do manganês; (ii) transferência de elétrons intramolecular resultando na formação de intermediários radicais carboxilato e (iii) formação de espécies  $Mn^{IV}$ -oxo-terminal.



Com base nos estudos por EPR e UV-Vis dois tipos de complexos manganês-oxo, foram identificadas nas soluções após reação com  $H_2O_2$   $[Mn_2^{IV}(Me_3-tacn)_2(\mu-oxo)(\mu-carboxilato)_2]$  (espécie A) e  $[Mn^{IV}(O)(Me_3-tacn)(C_2O_4)]$  (espécie B). Apesar de complexos de manganês-oxo terminais (espécie B) ter sido atribuída como sendo a espécie ativa para oxidação benzílica, não há correlação linear da atividade catalítica com as concentrações de

A ou B. Isto sugere que outros fatores como a estrutura do tampão, e seu modo de coordenação, também têm um papel importante na atividade das espécies manganês-oxo.

Tem sido reportado que aditivos assim como o ácido oxálico induzem à formação de espécies mononucleares e que podem estar envolvidas na oxidação catalisada de alcenos. Porém, nos estudos feitos por Feringa e colaboradores [239] fica claro que na presença do ácido salicílico e muito provavelmente do ácido L-ascórbico e ácido oxálico, complexos dinucleares  $Mn^{III}_2bis(\mu\text{-carboxilato})$  estão presentes e estão envolvidos na cis-dihidroxilação e epoxidação catalítica do ciclo-octeno. Infelizmente, até então não foi elucidada a natureza exata dos ligantes carboxilatos em ponte no caso das reações promovidas pelo ácido L-ascórbico e oxálico. Acredita-se também que para determinar o modo da ação dos aditivos não se deve considerar uma única função, mas a possibilidade de múltiplas funções. Determinar o modo da ação dos ácidos carboxílicos como aditivos atualmente é um desafio.

Segundo Feringa e colaboradores [239] no caso do ácido ascórbico e do ácido oxálico, o principal papel, responsável pelo aumento da reatividade está na facilitação da redução do complexo  $[Mn_2^{IV}(\mu\text{-O})_3(Me_3\text{-tacn})_2]^{2+}$ , permitindo assim a troca de ligantes, a formação de pontes carboxilato em substituição as pontes oxo, para formar o complexo ativo do tipo  $[Mn^{III}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)(Me_3\text{-tacn})_2]^{3+}$ . Secundariamente, os dois aditivos fornecem ligantes carboxilatos ou diretamente, a partir da decomposição dos aditivos, ou através da oxidação do substrato. E finalmente, no caso destes aditivos mais que uma espécie ativa pode estar atuando no decorrer da reação, complicando ainda mais o estudo mecanístico.

Hage e colaboradores [215, 239] propõem espécies intermediárias ativas para reações de peróxido de hidrogênio com compostos binucleares de manganês-1,4,7-triazaciclonoano (L) com estruturas como  $[LMn^{IV}(OOH)(X)Mn^{III}L]$  e  $[LMn^V=O(X)Mn^{IV}L]$  (X = ligantes ponte).

A partir das observações feitas usando as técnicas de espectroscopia eletrônica e EPR alguns pontos devem ser destacados:

(i) A adição do tampão oxalato (aditivo) promove a formação de um radical (EPR) com concomitante oxidação do complexo (UV-Vis), mas sem alteração substancial de sua estrutura. Apresentamos na Figura 95 uma proposta da possível estrutura formada.

(ii) A adição de peróxido de hidrogênio em meio de acetona em baixas concentrações (1:10 e 1:100) produz o mesmo comportamento observado pela adição do tampão oxalato (UV-Vis) indicando também um processo de oxidação. O mesmo comportamento não foi observado para soluções em acetonitrila.

(iii) A adição de peróxido de hidrogênio em largo excesso (1:1000) promove mudança substancial no espectro eletrônico dos complexos, sendo o mesmo comportamento observado para reações dos complexos em meio de acetonitrila (UV-Vis). Esse comportamento tem sido atribuído em complexos de manganês a processos de

redução ( $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ ), assim como à formação de estruturas  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  com grupos óxido coordenados [130].

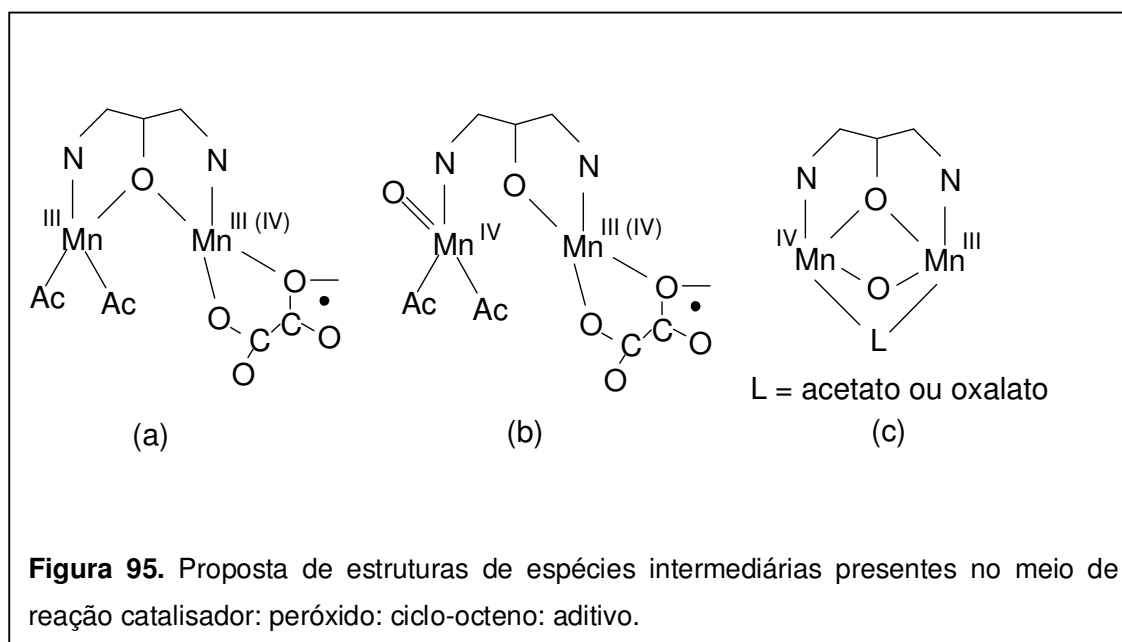
(iv) A adição de peróxido em largo excesso (1:1000), em meio acetona e na ausência do aditivo, forma um sinal em  $g=2,0$  com 6 linhas característico de espécies de íons  $\text{Mn}^{\text{II}}$  não acoplados magneticamente (EPR). Comportamento similar é observado nos estudos de decomposição de peróxido dos complexos em acetonitrila.

(v) Para as reações (compostos **1** e **2**) na presença do aditivo e peróxido (1:1000:100), sem ciclo-octeno, a adição de peróxido promove alargamento do sinal do radical observado por EPR e o aparecimento de 16 linhas características de uma espécie binuclear  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  com centros magneticamente acoplados.

(vi) Para as reações com peróxido, ciclo-octeno e aditivo (1:1000:1000:100), observa-se o alargamento do sinal do radical com a sobreposição de um aparente sinal de 6 linhas.

(vii) Ao final de todos os experimentos observa-se um sinal largo em  $g=2$ , o qual tem sido atribuído a espécies  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ .

A formação de uma espécie oxidada  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ , o sinal largo final em  $g=2$ , além do aumento da absorvância observado em condições de concentrações mais baixas de peróxido, nos levam a propor a formação de espécies oxidadas no meio de reação (Espécies b,c Figura 95). No entanto, a presença de compostos de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{III}}$  não pode ser completamente descartada.



O fato do sistema complexo:peróxido:tampão oxalato não ser cataliticamente ativo para reações de oxidação de alcenos em meio homogêneo indica que apesar da observação de espécies oxidadas pelo EPR e UV-Vis, sua concentração deve ser baixa promovendo uma pequena conversão do substrato. Grande parte do sistema deve atuar como catalisador de decomposição de peróxido com oscilação dos estados de oxidação entre  $Mn^{III}Mn^{III}$  e  $Mn^{II}Mn^{II}$  como proposto para os sistemas estudados em acetonitrila. A mudança do solvente de reação para acetona e a adição de tampão oxalato permitiram a formação de espécies de alta valência ( $Mn^{IV}$ ), mas ainda não em quantidade suficiente para promover boas conversões nas reações de epoxidação.

Os rendimentos melhores observados em catálise heterogênea indicam que a imobilização dos complexos de alguma forma inibiu a decomposição do oxidante e promoveu a estabilização de espécies ativas para reações de oxidação.

## CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que grupo alcóxido presente no ligante heptadentado H<sub>3</sub>bbppnol entre os átomos de nitrogênio do grupo 1,3-propanodiamina promove a formação de compostos binucleares de manganês que favorecem a reatividade para modelos da catalase de manganês, peroxidase de manganês e outras enzimas que apresentam sítios binucleares.

Os complexos foram sintetizados a partir dos sais acetato de manganês (II) (composto **1**) e acetato de manganês (III) (composto **3**). O composto **2** foi obtido a partir de uma solução do composto **1** com adição de base. Os compostos (**1**) [Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (**2**) [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OH)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> e (**3**) [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> são inéditos.

