

UFMG-ICEx/DQ. 1020<sup>a</sup>

D. 555<sup>a</sup>

ADRIANO SILVA GUIMARÃES

**Piridilporfirinas de Manganês: estudo comparativo da eficiência catalítica de isômeros de 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> gerações para a oxidação de cicloexano**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

**Universidade Federal de Minas Gerais**

**Belo Horizonte**

**2014**

G943p  
2014  
D  
Guimarães, Adriano Silva  
Piridilporfirinas de manganês [manuscrito] : estudo comparativo da eficiência catalítica dos isômeros de 2a e 3a gerações para a oxidação de cicloexano / Adriano Silva Guimarães. 2014.  
[xvi], 89 f. : il.

Orientador: Gilson de Freitas Silva.  
Coorientadora: Ynara Marina Idemori.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia e anexos.

1. Química inorgânica - Teses 2. Porfirina e compostos de porfirina - Teses 3. Compostos cíclicos - Teses 4. Oxidação - Teses 5. Halogenação - Teses 6. Agentes oxidantes - Teses I. Silva, Gilson de Freitas, Orientador II. Idemori, Ynara Marina, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

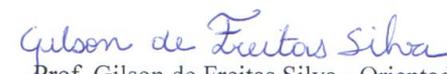
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Piridilporfirinas de Manganês: Estudo Comparativo da Eficiência Catalítica dos Isômeros de 2a e 3a Gerações Para a Oxidação de Cicloexano"**

**Adriano Silva Guimarães**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Gilson de Freitas Silva - Orientador  
UFMG

  
Prof. Ynara Marina Idemori - Coorientadora  
UFMG

  
Prof. Maria Irene Yoshida  
UFMG

  
Prof. Dayse Carvalho da Silva Martins  
UFMG

Belo Horizonte, 23 de abril de 2014.

Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Gilson de Freitas Silva e co-orientação da Profa. Dra. Ynara Marina Idemori.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por sempre estar ao meu lado, me dando força, saúde e nunca me deixar desanimar, apesar dos grandes obstáculos desse trabalho.

Aos meus pais José Guimarães e Rosana Silva, por tudo e por sempre acreditarem em mim.

À minha noiva Isadora, por me incentivar a fazer o mestrado no início de 2012, e me apoiar sempre.

Ao Professor Dr. Gilson de Freitas Silva (orientador) e à Profa. Dra. Ynara M. Idemori (co-orientadora) por deixarem sempre abertas as portas do laboratório 281. Além disso, por acreditarem na minha capacidade de desenvolver a pesquisa, mesmo com um tempo bem menor em relação aos demais pós-graduandos. Também pela paciência, sugestões, discussões e principalmente por todo esforço para que este trabalho se concretizasse.

Ao grande parceiro e amigo, na verdade um irmão, Alexandre Moreira Meireles, que me ajudou em todo o mestrado. E ao Guilherme que também ajudou de maneira significativa durante o projeto.

Aos amigos de laboratório: Camila, Dayse, Eliane, Felipe, Lorena, Vinícius e Víctor Hugo (Paraíba) pela ajuda, pelas discussões, pelas alegrias e por toda a experiência compartilhada, fundamental para a execução do projeto.

À todos os professores que contribuíram para a minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Química.

À secretaria do Programa de Pós-graduação: Paulete e Tatiane pela disponibilidade.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. O que são porfirinas? .....	1
1.2. Classificação de Porphirinas.....	2
1.3. Métodos de Halogenação de Porphirinas .....	7
1.4. Métodos de Metalação e Desmetalação .....	8
1.5. Metaloporphirinas: emprego em modelos biomiméticos dos Citocromos P450.....	10
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>14</b>
<b>3. Parte Experimental.....</b>	<b>16</b>
3.1. Equipamentos e Reagentes.....	16
3.1.1. Equipamentos.....	16
3.1.2. Reagentes .....	18
3.2. Síntese de Porphirinas e Metaloporphirinas .....	20
3.2.1. Obtenção da cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinamanga-nês(III) – Mn <sup>III</sup> (T4PyP)Cl .....	20
3.2.2. Obtenção da metaloporphirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphirinamanganês(II) – Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP).....	21
3.2.2.1. Obtenção da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II) – Cu <sup>II</sup> (T4PyP) .	21
3.2.2.2. Obtenção da metaloporphirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphirinacobre(II) – Cu <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP) .....	22

3.2.2.3. Obtenção da porfirina base livre inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina – $H_2(Br_8T4PyP)$ .....	23
3.2.2.4. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .....	24
3.3. Voltametria cíclica.....	25
3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	25
3.5. Modelos Biomiméticos dos Citocromos P450: Oxidação de Cicloexano .....	26
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>27</b>
4.1. Síntese de Porphirinas e Metaloporphirinas .....	27
4.1.1. Obtenção da cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina-manganês(III) – $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ .....	27
4.1.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .....	31
4.1.2.1. Obtenção da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II) – $Cu^{II}(T4PyP)$ .	31
4.1.2.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinacobre(II) – $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ .....	33
4.1.2.3. Obtenção da porfirina base livre inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina – $H_2(Br_8T4PyP)$ .....	34
4.1.2.4. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .....	39
4.2. Voltametria cíclica.....	44
4.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	49
4.4. Modelos Biomiméticos dos Citocromos P450: Oxidação de Cicloexano .....	51
4.4.1. Oxidação de cicloexano por $PhI(OAc)_2$ catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ (com X = 2, 3 e 4).....	52
4.4.2. Oxidação de cicloexano por $PhI(OAc)_2$ catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ (com X = 2, 3 e 4), em presença de água.....	56
4.4.3. Oxidação de cicloexano por $PhI(OAc)_2$ catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ (com X = 2, 3 e 4), em presença de imidazol.....	57
4.4.4. Oxidação de cicloexano por $PhIO$ catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com X = 2, 3 e 4 .....	60

4.4.5. Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com $X = 2, 3$ e $4$ , em presença de água.....	62
4.4.6. Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com $X = 2, 3$ e $4$ , em presença de imidazol.....	64
4.4.7. Oxidação de cicloexano por $PhI(OAc)_2$ ou PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com $X = 2, 3$ e $4$ : influência do solvente.....	66
<b>5. Considerações finais.....</b>	<b>69</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>71</b>
<b>Apêndices.....</b>	<b>80</b>
Apêndice A: Preparação do Iodosilbenzeno (PhIO).....	80
Apêndice B: Determinação dos Produtos de Reação por Cromatografia a Gás.....	82
Apêndice C: Padronização Interna do Cromatógrafo.....	83
Apêndice D: Determinação dos Rendimentos dos Produtos de Oxidação.....	84
Apêndice E: Parâmetros de reversibilidade para as porfirinas de 2ª geração, $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração, $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ (com $X = 2, 3$ e $4$ ).....	85
Apêndice F: Espectro de RMN $^1H$ para a $H_2(Br_8T4PyP)$ .....	89

## RESUMO

Neste trabalho são descritas a síntese e a caracterização das porfirinas de manganês (MnP) derivadas da 4-piridilporfirina: cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinamanganês(III),  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ , uma metaloporfirina de 2ª geração, e 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina-manganês(II),  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , uma metaloporfirina de 3ª geração inédita. Os estudos de voltametria cíclica para essas metaloporfirinas comprovaram que a  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  apresentou um deslocamento anódico do seu potencial de meia onda (centrado no íon metálico,  $Mn^{III}P \rightleftharpoons Mn^{II}P$ ) de 300 mV em relação à análoga não bromada. Além disso, o processo redox ( $Mn^{III}/Mn^{II}$ ) para as metaloporfirinas  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  é considerado reversível. Os estudos de voltametria cíclica também foram realizados para os isômeros de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com X = 2, 3) e resultados similares foram obtidos. Com relação à caracterização dos isômeros  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com X = 2, 3 e 4, por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), os resultados demonstram as seis linhas referentes à estrutura hiperfina do acoplamento do spin do núcleo ( $^{55}Mn$ ,  $S=5/2$ ) com o spin do elétron, característicos do íon  $Mn^{2+}$ . As porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com X = 2, 3 e 4), foram utilizadas como catalisadores da reação de oxidação do cicloexano por  $PhIO$  e  $PhI(OAc)_2$ . Para os sistemas contendo qualquer um dos oxidantes, a posição do átomo de nitrogênio no anel piridínico das posições meso, não exerce influência significativa no rendimento dos produtos, para os isômeros  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$  e  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ . Os sistemas com as porfirinas de manganês de 3ª geração  $\beta$ -octabromadas,  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$  e  $Mn^{III}(Br_8T3PyP)$ , apresentaram rendimentos discretamente maiores para o cicloexanol, em relação às manganês porfirinas de 2ª geração,  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$  e  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , quando o doador de oxigênio utilizado era o  $PhI(OAc)_2$ . Entretanto, para os sistemas com o doador de oxigênio  $PhIO$ , a  $\beta$ -octabromação não influenciou significativamente os rendimentos para os produtos oxigenados. A adição de água ou da base nitrogenada imidazol aos sistemas com quaisquer dos catalisadores não promoveu alterações significativas nos rendimentos para os produtos oxigenados, cicloexanol e cicloexanona. De maneira geral, as reações de oxidação do cicloexano usando  $PhIO$  como oxidante levaram a um rendimento total (C-ol + C-ona) menor do que aquelas utilizando o  $PhI(OAc)_2$ , porém o grau de destruição para os sistemas com o doador  $PhIO$  foi bem menor. Por fim, os sistemas com as porfirinas de manganês  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  apresentaram rendimentos menores para os produtos oxigenados em relação aos demais isômeros.

**PALAVRAS-CHAVE:** Piridilporfirinas; Porfirinas  $\beta$ -octabromadas; Iodosilbenzeno; Iodobenzeno diacetato; Oxidação de cicloexano.

## ABSTRACT

In this work are described the synthesis and characterization of manganese porphyrin (MnP) derived from 4-pyridylporphyrin: chloride of 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)manganese porphyrin(III),  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  a 2<sup>nd</sup> generation metalloporphyrin, and 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphyrin-manganese(II),  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  a 3<sup>rd</sup> generation unpublished metalloporphyrin. Cyclic voltammetry studies for these metalloporphyrins showed that  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  presented an anodic shift of its half-wave potential (centered on the metal ion,  $Mn^{III}P \rightleftharpoons Mn^{II}P$ ) of 300 mV compared to the analogous non-brominated. Furthermore, the redox process ( $Mn^{III}/Mn^{II}$ ) for metalloporphyrins  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  and  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  is considered reversible. The Cyclic voltammetry studies also were performed for 2<sup>nd</sup> generation isomers,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , and 3<sup>rd</sup> generation,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (with  $X = 2, 3$ ) and similar results were obtained. Regarding the characterization of isomers  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , with  $X = 2, 3$  e  $4$ , by electron paramagnetic resonance (EPR), the results show the six lines concerning the hyperfine structure of the coupling of the nucleus' spin ( $^{55}Mn$ ,  $S=5/2$ ) with the electron spin, characteristics of manganese ion +2. The 2<sup>nd</sup> generation of manganese porphyrins,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , and 3<sup>rd</sup> generation,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (with  $X = 2, 3$  and  $4$ ) were used as catalysts in the oxidation reaction of cyclohexane by PhIO and  $PhI(OAc)_2$ . For systems containing any of the oxidants, the position of the nitrogen atom in the pyridine ring of meso positions, does not significantly influence on the yield of products, for the isomers  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$  and  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ . Systems with manganese porphyrin 3<sup>rd</sup> generation  $\beta$ -octabrominated,  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$  and  $Mn^{III}(Br_8T3PyP)$  were slightly higher yields for cyclohexanol, in relation to manganese porphyrins 2<sup>nd</sup> generation,  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$  and  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , when the oxygen donor used was  $PhI(OAc)_2$ . However, for systems with oxygen donor PhIO, the  $\beta$ -octabrominated did not significantly influence the yields for oxygenates. The addition of water or the nitrogenous base imidazole to systems with any of the catalysts, did not cause significant changes in income for oxygenates, cyclohexanol and cyclohexanone. In general, the oxidation reactions of cyclohexane using PhIO as oxidant led to a lower total yield (C-ol + C-one) than those using  $PhI(OAc)_2$ , however the degree of destruction for systems with PhIO were much lower. Lastly, systems with manganese porphyrins  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  and  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  had lower incomes for oxygenates compared to other isomers.

KEYWORDS: Pyridyl-porphyrins; Porphyrin  $\beta$ -octabrominated; iodosylbenzene; iodobenzene diacetate; oxidation of cyclohexane.

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	8
Equação 2.....	44
Equação 3.....	80
Equação 4.....	81
Equação 5.....	81
Equação 6.....	81
Equação 7.....	81
Equação 8.....	81
Equação 9.....	84

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Rotas de obtenção dos catalisadores metaloporfirínicos. Os compostos em negrito representam as porfirinas de manganês obtidas.....	14
--	----

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação da estrutura da porfina e da metaloporfirina. ....	1
<b>Figura 2.</b> Representação do macrociclo da porfina com indicação das posições meso e $\beta$ -pirrólicas. ....	1
<b>Figura 3.</b> Representação das estruturas de: (a) grupo heme (protoporfirina IX) e (b) clorina (resultantes das porfirinas por saturação de uma dupla ligação na periferia do sistema macrocíclico). ....	2
<b>Figura 4.</b> Representação da estrutura de algumas porfirinas de 1ª geração. (A) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina ( $H_2(TPP)$ ); (B) 2,3,7,8,12,13,17,18-octametilporfirina ( $H_2(OMP)$ ). ....	3
<b>Figura 5.</b> Representação da estrutura de algumas porfirinas de 2ª geração. (A) 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina ( $H_2(T4PyP)$ ); (B) 5,10,15,20-tetraquis(3-metilpiridil)porfirina ( $H_2(T3MPyP)^{4+}$ ). ....	3
<b>Figura 6.</b> Representação da estrutura de algumas porfirinas de 3ª geração. (A) 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina ( $H_2(Br_8T4PyP)$ ); (B) 5,10,15,20-tetraquis(3-metilpiridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina ( $H_2(Br_8T3MPyP)^{4+}$ ). ....	4
<b>Figura 7.</b> Representação de derivados da 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina ( $H_2(TSPP)^{4-}$ ). (a) $H_2(Br_8T4SPP)^{4-}$ e $Cd(II)(Br_8T4SPP)^{4-}$ . (b) $H_2(T4SPP)^{4-}$ . (c) $H_2(Br_8T4SPP)^{4-}$ . (d) $Cd(II)(T4SPP)^{4-}$ . (e) $Cd(II)(Br_8T4SPP)^{4-}$ . As representações (c) e (e) evidenciam a estrutura em sela dos compostos $\beta$ -bromados em comparação à estrutura plana (b) e (d) dos compostos de 2ª geração. ....	5
<b>Figura 8.</b> Representação de uma porfirina dendrímica (JIANG e AINDA, 2005). ....	6
<b>Figura 9.</b> Representação dos isômeros da tetrapiridilporfirina. ....	7
<b>Figura 10.</b> Representação do mecanismo da $\beta$ -bromação via substituição eletrofílica aromática. ....	8
<b>Figura 11.</b> Representação da reação de metalação da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina, $H_2(T4PyP)$ com íons $Mn^{2+}$ . ....	9
<b>Figura 12.</b> Representação da sequência de eventos para oxidação de substratos orgânicos promovida pelos citocromos P 450. Adaptado (MEUNIER, et al. 2004). ....	10
<b>Figura 13.</b> Proposta de mecanismo para a oxidação de alcanos por porfirinas de manganês (HILL e SCHARDT, 1980; SMEGAL, et al. 1983; SMEGAL e HILL, 1983; GUO, et al. 2000). ....	12
<b>Figura 14.</b> Representação das estruturas das metaloporfirinas $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ e $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . ....	14
<b>Figura 15.</b> Modelo de célula utilizada em Voltametria Cíclica. (Adaptado: <a href="http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme_Electrode/Chapter1/Ferrocene_animated_CV1.ht">http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme_Electrode/Chapter1/Ferrocene_animated_CV1.ht</a> ) ....	18
<b>Figura 16.</b> Representação dos isômeros da tetrapiridilporfirina. ....	20

<b>Figura 17.</b> Representação do processo de obtenção da metaloporfirina de 2ª geração $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ .	27
<b>Figura 18.</b> Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para $H_2(T4PyP)$ ( $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ( $1,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $CHCl_3$ .	28
<b>Figura 19.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho da $H_2(T4PyP)$ e $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.	29
<b>Figura 20.</b> Espectro de massas da $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ obtido em metanol (ISE-EM).	30
<b>Figura 21.</b> Representação do processo de obtenção da metaloporfirina de 2ª geração $Cu^{II}(T4PyP)$ .	31
<b>Figura 22.</b> Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para $H_2(T4PyP)$ ( $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e $Cu^{II}(T4PyP)$ ( $4,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $CHCl_3$ .	32
<b>Figura 23.</b> Representação do processo de obtenção da metaloporfirina inédita de 3ª geração $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ .	33
<b>Figura 24.</b> Espectro eletrônico de absorção na região UV-vis para $Cu^{II}(T4PyP)$ ( $4,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ ( $9,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $CHCl_3$ .	34
<b>Figura 25.</b> Representação do processo de obtenção da porfirina base livre inédita $H_2(Br_8T4PyP)$ .	34
<b>Figura 26.</b> Representação de algumas espécies no equilíbrio envolvendo a protonação da $H_2(Br_8T4PyP)$ .	35
<b>Figura 27.</b> Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para $H_2(T4PyP)$ ( $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), $H_2(Br_8T4PyP)$ ( $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ ( $9,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $CHCl_3$ .	36
<b>Figura 28.</b> Posição dos hidrogênios na estrutura da $H_2T4PyP$ .	37
<b>Figura 29.</b> Espectros de infravermelho da $H_2(Br_8T4PyP)$ e $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.	38
<b>Figura 30.</b> Representação do processo de obtenção da porfirina de manganês $\beta$ -octabromada de 3ª geração $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .	39
<b>Figura 31.</b> Representação de algumas espécies da porfirina de manganês protonada.	40
<b>Figura 32.</b> Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para a $H_2(Br_8T4PyP)$ ( $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ( $3,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $CHCl_3$ .	41
<b>Figura 33.</b> Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para a $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .	41
<b>Figura 34.</b> Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para:(a) $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ e (b) $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ .	42
<b>Figura 35.</b> Espectros de infravermelho da $H_2(Br_8T4PyP)$ e $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.	43

- Figura 36.** Voltamogramas cíclicos de algumas das porfirinas de manganês estudadas: (a)  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e (b)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ . Condições:  $[\text{MnP}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{TBABF}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 45
- Figura 37.** Representação dos orbitais moleculares HOMO da  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_8\text{TPP}(\text{D}_{2d})$  (GHOSH et al. 2001). Diagrama de níveis de energia para os orbitais de fronteira da  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPP}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_8\text{TPP}$  derivados da análise dos espectros de absorção de UV-vis. (HARIPRASAD, et. al, 1996)..... 46
- Figura 38.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e MnBr8T4:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ]. ..... 47
- Figura 39.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e MnBr8T4:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ]. ..... 47
- Figura 40.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e MnBr8T4:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ]. ..... 48
- Figura 41.** Espectros de RPE das porfirinas de manganês em solução de DMF a 77 K..... 50
- Figura 42.** Representação da reação de hidroxilação do cicloexano catalisada por porfirinas de manganês..... 51
- Figura 43.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4. .... 53
- Figura 44.** Representação das interações intermoleculares para os catalisadores derivados da 4-piridilporfirina (Cat4 e Cat4B)..... 54
- Figura 45.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4, com adição de água..... 56
- Figura 46.** Representação das posições axiais ocupadas por uma base nitrogenada L..... 58
- Figura 47.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4, com adição de imidazol. .... 58
- Figura 48.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhIO}$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4. .... 60
- Figura 49.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhIO}$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4, com adição de água..... 63

- Figura 50.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com  $X = 2, 3$  e  $4$ , com adição de imidazol..... 65
- Figura 51.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $PhI(OAc)_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com  $X = 2, 3$  e  $4$ . ..... 67
- Figura 52.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com  $X = 2, 3$  e  $4$ .. ..... 68
- Figura 53.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [T2:  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$ , T3:  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , T4:  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ]. ..... 85
- Figura 54.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [ $Br_8T2$ :  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ ,  $Br_8T3$ :  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ , e  $Br_8T4$ :  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ]...... 86
- Figura 55.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [T2:  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$ , T3:  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , T4:  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ]. ..... 86
- Figura 56.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [ $Br_8T2$ :  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ ,  $Br_8T3$ :  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ , e  $Br_8T4$ :  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ]...... 87
- Figura 57.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. [T2:  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$ , T3:  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , T4:  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ]. ..... 88
- Figura 58.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. [ $Br_8T2$ :  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ ,  $Br_8T3$ :  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ , e  $Br_8T4$ :  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ]...... 88
- Figura 59.** Espectro de RMN  $^1H$  para a  $H_2Br_8T4PyP$  em aparelho de 200 MHz, em  $CDCl_3$  como solvente, a 300K. .... 89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais métodos utilizados na metalação de porfirinas. ....	9
<b>Tabela 2.</b> Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para $H_2(T4PyP)$ e $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ em $CHCl_3$ . ....	28
<b>Tabela 3.</b> Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para $H_2(T4PyP)$ e $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ . Análise realizada em pastilhas de KBr. ....	29
<b>Tabela 4.</b> Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para $H_2(T4PyP)$ e $Cu^{II}(T4PyP)$ em $CHCl_3$ . ....	32
<b>Tabela 5.</b> Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para $Cu^{II}(T4PyP)$ e $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ em $CHCl_3$ . ....	34
<b>Tabela 6.</b> Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para a $H_2(T4PyP)$ , $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ e $H_2(Br_8T4PyP)$ em $CHCl_3$ . ....	36
<b>Tabela 7.</b> Dados dos espectros de RMN de $^1H$ da $H_2(T4PyP)$ em dimetilsulfóxido (DMSO) <sup>1</sup> e da $H_2(Br_8T4PyP)$ em $CD_3OD$ (200 MHz, TMS).....	37
<b>Tabela 8.</b> Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para $H_2(Br_8T4PyP)$ e a $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr. ....	38
<b>Tabela 9.</b> Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para a $H_2(Br_8T4PyP)$ e $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ em $CHCl_3$ . ....	40
<b>Tabela 10.</b> Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho <sup>1</sup> para $H_2Br_8T4PyP$ e a $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr. ....	43
<b>Tabela 11.</b> Potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ), pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de meia-onda ( $E_{1/2}$ ), versus $Fc^+/Fe^0$ , para o processo $Mn(III)/Mn(II)$ das porfirinas de manganês em DMSO, 0,1 V s <sup>-1</sup> . ...	44
<b>Tabela 12.</b> Correntes de pico anódica e catódica em função da velocidade de varredura. ...	48
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros do Hamiltoniano para as porfirinas de manganês estudadas. ....	51
<b>Tabela 14.</b> Correlação entre as fórmulas dos catalisadores utilizados na reação de oxidação do cicloexano e as siglas utilizadas para denominar cada um deles. ....	52
<b>Tabela 15.</b> Condições de operação do cromatógrafo. ....	82
<b>Tabela 16.</b> Programa de temperatura utilizado nas análises das amostras, por cromatografia a gás. ....	82
<b>Tabela 17.</b> Tempo de retenção das espécies observadas nas reações de oxidação do cicloexano. ....	82
<b>Tabela 18.</b> Fatores de correção para as curvas de calibração em diclorometano. ....	83
<b>Tabela 19.</b> Potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ), pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de meia-onda ( $E_{1/2}$ ), versus $Fc^+/Fe^0$ , para o processo $Mn(III)/Mn(II)$ das porfirinas de manganês em DMSO, 0,1 V s <sup>-1</sup> . ...	85

**Tabela 20.** Correntes de pico anódica e catódica em função da velocidade de varredura... 87

## LISTA DE ABREVIATURAS

## Porfirinas e Metaloporfirinas

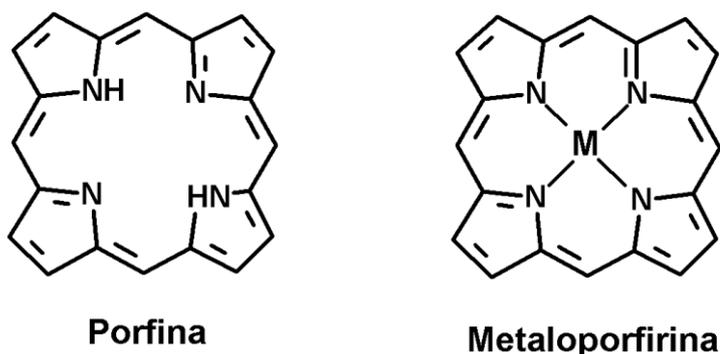
MP: **Metaloporfirina****H<sub>2</sub>(TPP)**: 5,10,15,20-tetrafenilporfirina**H<sub>2</sub>(OMP)**: 2,3,7,8,12,13,17,18-octametilporfirina**H<sub>2</sub>(T3MPyP)<sup>4+</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(3-metilpiridil)porfirina**H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T4PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina**H<sub>2</sub>(TSPp)<sup>4-</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina**H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T3MPyP)<sup>4+</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(3-metilpiridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina**H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T4SPp)<sup>4-</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina**Cd<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4SPp)<sup>4-</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinacádmio(II)**Cd<sup>II</sup>(T4SPp)<sup>4-</sup>**: 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirinacádmio(II)**H<sub>2</sub>(T2PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(2-piridil)porfirina**H<sub>2</sub>(T3PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(3-piridil)porfirina**H<sub>2</sub>(T4PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina**H<sub>2</sub>P**: base livre**Fe<sup>III</sup>(TPP)Cl**: Cloreto de 5,10,15,20-tetrafenilporfirinaferro(III)**Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl**: Cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinamanganês(III)**Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II)**Cu<sup>II</sup>(T4PyP)**: Obtenção da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II)**Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinacobre(II)**H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T4PyP)**: 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina**cat2**: Mn<sup>III</sup>(T2PyP)Cl**cat3**: Mn<sup>III</sup>(T3PyP)Cl**cat4**: Mn<sup>III</sup>(T3PyP)Cl**cat2B**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T2PyP)**cat3B**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T3PyP)**cat4B**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)

**MX<sub>2</sub>**: sal de um metal divalente  
**HX**: Ácido  
**DMF**: *N,N'*-Dimetilformamida  
**TFA**: Ácido Trifluoracético  
**PhIO**: Iodosilbenzendo  
**PhI(OAc)<sub>2</sub>**: Iodobenzeno diacetato  
**R<sup>•</sup>**: Radical orgânico  
**ROH**: Produto hidroxilado  
**RX**: Produto halogenado  
**Mn<sup>IV</sup>(O)P<sup>•+</sup>**: Intermediário radicalar  
**UV-vis**: Ultravioleta e visível  
**CCD**: Cromatografia em camada delgada  
**RMN**: Ressonância Magnética Nuclear  
**RMN <sup>1</sup>H**: Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio  
**TMS**: Tetrametilsilano  
**RPE**: Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica  
**DMSO**: Dimetilsulfóxido  
**TBABF<sub>4</sub>**: Tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamônio  
**ISE-EM**: Espectrometria de massas  
**E<sub>pa</sub>**: Potencial de pico anódico  
**E<sub>pc</sub>**: Potencial de pico catódico  
**E<sub>1/2</sub>**: Potencial de meia onda

## 1. Introdução

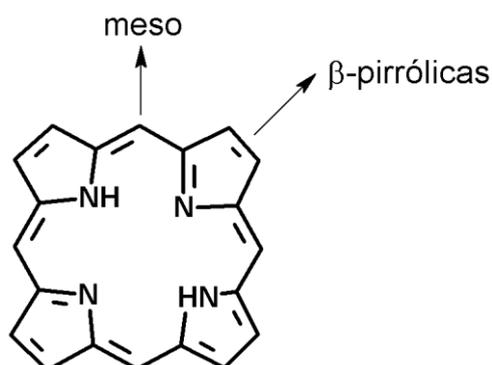
### 1.1. O que são porfirinas?

O tipo mais simples de porfirina, conhecido como porfina (Figura 1), tem seu nome derivado do grego *porphyria*, que significa de “cor púrpura” (HOUAISS, 2001). Após a perda dos dois átomos de hidrogênio centrais e a adição de um íon metálico ( $M^+$ ), este sistema conjugado cíclico se transforma em uma metaloporfirina (MP) (HAMBRIGHT, 1971).



**Figura 1.** Representação da estrutura da porfina e da metaloporfirina.

As porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos, que apresentam como estrutura geral um macrociclo formado por quatro anéis pirrólicos (nos quais se situam as posições  $\beta$ -pirrólicas), sendo esses anéis ligados por um carbono  $sp^2$  (no qual se encontra a posição meso), denominado de ponte de metilideno (Figura 2).



**Figura 2.** Representação do macrociclo da porfina com indicação das posições meso e  $\beta$ -pirrólicas.

Os macrociclos porfirínicos são planos, pois apresentam os carbonos com hibridação  $sp^2$  e 18 elétrons  $\pi$  diretamente conjugados no anel, apesar de o sistema apresentar 22 elétrons  $\pi$ . Esses macrociclos são aromáticos, pois a regra de Huckel  $4n + 2$ , (com  $n$  igual a 4) é obedecida (CROSSLEY et al. 1991). Portanto, como o sistema porfirínico é aromático,

as posições  $\beta$ -pirrólicas e *meso* estão passíveis de sofrerem reações de substituição eletrofílica ou radicalar, apesar da reatividade das posições  $\beta$ -pirrólicas ser diferente da reatividade das posições *meso*.

Os representantes mais conhecidos dessa classe de compostos são o complexo de ferro (também denominado de grupo heme ou protoporfirina IX) presente na hemoglobina e mioglobina (responsáveis pelo transporte e armazenamento de oxigênio, respectivamente) e, o complexo de magnésio característico da clorofila A (envolvido nos processos fotossintéticos) (Figura 3) (WIJESEKERA, 1994).

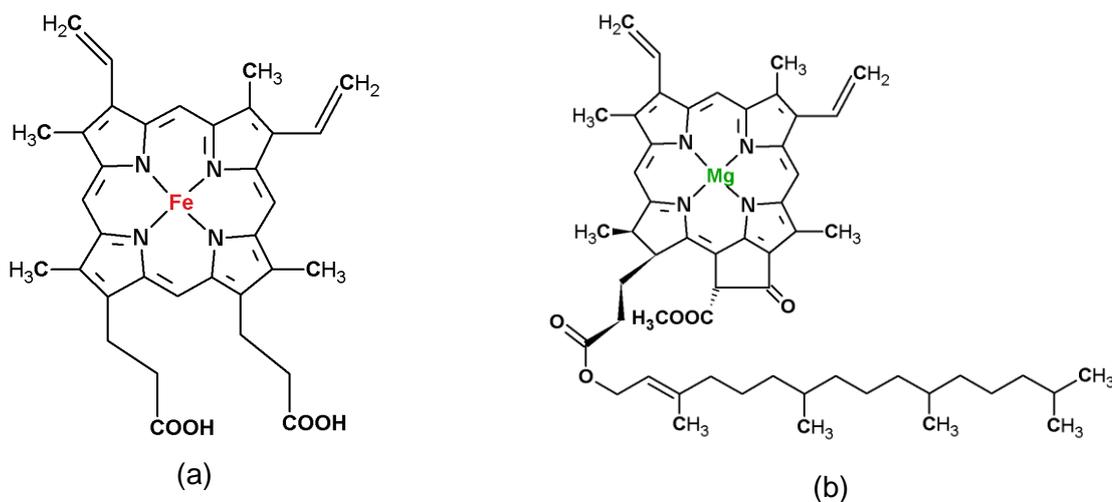
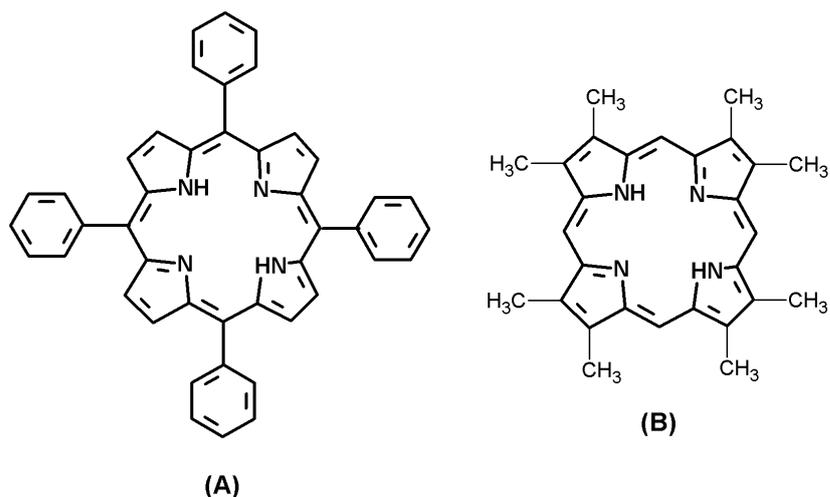


Figura 3. Representação das estruturas de: (a) grupo heme (protoporfirina IX) e (b) clorina (resultantes das porfirinas por saturação de uma dupla ligação na periferia do sistema macrocíclico).

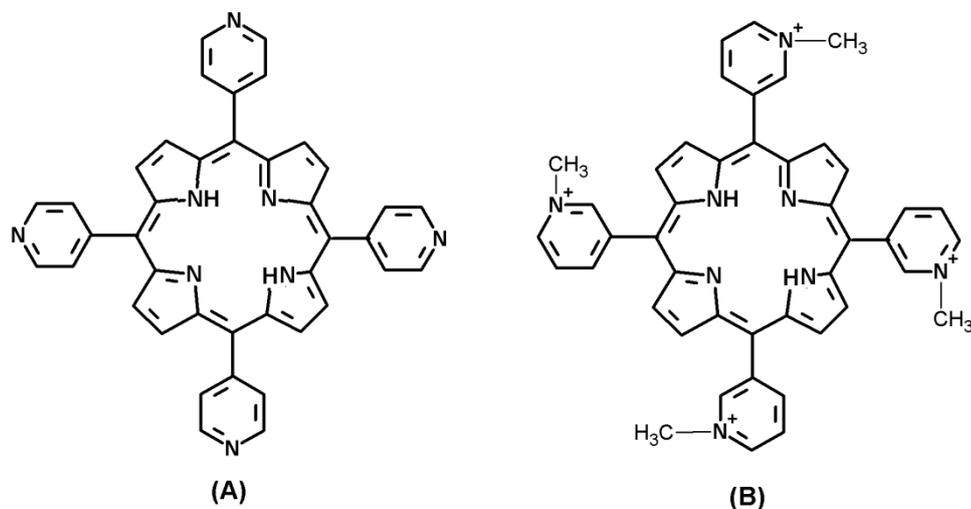
## 1.2. Classificação de Porphirinas

As porfirinas e metaloporfirinas são classificadas em quatro classes distintas: de primeira, segunda, terceira e quarta gerações (SHELDON, 1994), sendo que o tipo e a posição do substituinte na periferia do macrociclo são os critérios utilizados para essa classificação. Dessa forma, as porfirinas com uma estrutura básica do macrociclo porfirínico e apenas grupos alquila ou arila nas posições *meso* ou ainda alquila nas posições  $\beta$ -pirrólicas são denominadas como porfirinas de 1ª geração (Figura 4).



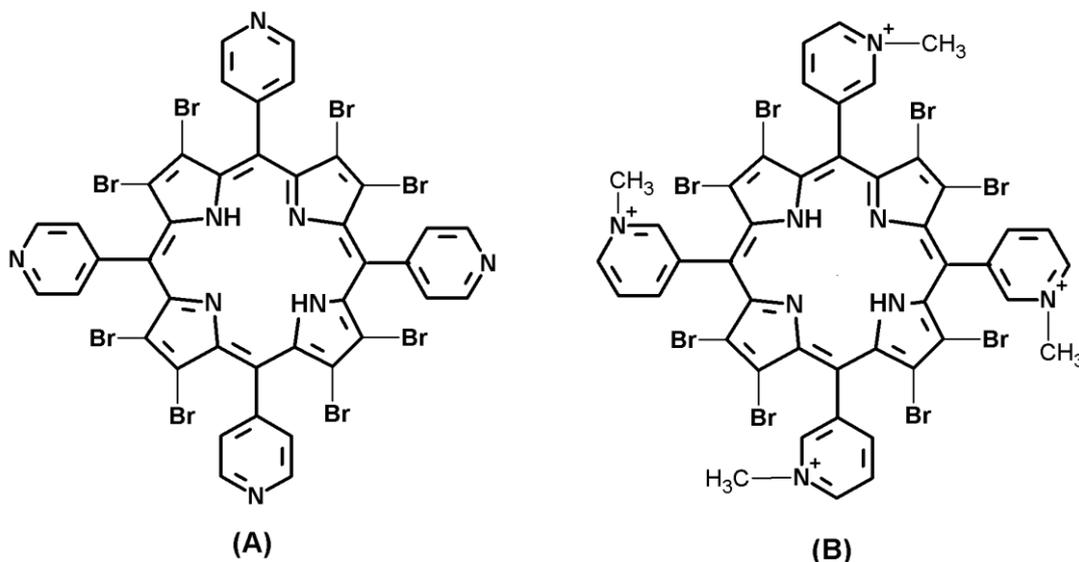
**Figura 4.** Representação da estrutura de algumas porfirinas de 1ª geração. (A) 5,10,15,20-tetrafenilporfirina ( $H_2(TPP)$ ); (B) 2,3,7,8,12,13,17,18-octametilporfirina ( $H_2(OMP)$ ).

