

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CÍCLICOS CATALISADA
POR COMPLEXOS DE FERRO MODELOS PARA A METANO
MONOXIGENASE

LEONARDO MUNALDI LUBE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
DEZEMBRO DE 2011

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CÍCLICOS CATALISADA POR
COMPLEXOS DE FERRO MODELOS PARA A METANO
MONOXIGENASE

LEONARDO MUNALDI LUBE

Tese apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte das
exigências para obtenção do
título de Doutor em Ciências
Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Horn Júnior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
DEZEMBRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

08/2012

Lube, Leonardo Munaldi

Oxidação de hidrocarbonetos cíclicos catalisada por complexos de ferro modelos para a metano monoxigenase / Leonardo Munaldi Lube. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xviii, 199 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Adolfo Horn Júnior.

Área de concentração: Química inorgânica.

Bibliografia: f. 189-199.

1. Oxidação de hidrocarbonetos 2. Complexos de ferro (III) 3. Metano monoxigenase 4. Cicloexano e cicloexeno 6. Adamantano I.

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título.

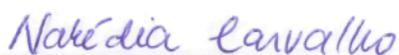
CDD 546.621

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CÍCLICOS CATALISADA POR
COMPLEXOS DE FERRO MODELOS PARA A METANO
MONOXIGENASE

Tese de doutorado apresentada
ao Centro de Ciência e
Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense,
como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título
de Doutor em Ciências Naturais.

Aprovado em 15 de dezembro de 2011

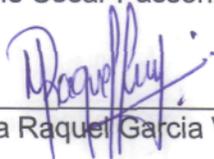
Comissão Examinadora:



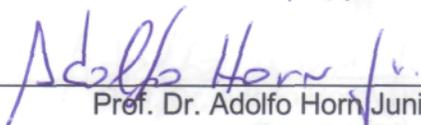
Prof^a. Dr^a. Nakédia Maysa Freitas Carvalho - UFRJ



Prof. Dr. Luís César Passoni - UENF



Prof^a. Dr^a. Maria Raquel Garcia Vega- UENF



Prof. Dr. Adolfo Horn Junior - UENF
(Orientador)

Aos meus pais Elizabeth e Vionilson

Agradeço

Ao professor Adolfo pelo suporte material e intelectual, pela valiosa orientação, por toda contribuição para minha formação e pelo incentivo nos momentos difíceis.

À professora Christiane pelo interesse e apoio em todos os momentos da realização deste trabalho.

Aos professores Luis Passoni, Cristina, Walter, Sérgio por compartilhar o espaço de pesquisa, equipamentos, materiais e sempre contribuir com observações de grande valia.

Aos professores da UENF, pela contribuição na minha formação.

Aos professores Lúcio Cardoso e Marcos Eberlin, pelo suporte e hospitalidade durante minhas estadias em seus laboratórios.

Ao apoio dos técnicos e funcionários que ajudaram neste trabalho: Edson, Maristela, Robson, Roberto, Tânia e todos os demais.

À FAPERJ pela bolsa concedida no início do curso.

Aos amigos, cujo as amizades me são muito caras, André, Josinira, Lindomar, Roberta, Steveen, Thiago e Vitor pela ajuda, troca de idéias, presteza e companheirismo.

Aos amigos do grupo Bruna, Camila, Fernanda, Karen, Luísa, Marcione, Rafaela, Renan, Samila, Sarah e Vagner, que sempre contribuíram para esse trabalho.

Aos amigos do laboratório Damila, Glaucia, Ruth, Tatá, Antônio Sérgio.

Aos colegas e servidores da UENF.

Aos meus irmãos Vinícius e Bárbara e aos meus pais Vionilson e Elizabeth por todo apoio e carinho.

À Monique, pelo amor, carinho, e companheirismo.

SUMÁRIO:

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE ESQUEMAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. QUÍMICA DO FERRO	19
1.1.2. A química de coordenação do ferro	19
1.1.3. Compostos de coordenação de ferro em sistemas biológicos	21
1.1.4. Enzimas monoxigenases com sítios de ferro que promovem a oxidação catalítica de alcanos à álcoois	24
1.2. Catálise oxidativa de alcanos e os compostos sintéticos com função biomimética à MMO	30
1.2.1. Propostas mecanísticas nas reações de oxidação de alcanos catalisadas por compostos de coordenação	34
1.2.2. Principais métodos de estudo mecanístico das reações de oxidação de alcanos	36
1.2.3. Compostos de ferro sintéticos com atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos	41
2. OBJETIVOS	51
2.1. Objetivo Geral	51
2.2. Objetivos Específicos	51
3. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS	53
3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho	53
3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	54
3.1.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	54
3.1.4. Condutivimetria	54
3.1.5. Espectroscopia eletrônica	55
3.1.6. Difração de Raios X	55
3.1.5. Eletroquímica	55
3.1.5. Cromatografia gasosa	56
3.2 Síntese e caracterização dos compostos orgânicos	57
3.2.1 Síntese e caracterização do Bis-(piridin-2-ilmetil)amina (L1a)	59
3.2.2 Síntese e caracterização do 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol (L1b)	60
3.2.3 Síntese e caracterização do 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol (L1c)	61
3.2.4 Síntese e caracterização do <i>N</i> -(2-hidroxibenzil)- <i>N</i> -(piridin-2-ilmetil)amina (L1e)	62
3.2.5 Síntese e caracterização do 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida (L1d)	63
3.2.6 Síntese e caracterização do 3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoate de lítio (L1f)	64
3.2.7 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[<i>N,N</i> -bis-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2a)	65
3.2.8 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[2-hidroxietil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2b)	66
3.2.9 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2c)	67
3.2.10 Síntese e caracterização do 2-[[3-cloro-2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]metil]fenol (L2e)	68
3.2.11 Síntese e caracterização do 3[(3-cloro-2-hidroxipropil)-piridin-2-ilmetil-amino]-propionato de lítio (L2f)	70
3.3 Síntese e caracterização dos compostos inorgânicos	71
3.3.1. Síntese do composto tricloro[bis-(2-piridilmetil)amine]ferro(III) (C1a)	71
3.3.2. Síntese do composto diclorometoxi[2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol] ferro(III) (C1b)	72

3.3.3. Síntese do composto tricloro[1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol]ferro(III) (C1c)	73
3.3.4. Síntese do composto tricloro[3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida]ferro(III) (C1d).....	74
3.3.5. Síntese do composto diclorodi- μ -metoxibis[2-[(piridin-2-ilmetil)amino]metil]fenolato]diferro(III) (C1e).....	75
3.3.6. Síntese do composto octaclorotetra- μ -3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoatotetraferro(III) (C1f).....	76
3.3.7. Síntese do composto nitrato de dicloro-(1-cloro-3-[<i>N,N</i> -bis-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol)ferro(III) (C2a)	77
3.3.8. Síntese do composto dicloro{1-cloro-3-[2-hidroxietil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol}ferro(III) (C2b).....	78
3.3.9. Síntese do composto dicloro{1-cloro-3-[2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-oxo}ferro(III) (C2c)	79
3.3.10. Síntese do composto dicloro2-[[3-cloro-2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]metil]fenolatoFerro(III) (C2e)	80
3.3.11. Síntese do composto dicloro{3[(3-cloro-2-hidroxipropil)-piridin-2-ilmetil-amino]-propionatoferro(III) (C2f)	81
3.4 Testes de atividades catalítica e avaliação mecanística	82
3.4.1. Construção da curva analítica por cromatografia gasosa através de padronização interna para quantificação dos produtos de oxidação	82
3.4.2. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano.....	86
3.4.3. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno.....	87
3.4.4. Avaliação mecanística através do efeito cinético isotópico pela reação de oxidação da mistura cicloexano-cicloexano deuterado 1:1	88
Para a avaliação mecanística através do efeito cinético isotópico (ECI), o procedimento foi semelhante ao procedimento da oxidação do cicloexano. Contudo, o substrato foi um mistura 1:1 cicloexano:cicloexano deuterado e os volumes do substrato e solvente sofreram uma pequena alteração devido à diferença de densidade do cicloexano deuterado em relação ao cicloexano.	88
3.4.5. Avaliação mecanística pela oxidação regioseletiva adamantano	88
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	89
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho	89
4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	98
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	120
4.2.1 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) dos compostos de coordenação.....	120
4.2.2. Análise de espectroscopia de infravermelho dos compostos de coordenação	124
4.2.3 Espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	130
4.2.4. Análise de condutivimetria dos compostos de coordenação	137
4.2.5 Cristalografia de raios x	138
4.2.6. Caracterização Eletroquímica dos compostos de Coordenação	158
4.3. Atividade catalítica e estudo mecanístico.....	164
4.3.1. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano.....	164
4.3.2 Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno.....	173
A Tabela 44 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexeno (5), utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.....	174
A Tabela 45 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexeno (5) utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.....	175
4.3.3 Avaliação mecanística pela oxidação da mistura cicloexano-cicloexano deuterado 1:1	178
4.3.4. Avaliação mecanística pela oxidação regioseletiva do adamantano.....	181
5. CONCLUSÃO.....	186
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos sítios ativos do a) Citocromo P-450 e b) da Metano Monooxigenase Solúvel (forma oxidada MMOH_{ox}).	25
Figura 2. Representação da estrutura quaternária e o cofator da MMOs.	28
Figura 3. Representação estrutural do centro binuclear de ferro do componente hidroxilase da MMOs em diferentes estados redox a) MMOH_{red} e b) MMOH	28
Figura 4. Representação estrutural do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMC})]^{2+}$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMD})]^{2+}$	42
Figura 5. Família de ligantes que formam complexos ativos na oxidação do cicloexano.	44
Figura 6. a) Eficiência de oxidação e (b) seletividade baseada na relação álcool/cetona do cicloexano vs. Propriedades eletroreceptoras dos ligantes nos complexos expressa como a soma das constantes de Hammett dos substituintes.	49
Figura 7. Representação estrutural da família de complexo de ferro(III) estudados por Carvalho e colaboradores (2006).	50
Figura 8. Ligantes utilizados na complexação com ferro.	52
Figura 9. Rotas sintéticas e estrutura base dos ligantes utilizados.	58
Figura 10. Curva analítica por padronização interna para quantificação do cicloexanol.	83
Figura 11. Curva analítica por padronização interna para quantificação da cicloexanona	84
Figura 12. Curva analítica por padronização interna para quantificação da cicloex-2-en-1-ol.	85
Figura 13. Curva analítica por padronização interna para quantificação da 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano.	85
Figura 14. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1a e L1e.	90
Figura 15. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1b e L1c.	91
Figura 16. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1d e L1f.	92
Figura 17. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L2a e L2e.	94
Figura 18. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L2b e L2c.	95
Figura 19. Espectro na região do infravermelho do ligante L2f.	96
Figura 20. Espectro de RMN ^1H do ligante L1a obtido em CDCl_3	98
Figura 21. Espectro de RMN ^1H do ligante L1b obtido em CDCl_3	100
Figura 22. Espectro de RMN ^1H do ligante L1c obtido em CDCl_3	102
Figura 23. Espectro de RMN ^1H do ligante L1d obtido em CDCl_3	104
Figura 24. Espectro de RMN ^1H do ligante L1e obtido em CDCl_3	106
Figura 25. Espectro de RMN ^1H do ligante L1f obtido em $\text{DMSO}-d_6$	108
Figura 26. Espectro de RMN ^1H do ligante L2a obtido em CDCl_3	110
Figura 27. Espectro de RMN ^1H do ligante L2b obtido em CDCl_3	112
Figura 28. Espectro de RMN ^1H do ligante L2c obtido em CDCl_3	114
Figura 29. Espectro de RMN ^1H do ligante L2e obtido em CDCl_3	116
Figura 30. Espectro de RMN ^1H do ligante L2f obtido em CDCl_3	118
Figura 31. Espectro de IV do complexo C1e obtido em pastilha de KBr.	124
Figura 32. Espectro de IV do complexo C2b obtido em pastilha de KBr.	126

Figura 33. Espectro de IV do complexo C2c obtido em pastilha de KBr.	127
Figura 34. Espectro de IV do complexo C2f obtido em pastilha de KBr.	129
Figura 35. Espectro eletrônico do complexo C1e obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$; 2×10^{-5} ; 3×10^{-5} e 4×10^{-5} mol.dm ⁻³ . Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 271, 307 e 533 nm.	132
Figura 36. Espectro eletrônico do complexo C2b obtido em acetonitrila nas concentrações $5,0 \times 10^{-5}$; 6×10^{-5} ; 7×10^{-5} e 8×10^{-5} mol.dm ⁻³ . Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 246, 317 e 354 nm.	133
Figura 37. Espectro eletrônico do complexo C2c obtido em acetonitrila nas concentrações $3,0 \times 10^{-5}$; 4×10^{-5} ; 5×10^{-5} e 6×10^{-5} mol.dm ⁻³ . Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 245 e 352 nm.	134
Figura 38. Espectro eletrônico do complexo C2f obtido em acetonitrila nas concentrações $4,0 \times 10^{-5}$; 5×10^{-5} ; 6×10^{-5} e 7×10^{-5} mol.dm ⁻³ . Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 245, 302 e 356 nm.	135
Figura 39. Estrutura de raios X do complexo C1b.	138
Figura 40. Estrutura de raios X do complexo C1d.	142
Figura 41. Estrutura de raios X do complexo C1e.	146
Figura 42. Estrutura de raios X do complexo C1f.	149
Figura 43. Estrutura de raios X do complexo C2b.	152
Figura 44. Estrutura de raios X do complexo C2c.	155
Figura 45. Voltamograma cíclico do composto C1e.	159
Figura 46. Voltamograma cíclico do complexo C2b.	161
Figura 47. Voltamograma cíclico do complexo C2c.	162
Figura 48. Voltamograma cíclico do complexo C2f, Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag-AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio $0,1$ mol.dm ⁻³ ; solvente: CH ₃ CN.	163
Figura 49. Metodologia para estimar a quantidade de hidroperóxidos, cetonas e alcoóis.	165
Figura 50. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do cicloexano (1).	166
Figura 51. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do cicloexeno.	173
Figura 52. Correlação entre a razão produtos de oxidação alílica/epóxido e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.	175
Figura 53. Correlação entre a razão produtos de oxidação alílica/epóxido e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.	177
Figura 54. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação da mistura cicloexano e cicloexano- <i>d</i> ₁₂	178
Figura 55. Correlação entre o valor de ECl e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.	180
Figura 56. Correlação entre o valor de ECl e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.	181
Figura 57. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do adamantano.	182

Figura 58. Correlação entre a razão de produtos terciário e secundários na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 1 frente as concentrações de 500 e 100 equivalentes de H ₂ O ₂	184
Figura 59. Correlação entre a razão de produtos terciário e secundários na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 2 frente as concentrações de 500 e 100 equivalentes de H ₂ O ₂	185

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ciclo catalítico da oxidação de alcanos frente à enzima citocromo P-450.	25
Esquema 2. Mecanismos para inserção do oxigênio a) pela espécie ferro-oxo e b) pela clivagem homolítica da ligação C-H com subseqüente recombinação com oxigênio.	26
Esquema 3. Mecanismo de reação alternativa para enzimas com sítio ativo de ferro do tipo heme.	26
Esquema 4. Etapas da reação de oxidação do metano em metanol catalisada pela MMOs.	27
Esquema 5. Ciclo catalítico enzimático da MMO na oxidação do metano em metanol.	29
Esquema 6. Produção de cicloexanona catalisada por Co(II).	32
Esquema 7. Formação e possíveis rotas de decomposição para o intermediário LFe ^{III} -OOR na hidroxilação de alcanos.	34
Esquema 8. Oxidação do adamantano	38
Esquema 9. Oxidação estereoespecífica do norboneno promovida pelo radical ROO•.	40
Esquema 10. Primeira etapa de ativação do oxigênio do H ₂ O ₂ por compostos de coordenação.	45
Esquema 11. Rota sintética utilizada para o ligante L1a.	59
Esquema 12. Rota sintética utilizada para o ligante L1b.	60
Esquema 13. Rota sintética utilizada para o ligante L1c.	61
Esquema 14. Rota sintética utilizada para o ligante L1e.	62
Esquema 15. Rota sintética utilizada para o ligante L1d.	63
Esquema 16. Rota sintética utilizada para o ligante L1f.	64
Esquema 17. Rota sintética utilizada para o ligante L2a.	65
Esquema 18. Rota sintética utilizada para o ligante L2b.	66
Esquema 19. Rota sintética utilizada para o ligante L2c.	67
Esquema 20. Rota sintética utilizada para o ligante L2e.	68
Esquema 21. Rota sintética utilizada para o ligante L2f.	70
Esquema 22. Rota sintética utilizada para o complexo Fe ^{III} (L1a)Cl ₃ (C1a).	71
Esquema 23. Rota sintética utilizada para o complexo [Fe ^{III} (L1b)Cl ₃].½CH ₃ OH (C1b).	72
Esquema 24. Rota sintética utilizada para o complexo [Fe ^{III} (L1c)Cl ₃].½H ₂ O (C1c).	73
Esquema 25. Rota sintética utilizada para o complexo Fe ^{III} (L1d)Cl ₃ (C1d).	74
Esquema 26. Rota sintética utilizada para o complexo [Fe ₂ ^{III} (μ-CH ₃ O) ₂ (L1e) ₂ Cl ₂].4H ₂ O (C1e).	75
Esquema 27. Rota sintética utilizada para o complexo [Fe ₄ ^{III} (L1f) ₄ Cl ₈].3CH ₃ OH (C1f).	76
Esquema 28. Rota sintética utilizada para o complexo [Fe ^{III} (L2a)Cl ₂]NO ₃ (C2a). ..	77

Esquema 29. Rota sintética utilizada para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ (C2b).....	78
Esquema 30. Rota sintética utilizada para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ (C2c).....	79
Esquema 31. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2]$ (C2e).....	80
Esquema 32. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2]$ (C2e).....	81
Esquema 33. Reação de oxidação do cicloexano (1).	86
Esquema 34. Reação de oxidação do cicloexeno (5).	87
Esquema 35. Reação de oxidação do adamantano (10).	88
Esquema 36. Reação de redução de alquiperóxidos orgânicos ao álcool correspondente,	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais de redução padrão da cadeia respiratória e dos transportadores de elétrons relacionados.	23
Tabela 2. Distribuição dos produtos de reação de oxidação do cicloexano catalisada pelos complexos de ferro $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ tendo HPTB como agente oxidante em acetonitrila à 25°C sobre 1 atm de Argônio.	42
Tabela 3. Resultado de reações de oxidação do cicloexano catalisada por diversos catalisadores.	45
Tabela 4. Família de complexos com ligante TPA e análogos estudada por Chen e Que Jr. (2001) na oxidação do cicloexano e correlação com a acidez do centro metálico avaliada pelo potencial redox e por RMN ^1H	46
Tabela 5. Oxidação do cicloexano, <i>cis</i> -dimeticicloexano e adamantano com H_2O_2 catalisada compostos contendo o ligante TPA e análogos.	48
Tabela 6. Pontos para construção da curva analítica para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano.	82
Tabela 7. Parâmetros das condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano.	83
Tabela 8. Pontos para construção da curva analítica para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano.	84
Tabela 9. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes do grupo L1 e suas respectivas atribuições.	93
Tabela 10. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes do grupo L2 e suas respectivas atribuições.	97
Tabela 11. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1a.	99
Tabela 12. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1b.	101
Tabela 13. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1c.	103
Tabela 14. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1d.	105
Tabela 15. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1e.	107
Tabela 16. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1f.	109
Tabela 17. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2a.	111
Tabela 18. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2b.	113
Tabela 19. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2c.	115
Tabela 20. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2e.	117

Tabela 21. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ¹ H e ¹³ C do ligante L2f.	119
Tabela 22. Resultado de CHN para os complexos dos grupos C1 e C2.	121
Tabela 23. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C1e com suas respectivas atribuições.	125
Tabela 24. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2b com suas respectivas atribuições.	127
Tabela 25. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2c com suas respectivas atribuições.	128
Tabela 26. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2f com suas respectivas atribuições.	130
Tabela 27. Dados de espectroscopia eletrônica dos complexos dos grupos C1 e C2 e suas respectivas atribuições.	136
Tabela 28. Resultado de condutivimentria em acetonitrila para os complexos dos grupos C1 e C2.	137
Tabela 29. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1b.	139
Tabela 30. Parâmetros cristalográficos do complexo [Fe ^{III} (L1b)(Cl) ₃].½CH ₃ OH (C1b).	141
Tabela 31. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1d.	144
Tabela 32. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe ^{III} (L1d)(Cl) ₃ (C1d).	145
Tabela 33. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1e.	147
Tabela 34. Parâmetros cristalográficos do complexo [Fe ₂ ^{III} (μ-CH ₃ O) ₂ (L1e) ₂ Cl ₂].4H ₂ O (C1e).	148
Tabela 35. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1d.	150
Tabela 36. Parâmetros cristalográficos do complexo [Fe ₄ ^{III} (L1f) ₄ Cl ₂] (C1f).	151
Tabela 37. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C2b.	153
Tabela 38. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe ^{III} (L2b)(Cl) ₃ (C2b).	154
Tabela 39. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C2c.	156
Tabela 40. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe ^{III} (L2c)(Cl) ₂ (C2c).	157
Tabela 41. Resultados das análises de voltamogramas cíclicos ou de diferencial de pulso dos complexos obtidos ou relatados na literatura dos grupos C1 e C2.	158
Tabela 42. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.	168
Tabela 43. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.	171
Tabela 44. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.	174

Tabela 45. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.....	176
Tabela 46. Avaliação do Efeito cinético isotópico na oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.....	179
Tabela 47. Avaliação do efeito cinético isotópico na oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.....	180
Tabela 48. Avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões de 500:500:1 e 100:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador).	183
Tabela 49. Avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões de 500:500:1 e 100:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador).	184

LISTA DE ABREVIATURAS

MMO – metano monoxigenase

MMOs – metano monoxigenase solúvel

MMOp – metano monoxigenase particulada

MMOH – metano monoxigenase hidroxilase

MMOH_{ox} – forma oxidada da metano monoxigenase hidroxilase

MMOH_{red} – forma reduzida da metano monoxigenase hidroxilase

MMOR – metano monoxigenase redutase

MMOB – componente B da metano monoxigenase

HPTB – hidroperóxido de *terc*-butila

EECC – energia de estabilização do campo cristalino.

EROs – espécies reativas do metabolismo de oxigênio

ECl – efeito cinético isotópico

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa

CG-DIC - cromatografia gasosa com detector de ionização por chama

IV - espectroscopia no infravermelho

RMN - ressonância magnética nuclear

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

UV-vis – espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível

RPE – ressonância paramagnética eletrônica

Fc - Ferroceno

ENH – eletrodo normal de hidrogênio

RESUMO

Compostos de coordenação de ferro têm sido amplamente estudados, incluindo a sua aplicação em sistemas catalíticos para a oxidação de hidrocarbonetos, uma vez que o ferro participa ativamente na oxidação da ligação C-H promovida por algumas metaloenzimas, por exemplo, a metano monoxigenase (MMO). Buscando compostos miméticos à MMO, duas séries de compostos de coordenação de ferro(III) foram desenvolvidos e avaliadas como catalisadores na reação de oxidação de diferentes hidrocarbonetos (cicloexano, cicloexeno e adamantano), em presença de peróxido de hidrogênio. Um das séries constitui-se de seis compostos de coordenação, sendo quatro mononucleares (C1a, C1b, C1c e C1d), um binuclear (C1e) e outro tetranuclear (C1f), onde o íon metálico é coordenado por diferentes ligantes bipodais N,O doadores. Os compostos são: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1a})\text{Cl}_3$ (**C1a**); $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1b})\text{Cl}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (**C1b**); $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1c})\text{Cl}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**C1c**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1d})\text{Cl}_3$ (**C1d**); $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{L1e})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**C1e**) e $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{L1e})_4\text{Cl}_8] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**C1f**), onde L1a = bis-(piridin-2-ilmetil)amina; L1b = 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol; L1c = 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol; L1d = 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida; L1e = N-(2-hidroxibenzil)-N-(piridin-2-ilmetil)amina; L1f = 3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoate de lítio. A outra série constitui-se de cinco compostos mononucleares, onde o íon metálico está coordenado por diferentes ligantes tripodais N,O doadores. Os compostos são: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2a})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (**C2a**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ (**C2b**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ (**C2c**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2$ (**C2e**) e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2$ (**C2f**), onde L2a = 1-cloro-3-[N,N-bis-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol; L2b = 1-cloro-3-[2-hidroxietil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol; L2c = 1-cloro-3-[2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol; L2e = 2-[(3-cloro-2-hidroxipropil)(piridin-2-ilmetil)amino]metil}fenol; L2f = 3[(3-cloro-2-hidroxipropil)-piridin-2-ilmetil-amino]-propionato de lítio. Os ligantes foram sintetizados e caracterizados por IV e RMN de ^1H e ^{13}C . Os complexos foram obtidos pela reação dos ligantes com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A caracterização desses se deu por uma associação de técnicas, como IV, CHN, eletroquímica (condutivimetria, voltametria

cíclica e diferencial de pulso), UV-vis e difração de raios X. A avaliação da atividade catalítica foi realizada através de CG-DIC e CG-EM. Foi possível identificar que hidroperóxidos, derivados de substratos, foram os principais produtos de oxidação, especialmente em altas concentrações de oxidantes, e que os compostos apresentaram, em geral, boa atividade catalítica. O mecanismo que governou as reações de oxidação foi avaliado através da razão álcool/cetona, decorrente da oxidação do cicloexano; da razão produtos de oxidação alílica/epóxido, decorrente da oxidação do cicloexeno; do efeito cinético isotópico, obtido pela razão cicloexanol/cicloexanol- d_{11} decorrente da oxidação da mistura equimolar de cicloexano e cicloexano- d_{12} ; da razão produtos terciário/secundários, decorrente da oxidação do adamantano. Foi possível constatar que a principal via de oxidação, quando uma relação de 1000:1000:1 (substrato: oxidante: catalisador) foi empregada, envolve a formação de espécies radicalares de oxigênio em vez espécies ferro-oxo de alta valência. Por outro lado, quando a proporção era de 1000:100:1, verificou-se que o mecanismo de oxidação tende a mudar devido a uma maior participação de ferro oxo-espécies na etapa de transferência de oxigênio para o substrato.

Palavras-chave: Oxidação de hidrocarbonetos; Complexos de ferro(III); Metano Monooxigenase; Cicloexano; Cicloexeno; Adamantano.

ABSTRACT

Iron coordination compounds have been widely studied, including their application in catalytic systems for hydrocarbon oxidation, since it has been established that iron takes part in the oxidation of C-H bond promoted by some metalloenzymes, e.g. methane monooxygenases (MMO). Looking for MMO mimetic compounds two series of iron(III) coordination compounds were developed and their ability in promoting the hydrocarbon oxidation (cyclohexane, cyclohexene and adamantane) in the presence of hydrogen peroxide evaluated. One of the series consists of six coordination compounds, including four mononuclear (C1a, C1b, C1c and C1d), one dinuclear (C1e) and one tetranuclear (C1f) iron compounds, in which the iron(III) is coordinated by different bipodal N,O donor ligands. The compounds are: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2a})\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (**C2a**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ (**C2b**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ (**C2c**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2$ (**C2e**) and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2$ (**C2f**), where L1a = bis-(pyridin-2-ylmethyl)amine; L1b = 2-(pyridin-2-ylmethylamine)ethanol; L1c = 1-(pyridin-2-ylmethylamino)propan-2-ol; L1d = 3-(pyridin-2-ylmethylamine)propanamide; L1e = *N*-(2-hydroxybenzyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amine; L1f = lithium 3-[(pyridin-2-ylmethyl)amino]propanoate. The second one consists of five mononuclear compounds, where the metal ion is coordinated by different tripodal N,O donor ligands. The compounds are: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2a})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (**C2a**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ (**C2b**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ (**C2c**); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2$ (**C2e**) and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2$ (**C2f**), where L2a = 1-chloro-3-[*N,N*-bis-(pyridin-2-ylmethyl)amino]propan-2-ol; L2b = 1-chloro-3-[2-hydroxyethyl(pyridin-2-ylmethyl)amino]propan-2-ol; L2c = 1-chloro-3-[2-hydroxypropyl(pyridin-2-ylmethyl)amino]propan-2-ol; L2e = 2-[[3-chloro-2-hydroxypropyl(pyridin-2-ylmethyl)amino]methyl]phenol; L2f = lithium 3-[(3-chloro-2-hydroxypropyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-propionate. The ligands were synthesized and characterized by IR and NMR ^1H and ^{13}C . The complexes were obtained by reaction of the ligands with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Their characterizations were carried out by a combination of techniques such as IR, CHN, electrochemistry (conductivity, cyclic voltammetry and differential pulse), UV-vis and X-ray diffraction. The catalytic activity was measured employing GC-FID and GC-MS techniques. It was possible to identify that hydroperoxides, derived from

substrates, were the major oxidation products, especially in high concentrations of oxidant, and that the compounds showed, in general, good catalytic activity. Mechanistic investigations were performed by evaluating the ratio alcohol/ketone, resulting from cyclohexane oxidation, the ratio allylic oxidation products/epoxy, resulting from cyclohexene oxidation, the kinetic isotope effect, obtained by the ratio cicloexanol/cicloexanol- d_{11} , resulting from cyclohexene oxidation of an equimolar mixture of cyclohexane and cyclohexane- d_{12} ; and the tertiary/secondary ratio, resulting from the oxidation of adamantane. It is possible to infer that the main oxidation pathway, when a ratio of 1000:1000:1 (substrate:oxidant:catalyst) was employed, involves the formation of radical oxygen species instead of the high valent iron-oxo species. On the other hand, when the ratio was 1000:100:1, it was found that the oxidation mechanism changes due to a greater participation of iron-oxo species in the step of oxygen transfer to the substrate.

Keywords: Hydrocarbons Oxidation; Iron (III), Methane monooxygenase, Cyclohexane, Cyclohexene, Adamantane.

1. INTRODUÇÃO

1.1. QUÍMICA DO FERRO

O ferro é o segundo metal mais abundante e o quarto entre todos os elementos na crosta terrestre. A grande abundância cósmica do ^{56}Fe em relação à outros elementos está relacionada à estabilidade de seu núcleo. É o elemento mais pesado que se produz exotermicamente por fusão, e o mais leve produzido por fissão. Além disso, o seu núcleo tem a mais alta energia de ligação por nucleon, que é a energia necessária para separar do núcleo um neutron ou um próton. O núcleo mais estável desse elemento é o do ^{56}Fe (GREENWOOD e EARNSHAW, 1998). Sua ocorrência na natureza se dá principalmente na forma dos óxidos hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e limonita ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), do carbonato siderita (FeCO_3), e do sulfeto de ferro ou pirita (FeS_2) (CHAMBERS E HOLLIDAY, 1975).

Os íons Fe^{2+} são extremamente solúveis em água, já altas concentrações de Fe^{3+} são difíceis de serem obtidas. Em pH 7 por exemplo, a concentração de Fe^{3+} é igual a $10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pela definição de Pearson (1963), o Ferro(III) é um ácido “duro” que prefere ligantes “duros”, tais como os doadores contendo oxigênio. O ferro(II), por sua vez, é menos “duro” que o ferro(III) de modo a favorecer a ligação com ligantes contendo nitrogênio e enxofre.

1.1.2. A química de coordenação do ferro

Os principais estados de oxidação do ferro são (+II) e (+III) e a química de coordenação do ferro nesses estados de oxidação é dominada por complexos

hexacoordenados de alto e baixo *spin*, embora compostos tetracoordenados com geometria tetraédrica ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$) ou quadrática plana (complexos heme) também sejam encontrados. Além disso, complexos de ferro zero, tais como pentacarbonilferro ($[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$), pentacoordenado com geometria bipiramidal trigonal, e alguns metallocenos, como o ferroceno $[(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)]$, têm papel importante na química de coordenação do ferro (LEE, 1996).

A configuração eletrônica do Fe^{2+} é $[\text{Ar}] 3d^6$. Logo, complexos octaédricos com ligantes de campo fraco são de *spin*-alto, possuindo quatro elétrons desemparelhados sendo, portanto, paramagnéticos. Os ligantes de campo forte provocam o emparelhamento dos elétrons. Dessa forma, geram complexos mais estáveis, resultando numa maior energia de estabilização do campo cristalino (EECC). Essa configuração torna tais complexos diamagnéticos (ATKINS *et al*, 2010).

O Fe^{3+} tem configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5$. Assim, complexos octaédricos formados por ligantes de campo fraco apresentam configuração eletrônica *spin*-alto com cinco elétrons desemparelhados e EECC nula. Nesses compostos, bandas de absorção referentes às transições *d-d* serão pouco intensas, pois são transições proibidas pelas regras de seleção de Laporte e de *spin*. Complexos de Fe^{3+} de *spin*-baixo são obtidos com ligantes de campo forte, tais como CN^- e CO , nesses casos as transições *d-d* esperadas são encobertas por transições de transferência de carga (HUHEEY e KEITER, 1993; LEE, 1996).

A química de coordenação do ferro vem sendo estudada sob diversos aspectos, tais como: eletrônicos e nucleares via espectroscopia eletrônica, de ressonância paramagnética eletrônica e Mössbauer; química bioinorgânica, na modelagem de enzimas que atuam na transferência de elétrons e oxigênio; e na catálise.

As propriedades eletrônicas, bem como a ativação e a transformação de substratos estão correlacionadas ao número e tipos de ligantes coordenados ao metal, bem como do seu arranjo geométrico ao redor do centro metálico, uma vez que a modificação de tais características do centro metálico modifica propriedades

cinéticas e termodinâmicas, como por exemplo, o potencial redox (BÖRZEL *et al*, 2002).

O potencial do par redox do Fe(III) / Fe(II) é muito dependente do ambiente de coordenação. Isso permite aos sítios metálicos de ferro abranger quase toda faixa de potencial redox dos sistemas biológicos dependendo do ambiente de coordenação (SATAKE e MIDO, 2006). Isso justifica a necessidade de ferro que todos os organismos vivos apresentam para seu crescimento e para realizar processos metabólicos cruciais à sua existência. Geralmente, o ferro está associado a processos biológicos na forma de complexos protéicos, especialmente os que envolvem redução de oxigênio para síntese de ATP, redução de precursores de DNA, para formação do grupo heme, e outras funções essenciais (ROAT-MALLONE, 2003).

1.1.3. Compostos de coordenação de ferro em sistemas biológicos

O ferro é o elemento de transição mais importante envolvido em sistemas biológicos, sendo vital para plantas e animais. Esse elemento está envolvido em inúmeros processos bioquímicos fundamentais ao funcionamento metabólico dos seres vivos (FARRER e PECORARO, 2002), tais como:

- Transporte de oxigênio no sangue de mamíferos, aves e peixes, através da hemoglobina e em invertebrados marinho, por meio da hemeretrina;
- Armazenamento de O₂ no tecido muscular através da mioglobina;
- Transporte de elétrons em plantas, animais e bactérias pelos citocromos e pelas ferridoxinas;
- Armazenamento e transporte de ferro em animais pela ferritina e transferrina;

- Componentes de nitrogenases, que são enzimas fixadoras de N_2 presentes em bactérias;
- Diversas oxirredutases – aldeído-oxidase, que promovem oxidação de aldeídos; catalase e peroxidase, que catalisam a decomposição de H_2O_2 ; desidrogenase succínica, que atua na oxidação aeróbica de carboidratos.

A presença do ferro em diversas enzimas com atividade de oxirredutase pode ser justificada pela capacidade que este elemento apresenta de aceitar e doar elétrons prontamente, interconvertendo-se entre a forma férrica (Fe^{3+}) e ferrosa (Fe^{2+}). Dependendo do ambiente de coordenação, o potencial redox Fe^{2+}/Fe^{3+} varia de -500mV à 600mV (CRICHTON, 2001). Esta propriedade o torna um componente muito útil para os citocromos, em moléculas que ligam e transportam o oxigênio (hemoglobina e mioglobina), e em muitas enzimas que realizam reações redox, funcionando como transportadoras de elétrons. Como ilustração, a Tabela 1 apresenta o conjunto de reações envolvidas na cadeia respiratória mitocondrial e seus respectivos potenciais redox. Os elétrons se movem do NADH, succinato ou algum outro doador primário de elétrons através das flavoproteínas, ubiquinona, proteínas ferro-enxofre, citocromos e finalmente para o O_2 , em ordem crescente de potencial de redução, uma vez que os elétrons tendem a fluir espontaneamente de espécies carregadoras com baixos valores de E° para espécies com maiores valores de E° . A pequena diferença entre os potenciais redox das espécies de citocromo facilita o transporte de elétrons na cadeia mitocondrial (NELSON e COX, 2004).

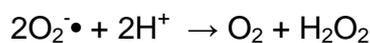
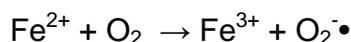
Tabela 1. Potenciais de redução padrão da cadeia respiratória e dos transportadores de elétrons relacionados.

Reação redox (semi-reação)	E° (V)
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ (em pH = 7)	-0,414
$\text{NAD}^{+} + \text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{NADH}$	-0,320
$\text{NADP}^{+} + \text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{NADPH}$	-0,324
$\text{NADH desidrogenase (FMN)} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{NADH desidrogenase (FMNH}_2)$	-0,300
$\text{Ubiquinona} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{ubiquinol}$	0,045
$\text{Citocromo } b (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{citocromo } b (\text{Fe}^{2+})$	0,077
$\text{Citocromo } c_1 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{citocromo } c_1 (\text{Fe}^{2+})$	0,220
$\text{Citocromo } c (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{citocromo } c (\text{Fe}^{2+})$	0,254
$\text{Citocromo } a (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{citocromo } a (\text{Fe}^{2+})$	0,290
$\text{Citocromo } a_3 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{citocromo } a_3 (\text{Fe}^{2+})$	0,350
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,816

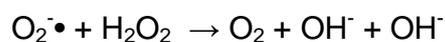
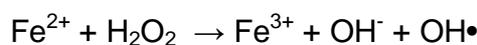
Adaptada de Nelson e Cox (2004).

A presença de ferro no organismo também pode causar danos aos tecidos como por exemplo, à membrana celular, proteínas e DNA (ALVAREZ *ET al*, 1987; CRICHTON, 2001). Isso ocorre devido a sua capacidade de atuar como catalisador na conversão de oxigênio molecular em espécies reativas de oxigênio - EROs (radicais superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$, hidroperoxil, HO_2^{\bullet} , hidroxil, OH^{\bullet} , e o peróxido de hidrogênio, H_2O_2), por meio das reações de a) Fenton e b) Haber-Weiss (MESSNER e IMLAY, 1999),

a) Reações de Fenton (FENTON, 1894):



b) Reações de Haber-Weiss (HABER e WEISS, 1932):

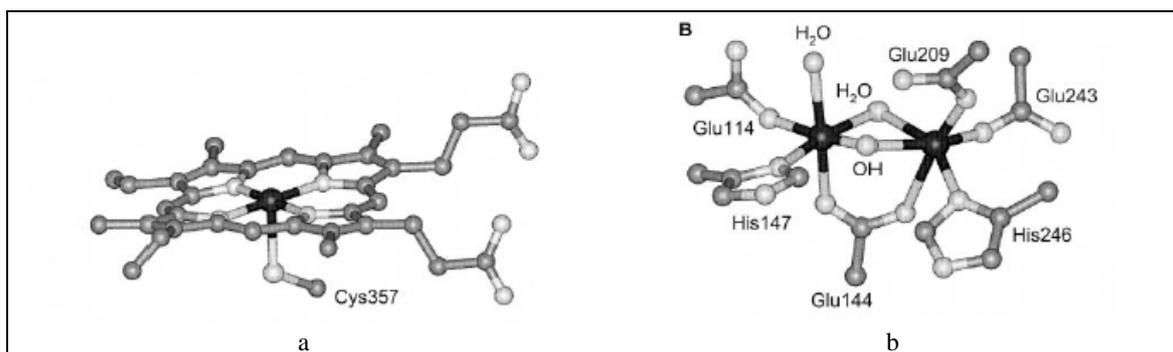


Proteínas que contêm metais podem ser classificadas de acordo com alguns critérios, baseado no papel funcional dos íons metálicos presentes no sítio ativo, que é definido como: (i) estrutural; (ii) transporte e armazenamento do íon metálico; (iii) transporte de elétrons; (iv) transporte de oxigênio molecular e (v) catalítico. Aqui, o foco será dado às enzimas classificadas como monoxigenases, uma subclasse de enzimas oxigenases. As oxigenases são uma classe de enzimas, encontradas em organismos vivos, capazes de catalisar a oxidação de um substrato pela transferência de oxigênio a partir de oxigênio molecular (CRICHTON, 2001).

Uma forma de atuação comum das monoxigenases é a ativação da ligação C-H em uma larga faixa de alcanos, catalisando a oxidação química, régio e estereoseletiva desses compostos, produzindo álcoois, aldeídos, epóxidos, ácidos carboxílicos e outros (COLBY *et al*, 1977 e VAN BEILEN e FUNHOFF, 2005).

1.1.4. Enzimas monoxigenases com sítios de ferro que promovem a oxidação catalítica de alcanos à álcoois

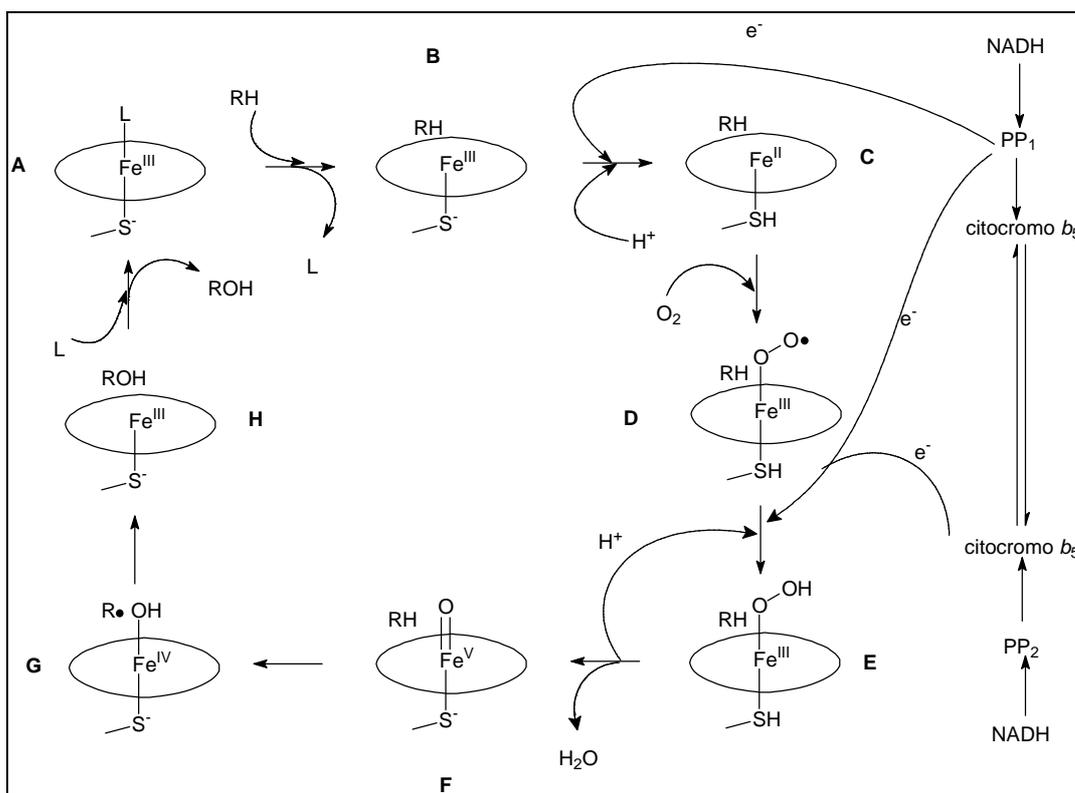
Algumas moléculas bioativas atacam a ligação C-H de substratos alifáticos. Dentre elas estão: o Citocromo P-450 (Figura 1a), o qual possui sítio ativo de ferro do tipo heme, é capaz de catalisar a oxidação da cadeia lateral do colesterol, viabilizando assim a biosíntese da progesterona; a Metano Monoxigenase Solúvel (MMOs) (Figura 1b) com sítio ativo composto de um centro binuclear de ferro unidos por uma ponte carboxilato. Essa enzima atua na primeira etapa de oxidação do metano, transformando-o em metanol, dentro do metabolismo das bactérias metanotróficas (QUE e TOLMAN, 2008).



Fonte: COSTAS *et al*, 2000.

Figura 1. Estrutura dos sítios ativos do a) Citocromo P-450 e b) da Metano Monooxigenase Solúvel (forma oxidada MMOH_{ox}).

O citocromo P-450 é uma enzima que atua como uma monooxigenase. Ela tem sido foco de grande interesse por estar presente em grande parte dos organismos vivos e atuar na biossíntese e biodegradação de vários metabólitos (MANSUY, 2007). O ciclo catalítico proposto para oxidação de alcanos por esta enzima é composto de no mínimo oito etapas (Esquema 1).

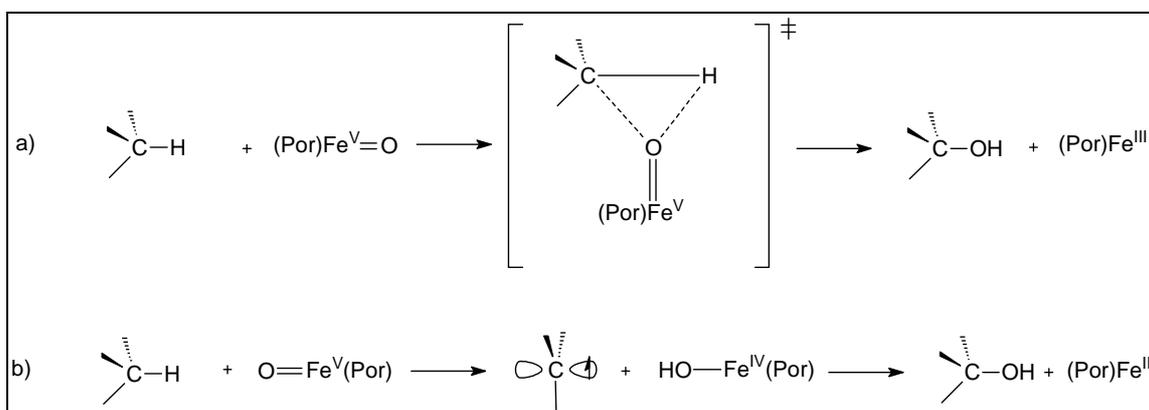


S = resíduo cisteínico, PP₁ = NADPH citocromo P-450 redutase, PP₂ = NADH citocromo *b*₅ redutase, círculo = anel porfirínico.

Fonte: SHILOV e SHUL'PIN, 1997.

Esquema 1. Ciclo catalítico da oxidação de alcanos frente à enzima citocromo P-450.

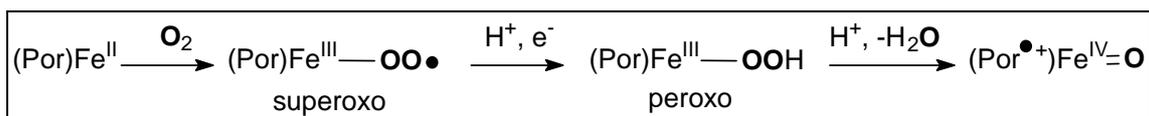
A formação do complexo de alto-*spin* (**B**) pela aproximação do substrato a partir do estado nativo de baixo-*spin* (**A**) é a primeira etapa. Na segunda etapa ocorre a redução do centro metálico (**C**). Em seguida, a molécula de oxigênio se coordena ao Ferro(II), formando **D**. Essa espécie é reduzida e protonada, levando ao complexo (**E**). Em seguida, ocorre a eliminação de H₂O, resultando na espécie ferro-oxo (**F**). Nesse ponto são propostos dois tipos de mecanismos para a clivagem da ligação C-H: a) inserção direta de oxigênio pela espécie ferro-oxo; b) clivagem homolítica da ligação C-H com subsequente recombinação com oxigênio. O segundo mecanismo é indicado como sendo o mais provável, pois sempre ocorre isomerização do produto de oxidação, indicando a passagem por um intermediário radicalar (SHILOV e SHUL'PIN, 1997), Esquema 2.



Fonte: SHILOV e SHUL'PIN, 1997.

Esquema 2. Mecanismos para inserção do oxigênio a) pela espécie ferro-oxo e b) pela clivagem homolítica da ligação C-H com subsequente recombinação com oxigênio.

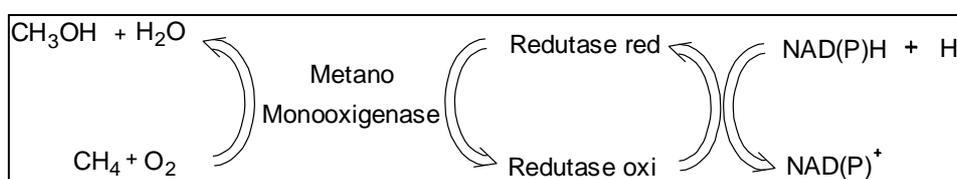
Atualmente é proposto que após o O₂ se coordenar ao centro metálico, esse se reduz progressivamente, passando por uma espécie superóxido, depois peróxido para então sofrer clivagem heterolítica da ligação O-O e gerar a espécie [(Por•)Fe^{IV}=O]⁺, análoga a espécie Fe^V=O (COSTAS *et al*, 2000; Que Jr, 2004), Esquema 3.



Por = porfirina. Fonte: QUE Jr. e TOLMAN, 2008.

Esquema 3. Mecanismo de reação alternativa para enzimas com sítio ativo de ferro do tipo heme.

A MMOs é uma metaloenzima encontrada em bactérias metanotróficas, uma classe de bactérias que existem na interface de ambientes aeróbicos e anaeróbicos. Esses microorganismos utilizam o metano como fonte de carbono e energia. As bactérias mais estudadas são a *Methilococcus capsulatus* (Bath) e a *Methilosinus trichosporium* (OB3b). Essa metaloenzima catalisa a ativação do oxigênio molecular, por um processo NADH-dependente, levando a inserção de um átomo de oxigênio no metano, formando metanol (SOLOMON *et al*, 2000), Esquema 4.

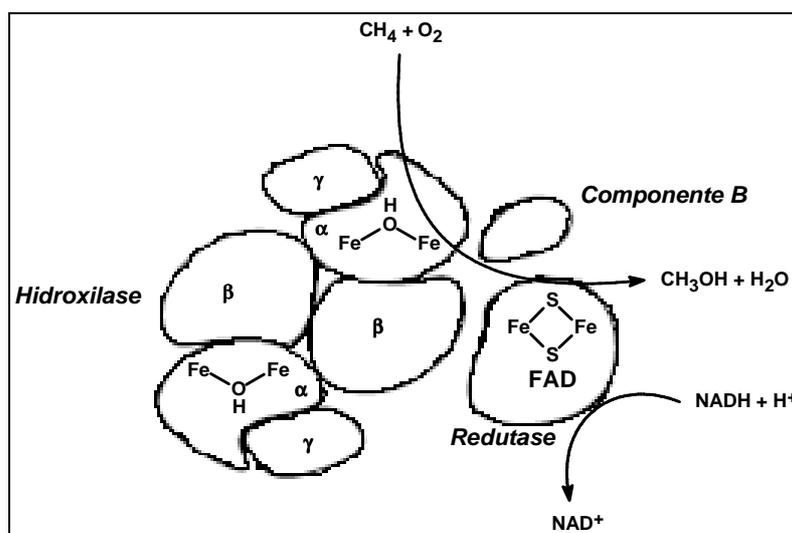


Esquema 4: Etapas da reação de oxidação do metano em metanol catalisada pela MMOs.

Essa reação é a primeira e também a mais energética do processo de oxidação total do metano até CO_2 nos sistemas biológicos. Existem dois tipos de MMO, a particulada (MMOp), que é rica em cobre, e a solúvel (MMOs) (WALLAR e LIPSCOMB, 1996). A disponibilidade de cobre no meio de crescimento determina a expressão de uma forma ou de outra.

A MMOp é uma metaloenzima de cobre ligada a membrana produzido por todas as bactérias metanotróficas. Ela é composta por três subunidades proteicas. Embora ainda não seja perfeitamente caracterizada, o sítio binuclear de cobre que se encontra em uma das três subunidades é indicado como o sítio ativo mais provável para a atividade catalítica enzimática. (BALASUBRAMANIAN e ROSENZWEIG, 2007).

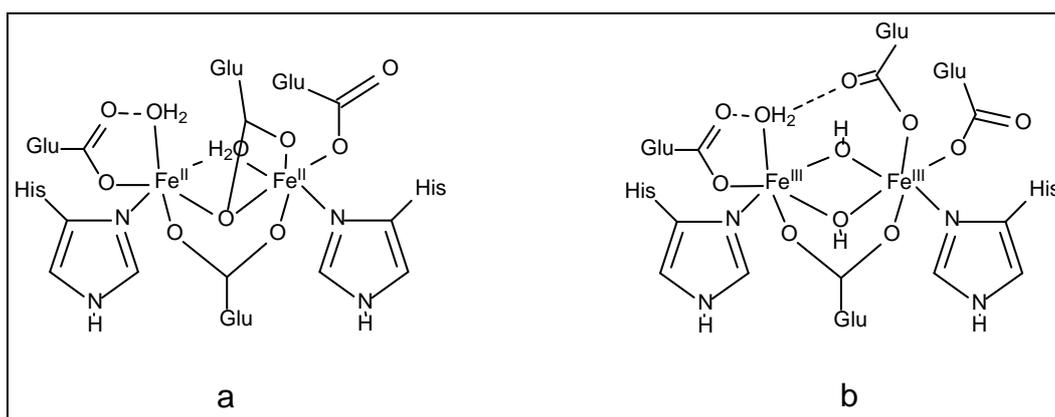
A MMOs é expressa em meio deficiente em cobre e é facilmente isolada do complexo citoplasmático. A forma mais bem caracterizada da MMOs é um sistema enzimático composto por três proteínas (Figura 2).



Fonte: (WALLAR e LIPSCOMB, 1996)

Figura 2. Representação da estrutura quaternária e o cofator da MMOs.

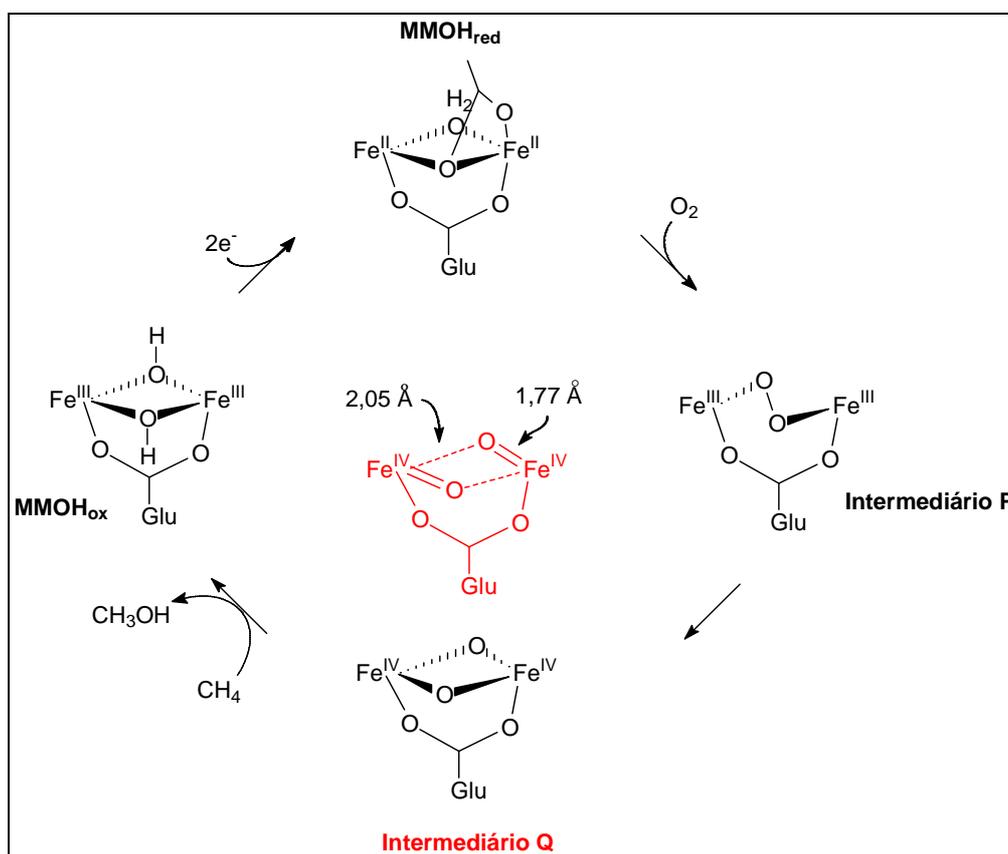
a) Uma hidroxilase (MMOH) de 245 kDa dimérica, com três subunidades (α , β e γ), que contém um centro binuclear de ferro ligado por uma ponte bis- μ -hidroxila em cada metade. A MMOH é responsável pela ativação do oxigênio molecular para oxidação do substrato. O estado nativo da MMOH é o estado oxidado (MMOH_{ox}) com o centro binuclear de ferro no estado de oxidação 3+ ($\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{III}} - \text{MMOH}_{\text{ox}}$), que pode receber um ou dois elétrons gerando um estado de valência mista ($\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$) ou um estado reduzido ($\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{II}} - \text{MMOH}_{\text{red}}$), respectivamente, ao longo do ciclo catalítico da reação de oxidação do metano em metanol (Figura 3).