O espectro vibracional do composto **1** indicou a presença de grupo acetato em ponte. Associado a esta técnica, a voltametria cíclica indicou vários processos redox sugerindo a presença de um centro binuclear. O baixo valor de condutividade molar do composto **1** indicou a formação de uma molécula neutra e seu espectro de EPR é característico de espécies de valência mista. Todas as técnicas associadas juntamente, com a análise elementar, permitiu propor para o composto **1** a estrutura [Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. De maneira semelhante foi observado para o composto **2**. A diferença principal observada no espectro vibracional entre **1** e **2** é que este último não apresenta as bandas características de grupos acetato. Além disso, a condutividade molar indicou a presença de um eletrólito 1:1. Juntamente com a análise elementar uma estrutura binuclear [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OH)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> pode ser proposta para o composto **2**. E finalmente, a partir das caracterizações realizadas para o composto **3** em que se observou a presença de pontes acetato no espectro vibracional, a condutividade molar e o EPR indicaram um centro binuclear Mn<sup>III</sup>Mn<sup>III</sup>, a estrutura [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(bbppnol)(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> pôde ser proposta. A estrutura proposta para o composto **3** apresenta a mesma esfera de coordenação da estrutura proposta para o composto **1**, porém numa forma oxidada.

A similaridade da estrutura dos complexos binucleares de manganês **1**, **2** e **3** com o sítio ativo da enzima manganês catalase motivou o estudo da reatividade dos complexos como modelos desta enzima. Os três complexos apresentaram resultados satisfatórios frente à decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os compostos **1** e **2** apresentaram curvas de saturação para as velocidades iniciais de reação com a variação do substrato, perfil característico de processos enzimáticos. O composto **3** apresentou comportamento de primeira ordem no mesmo estudo. A análise das

constantes calculadas indicam que o composto **1** apresenta-se como o catalisador mais eficiente entre os três compostos. Entre os compostos **2** e **3** os valores calculados indicam comportamento ligeiramente superior para o composto **3**. Aparentemente a presença de grupos carboxilato na esfera de coordenação dos compostos aumenta a atividade catalítica dos compostos formados com o ligante H<sub>3</sub>bbppnol.

Os mecanismos de decomposição do peróxido de hidrogênio propostos para os três compostos é similar, nos quais envolvem espécies binucleares na forma reduzida Mn<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup>, espécies estas observadas por espectroscopia eletrônica e por EPR. A natureza exata destas espécies não foi possível elucidar. Mecanismos similares foram propostos para a enzima catalase e para compostos modelos.

Em relação ao estudo dos três compostos frente à oxidação do substrato *o*-dianisidina como modelos para as peroxidases, observou-se que os complexos de manganês catalisam a oxidação deste substrato aumentando a velocidade de formação do produto, mas também promovem a decomposição do peróxido de hidrogênio acarretando, no entanto, uma menor taxa de conversão. O complexo **1** formado por um centro Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> apresentou um comportamento diferente dos compostos **2** e **3** que apresentam centro Mn<sup>III</sup>Mn<sup>III</sup>.

A acessibilidade de vários estados de oxidação observada pela caracterização por medidas eletroquímicas, e também os resultados observados frente à oxidação da *o*-dianisidina, incentivaram o uso dos complexos binucleares de manganês em meio homogêneo e heterogêneo como catalisadores em reações de oxidações de alcenos. Foi investigada a atividade catalítica dos compostos frente à epoxidação de substratos orgânicos, utilizando PhIO, TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidantes. Todos os catalisadores mostraram ação catalítica quando PhIO foi usado como fonte de oxigênio, tanto frente à oxidação do ciclo-octeno como para o cicloexeno. Com TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> os resultados foram satisfatórios apenas em relação à oxidação do cicloexeno. Na oxidação do cicloexeno observou-se seletividade e eficiência para a formação do cicloexenóxido.

Os compostos foram imobilizados em sílica através de processos de adsorção, ou de processos sol-gel catalisado por ácido e por base. Os sólidos obtidos foram testados como catalisadores heterogêneos frente à oxidação de alcenos. As taxas de conversão observadas para reações heterogêneas frente à oxidação do cicloexeno foram muito semelhantes às obtidas em meio homogêneo, diferentemente das reações realizadas frente à epoxidação do ciclo-octeno que apresentaram rendimentos menores.

Foi realizado um estudo da reutilização dos catalisadores. O reuso dos catalisadores por cinco vezes não levou a nenhuma perda significativa na atividade catalítica dos catalisadores imobilizados quando comparado com a amostra inicial.

A estrutura dos complexos após a imobilização não pode ser determinada com precisão. Para os catalisadores obtidos com os complexos **1** e **3**, que apresentam a mesma esfera de coordenação com pontes  $\mu$ -acetato diferindo apenas nos estados de oxidação dos centros metálicos (o complexo **1** é valência mista ( $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ ) e o composto **3** é ( $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}$ )), acreditamos que houve alguma modificação nas pontes acetato e alcóxido, e os estados de oxidação do centro metálico (caracterização por EPR), especialmente pelo meio usado na preparação dos sólidos.

Os estudos eletroquímicos e espectroscópicos *in situ* das reações de oxidação, tanto com PhIO como com peróxido de hidrogênio, juntamente com a seletividade apresentada pelos catalisadores, indicam como intermediário de reação espécies de alta valência do tipo  $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ , espécies estas que têm sido propostas frequentemente na literatura como intermediárias ativos de epoxidação para várias metaloporfirinas e complexos de manganês. Uma espécie binuclear  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  com centros acoplados também foi identificada como espécie presente no sistema.



## CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] TOMA, H.E., *Química bioinorgânica*, Ed. OEA: Washington DC, 1984.
- [2] [www.webelements.com](http://www.webelements.com).
- [3] SAUER, K., A role for manganese in oxygen evolution in photosynthesis, **Accounts Chemical Research**, v. 13, p. 249-256, 1980.
- [4] BRUDVIG, G.W. *Advanced EPR applications in biology and biochemistry*, p. 839-863, 1988.
- [5] DE VOS, D.E.; SELS, B.F.; JACOBS, P.A., Heterogeneous enzyme mimics based on zeolites and layered hydroxides, **Cattech**, v. 6, p. 14-29, 2002.
- [6] BRUDVID, G.W.; MANCHANDA, R.; CRABTREE, R.H., High-valent oxomanganese clusters: structural and mechanistic work relevant to the oxygen-evolving center in photosystem II, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 144, p. 1-38, 1995.
- [7] ZALMA, R.; BONNEAU, L.; GUIGNARD, J.; PEZERAT, H.; JAURAND, M.C., Formation of oxy radicals by oxygen reduction arising from the surface activity of asbestos, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 65, p. 2338-2341, 1987.
- [8] PECORARO, V.L.; GELASCO, A.; KIRK, M.L.; KAMPF, J.W., The  $[\text{Mn}_2(2\text{-Ohsalpn})_2]^{2+ \rightarrow 0}$  system: synthesis, structure, spectroscopy, and magnetism of the first structurally characterized dinuclear manganese series containing four distinct oxidation states, **Inorganic Chemistry**, v. 36, p. 1829-1837, 1997.
- [9] LANE, N., *Oxygen, the molecule that made the World*, Oxford University Press, Oxford 2003.
- [10] DE BOER, J.W.; BROWNE, W.R.; FERINGA, B.L.; HAGE, R., Carboxylate-bridged dinuclear manganese systems: From catalases to oxidation catalysis, **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, p. 341-354, 2007.

- [11] BOELRIJK, A.E.M.; KHANGULOV, S.V.; DISMUKES, G.C., "Bridging hydroxide effect" on  $\mu$ -carboxylato coordination and electrochemical potentials of bimetallic centers:  $Mn_2(II,II)$  and  $Mn_2(III,III)$  complexes as functional models of dimanganese catalases **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 3009-3019, 2000.
- [12] PESSIKI, P.J.; DISMUKES, G.C., Structural and functional models of the dimanganese catalase enzymes. Kinetics and mechanism of hydrogen peroxide dismutation, **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 898-903, 1994.
- [13] ZHANG, J.J.; LUO, Q. H.; DUAN, C.Y.; WANG, Z. L.; MEI, Y.H., Synthesis, crystal structure and properties of the new dinuclear manganese(III) complex: a mimic for catalase, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 86, p. 573-579, 2001.
- [14] DISMUKES, G.C., Manganese enzymes with binuclear active sites, **Chemical Reviews**, v. 96, p. 2909-2926, 1996.
- [15] WU, A.J.; HAHN, J.E.P.; PERCORARO, V.L., Structural, spectroscopic, and reactivity models for the manganese catalases, **Chemical Reviews**, v. 104, p. 903-938, 2004.
- [16] BARYNIN, V.V.; HEMPSTEAD, P.D.; VAGIN, A.A.; ANTONYUK, S.V.; MELIK-ADAMYAN, W.R.; LAMZIN, V.S.; HARRISON, P.M.; ARTYMIAK, P.J., The three-dimensional structure of the di-Mn catalase and the environment of the di-Mn sites in different redox states, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 67, p. 196-196, 1997.
- [17] BARYNIN, V.V.; WHITTAKER, M.M.; ANTONYUK, S.V.; LAMZIN, V.S.; HARRISON, P.M.; ARTYMIUK; WHITTAKER, J.W.; Crystal structure of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum*, **Structure**, v. 9, p. 725-738, 2001.
- [18] WALDO, G.S.; PENNER-HAHN, J.E., Mechanism of manganese catalase peroxide disproportionation: determination of manganese oxidation states during turnover, **Biochemistry**, v. 34 p. 1507-1512, 1995.
- [19] WHITTAKER, M.M.; BARYNIN, V.V.; ANTONYUK, S.V.; WHITTAKER, J.W., The oxidized (3,3) state of manganese catalase. Comparison of enzymes from *Thermus thermophilus* and *Lactobacillus plantarum*, **Biochemistry**, v. 38, p. 9125-9136, 1999.

[20] WALDO, G.S.; FRONKO, R.M.; PENNER-HAHN, J.E.; Inactivation and reactivation of manganese catalase: oxidation-state assignments using X-ray absorption spectroscopy, **Biochemistry**, v. 30, p. 10486-10490, 1991.

[21] MERKX, M.; KOPP, D.A.; SAZINSKY, M.H.; BLAZYK, J.L.; MULLER, J.; LIPPARD, S.J. Dioxygen activation and methane hydroxylation by soluble methane monooxygenase: A tale of two irons and three proteins, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2782-2807, 2001.