As porfirinas com diferentes substituintes (alquila, halogênio, nitro, entre outros) nas posições -orto, -meta e/ou -para dos grupos arila, que ocupam as posições meso do macrociclo, são classificadas como porfirinas de 2ª geração (Figura 5) (HILL, et al. 1980; TRAYLOR, et al. 1984; TRAYLOR e TSUCHIYA, 1987). Esses substituintes estão diretamente relacionados ao aumento da eficiência catalítica das metaloporfirinas de 2ª geração em relação às de 1ª geração. Isso ocorre em função dos efeitos estéreos, os quais levam a uma diminuição das interações intermoleculares e, conseqüentemente, dos processos auto-oxidativos (uma metaloporfirina atuando como substrato para a espécie oxo formada durante uma reação catalítica). Além disso, ocorrem alterações em propriedades como a solubilidade e constante de acidez das porfirinas (KALYANASUNDARAM, 1984).



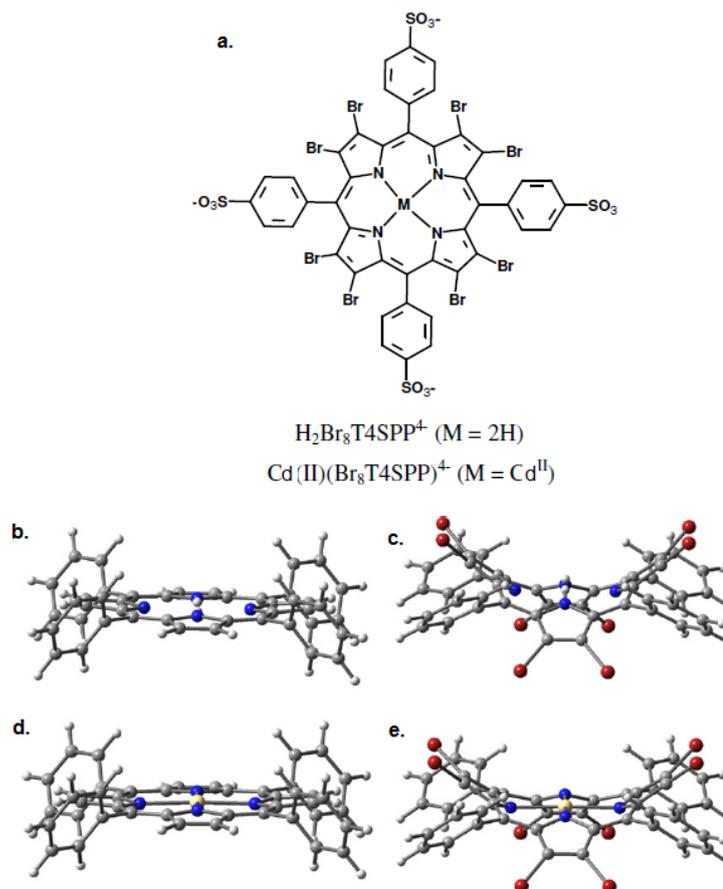
**Figura 5.** Representação da estrutura de algumas porfirinas de 2ª geração. (A) 5,10,15,20-tetraqu岸(4-piridil)porfirina ( $H_2(T4PyP)$ ); (B) 5,10,15,20-tetraqu岸(3-metilpiridil)porfirina ( $H_2(T3MPyP)^{4+}$ ).

As porfirinas com substituintes retiradores de elétrons (halogênio ou grupo nitro) nas posições  $\beta$ -pirrólicas do anel porfirínico, são classificadas como porfirinas de 3ª geração (Figura 6) (TRAYLOR e TSUCHIYA, 1987; BHYRAPPA, et al. 1991). Estes compostos geralmente são derivados das porfirinas de 1ª e 2ª gerações.



**Figura 6.** Representação da estrutura de algumas porfirinas de 3ª geração. (A) 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina ( $H_2(Br_8T4PyP)$ ); (B) 5,10,15,20-tetraquis(3-metilpiridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina ( $H_2(Br_8T3MPyP)^{4+}$ ).

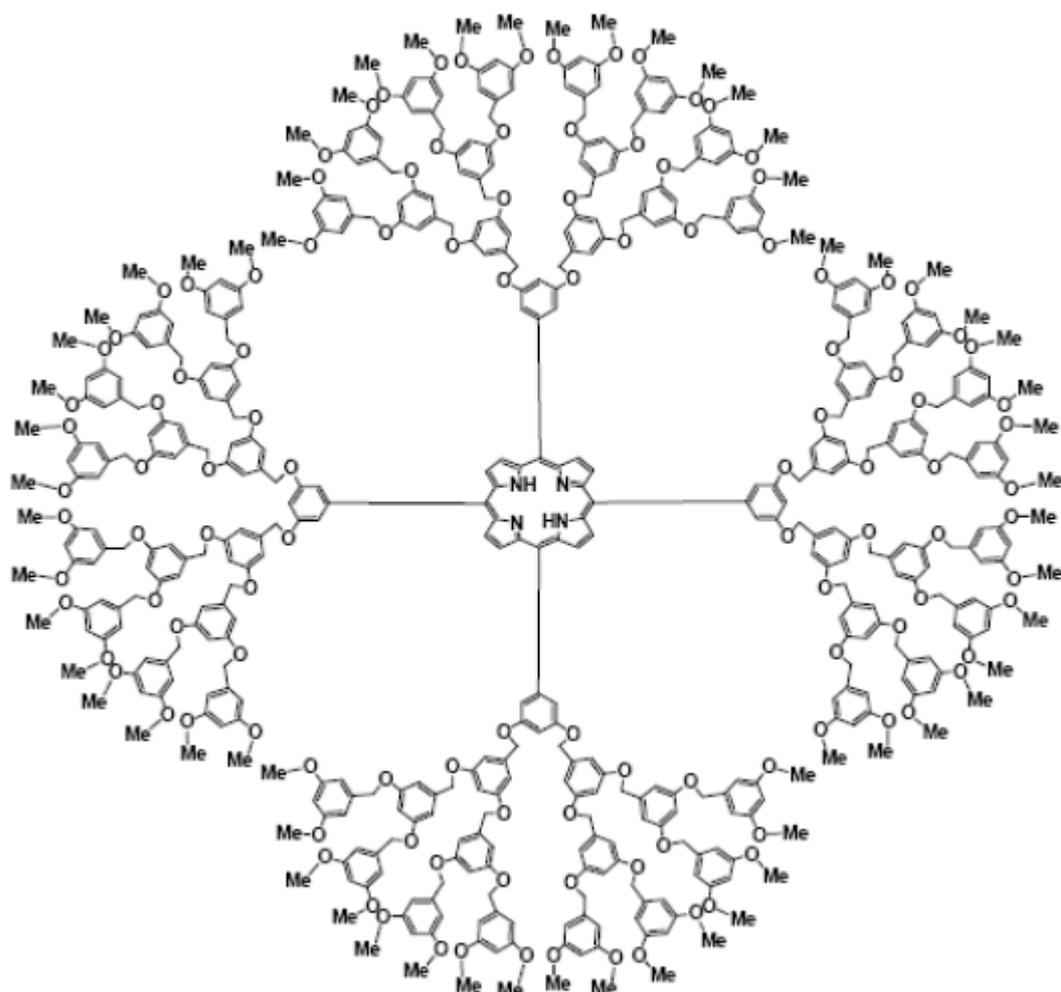
A presença de grupos volumosos nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo, alteram a conformação das porfirinas de plana para em forma de sela (Figura 7) (BARBEE e KUZNETSOV, 2012). Em função do caráter retirador de densidade eletrônica desses grupos e também pela mudança estrutural, são observadas alterações nos espectros de absorção na região do ultravioleta e visível, nos potenciais de oxidação/redução do macrociclo e do íon metálico (quando se trata de uma metaloporfirina) e na acidez/basicidade de Bronsted.



**Figura 7.** Representação de derivados da 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina ( $\text{H}_2(\text{TSPP})^4-$ ). (a)  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4SPP})^4-$  e  $\text{Cd(II)(Br}_8\text{T4SPP)}^4-$ . (b)  $\text{H}_2(\text{T4SPP})^4-$ . (c)  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4SPP})^4-$ . (d)  $\text{Cd(II)(T4SPP)}^4-$ . (e)  $\text{Cd(II)(Br}_8\text{T4SPP)}^4-$ . As representações (c) e (e) evidenciam a estrutura em sela dos compostos  $\beta$ -bromados em comparação à estrutura plana (b) e (d) dos compostos de 2ª geração. (VALICSEKA et al. 2011).

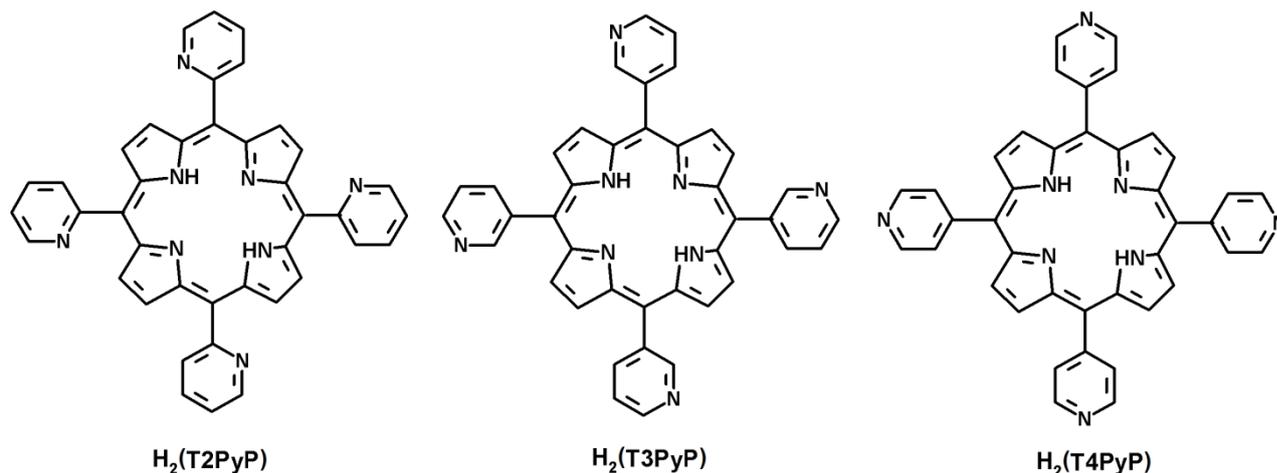
As metaloporfirinas com a conformação em sela, geralmente, apresentam maior resistência à degradação oxidativa durante as reações de oxidação de substratos orgânicos. Esses grupos volumosos tornam as porfirinas mais estáveis e robustas, possibilitando maior susceptibilidade aos ataques pelos agentes oxidantes fortes gerados como intermediários no processo oxidativo (TRAYLOR e TSUCHIYA, 1987, MOGHADAM, et al. 2008, CARVALHO-DASILVA, et al. 2008).

As porfirinas com acoplamento de estruturas dendriméricas e tridimensionais são classificadas como porfirinas de 4ª geração e, podem ser utilizadas, por exemplo, como sensores fotoquímicos, Figura 8 (MUTSUMI et al. 2001).



**Figura 8.** Representação de uma porfirina dendrímica (JIANG e AINDA, 2005).

Dentro da diversidade de macrociclos porfirínicos conhecidos, pode-se destacar o grupo das tetrapiridilporfirinas, que são constituídas por três isômeros ( $H_2(T2PyP)$ ,  $H_2(T3PyP)$  e  $H_2(T4PyP)$ ), os quais se diferenciam pela posição do átomo de nitrogênio no grupo piridil, localizado nas posições *meso* do anel porfirínico (Figura 9). Essas porfirinas hidrofóbicas tornam-se hidrofílicas após a protonação ou alquilação dos átomos de nitrogênio dos grupos piridil, o que possibilita a utilização em sistemas biomiméticos que utilizem água como solvente (DEFREITAS-SILVA, et al. 2008).



**Figura 9.** Representação dos isômeros da tetrapiridilporfirina.

A presença do átomo de nitrogênio nos grupos piridil é responsável pelo efeito indutivo retirador de elétrons sobre o macrociclo, o que torna essas porfirinas mais ácidas e com propriedades bem distintas das porfirinas de 1ª geração com apenas o grupo fenil nas posições meso (KALYANASUNDARAM, 1984). Uma área bastante explorada envolvendo as piridilporfirinas é a química supramolecular, em que essas porfirinas estão integradas a componentes moleculares específicos (complexos metálicos), com funções simples como, por exemplo, o transporte de elétrons (ARAKI, et al. 2002; ARAKI, 2007). Além disso, pode-se ressaltar o emprego de derivados das tetrapiridilporfirinas em sistemas biológicos como, por exemplo, no estudo da atividade antineoplásica e no controle da dor (BATINIC-HABERLE et al. 2011).

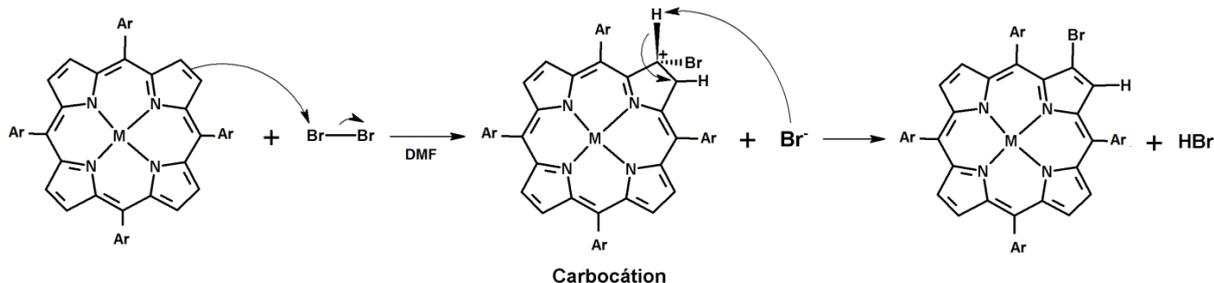
### 1.3. Métodos de Halogenação de Porphirinas

As reações de halogenação do macrociclo porfirínico são realizadas por meio de dois métodos: (i) com o uso do halogênio molecular ( $Br_2$  e  $Cl_2$ ) (BHYRAPPA, et al. 1991; D'SOUZA, et al. 1993; KACHADOURIAN, et al. 2003; CARVALHODA-SILVA et al. 2008) e (ii) com o uso de N-halogeniosuccinimida (GIRAUDEAU, et al. 1979; GHOSH et al. 2001; TRAYLOR E TSUCHIYA, 1987; AUTRET, et al. 1996; TAGLIATESTA, et. al, 2006). O trabalho de CHUMAKOV et al. (2009) apresenta um panorama geral das reações de halogenação de compostos porfirínicos.

As reações geralmente são realizadas em meios não aquosos, à temperatura ambiente (no caso do halogênio molecular) ou sob refluxo (quando se usa a N-halogeniosuccinimida) e na ausência de luz. Esses métodos são eficientes e promovem a completa halogenação do macrociclo porfirínico principalmente nas posições  $\beta$ -pirrólicas.

Entretanto, é possível se obter porfirinas parcialmente bromadas com qualquer um dos agentes de halogenação. Os rendimentos para as reações de bromação são relativamente elevados, em torno de 80%, e dependem do tipo de macrociclo usado e das condições de reações, tais como solvente, tempo e temperatura.

A reação de bromação do macrociclo porfirínico, com Br<sub>2</sub> molecular, consiste em uma substituição eletrofílica aromática, em que o mecanismo iônico é o mais aceito (Figura 10) (MORRISON et al. 1992; DA SILVA, 2013).

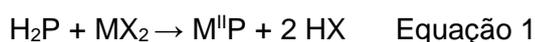


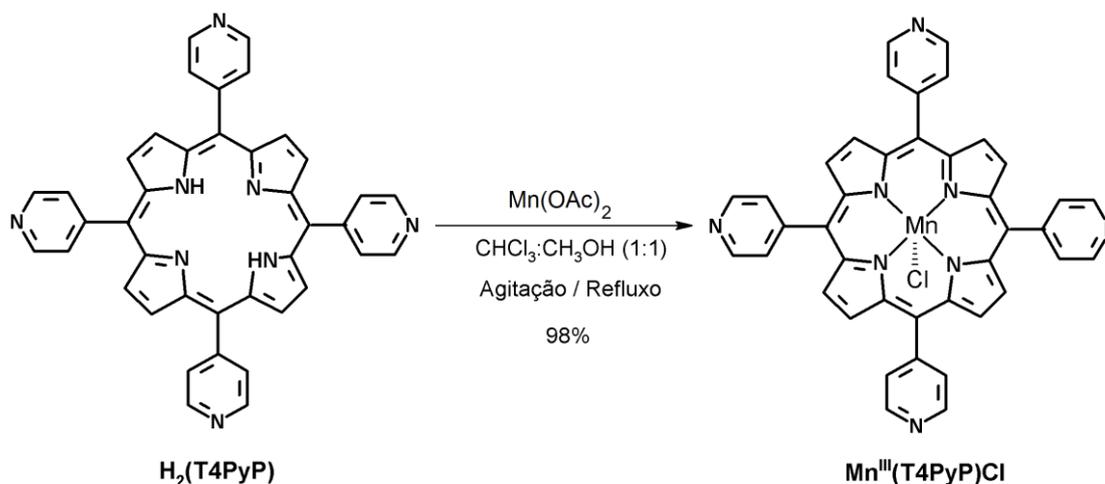
**Figura 10.** Representação do mecanismo da  $\beta$ -bromação via substituição eletrofílica aromática.

As posições  $\beta$ -pirrólicas são bastante reativas e mais susceptíveis às reações de substituição eletrofílica aromática, devido à maior disponibilidade de elétrons  $\pi$ . Assim, não é necessário utilizar um catalisador convencional do tipo ácido de Lewis como FeBr<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub> ou AlBr<sub>3</sub> na reação de bromação (DA SILVA, 2013).

#### 1.4. Métodos de Metalação e Desmetalção

A perda de dois prótons ligados aos átomos de nitrogênio no centro do macrociclo porfirínico possibilita à formação de um ligante tetradentado de alta reatividade, o qual pode formar complexos de coordenação com vários íons metálicos (WIJESEKERA, 1994). Geralmente, a metalação de porfirinas ocorre quando a porfirina base livre (H<sub>2</sub>P) reage com o sal de um metal divalente (MX<sub>2</sub>), formando a metaloporfirina (MP) e o ácido correspondente (HX), conforme representado na Equação 1 e pela Figura 11:





**Figura 11.** Representação da reação de metalação da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina,  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  com íons  $\text{Mn}^{2+}$ .

A metalação de porfirinas depende da capacidade de dessolvatação do íon metálico, da basicidade da porfirina, além das cargas na periferia do macrociclo porfirínico (THOMPSON e KRISHNAMURTHY, 1979). Dessa forma, não existe apenas um método simples de metalação, que seja utilizado na obtenção de várias metaloporfirinas. A Tabela 1 apresenta três dos principais métodos de metalação utilizados para a obtenção de metaloporfirinas.

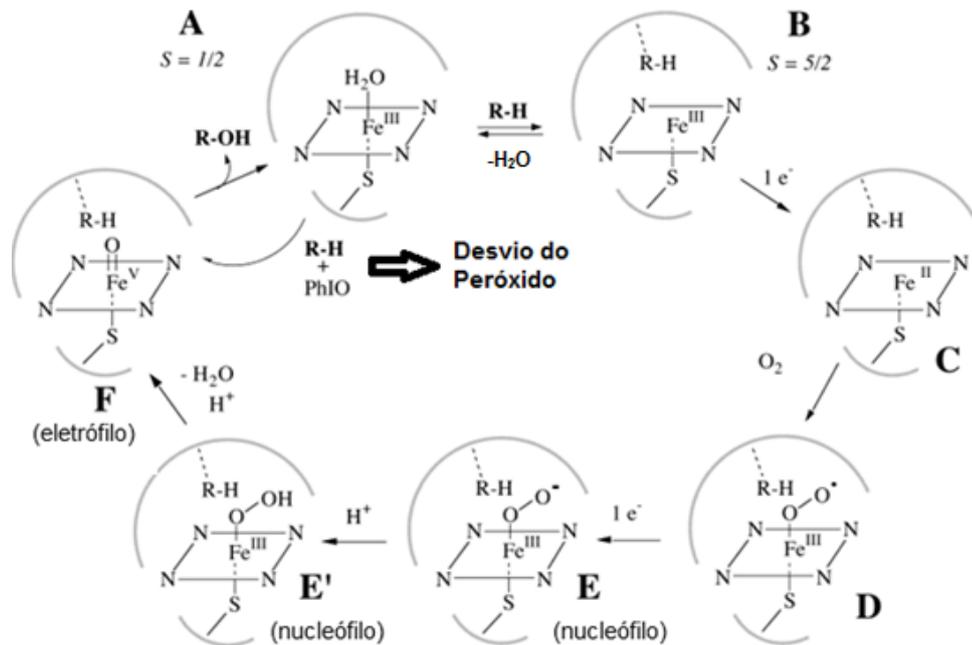
**Tabela 1.** Principais métodos utilizados na metalação de porfirinas.

Método	Descrição
$\text{CH}_3\text{OH}:\text{CHCl}_3$ (WIJESEKERA, 1994)	Adição de solução saturada do sal com o íon do metal em metanol a uma solução da porfirina em $\text{CHCl}_3$ , sob refluxo.
DMF (ADLER, et al. 1970)	Refluxo de um sal com o íon do metal com a porfirina em DMF.
Piridina (FUHRHOP, et al. 1969)	Refluxo de um sal com o íon do metal com a porfirina em piridina.

Como a reação de metalação é controlada por um equilíbrio químico, a reação inversa (desmetalção) é favorecida com a acidificação do meio de reação, pois os nitrogênios internos do anel porfirínico tornam-se protonados na presença de íons  $\text{H}^+$ . Dessa forma, os métodos tradicionais para desmetalção envolvem ácidos orgânicos ou inorgânicos, por exemplo, ácido trifluoroacético (TFA) (TRAYLOR e TSUCHIYA, 1987), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (RICHARDS, et al. 1996), ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) (D'SOUZA, et al. 1993), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (WIJESEKERA, et al. 1996) e ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ) (NASCIMENTO, 2005).

### 1.5. Metaloporfirinas: emprego em modelos biomiméticos dos Citocromos P450

Uma das áreas de interesse ativo na química é a oxidação de hidrocarbonetos sob condições brandas (WIJESEKERA e DOLPHIN, 1994). Na natureza, essa oxidação de substratos orgânicos é realizada por enzimas específicas, denominadas oxigenases, essas enzimas atuam na oxidação ao introduzir átomos de oxigênio diretamente nesses substratos. A única enzima que pode catalisar a oxidação seletiva das inertes ligações C–H, por exemplo, na hidroxilação de hidrocarbonetos, sob condições brandas em organismos, pertence à classe das monooxigenases dependentes dos citocromos P450 (GROVES e HAM, 1995; MOHAJER e REZAEIFARD, 2002; GUO, et al. 2003; MANSUY, 2007). Os citocromos P450 possuem a ferroprotoporfirina IX como grupo prostético como evidenciado na Figura 3a (pág. 2). Uma proposta para o ciclo catalítico para esses citocromos é apresentada na Figura 12 (MEUNIER, et al. 2004).



**Figura 12.** Representação da sequência de eventos para oxidação de substratos orgânicos promovida pelos citocromos P 450. Adaptado (MEUNIER, et al. 2004).

A seguinte sequência de eventos é a mais aceita para a oxidação de substratos orgânicos pelos citocromos P 450:

- ↪ ligação do substrato ao sítio ativo da enzima no seu estado inicial,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ P spin baixo (A), seguida de conversão à  $\text{Fe}^{\text{III}}$ P spin alto (B) e eliminação da molécula de água;
- ↪ redução da espécie  $\text{Fe}^{\text{III}}$ P spin alto (B), à  $\text{Fe}^{\text{II}}$ P (C), promovida pela enzima reductase;

- ↪ ligação do oxigênio molecular à  $Fe^{II}P$  (C), o que leva à formação do aduto  $Fe^{III}P$ -dioxigênio spin baixo (D);
- ↪ transferência de um elétron para o aduto, formando o nucleófilo  $Fe^{III}P$ -peroxo spin baixo (E);
- ↪ protonação do nucleófilo  $Fe^{III}P$ -peroxo (E), gerando o nucleófilo protonado (E'); e clivagem heterolítica da ligação O-O, com a produção de água e do eletrófilo,  $Fe^V(O)P$  (F);
- ↪ oxidação do substrato orgânico (RH), decorrente da transferência do átomo de oxigênio do intermediário para o substrato e conseqüente regeneração do sítio ativo (A).

Um ciclo catalítico curto, conhecido como desvio do peróxido (Figura 12, pág. 10), foi demonstrado por Groves em 1979. Nesse ciclo catalítico curto, ele empregou um catalisador metaloporfirínico de primeira geração, o cloreto de 5,10,15,20-tetrafenilporfirinaferro(III),  $Fe^{III}(TPPCI)$  em reações de hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante (GROVES, et al. 1979).

Grandes esforços são realizados na tentativa de se sintetizar catalisadores eficientes para mimetizar as monooxigenases dependentes dos citocromos P450. Nesse contexto, as metaloporfirinas são amplamente utilizadas como catalisadores de reações de oxidação de substratos orgânicos, mimetizando as monooxigenases dependentes do citocromo P450 (GROVES e HAM, 1995; MOHAJER e REZAEIFARD, 2002; GUO, et al. 2003; MANSUY, 2007; COSTAS, 2011).

O mecanismo proposto para a oxidação de alcanos catalisada por porfirinas de manganês, na presença do doador de oxigênio iodosilbenzeno (PhIO), é apresentado na Figura 13 de maneira simplificada. Não há ainda um consenso quanto a todas as etapas apresentadas nesse mecanismo (HILL e SCHARDT, 1980; SMEGAL, et al. 1983; SMEGAL e HILL, 1983; GUO, et al. 2000).

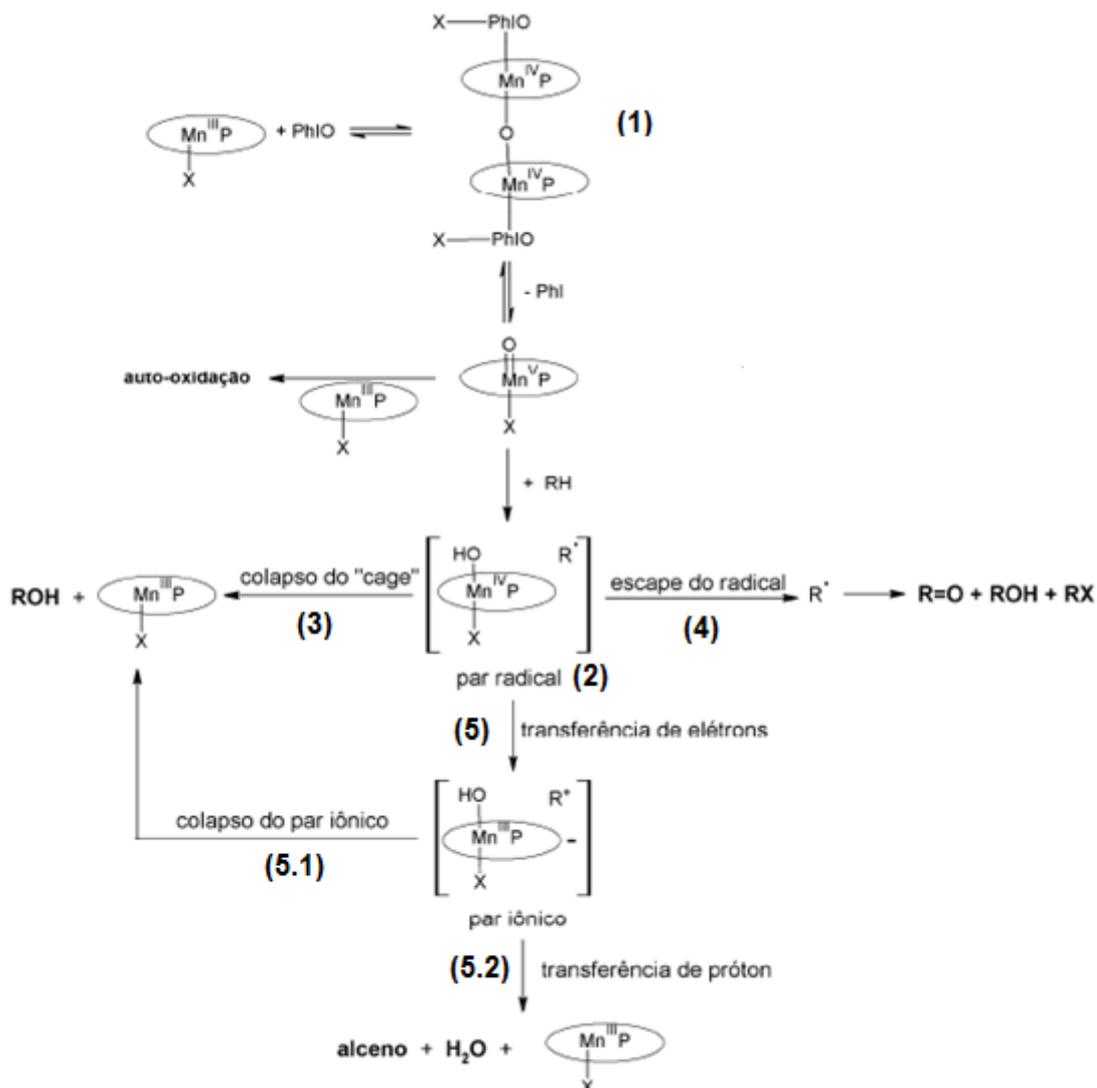


Figura 13. Proposta de mecanismo para a oxidação de alcanos por porfirinas de manganês (HILL e SCHARDT, 1980; SMEGAL, et al. 1983; SMEGAL e HILL, 1983; GUO, et al. 2000).

Nesse mecanismo, inicialmente é proposta uma reação entre a porfirina de manganês e o doador de oxigênio para produzir o dímero (-PMn<sup>IV</sup>-O-Mn<sup>IV</sup>P-) (1), a partir deste, forma-se a espécie ativa de alta valência (Mn<sup>V</sup>(O)P). Esta espécie reage com o substrato (RH), capturando um átomo de hidrogênio, gerando o intermediário (Mn<sup>IV</sup>(OH)P) e um radical orgânico R<sup>•</sup> (2). Nessa etapa pode ocorrer o colapso do par radical orgânico/Mn<sup>IV</sup>(OH)P (cage) (3), levando ao produto hidroxilado ROH. Entretanto, competindo com essa reação, pode ocorrer o escape do radical orgânico para a solução (4), o que leva a produtos halogenados (RX), cetona, entre outros. Também pode ocorrer a transferência de elétrons do radical orgânico para o intermediário (Mn<sup>IV</sup>(OH)P), formando o par iônico (5). A partir deste, pode ocorrer o colapso do par iônico, o que leva ao produto hidroxilado (5.1) ou à formação de alcenos devido a transferência de próton (5.2) (SMEGAL, et al. 1983). A

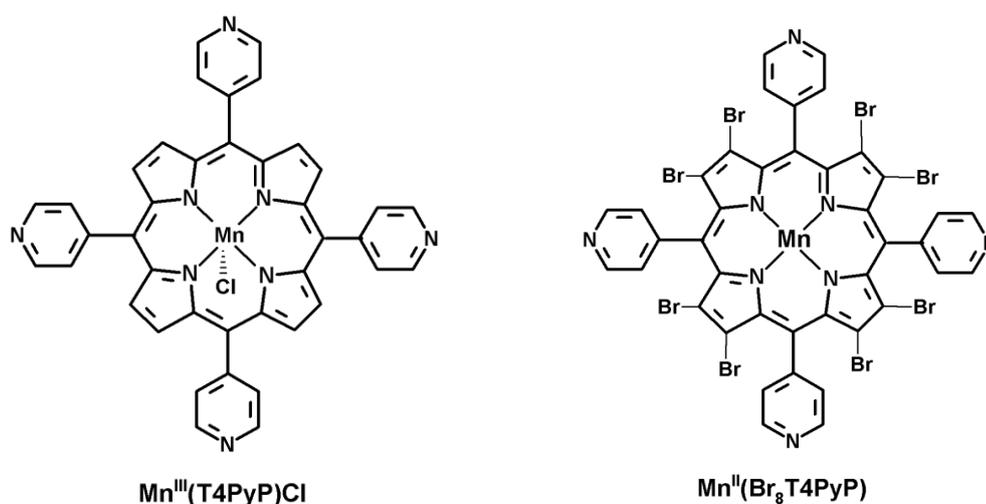
formação de cetonas (um dos produtos nas reações de oxidação de alcanos) pode ser atribuída ao intermediário radicalar  $Mn^{IV}(O)P^{*+}$  ( $\pi$  cátion) (COLLMAN, et al. 1990). Esse radical é formado pela perda de um elétron pelo intermediário  $Mn^V(O)P$ .

Apesar dos trabalhos pioneiros em oxidação de alcanos utilizarem o iodossilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio, outros doadores de oxigênio também foram utilizados, por exemplo: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), hipoclorito de sódio (NaClO) (PORIEL, et al. 2003; MANSUY, 2007) e o iodobenzeno diacetato ( $PhI(OAc)_2$ ) (KARIMIPOUR, et al. 2007; GUSTAFSSON, et al. 1979; MICO e POHL, 1983; GUSTAFSSON e BERGMAN, 1976; LEE e BRUICE, 1985; GARRISON e BRUICE, 1989).

O rendimento e a seletividade nas reações de oxidação de alcenos ou alcanos, catalisadas por porfirinas de manganês, são alterados na presença de bases nitrogenadas (PAULA, et al. 2008; KARIMIPOUR, et al. 2007) . Esses ligantes se coordenam ao íon metálico e tornam a espécie ativa  $Mn^V(O)P$ , responsável pela oxigenação dos substratos orgânicos, mais reativa, em razão da ligação  $Mn=O$  se tornar mais fraca na presença desses ligantes (GUNTER e TURNER, 1991; JORGENSEN e DOLPHIN, 1994). Isso pode ser explicado pela doação de elétrons (em orbitais moleculares de simetria  $\sigma$ ) do ligante axial em trans para o íon metálico (MADE e NOLTE, 1994).

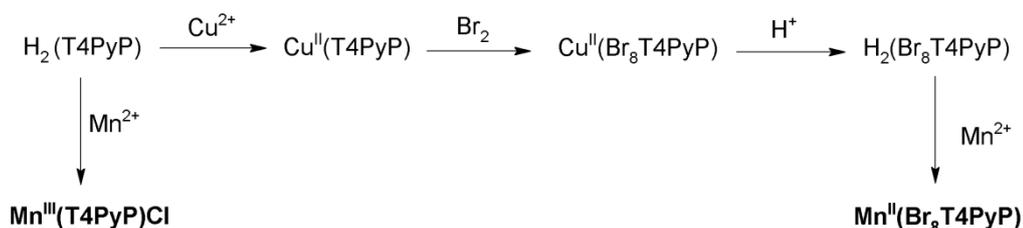
## 2. Objetivos

Neste trabalho descreve-se a síntese e a caracterização dos isômeros *para* dos complexos de manganês derivados da 4-tetrapiridilporfirina: cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinamanganês(III),  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ , uma metaloporfirina de 2ª geração, e 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II),  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , uma metaloporfirina de 3ª geração inédita (Figura 14).



**Figura 14.** Representação das estruturas das metaloporfirinas  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

As rotas para obtenção dos catalisadores metaloporfirínicos (Figura 14) a partir da porfirina comercial  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  são apresentadas no Esquema 1.



**Esquema 1.** Rotas de obtenção dos catalisadores metaloporfirínicos. Os compostos em negrito representam as porfirinas de manganês obtidas.

Como o objetivo principal do trabalho é apresentar um estudo comparativo da eficiência catalítica dos isômeros da tetrapiridilporfirina, as porfirinas de manganês derivadas da 2-piridilporfirina (REBOUÇAS, 1999; REBOUÇAS et al, 2002; CARVALHODA-SILVA, 2012) e 3-piridilporfirina (DEFREITAS-SILVA, 2004; DEFREITAS-SILVA, et al. 2007)

também foram sintetizadas utilizando-se uma metodologia similar àquela representada no Esquema 1.

As porfirinas de manganês de 2ª geração ( $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}$  e  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ ), e de 3ª geração ( $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ ) foram caracterizadas por meio de técnicas como a voltametria cíclica e a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). O objetivo é se obter informações a respeito dos potenciais de meia onda das metaloporfirinas estudadas (em relação ao processo  $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ ) e sobre o estado de oxidação do íon metálico, respectivamente.

Por fim, a eficiência catalítica dessas metaloporfirinas foi investigada na reação de oxidação do cicloexano, utilizando o  $\text{PhIO}$  e o  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  como oxidantes, com o objetivo de verificar a influência da posição do átomo de N no grupo piridil, assim como a influência dos átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo. Além disso, buscou-se verificar a influência do imidazol e da água, nos sistemas catalíticos, além do efeito da mistura de solventes  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1).

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Equipamentos e Reagentes

##### 3.1.1. Equipamentos

###### A) Espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta e visível

O espectrofotômetro HP 8453A diode-array foi utilizado para registrar os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e para acompanhar as reações, sendo a faixa de varredura de 190 a 1100 nm e o caminho óptico da cubeta de quartzo de 10 mm.

