

CLOVIS PIOVEZAN

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA REATIVIDADE DE
COMPOSTOS BINUCLEARES DE FERRO NÃO HEME COMO
MODELOS BIOINORGÂNICOS**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do
grau de Mestre em Química.**

**Área de concentração: Química
Inorgânica.**

**Setor de Ciências Exatas,
Departamento de Química,
Universidade Federal do Paraná.**

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. SUELI M. DRECHSEL

Co-Orientador:

Prof. Dr. FÁBIO S. NUNES

CURITIBA

FEVEREIRO 2006

Se todos os seus esforços forem vistos com indiferença, não desanime...
Porque também o sol ao nascer, dá um espetáculo todo especial e, no entanto,
a maioria da platéia continua dormindo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, vida, força e inspiração.

À família, pelo amor, apoio e incentivo (Érica, Adilson, Kleber e Camila).

A Prof^a. Dr^a. Sueli M. Drechsel, pela orientação desde 2000 em minha iniciação científica e pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Carinho, confiança, estímulo, paciência, amizade, dedicação, ensino e formação.

Ao Prof. Dr. Fábio S. Nunes, pela Co-orientação sempre presente, sugestões, discussões, incentivo e amizade.

A Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki, pela sua colaboração, orientação, ensino, amizade e pelos puxões de orelha.

A Prof^a. Dr^a. Jaísa F. Soares, que muito contribuiu para a minha formação na área de inorgânica sempre disposta a resolver minhas dúvidas.

Aos Prof^{es}. Dr^s. Ademir Neves (UFSC), Márcio P. Araújo (UFPR) e a Prof^a. Dr^a. Stela M. Romanowski (UFPR) por terem aceitado participar da banca avaliadora deste trabalho.

Ao Dr. Geraldo R. Friedemman pelas análises de RPE, discussões e auxílio com os programas de computador.

A todos os professores do departamento de química, que colaboraram para a minha formação e aos funcionários.

Aos alunos de iniciação científica, Fábio S. Lisboa e Kelly A.D.F. Castro que me auxiliaram no desenvolvimento desta tese.

Aos colegas de laboratório de Química Bioinorgânica: Matilte, Silvana, Guilherme, Heron, Vítor, Monique, Fabiana, Kelly, Fábio, Alessandro, Geraldo, Fernanda, Leandro, Rúbia, Dayane, José Luis, Bruno, André, Darlene, Bruna, Cátia.

Aos amigos: Flavio, Renata, Maurício, André, Juciane, Rodrigo e a todos que me faltam à memória.

Aos órgãos financiadores: CNPq, CAPES, PADCT, Fundação Araucária.

A Universidade Federal do Paraná.

Muito Obrigado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLO, FÓRMULA E ABREVIACÕES	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 ENZIMAS NÃO HEME CONTENDO FERRO.....	01
1.2 HIDRÓLISE DE FOSFATOS.....	02
1.3 FOSFATASE ÁCIDA PÚRPURA.....	04
1.4 FOSFATASE ALCALINA.....	05
1.5 OXIDAÇÃO DE ALCENOS.....	07
2. OBJETIVOS	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	11
3.2 MATERIAIS.....	12
3.3 SÍNTESES DOS LIGANTES E DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	12
3.3.1 Síntese do Ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil) -1,3-diiminopropano-2-ol (Salpnl).....	12
3.3.2 Síntese do ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3- diaminopropano-2-ol (H ₃ bbppnl).....	13
3.4 SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FERRO E COBRE COM O LIGANTE N,N'-BIS(2-HIDROXIBENZIL)-1,3-DIIMINOPROPANO-2-OL (Salpnl).....	14
3.5 SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FERRO COM O LIGANTE N,N'-BIS(2-HIDROXIBENZIL)-N,N'-BIS(2-METILPIRIDIL)-1,3- DIAMINO PROPANO-2-OL (H ₃ bbppnl).....	15
3.6 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES E SOLUÇÕES A SEREM UTILIZADAS NOS ESTUDOS DE REATIVIDADE.....	17