[22] BOELRIJK, A.E.M.; DISMUKES, G.C. Mechanism of hydrogen peroxide dismutation by a dimanganese catalase mimic: dominant role of an intramolecular base on substrate binding affinity and rate acceleration, **Inorganic Chemistry**, v. 39, p. 3020-3028, 2000.

[23] MATHUR, P.; CROWDER, M.; DISMUKES, G.C., Dimanganese complexes of a septadentate ligand. Functional analogues of the manganese pseudocatalase, **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 5227-5233, 1987.

[24] WIEGHARDT, K.; BOSSEK, U.; NUBER, B.; WEISS, J.; BONVOISON, J.; CORBELLA, M.; VITOLS, S.E.; GIRERD, J.J., Synthesis, crystal structures, reactivity, and magnetochemistry of a series of binuclear complexes of manganese(II), -(III), and -(IV) of biological relevance. The crystal structure of [L'MnIV( $\mu$ -O)<sub>3</sub>MnIVL'](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O containing an unprecedented short Mn-Mn distance of 2.296Å, **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 7398-7411, 1988.

[25] BOSSEK, U.; SAHER, M.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K., Asymmetric mixed valence manganese complexes containing the [Mn<sup>III</sup>( $\mu$ -O)<sub>2</sub>( $\mu$ -MeCo<sub>2</sub>)Mn<sup>IV</sup>]<sup>2+</sup> core and their catalase reactivity, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1780-1782, 1992.

[26] GELASCO, A.; BENSIEK, S.; PECORARO, V.L., The [Mn<sub>2</sub>(2-OHsalpn)<sub>2</sub>]<sup>2+,1-,0</sup> system: An efficient functional model for the reactivity and inactivation of the manganese catalases, **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 3301-3309, 1998.

[27] TRILLER, M.U.; HSIEH W.Y.; PECORARO, V.L.; ROMPEL, A.; KREBS, B.; Preparation of highly efficient manganese catalase mimics, **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 5544-5554, 2002.

- [28] SAKIYAMA, H.; OKAWA, H.; ISOBE, R., A functional model of manganese catalase. Mass spectrometric and visible spectral evidence for  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{=O})\}_2$  and  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{=O})$  intermediates, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 882-884, 1993.
- [29] YAMAMI, M.; TANAKA, M.; SAKIYAMA, H.; KOGA, T.; KOBAYASHI, K.; MIYASAKA, H.; OHBA, M.; OKAWA, H., Dinuclear complexes of  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  triply bridged by carboxylate groups: structures, properties and catalase-like function, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 4595-4602, 1997.
- [30] GODBOLE, M.D.; KLOSKOWSKI, M.; HAGE, R.; ROMPEL, A.; MILLS, A.M.; SPEK, A.L.; BOUWMAN, E., Highly efficient disproportionation of dihydrogen peroxide: synthesis, structure, and catalase activity of manganese complexes of the salicylimidate ligand, **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 305-313, 2005.
- [31] MANEIRO, M.; BERMEJO, M.R.; SOUSA, A.; FONDO, M.; GONZÁLEZ, A.M.; SOUSA-PEDRARES, A. e McAULIFFE, C.A., Synthesis and structural characterization of new manganese(II) and (III) complexes. Study of their photolytic and catalase activity and X-ray crystal structure of  $[\text{Mn}(\text{3-OMe, 5-Br-salpn})(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ , **Polyhedron**, v. 19, p. 47-54, 2000.
- [32] QIAN, M.; GOU, S.; YU, Z.; JU, H.; XU, Y.; DUAN, C. e YOU, X., Synthesis, crystal structure and properties of a macrocyclic dinuclear manganese(II) complex with functional *o*-methylenephenolic pendant arms, **Inorganica Chimica Acta**, v. 317, p. 157-162, 2001.
- [33] DELROISSE, M.; RABION, A.; CHARDAC, F.; TÉTARD, D.; VERLHAC, J.-B.; FRAISSE, L e SÉRIS, J.-L., Synthesis of di- $\mu$ -oxo manganese(III/IV) complexes as functional models of *L. plantarum* pseudo-catalase: influence of electronic and steric factors; catalysis and kinetics of hydrogen peroxide disproportionation, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 9, p. 949-950, 1995.
- [34] KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A.J.; STRÄHLE, J.; MÖSSMER, C.M.; Synthesis, structure and catalase-like activity of a new dinuclear mixed valence  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$  complex containing an unsymmetric  $\text{N}_5\text{O}_2$  donor ligand, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 5, p. 434-438, 2002.

- [35] SASAKI, Y.; AKAMATSU, T.; TSUCHIYA, K.; OHBA, S.; SAKAMOTO, M.; NISHIDA, Y.; Solvent and structural effects on catalase-like function of binuclear manganese(II) compounds with  $\mu$ -phenoxide bridge, **Polyhedron**, v. 17, p. 235-242, 1998.
- [36] GAO, J.; ZHONG, S.H., Dimanganese(II) – catalase-like model complexes: synthesis, structure characterization and catalytic mechanism, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182, p. 25-32, 2002.
- [37] ZHANG, J.J.; TANG, Y.Y.; LUO, Q.H.; DUAN C.Y.; WANG, Z.L.; MEI, Y.H., Synthesis, crystal structure and activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disproportionation of a binuclear manganese (III) complex [(tol)Mn(bbml)<sub>2</sub>Mn(tol)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, **Polyhedron**, v. 20, p. 2285-2291, 2001.
- [38] TANASE, T.; LIPPARD, S.; Dinuclear manganese(II) complexes with the {Mn<sub>2</sub>( $\mu$ -carboxylato)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> core and their transformation to ( $\mu$ -oxo) bis ( $\mu$ -carboxylato) dimanganese(III) complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 4682-4690, 1995.
- [39] KRISHNAN, R.; VANCHEESAN, S., Catalase and epoxidation activity of polynuclear manganese(III)–Schiff base complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 142, p. 377-382, 1999.
- [40] HAVE, R.T.; TEUNISSEN, P.J.M., Oxidative mechanisms involved in lignin degradation by White-Rot Fungi, **Chemical Reviews**, v.101, p. 3397-3413, 2001.
- [41] TZEDAKIS, T. Electrochemical study of binuclear manganese complexes as catalysts in Kraft pulp bleaching. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 99-109, 2000.
- [42] CRESTINI, C.; SALADINO, R.; TAGLIATESTA, P.; BOSCHI, T. Biomimetic degradation of lignin and lignin model compounds by synthetic anionic and cationic water soluble manganese and iron porphyrins, **Bioorganic Medicinal Chemistry**, v. 7, p. 1897-1905, 1999.
- [43] POLICAR, C.; ARTAUD, I.; MANSUY, D. First synthesis of a binuclear [Mn<sup>II</sup>(bipy)-Fe<sup>III</sup>(porphyrin)] complex: spectroscopic characterization and first evidence of reversible formation of manganese(III) as manganese peroxidase, **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 210-216, 1996.

- [44] HAIKARAINEN, A.; SIPILÄ, J.; PIETIKÄINEN, P.; PAJUNEN, A.; MUTIKAINEN, I. Salen complexes with bulky substituents as useful tools for biomimetic phenol oxidation research. **Bioorganic Medicinal Chemistry**, v. 9, p. 1633-1638, 2001.
- [45] PASZCZYNSKI, A.; HUYNH, V.B.; CRAWFORD, R. Enzymatic activities of an extracellular, manganese-dependent peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*, **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, p. 37-41, 1985.
- [46] CUI, F.; DOLPHIN, D. Metallophthalocyanines as possible lignin peroxidase models. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 3, p. 471-477, 1995.
- [47] CUI, F.; WIJESEKERA, T.; DOLPHIN, D. Biomimetic degradation of lignin. **Journal of Biotechnology**, v. 30, p. 15-26, 1993.
- [48] TZEDAKIS, T.; BENZADA, Y.; COMTAT, M. Kinetic study of binuclear manganese-tris(2-methyl pyridyl)amine complex used as a catalyst for wood pulp bleaching. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 40, p. 3435-3444, 2001.
- [49] HAGE, R.; IBURG, J.E.; KERSCHNER, J.; KOEK, J.H.; LEMPERS, E.; MARTENS, R.J.; RACHERLA, U.S.; RUSSEL, S.W.; SWARTHOFF, T.; VANVLIET, M.R.P.; WARNAAR, J.B.; KRIJNEN, B., Efficient manganese catalysts for low-temperature bleaching, **Nature**, v. 369, p. 637-639, 1994.
- [50] MANSUY, D., Activation of alkanes: the biomimetic approach, **Coordination Chemical Reviews**, v. 125, p. 129-141, 1993.
- [51] DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T.; XIE, L.Y.; Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations, **Accounts of Chemical Research**, v. 30, p. 251-259, 1997.
- [52] HALMA, M.; BAIL, A.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S., Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243, p. 44-51, 2006.
- [53] NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; HALMA, M.; BENEDITO, F.L.; FRIEDERMANN, G.R.; BAIL, A.; MACHADO, G.S.; DRECHSEL, S.M., Immobilization of metalloporphyrins in different inorganic supports as a strategy to obtain efficient and selective catalysts to

oxidation reactions metals materials and processes, **Metals Materials and Processes**, v. 17, p. 363-380, 2005.

[54] NAKAGAKI, S.; RAMOS, A.R.; BENEDITO, F.L.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; ZARBIN, A.J.G., Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 185, p. 203–210, 2002.

[55] HALMA, M.; CASTRO, K.A.D.F.; TAVIOT-GUEHO, C.; PRÉVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S., Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides, **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 233–243, 2008.