###### B) Evaporador Rotatório

Os processos de eliminação de solventes foram realizados em um evaporador rotatório da marca BÜCHI, modelo R-114 B-480.

###### C) Agitador por Ultrassom

As frações pouco solúveis dos compostos porfirínicos foram solubilizadas com o auxílio de um aparelho de ultrassom da marca THORNTON de 40 kHz de frequência e de 50 watts de potência.

###### D) Câmara escura com Lâmpada Ultravioleta

As análises das placas de cromatografia em camada delgada (CCD), e o monitoramento dos processos de metalação pela perda de fluorescência do anel porfirínico, foram feitos com o auxílio de uma lâmpada ultravioleta de comprimento de onda longo adaptada a uma câmara escura, Spectroline Model CX-20.

###### E) Balança Analítica

As medidas de massa foram realizadas em uma balança analítica Sartorius, modelo BP210D, com carga máxima 210 g e precisão de 0,01 mg.

F) Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX-200 Advance (200 MHz), usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

G) Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das porfirinas e metaloporfirinas foram realizados em um espectrômetro da Perkin Elmer modelo BX-FTIR, e as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

H) Espectrômetro de massas

Os espectros de massas foram realizados em um espectrômetro da LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA, EUA), equipado com ionização por spray de elétrons (ISE), operado nos modos positivo e negativo.

I) Potenciostato

Os voltamogramas cíclicos das porfirinas de manganês foram obtidos em um Potenciostato BAS, modelo 100B, acoplado a um computador PC At-486.

J) Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

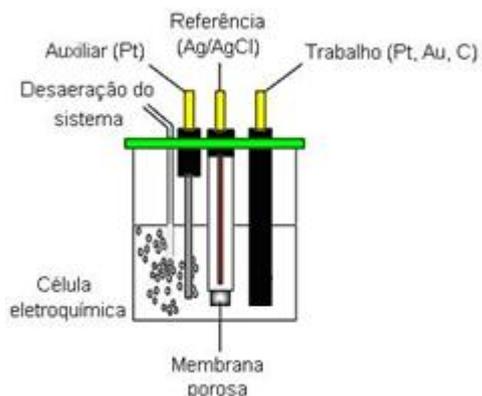
As análises de RPE foram realizadas em um espectrômetro de RPE Bruker, modelo ESP 300E, operando em banda X (aproximadamente 9,7 GHz). As análises de RPE foram realizadas em colaboração com a Profa. Dra. Shirley Nakagaki da Universidade Federal do Paraná.

K) Cromatógrafo a Gás

Os produtos de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-14B, com detector de ionização de chama. Este aparelho é equipado com uma coluna capilar Altech Econo-Cap de 30,0 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme, com fase estacionária de Carbowax. Foi utilizado uma mistura de ar sintético e hidrogênio para manter a chama e hidrogênio como gás de arraste.

## L) Eletrodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um fio de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, (Figura 15). As análises de voltametria cíclica foram realizadas em colaboração com Professor Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira, da Universidade Federal de Minas Gerais.



**Figura 15.** Modelo de célula utilizada em Voltametria Cíclica. (Adaptado: [http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme\\_Electrode/Chapter1/Ferrocene\\_animated\\_CV1.ht](http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/Enzyme_Electrode/Chapter1/Ferrocene_animated_CV1.ht))

## M) Agitador magnético

O agitador magnético Corning Stirrer/Hot Plate foi utilizado para manter a homogeneidade das reações catalíticas.

### 3.1.2. Reagentes

#### A) 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina - $H_2(T4PyP)$

A porfirina base livre,  $H_2T4PyP$  (MidCentury Chemicals), foi purificada em coluna de alumina básica, utilizando  $CH_2Cl_2$  como eluente.

#### B) Clorofórmio ( $CHCl_3$ ), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), metanol ( $CH_3OH$ )

Para a utilização geral, como solvente ou eluente, metanol, diclorometano e clorofórmio (Vetec) foram submetidos à destilação simples.

C) *N,N'*-Dimetilformamida (DMF)

A DMF (Vetec) foi mantida sobre pastilhas de KOH por 12 horas, destilada sob pressão reduzida e utilizada em seguida.

D) Acetato de manganês tetraidratado ( $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Bromo ( $\text{Br}_2$ ), hexafluorofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) e dimetilsulfóxido (DMSO):

O acetato de manganês tetraidratado (Vetec), bromo molecular (Merck) hexafluorofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) (Aldrich) de grau analítico foram usados sem purificação prévia.

E) Tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamônio ( $\text{TBABF}_4$ ):

Tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamônio (99%, Sigma-Aldrich), foi mantido em dessecador com  $\text{CaCl}_2$  e utilizado como eletrólito suporte sem nenhuma purificação prévia.

F) Cicloexano, cicloexanol, cicloexanona, iodobenzeno diacetato, bromobenzeno e clorofórmio grau HPLC

Esses reagentes foram obtidos da Aldrich. Eles foram percolados em coluna cromatográfica de alumina neutra e armazenados no freezer, sob peneira molecular de 4 Å, previamente ativada.

G) Iodosilbenzeno (PhIO)

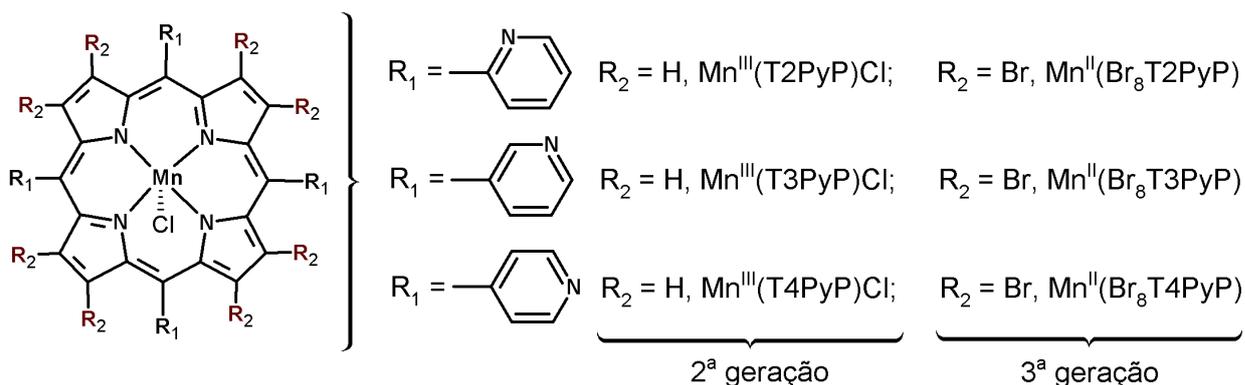
O iodossilbenzeno foi obtido por meio da hidrólise básica do  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , conforme descrito no apêndice A (pág. 81).

H) Imidazol (Aldrich)

O imidazol foi dissolvido em acetato de etila e recristalizado pela adição lenta de *n*-hexano (Vetec). O sólido branco foi filtrado a vácuo, em funil de vidro sinterizado (número 4) e mantido em dessecador.

### 3.2. Síntese de Porphirinas e Metaloporphirinas

Todos os complexos foram sintetizados e caracterizados durante o Mestrado. Entretanto, descrevemos no capítulo 2 apenas a síntese e a caracterização das porfirinas de 2ª geração,  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ , e de 3ª geração inédita,  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , pois a síntese e a caracterização das porfirinas de manganês derivadas dos isômeros  $H_2T2PyP$  e  $H_2T3PyP$  são relatadas na literatura (REBOUÇAS, 1999; DEFREITAS-SILVA, 2004, CARVALHODA-SILVA, 2012). (Figura 16).



**Figura 16.** Representação dos isômeros da tetrapiridilporfirina.

A obtenção da metaloporfirina de segunda geração,  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ , foi realizada em uma única etapa, a partir da porfirina comercial  $H_2(T4PyP)$  (Esquema 1, pág. 14). A obtenção da porfirina de terceira geração,  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  (Figura 14, pág. 14), foi realizada por meio da adaptação da metodologia proposta por Richards e colaboradores (RICHARDS et al. 1996). Este procedimento para obtenção da  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  consiste em quatro etapas, a partir da porfirina comercial,  $H_2T4PyP$  (Esquema 1, pág. 14), que estão representadas a seguir.

#### 3.2.1. Obtenção da cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinamanganês(III) – $Mn^{III}(T4PyP)Cl$

A metalação da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina,  $H_2(T4PyP)$ , com acetato de manganês(II) tetraidratado,  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  foi realizada por meio do método clorofórmio:metanol (WIJESEKERA e DOLPHIN, 1994). A  $H_2(T4PyP)$  (50 mg, 0,081 mmol) foi solubilizada em 10 mL de uma solução de clorofórmio:metanol (1:1). A solução foi mantida em um balão com sistema de refluxo e agitação magnética por 5 minutos. A esta solução foi adicionado  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (196 mg, 0,800 mmol) em excesso molar de 10 vezes, dissolvido em 5 mL de metanol. A mistura de reação foi mantida em refluxo e

agitação magnética durante 3 dias. A reação foi monitorada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e por cromatografia de camada delgada (CCD, SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH, 1,5:1), reveladas em câmara com lâmpada ultravioleta.

Ao término da reação, verificado pelo desaparecimento da mancha fluorescente referente à porfirina base livre via CCD, o solvente da mistura foi eliminado usando-se um evaporador rotatório. Em seguida, clorofórmio foi adicionado ao balão até a solubilização completa do produto de reação. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação e, em seguida, lavado com água destilada e solução aquosa saturada de NaHCO<sub>3</sub>, por três vezes.

A fase orgânica foi recolhida e seca com sulfato de sódio anidro, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e em seguida, o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. O produto obtido foi dissolvido em quantidade mínima de uma solução de clorofórmio:metanol (1,5:1) e percolado em coluna de sílica (SiO<sub>2</sub>), utilizando-se a mesma mistura de solventes como o eluente.

As frações verdes, correspondentes à Mn<sup>III</sup>(T4PyP)OAc, foram misturadas e o solvente eliminado em um evaporador rotatório. A porfirina de manganês foi solubilizada em CHCl<sub>3</sub> e percolada em resina de troca iônica Dowex 2X8 Cl<sup>-</sup>, utilizando-se CHCl<sub>3</sub> como eluente. O composto foi guardado em um dessecador com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl foi caracterizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas e voltametria cíclica.

Rendimento da reação: Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl: 56,00 mg (98%).

### **3.2.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)**

#### **3.2.2.1. Obtenção da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II) – Cu<sup>II</sup>(T4PyP)**

A metalação da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina, H<sub>2</sub>(T4PyP), com acetato de cobre(II) monoidratado (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) foi realizada de acordo com o método clorofórmio:metanol (WIJESEKERA e DOLPHIN, 1994). A H<sub>2</sub>T4PyP (100 mg, 0,162 mmol) foi solubilizada em 15 mL de uma solução clorofórmio:metanol (1:1). A solução foi mantida em um balão com sistema de refluxo e agitação magnética por 5 minutos. A esta solução foi adicionado Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (323 mg, 1,62 mmol) em excesso molar de 10 vezes, dissolvido em 9 mL de metanol. A mistura de reação foi mantida sob agitação magnética e refluxo durante 2 horas. A reação foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis e por CCD (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH, 5:1), reveladas em câmara com lâmpada UV.

Ao término da reação, verificado pelo desaparecimento da mancha fluorescente referente à porfirina base livre via CCD, o solvente da mistura foi eliminado usando-se um evaporador rotatório. Em seguida, diclorometano amoniacal foi adicionado ao balão até a solubilização completa do produto de reação. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação e, em seguida, lavado com água destilada e solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , por três vezes.

A fase orgânica foi recolhida e seca com sulfato de sódio anidro,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e em seguida, o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. O produto obtido foi dissolvido em quantidade mínima de uma solução de diclorometano:metanol (5:1) e percolado em coluna de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), utilizando-se a mesma mistura de solventes como eluente.

As frações vermelhas, correspondentes à  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$ , foram misturadas e o solvente eliminado em um evaporador rotatório. A  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  foi guardada em um dessecador com  $\text{P}_2\text{O}_5$  e caracterizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis.

Rendimento da reação:  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$ : 106,68 mg (97%).

### 3.2.2.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinacobre(II) – $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$

A bromação da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II),  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$ , com bromo ( $\text{Br}_2$ ) líquido foi realizada conforme metodologia adaptada da literatura (RICHARDS et al, 1996). A  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  (70 mg, 0,10 mmol) foi solubilizada em 4 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF). A solução obtida foi mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente (25 °C) e na ausência de luz. A esta solução foi lentamente adicionado (gota a gota), 0,2 mL de  $\text{Br}_2$  (em excesso molar de 40 vezes) dissolvido em 2 mL de DMF. O balão foi então agitado magneticamente e após a adição da solução de bromo observou-se a mudança de coloração do vermelho para o verde, característico de bromação do macrociclo porfirínico (DEFREITAS-SILVA, 2004). A mistura de reação foi mantida sob agitação magnética por 13 horas, na ausência de luz e em temperatura ambiente.

Ao término da reação, adicionou-se éter etílico ao balão até que ocorresse a precipitação da metaloporfirina. Em seguida, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de placa de vidro sinterizado nº 4 e filtrado sob vácuo. O precipitado foi lavado com éter etílico e revolvido na placa até que ele passasse para a forma pulverizada. O sólido resultante foi recolhido em diclorometano amoniacal e, em seguida, seco com sulfato de sódio anidro,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O solvente foi eliminado em um evaporador rotatório e a  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (verde) foi guardada em um dessecador com  $\text{P}_2\text{O}_5$ . O composto foi

caracterizado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Rendimento da reação:  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , 130 mg (96%).

### 3.2.2.3. Obtenção da porfirina base livre inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina – $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$

O processo proposto de desmetalização da porfirina de cobre  $\beta$ -octabromada foi realizado baseado em duas metodologias da literatura: Método A, DEFREITAS-SILVA, 2004 e Método B: RICHARDS et al. 1996.

**Método A:** A desmetalização da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-porfirinacobre(II),  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , foi realizada segundo o método proposto por DEFREITAS-SILVA (2004). A  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (90 mg, 0,069 mmol) foi solubilizada em 7 mL de ácido trifluoracético (TFA) e mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente (25 °C) e na ausência de luz, para obter-se uma solução da cupro-porfirina. A esta solução foi adicionado, lentamente e gota a gota, 1 mL de ácido bromídrico concentrado (HBr), até a mudança de coloração do verde para o marrom, característico de desmetalização do macrociclo porfirínico (DEFREITAS-SILVA, 2004). A mistura de reação foi mantida sob agitação magnética, na ausência de luz e em temperatura ambiente, por 24 horas.

Ao término da reação, verificado por alterações dos espectros de absorção na região do UV-vis, a mistura foi transferida para um funil de separação e lavada com solução de  $\text{H}_2\text{O}:\text{TFA}$  (5:1) e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{TFA}$  (10:1). As duas soluções citadas são adicionadas na ordem apresentada e posteriormente o funil de separação é agitado. A mistura de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{TFA}$  é adicionada mais de uma vez, para que se garanta a máxima extração de porfirina base livre.

A porfirina base livre na forma protonada, foi recolhida na fase orgânica. Em seguida, a fase orgânica foi lavada em um funil de separação com água destilada e solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), por três vezes. Finalmente, o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. É importante ressaltar que parte da porfirina fica solúvel na fase aquosa, assim, ao realizar o processo de neutralização dessa fase com solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  ocorre a reinserção do centro metálico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) no macrociclo, obtendo-se assim uma mistura de porfirina base livre e cupro-porfirina.

A  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  foi dissolvida em quantidade mínima de solução diclorometano:metanol (80:1) e, em seguida, percolada em coluna de alumina neutra ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), utilizando-se a mesma solução como eluente. As frações verdes, correspondentes à porfirina base livre octabromada, foram misturadas e o solvente eliminado no evaporador rotatório. A  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  foi guardada em um dessecador com  $\text{P}_2\text{O}_5$  e caracterizada por

espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis, RMN de  $^1\text{H}$  e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).

Rendimento da reação: Massa de  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ : 30,00 mg (35 %).

**Método B:** A  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (20 mg, 0,015 mmol) foi dissolvida em 2,0 mL de ácido sulfúrico concentrado,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , resfriado à 10 °C, adicionados lentamente ao balão. A solução obtida foi mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por cinco horas, até ocorrer mudança de coloração do verde para o marrom, característico da porfirina base livre protonada (DEFREITAS-SILVA, 2004). A desmetalção foi acompanhada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis. Ao término da reação, a solução ácida foi vertida sobre, aproximadamente, 20 g de gelo moído (feito com água deionizada) e o sistema agitado manualmente até a completa fusão do gelo.

A porfirina base livre  $\beta$ -octabromada na forma protonada foi precipitada pela adição, gota a gota, de solução aquosa saturada de hexafluorofosfato de amônio,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Após a precipitação, a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado n° 4. O precipitado foi lavado com água deionizada e com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$ , até que o filtrado se tornasse incolor. Em seguida, a  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , retida no funil, foi recolhida por meio da adição de diclorometano e diclorometano amoniacal. A fase orgânica de cor verde-marrom escuro foi lavada com solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e, seca com sulfato de sódio anidro. Por fim, o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. A  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  obtida foi guardada em dessecador com  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A porfirina base livre octabromada foi caracterizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e RMN de  $^1\text{H}$ .

Rendimento da reação: Massa de  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ : 11,25 mg (59%)

#### 3.2.2.4. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$

A metalção da porfirina base livre 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina,  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , com acetato de manganês(II) tetraidratado [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] foi realizada de acordo com o método clorofórmio:metanol (WIJESEKERA e DOLPHIN, 1994). A  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (15 mg, 0,012 mmol) foi solubilizada em 10 mL de uma solução clorofórmio:metanol (1:1). A solução foi mantida em um balão com sistema de refluxo e agitação magnética por 3 minutos. A esta solução foi adicionado  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (29,4 mg, 0,120 mmol), em excesso molar de 10 vezes, dissolvido em 5 mL de metanol. A mistura de reação foi mantida em refluxo e agitação magnética por 25 minutos, sendo que se formava um precipitado, à medida que a metalção da porfirina se

processava. Após a reação, o solvente da mistura foi eliminado usando-se um evaporador rotatório. Em seguida, água foi adicionada ao balão e ocorreu a formação de um sistema heterogêneo, contendo a metaloporfirina precipitada. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de placa de vidro sinterizado nº 4 e filtrado sob vácuo. O precipitado foi lavado com a água e, em seguida, com éter etílico e revolvido na placa até que ele passasse para a forma pulverizada. O sólido resultante foi recolhido usando-se uma mistura de diclorometano amoniacal:metanol (1:1). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e, em seguida, o solvente foi eliminado em um evaporador rotatório. O sólido resultante foi guardado em um dessecador com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP), verde, foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas e voltametria cíclica.

Rendimento da Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP): 7,10 mg, (45 %).

### 3.3. Voltametria cíclica

Antes de cada medida experimental, o eletrodo de trabalho foi polido regularmente com alumina umedecida sobre camurça, fazendo-se movimentos em formato de 8 (oito), por pelo menos 5 minutos. Após lavagem com água deionizada, o eletrodo foi imerso em um béquer contendo água deionizada, e deixado em banho de ultrassom por 12 minutos (DASILVA, 2013). Esse eletrodo foi, em seguida, ativado utilizando-se uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e aplicando-se um potencial de 1,8 V por 10 segundos (BJELICA, et. al, 1995). Após este procedimento, o eletrodo foi lavado com água deionizada e com o DMSO, solvente utilizado para preparar as soluções de metaloporfirina.

As soluções de porfirinas de manganês (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. Estas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 5,00 mL, os quais continham o eletrólito suporte (TBABF<sub>4</sub>) em quantidade suficiente para uma concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O padrão utilizado foi o ferroceno, que apresentava um E<sub>1/2</sub> de 0,395 mV para o sistema com a Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl e 0,420 mV para a Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP). Antes das medidas eletroquímicas houve desaeração do sistema com nitrogênio e os voltamogramas cíclicos foram obtidos variando a velocidade de varredura de 10 a 500 mV s<sup>-1</sup>. A temperatura de realização do experimento foi de aproximadamente 25 °C.

### 3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os catalisadores metaloporfirínicos foram estudados no estado sólido e em solução de *N,N*-dimetilformamida. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a baixa

temperatura (nitrogênio líquido, 77 K). Para as medidas realizadas em uma solução, alíquotas da amostra foram transferidas para tubos de quartzo de 3,0 mm de diâmetro. Estes foram posicionados na cavidade de medida do espectrômetro de RPE e, então, realizado o registro dos espectros. Os espectros foram tratados usando o programa WinEPR®.

### 3.5. Modelos Biomiméticos dos Citocromos P450: Oxidação de Cicloexano

As reações de oxidação foram realizadas em microescala, conforme o procedimento adaptado da literatura (DEFREITAS-SILVA, 2008). Em frascos de vidro de 2,0 mL, os doadores de oxigênio – PhIO ou  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  – tiveram suas massas medidas ( $2,0 \times 10^{-6}$  mol), utilizando-se uma balança analítica. Cada frasco foi vedado com tampa de rosca e septo de teflon/silicone. Os catalisadores metaloporfirínicos tiveram suas massas medidas ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol) em um balão volumétrico de 1,0 mL, sendo o volume completado com o solvente clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) grau HPLC. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se esse solvente.

No frasco de reação, foram adicionados, com microsseringas Hamilton®, 100  $\mu\text{L}$  de substrato (cicloexano) e 200  $\mu\text{L}$  da solução do catalisador metaloporfirínico. Dessa forma, a proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato utilizada foi de 1:10:4650. A mistura de reação foi agitada manualmente por um minuto, e, em seguida, o frasco foi imerso em banho de água à 25°C, onde foi mantido em agitação magnética por 90 minutos, sob proteção da luz.

Após 90 minutos de reação, a mesma foi inibida por adição de 50  $\mu\text{L}$  de solução saturada de sulfito de sódio e tetraborato de sódio (SOUZA, et. al, 2001). Em seguida, foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  de solução de bromobenzeno ( $4,8 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), utilizado como padrão interno. Foram realizadas reações controle, em ausência da porfirina de manganês, nas mesmas condições descritas, a fim de verificar a formação de produtos em meio não catalítico. Todas as reações foram realizadas em quadruplicata. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás, utilizando-se o método de padrão interno (COLLINS, 1990). Os rendimentos foram calculados com base no doador de oxigênio.

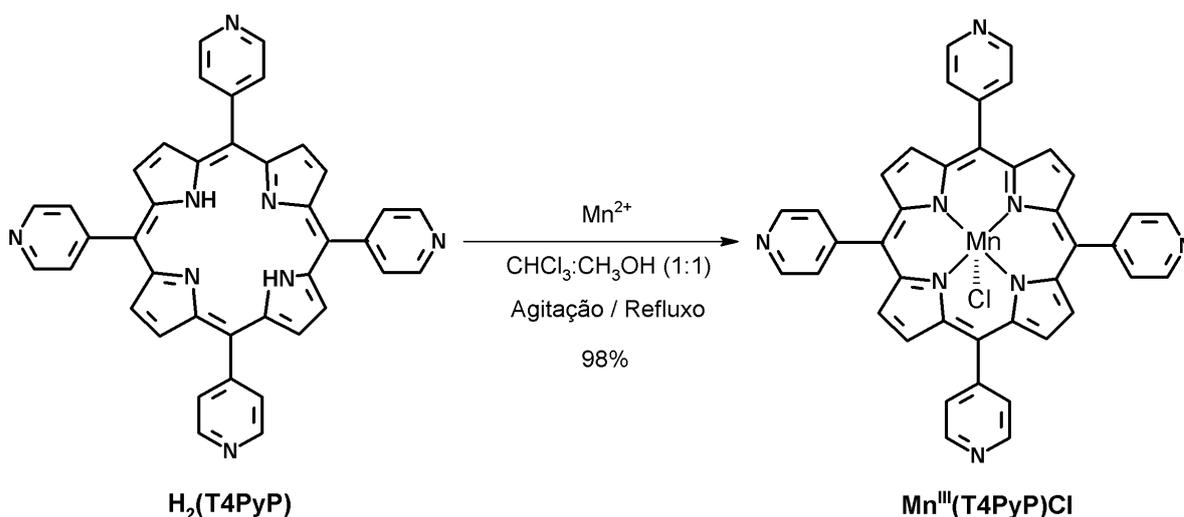
Para estudar os efeitos da adição do imidazol e da presença de água no meio catalítico, 20  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de imidazol ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) ou 0,5  $\mu\text{L}$  de água foram adicionados ao frasco de reação.

Para determinar o grau de destruição do catalisador após o processo oxidativo, foram obtidos espectros de absorção na região UV-vis da mistura de reação. O grau de destruição foi determinado usando a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) da banda Soret de cada metaloporfirina.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Síntese de Porfirinas e Metaloporfirinas

#### 4.1.1. Obtenção da cloreto de 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirina-manganês(III) – $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$



**Figura 17.** Representação do processo de obtenção da metaloporfirina de 2ª geração  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ .

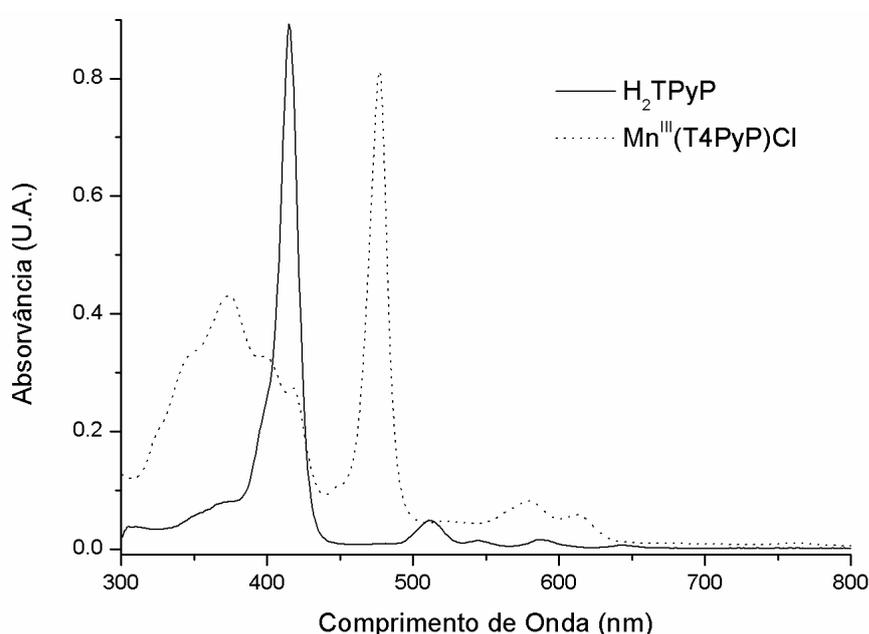
A metalação da  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  com  $\text{Mn}^{2+}$  (Figura 17), levou à formação de  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  com elevado rendimento. Esta reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ , 1,5:1), e as placas foram reveladas em câmara de UV. A perda de fluorescência, característica da  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  sob luz ultravioleta, confirma a presença da porfirina de manganês (HARRIMAN et al. 1981). A inserção do metal no macrociclo promoveu a acidificação do meio e, possivelmente a protonação dos nitrogênios dos grupos piridil. Além disso, o sal de manganês utilizado na reação estava em excesso molar de 10 vezes. Sendo assim, após a eliminação do solvente da mistura de reação, foi necessário lavar a porfirina com água destilada e solução saturada de bicarbonato de sódio, antes da percolação em coluna cromatográfica.

A caracterização da  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  foi realizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis (Figura 18, Tabela 2), na qual foi possível observar um deslocamento batocrômico da banda Soret de 414 nm para 478 nm. Além disso, na região do visível, houve uma diminuição no número de bandas Q de absorção, em decorrência do aumento de simetria na metaloporfirina em relação à porfirina base livre. As metaloporfirinas de manganês, com estado de oxidação igual a +3, apresentam um espectro de absorção UV-vis característico com um ombro em torno de 375 nm, resultado da interação dos orbitais

do íon  $Mn^{+3}$  com o sistema  $\pi$  da porfirina (D'SOUZA, et al. 1993; GOUTERMAN, 1978; HORVÁTH, et al. 2012).

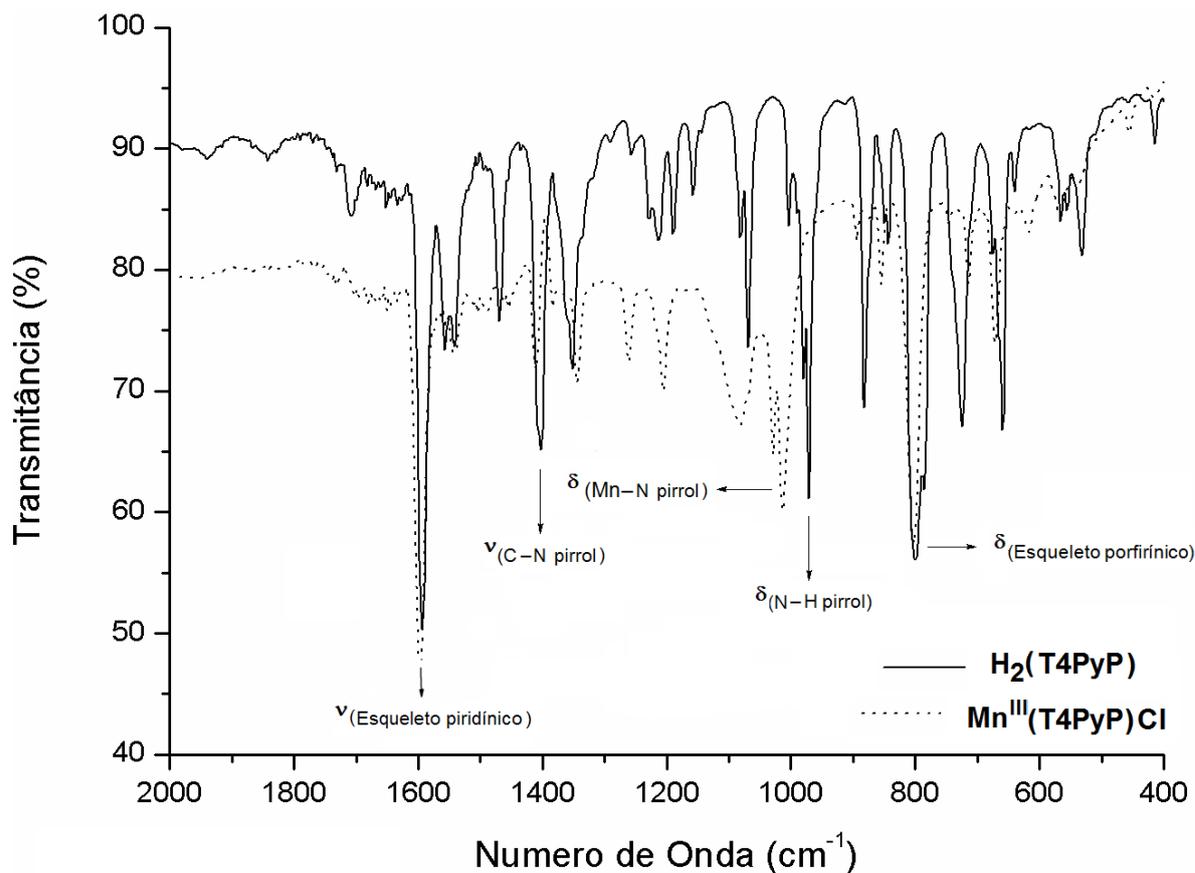
**Tabela 2.** Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para  $H_2(T4PyP)$  e  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  em  $CHCl_3$ .

Compostos	Comprimento de onda (nm)				
	$H_2(T4PyP)$	414 (Soret)	510	540	580
$Mn^{III}(T4PyP)Cl$	375	478 (Soret)	560	610	



**Figura 18.** Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para  $H_2(T4PyP)$  ( $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  ( $1,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $CHCl_3$ .

A  $H_2(T4PyP)$  e a  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 19 e Tabela 3). A análise de compostos porfirínicos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho é laboriosa, pois os espectros desses compostos apresentam muitas bandas. Dessa forma, decidiu-se por ressaltar as bandas que indicam a formação do complexo metaloporfirínico.



**Figura 19.** Espectros de absorção na região do infravermelho da  $H_2(T4PyP)$  e  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

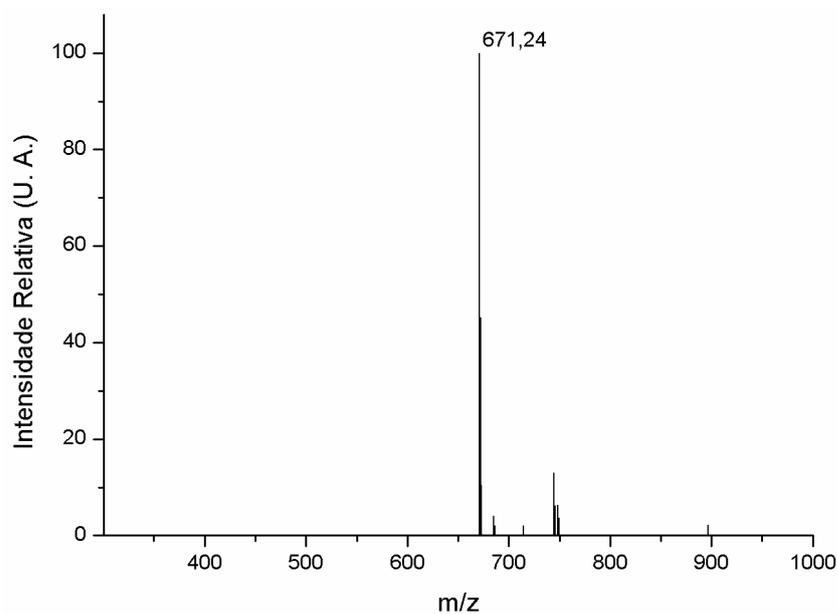
**Tabela 3.** Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para  $H_2(T4PyP)$  e  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ . Análise realizada em pastilhas de KBr.

Compostos	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) (intensidade)	Atribuições <sup>1</sup>
$H_2(T4PyP)$	1600 (forte)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1400 (forte)	Estiramento C–N pirrólico
	980 (forte)	Deformação N–H (pirrol)
	800 (forte)	Deformação axial do esqueleto porfirínico
$Mn^{III}(T4PyP)Cl$	1600 (forte)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1400 (forte)	Estiramento C–N pirrólico
	1010 (fraca)	Deformação axial Mn–N (pirrol)
	800 (forte)	Deformação axial do esqueleto porfirínico

<sup>1</sup>SUGATA, et al. 1977; PAVIA, et al. 1979; NAKAMOTO, 1997; BOUCHER e KATZ, 1967.

A metalação da porfirina pode ser confirmada pela ausência da banda referente à deformação da ligação N–H dos grupos pirrólicos (PAVIA et al. 1979; NAKAMOTO, 1997). Além disso, uma nova banda é verificada, referente à deformação axial da ligação Mn–N pirrólico (BOUCHER et al. 1967).

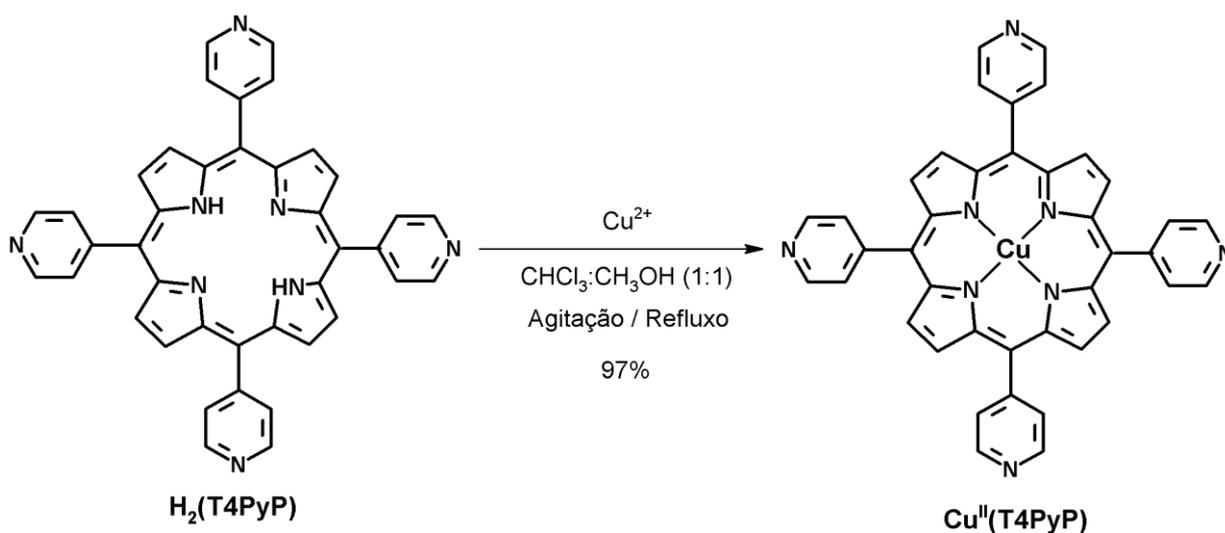
A obtenção da  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  foi confirmada por espectrometria de massas (ISE-EM) (Figura 20), em razão da presença do pico centrado em  $m/z$  671,24, no modo positivo, correspondente a  $[\text{M}^+]$ , devido à perda do contra-íon cloreto.