Fonte: (PARDO *et al.*, 2004)

Figura 3. Representação estrutural do centro binuclear de ferro do componente hidroxilase da MMOs em diferentes estados redox a) MMOH_{red} e b) MMOH_{ox} .

Durante o ciclo catalítico, a MMOH pode passar por estados intermediários de alta valência. A MMO_{ox} recebe dois elétrons, sendo reduzida para a MMO_{red} , que reage rapidamente com o O_2 gerando uma forma meta-estável, chamada de composto **O**, que em seguida, é convertida para outra, o composto **P**. Esta espécie exibe os centros metálicos de ferro unidos por um grupo peróxido, onde os dois oxigênios estão ligados simetricamente aos átomos de ferro. A homólise espontânea da ligação peroxídica converte o composto **P** no composto **Q**, que contém dois centros de ferro(IV) com estrutura “*diamond core*”, ($\text{Fe}^{\text{IV}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Fe}^{\text{IV}}$). Esse composto exibe duas ligações Fe-O diferentes em cada átomo de ferro, uma curta, com 1,77 Å e outra longa, com 2,05 Å. Ao composto **Q** é atribuída a função chave no ciclo catalítico da MMO (BRUNOLD, 2007), Esquema 5.



Fonte: (BASCH *et al*, 1999; ZHANG *et al*, 2006; BRUNOLD, 2007; TINBERG e LIPPARD, 2011)
Esquema 5. Ciclo catalítico enzimático da MMO na oxidação do metano em metanol.

b) Uma redutase (MMOR) de 40 kDa e cadeia peptídica única que contém um FAD e um cofator $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$. Acredita-se que MMOR converta a energia química do

NADH em elétrons de baixo potencial, necessários para iniciar a quebra da ligação química O-O no sítio ativo da MMOH, armazenando os dois elétrons do NADH na flavina e no cofator antes de transportar ao sítio binuclear de ferro da MMOH.

c) E o componente B (MMOB) de 15 kDa, que não possui cofator nem centro metálico, aparentando não participar do sistema de transferência de elétrons. Tem sido observado que o MMOB forma um complexo com a subunidade α da MMOH, afetando a velocidade de diversas reações do ciclo catalítico, a estrutura da MMOH e a distribuição dos produtos do processo global.

A habilidade do centro ativo hidroxilase de ativar o oxigênio molecular, tornando-o passível de ser incorporado por uma enorme variedade de substratos, pode resultar em modificações estruturais de grande valia, como por exemplo: a oxidação do monóxido de carbono para dióxido de carbono; a hidroxilação de *n*-alcanos (C₁-C₈), fornecendo os correspondentes álcoois primários e secundários; a epoxidação de alquenos terminais; a hidroxilação de cicloalcanos (COLBY; STIRLING; DALTON, 1977). Diante dessas características químicas e estruturais do centro ativo da MMO, o desenvolvimento de compostos sintéticos que apresentem função similar vem sendo buscado por diversos pesquisadores (NGUYEN *et al*, 1996; CHEN e QUE Jr., 1999; BRUIJNINCX *et al*, 2011; ROELFES *et al*, 2000; GOSIEWSKA *et al*, 2007; CARVALHO *et al*, 2006-a).

1.2. Catálise oxidativa de alcanos e os compostos sintéticos com função biomimética à MMO

Os maiores obstáculos para a comercialização dos processos catalíticos da oxidação de alcanos são a atividade do catalisador empregado e a seletividade da reação. Alguns processos fazem uso de catalisadores metálicos, em reações sob altas temperaturas, 200-600°C, que atuam na remoção de hidrogênio pela via radicalar (LABINGER e BERCAW, 2002). Contudo, além do alto custo energético

a seletividade nessas condições é baixa gerando produtos mais reativos que os substratos, os quais podem sofrer nova oxidação fornecendo subprodutos indesejáveis e de baixo valor agregado.

Em alternativa aos processos químicos convencionais, os processos enzimáticos oferecem algumas vantagens (JAWORSKI, 2001), tais como:

- Temperatura e pressão fisiológica;
- Alta seletividade, gerando pouco ou nenhum subproduto;
- Baixo custo energético operacional;
- Redução de emissão de poluentes.

A biotecnologia vem buscando aperfeiçoar as características dessas enzimas, aumentando sua resistência a condições adversas de pH e temperatura, possibilitando a aplicação em plantas industriais (AYALA e TORRES, 2004; SCHOEMAKER *et al*, 2003).

Embora o uso de metaloenzimas seja muito vantajoso, em termos práticos podem existir problemas de difícil contorno. Dessa forma, a aplicação em larga escala ainda não é trivial, pois o isolamento da metaloenzima exibe alto custo financeiro, sua reciclagem ao fim da produção é muito difícil e a maioria dessas metaloenzimas exigem cofatores específicos para completar o ciclo catalítico (SCHOEMAKER *et al*, 2003).

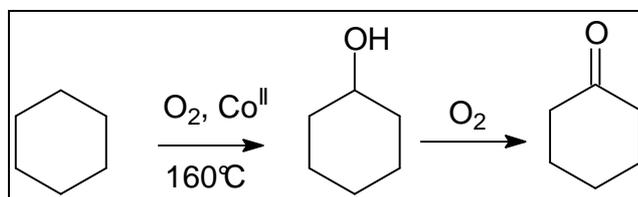
O uso direto de microorganismos (LEAHY e COLWELL, 1990), que contém a unidade metaloenzimática catalisadora do processo de oxidação parcial de alcanos, poderia contornar algumas dessas dificuldades. Entretanto, esses microorganismos geralmente são patogênicos e possuem outras enzimas que promovem pós-oxidações, gerando produtos indesejáveis, tornando o processo inseguro e/ou ineficiente.

Sendo assim, o desenvolvimento de sistemas biomiméticos às metaloenzimas, porém, mais simples, robustos e sinteticamente viáveis é um campo promissor, tanto para o segmento acadêmico, quanto para a indústria.

Devido à dificuldade de manipulação do metano, tem-se utilizado o cicloexano como modelo de substrato para testar a reatividade de catalisadores miméticos às enzimas, visto que, para quebrar a ligação C-H do metano são necessários 435 KJ/mol, energia próxima a da quebra da ligação C-H do cicloexano, o qual necessita de 400 KJ/mol. Além disso, o cicloexano é de grande importância industrial, já que dois dos produtos de sua oxidação, o cicloexanol e a cicloexanona, possuem larga aplicação industrial (ANISIA e KUMAR, 2004).

O cicloexanol e a cicloexanona são precursores do ácido adípico e da caprolactama, os quais são largamente utilizados pela indústria na manufatura de espumas de uretana, aditivos lubrificantes, na produção de intermediários farmacêuticos, inseticidas, bactericidas e principalmente na produção de poliamidas como o Nylon-6 e Nylon-66, atingindo uma produção de aproximadamente quatro milhões de toneladas anuais. Contudo, os atuais processos para obtenção do cicloexanol e da cicloexanona possuem baixa eficiência (YUAN *et al*, 2004).

Atualmente, a mistura cicloexanona/cicloexanol, por exemplo, é industrialmente obtida por um sistema heterogêneo catalisado por cobalto(II), tendo oxigênio como agente oxidante, operando a 160°C, que apresenta um pequeno rendimento de 3-6% e embora a seletividade seja de 75-80% para formação da cetona, é necessário reciclar 94-97% do substrato, Esquema 6. Portanto, existe uma demanda tecnológica por um sistema mais eficiente e que opere sob condições mais brandas (INGOLD, 1989; SAWATARI *et al*, 2001).



Esquema 6. Produção de cicloexanona catalisada por Co(II).

Assim, para alcançar os objetivos da comunidade científica, que foca atualmente na oxidação seletiva, um catalisador precisa suprir algumas necessidades (THOMAS e RAJA, 2006):

- É desejável a aplicação em processos simples e/ou sem solventes;
- Deve-se possibilitar ao máximo o uso de condições brandas, diminuindo o custo energético;
- Deve ser durável, com alta atividade, alta seletividade e facilmente recuperável ao fim do processo.
- Por fim, deve ser capaz de usar como agente oxidante o oxigênio molecular, H₂O₂ ou alquilperóxidos, em ordem decrescente de preferência.

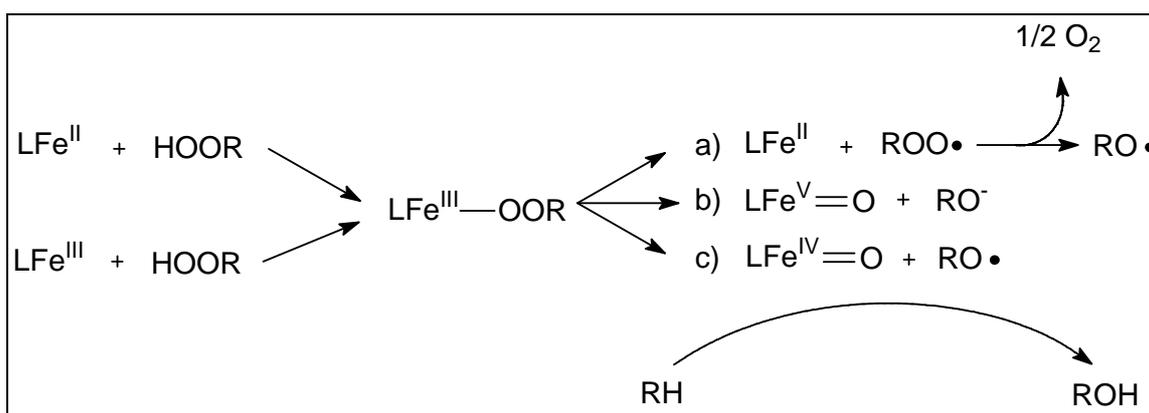
A seletividade e eficiência das reações e as condições brandas presentes em sistemas biológicos indicam uma metodologia distinta dos processos industriais tradicionais, os quais geralmente requerem altas temperaturas e pressões. Entretanto, adaptar catalisadores biológicos não é trivial, uma vez que as condições hostis de uma planta industrial podem afetar a identidade dos mesmos (AYALA e TORRES, 2004; SCHOEMAKER *et al*, 2003).

Diante disso, o desenvolvimento de catalisadores inorgânicos biomiméticos tem atraído muita atenção. Um grande esforço tem sido direcionado ao desenvolvimento de compostos de coordenação de ferro não-heme como modelos funcionais, estruturais e espectroscópicos da MMOs, tendo como objetivo o esclarecimento do funcionamento do sistema biológico e melhoria da eficiência catalítica dos sistemas sintéticos (COSTAS *et al*, 2000).

Um grande número de complexos de ferro que são descritos na literatura apresentam capacidade de atuar na catalise oxidativa de alcanos, usando como agentes oxidantes e fontes de oxigênio ativo, principalmente o peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de *terc*-butila (HPTB) (COSTAS *et al*, 2000). A forma de avaliação da atividade catalítica desses compostos se constitui na reação do substrato, com o agente oxidante e o composto de coordenação (catalisador). As reações normalmente são executadas em meio homogêneo proporcionado por um solvente, geralmente acetonitrila, embora propanona também seja usada (KIM *et al*, 1999).

1.2.1. Propostas mecanísticas nas reações de oxidação de alcanos catalisadas por compostos de coordenação

Uma proposta mecanística para os sistemas biomiméticos dos compostos de coordenação de ferro com um dado ligante L é proposta por Costas e colaboradores (2000). Um intermediário $\text{LFe}^{\text{III}}\text{-OOR}$ ($\text{R} = \text{H}$ ou ^tBu) é formado a partir da reação entre o complexo com o peróxido. Esse intermediário pode atuar diretamente na oxidação do substrato ou se decompor gerando outras espécies oxidantes, tal como é mostrado no Esquema 7. Essas espécies promovem a oxidação de alcanos basicamente através de dois mecanismos: a) o mecanismo que segue pela via radicalar; b) o mecanismo baseado em espécies metálicas de alta valência ($\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ou $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$), (CHEN e QUE, Jr, 2001).



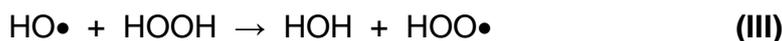
Fonte: CHEN e QUE Jr., 2001.

Esquema 7. Formação e possíveis rotas de decomposição para o intermediário $\text{LFe}^{\text{III}}\text{-OOR}$ na hidroxilação de alcanos.

Através da clivagem homolítica da ligação Fe-O do intermediário peroxo, a primeira rota leva à formação da espécie com centro metálico reduzido. Essa é a primeira etapa do mecanismo que segue pela via radicalar, no qual as espécies que atuam diretamente na oxidação são os radicais $\text{ROO}\bullet$, com moderada ação oxidante, e o $\text{RO}\bullet$, extremamente oxidante.

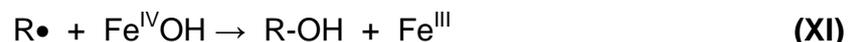
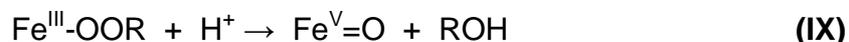
O mecanismo de oxidação onde as espécies radicalares de oxigênio atuam diretamente na conversão do substrato é baseado no ciclo de Haber-Weiss, reações I-VII. As reações I e II são as reações de Fenton (1894), elas explicam a

decomposição do peróxido pelo ferro e a formação de espécies HOO• e HO•, que servem como fonte de oxigênio ativo para oxidação do substrato nos álcoois e cetonas correspondentes (AUBUR e LEVER, 1990; KIM *et al*, 1999).



Na ausência de O₂ atmosférico, o rendimento da oxidação pode diminuir muito, uma vez que essa molécula contribui para a continuação da seqüência de reações, principalmente no passo da terminação de Russell (1957), reação **VII**, que é o principal passo de formação dos produtos.

A clivagem heterolítica da ligação O-O do intermediário LFe^{III}O-OR, forma a espécie de alta valência metal-oxo LFe^V=O, análoga à espécie de alta valência do ciclo do citocromo P-450. Essa espécie metal-oxo é responsável pela clivagem homolítica da ligação C-H do substrato e formação de radicais alquil. Em seguida, ocorre formação do álcool e regeneração do complexo, assim como é mostrado nas equações **VIII-XII** (COSTAS, CHEN; QUE, 2000).



Na rota (c) o intermediário LFe^{III}-OOR sofre homólise na ligação O-O e então forma LFe^{IV}=O e RO•. Ambas as espécies podem atacar o substrato. Essa rota é análoga às propostas mecanísticas mais recentes para o ciclo catalítico da

Citocromo P-450 (GUENGERICH, 2007; MEUNIER *et al*, 2004; DE MONTELLANO, 2010).

1.2.2. Principais métodos de estudo mecanístico das reações de oxidação de alcanos

Nos sistemas de catálise oxidativa, geralmente, os intermediários oxidantes chave do processo tratam-se de espécies muito reativas. Dessa forma, atribuir qual espécie intermediária de oxigênio que faz o papel direto de oxidante do substrato não é uma tarefa trivial. Assim, experimentos de prova indireta de tais intermediários têm sido usados para dedução dos mecanismos reacionais. Esses experimentos podem fornecer informações sobre o poder oxidativo das espécies que produzem o radical alquil ou do tempo de vida desse radical.

A) Efeito cinético isotópico (ECI):

A quantificação do ECI associado aos produtos resultantes de um dado sistema oxidante, pode ser utilizado para a correta atribuição da principal espécie redox responsável pela atividade.

O ECI dos produtos pode ser medido pela reação de uma mistura 1:1 de um substrato, R-H, com seu análogo deuterado, R-D, frente às espécies oxigenadas reativas. A razão do produto oxidado proveniente de R-H pelo produto proveniente de R-D será o valor do ECI. Para um dado radical X• temos as seguintes reações:



Geralmente k_{H} é 2-7 vezes maior que k_{D} .

Assim, se a etapa lenta for a produção de um dado radical $X\bullet$, tal como a formação de um radical hidroxil pouco seletivo e se a reação de formação do radical alquil for a etapa rápida, o valor do ECI será próximo de 1, pouco importando a cinética isotópica hidrogênio-deutério. Quando o valor do ECI for substancialmente maior que 1, pode-se concluir que outras espécies, além do radical hidroxil, devem estar envolvidas (GOZZO, 2001). A equação **X** exibe a formação de um radical alquil, seletivo, que sofre influência da cinética isotópica hidrogênio-deutério exibindo valores de ECI maior que 1. Em algumas reações com enzimas o ECI pode até extrapolar o valor máximo teórico de 7 (NESHEIM e LIPSCOMB, 1996).

B) Dependência de O_2 :

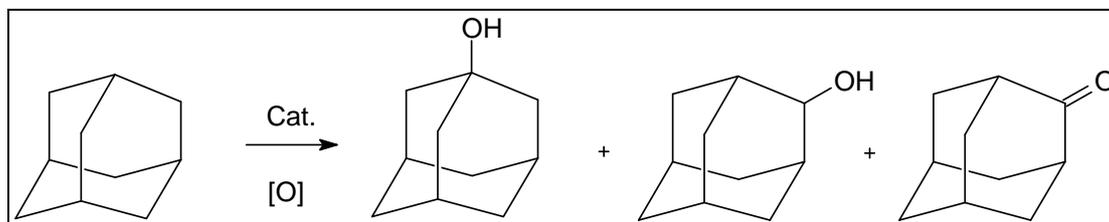
A dependência de oxigênio pode ser determinada por dois experimentos em paralelo: um onde o sistema é purgado com um gás inerte e outro onde também ocorre a purga com gás inerte e em seguida sofre adição de $^{18}O_2$. A detecção de produtos contendo o isótopo 18 do oxigênio acusa a participação de um mecanismo radicalar, uma vez que esse mecanismo possui uma etapa dependente de O_2 , equação **VI**, a qual está ausente no mecanismo baseado em espécies metálicas de alta valência, descrito nas equações **VIII-XII**. O O_2 gerado pelo ciclo, pode ser trocado por $^{18}O_2$ da atmosfera reacional e posteriormente inserido no substrato (COSTAS; CHEN; QUE, 2000).

C) Regioseletividade dos intermediários:

A regiosseletividade da entidade oxidante pode ser testada frente à substratos com ligações C-H de carbonos secundários e terciários. A razão dos produtos de oxidação terciários e secundários provenientes de substratos adequados, como por exemplo o adamantano, também pode sugerir a natureza do oxidante.

Quando os radicais hidroxil (pouco seletivos) atuam na oxidação desse substrato, a razão entre os produtos de oxidação terciário sobre os secundários ($3^0/2^0$) esperado é cerca de 2. Entretanto, quando a espécie seletiva metal-oxo é

responsável pela catálise reacional, com conseqüente formação de radicais alquil, a relação dos produtos 3º/2º esperada é maior que 2 (GOZZO, 2001) , Esquema 8.



Esquema 8. Oxidação do adamantano

D) Razão álcool/cetona

O mecanismo de oxidação baseado em espécies metálicas de alta valência é análogo às hidroxilações promovidas por catalisadores heme, tal qual a hidroxilação metabólica promovida pelo citocromo P-450, presente em diversos organismos, inclusive no humano, e que possui alta eficiência e seletividade na oxidação de alcanos (MANSUY, 2007).

Nesses sistemas observa-se como produto principal o álcool. Já no mecanismo baseado na ação de radicais, ocorre a captura desses por O_2 , gerando radicais alquilperóxido, que por sua vez, se decompõe principalmente via terminação de Russell, equação **XI**, produzindo tanto álcool quanto cetona, na razão de 1:1 (GOZZO, 2001).

E) Tempo de vida do radical baseado na estereoseletividade

Neste teste, 1,2-dimetilcicloexano e decalina são os substratos mais comuns. Quando substratos que contêm estereocentros são oxidados em sistemas catalíticos, pode ocorrer formação de mistura enantiomérica durante o processo de formação da ligação C-O, ou seja, o processo pode ocorrer com retenção ou inversão da configuração do carbono em questão. A inversão ou retenção de configuração é dependente do tempo de vida do radical. Reações que fornecem radicais com tempo de vida longo, tal como o observado na reação (**V**), fornecem mistura dos produtos com uma dada porcentagem de inversão de configuração,

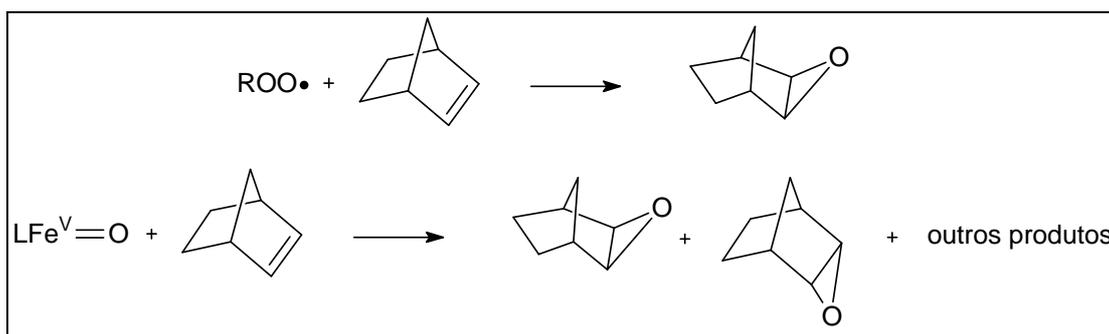
gerando uma mistura enantiomérica. Já reações que geram radicais com tempo de vida curto, fornecem exclusivamente produtos com retenção de configuração. Portanto, a partir de substratos puros, os indícios mecanísticos da oxidação apontam para: a) um processo radicalar quando o produto compõe uma mistura enantiomérica; e b) um processo de religação ao oxigênio baseado em espécies metálicas de alta valência quando o produto apresenta-se enantiomericamente puro e com retenção de configuração (SONO *et al*, 1996).

F) Oxidação de alquenos

O uso de alquenos como substratos pode ser tomado como ferramenta para indicação das espécies que agem na hidroxilação de alcanos. A oxidação de alquenos pode fornecer epóxidos ou um produto de oxidação alílica. O epóxido tipicamente resulta de uma transferência de oxigênio estereoespecífica a partir do oxidante para o substrato, enquanto que os produtos de oxidação alílicas são derivados da abstração de um hidrogênio alílico (MAYO, 1968). Além disso, oxidantes radicalares, tal como radicais hidroxil ou alcoxil, não são capazes de promover a epoxidação estereoespecífica de olefinas, em vez disso, abstraem o hidrogênio alílico, iniciando uma auto-oxidação radicalar da cadeia em presença de O₂ rendendo produtos alílicos (COSTAS; CHEN; QUE, 2000).

A auto-oxidação radicalar da cadeia pode ser constatada quando cicloexeno é usado como substrato. Os produtos de oxidação alílica dessa olefina, cicloexenol e cicloexenona, excedem a quantidade molar de peróxido utilizada nas reações catalíticas (NGUYEN; GUAJARDO; MASCHARAK, 1996).

Quando o norborneno é utilizado como substrato em uma reação de oxidação com HPTB, podemos afirmar que intermediários ferro-oxo não estão presentes se observarmos como produtos de oxidação somente o *exo*-epóxidos. Intermediários ferro-oxo estão presentes se observarmos como produtos de oxidação uma mistura do isômeros *endo*- e *exo*-epóxidos (TRAYLOR *et al*, 1995), Esquema 9.



Esquema 9. Oxidação estereoespecífica do norboneno promovida pelo radical ROO•.

Um ponto importante é o cuidado à ser tomado no uso de testes para análise dos mecanismos das oxidações de alcanos por um dado sistema catalisador/oxidante. A combinação de diferentes testes deve ser usual, de modo à diminuir a possibilidade de equívocos na atribuição das entidades diretamente envolvidas na oxidação.

Um problema de ordem analítica, pouco discutido na literatura, é a formação de hidroperóxido de alquila no meio reacional. Hidroperóxidos de alquila são formados preferencialmente via mecanismo radicalar, a partir do radical peroxil formado (reação VI). Tais hidroperóxidos quando expostos, por exemplo, a alta temperatura dos cromatógrafos, podem decompor-se parcialmente no álcool e na cetona correspondentes, levantando a dúvida sobre a origem da cetona, ou seja, se ela é proveniente da sobreoxidação do álcool ou se ela é resultado da decomposição do hidroperóxido. A proporção da decomposição pode variar dependendo da condição imposta, podendo privilegiar a formação do álcool ou da cetona. Desta forma, a análise da razão álcool:cetona, tradicionalmente utilizada para inferir sobre o tipo de mecanismo que esteja atuando (mecanismo radicalar → razão álcool:cetona ≈ 1; mecanismo ferro-oxo de alta-valência → razão álcool:cetona > 1), pode levar a interpretações equivocadas caso não seja suportado por outras metodologias de análise mecanística. Logo, métodos de prova mecanística e quantificação dos produtos de oxidação que se valem da cromatografia gasosa devem ser criteriosamente analisados, pois já no injetor de um cromatógrafo gasoso as condições para decomposição de hidroperóxidos de alquila são encontradas.

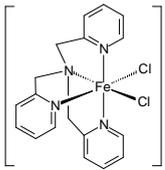
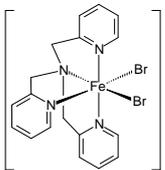
Uma proposição para evitar tal dúvida seria dividir o meio reacional em duas alíquotas e a uma delas adicionar um reagente redutor de hidroperóxido, como por exemplo, a trifenilfosfina. Sabendo-se que a trifenilfosfina transforma o hidroperóxido ao correspondente álcool, pode-se utilizar a diferença da quantidade de álcool observado entre as duas alíquotas para estimar se havia algum álcool hidroperóxido presente antes da injeção no cromatógrafo. Tal proposição foi feita por Shul'pin (2002), que alertou que a utilização da razão álcool:cetona como provável indicação mecanística não é tão direta.

1.2.3. Compostos de ferro sintéticos com atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos

A combinação de sais de ferro ou complexos com H_2O_2 vem sendo usada como agentes oxidantes desde o século XIX (FENTON, 1894). Alguns compostos de coordenação mononucleares de ferro vêm apresentando atividade catalítica excepcional na reação de oxidação do cicloexano. Um dos pioneiros no estudo de compostos de ferro mononucleares na catálise oxidativa de alcanos foi o grupo de Que Jr. avaliando compostos mononucleares de ferro(III) contendo o ligante tripodal tetradentado TPA (TPA = tris(2-piridilmetil)amina).

Leising e colaboradores (1990) testaram a atividade frente ao cicloexano, tendo o HPTB e H_2O_2 como agentes oxidantes. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição dos produtos de reação de oxidação do cicloexano catalisada pelos complexos de ferro $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Fe}(\text{TPA})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ tendo HPTB como agente oxidante em acetonitrila à 25°C sobre 1 atm de Argônio.

Catalisador	Tempo de reação (h)	% de Produtos ^a				TON ^b
					Outros	
	2	15	12	8	1 (Cy-Cl)	3,7
	1	9	13	9	1 (Cy-Br)	3,6

^a Rendimento baseado na quantidade do agente oxidante; ^b Mols do produto por mol do catalisador.

Nesse estudo foram realizados experimentos de prova mecanística para estabelecer a direção tomada pelo seu sistema na oxidação do substrato. Usando a diferença da cinética isotópica entre C_6H_{12} e C_6D_{12} , foi verificado que a quebra da ligação C-H era uma etapa no mínimo parcialmente determinante. Além disso, foi constatado que na presença de CH_2Br_2 ocorria a formação de uma quantidade significativa de brometo de cicloexila indicando a presença de radicais alquil na reação.

Nguyen e colaboradores (1996), obtiveram três compostos de coordenação mononucleares, dois deles com atividade catalítica na oxidação de alcanos utilizando HPTB como agente oxidante (Figura 4).

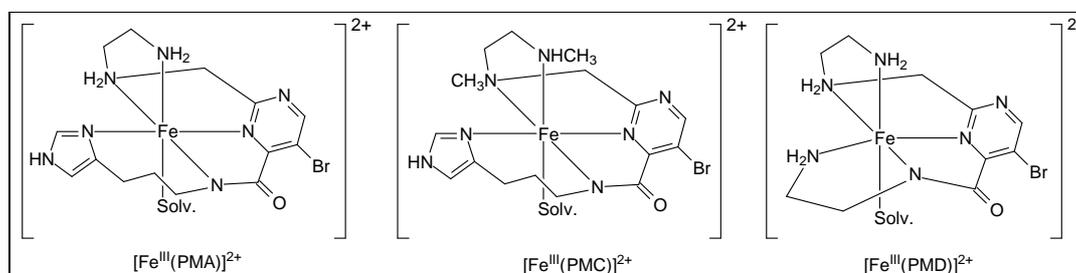


Figura 4. Representação estrutural do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMC})]^{2+}$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMD})]^{2+}$.

Os compostos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMC})](\text{ClO}_4)_2$, catalisaram a oxidação do cicloexano, tendo HPTB como agente oxidante, com uma porcentagem de conversão de 39,8% e 9,8% respectivamente, fornecendo cicloexanol e cicloexanona, na razão de aproximadamente 1:1, além de *terc*-butilperóxido de cicloexila. Além disso, o composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})](\text{ClO}_4)_2$ foi estudado frente ao cicloexeno e forneceu 2-cicloexeno-1-ol e 2-cicloexeno-1-ona, mas em quantidade molar inferior a de oxidante; a oxidação do norborneno resultou exclusivamente no *exo*-1,2-epoxinorbornano. Esses resultados sugerem que a espécie que atua diretamente na oxidação do substrato é ${}^t\text{BuO}\cdot$, gerado pela clivagem homolítica da ligação $(\text{PMA})\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}-\text{O}{}^t\text{Bu}$, indicando que mecanismo reacional segue pela via radicalar. O composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMD})](\text{ClO}_4)_2$ não foi capaz de promover a oxidação catalítica do cicloexano.

Nesse mesmo trabalho, os pesquisadores também analisaram a relação entre a formação do intermediário $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{OOR}]^+$ (onde: L = ligantes PMA, PMC ou PMD; R= H ou ${}^t\text{Bu}$) e a eficiência de conversão catalítica na oxidação do substrato. A formação do intermediário, detectada por espectroscopia de EPR, apontou que os complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMA})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PMC})](\text{ClO}_4)_2$ resultavam na formação do intermediário $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{OOR}]^+$, e que a adição de água no sistema diminuía a intensidade dos sinais desta espécie e a porcentagem de conversão do substrato. Dessa forma, correlacionou-se que a formação do intermediário $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{OOR}]^+$ é uma etapa chave na oxidação do cicloexano catalisada por esses compostos.

Desde então, a compreensão dos mecanismos reacionais tem avançado muito. Além disso, novos compostos de significativa atividade catalítica foram obtidos. Os compostos mais estudados são os que contêm ligantes N-doadores tetradentados (NGUYEN *et al*, 1996; CHEN e QUE Jr., 2001;). Contudo, outros compostos com ligantes bi (BRUIJNINCX *et al*, 2011) e pentadentados (ROELFES *et al*, 2000; GOSIEWSKA *et al*, 2007.) também apresentam atividade catalítica. A Figura 5 apresenta alguns ligantes que compõem complexos ativos na catálise oxidativa de alcanos.

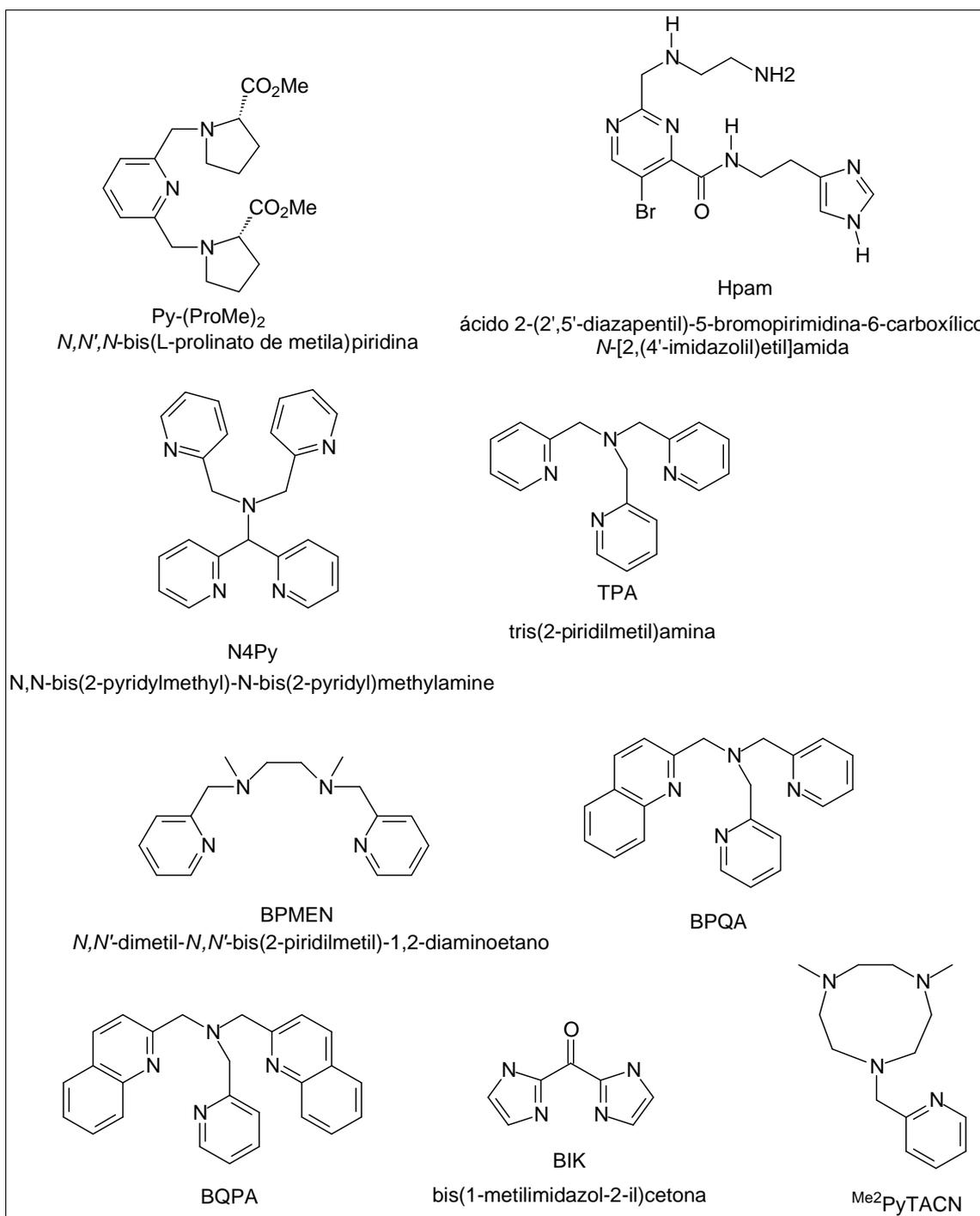
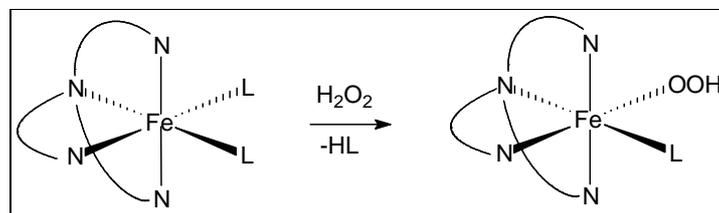


Figura 5. Família de ligantes que formam complexos ativos na oxidação do cicloexano.

As diferentes topologias dos ligantes permitem duas coordenações extras com orientações *cis* na estrutura de coordenação dos centros de ferro. Isso permite a ligação do peróxido ao centro metálico. Acredita-se que essa é a

primeira e fundamental etapa de ativação do oxigênio nas reações de oxidação (LUBBEN *et al*, 1995), Esquema 10.



Esquema 10. Primeira etapa de ativação do oxigênio do H_2O_2 por compostos de coordenação.

A Tabela 3 apresenta os resultados de reações de oxidação de cicloexano catalisadas por diversos compostos de coordenação.

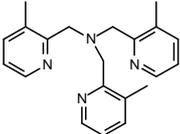
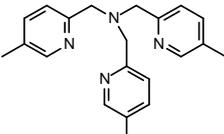
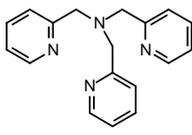
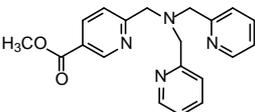
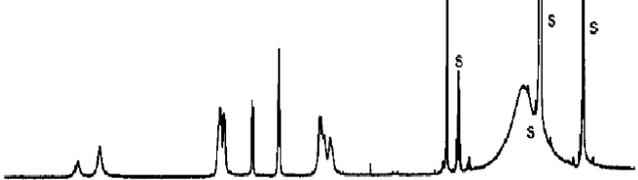
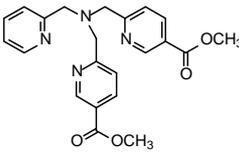
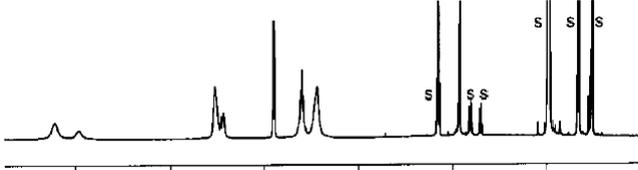
Tabela 3. Resultado de reações de oxidação do cicloexano catalisada por diversos catalisadores.

Composto	Condições reacionais Cat:subs:Oxi (oxidante)/tempo	% de conversão ^a			A/C (ECI) ^c	TON ^b	Ref.
				total			
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{hpam})](\text{ClO}_4)_2$	1:350:100 (H_2O_2) / 0,5 h	4,6	5,2	9,8	0,88	9,8	NGUYEN <i>et al</i> , 1996.
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$	1:1000:100 (H_2O_2) / 1,5 h	1,85	1,29	3,14	1,43 (1,5)	31,4	ROELFES <i>et al</i> , 2000.
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$	1:1000:10 (H_2O_2) ^d	26,6	5,3	32	5 (3,2)	3,2	CHEN e QUE Jr., 2001
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpmen})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$	1:1000:10 (H_2O_2) ^d	56	7	63	8 (3,2)	6,3	CHEN e QUE Jr., 1999
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPQA})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$	1:1000:10 (H_2O_2) ^d	52,7	5,3	58	10 (3,4)	5,8	CHEN e QUE Jr., 2001
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BQPA})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$	1:1000:10 (H_2O_2) ^d	13,2	3,8	17	2 (3,5)	1,7	CHEN e QUE Jr., 2001
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{Me}_2\text{PyTACN})]$	1:1000:10 (H_2O_2) ^d	60	5	65	12 (4,3)	6,5	COMPANY <i>et al</i> , 2007
$\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Py}(\text{ProMe})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	1:500:10 (HPTB) / 1h	16	26	42	0,6 (n.a.)	0,42	GOSIEWSKA <i>et al</i> , 2007.
$[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bik})_4](\text{NO}_3)_4$	1:1000:100 (H_2O_2) / 3h	10,4	16,9	27,3	0,62 (n.a.)	2,73	BRUIJNINCX <i>et al</i> , 2011.

^a Conversão baseada na quantidade de oxidante; acetonitrila como solvente; nenhum autor avaliou a formação de hidroperóxido de alquila; ^b TON = mol de produto/mol de catalisador; ^c ECI = cicloexanol/cicloexanol deuterado, n.a. = não avaliado; ^d Adição controlada de H_2O_2 feita durante 30 min por meio de uma bomba de seringa.

Chen e Que Jr. (2001), no mesmo trabalho citado na Tabela 3, correlacionaram os resultados da reatividade de uma família de complexos de ferro(III) com ligantes derivados do ligante TPA, com substituintes nas posições α e β dos anéis piridínicos. Além disso, os complexos β -substituídos tiveram seus comportamentos catalíticos correlacionados com a acidez do centro metálico de ferro, verificada pelo potencial redox do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e pelo deslocamento químico dos sinais de hidrogênio do espectro de RMN ^1H , Tabela 4.

Tabela 4. Família de complexos com ligante TPA e análogos estudada por Chen e Que Jr. (2001) na oxidação do cicloexano e correlação com a acidez do centro metálico avaliada pelo potencial redox e por RMN ^1H .

Estrutura do ligante L no complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{LCl}_2]^+$	$E_{1/2}$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)	Espectro de RMN ^1H dos complexos em CD_3CN (25 °C)
 L = 3-Me ₃ -TPA	133 mv	
 L = 5-Me ₃ -TPA	161 mv	
 L = TPA	196 mv	
 L = 5-(MeOOC)-TPA	240 mv	
 L = 5-(MeOOC) ₂ -TPA	280 mv	

Sinais residuais de solvente são marcados com "s" nos espectros de RMN ^1H

Os compostos de espécies de ferro em altos estados de oxidação, como (III), com os ligantes contendo piridinas β -substituídas, têm a capacidade de estabilizar o ferro em altos estados de oxidação de configuração eletrônica baixo *spin*. Essa capacidade de estabilizar os centros de ferro(III) está relacionada à capacidade de doação do ligante, que cresce na seguinte ordem $5-(\text{MeOOC})_2\text{-TPA} < 5-(\text{MeOOC})\text{-TPA} < \text{TPA} < 5\text{-Me}_3\text{-TPA} < 3\text{-Me}_3\text{-TPA}$, comprovado pelos decréscimo dos potencial redox do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e pelo deslocamento químico dos sinais de RMN ^1H para regiões mais desblindadas.

Quando os compostos com ligantes α -substituídos são comparados com aqueles com ligantes β -substituídos, o impedimento estérico ocasionado pela substituição na posição α limita a aproximação do ligante ao núcleo de ferro. Isso favorece o aumento do raio iônico do centro metálico, tendendo a manter o ferro no estado de oxidação 2+, direcionando à uma configuração alto-*spin* em vez de baixo-*spin*. Tal tendência é comprovada pelo espectro de RMN ^1H , que apresentou sinais com deslocamento químico acima de 160 ppm, característico de Fe^{II} alto-*spin*. Além disso, essa configuração também é constatada pelo maior comprimento de ligação Fe-N(piridina-TPA), que é de 1,98 Å para o composto com o ligante 5- $\text{Me}_3\text{-TPA}$ e de 2,25 Å para seu análogo com ligante α -substituídos 6- $\text{Me}_3\text{-TPA}$.

Além da atividade catalítica na oxidação do cicloexano, os compostos ligantes com α - e β -substituídos foram testados frente aos substratos $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{D}_{12}$ para verificação do ECI, *cis*-dimetilcicloexano para verificação da estereoseletividade e frente ao adamantano para verificação da regioseletividade, Tabela 5.

Tabela 5. Oxidação do ciclohexano, *cis*-dimetilciclohexano e adamantano com H₂O₂ catalisada compostos contendo o ligante TPA e análogos.

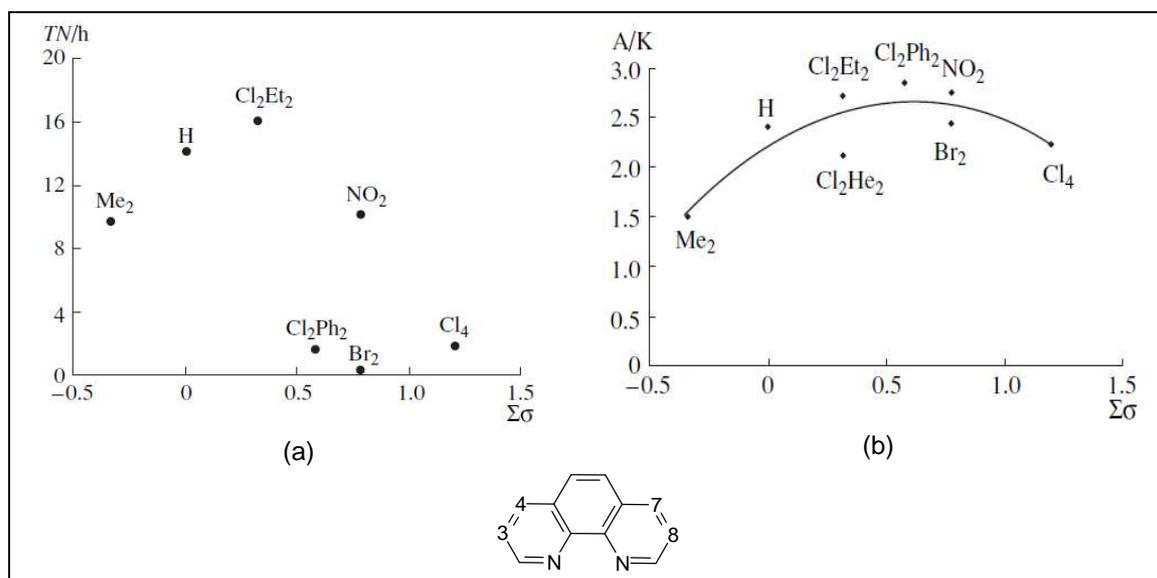
Ligante (Fe ^{III} L) ^a	Ciclohexano			<i>cis</i> -1,2-dimetilciclohexano		Adaman. ^f	
	% conversão (R-OH+R=O) ^b	R-OH/ R=O	ECl ^c	% conversão C-OH terciário ^d	Retenção de configuração ^e	3 ^a /2 ^a	
(β-substituído)	TPA	32	5	3,5	38	100	17
	5-Me ₃ -TPA	40	9	3,8	36	100	21
	3-Me ₃ -TPA	45	14	3,7	45	100	27
	5-(MeOOC)-TPA	40	5	-	41	100	-
	5-(MeOOC) ₂ -TPA	23	19	3,7	34	100	15
(α-substituído)	6-Me-TPA	40	7	3,6	24	85	30
	6-Me ₂ -TPA	29	2	4,0	18	64	33
	6-Me ₃ -TPA	14	1	3,3	10	54	15

^a catalisador:alcanos:H₂O₂ = 1:1000:10:para ciclohexano e *cis*-1,2-dimetilciclohexano ou 1:10:10 para o adamantano, oxidante adicionado por bomba de seringa; ^b (R-OH+R=O/H₂O₂)*100; ^c ECl para formação do ciclohexanol; ^d [(3°)C-OH/H₂O₂]*100; ^e retenção de configuração nos carbonos terciários expressa como a razão dos álcools terciários: [(1*R*,2*R* + 1*S*,2*S*) - (1*R*,2*S* + 1*S*,2*R*)]/ 3°-ol; ^f 3^a/2° = (1-adamantanol)/(2-adamantanol + 2-adamanta nona) normalizado pelo n° de C 3° e 2°.

Fonte: Chen e Que Jr., 2001.

Pôde-se observar que o padrão de reatividade dessa família dos β-substituídos não variou significativamente, indicando que as leves variações nas propriedades eletrônicas não implicam em alteração no padrão de reatividade. Entretanto, a variações estéreas observadas na comparação dos compostos com ligantes α-substituídos e β-substituídos devido ao ambiente ligante, indicam que os complexos favorecem a catálise oxidativa por meio de espécies metálicas de alta valência, uma vez que os compostos β-substituídos estabilizam melhor o intermediário Fe^{III}-OOH. Isso é comprovado pelos menores valores de ECl, relação álcool/cetona e diminuição na retenção na oxidação do *cis*-dimetilciclohexano apresentados pelos compostos com ligantes α-substituídos, indicando participação de radicais hidroxil de forma significativa. Contudo, os valores elevados para a regioseletividade para produtos 3^a/2^a frente ao adamantano não exclui a possibilidade da espécies de ferro de alta valência.

No mesmo sentido do trabalho de Chen e Que Jr. (2001), Gritsenko e colaboradores (2007) analisaram sistematicamente uma série de compostos binucleares contendo o ligante fenantrolina (phen) e análogos com diferentes substituintes (Cl, Br, NO₂, C₂H₅, C₆H₅, C₆H₁₃) na catálise oxidativa do cicloexano. Nesse trabalho a eficiência e seletividade na oxidação do cicloexano e a regioseletividade frente ao adamantano foram correlacionadas com as propriedades eletrodoadoras do ligante, Figura 6.



Compostos: [Fe₂OL₄(H₂O)₂](ClO₄)₄; L = 3,8-dibromofenantrolina (Br₂); 3,4,7,8-tetracloro-1,10-fenantrolina (Cl₄); 4,7-dietil-3,8-diclorofenantrolina (Cl₂Et₂); 4,7-difenil-3,8-diclorofenantrolina (Cl₂Ph₂); 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (Me₂); 1,10-fenantrolina (H) ou 5-nitro-3,10-fenantrolina (NO₂).

Figura 6. a) Eficiência de oxidação e (b) seletividade baseada na relação álcool/cetona do cicloexano vs. Propriedades eletroreceptoras dos ligantes nos complexos expressa como a soma das constantes de Hammett dos substituintes¹.

A eficiência do catalisador é maior quando a fenantrolina é substituída por grupos doadores de elétrons. As reações com complexos contendo ligantes contendo grupos doadores de elétrons também é maior. Contudo, a propriedade eletrodoadora da fenantrolina é afetada de maneira complexa com a presença desses substituintes, de forma que uma correlação com a eficiência e seletividade catalítica deve ser mais bem suportada por cálculos computacionais envolvendo a química quântica. Outra observação feita nesse trabalho é que a

¹ A constante de Hammett mede a influência eletrônica de um dado grupo substituinte (Hammett, 1937)

regiosseletividade para oxidação dos carbonos terciários do adamantano é reduzida quando ocorre a elevação na concentração do peróxido. Isso também é observado para os complexos mononucleares tetradentados de Chen e Que Jr.(2001).

A avaliação catalítica de compostos de coordenação de ferro na oxidação de hidrocarbonetos vem sendo abordada pelo nosso grupo de pesquisa em cooperação com outros pesquisadores. Carvalho e colaboradores (2006) realizaram a oxidação do cicloexano catalisada por uma família de complexos mononuclear de Ferro(III), Figura 7.

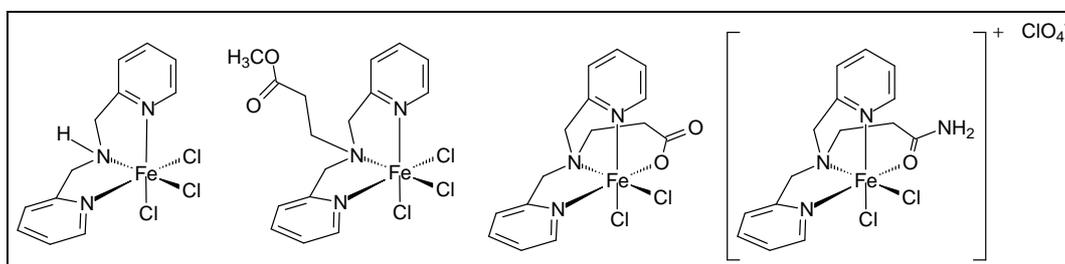


Figura 7. Representação estrutural da família de complexo de ferro(III) estudados por Carvalho e colaboradores (2006).

Nesse trabalho, foi observado que os compostos em questão promoveram a conversão do cicloexano em até 34%, quando o agente oxidante foi H_2O_2 , e 16,8%, quando o agente oxidante foi o TBHP, tendo como principal produto, o cicloexanol, cicloexanona e peróxidos orgânicos. Nesse trabalho, o ácido adípico também foi observado, porém, em menor proporção.

Assim, diante do que foi apresentado e buscando contribuir para o entendimento da ação catalítica de complexos de ferro com diferentes ambientes de coordenação na reação de oxidação de hidrocarbonetos, este trabalho buscou o desenvolvimento de complexos de ferro(III) com duas famílias distintas de ligantes N,O-doadores: uma família contendo ligantes bipodais (6 ligantes) e outra de ligantes tripodais (5 ligantes). Além do estudo do comportamento de complexação dos ligantes com ferro(III), avaliou-se a eficiência catalítica e o mecanismo de oxidação promovido pelos complexos sintetizados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese foi a obtenção de complexos de ferro (III) a partir de ligante bipodais tridentados e tripodais tetradentados N,O-doador e a avaliação da atividade catalítica, quanto à eficiência catalítica e mecanismo reacional, na oxidação de hidrocarbonetos, buscando obter compostos com ação mimética à metaloenzimas de ferro MMO e entender seu modo de ação.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar duas famílias de ligantes e estudar o comportamento de coordenação dos mesmos (Figura 8) com sais de Fe(III);

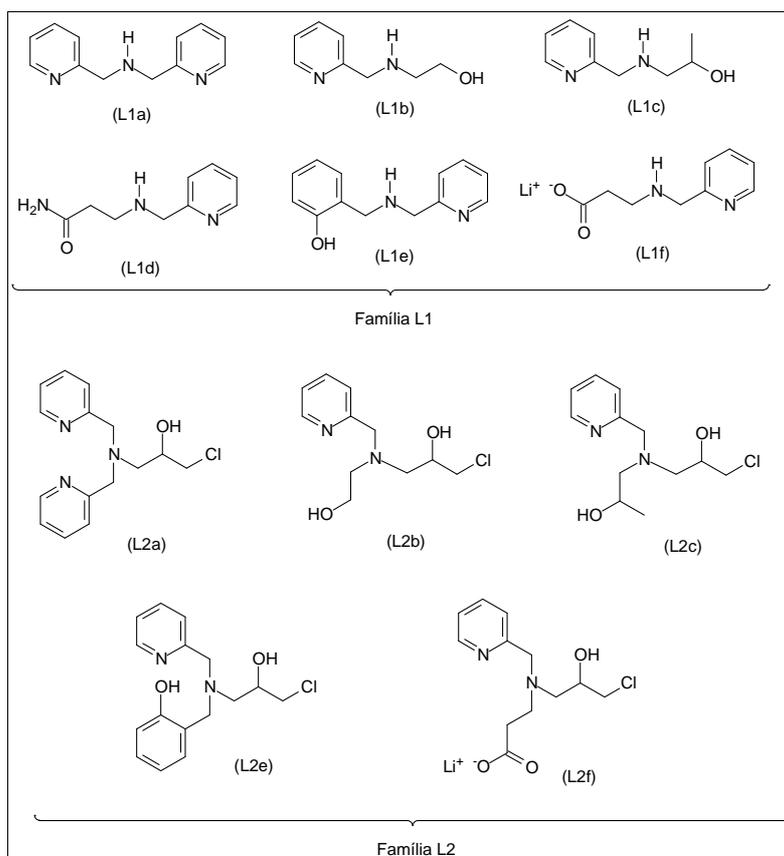


Figura 8. Ligantes utilizados na complexação com ferro.

- Caracterizar os complexos obtidos de forma a confirmar as estruturas propostas para os mesmos por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e estruturais;
- Estudar a atividade dos complexos obtidos frente ao substrato cicloexano para verificar se os mesmos podem ser classificados como modelos funcionais para a MMO;
- Realizar estudos mecanísticos dos sistemas catalíticos: através dos resultados dos produtos de oxidação do cicloexano, pela análise da razão cicloexanol/cicloexanona; através dos resultados dos produtos de oxidação do cicloexeno, por meio da análise da razão entre os produtos de oxidação alílica e epóxido; por meio de experimentos de cinética isotópica utilizando, cicloexano deuterado como substrato; por meio da seletividade dos produtos de oxidação do adamantano.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPREGADAS

As reações foram realizadas utilizando-se solventes grau PA e reagentes adquiridos de fontes comerciais (Aldrich, Acros, Vetec, Synth e Merck) sem prévia purificação. Estas foram mantidas sob agitação magnética utilizando placas de agitação com aquecimento marca Fisatom ou Fisher. Todas as reações foram realizadas utilizando-se vidrarias de uso comum em laboratório. As reações orgânicas foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (TLC) (sílica gel 60 F254 – Merck), em solvente adequado. Quando necessário, as reações foram concentradas no evaporador rotatório, marca Fisatom.