3.6.1 Soluções usadas nas reações de hidrólise de fosfatos.....	17
3.6.2 Sólidos usados como catalisadores nas reações heterogêneas de oxidação de alcenos.....	18
3.7 ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS DE FERRO E COBRE FRENTE À HIDRÓLISE DE FOSFATOS.....	18
3.8 ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS DE FERRO FRENTE À OXIDAÇÃO DE ALCENOS.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE SalpnoI.....	21
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H ₃ bbppnoI.....	21
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Fe ₂ (SalpnoI) ₂].H ₂ O [A]	22
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Cu ₂ (SalpnoI) ₂].H ₂ O [B]	23
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [FeCu(SalpnoI)(μ-Cl)(SCN)(H ₂ O) ₃](SCN) ₂ .H ₂ O [C]	26
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-AcO)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ [D]	30
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-AcO) ₂](PF ₆) [E]	33
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-OH)(Cl) ₂] [F]	35
4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS D E E IMOBILIZADOS EM SÍLICA.....	38
4.10 EQUILÍBRIO ENTRE OS COMPLEXOS [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-AcO)(H ₂ O) ₂] ⁺² [D] , [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-AcO) ₂] ⁺ [E] e [Fe ₂ (bbppnoI)(μ-AcO)(H ₂ O)(OH)] ⁺	40
4.11 ESTUDOS CINÉTICOS PARA A HIDRÓLISE DE FOSFATOS.....	42
4.11.1 Estudo da variação do pH para os complexos formados com o ligante SalpnoI.....	42
4.11.2 Estudo da variação do pH para os complexos formados com o ligante H ₃ bbppnoI.....	43
4.11.3 Efeito da concentração do catalisador para os complexos formados com o ligante SalpnoI.....	45
4.11.4 Efeito da concentração do catalisador para os complexos formados com o ligante H ₃ bbppnoI.....	49
4.11.5 Efeito da concentração do substrato para os complexos formados com o ligante SalpnoI.....	51

4.11.6 Efeito da concentração do substrato para os complexos formados com o ligante H ₃ bbppnol.....	54
4.12 OXIDAÇÃO DE ALCENOS.....	56
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
5.1 DA SÍNTESE DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS.....	61
5.2 DO ESTUDO DA REATIVIDADE FRENTE À HIDRÓLISE DE FOSFATOS PARA OS COMPLEXOS FORMADOS COM OS LIGANTES Salpnol E H ₃ bbppnol.....	61
5.3 DO ESTUDO DA REATIVIDADE DOS COMPLEXOS FORMADOS COM O LIGANTE H ₃ bbppnol FRENTE À OXIDAÇÃO DE ALCENOS.....	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Principais vibrações observadas para o complexo B.....	23
Tabela 02: Principais vibrações observadas para o complexo C.....	26
Tabela 03: Espectro de RPE do complexo C.....	29
Tabela 04: Principais vibrações observadas para o complexo D.....	30
Tabela 05: Principais vibrações observadas para o complexo F.....	35
Tabela 06: Resultado dos parâmetros cinéticos para os complexos A, B e C. v_0 pré hidrólise = $1,8 \cdot 10^{-10}$ mol/L.s.....	47
Tabela 07: Comparação dos resultados de k_{obs} para os complexos A,B e C com os resultados relatados na literatura.....	48
Tabela 08: Resultado dos parâmetros cinéticos para os complexos D, E e F. v_0 pré hidrólise = $2,21 \cdot 10^{-10}$ mol/L.s.....	50
Tabela 09: Resultados obtidos na oxidação do cicloocteno e cicloexeno pelo iodosilbenzeno catalisados pelos complexos D e E (catálise homogênea), e Si-D e Si-E (catálise heterogênea).....	58
Tabela 10: Resultados obtidos na oxidação do cicloocteno e cicloexeno pelo H_2O_2 catalisados pelos complexos D e E (catálise homogênea), e Si-D e Si-E (catálise heterogênea).....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura do sítio ativo da desoxi-hemeretrina e oxo-hemeretrina resolução 2.0 Å.....	01
Figura 02: Mecanismo proposto para a hidrólise de fosfatos.....	03
Figura 03: Mecanismo proposto para a hidrólise de fosfomonoésteres pela fosfatase ácida púrpura. O sítio ativo neste mecanismo está baseado na estrutura cristalina da fosfatase ácida púrpura do feijão comum ($M^{2+} = Zn^{2+}$)..	04
Figura 04: Sítio ativo da fosfatase ácida púrpura do feijão comum com resolução de 2.9 Å.....	05
Figura 05: Estrutura do sítio ativo e mecanismo da fosfatase alcalina do feijão comum proposto por Kim e Wyckoff.....	06
Figura 06: (A) Estrutura do sítio ativo da MMO da <i>Methylococcus capsulatus</i> , (B) Mecanismo proposto por Howard Dalton para a oxidação do metano a metanol.....	08
Figura 07: Síntese do ligante Salpnol.....	12
Figura 08: Síntese do ligante H ₃ bbppnol.....	14
Figura 09: Esquema de reação para o acompanhamento cinético da hidrólise do substrato bis-2,4-(dinitrofenil)fosfato.....	19
Figura 10: Estudo da ação catalítica dos compostos de ferro frente à oxidação de alcenos. (a) Oxidação do cicloocteno a ciclooctenóxido, (b) Oxidação do cicloexeno a cicloexenóxido e produtos alílicos (cicloexenol e cicloexenona).....	20
Figura 11: Espectro vibracional na região do infravermelho em pastilha de KBr do ligante Salpnol.....	21
Figura 12: Espectro vibracional na região do infravermelho em janela de KBr do ligante H ₃ bbppnol.....	22
Figura 13: A) Espectro vibracional na região do infra-vermelho em pastilha de KBr. B) Espectro eletrônico UV-vis em acetonitrila [0,001 mol/L]. C) Voltametria cíclica do composto A em acetonitrila (Faixa de potencial 1,0 a -2,0 V, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1 mol/L, padrão interno: ferroceno	