**Figura 20.** Espectro de massas da  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  obtido em metanol (ISE-EM).

#### 4.1.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)

##### 4.1.2.1. Obtenção da 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)porfirinacobre(II) – Cu<sup>II</sup>(T4PyP)



**Figura 21.** Representação do processo de obtenção da metaloporfirina de 2ª geração Cu<sup>II</sup>(T4PyP).

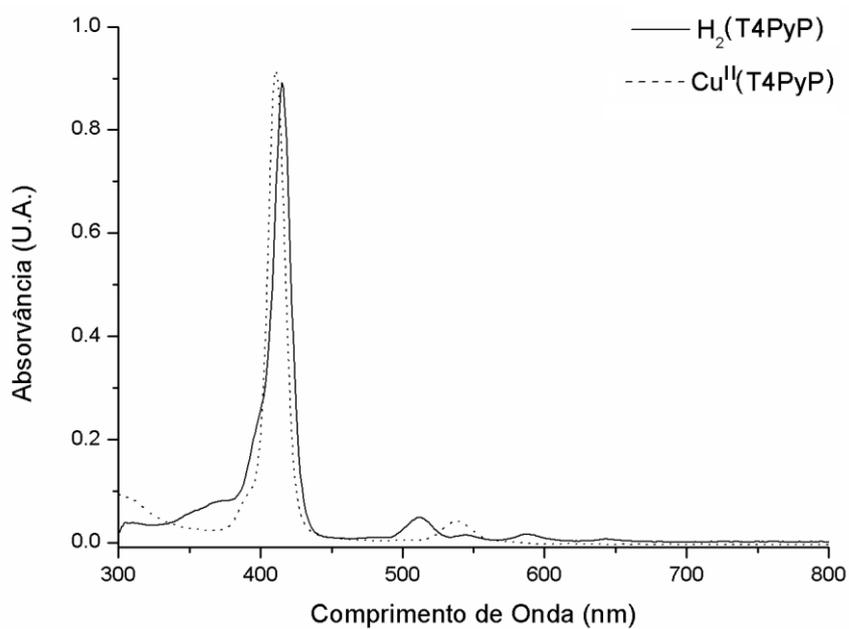
A metalação da H<sub>2</sub>(T4PyP) com Cu<sup>2+</sup> (Figura 21), levou à formação de Cu<sup>II</sup>(T4PyP) com elevado rendimento. Esta reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH, 5:1), e as placas foram reveladas em câmara de U.V. A perda de fluorescência, característica da H<sub>2</sub>(T4PyP) sob luz ultravioleta, confirma a presença da Cu<sup>II</sup>(T4PyP) (HARRIMAN, et al. 1981). A inserção do metal no macrociclo promoveu a acidificação do meio e, conseqüentemente, protonação dos nitrogênios dos grupos piridil, formando, possivelmente, uma metaloporfirina carregada. Dessa forma, após a eliminação do solvente da mistura de reação, foi necessário acrescentar diclorometano amoniacal ao balão até a solubilização completa do produto de reação. Além disso, o sal de cobre utilizado na reação estava em excesso molar de 10 vezes e, conseqüentemente, a porfirina foi lavada com água destilada e solução saturada de bicarbonato de sódio, antes da percolação em coluna cromatográfica.

A caracterização da Cu<sup>II</sup>(T4PyP) foi realizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis (Figura 22, Tabela 4) e verificou-se que ocorreu um deslocamento hipsocrômico da banda Soret de 414 nm para 413 nm. Além disso, na região do visível, houve uma diminuição no número de bandas Q de absorção para a porfirina de

cobre, em razão de aumento na simetria da  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  em relação à sua análoga base livre.

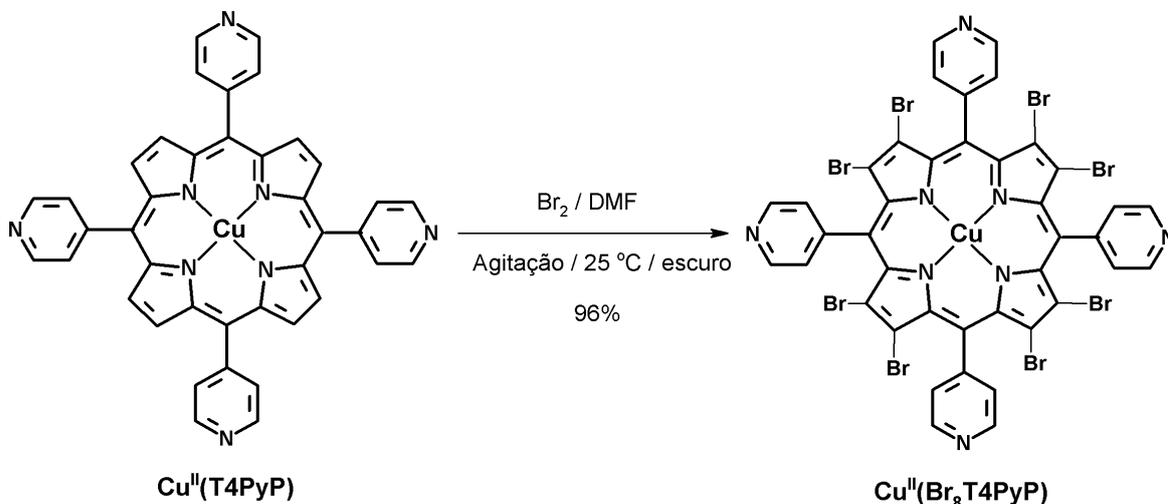
**Tabela 4.** Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  em  $\text{CHCl}_3$ .

Compostos	Comprimento de onda (nm)				
	$\text{H}_2(\text{T4PyP})$	414 (Soret)	510	540	580
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$	413 (Soret)	537	583		



**Figura 22.** Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$  ( $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  ( $4,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CHCl}_3$ .

4.1.2.2. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinacobre(II) – Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)



**Figura 23.** Representação do processo de obtenção da metaloporfirina inédita de 3ª geração Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP).

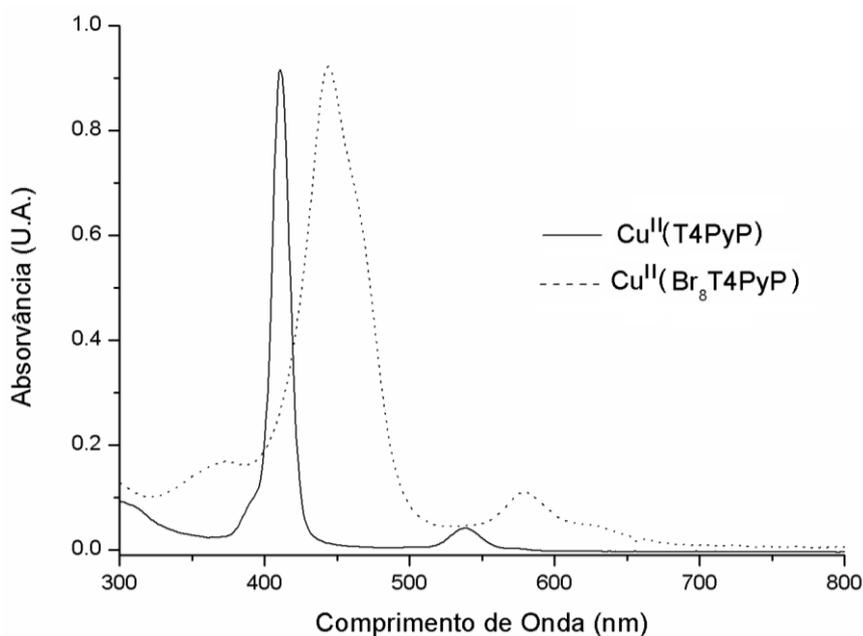
A Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP) (Figura 23), inédita, foi sintetizada segundo método adaptado da literatura (RICHARDS et al, 1996). O uso de N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente e o excesso de agente de bromação (Br<sub>2</sub>) favoreceram a completa per-bromação do anel porfirínico (DEFREITAS-SILVA, 2008). A mudança de coloração da solução do vermelho para o verde confirma a adição de bromo nas posições β-pirrólicas.

Ao término da reação de bromação, a porfirina de cobre β-octabromada foi precipitada por adição de éter etílico. A precipitação foi possível em razão da perbromação do macrociclo promover a acidificação do meio e, conseqüentemente, protonação dos nitrogênios dos grupos piridil, formando, espécies protonadas. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de placa de vidro sinterizado nº 4 e filtrado sob vácuo. A lavagem do sólido permite a eliminação do excesso de bromo, do ácido (HBr) e de quaisquer subprodutos formados durante a reação. A Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP) foi recolhida em diclorometano amoniacal, o que favorece a desprotonação dos nitrogênios dos grupos piridil.

A caracterização da Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP) foi realizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis (Figura 24 e Tabela 5). Verificou-se que ocorreu um deslocamento batocrômico da banda Soret de aproximadamente 33 nm (cerca de 4 nm por átomo de bromo) e diminuição da intensidade de absorção (ε). A banda Soret alargada exibida pela Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP) é típica das cupro-porfirinas octabromadas (RICHARDS et al, 1996; DEFREITAS-SILVA et al. 2007; NASCIMENTO, et al. 2005; GHOSH et al. 2001; BHYRAPPA e KRISHNAN, 1991).

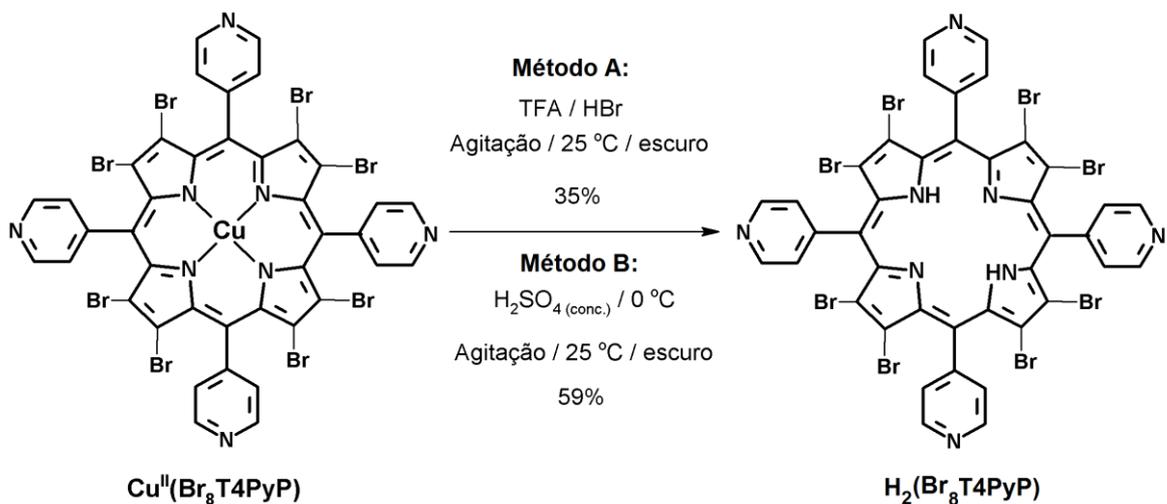
**Tabela 5.** Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  em  $\text{CHCl}_3$ .

Metaloporfirinas	Comprimento de onda (nm)		
	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$	413 (Soret)	537
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$	446 (Soret)	581	657



**Figura 24.** Espectro eletrônico de absorção na região UV-vis para  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T4PyP})$  ( $4,82 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  ( $9,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CHCl}_3$ .

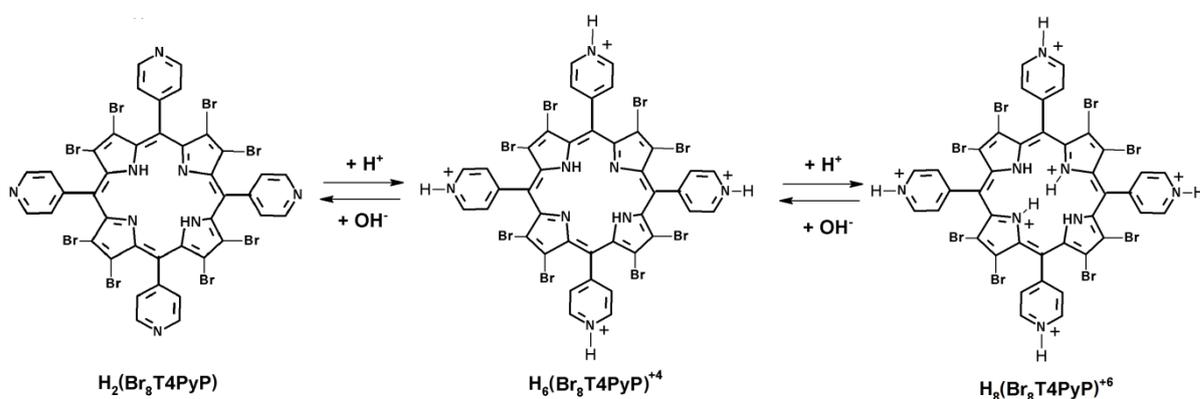
#### 4.1.2.3. Obtenção da porfirina base livre inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirina – $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$



**Figura 25.** Representação do processo de obtenção da porfirina base livre inédita  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

A porfirina inédita,  $H_2(Br_8T4PyP)$  (Figura 25), resultou da desmetalização da  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$  por dois métodos propostos na literatura. Um desses métodos utiliza HBr concentrado: **Método A** (DEFREITAS-SILVA, 2004), enquanto o outro utiliza  $H_2SO_4$  concentrado: **Método B** (RICHARDS et al. 1996).

No método A com desmetalização usando a mistura de TFA/HBr, a utilização das soluções de água:TFA (20:1) e diclorometano:TFA (20:1), para separar a porfirina base livre da fase aquosa, favorece a prevalência de espécies protonadas no meio, por exemplo  $H_8(Br_8T4PyP)^{6+}$  e  $H_6(Br_8T4PyP)^{5+}$  (Figura 26), o que impede a reinserção do íon  $Cu^{2+}$  no macrociclo (BAILEY et al. 2003). Entretanto, durante a lavagem da fase orgânica com solução saturada de bicarbonato de sódio pode ocorrer a reinserção do íon  $Cu^{2+}$  ao macrociclo, sendo obtida uma fração significativa de  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$  como contaminante da porfirina base livre. Além disso, as espécies protonadas do meio realizam interações fortes com a água (do tipo ligação de hidrogênio), o que dificulta a extração destas espécies da fase orgânica. Dessa maneira, a fase aquosa também deve ser neutralizada com o objetivo de se obter uma mistura de porfirina base livre e cupro-porfirina, a qual deverá ser novamente submetida ao processo de desmetalização. Sendo assim, o rendimento, para obtenção da porfirina base livre  $H_2(Br_8T4PyP)$ , utilizando HBr concentrado é baixo (35%).



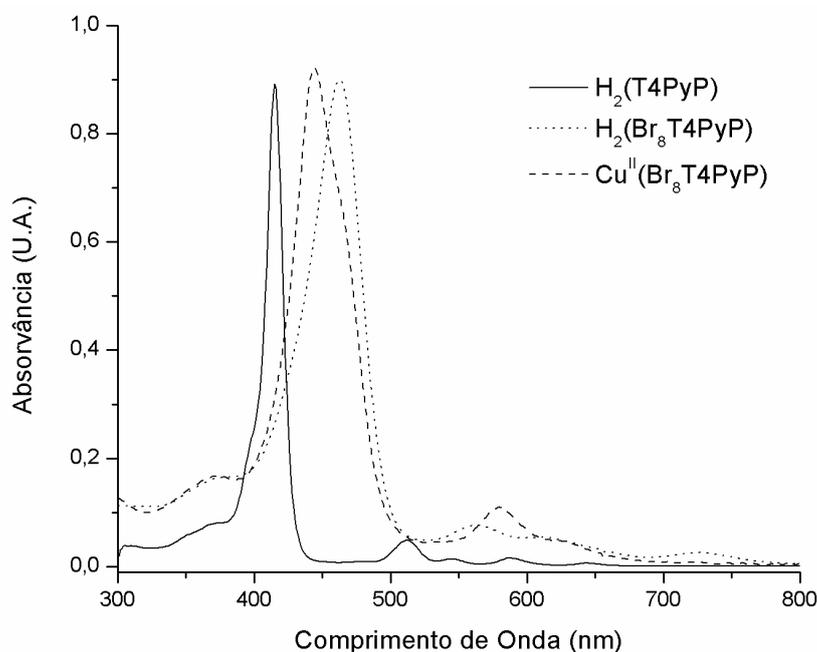
**Figura 26.** Representação de algumas espécies no equilíbrio envolvendo a protonação da  $H_2(Br_8T4PyP)$ .

Por outro lado, no método B, a utilização de  $H_2SO_4$  concentrado na desmetalização da  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$  foi menos laboriosa e o rendimento para a porfirina base livre  $H_2(Br_8T4PyP)$  foi bem maior (59%). A precipitação da porfirina na forma protonada com íons hexafluorofosfato foi possível, pois a adição do gelo moído à solução de  $H_2SO_4$  favoreceu a formação de um meio fortemente ácido, no qual prevalecem as espécies protonadas citadas (Figura 26). Além disso, em meio ácido, observa-se também que as espécies protonadas não podem interagir com íons metálicos (BAILEY e HAMBRIGHT, 2003) e, conseqüentemente, evita-se a reinserção dos íons  $Cu^{2+}$  presentes na solução.

A caracterização da  $H_2(Br_8T4PyP)$  foi realizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis (Figura 27 e Tabela 6). Verifica-se um deslocamento batocrômico da banda Soret de aproximadamente 53 nm (cerca de 6,6 nm por átomo de bromo), quando compara-se com a porfirina base livre  $H_2(T4PyP)$ . Além disso, observa-se também um deslocamento batocrômico da banda Soret ( $446 \rightarrow 465$  nm), após desmetalização da  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ . Pode-se perceber que na região do visível houve um aumento no número de bandas Q de absorção para a porfirina base livre, em relação à cupro-porfirina octabromada  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ , em razão de diminuição na simetria da  $H_2(Br_8T4PyP)$ .

**Tabela 6.** Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para a  $H_2(T4PyP)$ ,  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$  e  $H_2(Br_8T4PyP)$  em  $CHCl_3$ .

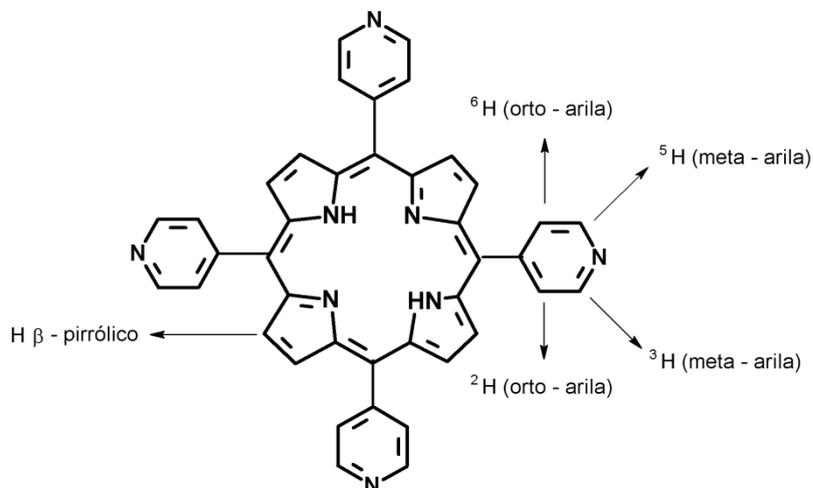
Compostos	Comprimento de onda (nm)				
	414 (Soret)	510	540	580	640
$H_2(T4PyP)$	414 (Soret)	510	540	580	640
$Cu^{II}(Br_8T4PyP)$	446 (Soret)	581	657		
$H_2(Br_8T4PyP)$	467 (Soret)	562	616	731	



**Figura 27.** Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para  $H_2(T4PyP)$  ( $1,18 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ),  $H_2(Br_8T4PyP)$  ( $1,09 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) e  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$  ( $9,68 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ ) em  $CHCl_3$ .

A caracterização da  $H_2(Br_8T4PyP)$  por espectroscopia de RMN de  $^1H$  (Tabela 7) mostrou a ausência do sinal para os hidrogênios  $\beta$ -pirrólicos (Figura 28) (Apêndice F, pag.

89), o que indica a completa  $\beta$ -octabromação do anel porfirínico (DEFREITAS-SILVA, 2008), apêndice F (Página 89).



**Figura 28.** Posição dos hidrogênios na estrutura da  $H_2T_4PyP$ .

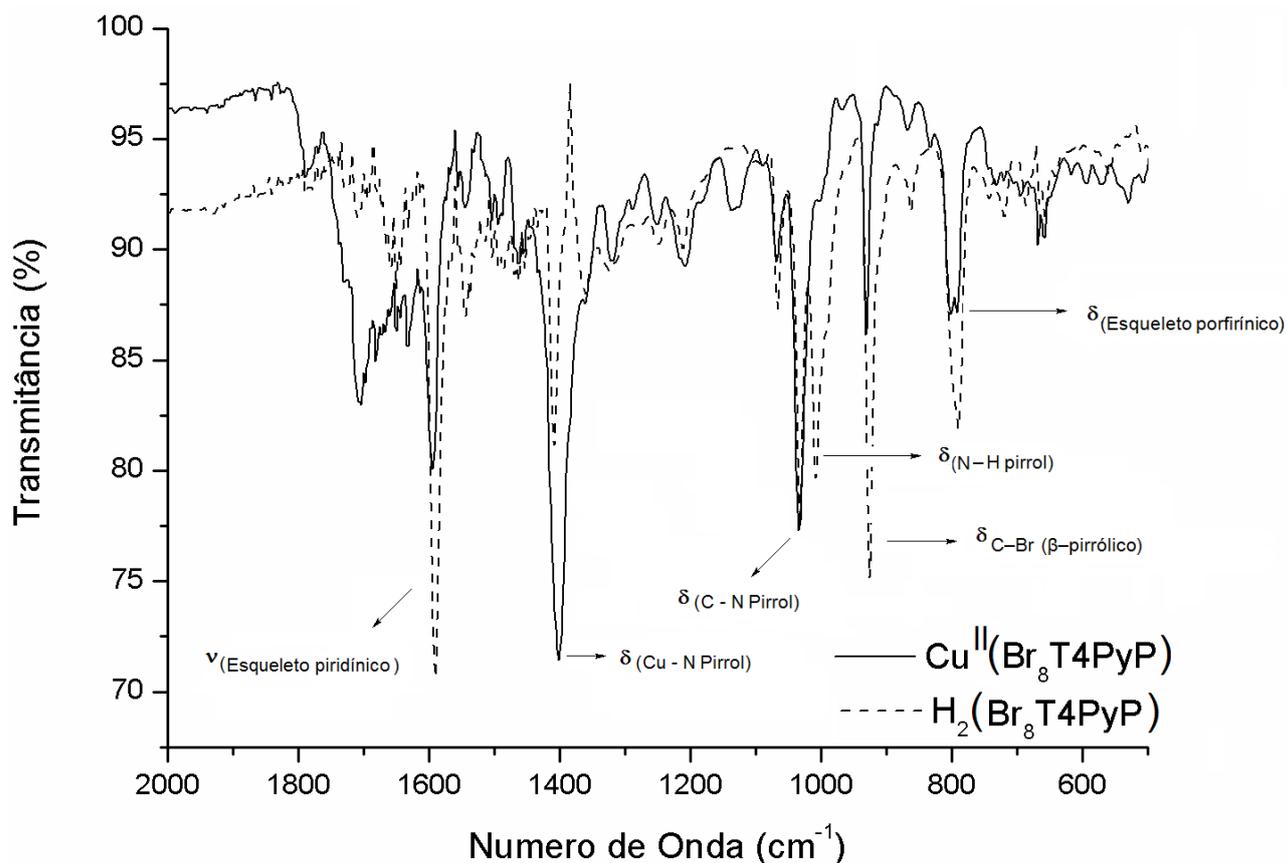
**Tabela 7.** Dados dos espectros de RMN de  $^1H$  da  $H_2(T_4PyP)$  em dimetilsulfóxido (DMSO)<sup>1</sup> e da  $H_2(Br_8T_4PyP)$  em  $CD_3OD$  (200 MHz, TMS).

Porfirinas	$\delta$ (ppm)				
	<sup>2</sup> H <i>Arila</i>	<sup>3</sup> H <i>Arila</i>	<sup>5</sup> H <i>Arila</i>	<sup>6</sup> H <i>Arila</i>	H <i><math>\beta</math>-pirrólico</i>
$H_2(T_4PyP)$	8,18	9,10	9,10	8,18	8,85
$H_2(Br_8T_4PyP)$	8,18	9,10	9,10	8,18	—

<sup>1</sup>SUGATA et. al, 1977.

Além disso, a presença do sinal de oito hidrogênios em *orto* e oito hidrogênios em *meta* (Figura 28) elimina a possibilidade de substituição eletrofílica aromática nesses anéis. Isso indica a maior reatividade das posições  $\beta$ -pirrólicas em relação aos anéis presentes nas posições meso, devido ao grande sistema  $\pi$  conjugado do macrociclo porfirínico.

A  $Cu^{II}(Br_8T_4PyP)$  e a  $H_2(Br_8T_4PyP)$  também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 29 e Tabela 8).



**Figura 29.** Espectros de infravermelho da H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T4PyP) e Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP). As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

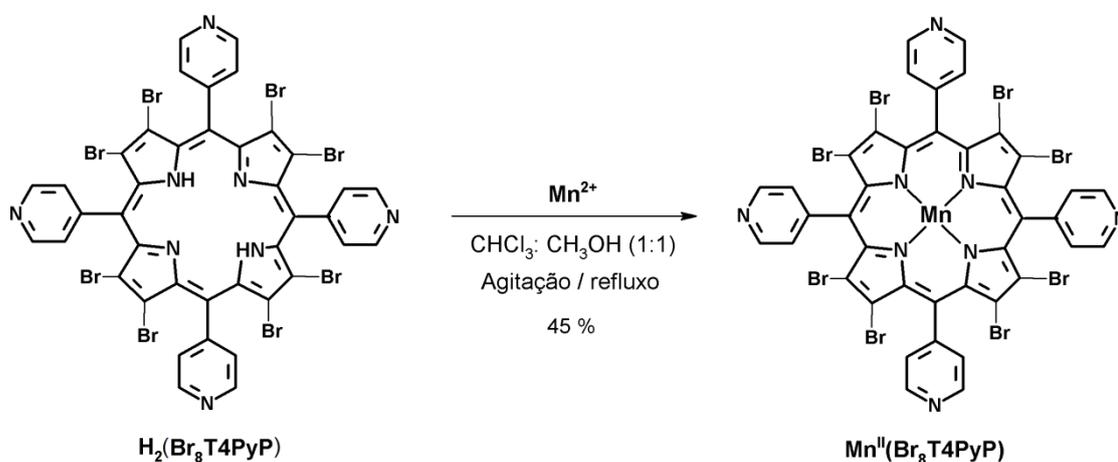
**Tabela 8.** Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para H<sub>2</sub>(Br<sub>8</sub>T4PyP) e a Cu<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP). As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

Compostos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) (intensidade)	Atribuições <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	1600 (forte)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1020 (Forte)	Deformação axial C-N (pirrol)
	1000 (forte)	Deformação N-H (pirrol)
	920 (forte)	Deformação axial C-Br (β-pirrólico)
	800 (fraca)	Deformação axial do esqueleto porfirínico
Cu <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	1600 (média)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1400 (forte)	Deformação Cu-N (pirrol)
	1020 (Forte)	Deformação axial C-N (pirrol)
	920(forte)	Deformação axial C-Br (β-pirrólico)
	800 (fraca)	Deformação axial do esqueleto porfirínico

<sup>1</sup>SUGATA et. al, 1977; PAVIA et al. 1979; NAKAMOTO, 1997; BOUCHER et al. 1967.

A obtenção da porfirina base livre  $\beta$ -octabromada pode ser indicada pela presença da banda referente à deformação da ligação N–H (pirrol) (PAVIA et al. 1979; NAKAMOTO, 1997). Além disso, a banda referente à deformação axial da ligação Cu–N (pirrol) (BOUCHER, et al. 1967) está presente no espectro da cupro-porfirina,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  e ausente no espectro da porfirina base livre. Finalmente, o estiramento da ligação C–Br ( $\beta$ -pirrólico) na região de  $900\text{ cm}^{-1}$  está presente nos espectros dos dois compostos  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  e a  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (PAVIA et al. 1979; NAKAMOTO, 1997).

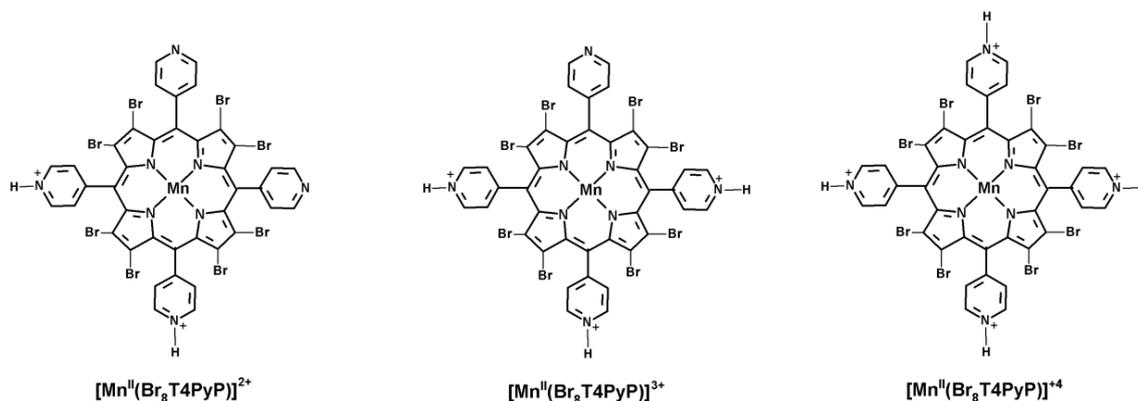
#### 4.1.2.4. Obtenção da metaloporfirina inédita 5,10,15,20-tetraquis(4-piridil)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporfirinamanganês(II) – $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$



**Figura 30.** Representação do processo de obtenção da porfirina de manganês  $\beta$ -octabromada de 3ª geração  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

A porfirina de manganês  $\beta$ -octabromada inédita,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , foi obtida após a metalação com  $\text{Mn}^{2+}$  da porfirina base livre,  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (Figura 30). A presença de átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo da porfirina base livre facilita a metalação desta porfirina com íon  $\text{Mn}^{2+}$  o que justifica o menor tempo necessário para o processo de metalação. Isso pode ser explicado pelo efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de bromo e pela distorção do macrociclo, que proporcionam maior basicidade aos nitrogênios pirrólicos.

Entretanto, a inserção rápida do  $\text{Mn}^{2+}$  no macrociclo promove diminuição do pH do meio de reação (Figura 30). Dessa forma, a  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  obtida apresenta uma rápida protonação dos nitrogênios piridínicos no meio de reação, o que leva possivelmente à formação de espécies protonadas (Figura 31), que são insolúveis na mistura de reação ( $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ ).



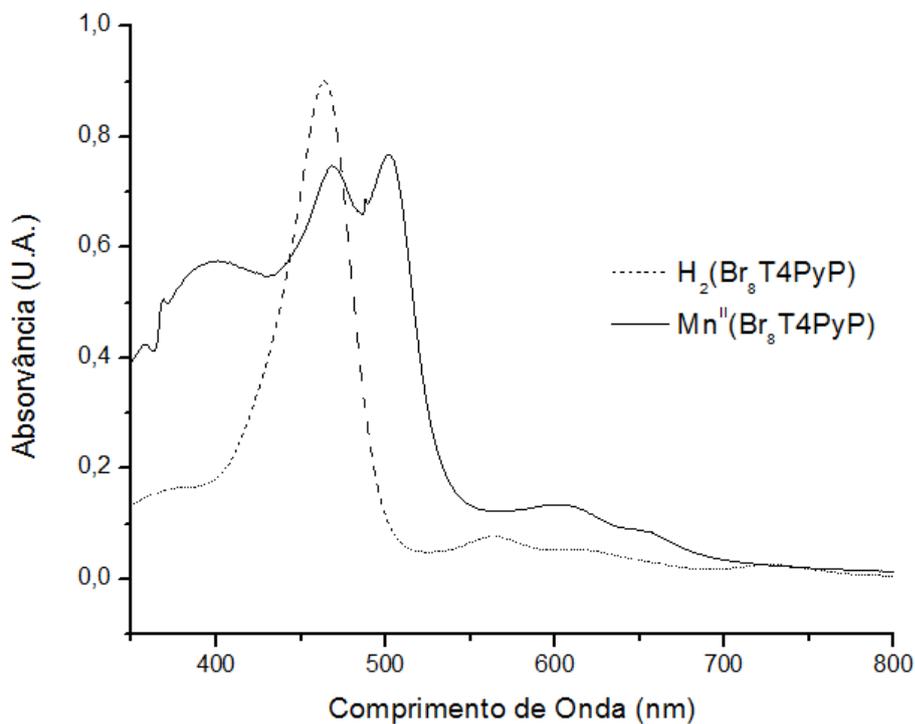
**Figura 31.** Representação de algumas espécies da porfirina de manganês protonada.

Após a eliminação do solvente de reação em um evaporador rotatório, adicionou-se água ao conteúdo do balão e, em seguida, o sistema heterogêneo foi transferido para um funil de placa de vidro sinterizado nº 4 e filtrado sob vácuo. O precipitado foi lavado com água, com o objetivo de eliminar o excesso do sal de manganês(II). A utilização de éter na filtração foi para remover água residual presente no sólido na forma pulverizada, o que evita, possivelmente, a hidrólise do íon  $\text{Mn}^{2+}$ , formando  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , o que diminuiria o pH do sistema e, conseqüentemente, a desmetalção da manganês porfirina obtida. O uso de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  amoniacal para solubilização do sólido foi necessária para promover a desprotonação dos nitrogênios piridínicos, facilitando assim a obtenção da porfirina de manganês na forma desprotonada,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

A caracterização da  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  foi realizada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis (Figura 32 e Tabela 9). O espectro obtido mostra um deslocamento batocrômico da banda Soret, porém são observadas duas bandas de maior intensidade, uma em 510 nm e outra em 465nm. Isso se deve à presença de íons manganês no estado de oxidação 3+ (510 nm, com ombro em 400 nm) e 2+ (465 nm). É importante ressaltar que ocorreu uma diminuição do número de bandas Q de absorção, na região do visível, para a metaloporfirina, ou seja, houve um aumento da simetria para a  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  em relação à porfirina base livre octabromada.

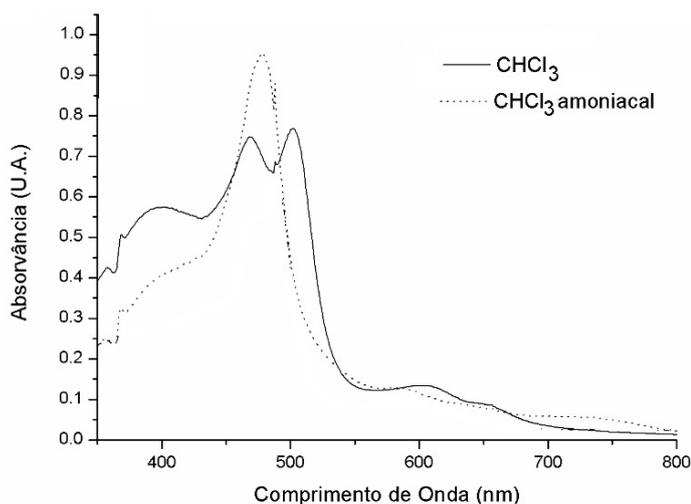
**Tabela 9.** Dados de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para a  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  em  $\text{CHCl}_3$ .

Compostos	Comprimento de onda (nm)			
	$\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$	467 (Soret)	562	616
$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$	400	465(Soret) e 510(Soret)	600	650



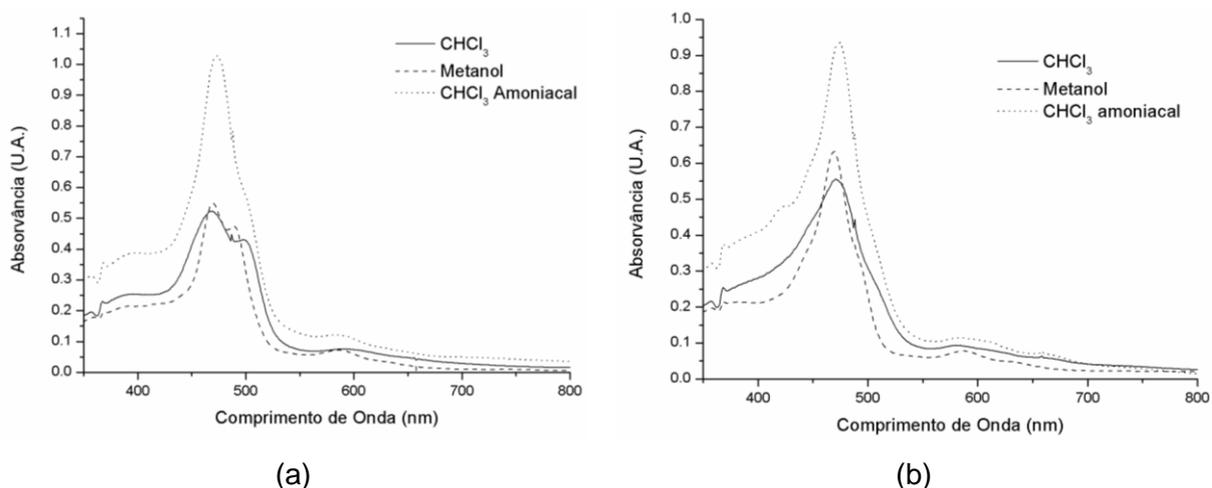
**Figura 32.** Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para a  $H_2(Br_8T4PyP)$  ( $1,09 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  ( $3,86 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ ) em  $CHCl_3$ .