3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos sintetizados foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu FT-IR 8300 (Laboratório de Ciências Químicas - UENF). As amostras sólidas foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr, já as líquidas foram analisadas sob a forma de filme sobre pastilhas de KBr. A região do espectro analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C (APT) foram registrados em um espectrômetro Jeol modelo eclipse+ 400 (Laboratório de Ciências Químicas - UENF), operando a 400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Os espectros foram obtidos utilizando-se CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ ou CD_3OD para a dissolução das amostras. Como padrão interno para ^1H empregou-se tetrametilsilano (TMS).

3.1.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As análises de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar Thermo Scientific, modelo FLASH 2000 CHNS/O Analyzer (LCQUI-UENF).

3.1.4. Condutivimetria

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro de bancada microprocessado Biocristal modelo PHN. Utilizou-se acetonitrila grau espectroscópico como solvente e concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ das espécies analisadas. As análises foram realizadas a 25 °C. O condutivímetro foi previamente calibrado com uma solução padrão de KCl ($1412 \mu\text{S.cm}^{-1}$ a 25 °C).

3.1.5. Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro de UV-Vis Varian, modelo Cary 50 Bio, (LCQUI-UENF). As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sempre utilizando-se acetonitrila de grau espectroscópico como solvente.

3.1.6. Difração de Raios X

As análises cristalográficas dos compostos que deram origem a monocristais adequados à técnica, foram realizadas pelo Dr. Lorenzo do Canto Visentin, no Laboratório Regional de Difração de Raios X, localizado na Universidade Federal Fluminense. Os dados foram coletados em um difratômetro APEX II à temperatura ambiente. Para a coleta, resolução e refinamento das estruturas cristalinas foram utilizados os programas CAD-4 Express, PLANTON, ORTEP-3.

3.1.5. Eletroquímica

Para as medidas de voltametria cíclica e diferencial de pulso dos compostos inorgânicos sintetizados empregou-se um potenciostato/galvanostato da Auto Lab, modelo PGSTAT 10-Eco Chemie (LCQUI-UENF). Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio, utilizando-se a seguinte configuração de eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: carbono vítreo;
- Eletrodo auxiliar: platina;

- Eletrodo de referência: Prata-Cloreto de prata (Ag-AgCl).

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diversas velocidades de varredura de acordo com o comportamento de cada composto. O eletrólito utilizado foi o perclorato de tetrabutylamônio ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) em acetonitrila. O eletrodo de referência foi um eletrodo de prata/cloreto de prata imerso em uma solução de perclorato de tetrabutylamônio $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em acetonitrila, o qual possui $E_{1/2}$ de $0,364 \text{ V}$ vs eletrodo normal de hidrogênio (ENH) baseado no sinal do padrão ferroceno.

3.1.5. Cromatografia gasosa

As análises quantitativas dos produtos da oxidação do cicloexano, cicloexeno e avaliação do efeito cinético isotópico (ECI) foram executadas em um cromatógrafo gasoso VARIAN modelo GC-430-FID equipado com detector de ionização por chama e com uma coluna Varian CP-WAX 58, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, com diâmetro interno de $0,25 \mu\text{m}$ (LCQUI-UENF).

As análises quantitativas dos produtos da oxidação do adamantano foram executadas em um cromatógrafo gasoso VARIAN modelo GC-450 equipado com uma coluna Varian SLB-5ms, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, com diâmetro interno de $0,25 \mu\text{m}$, acoplado a um espectrômetro de massas modelo 220-MS Íon Trap (LCQUI-UENF).

3.2 Síntese e caracterização dos compostos orgânicos

A obtenção dos compostos orgânicos utilizados como ligantes nas sínteses dos complexos de ferro, é descrita nesse item. Dois grupos com diferentes substituintes foram utilizados, os ligantes do grupo L1 (ligantes bipodais tridentados) e os ligantes do grupo L2 (ligantes tripodais tetradentados), possuindo diferentes substituintes R ligados ao nitrogênio amínico. A metodologia de síntese dos ligantes do grupo L1 (L1a, L1b, L1c e L1e) baseia-se em uma reação de condensação, iniciada pelo ataque nucleofílico de um nitrogênio amínico de uma amina apropriada ao carbono carbonílico de um aldeído apropriado, formando uma imina que, em seguida, é reduzida com NaBH₄, Esquema 11, 12, 13 e 14. A metodologia de síntese dos ligantes L1d e L1f consiste na adição nucleofílica do nitrogênio amínico da 2-aminometilpiridina ao carbono β à carbonila de uma amida ou de um éster α,β -insaturado, Esquema 15 e 16. Os ligantes do grupo L2 foram sintetizados a partir dos respectivos ligantes L1, através de um ataque nucleofílico do nitrogênio amínico dos ligantes da família L1 ao carbono da posição 3 do anel de epóxido da epícloridrina (HORN Jr *et al*, 2005), Esquema 17, 18, 19, 20 e 21. A Figura 9 trás as rotas sintéticas e estruturas dos ligantes das famílias 1 e 2.

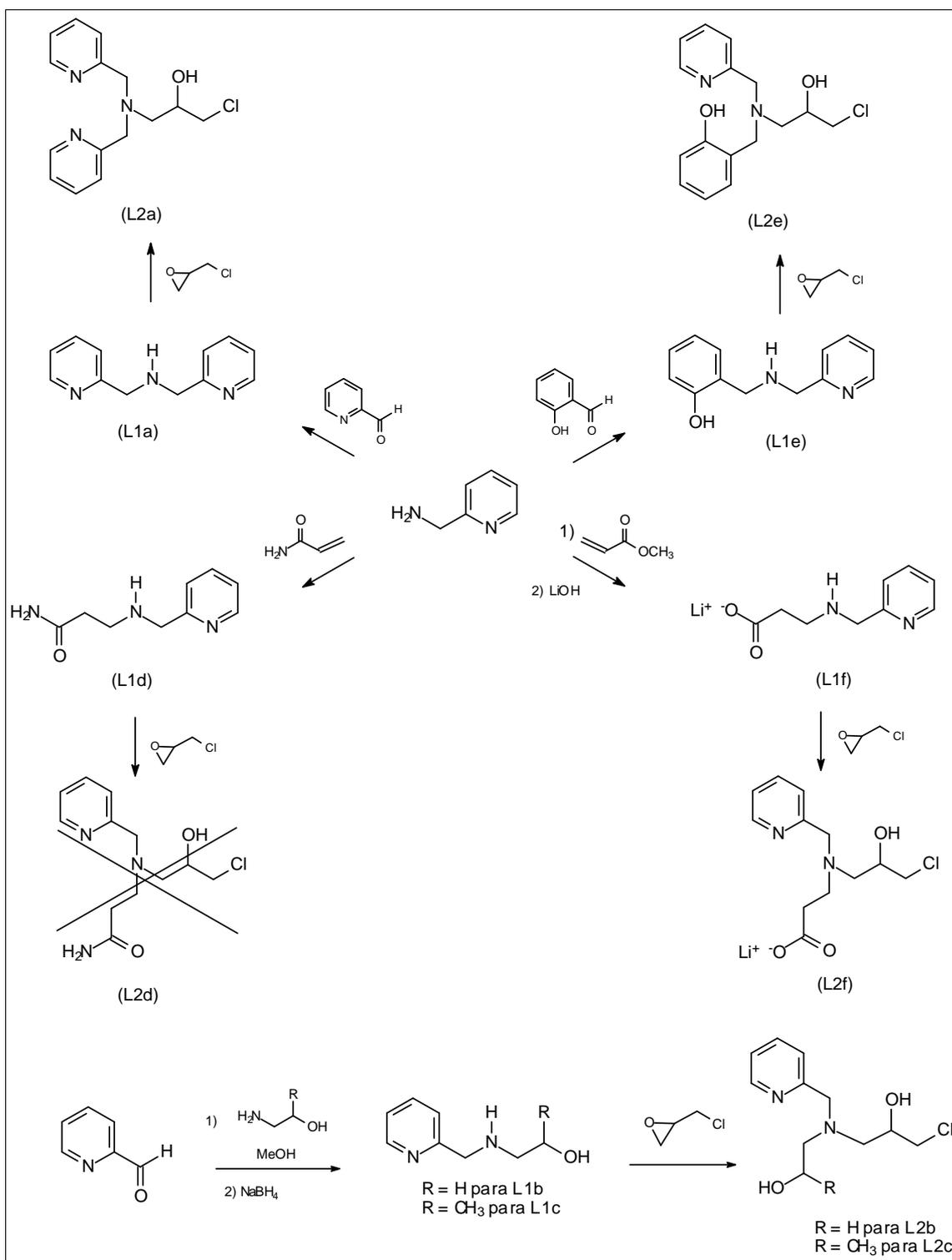
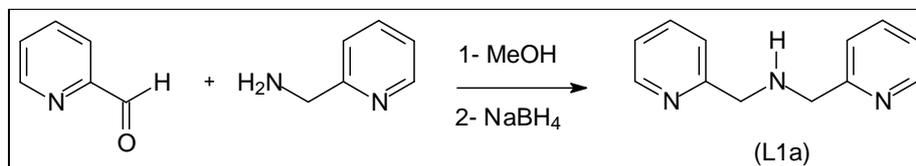


Figura 9. Rotas sintéticas e estrutura base dos ligantes utilizados.

3.2.1 Síntese e caracterização do Bis-(piridin-2-ilmetil)amina (L1a)

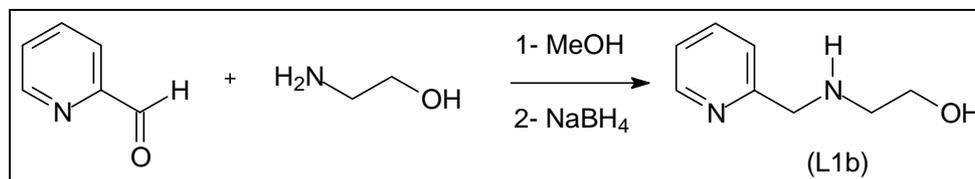


Esquema 11. Rota sintética utilizada para o ligante L1a.

A síntese do ligante L1a foi realizada com base na metodologia proposta por Neves *et al* (1995), através da condensação do piridin-2-carbaldeído com a 2-aminometilpiridina. Em um balão de fundo redondo de 250 cm³, equipado com agitação magnética, contendo 50 cm³ de MeOH adicionou-se 5,5 cm³ (52,6 mmol) de piridin-2-carbaldeído. Em seguida, adicionou-se lentamente 5,5 cm³ (52,6 mmol) de 2-aminometilpiridina. Após a adição, a reação permaneceu sob agitação por 2 horas. Em seguida, o meio reacional foi resfriado com banho de gelo com NaCl e adicionou-se lentamente 1,99 g (52,6 mmol) de NaBH₄. A reação permaneceu sob agitação por mais 2 horas. Após esse tempo, levou-se o meio reacional ao evaporador rotatório obtendo-se um óleo. Em seguida, adicionou-se 30 cm³ de água destilada e realizou-se duas extrações com 20 cm³ de diclorometano. Sulfato de sódio anidro foi adicionado à fase orgânica, que depois foi filtrada e concentrada no evaporador rotatório a 50 °C, resultando em 9,57g de um óleo amarelo claro. Rendimento: 91%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3311 (ν NH); 3055, 3008 (ν CH_{aromático}); 2916 (ν as CH₂); 2831 (ν as CH₂); 1589, 1574, 1473, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1149 (ν C-N); 764 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,48-7,06 (8H; pir-H); 3,92 (4H, s; pir-CH₂NH-); 2,94 (1H, s; -NH-). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 159,38; 149,08; 136,28; 122,12; 121,77 (C_{aromático}); 54,50 (pir-CH₂NH-).

3.2.2 Síntese e caracterização do 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol (L1b)

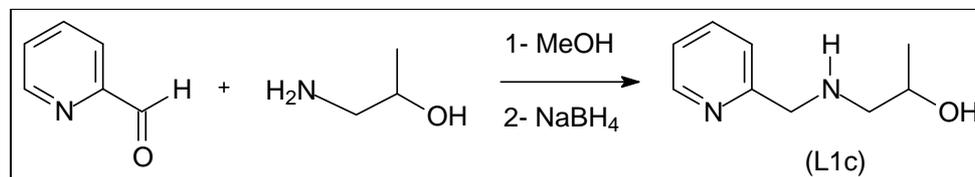


Esquema 12. Rota sintética utilizada para o ligante L1b.

O ligante L1b foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído e 2-aminoetan-1-ol (adaptado de STRIENGLER e DITTEL, 2005). Em um balão de fundo redondo de 250 cm³, equipado com agitação magnética, contendo 50 cm³ de MeOH adicionou-se 10,0 cm³ (11,2 g; 104,6 mmol) de piridin-2-carbaldeído. Em seguida, adicionou-se lentamente 6,4 cm³ (6,46 g; 104,6 mmol) de 2-amino-1-etanol. A reação ficou sob agitação por 2 horas. Em seguida, o meio reacional foi resfriado com banho de gelo e então, adicionou-se lentamente 3,96 g (104,6 mmol) de NaBH₄. A reação ficou sob agitação por mais 2 horas. Ao fim desse tempo, adicionou-se 50 cm³ de água e concentrou-se em um evaporador rotatório até atingir o volume de aproximadamente 50 cm³. Em seguida, diluiu-se com 50 cm³ de CH₂Cl₂ e executou-se sucessivas extrações da fase orgânica com solução saturada de NaCl até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e levada ao evaporador rotatório a 50 °C para remoção do solvente, resultando em 12,35 g de um óleo amarelo claro. Rendimento: 78%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3310 (ν OH); 3017 (ν CH_{aromático}); 2932 (ν as CH₂); 2848 (ν as CH₂); 1598, 1574, 1474, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1173 (ν C-O); 1149 (ν C-N); 764 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,50–7,14 (4H; pir-H); 3,91 (2H, s; pir-CH₂NH-); 3,68 (2H, t, J = 5,13 Hz; -NHCH₂CH₂OH); 4,00 (1H, s; -NH-); 2,77 (2H, t, J = 5,12 Hz; -NHCH₂CH₂OH). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 156,0; 149,0; 137,0; 122,8; 122,6 (C_{aromático}); 59,0 (HO-CH₂CH₂NH-); 53,0 (HO-CH₂CH₂NH-); 50,0 (pir-CH₂NH).

3.2.3 Síntese e caracterização do 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol (L1c)

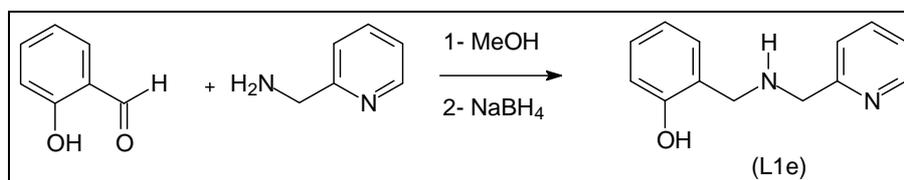


Esquema 13. Rota sintética utilizada para o ligante L1c.

O ligante L1c foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído e 1-aminopropan-2-ol (adaptado de STRIENGLER e DITTEL, 2005). Em um balão de fundo redondo contendo 50 cm³ de metanol foi adicionado 5,0 cm³ (5,6 g; 52,3 mmol) de piridin-2-carbaldeído, e 4,1 cm³ (3,94 g; 52,4 mmol) de 1-aminopropan-2-ol. A reação ficou sob agitação por 2 horas. Adicionou-se lentamente 1,98g (52,3 mmol) de NaBH₄ sob banho de gelo. Então, a reação ficou sob agitação por 2 horas. Em seguida, adicionou-se 20 cm³ de água, concentrou-se em um evaporador rotatório até atingir o volume de aproximadamente 20 cm³, diluiu-se com 30 mL de CH₂Cl₂ e executou-se sucessivas lavagens da fase orgânica com solução saturada de NaCl até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro. O solvente foi então evaporado, resultando em 4,63 g de um óleo castanho. Rendimento 53,2%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3302 (ν OH); 3070, 3016 (ν CH_{aromático}); 2970 (ν s CH₃) 2924 (ν as CH₂); 2839 (ν s CH₂); 1598, 1574, 1474, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1150 (ν C-N); 1103 (ν C-O); 764 deformação angular γ -CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,54-7,15 (4H; pir-H); 3,91 (2H, s; pir-CH₂NH-); 3,81 (1H, m; HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 2,74 (1H, dd; J = 12,08 Hz e J = 2,23 Hz) e 2,71 (1H, dd; J = 12,08 Hz e J = 9,52 Hz (HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 1,13 (3H, d; J = 6,22 HO-CH(CH₃)CH₂NH-). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 159,52; 149,16; 136,59; 122,28; 122,06 (C_{aromático}); 65,63 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 56,73 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-); 54,57 (pir-CH₂NH-); 20,38 (HO-CH(CH₃)CH₂NH-).

3.2.4 Síntese e caracterização do *N*-(2-hidroxibenzil)-*N*-(piridin-2-ilmetil)amina (L1e)



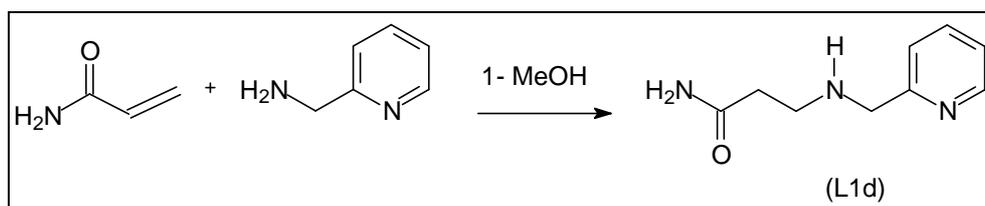
Esquema 14. Rota sintética utilizada para o ligante L1e.

O ligante L1e foi sintetizado a partir da reação de condensação entre 2-aminometilpiridina e 2-hidroxi-benzaldeído (NEVES *et al*,1993). Em um balão de fundo redondo, equipado com agitação magnética, contendo 6 cm³ (6,30 g, 58 mmol) de 2-aminometilpiridina e 50 cm³ de metanol, adicionou-se lentamente 6,2 cm³ (7,08 g; 58 mmol) de 2-hidroxibenzaldeído. Após 1 hora, foi adicionado, sob banho de gelo, (2,20 g; 58 mmol) de NaBH₄. A solução passou de amarelada para incolor e foi deixada sob agitação por mais 24 horas. O solvente foi então removido em um evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em 50 cm³ de diclorometano e executou-se sucessivas lavagens da fase orgânica com solução saturada de NaCl até que a fase aquosa se apresentasse incolor. À fase orgânica foi acrescentado Na₂SO₄ anidro e após 15 minutos a solução foi filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida à 50 °C. O resultado foi um óleo castanho claro, que foi imediatamente vertido, ainda quente, para um béquer. Após um dia, observou-se a formação de um sólido castanho claro, o mesmo foi lavado com 20 cm³ de isopropanol gelado, resultando em 8,42 g de um sólido branco. Rendimento: 67,7%.

Dados de caracterizações - Ponto de Fusão: 62°C (literatura = 63-63°C). Infravermelho (KBr, cm⁻¹): 3263 (ν NH); 3040, 3009 (ν CH_{aromático}); 2947 (ν as CH₂); 2839 (ν s CH₂); 1589, 1566, 1458, 1427 (ν C=C e ν C=N); 1358 (deformação angular OH); 1280 (ν C-O); 1111 (ν C-N); 756 (deformação angular γ -CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,58–6,78 (8H de C-H_{aromático}); 4,00 (2H, s;

fenol-CH₂NH-); 3,92 (2H, s; -pirCH₂NH-);. RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 157,5; 148,8; 137,4; 123,4; 122,7 (C_{piridina}); 157,1; 129,7; 129,4; 122,2; 119,3; 116,8 (C_{fenol}); 53,1 (piridina-CH₂NH-); 51,9 (fenol-CH₂NH-).

3.2.5 Síntese e caracterização do 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida (L1d)

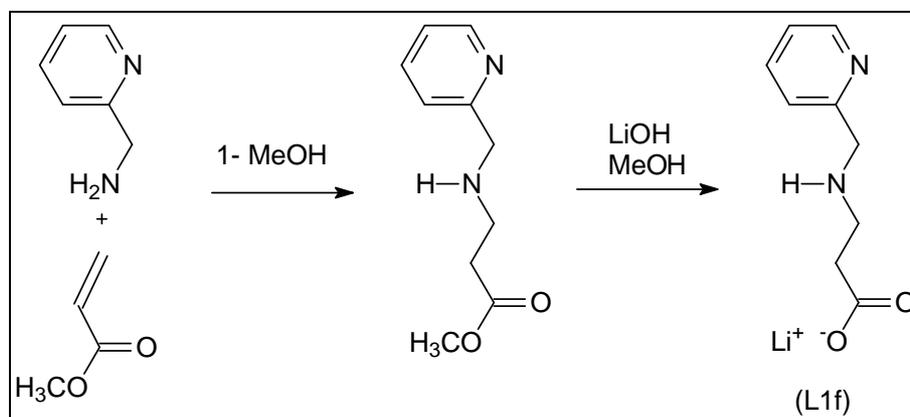


Esquema 15. Rota sintética utilizada para o ligante L1d.

Em um balão de fundo redondo, equipado com agitação magnética, contendo 9 cm³ (9,450 g, 87 mmol) de 2-aminometilpiridina e 50 cm³ de metanol, adicionou-se lentamente 1,24 g (17,4 mmol) de acrilamida. A reação ficou sob agitação por 12 horas. Ao fim desse tempo, o excesso de 2-aminometilpiridina foi retirado por destilação sob pressão reduzida (42 °C, 1 mmHg) resultando em uma óleo marrom, o qual foi submetido a uma purificação em coluna de sílica gel empacotada com hexano, tendo como eluentes hexano e metanol 1:1. O produto resultante da purificação teve o solvente evaporado, resultando em 2,8 g de um óleo amarelo escuro. Rendimento: 90%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3294, 3186 (ν NH₂); 3016 (ν CH_{aromático}); 2924 (ν_{as} CH₂); 2839 (ν_s CH₂); 1666 (ν C=O) 1597, 1573, 1474, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1150 (ν C-N); 764 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,52–7,16 (4H; pir-H); 7,57 e 5,78 (2H, s; NHCH₂CH₂C(=O)NH₂); 3,89 (2H, s; pir-CH₂NH-); 2,93 (2H, t; J = 6,22 NHCH₂CH₂C(=O)NH₂); 2,40 (2H, t; J = 5,86; NHCH₂CH₂C(=O)NH₂). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 175,3 (NHCH₂CH₂C(=O)NH₂); 158,8; 149,1; 136,5; 122,3; 122,0 (C_{aromático}); 54,4 (piridina-CH₂NH-); 44,9 (NHCH₂CH₂C(=O)NH₂); 35,4 (NHCH₂CH₂C(=O)NH₂).

3.2.6 Síntese e caracterização do 3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoate de lítio (L1f)

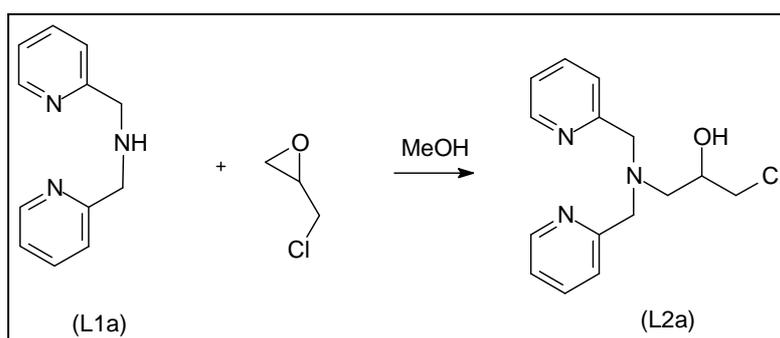


Esquema 16. Rota sintética utilizada para o ligante L1f.

Esse composto foi obtido através da adição nucleofílica do nitrogênio amínico da 2-aminometilpiridina ao carbono β à carbonila do acrilato de metila conforme proposto por Rocha e colaboradores (2008). Em um balão de fundo redondo equipado com agitação magnética e banho de gelo, contendo 10 cm³ (10,5 g, 96,7 mmol) de 2-aminometilpiridina, adicionou-se 9 cm³ (8,32 g, 96,7 mmol) de acrilato de metila. A reação permaneceu em agitação por uma semana. Após este tempo, o meio reacional foi diluído em 50 cm³ de diclorometano. Foram realizadas sucessivas lavagens da fase orgânica com uma solução saturada de NaCl. Foi adicionado Na₂SO₄ anidro à fase orgânica e após 15 minutos, a solução foi filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida à 50 °C. O produto resultante foi submetido a uma purificação em coluna de sílica gel empacotada com hexano, tendo como eluente uma mistura de hexano e metanol. O produto resultante da purificação teve o solvente evaporado, resultando em 7,1 g de um óleo amarelo escuro. Ao produto foram adicionados 20 cm³ de metanol e 1,5 g (36,6 mmol) de LiOH. A reação foi mantida sob agitação por 24 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado, dando origem a 6,8g de um óleo amarelo. Rendimento global: 54,7 %.

Dados de caracterizações - Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3286 (ν NH); 3070, 3012 (ν $\text{C-H}_{\text{aromático}}$), 2935 (ν_{as} CH_2); 2824 (ν_{s} CH_2); 1589, 1431 (ν C=O), 764 (γ - $\text{CH}_{\text{piridina}}$ ou β -anel). RMN ^1H (em $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 8,49–7,24 (4H de $\text{C-H}_{\text{aromático}}$); 3,78 (2H, s; $\text{pir-CH}_2\text{NH-}$); 2,72 (2H, t; $J = 6,96$; $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)OLi}$); 2,24 (2H, t; $J = 6,92$; $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)OLi}$). RMN ^{13}C (em CDCl_3), δ (ppm): 180,0 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)OLi}$); 159,7; 148,2; 137,4; 123,4; 122,3 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 59,4 ($\text{pir-CH}_2\text{NH-}$); 51,2 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)OLi}$); 34,9 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C(=O)OLi}$).

3.2.7 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[*N,N*-bis-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2a)



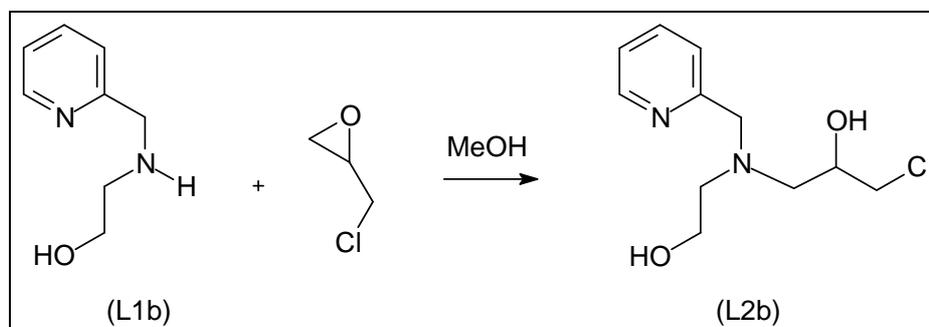
Esquema 17. Rota sintética utilizada para o ligante L2a.

A síntese do ligante L2a foi realizada com base na metodologia proposta por Horn Jr e colaboradores (2005). Em um balão de fundo redondo de 250 cm^3 , equipado com agitação magnética, contendo 50 cm^3 de MeOH adicionou-se $9,2\text{ g}$ ($46,1\text{ mmol}$) de bis-(2-piridilmetil)amina (L1a). Em seguida, adicionou-se lentamente $4,3\text{ g}$ ($46,1\text{ mmol}$) de 2-clorometil-oxirano (epicloridrina). Após a adição, a reação permaneceu sob agitação por 48 horas. Então, o solvente foi removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm^3) e extraído com sucessivas porções de solução saturada de NaCl (50 cm^3 cada), até que a fase aquosa se apresentasse incolor. À fase orgânica foi

acrescentado como agente secante, Na₂SO₄ anidro e após 15 minutos a solução foi filtrada. O solvente removido sob pressão reduzida à 50°C, resultando em 7,1g de um óleo castanho avermelhado. Rendimento: 53%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3277 (ν OH), 3084, 3065, 3011, (ν CH_{aromático}), 2951 (ν_{as} CH₂); 2895 (ν_s CH₂); 1593, 1570, 1475, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764 (deformação angular γCH_{piridina} ou β-anel). RMN ¹H (em CDCl₃), δ (ppm): 8,50-7,12 (8H; pir-H); 3,98-3,88 (6H, m; pir-CH₂N-, -NCH₂CH(OH)- e NCH₂CH(OH)-); 3,49 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,96 e 2,77 (2H, 2dd; -NCH₂CH(OH)-). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 159,0; 149,1; 136,7; 123,2; 122,3 (pir-); 69,2 (-NCH₂CH(OH)-); 60,5 (pir-CH₂N-); 58,6 (-NCH₂CH(OH)-); 46,0 (-NCH₂CH(OH)CH₂Cl).

3.2.8 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[2-hidroxi-2-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2b).



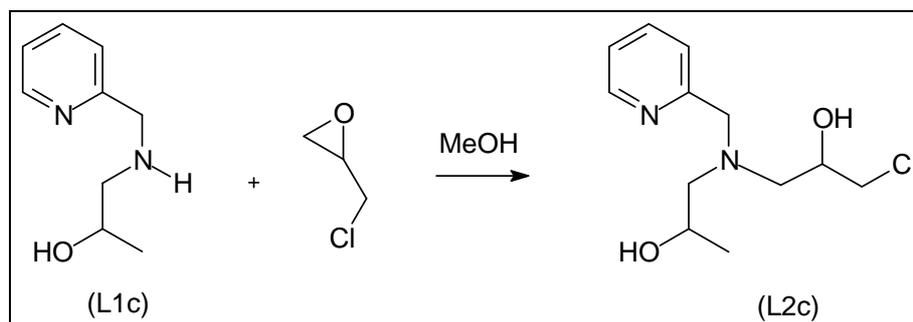
Esquema 18. Rota sintética utilizada para o ligante L2b.

A síntese do ligante L2b foi realizada com base na metodologia proposta por Ferreira (2008). Em um balão de fundo redondo contendo 40 cm³ de metanol foi adicionado 3,36g (22,1 mmol) de 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol e 2,63 cm³ (3,06 g; 33,2 mmol) de 2-clorometil-oxirano (epicloridrina) (50% de excesso). A reação ficou sob agitação por 48 horas. O solvente foi removido em um evaporador

rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm³) e extraído com sucessivas porções de solução de NaCl saturada (50 cm³ cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado Na₂SO₄ anidro, sendo a solução filtrada após 15 minutos. O solvente foi removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando em 3,88 g de um óleo amarelado. Rendimento = 72%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3302 (ν OH), 3070, 3016 (ν CH_{Aromático}), 2947, 2854 (ν CH₂), 1589, 1573, 1435 (ν C=C e ν C=N), 764, 633 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CD₃OD), δ (ppm): 8,46-7,14 (4H; pir-H); 3,93-3,78 (4H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl e pir-CH₂N-); 3,63-3,45 (5H, m, -NCH₂CH(OH)CH₂Cl, e -NCH₂CH₂OH); 2,81-2,62 (4H, m, -NCH₂CH(OH)CH₂Cl e -NCH₂CH₂OH). RMN ¹³C (em CDCl₃), δ (ppm): 160,1; 148,7; 136,5; 123,0; 122,1 (pir-); 68,0 (-NCH₂CH(OH)-); 61,2 (pir-CH₂N-); 57, 2 (-NCH₂CH(OH)-); 48,7 (-NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 58,3 (-NCH₂CH₂OH) e 59,3 (-NCH₂CH₂OH).

3.2.9 Síntese e caracterização do 1-cloro-3-[2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol (L2c)



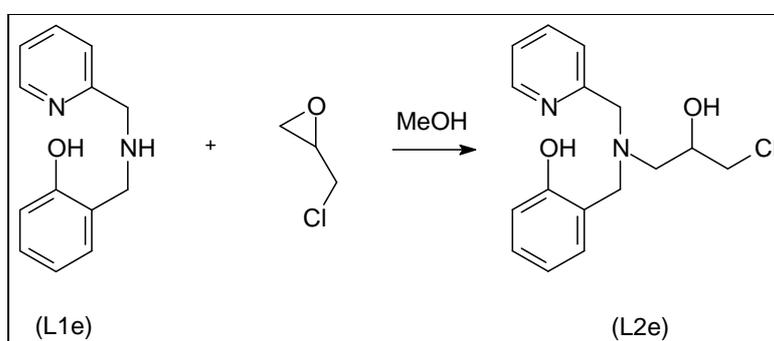
Esquema 19. Rota sintética utilizada para o ligante L2c.

A síntese do ligante L2c foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Ferreira (2008). Em um balão de fundo redondo contendo 40 cm³ de metanol

foi adicionado 3,0 g (18,1 mmol) de 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol e 2,2 cm³ (2,56 g; 27,2 mmol) de 2-clorometil-oxirano (epicloridrina). A reação ficou sob agitação por 48 horas. Então, o solvente foi removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm³) e extraído com sucessivas porções de solução de NaCl saturada (50 cm³ cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado o agente secante Na₂SO₄ anidro para remover umidade e após 15 minutos a solução foi filtrada. O solvente foi removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando em 3,88 g de um óleo amarelado. Rendimento: 83%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3257 (ν OH), 3084, 3062, 3011 (ν CH_{Aromático}), 2951, 2924, 2893, 2835 (ν CH₂ e ν CH₃), 1593, 1570, 1475, 1435 (ν C=C e ν C=N), 762, 619 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,52-7,11 (4H; pir-H); 4,00-3,87 (2H, m; pir-CH₂N-); 3,65-3,83 (3H; m; CH₂CH(CH₃)OH e -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 3,42-3,54 (3H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,95 e 2,39 (4H, m; -N(CH₂CH-)CH₂CH(OH)CH₃); 1,06 (3H, m; -NCH₂CH(CH₃)OH).

3.2.10 Síntese e caracterização do 2-[[[(3-cloro-2-hidroxipropil)(piridin-2-ilmetil)amino]metil]fenol (L2e)

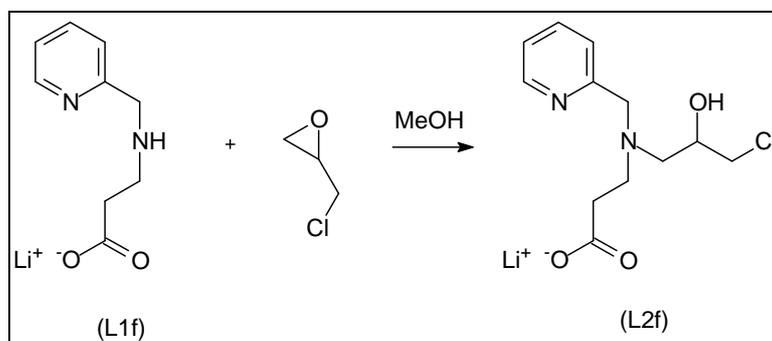


Esquema 20. Rota sintética utilizada para o ligante L2e.

A síntese do ligante L2e foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Horn Jr e colaboradores (2000). Em um balão de fundo redondo contendo 40 cm³ de etanol foi adicionado 3,9g (18 mmol) de *N*-(2-hidroxibenzil)-*N*-(piridin-2-ilmetil)amina, 1,73 cm³ (2,04 g, 22 mmol) de 2-clorometil-oxirano (epicloridrina). A reação ficou sob agitação por 48 horas. O solvente foi removido num evaporador rotatório e o óleo resultante foi dissolvido em diclorometano (50 cm³) e extraído com sucessivas porções de solução de NaCl saturada (50 cm³ cada), até que a fase aquosa estivesse incolor. À fase orgânica foi acrescentado Na₂SO₄ anidro (agente secante), após 15 minutos a solução foi filtrada, o solvente removido sob pressão reduzida à 50 °C, resultando em 3,02 g de um óleo castanho. Rendimento = 55%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3188 (ν OH), 3053, 3016 (ν CH_{aromático}), 2951, 2831 (ν CH₂), 1595, 1587, 1487, 1435 (ν C=C e ν C=N), 756, 636 (deformação angular γ -CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CD₃Cl), δ (ppm): 8,52-7,06 (4H de pir-H e 1H; fen-H); 6,94-6,71 (3H, fen-H); 4,00-3,80 (4H, m; -pirCH₂N-, -fenCH₂N-); 3,66 (1H, d; J = 13,84; -NCH₂CH(OH)-); 3,43-3,51 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,74-2,86 (2H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl). RMN ¹³C (em CD₃Cl), δ (ppm): 157,5; 148,8; 137,4; 123,4; 122,7; (pir-); 157,1; 129,7; 129,4; 122,2; 119,3; 116,8 (fen-); 69,0 (-NH-CH₂CH(OH)CH₂Cl); 58,7 (pir-CH₂NH-); 58,5 (-NH-CH₂CH(OH)CH₂Cl); 57,5 (fen-CH₂NH-); 47,3 (-NH-CH₂CH(OH)-CH₂Cl).

3.2.11 Síntese e caracterização do 3[(3-cloro-2-hidroxipropil)-piridin-2-ilmetil-amino]-propionato de lítio (L2f)



Esquema 21. Rota sintética utilizada para o ligante L2f.

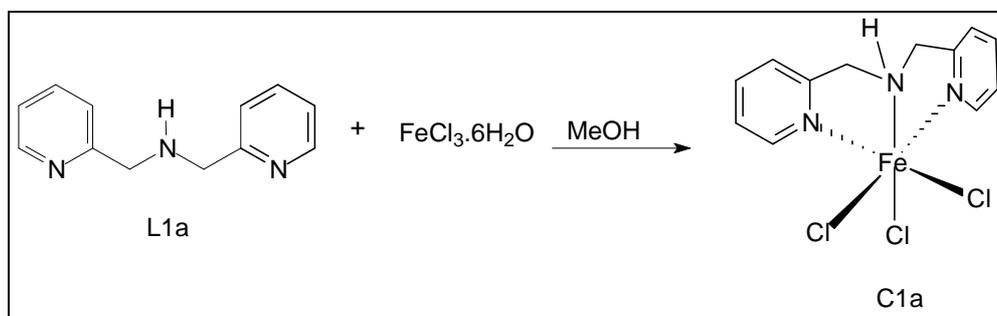
A síntese do ligante L2f foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Rocha e colaboradores (2008). Em um balão de fundo redondo, equipado com agitação magnética contendo 50 cm³ de metanol, foi adicionado 3,72 g (20 mmol) de 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanoato de lítio e 1,57 cm³ (2,04 g, 20 mmol) 2-clorometil-oxirano (epicloridrina). A reação permaneceu em agitação por 24 h. Ao longo desse tempo o meio reacional foi adquirindo uma coloração marrom escura. Em seguida, o produto formado foi purificado em coluna de sílica tendo etanol como eluente. As frações correspondentes ao produto desejado foram concentradas no evaporador rotatório resultando em 3,62 g de um óleo castanho claro. Rendimento: 65%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm⁻¹): 3379 (ν OH); 2847, 2835 (ν CH₂), 1598, 1438 (ν C=O), 1130 (ν CO), 764, 625 (deformação angular γ CH_{piridina} ou β -anel). RMN ¹H (em CD₃OD), δ (ppm): 7,14-8,86 (4H de C-H_{aromático}); 4,07-4,17 (1H, m, -NCH₂CH(OH)-CH₂Cl); 3,68-3,74 (2H, m; pir-CH₂N-); 3,37-3,68 (5H, m; -NCH₂CH(OH)CH₂Cl); 2,30-2,70 (4H, m, -NCH₂CH₂C(=O)OLi).

3.3 Síntese e caracterização dos compostos inorgânicos

Neste item relatam-se os procedimentos de sínteses de complexos de ferro com os ligantes dos grupos L1 e L2.

3.3.1. Síntese do composto tricloro[bis-(2-piridilmetil)amine]ferro(III) (C1a)

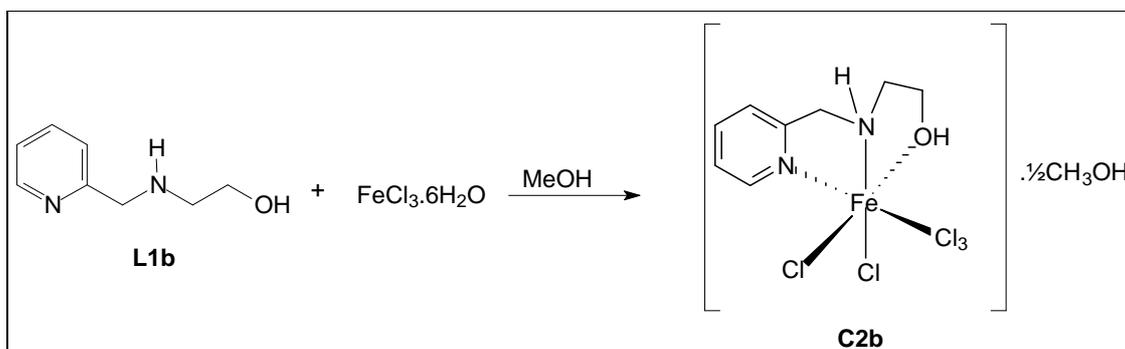


Esquema 22. Rota sintética utilizada para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1a})\text{Cl}_3$ (C1a).

O complexo tricloro[bis-(2-piridilmetil)amine]ferro(III) (C1a) foi preparado com base na metodologia proposta por Rodriguez e colaboradores (1997). Uma solução do ligante L1a (1,0 mmol, 0,200g) em 15cm^3 de etanol foi adicionada a uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,270 g) em 15cm^3 de etanol. Imediatamente, formou-se um precipitado amarelo, o qual foi filtrado e lavado com etanol. O sólido obtido foi seco em dessecador, resultando em 0,295 g de um pó amarelo. Rendimento: 82%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_3$ (PM: $361,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C = 39,87%; H = 3,63%; N = 11,63%; Encontrado: C = 39,53%; H = 3,57%; N = 11,42%; Condutividade (MeCN; $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): $9,88 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.3.2. Síntese do composto diclorometoxi[2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol] ferro(III) (C1b)

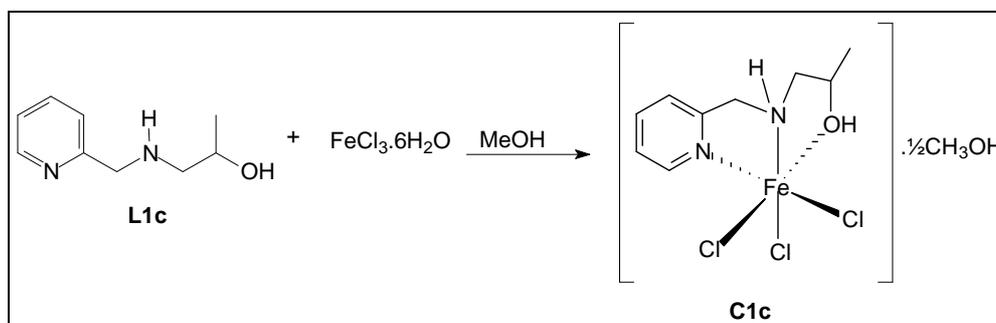


Esquema 23. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1b})\text{Cl}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (C1b).

O composto C1b foi sintetizado com base na metodologia proposta por Tiradentes e colaboradores (2007). Uma solução do ligante L1b (1 mmol, 0,152 g) em 20 cm³ de metanol foi adicionada à uma solução equimolar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,270 g) dissolvido em 10 cm³ de metanol. Após cerca de 10 min de agitação, observou-se a formação de precipitado amarelo. Em seguida, o precipitado foi filtrado à vácuo em funil de placa porosa, lavado com metanol e levado a secagem sob temperatura ambiente em dessecador, resultando em resultando em 0,240 g de um pó amarelo. Rendimento: 74%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{8,5}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_{1,5}$ (PM: 330,43 g.mol⁻¹): C = 30,90%; H = 4,27%; N = 8,48%; Encontrado: C = 30,97%; H = 3,99%; N = 8,38%. Condutividade (MeCN; 1×10^{-3} mol.dm⁻³): 0,52 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.3. Síntese do composto tricloro[1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol]ferro(III) (C1c)

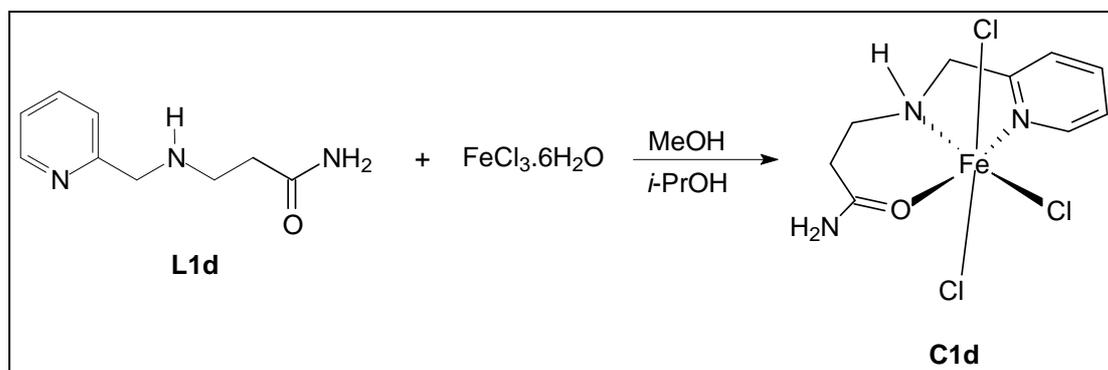


Esquema 24. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1c})\text{Cl}_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (C1c).

O composto C1c foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Tiradentes e colaboradores (2007). Em um béquer contendo uma solução metanólica do ligante L1c (0,166 g; 1mmol, 20 cm^3 de metanol) foi adicionada uma quantidade equimolar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,270 g), o qual foi previamente dissolvido em 20 cm^3 de metanol. A reação ficou sob agitação por 1 hora. Um sólido de coloração amarela foi formado. Após este tempo procedeu-se a filtração a vácuo em funil de placa porosa. O precipitado foi recolhido e seco no dessecador resultando em 0,140 g de um pó amarelo. Rendimento: 41%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{9,5}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_{1,5}$ (PM: 344,45 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C = 33,13%; H = 4,82%; N = 8,12%; Encontrado: C = 32,70%; H = 4,62%; N = 7,78%; Condutividade (MeCN; 1×10^{-3} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 25,32 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.4. Síntese do composto tricloro[3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida]ferro(III) (C1d)

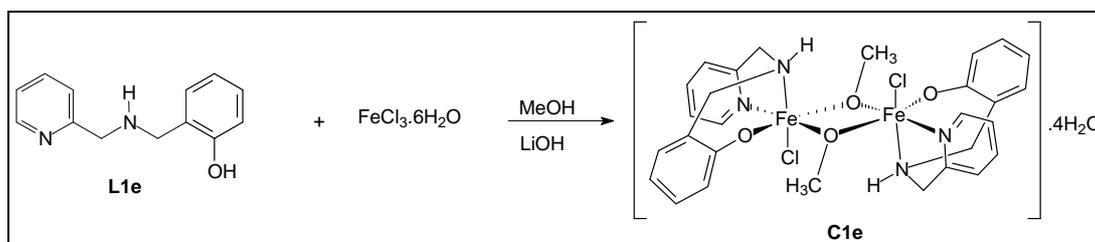


Esquema 25. Rota sintética utilizada para o complexo Fe^{III}(L1d)Cl₃ (C1d).

O composto C1d foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Tiradentes e colaboradores (2008). Em um béquer contendo uma solução metanólica do ligante L1d (0,180 g; 1mmol, 10 cm³ de metanol) foi adicionada uma quantidade equimolar de FeCl₃·6H₂O (0,270 g), o qual foi previamente dissolvido em 10 cm³ de isopropanol. A reação ficou sob agitação por 1 h. Filtro-se a solução resultante e deixou-se em repouso por dois dias. Após esse tempo, um sólido de coloração amarela foi formado. O sólido foi recolhido por filtração em funil de placa porosa e lavado com isopropanol. O precipitado foi levado para secar em um dessecador, resultando em 0,130 g de um sólido amarelo. Rendimento: 38%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para FeC₉H₁₃N₃Cl₃O (PM: 311,43 g·mol⁻¹): C = 31,66%; H = 3,84%; N = 12,31%; Encontrado: C = 31,69%; H = 3,96%; N = 12,51%; Condutividade (MeCN; 1x10⁻³ mol·dm⁻³): 36,7 μS·cm⁻¹.

3.3.5. Síntese do composto diclorodi- μ -metoxibis[2-[[piridin-2-ilmetil]amino]metil}fenolato]diferro(III) (C1e)

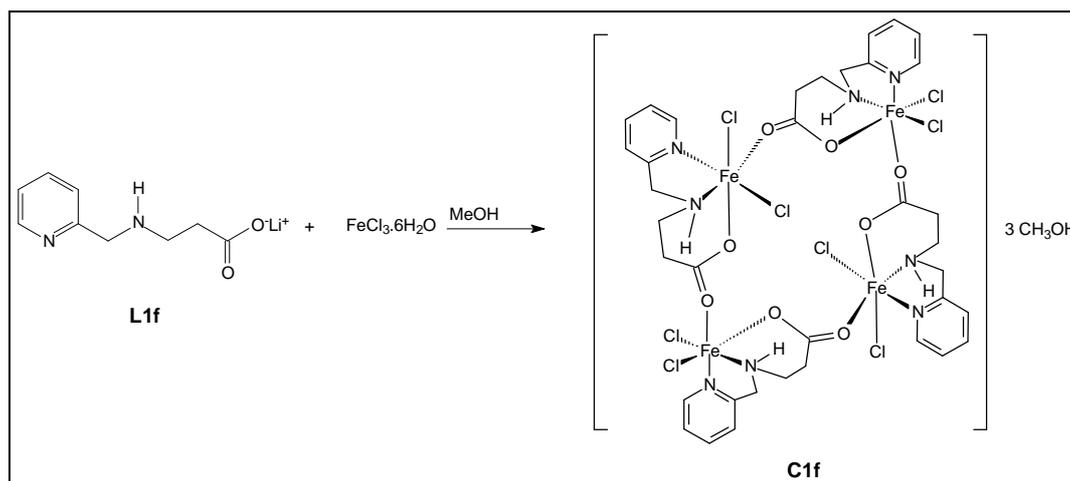


Esquema 26. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{L1e})_2\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C1e).

Em um béquer contendo uma solução metanólica do ligante L1e (0,214 g; 1,0 mmol, 10 cm³ de metanol), foi adicionada uma quantidade equimolar de LiOH.H₂O (0,058 g; 1mmol) previamente dissolvido em 5 cm³ de metanol. Em seguida, adicionou-se 10 cm³ de uma solução de FeCl₃.6H₂O (0,270 g, 1 mmol). A coloração do meio reacional se tornou azul escuro e a reação ficou sob agitação por 30 min. Um sólido de coloração azul foi formado. A solução resultante foi filtrada, o precipitado foi lavado com isopropanol e levado para secar em um dessecador, resultando em 0,145 g de um sólido cristalino azul. A solução filtrada foi deixada em repouso por dois dias, após esse tempo, observou-se a formação de alguns monocristais, que foram isolados e lavados com isopropanol gelado. A partir desses monocristais, obteve-se a estrutura do composto por difração de raios X. Rendimento: 43%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para Fe₂C₂₈H₄₀N₄Cl₂O₈ (PM: 743,25 g.mol⁻¹): C = 45,25%; H = 5,42%; N = 7,54%; Encontrado: C = 45,18%; H = 5,01%; N = 7,78%; Condutividade (MeCN; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 22,5 μS.cm⁻¹.

3.3.6. Síntese do composto octaclorotetra- μ -3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoatotetraferro(III) (C1f)

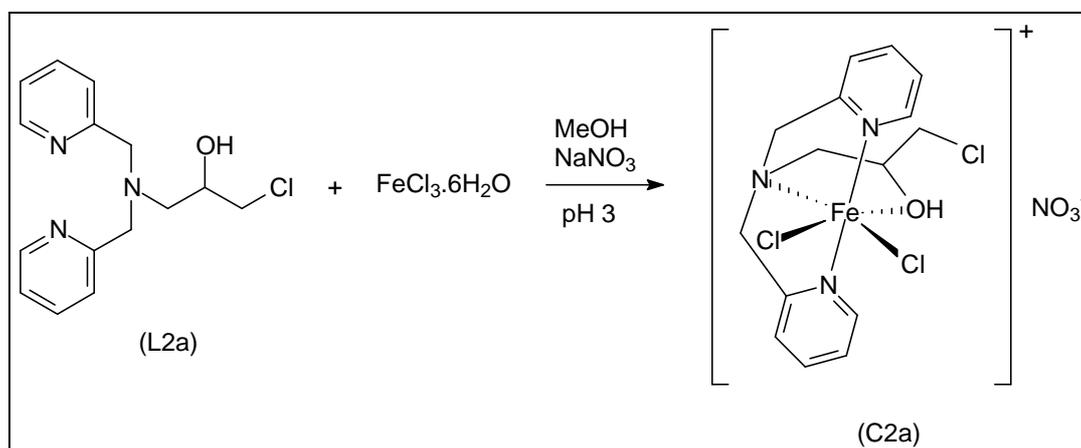


Esquema 27. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{L1f})_4\text{Cl}_8]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (C1f).

O composto C1f foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Tiradentes e colaboradores (2008). Em um béquer contendo uma solução metanólica do ligante LiL1f (0,186 g; 1,0 mmol, 10 cm³ de metanol), foi adicionada uma quantidade equimolar de FeCl₃·6H₂O (0,270 g, 1 mmol) previamente dissolvido em 10 cm³ de metanol. A reação ficou sob agitação por 30 min. Um sólido de coloração amarela foi formado. A mistura reacional foi filtrada em funil de placa porosa, o precipitado foi lavado com isopropanol e levado para secar em um dessecador, resultando em 0,260 g de um pó amarelo. A solução remanescente foi deixada em repouso por três dias, dando origem a alguns monocristais amarelos com os quais se obteve a estrutura por difração de raios X do composto. Rendimento: 78%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para Fe₄C₃₉H₅₆N₈Cl₈O₁₁ (PM: 1319,93 g.mol⁻¹): C = 35,49%; H = 4,28%; N = 8,49%; Encontrado: C = 35,77%; H = 4,02%; N = 8,32%; Condutividade (DMF; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 31,5 μS.cm⁻¹.

3.3.7. Síntese do composto nitrato de dicloro-(1-cloro-3-[*N,N*-bis-(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol)ferro(III) (C2a)

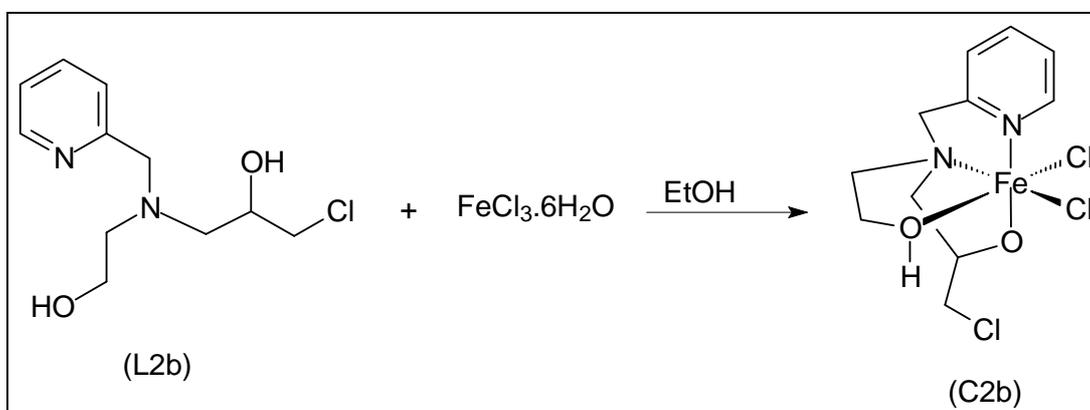


Esquema 28. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2a})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (C2a).