velocidade de varredura 100 mV/s). D) Estrutura proposta, análise elementar e absorção atômica.....	23
Figura 14: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo B em pastilha de KBr.....	24
Figura 15: Espectro eletrônico UV-vis do complexo B em acetonitrila 0,001 mol/L.....	24
Figura 16: Voltametria cíclica do composto B em acetonitrila (Faixa de potencial 0 a -2,0 V, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1 mol/L, padrão interno: ferroceno velocidade de varredura 100 mV/s); $d_{\text{corr}} = \text{área do eletrodo}/\text{corrente aplicada}$ (área do eletrodo = $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$).....	25
Figura 17: Estrutura proposta para o complexo B, análise elementar e absorção atômica.....	26
Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo C em pastilha de KBr.....	27
Figura 19: Espectro eletrônico do complexo C em acetonitrila 0,001 mol/L.....	27
Figura 20: Voltametria cíclica do composto C em acetonitrila, varredura no sentido do potencial negativo (Faixa de potencial 0 a -1,7 V, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1 mol/L, padrão interno: ferroceno velocidade de varredura 100 mV/s). $d_{\text{corr}} = \text{área do eletrodo}/\text{corrente aplicada}$ (área do eletrodo = $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$).....	27
Figura 21: Espectro RPE do complexo C solução de DMF 77 K.....	29
Figura 22: Proposta de estrutura para o complexo C e análise elementar.....	29
Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo D em pastilha de KBr.....	30
Figura 24: Espectro eletrônico UV-vis do complexo D em acetonitrila 0,01 mol/L.....	31
Figura 25: Voltametria cíclica do composto C em acetonitrila (Faixa de potencial 0,4 a -1,0 V, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1	

mol/L, padrão interno: ferroceno velocidade de varredura 100 mV/s). $d_{\text{corr}} =$ área do eletrodo/corrente aplicada (área do eletrodo = $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$).....	32
Figura 26: Espectro RPE do complexo D sólido 77 K.....	33
Figura 27: Proposta de estrutura para o complexo D, análise elementar e absorção atômica.....	33
Figura 28: A) Espectro vibracional na região do infra-vermelho em pastilha de KBr. B) Espectro eletrônico UV-vis em acetonitrila [0,001 mol/L]. C) Voltametria cíclica do composto E em acetonitrila (Faixa de potencial 1,0 a $-1,5 \text{ V}$, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1 mol/L, padrão interno: ferroceno velocidade de varredura 100 mV/s). D) Estrutura proposta.....	34
Figura 29: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo F em pastilha de KBr.....	35
Figura 30: Espectro eletrônico UV-vis do complexo F em acetonitrila 0,001 mol/L.....	36
Figura 31: Voltametria cíclica do composto F em acetonitrila (Faixa de potencial 0,2 a $-1,2 \text{ V}$, eletrodo de trabalho: carbono vítreo, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo suporte: fio de platina, eletrólito suporte: [TBA][PF ₆] 0,1 mol/L, padrão interno: ferroceno velocidade de varredura 100 mV/s).). $d_{\text{corr}} =$ área do eletrodo/corrente aplicada (área do eletrodo = $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$).....	37
Figura 32: Espectro RPE do complexo F sólido 77 K.....	37
Figura 33: Proposta de estrutura para o complexo F.....	38
Figura 34: a) Espectro IV do complexo Si-D e Si-E em pastilha de KBr. b) Espectro UV-Vis dos complexos D e E em acetonitrila e dos compostos Si-D e Si-E em suspensão de CCl ₄	39
Figura 35: Proposta de interação dos complexos em sílica gel: (A) representa o complexo D e (B) representa o complexo E.....	40
Figura 36: Adição de base (10 μL NaOH 0,001 mol/L) ao complexo E em acetonitrila acompanhada por UV-Vis.....	41
Figura 37: Estudo da variação do pH para o complexo C: 25 °C, F.I = 0,1 mol/L (NaClO ₄), [complexo] = $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e [BDNPP] = $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	42
Figura 38: Estudo da variação do pH para os complexos A) Complexo D . B) Complexo E . C) Complexo F . 25 °C, F.I = 0,1 mol/L (NaClO ₄), [complexo] = $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ e [BDNPP] = $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	44

