



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduardo da Silva Neves

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de compostos de manganês e cobalto contendo ligantes N_2O_2 -doadores na oxidação de hidrocarbonetos saturados e sulfurados

Florianópolis

2024

Eduardo da Silva Neves

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de compostos de manganês e cobalto contendo ligantes N_2O_2 -doadores na oxidação de hidrocarbonetos saturados e sulfurados

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Adolfo Horn Junior, Dr.

Florianópolis

2024

Neves, Eduardo da Silva

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de compostos de manganês e cobalto contendo ligantes N2O2-doadores na oxidação de hidrocarbonetos saturados e sulfurados / Eduardo da Silva Neves ; orientador, Adolfo Horn Junior, 2024.

184 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. halogenação. 3. haloalcanos. 4. compostos de coordenação. 5. sulfóxido e sulfona. I. Junior, Adolfo Horn. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Eduardo da Silva Neves

Síntese, caracterização e avaliação da atividade de compostos de manganês e cobalto contendo ligantes N₂O₂-doadores na oxidação de hidrocarbonetos saturados e sulfurados

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 22 de março de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins, Dra.
Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Prof. Antonio Luiz Braga, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Francisco Fávaro de Assis, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.

Daniel Lázaro Gallindo Borges, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof. Adolfo Horn Junior, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2024.

Dedico este trabalho aos meus pais, Adriano e Ana Christina, a minha irmã,
Maria Eduarda, a minha esposa, Wanessa, e as minhas avós Regina e Lucília *In
memoriam.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por ter me guiado, com força e coragem durante essa caminhada.

Agradeço a toda minha família pelo apoio, incentivo, carinho e amor. Em especial, meus pais, Adriano e Ana Christina e minha irmã, Maria Eduarda. Também agradeço aos meus tios e tias pelo incentivo.

À minha esposa, Wanessa por estar ao meu lado e me incentivar de um jeito tão especial, como todo seu carinho e amor, os quais foram essenciais nessa trajetória;

Às minhas avós Regina e Lucília (*In memoriam*), e ao meu avô Deusedir, por todo cuidado, incentivo, carinho e amor.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de realizar uma pós-graduação de excelente qualidade.

Ao Prof. Adolfo Horn por sua dedicação, orientação e confiança. Com certeza levarei um pouco do seu profissionalismo, competência e inteligência.

À Profa. Christiane Fernandes pelas conversas, ensinamentos e auxílio.

Ao Prof. Bruno Szpoganicz por todo auxílio.

Aos companheiros de laboratório Samuel, Thiago, Iago, André, Renne, Monica, Lino, Felipe, Lucas, Bruna, Ana Paula, Débora.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Química Inorgânica Medicinal e Catálise (LIQMeC) pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa.

Aos professores membros da banca, Profa. Dra. Dayse Carvalho da Silva Martins, Prof. Dr. Antonio Luiz Braga e Prof. Dr. Francisco Fávaro de Assis, pelo aceite em contribuir e avaliar este trabalho.

Ao Prof. Antonio Braga e seu grupo de pesquisa Labselen, pela disponibilidade do espectrômetro de UV-Vis.

Ao Prof. Louis Sanjo pela disponibilidade do cromatógrafo a gás com detector por espectrometria de massas (GC-MS).

Aos técnicos da Central de Análises por contribuírem com este trabalho;

Ao CNPq, CAPES e FAPESC pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigado!!!

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados compostos de coordenação de manganês e cobalto contendo ligantes di(a/i)mínicos-bis-fenólicos, sendo eles: $H_2LH_4 = 2,2'-((1,4\text{-diazepano-1,4-diil})\text{bis}(\text{metileno}))\text{difenol}$; $H_2LM_4 = 6,6'-((1,4\text{-diazepano-1,4-diil})\text{bis}(\text{metileno}))\text{bis}(2,4\text{-dimetilfenol})$; $H_2LM_2T_2 = 6,6'-((1,4\text{-diazepano-1,4-diil})\text{bis}(\text{metileno}))\text{bis}(4\text{-}(terc\text{-butil})\text{-2-metilfenol})$; $H_2LT_4 = 6,6'-((1,4\text{-diazepano-1,4-diil})\text{bis}(\text{metileno}))\text{bis}(2,4\text{-di-terc-butilfenol})$; $H_2salen = N,N'\text{-bis}(\text{salicilideno})\text{etilenodiamina}$; $H_2salan = N,N'\text{-bis}(2\text{-hidroxibenzil})\text{etilenodiamina}$. A caracterização dos ligantes foi realizada por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Os complexos foram obtidos a partir de reações dos ligantes com sais de cloreto de manganês ou de cobalto. Foram obtidos 12 complexos, sendo eles: $[Mn(LH_4)Cl]$, $[Mn(LM_4)Cl]$, $[Mn(LM_2T_2)Cl]$, $[Mn(LT_4)Cl]_2MnO_2$, $[Mn(salen)Cl]$, $[Mn(salan)Cl]$, $[Co(LH_4)]$, $[Co_2(LM_4)_2Cl]CoCl_2$, $[Co(LM_2T_2)]$, $[Co(LT_4)]CoCl_2$, $[Co(Hsalen)Cl]$, $[Co(H_2salan)Cl_2]$. Entre eles, os complexos $[Mn(LT_4)Cl]_2MnO_2$, $[Co_2(LM_4)_2Cl]CoCl_2$, $[Co(LT_4)]CoCl_2$ e $[Co(LH_4)]$ são inéditos. Estes compostos foram caracterizados por ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, análise elementar (CHN), espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e condutivimetria. A atividade catalítica dos compostos foi avaliada no processo de oxidação do cicloexano, metilcicloexano, difenil sulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol, utilizando o ácido tricloroisocianúrico como agente oxidante. Os complexos de manganês mostraram melhor atividade do que os compostos de cobalto. O composto $[Mn(salen)Cl]$ apresentou a maior eficiência catalítica, formando 26% de clorocicloexano a 50 °C, com seletividade de 96%. Com o substrato metilcicloexano, observou-se a formação de 1-cloro-4-metilcicloexano, 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno, com rendimentos que variaram na faixa de 12-30%. Os compostos de manganês apresentaram melhor atividade sobre os compostos sulfurados (90-100% de rendimento), mostrando maior seletividade para a formação de sulfóxidos. A interação do catalisador com o oxidante foi estudada por ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia eletrônica. Propõe-se que o $[Mn(salen)Cl]$ catalisa a reação de cloração por um mecanismo que envolve espécies de alta valência (Mn^{IV} e/ou Mn^V), sendo que para os complexos $[Mn(LM_4)Cl]$ e $[Mn(salan)Cl]$, espécies de $Mn(II)$ foram detectados. Essa pesquisa desempenha um papel fundamental no avanço da compreensão da catálise e suas aplicações em vários processos industriais, e o estudo sobre a oxidação de sulfeto é inovador, introduzindo um novo caminho de pesquisa para a obtenção seletiva de sulfóxidos relevantes para aplicações biológicas e sintéticas.

Palavras-chave: halogenação, haloalcanos, ácido tricloroisocianúrico, ligantes tetradentados, compostos de coordenação, sulfóxido, sulfona.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of coordination compounds of manganese and cobalt are presented, which were synthesized employing di(a/i)mine-bis-phenolic ligands. Six ligands were used: $H_2LH_4 = 2,2'-((1,4\text{-diazepane-1,4-diyl})\text{bis(methylene)})\text{diphenol}$; $H_2LM_4 = 6,6'-((1,4\text{-diazepane-1,4-diyl})\text{bis(methylene)})\text{bis(2,4-dimethylphenol)}$; $H_2LM_2T_2 = 6,6'-((1,4\text{-diazepane-1,4-diyl})\text{bis(methylene)})\text{bis(4-(tert-butyl)-2-methylphenol)}$; $H_2LT_4 = 6,6'-((1,4\text{-diazepane-1,4-diyl})\text{bis(methylene)})\text{bis(2,4-di-tert-butylphenol)}$; $H_2salen = N,N'\text{-bis(salicylidene)ethylenediamine}$; $H_2salan = N,N'\text{-bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine}$. The structure and the purity of the ligands were confirmed by melting point determination, infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance. The complexes were obtained from reactions of the ligands with manganese and cobalt chloride salts. Twelve complexes were obtained, namely: $[Mn(LH_4)Cl]$, $[Mn(LM_4)Cl]$, $[Mn(LM_2T_2)Cl]$, $[Mn(LT_4)Cl]_2MnO_2$, $[Mn(salen)Cl]$, $[Mn(salan)Cl]$, $[Co(LH_4)]$, $[Co(LM_4)]$, $[Co(LM_2T_2)]$, $[Co(LT_4)]CoCl_2$, $[Co(Hsalen)Cl]$, $[Co(H_2salan)Cl_2]$. Among them, the complexes $[Mn(LT_4)Cl]_2MnO_2$, $[Co_2(LM_4)_2Cl]CoCl_2$, $[Co(LT_4)]CoCl_2$, and $[Co(LH_4)]$ are inedit. These compounds were characterized by melting point determination, elemental analysis (CHN), infrared and electronic spectroscopies, cyclic voltametry and conductimetry. The catalytic activity of the coordination compounds in promoting the oxidation of cyclohexane, methylcyclohexane, diphenyl sulfide, dibenzothiophene and thioanisole, using trichloroisocyanuric acid as oxidizing agent was investigated. Overall, the manganese compounds showed best performance than the cobalt compounds. The complex $[Mn(salen)Cl]$ exhibited the highest catalytic efficiency, reaching 26% of chlorocyclohexane formation at 50°C with selectivity of 96%. In the reaction with methylcyclohexane the products 1-chloro-4-methylcyclohexane, 1-methylcyclohexene, and 3-methylcyclohexene were observed, with yields in the 12-30% range. The manganese compounds showed highest activity on the sulfur compounds (yield 90-100%), resulting mainly in the sulfoxide species. The interaction of the manganese catalysts with TCCA was studied by electron paramagnetic resonance and electronic spectroscopy. It is proposed that $[Mn(salen)Cl]$ catalyzes the chlorination reaction through a mechanism involving the formation of high-valence species (Mn^{IV} and/or Mn^V), while for the complexes $[Mn(LM_4)Cl]$ and $[Mn(salan)Cl]$, $Mn(II)$ species was detected. This research plays a fundamental role in advancing the understanding of catalysis and its applications in various industrial processes, and the study on sulfide oxidation is groundbreaking, introducing a new research avenue for selectively obtaining sulfoxides relevant to both biological and synthetic applications.

Keywords: halogenation, haloalkanes, trichloroisocyanuric acid, tetradentate ligands, coordination compounds, sulfoxide, sulfone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema com os mecanismos de ativação do dióxigênio por diferentes metaloenzimas.....	23
Figura 2 – Comparação dos sítios ativos nas enzimas (A) cloroperoxidase, (B) peroxidase, (C) citocromo P450.....	24
Figura 3 – Esquema de reutilização do ácido cianúrico para produzir TCCA.	26
Figura 4 – Estrutura molecular de algumas N-cloroamidas usada na funcionalização de hidrocarbonetos.....	26
Figura 5 – Esquema ilustrando a hidrólise do TCCA para produzir o ácido hipocloroso.....	28
Figura 6 – Esquema com o mecanismo de reação de cloração eletrofílica de alcenos.....	29
Figura 7 – Esquema de cloração de arenos ricos em elétrons usando o TCCA em acetonitrila, a 25 °C.....	30
Figura 8 – Reação de α -cloração do tolueno por TCCA, sob luz visível.	31
Figura 9 – Esquema com a proposta mecanística para a α -cloração do tolueno por TCCA, sob luz visível.....	32
Figura 10 – Exemplos de sistema químicos preparados empregando o TCCA. ...	33
Figura 11 – Esquema de cloração do 2-fenilimidazol[1,2 α]piridina usando o TCCA, em etanol.....	33
Figura 12 – Esquema de cloração do cicloexano com NaCl/Oxone, irradiado por luz visível, a temperatura ambiente.	36
Figura 13 – Cloração da cadeia lateral de vários derivados do tolueno.....	39
Figura 14 – Cloração dos hidrocarbonetos alifáticos.	40
Figura 15 – Mecanismo proposto para reação de cloração C-H catalisada por um complexo de Ni ^{II} , usando o NaClO como agente de cloração e ácido acético, em acetonitrila.....	44
Figura 16 – Estruturas moleculares dos compostos de coordenação de ferro(III) di-(1) e mononuclear (2) empregados como catalisadores no processo de cloração do cicloexano.....	44
Figura 17 – Mecanismo proposto da reação para halogenação do cicloexano, promovida por 2, em que Cic = cicloexano.....	45

Figura 18 – Estrutura molecular do complexo [Cu(BPAH)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ , onde BPAH = 1,4-bis(propanamida)homopiperazina.	46
Figura 19 – Esquema com o mecanismo proposto para a cloração do cicloexano promovida por [Cu(BPHA)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ na presença de TCCA.	49
Figura 20 – Esquema de cloração benzílica seletiva do éster metílico de ibuprofeno catalisada por Mn(salen)Cl.	53
Figura 21 – Esquema do ciclo catalítico proposto para a cloração da ligação C-H benzílica catalisada por Mn(salen)Cl.	54
Figura 22 – Mecanismo proposto para a formação de [Co(III)-CH ₂ CN] ²⁻ pela reação de [Co(B ^{Br} HBA-Et)](nBu ₄ N) ₂ com O ₂ , PhIO ou IO ₄ ⁻	56
Figura 23 – Estruturas moleculares dos compostos sulfurados presentes na gasolina, combustível de aviação e óleo diesel.	60
Figura 24 – Esquema da reação de oxidação do dibenzotiofeno (DBT) em processo de ODS em meio bifásico, ocorrendo simultaneamente a uma extração.	60
Figura 25 – Estruturas moleculares dos ligantes utilizados neste trabalho.	63
Figura 26 – Esquema de síntese do ligante H ₂ LH ₄ (hidrogênio (H)).	67
Figura 27 – Esquema da síntese dos ligantes H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ e H ₂ LT ₄ (metila (M) e terc-butila (T)).	68
Figura 28 – Esquema de síntese do ligante H ₂ salen.	69
Figura 29 – Esquema da síntese do ligante H ₂ salan.	69
Figura 30 – Esquema de reações realizadas com o ligante H ₂ LR, onde R = hidrogênio (H), metila (M) e terc-butil (T) com propostas de estruturas para os compostos obtidos com base nos dados de caracterização	71
Figura 31 – Esquema de reações realizadas com os ligantes H ₂ salen e H ₂ salan.	72
Figura 32 – Curva analítica obtida para a quantificação do produto clorocicloexano.	76
Figura 33 – Estrutura dos ligantes H ₂ LH ₄ , H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ , H ₂ LT ₄ , H ₂ salen e H ₂ salan.	80
Figura 34 – Espectros de infravermelho dos ligantes H ₂ LH ₄ (em preto), H ₂ LM ₄ (em vermelho), H ₂ LM ₂ T ₂ (em azul), H ₂ LT ₄ (em violeta), H ₂ salen (em verde) e H ₂ salan (em cinza).	81
Figura 35 – Espectro de RMN ¹ H dos ligantes H ₂ LH ₄ , H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ e H ₂ LT ₄ , realizados em CDCl ₃ , com algumas ampliações.	85

Figura 36 – Espectro de RMN ¹ H dos ligantes H ₂ salen e H ₂ salan, realizados em CDCl ₃ , com algumas ampliações.....	87
Figura 37 – Espectros de infravermelho dos complexos [Mn(LH ₄)Cl] (em preto), [Mn(LM ₄)] (em vermelho), [Mn(LM ₂ T ₂)Cl] (em azul), [Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂ (em violeta).	90
Figura 38 – Espectros de infravermelho dos complexos [Co(LH ₄)] (em preto), [Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂ (em vermelho), [Co(LM ₂ T ₂)] (em azul), [Co(LT ₄)]CoCl ₂ (em violeta).	91
Figura 39 – Espectros de infravermelho dos complexos [Mn(salen)Cl] (em preto), [Mn(salan)Cl] (em vermelho), [Co(Hsalen)Cl] (em azul) e [Co(H ₂ salan)Cl ₂] (em violeta).	94
Figura 40 – Estrutura dos complexos [Mn(LH ₄)Cl], [Mn(LM ₄)Cl], [Mn(LM ₂ T ₂)Cl], [Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂ , [Mn(salen)Cl], [Mn(salan)], [Co(LH ₄)], [Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂ , [Co(LM ₂ T ₂)], [Co(LT ₄)]CoCl ₂ , [Co(Hsalen)Cl] e [Co(H ₂ salan)Cl ₂].	99
Figura 41 – Resultados das curvas de TGA e DTG para os complexos [Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂ (A), [Co(LT ₄)C]CoCl ₂ (B), [Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂ (C), [Co(Hsalen)Cl] (D) e [Co(H ₂ salan)Cl ₂] (E).....	100
Figura 42 – Espectro eletrônico dos complexos [Mn(LH ₄)Cl] (A), [Mn(LM ₄)Cl] (B), [Mn(LM ₂ T ₂)Cl] (C), [Mn(salen)Cl] (D), em solução de acetonitrila e [Mn(salan)Cl] (E), em solução de DMSO, realizada em concentrações diferentes. Em destaque, o gráfico de concentração vs absorvância, empregado para o cálculo do coeficiente de absortividade molar (ε).....	103
Figura 43 – Espectro eletrônico dos complexos [Co(LH ₄)] (A), [Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂ (B), [Co(LM ₂ T ₂)] (C), [Co(Hsalen)Cl] (D) e [Co(H ₂ salan)Cl ₂] (E), em solução de DMSO, realizada em concentrações diferentes. Em destaque, o gráfico de concentração vs absorvância, empregado para o cálculo do coeficiente de absortividade molar (ε).....	104
Figura 44 – Voltamograma cíclico dos complexos [Mn(LH ₄)Cl], [Mn(LM ₄)Cl], [Mn(LM ₂ T ₂)Cl], [Mn(salen)]Cl e [Mn(salan)Cl], na presença de ferroceno como padrão interno.....	106
Figura 45 – Voltamograma cíclico dos complexos [Co(LH ₄)], [Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂ , [Co(Hsalen)Cl] e [Co(H ₂ salan)Cl ₂], na presença de ferroceno como padrão interno.	107

Figura 46 – Cromatograma obtido na reação de cloração do cicloexano utilizando o composto [Mn(salen)Cl] e o TCCA, a 50 °C, por 24 h.....	112
Figura 47 – Espectros de massa dos produtos obtidos na reação de cloração do cicloexao utilizando o composto [Mn(salen)Cl] como catalisador e o TCCA como agente oxidante, a 50 °C, por 24 h. (A) = clorocicloexano e (B) = 1,2-diclorocicloexano.	113
Figura 48 – Cromatograma obtido na reação de cloração do metilcicloexano utilizando o composto [Mn(salen)Cl] e o TCCA, a 50 °C, por 24 h, sob agitação.	119
Figura 49 – Espectro de massas do metilcicloexano (A), 1-cloro-4-metilcicloexano (B), 1-metilcicloexeno (C) e 3-metilcicloexeno (D) obtidos na reação de cloração do metilcicloexano utilizando o composto [Mn(salen)Cl] e o TCCA, a 50 °C, por 24 h, sob agitação.....	120
Figura 50 – Cromatograma obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (A), dibenzotiofeno (B) e tioanisol (C), obtidos usando o TCCA, a 50 °C, por 1 h, sob agitação.	124
Figura 51 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o difenil sulfeto e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Difenil sulfeto (A) e seus derivados sulfóxido (B) e sulfona (C), obtidos usando o TCCA a 50 °C.....	125
Figura 52 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o dibenzotiofeno e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Dibenzotiofeno (A), (cloro)dibenzotiofeno (B), dibenzotiofeno-5-óxido (C) e (dicloro)dibenzotiofeno (D).	126
Figura 53 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o tioanisol e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Tioanisol (A), metilfenilsulfóxido (B) e sulfeto de clorometilfenil (C).....	127
Figura 54 – Espectros de EPR de (A) MnCl ₂ ·4H ₂ O; (B) [Mn(LM ₄)Cl]; (C) [Mn(salen)Cl]; (D) [Mn(salan)Cl] na ausência e na presença de TCCA, a 120 K, em diferentes tempos de reação.....	136
Figura 55 – Espectro eletrônico do complexo [Mn(salen)Cl] (1x10 ⁻³ mol dm ⁻³), em acetonitrila, após adição de 250 µL da solução de TCCA (1x10 ⁻² mol dm ⁻³), resultando na proporção [Mn(salen)Cl]:TCCA de 1:5 (solução marrom escura). A solução marrom escura foi diluída até um fator de diluição de 1:8 (linha verde). (A)	

solução marrom escura; (B) solução verde clara. A solução verde clara foi diluída até um fator de 1:4 (linha azul).	137
Figura 56 – Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, em acetonitrila, após adição de sucessivas alíquotas de 10 μL da solução de TCCA ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). A proporção final de $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]:\text{TCCA}$ foi de 1:2.	138
Figura 57 – Proposta de mecanismo de cloração do cicloexano e metilcicloexano, usando o TCCA (agente de cloração) e $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ (catalisador).	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação do desempenho dos reagentes NCS e TCCA, em reações de N-cloração de lactamas azaesteróides.	27
Tabela 2 – Rendimentos dos dihaloalcanos vicinais obtidos na presença dos ácidos trihaloisocianúricos (TCCA ou TBCA), a 25 °C.	30
Tabela 3 – Cloração seletiva da ligação C-H alifática de diversos hidrocarbonetos com uma N-cloroamida.	37
Tabela 4 – Halogenação dos cicloalcanos.	38
Tabela 5 – Halogenação do adamantano.	38
Tabela 6 – Cloração de hidrocarbonetos saturados com e sem ácido acético.	42
Tabela 7 – Cloração do cicloexano, n-hexano, adamantano, com TCCA e [Cu(BPHA)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ , a 25 e 50 °C, por 24 h.	47
Tabela 8 – Cloração da ligação C-H benzílica catalisada por Mn(salen)Cl.	52
Tabela 9 – Dados experimentais referentes às sínteses dos ligantes.	70
Tabela 10 – Dados experimentais referentes as sínteses dos complexos de manganês e cobalto.	73
Tabela 11 – Concentrações utilizadas na construção da curva analítica para a quantificação do clorocicloexano.	74
Tabela 12 – Condições cromatográficas utilizadas para a análise e quantificação dos produtos obtidos nas reações de cloração do cicloexano e metilcicloexano.	75
Tabela 13 – Condições cromatográficas utilizadas para a analítica e quantificação dos produtos obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (DFS), dibenzotiofeno (DBT) e tioanisol (TIO).	77
Tabela 14 - Principais absorções observadas no espectro no infravermelho dos ligantes H ₂ LH ₄ , H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ , H ₂ LT ₄ , H ₂ salen e H ₂ salan, com suas respectivas atribuições.	83
Tabela 15 – Dados de RMN ¹ H (400 e 200 MHz) dos ligantes H ₂ LH ₄ , H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ e H ₂ LT ₄ obtidos em CDCl ₃	86
Tabela 16 - Dados de RMN ¹ H (400 MHz) dos ligantes H ₂ salen e H ₂ salan obtidos em CDCl ₃	88
Tabela 17 – Principais absorções observadas no espectro de infravermelho dos complexos, com suas respectivas atribuições.	92

Tabela 18 – Principais absorções observadas no espectro de infravermelho dos complexos, com suas respectivas atribuições.	95
Tabela 19 – Resultados da análise elementar de CHN e condutivimetria dos complexos.....	96
Tabela 20 – Dados da perda de massa (%) obtidos por TGA.	101
Tabela 21 – Dados de espectroscopia eletrônica e eletroquímicos dos compostos de manganês.	108
Tabela 22 – Dados espectrais eletrônicos e eletroquímicos dos compostos de cobalto.	109
Tabela 23 – Resultados do rendimento da reação de cloração do cicloexano...	111
Tabela 24 – Resultados dos rendimentos da reação de cloração do metilcicloexano.	117
Tabela 25 – Resultados do percentual de produtos (1-cloro-4-metilcicloexano, 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno) formados na reação de cloração do metilcicloexano.	118
Tabela 26 – Resultados obtidos na oxidação do difenilsulfeto com os catalisadores [Mn(LM ₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).	128
Tabela 27 – Resultados obtidos na oxidação do dibenzotiofeno com os catalisadores [Mn(LM ₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).	131
Tabela 28 – Resultados obtidos na oxidação do tioanisol com os catalisadores [Mn(LM ₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).	134
Tabela 29 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	157
Tabela 30 – Resultados da ANOVA.....	157
Tabela 31 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre as temperaturas.	158
Tabela 32 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os compostos.....	158
Tabela 33 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes compostos.....	159
Tabela 34 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	160
Tabela 35 – Resultados da ANOVA.....	160
Tabela 36 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre as temperaturas.	160

Tabela 37 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.	161
Tabela 38 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	162
Tabela 39 – Resultados da ANOVA.....	162
Tabela 40 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	163
Tabela 41 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.	163
Tabela 42 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	164
Tabela 43 – Resultados da ANOVA.....	164
Tabela 44 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	165
Tabela 45 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.	165
Tabela 46 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA fator duplo.	166
Tabela 47 – Resultados da ANOVA.....	166
Tabela 48 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	166
Tabela 49 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA fator duplo.	167
Tabela 50 – Resultados da ANOVA.....	167
Tabela 51 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	167
Tabela 52 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	168
Tabela 53 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	169
Tabela 54 – Resultados da ANOVA.....	170
Tabela 55 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	170
Tabela 56 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.	170
Tabela 57 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.	171
Tabela 58 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	172
Tabela 59 – Resultados da ANOVA.....	173