[56] PAPACÍDERO, A.T.; ROCHA, L.A.; CAETANO, B.L.; MOLINA, E.; SACCO, H.C.; NASSAR, E.J.; MARTINELLI, Y.; MELLO, C.; NAKAGAKI, S.; CIUFFI, K.J., Preparation and characterization of spherical silica–porphyrin catalysts obtained by the sol–gel methodology, **Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects**, v. 275, p. 27–35, 2006.

[57] APPLETON, A.J.; EVANS, S.; LINDSAY SMITH, J.R., Allylic oxidation and epoxidation of cycloalkenes by iodosylbenzene catalysed by iron(III) and manganese(III) tetra(dichlorophenyl)porphyrin: the marked influence of ring size on the rate of allylic oxidation, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**, v. 2, p. 281-285, 1996.

[58] TANASE, S.; FOLTZ, C.; GELDER, R.; HAGE, R.; BOUWMAN, E.; REEDIJK, J., Control of the catalytic oxidations mediated by an oxo-bridged non-heme diiron complex: role of additives and reaction conditions, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, p. 161-167, 2005.

[59] NASCIMENTO, E.; SILVA, G.F.; CAETANO, F.A.; FERNANDES, M.A.M.; SILVA, D.C.; CARVALHO, M.E.M.D.; PERNAUT, J.M.; REBOUÇAS, J.S.; IDEMORI, Y.M. Partially and fully b-brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, p. 1193–1204, 2005.

[60] HABER, J.; IWANEJKO, J.; BATTIONI, P.; MANSUY, R. Pernitrated metalloporphyrins as catalysts in oxidation with magnesium monoperoxophthalate I. Epoxidation of cyclic olefins, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.152, p. 111-115, 2000.

[61] ROSENZWIEG, A.C.; FREDERICK, C.A.; LIPPARD, S.J.; NORDLUND, P., Crystal structure of a bacterial non-heme iron hydroxylase that catalyses the biological oxidation methane, **Nature**, v. 366, p. 537-523, 1993.

[62] FISH, R.H.; FONG, R.H.; VINCENT, J.B.; CHRISTOU, G., Carbon-hydrogen activation chemistry: hidroxylation of C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and cyclo-C<sub>6</sub> hidrocarbons by manganese cluster catalysts with a mono-oxygen tranfer reagent, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1504-1506, 1988.

[63] GREEN, J.; DALTON, H., Sustrate specificity of soluble methane monooxygenase. Machanistic implications, **Journal Biological Chemistry**, v. 264, p. 17698-17703, 1989.

[64] LIU, K.E.; VALENTINE, A.M.; QIU, D.; EDMONDSON, D.E.; APPELMAN, E.H.; SPIRO, T.G.; LIPPARD, S.J., Characterization of a diiron(III) peroxide intermediate in the reaction cycle of methane monooxygenase hydroxylase from *Methylococcus capsulatus* (Bath), **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 4497-4498, 1995.

[65] LEE, S.K.; NESHEIM, J.C.; LIPSCOMB, J.D., Transient intermediates of the methane monooxygenase catalytic cycle, **Journal Biological Chemistry**, v. 268, p. 21569-21577, 1993.

[66] BASCH, H.; MOGI, K.; MUSAEV, D.; MOROJUMA, K., Mechanism of the methane-methanol conversion reaction catalyzed by methane monooxygenase: A density function study, **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 7249-7256, 1999.

[67] WHITTINGTON, D.A.;VALENTINE, A.M.; LIPPARD, S.J., Substrate binding and C-H bond activation in the soluble methane monooxygenase hydroxylase, **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 3, p. 307-313, 1998.

[68] CHEN, J.; WOO, L.K., Syntheses of monomeric iron and manganese complexes using bulky tripodal ligands: catalitic alkene epoxidations, **Journal of Organometalic Chemistry**, v. 601, p. 57-69, 2000.

[69] PIOVEZAN, C.; CASTRO, K.A.D.F.; DRECHSEL, S.M.; NAKAGAKI S. Epoxidation using non-heme iron complexes in solution and immobilized on silica gel as catalysts, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 293, p. 97-104, 2005.



[70] LINDSAY SMITH, J.R.; GILBERT, B.C.; PAYERAS, A.M.; MURRAY, J.; LOWDON, T.R.; OAKES, J.; PRATS, R.P.; WALTON, P.W., Manganese 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane complexes: Versatile catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 251, p. 114-122, 2006.

[71] SHUL'PIN, G.B.; SÜSS-FINK, G.; SHUL'PINA, L.S., Oxidations by the system "hydrogen peroxide–manganese(IV) complex–carboxylic acid" Part 3. Oxygenation of ethane, higher alkanes, alcohols, olefins and sulfides, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 170 p. 17-34, 2001.

[72] WOITISKI, C.B.; KOZLOV, Y.N.; MANDELLI, D.; NIZOVA, G.V.; SCHUCHARDT, U.; SHUL'PIN, G.B., Oxidations by the system "hydrogen peroxide–dinuclear manganese(IV) complex–carboxylic acid" Part 5. Epoxidation of olefins including natural terpenes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 103-119, 2004.

[73] WIEGHARDT, K., The active sites in manganese–containing metalloproteins and inorganic model complexes, **Angewandte Chemie International**, v. 28, p. 1153-1172, 1989.

[74] BARLOY, L.; BATTIONI, P.; MANSUY, D., Manganese porphyrins supported on montmorillonite as hydrocarbon mono-oxygenation catalysts: particular efficacy for linear alkane hydroxylation, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p.1365-1367, 1990.

[75] NISHIHARA H.; PRESSPRICH, K.; MURRAY, R.W.; COLLMAN, J.P., Electrochemical olefin epoxidation with manganese meso-tetraphenylporphyrin catalyst and hydrogen peroxide generation at polymer-coated electrodes, **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 1000-1006, 1990.

[76] MEUNIER, B., Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, **Chemical Reviews**, v. 92, p. 1411-1456, 1992.

[77] IAMAMOTO, Y.; PRADO, C.M.C.; SACCO, H.C.; CIUFFI, K.J.; ASSIS, M.D.; MAESTRIN, A.P.J.; MELO, A.J.B.; BAFFA, O.; NASCIMENTO, O.R., Study of the catalytical intermediates of metalloporphyrins supported on imidazole propyl gel, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 117, p. 259-271, 1997.

- [78] PARK, S.E.; SONG, W.J.; RYU, Y.O.; LIM, M.H.; SONG, R.; KIM, K.M.; NAM, W., Parallel mechanistic studies on the counterion effect of manganese salen and porphyrin complexes on olefin epoxidation by iodosylarenes, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, p. 424-431, 2005.
- [79] NASCIMENTO, A.; CARVALHO, M.E.M.D.; IDEMORI, Y.M., Manganeseporphyrin catalyzed cyclohexene epoxidation by iodosylbenzene. The remarkable effect of the *meso*-phenyl *ortho*-OH substituent, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 169, p. 1–10, 2001.
- [80] ALBIN, V.; BEDIQUI, F., First electrochemical evidence of existence of oxomanganese(V) porphyrin intermediate in the reaction of manganese(III) porphyrin and hydrogen peroxide as a model of enzyme mimetics, **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 129-132, 2003.
- [81] NAIK, R.; JOSHI, P.; UMBARKAR, S. DESHPANDE, R.R., Polystyrene encapsulation of manganese porphyrins: highly efficient catalysts for oxidation of olefins, **Catalysis Communications**, v. 6, p. 125-129, 2005.
- [82] DORO, F.G.; LINDSAY SMITH, J.R.; FERREIRA, A.G.; ASSIS, M.D., Oxidation of alkanes and alkenes by iodosylbenzene and hydrogen peroxide catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to silica, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 164, p. 97–108, 2000.
- [83] KAMP, N.W.; LINDSAY SMITH, J.R., A comparative mechanistic study of the oxidation of phenols in aqueous solution by oxomanganese(IV) and oxoiron(IV) 5,10,15,20-tetrakis(2-N-methylpyridyl)porphyrin, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, p. 131-145, 1996.
- [84] NAM, W.; KIM, I.; LIM, M.H.; CHOI, H.J.; LEE, J.S.; JANG, H.G., Isolation of an oxomanganese(V) porphyrin intermediate in the reaction of manganese(III) porphyrin complex and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution, **Chemistry: A European Journal**, v. 8, p. 2067-2071, 2002.
- [85] GROVES, J.T.; NEMO, T.E., Epoxidation reactions catalyzed by iron porphyrins. Oxygen transfer from iodosylbenzene, **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, p. 5786-5791, 1983.

- [86] KATSUKI, T., Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 140, p. 189-214, 1995.
- [87] ZHANG, W.; LOEBACH, J.L.; WILSON, S.R.; JACOBSEN, E.N., Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 2801-2803, 1990.
- [88] JACOBSEN, E.N.; ZHANG, W.; MUCI, L.C.; ECKER, J.R.; DENG, L., Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane, **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, p. 7063-7064, 1991.
- [89] CHANG, S.; HEID R.M.; JACOBSEN, E.N., Enantioselective epoxidation of cyclic 1,3-dienes catalyzed by a sterically and electronically optimized (salen)Mn complex, **Tetrahedron Letters**, v. 35, p. 669-672, 1994.
- [90] HOSOYA, N.; IRIE R.; KATSUKI, T., Construction of new optically active (salen)manganese(III) complexes and their application to asymmetric epoxidation of styrene derivatives, **Synlett**, p. 261-264, 1993.
- [91] HOSOYA, N.; HATAYAMA, A.; IRIE, R.; SASAKI, H.; KATSUKI, T., Rational design of Mn-Salen epoxidation catalysts: Preliminary results, **Tetrahedron**, v. 50, p. 4311-4322, 1994.
- [92] KATSUKI, T., Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, p. 87-107, 1996.
- [93] BAHRAMIAN B.; MIRKHANI V.; TANGESTANINEJAD S.; MOGHADAMB M., Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese(III)salen, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 244, p. 139-145, 2006.
- [94] BERKESSEL, A.; FRAUENKRON, M.; SCHWENKREIS, T.; STEINMETZ, A., Pentacoordinated manganese complexes as biomimetic catalysts for asymmetric epoxidations with hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 17, p. 339-346, 1997.