Figura 39: Adição dos complexos D e E no meio reacional. (tampão HEPES pH 8, $I = 0,1$ mol/L NaClO_4 , 25°C .).....	44
Figura 40: Proposta da possível esfera de coordenação dos complexos D e E no meio reacional pH 8 (486 nm).....	45
Figura 41: Dependência da velocidade (v_0) para a concentração dos complexos A, B e C para a hidrólise do BDNPP. Condições $[\text{BDNPP}] = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $[\text{complexo}] = 4 \cdot 10^{-5}$ a $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L; tampão CHES (pH 9,0) $I = 0,1$ mol/L (NaClO_4); $T = 25^\circ\text{C}$	46
Figura 42: (A) Dependência da velocidade (v_0) para a concentração dos complexos D(●), E(■) e F(▲) para a hidrólise do BDNPP. Condições $[\text{BDNPP}] = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $[\text{complexo}] = 4 \cdot 10^{-5}$ a $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L; tampão HEPES (pH 8,0) $I = 0,1$ mol/L (NaClO_4); $T = 25^\circ\text{C}$. (B) Ampliação da dependência da velocidade para a concentração do complexo F revelando duas regiões lineares.....	49
Figura 43: Dependência da velocidade (v_0) da reação em função da concentração do BDNPP na hidrólise promovida pelos complexos A, B e C $[\text{BDNPP}] = 5 \cdot 10^{-5}$ a $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[\text{complexo}] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; tampão CHES (pH 9,0) $I = 0,1$ mol/L (NaClO_4); $T = 25^\circ\text{C}$	52
Figura 44: Proposta de mecanismo para a hidrólise do substrato BDNPP pelo complexo A	53
Figura 45: Proposta de mecanismo para a hidrólise do substrato BDNPP pelo complexo B	53
Figura 46: Proposta de mecanismo para a hidrólise do substrato BDNPP pelo complexo C	54
Figura 47: Dependência da velocidade (v_0) da reação em função da concentração do BDNPP na hidrólise promovida pelos complexos D (■), E (●) e F (▲) $[\text{BDNPP}] = 5 \cdot 10^{-5}$ a $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[\text{complexo}] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; tampão HEPES (pH 8,0) $I = 0,1$ mol/L (NaClO_4); $T = 25^\circ\text{C}$	55
Figura 48: Mecanismo proposto para a hidrólise do substrato BDNPP pelos complexos D e E.....	55
Figura 49: Mecanismo proposto para a hidrólise do substrato BDNPP pelo complexo F.....	56

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLO, FÓRMULA E ABREVIACÕES.

DNA = Ácido Desoxirribonucléico

RNA = Ácido Ribonucléico

MMO = Metano Monooxigênase

SalpnoI = N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,3-diiminopropano-2-ol

H₃bbppnoI = N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diaminopropano-2-ol

UV-VIS = Espectroscopia eletrônica no ultravioleta visível

CHN = Análise elementar carbono, hidrogênio e nitrogênio

RMN ¹H = Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RPE = Ressonância Paramagnética Eletrônica

CCl₄ = Tetracloreto de Carbono

CH₃CN = Acetonitrila

DMF = Dimetilformamida

[TBA][PF₆] = Tetrabutlamônio Hexafluorofosfato

BDNPP = bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato

NPP = nitrofenil fosfato

A = [Fe₂(SalpnoI)₂].H₂O

B = [Cu₂(SalpnoI)₂].H₂O

C = [FeCu(SalpnoI)(Cl)(SCN)(H₂O)₄] (SCN)₂

D = [Fe₂(bbppnoI)(μ-AcO)(H₂O)₂](ClO₄)₂

E = [Fe₂(bbppnoI)(μ-AcO)₂](PF₆)

F = [Fe₂(bbppnoI)(OH)(H₂O)(Cl)₂]

Si-D = Complexo D Imobilizado em Sílica Gel

Si-E = Complexo E Imobilizado em Sílica Gel

PhIO = Iodosilbenzeno

HEPES: Ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'-[2-etanossulfônico].