Tabela 60 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	173
Tabela 61 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.	173
Tabela 62 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.	174
Tabela 63 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	175
Tabela 64 – Resultados da ANOVA.	176
Tabela 65 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.	176
Tabela 66 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.	177
Tabela 67 – Resultados da ANOVA.	178
Tabela 68 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.	178
Tabela 69 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.	178

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ν – modo vibracional de estiramento da região do infravermelho

δ – deslocamento químico (RMN)

λ – comprimento de onda (nm)

H₂LH₄ – 2,2'-((1,4-diazepano-1,4-diil)bis(metileno))difenol

H₂LM₄ – 6,6'-((1,4-diazepano-1,4-diil)bis(metileno))bis(2,4-dimetilfenol)

H₂LM₂T₂ – 6,6'-((1,4-diazepano-1,4-diil)bis(metileno))bis(4-(terc-butil)-2-metilfenol)

H₂LT₄ – 6,6'-((1,4-diazepano-1,4-diil)bis(metileno))bis(2,4-di-terc-butilfenol)

H₂salen – *N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina

H₂salan – *N,N'*-bis(2-hidroxibenzil)etilenodiamina

MeCN – acetonitrila

MeOH – metanol

EtOAc – acetato de etila

DMSO – dimetilsulfóxido

TCCA – ácido tricloroisocianúrico

ppm – partes por milhão

J – constante de acoplamento magnético

s – simpleto

d – duplete

dd – duplo duplete

t – tripleto

m – multiplete

ml – multiplete largo

RMN de ¹H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

EPR – ressonância paramagnética eletrônica

GC-MS – cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massas

NIST - *national institute of standards and technology*

TON – número de turnover

TOF – frequência de turnover

TMS – tetrametilsilano

DFS – difenil sulfeto

DBT – dibenzotiofeno

TIO – tioanisol

DFSO – difenil sulfóxido
DFSO₂ – difenil sulfona
DBTCI – (cloro)dibenzotiofeno
DBTO – dibenzotiofeno-5-óxido
DBTCI₂ – (dicloro)dibenzotiofeno
MFSO – metilfenilsulfóxido
MFSCI – sulfeto de clorometilfenil
MM – massa molar
TCIL – transferência de carga intraligante
TCLM – transferência de carga ligante metal
IV – infravermelho
PF – ponto de fusão
UV-Vis – espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível
VC – voltametria cíclica
ENH – eletrodo normal de hidrogênio
E_{pa} – potencial de pico anódico
E_{pc} – potencial de pico catódico
ΔE_p – diferença dos potenciais de pico
E_{1/2} – potencial de meia onda
Fc/Fc⁺ - par redox ferroceno/ferrocínio
TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
ε – coeficiente de absorvidade
TGA – análise termogravimétrica
TG – termogravimetria
DTG – termogravimetria derivada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Química do manganês	20
2.2	Química do cobalto	21
2.3	Metaloenzimas e a funcionalização de hidrocarbonetos	21
2.4	Ácido tricloroisocianúrico (TCCA)	25
2.5	Funcionalização de hidrocarbonetos saturados	34
2.6	Oxidação de compostos sulfurados	58
3	OBJETIVOS	63
3.1	Objetivo geral	63
3.2	Objetivos específicos	63
4	METODOLOGIA	64
4.1	Sínteses	64
4.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	64
4.3	Determinação do ponto de fusão (PF)	64
4.4	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	64
4.5	Análise termogravimétrica (TGA)	64
4.6	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	65
4.7	Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)	65
4.8	Condutivimetria	65
4.9	Eletroquímica	65
4.10	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	66
4.11	Cromatografia gasosa (GC)	66
4.12	Sínteses orgânicas	66

4.13	Síntese do ligante H ₂ LH ₄	67
4.14	Sínteses dos ligantes H ₂ LM ₄ , H ₂ LM ₂ T ₂ e H ₂ LT ₄	68
4.15	Síntese do ligante H ₂ salen	68
4.16	Síntese do ligante H ₂ salan	69
4.17	Sínteses inorgânicas	71
4.18	Avaliação da atividade catalítica	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1	Caracterização dos ligantes	80
5.2	Caracterização dos complexos	88
5.3	Análise termogravimétrica	99
5.4	Espectroscopia eletrônica	102
5.5	Eletroquímica	105
5.6	Atividade catalítica	110
5.6.1	Oxidação de hidrocarbonetos saturados	110
5.6.2	Oxidação de sulfetos	122
5.7	Proposta de mecanismo	135
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	140
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	APÊNDICE	157
	Apêndice A – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de cloração do cicloexano, utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 24 h, sob agitação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador.	157
	Apêndice B – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de cloração do metilcicloexano, utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 24 h, sob agitação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador.	160

Apêndice C – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (DFS), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DFS:TCCA:catalisador..... 166

Apêndice D – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do dibenzotiofeno (DBT), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DBT:TCCA:catalisador. 169

Apêndice E – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do tioanisol (TIO), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DBT:TCCA:catalisador. 175

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos saturados são os principais constituintes do óleo e do gás natural, sendo considerados matérias-primas essenciais para a indústria química. No entanto, a ativação da ligação C-H desses compostos de forma controlada, eficiente e seletiva é um grande desafio no contexto científico-tecnológico e, assim, novas rotas sintéticas para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como os álcoois, as cetonas, os ácidos e os peróxidos, são necessárias (FAWCETT et al., 2021; GUNAY; THEOPOLD, 2010; SHILOV; SHUL'PIN, 1997). A dificuldade encontrada deve-se ao fato da ligação carbono-hidrogênio ser pouco polarizada, termodinamicamente estável e cineticamente inerte, fazendo com que a funcionalização de tais ligações de forma seletiva esteja entre os dez maiores desafios da química moderna (PANOV, 2000; RODUNER et al., 2013; XUERE; DZIERZAK; RAJA, 2012).

Um dos principais hidrocarbonetos saturados encontrado no gás natural é o metano. Ele caracteriza-se como um composto importante no portfólio global de energia, sendo que 90% da sua utilização é como combustível e apenas 10% é empregada na produção de produtos químicos (KIM et al., 2018; LEE; DEMPSEY, 2017). Por outro lado, o desenvolvimento de processos químicos que promovam a sua funcionalização seletiva poderia resultar em moléculas com maior valor agregado, como o clorometano (BILKE et al., 2019) e o metanol (SUSHKEVICH et al., 2021).

Um exemplo de funcionalização de hidrocarbonetos saturados de grande relevância é a conversão do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona (óleo KA). Estes são os precursores para o ácido adípico e a caprolactama, os quais são monômeros empregados na produção de poliamidas (nylon-6 e 6,6) para as indústrias têxteis e de plásticos (KUZNETSOV; POMBEIRO, 2021; YUAN et al., 2004).

Na natureza, a funcionalização das ligações C-H dos alcanos saturados ocorre de forma altamente seletiva por processos enzimáticos. Neste contexto existem diversas enzimas que possuem metal no sítio ativo (metaloenzimas) capazes de promoverem esta transformação. Um dos exemplos é a metano monooxigenase (MMO), a qual promove a oxidação do metano em metanol (BOLLINGER; BRODERICK, 2009; LIPSCOMB, 1994; SHARMA et al., 2020). Pode-se citar também as enzimas da família do citocromo, as quais catalisam diversas oxidações de alcanos lineares (PETERS et al., 2003; ZHUK et al., 2015). Além dessas enzimas que promovem a inserção de átomos de oxigênio em moléculas orgânicas e pertencem a

classe das óxido-redutases, existem as halogenases e as haloperoxidases, as quais promovem a inserção de haletos em moléculas orgânicas e se diferenciam no processo de halogenação quanto a utilização de oxigênio molecular e de peróxido de hidrogênio, respectivamente. As halogenases utilizam o oxigênio molecular, enquanto as haloperoxidases utilizam o peróxido de hidrogênio para promover a formação de ácidos hipo-halosos para atuar sobre o substrato e formar os haloalcanos (SCHNEPEL; SEWALD, 2017; TIMMINS; VISSER, 2018).

Em contraste aos hidrocarbonetos saturados, os haloalcanos são moléculas, que podem ser modificadas facilmente, podendo ser o produto de partida para a obtenção de álcoois, alquilaminas, alquilnitrilas, alquiltióis, éteres, alcinos superiores, entre outros (LIN; AMRUTE; PÉREZ-RAMÍREZ, 2017). Por exemplo, o clorocicloexano é um composto essencial para as indústrias de borracha, de fármacos e de inseticidas, atuando como um intermediário chave para a síntese da *N*-cicloexiltioftalimida, do triexafenidil e da azaciclolina (WU et al., 2014). A importância dos haloalcanos também é observada na natureza, tendo em vista que existem milhares de moléculas naturais contendo ligação C-X (X = halogênio) que apresentam atividade biológica. Desta forma, o desenvolvimento de metodologias eficientes e ambientalmente amigáveis para a halogenação é de grande relevância para a preparação desses compostos (FAWCETT et al., 2021).

Em relação aos hidrocarbonetos clorados, os mesmos são preparados industrialmente a partir da cloração de alcanos por cloro molecular (WU et al., 2014), que é um oxidante forte, tóxico, corrosivo e explosivo, o que dificulta sua manipulação e operação. Além disso, este processo apresenta baixa seletividade para a monocloração e gera um ácido forte, o ácido clorídrico, como subproduto (DING et al., 2011), não atendendo às diretrizes da química verde (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

Recentemente, utilizou-se o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente oxidante em reações de cloração de alcanos, sendo mais versátil do que o cloro molecular. O TCCA é um composto sólido, estável e de alta eficiência atômica, podendo transferir até três átomos de cloro para o substrato, ou seja, aproximadamente 45,5% de sua massa. Aliás, por ser um agente sanitizante empregado no tratamento de água de piscinas, em lavanderias e em indústrias de alimentos (MENDONÇA; MATTOS, 2013; TILSTAM; WEINMANN, 2002), é produzido em escala comercial, sendo encontrado com facilidade em lojas de produtos de

piscina. Após se decompor, o TCCA forma o ácido cianúrico como subproduto, que geralmente precipita em solventes orgânicos, podendo ser facilmente separado por filtração e reutilizado para produzir mais TCCA (TOZETTI et al., 2007). Isto torna o processo menos dispendioso e com menor geração de resíduos, o que atende às diretrizes da química verde.

Neste trabalho, inspirados no modo de ação das halogenases/haloperoxidasas e visando desenvolver um processo que atenda diversas premissas da química verde, propõem-se a investigação da atividade catalíticas de compostos de coordenação de manganês e cobalto em reações de cloração de hidrocarbonetos saturados e oxidação de compostos sulfurados, utilizando TCCA como agente oxidante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Química do manganês

O manganês pertence ao grupo 7 da tabela periódica, apresentando-se na forma de um único isótopo, o ^{55}Mn . É o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre. Ocorre na natureza na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos que formam mais de uma centena de minerais, mas poucos são utilizados para a obtenção do elemento, sendo o óxido de manganês(IV) (MnO_2) o mais importante para essa finalidade (AFONSO, 2019; CARNEY; DILLON; THOMAS, 2016; ROCHA; AFONSO, 2012).

Em 2017, estimou-se as reservas mundiais de manganês em torno de 842,5 milhões de toneladas (Mt) de minério. O Brasil, com 272 Mt (32,3%); África do Sul, com 200 Mt (23,7%); Ucrânia, com 140 Mt (16,6%); Austrália, com 97 Mt (10,8%); Índia, com 52 Mt (6,2%); China, com 43 Mt (5,1%); Gabão, com 24 Mt e Gana, com 12 Mt (1,4%). Estes países correspondem a cerca de 98,8% da reserva mundial. A produção mundial de manganês em 2017, foi estimada em 16,1 Mt em metal contido, o que representa um aumento de 2,3% em relação ao ano anterior (15,78 Mt). A África do Sul lidera com 32,83%. O Brasil, na quinta posição, com 8,32%, tem as maiores reservas em Minas Gerais, com 181,2 Mt, seguido do Pará, com 69,3 Mt e Mato Grosso do Sul, com 7,5 Mt. Estes estados correspondem a 98,2% das reservas nacionais (COSTA; SILVA; SILVA, 2018).

A cor característica deste metal é cinza escuro, ele é duro e quebradiço. Além disso, é bastante reativo. Por exemplo, na forma de pó reage lentamente com o oxigênio atmosférico, sofrendo a oxidação. Já na forma maciça, o manganês reage com o O_2 somente quando aquecido. Oxida-se lentamente em água a 25 °C e mais rapidamente quando aquecido, sendo facilmente dissolvido em soluções diluídas de ácidos, gerando o íon Mn^{2+} . A química do manganês é bastante rica por ser um elemento que permite 11 estados de oxidação, de -3 a +7. O mais estável é o +2 (Mn^{2+}), já que ele possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, tendo em vista que a remoção dos elétrons do orbital 4s origina um íon com configuração final d^5 , de simetria esférica, de grande estabilidade (ROCHA; AFONSO, 2012).

A química biológica do manganês está associada aos processos fotossintéticos de produção de O_2 , que ocorre por um composto tetranuclear de Mn, no fotossistema II (JUNGE, 2019), nos processos de proteção contra o estresse oxidativo,

exemplificado pelas enzimas superóxido dismutase de manganês (Mn-SOD) e a manganês catalase (Mn-CAT), que são responsáveis por catalisar as reações de desproporcionamento de superóxidos (O_2^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (WANG et al., 2018) e em reações de hidrólise (ZHANG et al., 2022), exemplificado pelas enzimas fosfatases (AOKI et al., 2021; SUGIURA et al., 1981).

2.2 Química do cobalto

O cobalto constitui aproximadamente 0,0001% da crosta terrestre, podendo ser encontrado na forma de arsenietos, sulfetos e óxidos. Por exemplo, a esmaltita ($CoAs_2$) e shutterudita ($(Co,Ni)As_3$), contém cerca de 28% e 21% de cobalto, respectivamente. Os óxidos incluem asbolita e heterogenita. Apresenta número atômico igual a 27, com configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$). O cobalto é mais resistente ao ataque de ácidos minerais do que o ferro, o que se deve ao seu potencial padrão de redução Co^{2+}/Co de -0,27 V, enquanto o do Fe^{2+}/Fe é de -0,44 V. Os principais estados de oxidação do cobalto são +2 e +3 (NICHOLLS, 1975).

A presença de cobalto em moléculas de relevância biológica é exemplificada pela vitamina B_{12} , a qual contém Co^{3+} , com estrutura molecular semelhante a porfirina, mas se difere por ter quatro anéis de pirrolina em vez de quatro anéis de pirrol. O cobalto está coordenado por cinco átomos de nitrogênio (quatro das pirrolinas e um do anel benzimidazol) e um átomo de carbono (grupo cianeto), que pode ser substituído por outros ânions. Por exemplo, a vitamina B_{12a} é hidroxocobalamina e a vitamina B_{12c} é nitritocobalamina (OSMAN et al., 2021).

Destaca-se, ainda, que os compostos de cobalto também possuem efeitos sinérgicos em certos antibióticos, como a penicilina. No tratamento da mastite (uma inflamação do úbere em bovinos), adiciona-se o cobalto à penicilina, já que se for ministrada em grande quantidade sozinha pode resultar na presença deste antibiótico no leite (CHENG; HAN, 2020).

2.3 Metaloenzimas e a funcionalização de hidrocarbonetos

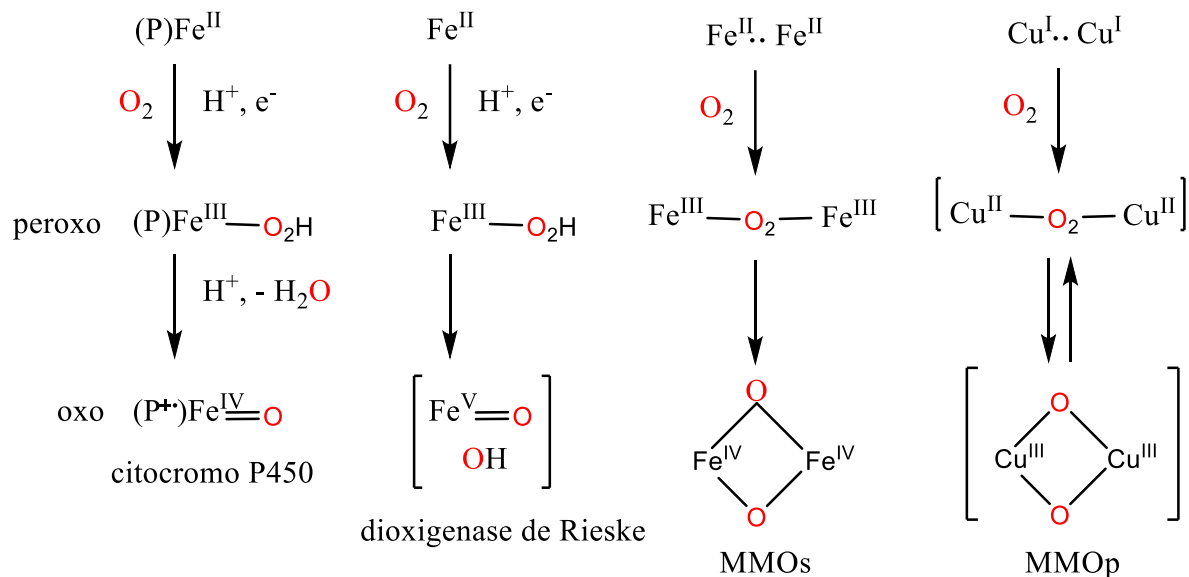
Um enfoque pouco explorado do ponto de vista industrial, porém, muito promissor, é que a natureza desenvolveu excelentes estratégias para a funcionalização seletiva de hidrocarbonetos sob condições amenas. Essas transformações ocorrem por meio das metaloenzimas, um amplo grupo de enzimas que utilizam um cátion metálico como cofator do sítio ativo da enzima, que são

capazes de ativar pequenas moléculas (oxigênio molecular, haletos) e catalisar reações de oxidação de vários hidrocarbonetos com excelente régio-, quimio- e estereosseletividade (CONLEY et al., 2006; ZHUK et al., 2015).

Neste contexto, as metaloenzimas mais estudadas até o momento são os citocromos P450, que possuem em sua estrutura um sítio ativo que consiste em um cofator ferro-porfirina ligado ao esqueleto da proteína através da coordenação de uma cisteína em uma das posições axiais do metal, deixando o outro sítio axial livre para a ligação e ativação da molécula de oxigênio. O mecanismo de reação envolve a coordenação do oxigênio ao centro de ferro reduzido (Fe(II)), seguido por sua redução progressiva às formas superóxido e peróxido. Por último, a ligação O-O sofre clivagem heterolítica para formar uma espécie oxoferro(IV)-(radical porfirina)-cisteína, responsável pela oxidação do substrato (MUNZ; STRASSNER, 2015; OLOO; QUE, 2013; SHARMA et al., 2020).

Existem também metaloenzimas do tipo não-heme que possuem sítios ativos de ferro ou cobre que promovem a oxidação de hidrocarbonetos. A metano monooxigenase solúvel (MMOs) é uma oxigenase binuclear de ferro não-heme que promove a oxidação do metano em metanol. As dioxigenases de Rieske possuem um sítio ativo mononuclear de ferro e são responsáveis por catalisar a cis-di-hidroilação das ligações duplas dos arenos. Já a metano monooxigenase particulada (MMO_p) possui cobre no seu sítio ativo e de forma semelhante a MMO_s realiza a transformação do metano em metanol. Na Figura 1 é mostrada a comparação dos mecanismos de ativação do oxigênio molecular pelo citocromo P450, pelas dioxigenases de Rieske, pela metanomonooxigenase (MMO) e pela metanomonooxigenase particulada (MMO_p) (OLOO; QUE, 2013; SHARMA et al., 2020; WANG et al., 2017b).

Figura 1 – Esquema com os mecanismos de ativação do dióxigênio por diferentes metaloenzimas.



Além das oxirredutases acima citadas que promovem a hidroxilação de moléculas orgânicas, existem outras que promovem a halogenação de substratos orgânicos, denominadas de halogenases e haloperoxidases.

As halogenases são capazes de incorporar átomos de halogênio (fluoreto, cloreto, brometo, iodeto) no substrato e são encontradas em vários organismos marinhos ou terrestre. As halogenases de origem marinha normalmente usam brometo como fonte de halogênio, enquanto as de origem terrestres usam cloreto (TIMMINS; VISSER, 2018).

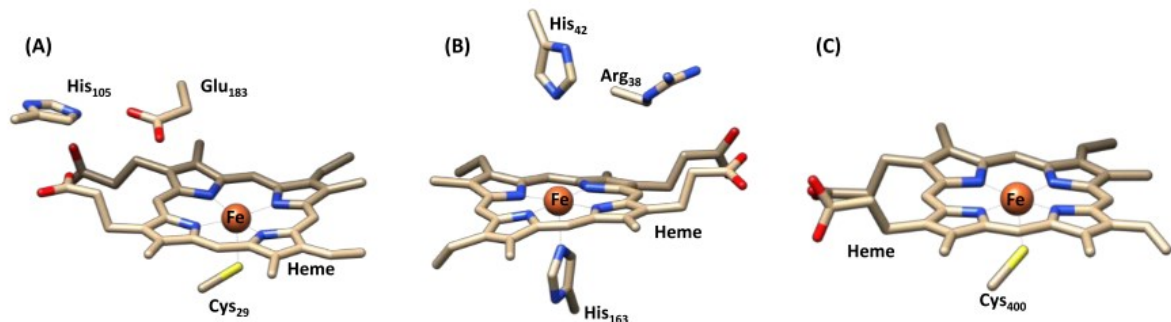
A primeira halogenase identificada foi isolada do fungo *caldariomyces fumago* em 1966, o qual produz a caldariomicina. Em seguida, várias outras halogenases foram descobertas e são classificadas em quatro tipos principais: (i) haloperoxidases (HPO), (ii) halogenases dependentes de $Fe(II)\alpha$ -cetoglutarato não heme, (iii) halogenases dependentes de S-adenosil-L-metionina (SAM), (iv) halogenases dependentes de flavina (FDHs) (ZENG; ZHAN, 2019).

A halogenação das ligações C-H alifáticas ocorre na presença destas enzimas, que são divididas em três categorias: haloperoxidases responsáveis por realizar a ativação eletrofílica de um alceno ou seu equivalente por um íon halônio (X^+) doador; halogenases dependentes de S-adenosil-L-metionina que fornecem ambiente nucleofílico em centro de carbono eletrofílico com um ânion haleto (X^-); halogenases

dependentes de ferro- α -cetoglutarato não heme que fornecem a ligação C-X alifática com um equivalente de radical halogênio (X·) (LIU, 2018).

A caldariomicina é um produto natural halogenado, produzido pelo fungo *caldariomyces fumago*. É formada numa reação catalisada por uma cloroperoxidase, que catalisa a oxidação dos íons haletos na presença de peróxido de hidrogênio, gerando ácidos hipohalosos livres (SUNDARAMOORTHY; TERNER; POULOS, 1995). Estruturalmente, a cloroperoxidase apresenta semelhanças com as enzimas do citocromo P450 (BADYAL et al., 2006) e peroxidases (LI; POULOS, 1997), conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Comparação dos sítios ativos nas enzimas (A) cloroperoxidase, (B) peroxidase, (C) citocromo P450.



Nas enzimas do citocromo P450 (C), o grupo heme se liga a proteína pela cisteína (Cys₄₀₀) proximal e o substrato se liga ao local distal. Já nas enzimas heme peroxidases (B), observa-se que o ligante proximal é uma histidina (His₁₆₃) e o substrato se alinha com os resíduos polares (histidina-His₄₂ e arginina-Arg₃₈). Em contraste, na cloroperoxidase (A) há uma cisteína (Cys₂₉) ligada em posição axial e no sítio distal a histidina e a arginina estão ausentes, sendo estas posições ocupadas por um ácido glutâmico (Glu₁₈₃). A presença de um cisteinato axial versus histidina modifica as propriedades químicas do grupo heme, uma vez que o cisteinato é aniônico e a histidina é neutra. O cisteinato é uma base de Lewis mais forte, doando densidade eletrônica de forma mais eficiente, o que influencia no potencial de redução e na velocidade com que reage com os substratos. Portanto, as enzimas do citocromo P450 e as cloroperoxidases tem um potencial de redução muito menor do que as peroxidases e reagem mais rapidamente com os substratos (TIMMINS; VISSER, 2018; VISSER; NAM, 2010).

As haloperoxidases dependentes de vanádio (V-HPOs) pertencem a outro grupo de metaloenzimas que atuam por meio da formação de ácidos hipohalosos. A maioria delas estão presentes em algas marinhas e usa o brometo como agente halogenante. Elas apresentam um sítio ativo mononuclear de V^{5+} , em que o vanádio se encontra na forma de vanadato (VO_4). A interação do átomo de vanádio com a cadeia proteica ocorre por meio da coordenação a uma histidina. Propõe-se que o peróxido de hidrogênio se coordena de forma bidentada ao vanádio, ocasionando o enfraquecimento de sua ligação O-O, que permite a interação com o haleto, com subsequente clivagem do peróxido de hidrogênio e formação do ácido hipohaloso correspondente (TIMMINS; VISSER, 2018; ZENG; ZHAN, 2019).