A metodologia de síntese do composto C1a teve como base o procedimento relatado por Parrilha (2008). Em um béquer contendo 2 mmols (0,58 g) do ligante L2a em 10 cm^3 de metanol, foram adicionados ao mesmo tempo, uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,54 g; 2 mmols) em 10 cm^3 de metanol acidificado com HCl até pH 3 e uma solução de NaNO_3 (0,34 g; 4 mmols) em 1 cm^3 de água destilada. O meio reacional foi deixado sob constante agitação por 30 min e depois filtrado. A solução filtrada foi deixada em repouso e após um dia verificou-se a formação 0,340 g de um sólido cristalino amarelos. Rendimento 35%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ (PM: $480,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C = 37,49%, H = 3,78%, N = 11,66%. Encontrado: C = 37,55%, H = 3,64%, N = 11,40%. Condutividade (DMF; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): $73,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.8. Síntese do composto dicloro{1-cloro-3-[2-hidroxi-etil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-ol}ferro(III) (C2b)

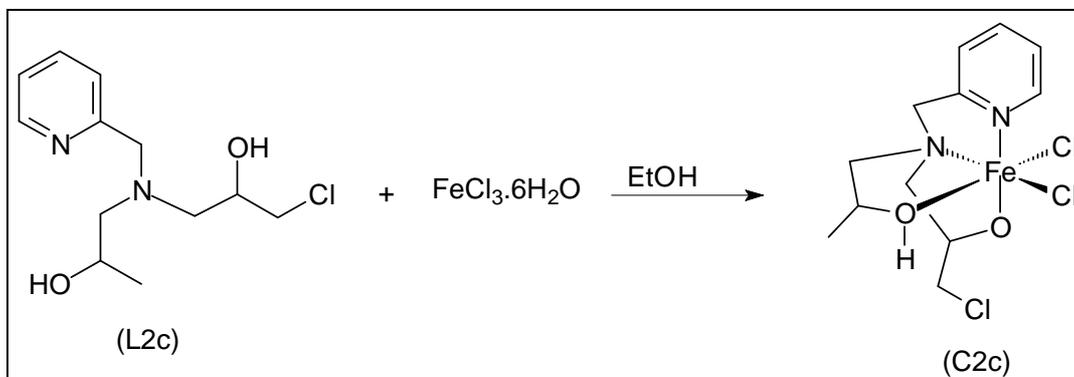


Esquema 29. Rota sintética utilizada para o complexo Fe^{III}(L2b)Cl₂ (C2b).

O composto C2b foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Ferreira (2008). Em um béquer contendo 1 mmol (0,244 g) do ligante L2b dissolvidos em 10 cm³ de etanol, foi adicionada uma solução de FeCl₃·6H₂O (0,270 g; 1 mmol) em 10 cm³ de etanol. O meio reacional foi deixado sob constante agitação por 30 min e depois filtrado. Sobre a solução filtrada, foram adicionados 10 cm³ de éter diisopropílico, formando duas fases. Após três dias verificou-se a formação 0,125 g de sólido cristalino amarelo, do qual monocristais amarelos foram isolados e se obteve a estrutura por difração de raios X do composto. Rendimento: 34%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para FeC₁₁H₁₆N₂O₂Cl₃ (PM: 370,47 g.mol⁻¹): C = 35,66%, H = 4,35%, N = 7,56 %. Encontrado: C = 35,58%, H = 4,50%, N = 7,15%. Condutividade (MeCN; 1x10⁻³ mol.dm⁻³): 18,5 μS.cm⁻¹.

3.3.9. Síntese do composto dicloro{1-cloro-3-[2-hidroxipropil(piridin-2-ilmetil)amino]propan-2-oxo}ferro(III) (C2c)

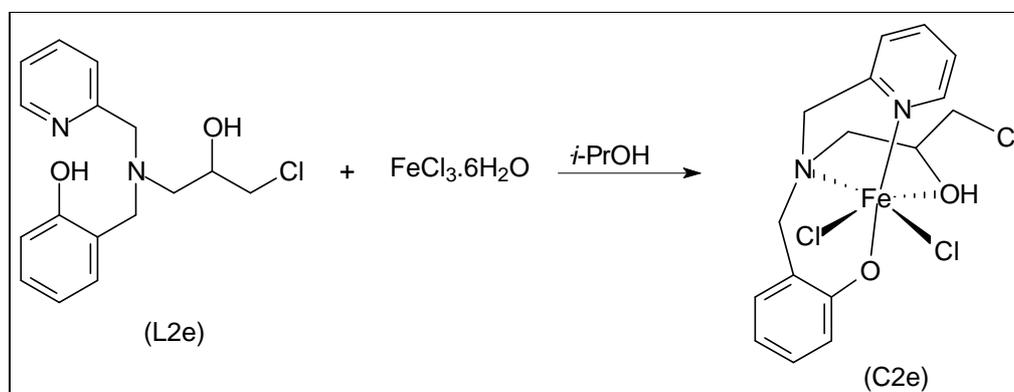


Esquema 30. Rota sintética utilizada para o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ (C2c).

O composto C2c foi sintetizado de acordo com a metodologia proposta por Ferreira (2008). Em um béquer contendo 1 mmol (0,258 g) do ligante L2c dissolvidos em 10 cm³ de etanol, foi adicionada uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,270 g; 1 mmol) em 10 cm³ de etanol. O meio reacional foi deixado sob constante agitação por 30 min e depois filtrado. Sobre a solução filtrada foram adicionados 10 cm³ de éter diisopropílico, formando duas fases. Após três dias verificou-se a formação 0,130 g de um sólido cristalino amarelo, do qual monocristais amarelos foram isolados e se obteve a estrutura por difração de raios X do composto. Rendimento: 34%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ (PM: 384,49 g.mol⁻¹): C = 37,49%, H = 4,72%, N = 7,29 %. Encontrado: C = 37,55%, H = 4,64%, N = 7,15%. Condutividade (MeCN; 1×10^{-3} mol.dm⁻³): 35,7 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.10. Síntese do composto dicloro2-[[[(3-cloro-2-hidroxiopropil)(piridin-2-ilmetil)amino]metil]fenolatoFerro(III) (C2e)

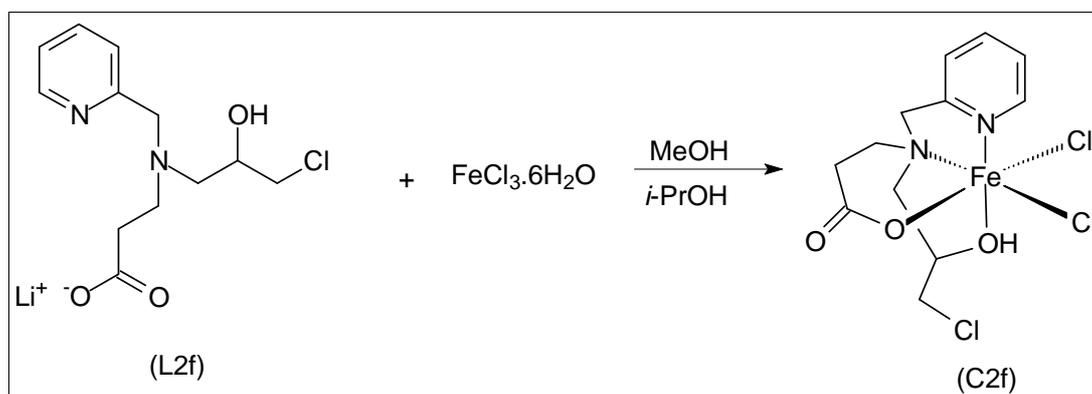


Esquema 31. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2]$ (C2e).

A síntese do complexo C2e foi feita de acordo com o que foi relatado por Silva e colaboradores (2008). Em um béquer contendo 1 mmol (0,307 g) do ligante L2e, dissolvidos em 20 cm³ de isopropanol, foi adicionada uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,270 g; 1 mmol) em 10 cm³ de isopropanol. O meio reacional, inicialmente amarelado, tornou-se azul escuro e, após 10 minutos havia a presença de precipitado azul escuro. A reação foi mantida sob agitação por 1 hora e 30 minutos, sendo filtrada após este período, resultando em 0,370 g de um pó azul escuro. Rendimento: 85%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ (PM: 332,54 g.mol⁻¹): C = 42,65%, H = 4,47%, N = 6,22 %. Encontrado: C = 43,01%, H = 4,03%, N = 6,22%. Condutividade (MeCN; 1×10^{-3} mol.dm⁻³): 16,5 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.3.11. Síntese do composto dicloro{3[(3-cloro-2-hidroxiopropil)-piridin-2-ilmetil-amino]-propionatoferro(III) (C2f)



Esquema 32. Rota sintética utilizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2]$ (C2e).

Em um béquer contendo 1 mmol do ligante L2f (0,279 g) dissolvidos em 10 cm^3 de metanol, adicionou-se uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,00 mmol, 0,270 g) em 5 cm^3 de metanol. Em seguida adicionou-se 10 cm^3 de isopropanol. Ocorreu a formação de um precipitado amarelo imediatamente. A solução foi agitada por mais 15 min e depois filtrada. O precipitado obtido foi deixado para secar, resultando em 0,125 g de um sólido cristalino amarelo. O filtrado foi deixado em repouso e após dois dias formou-se mais 0,150 g do mesmo sólido cristalino amarelo. Rendimento: 69%.

Dados de caracterizações - análise elementar de C, H e N calculada para $\text{FeC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_3$ (PM: 398,48 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C = 36,17%, H = 4,05%, N = 7,03 %. Encontrado para o sólido cristalino: C = 35,89 %, H = 4,11 %, N = 6,86 %. Condutividade encontrada para o sólido cristalino (MeCN ; $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): 14,2 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.4 Testes de atividades catalítica e avaliação mecânica

Nesse item serão apresentados os protocolos experimentais de avaliação da atividade catalítica e avaliação de via mecânica nas reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas pelos compostos de coordenação.

3.4.1. Construção da curva analítica por cromatografia gasosa através de padronização interna para quantificação dos produtos de oxidação

Para a quantificação dos produtos de oxidação o método utilizado foi o de padronização interna. Foi construída uma curva analítica relacionando a razão da quantidade de matéria do produto (n_{produto}), possível e esperado na reação de oxidação e a quantidade de matéria de 2-etilexanol ($n_{\text{padrão interno}}$) *versus* a razão da área de produto (A_{produto}) pela área de 2-etilexanol ($A_{\text{padrão interno}}$).

Os pontos do gráfico foram obtidos analisando soluções de cicloexanol+cicloexanona em acetonitrila em seis concentrações de cada analito, Tabela 6.

Tabela 6. Pontos para construção da curva analítica para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano.

Ponto	Concentração de analito ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Correspondente à % conversão
1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	50%
2	$7,0 \cdot 10^{-2}$	10%
3	$3,5 \cdot 10^{-2}$	5,0%
4	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1,0%
5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,5%
6	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,1%

A solução analisada foi composta de $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ da solução dos padrões (cicloexanol+cicloexanona) e $4,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3$ da solução do padrão interno (2-

etilexanol $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e acetonitrila). Cada ponto foi analisado em triplicata. As condições cromatográficas que foram utilizadas para a confecção da curva de calibração, assim como para a análise dos produtos de oxidação do cicloexano são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros das condições cromatográficas para a realização da curva de calibração e quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano.

Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector	200 °C
Gás de arraste	Nitrogênio
	$\text{N}_2 - 29 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Pressão na coluna	$\text{H}_2 - 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
	$\text{Ar} - 300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Coluna	Capilar CP-Wax 58 (25 m x 0,25 mm x 0,39 mm)
Fluxo da coluna	$1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Programação de Temperatura	40 °C (5 min) \rightarrow (20 °C $\cdot \text{min}^{-1}$) \rightarrow 200 °C (0 min)
Split	1:50

As curvas analíticas obtidas que foram utilizadas para a quantificação do cicloexanol e cicloexanona são apresentadas nas Figura 10 e Figura 11, respectivamente.

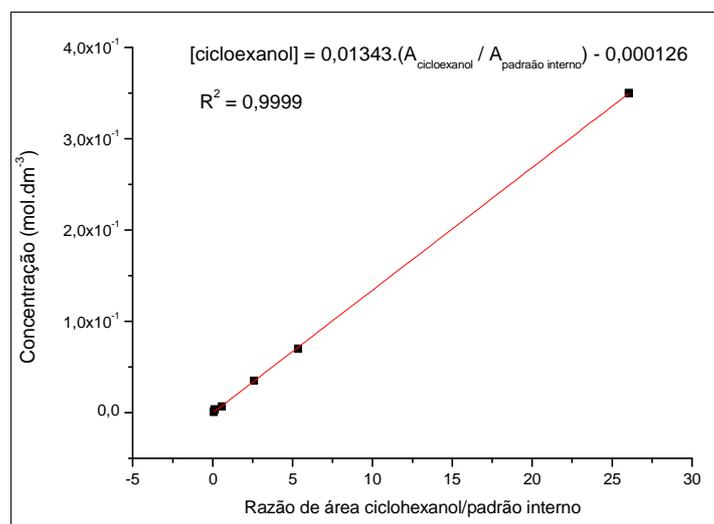


Figura 10. Curva analítica por padronização interna para quantificação do cicloexanol

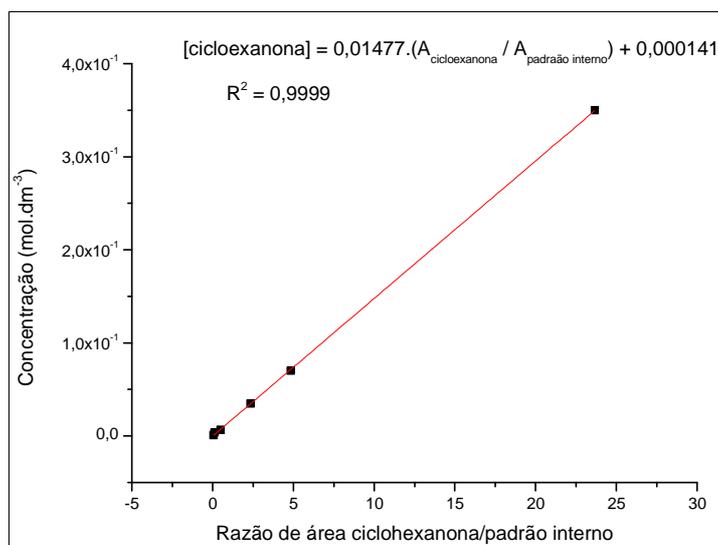


Figura 11. Curva analítica por padronização interna para quantificação da ciclohexanona

Para a construção da curva analítica dos produtos de oxidação do cicloexeno, os pontos do gráfico obtidos foram obtidos analisando soluções de cicloex-2-en-1-ol + 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano em acetonitrila em seis concentrações de cada analito, Tabela 8.

Tabela 8. Pontos para construção da curva analítica para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexeno.

Ponto	Concentração de analito (mol.dm ⁻³)	Correspondente à % conversão
1	3,50.10 ⁻¹	50%
2	3,50.10 ⁻²	5,0%
3	1,75.10 ⁻²	2,5%
4	3,50.10 ⁻³	0,50%
5	1,75.10 ⁻³	0,25%
6	3,50.10 ⁻⁴	0,05%

A solução analisada foi composta de 5.10⁻² cm³ da solução dos padrões (cicloex-2-en-1-ol + 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano) para cada ponto e 4,5.10⁻¹ cm³ da solução do padrão interno (2-etilexanol 7,0.10⁻² mol.L⁻¹ e acetonitrila). Cada ponto foi analisado em triplicata. As curvas analíticas obtidas para a quantificação do cicloex-2-en-1-ol e do 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano são apresentadas nas Figura 12 e Figura 13, respectivamente.

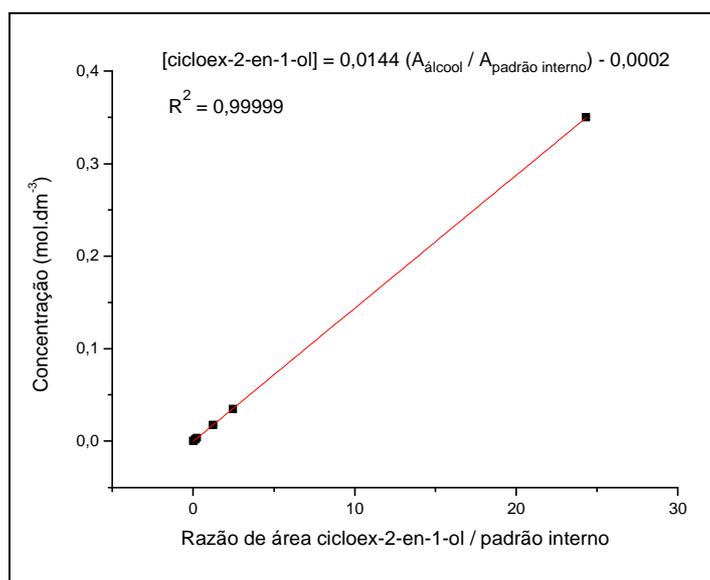


Figura 12. Curva analítica por padronização interna para quantificação da cicloex-2-en-1-ol

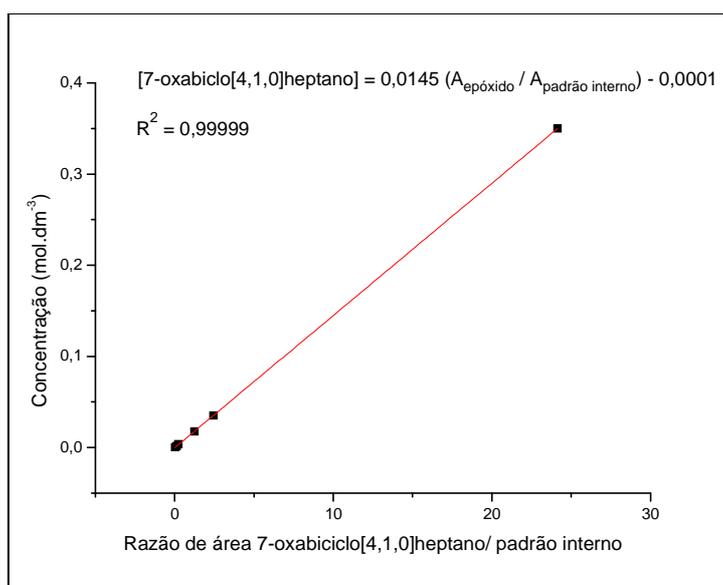
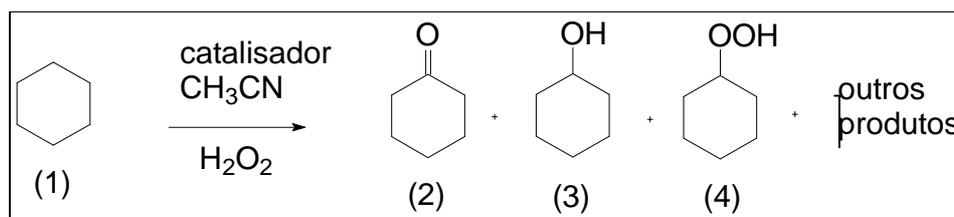


Figura 13. Curva analítica por padronização interna para quantificação da 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano

3.4.2. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano

Preparação do meio reacional: O meio reacional foi composto pelo catalisador na concentração de $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para complexos mononucleares, $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para complexo binuclear C1e e $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ para o complexo tetranuclear C1f, mantendo a equivalência de núcleos de ferro(III); acetonitrila foi empregada como solvente; o substrato, cicloexano (1) na concentração $7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1000 equivalentes em relação ao catalisador); e o agente oxidante, H_2O_2 nas concentrações de $7 \cdot 10^{-2}$ ou $7 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (respectivamente, 100 e 1000 equivalentes em relação ao catalisador), Esquema 33.



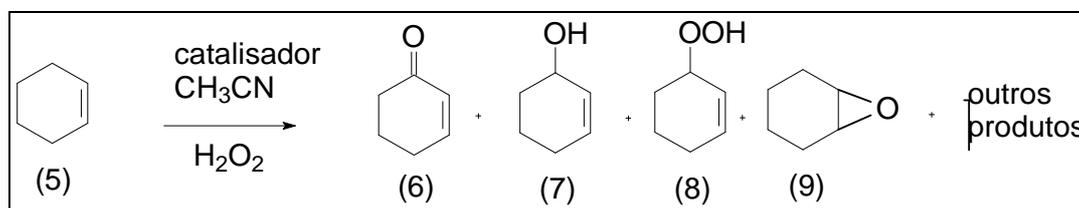
Esquema 33. Reação de oxidação do cicloexano (1).

Em um frasco vial, equipado com agitação magnética e banho termostático em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, adicionou-se $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ do complexo (ou $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ do C1e; ou $8,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ do complexo C1f). Em seguida, adicionou-se $4,34 \text{ cm}^3$ de acetonitrila e a mistura foi agitada até a dissolução do complexo. Após isso, adicionou-se $0,38 \text{ cm}^3$ ($3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$) de cicloexano e $0,29 \text{ cm}^3$ de H_2O_2 37% ($3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$). A solução resultante é uma mistura de $5,0 \text{ cm}^3$ contendo um equivalente molar de complexo, 1000 equivalentes molares de cicloexano e mil equivalentes molares de H_2O_2 . Na avaliação catalítica com 100 equivalentes de oxidante, a quantidade de oxidante foi de $0,029 \text{ cm}^3$ e $4,60 \text{ cm}^3$ de acetonitrila, resultando em $5,0 \text{ cm}^3$ de solução reacional contendo 1 equivalente molar de complexo, 1000 equivalentes molares de cicloexano e 100 equivalentes molares de H_2O_2 . Após a preparação da solução, o frasco vial foi lacrado com parafilm e mantido em agitação por 24 h.

Análise dos produtos de oxidação: Após 24 h de reação, $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ foram amostrados do meio reacional e adicionado à $4,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3$ de uma solução de 2-etilexanol $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, usado como padrão interno. A solução resultante foi analisada em duplicata em um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama antes e depois da adição de trifenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, reagente que reduz hidroperóxidos orgânicos aos alcoóis correspondentes. Após a análise sem trifenilfosfina, adicionou-se cerca de 20 mg desse reagente e a solução foi novamente analisada. Uma nova adição de trifenilfosfina é feita e a amostra é novamente analisada por GC-FID. Caso a relação entre o sinal de cicloexanol (3) e o padrão interno não seja igual a da primeira análise, uma nova adição de trifenilfosfina deve ser efetuada até que se obtenham valores iguais de razão de sinal nas duas últimas análises, garantindo que todo o hidroperóxido de cicloexila (4) tenha sido reduzido ao cicloexanol (3).

3.4.3. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno

Para oxidação do cicloexeno, Esquema 34, o procedimento foi semelhante ao procedimento da oxidação do cicloexano, apenas os volumes do substrato e solvente sofreram uma pequena alteração devido à diferença de densidade do cicloexeno em relação ao cicloexano.



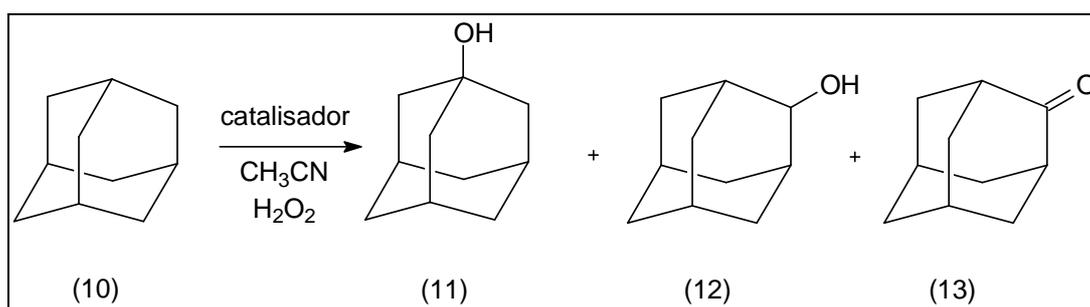
Esquema 34. Reação de oxidação do cicloexeno (5).

3.4.4. Avaliação mecanística através do efeito cinético isotópico pela reação de oxidação da mistura cicloexano-cicloexano deuterado 1:1

Para a avaliação mecanística através do efeito cinético isotópico (ECI), o procedimento foi semelhante ao procedimento da oxidação do cicloexano. Contudo, o substrato foi um mistura 1:1 cicloexano:cicloexano deuterado e os volumes do substrato e solvente sofreram uma pequena alteração devido à diferença de densidade do cicloexano deuterado em relação ao cicloexano.

3.4.5. Avaliação mecanística pela oxidação regioseletiva adamantano

A avaliação da oxidação regioseletiva do adamantano, Esquema 35, teve procedimento semelhante ao procedimento da oxidação do cicloexano. Contudo, as relações estequiométricas da mistura adamantano:H₂O₂:catalisador foram 100:100:1 e 500:500:1 equivalentes. O meio reacional foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à um espectrômetro de massas.



Esquema 35. Reação de oxidação do adamantano (10).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os ligantes foram comparados dois a dois, de acordo com a similaridade estrutural, uma vez que algumas bandas são semelhantes. A diferença das estruturas consiste em um grupo substituinte.

As bandas de absorção dos espectros de infravermelho dos ligantes L1a e L1e, Figura 14, são semelhantes às relatadas por Neves *et al* (1995). Os dois espectros diferem basicamente por uma banda na região de 3300. Para o composto L1a indica o estiramento da ligação NH (PAVIA *et al*, 2010). Essa banda é alargada, indicando a presença de ligação de hidrogênio intermolecular, pois a amostra foi analisada na forma de filme líquido. No espectro do ligante L1e, o estiramento N-H aparece como uma banda fina em 3263, enquanto que a vibração OH aparece como uma banda alargada entre 2000 e 3200 cm^{-1} , como resultado de ligações de hidrogênios (PAVIA *et al*, 2010). O ligante L1e também apresenta uma banda intensa em 1280 cm^{-1} , confirmando a presença da vibração C-O do fenol, sendo que a mesma está ausente no espectro do ligante L1a. As atribuições detalhadas dos sinais são descritas na Tabela 9.

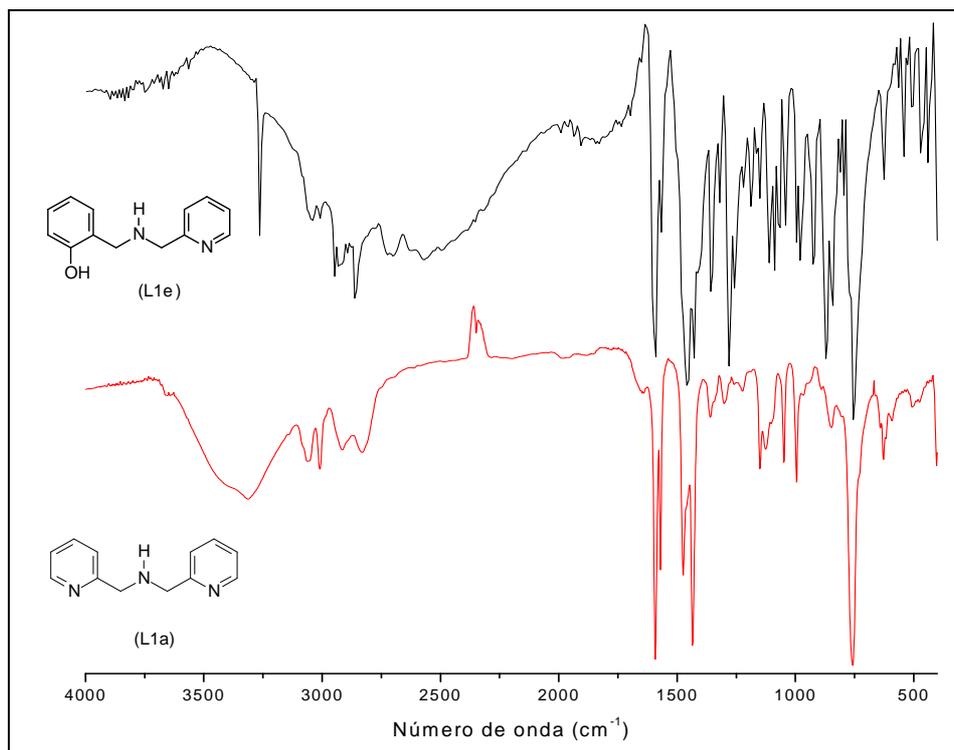


Figura 14. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1a e L1e.

Os ligantes L1b e L1c apresentam espectros bem semelhante, Figura 15, com exceção de sinal em 2970 cm^{-1} , correspondente à deformação axial simétrica da metila ($\nu_s\text{ CH}_3$) (PAVIA *et al*, 2010), que existe no espectro do ligante L1c. Uma banda em torno de 2300 cm^{-1} decorre do sinal de CO_2 atmosférico. As atribuições das bandas observadas nos espectros desses compostos são descritas detalhadamente na Tabela 9.

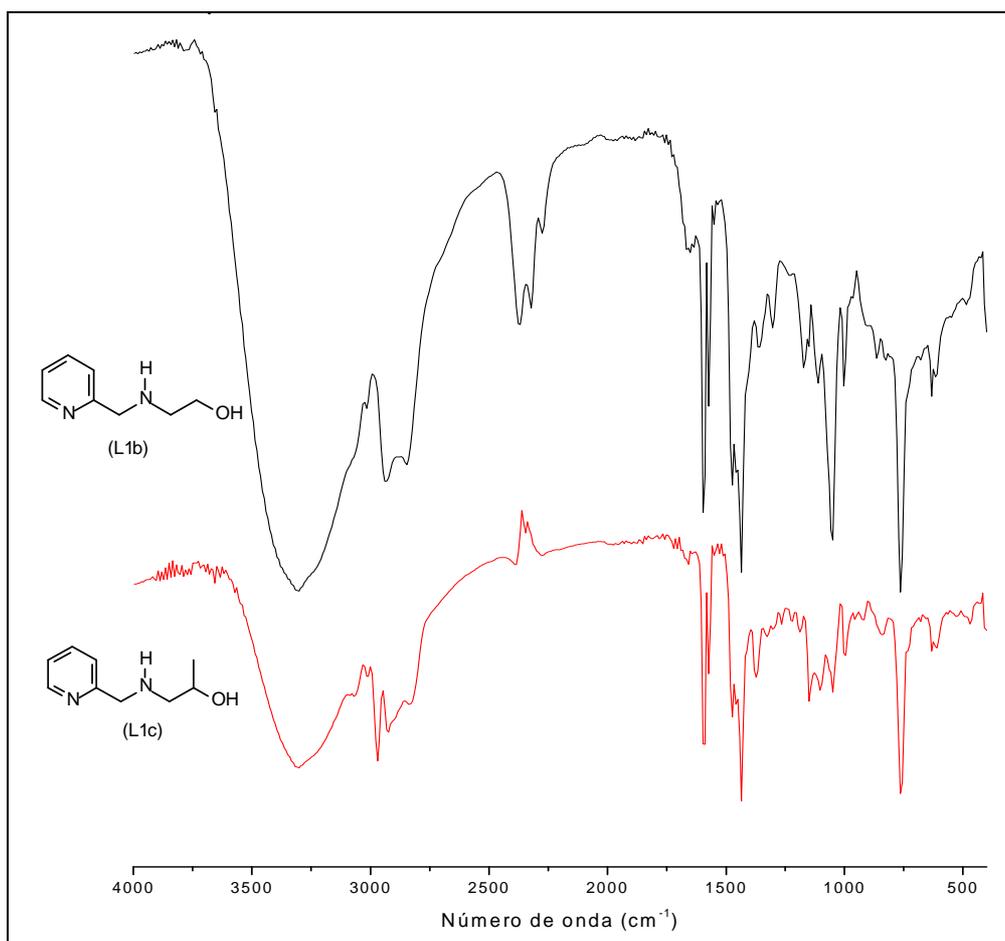


Figura 15. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1b e L1c.

Os ligantes L1d e L1f, Figura 16, apresentam espectros que diferem principalmente na região da banda de estiramento da ligação C=O das carboxilas. No espectro do composto L1d aparece em 1660 cm^{-1} , característica de carbonila de amida. Já o espectro do ligante L1f apresenta duas bandas 1589 cm^{-1} e 1431 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do carboxilato. Além dessa diferença, o ligante L1d apresenta duas bandas decorrentes do estiramento da ligação N-H da amida em 3294 e 3186 cm^{-1} . O composto L1f apresenta uma banda larga e intensa na região de 3282 cm^{-1} , atribuída à ligação N-H da função amina associada. As atribuições detalhadas das bandas observadas nos espectros dos L1d e L1f são descritas na Tabela 9.

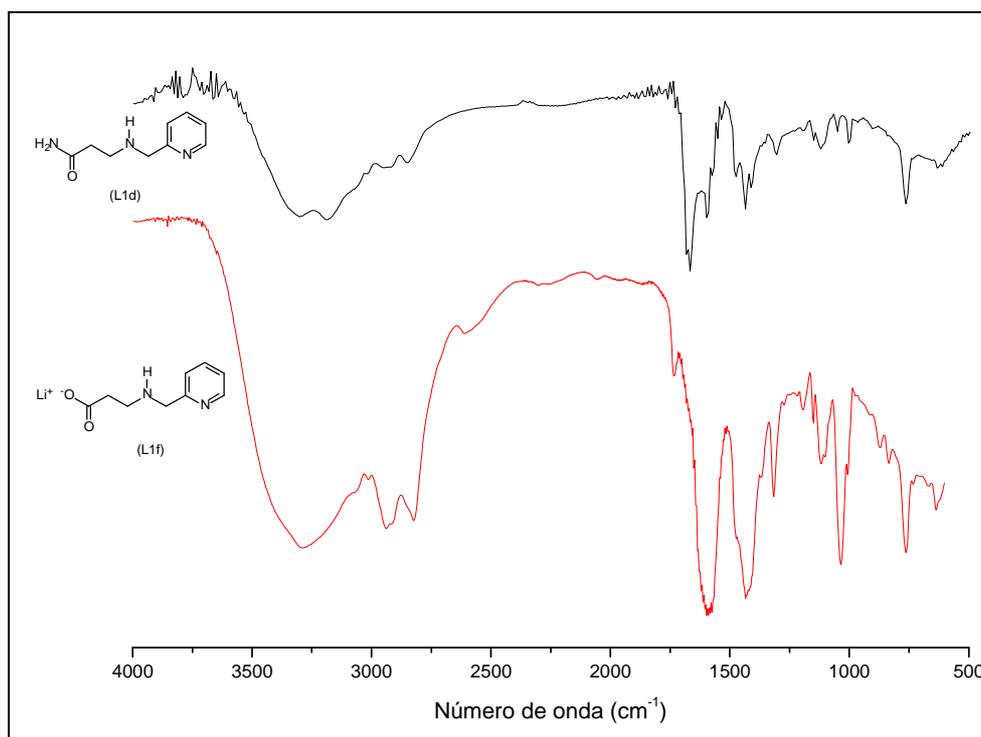
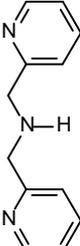
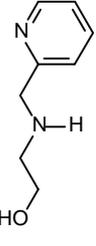
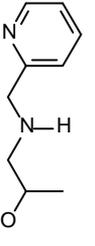
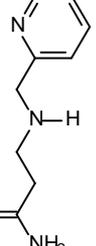
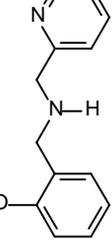
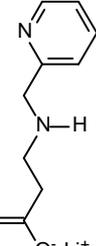
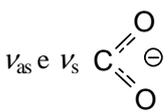


Figura 16. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1d e L1f.

Tabela 9. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes do grupo L1 e suas respectivas atribuições.

Atribuições das absorções (cm ⁻¹)	Compostos					
	 (L1a)	 (L1b)	 (L1c)	 (L1d)	 (L1e)	 (L1f)
ν NH	3311	-	-	-	3263	3286
ν NH ₂ amida	-	-	-	3294, 3186	-	-
ν OH álcool	-	3310	3302	-	-	-
ν OH fenol	-	-	-	-	2000-3200	-
ν CH _{Aromático}	3055, 3008	3017	3070, 3016	3016	3040, 3009	3070, 3012
ν_s CH ₃	-	-	2970	-	-	-
ν_{as} CH ₂	2916	2932	2924	2924	2947	2935
ν_s CH ₂	2831	2848	2839	2839	2862	2824
ν C=O	-	-	-	1666	-	-
ν_{as} e ν_s 	-	-	-	-	-	1589, 1431
ν C=C e ν C=N	1589, 1574, 1473, 1435.	1598, 1574, 1474, 1435.	1598, 1574, 1474,1435.	1597, 1573, 1474, 1435	1589, 1566, 1458, 1427	-
O-H de fenol no plano	-	-	-	-	1358	-
ν C-O	-	1173	1103	-	-	-
ν C-O fenol	-	-	-	-	1280	-
ν C-N	1149	1149	1150	1150	1111	1119
γ -CH ^a ou β -anel ^b	756	764	764	764	756	764

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

As bandas de absorção nos espectros de infravermelho dos ligantes do grupo L2 apresentam em comum ausência da banda de estiramento da ligação NH de amina secundária e a presença de uma banda característica do estiramento da ligação OH do álcool secundário na região de $3100-3300\text{ cm}^{-1}$, caracterizando a inserção do grupamento halo-álcool adicionado aos precursores do grupo L1, após a reação destes com a epiclоридrina.

Os sinais observados para os compostos L2a e L2e, Figura 17, são semelhantes às relatadas por Horn Jr e colaboradores (2005) para o ligantes L2a e por Horn Jr e colaboradores (2000) para o ligante L2e. O dois espectros diferem basicamente por uma banda em 1250 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento da ligação C-O de fenol, apresentada no espectro de L2e. As atribuições detalhadas das bandas observadas nos espectros dos L2a e L2e são descritas na Tabela 10.

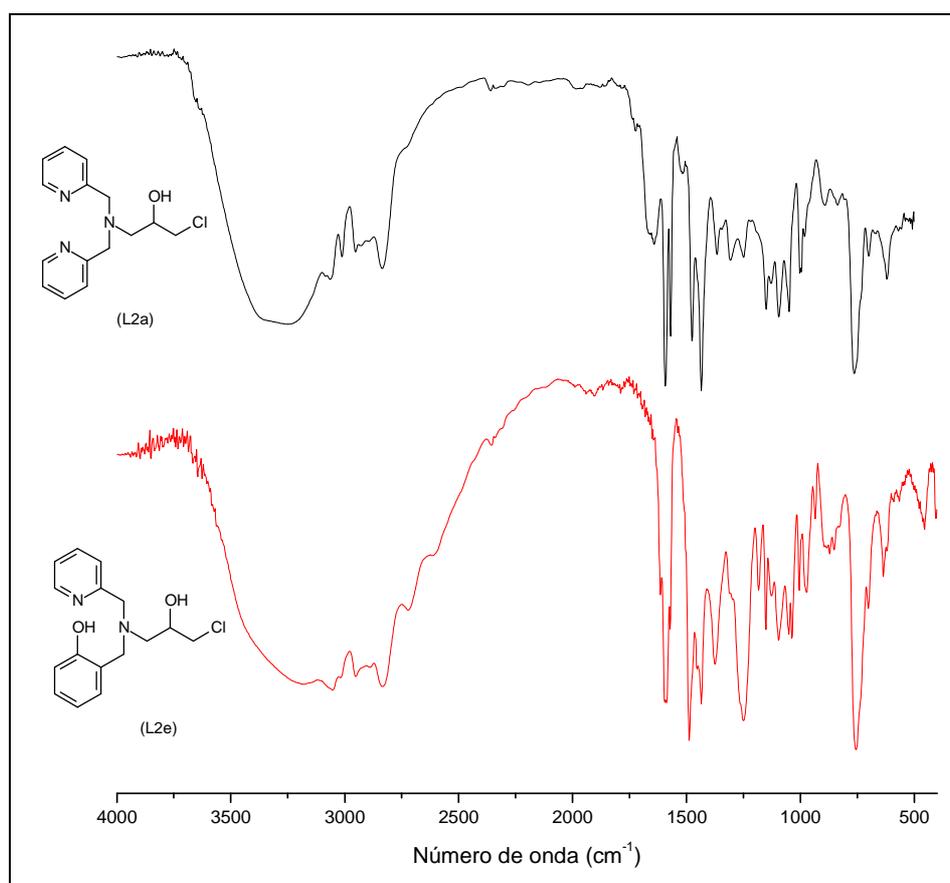


Figura 17. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L2a e L2e.

Os espectros para os compostos L2b e L2c, Figura 18, são espectros muito semelhantes. Porém, uma diferença relacionada a banda de estiramento da ligação de CH₃ é observada no espectro do ligante L2c em 2953 cm⁻¹. No espectro do ligante L2b essa banda não é observada. As atribuições detalhadas das bandas observadas nos espectros dos L2b e L2c são descritas na Tabela 10.

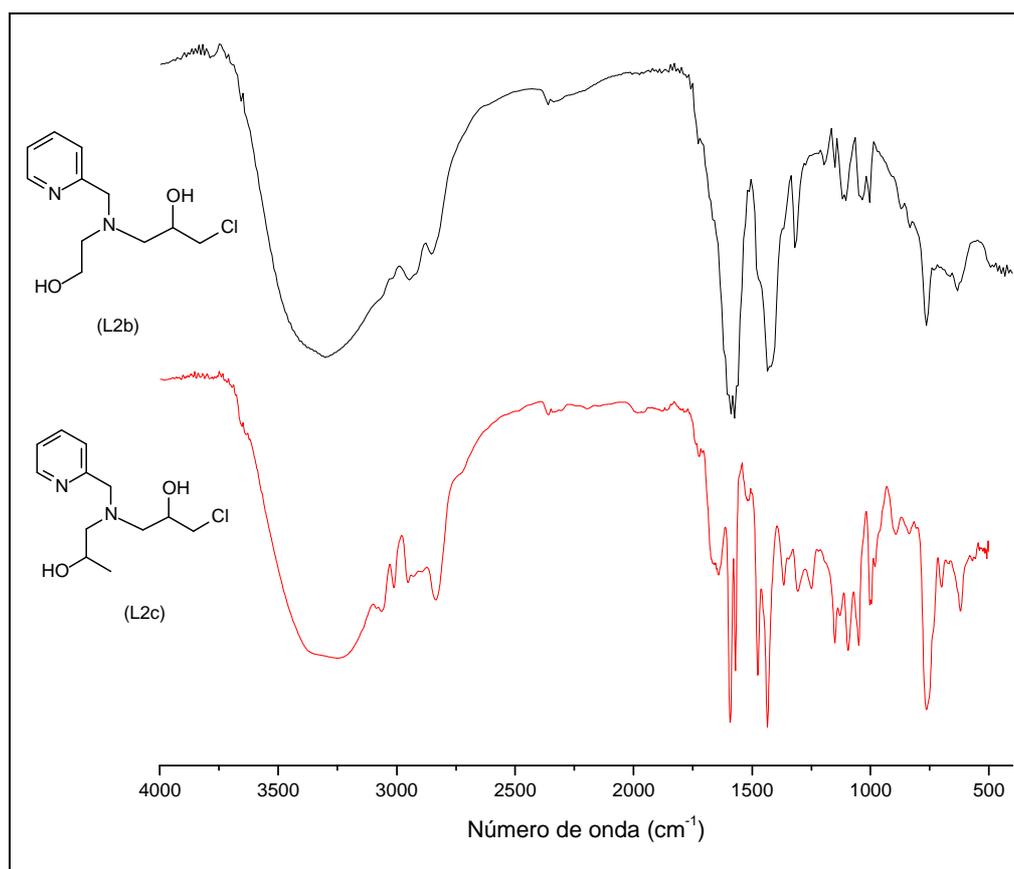


Figura 18. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L2b e L2c.

Os sinais observados no espectro de infravermelho do composto L2f, Figura 19, apresenta-se muito semelhante ao espectro dos ligantes L2a, L2b, L2c e L2e. A exceção é uma banda em 1598 cm⁻¹ e outra em 1438 cm⁻¹, largas e intensas, atribuídas à deformação assimétrica e simétrica, respectivamente, do carboxilato. Essas bandas são diferentes das bandas de estiramento das ligações do anel aromático que aparecem na mesma região e devem estar encobertas pelas

bandas do carboxilato. As atribuições detalhadas das bandas observadas no espectro do L2f são descritas descrita na Tabela 10.

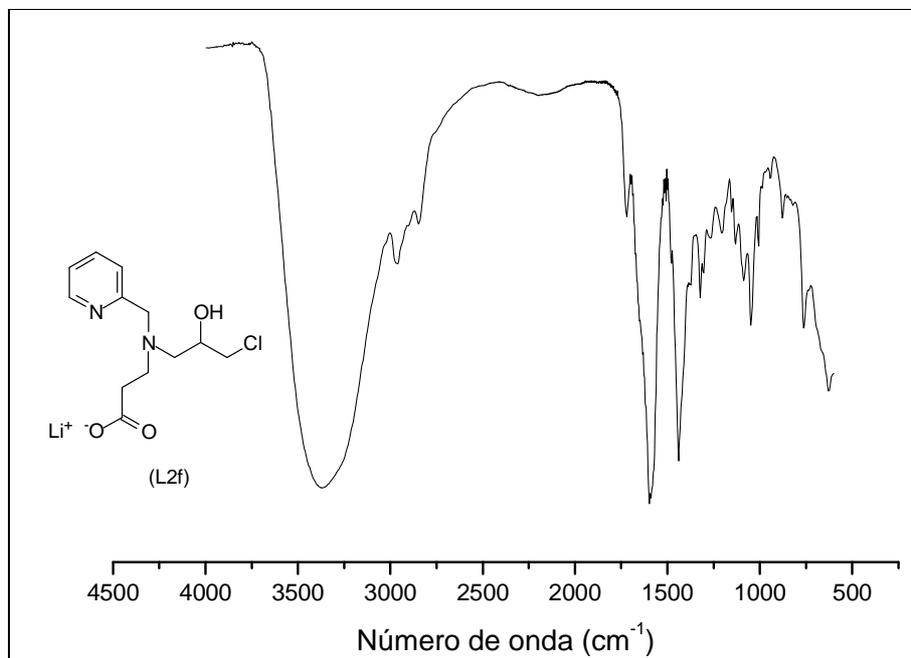
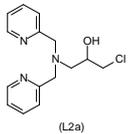
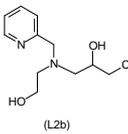
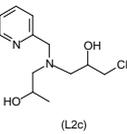
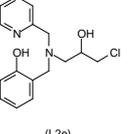
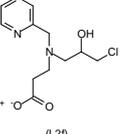


Figura 19. Espectro na região do infravermelho do ligante L2f.

Tabela 10. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes do grupo L2 e suas respectivas atribuições.

Atribuições das absorções (cm ⁻¹)	Compostos				
	 (L2a)	 (L2b)	 (L2c)	 (L2e)	 (L2f)
ν OH álcool	3277	3302	3257	3188	3379
ν OH fenol	-	-	-	2500-3500	-
ν CH _{Aromático}	3084, 3065, 3011,	3070, 3016	3084, 3062, 3011,	3053, 3016	3024
ν_s CH ₃	-	-	2951	-	-
ν_{as} CH ₂	2951	2947	2924	2951	2947
ν_s CH ₂		2854	2835	2831	2835
ν_s CH	2895		2893	2889	2900
ν_{as} e ν_s 	-	-	-	-	1598, 1438
ν C=C e ν C=N	1593, 1570, 1475, 1435.	1589, 1573, 1435	1593, 1570, 1475, 1435.	1595, 1587, 1487, 1435	-
O-H de fenol no plano	-	-	-	-	-
ν C-O	1149	1173	1149	1151	1130
ν C-O fenol	-	-	-	1250	-
ν C-N	-	1119	1094	1095	1088
γ -CH ^a ou β -anel ^b	764	764	762	756	764
ν C-Cl	619	633	619	636	625

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Em todos os espectros de RMN ^1H dos ligantes dos grupos L1 e L2 foram observados sinais na região característica de hidrogênios ligados à anel aromático, entre 7,00 e 8,60 ppm. Dados de multiplicidade, número de hidrogênios correspondente à integração de área e deslocamento químico dos sinais observados nessa região para cada composto são apresentados nas Tabela 11-21.

Os espectros de RMN ^1H do ligante L1a apresenta, além dos sinais dos hidrogênios aromáticos entre 7,06 e 8,47 ppm, um simpleto em 3,90 ppm com integração de área correspondente aos quatro hidrogênios ligados ao carbono alifático e um sinal alargado, característico de hidrogênio amínico, em 2,94 ppm, Figura 20.

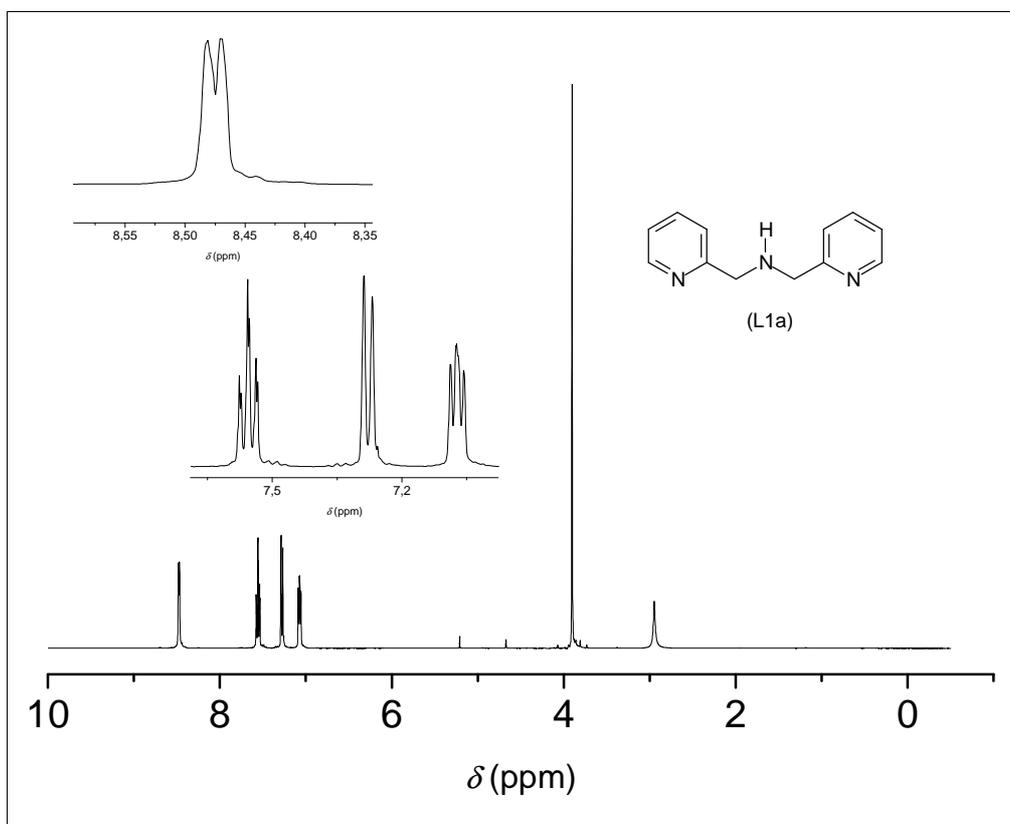
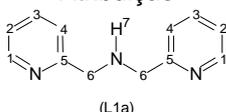


Figura 20. Espectro de RMN ^1H do ligante L1a obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) confirmam a presença de seis carbonos em ambientes químicos diferentes, sendo cinco carbonos na região de aromático e um na região de metileno alifático. A atribuição dos sinais foi feita com base nos deslocamentos químicos e na diferença de fase dos sinais de carbonos quaternários e secundários contra terciários e primários (PAVIA *et al*, 2010). A atribuição detalhada dos sinais pode ser observada na Tabela 11.

Tabela 11. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1a.

Atribuição  (L1a)	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
1	8,47	Dubleto; $J_{1-2} = 4,76$	2	149,08 (CH)
2	7,06	Duplo dubleto; $J_{2-1} = 5,86$ e $J_{2-3} = 7,33$	2	122,12 (CH)
3	7,55	Duplo duplo dupleto; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,69$ e $J_{3-1} = 1,47$	2	136,28 (CH)
4	7,27	Dupleto; $J_{4-3} = 8,06$	2	121,77 (CH)
5	-	-	-	159,38 (C)
6	3,90	Simpleto	4	54,50 (CH ₂)
7	2,94	Simpleto	1	-

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1a são semelhantes aos relatados por Neves *et al* (1995).

Os sinais dos hidrogênios aromáticos do composto L1b aparecem entre 7,14 e 8,50 ppm no espectros de RMN ^1H . Esse espectro apresenta também um sinal simpleto em 3,91 ppm, correspondente aos dois hidrogênios ligados ao carbono alifático entre o anel aromático e o nitrogênio amínico, além de dois tripletos, em 2,77 e 3,68 ppm, correspondentes aos metilenos que se encontram entre o nitrogênio amínico e a hidroxila, Figura 21. Um sinal alargado, em 4,00 ppm, foi

atribuído ao hidrogênio amínico e ao hidrogênio da hidroxila em região de sobreposição, uma vez que, apresenta integração de área correspondente à 2 hidrogênios.

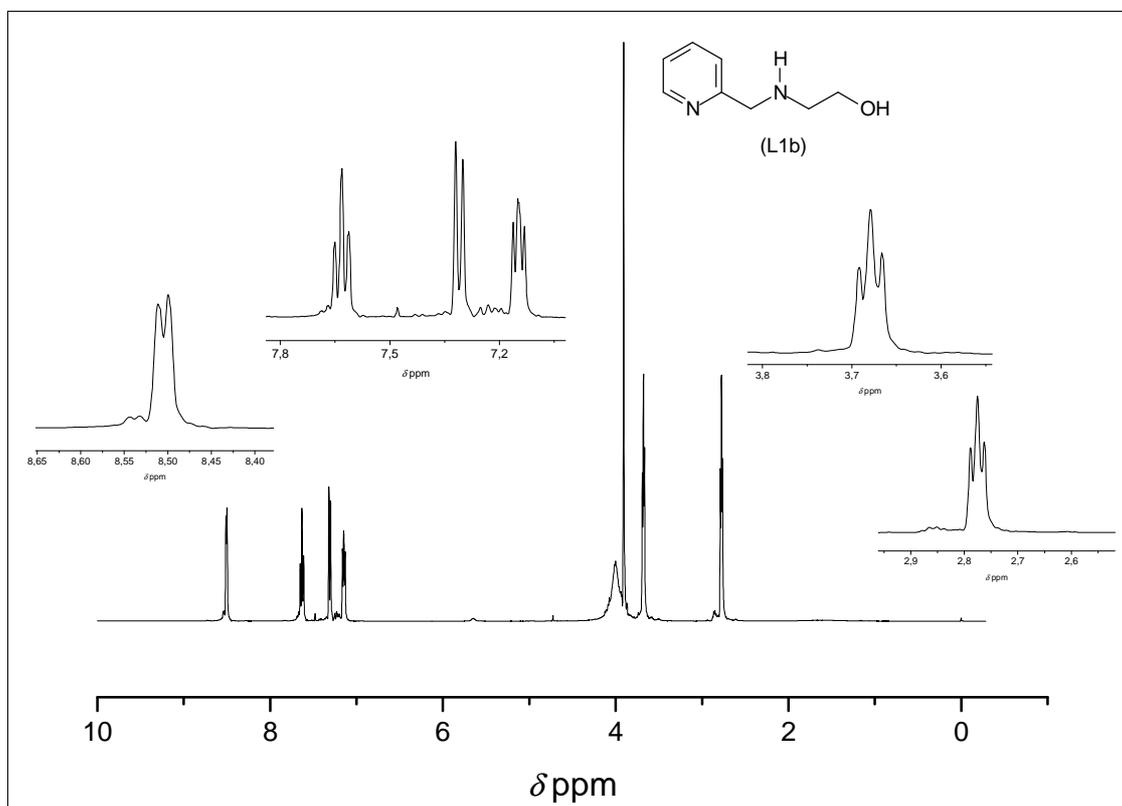
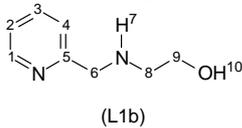


Figura 21. Espectro de RMN ^1H do ligante L1b obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) confirmam a presença de cinco carbonos na região de aromático e três na região de metileno alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) pode ser observada na Tabela 12.

Tabela 12. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1b.

Atribuição  (L1b)	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
1	8,50	Dupleto; $J_{1-2} = 4,76$	1	149,0 (CH)
2	7,14	Duplo dupleto; $J_{2-1} \approx J_{2-3} = 5,13$	1	122,8 (CH)
3	7,63	Duplo duplo dupleto; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,69$ e $J_{3-1} = 1,47$	1	137,0 (C)
4	7,31	Dupleto; $J_{4-3} = 7,69$	1	122,6 (CH)
5	-	-	-	156,0 (CH)
6	3,91	singleto	2	53,0 (CH ₂)
7	4,00	Sinal alargado	2 (sobreposto com H ¹⁰)	-
8	2,77	Tripleto; $J_{8-9} = 5,13$	2	50,0 (CH ₂)
9	3,68	Tripleto; $J_{9-8} = 5,12$	2	59,0 (CH ₂)
10	4,00	Sinal alargado	2 (sobreposto com H ⁷)	-

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1b são semelhantes aos relatados por Ferreira (2008).