MES: Ácido 2-[N-morfolino]etanossulfônico.

CHES: Ácido 2-[N-cicloexamino]etanossulfônico.

RESUMO

As fosfatases são metaloproteínas binucleares que catalisam a hidrólise de certos ésteres fosfatos sob condições ácidas ou básicas. O estudo das fosfatases tem um grande significado clínico, porque existem muitas doenças associadas ao aumento da sua atividade total. Para auxiliar na compreensão dessas proteínas foram estudadas as reatividades de complexos formados com o ligante N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-1,3-diiminopropano-2-ol (Salpnol Fe e/ou Cu) e N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-1,3-diaminopropano-2-ol (H₃bbppnol Fe) frente à hidrólise do substrato bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato. A constante de velocidade da reação de hidrólise (k_{obs}) e a velocidade de saturação dos complexos (v_0) foram determinadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis (acompanhamento da banda em 400 nm referente ao produto formado), com a temperatura controlada em 25°C em uma faixa de pH 5 a 10. Os compostos analisados apresentaram reatividade com valores de k_{obs} entre 10^{-5} - 10^{-2} s⁻¹, o qual é significativamente maior do que o valor para a hidrólise não catalisada (k_{obs} em torno de 10^{-6} s⁻¹). Foram realizados estudos da variação do catalisador e substrato para a determinação das constantes cinéticas da reação e baseado nestes estudos foram propostos mecanismos de reação.

Neste trabalho, a atividade catalítica de complexos de Fe (III) não-heme binucleares com diferentes ligantes foi investigada na catálise de epoxidação de substratos orgânicos, comparativamente em meio homogêneo e em meio heterogêneo, utilizando os complexos de ferro imobilizados em sílica gel. Observou-se a conversão dos substratos aos epóxidos com grande seletividade, quando os catalisadores foram imobilizados em sílica gel. A eficiência catalítica mostrou dependência da estrutura do complexo devido à utilização de diferentes ligantes.

ABSTRACT

Phosphatases catalyse the hydrolysis of a wide variety of orthophosphate monoesters and reactions of transphosphorylation under acid or basic conditions. Therefore, its determination has a great clinical significance especially in the diagnosis of human diseases.

For comprehension of these proteins we have studied in this work the hydrolysis of the complexes with the ligand *N,N'*-bis(2-Salicylidene)-1,3-diiminopropan-2-ol (Salpnol Fe and/or Cu) and *N,N'*-bis(2-Salicylidene)-*N,N'*-bis(2-methylpyridyl)-diaminepropan-2-ol (H3bbppnol Fe) towards the substrate bis-(2,4-dinitrophenyl)phosphate. All standard reactions were performed at 25 °C at pH 5 to 10 range. Total conversion of bis-(2,4-dinitrophenyl) phosphate to 2,4-dinitrophenol, monitored spectrophotometrically (400 nm), was achieved after 5 minutes of reaction, under optimal conditions. The maximum k_{obs} and v_0 value corresponds to the maximum rate constant obtained using an excess of the catalysts with regard to the substrate and has been used to compare our system with others reported in the literature. The observed saturation and the fact that the initial rates followed typical Michaelis-Menten kinetics, with double reciprocal plots of the results giving a straight line, implies the binding of the phosphodiester to the active species during the reaction. The complexes showed reactivity with values between $10^{-5} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, which is a better value when compared with non catalyzed reaction ($K_{obs} 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

The epoxidation of the carbon-carbon double bond by metal complexes is systematically investigated using metallomacrocycles like metalloporphyrins as heme models for cytochrome P-450. Herein, we report the synthesis and characterization of a new complex $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**D**), a non-heme metal complex, as well as its catalytic activity in olefin oxidation. The bis(aquo) complex **D** and $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2](\text{PF}_6)$ (**E**) (previously prepared) were also immobilized on silica gel, and the obtained heterogeneous catalysts were characterized. The catalytic activity of such solid materials in the oxidation of cyclooctene and cyclohexene was investigated using iodosylbenzene and H_2O_2 as oxidants. The results obtained

were compared with the catalytic behavior of the corresponding iron complexes in solution (homogeneous catalysis).