Embora atualmente não haja relatos confirmando da presença de manganês nos sítios ativos de metaloenzimas que promovem a hidroxilação ou halogenação de hidrocarbonetos saturados, ele foi identificado em sítios ativos de enzimas que catalisam a oxigenação de outros grupos funcionais. Por exemplo, a clorocatecol 1,2-dioxigenase de *rhodococcus erythropolis* 1CP contém dois centros metálicos (ferro e manganês) e promove a oxidação de vários catecóis, contribuindo para a biodegradação da lignina. Além disso, o manganês peroxidase, que contém exclusivamente manganês, também participa desse processo de degradação da lignina (SHILOV; SHUL'PIN, 1997; SOLYANIKOVA et al., 2019).

Outas enzimas responsáveis pela inserção de um grupo hidroxila em alcanos são as oxigenases não dependentes do grupo heme, que incluem a xantina oxidase e aldeído oxidase dependentes de flavina-molibdênio-cobalto (FETZNER, 2000; GUENGERICH; YOSHIMOTO, 2018).

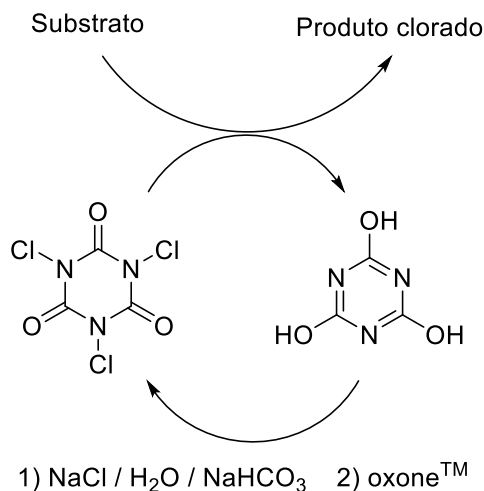
2.4 Ácido tricloroisocianúrico (TCCA)

O ácido tricloroisocianúrico (TCCA) ou 1,3,5-tricloro-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, foi sintetizado pela primeira vez em 1902 a partir da reação do sal de potássio do ácido cianúrico com cloro gasoso. A sua produção mundial aumentou consideravelmente, uma vez que ele é usado como desinfetante de piscinas, na limpeza e esterilização de banheiros e uso geral em lavanderias (KOLVARI et al., 2007).

O TCCA é um reagente que apresenta diversas vantagens do ponto de vista da química verde. Além de ser uma excelente fonte de cloro com alta eficiência atômica, é um reagente menos perigoso do que o cloro molecular, de fácil manipulação já que

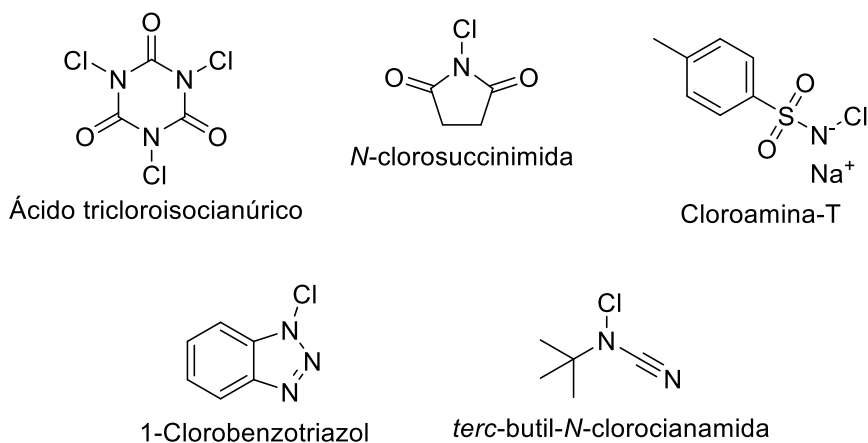
é um sólido e o seu subproduto (ácido cianúrico) geralmente precipita em solventes orgânicos e pode ser reutilizado para produzir mais TCCA através de um processo utilizando NaCl e oxone™ (monopersulfato de potássio) (TOZETTI et al., 2007), o que o torna muito relevante do ponto de vista da química verde (Figura 3).

Figura 3 – Esquema de reutilização do ácido cianúrico para produzir TCCA.



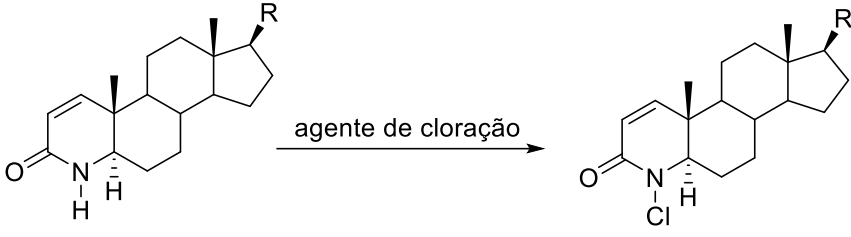
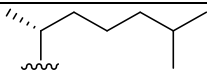
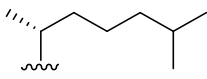
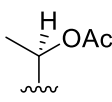
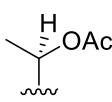
Comparado com outras cloroaminas, tais como a cloramina-T, 1-clorobenzotriazol, *tert*-butil-*N*-clorocianamida, o TCCA apresenta mais átomos de cloro em sua estrutura (GASPA et al., 2019; TILSTAM; WEINMANN, 2002; VEISI; GHORBANI-VAGHEI; ZOLFIGOL, 2011), Figura 4.

Figura 4 – Estrutura molecular de algumas N-cloroamidas usada na funcionalização de hidrocarbonetos.



Foi realizada a comparação do desempenho dos agentes de cloração *N*-clorossuccinimida (NSC) e TCCA, em relação ao rendimentos e tempos reacionais das reações de *N*-cloração de lactamas azaesteróides (BACK et al., 1991; GASPA et al., 2019), Tabela 1. Observou-se que mesmo empregado em uma razão molar menor, o TCCA foi significativamente mais eficiente do que a NSC. Vale ressaltar, ainda, que a *N*-clorossuccinimida é termicamente instável, podendo explodir em altas temperaturas.

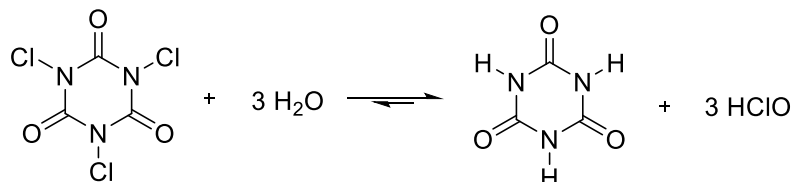
Tabela 1 – Comparação do desempenho dos reagentes NCS e TCCA, em reações de *N*-cloração de lactamas azaesteróides.

			
R	Agente de cloração (equiv. molar)	Tempo	Rend. (%)
	NSC (5,2)	12 h	85
	TCCA (0,5)	2 h	99
OAc	NCS (5,5)	18 h	80
OAc	TCCA (0,74)	30 min	100
	NCS (6,1)	16 h	78
	TCCA (0,5)	45 min	97

Além de sua eficiência atômica, o TCCA apresenta alta solubilidade em diversos solventes orgânicos (acetonitrila, acetona, acetato de etila, tolueno, cicloexano, etc.) e água. O TCCA atua como agente de oxidação e cloração pelo produto formado da sua hidrólise, o ácido hipocloroso (HClO), responsável pela liberação do cloro ativo (Figura 5) (COMBE et al., 2017b; CUNHA et al., 2006), por gerar radicais cloro, que são formados na clivagem homolítica das ligações N-Cl

(GASPA et al., 2019; SU et al., 2019) ou pela formação do íon halônio (Cl^+) (DE ANDRADE; DE MATTOS, 2016; SU et al., 2019).

Figura 5 – Esquema ilustrando a hidrólise do TCCA para produzir o ácido hipocloroso.



Em síntese orgânica, o TCCA foi empregado pela primeira vez em 1942 por Ziegler e colaboradores, para a cloração de alcenos. Os autores relataram uma reação muito exotérmica com o cicloexeno, gerando uma mistura de produtos, na qual o 3-clorocicloexeno foi o produto principal, com 29% de rendimento (TILSTAM e WEINMANN, 2002).

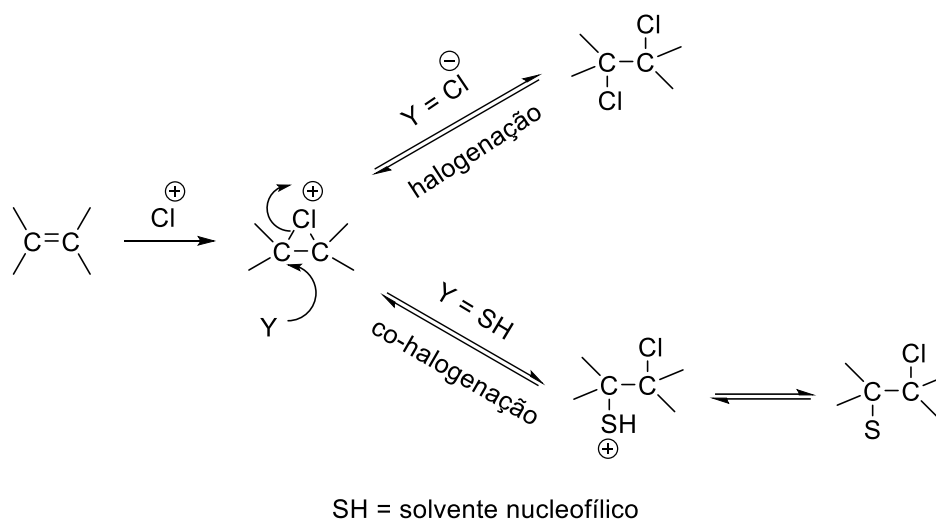
Em 1992, Hiegel e Nalbandy desenvolveram um método eficiente para a conversão de álcoois secundários em cetonas, onde uma solução de TCCA em acetona, na presença de base (piridina), a temperatura ambiente, levou a oxidação de uma variedade de álcoois secundários.

Diante do excelente potencial sintético do TCCA, muitos estudos foram realizados visando a halogenação de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos. Por exemplo, diversos alcenos (cicloexeno, estireno, α -metilestireno e 1-octeno) foram estudados frente a cloração com o TCCA (fonte de cloro) em *N,N*-dimetilformamida (DMF, solvente) por 1,5 h em temperatura ambiente. Foram obtidos β -clorocompostos com rendimentos de 49-80%. O meio reacional foi constituído de substrato (5 mmol) em DMF (50 cm³) e TCCA (2,5 mmol) (SOUZA et al., 2007).

Outro processo em que o TCCA atuou de forma eficiente foi na formação de di-haloalcanos vicinais. O esquema reacional proposto inicia com a formação de um intermediário do íon halônio em ponte com uma carga positiva que é em seguida aberto pelo íon haleto (Figura 6). Se a halogenação ocorrer em um solvente nucleofílico (água, álcoois, ácidos carboxílicos, etc.) haverá uma competição entre o íon haleto e o solvente na abertura do intermediário do íon haleto, levando a formação de produtos co-halogenados. Dessa forma, os produtos co-halogenados de

cicloalcenos apresentará estereoespecificidade anti e dos alcenos não-simétricos acompanham a regra de Markovnikov (MENDONÇA; MATTOS, 2013).

Figura 6 – Esquema com o mecanismo de reação de cloração eletrofílica de alcenos.



Tozetti e colaboradores (2007), utilizaram dois ácidos tri-haloisocianúricos (tricloroisocianúrico, TCCA e tribromoisocianúrico, TBCA) para a di-halogenação vicinal de alcenos. O meio reacional composto de substrato (cicloexeno, 1-metilcicloexeno, α -metilestireno ou 1-octeno, 10 mmol) e o agente halogenante (TCCA ou TBCA, 3,4 mmol) com o haleto NaX (X = Cl, Br, 5 mmol) em acetona aquosa, a 25 °C, levou a formação dos di-haloalcanos correspondentes com rendimentos na faixa de 59-99%, baseado no substrato. Na tabela 2 é possível observar os dados obtidos em relação aos substratos analisados.

Tabela 2 – Rendimentos dos dihaloalcanos vicinais obtidos na presença dos ácidos trihaloisocianúricos (TCCA ou TBCA), a 25 °C.

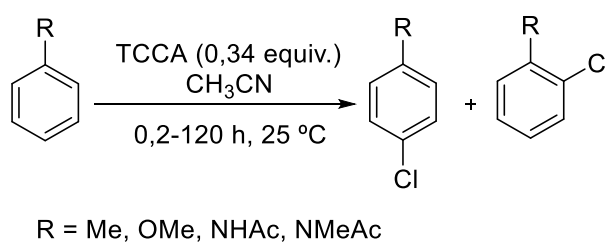
Reaction scheme: $\text{R}^1\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3 + \text{X-N}(\text{X})_2\text{C(=O)}_2\text{N}(\text{X})_2 \xrightarrow[\text{acetona/água, 25 °C}]{\text{NaX}} \text{R}^1\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{X})\text{R}^2$

R ¹	R ²	R ³	X	Tempo (h)	Rend. (%) ^a
-(CH ₂) ₄		H	Cl	5,0	76 ^b
-(CH ₂) ₄		H	Br	0,5	59 ^b
-(CH ₂) ₄		Me	Cl	1,5	93 ^b
-(CH ₂) ₄	H	Me	Br	0,5	72 ^b
Ph	H	H	Cl	1,7	99
Ph	H	H	Br	2,0	79
Ph	H	Me	Cl	0,5	89
Ph	H	Me	Br	1,5	59
-(CH ₂) ₆	H	H	Cl	2,7	99
-(CH ₂) ₆	H	H	Br	1,1	60

^acom base no substrato, ^bproduto com isomeria *trans*.

Em 2008, foi relatado o uso do TCCA em reações de substituição eletrofílica aromática. O TCCA dissolvido em acetonitrila apresentou excelente reatividade frente a cloração dos anéis aromáticos ricos em elétrons, levando a formação de produtos monoclorados com rendimentos entre 60-95%, com base no substrato (MENDONÇA; MATTOS, 2008), Figura 7.

Figura 7 – Esquema de cloração de arenos ricos em elétrons usando o TCCA em acetonitrila, a 25 °C.

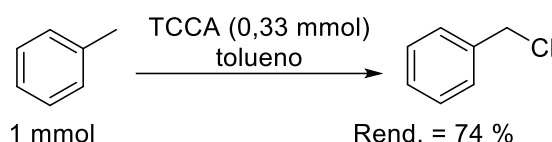


Em contrapartida, em reações de cloração de arenos não ativados, como o benzeno e naftaleno, é necessário o uso de ácidos para que ocorra a cloração pelo

TCCA. Estudos mecanísticos sugerem que no meio reacional contendo o TCCA em H_2SO_4 , ocorre a protonação do TCCA e a formação de uma espécie supereletrofílica monoprotonada. Essa espécie pode transferir eficientemente o Cl^+ eletrofílico para nucleófilos muito fracos, como o *m*-dinitrobenzeno (JUENGE; BEAL; DUNCAN, 1970; MENDONÇA et al., 2011).

Nesta mesma linha, Gaspa e colaboradores (2018) desenvolveram um método de cloração α -H de tolueno e aromáticos substituídos, utilizando exclusivamente o tolueno ou derivados de tolueno como reagente e solvente, o TCCA (agente de oxidação e cloração), sob irradiação de luz visível (luz solar ou led azul), Figura 8.

Figura 8 – Reação de α -cloração do tolueno por TCCA, sob luz visível.



Notavelmente, a obtenção de subprodutos decorrente da cloração do anel aromático não foi detectada. O mecanismo proposto indica uma reação radicalar (CANTILLO et al., 2014), onde a luz visível inicia a clivagem homolítica da ligação N-Cl do TCCA para formar o radical ácido dicloroisocianúrico **A** e o radical cloro **B**. Em seguida, o radical amidil **A** centrado em N abstrai um átomo de hidrogênio na posição benzílica do tolueno, gerando o radical benzílico **C**. O radical benzílico **C** e o radical cloro **B** reagem entre si formando o cloreto de benzila **D** (ZHANG; MUÑIZ, 2017), Figura 9.

Portanto, o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) se apresenta como um versátil e eficiente agente de oxidação e cloração de diversos compostos orgânicos insaturados, com excelentes seletividade e rendimento, em condições reacionais amenas, se destacando na busca pelo desenvolvimento de sistemas ambientalmente benignos.

2.5 Funcionalização de hidrocarbonetos saturados

Os hidrocarbonetos saturados são os principais constituintes do gás natural e do petróleo, porém existem poucos processos químicos para convertê-los em produtos mais valiosos que ocorram em condições brandas de temperatura e pressão. Eles também são chamados de parafina, que significa afinidade insuficiente, ou seja, os alcanos são relativamente inertes. Essa inércia química é decorrente das ligações fortes e localizadas entre os átomos que compõem suas ligações, de forma que as moléculas não possuem orbitais vazios de baixa energia ou orbitais preenchidos de alta energia que estariam aptos a participar das reações químicas, como ocorrem nos hidrocarbonetos insaturados, como os alcenos, os alcinos e hidrocarbonetos aromáticos (LABINGER; BERCAW, 2002; WANG et al., 2021).

A geração de energia constitui a utilização primária de alcanos derivados do petróleo. Cerca de 140 mil milhões de metros cúbicos de gás natural são queimados todos os anos, resultando na produção de dióxido de carbono (CO_2), que está implicado no agravamento do efeito de estufa, suscitando assim uma grande preocupação ecológica (CONLEY et al., 2006; MUNZ; STRASSNER, 2015).

As reações de oxidação de alcanos geralmente ocorrem em altas temperaturas, como na combustão, para gerar produtos termodinamicamente estáveis (dióxido de carbono e água), que não são interessantes do ponto de vista econômico, já que essa transformação usa o potencial energético desses compostos e não o seu potencial como precursores para produtos químicos de maior valor agregado. Alguns processos, como o craqueamento, a desidrogenação térmica e reações com espécies altamente reativas (superácidos ou radicais livres) conseguem ativar a ligação C-H de alcanos para gerar outras moléculas, porém exigem condições reacionais extremas e apresentam baixa seletividade (LABINGER; BERCAW, 2002; WANG et al., 2021).

A seletividade na funcionalização dos alcanos tem se mostrado um problema, já que a entalpia de dissociação da ligação C-H diminui à medida que os produtos são formados. Como o produto oxidado é mais reativo do que o substrato, a formação de subprodutos é um problema significativo (SCHWARTZ et al., 2018).

Desta forma, o desenvolvimento de métodos eficientes, seletivos e de alta conversão para a funcionalização de alcanos tem sido perseguido pela comunidade científica, principalmente no desenvolvimento de processos químicos que operam sob condições reacionais amenas, com oxidantes menos tóxicos e de alta eficiência atômica, fazendo com que o processo de funcionalização de tais ligações se adequem aos princípios da química verde (OLOO; QUE, 2013).

No que tange a funcionalização de hidrocarbonetos leves por compostos inorgânicos, recentemente foi relatado os primeiros exemplos de conversão direta do metano e etano em produtos aminados por ativação da ligação C-H. Os produtos foram obtidos com seletividades maiores do que 95% e rendimentos máximos de 65% com base no oxidante. O mecanismo proposto começa com a ativação eletrofílica da ligação C-H (CHA) seguida pela funcionalização metal-alquil (MRF) para produzir o alcano funcionalizado. Este estudo foi conduzido com o trifluorometanossulfonato de mercúrio(II) ($\text{Hg}(\text{NTf}_2)_2$) ou trifluoroacetato de tálio(III) ($\text{Tl}(\text{TFA})_3$), em triflimida (HNTf_2) (GUNSALUS et al., 2019).

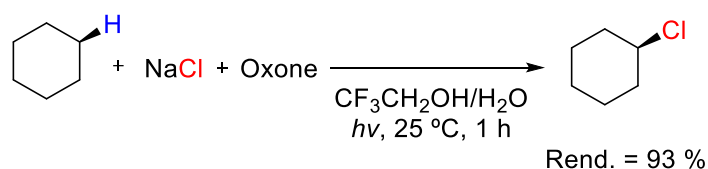
A conversão metano/clorometano também é de grande interesse acadêmico e industrial, pois o clorometano é um intermediário importante na produção de polímeros de silicone e de medicamentos, além de ser utilizado como solvente (BILKE et al., 2019; ZICHITTELLA et al., 2017). Neste sentido, a reação de cloração do gás metano foi alcançada empregando-se o CeO_2 como catalisador e o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente de cloração, a 112,5 °C, em 40 min. A seletividade conseguida para o clorometano foi próxima de 100%, entretanto o cloro máximo transferido para o metano foi limitado a 30% (BILKE et al., 2019).

Em 1994, Barton e colaboradores descobriram que o sistema GoAgg^{IV} ($\text{Fe}(\text{III})$, hidroperóxido de *tert*-butil (TBHP) em uma mistura de piridina e ácido acético) na presença de LiCl funcionalizou a ligação C-H dos cicloalcanos, especificamente do ciclopentano, cicloexano e cicloheptano, levando a formação dos cloretos de alquila correspondentes com uma eficiência entre 52-60% em relação ao oxidante (TBHP) (BARTON; BÉVIÈRE; CHAVASIRI, 1994). Kojima e colaboradores (1998), observaram que é necessário um oxidante extra quando o NaCl é usado como fonte de cloro para obter rendimentos expressivos. O uso do cloreto de tetraetilamônio ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) se mostrou uma opção viável, já que na reação de cloração do cicloexano, com o $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, *m*-clorobenzoato de etila, em acetonitrila, a 25 °C, levou a formação

do clorocicloexano com 33% de rendimento (5 min de reação), enquanto na presença do NaCl obteve-se apenas 17% de rendimento (22 h de reação).

Também já foi relatado que a monocloração do cicloexano pode ser alcançada utilizando o cloreto de sódio (fonte de cloro) e o hidrogenosulfato de peroximonosulfato de potássio (Oxone, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) como oxidante e luz visível, a 25 °C, em solução aquosa de 2,2,2-trifluoroetanol. Baseado nesse método, o meio reacional composto de cicloexano:NaCl:Oxone, na proporção de 5:1:0,8 equivalentes, gerou o clorocicloexano com rendimento de 93% baseado no oxidante, em apenas 1 h de reação, Figura 12 (ZHAO; LU, 2017).

Figura 12 – Esquema de cloração do cicloexano com NaCl/Oxone, irradiado por luz visível, a temperatura ambiente.



Uma outra forma de cloração de alcanos foi realizada na presença de uma *N*-cloroamida. A reação de cloração dos substratos (cicloexano, metilcicloexano, norbornano e adamantano) com *N*-(*terc*-butil)-*N*-cloro-3,5-*bis*(trifluorometil)benzamida, irradiada por luz, em meio basicado pela adição do Cs_2CO_3 , em benzeno, a 55 °C entre 1,5-4 h de reação, gerou mono- e dicloroalcanos com rendimentos de 54-74% para os produtos monoclorados, Tabela 3 (QUINN et al., 2016).

Tabela 3 – Cloração seletiva da ligação C-H alifática de diversos hidrocarbonetos com uma N-cloroamida.

Substrato	Produtos	Rend. ^a / Tempo	Seletividade (%)
Cicloexano ^b		71,6% / 1,5 h	mono:di 96,9:3,1
Metilcicloexano		74% ^c / 2 h	2°:3° 98,5:1,5
Norbornano		54% ^d / 4 h	exo:endo >99:1
Adamantano		69,3% ^e / 2 h	3°:2° 19:1 (proporção)

^arend. obtido por GC, ^b2% de diclorados, ^crend. total dos produtos clorados nos carbonos 2° e 3°, ^dexo-2-cloronorbornano.

Visando a halogenação seletiva direta de ligações C-H (sp³), Liu e colaboradores (2018), propuseram a utilização de um nano catalisador de Ag/AgX em solução aquosa de NaX/HX (agente halogenante) e cloreto ou brometo de tetrabutilamônio (n-Bu)₄NX (catalisador de transferência de fase), em que X = Cl ou Br, sob luz visível, a 25 °C entre 6-9 h de reação. Essa reação proporcionou produtos mono-halogenados com até 98% de seletividade e conversão máxima de 78%. Estudos mecanísticos apoiam a ideia de que a reação ocorre por um processo radicalar e é ativada pela irradiação de luz, uma vez que os elétrons da ligação AgCl são excitados dando origem a formação de radicais de cloro, resultando na reação de substituição. Neste estudo, foi realizado a cloração e bromação dos hidrocarbonetos

saturados (ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, adamantano), conforme mostrado nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Halogenação dos cicloalcanos.

N	X = Cl		X = Br	
	Conv. ^a (%)	Selet. ^b (%)	Conv. ^a (%)	Selet. ^b (%)
1	71	96	62	95
2	78	98	72	97
3	58	96	55	94
4	44	75	50	95

^aConversões baseadas em GC-MS, ^bSeletividades baseadas em ¹H NMR.