O espectro do ligante L1c, apresentando sinais muito semelhantes. A diferença entre os dois espectros é a um sinal em 1,13 ppm, correspondente à metila, Figura 22.

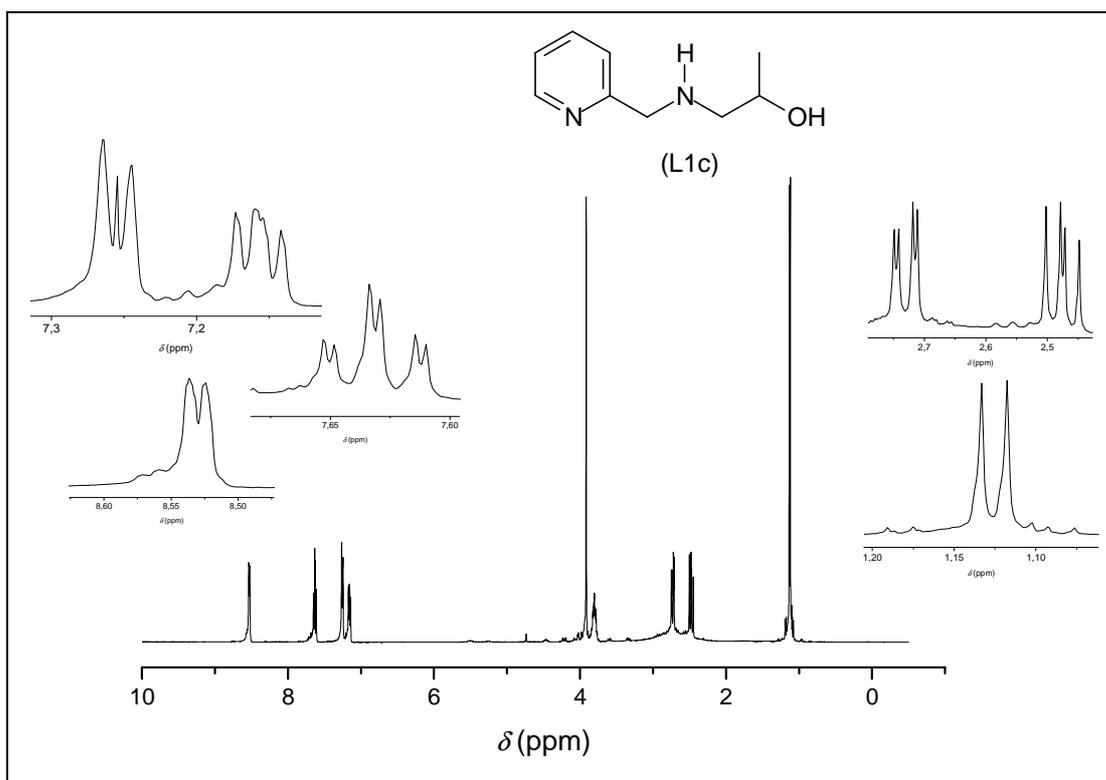


Figura 22. Espectro de RMN ^1H do ligante L1c obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L1c confirmam a presença de cinco carbonos na região de aromático, um carbono na região de metino alifático, um carbono na região de metila alifático e dois carbonos na região de metileno alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) do ligante L1c pode ser observada na Tabela 13.

Tabela 13. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1c.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono	
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	
<p>(L1c)</p>	1	Dupletto; $J_{1-2} = 5,13$	1	149,16 (CH)	
	2	7,15	Duplo dupletto; $J_{2-1} = 4,76$ e $J_{2-3} = 7,69$	1	122,06 (CH)
	3	7,63	Duplo duplo dupletto; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,69$ e $J_{3-1} = 1,83$	1	136,59 (CH)
	4	7,27	Dupletto; $J_{4-3} = 7,69$	1	122,28 (CH)
	5	-	-	-	159,52 (C)
	6	3,91	Simpleto	2	54,57 (CH ₂)
	7	Não observado	-	-	-
	8'	2,74	Duplo dupletto; $J_{8'-8''} = 12,08$ e $J_{8'-9} = 2,23$	1	56,73 (CH ₂)
	8''	2,71	Duplo dupletto; $J_{8''-8'} = 12,08$ e $J_{8''-9} = 9,52$	1	
	9	3,81	Multipletto	1	65,63 (CH)
	10	1,13	Dupletto; $J_{10-9} = 6,22$	3	20,38 (CH ₃)
11	Não observado	-	-	-	

Os sinais observados nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1c são semelhantes aos relatados por Ferreira (2008).

O espectro de RMN ^1H obtido para o ligante L1d apresenta sinais semelhantes aos do ligante L1b, como por exemplo, os tripletos em 2,40 e 2,93, cada um desses sinais com integração de área correspondente à dois hidrogênios, sendo atribuídos aos metilenos, e o sinal simpleto em 3,89 ppm, também com

integração para dois hidrogênios. O sinal menos intenso em 3,95ppm, que aparece ao lado do sinal em 3,89 ppm, é correspondente ao sinal do metileno de uma quantidade residual de 2-aminometilpiririda que não foi possível remover no processo de síntese. O espectro desse composto é diferenciado pelos sinais alargados, característico da função amida em 7,57 e 5,78 ppm, Figura 23.

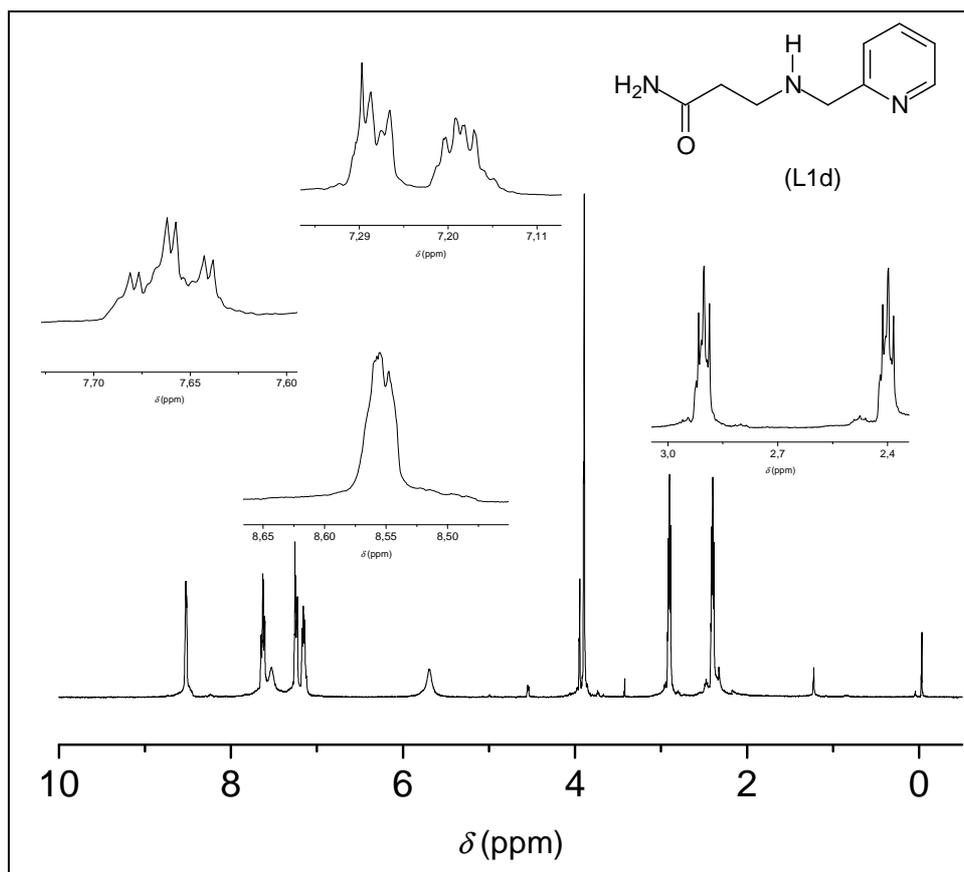


Figura 23. Espectro de RMN ^1H do ligante L1d obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L1d confirmam a presença de cinco carbonos na região de aromático, um carbono quaternário na região de carbonila e três carbonos na região de metileno alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) do ligante L1d pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1d.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
 (L1d)	1	Duplete; $J_{1-2} = 2,93$	1	149,1 (CH)
	2	Duplo duplete; $J_{2-1} = 4,03$ e $J_{2-3} = 7,33$	1	122,0 (CH)
	3	Duplo duplo duplete; $J_{3-2} \approx J_{3-4}$ $= 7,69$ e $J_{3-1} = 1,83$	1	136,5 (CH)
	4	Duplo duplete; $J_{4-3} = 7,69$ e $J_{4-2} = 3,66$	1	122,3 (CH)
	5	-	-	158,8 (C)
	6	Simpleto	2	54,4 (CH ₂)
	7	Não observado	-	-
	8	Tripleto; $J_{8-9} = 6,22$	2	44,9 (CH ₂)
	9	Tripleto; $J_{9-8} = 5,86$	2	35,4 (CH ₂)
	10	-	-	175,3 (C)
	11	Sinal alargado	1	-
	11'	Sinal alargado	1	-

O espectro de RMN ^1H do ligante L1e mostra sinais dos hidrogênios aromáticos entre 6,77 e 8,58 ppm, com integração de área correspondente à oito hidrogênios, Figura 24. Além disso, apresenta dois sinais simpletos, em 4,00 e 3,92 ppm, correspondentes aos quatro hidrogênios dos dois metilenos alifáticos.

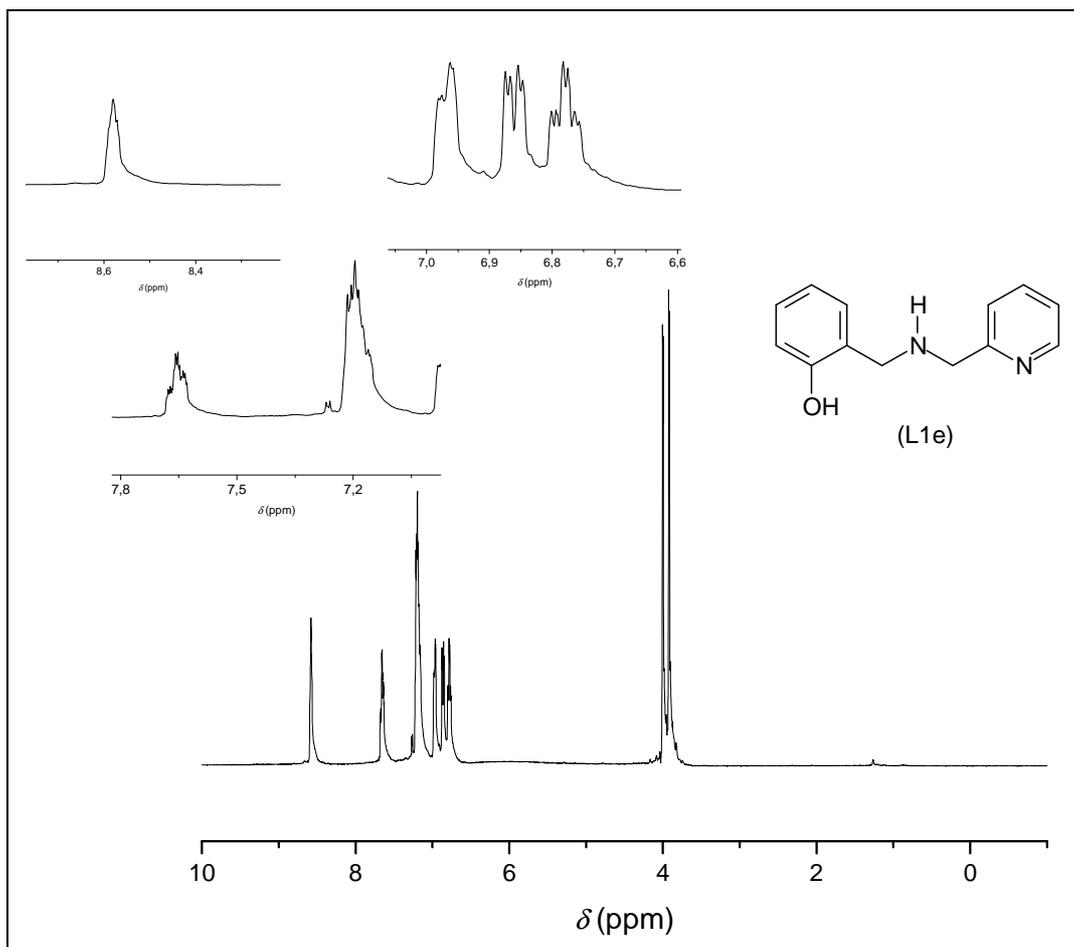
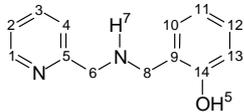


Figura 24. Espectro de RMN ^1H do ligante L1e obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L1e confirmam a presença de onze carbonos na região de aromático, cinco do anel piridínico e seis do anel fenólico, além de dois carbonos na região de metileno alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) do ligante L1e pode ser observada na Tabela 15.

Tabela 15. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1e.

Atribuição	Hidrogênio		Carbono	
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	
 (L1e)				
1	8,58	Multipleteo	1	148,8 (CH)
2	7,23 - 7,15	Sinal sobreposto	3 (sobreposto com H^4 e H^{12})	123,4 (CH)
3	7,65	Multipleteo	1	137,4 (CH)
4	7,23 - 7,15	Sinal sobreposto	3 (sobreposto com H^2 e H^{12})	122,7 (CH)
5	-	-	-	157,5 (C)
6	3,89	Simpleto	2	53,1 (CH_2)
7	Não observado	-	-	-
8	4,00	Simpleto	2	51,9 (CH_2)
9	-	-	-	157,1 (C)
10	6,97	Dupleteo; $J_{9-10} = 7,32$	1	129,7 (CH)
11	6,78	Duplo duplo dupleteo; $J_{11-10} \approx J_{11-12} = 7,32$ e $J_{11-13} = 0,92$	1	116,8 (CH)
12	7,23 - 7,15	Sinal sobreposto	3 (sobreposto com H^2 e H^4)	129,4 (CH)
13	6,86	multipleto	1	119,3 (CH)
14	-	-	-	122,2 (C)
15	Não observado	-	-	-

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1e apresenta sinais semelhantes aos relatados por Neves *et al* (1995).

A análise de RMN ^1H do composto L1f, Figura 25, revela os sinais dos hidrogênios aromáticos entre 7,24 e 8,49 ppm, com integração de área para quatro hidrogênios. Além disso, os dois hidrogênios alifáticos localizados entre o anel aromático e o átomo de nitrogênio amínico são observados em 3,78 ppm.

Os hidrogênios do metileno vizinho à carbonila são observados como um tripleto em 2,22 ppm, resultante do acoplamento com os hidrogênios do metileno vizinho à amina secundária, os quais se apresentam em 2,72 ppm, também como tripleto. Em 6,77 ppm observa-se o sinal do átomo de hidrogênio da amina alargado. O sinal em 2,49 ppm decorre da presença de hidrogênio residual da metila do DMSO e em 3,35 ppm, observa-se um sinal alargado atribuído a presença de água no solvente (SILVERTEIN *et al*, 1991).

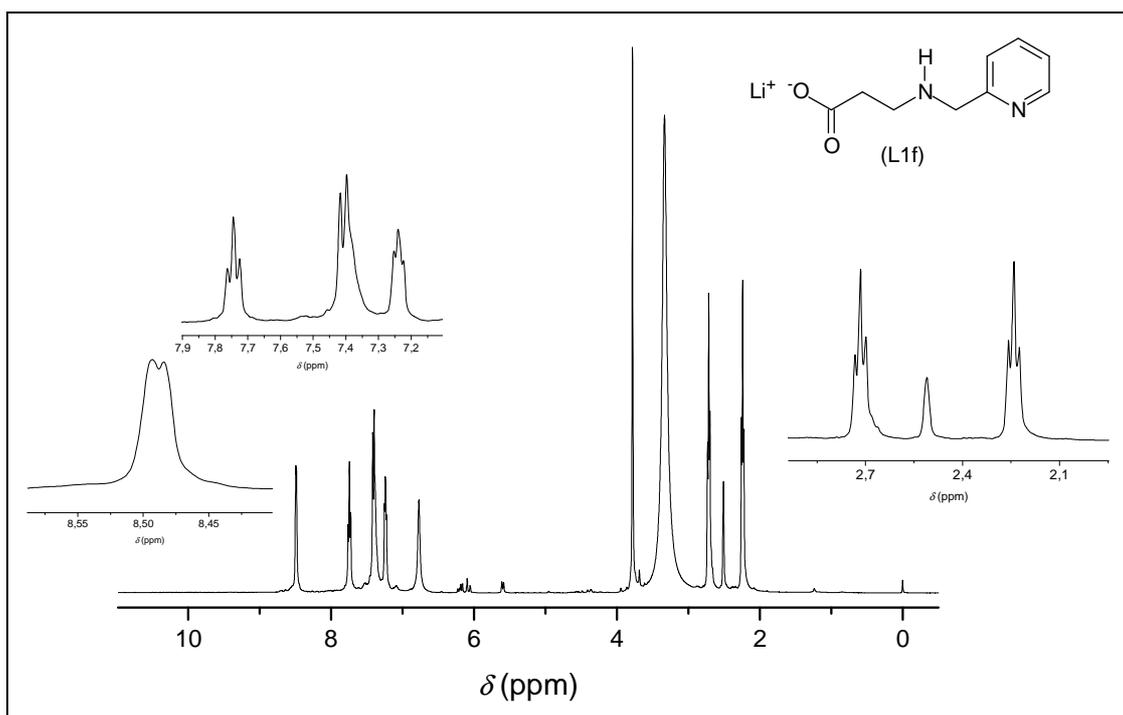
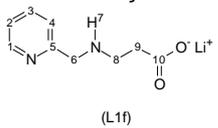


Figura 25. Espectro de RMN ^1H do ligante L1f obtido em DMSO- d_6 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L1f confirmam a presença de cinco carbonos na região de aromático, um carbono quaternário na região da carbonila, além de três carbonos na região de metileno alifático. A

atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) do ligante L1f pode ser observada na Tabela 16.

Tabela 16. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L1f.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
 (L1f)				
1	8,49	Dupleto; $J_{1-2} = 3,30$	1	148,2 (CH)
2	7,24	Multiplete	1	123,4 (CH)
3	7,74	Duplo duplo dupleto; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,69$ e $J_{3-1} = 1,46$	1	137,4 (CH)
4	7,40	Dupleto; $J_{4-3} = 7,69$	1	122,3 (C)
5	-	-	-	159,7 (C)
6	3,78	Simpleto	2	59,4 (CH ₂)
7	6,77	Sinal alargado	1	-
8	2,72	Triplete; $J_{7-8} = 6,96$	2	51,2 (CH ₂)
9	2,24	Triplete; $J_{8-9} = 6,92$	2	34,9 (CH ₂)
10	-	-	-	180,0 (C)

Os espectros de RMN ^1H dos ligantes do grupo L2 apresentam conjuntos de sinais, na região dos hidrogênios alifáticos, com maior grau de complexidade devido inserção do grupo haloálcool no nitrogênio amínico, quando comparados com seus precursores do grupo L1.

O espectro de RMN ^1H do composto L2a, Figura 26, revela os sinais dos hidrogênios aromáticos entre 7,12 e 8,50 ppm. Os hidrogênios do metileno entre o nitrogênio amínico e o carbono terciário alifático apresentam-se em dois sinais, em 2,96 e 2,77 ppm com integração correspondente a um hidrogênio cada, na forma de duplo dupleto. Isso ocorre, pois uma ligação intramolecular de hidrogênio da função álcool com o nitrogênio forma um anel de cinco membros, gerando

ambientes químicos diferentes para esses hidrogênios. Dessa forma, esses hidrogênios acoplam entre si e com o hidrogênio ligado ao carbono terciário adjacente. Além disso, dois dupletos, um em 3,96 ppm, com J de 15,38 Hz e o outro em 3,89, com J de 15,02 Hz, correspondentes aos hidrogênios dos metilenos entre o anel piridínico e o nitrogênio amínico, esse comportamento é característico de hidrogênios geminais de grupos diastereotópicos e reforça a indicação do anel de cinco membros citado acima (PAVIA, 2010).

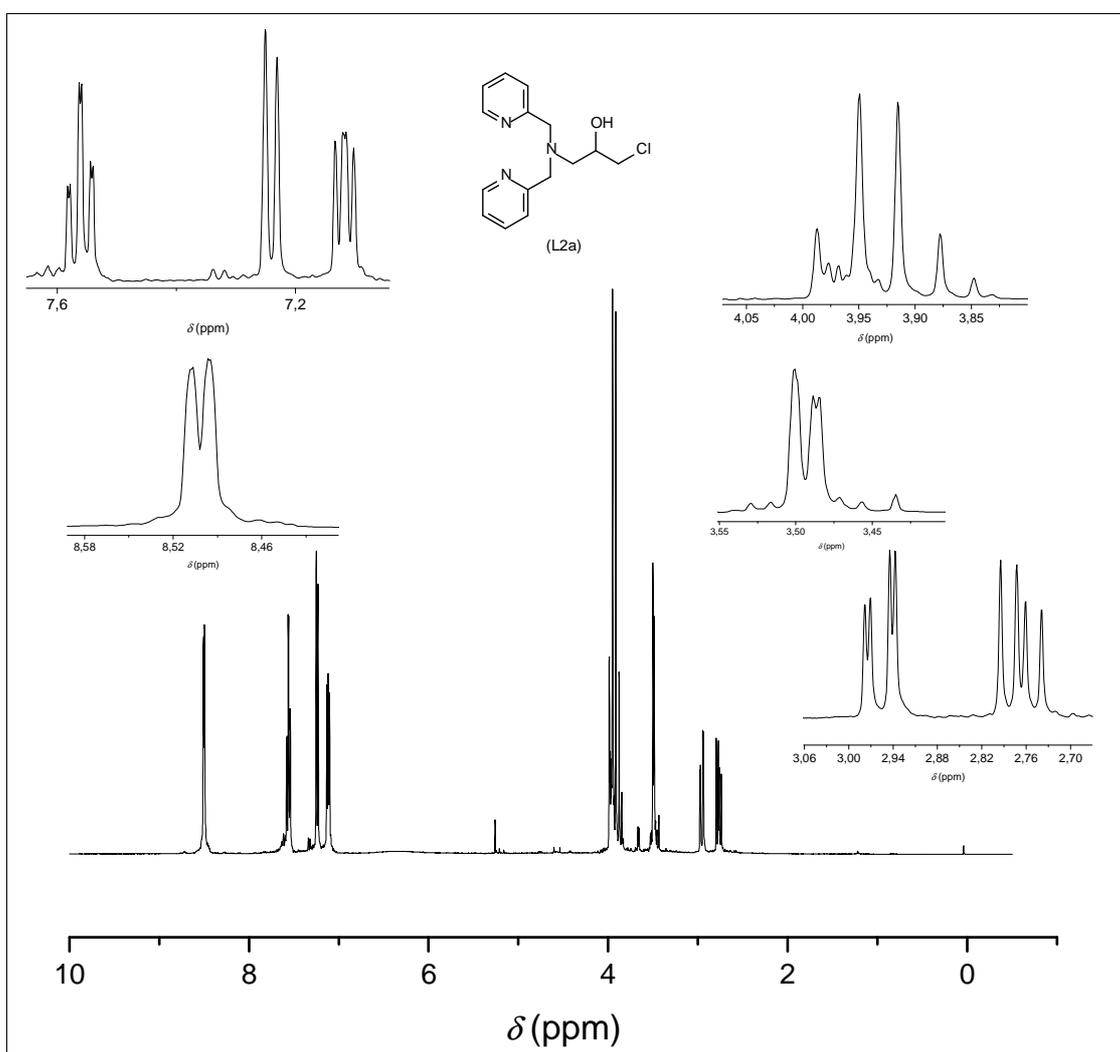
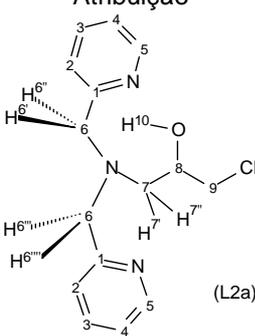


Figura 26. Espectro de RMN ^1H do ligante L2a obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L2a confirmam a presença de 9 carbonos em ambientes químicos diferentes. Cinco carbonos

aparecem na região de aromático e correspondem ao anel piridínico. Temos ainda, três carbonos na região de metileno e um na região de metino alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) do ligante L2a pode ser observada na Tabela 17.

Tabela 17. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2a.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
				
1	8,50	Duplete; $J_{1-2} = 4,76$	2	149,1 (CH)
2	7,12	Duplo duplete; $J_{2-1} = 5,13$ e $J_{2-3} = 7,32$	2	122,3 (CH)
3	7,56	Duplo duplo duplete; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,69$ e $J_{3-1} = 1,83$	2	136,7 (CH)
4	7,74	Duplete; $J_{4-3} = 8,06$	2	123,2 (CH)
5	-	-	-	159,0 (C)
6	3,96 e 3,89	Dois duplete; $J_{6-6''} / J_{6''-6'''} = 15,38 / 15,02$	4	60,5 (CH ₂)
7'	2,96	Duplo duplete; $J_{7'-8} = 2,93$ e $J_{7'-7''} = 13,19$	1	58,6 (CH ₂)
7''	2,77	Duplo duplete; $J_{7''-8} = 8,43$ e $J_{7''-7'} = 13,55$	1	
8	3,99 – 3,86	Multiplete	2 (sobreposto com H ¹⁰)	69,2 (CH)
9	3,49	Multiplete	2	47,0 (CH ₂)
10	3,99 – 3,86	Multiplete	2 (sobreposto com H ⁸)	-

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2a apresenta sinais semelhantes aos relatados por Horn Jr e colaboradores (2005).

A análise de RMN ^1H do composto L2b apresentam sinais na região entre 7,14 e 8,46 ppm, que foram atribuídos aos hidrogênios aromáticos, Figura 27. Além disso, apresenta dois duplos dupletos, referentes aos hidrogênios do metileno entre o nitrogênio amínico e o carbono terciário alifático, em 2,82 e 2,66 ppm, com integração correspondente a um hidrogênio cada semelhante ao observados no espectro do ligante L2a. Os sinais restantes apresentam-se na forma de multipletos e em regiões que se sobrepõem.

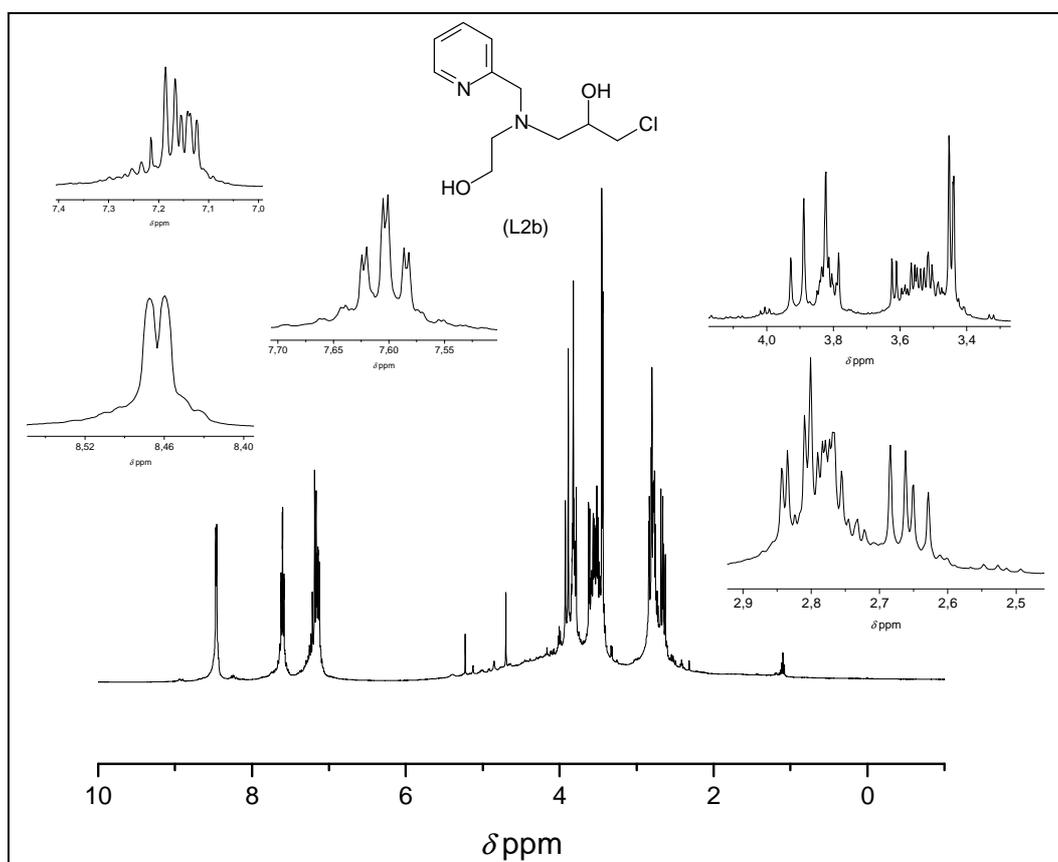
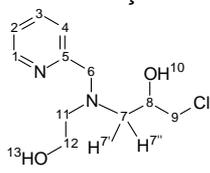


Figura 27. Espectro de RMN ^1H do ligante L2b obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L2b confirmam a presença de 11 carbonos em ambientes químicos diferentes. Cinco carbonos aparecem na região de aromático e correspondem ao anel piridínico, cinco carbonos na região de metileno e um na região de metino alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) pode ser observada na Tabela 18.

Tabela 18. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2b.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
 (L2b)				
1	8,46	Duplete; $J_{1-2} = 4,68$	1	148,7 (CH)
2	7,14	Duplo duplete; $J_{2-1} = 5,42$ e $J_{2-3} = 7,58$	1	122,1 (CH)
3	7,60	Duplo duplo duplete; $J_{3-2} \approx$ $J_{3-4} = 7,80$ e $J_{3-1} = 1,73$	1	136,5 (CH)
4	7,17	Duplete; $J_{4-3} = 8,01$	1	123,0 (CH)
5	-	-	-	160,1 (C)
6	3,78-3,93	multiplete	4 (sobreposto com H^8 e H^{10})	61,2 (CH_2)
7'	2,82	Duplo duplete; $J_{7'-8} = 3,51$ e $J_{7'-7''} = 13,53$	1	57,2 (CH_2)
7''	2,66	Duplo duplete; $J_{7''-8} = 8,43$ e $J_{7''-7'} = 13,55$	1	
8	3,78-3,93	multiplete	4 (sobreposto com H^6 e H^{10})	68,0 (CH)
9	3,63-3,45	multiplete	5 (sobreposto com H^{12} e H^{13})	48,7 (CH_2)
10	3,78-3,93	multiplete	4 (sobreposto com H^6 e H^8)	-
11	2,74-2,79	multiplete	2	58,3 (CH_2)
12	3,63-3,45	multiplete	5 (sobreposto com H^9 e H^{13})	59,3 (CH_2)
13	3,63-3,45	multiplete	5 (sobreposto com H^9 e H^{12})	-

O espectro de RMN ^1H do ligante L2b apresenta sinais semelhantes aos relatados por Ferreira (2008).

O espectro de RMN ^1H do composto L2c é muito semelhante ao espectro do composto L2b, diferindo no sinal em 1,06 ppm correspondente à metila. Os sinais na região entre 7,11 e 8,52 ppm, foram atribuído aos hidrogênios aromáticos. Um multipletto em 1,06 ppm, com integração para três hidrogênios, foi atribuído à metila. Na região entre 3,90 e 4,00 ppm, com integração correspondente à dois hidrogênios, ocorre um multipletto que é atribuído ao metileno entre o anel aromático e o nitrogênio amínico. Um multipletto em 3,48 ppm é atribuído aos dois hidrogênios alifáticos do metileno vizinho ao cloro, Figura 28.

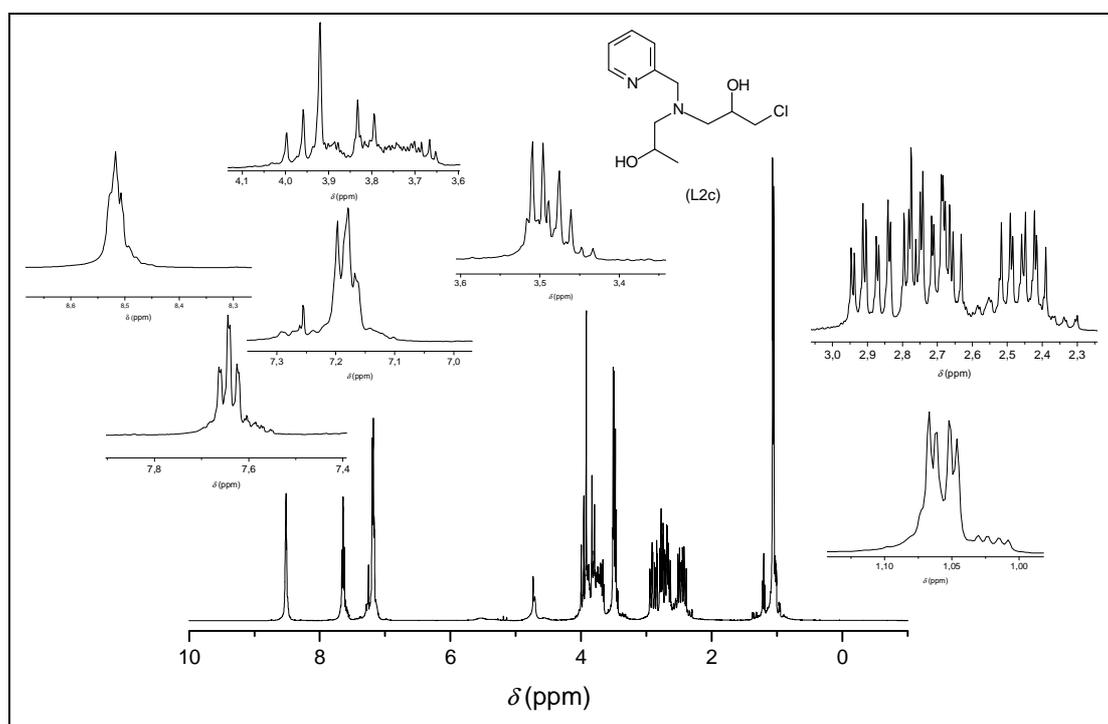


Figura 28. Espectro de RMN ^1H do ligante L2c obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L2c confirmam a presença de 12 carbonos em ambientes químicos diferentes. Cinco carbonos aparecem na região de aromático e correspondem ao anel piridínico. Um sinal aparece na região de metino alifático. Quatro sinais aparecem na região de

metileno e um na região de metila. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) pode ser observada na Tabela 19.

Tabela 19. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2c.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
<p>(L2c)</p>				
1	8,52	multiplete	1	148,7 (CH)
2	7,11-7,23	multiplete	2 (sobreposto com H ⁴)	122,1 (CH)
3	7,64	Duplo duplo duplete; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 7,62$ e $J_{3-1} = 1,76$	1	136,5 (CH)
4	7,11-7,23	multiplete	2 (sobreposto com H ²)	123,0 (CH)
5	-	-	-	160,1 (C)
6	3,87-4,00	multiplete	2	61,2 (CH ₂)
7'	2,82-2,98	multiplete	1	57,2 (CH ₂)
7''	2,27-2,60	multiplete	1	
8	3,65-3,83	multiplete	3 (sobreposto com H ¹² e H ¹⁴)	68,0 (CH)
9	3,42-3,54	multiplete	3 (sobreposto com H ¹⁰)	48,7 (CH ₂)
10	3,42-3,54	multiplete	3 (sobreposto com H ⁹)	-
11	2,60-2,82	multiplete	2	58,3 (CH ₂)
12	3,65-3,83	multiplete	3 (sobreposto com H ⁸ e H ¹⁴)	59,3 (CH ₂)
13	1,06	multiplete	3	-
14	3,65-3,83	multiplete	3 (sobreposto com H ⁸ e H ¹²)	-

O espectro de RMN ^1H do composto L2e apresentam sinais na região de hidrogênios aromáticos entre 7,06 e 8,52 ppm, com integração de área total correspondente à oito hidrogênios. Na região entre 3,90 e 4,00 ppm ocorre um multipletto, com integração correspondente à quatro hidrogênios, que é atribuído aos metilenos entre os anéis aromáticos e o nitrogênio amínico. Outro multipletto, em 3,48 ppm, é atribuído aos dois hidrogênios alifáticos do metileno vizinho ao cloro, Figura 29.

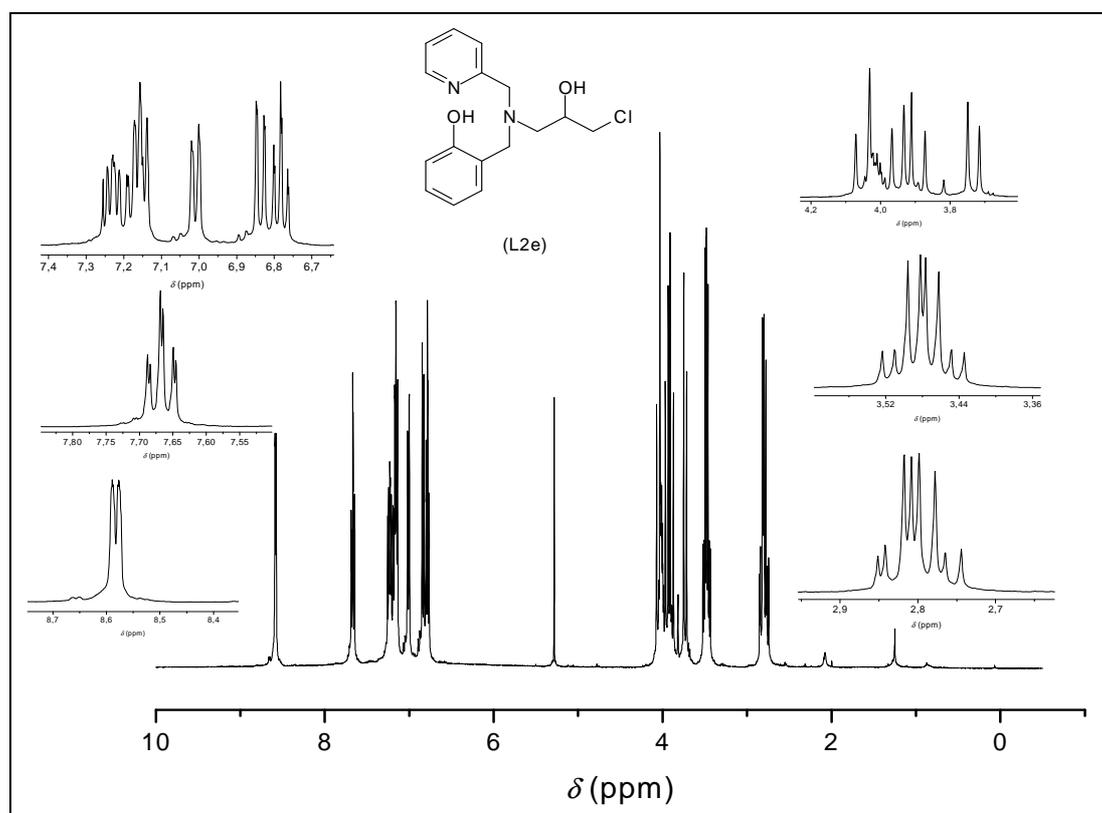


Figura 29. Espectro de RMN ^1H do ligante L2e obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L2e confirmam a presença de 16 carbonos em ambientes químicos diferentes, sendo onze carbonos aromáticos, além de quatro carbonos na região de metileno e um carbono na região de metino alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) pode ser observada na Tabela 20.

Tabela 20. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2e.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
 (L2e)	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
	1	8,52	Duplo duplete; $J_{1-2} = 4,20$ e $J_{1-3} = 1,01$	1
2	7,06-7,22	multiplete	3 (sobreposto com H^4 e H^{15})	122,7 (CH)
3	7,64	Duplo duplo duplete; $J_{3-2} \approx J_{3-4} = 6,31$ e $J_{3-1} = 1,61$	1	137,4 (CH)
4	7,06-7,22	multiplete	3 (sobreposto com H^2 e H^{15})	123,4 (CH)
5	-	-	-	157,5 (C)
6	3,80-4,00	multiplete	4 (sobreposto com H^{11})	58,7 (CH_2)
7	2,74-2,86	multiplete	2	58,5 (CH_2)
8	3,66	Duplete; $J_{8-10} = 13,84$	1	69,0 (CH)
9	3,43-3,51	multiplete	2	47,3 (CH_2)
10	Não observado	-	-	-
11	3,80-4,00	multiplete	4 (sobreposto com H^{11})	57,5 (CH_2)
12	-	-	-	122,2 (C)
13	6,94	Duplo duplete; $J_{13-14} = 7,77$ e $J_{13-15} = 1,64$		129,7 (C)
14	6,71	Duplo duplo duplete; $J_{14-15} \approx J_{14-13} = 7,38$ e $J_{14-16} = 1,22$		119,3 (CH)
15	7,06-7,22	multiplete	3 (sobreposto com H^2 e H^4)	129,4 (CH)
16	6,77	Duplo duplete; $J_{16-15} = 8,29$ e $J_{16-14} = 1,22$		116,8 (CH)
17	-	-	-	157,1 (C)
18	Não observado	-	-	-

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2e apresenta sinais semelhantes aos relatados por Horn Jr e colaboradores (2000).

O espectro de RMN ^1H do composto L2f apresenta sinais na região entre 7,14 e 8,68 ppm, com integração de área correspondente à quatro hidrogênios, que foram atribuído aos hidrogênios aromáticos. A maioria dos sinais na região de alifático se apresentam com multipletos, Figura 30.

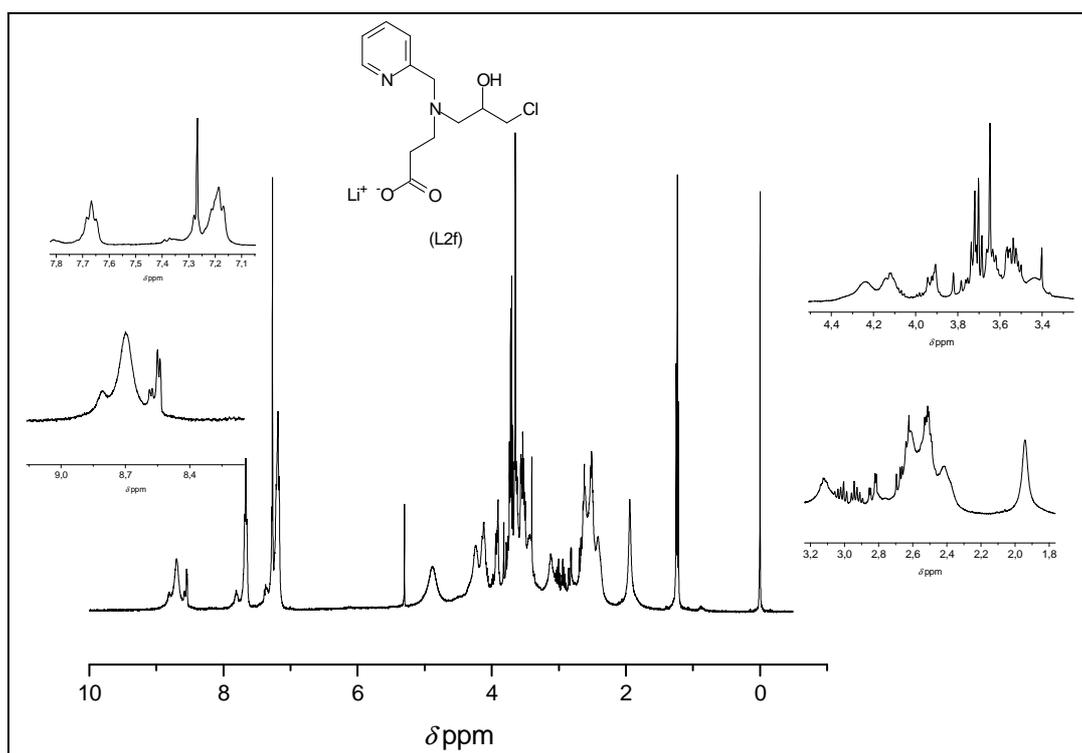


Figura 30. Espectro de RMN ^1H do ligante L2f obtido em CDCl_3 .

Os sinais obtidos da análise de RMN de ^{13}C (APT) do ligante L2e confirmam a presença de 12 carbonos em ambientes químicos diferentes. Cinco carbonos do anel piridínico, um carbono quaternário na região de carbonila, cinco carbonos na região de metileno e um carbono na região de metino alifático. A atribuição detalhada dos sinais observados nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (APT) pode ser observada na Tabela 21.

Tabela 21. Sinais e atribuições para o espectro de RMN ^1H e ^{13}C do ligante L2f.

Atribuição	Hidrogênio			Carbono
	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)	Multiplicidade; $J_{\text{observado}}$ (Hz)	Nº de prótons	$\delta_{\text{observado}}$ (ppm)
 (L2f)				
1	8,50-8,86	multiplete	1	148,7 (CH)
2	7,14-7,30	multiplete	2 (sobreposto com H ⁴)	122,3 (CH)
3	7,63-7,70	multiplete	1	136,5 (CH)
4	7,14-7,30	multiplete	2 (sobreposto com H ²)	123,2 (CH)
5	-	-	-	160,1 (C)
6	3,68-3,74	multiplete	2	61,2 (CH ₂)
7	3,37-3,68	multiplete	5 (sobreposto com H ⁸ e H ⁹)	57,2 (CH ₂)
8	3,37-3,68	multiplete	5 (sobreposto com H ⁷ e H ⁹)	68,0 (CH)
9	3,37-3,68	multiplete	5 (sobreposto com H ⁷ e H ⁸)	48,7 (CH ₂)
10	4,07-4,17	Sinal alargado	1	-
11	2,30-2,70	multiplete	4 (sobreposto com H ¹²)	58,3 (CH ₂)
12	2,30-2,70	multiplete	4 (sobreposto com H ¹¹)	59,3 (CH ₂)
13	-	-	-	177,2 (C)

Dessa forma, verifica-se que as análises de IV, RMN ^1H e ^{13}C possibilitam inferir que os ligantes propostos foram obtidos elevado grau de pureza, podendo ser utilizados na etapa de síntese dos compostos de coordenação.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Todos os compostos de coordenação obtidos pela complexação dos ligantes dos grupos L1 e L2 com cloreto de ferro foram caracterizados por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Aqueles já relatados na literatura foram confirmados pela composição obtida através desta análise. Os compostos inéditos, além de CHN, foram analisados por espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível (UV-Vis), condutividade, difração de raio x de monocristal, quando possível, e análise eletroquímica por voltametria cíclica ou voltametria diferencial de pulso.

4.2.1 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) dos compostos de coordenação

Os resultados da análise de CHN para os complexos de ferro dos grupos C1 e C2, obtidos com os ligantes dos grupos L1 e L2, respectivamente, são apresentados na Tabela 22, que também traz os resultados encontrados na literatura para alguns compostos das famílias C1 e C2.

Tabela 22. Resultado de CHN para os complexos dos grupos C1 e C2.

Composto	Elementos								
	% Carbono			% Hidrogênio			% Nitrogênio		
	Enc.	Calc.	Lit.	Enc.	Calc.	Lit.	Enc.	Calc.	Lit.
C1a $\text{FeC}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_3$ 361,46 g.mol ⁻¹	39,53	39,87	39,91	3,57	3,63	3,65	11,42	11,63	11,75
C1b $\text{FeC}_{8,5}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_{1,5}$ 330,43 g.mol ⁻¹	30,97	30,90	30,86	3,99	4,27	4,05	8,38	8,48	8,29
C1c $\text{FeC}_{9,5}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_{1,5}$ 344,45 g.mol ⁻¹	32,72	33,13	32,70	4,77	4,82	4,62	7,77	8,12	7,77
C1d $\text{FeC}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}$ 311,43 g.mol ⁻¹	31,81	31,66	31,69	3,99	3,84	3,96	12,48	12,31	12,51
C1e $\text{Fe}_2\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_8$ 743,25 g.mol ⁻¹	45,18	45,25	-	5,01	5,42	-	7,78	7,54	-
C1f $\text{Fe}_4\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Cl}_6\text{O}_{11}$ 1319,93 g.mol ⁻¹	35,77	35,49	35,03	4,02	4,28	3,95	8,32	8,49	8,89
C2a $\text{FeC}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$ 480,54 g.mol ⁻¹	37,86	37,49	37,55	3,58	3,78	3,64	11,32	11,66	11,40
C2b $\text{FeC}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ 370,47 g.mol ⁻¹	35,58	35,66	-	4,50	4,35	-	7,15	7,56	-
C2c $\text{FeC}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ 384,49 g.mol ⁻¹	37,55	37,49	-	4,64	4,72	-	7,15	7,29	-
C2e $\text{FeC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ 332,54 g.mol ⁻¹	42,95	42,65	43,01	4,06	4,47	4,03	6,07	6,22	5,98
C2f $\text{FeC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_3$ 398,48 g.mol ⁻¹	35,89	36,17	-	4,11	4,05	-	6,86	7,03	-

Referências: C1a (RODRIGUEZ *et al*, 1997); C1b e C1c (TIRADENTES *et al*, 2007); C1d e C1f (sem 3 CH₃OH como solvente de cristalização) (TIRADENTES *et al*, 2008) C2a (HORN Jr, 2010); C2e (SILVA *et al*, 2008).

A análise de CHN do complexo C1a é condizente com a formação de um composto mononuclear de ferro contendo uma molécula do ligante e três íons cloreto, indicando como fórmula, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1a})\text{Cl}_3$. Além disso, o resultado é concordante com os valores descritos por Rodriguez e colaboradores (1997), que além da análise elementar, determinaram a estrutura cristalina desse composto através de difração de raio x de monocristal. Dessa forma, a análise de CHN indica que o composto foi obtido com sucesso.

Para os complexos C1b e C1c, os resultados da análise de CHN indicam a formação de complexos mononucleares de ferro contendo uma molécula de ligante e três íons cloreto. Além disso, os resultados de CHN concordam com a presença de meia molécula de água para C1b e meia molécula de metanol para C1c, provavelmente como solvente de cristalização, o que resulta em uma fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1b})\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, para o composto C1b e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1c})\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ para o composto C1c. Os resultados obtidos são semelhantes aos relatados por Tiradentes e colaboradores (2007), que também apresenta as estruturas cristalinas para o composto C1c, determinada através de difração de raio x de monocristal.

Os resultados obtidos para o complexo C1d concordam com a formação de um composto mononuclear coordenado a uma molécula do ligante e três cloretos, indicando a fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1d})\text{Cl}_3$. Os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados na literatura (TIRADENTES *et al*, 2008).

A análise de CHN do complexo C1e é condizente com a formação de um complexo binuclear de ferro contendo duas moléculas do ligante com o grupo fenólico desprotonado, dois íons cloreto e dois íons metoxila. Além disso, os resultados de CHN apontam a presença de quatro molécula de água indicando como fórmula $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{L1e})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para esse composto. Os resultados obtidos são suportados pela estrutura cristalina determinada por difração de raio x, apresentada no item 4.2.7.

Os resultados obtidos para o complexo C1f concordam com a formação de um composto tetranuclear contendo quatro ligantes L1f sem o contra íon Li^+ e oito cloretos. Além disso, a análise de CHN indica a presença de três moléculas de metanol, provavelmente como solvente de cristalização, indicando como fórmula $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{L1e})_4\text{Cl}_8].3\text{CH}_3\text{OH}$. Os resultados obtidos são suportados pela estrutura cristalina, determinada por difração de raio x de monocristal, apresentada no item 4.2.7.

A análise de CHN do complexo C2a é condizente com a formação de um composto mononuclear de ferro contendo uma molécula do ligante e dois íons cloreto. Além disso, pode se inferir a presença de um íon nitrato como contra íon, indicando como fórmula, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2a})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$. Esse resultado é concordante com os valores descritos por Horn Jr e colaboradores (2010), que além da análise elementar, determinou a estrutura cristalina desse composto através de difração de raio x de monocristal. Dessa forma, a análise de CHN indica que o composto foi obtido com sucesso.

Para os complexos C2b e C2c, os resultados da análise de CHN indicam a formação de complexos mononucleares de ferro contendo uma molécula de ligante desprotonado e dois íons cloreto, indicando como fórmula $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ para o composto C2b e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2c})\text{Cl}_2$ para o composto C2c. Os resultados obtidos são suportados pela estrutura cristalina, determinada por difração de raio x de monocristal, apresentada no item 4.2.7.

A análise de CHN do complexo C2e aponta a formação de um composto mononuclear de ferro contendo uma molécula do ligante desprotonado e dois íons cloreto, indicando como fórmula, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2e})\text{Cl}_2$. Esse resultado é concordante com os valores descritos por Silva e colaboradores (2008). Dessa forma, a análise de CHN indica que o composto foi obtido com sucesso.

4.2.2. Análise de espectroscopia de infravermelho dos compostos de coordenação

Nesse item serão apresentados os espectros de infravermelho dos compostos C1e, C2b, C2c e C2f. Os espectros de infravermelho dos compostos C1a, C1b, C1c, C1d, C1f, C2a e C2e, já descritos na literatura, não serão apresentados, uma vez que as análises elementares desses compostos foram concordantes com o que é descrito na literatura para cada composto, sendo isso suficiente para a confirmação da obtenção de cada complexo.

O espectro de infravermelho do complexo $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{L1e})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C1e) é apresentado na Figura 31.

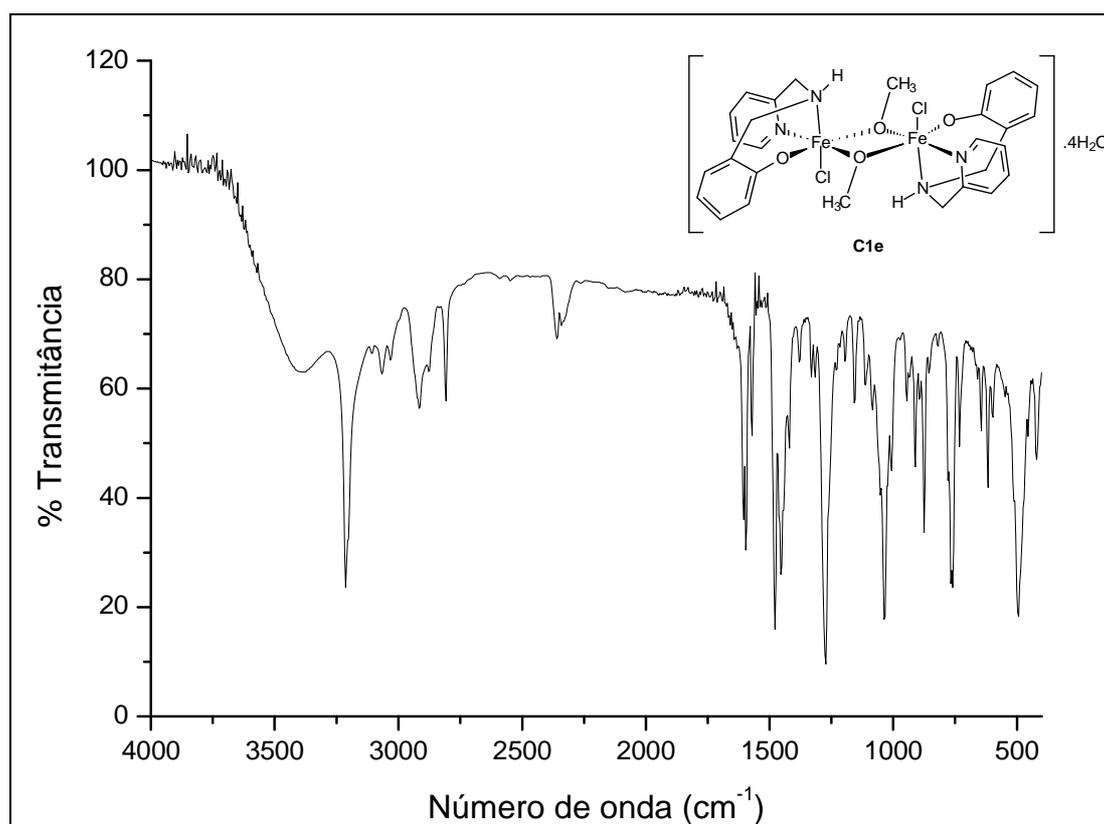


Figura 31. Espectro de IV do complexo C1e obtido em pastilha de KBr.