Para comprovar que o espectro da Figura 19 representa a metaloporfirina  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , decidiu-se realizar uma análise desse composto por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis usando-se dois solventes distintos:  $CHCl_3$  e  $CHCl_3$  amoniacal (Figura 33).



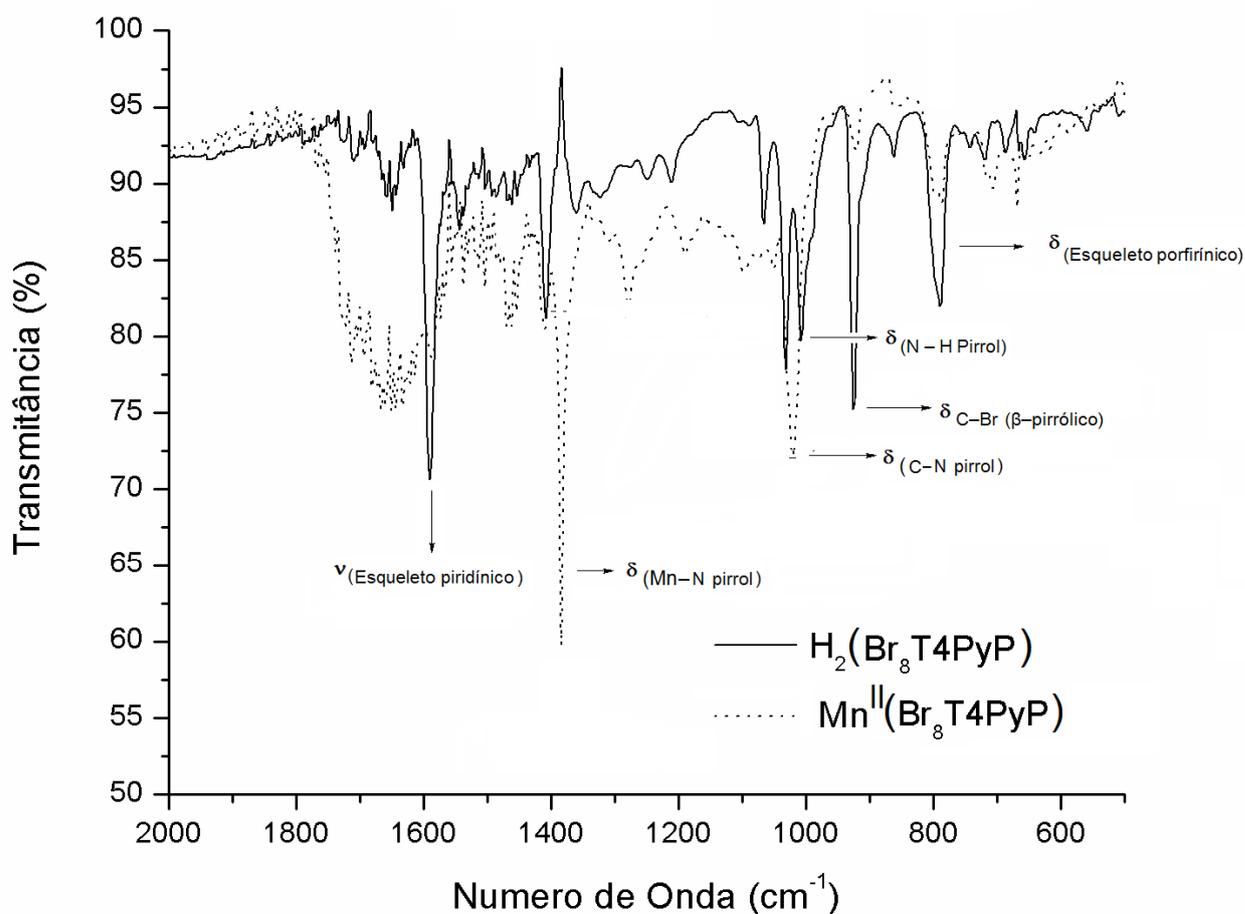
**Figura 33.** Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para a  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .

O espectro eletrônico da  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , em  $CHCl_3$ , apresenta duas bandas mais intensas em 465 nm e 510 nm, com um ombro em 400 nm. Como já foi explicitado, tem-se em solução metaloporfirinas com o íon manganês nos estados de oxidação 3+ (D'SOUZA et al. 1993; GOUTERMAN, 1978; HORVÁTH et al. 2012) e 2+ (DEFREITAS-SILVA, et al. 2008). A interação de porfirinas de manganês com agentes coordenantes como  $CH_3OH$  e  $NH_3$  promove a redução do íon manganês a  $Mn^{2+}$ . Assim, ao se utilizar uma solução de clorofórmio amoniacal, observa-se o aparecimento de uma única banda Soret, característica da  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . Para confirmação desse comportamento, a mesma análise foi realizada com os isômeros de 3ª geração  $\beta$ -octabromados orto,  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ , e meta,  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$  (Figura 34). Pode-se observar que no caso da  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$  (Figura 34b), o espectro é característico de uma metaloporfirina com íon  $Mn^{2+}$ , enquanto para o isômero meta (Figura 34a) observou a redução de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  na presença de clorofórmio amoniacal [similar à  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ].



**Figura 34.** Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para:(a)  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$  e (b)  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ .

A  $H_2(Br_8T4PyP)$  e a  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 35 e Tabela 10).



**Figura 35.** Espectros de infravermelho da  $H_2(Br_8T4PyP)$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

**Tabela 10.** Dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho<sup>1</sup> para  $H_2Br_8T4PyP$  e a  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr.

Composto	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) (intensidade)	Atribuições
$H_2(Br_8T4PyP)$	1600 (forte)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1010 (fraca)	Deformação axial C-N (pirrol)
	1000 (fraca)	Deformação N-H (pirrol)
	910 (forte)	Deformação axial C-Br ( $\beta$ -pirrólico)
	800 (fraca)	Deformação axial do esqueleto porfirínico
$Mn^{II}(Br_8T4PyP)$	1600 (forte)	Estiramento do esqueleto piridínico
	1400 (fraca)	Deformação axial Mn-N (pirrol)
	1010 (fraca)	Deformação axial C-N (pirrol)
	910 (fraca)	Deformação axial C-Br ( $\beta$ -pirrólico)
	800 (fraca)	Deformação axial do esqueleto porfirínico

<sup>1</sup>SUGATA et al. 1977; PAVIA et al. 1979; NAKAMOTO, 1997; BOUCHER et al. 1967.

O espectro obtido para a  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  não apresentou uma resolução satisfatória apesar das diversas tentativas para realização do mesmo. Ainda assim, tentou-se fazer uma atribuição das bandas mais evidentes. A metalação da porfirina base livre  $\beta$ -octabromada pode ser confirmada pela presença da banda referente à deformação axial da ligação Mn–N (pirrol) na região de  $1010\text{ cm}^{-1}$  (BOUCHER et al. 1967).

## 4.2. Voltametria cíclica

Não existem relatos na literatura sobre estudos comparativos de voltametria cíclica das porfirinas de manganês derivadas dos isômeros,  $\text{H}_2\text{T2PyP}$ ,  $\text{H}_2\text{T3PyP}$  e  $\text{H}_2\text{T4PyP}$ , utilizando o solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Isto justifica os estudos comparativos deste trabalho. Além disso, esses resultados podem ser importantes para a interpretação dos dados obtidos nos experimentos de catálise. Dessa forma, todos os compostos apresentados na Figura 36 foram caracterizados por meio de voltametria cíclica. A utilização de DMSO nos estudos de voltametria foi necessária em razão da alta estabilidade deste frente a processos oxidativos dentro da faixa de potencial aplicado, baixa volatilidade e, principalmente, por permitir solubilização completa das porfirinas de manganês. Os resultados dos estudos de voltametria cíclica apresentados neste capítulo são para as porfirinas de manganês,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ , sendo que os resultados para as metaloporfirinas derivadas dos isômeros  $\text{H}_2\text{T2PyP}$  e  $\text{H}_2\text{T3PyP}$  estão apresentados no apêndice E. (página 86). A Tabela 11 apresenta os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) representativos para o processo redox centrado no íon metálico (Equação 2), para as porfirinas de manganês  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

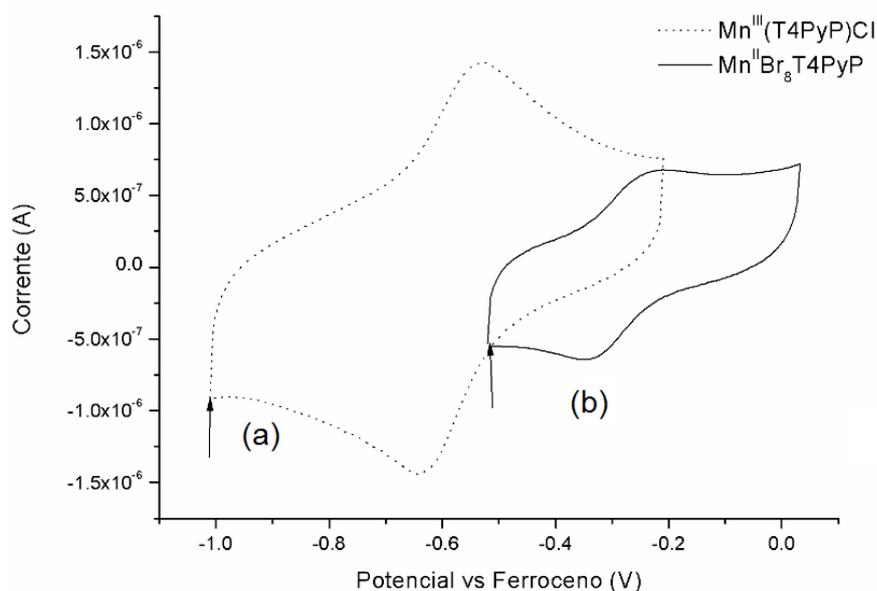


**Tabela 11.** Potenciais de pico anódico ( $E_{\text{pa}}$ ), pico catódico ( $E_{\text{pc}}$ ) e de meia-onda ( $E_{1/2}$ ), versus  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$ , para o processo  $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$  das porfirinas de manganês em DMSO,  $0,1\text{ V s}^{-1}$ .

Porfirinas	$E_{\text{pc}}\text{ (V)}$	$E_{\text{pa}}\text{ (V)}$	$E_{1/2}\text{ (V)}$	$\Delta E_{1/2}\text{ (V)}^1$
$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$	-0,575	-0,598	-0,587	—
$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$	-0,307	-0,267	-0,287	0,300

<sup>1</sup>O valor de  $\Delta E_{1/2}\text{ (V)}$  refere-se à diferença entre os potenciais de redução ( $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ) da porfirina de manganês  $\beta$ -octabromada e não bromada, ou seja, o deslocamento anódico do potencial em função da  $\beta$ -bromação.

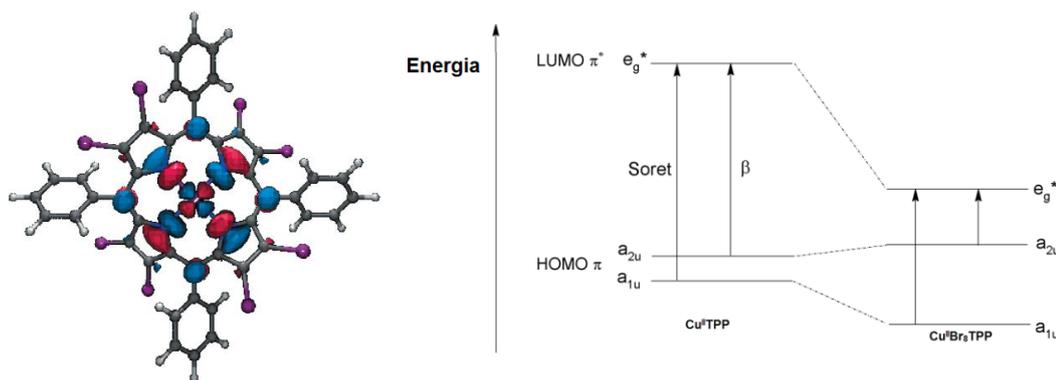
Na Figura 36 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para as porfirinas de manganês derivadas da  $\text{H}_2(\text{T4PyP})$ . Neles o deslocamento anódico dos potenciais é claramente observado.



**Figura 36.** Voltamogramas cíclicos de algumas das porfirinas de manganês estudadas: (a)  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e (b)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ . Condições:  $[\text{MnP}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{TBABF}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

De acordo com os dados representados na Tabela 11 (pág. 44), observa-se que a  $\beta$ -octabromação do macrociclo promoveu um deslocamento do potencial de redução ( $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ), para valores mais positivos (deslocamento anódico). Dessa forma, os átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo afetam os potenciais de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) (DASILVA, 2013).

Pode-se dizer que a presença de átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo é responsável por retirar a densidade eletrônica tanto do macrociclo quanto do centro metálico, o que estabiliza os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Isso favorece o processo de redução do centro metálico (AUTRET et al. 1996). Observa-se, também, que o impedimento estérico provocado pelos átomos de halogênio favorece a distorção do macrociclo, o que desestabiliza os níveis de energia dos orbitais HOMO, mas não os do LUMO. O balanço energético final é uma diminuição na diferença de energia entre HOMO e LUMO (Figura 37), que conseqüentemente, leva ao deslocamento anódico dos potenciais redox do centro metálico (AUTRET, et al. 1996; NASCIMENTO, et al. 2005).



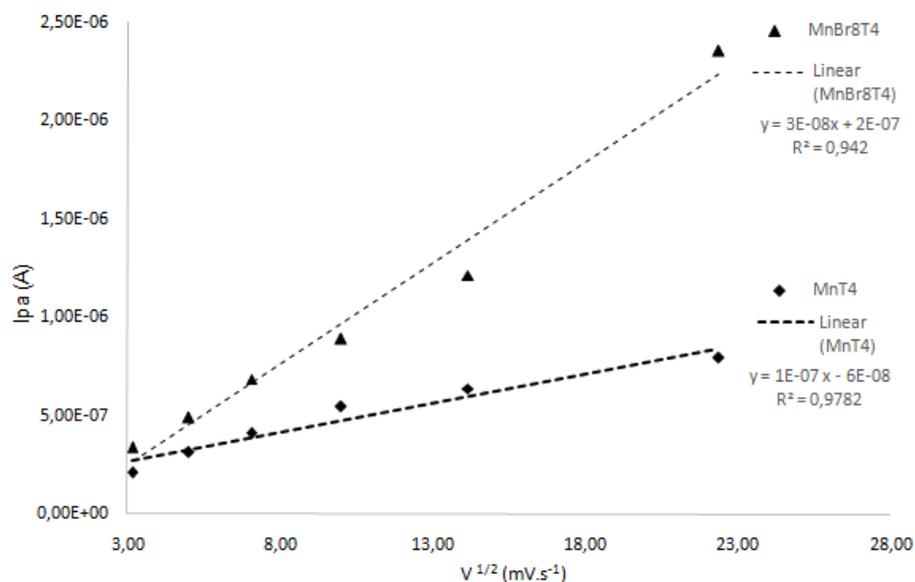
**Figura 37.** Representação dos orbitais moleculares HOMO da Cu<sup>II</sup>Br<sub>8</sub>TPP(D<sub>2d</sub>) (GHOSH et al. 2001). Diagrama de níveis de energia para os orbitais de fronteira da Cu<sup>II</sup>TPP e Cu<sup>II</sup>Br<sub>8</sub>TPP derivados da análise dos espectros de absorção de UV-vis. (HARIPRASAD, et. al, 1996).

O deslocamento anódico também foi observado quando se comparam as metaloporfirinas bromadas e não-bromadas, derivadas da H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>PyP e H<sub>2</sub>T<sub>3</sub>PyP (Apêndice E, página 86). Estes resultados confirmam os dados já obtidos pelo grupo em trabalhos anteriores (REBOUÇAS, et. al, 2002 e DEFREITAS-SILVA, et al, 2007).

A reversibilidade da reação de redox (Equação 2, pág. 45), para as porfirinas de manganês Mn<sup>III</sup>(T<sub>4</sub>PyP)Cl e Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T<sub>4</sub>PyP), pode ser avaliada por meio da variação da velocidade de varredura. Para um sistema ser considerado reversível, em uma determinada faixa de velocidades de varredura de potencial, alguns parâmetros devem ser obedecidos:

- 1) a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (BARD e FAULKNER, 2001);
- 2) a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura.
- 3) a razão da corrente de pico anódico e catódico deve ser igual ou próxima à unidade, independente da velocidade de varredura (BARD e FAULKNER, 2001);
- 4) o módulo das correntes de pico anódica e catódica devem ser iguais independente da velocidade de varredura (BARD e FAULKNER, 2001);

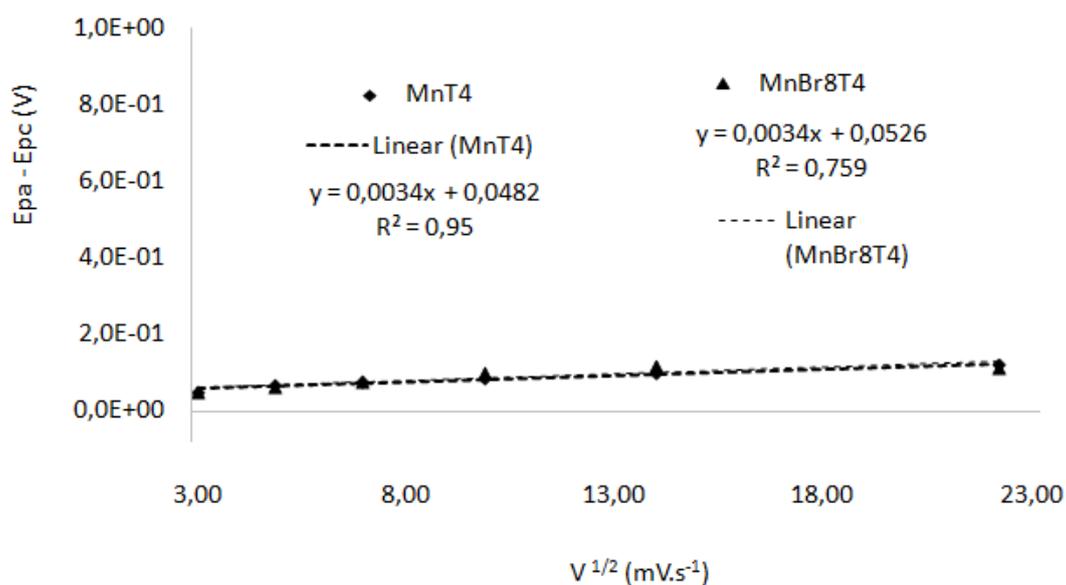
O primeiro parâmetro analisado, para avaliar a reversibilidade dos sistemas com as porfirinas de manganês, Mn<sup>III</sup>(T<sub>4</sub>PyP)Cl e Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T<sub>4</sub>PyP), foi o que relaciona a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, Figura 38.



**Figura 38.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4: Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl e MnBr8T4: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)].

Ao analisar o comportamento dos sistemas para as duas gerações de metaloporfirinas, Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl e Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP), observa-se que esse parâmetro é satisfeito, uma vez que a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

O segundo parâmetro a ser verificado, destaca a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) em função do aumento da velocidade de varredura, Figura 39.



**Figura 39.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4: Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl e MnBr8T4: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)].

Os resultados apresentados na Figura 39 mostram que a diferença entre os potenciais anódicos e catódicos em função da velocidade de varredura é constante, o que atende o segundo parâmetro para verificar a reversibilidade dos sistemas.

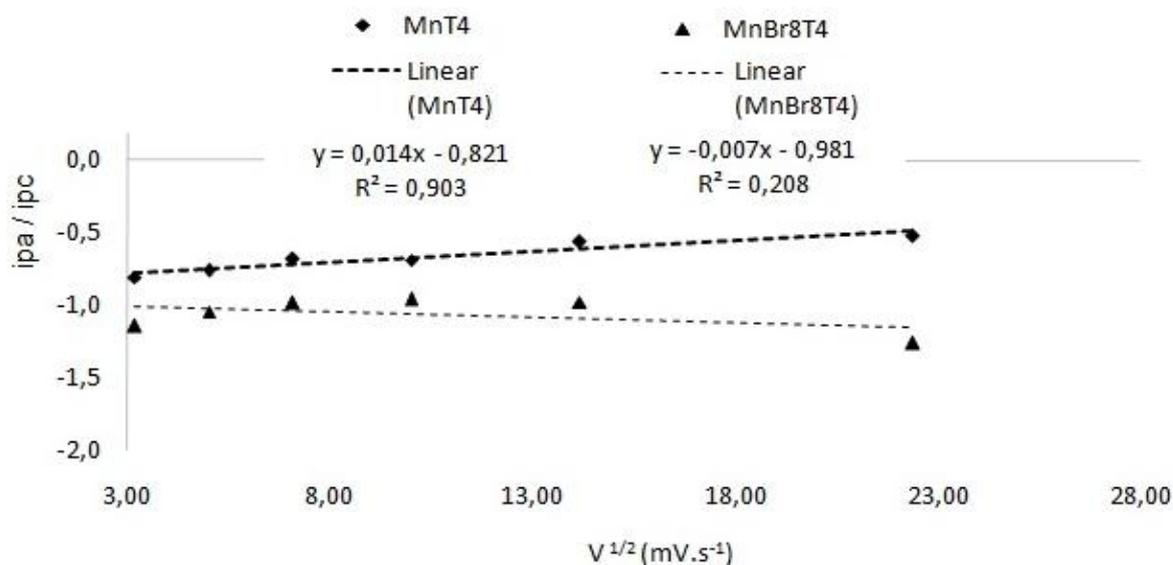
O terceiro parâmetro trata dos módulos das correntes de pico anódico e catódico serem iguais independente da velocidade de varredura, Tabela 12.

**Tabela 12.** Correntes de pico anódica e catódica em função da velocidade de varredura.

MnP	Corrente (A)	Velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )					
		10	25	50	100	200	500
$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$	$i_{\text{pc}}$	$-2,60 \times 10^{-7}$	$-4,20 \times 10^{-7}$	$-6,10 \times 10^{-7}$	$-8,00 \times 10^{-7}$	$-1,10 \times 10^{-6}$	$-1,50 \times 10^{-6}$
	$i_{\text{pa}}$	$2,12 \times 10^{-7}$	$3,15 \times 10^{-7}$	$4,12 \times 10^{-7}$	$5,48 \times 10^{-7}$	$6,39 \times 10^{-7}$	$7,95 \times 10^{-7}$
$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$	$i_{\text{pc}}$	$-1,24 \times 10^{-7}$	$-1,86 \times 10^{-7}$	$-2,29 \times 10^{-7}$	$-2,70 \times 10^{-7}$	$-3,95 \times 10^{-7}$	$-4,78 \times 10^{-7}$
	$i_{\text{pa}}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$1,41 \times 10^{-7}$	$1,72 \times 10^{-7}$	$2,06 \times 10^{-7}$	$2,54 \times 10^{-7}$	$2,76 \times 10^{-7}$

Observa-se através dos dados da tabela 12, uma proximidade entre os módulos das correntes de pico anódico e catódica, apenas para a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

O último parâmetro a ser avaliado é o que faz referência a razão entre a corrente de pico anódica e catódica com relação a velocidade de varredura, Figura 40.



**Figura 40.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura [MnT4:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e MnBr8T4:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ].

Por fim, a razão entre as correntes de picos (ipa/ipc) em função da velocidade de varredura, para as duas metaloporfirinas em estudo, é próxima ao módulo da unidade, independente da velocidade de varredura. Sendo assim, pode-se dizer que o processo redox ( $Mn^{III}/Mn^{II}$ ) para as metaloporfirinas  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  é considerado quase-reversível, pois nem todos os parâmetros são satisfeitos.

### 4.3. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é utilizada para investigar a estrutura eletrônica dos complexos com metais de transição, pois a maioria dos íons desses metais é paramagnético, ou seja, possuem elétrons desemparelhados (ABRAGAM e BLEANEY, 1986; KRZYSTEK, et al. 2002). A técnica de RPE é utilizada para determinar com precisão o estado de oxidação do íon metálico presente nos complexos de coordenação.

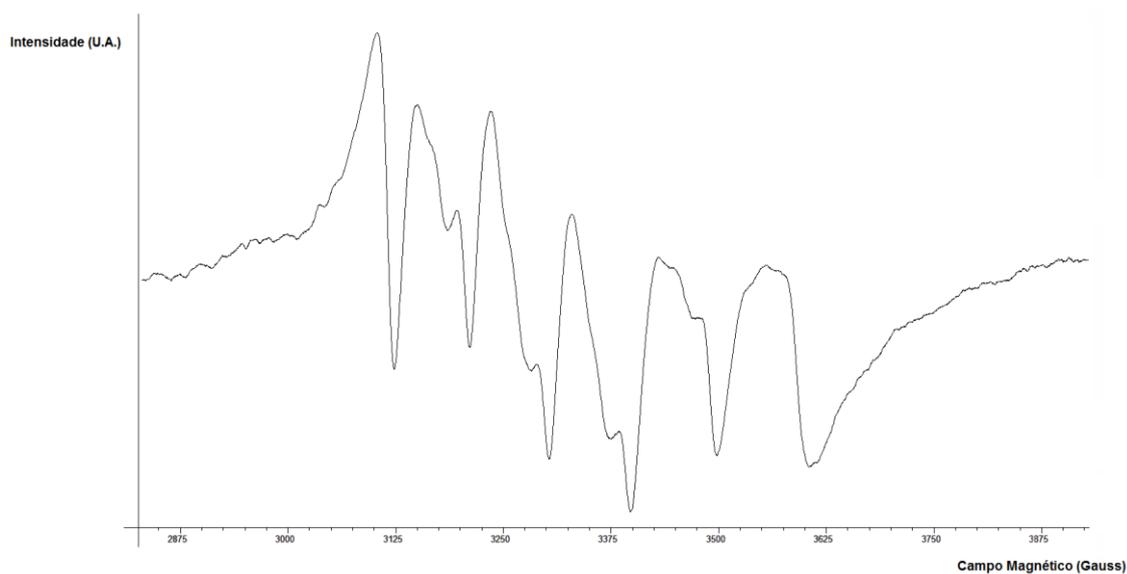
As porfirinas de manganês foram analisadas para se estabelecer os estados de oxidação do íon manganês após a síntese, pois esses estados de oxidação poderiam se estabilizar em valores distintos, por exemplo:  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ , após possíveis alterações estruturais ocorridas na síntese das metaloporfirinas.

As porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , (com X= 2, 3 e 4), apresentam o íon manganês com estado de oxidação +3, dessa forma, não apresentam sinal no espectro de RPE. Em nossos trabalhos anteriores no grupo de pesquisa, as análises de RPE para as porfirinas de manganês  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$  e  $Mn^{III}(T3MPyP)Cl_5$  apresentaram espectro de RPE "Silent" (DEFREITAS-SILVA, 2008). Além disso, a análise para os derivados bromadas dessas porfirinas,  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$  e  $Mn^{III}(Br_8T3MPyP)Cl_4$ , apresentou sinal característico do íon  $Mn^{2+}$  (DEFREITAS-SILVA, 2008). Um ponto importante a ser ressaltado é que pela análise dos resultados de espectroscopia de absorção na região do UV-vis, pode-se inferir sobre o estado de oxidação 3+ para o íon manganês, pois as porfirinas de manganês nesse estado de oxidação possuem um espectro característico, conforme observado na Figura 18 (pág. 28).

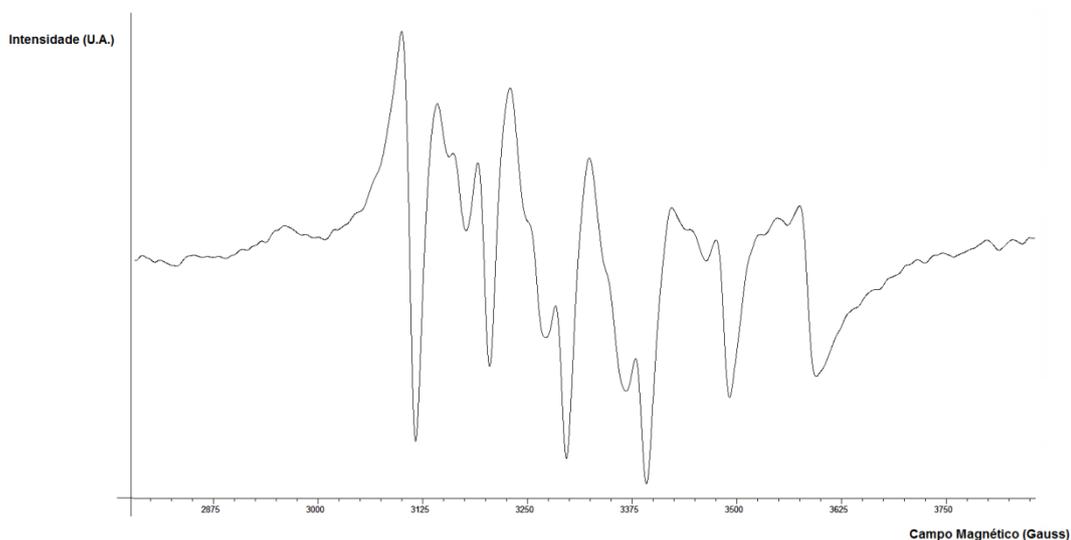
Como as análises por espectroscopia de absorção na região do UV-vis não foram satisfatórias para a determinação do estado de oxidação do íon manganês nas porfirinas de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , (com X= 2, 3 e 4), dessa forma optou-se pela técnica de RPE para confirmar os estados de oxidação do íon manganês nessas metaloporfirinas.

As análises de RPE das porfirinas  $\beta$ -octabromadas foram realizadas em fase sólida e em uma solução de DMF à temperatura ambiente (25 °C) e a 77 K. Os espectros obtidos em fase sólida apresentaram um sinal alargado na região de g aproximadamente igual a 2, o que confirma o estado de oxidação para o íon manganês igual a 2+, mas não foi possível

observar as 6 linhas características desse íon. Isso justifica a necessidade de realização das análises em solução com o solvente DMF. Os espectros obtidos para as porfirinas de manganês  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$  são apresentados na Figura 41. Além disso, os parâmetros obtidos com a análise dos espectros são apresentados na Tabela 13.



(a)



(b)

**Figura 41.** Espectros de RPE das porfirinas de manganês em solução de DMF a 77 K.

(a)  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$  e (b)  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .

**Tabela 13.** Parâmetros do Hamiltoniano para as porfirinas de manganês estudadas.

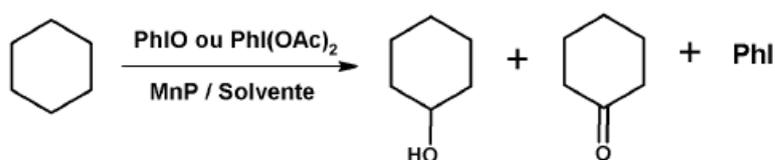
MnP	Parâmetros do Hamiltoniano	
	Fator g	A <sup>1</sup> (G)
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T2PyP)	2,0161	96,44
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	2,0149	94,52

Frequência de micro-ondas: 9.3985 GHz; Resolução: 4096 pontos; Amplitude de modulação do sinal: 10.00 G; A<sup>1</sup> corresponde a constante de acoplamento hiperfina.

Os resultados apresentados na Figura 41 demonstram as 6 linhas referentes à estrutura hiperfina resultante do acoplamento do spin do núcleo (<sup>55</sup>Mn, S=5/2) com o spin do elétron, característicos do íon Mn<sup>2+</sup> (SASI, et al. 2010; ROMANOWSKI, et al. 2010). Os parâmetros do Hamiltoniano para as porfirinas estudadas estão apresentados na Tabela 13, e esses valores são compatíveis com os valores descritos na literatura (ROMANOWSKI, et al. 2010).

#### 4.4. Modelos Biomiméticos dos Citocromos P450: Oxidação de Cicloexano

O cicloexano é um substrato padrão para as reações de hidroxilação, pois as ligações C–H são inertes. Logo, a eficiência catalítica das metaloporfirinas pode ser verificada na oxidação desse substrato, o qual gera como produtos o cicloexanol (C-ol) e a cicloexanona (C-ona) (Figura 42).



**Figura 42.** Representação da reação de hidroxilação do cicloexano catalisada por porfirinas de manganês.

Na reação de oxidação do cicloexano, foram utilizados dois doadores de oxigênio (oxidantes), PhIO (iodosilbenzeno) e PhI(OAc)<sub>2</sub> (iodobenzeno diacetato). As reações foram realizadas empregando-se CHCl<sub>3</sub> grau HPLC como solvente. A escolha do referido solvente deve-se à uma melhor solubilidade de todas as porfirinas de manganês no mesmo. Além disso, foi verificada a influência da água e do imidazol sobre os sistemas catalíticos. Um ponto importante a ser ressaltado é que se decidiu adotar um sistema de siglas para

representar cada um dos catalisadores testados. A correspondência entre a fórmula de cada catalisador e a sigla é apresentada na Tabela 14.

**Tabela 14.** Correlação entre as fórmulas dos catalisadores utilizados na reação de oxidação do cicloexano e as siglas utilizadas para denominar cada um deles.

Catalisador	Sigla
Mn <sup>III</sup> (T2PyP)Cl	Cat2
Mn <sup>III</sup> (T3PyP)Cl	Cat3
Mn <sup>III</sup> (T4PyP)Cl	Cat4
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T2PyP)	Cat2B
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T3PyP)	Cat3B
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	Cat4B

#### 4.4.1. Oxidação de cicloexano por PhI(OAc)<sub>2</sub> catalisada por porfirinas de manganês de 2<sup>a</sup> geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3<sup>a</sup> geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP) (com X = 2, 3 e 4)

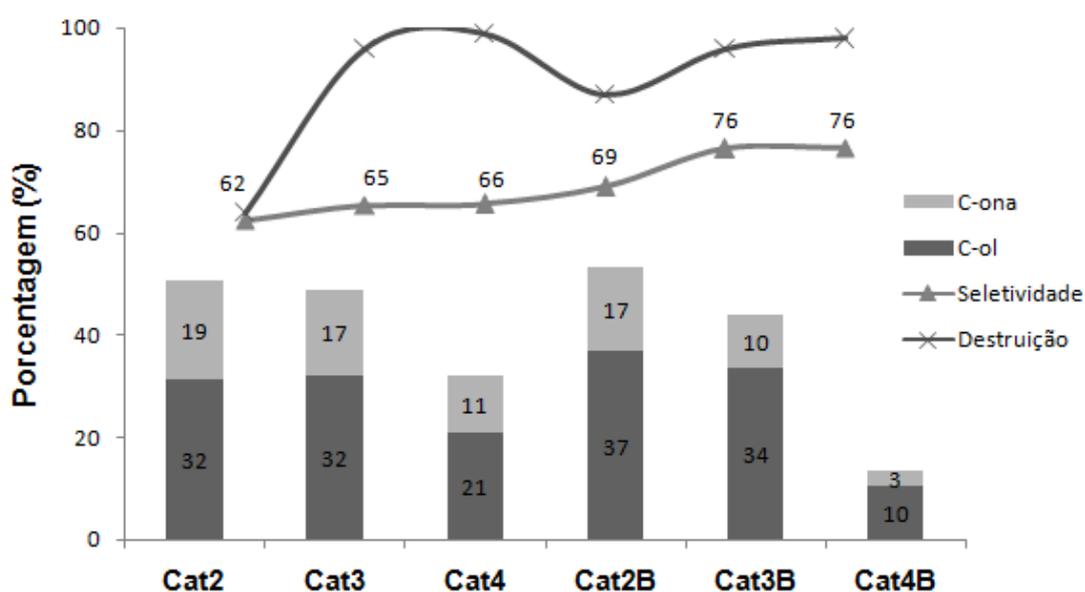
O uso de iodobenzeno diacetato como doador de átomo de oxigênio em reações de oxidação de substratos orgânicos, com o objetivo de mimetizar a atividade catalítica dos citocromos P450, não é recente. O primeiro trabalho foi publicado por GUSTAFSSON e BERGMAN (1976) e envolvia a oxidação de ácidos graxos catalisada pelo grupo heme presente em microsomas. Nessa mesma vertente, mais dois trabalhos foram publicados (GUSTAFSSON et al. 1979; MICO, et al. 1983).

Ao se tratar do uso de metaloporfirinas sintéticas para catalisar reações de oxidação de substratos orgânicos, usando-se PhI(OAc)<sub>2</sub> como doador de átomo de oxigênio, o trabalho pioneiro foi realizado por LEE e BRUICE (1985). Desde então, diversos substratos tem sido estudados, dentre os quais se destacam os alcanos (COLLMAN, et al. 2000; IN, et al. 2003, LI e XIA, 2004), alcenos (GARRISON e BRUICE, 1989; LI, et al. 2003; PORIEL, et al. 2003; MAUX et al. 2012; REZAEIFARD, et al. 2013), alcoóis (KARIMIPOUR, et al. 2007), compostos aromáticos policíclicos (ZHONG, et al. 2010) e fármacos (CARVALHODA-SILVA, et al. 2011).