A conversão do adamantano foi de 76%, com uma proporção 1-cloroadamantano e 2-cloroadamantano de aproximadamente 4:3. Já a proporção dos produtos 1-bromoadamantano e 2-bromoadamantano foi de aproximadamente 95:5, com conversão total de 62%, Tabela 5.

Tabela 5 – Halogenação do adamantano.

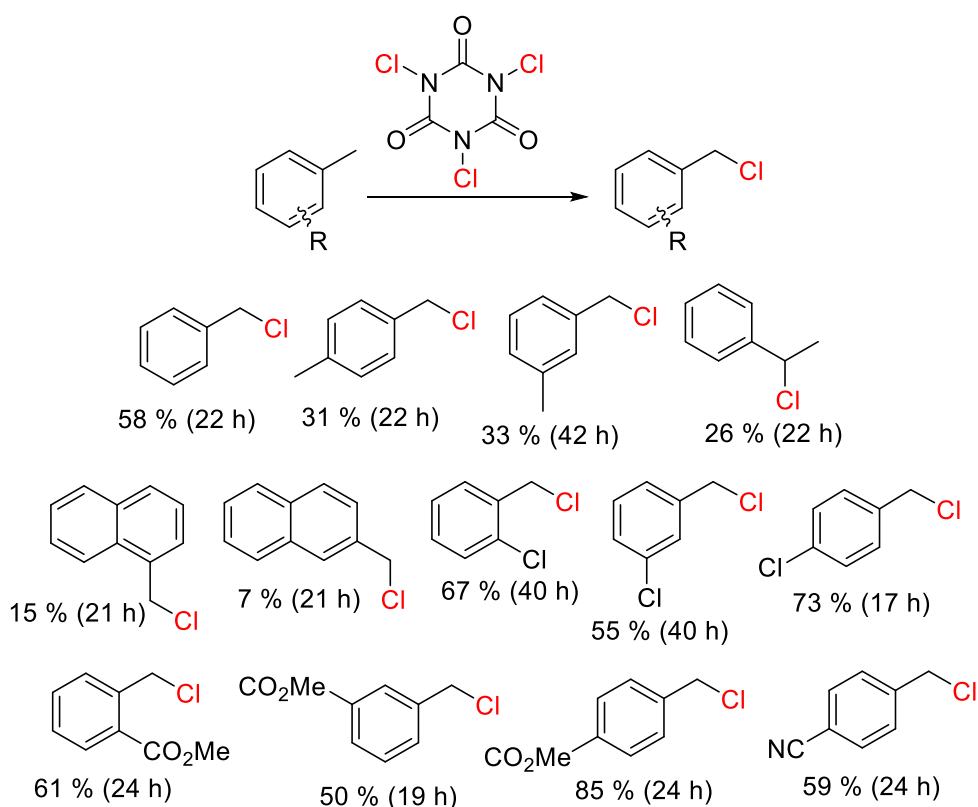
X	Conv. ^a (%)	Selet. ^a (%)	
		C3°	C2°
Cl	76	58	42
Br	62	95	5

^aDeterminado por GC-MS.

Combe e colaboradores (2017), usaram o TCCA como agente de cloração na reação de monocloração de hidrocarbonetos alifáticos e benzílicos. Para isso,

utilizou-se a *N*-hidroxilftalimida (NHPI) como iniciador radicalar, o TCCA (fonte de cloro) e o acetato de cobre(II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como catalisador, em diclorometano, a 25 °C entre 17-40 h (benzílicos) e na faixa de 30-40 °C entre 4-96 h (alifáticos), de acordo com dois métodos que se diferenciavam apenas na quantidade de matéria de substrato, oxidante e catalisador. No método de cloração de arenos foi adicionado o CBr_4 , que acabou reduzindo consideravelmente os tempos de reação devido à formação de radicais $\cdot\text{CBr}_3$. Os produtos monoclorados correspondentes obtidos no meio reacional contendo os arenos com grupos retiradores de elétrons apresentaram rendimentos de 50-85%, enquanto com grupos doadores de elétrons na faixa de 31-73% para os produtos monoclorados correspondentes. Já os substratos alifáticos cíclicos apresentaram rendimento de 24-38%, enquanto os acíclicos ficaram entre 4-13%, conforme apresentado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Cloração da cadeia lateral de vários derivados do tolueno.

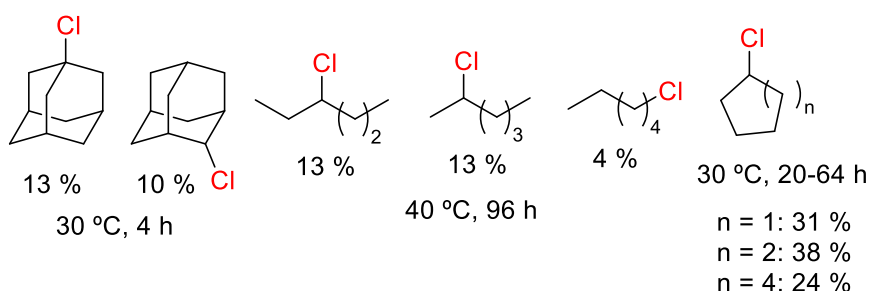


O meio reacional das reações de cloração dos substratos benzílicos foi formado de CBr_4 (0,125 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,025 mmol), NHPI (0,125 mmol), substrato (1,25 mmol), TCCA (0,5 mmol), em CH_2Cl_2 (2 mL), a 25 °C. Grupos doadores de elétrons tendem a favorecer a reação de substituição eletrofílica em aromáticos

(SEAr). A estabilização dos radicais toliil substituídos na ordem experimental observada (*para*>*orto*>*meta*), consistente com a estabilização do radical benzil, tem importante relação com o rendimento.. Além disso, grupos retiradores de elétrons adjacentes ao radical também têm um efeito desestabilizador principalmente na proximidade do centro do radical. Conseqüentemente, os maiores rendimentos são obtidos para os produtos na posição *para*. Por fim, foi relatado pela primeira vez a cloração da cadeia lateral do 3-metilbenzoato de metila, formando o 3-clorometilbenzoato de metila com 50% de rendimento, que é um produto importante para a síntese do vasodilatador taprosteno.

O meio reacional da cloração dos substratos alifáticos foi composto de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,16 mmol), NHPI (5,80 mmol), substrato (58,0 mmol), TCCA (23,2 mmol), em CH_2Cl_2 (2 mL), a 25 °C, Figura 14.

Figura 14 – Cloração dos hidrocarbonetos alifáticos.

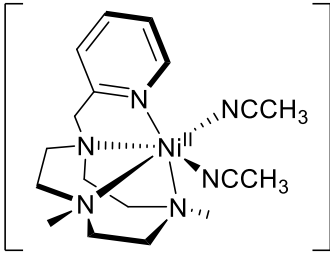


A cloração dos substratos cíclicos saturados apresentou rendimentos entre 24 e 38%. Entretanto, observa-se que entre os cicloalcanos testados, o clorocicloexano foi obtido com maior rendimento, resultado da tensão transanular do cicloexano, isto é, a tensão resultante da aproximação de dois grupos do mesmo anel, que faz com que ele seja mais reativo. Esta instabilidade é ocasionada pela repulsão entre os hidrogênios que se encontram no interior da conformação barco do cicloexano. No entanto, para fugir da tensão torcional a conformação barco pode torcer, formando uma conformação barco torcido. A conformação cadeira do cicloexano é livre de tensão angular e torcional (AHLUWALIA; AGGARWAL, 2023; DRAGOJLOVIC, 2015). O ciclopentano apresentou o segundo maior rendimento, que é ocasionado pela maior tensão de anel. O aumento do anel contribui para a diminuição da tensão do anel e o cicloexano praticamente não apresenta. No entanto, os anéis médios (de 8 a 12 átomos de carbono) mostram novamente uma tensão considerável até chegar aos

anéis grandes (13 ou mais átomos de carbono) (VOLLHARDT, K. P. C. SCHORE, 2013). O adamantano reagiu rapidamente para gerar o 1-cloroadamantano e 2-cloroadamantano em uma proporção de 5:1. Como esperado, a cloração do *n*-hexano gerou uma mistura de três regioisômeros, preferencialmente 3-cloroexano, 2-cloroexano e 1-cloroexano na razão de (3:3:1). Nenhum produto oxigenado foi encontrado para qualquer substrato examinado.

Alguns autores investigaram a cloração de hidrocarbonetos saturados em sistemas que empregavam compostos de coordenação e NaClO ou TCCA, como análogos funcionais das halogenases. Nessa perspectiva, um complexo de níquel(II) hexacoordenado atuou como catalisador na reação de cloração dos hidrocarbonetos (cicloexano, adamantano, ciclooctano e hexano) com o hipoclorito de sódio (fonte de cloro), em acetonitrila, a 25 °C, por 2 h. O meio reacional foi formado de 1:68:165 equivalentes de catalisador:oxidante:substrato, com e sem adição do ácido acético, Tabela 6 (DRAKSHARAPU et al., 2015).

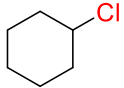
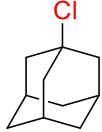
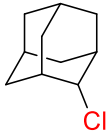
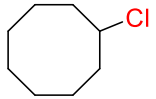
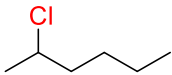
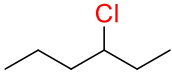
Tabela 6 – Cloração de hidrocarbonetos saturados com e sem ácido acético.



$$[(\text{Me,HPyTACN})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$$

$$\text{R-H} + \text{NaClO} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}, 25\text{ }^\circ\text{C}]{[(\text{Me,HPyTACN})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}} \text{R-Cl} + \text{NaOH}$$

$\text{Me,HPyTACN} = 1\text{-(2-piridilmetil)-4,7-dimetil-1,4,7-triazacicloenonano}$

Substrato	Produtos	Sem ácido acético			Com ácido acético ^a		
		Rend.	TON	Selet.	Rend.	TON	Selet.
Cicloexano		16,8%	11	-	36,7%	24	-
Adamantano		11,7%	7,5	3°:2° 8,6:1	37,3%	24	3°:2° 7,7:1
		4,1%	2,6		14,5%	6,3	
Ciclooctano		10,7%	6,9	-	27,7%	18	-
Hexano		5,8%	3,7	2-Cl:3-Cl	10,7%	7	2-Cl:3-Cl
		5,8%	3,7		1:1	11,3%	

Rend. com base no oxidante, ^aadição de 27 equiv. de ácido acético, TON (nº de *Turnover*) = quantidade de matéria de produto / quantidade de matéria de catalisador.

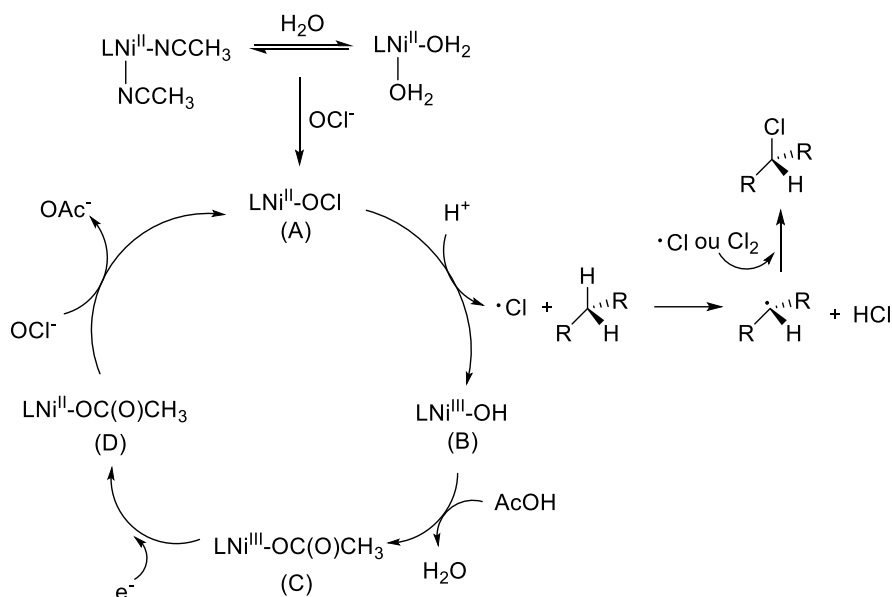
Os produtos clorocicloexano e clorociclooctano foram obtidos com rendimentos de aproximadamente 17 e 11%, respectivamente. Para ambos os substratos, os únicos produtos monooxigenados formados foram as cetonas (ciclohexanona e ciclooctanona) em quantidades pequenas. No caso do *n*-hexano, foram obtidos dois isômeros de posição (2-cloroexano e 3-cloroexano) em proporção de 1:1. No entanto, a cloração do adamantano ocorreu de maneira regiosseletiva no carbono terciário.

Esses testes foram realizados na ausência de ácido acético. Em contrapartida, alguns dados interessantes foram detectados na presença de ácido acético.

A adição de ácido acético (27 equivalentes em relação ao catalisador) aumentou em 2 vezes a formação do clorocicloexano (~37 %) e a relação cloro/cetona aumentou de 4,4 para 14,7. Para os produtos clorados dos substratos adamantano, ciclooctano e *n*-hexano também se observou um aumento significativo das conversões com ácido acético. Portanto, um desafio importante na determinação da atividade catalítica do complexo de níquel(II) com NaClO é a reação simultânea catalisada por ácidos de Brønsted-Lowry. A adição do ácido acético aumentou a taxa da formação do intermediário ativo $[(L)Ni^{III}-OH(S)]^{2+}$, onde S = solvente, sugerindo que a clivagem homolítica da ligação O-Cl é acelerada por protonação.

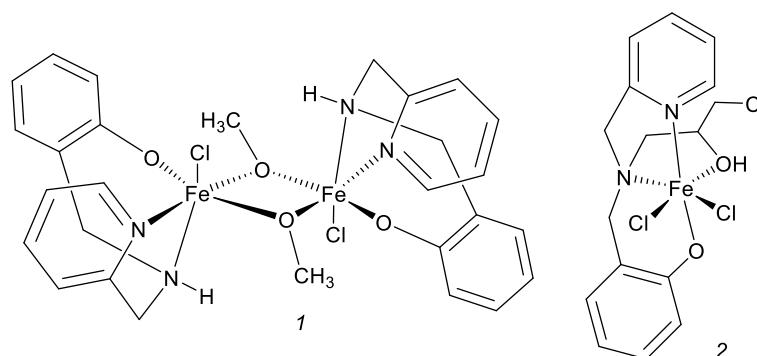
O mecanismo proposto sugere a formação de espécies Ni(III)-OR, que são capazes de sofrer a transferência de átomo de hidrogênio (HAT) com ligações O-H fracas. Tal fato implica que qualquer átomo de cloro é responsável pela ativação do substrato, gerando um radical de difusão livre centrado no carbono, com formação do halogeneto de alquila, pela reação subsequente deste radical com uma espécie clorada ($Cl\cdot$ ou Cl_2). O pKa do ácido acético (AcOH) em acetonitrila é próximo de 23,5, enquanto para ácido trifílico (CF_3SO_3H) é 0,7. Logo, observou-se que a força do ácido determina a taxa de reação e a concentração máxima dos intermediários B e C. Porém, a razão exata não foi determinada, mas é provável que reflita uma força motriz reduzida para a redução das espécies $Ni(III) \rightarrow Ni(II)$, ou seja, mudança do cloro em vez do complexo de níquel, uma vez que não foram observadas alterações óbvias nas propriedades espectroscópicas dos intermediários à base de níquel. A proposta mecanística é apresentada na Figura 15.

Figura 15 – Mecanismo proposto para reação de cloração C-H catalisada por um complexo de Ni^{II}, usando o NaClO como agente de cloração e ácido acético, em acetonitrila.



Gomes e colaboradores (2017), verificaram a atividade catalítica dos complexos de ferro(III) mono e dinucleares (Figura 16) como catalisadores na reação de cloração do cicloexano, empregando o TCCA como agente de cloração, em acetonitrila. O meio reacional, formado de cicloexano:TCCA:catalisador na proporção de 1000:333:1 equivalentes, foi testado a 25 e a 50 °C, por 24 h.

Figura 16 – Estruturas moleculares dos compostos de coordenação de ferro(III) di- (1) e mononuclear (2) empregados como catalisadores no processo de cloração do cicloexano.

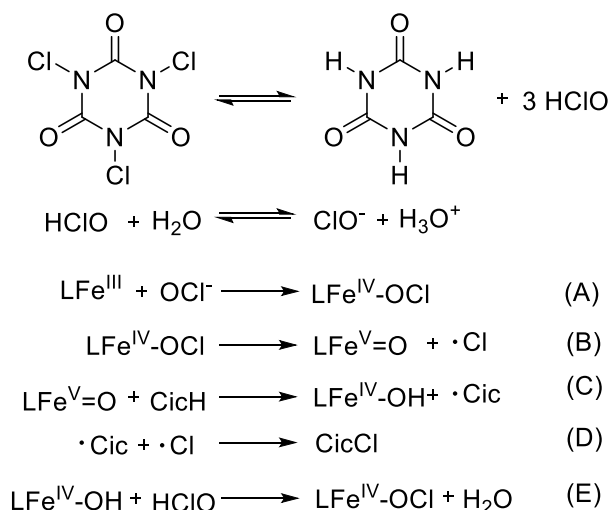


Nessa reação, o clorocicloexano foi obtido com 100% de seletividade e o composto 1 levou a formação deste produto com rendimentos de 7,9% a 25 °C e 24,4% a 50 °C, enquanto o composto 2 apresentou rendimentos de 8,3% a 25 °C e

34,4% a 50 °C. Sendo assim, os resultados mostraram que o composto 2 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HBPCINOL})(\text{Cl})_2]$, onde $\text{H}_2\text{BPCINOL} = N$ -(2-hidroxibenzil)- N -(2-piridilmetil)(3-cloro)(2-hidroxi)propilamina, que contém o ligante tripodal foi mais ativo do que o composto 1 $[\text{Fe}_2(\text{BPA})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{Cl})_2]$, onde $\text{HBPA} = N$ -(2-hidroxibenzil)- N -(2-piridilmetil)amina. Além disto, foi sugerido que o aumento da temperatura reacional contribuiu para a hidrólise do TCCA, levando a formação do íon hipoclorito (OCl^-) (agente de cloração), portanto o sistema a 50 °C apresentou o melhor desempenho catalítico.

Inicialmente, o mecanismo proposto ocorre pela hidrólise do TCCA, gerando o HClO/OCl^- . O ânion hipoclorito pode se coordenar ao centro de $\text{Fe}(\text{III})$, levando a formação da espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OCl}$ (A), que sofre clivagem homolítica da ligação O-Cl , resultando na formação da espécie $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ (B). Esta espécie é responsável por abstrair um átomo de hidrogênio do cicloexano, deixando um radical cicloexil (C), que pode reagir com o radical cloro e resultar na formação do clorocicloexano (D). As espécies resultantes ($\text{LFe}^{\text{IV}}\text{-OH}$) podem reagir com HClO (E) e reiniciar o ciclo catalítico (B-E).

Figura 17 – Mecanismo proposto da reação para halogenação do cicloexano, promovida por 2, em que Cic = cicloexano.



Semelhantemente, o sistema formado de TCCA e um complexo mononuclear de cobre(II) (Figura 18) foi testado na reação de monocloração dos substratos cicloexano, n -hexano e adamantano, em acetonitrila, a 25 e 50 °C, por 24 h. Inicialmente, foi estudado o substrato cicloexano, resultando em um único produto, o clorocicloexano (100% de seletividade), com rendimentos de 32% a 25 °C e 45% a

50 °C. Já com o *n*-hexano, uma mistura de três isômeros de posição foi detectada, sendo eles o 1-cloroexano, 2-cloroexano e 3-cloroexano, com rendimentos máximos de 5,3%, 25,7% e 15,8%, a 50 °C e seletividade de 1:5:3, respectivamente. Por fim, analisou-se a reação do cloração do adamantano, onde foi verificado a formação do 1-cloroadamantano, com rendimentos de 8,8%, a 25 °C e 19,6%, a 50 °C e o 2-cloroadamantano com rendimento de 3,7%, a 25 °C e 8,4%, a 50 °C, Tabela 7 (MELO et al., 2018).

Figura 18 – Estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{BPAH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, onde BPAH = 1,4-bis(propanamida)homopiperazina.

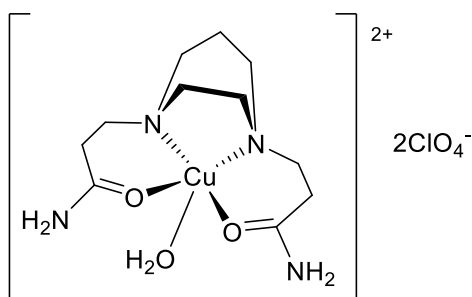
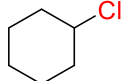

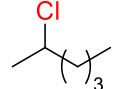
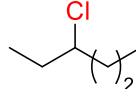
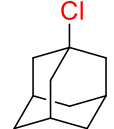
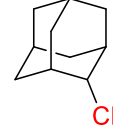


Tabela 7 – Cloração do cicloexano, n-hexano, adamantano, com TCCA e [Cu(BPHA)(H₂O)](ClO₄)₂, a 25 e 50 °C, por 24 h.

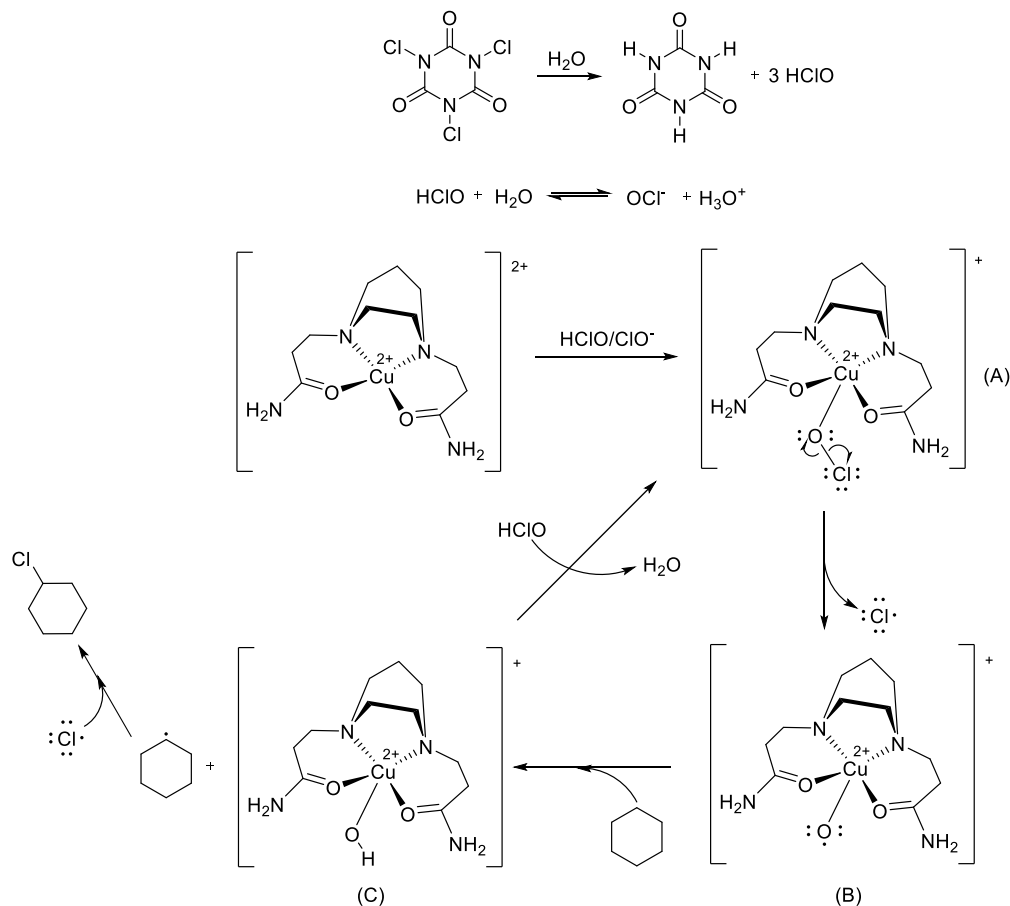
Sistema ^a	Substrato (Temp.)	Rendimento ^c (%)				Conversão (%) (TON/TOF)	
							
Cat. + TCCA	Cicloexano (50 °C)	44,7 ± 0,9				44,7 (447/18,6)	
Cat. + TCCA	Cicloexano (25 °C)	32,0 ± 1,0				32,0 (320/13,4)	
TCCA	Cicloexano (50 °C)	15,3 ± 1,2					
TCCA	Cicloexano (25 °C)	4,0 ± 0,4					
Cat. + TCCA	<i>n</i> -Hexano (50 °C)		5,3 ± 1,1	25,7 ± 1,8	15,8 ± 1,4		46,8 (468/19,5)
Cat. + TCCA	<i>n</i> -Hexano (25 °C)		1,1 ± 0,3	6,0 ± 1,8	4,9 ± 1,8		12,0 (120/5,0)
TCCA	<i>n</i> -Hexano (50 °C)		< 1,0	2,8 ± 0,4	1,9 ± 0,4		
TCCA	<i>n</i> -Hexano (25 °C)		< 1,0	2,0 ± 0,4	1,5 ± 0,4		
Cat. + TCCA	Adamantano (50 °C)				19,6 ± 1,7	8,4 ± 0,7	28,0 (280/11,6)
Cat. + TCCA	Adamantano (25 °C)				2,1 ± 0,3	< 1,0	~3,0 (30/1,2)
TCCA	Adamantano ^b (50 °C)				8,8 ± 0,8	3,7 ± 0,4	
TCCA	Adamantano (25 °C)				1,2	< 1,0	

^a1000:333:1 equiv. de substrato:TCCA:catalisador, ^bdetectou-se 1,4% de 1,3-dicloroadamantano, ^ccom base no substrato, TOF (h⁻¹) = TON / tempo de reação.