Quando comparado com o espectro do ligante L1e, o espectro do complexo revela o desaparecimento da banda alargada entre 2000-3200 cm^{-1} , correspondente a deformação axial da ligação O-H de fenol e da banda em 1358 cm^{-1} , decorrente da deformação angular no plano da ligação O-H de fenol, que antes era observada no espectro de infravermelho do ligante, o que evidencia a desprotonação da molécula do ligante para a coordenação com o metal. Outra evidência é a absorção em um valor mais baixo do estiramento da ligação N-H em relação ao espectro do ligante, 3263 cm^{-1} para o ligante e 3212 cm^{-1} para o complexo. Esse fato se dá pelo enfraquecimento da ligação N-H, que ocorre devido ao efeito da coordenação ao ferro pelo nitrogênio da função amina do ligante (NAKAMOTO, 2009). O espectro deste composto também apresentou bandas características do ligante L1e, principalmente pela presença das bandas C=C e C=N dos anéis aromáticos, as quais aparecem como quatro bandas na região entre 1600 e 1450 cm^{-1} . Uma banda de estiramento da ligação C-O do fenol aparece em 1272 cm^{-1} . O aparecimento de uma banda em 1034 cm^{-1} indica um estiramento da ligação C-O da metoxila da ponte e a banda em 759 cm^{-1} é característica das ligações de coordenação em ponte μ Fe-O-Fe (SINGH *et al*, 2009). A Tabela 23 traz as principais freqüências vibracionais do complexo C1e.

Tabela 23. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C1e com suas respectivas atribuições.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3420	ν_s e ν_{as} H-O-H	1605, 1597, 1570, 1477, 1454	ν C=C e ν C=N
3213	ν N-H	1272	ν C-O fenol
3067, 3032	ν CH _{Aromático}	1034	ν C-O metoxila
2912	ν_{as} CH ₂	767	γ -CH ^a ou β -anel ^b
2878	ν_s CH ₂	759	ν ponte μ Fe-O-Fe

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

O espectro de infravermelho do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})\text{Cl}_2$ (C2b) é apresentado na Figura 32.

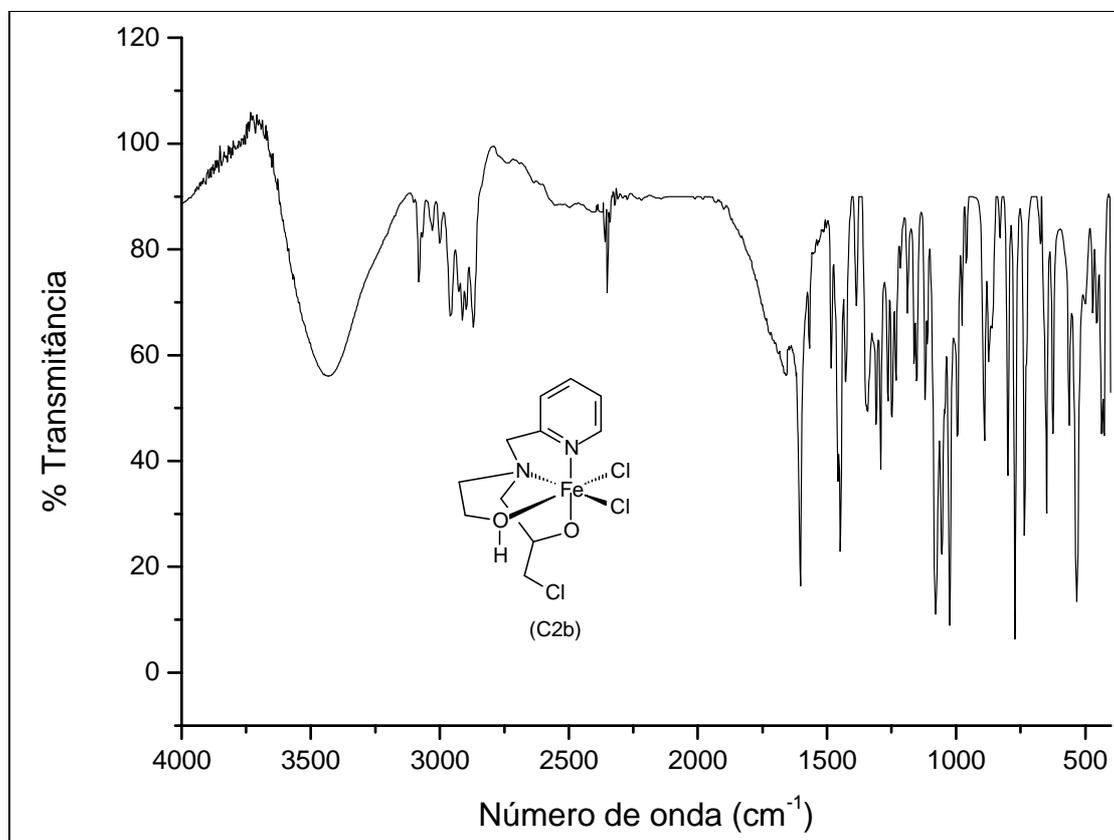


Figura 32. Espectro de IV do complexo C2b obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do composto C2b apresenta algumas bandas características do ligante L2b. A ocorrência da banda alargada em 3440 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H. As bandas em 3099, 3066, 3028, 3000 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial de C-H do anel, indicando a presença de anel aromático. As bandas em 2926 e 2853 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do metileno do ligante. A banda em 2897 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H do carbono terciário. As bandas presentes na região entre 1448 e 1602 cm^{-1} são correspondentes aos estiramentos do anel aromático. A banda em 532 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação Fe-O (NAKAMOTO, 2009). A Tabela 24 traz as principais freqüências vibracionais do complexo C2b.

Tabela 24. Principais freqüências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2b com suas respectivas atribuições.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3440	ν OH álcool	1602, 1568, 1483 e 1448	ν C=C e ν C=N
3099, 3066, 3028 e 3000	ν CH _{Aromático}	1154	ν C-O álcool
2926	ν_{as} CH ₂	771	γ -CH ^a ou β -anel ^b
2853	ν_s CH ₂	648	ν C-Cl
2897	ν_s CH	532	ν Fe-O

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

O espectro de infravermelho do complexo Fe^{III}(L2c)Cl₂ (C2c) é apresentado na Figura 30.

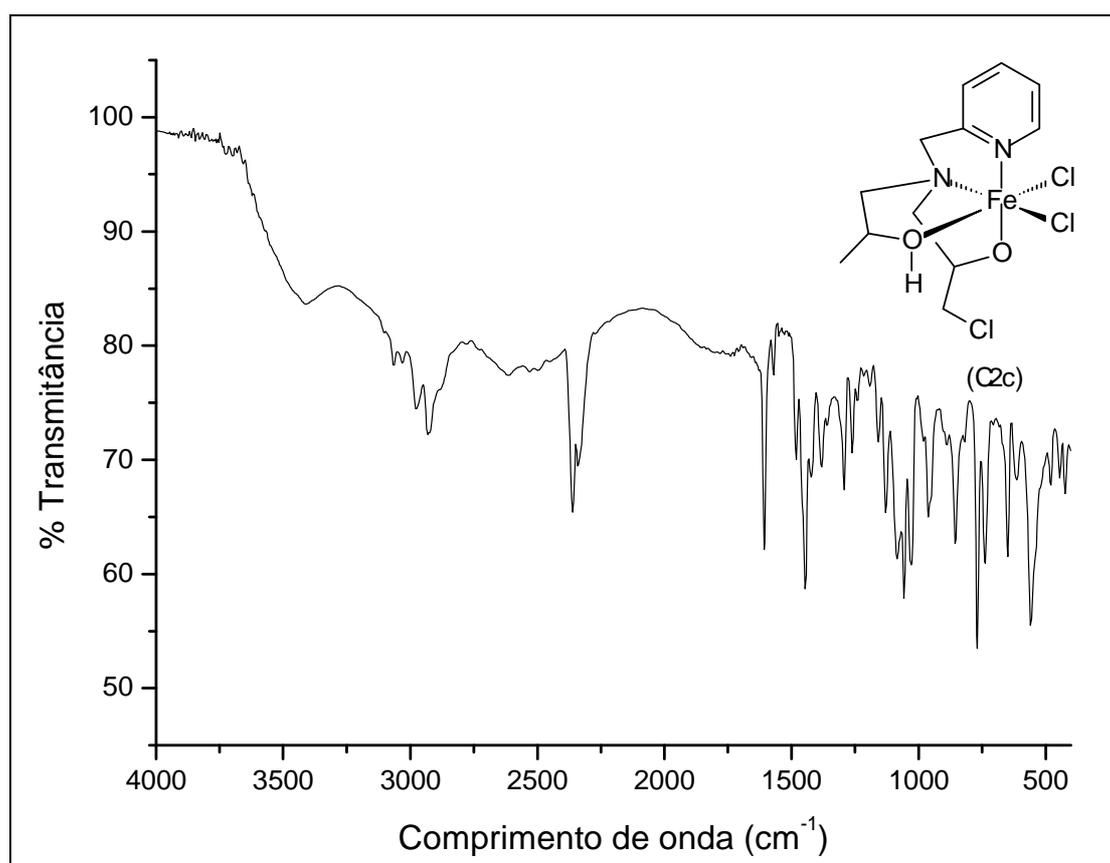


Figura 33. Espectro de IV do complexo C2c obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do composto C2c apresenta bandas semelhantes às do ligante L2c: A ocorrência da banda alargada em 3406 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H; As bandas em 2978 e 2878 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos da metila do ligante; As bandas presentes na região entre 1447 e 1608 cm^{-1} são correspondentes aos estiramentos do anel aromático. A banda em 554 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação Fe-O (NAKAMOTO, 2009). A Tabela 25 traz as principais frequências vibracionais do complexo C2c.

Tabela 25. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2c com suas respectivas atribuições.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3406	ν OH álcool	1423	δ_{as} CH ₃
3063, 3032	ν CH _{Aromático}	1381	δ_{s} CH ₃
2978	ν_{as} CH ₃	1157	ν C-O álcool
2932	ν_{s} CH ₂	768	γ -CH ^a ou β -anel ^b
2878	ν_{s} CH ₃	648	ν C-Cl
1608, 1567,	ν C=C e	559	ν Fe-O
1481,1447	ν C=N		

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

O espectro de infravermelho do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2f})\text{Cl}_2$ (C2f) é apresentado na Figura 34.

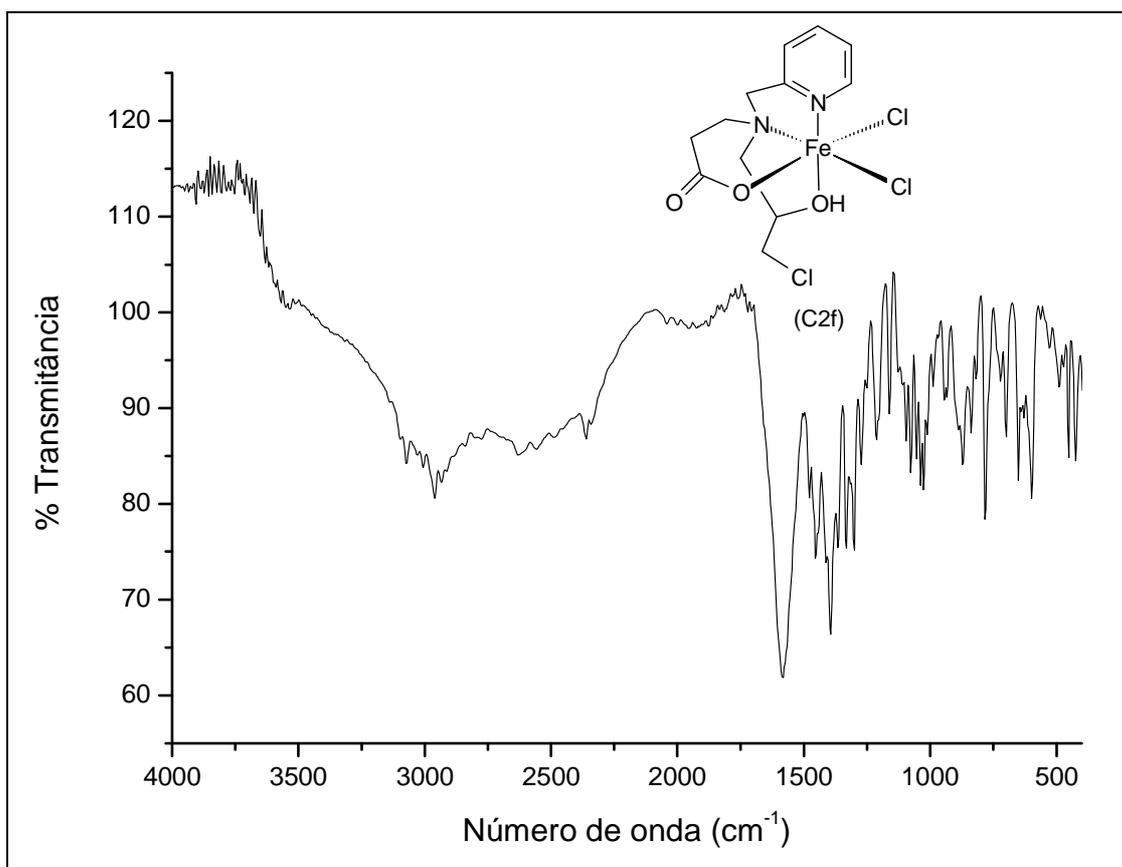
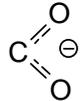


Figura 34. Espectro de IV do complexo C2f obtido em pastilha de KBr.

O espectro de infravermelho do composto C2f apresenta algumas bandas semelhantes às do ligante L2f: As bandas em 2970 e 2931 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do metileno do ligante. A carboxila, que coordena o metal de forma monodentada, apresenta suas bandas de absorções dos estiramentos assimétrico e simétrico respectivamente em 1581 e 1392 cm^{-1} . Nesse caso, a diferença entre as bandas, de 189 cm^{-1} , exclui a possibilidade de uma coordenação bidentada, a qual apresenta valores usuais entre 40 à 80 cm^{-1} (RODRIGUEZ *et al*,1997). Esses valores de números de ondas são diferentes em relação ao ligante isolado, quando essas bandas apareciam na mesma região das vibrações do anel aromático. As bandas presentes na região entre 1454 e 1477 cm^{-1} são correspondentes aos estiramentos do anel aromático. A Tabela 26 traz as principais freqüências vibracionais do complexo C2f.

Tabela 26. Principais frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho do complexo C2f com suas respectivas atribuições.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
3097, 3070, 3032	ν CH _{Aromático}	1477, 1454	ν C=C e ν C=N
2970	ν_{as} CH ₂	1195	ν C-O álcool
2931	ν_s CH ₂	783	γ -CH ^a ou β -anel ^b
2870	ν_s CH	652	ν C-Ct
1581, 1392	ν_{as} e ν_s C 		

a = deformação C-H fora do plano de heteroaromáticos; b = deformação do anel heteraromático.

Dessa forma, verifica-se que a análise de infravermelho dos complexos confirmam a presença dos ligantes nas suas estruturas.

4.2.3 Espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Em complexos de metais de transição pertencentes a série 3d da tabela periódica, tal como o Fe(III), as transições eletrônicas d-d são proibidas por spin e por Laporte. Dessa forma, os valores do coeficiente de absorção molar máximo (ϵ , dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) para essas transições são muito baixos, na ordem de 10² dm³.mol⁻¹.cm⁻¹, e muitas vezes são encobertos por outras transições, tais como as transições permitidas de transferência de carga (ATKINS *et al*, 2010). Os complexos do grupo 1 e 2 apresentaram valores elevados de ϵ , na ordem de 10³-10⁴ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹. Esse comportamento é característico de transições eletrônicas próprias do ligante (transições intraligante) ou transições de transferência de carga do ligante para o metal e vice versa (HUHEEY e KEITER, 1993).

De maneira geral, todos os complexos apresentam, na região de 240-271 nm, bandas de absorção forte, com ϵ maior que $10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas à transição intraligante $\pi\text{-}\pi^*$ do grupo piridina (PAVIA *et al*, 2010; MENDHAM *et al*, 2002; WASSER *et al*, 2004). Outras bandas, em maiores comprimentos de onda, na faixa de 300-600 nm, podem ser atribuídas à transições de transferência de carga do ligante de cloreto ou fenolato para o metal, de acordo com cada complexo.

O estudo de espectroscopia eletrônica UV-Vis não foi realizado para os compostos C1a, C1b, C1c, C1d, C1f, C2a e C2e, pois esses tiveram sua síntese confirmada apenas por análise elementar e comparado com o que é descrito na literatura para cada composto. Nesse item serão apresentados os espectros de UV-Vis dos compostos C1e, C2b, C2c e C2f.

O espectro do composto C1e apresenta um ombro intenso de absorção em 271 nm, com valor de ϵ de $1,7 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, característica da transição $\pi\text{-}\pi^*$ dos grupos aromáticos. Outras duas bandas foram observadas. Uma banda em 307 nm, com valores de ϵ de $1,0 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, decorrente da interação do cloreto e/ou fenolato com o metal. Outra em 533 nm, com valores de ϵ de $3,7 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que pode ser atribuída à transferências de carga ligante-metal decorrente da interação do fenolato com o metal, Figura 35.

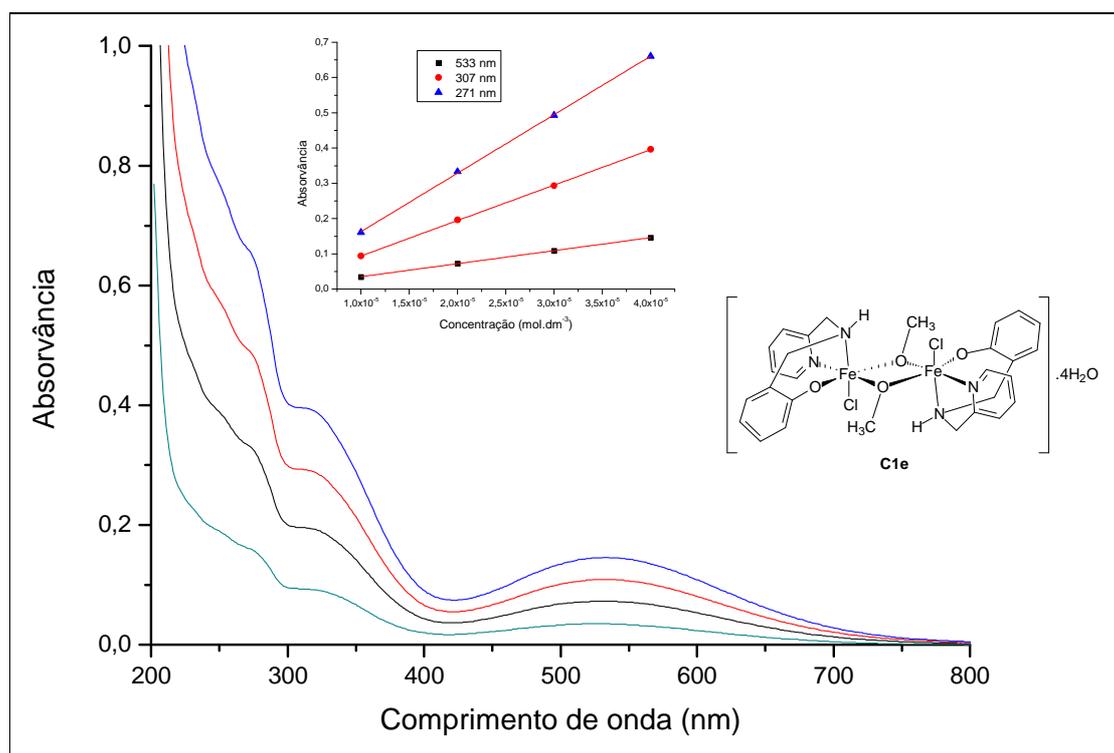


Figura 35. Espectro eletrônico do complexo C1e obtido em acetonitrila nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$; 2×10^{-5} ; 3×10^{-5} e 4×10^{-5} mol.dm⁻³. Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 271, 307 e 533 nm.

O espectro do composto C2b apresenta uma banda de absorção intensa em 246 nm, com valor de ϵ de $5,1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, característica da transição $\pi-\pi^*$ do grupo piridina e outros dois ombros, em 317 e 354 nm, com valores de ϵ aproximados, respectivamente, de $2,9 \cdot 10^3$ e $2,1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas à transferências de carga ligante-metal do cloreto para o metal, Figura 36.

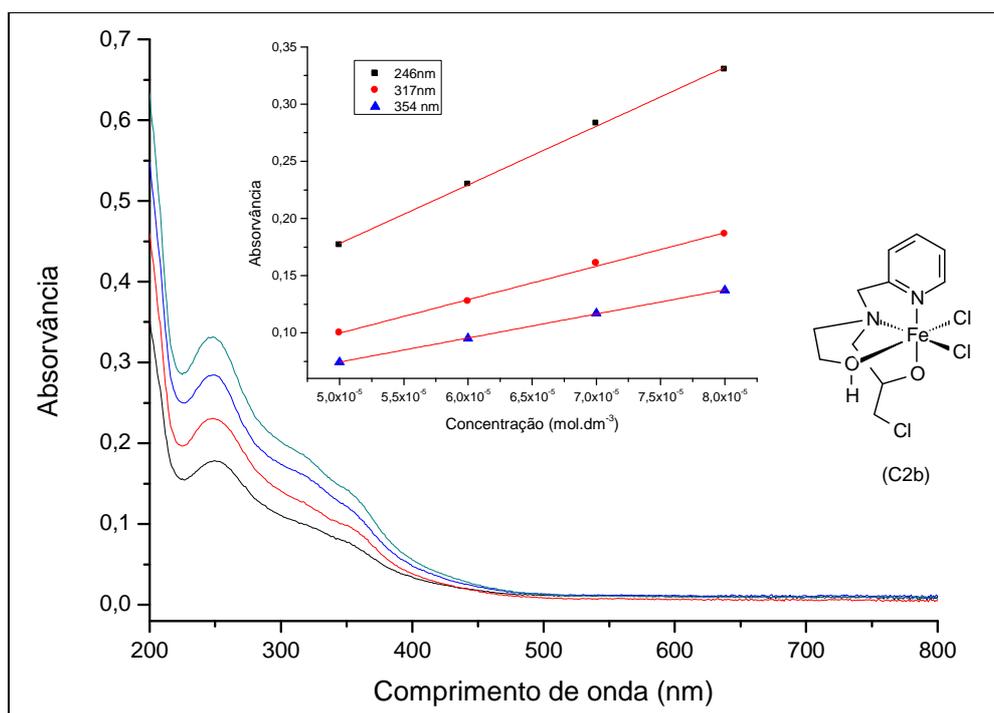


Figura 36. Espectro eletrônico do complexo C2b obtido em acetonitrila nas concentrações $5,0 \times 10^{-5}$; 6×10^{-5} ; 7×10^{-5} e $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 246, 317 e 354 nm.

O espectro do composto C2c é muito semelhante ao do composto C2b, porém, os coeficientes de absorção molar máximo são levemente mais elevados. Esse efeito hipercrômico, provavelmente, impede a observação do ombro em 317 nm (PAVIA *et al*, 2010), o qual já era pouco intenso no espectro do composto C2b. A banda característica da transição $\pi-\pi^*$ do grupo piridina se apresenta em 245 nm, com valor de ϵ de $8,6 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. O ombro de absorção em 352 nm apresenta ϵ de aproximadamente $3,8 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e pode ser atribuído à transferências de carga ligante-metal entre o cloreto e o metal, Figura 37.

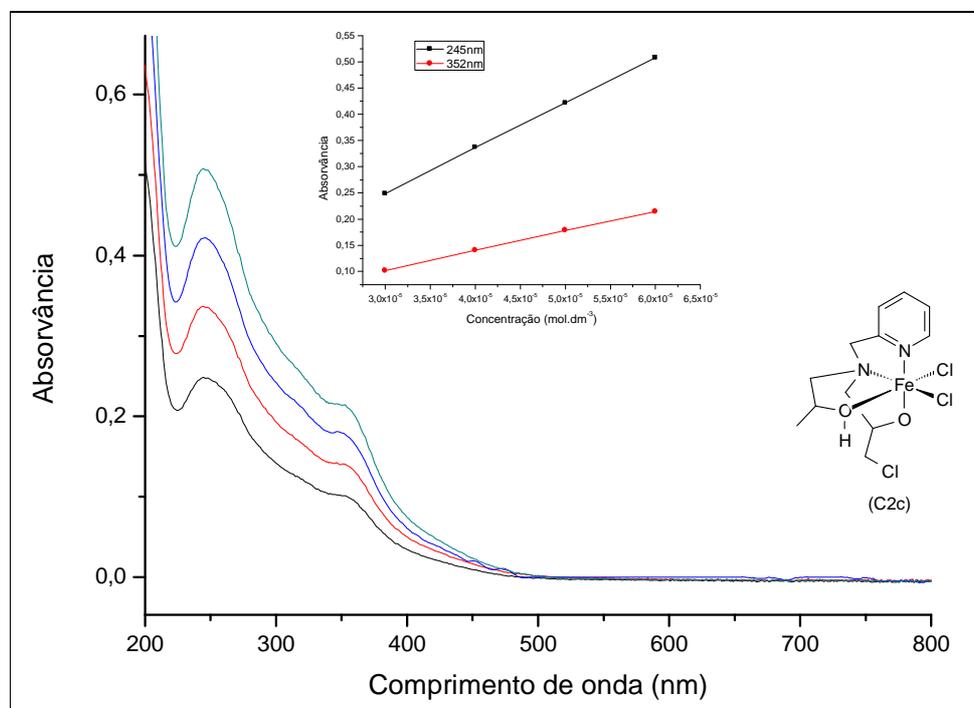


Figura 37. Espectro eletrônico do complexo C2c obtido em acetonitrila nas concentrações $3,0 \times 10^{-5}$; 4×10^{-5} ; 5×10^{-5} e 6×10^{-5} mol.dm⁻³. Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 245 e 352 nm.

O espectro do composto C2f apresenta três bandas. Uma banda intensa de absorção em 245 nm, característica da transição $\pi-\pi^*$ intraligante do grupo piridina, com valor de ϵ de $8,0 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. As outras duas bandas, uma em 302 e outra em 356 nm, com valores de ϵ , respectivamente, de $4,8 \cdot 10^3$ e $3,9 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, podem ser atribuídas à transferências de carga ligante-metal entre o cloreto e o metal, Figura 38.

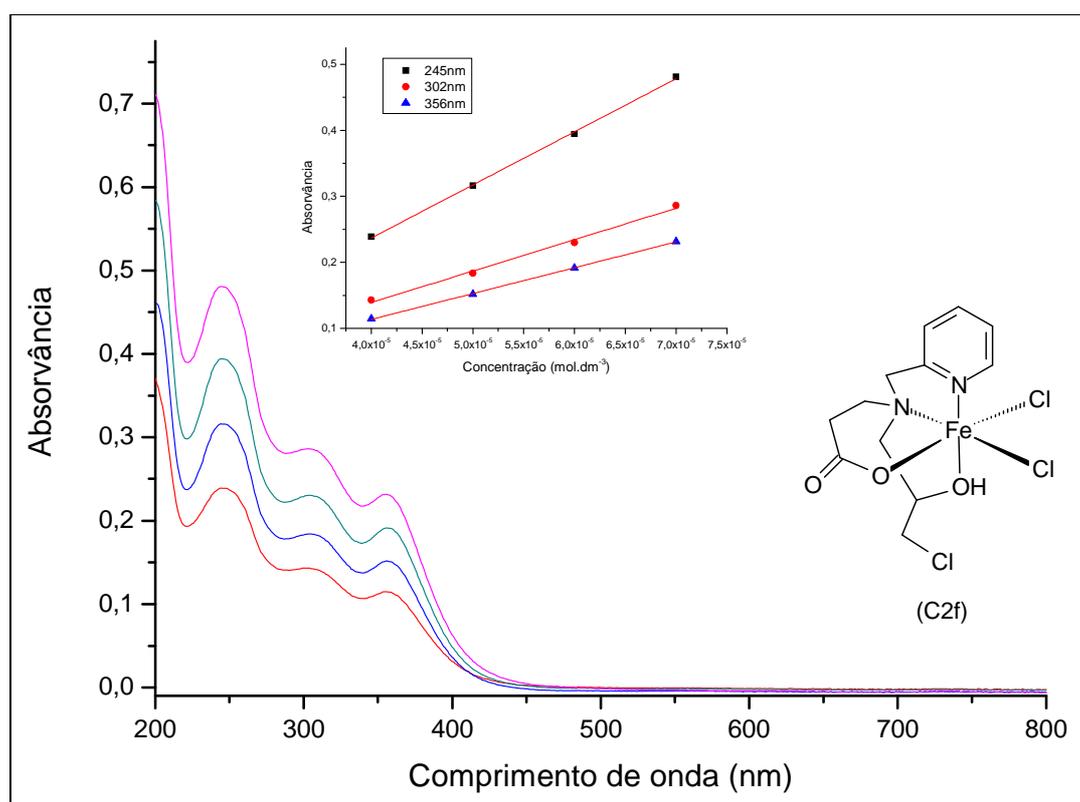


Figura 38. Espectro eletrônico do complexo C2f obtido em acetonitrila nas concentrações $4,0 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$ e $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Em destaque, curva das Concentrações vs Absorvâncias em 245, 302 e 356 nm.

Os dados da espectroscopia eletrônica dos complexos sintetizados e dos compostos já relatados na literatura são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Dados de espectroscopia eletrônica dos complexos dos grupos C1 e C2 e suas respectivas atribuições.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Atribuição
C1a (RODRIGUEZ <i>et al</i> , 1997).	252	1,86 x 10 ⁴	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	282	9,36 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	376,5	6,18 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C1b (TIREADENTES <i>et al</i> , 2007)	242	8,1 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	309,5	4,4 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	361,5	4,2 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C1c (TIREADENTES <i>et al</i> , 2007)	253,5	7,0 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	259	7,0 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	306,5	3,2 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C1d (TIREADENTES <i>et al</i> , 2008)	248,5	7,0 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	314	4,1 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	362	3,4 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C1e	271	1,7 x 10 ⁴	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	307	1,0 x 10 ⁴	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III} e/ou TC fenolato \rightarrow Fe ^{III}
	533	3,7 x 10 ³	TC fenolato \rightarrow Fe ^{III}
C1f (TIREADENTES <i>et al</i> , 2008)	315	4,6 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	470	8,0 x 10 ²	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C2a (HORN Jr <i>et al</i> , 2010)	253	1,2 x 10 ⁴	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	299	5,5 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	362	3,8 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C2b	246	5,1 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	317	2,9 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	354	2,1 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C2c	245	8,6 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	352	3,8 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
C2e (SILVA <i>et al</i> , 2008).	275	1,0 x 10 ⁴	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	356	5,1 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	578	2,4 x 10 ³	TC fenolato \rightarrow Fe ^{III}
C2f	245	8,0 x 10 ³	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	302	4,8 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}
	356	3,9 x 10 ³	TCLM Cl \rightarrow Fe ^{III}

4.2.4. Análise de condutivimetria dos compostos de coordenação

As medidas de condutividade dos compostos de coordenação foram realizadas em solução de acetonitrila na concentração $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Resultado de condutivimetria em acetonitrila para os complexos dos grupos C1 e C2.

Composto	Condutividade ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Espécie de eletrólito ^a
C1a	9,88	Não eletrólito
C1b	5,25	Não eletrólito
C1c	25,3	Não eletrólito
C1d	36,7	Não eletrólito
C1e	70,6	Não eletrólito
C1f	26,5	Não eletrólito
C2a	134,2	1:1
C2b	18,5	Não eletrólito
C2c	35,7	Não eletrólito
C2e	16,5	Não eletrólito
C2f	14,2	Não eletrólito

^a Atribuição realizada conforme Geary (1971).

Segundo Geary (1971), medidas de condutividades em solução de acetonitrila para complexos de coordenação na concentração $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ com valores entre 120 e $140 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, são aceitáveis para indicar a formação de eletrólito 1:1 em solução. Os valores de condutividade apresentados pelos complexos indicam que todos os complexos, com exceção do C2a, podem ser considerados não eletrólitos, pois possuem condutividade muito abaixo de $120 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ou seja, são compostos neutros em solução. A solução do composto C2a em acetonitrila apresenta condutividade de $134,2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dessa forma, pode-se considerar esse composto como eletrólito do tipo 1:1. Esses resultados corroboram com as propostas estruturais de todos os compostos.

4.2.5 Cristalografia de raios x

Dentre todos os complexos sintetizados, foi possível a obtenção de monocristais dos compostos C1b, C1d, C1e, C1f, C2b e C2c, tendo sido possível a resolução de suas estruturas moleculares por difração de raios X. As estruturas são apresentadas abaixo.

A estrutura molecular obtida por difração de raios X para o composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1b})(\text{Cl})_3] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (C1b), Figura 39, revela uma estrutura mononuclear na qual o íon $\text{Fe}(\text{III})$ apresenta-se hexacoordenado. Uma molécula do ligante L1b se coordena ao centro metálico de maneira tridentada, através do oxigênio do grupo álcool (O4), do nitrogênio amínico (N1) e do nitrogênio piridínico (N2), ocupando uma posição facial do octaédrio. A outra face é ocupada por três íons cloretos (Cl1; Cl2 e Cl3).

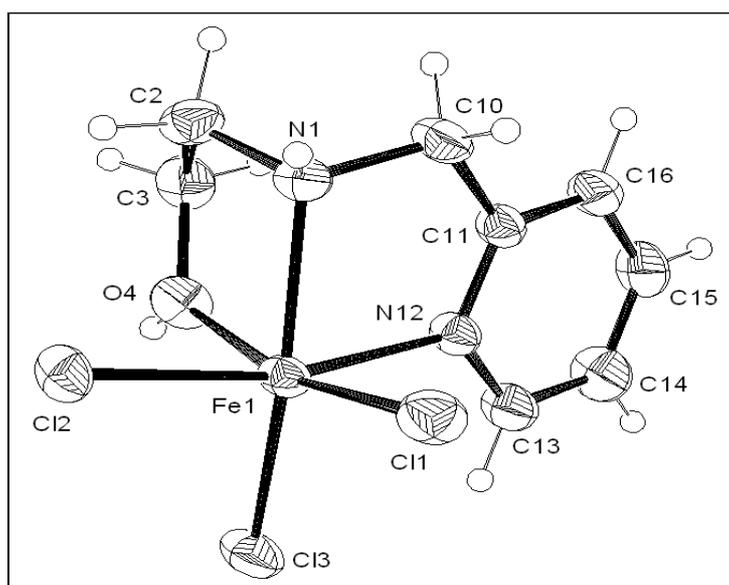


Figura 39. Estrutura de raios X do complexo C1b

Os ângulos de ligação entre o ferro e os pontos de coordenação do ligante L1b, são de 82,72° para as ligações N(12)-Fe(1)-O(4), 77,43° para as ligações N(12)-Fe(1)-N(1) e 74,99° para as ligações O(4)-Fe(1)-N(1), resultando em uma face mais fechada em relação a face ocupada pelos cloretos, pois todos os ângulos são menores de 90°. Os ângulos das ligações que compõe a face dos cloretos são de 94,51° para as ligações Cl(1)-Fe(1)-Cl(2), 96,59° para as ligações Cl(3)-Fe(1)-Cl(2) e de 104,81° para as ligações Cl(3)-Fe(1)-Cl(1). Considerando que o plano equatorial é formado pelos íons cloreto Cl1 e Cl2, pelo oxigênio do grupo álcool (O4) e pelo nitrogênio piridínico (N12), o eixo axial seria formado pelo nitrogênio amínico (N1) e outro íon cloreto (Cl3). A Tabela 29 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para este complexo.

Tabela 29. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1b.

Comprimentos de ligações(Å)		Ângulos de ligações(°)	
Fe(1)-N(12)	2,154(3)	N(12)-Fe(1)-O(4)	82,72(10)
Fe(1)-O(4)	2,158(2)	N(12)-Fe(1)-N(1)	77,43(10)
Fe(1)-N(1)	2,184(3)	O(4)-Fe(1)-N(1)	74,99(10)
Fe(1)-Cl(3)	2,263(9)	N(12)-Fe(1)-Cl(3)	94,82(7)
Fe(1)-Cl(1)	2,268(10)	O(4)-Fe(1)-Cl(3)	87,86(8)
Fe(1)-Cl(2)	2,358(10)	N(1)-Fe(1)-Cl(3)	161,86(8)
		N(12)-Fe(1)-Cl(1)	90,82(8)
		O(4)-Fe(1)-Cl(1)	166,27(7)
		N(1)-Fe(1)-Cl(1)	91,82(8)
		Cl(3)-Fe(1)-Cl(1)	104,81(4)
		N(12)-Fe(1)-Cl(2)	165,73(8)
		O(4)-Fe(1)-Cl(2)	89,17(7)
		N(1)-Fe(1)-Cl(2)	89,16(7)
		Cl(3)-Fe(1)-Cl(2)	96,59(4)
		Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	94,51(4)
		Cl(3)- Fe(1)-O(4)	118,0(2)

A geometria apresentada pelo centro metálico de Fe(III) no complexo C1b é octaédrica distorcida. Os íons cloretos que se encontram *trans* aos átomos O4 (do grupo álcool), N1 (nitrogênio amínico) e N12 piridínico, apresentam respectivamente comprimentos de ligação de 2,268, 2,263 e 2,358 Å. O maior comprimento de ligação Fe(1)-Cl(2) indica um maior efeito *trans* do grupo piridina em relação ao grupo amina e ao grupo álcool (HUHEEY *et al*, 1993).

A distância entre o centro metálico e o nitrogênio piridínico (N12), 2,154 Å, é muito próxima da distância entre o centro metálico e o oxigênio do grupo álcool (2,158 Å), o que sugere que do ponto de vista cristalográfico, o grupo piridínico e o grupo álcool apresentam a mesma basicidade. A longa distância da ligação Fe-O1 (2,158 Å) sugere que o grupo álcool está protonado, tendo em vista que na literatura observam-se distância de ligação Fe-O_{alcóxido} abaixo de 2 Å (SINGH *et al*, 2009). Já a distância Fe-N_{amínico} está na faixa comumente observada em outros complexos de Fe^{III} (RODRIGUEZ *et al*, 1997; HORN Jr *et al*, 2000). A Tabela 30 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo C1b.

Tabela 30. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L1b})(\text{Cl})_3] \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (C1b).

Fórmula empírica	$\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{Cl}_3 \text{Fe N}_2\text{O}$
Peso molecular	314,40
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino, Grupo espacial	Triclínico, P-1
Parâmetros da cela	$a = 7,265(1) \text{ Å}, \alpha = 88,42(1)^\circ$
	$b = 8,981(1) \text{ Å}, \beta = 72,10(1)^\circ$
	$c = 10,026(2) \text{ Å}, \gamma = 86,81(1)^\circ$
Volume da cela	621,50(17) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1,680 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	1,833 mm ⁻¹
F(000)	318
Dimensões do cristal	0,40 x 0,26 x 0,03 mm ³
Intervalo de θ na coleta	2,13 to 25,07°
Intervalo de hkl na coleta	-8<=h<=8, -10<=k<=10, -11<=l<=0
Reflexões coletadas	2352
Reflexões independentes	2212 [R(int) = 0,0286]
Correção de absorção	Psi-scan
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,9471 e 0,5276
Método de refinamento	Matriz completa em F2
Dados / Contenção / Parâmetros	2212 / 0 / 137
GOF	1,061
Índices finais R [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]	R1 = 0,0401; wR2 = 0,1025
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0561; wR2 = 0,1103
Picos máx.e mín.	0,641 e -0,823 e.Å ⁻³

A estrutura obtida pela análise de difração de raios X de monocristal do complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L1d})\text{Cl}_3$ (C1d), Figura 40, apresenta um centro de Fe(III) coordenado de maneira tridentada por uma molécula do ligante L1d através do

oxigênio (O1) do grupo carbonila, do nitrogênio amínico (N2) e do nitrogênio piridínico (N1), formando um plano meridional. O outro plano meridional é formado pela coordenação de três íons cloretos (Cl2; Cl3 e Cl4). Essa forma de coordenação é diferente da forma na qual o ligante L2b se liga ao centro de Fe(III) para formar o complexo C2b, no qual a molécula do ligante se ligou de forma facial (Figura 43).

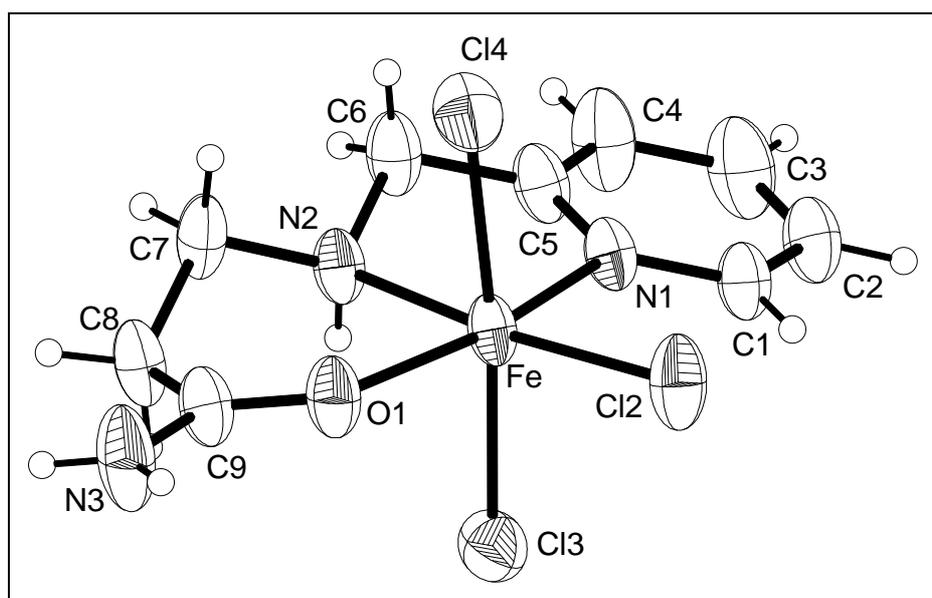


Figura 40. Estrutura de raios X do complexo C1d

As distâncias entre o centro metálico e os pontos de coordenação do ligante L1d são semelhantes, com diferença máxima de 0,12 Å. A distância de ligação entre o nitrogênio piridínico (N1) e o ferro(III) é de 2,151 Å, muito próxima da distância entre o centro metálico e o oxigênio do grupo amida (O1), que é de 2,071 Å. Completando o plano meridional, tem-se a ligação entre o centro metálico e o nitrogênio amínico (N2), com distância de 2,184 Å. A similaridade nas ligações também ocorre no outro plano meridional. As distâncias entre os cloretos e o ferro são, em média, de 2,35 Å, diferindo em no máximo 0,014 Å.

Comparando-se as ligações entre o oxigênio (O4) do grupo álcool do ligante L1b, no complexo C1b, que foi de 2,158 Å, com a observada para o oxigênio (O1) da carbonila do grupo amida do ligante L1d, que foi de 2,071 Å, observamos uma diferença que pode ser atribuída tanto ao fato do oxigênio do grupo amida ser

mais básico que o oxigênio de grupo álcool, do ligante L1b, quanto ao fato de que no composto C1d, o oxigênio compor um anel de seis membros (Fe-N2-C7-C8-C9-O1), enquanto que no composto C1b o anel é de cinco membros (Fe1-N1-C1-C2-O1), que pode gerar uma tensão maior e conseqüentemente, uma ligação mais longa. Além disso, o comprimento de ligação de 2,071 Å é muito próximo do encontrado na literatura (CARVALHO *et al*, 2006-b), 2,001 Å para uma ligação em condições semelhantes.

Os ângulos de ligação entre o ferro e os pontos de coordenação, são de 87,98° para as ligações O(1)-Fe(1)-N(2), muito semelhante ao encontrado na literatura (CARVALHO *et al*, 2006-b), que é de 88,12°. Para as ligações N(2)-Fe(1)-N(1) é de 77,43° e 163,49° para as ligações O(1)-Fe(1)-N(1). Os planos meridionais não são perpendiculares, porém a diferença máxima do ângulo reto é de 3,14°, verificado pelo ângulo formado pelas ligações N(2)-Fe(1)-Cl(4). Esse fato indica uma estrutura distorcida, porém, com uma distorção menor em relação ao composto C1b. A Tabela 31 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para o complexo C1d.

Tabela 31. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1d.

Comprimentos de ligações(Å)		Ângulos de ligações(°)	
Fe(1)-O(1)	2,071(3)	O(1)-Fe(1)-Cl(2)	100,28(9)
Fe(1)-N(2)	2,193(3)	N(2)-Fe(1)-Cl(2)	171,69(9)
Fe(1)-N(1)	2,151(3)	N(1)-Fe(1)-Cl(4)	93,00(10)
Fe(1)-Cl(4)	2,3472(14)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(4)	92,34(5)
Fe(1)-Cl(2)	2,3283(13)	N(1)-Fe(1)-Cl(3)	88,15(10)
Fe(1)-Cl(3)	2,3616(14)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	93,57(5)
		C(9)-O(1)-Fe(1)	132,0(3)
		O(1)-Fe(1)-N(1)	163,49(12)
		N(1)-Fe(1)-N(2)	75,72(12)
		N(1)-Fe(1)-Cl(2)	96,08(9)
		O(1)-Fe(1)-Cl(4)	88,60(10)
		N(2)-Fe(1)-Cl(4)	86,86(11)
		O(1)-Fe(1)-Cl(3)	88,58(10)
		N(2)-Fe(1)-Cl(3)	87,54(11)
		Cl(4)-Fe(1)-Cl(3)	173,82(5)
		O(1)-Fe(1)-N(2)	87,98(12)

Considerando o plano equatorial sendo formado pelos átomos do nitrogênio piridínico (N1), nitrogênio amínico (N2), oxigênio da carbonila (O1) e cloro (Cl2), com comprimento de ligação de 2,151; 2,193; 2,071 e 2,3283 Å, o eixo axial seria composto pelos dois átomos de cloro (Cl3 e Cl4) com comprimentos de ligação respectivamente de 2,3616 e 2,3472 Å. A Tabela 32 apresenta os parâmetros cristalográficos do C1d.

Tabela 32. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe^{III}(L1d)(Cl)₃ (C1d).

Fórmula Empírica	C ₉ H ₁₃ Cl ₃ FeN ₃ O
Peso Molecular	341,42
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Parâmetros de Cella	a = 8,1350(16) Å, α = 90 ° b = 13,453(3) Å, β = 100,59(3) ° c = 12,871(3) Å, γ = 90 °
Volume	1384,7(5) Å ³
Z	4
Densidade Calculada	1,638 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	1,654 mm ⁻¹
F(000)	692
Intervalo de θ na coleta	3,22 para 25,50°
Intervalo de hkl na coleta	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -15<=l<=15
Reflexões Coletadas/Únicas	23351 / 2560 [R(int) = 0,0720]
Completude para θ	25,50 99,6 %
Método de Refinamento	Matriz completa em F ²
Dados / Contenção / Parâmetros	2560 / 0 / 190
GOF	1,104
Índices Finais de R [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0448; wR2 = 0,1166
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0576; wR2 = 0,1273
Picos Máximos e Mínimos	0,585 e -0,887 e.Å ⁻³

A estrutura obtida pela análise de difração de raios X de monocristal do complexo [Fe₂^{III}(μ-CH₃O)₂(L1e)₂Cl₂].4H₂O (C1e), Figura 41, apresenta-se centrossimétrica, contendo um centro de inversão cristalográfico. O composto é formado por dois centros de Fe(III) hexacoordenados. Os centros são unidos por duas pontes μ-alcóxido (O3), decorrente da presença de duas metoxilas desprotonadas. Cada centro metálico é, ainda, coordenado por um cloreto (Cl2), localizado em posição *cis* às pontes μ-alcóxido, e *anti* entre si. Além disso, uma molécula do ligante L1e coordena-se ao centro de ferro de maneira tridentada pelo oxigênio (O2) do grupo fenol desprotonado, do nitrogênio amínico (N1) e do

nitrogênio piridínico (N2), compondo a coordenação de uma das faces do octaedro. Dessa maneira, o nitrogênio piridínico se encontra em posição *cis* ao oxigênio fenólico, com ângulo das ligações (N2)-Fe(1)-(O2) de 90,15°. Os outros ângulos que compõe essa face são de 89,79° para as ligações (O2)-(Fe1)-(N1) e de 75,76° para as ligações (N1)-Fe(1)-(N2), implicando em um anel de cinco membros formado pelo conjunto de átomos (Fe1)-(N1)-(C8)-(C9)-(N2) tensionado. O resultado disso é a distorção imposta ao centro metálico, desviando-se de um octaédro perfeito.

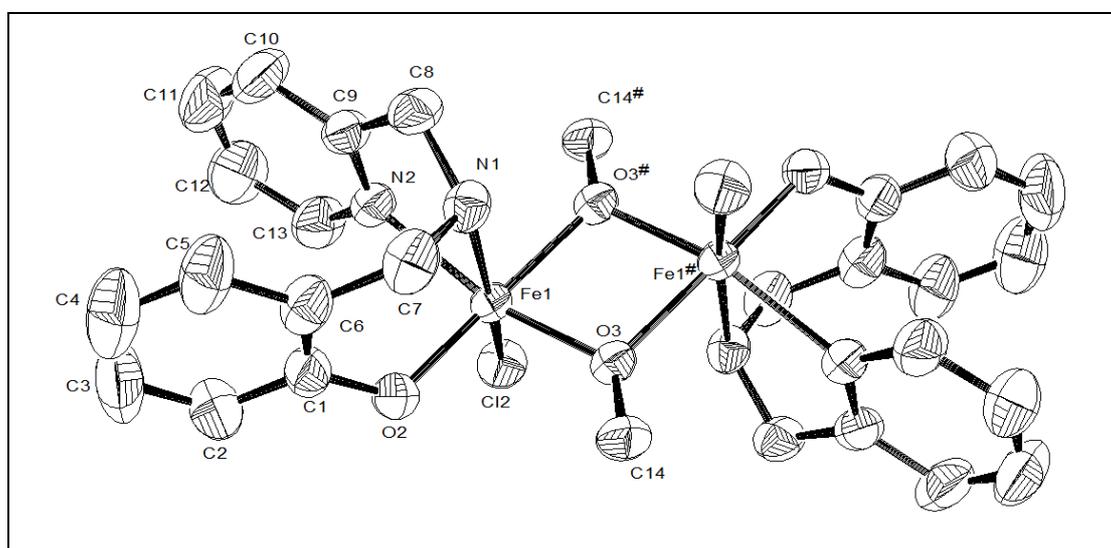


Figura 41. Estrutura de raios X do complexo C1e.

Cada ponte alcóxido se liga aos centros metálicos de maneira assimétrica, porém iguais entre si. A distância de ligação Fe-O(3) *trans* ao nitrogênio piridínico é de 1,957 Å e para a ligação Fe-O *trans* ao oxigênio fenólico é de 2,019 Å. Esses valores são muito próximos a valores relatados para complexos com pontes μ -dimetoxo assimétricas (HORN JR. *et al*, 2000; BALOGH-HERGOVICH *et al*, 2002; VISWANATHAN *et al*, 1998). A assimetria pode ser explicada pelo efeito *trans* diferenciado causado pelo fenol e pela piridina.

O ângulo formado pelas ligações (Fe1)-(O3)-(Fe1)[#] é de 103,12° e o ângulo formado pelas ligações (O3)-(Fe1)-(O3)[#] é de 76,88°, resultando em um anel de quatro membros plano, pois a soma dos ângulos internos é igual a 360°. A

distância entre os átomos de Fe é de 3.115 Å. Essas medidas são próximas às relatadas na literatura para complexos binucleares de ferro(III) com pontes bis alcóxido (HORN Jr., 2000; KURTZ. Jr., 1990). A Tabela 33 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para o complexo C1e.

Tabela 33. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1e.

Comprimentos de ligações(Å)		Ângulos de ligações(°)	
Fe(1)-Cl(2)	2.337(8)	Cl(2)-Fe(1)-O(2)	96.50(5)
Fe(1)-O(2)	1.887(2)	Cl(2)-Fe(1)-O(3)	99.15(5)
Fe(1)-O(3)	1.957(2)	Cl(2)-Fe(1)-N(1)	166.87(5)
Fe(1)-O(3) [#]	2.019(1)	Cl(2)-Fe(1)-N(2)	92.66(5)
Fe(1)-N(1)	2.185(2)	Cl(2)-Fe(1)-O(3)	91.40(5)
Fe(1)-N(2)	2.180(2)	O(2)-Fe(1)-O(3)	98.13(7)
Fe(1)-Fe(1)	3.115(1)	O(2)-Fe(1)-N(1)	89.79(7)
		O(2)-Fe(1)-N(2)	90.15(7)
		O(2)-Fe(1)-Fe(1)	136.85(5)
		O(2)-Fe(1)-O(3)	171.27(7)
		O(3)-Fe(1)-N(1)	91.32(7)
		O(3)-Fe(1)-N(2)	164.67(7)
		O(3)-Fe(1)-Fe(1)	39.14(4)
		O(3)-Fe(1)-O(3) [#]	76.88(6)
		N(1)-Fe(1)-N(2)	75.76(7)
		N(1)-Fe(1)-O(3)	83.23(7)
		N(2)-Fe(1)-O(3)	93.19(7)

Considerando o plano equatorial sendo formado pelos átomos do nitrogênio piridínico (N1), oxigênio fenólico (O2) e os dois oxigênios da metoxilas (O3) e (O3)[#], com comprimentos de ligação, respectivamente de 2,180; 1,887; 1,957 e 2,019 Å, o eixo axial seria composto pelos átomos de cloro (Cl2) e e o nitrogênio piridínico, com comprimentos de ligação respectivamente de 2.3369 e 2.185 Å. A Tabela 34 apresenta os parâmetros cristalográficos do C1e.

Tabela 34. Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2(\text{L1e})_2\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C1e).

Fórmula Empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4$
Peso Molecular	671,18
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Comprimento de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/a$
Parâmetros da cela	$a = 12,720(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$
	$b = 8,3537(17)$ Å, $\beta = 110,60(3)^\circ$
	$c = 14,886(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume	1480,6 (5) Å ³
Z	2
Densidade Calculada	1,505 Mg.m ⁻³
Coefficiente de Absorção	1,200 mm ⁻¹
F(000)	692
Dimensões do cristal	0,55 x 0,36 x 0,13 mm
Intervalo de θ na coleta	3,64 para 25,50°
Intervalo de hkl na coleta	$-9 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 10$, $-15 \leq l \leq 15$
Reflexões Coletadas/Únicas	18722 / 2727 [R(int) = 0.0345]
Completude para $\theta = 25,50$	98,9 %
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,8596 e 0,5581
Método de Refinamento	Matriz completa em F^2
Dados / Contenção / Parâmetros	2727 / 0 / 183
GOF	1,093
Índices Finais de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0283; wR2 = 0,0716
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0412; wR2 = 0,0789
Picos Máximos e Mínimos	0,423 e -0,302 e.Å ⁻³

A estrutura obtida pela análise de difração de raios X de monocristal do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{L1e})_4\text{Cl}_8]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (C1f), apresenta estrutura molecular contendo quatro centros de Fe(III), que estão unidos pelos grupos carboxilato de quatro moléculas do ligante, Figura 42. Cada ligante se coordena ao centro metálico pelo nitrogênio piridínico (N1), pelo nitrogênio amínico (N2) e por um dos oxigênios (O1) do carboxilato compondo um plano meridional, o outro oxigênio (O2) do carboxilato do ligante coordena-se ao outro centro de Fe(III) vizinho, unindo as

unidades monoméricas. O outro plano meridional é completado por dois cloretos (Cl1 e Cl2) e pelo oxigênio (O2)[#] da função carboxilato de uma unidade monomérica vizinha. Cada centro metálico se distancia dos centros adjacentes em 5,412 Å.