Em relação ao uso de PhI(OAc)<sub>2</sub> em reações de oxidação do cicloexano, até o momento poucos trabalhos foram publicados (IN et al. 2003; LI e XIA, 2004), sendo a maioria destes desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa (DEFREITAS-SILVA, et. al, 2007; DEFREITAS-SILVA, et al. 2008; LEMOS, et al. 2011; DASILVA, et al. 2014). O uso desse oxidante é vantajoso porque o mesmo é comercialmente disponível, é solúvel na

maioria dos solventes orgânicos (IN, et al. 2003), além de ser um composto estável (quanto à decomposição) e de fácil manuseio.

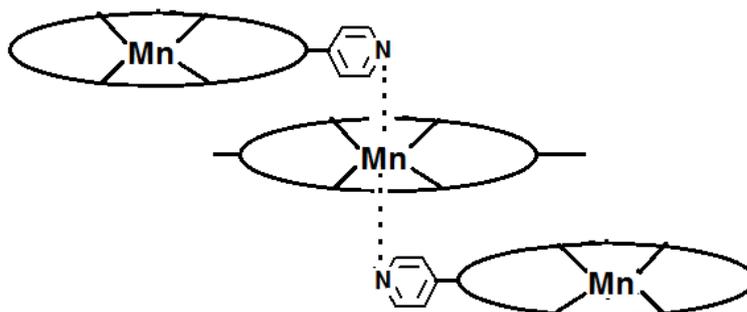
A partir do que foi apresentado, decidiu-se fazer um estudo sistemático para avaliar a eficiência catalítica das porfirinas de manganês, de 2ª e 3ª gerações, derivadas dos isômeros da tetrapiridilporfirina, quando empregadas como catalisadores da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , tendo-se como solvente o clorofórmio. Dessa maneira foi possível avaliar a influência da posição do átomo de N no grupo piridil, assim como a influência dos átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo. Os resultados obtidos são sumarizados na Figura 43.



**Figura 43.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com  $\text{X} = 2, 3$  e  $4$ . **Cat2:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ ; **Cat3:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}$ ; **Cat4:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ ; **Cat2B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ ; **Cat3B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$ ; **Cat4B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ . Condições de reação:  $\text{CHCl}_3$ ; Quantidade de matéria:  $\text{MnP} = 2,0 \times 10^{-7}$  mol e  $\text{PhI}(\text{OAc})_2 = 2,0 \times 10^{-6}$  mol; agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ\text{C}$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição do catalisador foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

Os sistemas com os isômeros Cat2  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}\}$  e Cat3  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}\}$  apresentaram rendimentos semelhantes para os produtos oxigenados, cicloexanol e cicloexanona. Dessa forma, a posição do átomo de nitrogênio no anel piridínico das posições meso, não exerce influência significativa na formação dos produtos, para os isômeros Cat2 e Cat3. Por outro lado, o sistema com o isômero Cat4  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}\}$ , apresentou rendimentos relativamente menores para os produtos oxigenados.

Possivelmente, o baixo rendimento do sistema com esse isômero (Cat4) pode ser atribuído às interações intermoleculares entre os complexos (Figura 44), as quais dificultariam a formação da espécie ativa,  $Mn^V(O)P$ , e conseqüentemente a oxidação do cicloexano. Além disso, é conhecido da literatura a capacidade de agregação da 4-piridilporfirina, tendo como resultado a formação de filmes (TRAPANI, et al. 2012). Dessa maneira, o catalisador se tornaria menos disponível no meio de reação, o que justifica os baixos rendimentos observados.



**Figura 44.** Representação das interações intermoleculares para os catalisadores derivados da 4-piridilporfirina (Cat4 e Cat4B).

Os sistemas com as porfirinas de manganês de 3ª geração  $\beta$ -octabromadas, Cat2B e Cat3B, apresentaram rendimentos discretamente maiores para o cicloexanol, em relação às porfirinas de manganês de 2ª geração, Cat2 e Cat3. Além disso, os sistemas se tornaram mais seletivos para o referido produto. Isso pode ser explicado pela presença de átomos de bromo, nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo porfirínico, que retiraram densidade eletrônica do macrociclo. Dessa forma, ocorre a desestabilização da espécie ativa de alta valência,  $Mn^V(O)P$ , sendo esta, portanto, mais reativa (DASILVA, 2013). Dessa forma, a  $\beta$ -octabromação do macrociclo contribuiu para o desenvolvimento de porfirinas de manganês que geram sistemas nos quais ocorre um aumento do rendimento para o produto principal, conforme já relatado na literatura (CARRIER, et al. 1990; HOFFMANN, et al. 1990; GONSALVES e PEREIRA, 1996; REBOUÇAS, et al. 2002; HABER, et al. 2003; NASCIMENTO, et al. 2005; DEFREITAS-SILVA, et al. 2007; DEFREITAS-SILVA, et al. 2008; CARVALHODA-SILVA, et al. 2012; DASILVA, et al. 2014).

Entretanto, o sistema com o isômero de 3ª geração  $\beta$ -octabromado, Cat4B, não apresentou melhor rendimento para os produtos oxigenados, em relação ao sistema com o isômero 2ª geração, Cat4. O menor rendimento para o sistema com o isômero Cat4B pode ser atribuído à dois fatores: baixa solubilidade desse catalisador no meio de reação (MACHADO, et al. 2008) e também ao deslocamento anódico do potencial de redução para esse catalisador. Esse valor mais elevado de potencial para o processo de redução

$Mn^{3+}/Mn^{2+}$ , indica que a formação da espécie ativa ( $Mn^V(O)P$ ) é dificultada, uma vez que a porfirina de manganês tende a se manter na forma reduzida ( $Mn^{2+}$ ) (FRIEDERMANN, et al. 2006). Além disso, novamente ressaltamos a possibilidade de formação de filmes em função das interações entre as moléculas do catalisador. (TRAPANI, et al. 2012). Um ponto importante é que a presença de íons sódio no meio facilita a agregação das metaloporfirinas, pois eles atuam como ácidos de Lewis e os átomos de nitrogênio do grupo piridil como bases de Lewis (TRAPANI, et al. 2012). Acreditamos que os íons  $Na^+$  possam estar associados (mesmo em pequena quantidade) ao isômero  $\beta$ -octabromado Cat4B, pois durante a síntese utiliza-se sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) para eliminar o excesso de água presente na fase orgânica, ao final do processo de síntese, o que não ocorreu na síntese dos isômeros Cat2B e Cat3B.

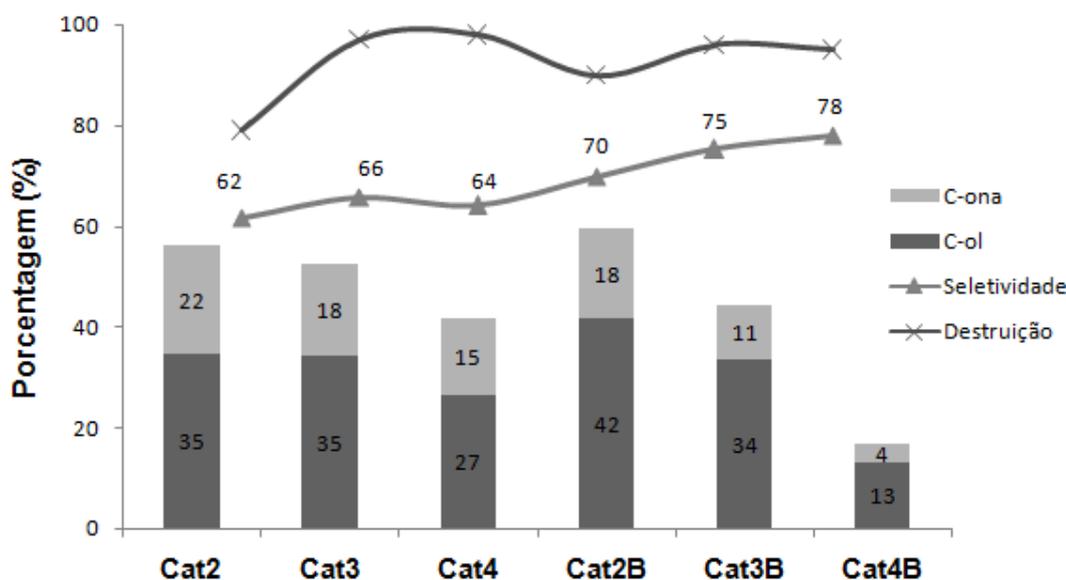
Os sistemas com os isômeros Cat3 e Cat4 apresentaram praticamente a mesma seletividade para o cicloexanol (65 e 66%, respectivamente), enquanto que o sistema com o isômero Cat2 apresentou seletividade ligeiramente menor para o álcool (62%). O mesmo comportamento foi observado nos sistemas com os isômeros de 3ª geração  $\beta$ -octabromados (Cat2B, Cat3B e Cat4B). Os sistemas com os isômeros Cat3B e Cat4B apresentaram a mesma seletividade para o cicloexanol (76%), enquanto para o isômero Cat2B esse valor foi de 69%. Possivelmente, o nitrogênio do grupo piridil, na posição orto (Cat2 e Cat2B), exerce alguma influência no anel porfirínico, sendo esse fenômeno conhecido como efeito orto (BATINIC-HABERLE, et al. 1998). O efeito orto pode ser explicado como uma combinação dos efeitos indutivos e de ressonância (KALYANASUNDARAM, 1984; YU e SU, 1994). Assim, sugerimos que esse efeito diminui a seletividade para o cicloexanol nos isômeros de 2ª e 3ª gerações, Cat2 e Cat2B.

Em relação à estabilidade dos catalisadores de 2ª geração (Cat2, Cat3 e Cat4) no meio de reação, verificou-se que o grau de destruição do isômero Cat2 foi consideravelmente menor em relação aos isômeros Cat3 e Cat4. Infelizmente, não conseguimos encontrar uma justificativa para tal observação experimental.

No que diz respeito à estabilidade dos catalisadores no meio de reação (Cat2B, Cat3B e Cat4B), verificou-se que a presença de átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo não aumenta a resistência das porfirinas de manganês aos processos auto-oxidativos. Esse tipo de resultado já foi relatado na literatura (TURK, et al. 2000; TURK & BERBER, 2001; DEFREITAS-SILVA, et al. 2007; DEFREITAS-SILVA, et al. 2008; ZAKAVI, et al. 2011). No caso dos isômeros da tetrapiridilporfirina (Cat2B, Cat3B e Cat4B), o íon manganês encontra-se no estado de oxidação 2+, assim essas metaloporfirinas são menos estáveis quanto ao processo de desmetalização (BATINIC-HABERLE, et al. 1997), o que justificaria o elevado grau de destruição observado nos sistemas catalíticos.

#### 4.4.2. Oxidação de cicloexano por $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ (com X = 2, 3 e 4), em presença de água

A adição de água aos sistemas que utilizam como doador de átomo de oxigênio o  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  é motivada pelos trabalhos desenvolvidos por IN et al. (2003). Esses autores demonstraram que em presença de água, a oxidação de cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada por uma porfirina de ferro de 2ª geração, leva à formação mais rápida dos produtos oxigenados e com rendimentos semelhantes ao sistema no qual se utiliza o oxidante iodosilbenzeno,  $\text{PhIO}$  (IN et. al, 2003). Eles sugerem que a água está envolvida no processo de hidrólise do  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , de maneira que o  $\text{PhIO}$  é gerado *in situ* durante a reação. Além disso, nosso grupo de pesquisa, tem mostrado que o emprego de porfirinas de manganês em sistemas que usam  $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}$  leva a um aumento nos rendimentos dos produtos na reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  (DEFREITAS-SILVA, et al. 2008; DA SILVA, et al. 2014). Dessa forma, a eficiência catalítica das metaloporfirinas de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$  (com X = 2, 3 e 4), foi verificada na oxidação de cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , com adição de água. Os resultados estão apresentados na Figura 45.



**Figura 45.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4, com adição de água. **Cat2:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ ; **Cat3:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}$ ; **Cat4:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ ; **Cat2B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ ; **Cat3B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$ ; **Cat4B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ . Condições de reação:  $\text{CHCl}_3$ ; Quantidade de matéria:  $\text{MnP} = 2,0 \times 10^{-7}$  mol,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2 = 2,0 \times 10^{-6}$  mol e  $\text{H}_2\text{O} = 2,8 \times 10^{-5}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ\text{C}$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador

de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

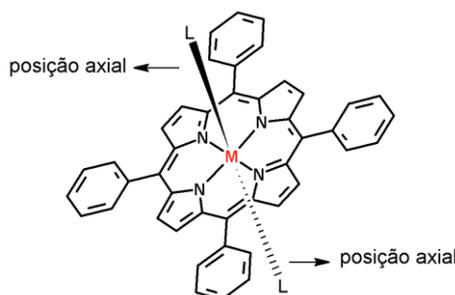
A adição de água aos sistemas com os catalisadores de 2<sup>a</sup> (Cat2, Cat3 e Cat4) e 3<sup>a</sup> (Cat2B, Cat3B e Cat4B) gerações não promoveu alterações significativas nos rendimentos para os produtos oxigenados, cicloexanol e cicloexanona, em relação aos dados sem adição de água (Figura 43, pag. 53). Verificou-se, que para todos os sistemas, ocorreu um pequeno aumento no rendimento total dos produtos (C-ol + C-ona).

Como mostrado anteriormente para os sistemas usando apenas  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , aqueles que utilizaram os catalisadores derivados da 4-piridilporfirina (Cat4 e Cat4B), apresentaram rendimentos relativamente menores para os produtos oxigenados. Possivelmente, o menor rendimento desses sistemas pode ser atribuído às interações intermoleculares entre os complexos (Cat4) e à baixa solubilidade (Cat4B) conforme discutido anteriormente.

Finalmente, a adição de água aos sistemas com os catalisadores de 2<sup>a</sup> (Cat2, Cat3 e Cat4) e 3<sup>a</sup> (Cat2B, Cat3B e Cat4B) gerações não promoveu alteração significativa na seletividade para o produto principal (cicloexanol). Assim, acreditamos que nesses sistemas a água atue apenas na hidrólise do  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , conforme apontado por In et al. (2003). Além disso, apenas o grau de destruição do catalisador Cat2 foi alterado significativamente após a adição de água, sendo observado um aumento na destruição desse catalisador no meio de reação. Sugerimos que a maior destruição do catalisador pode estar associada à geração de ácido acético no meio de reação. Comportamento similar foi observado por DEFREITAS-SILVA e colaboradores (2007).

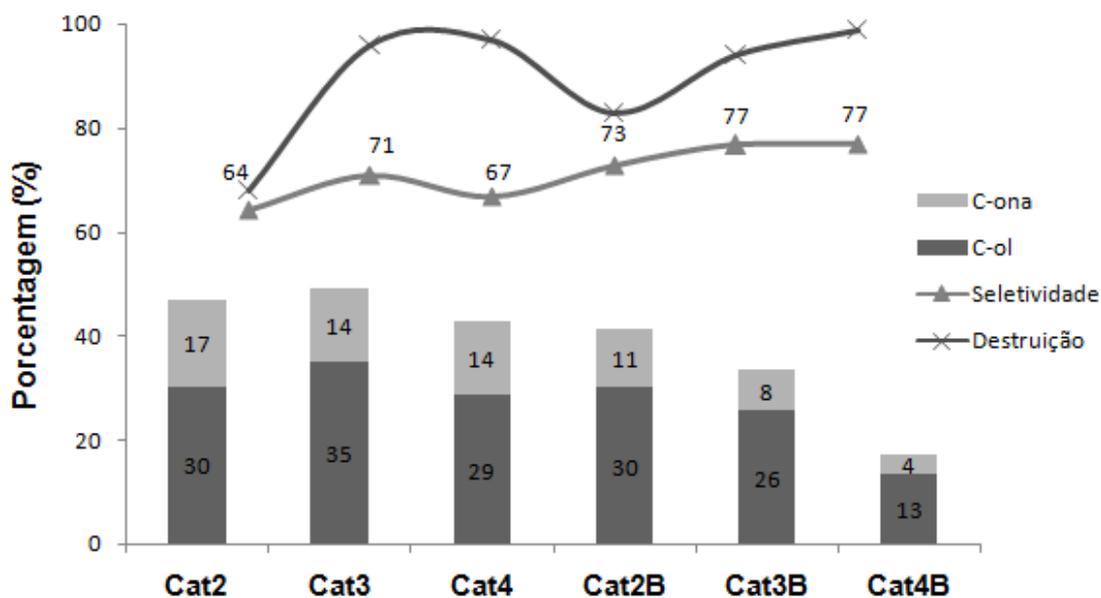
#### **4.4.3. Oxidação de cicloexano por $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ catalisada por porfirinas de manganês de 2<sup>a</sup> geração, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3<sup>a</sup> geração, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ (com X = 2, 3 e 4), em presença de imidazol**

O rendimento e a seletividade das reações de oxidação de alcenos ou alcanos, catalisadas por porfirinas de manganês, são alterados na presença de bases nitrogenadas (GUNTER, et al. 1991; KARIMIPOUR, et al. 2007; PAULA, et al. 2008). Essas bases (denominadas como ligante axial) se coordenam ao íon metálico, Figura 46, e tornam a espécie ativa,  $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ , responsável pela oxigenação dos substratos orgânicos, mais reativa.



**Figura 46.** Representação das posições axiais ocupadas por uma base nitrogenada L.

Quando se tem a espécie pentacoordenada, os rendimentos para os produtos oxigenados são aumentados em relação aos sistemas sem adição de bases nitrogenadas (GUNTER, et al. 1991; JORGENSEN, et al. 1994; DORO, et al. 2000; DA SILVA, et. al, 2014). Por outro, quando se forma a espécie hexacoordenada, os rendimentos das reações são diminuídos, pois o centro metálico se torna indisponível para formação da espécie ativa. Dessa forma, a eficiência catalítica das metaloporfirinas de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com  $X = 2, 3$  e  $4$ ), foi verificada na oxidação de cicloexano por  $PhI(OAc)_2$ , na presença da base nitrogenada imidazol. Os resultados estão apresentados na Figura 47.



**Figura 47.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $PhI(OAc)_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$ , com  $X = 2, 3$  e  $4$ , com adição de imidazol. **Cat2:**  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$ ; **Cat3:**  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ ; **Cat4:**  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ; **Cat2B:**  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ ; **Cat3B:**  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ ; **Cat4B:**  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ . Condições de reação:  $CHCl_3$ ; Quantidade de matéria:  $MnP = 2,0 \times 10^{-7}$  mol,  $PhI(OAc)_2 = 2,0 \times 10^{-6}$  mol, e Imidazol =  $1,0 \times 10^{-7}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ C$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador

de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

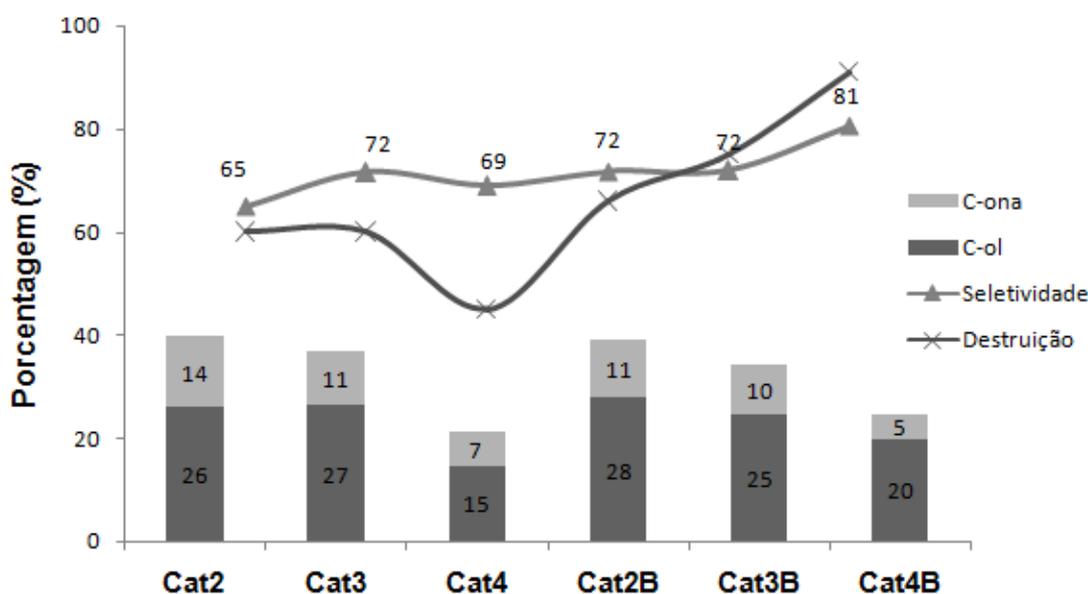
A adição de imidazol ao sistema com o isômero Cat4 promoveu um aumento discreto no rendimento para o cicloexanol (29%) quando comparado ao sistema sem a base nitrogenada (21%). Em um primeiro momento, sugerimos que esse ligante favoreça a diminuição das interações intermoleculares entre as metaloporfirinas, por meio da geração de uma espécie pentacoordenada entre a porfirina de manganês e o imidazol. Dessa forma, ao ser gerado o intermediário ativo,  $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ , ocorre estabilização do mesmo, pois na presença do ligante axial imidazol, o centro metálico interage melhor com os orbitais da porfirina e previne o deslocamento do íon metálico do centro do macrociclo (GUNTER e TURNER, 1991; COSTAS, 2011; DASILVA, et al. 2014). Como consequência, a ligação Mn-O é enfraquecida e a transferência do átomo de oxigênio facilitada, o que justifica o aumento no rendimento para o produto principal. No caso dos isômeros Cat2 e Cat3 não ocorreram alterações significativas nos rendimentos para os produtos oxigenados após a adição de imidazol. Sugere-se, nesse caso, que o imidazol esteja interagindo com os grupos piridil da metaloporfirina, por meio de ligações de hidrogênio, diminuindo assim a quantidade de base nitrogenada disponível para interagir com o centro metálico do catalisador. Para verificar se isso está ocorrendo, é necessário que se façam reações aumentando-se a quantidade de imidazol adicionada ao meio. Entretanto, não houve tempo hábil para execução desses experimentos e eles serão feitos futuramente.

Os sistemas contendo os catalisadores de 3ª geração (Cat2B, Cat3B e Cat4B) não apresentaram melhora nos rendimentos para os produtos oxigenados com a adição da base nitrogenada imidazol. No caso específico de Cat2B e Cat3B, ocorreu uma diminuição no rendimento total dos produtos (C-ol + C-ona). Sugerimos que isso ocorra em função do impedimento estérico causado pelos átomos de bromo. É conhecido da literatura que as metaloporfirinas  $\beta$ -octabromadas apresentam a sua estrutura em forma de sela (Figura 7, pag. 5) (BATINIC-HABERLE et al. 1997; VALICSEKA, et al. 2011). Possivelmente, as porfirinas de manganês com estrutura distorcida interagem com o imidazol para gerar espécies pentacoordenadas, entretanto, os 8 átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas aumentam o impedimento estérico e dificultam a interação entre as espécies pentacoordenadas e o oxidante,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Consequentemente, a formação do intermediário ativo,  $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$  é dificultada, justificando, assim, a diminuição dos rendimentos para os produtos oxigenados. No caso do sistema com o isômero Cat4B não houve alteração significativa de rendimentos para os produtos oxigenados após a adição de imidazol. Além disso, os rendimentos menores para o sistema com o isômero Cat4B, em relação a Cat2B e Cat3B, são justificados pela baixa solubilidade desse isômero e pela formação de filmes, conforme discutido anteriormente.

De forma geral, o grau de destruição dos catalisadores e a seletividade para o cicloexanol não foram alterados após a adição de imidazol aos sistemas catalíticos.

#### 4.4.4. Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2<sup>a</sup> geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3<sup>a</sup> geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), com X = 2, 3 e 4

O doador de oxigênio iodosilbenzeno, PhIO, é explosivo (se aquecido), se desproporciona de maneira lenta e progressiva a PhI e PhIO<sub>2</sub> e é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos por ser polimérico (CARMALT, et al. 1994; STANG e ZHDANKIN, 1996). Entretanto, ele é um oxidante clássico para as reações de oxidação de substratos orgânicos catalisadas por metaloporfirinas, pois apresenta apenas um átomo de oxigênio e, conseqüentemente, a espécie ativa é formada diretamente, a partir desse doador. Nesse sentido, a eficiência catalítica das porfirinas de manganês de 2<sup>a</sup> geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3<sup>a</sup> geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), (com X = 2, 3 e 4) foi estudada na oxidação de cicloexano por PhIO. Os resultados estão apresentados na Figura 48.



**Figura 48.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2<sup>a</sup> geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3<sup>a</sup> geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), com X = 2, 3 e 4. **Cat2:** Mn<sup>III</sup>(T2PyP)Cl; **Cat3:** Mn<sup>III</sup>(T3PyP)Cl; **Cat4:** Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl; **Cat2B:** Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T2PyP); **Cat3B:** Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T3PyP); **Cat4B:** Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP). Condições de reação: CHCl<sub>3</sub>; Quantidade de matéria: MnP = 2,0 × 10<sup>-7</sup> mol e PhIO = 2,0 × 10<sup>-6</sup> mol; Agitação magnética, 90 minutos; 25°C. Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação: [(% álcool) × 100] / (% álcool + % cetona). O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

De maneira geral, as reações de oxidação do cicloexano usando PhIO como oxidante levaram a um rendimento total (C-ol + C-ona) menor do que aquelas utilizando o  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Além disso, quando se avalia o emprego dos catalisadores Cat2 e Cat3, os mesmos tiveram comportamento similar àquele observado nas reações com  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ : levando a sistemas com rendimentos parecidos, porém com seletividade discretamente maior para o isômero Cat3. Dessa forma, a posição do átomo de nitrogênio no anel piridínico das posições meso, também não exerce influência significativa na formação dos produtos, para esses dois isômeros, nos sistemas com PhIO.

Observa-se também que o sistema com o isômero Cat4 apresentou rendimentos relativamente menores para os produtos oxigenados, em relação aos sistemas com os isômeros Cat2 e Cat3. Conforme discutido anteriormente para os sistemas com  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , o baixo rendimento dos sistemas com o isômero Cat4 pode ser atribuído às interações intermoleculares entre os complexos, o que diminuiria atividade catalítica desse isômero.

Os sistemas com os isômeros de 2ª geração, Cat2, Cat3 e Cat4, apresentaram seletividade semelhante para o cicloexanol. O mesmo foi observado nos sistemas com os isômeros de 3ª geração  $\beta$ -octabromados, Cat2B e Cat3B. Sendo que em todos os casos, os catalisadores Cat2, Cat2B e Cat3B também geraram os sistemas menos seletivos para o produto principal (C-ol). Novamente, sugerimos que o efeito orto seja responsável por essa característica. Por outro lado, o catalisador Cat4B gerou um sistema consideravelmente mais seletivo para C-ol quando comparado a Cat4.

Em relação ao grau de destruição dos isômeros de 2ª geração, Cat2, Cat3 e Cat4, os sistemas usando PhIO levaram a uma menor destruição dos catalisadores via processos auto-oxidativos, quando comparados aqueles usando o  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ . Conforme já mencionado, isso indica que o ácido acético, um subproduto da hidrólise do  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , possa contribuir para a destruição dos catalisadores.

Nos sistemas usando o doador de oxigênio PhIO, os rendimentos para os produtos oxigenados, cicloexanol e cicloexanona, são relativamente próximos quando se compara a eficiência dos catalisadores de 2ª (Cat2, Cat3 e Cat4) e 3ª (Cat2B, Cat3B e Cat4B) gerações. Isso sugere que a  $\beta$ -octabromação do macrociclo não tem nenhum efeito significativo na atividade catalítica dos derivados da tetrapiridilporfirina, quando se utiliza o doador de oxigênio PhIO.

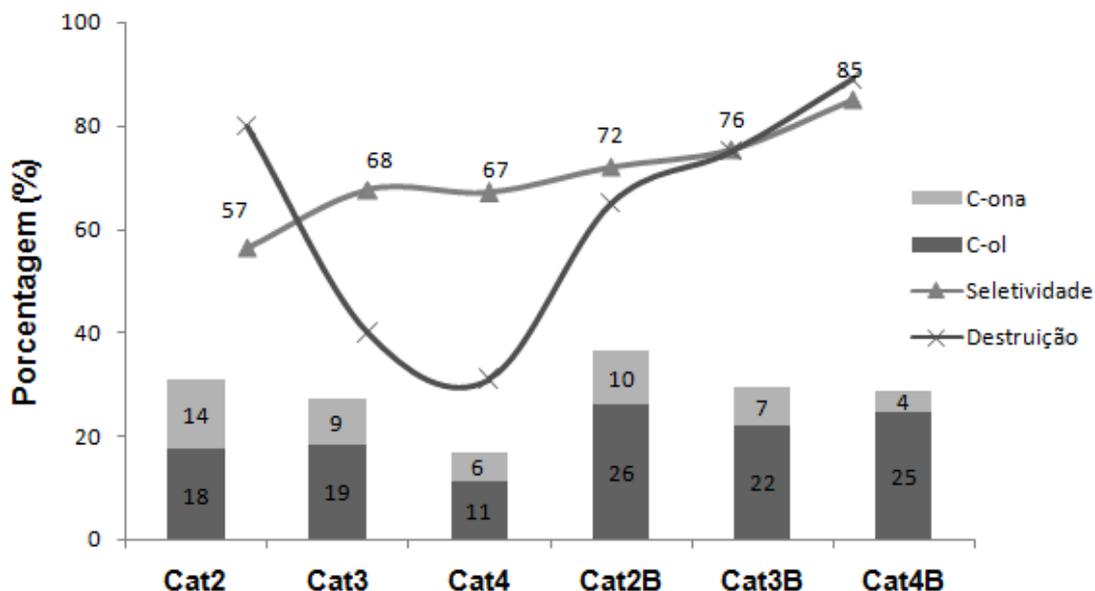
O menor rendimento para o sistema com o catalisador Cat4B pode ser atribuído tanto à baixa solubilidade desse composto no meio de reação (MACHADO, et al. 2008), quanto à possibilidade de formação de filmes (TRAPANI, et al. 2012), conforme discutido nos sistemas com o doador de oxigênio  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ .

O grau de destruição do isômero de 3ª geração Cat2B foi discretamente menor em relação aos isômeros Cat3B e Cat4B. Novamente, não conseguimos encontrar uma

explicação plausível para esse comportamento. Contudo, ao se comparar o grau de destruição dos catalisadores de 2ª (Cat2, Cat3 e Cat4) e 3ª (Cat2B, Cat3B e Cat4B) gerações, percebe-se que a presença de átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo não garantiu um aumento da resistência aos processos auto-oxidativos. Conforme discutido para os sistemas com o doador de oxigênio  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , a introdução de átomos de bromo, no caso das tetrapiridilporfirinas, tem pouco ou nenhum efeito sobre a estabilidade frente à degradação auto-oxidativa (TURK, et al. 2000; TURK & BERBER, 2001; DEFREITAS-SILVA, et al. 2007, DEFREITAS-SILVA, et al. 2008; ZAKAVI, et al. 2011). Além disso, os catalisadores de 3ª geração foram menos estáveis do que os de 2ª geração, por terem o íon manganês no estado de oxidação 2+, o que os tornam mais suscetíveis à desmetalização (BATINIC-HABERLE, et al. 1997).

#### **4.4.5. Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração, $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_x\text{TXPyP})$ , com X = 2, 3 e 4, em presença de água**

Como foi demonstrado anteriormente, a água pode ter efeitos benéficos (aumento do rendimento dos produtos) quando se utiliza o  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  como doador de átomo de oxigênio. Dessa forma, decidiu-se avaliar a eficiência catalítica das porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPyP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_x\text{TXPyP})$ , (com X = 2, 3 e 4) na oxidação de cicloexano por PhIO, com a adição de água. É importante ressaltar que o papel da água em sistemas biomiméticos utilizando metaloporfirinas sintéticas e PhIO é pouco estudada (CARVALHODA-SILVA, et al. 2008; DA SILVA, et al. 2014), o que motivou a realização desse estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 49.



**Figura 49.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do ciclohexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(T\text{XPyP})Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8T\text{XPyP})$ , com  $X = 2, 3$  e  $4$ , com adição de água. **Cat2:**  $Mn^{III}(T2\text{PyP})Cl$ ; **Cat3:**  $Mn^{III}(T3\text{PyP})Cl$ ; **Cat4:**  $Mn^{III}(T4\text{PyP})Cl$ ; **Cat2B:**  $Mn^{II}(Br_8T2\text{PyP})$ ; **Cat3B:**  $Mn^{II}(Br_8T3\text{PyP})$ ; **Cat4B:**  $Mn^{II}(Br_8T4\text{PyP})$ . Condições de reação:  $CHCl_3$ ; Quantidade de matéria:  $MnP = 2,0 \times 10^{-7}$  mol,  $PhIO = 2,0 \times 10^{-6}$  mol e  $H_2O = 2,8 \times 10^{-5}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ C$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

De maneira geral, as reações de oxidação do ciclohexano usando PhIO como oxidante e com adição de água ao meio, levaram a um rendimento total (C-ol + C-ona) menor do que aquelas utilizando apenas o PhIO. Sugerimos que nesses sistemas, uma vez que a água não reage com o oxidante, ela pode transferir um próton para o grupo piridil presente nas posições meso do macrociclo. Assim, a formação de espécies protonadas pode afetar a solubilidade desses compostos no meio de reação, diminuindo a eficiência dos catalisadores (MACHADO et al. 2008). Além disso, quando se avalia o emprego dos catalisadores Cat2 e Cat3, os mesmos tiveram comportamento similar àquele observado nas reações com PhIO: levando a sistemas com rendimentos parecidos, porém com seletividade maior para o isômero Cat3. Por outro lado, os rendimentos para o sistema com o isômero Cat4 é relativamente menor, quando comparado a Cat2 e Cat3. Possivelmente, esse baixo rendimento pode ser atribuído às interações intermoleculares entre os complexos, conforme discutido anteriormente.

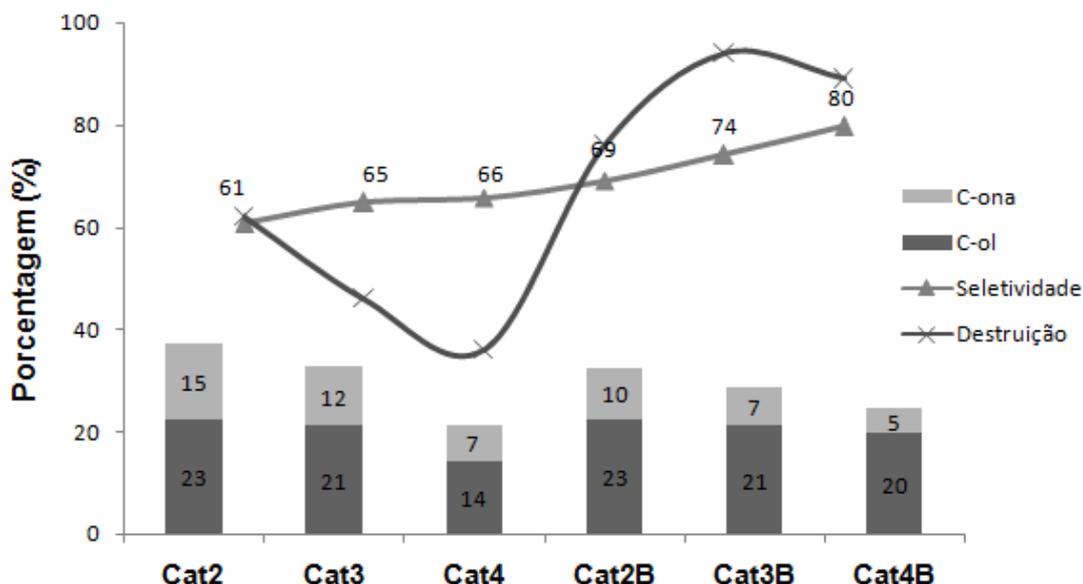
Para os sistemas com os catalisadores de 3ª geração (Cat2B, Cat3B e Cat4B), os rendimentos para o produto principal (C-ol) são relativamente (26, 22 e 25%,

respectivamente). Esses valores são superiores àqueles obtidos quando se utilizou os catalisadores de 2ª geração. Entendemos, que nesse caso, a possibilidade de transferência de prótons da água para os catalisadores de 3ª geração é dificultada, pois os átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas retiram densidade eletrônica do macrociclo, o que torna o grupo piridil desses isômeros menos básicos e, conseqüentemente, menos suscetíveis a receberem prótons da água.

A adição de água aos sistemas contendo os isômeros de 2ª geração (Cat2, Cat3 e Cat4) promoveu uma diminuição discreta de seletividade para o cicloexanol, quando comparado aos sistemas usando apenas PhIO. Entretanto, para os sistemas com os isômeros de 3ª geração (Cat3B e Cat4B) houve uma melhora discreta da seletividade para o cicloexanol após a adição de água. No sistema com o isômero Cat2B a adição de água não alterou a seletividade para o cicloexanol. O grau de destruição dos isômeros de 3ª geração, Cat2B, Cat3B e Cat4B, não foi alterado de maneira significativa após a adição de água. Entretanto, para os sistemas com os isômeros de 2ª geração, Cat3 e Cat4, houve diminuição no grau de destruição, enquanto que para o isômero Cat2 ocorreu um aumento. Isso mostra que para compreender melhor o comportamento desses catalisadores em sistemas utilizando PhIO/H<sub>2</sub>O são necessários estudos mais aprofundados.