A seletividade dos produtos 1-cloroadamantano e 2-cloroadamantano, em relação a cloração nos carbonos terciário e secundário foi de 7, já que o radical no carbono terciário é mais estável do que o secundário, consequência do maior efeito de hiperconjugação dos orbitais dos carbonos mais próximos (ALABUGIN; DOS PASSOS GOMES; ABDO, 2019; MELO et al., 2018).

A proposta mecanística da reação de monocloração dos alcanos com base nos estudos experimentais (espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica) e teóricos, inicia com a hidrólise do TCCA, gerando as espécies HClO/ClO^- , que reage com o complexo de Cu(II) para formar o intermediário contendo o hipoclorito coordenado ao centro metálico (A). Em seguida, ocorre a clivagem homolítica da ligação O-Cl, que origina o radical cloro e a espécie de $\text{Cu(III)-oxo}/\text{Cu(II)-oxila}$ (B), responsável por abstrair o átomo de hidrogênio do alcano para gerar o radical cicloexil e formar o intermediário Cu(II)hidroxo (C). O radical cicloexil reage com o radical cloro resultando no clorocicloexano. A espécie Cu(II)-hidroxo (C) pode reagir com HClO para regenerar a espécie (A), reiniciando o ciclo catalítico, Figura 19.

Figura 19 – Esquema com o mecanismo proposto para a cloração do cicloexano promovida por $[\text{Cu}(\text{BPFA})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ na presença de TCCA.



Além dos complexos contendo ligantes N,O-doadores, os complexos conhecidos como metaloporfirinas também são de grande relevância na funcionalização de hidrocarbonetos saturados e insaturados. Dentre eles, os derivados de manganês são de grande interesse devido a sua alta reatividade. Esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de sistemas com altos rendimentos e seletividade enquanto operam sob condições amenas de temperatura e pressão. Além disso, há pouco foco na utilização de solventes orgânicos ecologicamente corretos. Neste contexto, as porfirinas de manganês de primeira, segunda e terceira gerações têm sido investigadas quanto à sua eficiência como catalisadores na oxidação do cicloexano, que levou a formação dos produtos cicloexanol e cicloexanona, com rendimento total de até 94%, com base no oxidante. Vários agentes oxidante como $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, PhIO , NaClO , O_2 , H_2O_2 , $m\text{-CPBA}$, $t\text{-BuOOH}$ ou KSO_5 foram empregados nestes estudos (CARVALHODA-SILVA et al., 2011; DA SILVA et al., 2015, 2017; DE FREITAS

SILVA et al., 2007; GUIMARÃES et al., 2019; LEMOS et al., 2011; MEIRELES; MARTINS, 2020). As investigações abrangem experimentos realizados tanto na ausência quanto na presença de aditivos, água ou imidazol (como cocatalisador), empregando diferentes solventes orgânicos, como diclorometano e acetonitrila. Esses estudos visam avançar nos processos catalíticos que se alinhem com os princípios de sustentabilidade e química verde (DA SILVA et al., 2015; DE FREITAS SILVA et al., 2007; LEMOS et al., 2011).

Exemplificando, a porfirina de manganês Mn(TPP)Cl (H_2TPP = meso-tetrafenilporfirina) na presença de iodosilbenzeno catalisou a transformação eficiente do cicloexano a cicloexanol (GROVES; KRUPER; HAUSHALTER, 1980; LIU; GROVES, 2015).

Ainda sobre essa porfirina, estudos mecanísticos sugerem a formação de espécies intermediárias reativas de oxomanganês(V), que são responsáveis por abstrair um átomo de hidrogênio da ligação C-H do substrato, formando um radical e um intermediário de hidroxomanganês(IV) que se recombinam e formam o produto com a função álcool (LIU; GROVES, 2015).

Além das reações de oxigenação, porfirinas dessa classe também foram aplicadas como catalisadores de reações de halogenação. O cicloexano, por exemplo, foi monoclorado com rendimento de 57% (com base no oxidante) pelo sistema formado de Mn(TPP)Cl como catalisador, hipoclorito de sódio aquoso como agente de cloração e cloreto de tetrabutylamônio (TBACl) como catalisador de transferência de fase, na proporção de 300:100:2:4 de substrato:oxidante:catalisador:TBACl, em diclorometano, a 25 °C (LIU; GROVES, 2010).

Nessa mesma linha, Lv e colaboradores (2017) empregaram uma porfirina de manganês estruturalmente mais rígida, a H_2TPPP -MnCl, onde H_2TPPP = 5,10,15,20-tetraquis(4-(1*H*-pirazol-4-il)-fenil), na construção de uma estrutura metalorgânica (MOF) denominada de PCN-602(Mn) (sistema heterogêneo), a fim de atuar como catalisador na reação de cloração do cicloexano, na presença de NaClO (fonte de cloro) e TBACl (catalisador de transferência de fase). O meio reacional foi formado de PCN-602(Mn) (5 mg), NaClO aquosa (2 cm³, 0,33 mol), TBACl (8 mg), cicloexano (0,22 cm³, 2 mmol), em diclorometano (2 cm³), a 25 °C, por 5 h, que gerou o clorocicloexano com 92% de rendimento com base no oxidante. Vale destacar que a porfirina de manganês H_2TPP -MnCl (sistema

homogêneo) também catalisou a cloração do cicloexano em clorocicloexano com 54% de rendimento. A maior atividade catalítica do PCN-602(Mn) pode ser atribuída a sua estrutura rígida, enquanto a menor atividade catalítica de H₂TPP-Mn pode estar associada a formação de dímeros cataliticamente inativos quando este composto é dissolvido. No entanto, os ligantes porfirínicos são separados e ancorados nas posições fixas em PCN-602(Mn) (sistema heterogêneo), fazendo com que os centros catalíticos não sejam desativados (LV et al., 2017).

Além dos compostos alifáticos, tem-se buscado também a cloração da ligação C-H benzílica. Recentemente, foi demonstrado que o complexo Mn(salen)Cl, em que H₂salen = *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)-1,2-cicloexanodiamina, atuou como catalisador na reação de cloração da ligação C-H benzílica de diferentes substratos. O meio reacional formado de Mn(salen)Cl (2 % em mol), substrato (2 mmol), solução aquosa de NaClO (4 cm³) como agente de cloração, TBACl (0,028 g) como catalisador de transferência de fase, em diclorometano (1 cm³), a 25 °C, por 12 h, levou a formação dos produtos monoclorados correspondentes com rendimentos de 10-60%, Tabela 8 (SASMAL et al., 2018).

Tabela 8 – Cloração da ligação C-H benzílica catalisada por Mn(salen)Cl.

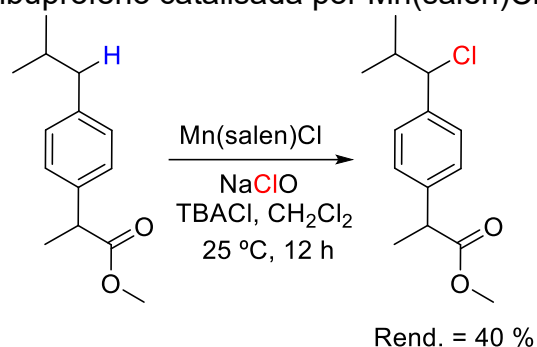
$R-H \xrightarrow{NaClO} R-Cl$

Substrato	Produto	Rend. ^a (%)	TON
		28	14
		20	10
		12	6
		32	16
		20	10
		20	10
		10 ^b	5
		38 ^b	19
		60	30 (2,5:1)

^aRend. foi determinado por GC, ^b5-6% de produto dimerizado.

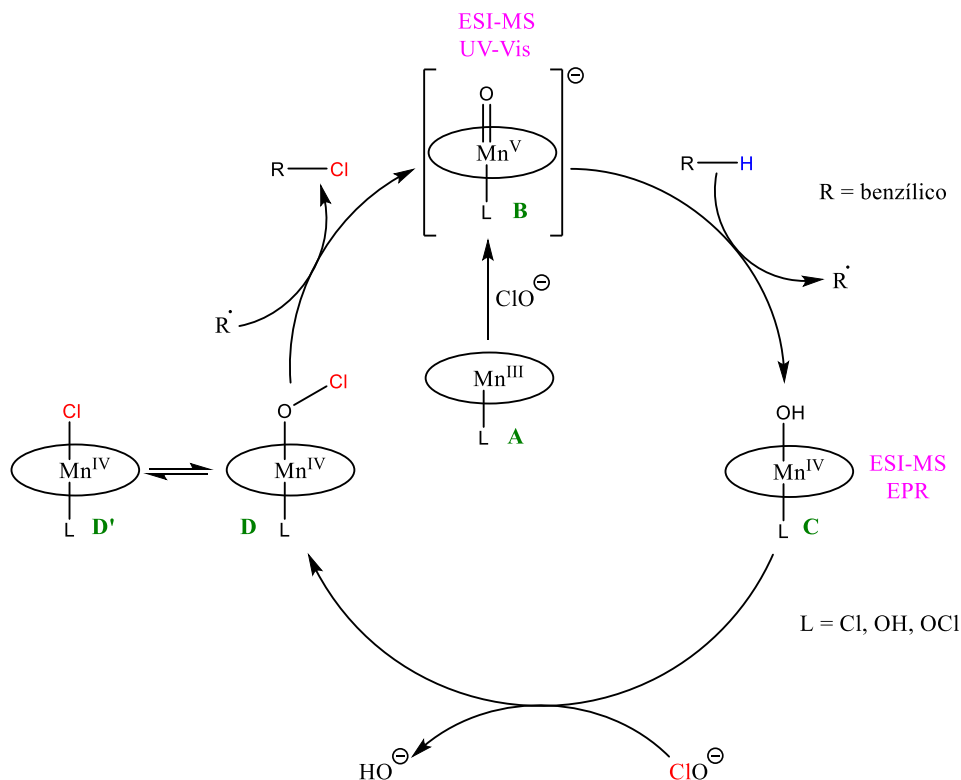
A formação de produtos dimerizados na reação de cloração dos substratos (isobutilbenzeno e difenilmetano) indica a formação de um radical benzila estável. O potencial sintético do método foi confirmado quando a molécula bioativa (éster metílico de ibuprofeno), um anti-inflamatório não esteroide, teve a ligação C-H benzílica clorada, obtendo-se o 2-metil-(4-(1-cloro-2-metilpropil)fenil)propanoato, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Esquema de cloração benzílica seletiva do éster metílico de ibuprofeno catalisada por Mn(salen)Cl.



Com base nos estudos mecanísticos experimentais (espectrometria de massas com ionização por electrospray, ESI-MS; espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e na região do visível, UV-Vis; ressonância paramagnética eletrônica, EPR) e relatos da literatura, foi proposto que o catalisador $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}$ (A) é primeiro oxidado pelo íon ClO^- para gerar o complexo $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ (B), que abstrai o átomo de hidrogênio do substrato gerando o radical benzila livre e o complexo $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}$ (C), que sofre a troca de ligante com o íon ClO^- para gerar o complexo $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OCl}$ (D). Por fim, o radical benzila abstrai o cloro do $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OCl}$ para formar o produto clorado e regenerar o complexo $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$, Figura 21.

Figura 21 – Esquema do ciclo catalítico proposto para a cloração da ligação C-H benzílica catalisada por Mn(salen)Cl.



Como descrito a cima, o manganês é um excelente candidato para processos catalíticos que envolvam reações de oxirredução, principalmente pelo grande número de estados de oxidação disponíveis (-3 a +7) e a capacidade de formar compostos com variável número de coordenação. Logo, o estudo de diferentes sistemas contendo compostos de manganês permite um melhor entendimento das características estruturais e redox deste metal, e possibilita o desenvolvimento de novas aplicações (GONZÁLEZ-NOYA et al., 2005; JO et al., 2008; SIGNORELLA; PALOPOLI; LEDESMA, 2018). Além disso, ele é um metal de baixa toxidez, barato e ocupa a 12^o posição dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (CARNEY; DILLON; THOMAS, 2016).

Em relação aos compostos de cobalto, destaca-se que na indústria, a oxidação aeróbica do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, conhecida como óleo KA, utilizam catalisadores de cobalto (RAPOPORT; WHITE, 1976; VALDEZ, 2014). Além do cicloexano, também já foi descrito que sais de cobalto(II) e cobalto(III) funcionalizam de forma eficiente o metano em trifluoroacetato de

metila, com rendimentos de até 50%, com base no substrato (STRASSNER et al., 2013).

Os produtos cicloexanol e cicloexanona (óleo KA) são matérias primas na síntese do ácido adípico, que é um precursor no nylon 6 e 6,6. Industrialmente, essa reação ocorre com a oxidação do cicloexano, em temperaturas na faixa de 150 a 175 °C, e pressão de 1 a 2 MPa, na presença de catalisadores homogêneos à base de cobalto, em condições aeróbicas. Os produtos são obtidos com conversões na faixa de 3 a 8%, com seletividade entre 70 e 80% para a mistura cicloexanona/cicloexanol (LIU et al., 2014; RANA; JONNALAGADDA, 2017; SAJI; RATNASAMY; GOPINATHAN, 2002; SALOMÃO et al., 2007). Estas condições reacionais são adversas e apresentam baixa eficiência.

Tal fato motivou grupos de pesquisa no desenvolvimento de alternativas na síntese de melhores catalisadores para a oxidação seletiva do cicloexano. Por exemplo, a atividade catalítica de compostos de cobalto(II), níquel(II) e manganês(II), foram verificadas nas reações de oxidação do cicloexano para a produção de óleo KA, sob irradiação de microondas (LIBRANDO et al., 2023).

Nos últimos 20 anos, compostos de coordenação de cobalto(II) contendo ligantes do tipo NO-doadores, se apresentaram como catalisadores eficientes nas reações de funcionalização das ligações C-H dos hidrocarbonetos saturados (KOMMAGALLA; CHATANI, 2017; UJWALDEV et al., 2018). Entre estes compostos, as porfirinas de cobalto(II) estão entre os catalisadores mais estudados (LIU et al., 2020), apesar que somente em 2009 foi testado o primeiro processo em escala industrial sobre a oxidação do cicloexano, catalisada por porfiriano cobalto(II) (TPPCo) (GUO et al., 2009).

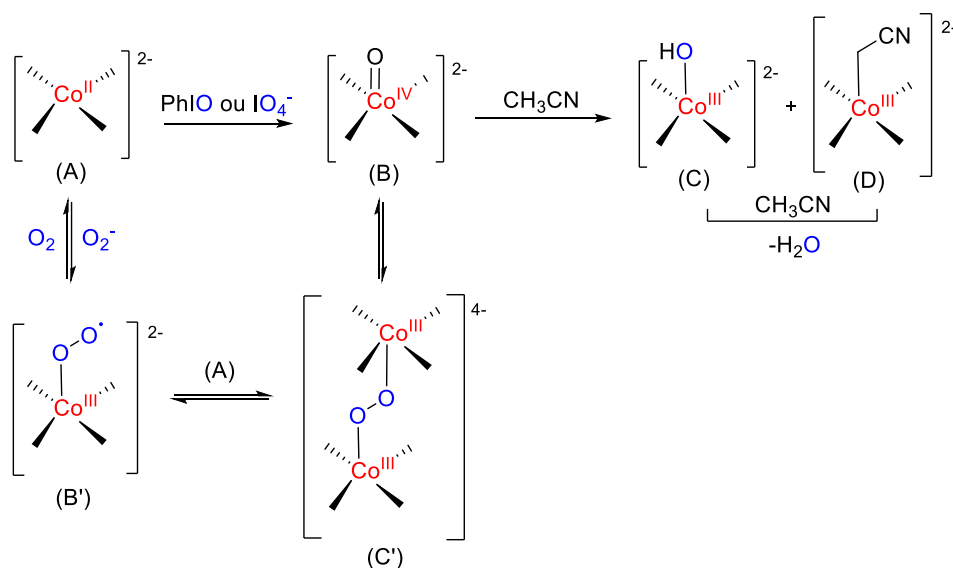
Nam e colaboradores (2001), descobriram que a porfirina de Co(III) é eficiente para catalisar a hidroxilação de alcanos simples, como o cicloexano e adamantano, com ácido *m*-cloroperoxibenzóico (*m*-CPBA) como oxidante. Na oxidação do cicloexano, foram obtidos os produtos cicloexanol e cicloexanona, com rendimentos de 39 e 8%, enquanto a oxidação do adamantano levou a formação de três produtos, sendo eles: adamantan-1-ol, adamantan-2-ol e adamantan-2-ona, com rendimentos de 53, 9 e 1%, respectivamente. Os rendimentos foram determinados com base no oxidante. Os autores propuseram

que o complexo cobalto-oxo porfirina de alta valência é gerado como um intermediário responsável pela hidroxilação do substrato (NAM et al., 2001).

Nesta mesma linha de pesquisa, Guo e colaboradores (2003) desenvolveram um sistema capaz de realizar a reação de oxidação do cicloexano, catalisada por tetrafenilporfirinas de ferro(III), manganês(III) e cobalto(II), usando o O_2 como oxidante, na ausência de aditivos e solventes, sob altas temperaturas e pressão. A atividade catalítica das porfirinas de cobalto foi superior à das porfirinas de ferro e manganês. Foram obtidos os produtos cicloexanol e cicloexanona, com conversão de 16% (cicloexanona) e rendimento total de 82% (GUO et al., 2003).

Recentemente, esforços têm sido realizados para a identificação e caracterização de intermediários de reação, como o cobalto-oxo (NURDIN et al., 2018; WANG et al., 2017a). Este intermediário ativo já foi proposto no sistema contendo um complexo de Co(II), $[Co(BrHBA-Et)](nBu_4N)_2$ ($H_4BrHBA-Et = N,N'$ -(etano-1,2-diil)bis(5-bromo-2-hidroxibenzamida), com geometria plano quadrática que ao reagir com o O_2 ou outros oxidantes, em acetonitrila como solvente, levou a formação de um complexo $[Co(III)-CH_2CN]^{2-}$ (D), o qual é formado após abstrair o átomo de hidrogênio, por um intermediário de Co(IV)-oxo (B), Figura 22 (NGUYEN et al., 2014).

Figura 22 – Mecanismo proposto para a formação de $[Co(III)-CH_2CN]^{2-}$ pela reação de $[Co(BrHBA-Et)](nBu_4N)_2$ com O_2 , PhIO ou IO_4^- .



Além da catálise homogênea, tem-se buscado heterogeneizar os catalisadores, a fim de recuperá-los ao final do processo catalítico. Neste sentido, empregou-se um catalisador polimérico, contendo uma porfirina de cobalto(II), ([Co(TBPP)] (TBPP = 5,10,15,20-tetraquis(4-bromofenil)-21H,23H-porfirina)), utilizando o O₂ como oxidante, nas reações de oxidação do tolueno e cicloexano, os quais foram efetivamente oxidados, com altas conversões e seletividades para a formação de compostos contendo as funções álcool, aldeído e cetona (TAN et al., 2021).

Além dos compostos porfirínicos, os complexos de cobalto(III) contendo ligantes de base de Schiff também já foram estudados como catalisadores na reação de oxidação estereosseletiva do cis-1,2-dimetilcicloexano, com o oxidante m-CPBA (ácido m-cloroperbenzóico) e cocatalisadores (ácido nítrico - HNO₃, trifluoroacético - TFA e ácido acético - HOAc). Os produtos obtidos, cis-1,2-dimetilcicloexan-1-ol e trans-1,2-dimetilcicloexan-1-ol, apresentaram rendimento total de 15 e 51%, com base no substrato e oxidante, respectivamente. Foi proposto que o mecanismo envolve espécies de Co(II) e/ou Co(III), embora a participação de espécies de Co(IV) não possa ser descartada (NESTEROVA et al., 2018).

A prospecção da atividade catalítica de diferentes sais de Co(II) e Co(III), foram investigadas por Strassner e colaboradores (2013) na oxidação do metano. As condições reacionais foram de 20 bar de CH₄, 10 bar de O₂, a 180 °C, contendo 70 cm³ de ácido trifluoroacético (TFA), por 3h. O produto, trifluoroacetato de metila foi obtido com rendimentos de até 50%, com base no substrato. Dentre os sais testados (Co(OAc)₂, CoCl₂, Co(NO₃)₂, Co(acac)₃, Co₂O₃, CoBr₂, CoSO₄), o nitrato de cobalto foi considerado o mais ativo (STRASSNER et al., 2013).

Muitos estudos foram conduzidos para a oxigenação/hidroxilação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, porém não há muitos relatos sobre o emprego de complexos de cobalto como catalisadores nas reações de halogenação destes substratos. Neste sentido, destaca-se o trabalho de Combe e colaboradores (2017), que realizaram as reações de cloração do tolueno, utilizando o TCCA (agente de cloração, 0,5 mmol), NHPI (iniciador de radicais, 0,125 mmol), catalisada por Co(OAc)₂·4H₂O (0,025 mmol), em diferentes solventes (diclorometano, ácido etanoico, acetonitrila, 1,2-dicloroetano,

tetracloroeto de carbono), com tempo de reação entre 5 e 48 h, em temperatura ambiente. Foram obtidos os produtos, clorometilbenzeno, 1-cloro-2-metilbenzeno, 1-cloro-4-metilbenzeno e diclorometilbenzeno, com rendimentos na faixa de 11 a 93%. Nenhum produto foi formado na ausência do catalisador (COMBE et al., 2017a).

Semelhantemente, Li e colaboradores (2019) verificaram a cloração do tolueno (0,5 mmol), com N-clorosuccimida (NCS, 1 mmol, 2 equiv.), na presença de NHPI (10%mol), a 140 °C, nos tempos reacionais de 6 e 16 h, sob condição aeróbica (O₂, 1 atm), catalisada por Co(OAc)₂, Co(acac)₂ ou CoCl₂ (3%mol), que gerou uma mistura de produtos cloro-arenos, com rendimentos entre 6 e 31% (LI et al., 2019).

2.6 Oxidação de compostos sulfurados

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados (HAN et al., 2018), sendo responsável por suprir cerca de 50% das demandas de energia do mundo (BETIHA et al., 2018; FADHEL, 2010). Para isso se faz necessário a conversão de óleos pesados que contém heteroátomos em produtos leves, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, diesel, querosene e combustível de aviação (BETIHA et al., 2018).

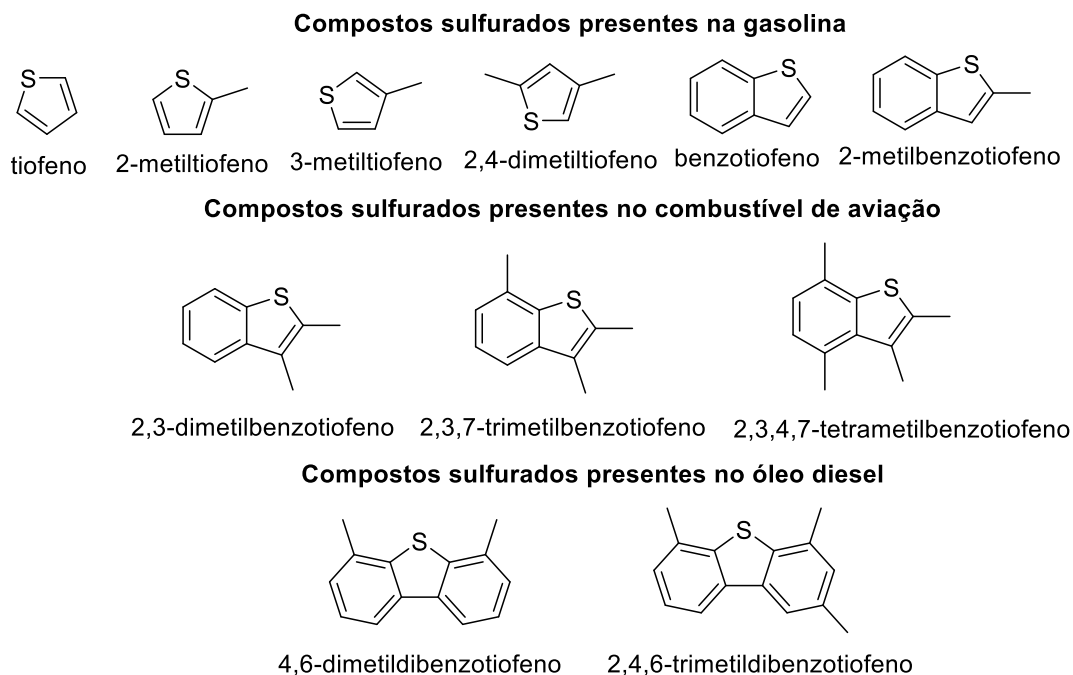
O problema associado é que a combustão desses combustíveis que contém uma grande variedade de compostos de enxofre (tióis, sulfetos e tiofenos) emite o dióxido de enxofre (SO₂), que ao reagir com a água gera o ácido sulfúrico (H₂SO₄), causador da chuva ácida, trazendo impacto negativo ao meio ambiente (SERRANO et al., 2014). Atrelado à isso, o enxofre causa a rápida inutilização dos catalisadores presentes nos canos de descarga automotivos, bem como dos eletrodos das células de combustível (OGUNLAJA et al., 2013; SONG, 2003).