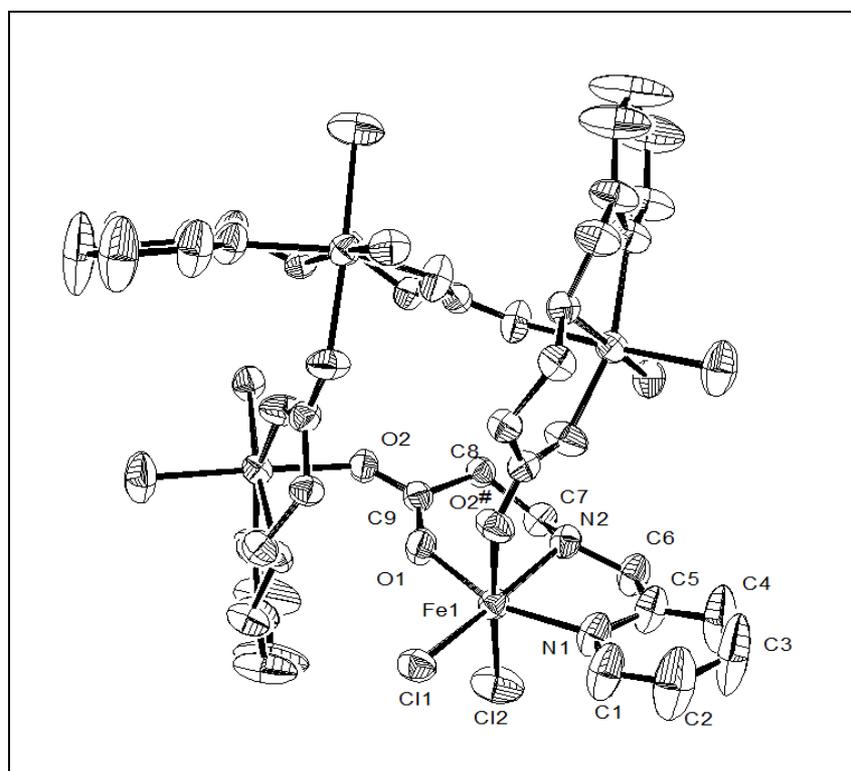


Figura 42. Estrutura de raios X do complexo C1f.

A distância de ligação entre o centro de ferro e o nitrogênio piridínico (N1) é de 2,124 Å e entre o nitrogênio amínico (N2) é de 2,155 Å. Esses valores são cerca de 0,03 Å menores que os valores observados para os mesmos pontos de coordenação nos complexos C1d. A ligação de centro metálico com o oxigênio (O1) do grupo carboxilato é de 1,795 Å, significativamente menor que a ligação entre o oxigênio do grupo amida e o ferro no composto C1d, evidenciando o maior caráter básico do grupo carboxilato frente ao grupo amida.

Os átomos de cloro também apresentam distâncias praticamente iguais, sendo estas menores em relação ao composto C1d, cerca de 2,30 Å em C1f contra 2,32-2,36 Å em C1d. Esse comportamento pode ser justificado pela estrutura tetranuclear de C1f, que possivelmente impõe uma compactação maior à

cada unidade monomérica quando ao composto mononuclear C1d. A Tabela 35 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para o complexo C1f.

Tabela 35. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C1d.

Comprimentos de ligações(Å)		Ângulos de ligações(°)	
Fe(1)-Cl(1)	2,298(7)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	96,60
Fe(1)-Cl(2)	2,299(7)	Cl(1)-Fe(1)-N(2)	173,03
Fe(1)-O(1)	1,795(7)	Cl(1)-Fe(1)-N(1)	100,37
Fe(1)-O(2) [#]	2,164(1)	Cl(1)-Fe(1)-O(2) [#]	83,83
Fe(1)-N(1)	2,124(2)	Cl(1)-Fe(1)-O(1)	95,63
Fe(1)-N(2)	2,155(3)	Cl(2)-Fe(1)-O(1)	96,22
		Cl(2)-Fe(1)-N(2)	90,05
		Cl(2)-Fe(1)-N(1)	93,79
		Cl(2)-Fe(1)-O(2) [#]	177,21
		O(1)-Fe(1)-N(2)	85,69
		O(1)-Fe(1)-N(1)	160,00
		O(1)-Fe(1)-O(2) [#]	86,48
		O(2) [#] -Fe(1)-N(2)	89,43
		O(2) [#] -Fe(1)-N(1)	83,42
		N(2)-Fe(1)-N(1)	77,02

A coordenação do ligante ao metal resulta na formação de dois anéis em cada unidade monomérica. Um anel de cinco membros formado por N(1)-C(5)-C(6)-N(2)-Fe(1), com os ângulos junto ao centro de Fe(III) sendo de 77,2° para as ligações (N2)-(Fe1)-(N1). O outro anel é de seis membros, formado por N(2)-C(7)-C(8)-C(9)-O(1)-Fe(1), tendo o ângulo entre as ligações (N2)-(Fe1)-(O1) de 85,69°. Esses valores são similares aos observados para o complexo análogo C1d e ao complexo similar relatado por Carvalho e colaboradores (2006-b) para um complexo mononuclear com função carboxilato. A Tabela 36 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo C1f.

Tabela 36, Parâmetros cristalográficos do complexo $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{L1f})_4\text{Cl}_2]$ (C1f).

Fórmula empírica	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$
Peso molecular	305,95
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	tetragonal, $I4_1/a$
Parâmetros da cela	$a = 26,884 (4) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
	$b = 26,884 (4) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$
	$c = 7,9783 (4) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume da cela	$5766,2(16) \text{ \AA}^3$
Z	16
Densidade calculada	$1,410(4) \text{ Mg m}^{-3}$
Coeficiente de absorção	$1,404 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2480
Dimensões do cristal	$0,24 \times 0,13 \times 0,08 \text{ mm}^3$
Intervalo de θ na coleta	3,06 to 24,99°
Intervalo de hkl na coleta	$-31 \leq h \leq 31, -31 \leq k \leq 31, -9 \leq l \leq 9$
Reflexões Coletadas/Únicas	25845 / 2520 [R(int) = 0,1204]
Completude para $\theta = 24,99$	99,3 %
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,8960 e 0,7293
Método de Refinamento	Matriz completa em F^2
Dados / Contenção / Parâmetros	2520 / 0 / 149
GOF	1,068
Índices Finais de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0437; wR2 = 0,1085$
Índices R (todos os dados)	$R1 = 0,0879; wR2 = 0,1262$
Picos Máximos e Mínimos	$0,403 \text{ e } -0,316 \text{ e. \AA}^{-3}$

A estrutura molecular obtida por difração de raios X para o composto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L2b})(\text{Cl})_2$ (C2b), Figura 43, apresenta uma estrutura mononuclear composta por um átomo de Fe(III) hexacoordenado. Uma molécula do ligante L2b com a hidroxila do álcool secundário desprotonada se coordena ao centro metálico de

maneira tetradentada, através do oxigênio do grupo álcool primário (O1), do oxigênio do grupo álcool secundário (O2), do nitrogênio amínico (N2) e do nitrogênio piridínico (N1). Dois íons cloreto (Cl2 e Cl3) completam a coordenação do Fe(III).

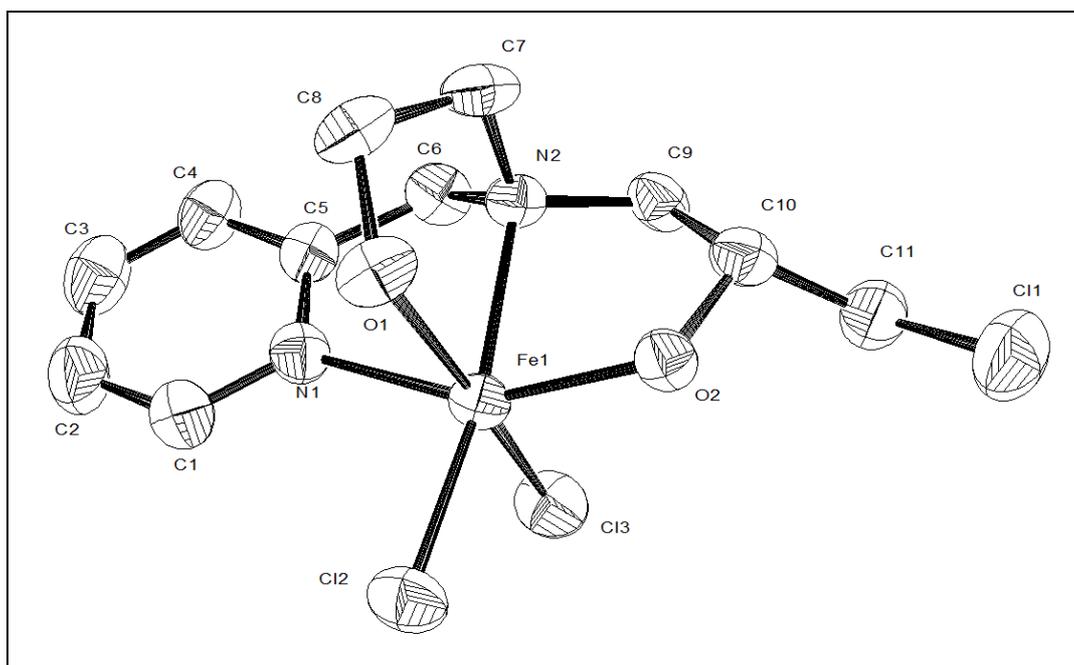


Figura 43. Estrutura de raios X do complexo C2b

Os oxigênios do ligante se ligam ao ferro com distâncias de ligação de 2,080(4) Å para o oxigênio do álcool primário (O2) e de 1,911 Å para o oxigênio do álcool secundário (O1). Essa diferença pode ser explicada pelo fato do oxigênio (O1) estar desprotonado e atuar como uma base mais forte. As distâncias entre o centro metálico e o nitrogênio piridínico (Fe(1)-N(1) = 2,155(3) Å) também é menor que aquela existente entre o centro metálico e o nitrogênio amínico (Fe(1)-N(2) = 2,194 Å, sendo estas distâncias similares àquelas observadas para o complexo C1b.

Os íons cloreto apresentam distâncias de ligações Fe-Cl diferentes, sendo a ligação do íon cloreto posicionado *trans* ao grupo álcool primário, Fe(1)-Cl(3) = 2,303 Å, maior do que aquela apresentada pelo íon cloreto posicionada *trans* ao nitrogênio amínico, Fe(1)-Cl(2) = 2,254 Å. É interessante observar que estas

ligações são menores do que aquelas observadas no composto C1b, o que denota que a acidez de Lewis no composto C2b é maior do que no C1b. A Tabela 37 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para este complexo.

Tabela 37. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação es do complexo C2b.

Comprimentos de ligações (Å)		Ângulos de ligações (°)	
Fe(1)-N(1)	2,155(3)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	98,06(5)
Fe(1)-O(1)	2,080(4)	Cl(2)-Fe(1)-O(1)	88,5(1)
Fe(1)-N(2)	2,194(4)	Cl(2)-Fe(1)-N(2)	167,2(1)
Fe(1)-O(2)	1,911(2)	Cl(2)-Fe(1)-O(2)	103,67(8)
Fe(1)-Cl(2)	2,254(1)	Cl(2)-Fe(1)-N(1)	101,3(1)
Fe(1)-Cl(3)	2,303(1)	Cl(3)-Fe(1)-O(1)	168,0(1)
		Cl(3)-Fe(1)-N(2)	94,2(1)
		Cl(3)-Fe(1)-O(2)	96,21(8)
		Cl(3)-Fe(1)-N(1)	88,1(1)
		O(1)-Fe(1)-N(2)	78,7(1)
		O(1)-Fe(1)-O(2)	91,9(1)
		O(1)-Fe(1)-N(1)	80,8(1)
		N(2)-Fe(1)-O(2)	78,4(1)
		N(2)-Fe(1)-N(1)	75,5(1)
		O(2)-Fe(1)-N(1)	153,8(1)

A coordenação do ligante ao metal resulta na formação de três anéis de cinco membros, com os ângulos de cada anel junto ao centro de Fe(III) sendo de 75,5° para as ligações (N2)-(Fe1)-(N1), de 78,5° para as ligações (N2)-(Fe1)-(O1), valores próximos aos observados para complexo análogo C1b, e de 79,0° para as ligações (O2)-(Fe1)-(N2), Esses valores diferem significativamente de 90°. Dessa forma, podemos inferir que o ligante impõe uma distorção ao centro metálico, fazendo com que a geometria de coordenação desvie de um octaédrio perfeito. A Tabela 38 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo C2b.

Tabela 38. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe^{III}(L2b)(Cl)₃ (C2b).

Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₃ FeN ₂ O ₂
Peso molecular	370,46
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
Parâmetros da cela	a = 8,5619(17) Å, α = 106,30(3)°
	b = 8,8635(18) Å, β = 110,16(3)°
	c = 11,105(2) Å, γ = 95,13(3)°
Volume da cela	742,9(3) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1,656 Mg m ⁻³
Coefficiente de absorção	1,552 mm ⁻¹
F(000)	378
Dimensões do cristal	0,25 x 0,22 x 0,07 mm ³
Intervalo de θ na coleta	3,17 à 27,47 °
Intervalo de hkl na coleta	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 14
Reflexões Coletadas/Únicas	12078 / 3124 [R(int) = 0,0816]
Completude para θ = 24,99	91,9 %
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,9005 e 0,6995
Método de Refinamento	Matriz completa em F ²
Dados / Contenção / Parâmetros	3124 / 0 / 176
GOF	1,022
Índices Finais de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0452; wR2 = 0,0816
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1167; wR2 = 0,1007
Picos Máximos e Mínimos	0,390 e -0,497 e.Å ⁻³

O composto Fe^{III}(L2c)(Cl)₂ (C2c) apresenta estrutura molecular semelhante ao composto C2b, Figura 44, sendo uma estrutura mononuclear composta por um átomo de Fe(III) hexacoordenado. Assim como no complexo C2b, uma molécula do ligante L2c se coordena ao centro metálico de maneira tetradentada, através

do oxigênio do grupo álcool (O1), do oxigênio do grupo álcool desprotonado (O2), do nitrogênio piridínico (N1) e do nitrogênio amínico (N2), Dois íons cloreto (Cl2 e Cl3) completam a coordenação do Fe(III).

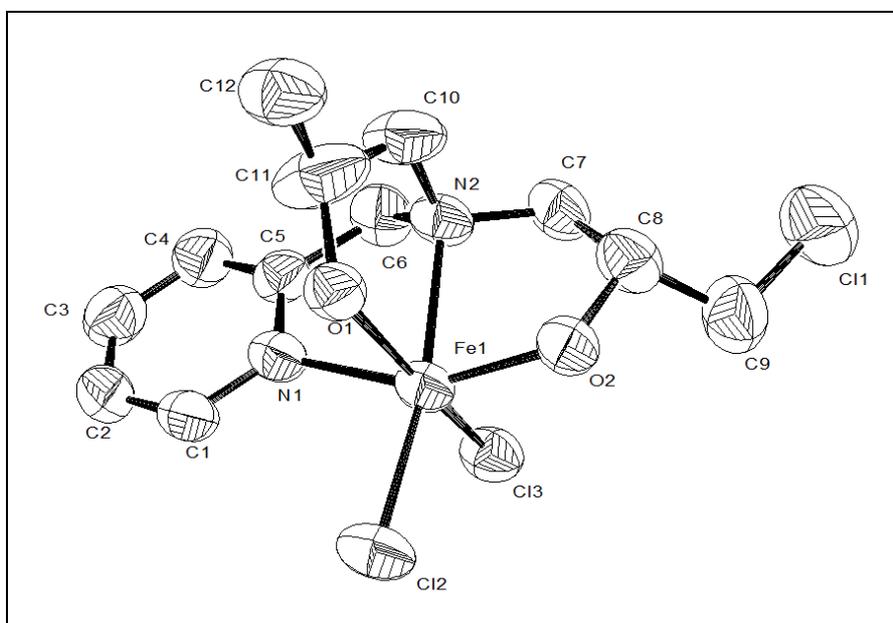


Figura 44. Estrutura de raios X do complexo C2c.

A desprotonação da hidroxila do grupo cloropropanol em detrimento à hidroxila ligada ao carbono C(11), no complexo C2b, e (C8) no complexo C2c, pode ser atribuída à proximidade ao grupo haleto, que por efeito indutivo diminui a basicidade do grupo álcool.

De maneira geral, as distâncias de ligações dos ligantes com Fe(III) são levemente maiores que as ligações equivalentes do complexo C2b. A maior diferença é na ligação Fe(1)-Cl(3), de 0,044 Å. Essa similaridade nas ligações e na forma de coordenação é facilmente justificada pela equivalência química dos ligantes L2b e L2c, que diferem entre si em apenas um grupo metila. A Tabela 39 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligação observados para este complexo.

Tabela 39. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do complexo C2c.

Comprimentos de ligações(Å)		Ângulos de ligações(°)	
Fe(1)-N(1)	2,168(4)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(3)	99,03(6)
Fe(1)-O(1)	2,170(4)	Cl(2)-Fe(1)-O(1)	89,5(1)
Fe(1)-N(2)	2,221(5)	Cl(2)-Fe(1)-N(2)	167,6(1)
Fe(1)-O(2)	1,917(4)	Cl(2)-Fe(1)-O(2)	104,9(1)
Fe(1)-Cl(2)	2,274(2)	Cl(2)-Fe(1)-N(1)	99,4(1)
Fe(1)-Cl(3)	2,347(2)	Cl(3)-Fe(1)-O(1)	167,4(1)
		Cl(3)-Fe(1)-N(2)	92,2(1)
		Cl(3)-Fe(1)-O(2)	96,3(1)
		Cl(3)-Fe(1)-N(1)	87,5(1)
		O(1)-Fe(1)-N(2)	78,7(2)
		O(1)-Fe(1)-O(2)	90,3(2)
		O(1)-Fe(1)-N(1)	82,0(2)
		N(2)-Fe(1)-O(2)	78,9(2)
		N(2)-Fe(1)-N(1)	75,8(2)
		O(2)-Fe(1)-N(1)	154,5(2)

Assim como para o complexo C2b, no complexo C2c a formação dos três anéis de cinco membros, com os ângulos de cada anel no ponto de coordenação com o centro de Fe(III) sendo significativamente menores que 90°, impõe uma distorção, fazendo com que a geometria de coordenação do Fe(III) desvie de um octaédro perfeito. Além disso, a distância de ligação Fe(1)-O(1), de 2,170 Å, é maior que a mesma ligação no composto C2b, que é de 2,080 Å. Isso indica que o grupo metila, ligado ao oxigênio O(1), oferece impedimento estérico, ocasionando o alongamento na ligação Fe(1)-O(1) observado. A Tabela 40 apresenta os parâmetros cristalográficos do complexo C2c.

Tabela 40. Parâmetros cristalográficos do complexo Fe^{III}(L2c)(Cl)₂ (C2c).

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₃ FeN ₂ O ₂
Peso molecular	384,48
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclinic, P2 ₁ /n
Parâmetros da cela	a = 8,9884(18) Å, α = 90°
	b = 9,0931(18) Å, β = 97,99(3)°
	c = 20,532(4) Å, γ = 90°
Volume da cela	1661,9 (6) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,537 Mg m ⁻³
Coeficiente de absorção	1,391 mm ⁻¹
F(000)	788
Dimensões do cristal	0,29 x 0,14 x 0,12 mm ³
Intervalo de θ na coleta	3,17 à 27,47 °
Intervalo de hkl na coleta	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexões Coletadas/Únicas	24273 / 2888 [R(int) = 0,1244]
Completeness para θ = 24,99	98,9 %
Fatores de transmissão máx. e mín.	0,8509 e 0,6885
Método de Refinamento	Semi-empíricos de equivalentes
Dados / Contenção / Parâmetros	2888 / 0 / 185
GOF	1,034
Índices Finais de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0622; wR2 = 0,1560
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1296; wR2 = 0,1801
Picos Máximos e Mínimos	0,791 e -0,547 e.Å ⁻³

4.2.6. Caracterização Eletroquímica dos compostos de Coordenação

Tendo em vista que alguns dos compostos sintetizados neste trabalho já tiveram os seus dados eletroquímicos descritos na literatura, os mesmos não tiveram seus comportamentos eletroquímicos estudados, sendo que os dados relativos a tais compostos são apresentados na Tabela 41. Os compostos inéditos foram avaliados eletroquimicamente, sendo os mesmos descritos abaixo.

Tabela 41. Resultados das análises de voltamogramas cíclicos ou de diferencial de pulso dos complexos obtidos ou relatados na literatura dos grupos C1 e C2.

Complexos	$E_{1/2}$ vs ENH (mV) ^a	ΔE_p (mV)	atribuição
C1a (CARVALHO <i>et al</i> , 2006)	+63	191 (vs ΔE_p Fc = 100)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C1b (TIRADENTES <i>et al</i> , 2007)	+90	96 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ^{III} /Fe ^{II} reversível
C1c (TIRADENTES <i>et al</i> , 2007)	+53	128 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C1d (TIRADENTES <i>et al</i> , 2008)	-9	139 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C1e	-360 E _{pa} = (a) -0,086 V e (b) 0,098 V ^b	218 (vs ΔE_p Fc = 111)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C1f (TIRADENTES <i>et al</i> , 2008)	+31	107 (vs ΔE_p Fc = 86)	Fe ₄ ^{III} /Fe ₃ ^{III} Fe ^{II} Quasi reversível
C2a (HORN Jr <i>et al</i> , 2010)	+312 ^c	138 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ₃ ^{III} Fe ^{II} /Fe ₂ ^{III} Fe ₂ ^{II} Quasi reversível
C2b	+11	211 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C2c	+9	130 (vs ΔE_p Fc = 96)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível
C2e (SILVA <i>et al</i> , 2008)	+8	222 (vs ΔE_p Fc = 81)	Fe ^{III} /Fe ^{II} irreversível
C2f	-290	214 (vs ΔE_p Fc = 104)	Fe ^{III} /Fe ^{II} Quasi reversível

^a $E_{1/2}$ versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH) referenciado pelo padrão ferroceno (Fc); ^b potenciais anódicos ^c Potencial obtido a partir do voltamograma diferencial de pulso.

A avaliação do comportamento eletroquímico dos compostos C1e, C2b, C2c e C2f foi realizada através das técnicas de voltametria cíclica. A técnica de diferencial de pulso foi utilizada, quando necessário, para obter os valores dos potenciais catódicos e anódicos dos processos com maior exatidão.

O voltamograma cíclico do complexo C1e, Figura 45, apresentou um único par redox, com $E_{1/2}$ de $-0,360\text{ V}$ *versus* e diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p), de $0,218\text{ V}$. Contudo, o perfil de sinais esperado para um complexo binuclear seria de dois pares redox. Esse comportamento pode ser atribuído à uma possível fragmentação da estrutura binuclear de parte das moléculas, resultando em outras espécies e ocasionando o surgimento de mais sinais de oxidação. Isso justifica a observação de dois picos anódicos em (a) - $0,086\text{ V}$ e (b) $0,098\text{ V}$.

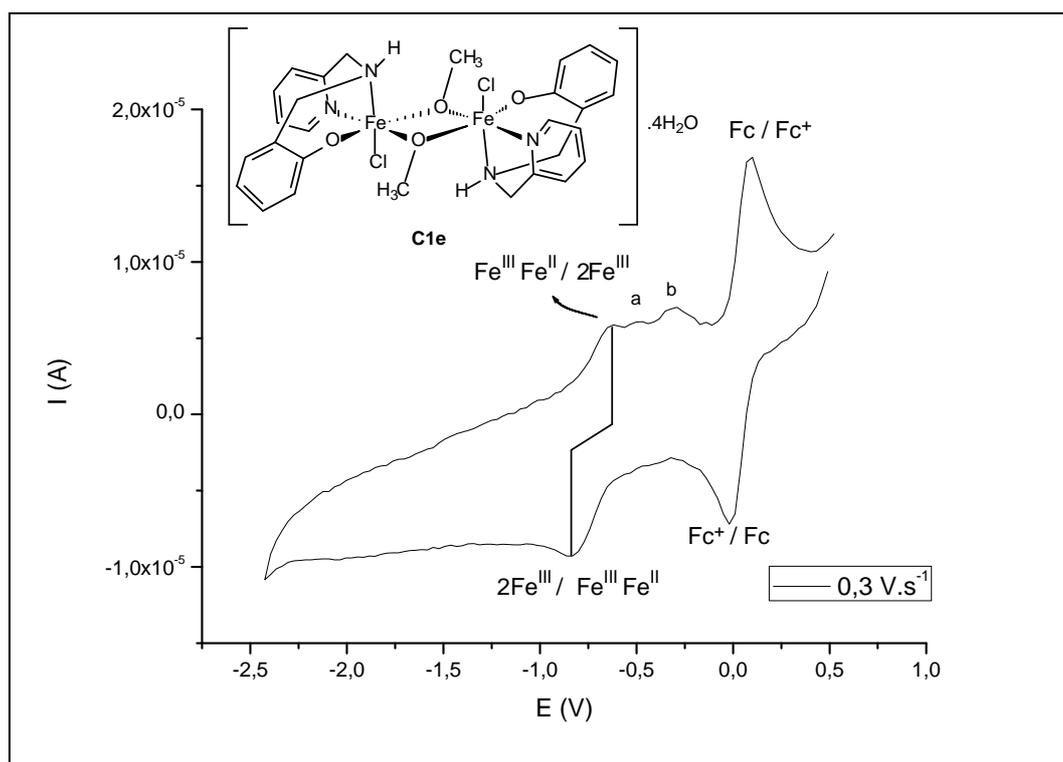


Figura 45. Voltamograma cíclico do composto C1e. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag-AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio $0,1\text{ mol, dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN . No texto, os potenciais são apresentados *versus* ENH.

O composto C1e apresenta o centro de ferro com menor potencial de redução dentre os complexos do grupo 1. Segundo Mukhopadhyay e colaboradores (2004), ligantes ricos em nitrogênio são adequados à estabilização de íons metálicos de baixo estado de oxidação, uma vez que bases contendo nitrogênio possuem caráter mais “macio”² que bases contendo oxigênio, Isso justifica o baixo valor do potencial de redução, uma vez que o composto C1e apresenta os centros metálicos coordenado por 3 átomos de oxigênio. Dessa forma, podemos correlacionar o decréscimo do potencial de redução do centro de ferro ao aumento de grupos coordenantes com caráter mais “duro”². Com base nos potenciais de meia onda para os processos redox dos centro de ferro, a capacidade de estabilizar o núcleo de ferro(II) decrescem na seguinte ordem: C1b > C1a > C1c > C1f > C1d > C1e.

O voltamograma cíclico do complexo C2b obtidos nas velocidades de 200, 250, 300 e 350 mV,s⁻¹, Figura 46, apresenta apenas um processo redox, com $E_{1/2}$ de +0,011 V *versus* ENH. A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) é de 0,211 V, menor que o ΔE_p do ferroceno (0,096 V), indicando um processo reversível. A observação de apenas um par redox atribuído ao centro de ferro é esperado para complexos mononucleares. O resultado obtido suporta a atribuição feita pela análise elementar de CHN e confirma a estrutura molecular obtida pela cristalografia de raio x,

² Caráter “mole” e “duro” segundo definição de Pearson (1963).

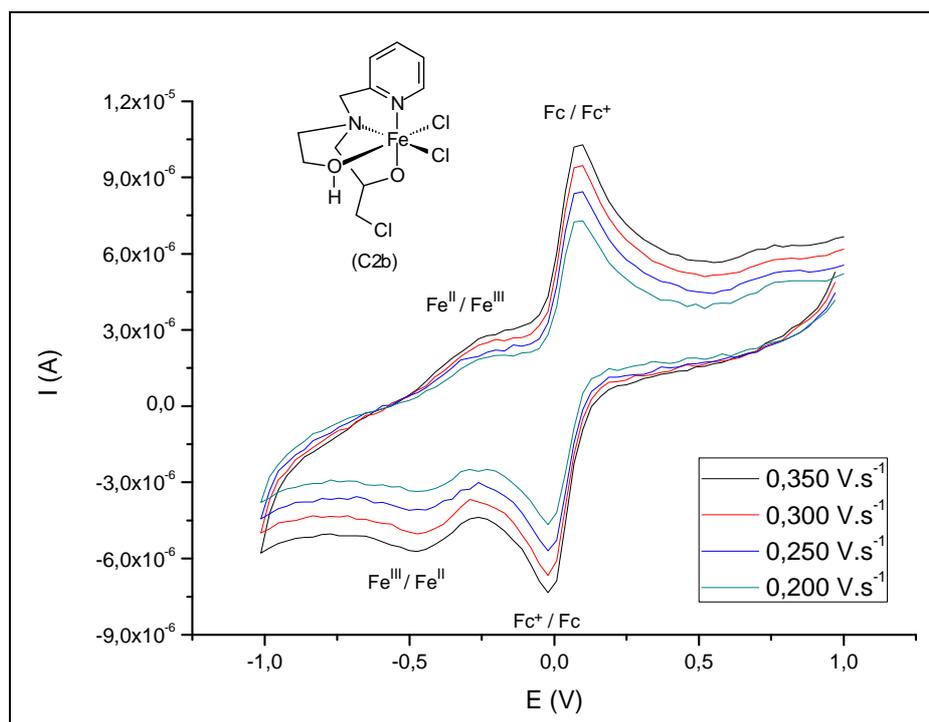


Figura 46. Voltamograma cíclico do complexo C2b.

Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag-AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio 0,1 mol, dm⁻³; solvente: CH₃CN. No texto, os potenciais são apresentados *versus* ENH.

Os voltamogramas cíclicos do complexo C2c, obtidos nas velocidades de 125, 150, 175 e 200 mV, s⁻¹ (Figura 47(a)), apresentam um sinal redox intenso e outro de baixa intensidade. O sinal intenso exibe $E_{1/2}$ de +0,009 V vs ENH, valor similar ao encontrado para o composto C2b (+0,010 V), O ΔE_p de 0,130 V indica um processo *quasi* reversível. O segundo processo, mais deslocado para o potencial negativo, com $E_{1/2}$ de -0,820 V (vs ENH), não é esperado para o complexo de ferro mononuclear C2c. Esse sinal eletroquímico pode ser atribuído à formação de uma espécie dimérica, em equilíbrio com o monômero em solução. Dessa forma, os resultados obtidos suportam a atribuição de fórmula molecular feita pela análise elementar de CHN e confirmam a estrutura obtida pela cristalografia de raio X.

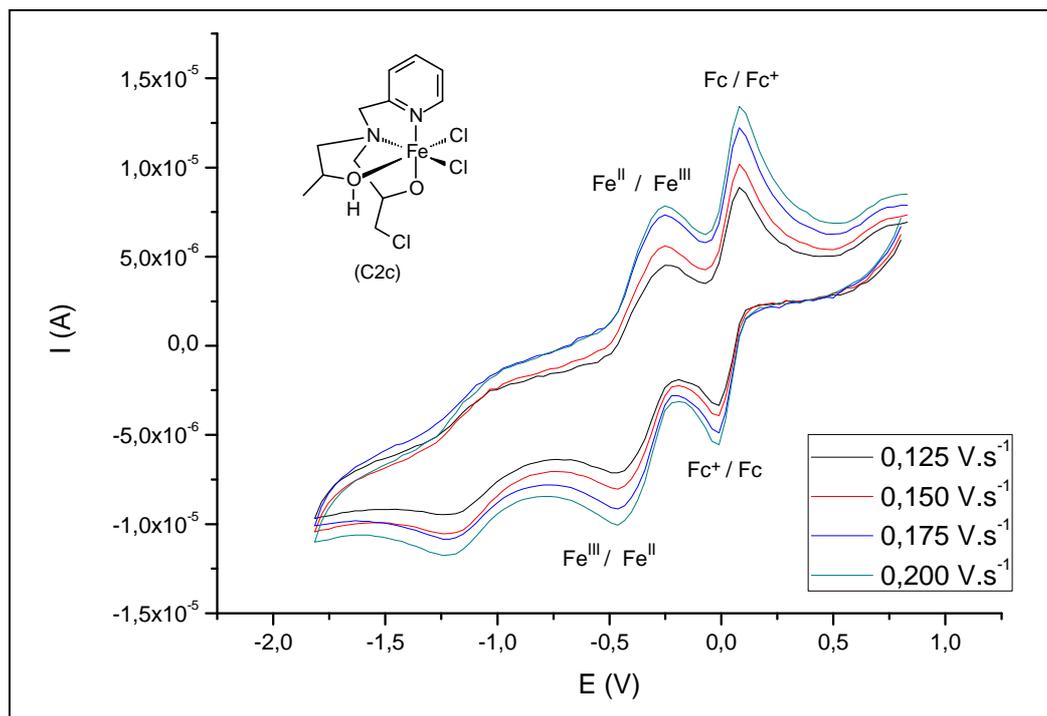


Figura 47. Voltamograma cíclico do complexo C2c.

Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag-AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol, dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN . No texto, os potenciais são apresentados *versus* ENH.

O voltamograma cíclico do complexo C2f, Figura 48, apresenta apenas um processo redox bem definido. Esse resultado suporta a atribuição de estrutura molecular de um complexo mononuclear, realizada com base na análise elementar de CHN. Os voltamogramas cíclicos desse complexo foram obtidos nas velocidades de 125; 150; 175 e 200 mV, s^{-1} . O $E_{1/2}$ desse complexo foi de $-0,290 \text{ V}$ vs ENH (o menor dentre os do grupo 2), indicando uma baixa acidez do centro metálico. O ΔE_p é de $0,214 \text{ V}$, indicando um processo *quasi* reversível (ΔE_p do ferroceno de $0,104 \text{ V}$),

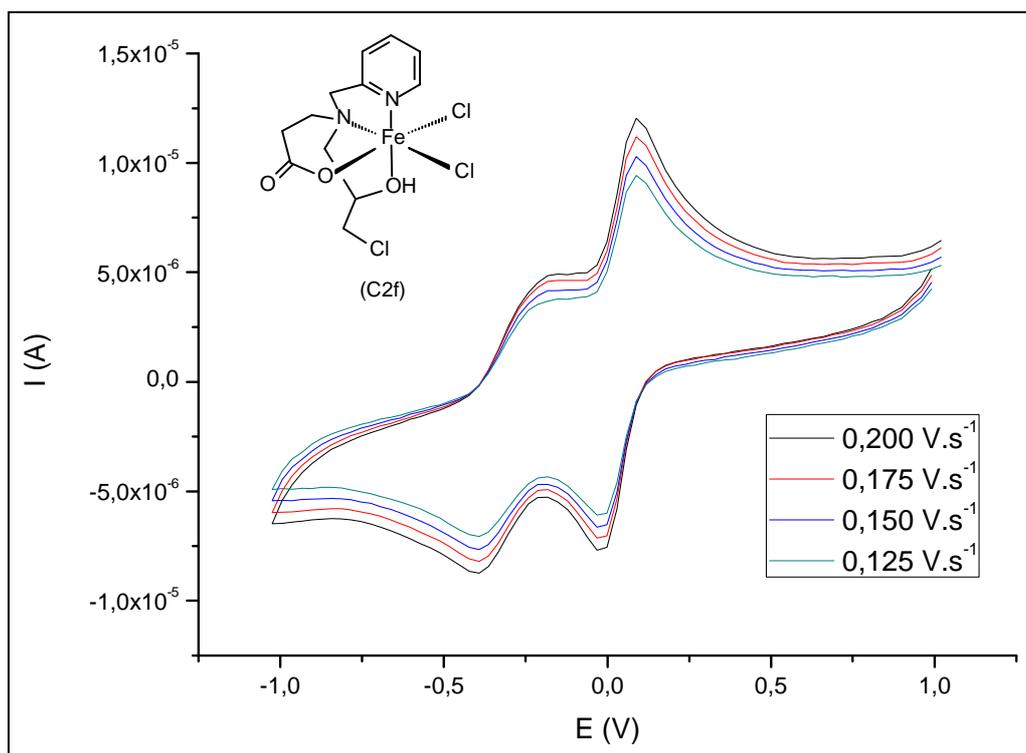


Figura 48. Voltamograma cíclico do complexo C2f, Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referência: Ag-AgCl; contra-eletrodo: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol, dm}^{-3}$; solvente: CH_3CN .

Estruturalmente, os complexos do grupo 2 diferem entre si em um grupamento substituinte do nitrogênio amínico do ligante, o qual pode ser uma piridina (C2a), hidroxila primária (C2b) ou secundária (C2c), fenol (C2e) e carboxilato (C2f). Com base nos potenciais de meia onda para os processos redox dos centro de ferro, que decrescem na seguinte ordem: $\text{C2a} > \text{C2b} \approx \text{C2c} \approx \text{C2e} > \text{C2f}$, podemos inferir que a capacidade de estabilizar o núcleo de ferro(II) por um dado átomo coordenante é maior para o nitrogênio que para o oxigênio, e ainda maior para hidroxila e fenol que para o carboxilato. O caráter ácido do centro de ferro(III) dos complexos no estado nativo decresce na mesma ordem dos $E_{1/2}$. Isso também pode ser associado ao caráter básico do ligante.

4.3. Atividade catalítica e estudo mecanístico

Nesse item serão discutidos os resultados de avaliação da atividade catalítica e avaliação de via mecanística nas reações de oxidação de hidrocarbonetos cíclicos (cicloexano, cicloexeno e adamandano) catalisadas pelos compostos de coordenação.

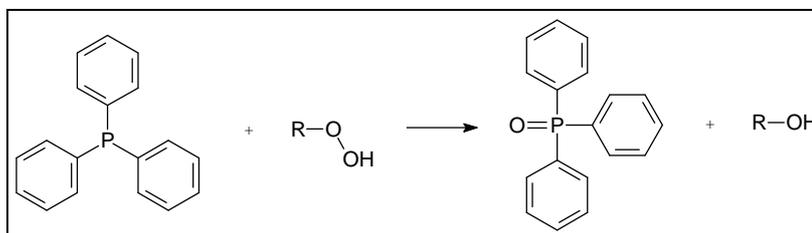
4.3.1. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano

A oxidação do cicloexano (1) pode levar à formação de vários produtos, Esquema 33, página 87. Majoritariamente, observa-se a formação de cicloexanona (2), cicloexanol (3) e hidroperóxido de cicloexila (4), quando o agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (SHUL'PIN, 2001). O hidroperóxido de cicloexila é instável quando exposto a altas temperaturas, como nas condições de análise no GC-FID. Sua decomposição leva à formação, principalmente de cicloexanol e cicloexanona, podendo ocorrer formação de outros produtos em menor quantidade (HEREIJGERS e WECKHUUSEN, 2010).

Este fato pode levar a complicações na quantificação do álcool e da cetona em presença do hidroperóxido correspondente, uma vez que, em uma análise simplificada por cromatografia gasosa, não se consegue chegar a uma determinação de quais são as quantidades de álcool e cetonas que são provenientes diretamente da reação de oxidação ou provenientes da decomposição do hidroperóxido no injetor do cromatógrafo gasoso.

Um método utilizado para resolver esse problema foi desenvolvido por Shul'pin (2001) onde o meio reacional é analisado por cromatografia gasosa, antes e depois do tratamento com trifenilfosfina. A trifenilfosfina reduz

quantitativamente alquiperóxidos orgânicos ao seu álcool correspondente (HIAT *et al*, 1971), Esquema 36.



Esquema 36. Reação de redução de alquiperóxidos orgânicos ao álcool correspondente,

Assim, o perfil dos produtos de oxidação, obtidos antes e depois da reação com a trifenilfosfina fornece subsídios adequados para uma interpretação das quantidades de álcool, cetona e hidroperóxido decorrentes da reação catalisada. A Figura 49 ilustra esse método.

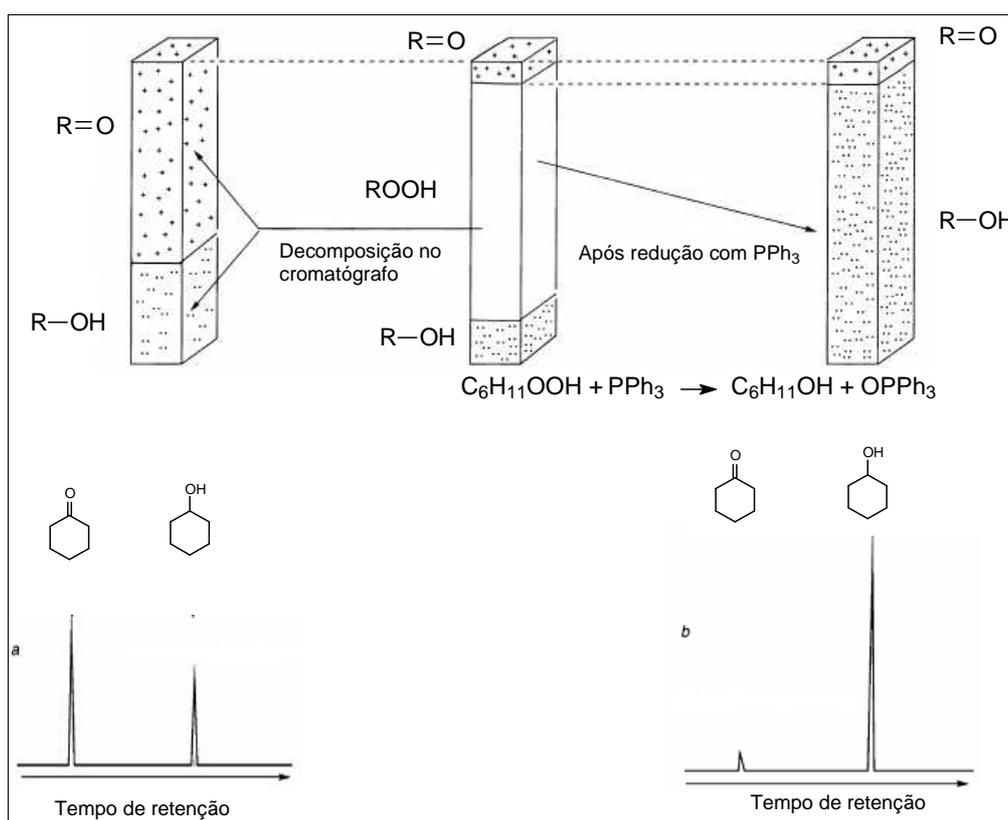


Figura 49. Metodologia para estimar a quantidade de hidroperóxidos, cetonas e alcoóis Adaptado de Shul'pin (2001).

A análise antes da adição de trifetilfosfina fornece: 1) a razão de área³ resultante de cicloexanona decorrente da soma do produto da oxidação do cicloexano (A_c) mais a do produto da decomposição (A_{cd}) do hidroperóxido de cicloexila ($A_{\text{cetona-1}} = A_c + A_{cd}$); e 2) a razão de área resultante de cicloexanol decorrente da soma do produto da oxidação (A_a) do cicloexano mais a do produto da decomposição (A_{ad}) do hidroperóxido de cicloexila ($A_{\text{álcool-1}} = A_a + A_{ad}$).

A análise após a adição da trifetilfosfina fornece a razão de área de cetona formada exclusivamente pela reação de oxidação do cicloexano ($A_{\text{cetona-2}} = A_c$) a razão de área de um somatório das quantidades de cicloexanol (A_a) e de hidroperóxido de cicloexila (A_h) (este último reduzido à cicloexanol antes da análise) ($A_{\text{álcool-2}} = A_a + A_h$).

A Figura 50 ilustra uma análise cromatográfica típica dos produtos de oxidação do cicloexano.

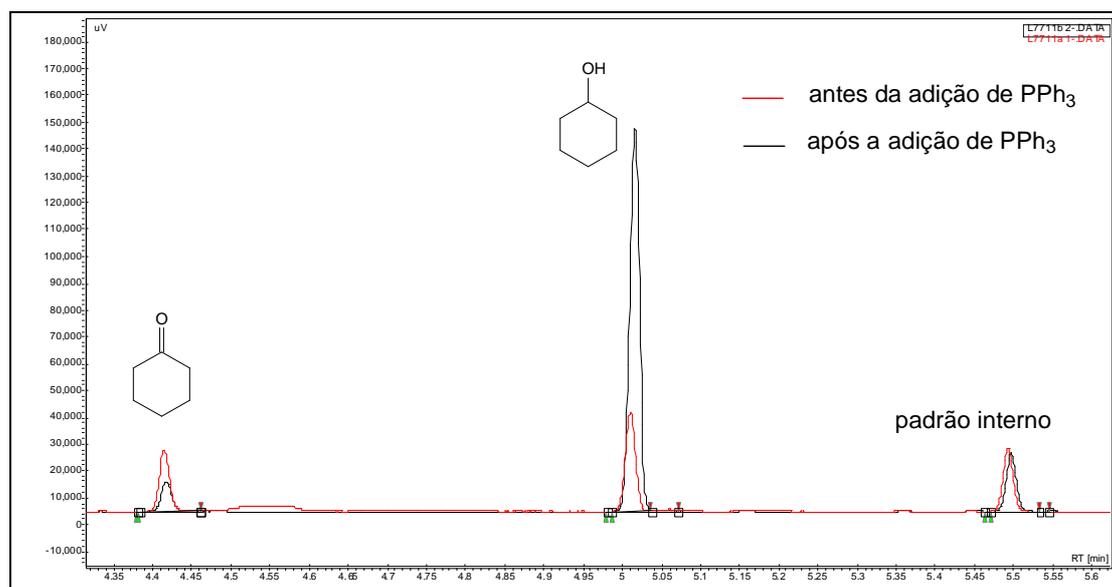


Figura 50. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do cicloexano (1).

Para determinar a quantidade de álcool e hidroperóxido de alquila, é necessário conhecer a razão de decomposição do hidroperóxido de alquila

³ A razão de área entre o a área do composto e a área do padrão interno (método da padronização interna) é utilizada para eliminar erros analíticos devido a injeção de pequenos volumes em uma análise por cromatografia gasosa (COLLINS *et al*, 1997; SKOOG *et al*, 2002)

($R_{\text{álcool/cetona}} = A_{\text{ad}} / A_{\text{cd}}$) nas condições de análise. A análise cromatográfica de uma solução de hidroperóxido de alquila forneceu razão de decomposição 0,9. Diante disso, podemos usar as seguintes expressões para obter as quantidades de cicloexanona, cicloexanol e hidroperóxido de cicloexila decorrente das reações catalisada:

$$\text{Razão de área de cicloexanona} = \boxed{A_{\text{cetona-2}} = A_c}$$

$$\text{Razão de área de cicloexanona decorrente da decomposição de hidroperóxido} = \boxed{A_{\text{cd}} = A_{\text{cetona-2}} \cdot \frac{A_{\text{cetona-1}}}{A_{\text{cetona-2}}}}$$

$$\text{Razão de área de cicloexanol decorrente da decomposição de hidroperóxido} = \boxed{A_{\text{ad}} = A_{\text{cd}} \cdot 0,9}$$

$$\text{Razão de área de hidroperóxido de cicloexila} = \boxed{A_h = A_{\text{cd}} + A_{\text{ad}}}$$

$$\text{Razão de área de cicloexanol} = \boxed{A_a = A_{\text{álcool-2}} - A_h}$$

A concentração de cada espécie na amostra do meio reacional é obtida pela correlação da razão de área da espécie analisada pela expressão resultante da curva analítica (item 3.4.1).

$$[\text{cicloexanol}] = 0,01343 \text{ mol.dm}^{-3} (A_a) - 0,000126 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[\text{cicloexanona}] = 0,01477 \text{ mol.dm}^{-3} (A_c) + 0,000141 \text{ mol.dm}^{-3}$$

A Tabela 42 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexano utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.

Tabela 42. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H ₂ O ₂	Rendimento (%) ^a				Razão cicloexanol/ cicloexanona	TON ^b
		 (2)	 (3)	 (4)	total		
C1a	1000	1,13	2,34	7,78	11,25	2,08	4,69
	100	3,19	3,86	4,25	11,30	1,21	4,71
C1b	1000	1,07	0,00	7,44	8,52	0,00	3,55
	100	2,90	2,54	6,24	11,69	0,88	4,87
C1c	1000	0,80	0,03	5,74	6,57	0,03	2,74
	100	2,21	2,74	5,38	10,32	1,24	4,30
C1d	1000	1,08	0,48	9,19	10,74	0,45	4,48
	100	1,85	2,44	4,36	8,66	1,32	3,61
C1e	1000	0,04	0,09	0,95	1,08	2,15	0,45
	100	3,23	2,65	10,23	16,10	0,82	6,71
C1f	1000	0,68	0,04	6,15	6,87	0,07	2,86
	100	1,47	3,92	3,34	8,73	2,66	3,64

^a Rendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante, Rendimento = ([cicloexanona]+[cicloexanol]+[hidroperóxido de cicloexila]) / [H₂O₂]₀. Os resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata, ^b TON = número de *turnover*, TON calculado através da razão entre a quantidade de matéria de produtos pela quantidade de matéria de catalisador, TON máximo = 41,7.

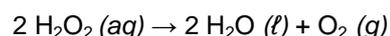
De maneira geral, observamos que a diminuição da quantidade de oxidante eleva o rendimento das reações catalisadas pelos compostos do grupo 1. A única exceção são as reações catalisadas pelo complexo C1d.

O composto C1e teve sua eficiência catalítica elevada significativamente, com TON de 0,45 para a reação com 1000 equivalente de H₂O₂ e TON de 6,71 para a reação com 100 equivalente de H₂O₂. Esse fato pode ser atribuído à uma ação do oxidante (H₂O₂) sobre o catalisador, maior na condição de 1000 equivalente de H₂O₂ que na condição de 100 equivalente, promovendo uma degradação de maior intensidade e reduzindo a ação catalítica do composto C1e em altas concentrações de peróxido. Essa atribuição é ainda mais fundamentada quando observamos os valores obtidos para o composto C1e. A solução reacional contendo o composto C1e, no momento da adição do oxidante, mudança da

coloração azul escura para marrom, indicando que pode estar ocorrendo modificação eletrônica e estrutural, que pode estar degradando o composto. Essa mudança é menos evidente quando a quantidade de peróxido de 100 equivalente é adicionada ao meio, mostrando que nessa condição a degradação do catalisador é menos acentuada. Isso também justifica a elevação significativa de rendimento, de 1,08% para 16,1% observada para a reação catalisada pelo composto C1e em uma condição de maior concentração de oxidante para a de menor concentração.

A atividade catalítica dos compostos do grupo 1, verificada na razão de oxidante de 100 equivalente, exibiu valores de TON entre 3,61 e 6,71, sendo a ordem de atividade catalítica observada: C1e>C1b≈C1a≈C1c>C1f≈C1d. Esses valores são intermediários aos verificados para outros catalisadores relatados por Bruijninx e colaboradores (2011), com TON de 2,73, e NGUYEN e colaboradores (1996), com TON de 9,8, nas mesmas condições de concentração de H₂O₂. Na concentração de 1000 equivalente de H₂O₂, Os valores de TON variaram entre 0,45 e 4,69, sendo a ordem de atividade catalítica observada: C1a≈C1d>C1b>C1c≈C1f>C1e.

Outro ponto a ser considerado é a possibilidade de estar ocorrendo uma reação competitiva de decomposição do peróxido, devido à atividade de catalase que os complexos podem apresentar frente ao peróxido de hidrogênio. Esse fato é relatado por alguns autores (SHUL'PIN *et al*, 2001; WOITISKI *et al*, 2004), que usam essa característica para justificar a baixa atividade catalítica de seu composto na oxidação de hidrocarbonetos. Para os compostos testados aqui, a ação de catalase na decomposição do peróxido de hidrogênio é mais evidente em maiores concentrações de H₂O₂, quando a evolução de gás é visível no início da reação devido a decomposição do peróxido em água e oxigênio.

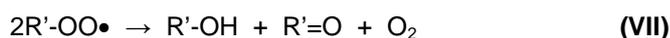


Dessa forma, é esperado que em altas concentrações de peróxido ocorrem tanto degradação do complexo quanto reação paralela de decomposição do

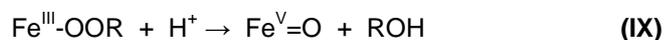
oxidante, o que justifica uma menor eficiência catalítica na condição de 1000 equivalente de H₂O₂.

Outra observação relevante é o aumento do rendimento de cicloexanol, em menores concentrações de oxidante, nas reações catalisadas por todos o complexos do grupo 1. Como consequência, observa-se uma elevação da razão álcool/cetona na reação catalisada pelos compostos C1b, C1c, C1d e C1f. Do ponto de vista mecanístico, esse resultado indica que o sistema tende a migrar de um mecanismo radicalar, que prevê a formação de cicloexanol e cicloexanona em quantidades equimolares (reação **VII**), para o mecanismo que utiliza espécies de ferro de alta valência, que prevê a formação preferencial do cicloexanol (reações **IX** e **XI**).

Etapa do mecanismo radicalar:

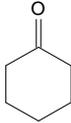
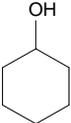
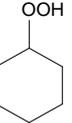


Etapa do mecanismo de alta valência:



A Tabela 43 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexano utilizando H₂O₂ como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.

Tabela 43. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H ₂ O ₂	Rendimento (%) ^a				Razão cicloexanol/ cicloexanona	TON ^b (h ⁻¹)
		 (2)	 (3)	 (4)	total		
C2a	1000	1,54	1,89	10,49	13,92	1,23	5,80
	100	0,74	4,17	2,12	7,02	5,65	2,93
C2b	1000	0,63	0,03	5,54	6,20	0,05	2,59
	100	2,84	1,08	6,78	10,71	0,38	4,46
C2c	1000	0,79	0,13	7,11	8,04	0,17	3,35
	100	2,90	0,22	6,38	9,50	0,08	3,96
C2e	1000	1,10	0,55	9,41	11,06	0,50	4,61
	100	2,21	0,01	6,16	8,37	0,05	3,49
C2f	1000	0,98	0,68	9,98	11,65	0,69	4,85
	100	3,16	1,61	6,65	11,42	0,51	4,76

^aRendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante; Rendimento = ([cicloexanona]+[cicloexanol]+[hidroperóxido de cicloexila]) / [H₂O₂]₀; Os resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata; ^b TON = número de *turnover*, TON calculado através da razão entre a quantidade de matéria de produtos pela quantidade de matéria de catalisador, TON máximo = 41,7.

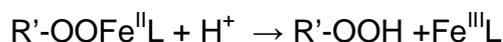
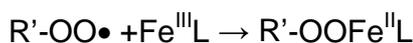
O comportamento catalítico dos compostos do grupo 2, de maneira geral, não apresenta um padrão semelhante aos compostos análogos do grupo 1, quanto a comparação entre a atividade catalítica frente a 1000 e a 100 equivalentes de H₂O₂. Para os compostos C2a e C2e, observou-se uma diminuição na conversão do substrato, porém a seletividade para a formação do álcool cresceu significativamente para o composto C2a e diminuiu significativamente para o composto C2e. Para os compostos C2b e C2c, observou-se uma melhor atividade catalítica na menor concentração de oxidante e o composto C2f não apresentou variação significativa na eficiência catalítica.

Não foi observada uma tendência de maior ou menor atividade catalítica na comparação dos complexos do grupo 2 aos seus análogos com do grupo 1.

Em todos os sistemas catalíticos, o produto majoritário foi o hidroperóxido de cicloexila. Esse fato é relatado por Shul'pin (2001) em reações de oxidação de hidrocarbonetos por diversos sistemas catalíticos. Assim, é evidente a necessidade de se considerar tal produto de oxidação, tanto para avaliação mecanística, quanto para avaliação do potencial catalítico dos sistemas avaliados com agentes redutores de peróxidos orgânicos, da forma que foi discutida acima. Do ponto de vista mecanístico, duas etapas do mecanismo radicalar prevêm a participação de radicais hidroperóxil:



Diante dos resultados, as altas concentrações de hidroperóxido de alquila poderiam ser derivadas de uma reação da espécie radicalar $R'-OO\bullet$ com o ferro, seguida de captura de H^+ :



Essa proposta é feita com base somente nas altas proporções de hidroperóxido de cicloexila formada em maiores concentrações de oxidante, e uma tendência a diminuir em menores concentrações de H_2O_2 . Dessa forma, o mecanismo radicalar pode ser considerado como preferencial em todas as reações catalisadas por todos os compostos testados. Contudo, essa atribuição necessita de maior suporte analítico, principalmente com relação à verificação da formação da espécie $R'-OOFe^{II}L$.

4.3.2 Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno

A oxidação do cicloexeno (5), Esquema 34 (página 88), pode levar à formação de cicloex-2-en-1-ona (6), cicloex-2-en-1-ol (7) e hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila (8), como produtos de oxidação alílica, além do 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano (9), como resultado da epoxidação da dupla ligação, Esquema 34. A formação de hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila (8) é verificada indiretamente pelo mesmo método de adição de trifenilfosfina, utilizado para os produtos de oxidação do cicloexano (1). A Figura 51 ilustra uma análise cromatográfica típica dos produtos de oxidação do cicloexeno.