#### **4.4.6. Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3ª geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), com X = 2, 3 e 4, em presença de imidazol**

Conforme discutido anteriormente, a adição de bases nitrogenadas a sistemas de oxidação de substratos orgânicos, catalisados por metaloporfirinas, leva a um aumento no rendimento dos produtos, geralmente, com melhora na seletividade para o produto principal (GUNTER, et al. 1991, COSTAS, 2011). Assim, decidiu-se por avaliar a eficiência catalítica das porfirinas de 2ª, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3ª Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP) (com X = 2, 3 e 4) gerações, como catalisadores da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, com adição da base nitrogenada imidazol. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 50.



**Figura 50.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(T\text{XPyP})Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8\text{TXPyP})$ , com  $X = 2, 3$  e 4, com adição de imidazol. **Cat2:**  $Mn^{III}(T2\text{PyP})Cl$ ; **Cat3:**  $Mn^{III}(T3\text{PyP})Cl$ ; **Cat4:**  $Mn^{III}(T4\text{PyP})Cl$ ; **Cat2B:**  $Mn^{II}(Br_8T2\text{PyP})$ ; **Cat3B:**  $Mn^{II}(Br_8T3\text{PyP})$ ; **Cat4B:**  $Mn^{II}(Br_8T4\text{PyP})$ . Condições de reação:  $CHCl_3$ ; Quantidade de matéria:  $MnP = 2,0 \times 10^{-7}$  mol,  $PhIO = 2,0 \times 10^{-6}$  mol e  $Imidazol = 1,0 \times 10^{-7}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ C$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

Ao se avaliar as reações de oxidação do cicloexano por PhIO, com a adição da base nitrogenada imidazol, observa-se que os sistemas com os isômeros de 2ª geração, Cat2 e Cat3, apresentam praticamente o mesmo rendimento para o produto principal (C-ol), 23 e 21%, respectivamente. Estes valores são um pouco inferiores àqueles obtidos nos sistemas sem a adição de imidazol (Figura 48, pág. 60). Nesse caso, o imidazol pode estar interagindo com os grupos piridil do macrociclo porfirínico, conforme já discutido anteriormente, dificultando assim a formação das espécies pentacoordenadas no meio. Isso resultaria em uma menor disponibilidade da espécie ativa no meio de reação e, conseqüentemente, em rendimentos menores.

Para o sistema com o isômero Cat4, os rendimentos para os produtos são mais baixos do que aqueles obtidos com Cat2 e Cat3; além disso, são praticamente iguais aos valores obtidos no sistema sem adição de imidazol (Figura 48, pág. 60). Conforme discutido anteriormente, sugere-se que as interações intermoleculares do catalisador Cat4 e a formação de filmes podem justificar a menor eficiência catalítica desse isômero na oxidação do cicloexano.

Para os sistemas com os isômeros de 3ª geração (Cat2B, Cat3B e Cat4B), o rendimento para o produto principal (C-ol) praticamente não variou em relação aos isômeros de 2ª geração (Cat2, Cat3 e Cat4). Isso mostra mais uma vez que a  $\beta$ -bromação de metaloporfirinas não garante a obtenção de compostos mais ativos cataliticamente que os análogos não bromados (FRIEDERMANN, et al. 2006). Além disso, o impedimento estereo causado pelos átomos de bromo dificultaria a formação da espécie ativa.

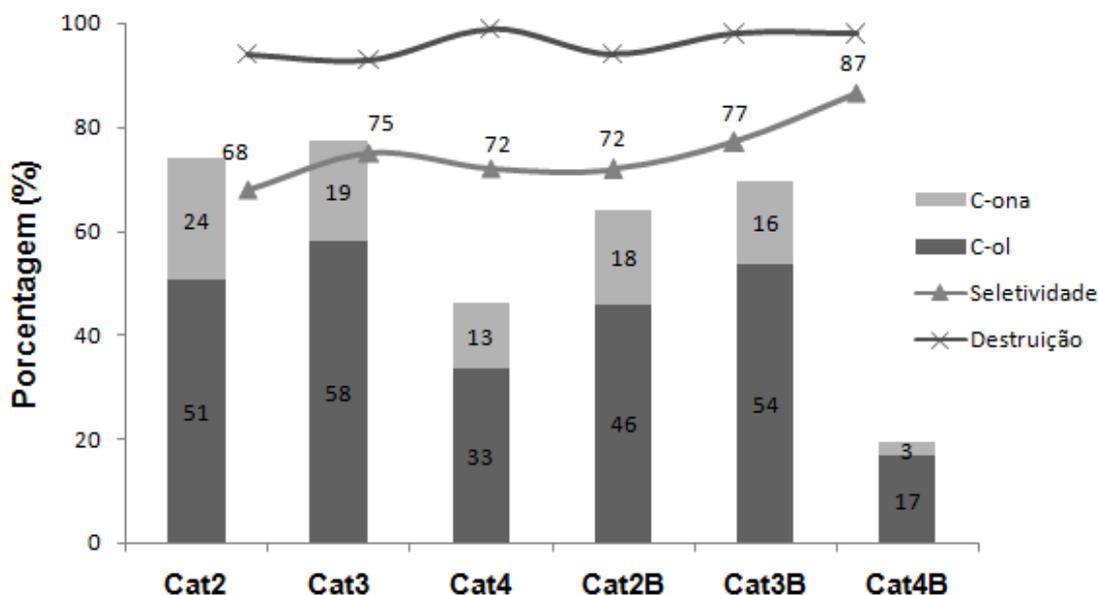
No que tange à seletividade para o cicloexanol, os sistemas contendo os catalisadores de 3ª geração (Cat2B, Cat3B e Cat4B) foram mais seletivos do que aqueles contendo os de 2ª geração (Cat2, Cat3 e Cat4). Conforme já foi discutido, esse comportamento é justificado pela presença dos átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas. Por outro lado, percebe-se que há uma pequena queda no valor da seletividade, quando se comparam os sistemas nos quais se adicionou imidazol (Figura 50, página 65) com aqueles nos quais a base nitrogenada não foi adicionada (Figura 48, pág. 60).

Em relação ao grau de destruição dos catalisadores, não foi possível observar um comportamento linear ao se adicionar imidazol aos sistemas. Pode-se apontar apenas que os catalisadores de 3ª geração foram menos estáveis do que os de 2ª geração, conforme já discutido anteriormente.

#### **4.4.7. Oxidação de cicloexano por PhI(OAc)<sub>2</sub> ou PhIO catalisada por porfirinas de manganês de 2ª geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3ª geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), com X = 2, 3 e 4: influência do solvente**

A oxidação de cicloexano por PhIO ou PhI(OAc)<sub>2</sub>, foi realizada utilizando-se uma mistura de solventes, CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN (1:1). Esses experimentos foram motivados pela dificuldade em se solubilizar os catalisadores, Cat4 e Cat4B, no solvente (CHCl<sub>3</sub>), empregado durante os estudos da atividade catalítica das diferentes porfirinas de manganês. Quando se utilizou apenas CHCl<sub>3</sub>, só se conseguia a completa solubilização de Cat4 e Cat4B em CHCl<sub>3</sub> após a agitação da mistura por ultrassom durante pelo menos 30 minutos.

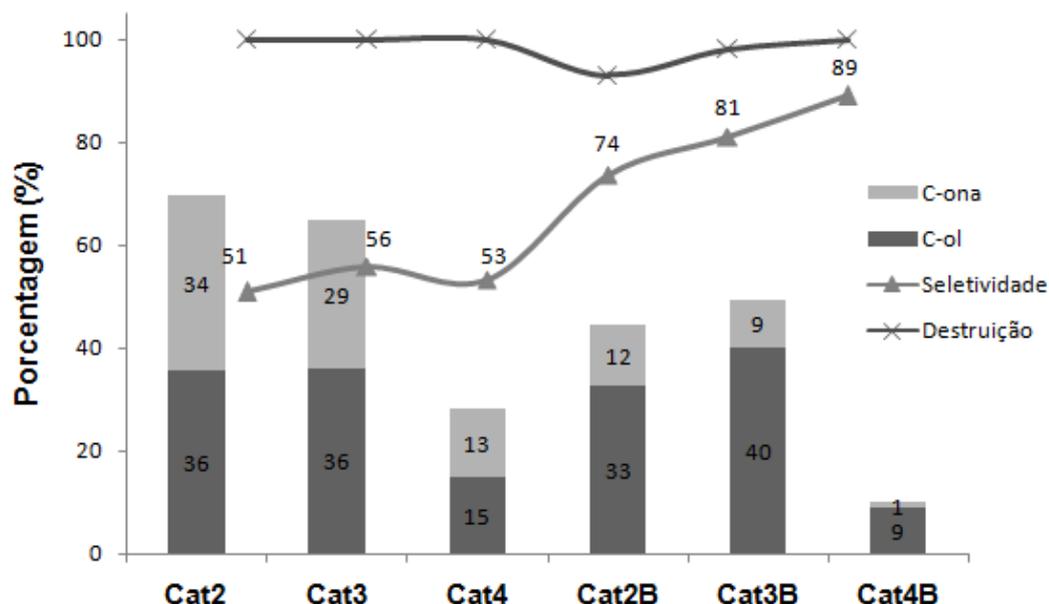
A eficiência catalítica das porfirinas de manganês de 2ª geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e 3ª geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), (com X = 2, 3 e 4) foi avaliada na oxidação de cicloexano por PhI(OAc)<sub>2</sub> ou PhIO, com o objetivo de se verificar a influência da mistura de solventes, CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CN (1:1), no processo catalítico. Os resultados estão apresentados nas Figuras 51 e 52.



**Figura 51.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TXPYP})\text{Cl}$ , e de 3ª geração,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{TXPyP})$ , com  $X = 2, 3$  e 4. **Cat2:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ ; **Cat3:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}$ ; **Cat4:**  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ ; **Cat2B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ ; **Cat3B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$ ; **Cat4B:**  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ . Condições de reação:  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1); Quantidade de matéria:  $\text{MnP} = 2,0 \times 10^{-7}$  mol e  $\text{PhI}(\text{OAc})_2 = 2,0 \times 10^{-6}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ\text{C}$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . O grau de destruição foi calculado a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

Ao se avaliar a oxidação de cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , os sistemas com os catalisadores de 2ª (Cat2, Cat3 e Cat4) e 3ª (Cat2B, Cat3B e Cat4B) gerações foram mais seletivos para o cicloexanol e apresentaram rendimentos significativamente maiores para os produtos oxigenados quando comparados aos sistemas usando-se como solvente o  $\text{CHCl}_3$ . Esses resultados podem estar associados a dois fatores: (1) melhor solubilidade dos catalisadores no meio de reação; (2) a acetonitrila pode se coordenar axialmente às metaloporfirinas, o que levaria a uma desestabilização da espécie ativa de alta valência,  $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ , sendo, portanto, mais reativa (GUNTER e TURNER, 1991), conforme discutido para os sistemas com a adição de imidazol.

Entretanto, em relação ao grau de destruição dos catalisadores, verificou-se que ocorreu uma elevada destruição dos mesmos em todos os sistemas estudados. No caso de Cat2 e Cat2B, a destruição foi superior àquela observada nos sistemas que utilizaram apenas  $\text{CHCl}_3$  como solvente. Possivelmente, esse fato pode estar associado à geração de ácido cianídrico no meio de reação (HCN), em função da decomposição do solvente. Assim, esse ácido contribuiria para a destruição dos catalisadores (IAMAMOTO, et al. 1997).



**Figura 52.** Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada pelas porfirinas de manganês de 2ª geração,  $Mn^{III}(T\text{XPyP})Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8T\text{XPyP})$ , com  $X = 2, 3$  e 4. **Cat2:**  $Mn^{III}(T2\text{PyP})Cl$ ; **Cat3:**  $Mn^{III}(T3\text{PyP})Cl$ ; **Cat4:**  $Mn^{III}(T4\text{PyP})Cl$ ; **Cat2B:**  $Mn^{II}(Br_8T2\text{PyP})$ ; **Cat3B:**  $Mn^{II}(Br_8T3\text{PyP})$ ; **Cat4B:**  $Mn^{II}(Br_8T4\text{PyP})$ . Condições de reação:  $CHCl_3:CH_3CN$  (1:1); Quantidade de matéria:  $MnP = 2,0 \times 10^{-7}$  mol e  $PhIO = 2,0 \times 10^{-6}$  mol. Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ C$ . Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{ álcool}) \times 100] / (\% \text{ álcool} + \% \text{ cetona})$ . Os dados com os isômeros Cat2, Cat3 e Cat4, nas mesmas condições experimentais, foram coletados da referência PINTO, 2013. A recuperação foi calculada a partir dos espectros UV-vis após o término da reação.

A oxidação de cicloexano por PhIO, apresentou uma tendência muito similar à observada nas reações com  $PhI(OAc)_2$ , quando se utilizou a mistura de  $CHCl_3:CH_3CN$  como solvente: aumento significativo no rendimento dos produtos (cicloexanol + cicloexanona) e elevado grau de destruição dos catalisadores. No que tange à seletividade, um ponto interessante a ser ressaltado é que no caso dos catalisadores de 2ª geração (Cat2, Cat3 e Cat4), os sistemas se tornaram menos seletivos para o cicloexanol em relação aos sistemas com o doador de oxigênio  $PhI(OAc)_2$ .

## 5. Considerações finais

A síntese das seis porfirinas de manganês (Figura 16, pág. 20) derivadas dos isômeros da tetrapiridilporfirina foi realizada durante o Mestrado. Neste trabalho foram relatados apenas a obtenção e caracterização dos catalisadores de 2ª geração,  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ; uma vez que a síntese dos demais compostos foi relatada na literatura pelo nosso grupo de pesquisa. Assim, 3 compostos inéditos foram obtidos e caracterizados:  $Cu^{II}(Br_8T4PyP)$ ,  $H_2(Br_8T4PyP)$  e  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ .

A caracterização das porfirinas de manganês ( $MnP$ ) via voltametria cíclica, possibilitou determinar o potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o processo redox centrado no íon metálico ( $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ). Verificou-se que as  $MnP$  de 3ª geração apresentavam um deslocamento anódico desse potencial. Entretanto, não foi possível estabelecer uma relação clara entre  $E_{1/2}$  e a atividade catalítica.

A caracterização das porfirinas de manganês de terceira geração por RPE permitiu identificar que o centro metálico encontrava-se no estado de oxidação 2+. Este é favorecido pelo efeito retirador de elétrons dos átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo.

As reações de oxidação do cicloexano por  $PhIO$  ou  $PhI(OAc)_2$ , catalisada pelas porfirinas de manganês  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$  e  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com  $X = 2, 3$  e  $4$ ), permitem racionalizar algumas constatações experimentais:

- ✓ os sistemas com o doador de oxigênio  $PhI(OAc)_2$  apresentaram rendimentos maiores para os produtos oxigenados quando comparados àqueles empregando o  $PhIO$ ;
- ✓ o grau de destruição dos catalisadores é relativamente elevado com o doador de oxigênio  $PhI(OAc)_2$  quando comparado aos sistemas utilizando o  $PhIO$ ;
- ✓ a posição do átomo de nitrogênio no grupo piridil, não exerce influência significativa nos rendimentos para os produtos oxigenados, cicloexanol e cicloexanona, quando se comparam os isômeros  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$  e  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com  $X = 2, 3$ );
- ✓ os sistemas com os catalisadores de 2ª geração,  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ , e de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ , apresentaram os menores rendimentos para os produtos oxigenados, pois provavelmente ocorrem interações intermoleculares que afetam a solubilidade e a atividade catalítica dos mesmos.
- ✓ as porfirinas de manganês de 3ª geração,  $Mn^{II}(Br_8TXPyP)$  (com  $X = 2, 3$  e  $4$ ), não apresentaram maior resistência à destruição oxidativa, entretanto os sistemas com essas metaloporfirinas tendem a ser mais seletivos para o cicloexanol, em comparação aos sistemas com as porfirinas de 2ª geração,  $Mn^{III}(TXPyP)Cl$  (com  $X = 2, 3$  e  $4$ );

- ✓ a adição de água ou imidazol aos sistemas catalíticos não alterou de maneira significativa os rendimentos e a seletividade da reação para quaisquer dos catalisadores testados.

Por fim, este trabalho representa uma contribuição para o estudo das propriedades de moléculas desafiadoras e fascinantes: as porfirinas.

## 6. Referências Bibliográficas

- ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. New York: Dover Publications, Inc., v. 399, p. 434-436, 1986.
- ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; KAMPAS, F.; KIM, J. On the preparation of metalloporphyrins. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.32, p. 2443-2445, 1970.
- ARAKI, K.; TOMA, H. E. Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Quím. Nova**. v. 25, p. 962-975, 2002.
- ARAKI, K. Estratégia supramolecular para nanotecnologia. **Quím. Nova**. v. 30, p. 1484-1490, 2007.
- AUTRET, M.; OU, Z.; ANTONINI, A.; BOSCHI, T.; TAGLIATESTA, P.; KADISH, K. Synthesis and electrochemistry of 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetrakis(3,5-dichloro-2,6-dimethoxyphenyl)porphyrin (H<sub>2</sub>tdcdmpp), [Co<sup>II</sup>(tdcdmpp)] and [M(tdcdmpp)Cl] (M = Fe<sup>III</sup> or Mn<sup>III</sup>). **J. Chem. Soc.: Dalton Trans.**, p. 2793-2797, 1996.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2ed. New York: Wiley, 2001.
- BAILEY, S. L.; HAMBRIGHT, P. Kinetics of the reactions of divalent copper, zinc, cobalt, and nickel with a deformed water soluble centrally monoprotic porphyrin. **Inorg. Chim. Acta**. v.344, p. 43-48, 2003.
- BARBEE, J.; KUZNETSOV, A. E. Revealing substituent effects on the electronic structure and planarity of Ni-porphyrins. **Comput. Theor. Chem.**, v. 981, p. 73–85, 2012.
- BATINIC-HABERLE, I.; LIOCHIEV, S.; SPASOJEVIC, I.; FRIDOVICH, I. A Potent Superoxide Dismutase Mimic: Manganese  $\beta$ -Octabromo-meso-tetrakis-(N-methyl-pyridinium-4-yl) Porphyrin. **Arch. Biochem. Biophys.**, v. 343, p. 223-232, 1997.
- BATINIC-HABERLE, I.; BENOVA, L.; IVAN SPASOJEVIC, I.; FRIDOVICH, I. The Ortho Effect Makes Manganese(III) Meso-tetrakis-(N-Methylpyridinium-2-yl)Porphyrin a Powerful and Potentially Useful Superoxide Dismutase Mimic. **J. Biol. Chem.**, v. 273, p. 24521-24528, 1998.
- BATINIC-HABERLE, I.; RAJIC, Z.; TOVMASYAN, A.; REBOUCAS, J. S.; YE, X.; LEONG, K. W.; DEWHIRST, M. W.; VUJASKOVIC, V.; BENOVA, L.; SPASOJEVIC, I. Diverse functions of cationic Mn(III) N-substituted pyridylporphyrins, recognized as SOD mimics. **Free Rad. Biol. & Med.**, v. 51, p. 1035–1053, 2011.
- BHYRAPP, P.; KRISHNAN, V., Octabromotetraphenylporphyrin and Its Metal Derivatives: Electronic Structure and Electrochemical Properties. **Inorg. Chem.**, v. 30, p. 239-245, 1991.
- BJELICA, L. J.; JOVANOVIĆ, L. S.; REHÁK, N. L. Some peculiarities observed in voltammetric studies of different glassy-carbon electrodes in nonaqueous media. **Electroanal.**, v. 7, p. 990-996, 1995.
- BOUCHER, L. J.; KATZ, J. J. The Infrared Spectra of Metalloporphyrins (4000-160 cm<sup>-1</sup>). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, p. 1340-1345, 1967.

CARMALT, C. J.; CROSSLEY, J. G.; KNIGHT, J. G.; LIGHTFOOT, P.; MARTIN, A.; MULDOWNY, M. P.; NORMAN, N. C.; ORPEN, A. G. An examination of the structures of iodosylbenzene (PhIO) and the related imido compound, PhINSO<sub>2</sub>-4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, by X-ray powder diffraction and EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) spectroscopy. **J.Chem. Soc., Chem. Commun.**, v.20, p. 2367-2368, 1994.

CARRIER, M. N.; SCHBBR, C.; GOUVINB, P.; BARTOLI, J. F.; BAITIONI, P.; MANSUY, D. Biomimetic hydroxylation of aromatic compounds: hydrogen peroxide and manganese-polyhalogenated porphyrins as a particularly good system. **Tetrahedron Lett.**, v. 31., n. 46, p. 6645-6648. 1990.

CARVALHODA-SILVA, D.; DEFREITAS-SILVA, G.; NASCIMENTO, E., REBOUÇAS, J. S.; BARBEIRA, P. J. S.; CARVALHO, M. E. M. D.; IDEMORI, Y. M. Spectral, electrochemical, and catalytic properties of a homologous series of manganese porphyrins as cytochrome P450 model: The effect of the degree of  $\beta$ -bromination. **J. Inorg. Biochem.**, v.102, p. 1932-1941, 2008.

CARVALHODA-SILVA, D. **Metaloporfirinas Deficientes em Elétrons: Síntese e Catálise Biomimética**. 2012. 192 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

CARVALHODA-SILVA, D.; LEOD, T. C. O. M.; FARIA, A. L.; SANTOS, J. S.; CARVALHO, M. E. M. D.; REBOUÇAS, J. S.; IDEMORI, Y. M.; ASSIS, M. D. Carbamazepine Oxidation Catalyzed by Manganese Porphyrins: Effects of the  $\beta$ -Bromination of the Macrocycle and the Choice of Oxidant. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 408, p.25–30, 2011.

CHUMAKOV, D.E.; KHOROSHUTIN, A. V.; ANISIMOV, A. V.; KOBRAKOV, K. I. Bromination Of Porphyrins. In: Chemistry of Heterocyclic Compound. v. 45, N<sup>o</sup>. 3, p. 259-283, 2009.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a Métodos Cromatográficos. Unicamp: Campinas, 141 p. 1990.

COLLMAN, J. P.; TANAKA, H.; HEMBRE, R. T.; BRAUMAN, J. I. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of Saturated Hydrocarbons with Sodium Chlorite. **J. Am. Chem. Soc.**, v.112, p.3689-3690. 1990.

COSTAS, M. Review Selective C–H oxidation catalyzed by metalloporphyrins Department de Química, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, Girona 17071, Spain 2011.

CROSSLEY, M. J.; BURN, P. L.; CHEW, S. S; CUTTANCE, F. B.; NEWSOM, I. A. Regiospecific Introduction of Four Substituents to Porphyrin Systems at Antipodal Pyrrolic Positions. **J. Chem. Soc.: Chem. Commun.**, v. 21, p. 1564-1566, 1991.

DASILVA, V. S. **Porfirinas de manganês não-simétricas: Síntese, caracterização e emprego em catálise oxidativa**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.

DASILVA, V. S.; TEIXEIRA, L. I.; NASCIMENTO, E.; IDEMORI, Y. M.; DEFREITAS-SILVA, G. New manganese porphyrin as biomimetic catalyst of cyclohexane oxidation: Effect of water or imidazole as additives. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.469, p.124-131, 2014.

DEFREITAS-SILVA, G. **Porfirinas derivadas da meso – tetraquis(3-piridil)porfirina: síntese e eficiência catalítica na oxidação de ciclo-hexano e ciclo-hexeno.** 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2004.

DEFREITAS-SILVA, G. **Manganês Porfirinas Hidrossolúveis: Síntese, Caracterização e Estudos em Sistemas Modelo dos Citocromos P-450 e da Enzima Superóxido Dismutase.** 2008. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

DEFREITAS-SILVA, G.; SILVA, D. C.; GUIMARÃES, A. S.; NASCIMENTO, E.; REBOUÇAS, J. S.; ARAÚJO, M. P.; CARVALHO, M. E. M. D.; IDEMORI, Y. M. Cyclohexane hydroxylation by iodosylbenzene and iodobenzene diacetate catalyzed by a new  $\beta$ -octahalogenated Mn-porphyrin complex: The effect of meso-3-pyridyl substituents. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 266, p. 274-283. 2007.

DEFREITAS-SILVA, G.; REBOUÇAS, J. S.; SPASOJEVIC, I.; BENOVA, L.; IDEMORI, Y. M.; BATINIC-HABERLE, I. SOD-like activity of Mn(II)  $\beta$ -octabromo-meso-tetrakis(N-methylpyridinium-3-yl)-porphyrin equals that of the enzyme it self. **Arch. Biochem. Biophys.** v. 477, p. 105-112, 2008.

DORO, F. G.; SMITH, J. R. L.; FERREIRA, A. G.; ASSIS, M. D. Oxidation of alkanes and alkenes by iodosylbenzene and hydrogen peroxide catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to silica. **J. Mol. Catal. A-Chem.** v.164, p. 97–108, 2000.

D'SOUZA, F.; VILLARD, A.; CAEMELBECKE, E. V.; FRANZEN, M.; BOSCHI, T.; TAGLIATESTA, P.; KADISH, K. Electrochemical and Spectroelectrochemical Behavior of Cobalt(III), Cobalt(II), and Cobalt(I) Complexes of meso-Tetraphenylporphyrinate Bearing Bromides on the  $\beta$ -Pyrrole Positions. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 4042-4048, 1993.

FUHRHOP, J. H.; MAUZERALL, D. The One-Electron Oxidation of Metalloporphyrins. **J. Am. Chem. Soc.**, v.91, p.4174-4181, 1969.

FRIEDERMANN, G. B.; HALMA, M.; CASTRO, K. A. D. F.; BENEDITO, F. L.; DORO, F. G.; DRECHSEL, S. M.; MANGRICH, A. S.; ASSIS, M. D.; NAKAGAKI, S. Intermediate species generated from halogenated manganese porphyrins electrochemically and in homogeneous catalysis of alkane oxidation. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 308, p.172 – 181. 2006.

GARRISON, J. M.; BRUICE, T.C. Intermediates in the epoxidation of alkenes by cytochrome P-450 models. 3. Mechanism of oxygen transfer from substituted oxochromium(V) porphyrins to olefinic substrates. **J. Am. Chem. Soc.** v.111,p. 191–198, 1989.

GIRAUDEAU, A.; CALLOT, H. J.; JORDAN, J.; EZHAR, I.; GROSS, M. Substituent Effects in the Electro reduction of Porphyrins and Metalloporphyrins. **J. Am. Chem. Soc.**p. 3857-3862, 1979.

GHOSH, A.; HALVORSEN, I.; NILSEN, H. J.; STEENE, E.; WONDIMAGEGN, T.; LIE, R.; CAEMELBECKE, E.; GUO, N.; OU, Z.; KADISH, K. M., Electrochemistry of Nickel and Copper  $\beta$ -Octahalogeno-meso-tetraarylporphyrins. Evidence for Important Role Played by Sadding-Induced Metal ( $dx^2-y^2$ )-Porphyrin("a<sub>2u</sub>") Orbital Interactions. **J. Phys. Chem. B.**, v. 105, p. 8120-8124, 2001.

GONSALVES, A. M. R.; PEREIRA, M. M. State of the art in the development of biomimetic oxidation Catalysts. **J. Mol. Catal. A-Chem.** v.113, p. 209-211, 1996.

GOUTERMAN, M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. In: DOLPHIN, D. (Org.) *The Porphyrins*. New York: Academic Press, v. 3, p.1-165, 1978.

GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, p. 1032-1033, 1979.

GROVES, J. T.; HAN, Y. Z. In: MONTELLANO, P. R. O. (Ed.). *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry*. New York: Plenum Press, p. 3-48, 1995.

GUNTER, M. J.; TURNER, P. J. The role of the axial ligand in meso-tetrarylmetalloporphyrin models cytochromes P-450. **J. Mol. Catal.**, v. 66, p. 121-141, 1991.

GUO, C-C.; CHU, M.-F.; LIU, Q.; LIU, Y.; GUO, D.-C.; LIU, X.-Q. Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents. **Appl. Catal. A.**, v.246, 303-309, 2003.

GUO, C. SONG, J. CHEN, X. JIANG, G. A new evidence of the high-valent oxo-metal radical cation intermediate and hydrogen radical abstract mechanism in hydrocarbon hydroxylation catalyzed by metalloporphyrins. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 157, p.31-40, 2000.

GUSTAFSSON, J. A.; RONDAHL, L.; BERGMAN. Iodosylbenzene derivatives as oxygen donors in cytochrome P-450 catalyzed steroid hydroxylations. **J. Biochem.** v. 18, p. 865-870, 1979.

GUSTAFSSON, J. A.; BERGMAN, J. Iodine- and chlorine-containing oxidation agents as hydroxylating catalysts in cytochrome P-450-dependent fatty acid hydroxylation reactions in rat liver microsomes. **FEBS Lett.** v.70, p. 276-280, 1976.

HABER, J.; MATACHOWSKI, L.; PAMIN, K.; POLTOWICZ, J. The effect of peripheral substituents in Metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 198, p. 215-221, 2003.

HAMBRIGHT, P. The Coordination Chemistry of Metalloporphyrins. **Coord. Chem. Rev.**, v.6, p. 247-268, 1971.

HARRIMAN, A.; HOSIE, J. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 4. Fluorescence of substituted tetraphenylporphyrins. **J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 2**, v. 77, p. 1695-1792, 1981.

HARIPRASAD, G.; DAHAL, S.; MAIYA, B. G. Meso-Substituted octabromoporphyrins: synthesis, spectroscopy, electrochemistry and electronic structure. **J. Chem. Soc.: Dalton Trans.**, p. 3429-3436, 1996.

HILL, C. L.; SCHARDT, B. C. Alkane activation and functionalization under mild conditions by a homogeneous manganese(III)porphyrin-iodosylbenzene oxidizing system. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, p. 6374-6375, 1980.

HOFFMANN, P.; LABAT, G.; ROBERT, A.; MEUNIER, B. Highly Selective Bromination of Tetramesitylporphyrin: an Easy Access to Robust Metalloporphyrins, M-Br<sub>8</sub>TMP and M-

Br<sub>8</sub>TMPS. Examples of application in catalytic oxygenation and oxidation reactions. **Tetrahedron Lett.**, v.31, p. 1991-1994, 1990.

HORVÁTH, O., VALICSEK, Z. HARRACH, G., LENDVAY, G., FODOR, M. A. Spectroscopic and photochemical properties of water-soluble metalloporphyrins of distorted structure. **Coor. Chem. Rev.**, v. 256, p. 1531-1545, 2012.

HOUAISS, A. **Dicionário de Língua Portuguesa**. 1ed. São Paulo: Objetiva, 3008 p., 2001.

IAMAMOTO, Y.; ASSIS, M. D.; CIUFFI, K. J.; PRADO, C. M. C.; PRELLWITZ, B. Z.; MORAES, M. NASCIMENTO, O. R.; SACCO, H. C. Manganese(III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 116, 365–374.

IN, J.-H., PARK, S. SONG -E., R., NAM, W. Iodobenzene diacetate as an efficient terminal oxidant in iron(III)porphyrin complex-catalyzed oxygenation reactions. **Inorg. Chim. Acta.**, v. 343, p. 373-376, 2003.

JIANG, D.-G.; AIDA, T. Bioinspired molecular design of functional dendrimers. **Prog. Polym. Sci.**, v.30, p. 403-422, 2005.

JORGENSEN. K. A.; DOLPHIN, D.A. Theoretical Studies of Oxometalloporphyrins and Their Reactions with Organic Substrates. In: SHELDON, R. A. (Ed.). *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidation*. New York: Marcel Dekker, Cap. 3, p. 69-98, 1994.

KACHADOURIAN, R.; FLAHERTY, M. M.; CRUMBLISS, A. L.; PATEL, M.; DAY, B. J. Synthesis and in vitro antioxidant properties of manganese(III) β-octabromo-meso-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin. **J. Inorg. Biochem.**, v. 95, p. 240-248, 2003.

KALYANASUNDARAM, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl- and tetrakis(N-methylpyridiniumyl)porphyrins. **Inorg. Chem.**, v. 23, p. 2453-2459, 1984.

KARIMIPOUR, G. R.; SHADEGAN, H. A.; AHMADPOUR, R. Clean and highly selective oxidation of alcohols by the PhI(OAc)<sub>2</sub>/Mn(TPP)CN/Im catalytic system. **J. Chem. Research.**, v. 252, p. 252–256, 2007.

KRZYSTEK, J.; PARDI, L. A.; BRUNEL, L.-C.; GOLDBERG, D. P.; HOFFMAN, B. M.; LICOCCHIA, S.; TELSER, J. High-frequency and -field electron paramagnetic resonance of high-spin manganese(III) in tetrapyrrole complexes. **Spectrochim. Acta, Part A**, v.58, 1113-1127, 2002.

LEE, W. A.; BRUICE, T.C. Homolytic and heterolytic oxygen-oxygen bond scissions accompanying oxygen transfer to iron(III) porphyrins by percarboxylic acids and hydroperoxides. A mechanistic criterion for peroxidase and cytochrome P-450. **J. Am. Chem. Soc.** v. 107, p. 513–514, 1985.

LI, Z.; XIA, C.-G.; JI, M. Manganese porphyrin-catalyzed alkenes epoxidation by iodobenzene diacetate in a room temperature ionic liquid. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 252 p. 17–21, 2003.

LI, Z.; XIA, C.-G. Oxidation of hydrocarbons with iodobenzene diacetate catalyzed by manganese(III) porphyrins in a room temperature ionic liquid. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v. 214, p. 95–101, 2004.

LEMOIS, B. R. S.; CARVALHODA-SILVA, D.; MUSSI, D. Z.; SANTOS, L. S.; SILVA, M. M.; CARVALHO, M. E. M. D.; REBOUÇAS, J. S.; IDEMORI, Y. M. High selectivity toward cyclohexanol in oxidation of cyclohexane using manganese aminophenylporphyrins as catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 400, p.111-116, 2011.

MADE, A. W. V. D.; NOLTE, R. J. M. Olefin epoxidation by manganese(III)-porphyrin complexes: effect of pyridine on stereoselectivity. **J. Mol. Catal.**, v.26, p. 333-335, 1984.

MANSUY, D.; A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis. **C. R. Chimie.** v.10, p. 392-413, 2007.

MACHADO, G. S.; CASTRO, K.A.D.F.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S.; Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. **J. Mol. Catal. A: Chem.** V. 283, p. 99-107, 2008.

MAUX, P. L.; SROUR, H. F.; SIMONNEAUX, G. Enantioselective water-soluble ironporphyrin-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide and hydroxylation with iodobenzene diacetate. **Tetrahedron**, v.68, p. 5824-5828, 2012.

MEUNIER, S. B.; VISSER, S. P.; SHAIK, S. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. **Chem. Rev.**, v.104, p.3947-3980, 2004.

MOGHADAM, M.; MIRKHANIA, V.; TANGESTANINEJADA, S.; MOHAMMDPOOR-BALTORKA, I.; KARGAR, H. Silica supported Mn(Br<sub>8</sub>TPP)Cl and Mn(TPP)Cl as efficient and reusable catalysts for selective hydrocarbon oxidation under various reaction conditions: The effect of substituted bromines on the catalytic activity and reusability. **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 288, p. 116–124, 2008.

MOHAJER, D.; REZAEIFARD, A. Efficient oxygenation of hydrocarbons with tetrabutylammoniummonopersulfate catalyzed by manganese *meso*-tetraphenylporphyrin in the presence of imidazole. **Tetrahedron Lett.**, v.43, p. 1881-1884, 2002.

MORRISON, R. T., BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 6 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

MOSINGER, J.; KLIMENT, V. Jr.; SEJBAL, J.; KUBAT, P.; LANG, K. Host-guest complexes of anionic porphyrin sensitizers with cyclodextrins. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v. 6, p. 514, 2002.

MICO, B. A.; POHL, L. Reductive oxygenation of carbon tetrachloride: Trichloromethylperoxyl radical as a possible intermediate in the conversion of carbon tetrachloride to electrophilic chlorine. **R. Arch. Biochem. Biophys.** v.225, p.596–609, 1983.

MORRISON, R. T., BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 6 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

MUTSUMI, K.; SHIBA, T.; YAMAZAKI, M.; HANABUSA, K.; SHIRAI, H.; KOBAYASHI, N. Construction of Regulated Nanospace around a Porphyrin Core. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 5636-5642, 2001.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed. 1997.

NASCIMENTO, E.; SILVA, G. F.; CAETANO, F. A.; FERNANDES, M. A. M.; SILVA, D. C.; CARVALHO, M. E. M. D.; PERNAUT, J. M.; REBOUÇAS, J. S.; IDEMORI, Y. M. Partially and fully  $\beta$ -brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties. **J. Inorg. Biochem.**, v. 99, p. 1193-1204, 2005.

PAULA, R.; SIMÕES, M. M.Q.; NEVES, M. G. P. M.; CAVALEIRO, J. A. S.; Homogeneous olefin epoxidation catalysed by an imidazolium-based manganese Porphyrin. **Catal. Com.**, v.10, p. 57-60, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, S. G. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. W. B. Saunders Company: Philadelphia, 1979.

PINTO, V. H. A. Mn(III)-porfirinas como catalisadores biomiméticos: Estabilidade térmica e imobilização em vermiculita e sílica gel funcionalizada para hidroxilação de alcanos. 2013. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

PORIEL, C.; FERRAND, Y.; LEMAUX, P.; RAULT-BERTHELOT, J.; SEMONNEAUX, G. Syntheses of manganese and iron tetraspirobifluorene porphyrins as new catalysts for oxidation of alkenes by hydrogen peroxide and iodosylbenzene. **Tetrahedron Lett.**, v. 44, p.1759–1761, 2003.