Sendo assim, os órgãos reguladores estão com regulamentações mais rígidas, limitando os níveis de enxofre nos combustíveis de transporte (IBRAHIM et al., 2017; ZHAO; BAKER, 2015). Portanto, o desenvolvimento de novos métodos de dessulfurização de forma mais eficiente e ecológica se torna um grande desafio no âmbito científico-tecnológico (BETIHA et al., 2018; LORENÇON et al., 2014; SONG, 2003).

Atualmente, a remoção de compostos contendo enxofre é realizada por hidrodessulfurização (HDS). Esse processo realiza a decomposição dos compostos de enxofre para formar o sulfeto de hidrogênio e o hidrocarboneto, em condições extremas de temperaturas e pressão (de 673,15 até 713,15 K e 20 até 100 atm de H₂) na presença de catalisadores como Co-Mo/Al₂O₃ e Ni-Mo/Al₂O₃ (ALI et al., 2009; BABICH; MOULIJN, 2003; SERRANO et al., 2014). As desvantagens desse processo são: alto custo, baixa seletividade e problemas ambientais (BETIHA et al., 2018).

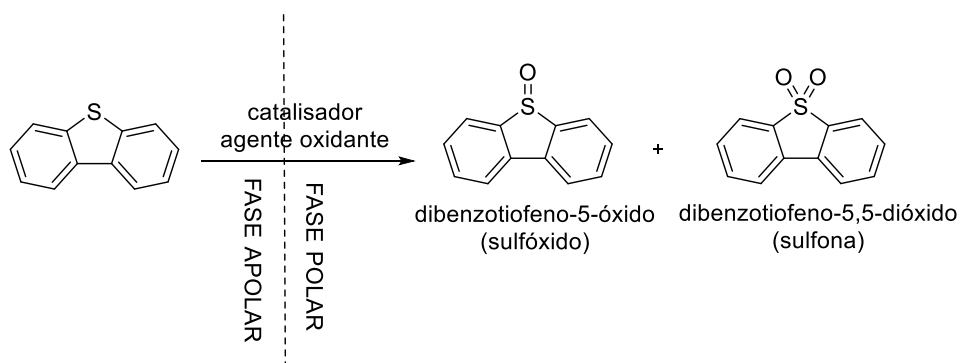
Alternativamente, existe o processo de dessulfurização oxidativa (ODS), que ocorre por duas etapas: (i) oxidação de compostos orgânicos sulfurados e (ii) extração líquido-líquido dos produtos oxidados (sulfóxidos e/ou sulfonas), que são muito solúveis em solventes polares (metanol, N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e acetonitrila) (MACIUCA et al., 2008; RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2004). As vantagens desse processo é que ele acontece a baixa temperatura e pressão, e não utiliza o H₂, o que resulta em menor custo de processamento (CAMPOS-MARTIN et al., 2010). A ODS é uma das formas mais eficientes de eliminar compostos aromáticos sulfurados residuais do processo HDS. A reatividade aumenta com a maior densidade eletrônica das espécies de enxofre, na ordem: dibenzotiofeno > 4,6-dimetildibenzotiofeno > benzotiofeno >> tiofeno, sendo esta a ordem inversa da reatividade observada no processo HDS (BETIHA et al., 2018; CAMPOS-MARTIN et al., 2010; ZHANG et al., 2011). Os compostos sulfurados presentes em alguns combustíveis derivados do petróleo são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Estruturas moleculares dos compostos sulfurados presentes na gasolina, combustível de aviação e óleo diesel.



O esquema de reação de ODS está exemplificada na Figura 24.

Figura 24 – Esquema da reação de oxidação do dibenzotiofeno (DBT) em processo de ODS em meio bifásico, ocorrendo simultaneamente a uma extração.



Atualmente, a dessulfurização oxidativa é classificada em cinco tipos: (i) sistema líquido bifásico usando o H_2O_2 como oxidante; (ii) sistema monofásico com peróxidos orgânicos como oxidante; (iii) sistema gás-líquido com O_3 , NO_2 ou O_2 como oxidantes; (iv) sistema de oxidação biológica com O_2 e bactérias; e (v) sistema de métodos não convencionais (CAMPOS-MARTIN et al., 2010). Entre esses oxidantes, o H_2O_2 se destaca devido à alta reatividade química e

disponibilidade de oxigênio ativo por unidade de massa (47%), além de ser um produto comercial em escala industrial, e produz somente água como subproduto após realizar o processo ODS. No entanto, é necessário um catalisador para que o H_2O_2 atue com eficiência na oxidação dos compostos sulfurados (CAMPOS-MARTIN; BLANCO-BRIEVA; FIERRO, 2006).

Uma classe de catalisadores que vem sendo utilizada nesses estudos são os sais de metais de transição com alto estado de oxidação que contém maior acidez de Lewis. (AKOPYAN et al., 2021; BAKAR et al., 2012; CHEN et al., 2021; MORISHITA; MURATA; SUNADA, 2015; MURATA et al., 2003; RADKO et al., 2020). Sistemas catalíticos contendo compostos de coordenação de diferentes metais de transição tem sido utilizados para o aperfeiçoamento do processo de dessulfurização oxidativa (GAO et al., 2019; GUPTA; SUTAR, 2008; HERRERO et al., 2016; MENATI et al., 2016; O'MAHONY; FORD; MAGUIRE, 2012; RAKHTSHAH, 2022; SUN et al., 2004; TRIPATHI; SINGH, 2021; VETTER; BERKESSEL, 1998). Relatos da literatura destacam os complexos de manganês na oxidação dos compostos sulfurados (ALBANESE; GAGGERO, 2015; HUBIN, 2016; MIRKHANI et al., 2005).

Nos últimos anos, complexos de manganês contendo ligantes base de Schiff (MEENA; LAKK-BOGÁTH; KAIZER, 2021; SHAKER et al., 2022) ou porfirinas (RANBURGER et al., 2019; ZHANG et al., 2020) tem sido utilizados na oxidação de compostos sulfurados. Nestes casos, os oxidantes utilizados foram mCPBA, PhIO, NaClO, tBuOOH ou H_2O_2 .

Nessa mesma linha, Xiong e colaboradores (2001) foram os únicos a utilizarem o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente oxidante de compostos sulfurados (XIONG; HUANG; ZHONG, 2001). Os estudos mostraram que o sistema NaClO + imida em um sistema bifásico converte efetivamente vários sulfetos em sulfóxidos e sulfonas correspondentes, onde foi proposto que a imida poderia reagir com NaClO para produzir N-cloroimida, que seria responsável por oxidar o substrato (FUKUDA; IKEMOTO, 2010). Observa-se que não há relatos sobre o processo de ODS, contendo um catalisador e o TCCA como agente oxidante.

Portanto, levando-se em consideração que (1) o manganês é um metal que pode ser facilmente oxidado e reduzido, (2) a literatura relata compostos de manganês que atuaram como catalisadores em reações de hidroxilação,

epoxidação e cloração e (3) compostos de cobalto já foram empregados como catalisadores em reações de oxidação, o presente trabalho foi direcionado ao estudo da formação de compostos de coordenação de manganês e cobalto, utilizando ligantes tetradentados N_2O_2 doadores, e avaliação da capacidade dos mesmos atuarem como catalisadores em reações de cloração de alcanos (cicloexano e metilcicloexano) e reações de oxidação de compostos sulfurados (difênil sulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol), utilizando o TCCA como agente oxidante.

3 OBJETIVOS

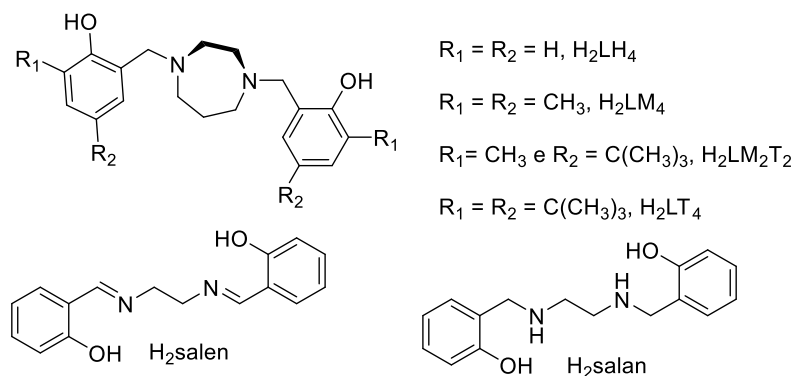
3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar compostos de coordenação de manganês e cobalto a partir de ligantes N,O-doadores tetradentados e avaliar sua atividade catalítica na reação oxidação de hidrocarbonetos saturados e sulfurados, utilizando o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente de oxidação.

3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar ligantes tetradentados N₂O₂ doadores e caracterizá-los por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ponto de fusão (Figura 25);

Figura 25 – Estruturas moleculares dos ligantes utilizados neste trabalho.



2. Estudar a química de coordenação dos ligantes sintetizados com sais de manganês e cobalto, caracterizando-os por voltametria cíclica, espectroscopia eletrônica, condutivimetria, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar (CHN) e ponto de fusão.
3. Avaliar a atividade catalítica dos complexos nas reações de oxidação do cicloexano, metilcicloexano, difenil sulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol, usando o TCCA como agente de oxidação.

4 METODOLOGIA

4.1 Sínteses

As sínteses dos ligantes e dos compostos de coordenação foram realizadas utilizando-se solventes de grau P.A e reagentes de fontes comerciais (Aldrich, Acros, Vetec, Synth e Merck), sem prévia purificação. As reações foram realizadas sob agitação e aquecimento, quando necessário, em chapas de agitação com aquecimento das marcas Kasvi ou Ika C-Mag HS 7. Quando necessária a evaporação dos solventes nas sínteses orgânicas, foram realizadas em um evaporador rotativo da Quimis SL - 126.

4.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos ligantes e complexos foram determinadas em um analisador elementar CHNS/O Analyser, Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

4.3 Determinação do ponto de fusão (PF)

Os ligantes e complexos foram adicionados em lamínulas de vidro e seus pontos de fusão foram obtidos em um aparelho MQAPF-301 Micro Química, no Departamento de Química da UFSC.

4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos compostos sintetizados foram obtidos em um espectrofotômetro ABB – modelo FTLA 2000, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas, preparadas em KBr. A região do espectro analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas dos compostos foram obtidas em um analisador termogravimétrico TGA-50 Shimadzu, no Departamento de Química da UFSC. A taxa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a temperatura final foi de

1000 °C, sob atmosfera de ar sintético (21% O₂, 79% N₂), com fluxo de 50 cm³ min⁻¹, utilizando a célula de platina.

4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ¹H dos ligantes foram registrados em um espectrômetro AVANCE DRX 400 MHz, operando a 400 MHz para ¹H e/ou em um espectrômetro AVANCE DPX 200 MHz, operando a 200 MHz para ¹H, na Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Como padrão interno para ¹H foi utilizado o tetrametilsilano (TMS) ou o pico do solvente.

4.7 Espectroscopia eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos dos compostos de coordenação foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 60, no laboratório LABSELEN do Departamento de Química da UFSC. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e varredura na faixa de 200 a 900 nm, empregando-se solventes de grau espectroscópico (acetonitrila ou DMSO).

4.8 Condutivimetria

As medidas de condutividade para os complexos sintetizados foram realizadas em um condutivímetro de bancada MS Tecnocon mCA-150, na Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, utilizando-se solventes de grau espectroscópico (acetonitrila ou DMSO), na concentração de 1x10⁻³ mol dm⁻³ para cada um dos compostos. As medidas foram realizadas a 25 °C e o condutivímetro foi previamente calibrado com uma solução padrão de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (146 μS.cm⁻¹ a 25 °C).

4.9 Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram obtidos em um potenciostato VersaSTAT 3 AMETEK®, no laboratório LIQIMeC do Departamento de Química da UFSC, empregando-se a seguinte configuração: eletrodo de platina ou carbono vítreo (eletrodo de trabalho), fio de platina (contra-eletrodo) e fio de platina (eletrodo de referência), hexafluorofosfato de

tetrabutylamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte (0,1 mol dm³), e MeCN, DMSO ou DMF como solvente, sob atmosfera de argônio. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. O ferroceno foi utilizado como padrão interno.

Condições empregadas para a análise dos compostos de manganês: Eletrodo de trabalho: carbono vítreo ou platina (para [Mn(salan)Cl]); contra-eletródo e eletródo de pseudo-referência: fio de platina; referência interna: ferroceno (Fc/Fc⁺); eletrólito: TBAPF₆ (0,1 mol dm⁻³); solvente: acetonitrila ou acetonitrila/DMSO (10:1 em volume, para [Mn(salan)Cl]).

Condições empregadas para a análise dos compostos de cobalto: Eletrodo de trabalho: carbono vítreo ou platina (para [Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂ e [Co(H₂salan)Cl₂]); contra-eletródo e eletródo de pseudo-referência: fio de platina; referência interna: ferroceno (Fc/Fc⁺); eletrólito: TBAPF₆ (0,1 mol dm⁻³); solvente: acetonitrila/DMSO (10:2 em volume) ou DMF (para [Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂ e [Co(H₂salan)Cl₂]).

4.10 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos em um espectrômetro Bruker EMX micro-9.5/2.7/P/L system, equipado com controlador de temperatura, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram medidas em diferentes temperaturas.

4.11 Cromatografia gasosa (GC)

A análise quantitativa e qualitativa dos produtos das reações de monocloração dos hidrocarbonetos saturados (cicloexano e metilcicloexano) e das reações de oxidação dos compostos sulfurados (difenil sulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol), foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu Nexis GC-MS QP2020 NX, acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), equipado com uma coluna HP5-MS, 30 m, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

4.12 Sínteses orgânicas

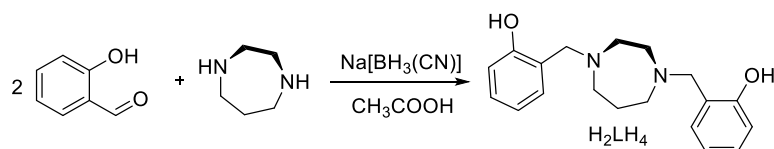
Neste item serão apresentadas as rotas sintéticas para a obtenção dos compostos orgânicos que foram utilizados como ligantes nas sínteses dos complexos de manganês e cobalto. Os ligantes que contém a unidade diazocíclia

(homopiperazina), se diferem no que diz respeito aos substituintes presentes na posição 2,4 do anel aromático, em que R = hidrogênio (H), metila (M) ou *terc*-butila (T), sendo estes identificados por H₂LH₄, H₂LM₄, H₂LM₂T₂ e H₂LT₄. Além destes, os ligantes H₂salen e H₂salan também foram sintetizados e se diferem na unidade central quanto a presença de uma diimina ou uma diamina. As sínteses foram realizadas seguindo procedimentos previamente descritos na literatura (ALHASHMIALAMEER et al., 2015; HANCOCK et al., 2011; SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014), sendo relatadas abaixo. Na Tabela 9 são apresentados os dados relacionados as quantidades de reagentes utilizados nas sínteses, rendimentos e algumas propriedades dos compostos obtidos.

4.13 Síntese do ligante H₂LH₄

À um balão de fundo redondo contendo uma solução metanólica (100 cm³) de 2-hidroxibenzaldeído (2,14 mL, 20,0 mmol) adicionou-se homopiperazina (1,0 g, 10,0 mmol) e uma pequena quantidade de ácido acético (1,15 mL). Cianotrihidroborato de sódio (1,2698 g, 20,0 mmol) em metanol (5 mL) foi adicionado gota a gota à solução resultante (Figura 26). Após a agitação da solução por 3 dias a 25 °C, ela foi concentrada. O sólido foi dissolvido em EtOAc (30 mL), dando origem a um uma solução escura com precipitado. A mistura foi filtrada e extraída com solução brine (3x20 cm³). A solução extraída foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada, obtendo-se um óleo amarelo. Após adição de isopropanol gelado, a solução foi levada ao ultrassom, onde foi observado a formação de um sólido branco, que foi lavado com MeOH gelado e seco à vácuo no dessecador, rendendo 0,79 g (25%).

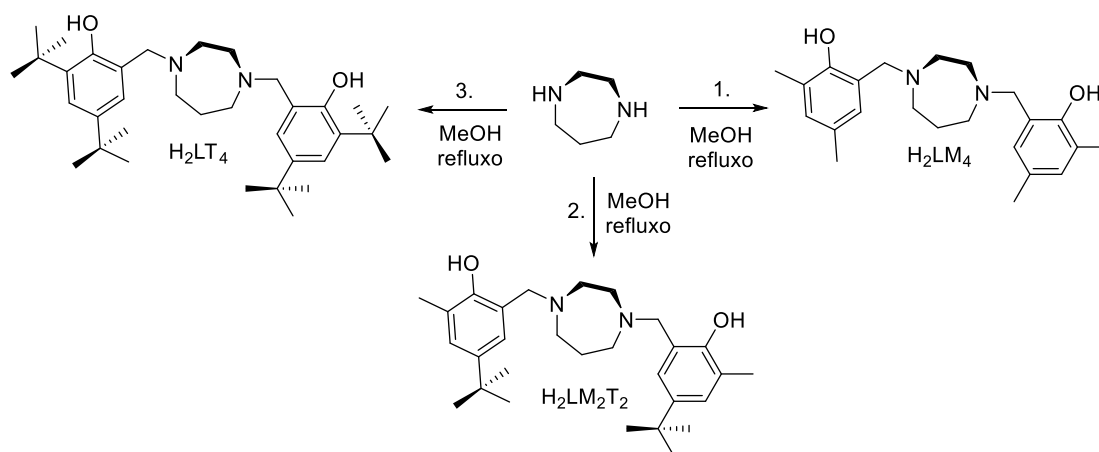
Figura 26 – Esquema de síntese do ligante H₂LH₄ (hidrogênio (H)).



4.14 Sínteses dos ligantes H₂LM₄, H₂LM₂T₂ e H₂LT₄

Os ligantes da família H₂L foram sintetizados de forma similar, tendo em vista que diferem entre si pelo tipo de fenol utilizado (Figura 27). Aqui é descrito o procedimento para a síntese do ligante H₂LT₄. À um balão de fundo redondo contendo uma solução metanólica (10 cm³) de diterc-butilfenol (5,0 g, 24,4 mmol), sob agitação, adicionou-se paraformaldeído (1,5 g, 50,6 mmol), água destilada (2,5 cm³) e homopiperazina (1,2 g, 12,3 mmol). A reação ficou sob refluxo em temperatura de 70 °C, por 24 horas, resultando na formação de um sólido branco. A solução foi filtrada em filtro de placa porosa, obtendo-se um sólido branco, o qual foi lavado com MeOH gelado e seco à vácuo no dessecador, rendendo 6,1 g (95%). A Figura 27 demonstra as sínteses realizadas, evidenciando as estruturas dos compostos orgânicos sintetizados.

Figura 27 – Esquema da síntese dos ligantes H₂LM₄, H₂LM₂T₂ e H₂LT₄ (metila (M) e terc-butila (T)).



1. 2,4-dimetilfenol + paraformaldeído (2:2 equiv.)

2. 4-terc-butil-2-metilfenol + paraformaldeído (2:2 equiv)

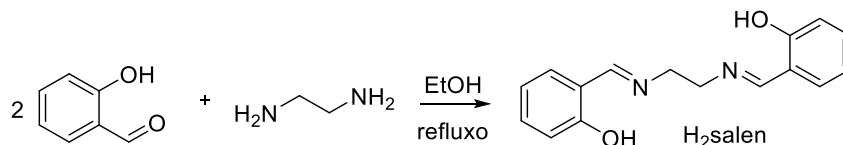
3. 2,4-diterc-butilfenol + paraformaldeído (2:2 equiv.)

4.15 Síntese do ligante H₂salen

O ligante foi sintetizado seguindo procedimento já descrito na literatura (DEAWATI et al., 2019). À um balão de fundo redondo contendo uma solução etanólica (30 cm³) de etilenodiamina (0,83 cm³, 10 mmol), adicionou-se salicilaldeído (2,17 cm³, 20 mmol). A solução permaneceu sob agitação e refluxo em temperatura de 80 °C, por 1 hora, resultando na formação de um sólido

amarelo. A solução foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido obtido foi lavado com EtOH gelado e seco em dessecador, rendendo 2,21 g (82%) (Figura 28).

Figura 28 – Esquema de síntese do ligante H₂salen.



4.16 Síntese do ligante H₂salan

O ligante foi sintetizado seguindo procedimento já descrito na literatura (ZHAO et al., 2018). À um balão de fundo redondo contendo uma solução metanólica (30 cm³) de etilenodiamina (0,83 cm³, 10 mmol), adicionou-se salicilaldeído (2,17 cm³, 20 mmol). A solução permaneceu sob agitação em temperatura de 25 °C, por 1 hora, resultando na formação de um sólido amarelo. Adicionou-se NaBH₄ (0,76 g, 2 equiv., 20 mmol), sob banho de gelo. Esta solução ficou sob agitação, em temperatura de 25 °C, por 24 horas, resultando na formação de um sólido branco. A solução foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido obtido foi lavado com MeOH gelado e seco em dessecador, rendendo 2,42 g (89%). A Figura 29 apresenta a rota realizada para a síntese do ligante H₂salan.

Figura 29 – Esquema da síntese do ligante H₂salan.

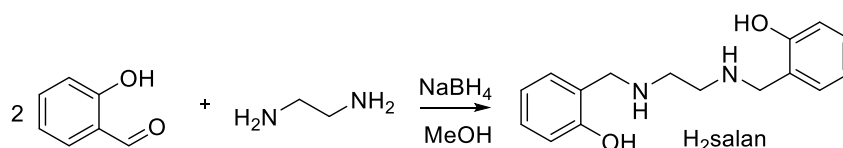


Tabela 9 – Dados experimentais referentes às sínteses dos ligantes.

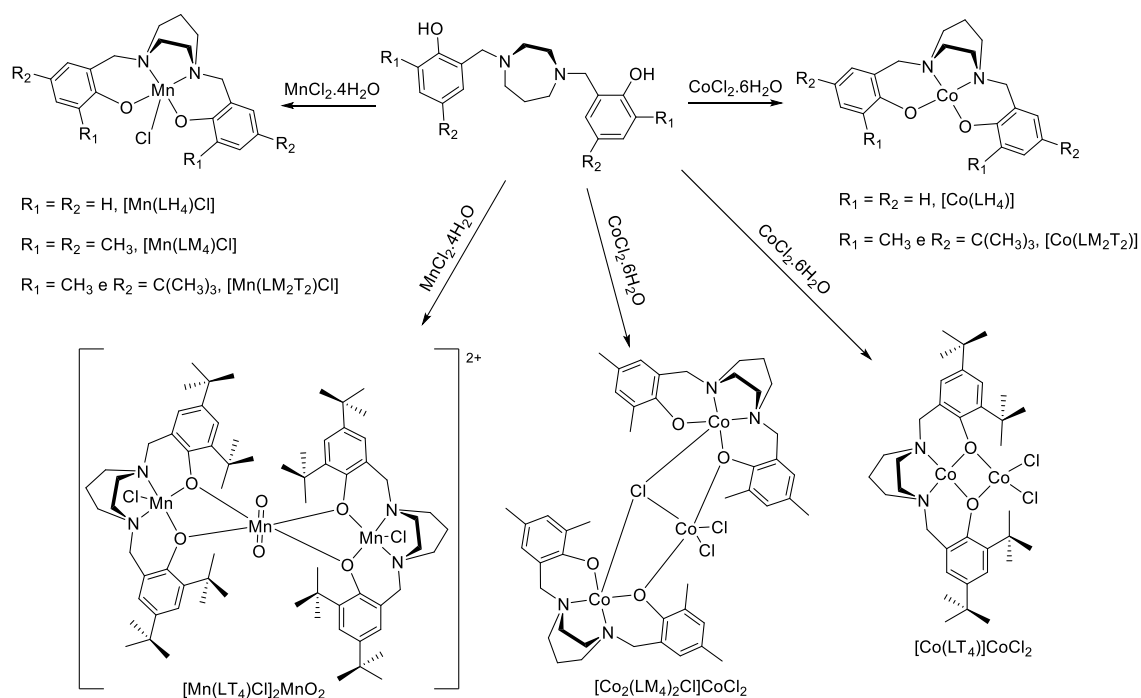
Diamina	Fenol	Paraformaldeído	Redutor	Ligante	Rend.	P.F.	Cor	Solubilidade
homopiperazina (1,04 g, 10 mmol)	salicilaldeído (2,14 cm ³ , 20 mmol)	-	Na[BH ₃ (CN)] (1,27 g, 20 mmol)	H ₂ LH ₄	0,79 g (25%)	110 °C	branco	EtOAc
homopiperazina (1,47 g, 15 mmol)	2,4-dimetilfenol (3,7 g, 30 mmol)	1,26 g, 42 mmol	-	H ₂ LM ₄	4,0 g (72%)	100 °C	branco	EtOAc
homopiperazina (1,0 g, 10 mmol)	4-terc-butil-2- metilfenol (3,2 g, 20 mmol)	0,67 g, 21 mmol	-	H ₂ LM ₂ T ₂	1,65 g (37%)	150 °C	branco	EtOAc
homopiperazina (1,2 g, 12 mmol)	2,4-diterc-butilfenol (5,0 g, 24 mmol)	1,52 g, 50,6 mmol	-	H ₂ LT ₄	6,1 g (95%)	170 °C	branco	EtOAc
etilenodiamina (0,83 cm ³ , 10 mmol)	salicilaldeído (2,17 cm ³ , 20 mmol)	-	-	H ₂ salen	2,21 g (82%)	125 °C	amarelo	EtOAc
etilenodiamina (0,83 cm ³ , 10 mmol)	salicilaldeído (2,17 cm ³ , 20 mmol)	-	NaBH ₄ (0,76 g, 20 mmol)	H ₂ salan	2,42 g (89%)	120 °C	branco	EtOAc

4.17 Sínteses inorgânicas

As sínteses dos compostos de coordenação de manganês e cobalto foram realizadas seguindo a metodologia descrita por Sankaralingam e Palaniandavar (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014). Os compostos foram obtidos a partir da reação dos ligantes H_2LH_4 , H_2LM_4 , $H_2LM_2T_2$ e H_2LT_4 com $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ou $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. De forma geral, a um béquer contendo uma solução de acetonitrila (10 cm^3) do ligante H_2LR (1 mmol), conforme indicado na Figura 30, adicionou-se solução metanólica (5 cm^3) do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (1 mmol) ou $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) e solução metanólica (2 cm^3) da trietilamina. A reação foi deixada sob agitação em temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. O sólido formado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com pequenas quantidades de MeOH gelado, água destilada, EtOAc e seco à vácuo no dessecador.