- [95] POURALIMARDAN, O.; CHAMAYOU, A.C.; JANIAC, C.; HOSSEINI-MONFARED, H., Hydrazone Schiff base-manganese(II) complexes: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity, **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 1599-1608, 2007.
- [96] KURESHY, R.I.; KHAN, N.H.; ABDI, S.H.R.; SINGH, S.; AHMAD, I.; JASRA, R.V.; VYAS, A.P., Enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes catalyzed by recyclable new homochiral dimeric Mn(III) salen complexes, **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 229-235, 2004.
- [97] MARTINEZ, A.; HEMMERT, C.; GORNITZKA, H.; MEUNIER, B., Synthesis and activity of macrocyclized chiral Mn(III)-Schiff-base epoxidation catalysts, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, p. 2163-2171, 2005.
- [98] KRISHNAN, R.; VANCHEESAN, S., Polynuclear manganese complexes catalyzed epoxidation of olefins with molecular oxygen, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 185, p. 87-95, 2002.
- [99] PIETIKÄINEN, P., Asymmetric Mn(III)-salen catalyzed epoxidation of unfunctionalized alkenes with in situ generated peroxycarboxylic acids, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 165, p. 73-79, 2001.
- [100] KRISHNAN R.; VANCHEESAN S., Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 157, p. 14-24, 2000.
- [101] ADAM, W.; ROSCHMANN, K.J.; SAHA-MÖLLER, C.R.; SEEBACH, D., *cis*-Stilbene and (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ )-(2-ethenyl-3-methoxycyclopropyl)benzene as mechanistic probes in the Mn<sup>III</sup>(salen)-catalyzed epoxidation: Influence of the oxygen source and the counterion on the diastereoselectivity of the competitive concerted and radical-type oxygen transfer, **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 5068-5073, 2002.
- [102] SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P.; KOCHI, J.K. Epoxidation of olefins with cationic (salen)manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, p. 2309-2320, 1986.
- [103] FEICHTINGER, D.; PLATTNER, D.A. Direct proof for O=Mn<sup>V</sup> (salen) complexes, **Angewandte Chemie International**, v. 36, p. 1718-1719, 1997.

[104] ADAM, W.; MOCK-KNOBLAUCH, C.; SAHA-MOLLER, C.R., HERDERICH M., Are Mn<sup>IV</sup> species involved in mn(salen)-catalyzed jacobson-katsuki epoxidations? A mechanistic elucidation of their formation and reaction modes by EPR spectroscopy, mass-spectral analysis, and product studies: Chlorination versus oxygen transfer, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 9685-9691, 2000.

[105] GROVES, J.T.; NEMO, T.E.; MYERS, R.S., Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene, **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 1032-1033, 1979.

[106] GUILHERME L.R.; DRECHSEL, S.M.; TAVARES, F.; CUNHA, C.J.; CASTAMAN S.T.; NAKAGAKI, S.; VENCATO, I.; BORTOLUZZI, A.J., Synthesis, structural characterization, catalase-like function and epoxidation activity of a mononuclear manganese(II) complex, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, p. 22-30, 2007.

[107] GUILHERME, L.R. Síntese, caracterização, imobilização e estudo da ação catalítica de compostos de coordenação de manganês, **Dissertação**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2002.

[108] UPADHYAY, M.J.; BHATTACHARYA, P.K.; GANESHPURE, P.A.; SATISH, S., Oxidation of organic substrates catalysed by mixed ligand Ru<sup>III</sup> complexes. Investigation of active catalytic species and termination pathway, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 80, p. 1-9, 1993.

[109] SAMNANI, P.B.; BHATTACHARYA, P.K.; GANESHPURE, P.A.; KOSHY, V.J.; SATISH, S., Mixed ligand complexes of chromium(III) and iron(III) : synthesis and evaluation as catalysts for oxidation of olefins, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 110, p. 89-94, 1996.

[110] SURESHAN, C.A.; BHATTACHARYA, P.K., Synthesis, characterization and homogeneous catalytic activity study of Mn (II) and Fe (III) ternary complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 136, p. 285–291, 1998.

[111] CHATTERJEE, D.; MUKHERJEE, S.; ROY, B.C., Oxidation of organic substrates catalyzed by novel mixed-ligand manganese(III) complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 169, p. 41–45, 2001.

[112] LIU, X.-W.; TANG, N.; CHANG, Y.-H.; TAN, M.-Y., The asymmetric induction and catalytic activity of new chiral Mn(III)-Schiff-base complexes with L-amino acids as steric groups, **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 15, p. 1269-1273, 2004.

[113] CHATTOPADHYAY, T.; ISLAM, S.; NETHAJI, M.; MAJEE, A.; DAS, D., Mono- and bi-metallic Mn(III) complexes of macrocyclic salen type ligands: Syntheses, characterization and studies of their catalytic activity, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, p. 255-264, 2007.

[114] WIEGHARDT, K.; BOSSEK, U.; VENTUR, D.; WEISS, J., Assembly and structural characterization of binuclear  $\mu$ -oxo-di- $\mu$ -acetato bridged complexes of manganese(III). Analogues of the di-iron(III) centre in hemerythrin, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 347-349, 1985.

[115] KOEK, J.H.; RUSSELL, S.W.; VAN DER WOLF, L.; HAGE, R.; WARNAAR, J.B.; SPEK, A.L.; KERSCHNER, J.; DELPIZZO, L., Improved syntheses, structures, spectral and electrochemical properties of  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2\text{L}_2]^{2+}$  and  $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{L}_2]^{2+}$  complexes. Two homologous series derived from eight *N*-substituted 1,4,7-triazacyclononanes, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 353–362, 1996.

[116] PULACCHINI, S.; SHASTRI, K.; DIXON, N.C.; WATKINSON, M., A remarkably efficient and direct route for the synthesis of binucleating 1,4,7-triazacyclononane ligands, **Synthesis**, p. 2381–2383, 2001.

[117] HAGE, R.; KRIJNEN, B.; WARNAAR, J.B.; HARTL, F.; STUFKENS, D.J.; SNOECK, T.L., Proton-coupled electron-transfer reactions in  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}'_2]^{2+}$  ( $\text{L}' = 1,4,7$ -trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 4973-4978, 1995.

[118] WIEGHARDT, K.; BOSSEK, U.; ZSOLNAI, L.; HUTTNER, G.; BLONDIN, G.; GIRERD, J.-J.; BABONNEAU, F., A novel mixed-valent Mn<sup>III</sup>–Mn<sup>IV</sup>-dimer,  $[\text{L}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-MeCO}_2)][\text{BPh}_4]_2 \cdot \text{MeCN}$ : crystal structure, magnetic properties, and ESR. spectrum ( $\text{L} = 1,4,7$ -triazacyclononane), **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 651-653, 1987.

[119] SCHÄFER, K.-O.; BITTL, R.; ZWEYGART, W.; LENDZIAN, F.; HASELHORST, G.; WEYHERMULLER, T.; WIEGHARDT, K.; LUBITZ, W., Electronic structure of antiferromagnetically coupled dinuclear manganese (Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>) complexes studied by

magnetic resonance techniques, **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 13104-13120, 1998.

[120] JACKSON, T.A.; BRUNOLD, T.C., Combined spectroscopic/computational studies on Fe- and Mn-dependent superoxide dismutases: Insights into second-sphere tuning of active site properties, **Accounts of Chemical Research**, v. 37, p. 461-470, 2004.

[121] YACHANDRA, V.K.; SAUER, K.; KLEIN, M.P., Manganese cluster in photosynthesis: Where plants oxidize water to dioxygen, **Chemical Reviews**, v. 96, p. 2927-2950, 1996.

[122] MCEVOY, J.P.; BRUDVIG, G.W., Water-splitting chemistry of photosystem II water-splitting chemistry of photosystem II **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4455-4483, 2006.

[123] BOSSEK, U.; WEYHERMULLER, T.; WIEGHARDT, K.; NUBER, B.; WEISS, J., [L<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The first binuclear (μ-peroxo)dimanganese(IV) complex (L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). A model for the S<sub>4</sub>→S<sub>0</sub> transformation in the oxygen-evolving complex in photosynthesis, **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 6387-6388, 1990.

[124] GILBERT, B.C.; KAMP, N.W.J.; LINDSAY SMITH, J.R.; OAKES, J., Electrospray mass spectrometry evidence for an oxo-manganese(V) species generated during the reaction of manganese triazacyclononane complexes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 4-methoxyphenol in aqueous solution, **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, p. 1841–1844, 1998.

[125] BARTON, D.H.R.; LI, W.; SMITH, J.A., Binuclear manganese complexes as catalysts in the selective and efficient oxidation of sulfides to sulfones, **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 7055–7058, 1998.

[126] KOEK, J.H.; KOHLEN, E.W.M.J.; RUSSEL, S.W.; VAN DER WOLF, L.; STEEG, P.F.; HELLEMONS, J.C., Synthesis and properties of hydrophobic [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> complexes, derived from alkyl substituted 1,4,7-triazacyclononane ligands, **Inorganica Chimica Acta**, v. 295, p. 189-199, 1999.

[127] ZONDERVAN, C.; HAGE, R.; FERINGA, B.L., Selective catalytic oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes with a dinuclear manganese(IV) complex, **Chemical Communications**, p. 419–420, 1997.

[128] CUI, Y.; CHEN, C.L.; GRATZL, J.S.; PATT, R., A Mn(IV)-Me<sub>4</sub>DTNE complex catalyzed oxidation of lignin model compounds with hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p. 411–417, 1999.