REBOUÇAS, J. S. Porfirinas de Zn e Mn de primeira, segunda e terceira gerações. 1999. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1999.

REBOUÇAS, J. S.; DE CARVALHO, M. E. M. D.; IDEMORI, Y. M. Perhalogenated 2-pyridylporphyrin complexes: synthesis, self-coordinating aggregation properties, and catalytic studies. **J. Porphyrins & Phthalocyanines**. v.6, p. 50-57, 2002.

REZAEIFARD, A.; SOLTANI, V.; JAFARPOUR, M. Nanoaggregates of Simple Mn Porphyrin Complexes as Catalysts for the Selective Oxidation of Hydrocarbons. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 2657–2664, 2013.

RICHARDS, R. A.; HAMMONS, K.; JOE, M.; MISKELLY, G. M. Observation of a stable water-soluble lithium porphyrin. **Inorg. Chem.**, v. 35, p.1940-1944, 1996.

ROMANOWSKI, S. M. M.; MACHADO, S. P.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; HERMANN, M. F.; LIMA, H. O.; NAKAGAKI, S. Synthesis, Characterization, EPR Spectroelectrochemistry Studies and Theoretical Calculations of Manganese(II) Complexes with the Ligands H<sub>3</sub>b peten and H<sub>3</sub>bnb peten. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 5, p. 842-850, 2010.

SASI, S.; SITHAMBARESAN, M.; PRATHAPACHANDRA KURUP, M. R.; FUN, H.-K. Syntheses, EPR spectral studies and crystal structures of manganese(II) complexes of neutral N,N donor bidentate Schiff bases and azide/thiocyanate as coligand. **Polyhedron**, v.29, p.2643-2650, 2010.

SHAREFKIN, J. G.; SALTZMAN, H. Iodobenzene. **Org. Synt.**, v. 5, p. 658, 1963.

SHELDON, R. A. In: SHELDON, R. A. (Ed.). *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*. New York: Marcel Dekker, Cap. 1, p. 1-27, 1994.

SMEGAL, J. A.; HILL, C. L. Hydrocarbon Functionalization by the (Iodosylbenzene)-manganese(IV) Porphyrin Complexes from the (Tetraphenylporphinato)manganese (III)-Iodosylbenzene Catalytic Hydrocarbon Oxidation System. Mechanism and Reaction Chemistry. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, p. 3515-3521, 1983.

SMEGAL, J. A.; SCHARDT, B. C.; HILL, C. L. Isolation, Purification, and Characterization of Intermediate (Iodosylbenzene)metalloporphyrin Complexes from the (Tetraphenylporphinato)manganese(III)-Iodosylbenzene Catalytic Hydrocarbon Functionalization System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, p. 3510-3515, 1983.

SUGATA, S.; YAMANOUHI, S.; MATSUSHIMA, Y. meso-Tetrapyridylporphyrins and Their Metal Complexes. Syntheses and Physico-Chemical Properties. **Chem. Pharm. Bull.** v. 25, p. 884-889, 1977.

SOUZA, A. N.; CARVALHO, M. E. M. D.; IDEMORI, Y. M. Manganeseporphyrin catalyzed cyclohexene epoxidation by iodosylbenzene The remarkable effect of the meso-phenyl ortho-OH substituent. **J. Mol. Cat. A: Chem.**, v. 169, p. 1-10, 2001.

STANG, P. J.; ZHDANKIN, V. V. Organic Polyvalent Iodine Compounds. **Chem. Rev.** v. 96, p. 1123-1178, 1996.

TAGLIATESTA, P.; GIOVANNETTI, D.; LEONI, A.; MARIA G.P.M.S. NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S. Manganese(III) porphyrins as catalysts for the oxidation of aromatic substrates: An insight into the reaction mechanism and the role of the cocatalyst. **J. Mol. Cat. A: Chem.** v. 252, p. 96-102, 2006.

THOMPSON, A. N.; KRISHNAMURTHY, N. Peripheral charge effects on the kinetics of Zn(II)-porphyrin system. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 41, p. 1251-1255, 1979.

TRAPANI, M.; PLUTINO, M. R.; SABATINO, G.; OCCHIUTO, I.; BORRIELLO, A.; LUCA, G.; SCOLAROAB, L. M. Metal-mediated self-assembly of tetrapyridyl porphyrins by Na<sup>+</sup> ions. **Chem. Commun.** v. 48, p. 5136-5138, 2012.

TRAYLOR, P. S.; DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G. Sterically protected hemins with electronegative substituents: efficient catalysts for hydroxylation and epoxidation. **J. Chem. Soc.: Chem. Commun.**, v. 5, p. 279-280, 1984.

TRAYLOR, T. G. Kinetics and mechanism studies in biomimetic chemistry: metalloenzyme model systems. **Pure Appl. Chem.**, v. 63, p. 265-274, 1991.

TRAYLOR, T. G.; TSUCHIYA, S. Perhalogenated Tetraphenylhemins: Stable Catalysts of High Turnover Catalytic Hydroxylations. **Inorg. Chem.** v. 26, p. 1338-1339, 1987.

TURK, H.; BERBER, H. Structural Studies of Water-Soluble-Brominated Manganese Porphyrins: Stabilities of MnTDCSPBr<sub>8</sub> and MnTSPBr<sub>8</sub> as Homogeneous and Supported Reagents Toward Hydrogen Peroxide and Sodium Hypochlorite. **Turk. J. Chem.** v. 25, p. 215-222, 2001.

TURK, H.; TAY, T.; BERBER, H. Structural stabilities of sulfonated manganese tetramesitylporphyrin and its b-brominated analogue toward NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH. **J. Mol. Cat. A: Chem.** v. 160, p. 323-330, 2000.

VALICSEKA, Z.; HORVÁTHA, O.; LENDVAYA, G.; KIKAS C, I.; SKORICC, I. Formation, photophysics, and photochemistry of cadmium(II) complexes with 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin and its octabromo derivative: The effects of bromination and the axial hydroxo ligand. **J. Photochem. Photobiol., A.**, v. 218, p.143–155, 2011.

WIJESKERA, T. P.; DOLPHIN, D. Synthetic Aspects of porphyrin and metalloporphyrin Chemistry. In: SHELDON, R. A. (Ed.). *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidation*. New York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 7, p. 193-239, 1994.

WIJESEKERA, T.; DUPRÉ, D.; CADER, M. SR.; DOLPHIN, D. Porphyrins Bearing Halogens at the *meso*-Phenyl Substituents and at  $\beta$ -Pyrrole Positions: Synthesis and Spectral Properties. **Bull. Soc. Chim. Fr.**, v.133, p. 765-775, 1996.

YU, C. H.; SU, Y. O. Electrocatalytic reduction of nitric oxide by water-soluble manganese porphyrins. **J. Electro. Chem.**, v. 368, p. 323-327, 1994.

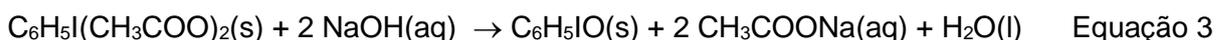
ZAKAVI, S.; HEIDARIZADI, F.; RAYATI, S. Comparative study of catalytic activity of some biomimetic models of Cytochrome P450 in oxidation of olefins with tetra-n-butylammoniumperiodate: Electron-rich Mn-porphyrins versus the electron-deficient ones. **Inorg. Chem. Com.**v.14, p.1010–1013, 2011.

ZHONG, Q. D.; XUE, Y. Z.; YAN, H.; SONG, X. Q.; ZHONG, R. G. Preparation of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid catalyzed by iron(III)porphyrins with (diacetoxyiodo)benzene. **Bio. & Med. Chem. Lett.** v. 20, p. 5532–5535, 2010.

## Apêndices

### Apêndice A: Preparação do Iodosilbenzeno (PhIO)

O iodossilbenzeno (PhIO) foi preparado segundo o procedimento descrito por SHAREFKIN e SALTZMAN (1963), por hidrólise básica do iodobenzeno diacetato,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , conforme representado na Equação 3.



#### Procedimento de Síntese

O  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  (ALDRICH, 1006,37 mg, 3,1244 mmol) foi colocado em um béquer de 100 mL, no qual se adicionou lentamente 5,0 mL de solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup> sob agitação vigorosa. Formou-se uma massa pastosa que foi triturada com bastão de vidro por 15 minutos e, em seguida, deixada em repouso por 45 minutos para que a reação se completasse. Terminada a reação, foram adicionados 100 mL de água destilada sob agitação vigorosa. O PhIO foi filtrado em funil de Büchner, lavado com 200 mL de água destilada e secado por sucção à vácuo. O sólido seco foi triturado com 75 mL de clorofórmio, novamente filtrado e secado por sucção a vácuo. Finalmente, o PhIO foi triturado e guardado sob refrigeração.

Rendimento PhIO: 479,65 mg (70 %)

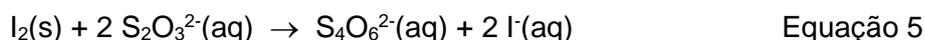
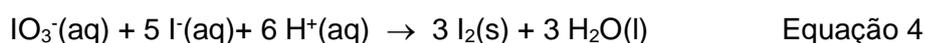
O PhIO pode sofrer reações de desproporcionamento, dessa forma foi determinada a pureza do composto sintetizado por iodometria.

#### Procedimento para Determinação de Pureza

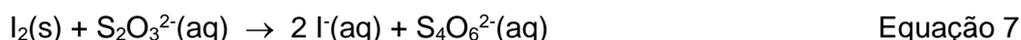
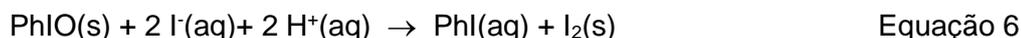
**Preparação da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,0160 mol L<sup>-1</sup>:** 0,62372 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  foram transferidos para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada previamente fervida. Esta solução é um padrão secundário, portanto, antes de ser usada na titulação do PhIO, foi titulada com solução de  $\text{KIO}_3$  (padrão primário).

**Preparação da solução de  $\text{KIO}_3$  0,0017 mol L<sup>-1</sup>:** 0,17568 g de  $\text{KIO}_3$  (secado em estufa a 120 °C durante 1 hora) foram transferidos para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água destilada previamente fervida.

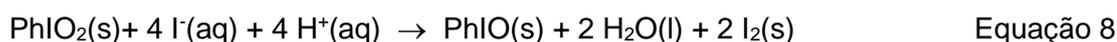
**Titulação da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** uma alíquota de 5,00 mL de solução de KIO<sub>3</sub>, medida em pipeta volumétrica, foi transferida para um erlenmeyer de 50 mL de boca esmerilhada e com tampa. Foram adicionados ao erlenmeyer 0,20 g de KI e 0,60 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,0 mol L<sup>-1</sup>). A amostra foi titulada com a solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando solução aquosa de amido a 2% (m/v) como indicador (TRAYLOR, 1991). A titulação foi realizada em triplicata. As reações que ocorrem no processo de titulação são representadas abaixo (Equações 4 e 5).



**Titulação do PhIO:** uma amostra de PhIO contendo cerca de  $2,0 \times 10^{-2}$  mmol foi pesada em balança analítica e solubilizada em 5,0 mL de água destilada em um erlenmeyer de 25 mL com tampa. Foram adicionados ao erlenmeyer 0,10 g de NaHCO<sub>3</sub>, 0,20 g de KI, 0,20 g de tetraborato de sódio e 1,0 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,0 mol L<sup>-1</sup>). Essa mistura foi agitada por 20 minutos em banho de gelo e sob a proteção da luz. Em seguida, foi feita a titulação usando-se a solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e solução aquosa de amido a 2% (m/v) como indicador. A titulação foi realizada em triplicata. As reações envolvidas no processo são representadas abaixo (Equações 6 e 7).



Foi usado tetraborato de sódio para evitar que a impureza iodóxilbenzeno (PhIO<sub>2</sub>), geralmente presente no PhIO, também fosse determinada. O bórax eleva o pH do meio (~10) e impede reações entre os íons iodeto e o iodóxilbenzeno, a qual também leva a formação de iodo, conforme representado na equação abaixo (Equação 8)



Pureza do PhIO: (94% ± 1)

## Apêndice B: Determinação dos Produtos de Reação por Cromatografia a Gás

Os produtos da reação de oxidação do cicloexano foram analisados por cromatografia a gás, utilizando-se bromobenzeno como padrão interno; alíquotas de 0,5  $\mu\text{L}$  da solução de reação foram injetadas no cromatógrafo usando-se microseringas de 5,0  $\mu\text{L}$ .

As condições de operação do aparelho, assim como as temperaturas programadas para análises e os tempos de retenção observados para os produtos, estão sumarizados nas Tabelas 15 a 17.

**Tabela 15.** Condições de operação do cromatógrafo.

<b>Fluxo do ar comprimido (<math>\text{mL min}^{-1}</math>)</b>	300
<b>Fluxo de hidrogênio (<math>\text{mL min}^{-1}</math>)</b>	28
<b>Temperatura no injetor (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	220
<b>Temperatura no detector (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	250

**Tabela 16.** Programa de temperatura utilizado nas análises das amostras, por cromatografia a gás.

<b>Temperatura inicial (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	80
<b>Tempo inicial (minuto)</b>	1
<b>Taxa de elevação da temperatura (<math>^{\circ}\text{C min}^{-1}</math>)</b>	5
<b>Temperatura final (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	150

**Tabela 17.** Tempo de retenção das espécies observadas nas reações de oxidação do cicloexano.

<b>Substâncias</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Cicloexanona	4,9
Bromobenzeno	5,6
Cicloexanol	6,2
Iodobenzeno	8,9

### Apêndice C: Padronização Interna do Cromatógrafo

A calibração do cromatógrafo foi efetuada por meio da análise de uma série de soluções contendo concentrações variáveis dos produtos de oxidação e do padrão interno (bromobenzeno).

As soluções estoque dos produtos (cicloexanol, cicloexanona e iodobenzeno) e do bromobenzeno, foram preparadas em balões volumétricos de 5 mL por medidas de massa das referidas substâncias usando-se uma balança analítica. Microseringas foram utilizadas para medir as quantidades necessárias de cada produto.

Posteriormente, alíquotas de 0,5  $\mu$ L das soluções (contendo cicloexano, cicloexanol, cicloexanona, bromobenzeno e iodobenzeno) foram analisadas por cromatografia a gás e as áreas dos picos determinadas. Gráficos mostrando a relação das áreas (produto/padrão) em função da relação de massa (produto/padrão) foram construídos, de modo a se determinar os fatores de resposta (F e f) do detector para os produtos (Tabela 18).

**Tabela 18.** Fatores de correção para as curvas de calibração em diclorometano.

Substrato	Produtos	Fator de resposta angular (F)	Fator de resposta linear (f)	Coefficiente de correlação ( $R^2$ )
Cicloexano	Cicloexanol	1,3162	0,002	0,9998
	Cicloexanona	0,8130	- 0,004	0,9997

#### Apêndice D: Determinação dos Rendimentos dos Produtos de Oxidação

Os rendimentos dos produtos foram determinados em função de uma quantidade conhecida do padrão interno, bromobenzeno, adicionado à amostra a ser analisada. A relação das áreas ( $A_{\text{produto}}/A_{\text{padrão}}$ ) obtida dos cromatogramas e os valores de  $F$  e  $f$  obtidos pela curva de calibração (COLLINS, et al. 1990), possibilitaram determinar a porcentagem dos produtos usando a Equação 9.

$$A_{\text{produto}} \cdot A_{\text{padrão}}^{-1} = [F (M_{\text{produto}} \cdot M_{\text{padrão}}^{-1})] + f \quad \text{Equação 9}$$

Os rendimentos dos produtos foram calculados com base no  $\text{PhIO}$  ou no  $\text{PhI(OAc)}_2$ .

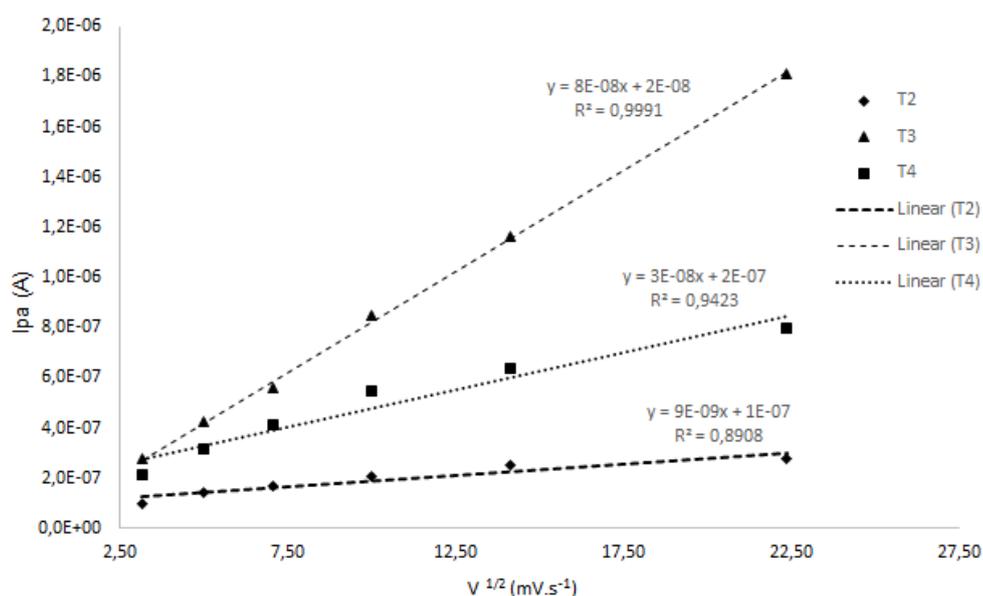
**Apêndice E: Parâmetros de reversibilidade para as porfirinas de 2ª geração, Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl, e de 3ª geração, Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP) (com X = 2, 3 e 4)**

A Tabela 19 apresenta os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) representativos para o processo redox centrado no íon metálico (Equação 2, pág. 44), para as porfirinas de manganês Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl e Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP) (com X = 2, 3 ou 4).

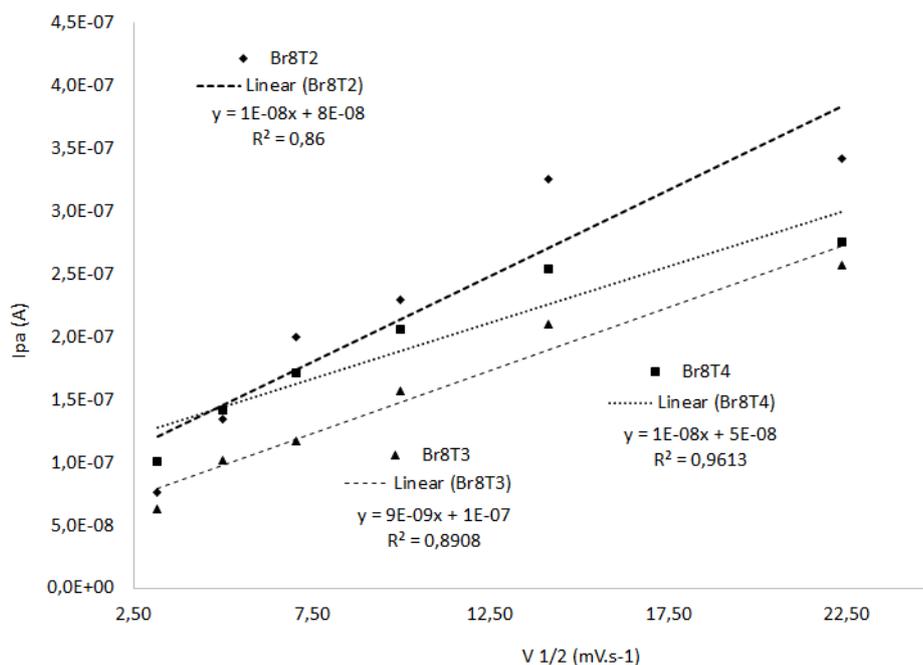
**Tabela 19.** Potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ), pico catódico ( $E_{pc}$ ) e de meia-onda ( $E_{1/2}$ ), versus  $Fe^+/Fe^0$ , para o processo Mn(III)/Mn(II) das porfirinas de manganês em DMSO, 0,1 V s<sup>-1</sup>.

Porfirinas	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	Reversibilidade
Mn <sup>III</sup> (T2PyP)Cl	-0,650	-0,670	-0,660		Reversível
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T2PyP)	-0,290	-0,463	-0,377	0,284	Reversível
Mn <sup>III</sup> (T3PyP)Cl	-0,610	-0,807	-0,709		Reversível
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T3PyP)	-0,323	-0,417	-0,370	0,339	Reversível
Mn <sup>III</sup> (T4PyP)Cl	-0,575	-0,598	-0,587		Reversível
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	-0,307	-0,267	-0,287	0,300	Reversível

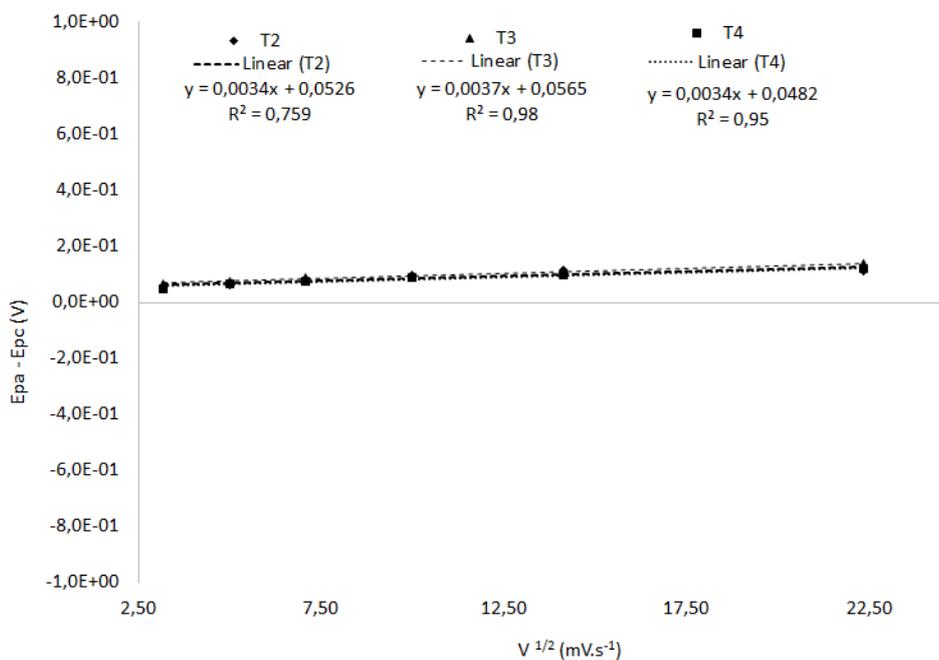
A reversibilidade da reação de redox (Equação 2, pág. 45), para as porfirinas de manganês Mn<sup>III</sup>(TXPyP)Cl e Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>TXPyP), com X = 2, 3 ou 4, foi avaliada por meio da variação da velocidade de varredura e da análise dos dados obtidos nesses processos (Figura 53 a 58).



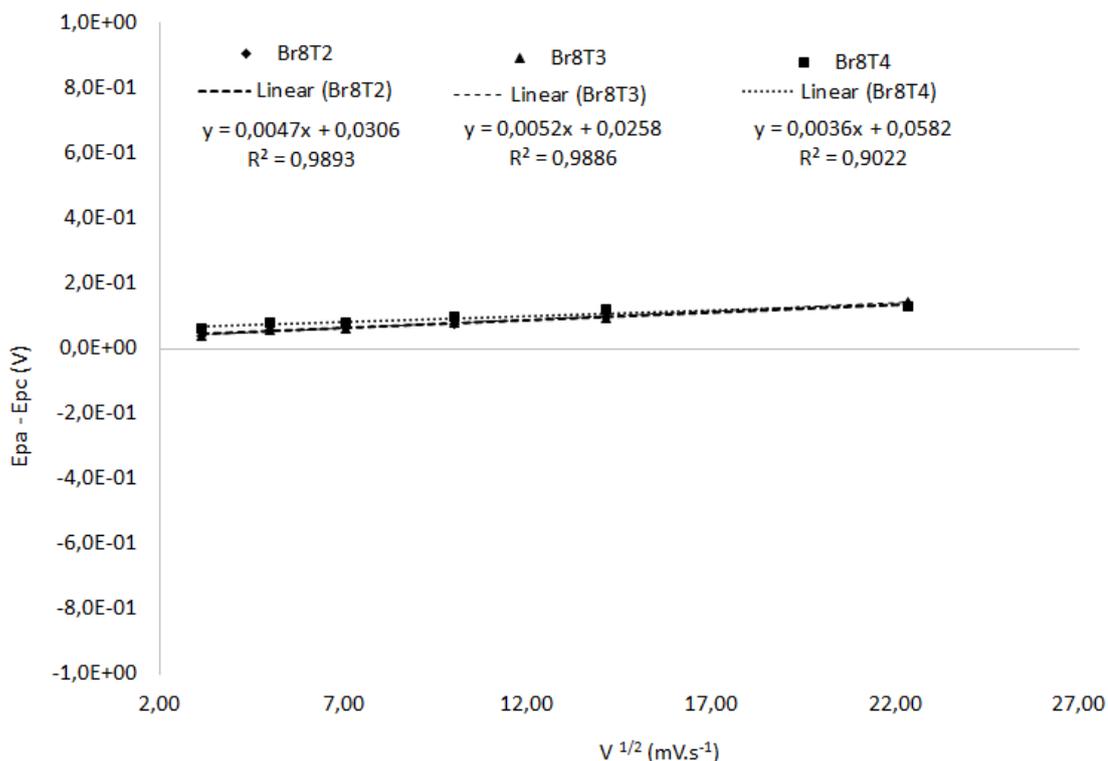
**Figura 53.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [T2: Mn<sup>III</sup>(T2PyP)Cl, T3: Mn<sup>III</sup>(T3PyP)Cl, T4: Mn<sup>III</sup>(T4PyP)Cl].



**Figura 54.** Representação da variação da corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [**Br<sub>8</sub>T2**:  $Mn^{II}(Br_8T2PyP)$ , **Br<sub>8</sub>T3**:  $Mn^{II}(Br_8T3PyP)$ , e **Br<sub>8</sub>T4**:  $Mn^{II}(Br_8T4PyP)$ ].



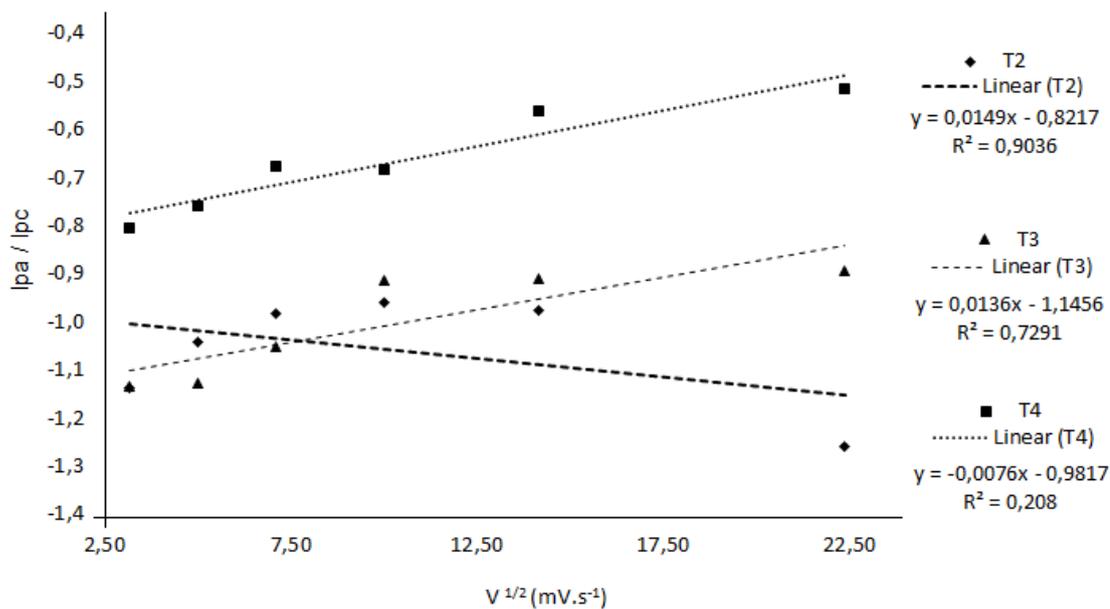
**Figura 55.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [**T2**:  $Mn^{III}(T2PyP)Cl$ , **T3**:  $Mn^{III}(T3PyP)Cl$ , **T4**:  $Mn^{III}(T4PyP)Cl$ ].



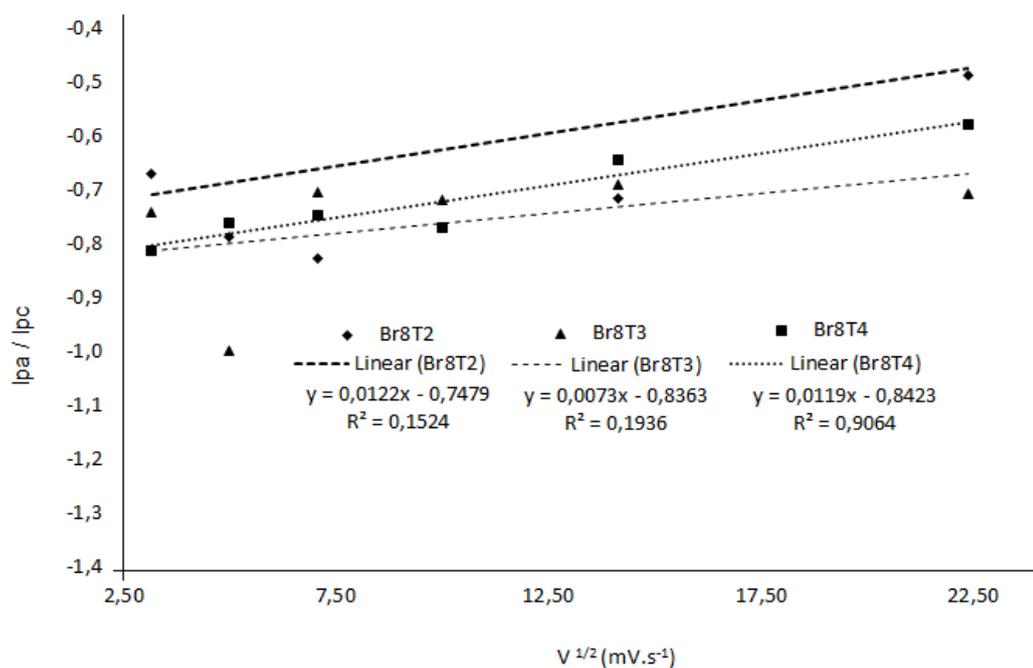
**Figura 56.** Representação da diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura [**Br<sub>8</sub>T2**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T2PyP), **Br<sub>8</sub>T3**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T3PyP), e **Br<sub>8</sub>T4**: Mn<sup>II</sup>(Br<sub>8</sub>T4PyP)].

**Tabela 20.** Correntes de pico anódica e catódica em função da velocidade de varredura.

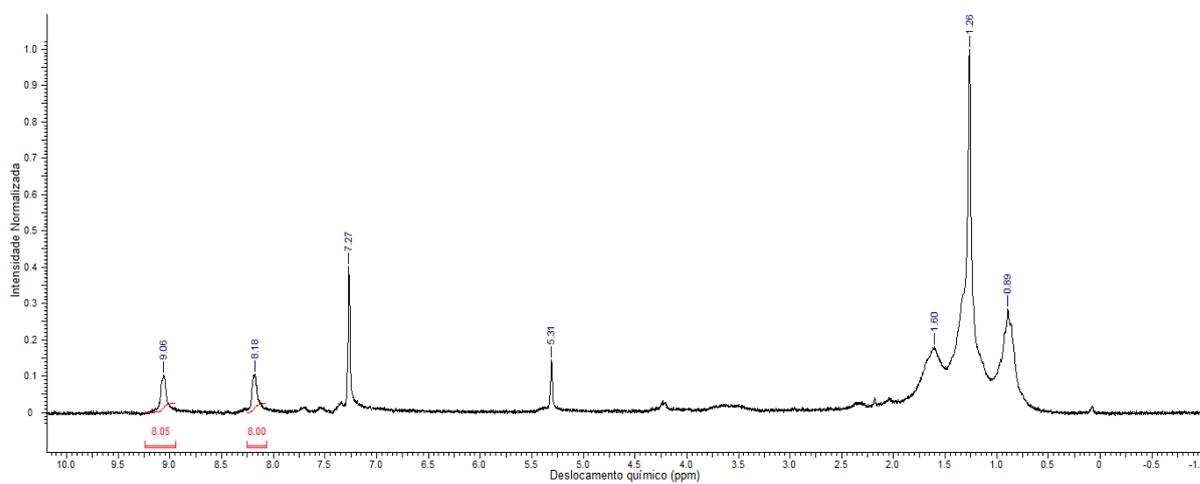
Metaloporfirinas		Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )					
		10	25	50	100	200	500
Mn <sup>III</sup> (T2PyP)Cl	ipc (A)	-2,96 x10 <sup>-7</sup>	-4,73 x10 <sup>-7</sup>	-7,00 x10 <sup>-7</sup>	-9,30 x10 <sup>-7</sup>	-1,25 x10 <sup>-6</sup>	-1,87 x10 <sup>-6</sup>
	ipa (A)	3,37 x10 <sup>-7</sup>	4,93x10 <sup>-7</sup>	6,89 x10 <sup>-7</sup>	8,92 x10 <sup>-7</sup>	1,22 x10 <sup>-6</sup>	2,36 x10 <sup>-6</sup>
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T2PyP)	ipc (A)	-1,14 x10 <sup>-7</sup>	-1,71 x10 <sup>-7</sup>	-2,42 x10 <sup>-7</sup>	-3,35 x10 <sup>-7</sup>	-4,54 x10 <sup>-7</sup>	-7,01 x10 <sup>-7</sup>
	ipa (A)	7,61 x10 <sup>-8</sup>	1,35 x10 <sup>-7</sup>	2,00 x10 <sup>-7</sup>	2,29 x10 <sup>-7</sup>	3,25 x10 <sup>-7</sup>	3,42 x10 <sup>-7</sup>
Mn <sup>III</sup> (T3PyP)Cl	ipc (A)	-2,45 x10 <sup>-7</sup>	-3,78 x10 <sup>-7</sup>	-5,32 x10 <sup>-7</sup>	-9,28 x10 <sup>-7</sup>	-1,28 x10 <sup>-6</sup>	-2,03 x10 <sup>-6</sup>
	ipa (A)	2,77 x10 <sup>-7</sup>	4,26 x10 <sup>-7</sup>	5,59 x10 <sup>-7</sup>	8,48 x10 <sup>-7</sup>	1,16 x10 <sup>-6</sup>	1,81 x10 <sup>-6</sup>
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T3PyP)	ipc (A)	-8,43 x10 <sup>-8</sup>	-1,03 x10 <sup>-7</sup>	-1,66 x10 <sup>-7</sup>	-2,22 x10 <sup>-7</sup>	-3,06 x10 <sup>-7</sup>	-3,82 x10 <sup>-7</sup>
	ipa (A)	6,26 x10 <sup>-8</sup>	1,01 x10 <sup>-7</sup>	1,17 x10 <sup>-7</sup>	1,57 x10 <sup>-7</sup>	2,11 x10 <sup>-7</sup>	2,58 x10 <sup>-7</sup>
Mn <sup>III</sup> (T4PyP)Cl	ipc (A)	-2,60 x10 <sup>-7</sup>	-4,20 x10 <sup>-7</sup>	-6,10 x10 <sup>-7</sup>	-8,00 x10 <sup>-7</sup>	-1,10 x10 <sup>-6</sup>	-1,50 x10 <sup>-6</sup>
	ipa (A)	2,12 x10 <sup>-7</sup>	3,15 x10 <sup>-7</sup>	4,12 x10 <sup>-7</sup>	5,48 x10 <sup>-7</sup>	6,39 x10 <sup>-7</sup>	7,95 x10 <sup>-7</sup>
Mn <sup>II</sup> (Br <sub>8</sub> T4PyP)	ipc (A)	-1,24 x10 <sup>-7</sup>	-1,86 x10 <sup>-7</sup>	-2,29 x10 <sup>-7</sup>	-2,70 x10 <sup>-7</sup>	-3,95 x10 <sup>-7</sup>	-4,78 x10 <sup>-7</sup>
	ipa (A)	1,01 x10 <sup>-7</sup>	1,41 x10 <sup>-7</sup>	1,72 x10 <sup>-7</sup>	2,06 x10 <sup>-7</sup>	2,54 x10 <sup>-7</sup>	2,76 x10 <sup>-7</sup>



**Figura 57.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura. [T2:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ , T3:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T3PyP})\text{Cl}$ , T4:  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$ ].



**Figura 58.** Representação da razão entre a corrente de pico anódica e catódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura. [Br<sub>8</sub>T2:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ , Br<sub>8</sub>T3:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$ , e Br<sub>8</sub>T4:  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ ].

**Apêndice F: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a  $\text{H}_2(\text{Br}_8\text{T4PyP})$** 

**Figura 59.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a  $\text{H}_2\text{Br}_8\text{T4PyP}$  em aparelho de 200 MHz, em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, a 300K.