Na Figura 30 são apresentadas as sínteses realizadas, evidenciando as estruturas dos compostos que foram isolados. Dentre eles, os compostos $[Mn(LT_4)Cl]_2MnO_2$, $[Co_2(LM_4)_2Cl]CoCl_2$, $[Co(LT_4)]CoCl_2$ e $[Co(LH_4)]$ são inéditos.

Figura 30 – Esquema de reações realizadas com o ligante H_2LR , onde R = hidrogênio (H), metila (M) e terc-butil (T) com propostas de estruturas para os compostos obtidos com base nos dados de caracterização



Os complexos obtidos contendo os ligantes H₂salen e H₂salan foram sintetizados através da reação do ligante com os sais MnCl₂·4H₂O ou CoCl₂·6H₂O (Figura 31), de acordo com rota sintética já descrita na literatura (DEAWATI et al., 2019; MØLLER; KONGSTED; MCKENZIE, 2021; NEVES; FERNANDES; HORN, 2023; ZHOU, 2014).

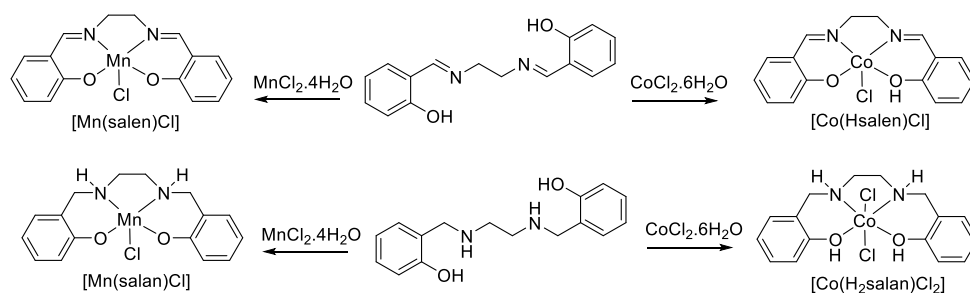
Para os compostos de manganês, em um béquer contendo uma solução etanólica (10 cm³) do ligante (1 mmol) de interesse, adicionou-se solução etanólica (5 cm³) do MnCl₂·4H₂O (1 mmol). A solução resultante foi mantida sob agitação, em refluxo, por 2 horas, para obter os compostos [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl].

O composto [Co(Hsalen)Cl] foi obtido a partir da reação do ligante H₂salen(1 mmol), em EtOAc (10 cm³) e solução metanólica (10 cm³) de CoCl₂·6H₂O (1 mmol). A solução resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente, por 1 hora.

O composto [Co(H₂salan)Cl₂] foi obtido a partir da reação do ligante H₂salan (1 mmol) em EtOH-H₂O (25% em volume, 10 cm³) e solução aquosa (5 cm³) de CoCl₂·6H₂O (1 mmol). A solução resultante foi mantida sob agitação, à 40 °C, por 1 hora.

Os sólidos formados nas reações acima foram filtrados em placa porosa, lavado com EtOH gelado, água destilada e EtOAc, e seco à vácuo no dessecador.

Figura 31 – Esquema de reações realizadas com os ligantes H₂salen e H₂salan.



A Tabela 10 apresenta dados de rendimentos e algumas propriedades dos complexos obtidos.

Tabela 10 – Dados experimentais referentes as sínteses dos complexos de manganês e cobalto.

Ligante	MCl ₂ xH ₂ O (M = Mn, Co)	Complexo ^a	Rend.	P.F	Cor	Solubilidade
0,31 g, 1,0 mmol	0,22 g, 1,1 mmol	[Mn(LH ₄)Cl]	0,32 g (79%)	>250 °C	roxo escuro	MeCN
0,37 g, 1,0 mmol	0,20 g, 1,0 mmol	[Mn(LM ₄)Cl]	0,43 g (89%)	>250 °C	Roxo escuro	MeCN
0,31 g, 1,0 mmol	0,22 g, 1,1 mmol	[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	0,51 g (86%)	>250 °C	lilás	MeCN
0,46 g, 1,0 mmol	0,22 g, 1,1 mmol	[Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂	0,57 g (38%)	>250 °C	marrom escuro	insolúvel
0,27 g, 1,0 mmol	0,22 g, 1,1 mmol	[Mn(salen)Cl]	0,19 g (48%)	>250 °C	marrom claro	MeCN
0,27 g, 1,0 mmol	0,22 g, 1,1 mmol	[Mn(salan)Cl]	0,13 g (36%)	>250 °C	cinza	DMSO
0,20 g, 0,64 mmol	0,16 g, 0,7 mmol	[Co(LH ₄)]	0,26 g (66%)	>250 °C	azul	DMSO
0,32 g, 1,0 mmol	0,27 g, 1,1 mmol	[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂	0,23 g (20%)	>250 °C	preto	DMSO
0,46 g, 1,0 mmol	0,27 g, 1,1 mmol	[Co(LM ₂ T ₂)]	0,14 g (25%)	>250 °C	preto	DMSO
0,54 g, 1,0 mmol	0,24 g, 1,0 mmol	[Co(LT ₄)]CoCl ₂	0,63 g (77%)	>250 °C	verde claro	insolúvel
0,27 g, 1,0 mmol	0,27 g, 1,1 mmol	[Co(Hsalen)Cl]	0,13 g (34%)	>250 °C	marrom	DMSO
0,14 g, 0,5 mmol	0,13 g, 0,55 mmol	[Co(H ₂ salan)Cl ₂]	0,20 g (50%)	>250 °C	verde escuro	DMSO

^aComposição baseada na análise elementar de CHN.

4.18 Avaliação da atividade catalítica

A identificação e a quantificação dos produtos formados nos estudos da atividade catalítica se deram por cromatografia gasosa com detector de massas (GC-MS). A construção da curva analítica, relacionando a área do sinal do analito clorocicloexano, em concentração molar, abrangeu valores esperados para as análises dos produtos, Tabela 11.

Tabela 11 – Concentrações utilizadas na construção da curva analítica para a quantificação do clorocicloexano.

Ponto	[clorocicloexano] (mol dm⁻³)	% de rendimento correspondente
1	2,4x10 ⁻¹	34,5
2	1,6x10 ⁻¹	23,0
3	1,2x10 ⁻¹	17,3
4	9,6x10 ⁻²	13,8
5	6,9x10 ⁻²	9,9
6	6,0x10 ⁻²	8,6

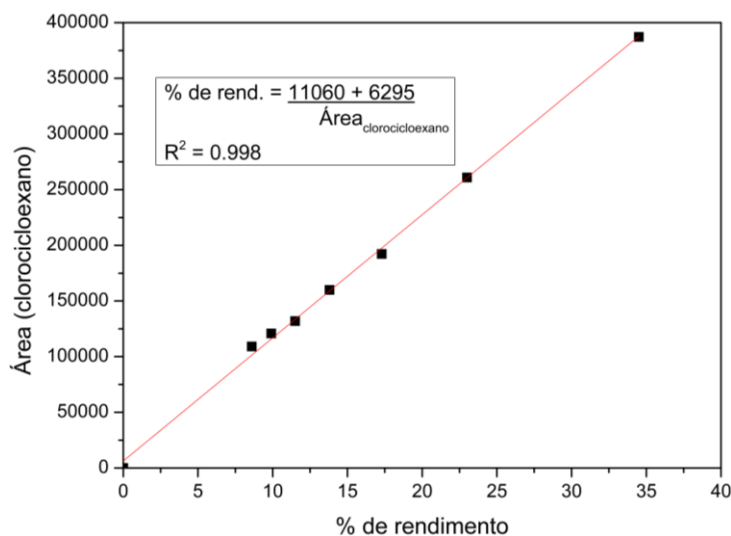
A solução a ser analisada, foi composta por 59 mg de clorocicloexano em 2 cm³ de acetonitrila. Esta solução foi diluída usando os *splits* de 100 a 400. As condições cromatográficas utilizadas para a construção da curva e análise dos produtos são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições cromatográficas utilizadas para a análise e quantificação dos produtos obtidos nas reações de cloração do cicloexano e metilcicloexano.

Temperatura do injetor	280 °C
Fonte de íons	200 °C
Interface da coluna/detector	310 °C
Gás de arraste	He
Coluna capilar	HP5-MS, 30 m
Fluxo da coluna	Constante, 1 cm ³ min ⁻¹
Tempo de corte	3 min
Programa de temperatura do forno	1) Para análise da cloração do cicloexano: T _{inicial} : 50 °C (permanece 5 min), até temperatura final de 300 °C (50 °C min ⁻¹), por 5 min. 2) Para análise do metilcicloexano: 30 °C (permanece 5 min), até a temperatura final de 300 °C (50 °C min ⁻¹), por 5 min.
<i>Split</i> , volume de injeção	1:100, 1 µL
Detector	Método de ionização por feixe de elétrons. Deteção de massa na faixa de 30 a 400 u.m.a.

A curva analítica obtida, Figura 32, foi utilizada para a quantificação do produto clorocicloexano.

Figura 32 – Curva analítica obtida para a quantificação do produto clorocicloexano.



A quantificação dos produtos obtidos na reação de cloração do metilcicloexano foi calculado com base na correlação de área de todos os sinais obtidos no cromatograma e a identificação dos produtos foi com base nos espectros de massas. As similaridades dos espectros de massas foram confrontadas com os dados disponíveis no banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Os rendimentos dos produtos foram calculados pela Equação 1.

$$\% \text{ de rend.} = \left(\frac{\text{Área produto}}{\text{Área metilcicloexano} + \text{Área produtos}} \right) \times 100 \quad [\text{Equação 1}]$$

De forma semelhante, os produtos obtidos das reações de oxidação do difenil sulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol foram quantificados e identificados. Porém, as condições cromatográficas foram diferentes e estas variam de acordo com os substratos e seguiram os métodos especificados na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições cromatográficas utilizadas para a analítica e quantificação dos produtos obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (DFS), dibenzotiofeno (DBT) e tioanisol (TIO).

Temperatura do injetor e da fonte de íons	250 °C
Interface da coluna/detector	310 °C
Gás de arraste	He
Coluna capilar	HP5-MS, 30 m
Fluxo da coluna	Constante, 1 cm ³ mim ⁻¹
Tempo de corte	3 min
Programa de temperatura do forno	1) Para análise da oxidação do DFS e DBT: T _{inicial} : 150 °C (permanece 2 min), até 220 °C a taxa de 15 °C min ⁻¹ e até temperatura final de 300 °C (70°C min ⁻¹), por 2 min. 2) Para análise do TIO: 80 °C (permanece 2 min), até 220 °C a taxa de 30 °C min ⁻¹ e até a temperatura final de 300°C (70 °C min ⁻¹), por 2 min.
Split, volume de injeção	1:100, 1 µL
Detector	Método de ionização por feixe de elétrons. Deteção de massa na faixa de 30 a 400 u.m.a.

Os rendimentos dos produtos foram calculados pelas Equações 2, 3 e 4.

$$\% \text{ de rend.} = \left(\frac{\text{Área produto}}{\text{Área difenil sulfeto} + \text{Área produtos}} \right) \times 100 \quad [\text{Equação 2}]$$

$$\% \text{ de rend.} = \left(\frac{\text{Área produto}}{\text{Área dibenzotiofeno} + \text{Área produtos}} \right) \times 100 \quad [\text{Equação 3}]$$

$$\% \text{ de rend.} = \left(\frac{\text{Área produto}}{\text{Área tioanisol} + \text{Área produtos}} \right) \times 100 \quad [\text{Equação 4}]$$

O número de turnover (TON) e frequência de turnover (TOF) foram avaliados empregando as Equações 5 e 6.

$$TON = \frac{n \text{ produto}}{n \text{ catalisador}} \quad [\text{Equação 5}]$$

$$TOF = \frac{TON}{t \text{ reação}} \quad [\text{Equação 6}]$$

O meio reacional para a avaliação da atividade catalítica da cloração do cicloexano e metilcicloexano, contém uma razão de 1000:333:1 equivalentes de substrato:TCCA:catalisador, em acetonitrila, ou em termos de concentração: [substrato] = $7 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$; agente de cloração, [TCCA] = $2,3 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$; [catalisador] = $7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Em um frasco de reação, adicionou-se 0,107 g de TCCA, $1,30 \text{ cm}^3$ de acetonitrila, $0,151 \text{ cm}^3$ de cicloexano ou $0,179 \text{ cm}^3$ de metilcicloexano, $0,500 \text{ cm}^3$ de catalisador (solução estoque de concentração igual a $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), resultando em um volume final de $2,00 \text{ cm}^3$. O frasco reacional foi lacrado com batoque e tampa, e mantido sob agitação a 25 e 50 °C, por 24 h. Essas condições foram empregadas para fins de comparação com outros trabalhos do grupo (GOMES et al., 2017; MELO et al., 2018).

Em relação às reações de oxidação do DFS, DBT e TIO, o meio reacional é formado de 100:33:1 equivalentes de substrato:TCCA:catalisador, em acetonitrila, ou em termos de concentração: [substrato] = $7 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$; agente oxidante, [TCCA] = $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; [catalisador] = $7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Em um frasco de reação, adicionou-se 0,0107 g de TCCA, $1,47 \text{ cm}^3$ de acetonitrila, $0,0234 \text{ cm}^3$ de DFS, 0,0260 g de DBT ou $0,0165 \text{ cm}^3$ de TIO, $0,5 \text{ cm}^3$ de catalisador (solução estoque de concentração igual a $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), resultando em um volume final de $2,00 \text{ cm}^3$. O frasco reacional foi lacrado com batoque e tampa, e mantido sob agitação a 25 e 50 °C, por 1 h.

Após estes tempos de reação, uma alíquota de $1,00 \text{ cm}^3$ do meio reacional foi filtrado em coluna de sílica (pipeta Pasteur de vidro empacotada

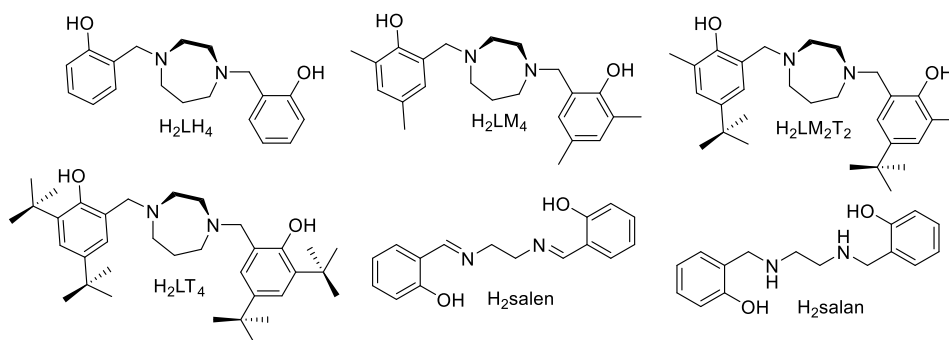
com 0,24 g de sílica gel de 70-230 mesh), a fim de retirar o catalisador e o oxidante em excesso. Da solução filtrada, retirou-se 0,0500 cm³, sendo adicionado 1,45 cm³ de acetonitrila; dessa solução retirou-se 0,100 cm³ que foi diluída para 1,0 cm³ de acetonitrila no vial (fator de diluição total de 1:300). Essa solução resultante foi analisada no GC-MS. As reações foram realizadas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos ligantes

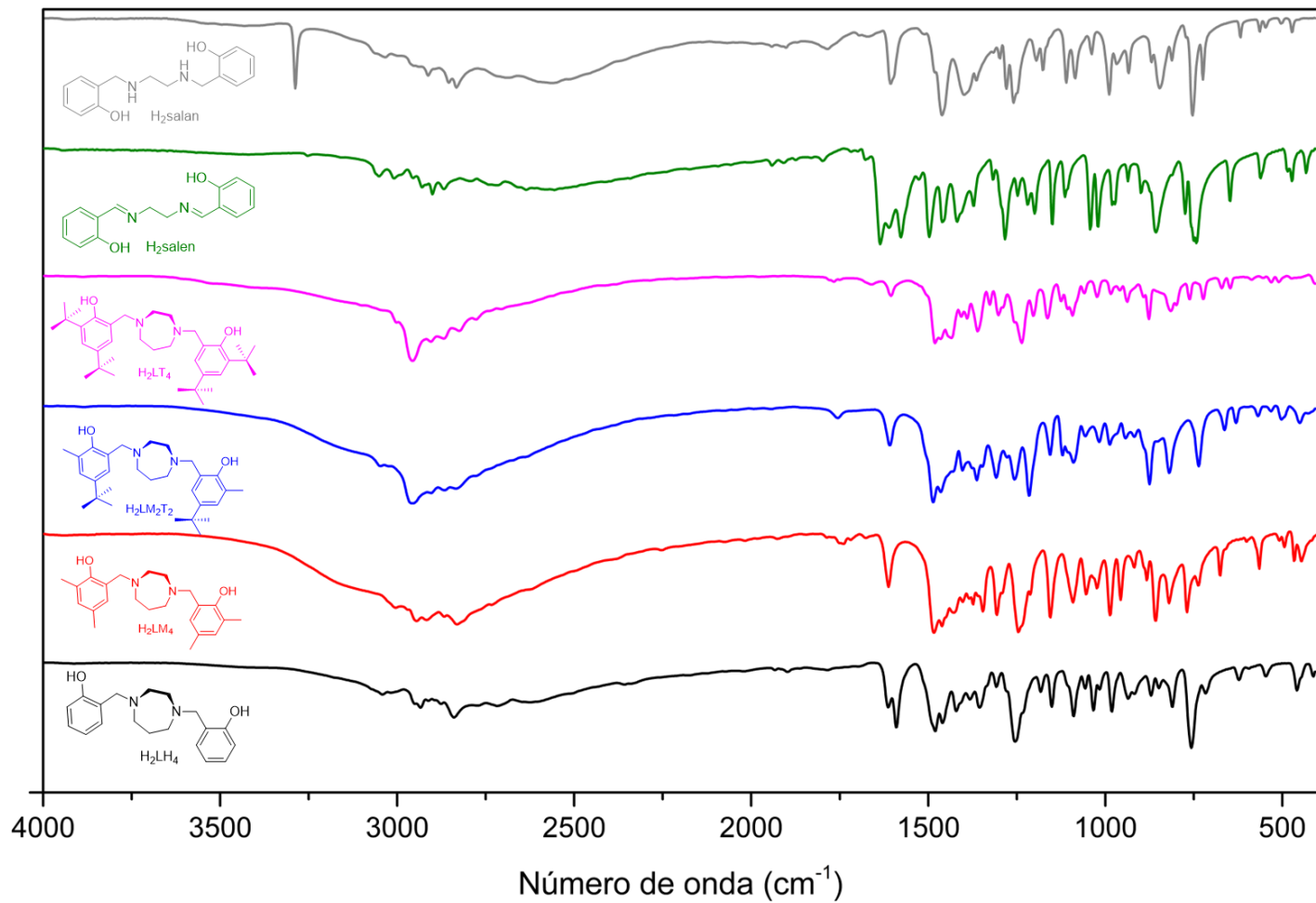
Os ligantes H₂LH₄, H₂LM₄, H₂LM₂T₂, H₂LT₄ contendo os substituintes hidrogênio (H), metil (M), terc-butil (T) nas posições 2,4 do anel fenólico e os ligantes H₂salen e H₂salan foram selecionados com o objetivo de estudar como as propriedades estruturais, espectroscópicas e catalíticas dos complexos formados são influenciadas pelas mudanças na unidade di(a/i)mínica central e dos substituintes. Todos os ligantes sintetizados, ilustrados na Figura 33, foram caracterizados por IV e RMN ¹H.

Figura 33 – Estrutura dos ligantes H₂LH₄, H₂LM₄, H₂LM₂T₂, H₂LT₄, H₂salen e H₂salan.



Os quatro ligantes contendo a unidade homopiperazina apresentam estruturas básicas semelhantes, logo seus espectros de infravermelho são similares, conforme apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Espectros de infravermelho dos ligantes H₂LH₄ (em preto), H₂LM₄ (em vermelho), H₂LM₂T₂ (em azul), H₂LT₄ (em violeta), H₂salen (em verde) e H₂salan (em cinza).



Nos espectros na região do infravermelho dos ligantes observa-se uma banda larga na faixa de 2500-3500 cm^{-1} , indicando a presença do grupo O-H formando ligações de hidrogênio, o que está de acordo com a presença do grupo fenol nas moléculas (LOPES; FASCIO, 2004). As bandas em 1254 (H_2LH_4), 1246 (H_2LM_4), 1256 ($\text{H}_2\text{LM}_2\text{T}_2$), 1236 (H_2LT_4), 1283 (H_2salen) e 1259 cm^{-1} (H_2salan) também confirmam a presença do fenol, pois é característica do estiramento do grupo C-O. Na região entre 2950 e 2820 cm^{-1} podem ser observadas bandas atribuídas à deformação axial C-H provenientes das metilas presentes nos anéis aromáticos e dos grupos metilênicos (CH_2). Também são observadas bandas entre 1615 e 1460 cm^{-1} características da deformação axial de C=C do anel aromático. A absorção de deformação axial do grupo C-N encontra-se em 1183 (H_2LH_4), 1212 (H_2LM_4), 1216 ($\text{H}_2\text{LM}_2\text{T}_2$), 1203 (H_2LT_4), 1220 (H_2salen) e 1195 cm^{-1} (H_2salan) (PAVIA et al., 2015; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

O ligante H_2salen apresenta a ligação C=N do grupamento imina (C=N-R) em 1636 cm^{-1} . A reação de redução do H_2salen resultou na formação do ligante H_2salan pela transformação do grupo imina no grupo amina, resultando na formação de uma amina secundária, cujo estiramento N-H é observado em 3288 cm^{-1} . Por conseguinte, observou-se também o desaparecimento da banda ν C=N em 1636 cm^{-1} (CARRADORI et al., 2013). Os valores das principais absorções podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14 - Principais absorções observadas no espectro no infravermelho dos ligantes H₂LH₄, H₂LM₄, H₂LM₂T₂, H₂LT₄, H₂salen e H₂salan, com suas respectivas atribuições.

Compostos						
Absorção	H₂LH₄	H₂LM₄	H₂LM₂T₂	H₂LT₄	H₂salen	H₂salan
v O-H	2500-3500	2500-3500	2500-3500	2500-3500	2500-3500	2500-3500
v N-H	-	-	-	-	-	3288
v CH _{aromático}	3041	3005	3047	3000	3051, 3009	3033
v _{as} C-H	2949, 2935	2945, 2917	2956, 2905	2956, 2905	2956, 2929	2913
v _s C-H	2876, 2839	2868, 2831	2868, 2835	2868, 2825	2901, 2868	2854, 2833
v C=C	1613, 1591, 1481, 1460	1611, 1485, 1460	1609, 1487, 1465	1605, 1481, 1465	1609, 1460	1605, 1460
v C-O _{fenol}	1254	1246	1256	1236	1283	1259
v C-N	1183	1212	1216	1203	1220	1195
v C=N	-	-	-	-	1636	-

Os valores referem-se ao número de onda da vibração e apresentam unidades de cm⁻¹.