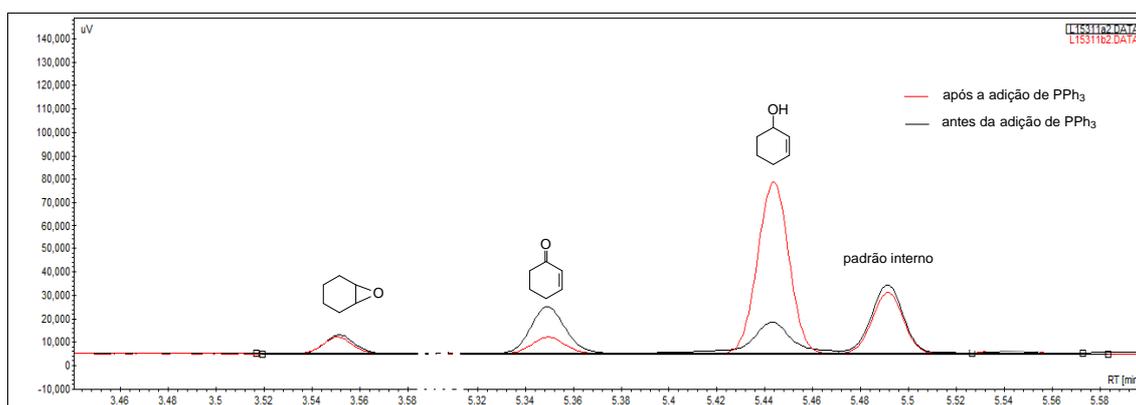


Figura 51. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do cicloexeno.

Para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexeno (5), a metodologia analítica foi a mesma utilizada para quantificar os produtos de oxidação do cicloexano, com exceção do 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano (9), cuja a concentração pode ser diretamente obtida através da correlação entre análise cromatográfica do meio e a curva analítica para esse composto. A concentração de cicloex-2-en-1-ol (7) e de 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano (9) na amostra do meio reacional analisado é obtida pela correlação da razão de área da espécie analisada pela expressão resultante da curva analítica (item 3.4.1).

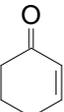
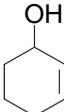
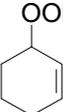
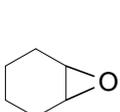
$$[\text{cicloex-2-en-1-ol}] = 0,0145 \text{ mol.dm}^{-3} (A_{\text{cicloex-2-en-1-ol}} / A_{\text{pad. interno}}) - 0,0002 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$[\text{7-oxabicyclo[4,1,0]heptano}] = 0,0144 \text{ mol.dm}^{-3} (A_{\text{epóxido}} / A_{\text{pad. interno}}) + 0,0001 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Não foi possível obter curva analítica para cicloex-2-en-1-ona (6), portanto, a concentração desse composto foi estimada com base na curva analítica do cicloex-2-en-1-ol (7).

A Tabela 44 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexeno (5), utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.

Tabela 44. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H_2O_2	Rendimento (%) ^a				total	Razão produtos alílico / epóxido	TON ^b
		 (6)	 (7)	 (8)	 (9)			
C1a	1000	0,73	1,19	5,81	0,63	8,36	12,35	4,06
	100	1,90	0,17	2,63	0,54	5,24	8,77	2,21
C1b	1000	0,08	0,51	1,93	0,10	2,63	24,72	1,30
	100	0,38	1,13	2,37	0,29	4,17	13,25	1,82
C1c	1000	0,10	0,58	2,01	0,14	2,84	19,02	1,46
	100	0,45	1,25	2,76	0,82	5,29	5,42	2,32
C1d	1000	0,13	0,33	1,05	0,08	1,58	18,77	0,74
	100	1,02	0,97	1,61	0,20	3,80	17,95	1,65
C1e	1000	0,10	0,37	0,60	0,05	1,13	22,65	0,52
	100	0,93	0,36	1,21	0,16	2,65	15,36	1,17
C1f	1000	0,34	0,78	2,75	0,40	4,26	9,75	2,41
	100	1,87	0,34	2,32	0,27	4,80	16,91	2,08

^aRendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante; $\text{Rendimento} = ([\text{cicloex-2-en-1-ona}] + [\text{cicloex-2-en-1-ol}] + [\text{hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila}] + [7\text{-oxabicyclo[4,1,0]heptano}]) / [\text{H}_2\text{O}_2]_0$; Os resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata; ^bTON = número de *turnover*, TON calculado através da razão entre a quantidade de matéria de produtos pela quantidade de matéria de catalisador, TON máximo = 41,7.

Na presença de 1000 equivalente de H_2O_2 o composto C1a apresentou a maior eficiência catalítica entre os compostos do grupo 1, com TON observado de 4,06. O composto C1e foi o que apresentou a pior atividade catalítica, com TON de 0,52. A ordem de atividade catalítica observada foi a seguinte: C1a>C1f>C1c≈C1b>C1d≈C1e. Na concentração de 100 equivalente de H_2O_2

observa-se uma menor diferença entre a eficiência catalítica dos compostos desse grupo, com valores de TON entre 1,17 (C1e) e 2,32 (C1c).

Uma correlação dos resultados de oxidação com o mecanismo da reação é a razão entre os produtos alílicos e o epóxido. Nas reações catalisadas por todos os complexos do grupo 1, com exceção do composto C1f, foi observada uma tendência de diminuição da razão entre produto de oxidação alílica (compostos 6, 7 e 8) e epóxido (composto 9) quando a reação é executada em menores concentrações de peróxido, Figura 52.

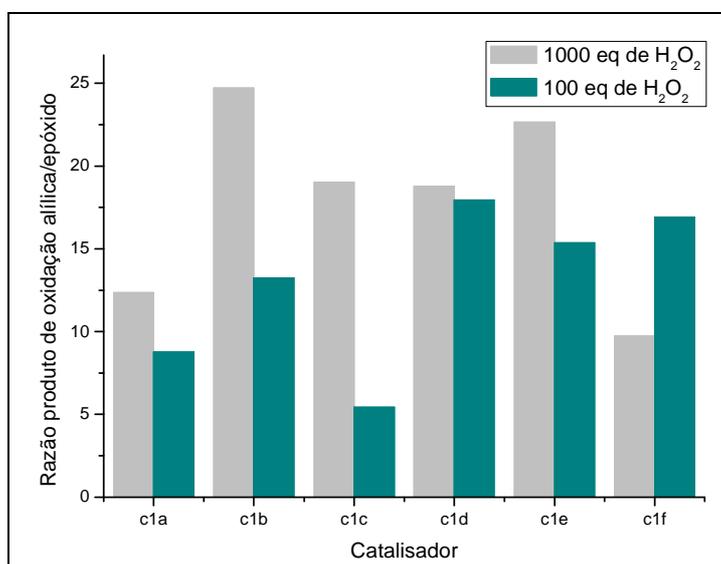
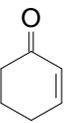
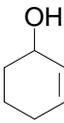
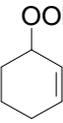
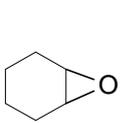


Figura 52. Correlação entre a razão produtos de oxidação alílica/epóxido e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.

A Tabela 45 traz os resultados das análises dos produtos de oxidação do cicloexeno (5) utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.

Tabela 45. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H ₂ O ₂	Rendimento (%) ^a				total	Razão produtos Alílico / epóxido	TON ^b
								
		(6)	(7)	(8)	(9)			
C2a	1000	0,87	2,00	6,42	0,50	9,79	18,60	5,19
	100	0,85	1,44	2,37	0,62	5,28	7,47	2,28
C2b	1000	0,10	0,64	1,66	0,12	2,53	19,94	1,30
	100	0,33	1,29	1,96	0,37	3,95	9,72	1,71
C2c	1000	0,15	0,57	2,34	0,12	3,18	25,89	1,59
	100	0,32	1,64	1,99	0,21	4,17	18,56	1,80
C2e	1000	0,15	0,44	2,71	0,11	3,42	28,82	1,82
	100	0,25	0,92	1,24	0,27	2,69	8,85	1,21
C2f	1000	0,30	0,67	3,82	0,26	5,05	18,20	2,65
	100	0,41	0,83	3,79	0,51	5,54	9,83	2,79

^aRendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante; Rendimento = ([cicloex-2-en-1-ona]+[cicloex-2-en-1-ol]+[hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila]+[7-oxabicyclo[4,1,0]heptano]) / [H₂O₂]₀; Os resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata; ^b TON = número de *turnover*, TON calculado através da razão entre a quantidade de matéria de produtos pela quantidade de matéria de catalisador, TON máximo = 41,7.

Para os compostos do grupo 2, a maior variação na atividade catalítica em relação às diferentes concentrações de oxidante foi observada para o composto C2a, com TON de 5,19 em 1000 equivalente de H₂O₂ e TON de 2,28 em 100 equivalente de H₂O₂. Para o restante dos compostos, a variação da eficiência catalítica em diferentes concentrações foi mais sutil. A ordem de atividade catalítica observada foi a seguinte: C2a>C2f>C2e≈C2c>C2b na concentração de 1000 equivalente de H₂O₂ e C2f≈C2a>C2c≈C2b>C2e na concentração de 100 equivalente de H₂O₂.

A correlação mecanística com base na razão entre os produtos alílicos e o epóxido foi similar ao observado para os composto do grupo 1. Foi observada uma tendência de diminuição da razão entre produto de oxidação alílica e epóxido quando a reação é executada em menores concentrações de peróxido para os compostos do grupo 2, Figura 53.

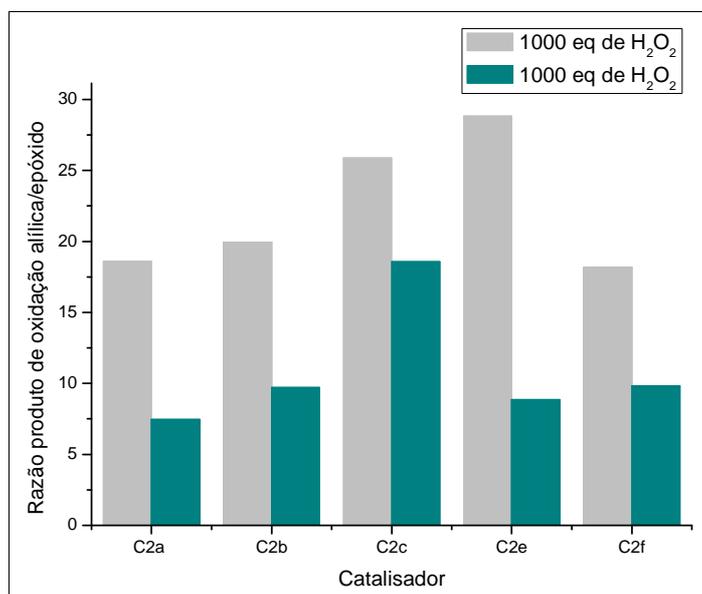


Figura 53. Correlação entre a razão produtos de oxidação alílica/epóxido e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.

O produto majoritário em todas as reações de oxidação do cicloexeno foi o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila (8), o qual deve ser responsável, em parte, pela formação do álcool e da cetona correspondente, assim como discutido para o alquil hidroperóxido 4. A substituição de um hidrogênio para gerar produtos de oxidação alílica ocorre, principalmente, em processos que envolvem radicais livres (MAYO, 1968) e, comuns quando peróxidos se encontram em presença de metais de transição com baixos estados de oxidação, tal como previsto pelo mecanismo radicalar. Por outro lado, a epoxidação está geralmente associada a espécies oxometálicas, tais como as ferro-oxo prevista pelo mecanismo onde a transferência de oxigênio é feita por espécies de ferro de alta valência (MURPHY *et al*, 2000). Assim, os resultados apontam que o mecanismo radicalar é um forte contribuinte para o caminho das reações de oxidação catalisadas pelos compostos de coordenação testados. Contudo, observa-se que à medida que se diminui a concentração de oxidante, a razão entre os produtos de oxidação alílica e epóxido diminui, indicando uma tendência de contribuição menos efetiva de espécies radicalares de oxigênio na oxidação do substrato e uma competição mecanística maior.

4.3.3 Avaliação mecanística pela oxidação da mistura cicloexano-cicloexano deuterado 1:1

A análise dos produtos de oxidação da mistura equimolar de cicloexano e cicloexano deuterado foi executada de maneira similar à reação de oxidação do cicloexano com substrato único. A Figura 54 ilustra uma análise cromatográfica típica dos produtos da reação de oxidação da mistura cicloexano+cicloexano deuterado (1:1) catalisada pelos compostos de coordenação estudados.

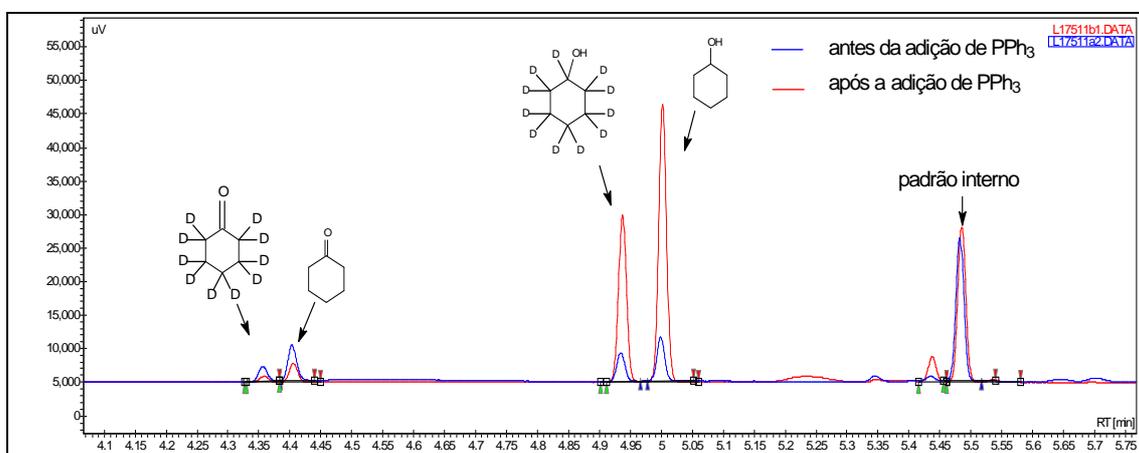


Figura 54. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação da mistura cicloexano e cicloexano- d_{12} .

A avaliação do efeito cinético isotópico fornece mais subsídios para a inferência do mecanismo preferencial pelo qual as reações de oxidação seguem. Como ilustrado no item 1.2.2., valores de ECI próximos de 1 indicam que o mecanismo principal é o mecanismo radicalar, onde a transferência de oxigênio ao substrato é feita por um radical hidroxil, altamente reativo e pouco seletivo. Valores maiores que 2 indicam que o mecanismo principal passa pela etapa onde as espécies de ferro de alta valência transferem oxigênio diretamente ao substrato.

A Tabela 46 traz os resultados da avaliação do ECI nas reações de oxidação do cicloexano utilizando H_2O_2 como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.

Tabela 46. Avaliação do Efeito cinético isotópico na oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H ₂ O ₂	ECl ^a
		C ₆ H ₁₁ OH / C ₆ D ₁₁ OH
C1a	1000	1,23
	100	2,17
C1b	1000	0,59
	100	1,17
C1c	1000	0,55
	100	1,09
C1d	1000	1,02
	100	1,35
C1e	1000	1,26
	100	0,76
C1f	1000	1,17
	100	1,44

^aOs resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata.

Pode se observar que a diminuição da concentração de oxidante nas reações leva a maiores valores de ECl, com exceção ao observado para o composto C1e. De maneira geral, esses resultados estão indo de encontro ao que é observado para os valores de conversão do substrato em hidroperóxido de cicloexila (Tabela 42). Assim, no que tange a proposta mecanística, O aumento do valor do ECl, quando ocorre a diminuição na concentração de oxidante, nas reações catalisadas pelos compostos C1a, C1b, C1c, C1d e C1f, constitui mais um subsídio para se inferir que a via mecanística pela qual segue a reação, tende a ser preferencialmente a que passa por espécies de ferro de alta valência. O comportamento inverso pode ser atribuído às reações catalisadas pelo composto C1e, Figura 55.

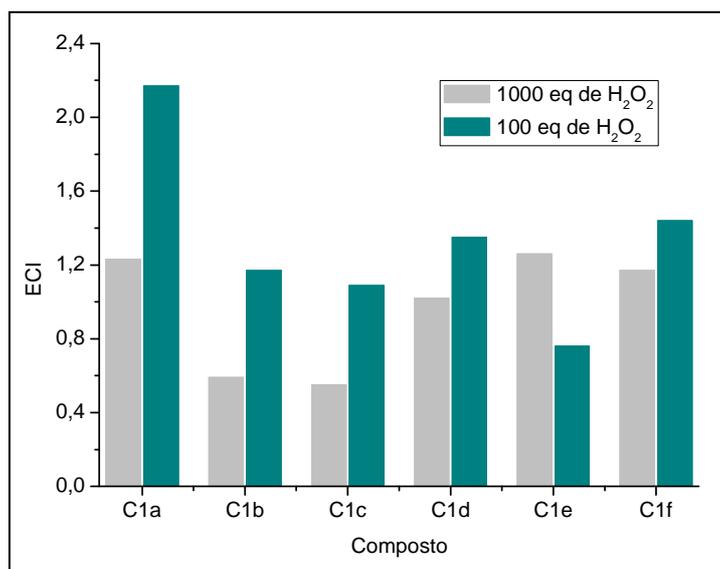


Figura 55. Correlação entre o valor de ECI e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 1.

A Tabela 47 traz os resultados da avaliação do ECI nas reações de oxidação do cicloexano utilizando H₂O₂ como agente oxidante em duas concentrações, 100 e 1000 equivalentes, para as reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.

Tabela 47. Avaliação do efeito cinético isotópico na oxidação do cicloexano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador) após 24 h.

Catalisador	Eq. de H ₂ O ₂	ECI ^a C ₆ H ₁₁ OH / C ₆ D ₁₁ OH
C2a	1000	1,14
	100	1,48
C2b	1000	0,90
	100	1,09
C2c	1000	1,13
	100	1,28
C2e	1000	1,13
	100	1,12
C2f	1000	1,30
	100	1,31

^aOs resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata.

Os valores de ECI nas reações catalisadas pelos compostos C2a, C2b e C2c, do grupo 2, apresentam uma tendência semelhante aos compostos análogos C1a, C1b e C1c, do grupo 1. Os compostos C2e e C2f não apresentaram variação significativa no valor de ECI frente a diferentes concentrações de H₂O₂, Figura 56.

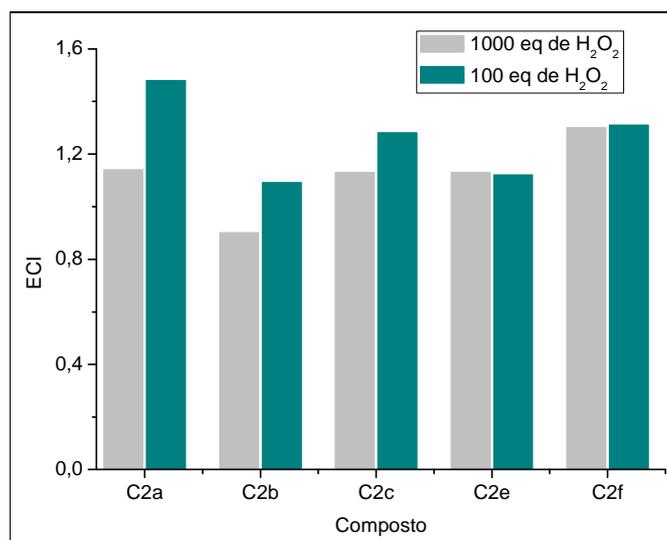


Figura 56. Correlação entre o valor de ECI e a concentração de oxidante nas reações catalisadas pelos compostos do grupo 2.

4.3.4. Avaliação mecanística pela oxidação regioseletiva do adamantano

A análise dos produtos de oxidação do adamantano, catalisada pelos compostos de coordenação foi executada frente a duas concentrações de oxidante, 100 e 500 equivalentes. A Figura 57 ilustra uma análise cromatográfica típica dos produtos dessa reação.

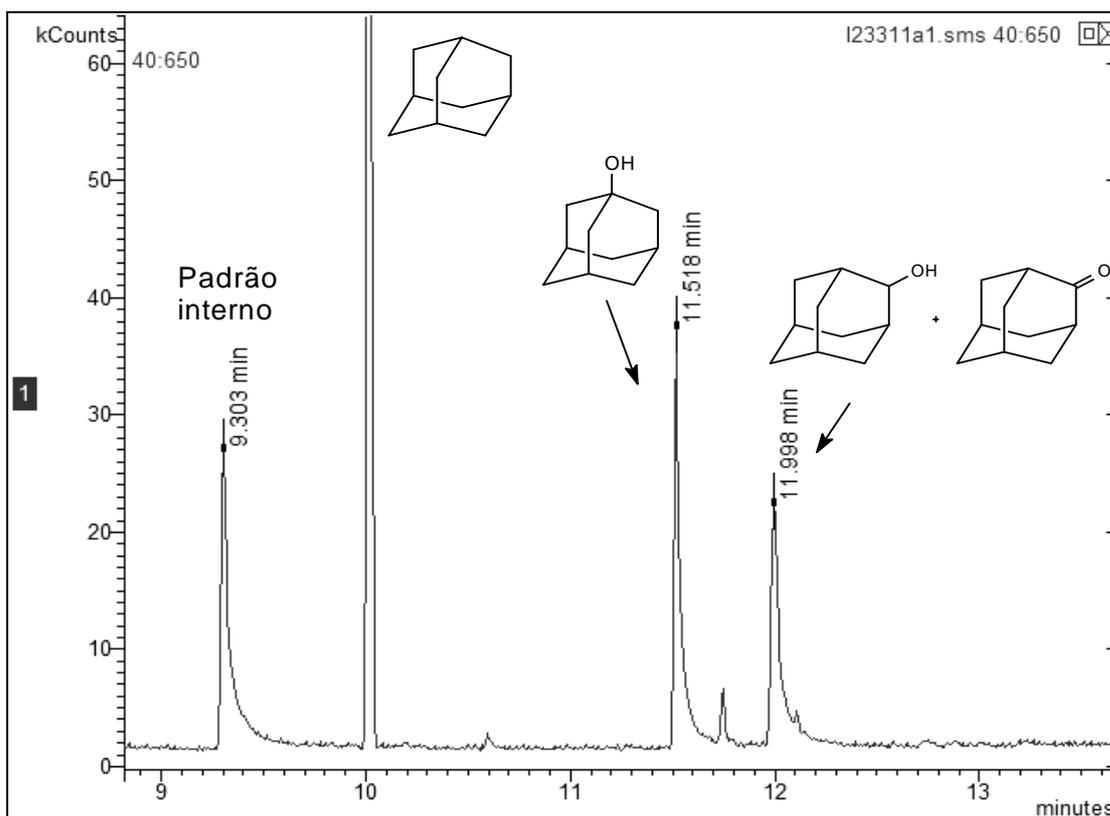


Figura 57. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da oxidação do adamantano.

A avaliação da razão entre o produto terciário e secundário na oxidação do adamantano auxilia na inferência mecanística, uma vez que espera-se valores próximos de 2 para um mecanismo preferencialmente radicalar e valores maiores que 2 quando o mecanismo preferencial passa por espécies de ferro de alta valência, como ilustrado no item 1.2.2.

A Tabela 48 apresenta os resultados da avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 1, frente a 500 e a 100 equivalentes de H_2O_2 .

Tabela 48. Avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano na presença dos compostos do grupo 1, nas razões de 500:500:1 e 100:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador).

Catalisador	Eq. de subs. e oxid. em relação ao catalisador	% de conversão ^a			Razão 3 ^a /2 ^a
		1-adamantanol ^b	2-adamantanona+2-adamantanol ^b	Total	
C1a	500	5,02	2,46	7,48	2,04
	100	14,78	5,17	19,95	2,86
C1b	500	0,80	0,67	1,47	1,20
	100	3,84	1,86	5,70	2,06
C1c	500	3,23	2,34	5,57	1,38
	100	8,17	4,27	12,44	1,92
C1d	500	1,61	1,03	2,64	1,57
	100	8,04	4,22	12,26	1,90
C1e	500	1,08	0,68	1,76	1,60
	100	7,73	6,50	14,23	1,19
C1f	500	1,38	0,91	2,29	1,52
	100	8,82	4,52	13,34	1,95

^aOs resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata. ^bRendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante.

Novamente, foi verificado um melhor rendimento de conversão do substrato em menores concentrações de oxidante, fato que pode ser associado à diminuição da decomposição do H₂O₂ em menores concentrações. Além disso, uma tendência mecanística pode ser obtida em relação à avaliação do efeito cinético isotópico.

Na avaliação da regioseletividade, em menores concentrações de peróxido, a razão produtos terciário/secundários aumenta para todos os compostos, com exceção do composto C1e. Embora os valores encontrados não sejam muito maiores que 2, eventualmente até menores, a tendência de crescimento em menores concentrações nos testes com os compostos C1a, C1b, C1c, C1d e C1f indica que as vias mecanísticas podem coexistir e que baixa concentrações de H₂O₂ pode favorecer o mecanismo de alta valência. Para o composto C1e o efeito é inverso, Figura 58.

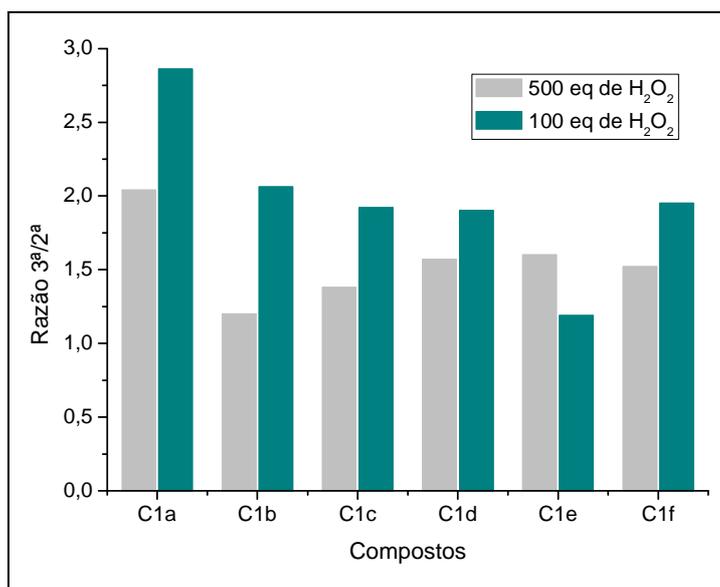


Figura 58. Correlação entre a razão de produtos terciário e secundários na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 1 frente as concentrações de 500 e 100 equivalentes de H₂O₂.

A Tabela 49 apresenta os resultados da avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 2, frente a 500 e a 100 equivalentes de H₂O₂.

Tabela 49. Avaliação da regioseletividade na oxidação do adamantano na presença dos compostos do grupo 2, nas razões de 500:500:1 e 100:100:1 equivalentes (substrato:oxidante:catalisador).

Catalisador	Eq. de subs. e oxid. em relação ao catalisador	% de conversão ^a			Razão 3ª/2ª ^b
		1-adamantanol	2-adamantanona +2-adamantanol	Total	
C2a	500	5,05	2,73	7,78	1,85
	100	19,24	8,21	27,45	2,34
C2b	500	2,92	2,71	5,63	1,08
	100	12,19	6,55	18,74	1,86
C2c	500	3,85	2,54	6,39	1,52
	100	3,79	2,18	5,97	1,74
C2e	500	4,01	2,49	6,5	1,61
	100	3,60	2,31	5,91	1,56
C2f	500	2,96	2,11	5,07	1,41
	100	6,12	3,41	9,53	1,79

^aOs resultados representam a média de no mínimo reações em duplicata. ^b Rendimento baseado na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante.

As reações de oxidação do adamantano catalisadas pelos compostos do grupo 2, apresentaram uma correlação com os compostos análogos do grupo 1. Em presença dos compostos C2a, C2b, C2c e C2f, as reações resultaram em maiores valores na razão produtos terciário/secundários em menores concentrações de peróxido. Para o composto C2e, o valor levemente menor. Além disso, esses resultados também podem ser correlacionados com os resultados da avaliação do efeito cinético isotópico (tabela 47), ao menos para os compostos C2a, C2b e C2c, em que se verifica um maior ECI e uma maior razão entre produtos $3^{\text{a}}/2^{\text{a}}$ na oxidação do adamantano. O teste para o composto C2f também indica uma tendência de crescimento na razão entre produtos $3^{\text{a}}/2^{\text{a}}$. O composto C2e não apresenta variação significativa nesse teste em diferentes concentrações, resultado semelhante ao observado na avaliação do ECI, Figura 59.

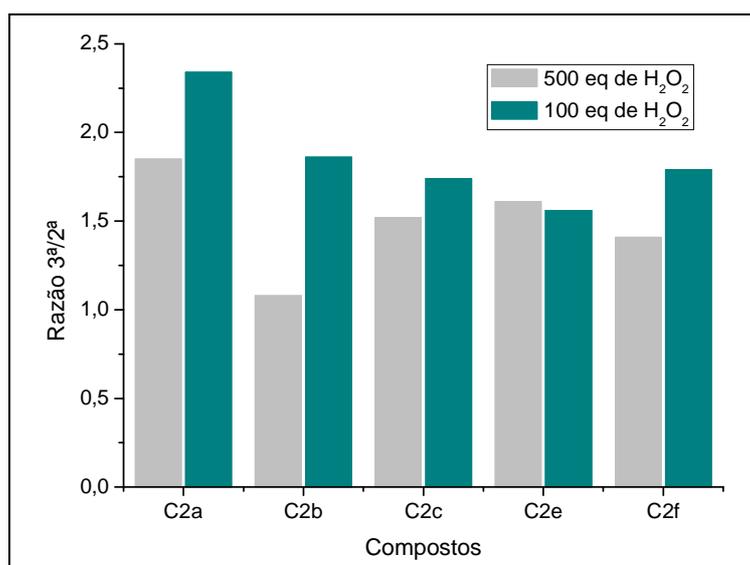


Figura 59. Correlação entre a razão de produtos terciário e secundários na oxidação do adamantano catalisada pelos compostos do grupo 2 frente as concentrações de 500 e 100 equivalentes de H₂O₂.

5. CONCLUSÃO

Com base no que foi apresentado, pode-se concluir que:

Os ligantes bipodais do grupo L1 e os ligantes tripodais do grupo L2, utilizados nas sínteses dos compostos de coordenação, foram obtidos com bons rendimentos e pureza adequada, o que pode ser confirmado pela caracterização através de IV e RMN ^1H e ^{13}C . Esses ligantes se mostraram hábeis em formar complexos metálicos, com o ferro(III) por meio dos átomos de N/O doadores de elétrons.

Os complexos de ferro(III), sintetizados através da complexação com os diversos ligantes do grupo L1 e L2, foram obtidos com bons rendimentos, em quantidade suficiente para caracterização e avaliação da atividade catalítica. Alguns compostos já eram relatados na literatura e foram caracterizados adequadamente por análise elementar de CHN.

Os compostos inéditos, C1e, C2b, C2c e C2f, foram caracterizados, além da análise elementar de CHN, por análise de condutivimetria, IV, UV-vis e eletroquímica, fornecendo subsídios para atribuição das estruturas dos mesmo. Para esses compostos, os resultados das análises de CHN foram suportados pela espectroscopia no infravermelho, que aponta características importantes na estrutura do complexo, com a presença das pontes μ -alcóxido no composto C1e e a coordenação monodentada do grupo carboxilato do ligante L2f na estrutura do complexo C2f. A espectroscopia UV-Vis permitiu inferir a transferência de carga ligante-metal nos complexos obtidos. A caracterização eletroquímica permitiu verificar que o composto C1e não é estável para uma espécie de valência mista devido à um único processo de redução observado na voltametria cíclica desse composto. A análise eletroquímica mostrou que o composto C2c pode estar formando espécies diméricas em solução, já que dois pares redox foram verificados pela análise de diferencial de pulso. Os composto C2b e C2f

apresentaram apenas um par redox, perfeitamente condizente com a estrutura proposta.

Para os compostos C1b, C1e, C1f, C2b e C2c foi possível a obtenção das estruturas de raio x de monocristal, as quais forneceram suporte adicional para a confirmação da estrutura molecular.

A avaliação da atividade catalítica dos complexos foi realizada frente aos hidrocarbonetos cicloexano (1), cicloexeno (5) e adamantano (10). Quanto a avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano, o produto majoritário foi o hidroperóxido de cicloexila, verificado de maneira indireta pelo método da redução desse produto com a trifenilfosfina. Esse produto é relatado por poucos autores, observou-se que, frente a uma concentração de oxidante de 1000 equivalentes, o composto C1a foi o mais ativo dos compostos do grupo C1, com TON de 4,69, e o composto C2a foi o mais ativo do grupo 2, com TON de 5,80. Na concentração de 100 equivalentes, o composto C1e, menos ativo na concentração de 1000 equivalentes., foi o mais ativo entre todos os compostos testados, com TON de 6,71, e o composto C2f foi o mais ativo do grupo 2, com TON de 4,67. Esses valores são próximos aos relatados na literatura para condições semelhantes (BRUIJNINCX *et al*, 2011; NGUYEN *et al*, 1996).

A avaliação na atividade catalítica na oxidação do cicloexeno revelou a formação de hidroperóxido de cicloex-2-em-1-ila (8) como produto majoritário. Tanto esse hidroperóxido, quanto o hidroperóxido de cicloexila (4), são pouco relatados na literatura, como produto de oxidação dos respectivos substratos, o que indica que pouca atenção é dada a tal produto. Diante disso, pode-se concluir que a análise deve-se considerar a formação de hidroperóxidos orgânicos como produto de oxidação das reação catalisadas, tanto no que se refere aos métodos de análise dessa classe de compostos, quanto nas considerações mecanísticas.

Ainda com relação à oxidação do cicloexeno, de maneira geral, observou-se valores de conversão do substrato semelhantes aos observados na oxidação do cicloexano, diferente do que era esperado, pois alcenos são mais reativos que

alcanos e portando esperava-se maiores valores de conversão para esse substrato. As altas razões obtidas entre produtos alílicos e epóxido para todas as reações indicam que o mecanismo que contribui mais significativamente para a reação é o mecanismo radicalar, porém, a diminuição da quantidade de oxidante indica que a contribuição desse mecanismo diminui, dando espaço à atuação de espécies de ferro-oxo de alta valência.

A avaliação do efeito cinético isotópico mostrou que a maioria dos catalisadores levaram à razões cicloexanol/cicloexanol- D_{12} menores que dois. Isso indica que o mecanismo contendo as espécies radicalares de oxigênio é o que governa a oxidação dos substratos. Contudo, observa-se que a diminuição da concentração de oxidante eleva os valores de ECI para a maioria dos complexos, com exceção de C1e, C2e e C2f, onde a variação não foi significativa.

A avaliação da seletividade através da oxidação do adamantano (10), também indicou que o mecanismo preferencial é o mecanismo radicalar. Contudo, a medida que se diminui a concentração de oxidante observa-se que a razão entre o produto terciário e secundário se eleva, para todos os compostos, com exceção das reações catalisadas pelos compostos C1e e C2e, mostrando que o mecanismo depende da concentração do oxidante.

Dessa forma, pode-se concluir que os complexos testados apresentam de razoáveis a boas atividades catalíticas na oxidação de hidrocarboneto com peróxido de hidrogênio. O mecanismo que governa o processo oxidativo é preferencialmente constituído de espécies radicalares de oxigênio. Contudo, a diminuição da concentração de oxidante induz uma tendência de maior participação de espécies ferro-oxo de alta valência.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, J.G.; TOUCHSTONE, J.C.; BLASCO, L.; STOREY, B.T., **Spontaneous lipid peroxidation and production of hydrogen peroxide and superoxide in human spermatozoa**, Superoxide dismutase as major enzyme protectant against oxygen toxicity, *Journal of Andrology*, vol. 8, p. 338-348, 1987.

ANISIA, K. S.; KUMAR, A., **Oxidation of cyclohexane with molecular oxygen using heterogeneous silica gel catalyst bonded with [1,2-bis(salicylidene amino)-phenylene] zirconium complex**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 273, p. 193-200, 2004.

ATKINS, P. W.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; HAGERMAN, M., **SHRIVER & ATKINS: INORGANIC CHEMISTRY**, 5th ed., *Oxford University Press*, 2010.

AYALA, M.; TORRES, E., **Enzymatic activation of alkanes**: constraints and prospective, *Applied Catalysis A: General*, vol. 272, p. 1–13, 2004.

BALASUBRAMANIAN, R.; ROSENZWEIG, A. C.; **Structural and Mechanistic Insights into Methane Oxidation by Particulate Methane Monooxygenase**, *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, p. 573-580, 2007.

BASCH, H.; MOGI, K.; MUSAEV, D. G.; MOROKUMA, K., **Mechanism of the Methane f Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase**: A Density Functional Study, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, p. 7249-7256, 1999.

BALOGH-HERGOVICH, E.; SPEIER, A.; EGLIER, M.; GIORGI, M.; KUZMANN, E.; VÉRTES, A., **Synthesis, structure and characterization of new complexes [Fe₂(μ-OMe)₂(PAP)(X)₄] (PAP = 1,4-di(2'-pyridyl)aminophthalazine, X = Cl, OAc) and their oxidation catalysis**, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 357, p. 3689-3696, 2002.

BÖRZEL, H.; COMBA, P.; HAGEN, K. S.; LAMPEKA, Y. D.; LIENKE, A.; LINTI, G.; MERZ, M.; PRITZKOW, H.; TSYMBAL, L. V.; **Iron coordination chemistry with tetra-, penta- and hexadentate bispidine-type ligands**, *Inorganica Chimica Acta*

vol. 337, p. 407-409, 2002.

BRUIJNINCX, P. C. A.; BUURMANS, I. L. C.; HUANG, Y.; JUHÁSZ, G.; VICIANO-CHUMILLAS, M.; QUESADA, MANUEL.; REEDIJK, J.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; MÜNCK, E.; BOMINAAR, E. L.; GEBBINK, R. J. M. K., **Mono- and Dinuclear Iron Complexes of Bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone (bik):** Structure, Magnetic Properties, and Catalytic Oxidation Studies, *Inorganic Chemistry*, vol. 50, p. 9243-9255, 2011.

BRUNOLD, T. C., **Synthetic iron-oxo “diamond core” mimics structure of key intermediate in methane monooxygenase catalytic cycle**, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, n. 52, p. 20641-20642, 2007.

CARVALHO, N. M. F.; HORN Jr, A.; ANTUNES, O. A. C., **Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes**, *Applied Catalysis A: General*, vol. 305, p.140-145, 2006-a.

CARVALHO, N. M. F.; HORN Jr, A.; BORTOLUZZI, A. J.; DRAGO, V.; ANTUNES, O. A. C., **Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands:** X-ray molecular structure of the dichloro[*N*-propanamide-*N,N*-bis-(2- yridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 359, p. 90-98, 2006-b.

CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A. K., **Modern Inorganic Chemistry: An intermediate text**, *Butterworth & Co Publishers Ltd*, 1975.

CHEN, K.; QUE Jr., L, **Evidence for the participation of a high-valent iron–oxo species in stereospecific alkane hydroxylation by a non-heme iron catalyst**, *Chemical Communications*, vol, 35, n, 15, p, 1375-1376, 1999,

CHEN, K.; QUE Jr., L., **Stereospecific Alkane Hydroxylation by Non-Heme Iron Catalysts:** Mechanistic Evidence for an Fe^V=O Active Species, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 6327-6337, 2001.

COLBY, J.; STIRLING, D. I.; DALTON, H., **The Soluble Methane Mono-Oxygenase of Methylococcus Capsulatus (Bath):** Its Ability to Oxygenate N-Alkanes, N-Alkenes, Ethers, and Alicyclic, Aromatic and Heterocyclic Compounds, *Biochemical Journal*, vol. 165, p. 395-402, 1977.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; **Introdução a Métodos Cromatográficos**, 7ª ed., *Editora da UNICAMP*, Campinas, 1997.

COMPANY, A.; GÓMEZ, L.; GÜELL, M.; RIBAS, X.; LUIS, J. M.; QUE Jr, L.; COSTAS, M., **Alkane Hydroxylation by a Nonheme Iron Catalyst that Challenges the Heme Paradigm for Oxygenase Action**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, p. 15766-15767, 2007.

COSTAS, M.; CHEN, K.; QUE Jr, L., **Biomimetic Nonheme Iron Catalysts for Alkane Hydroxylation**, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 200-202, p. 517-544, 2000.

CRICHTON, R., **Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism: From Molecular Mechanisms to Clinical Consequences**, *John Wiley & Sons Ltd*, 2nd ed., 2001.

FARRER, B.T.; PECORARO, V.L., **Bioinorganic Chemistry**, 3rd Ed., *The Academic Press Encyclopedia of Science and Technology*, New York, 2002, 117-139.

FENTON, H. J. H., **Oxidation of tartaric acid in presence of iron**, *Journal of the Chemical Society*, vol. 65, p. 899-910, 1894.

FERREIRA, S. da S., **Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade de Compostos de Ferro, Manganês e Cobre Como Modelos para o Sítio Ativo de Catecóis Oxirredutases**, *dissertação de mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

GEARY, W., **The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds**, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 7, p. 81-122, 1971.

GOSIEWSKA, S.; PERMENTIER, H. P.; BRUINS, A. P.; VAN KOTEN, G.; GEBBINK, R. J. M. K., **Characterization and alkane oxidation activity of a diastereopure seven-coordinate iron(III) alkylperoxo complex**, *Dalton Transactions*, vol. 36, n. 31, p. 3365-3368, 2007.

GOZZO, F., **Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,

vol. 171, p. 1-22, 2001.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., **Chemistry of the Elements**, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 2nd Ed., Oxford, 1998.

GRITSENKO, O.N.; GUTKINA, E. A.; AMMON, H.; SCHMMEL, M.; SHTEINMAN, A. A., **New Phenanthroline Iron Complexes: Synthesis and Catalytic Activity in Alkane Oxidation with Hydrogen Peroxide**, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 52, p. 92–96 2007.

GUENGERICH, F. P., **Mechanisms of Cytochrome P450 Substrate Oxidation: MiniReview**, *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, vol. 21, n. 4, p. 163-168, 2007.

HABER, F.; WEISS, J., **Über die Katalyse des Hydroperoxydes (On the catalysis of hydroperoxide)**, *Naturwissenschaften*, vol. 20, p. 948-950, 1932.

HEREIJGERS, B. P. C.; WECKHUUSEN, B. M., **Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis**, *Journal of Catalysis*, vol. 270, p. 16-25, 2010.

HIATT, R.; SMYTHE, R. J.; COLEMAN, C., **The Reaction of Hydroperoxides with Triphenylphosphine**, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 49, p. 1707-1711, 1971.

HORN Jr, A.; FERNANDES, C.; BORTOLUZZI, A. J.; VUGMAN, N. V.; HERBST, M. H., **Coordination chemistry of new ligand 1-(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-3-chloropropan-2-ol (HPClNOL) with copper(II)**, X-ray crystal structure, spectroscopic and electrochemical properties of the complex [Cu(HPClNOL)(CH₃CN)](ClO₄)₂, *Journal of Molecular Structure*, vol. 749, p. 96-102, 2005.

HORN Jr, A.; NEVES, A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; ZUCCO, C.; WERNER, R.; HAASE, W., **A New Dinucleating N,O Donor Ligand (H₂BPCLNOL) and The Structural and Magnetic Properties of Two Diiron Complexes With The Di-μ-Alkoxo Motif**, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, n 1. p. 7-10, 2000.

HORN Jr, A.; PARRILHA, G.; MELO, K. V.; FERNANDES, C.; HORNER, M.;

VISENTIN, L. C.; SANTOS, J. A. S.; SANTOS, M. S.; ELEUTHERIO, E. C. A.; PEREIRA, M. D., **An Iron-Based Cytosolic Catalase and Superoxide Dismutase Mimic Complex**, *Inorganic Chemistry*, vol. 49, p. 1274-1276, 2010.

HORN Jr, A., **Síntese e Caracterização de Novos Complexos de Ferro com Ligantes não Simétricos N,O-Doadores como Modelos para o Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras**, *Tese (Doutor em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

HUHEEY, J.; KEITER, L. R., **Inorganic Chemistry** - Principles of structure and reactivity, 4th ed., *HarperCollins College Publishers*, New York, 1993.

INGOLD, K. U., **At the Organic Chemistry/Bioscience Interface: Rate processes in Complexes Systems**, *Aldrichimica Acta*, vol. 22, p. 69-73, 1989.

JAWORSKI, J. (Org.), **THE APPLICATION OF BIOTECHNOLOGY TO INDUSTRIAL SUSTAINABILITY - A PRIMER**, Canada: OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2001. Disponível em: < <http://www.oecd.org/dataoecd/61/13/1947629.pdf> >, Acesso em 24 out. 2010.

KIM, J.; HARRISON, R. G.; KIM, C.; QUE Jr, L., **Fe(TPA)-Catalysed Alkane Hydroxilation: Metal-Based Oxidation vs Radical Chain Autoxidation**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, p. 4373-4379, 1999.

KURTZ Jr, D. M., **Oxo- and Hydroxo-Bridged Diiron Complexes: A Chemical Perspective on a Biological Unit**, *Chemical Reviews*, vol. 90, n. 4, p. 585-606, 1990.

LABINGER, J. A.; BERCAW, J. E., **Understanding and exploiting C–H bond activation**, *Nature*, vol. 417, p. 507-514, 2002.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R., **Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment**, *Microbiological Reviews*, vol. 54, p. 305-315, 1990.

Lee, J. D., **Concise Inorganic Chemistry**, 5th ed., *Chapman & Hall*, Londres, 1996.

LEISING, R. A.; NORMAN, R. E.; QUE JR, L., **Alkane Functionalization by Non-**

Porphyrin Iron Complexes: Mechanistic Insights, *Inorganic Chemistry*, vol. 29, p. 2555-2557, 1990.

LUBBEN, M.; MEETSMA, A.; WILKINSON, E. C.; FERINGA, B.; QUE Jr, L., **Nonheme iron centers in oxygen activation: characterization of an iron(III) hydroperoxide intermediate**, *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, n. 13-14, p. 1512-1514, 1995.

MANSUY, D., **A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis**, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 10, p. 392-413, 2007.

MAYO, F. R., **Free radical autoxidations of hydrocarbons**, *Accounts of Chemical Research*, vol. 1, p. 193-201, 1968.

MESSNER, K. R.; IMLAY, J. A., **The identification of primary sites of superoxide and hydrogen peroxide formation in the aerobic respiratory chain and sulfite reductase complex of *Escherichia coli***, *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 274, p. 10119-10128, 1999.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D; THOMAS, M. J. K., **Vogel: Análise Química Quantitativa**, 6ª ed., *Livros Técnicos e Científicos Editora*, Rio de Janeiro, 2002.

MEUNIER, B.; DE VISSER, S. P.; SHAIK, S., **Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes**, *Chemical Reviews*, vol. 104, p. 3947-3980, 2004.

MONTELLANO, P. R. O., **Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes**, *Chemical Reviews*, vol. 110, p. 932-948, 2010.

MURPHY, E. F.; MALLAT, T.; BAIKER, A., **Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts**, *Catalysis Today* vol. 57, p. 115-126, 2000.

MUKHOPADHYAY, U.; BERNAL, I.; MASSOUD, S. S.; MAUTNER, F. A., **Syntheses, structures and some electrochemistry of Cu(II) complexes with tris[(2-pyridyl)methyl]amine: [Cu{N(CH₂-py)₃}(N₃)]ClO₄ (I), [Cu{N(CH₂-py)₃}(ONO)]ClO₄ (II) and [Cu{N(CH₂-py)₃}(NCS)]ClO₄ (III)**, *Inorganica Chimica Acta*,

vol. 357, p. 3673- 3682, 2004.

NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**, 6th ed., *John Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, 2009.

NELSON, D. L.; COX, M. M., **Lehninger Principles of Biochemistry**, 4th ed., *W.H.Freeman & Co*, 2004.

NESHEIM, J. C.; LIPSCOMB J. D., **Large Kinetic Isotope Effects in Methane Oxidation Catalyzed by Methane Monooxygenase: Evidence for C-H Bond Cleavage in a Reaction Cycle Intermediate**, *Biochemistry*, vol. 35, p. 10240-10247. 1996.

NEVES, A.; BRITO, M. A.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W., **A new asymmetric N₅O₂-donor binucleating ligand and its first Fe^{II}Fe^{III} complex as a model for the redox properties of uteroferrin**, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 237, p. 131-135, 1995.

NGUYEN, C.; GUAJARDO, R. J.; MASCHARAK, P. K., **[Fe^{III}(PMA)]²⁺: A Mononuclear Non-Heme Iron Complex That Catalyzes Alkane Oxidation**, *Inorganic Chemistry*, vol. 35, p. 6273-6281, 1996.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R., **Introdução à espectroscopia**, 4^a ed., Tradução de Pedro Barros, *Cengage Learning*, São Paulo, 2010.

PARDO, E.; LLORET, F.; CARRASCO, R.; MUÑOZ, M. C.; TEMPORAL-SÁNCHEZ, T.; RUIZ-GARCÍA, R., **Chemistry and reactivity of dinuclear iron oxamate complexes: alkane oxidation with hydrogen peroxide catalysed by an oxo-bridged diiron(III) complex with amide and carboxylate ligation**, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 357, p. 2713-2720, 2004.

PARRILHA, G. L., **Síntese e Caracterização de Compostos Mono e Binucleares de Ferro de Relevância Bioinorgânica**, *disertação de mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008.

PEARSON, R. G., **Hard and Soft Acids and Bases**, *Journal of the American*

Chemical Society, vol. 85, p. 3533-3539, 1963.

QUE Jr, L., **The heme paradigm revisited: alternative reaction pathways considered**, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 9, p. 643-690, 2004.

QUE Jr, L.; TOLMAN, W. B., **Biologically inspired oxidation catalysis**, *Nature* vol. 455, p. 333-340, 2008.

ROAT-MALONE, R. M., **Bioinorganic chemistry: a short**, *Wiley-Interscience*, 2003.

ROCHA, M. R.; DE ASSIS, V. M.; EBERLIN, L. S.; EBERLIN, M. N.; FERNANDES, C.; HORN Jr. A., **Synthesis and characterization of the new complexes [Cu(HPMPA)Cl] and [Mn(PMPAClNOL)]ClO₄**, *XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry*, Foz do Iguaçu, p. 296-296, 2008.

RODRIGUEZ, M. C.; MORGENSTERN-BADARAU, I.; CESARIO, M.; GUILHEM, J.; KEITA, B.; NADJO, L., **A new tripodal tetradentate ligand and its iron(III) complex, as a model for mononuclear non-heme iron active sites, Reactivity studies toward dioxygen and superoxide**, *Inorganic Chemistry*, vol. 36, p. 3525-3531, 1997.

ROELFES, G.; LUBBEN, M.; HAGE, R.; QUE Jr, L.; FERLINGA, B. L., **Catalytic oxidation with a non-heme iron complex that generates a low spin Fe^(III)OOH intermediate**, *Chemistry - A European Journal*, vol. 6, n. 12, p. 2152-2159, 2000.

RUSSELL, G. A., **Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons**, Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, p. 3871-3877, 1957.

SATAKE, M.; MIDO, Y., **Bioinorganic Chemistry**, *Discovery Publishing House*, New Delhi, 2006.

SAWATARI, N.; YOKOTA, T.; SAKAGUCHI, S.; ISHII, Y., **Alkane Oxidation with Air Catalyzed by Lipophilic N-Hydroxyphthalimides without Any Solvent**, *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 66, p. 7889-7891, 2001.

SCHOEMAKER, H. E.; MINK, D.; WUBBOLTS, H. G., **Dispelling the Myths - Biocatalysis in Industrial Synthesis**, *Science*, vol. 299, p. 1694-1697, 2003.

SHILOV, A. E.; SHUL'PIN, G. B., **Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes**, *Kluwer Academic Publishers*, 2002.

SHILOV, A. E.; SHUL'PIN, G. B., **Activation of C-H Bonds by Metal Complexes**, *Chemical Reviews*, vol. 97, p. 2879-2932, 1997.

SHUL'PIN, G. B.; **Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* vol. 189, p. 39-66, 2002.

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*, vol. 170, p. 17-34, 2001.

SILVA, G. C.; PARRILHA, G. L.; CARVALHO, N. M.F.; DRAGO, V.; FERNANDES, C.; HORN Jr, A.; ANTUNES, O. A. C.; **A bio-inspired Fe(III) complex and its use in the cyclohexane oxidation**, *Catalysis Today*, vol. 133-135, p. 684-688, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th ed., *John Wiley & Sons*, New York, 1991.

SINGH, R.; BANERJEE, A.; COLACIO, E.; RAJAK, K. K., **Enantiopure Tetranuclear Iron(III) Complexes Using Chiral Reduced Schiff Base Ligands: Synthesis, Structure, Spectroscopy, Magnetic Properties, and DFT Studies**, *Inorganic Chemistry*, vol. 48, p. 4753-4762, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., *Bookman*: Porto Alegre, 2002.

SOLOMON, E. I.; BRUNOLD, T. C.; DAVIS, M. I.; KEMSLEY, J. N.; LEE, S-K.; LEHNERT, N.; NEESE, F.; SKULAN, A. J.; YANG, Y.-S.; ZHOU, J., **Geometric**

and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes, *Chemical Reviews*, vol. 100, p. 235-349, 2000.

SONO, M.; ROACH, M. P.; COULTER, E. D.; DAWSON, A. H., **Heme-Containing Oxygenases**, *Chemical Reviews*, vol. 96, p. 2841-2887, 1996.

STRIEGLER, S.; DITTEL, M., **A Sugar's Choice: Coordination to a Mononuclear or a Dinuclear Copper(II) Complex?**, *Inorganic Chemistry*, vol. 44, n. 8, p. 2728- 2733, 2005.

THOMAS, J. M.; RAJA, R., **Innovations in oxidation catalysis leading to a sustainable society**, *Catalysis Today*, vol. 117, p. 22-31, 2006.

TIRADENTES, M. D. E.; DA SILVA, V. T.; FERREIRA, S. da S.; BULL, E. S.; FERNANDES, C.; HORN Jr, A.; BORTOLUZZI, A. J.; DRAGO, V., **Estudos Iniciais do Comportamento de Complexação dos Ligantes paeo e CH₃-paeo com Fe(III)I**. Estrutura de Raio-X do composto Fe(paeo)Cl₃, *30^a Reunião Anual SBQ*, Águas de Lindóia, **2007**.

TIRADENTES, M. D. E.; FERNANDES, C.; HORN Jr, A.; VISENTIN, L. C.; BORDINHÃO, J., **Síntese e Caracterização de Dois Novos Complexos de Fe(III): Busca por Compostos Miméticos das Catecóis Dioxigenases**, resumo submetido para *31^a Reunião Anual SBQ*, Águas de Lindóia, **2008**.

TINBERG, C. E.; LIPPARD, S. J., **Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase**, *Accounts of Chemical Research*, vol. 44, p. 4280-4288, 2011.

TRAYLOR, T. G.; KIM, C.; RICHARDS, J. L.; XU, F.; PERRIN, C. L., **Reactions of Iron(III) Porphyrins with Oxidants, Structure-Reactivity Studies**, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, p. 3468-3474, 1995.

VAN BEILEN, J. B.; FUNHOFF, E. G., **Expanding the alkane oxygenase toolbox: new enzymes and applications**, *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 16, p. 308-314, 2005.

VISWANATHAN, R.; PALANIANDAVAR, M.; PRABAKARAN, P.; MUTHIAH, P.T.; **Structure, Spectra, and Redox Behavior of a μ -Dimethoxy-Bridged Diferric Complex with an Asymmetric Fe₂O₂ Bridge**, *Inorganic Chemistry*, vol. 37, p.

3881-3884, 1998.

WALLAR, B. J.; LIPSCOMB, J. D., **Dioxygen Activation by Enzymes Containing Binuclear Non-Heme Iron Clusters**, *Chemical Reviews*, vol. 96, p. 2625-2657, 1996.

WASSER, I. M.; MARTENS, C. F.; VERANI, C. N.; RENTSCHLER, E.; HUANG, H.; MOËNNE- LOCCOZ, P.; ZAKHAROV, L. N.; RHEINGOLD, A. L.; KARLIN, K. D., **Synthesis and spectroscopy of μ -oxo (O^2-)-bridged heme/non-heme diiron complexes: models for the active site of nitric oxide reductase**, *Inorganic Chemistry*, vol. 43, p. 651-662, 2004.

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.

YUAN, Y.; JI, H.; CHEN, Y.; HAN, Y.; SONG, X.; SHE, Y.; ZHONG, R., **Oxidation of Cyclohexane to Adipic Acid Using Fe-Porphyrin as a Biomimetic Catalyst**, *Organic Process Research & Development*, vol. 8, p. 418-420, 2004.

ZHANG, J.; ZHENG, H.; GROCE, S.L.; LIPSCOMB, J.D., **Basis for specificity in methane monooxygenase and related non-heme iron-containing biological oxidation catalysts**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 251, p. 54-65, 2006.