[129] SHUL'PIN, G.B.; NIZOVA, G.V.; KOZLOV, Y.N.; ARUTYUNOV, V.S.; DOS SANTOS, A.C.M.; FERRIERA, A.C.T.; MANDELLI, D., Oxidations by the system "hydrogen peroxide–[Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>O<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(L = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)–oxalic acid". Part 6. Oxidation of methane and other alkanes and olefins in water, **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, p. 4498–4504, 2005.

[130] BENNUR, T.H.; SABNE, S.; DESHPANDE, S.S.; SRINIVAS, D.; SIVASANKER, S., Benzylic oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by Mn complexes of N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane: spectroscopic investigations of the active Mn species, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 185, p. 71-80, 2002.

[131] GILBERT, B.C.; LINDSAY SMITH, J.R.; NEWTON, M.S.; OAKES, J.; PONS R.; PRATS, I., Azo dye oxidation with hydrogen peroxide catalysed by manganese 1,4,7-triazacyclononane complexes in aqueous solution, **Organic Biomolecular Chemistry**, p. 1568-1577, 2003.

[132] DE BOER, J.W.; BRINKSMA, J.; BROWNE, W.R.; MEETSMA, A.; ALSTERS, P.L.; HAGE, R.; FERINGA, B.L., cis-Dihydroxylation and epoxidation of alkenes by [Mn<sub>2</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(tmtacn)<sub>2</sub>]: tailoring the selectivity of a highly H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-efficient catalyst, **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 7990-7991, 2005.

[133] BOER, J.W.; BROWNE, W.R.; BRINKSMA, J.; ALSTERS, P.L.; HAGE, R.; FERINGA, B.L., Mechanism of cis-dihydroxylation and epoxidation of alkenes by highly H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficient dinuclear manganese catalysts, **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 6353–6372, 2007.

[134] DE VOS, D.E.; BEIN, T., Highly selective epoxidation of alkenes and styrenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and manganese complexes of the cyclic triamine 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, **Chemical Communications**, p. 917–918, 1996.

[135] SUBBA RAO, Y.V.; DE VOS, D.E.; BEIN, T.; JACOBS, P.A., Practical heterogenisation of an active manganese triazacyclononane epoxidation catalyst via surface glycidylation **Chemical Communications**, p. 355–356, 1997.



- [136] KNOPS-GERRITS, P.P.; DE VOS, D.E.; JACOBS, P.A., Oxidation catalysis with semi-inorganic zeolite-based Mn catalysts, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 117, p. 57–70, 1997.
- [137] DE VOS D.E., SELS B.F., REYNAERS M., SUBBA RAO Y.V., JACOBS P.A., Epoxidation of terminal or electron-deficient olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalysed by Mn-trimethyltriazacyclonane complexes in the presence of an oxalate buffer, **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 3221-3224, 1998.
- [138] BERKESSEL, A.; SKLORZ, C.A., Mn---trimethyltriazacyclononane/ascorbic acid: a remarkably efficient catalyst for the epoxidation of olefins and the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide **Tetrahedron Letters**, v. 40, p. 7965–7968, 1999.
- [139] GROVES, J.T.; LEE, J.; MARLA, S.S., Detection and characterization of an oxomanganese(V) porphyrin complex by rapid-mixing stopped-flow spectrophotometry, **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 6269-6263, 1997.
- [140] PECORARO, V.L.; BALDWIN, M.J.; CAUDLE, M.T.; HDIEH, W.Y.; LAW, W.Y., A proposal for water oxidation in photosystem II, **Pure and Applied Chemistry**, v. 70, p. 925-929, 1998.
- [141] DE VOS, D.E.; JACOBS, P.A., Heterogenization of Mn and Fe complex oxidation catalysts, **Catalysis Today**, v. 57, p. 105-114, 2000.
- [142] BRINKSMA, J.; SCHMIEDER, L.; VAN VLIET, G.; BOARON, R.; HAGE, R.; DE VOS, D.E.; ALSTERS, P.L.; FERINGA, B.L., Homogeneous cis-dihydroxylation and epoxidation of olefins with high H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiency by mixed manganese/activated carbonyl catalyst system, **Tetrahedron Letters**, v. 43, p. 2619-2622, 2002.
- [143] BRINKSMA, J.; HAGE, R.; KERSCHNER, J.; FERINGA, B.L., The dinuclear manganese complex Mn<sub>2</sub>O(OAc)<sub>2</sub>(TPTN) as a catalyst for epoxidations with hydrogen peroxide, **Chemical Communications**, p. 537-538, 2000.
- [144] CAUDLE, M.T.; RIGGS GELASCO, P.; GELASCO, A.K.; PENNER HAHN, J.E.; PECORARO, V.L., Mechanism for the homolytic cleavage of alkyl hydroperoxides by the manganese(III) dimer Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(2-OHsalpn)<sub>2</sub>, **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 3577-3584, 1996.

- [145] BONADIES, J.A.; KIRK, M.L.; SOO LAH, M.; KESSISSOGLU, D.P.; HATFIELD, W.E.; PECORARO, V.L., Structurally diverse manganese(III) Schiff base complexes: Chains, dimers, and cages, **Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 2037-2044, 1989.
- [146] COLLINS, T.J.; GORDON-WYLIE, S.W., A manganese(V)-oxo complex, **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 4511-4513, 1989.
- [147] MACDONNELL, F.M.; FACKLER, N.L.P.; STERN, C.; O'HALLORAN, T.V., Air oxidation of a five-coordinate Mn(III) dimer to a high-valent oxomanganese(V) complex, **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 7431-7432, 1994.
- [148] GROVES, J.T.; STERN, M.K., Olefin epoxidation by manganese (IV) porphyrins: Evidence for two reaction pathways, **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 3812-3814, 1987.
- [149] CARRELL, T.G.; COHEN, S.; DISMUKES, G.C., Oxidative catalysis by  $Mn_4O_4^{6+}$  cubane complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 187, p. 3-15, 2002.
- [150] SCHUCHARD, U.; CARDOSO, D.; SERCHELI, R.; PEREIRA, R.; DA CRUZ, R.S.; GUERREIRO, M.C.; MANDELLI, D.; SPINACE', E.V.; PIRES, E.L., Cyclohexane oxidation continues to be a challenge, **Applied Catalysis A: General**, v. 211, p. 1-17, 2001.
- [151] IAMAMOTO, Y.; ASSIS, M.D.; CIUFFI, K.J.; SACCO, H.C.; IWAMOTO, L.; MELO, A.J.B.; NASCIMENTO, O.R.; PRADO, C.M.C., Factors which affect the catalytic activity of iron(III) meso tetrakis (2,6-dichlorophenyl) porphyrin chloride in homogeneous system, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 109, p. 189-200, 1996.
- [152] MCGARRIGLE, E.M.; GILHEANY, D.G., Chromium- and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes, **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1563-1602, 2005.
- [153] BLASER, H.U.; PUGIN, B.; SPINDLER, F., Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 231, p. 1-20, 2005.
- [154] SHUL'PIN, B.G., Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.189, p. 39-66, 2002.

- [155] CHE, C.M.; HUANG, J.S., Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 242, p. 97-113, 2003.
- [156] NAM, W.W.; KIM, H.J.; KIM, S.H.; HO, R.Y.N.; VALENTINE, J.S., Metal complex-catalyzed epoxidation of olefins by dioxygen with co-oxidation of aldehydes. A mechanistic study, **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 1045-1049, 1996.
- [157] ITO, Y.N.; KATSUKI, T., Asymmetric catalysis of new generation chiral metallosalen complexes, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 603-619, 1999.
- [158] SALAVATI NIASSARY, M.; FARZANEH, F.; GHANDI, M.; TURKIAN, L., Oxidation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide catalyzed by manganese (II) complexes included in zeolite Y, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 157, p. 183-188, 2000.
- [159] SALAVATI-NIASSARI, M.; AMIRI A., Synthesis and characterization of alumina-supported Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of bis(salicylaldiminato)hydrazone as catalysts for oxidation of cyclohexene with *tert*-butylhydroperoxide, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 290, p. 46-53, 2005.
- [160] JIN, N.; GROVES, J.T., Unusual kinetic stability of a ground-state singlet oxomanganese(V) porphyrin. Evidence for a spin state crossing effect, **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 2923–2924, 1999.
- [161] MANSUY, D., BARTOLI, J.F., KLEMISS, W., Manganese porphyrins covalently bound to silica and montmorillonite K10 as efficient catalysts for alkene and alkane oxidation by hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, p. 343-353, 1996.
- [162] LOULOUDI M.; KOLOKYTHA C.; HADJILIADIS N., Alkene epoxidation catalysed by binuclear manganese complexes, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 180, p. 19-24, 2002.
- [163] DUPONT, J., Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas, **Química Nova**, v. 23, p. 825-831, 2000.

- [164] HERRMANN, W.A.; KOHLPAINNER, C.W., Water-soluble ligands, metal complexes, and catalysts: synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis, **Angewandte Chemie International**, v.32, p. 1524-1544, 1993.
- [165] CASTAMAN, S.T.; NAKAGAKI, S.; RIBEIRO, R.R.; CIUFFI, K.J.; DRECHSEL, S.M., Homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation catalyzed by a binuclear Mn(II)Mn(III) complex, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, no prelo. publicado on-line em 16/12/2008, doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.037.
- [166] RANI, V.R.; KISHAN, M.R.; KULKARNI, S.J.; RAGHAVAN, K.V., Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity, **Catalysis Communications**, v. 6, p. 531-538, 2005.
- [167] TANAKA, H.; USUI, T.; SUGIYAMA, S.; HORIBE, S.; SHIRATORI, H.; HINO, R., Incorporation of porphyrins into mesopores of MCM-41, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 465-470, 2005.
- [168] JIN, T.; INOUE, S.; MACHIDA, K.; ADACHI, G., Luminescence properties of lanthanide complexes and their silica-based composites, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 234-239, 1998.
- [169] WELLS, S.D.; KOOPAL, L.K.; DE KEIZER, A., Monodisperse, nonporous, spherical silica particles, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 166, p. 171-176, 2000.
- [170] MARKOWITZ, M.A.; SCHOEN, P.E.; JUST, P.; GABER, B.P., Surface acidity and basicity of functionalized silica particles, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 150, p. 85-94, 1999.
- [171] VRANCKEN, K.C.; VAN DER VOORT, P.; POSSEMIERS, K.; VANSANT, E.F., Surface and structural properties of silica gel in the modification with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 174, p. 86-91, 1995.
- [172] STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

[173] BUCKLEY, A.M.; GREENBLATT, M., The sol-gel preparation of silica gels, **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. 599-602, 1994.

[174] ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T., A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores, **Química. Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002.

[175] HENCH, L.L.; WEST, J.K., The sol-gel process, **Chemical Review**, v. 90, p. 33-72, 1990.

[176] CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes, **Angewandte Chemie International**, v. 35, p. 1420-1436, 1996.

[177] CHOUDARY, B.M.; LAKSHMI KANTAM, M.; LAKSHMI SANTHI, P.; New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals, **Catalysis Today**, v. 57, p. 17-32, 2000.

[178] a) DRECHSEL, S.M.; NEVES, A.; CECCATO, A.S., **Livro de Resumos do XIX Congresso Latinoamericano de Química**, Buenos Aires, 1990. b) DRECHSEL, S.M.; NEVES, A., **Livro de Resumos da 15ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, QI 128, Caxambú, MG, 1992.

[179] NEVES, A.; DRECHSEL, S.M.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W., A new N,O-donor binucleating ligand and its first iron(III) complex as a model for the purple acid phosphatases, **Inorganica Chimica Acta**, v. 197, p. 121-124, 1992.

[180] SHAREFKIN, J.G.; SALTZMANN, H., Iodosobenzene diacetate, **Organic Syntheses**, v. 43, p. 60-61, 1963.

[181] LUCAS, J.; KENNEDY, E.R.; FORNO, M.W., Iodosobenzene, **Organic Syntheses**, v. 22, p. 70-71, 1942.

[182] SHARPLESS, K.B.; ROSSITER, B.E.; HILL, J.G., Anhydrous tert-butylhydroperoxide in toluene – the preferred reagent for applications requiring dry TBHP, **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 3607-3608, 1983.

[183] VRUBEL, H., Desenvolvimento da química fundamental do molibdênio na modelagem biomimética funcional de molibdoenzimas, **Dissertação**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2007.

[184] LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M., *Princípios da bioquímica*, 4ª Edição, 2005.

[185] CLAIBORNE, A.; FRIDOVICH, I., Chemical and enzymic intermediates in the peroxidation of o-dianisidine by horseradish peroxidase. 1. Spectral properties of the products of dianisidine oxidation, **Biochemistry**, v. 18, p. 2324-2329, 1979.

[186] NAKAMOTO K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5ª Edição, 1922.

[187] KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A.J.; STRÄHLE, J.; MÖSSMER, C.M., Synthesis, structure and catalase-like activity of a new dinuclear mixed valence Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> complex containing an unsymmetric N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> donor ligand, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 5, p. 434-438, 2002.

[188] NEVES, A.; DRECHSEL, S.M.; VENCATO, I.; CECCATO, A.S.; MASCARENHAS, Y.P.; NASCIMENTO, O.R.; HÖRNER, M., synthesis, crystal structure, and electrochemical and spectroelectrochemical properties of the new manganese (III) complex [Mn<sup>III</sup>BBPEN][PF<sub>6</sub>] [H<sub>2</sub>BBPEN = N,N'-bis (2- hydroxy benzyl) -N,N'- bis (2- methylpyridyl) ethylenediamine], **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 4749-4751, 1992.

[189] NEVES, A.; DRECHSEL, S.M.; VENCATO, I., A comparison between the structures of [Mn<sup>III</sup> BBPEN][PF<sub>6</sub>] and [Mn<sup>III</sup> BBPPN][PF<sub>6</sub>] (H<sub>2</sub>BBPEN = N,N'-bis (2- hydroxy benzyl) -N,N'- bis (2- methylpyridyl) ethylenediamine, H<sub>2</sub>BBPPN= N,N'-bis (2- hydroxy benzyl) -N,N'- bis (2- methylpyridyl)-1,3 propanediamine), **Inorganica Chimica Acta**, v. 262, p. 77-80, 1997.

[190] LOMOTH, R.; HUANG, P.; ZHENG, J.; SUN, L.; HAMMARSTRÖM, L.; AKERMARK, B.; STYRING, S., Synthesis and characterization of a dinuclear manganese(III,III) complex with three phenolate ligands, **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2002, p. 2965-2974, 2002.

[191] MAGNUSON, A.; LIEBISCH, P.; HÖGBLOM, J.; ANDERLUND, M.F.; LOMOTH, R.; MEYER-KLAUCKE, W.; HAUMANN, M.; DAU, H., Bridging-type changes facilitate

successive oxidation steps at about IV in two binuclear manganese complexes - implications for photosynthetic water-oxidation, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, p. 1234-1243, 2006.

[192] GEARY, W.J., The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, **Coordination Chemical Reviews**, v. 7, p. 81-122, 1971.

[193] PERRY, C.C.; LI, X.; WATERS, D.N., Structural studies of gel phases. An infrared reflectance and fourier transform raman study of silica and silica/titania gel glasses, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 47, p.1487-1494, 1991.

[194] HUANG, P.; MAGNUSON, A.; LOMOTH, R.; ABRAHAMSSON, M.; TAMM, M.; SUN, L.; ROTTERDAM, B.V.; PARK, J.; HAMMARSTROM, L.; AKERMARK, B.; STYRING, S., Photo-induced oxidation of a dinuclear  $Mn_2^{II,II}$  complex to the  $Mn_2^{III,IV}$  state by inter- and intramolecular electron transfer to  $Ru^{III}$  tris-bipyridine, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 91, p. 159-172, 2002.

[195] HUANG, P.; HÖGBLOM, J.; ANDERLUND, M.F.; SUN, L.; MAGNUSON, A.; STYRING, S., Light-induced multistep oxidation of dinuclear manganese complexes for artificial photosynthesis, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, p. 733-745, 2004.

[196] NARUTA, Y.; MARUYAMA, K., High oxygen-evolving activity of rigidly linked manganese(III) porphyrin dimers. A functional model of manganese catalase, **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, p. 3595-3596, 1991.

[197] SIGNORELLA, S.; ROMPEL, A.; BLDT-KARENTZOPOULOS, L.; KREBS, B.; PECORARO, V.L.; TUCHAGUES, J.-P., Reevaluation on the kinetics of polynuclear mimics for manganese catalases, **Inorganic Chemistry**, v.46, p. 10864-10868, 2007

[198] NAKAMURA, T.; NIWA, K.; USUGI, S.; ASADA, H.; FUJIWARA, M.; MATSUSHITA, T., Novel dinuclear manganese (III) complexes with bi or tridentate and bridging tetradentate schiff base ligands: preparation, properties and catalase-like function, **Polyhedron**, v. 20, p.191-201, 2001.

[199] ROMERO, I.; DUBOIS, L.O.; COLLOMB, M.N.O.; DERONZIER, A. LATOUR, J.M.O.; PÉCAUT, J., A Dinuclear manganese(II) complex with the  $\{Mn_2(\mu-O_2CCH_3)_3\}^+$  core:

Synthesis, structure, characterization, electroinduced transformation, and catalase-like activity, , **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 1795 - 1806, 2002.

[200] MEUNIER, B.; SOROKIN, A. Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines. **Accounts on Chemical Research**, v. 30, p. 470-476, 1997.

[201] LISOV, A.V.; LEONTIEVSKY, A.A.; GOLOVLEVA, L.A., Hybrid Mn-peroxidase from the ligninolytic fungus *Panus tigrinus* 8/18. Isolation, substrate specificity, and catalytic cycle, **Biochemistry**, v. 68, p. 1027-1035, 2003.

[202] BENEDITO F.L.; NAKAGAKI, S.; SACZK, A.A.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; COSTA, C. M.M., Study of metaloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the ortho-dianisidine oxidation, **Applied Catalysis A: General**, v. 250, p. 1-11, 2003.

[203] URZFIA, U.; LARRONDO, L.F.; LOBOS, S.; LARRAÍN, J.; VICUNA, R., Oxidation reactions catalyzed by manganese peroxidase isoenzymes from *Ceriporiopsis subvermispora*, **FEBS Letters**, v. 371, p. 132-136, 1995.

[204] CLAIBORNE, A.; FRIDOVICH, I., Purification of the o-dianisidine peroxidase from *Escherichia coli* B, **Journal of Biological Chemistry**, v. 254, p. 4245-4252, 1979.

[205] SENTCHOUK, V.V.; GRINTSEVICH, E.E., Oxidation of benzidine and its derivatives by thyroid peroxidases, **Biochemistry**, v. 69, p. 251-259, 2004.

[206] RAMIREZ-CORREDORES, M.M., Catalysis research in Latin America, **Applied Catalysis A: General**, v. 197, p. 3-9, 2000.

[207] MAC LEOD, T.C.O.; GUEDES, D.F.C.; LELO, R.M.; ROCHA, R.A.; CAETANO, L.B.; CIUFFI, J.K.; ASSIS, M.D., Catalytic activity of Jacobsen catalyst encapsulated in alumina matrix by the sol-gel process, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 319-327, 2006.

[208] SUH, Y.; SEO, M.S.; KIM, K.M.; KIM, Y.S.; JANG, H.G.; TOSHA, T.; KITAGAWA, T.; KIM, J.; NAM, W., Nonheme iron(II) complexes of macrocyclic ligands in the generation of oxoiron(IV) complexes and the catalytic epoxidation of olefins, **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, p. 627-633, 2006.



- [209] RAHIMAN, A.K.; RAJESH, K.; BHARATHI, K. S.; SREEDARAN, S.; NARAYANAN, V., Manganese(III) porphyrin-encapsulated Ti,Si-mesoporous molecular sieves as heterogeneous catalysts for the epoxidation of alkenes, **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 216–225, 2006
- [210] BOCHOT, C.; BARTOLI, J.F.; FRAPART, Y.; DANSETTE, P.M.; MANSUY, D.; BATTIONI, P., Synthesis, spectroscopic, electrochemical, and catalytic properties of a new manganese porphyrin bearing four positive charges close to the metal, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 263, p. 200–205, 2007.
- [211] SILVA, A.R.; VITAL, J.; FIGUEIREDO, J.L.; FREIRE, C.; CASTRO, B.; Activated carbons with immobilized manganese(III)*salen* complexes as heterogeneous catalysts in the epoxidation of olefins: influence of support and ligand functionalization on selectivity and reusability **New Journal of Chemistry** v. 27, p. 1511-1517, 2003.
- [212] SURESHAN, C.A.; BHATTACHARYA, P.K., Study of olefin epoxidation using binuclear Mn(II) complexes as catalyst in presence and absence of UV light, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 130, p. 73-78, 1998.
- [213] VIDOTO, E.A.; MOREIRA, M.S.M.; VINHADO, F.S.; CIUFFI, K.J.; NASCIMENTO, O.R.; IAMAMOTO, Y., Immobilization of b halogenated ironporphyrin in the silica matrix by the sol–gel process, **Journal of Non-Crystalline**, v. 304, p. 151-159, 2002.
- [214] SACCO, H.C.; CIUFFI, K.J.; BIAZZOTTO, J.C.; ZUCCKI, M.R.; LEITE, C.A.P.; NASCIMENTO, O.R.; SERRA, O.A.; IAMAMOTO, Y., Synthesis of manganese porphyrinosilica imprinted with templates using the sol-gel process, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 150-158, 2000.
- [215] HAGE, R.; LIENKE, A., Bleach and oxidation catalysis by manganese-1,4,7-triazacyclononane complexes and hydrogen peroxide, **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, p. 150-158, 2006.
- [216] GÓMEZ, L.; GARCIA-BOSCH, I.; COMPANY, A.; SALA, X.; FONTRODONA, X.; RIBAS, X.; COSTAS M., Chiral manganese complexes with pinene appended tetradentate ligands as stereoselective epoxidation catalysts, **Dalton Transactions**, p. 5539-5545, 2007.

[217] JACOBSEN, E.N., Asymmetric catalysis of epoxide ring-opening reactions, **Accounts of Chemical Research**, v. 33, p. 421-431, 2000.

[218] FRAILE, J.M.; GARCÍA, J.I.; MASSAM, J.; MAYORAL, J.A., Clay-supported non-chiral and chiral Mn(salen) complexes as catalysts for olefin epoxidation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 136, p. 47-57, 1998.

[219] VEGHINI, D.; BOSCH, M.; FISCHER, F.; FALCO, C., Oxidation of organic substrates mediated by a heterogeneous Mn(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-based catalyst, **Catalysis Communications**, v. 10, p. 347-350, 2008.

[220] GOURNIS, D.; LOULUDI, M.; KARAKASSIDES, M.A.; KOLOKYTHA, C.; MITOPOULOU, K.; HADJILIADIS, N.; Heterogeneous clay-manganese(II) oxidation catalyst, **Materials Science and Engineering C**, v. 22, p. 113-116, 2002.

[221] VARTZOUMA, C.; EVAGGELLOU, E.; SANAKIS, Y.; HADJILIADIS, N.; LOULUDI, M., Alkene epoxidation by homogeneous and heterogenised manganese(II) catalysts with hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 263, p. 77-85, 2007.

[222] DAILEY, G.C.; HORWITZ, C.P.; LISEK, C.A., Synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical properties of bis [1,2- bis (5-chlorosalicylideneamino) ethanato ( $\mu$ -oxo) manganese(IV)], **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 5325-5330, 1992.

[223] HORWITZ, C.P.; WINSLOW, P.J.; WARDEN, J.T.; LISEK, C.A., Reaction of the manganese(II) Schiff-base complexes (X-SALPRN)MnII [X= H, 5-Cl, 5-CH<sub>3</sub>O; SALPRN = 1,3-bis(salicylideneamino)propane] with dioxygen and reactivity of the oxygenated products, **Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 82-88, 1993.

[224] GOHDES, J.W.; ARMSTRONG, W.H.; Synthesis, structure, and properties of [Mn(salpn)(EtOH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) and its aerobic oxidation product [Mn(salpn)O]<sub>2</sub>, **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 368-373, 1992.

[225] COLLMAN, J.P.; ZENG, L.; BRAUMAN, J.I.; Donor ligand effect on the nature of the oxygenating species in Mn<sup>III</sup>(salen)-catalyzed epoxidation of olefins: experimental evidence for multiple active oxidants, **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 2672-2679, 2004.

[226] DIRIL, H.; CHANG, H.R.; ZHANG, X.; LARSEN, S.K.; POTENZA, J.A.; PIERPONT, C.G.; SCHUGAR, H.J.; ISTED, S.S.; HENDRICKSON, D.N., Binuclear mixed-valence manganese(II)-manganese(III) complexes: insight about the resolution of hyperfine structure in the EPR spectrum, **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 6207-6208 1987.

[227] BUCHANAN, R.M.; OBERHAUSER, K.J.; RICHARDSON, J.F., Synthesis and characterization of a mixed-valence binuclear manganese(II,III) complex of a septadentate polyimidazole ligand, **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 971-973, 1988.

[228] CHANG, H.R.; DIRIL, H.; NILGES, M.J.; ZHANG, X.; POTENZA, J.A.; SCHUGAR, H.J.; HENDRICKSON, D.N.; ISTED, S.S., An unusually stable manganese(II) manganese(III) complex with novel EPR spectra: synthesis, structure, magnetism, and EPR analysis, **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 625-627, 1988.

[229] M. SUZUKI, M. MIKURIVA, S. MURATA, A. UEHARA, H. OSHIO, S. KIDA, K. SAITO, Syntheses and characterization of dinuclear manganese(II,II) and manganese(II,III) complexes with phenolate and two carboxylate bridges, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, p. 4305-4312, 1987.

[230] DUBOIS, L.; CASPAR, R.; JACQUAMET, L.; PETIT, P.E.; CHARLOT, M.F.; BAFFERT, C.; COLLOMB, M.N.; DERONZIER, A.; LATOUR, J.M., Binuclear manganese compounds of potential biological significance. part 2. Mechanistic study of hydrogen peroxide disproportionation by dimanganese complexes: The two oxygen atoms of the peroxide end up in a dioxo intermediate, **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 4817-4827, 2003.

[231] HAGEN, K.S.; ARMSTRONG, W.H.; HOPE, H., Isolation of a bis-oxo-bridged manganese(III)manganese(IV) intermediate by regulated air oxidation. Synthesis, structure, and properties of dioxobis[tris(aminoethyl)amine]dimanganese(5+) trifluoromethylsulfonate, **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 967-969, 1988.

[232] SCHÄFER, K.O.; BITTL, R.; LENDZIAN, F.; BARYNIN, V.; WEYHERMULLER, T.; WIEGHARDT, K.; LUBITZ, W.; Multifrequency EPR investigation of dimanganese catalase and related Mn(III)Mn(IV) complexes, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 1242-1250, 2003.

[233] HUREAU, C.; SABATER, L.; GONNET, F.; BLAIN, G.; SAINTON, J.; ANXOLABÉHÈRE-MALLART, E., Chemical access to the mononuclear Mn(III) [(mL)Mn(OMe)]<sup>+</sup> complex (mLH = N,N'-bis-(2-pyridylmethyl)-N-(2-hydroxybenzyl)- N'-methyl-ethane-1,2-diamine) and electrochemical oxidation to the Mn(IV) [(mL)Mn(OMe)]<sup>2+</sup> species, **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 339–345, 2006.

[234] BRYLIAKOV, K.P.; KHOLDEEVA, O.A.; VANINA, M.P.; TALSI, E.P., Role of Mn<sup>IV</sup> species in Mn(salen) catalyzed enantioselective aerobic epoxidations of alkenes: an EPR study, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 178, p. 47–53, 2002.

[235] PALUCKI, M.; FINNEY, N.S.; POSPISIL, P.J.; GÜLER, M.L.; ISHIDA, T.; JACOBSEN, E.N.; The mechanistic basis for electronic effects on enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-catalyzed epoxidation reaction, **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p. 948-954, 1998.

[236] SMEGAL, J.A.; HILL, C.L., Hydrocarbon functionalization by the (iodosylbenzene) manganese(IV) porphyrin complexes from the (tetraphenylporphinato)manganese(III)-iodosylbenzene catalytic hydrocarbon oxidation system. Mechanism and reaction chemistry, **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, p. 3515-3525, 1983.

[237] YIN, G.; BUCHALOVA, M.; DANBY, A.M.; PERKINS, C.M.; KITKO, D.; CARTER, J.D.; SCHEPER, W.M.; BUSCH, D.H., Olefin epoxidation by the hydrogen peroxide adduct of a novel non-heme manganese(IV) complex: demonstration of oxygen transfer by multiple mechanisms, **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 3467-3474, 2006.

[238] MEUNIER, B., *Metal-oxo and metal-peroxo species in catalytic oxidations, structure and bonding*, 2000.

[239] BOER, J. W.; ALSTERS, P.L.; MEETSMA, A.; HAGE, R.; BROWNE, W.R.; FERINGA, B.L. The role of salicylic acid, L-ascorbic acid and oxalic acid in promoting the oxidation of alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysed by [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(O)<sub>3</sub>(tmtacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, **Dalton Transactions**, p. 6283–6295, 2008.