Os espectros de RMN ^1H dos ligantes H_2LH_4 , H_2LM_4 , $\text{H}_2\text{LM}_2\text{T}_2$ e H_2LT_4 apresentam os sinais típicos do grupo fenol, da unidade diazocíclia (homopiperazina) e do metileno (Figura 35). Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são observados na faixa entre 7,60 e 7,20 ppm. No ligante H_2LH_4 , esses sinais apresentaram multiplicidade de duplete e tripleto, com constantes de acoplamento *orto* (J_{orto}) de aproximadamente 7 e 8 Hz. Os deslocamentos químicos observados entre 2,71 e 3,80 ppm foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos alfa ao heteroátomo nitrogênio. Os sinais referentes aos hidrogênios das metilas são observados na faixa entre 1,26 e 2,23 ppm. No ligante H_2LM_4 , foi observado um duplete em 1,92 ppm. Não foram observados hidrogênios da hidroxila do fenol. Os dados de RMN ^1H para todos os ligantes foram agrupados e são apresentados na Tabela 15.

Os espectros de RMN ^1H (Figura 36) dos ligantes H_2salen e H_2salan apresentaram dois simpletos em 3,94 e 8,36 ppm (H_2salen) e 2,84 e 3,99 ppm (H_2salan). O primeiro é referente aos hidrogênios presentes na unidade diamínica central (H1), enquanto o segundo, mais desblindado, corresponde aos hidrogênios das iminas (H2) e das aminas (H2), respectivamente. Na região aromática foram observados quatro sinais, sendo dois dupletos e dois tripletos (H_2salan), enquanto para H_2salen foi observado também um sinal com multiplicidade de duplo duplete, com constantes de acoplamento *orto* (J_{orto}) de aproximadamente 6, 7 e 8 Hz. No ligante H_2salen , o sinal entre 7,22-7,24 (duplo tripleto), apresentou também o acoplamento *meta* (J_{meta}) de 1,5 Hz. Os hidrogênios da hidroxila do fenol apresentam-se como um simpleto em 13,23 ppm para o ligante H_2salen . Não foi observado sinal para este hidrogênio para o ligante H_2salan .

Figura 35 – Espectro de RMN ^1H dos ligantes H_2LH_4 , H_2LM_4 , $\text{H}_2\text{LM}_2\text{T}_2$ e H_2LT_4 , realizados em CDCl_3 , com algumas ampliações.

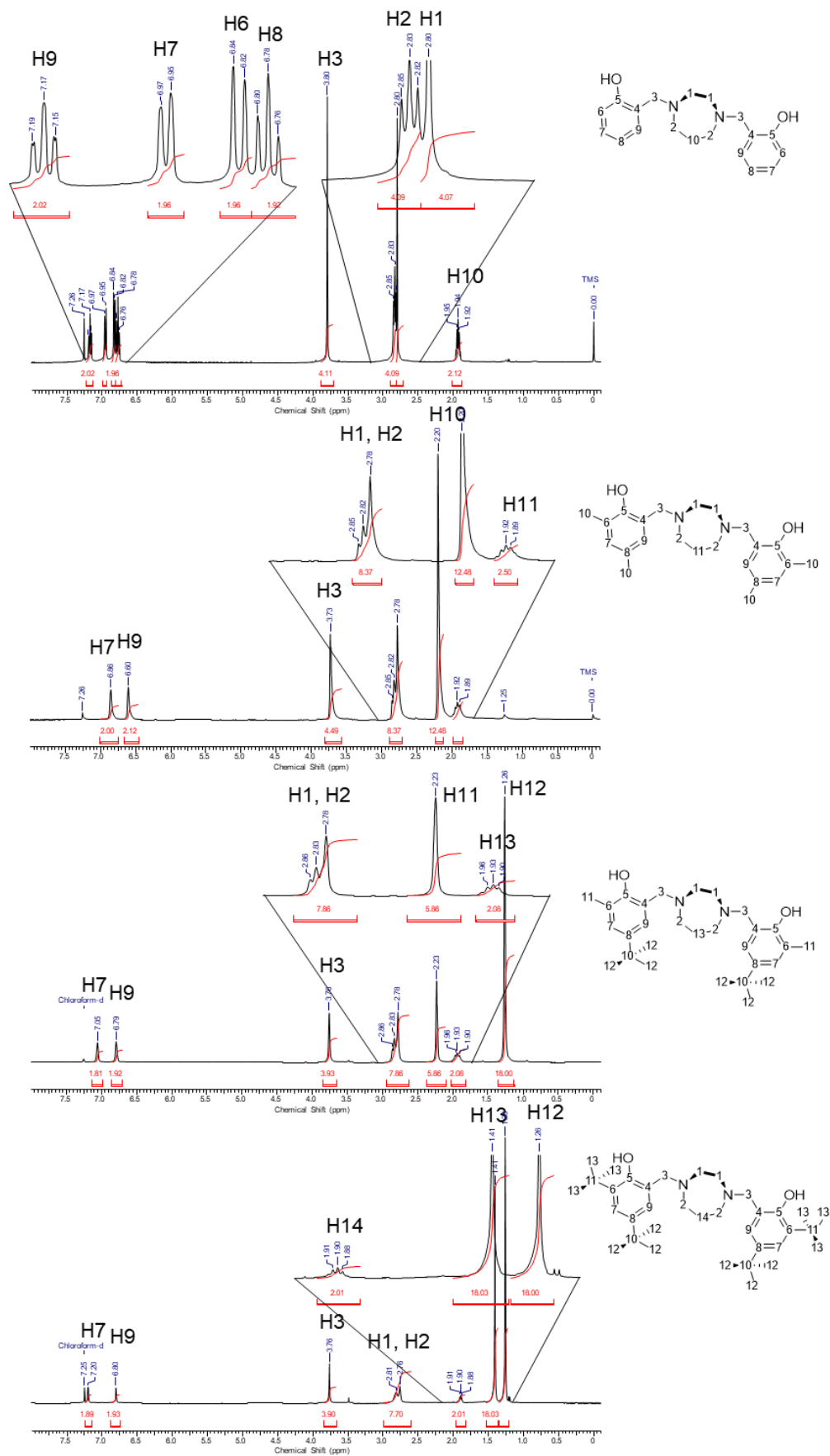
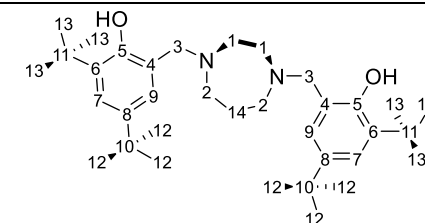
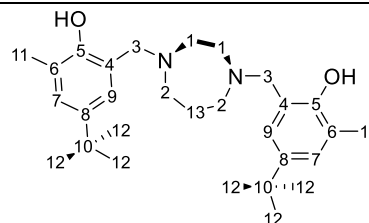
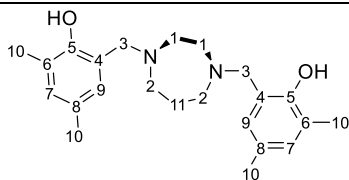
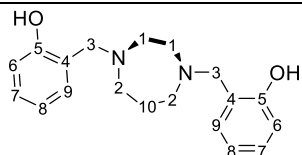
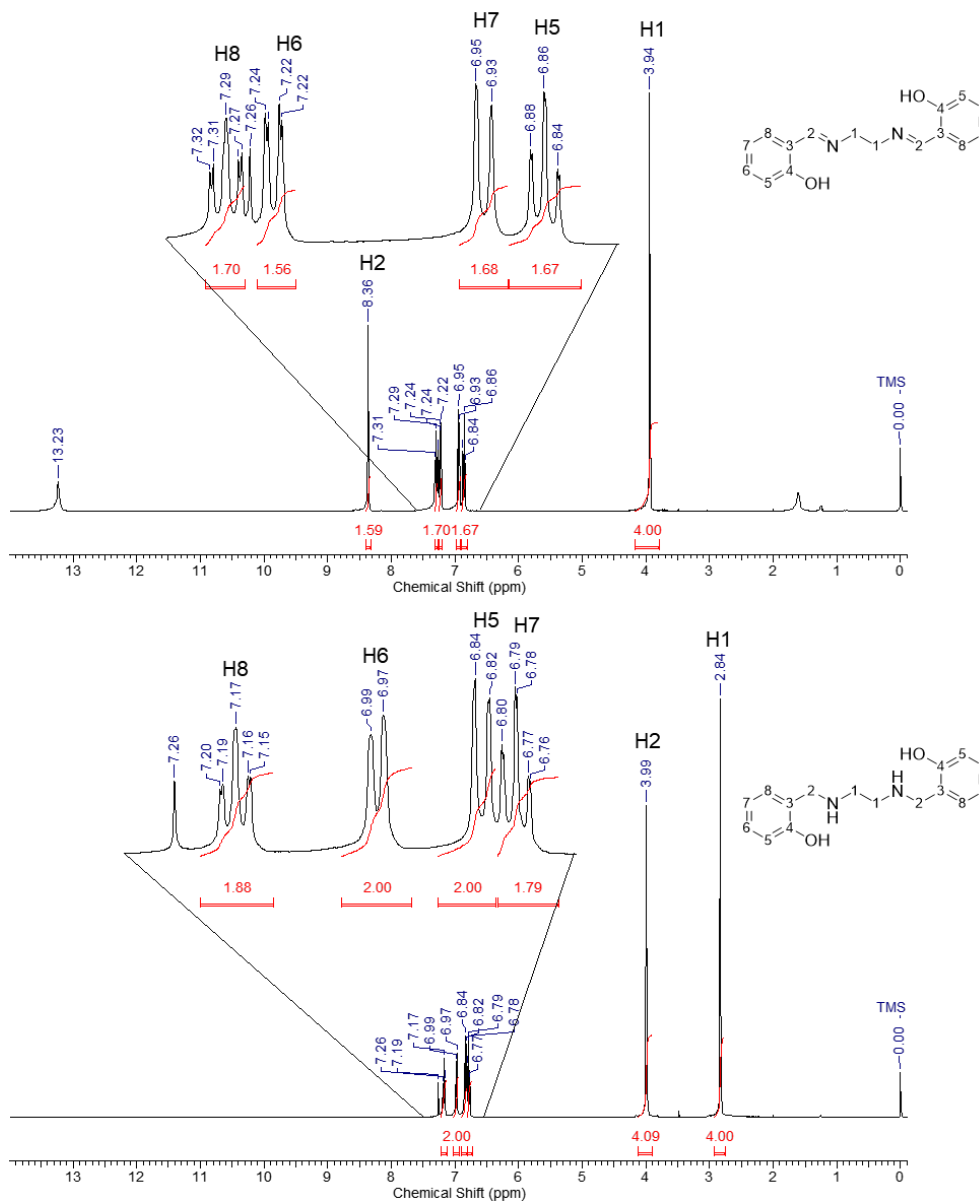


Tabela 15 – Dados de RMN ^1H (400 e 200 MHz) dos ligantes H_2LH_4 , H_2LM_4 , $\text{H}_2\text{LM}_2\text{T}_2$ e H_2LT_4 obtidos em CDCl_3 .

CH	δ_{H}	CH	δ_{H}	CH	δ_{H}	CH	δ_{H}
8	6,78 (t, $J_{\text{orto}} = 7,4$; 2H)	9	6,60 (s; 2H)	9	6,79 (s, 2H)	9	6,80 (s, 2H)
6	6,84 (d, $J_{\text{orto}} = 7,8$; 2H)	7	6,86 (s; 2H)	7	7,05 (s, 2H)	7	7,20 (s, 2H)
7	6,97 (t, $J_{\text{orto}} = 6,8$; 2H)						
9	7,17 (d, $J_{\text{orto}} = 8,4$; 2H)						
CH ₂		CH ₂		CH ₂		CH ₂	
10	1,94 (m; 2H)	11	1,92 (d, 2H)	13	1,93 (m, 2H)	14	1,90 (m, 2H)
1	2,80 (s; 4H)	1, 2	2,78-2,85 (m, 8H)	1, 2	2,78-2,86 (m, 8H)	1, 2	2,76-2,81 (m, 8H)
2	2,83 (t; 4H)	3	3,73 (s, 4H)	3	3,76 (s, 4H)	3	3,76 (s, 4H)
3	3,80 (s; 4H)						
CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃	
		10	2,20 (s, 12H)	12	1,26 (s, 18H)	12	1,26 (s, 18H)
				11	2,23 (s, 6H)	13	1,41 (s, 18H)

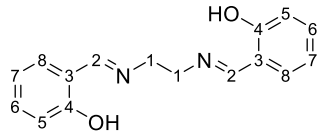
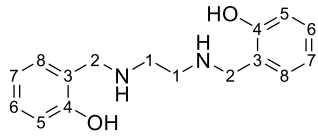
s = simpleto; d = dupleto; t = tripleto; m = multipleto.

Figura 36 – Espectro de RMN ^1H dos ligantes H_2salen e H_2salan , realizados em CDCl_3 , com algumas ampliações.



Os dados do espectro de RMN ^1H para os ligantes H_2salen e H_2salan são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados de RMN ^1H (400 MHz) dos ligantes H_2salen e H_2salan obtidos em CDCl_3 .

			
CH	δ_{H}	CH	δ_{H}
5	6,86 (d, $J_{\text{orto}} = 7,4$ Hz, 2H)	7	6,79 (t, $J_{\text{orto}} = 7,4$ Hz, 2H)
7	6,95 (t, $J_{\text{orto}} = 8,3$ Hz, 2H)	5	6,84 (d, $J_{\text{orto}} = 8,1$ Hz, 2H)
6	7,22-7,24 (dt, $J_{\text{orto}} = 7,8$ e $J_{\text{meta}} = 1,5$ Hz, 2H)	6	6,99 (t, $J_{\text{orto}} = 6,3$ Hz, 2H)
8	7,27-7,32 (m, 2H)	8	7,17 (d, $J_{\text{orto}} = 6,9$ Hz, 2H)
2	8,36 (s, 2H)		
CH ₂		CH ₂	
1	3,94 (s, 4H)	1	2,84 (s, 4H)
		2	3,99 (s, 4H)
		NH	-
		OH	-
	13,23 (s, 1H)		

s = simpleto; d = dupleteo; dd = duplo dupleteo; t = tripleto; m = multipleteo.

5.2 Caracterização dos complexos

Em relação aos espectros de infravermelho dos complexos (Figura 37 e Figura 38), verifica-se a presença de bandas semelhantes a dos respectivos ligantes com variação de número de onda de algumas das vibrações, confirmando a presença dos ligantes e a coordenação dos mesmos ao metal. Dentre as bandas atribuídas ao ligante, é possível observar aquelas provenientes de deformações axiais do esqueleto do anel (C=C) entre 1610 e 1430 cm^{-1} . O infravermelho dos complexos apresenta bandas estreitas na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} referentes as deformações axiais C-H dos grupos metila, além dos grupos metilênicos (CH_2). As bandas alargadas presentes nos espectros dos ligantes, na região de 2500-3500 cm^{-1} referente a deformação

axial do grupo O-H(_{fenolato}) formando ligação de hidrogênio, não está presente nos espectros dos compostos, confirmando que as hidroxilas dos grupos fenólicos estão desprotonadas e estão coordenados ao metal na forma de fenolato (PAVIA et al., 2015; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

Nos espectros dos complexos também foram observadas bandas na região entre 1200 e 1220 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao estiramento do grupo C-N. Também se observam bandas de estiramento C-O do fenol na região entre 1230 e 1270 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004). As bandas de estiramento Mn-N e Mn-O dos complexos foram observadas próximo de 632 cm^{-1} e 467 cm^{-1} . No espectro de infravermelho do complexo $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$ foram observados duas bandas intensas e alargadas entre 598 e 532 cm^{-1} que podem indicar a presença de MnO_2 na composição da molécula. Tal inferência também concorda com os dados de análise elementar de CHN e TGA. É importante destacar que estas vibrações foram observadas apenas para este composto de manganês. Na Figuras 38 é apresentado o espectro de infravermelho dos complexos de cobalto.

Para alguns dos compostos sintetizados são observadas bandas entre 3400 e 3650 cm^{-1} referentes a deformação axial do grupo O-H, o que sugere a presença de solventes de cristalização ou solvatação como água ou metanol (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). Os valores das principais absorções podem ser observados na Tabela 17.

Por meio da análise elementar de CHN foi possível determinar as porcentagens de massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em cada umas das amostras dos complexos, conforme apresentado na Tabela 16. Esses dados corroboram para determinação da composição elementar dos complexos e conseqüentemente suas massas moleculares. Os resultados da análise elementar de CHN, com as propostas moleculares e condutivimetria dos complexos são apresentados na Tabela 19.

Figura 37 – Espectros de infravermelho dos complexos [Mn(LH₄)Cl] (em preto), [Mn(LM₄)] (em vermelho), [Mn(LM₂T₂)Cl] (em azul), [Mn(LT₄)Cl]₂MnO₂ (em violeta).

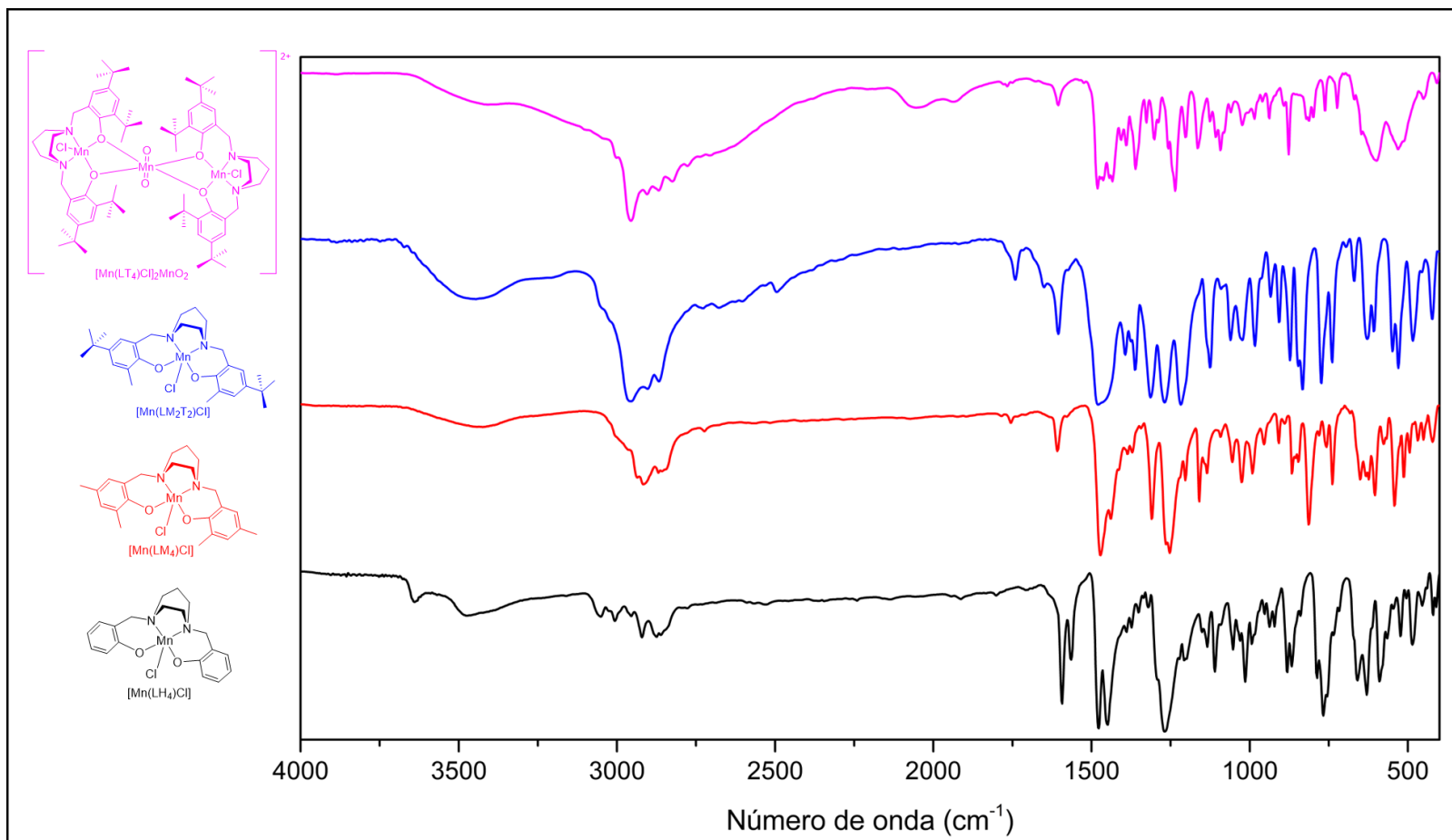


Figura 38 – Espectros de infravermelho dos complexos [Co(LH₄)] (em preto), [Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂ (em vermelho), [Co(LM₂T₂)] (em azul), [Co(LT₄)]CoCl₂ (em violeta).

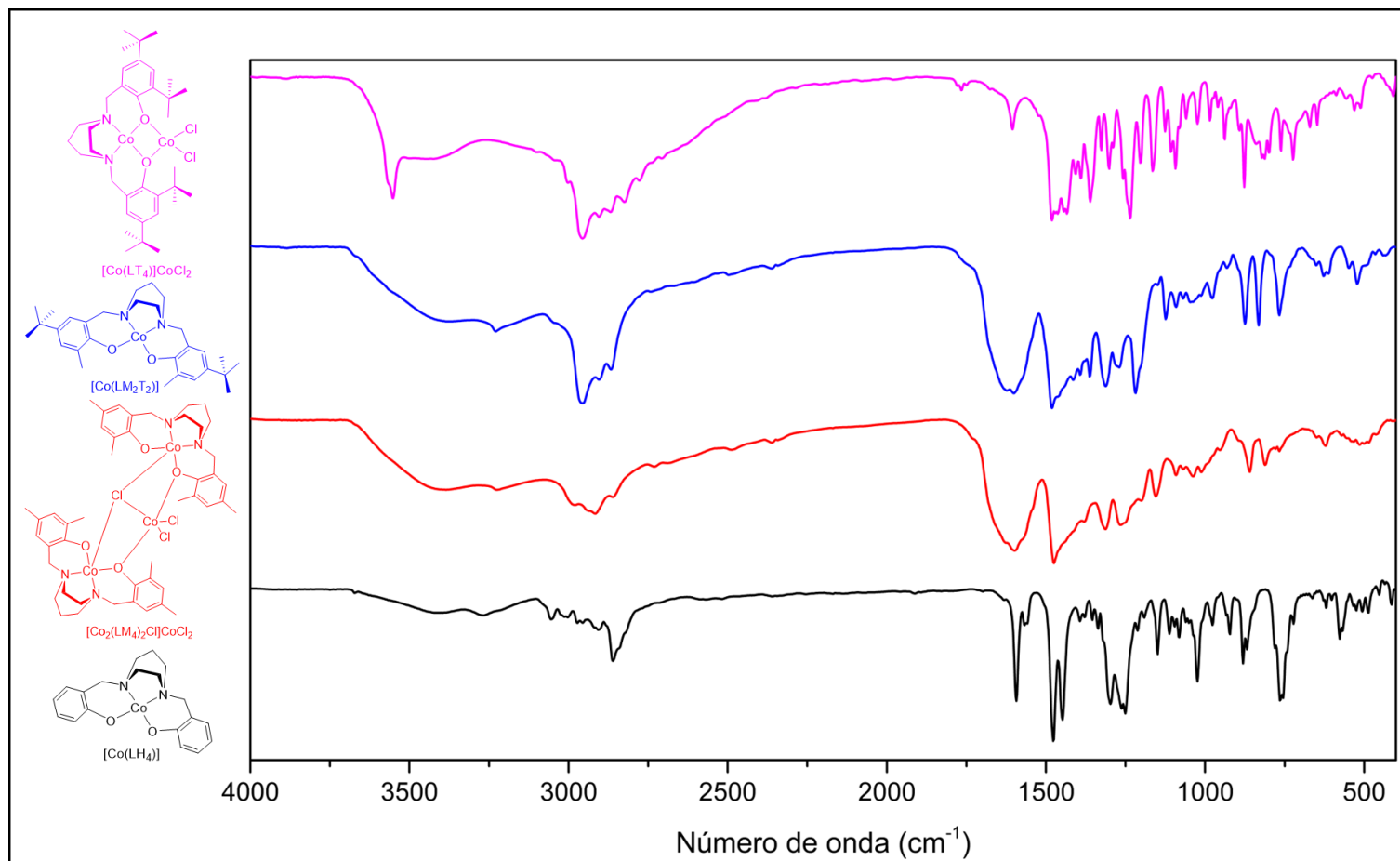


Tabela 17 – Principais absorções observadas no espectro de infravermelho dos complexos, com suas respectivas atribuições.

Compostos								
Absorção	[Mn(LH ₄)Cl]	[Mn(LM ₄)Cl]	[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	[Mn(LT ₄)Cl] ₂ ^a	[Co(LH ₄)]	[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl] ^b	[Co(LM ₂ T ₂)]	[Co(LT ₄)] ^c
v O-H	3641, 3474	3425	3447	3406	3406, 3266	3386, 3225	3376, 3229	3551, 3443
v CH _{aromático}	3051, 3007	-	-	3000	3054, 3013	-	-	3003
v _{as} C-H	2956, 2921	2935, 2917	2956, 2903	2956, 2906	2972, 2956, 2919, 2907	2980, 2917	2956, 2905	2956, 2905
v _s C-H	2874, 2862	2870, 2858	2868	2868, 2825	2862	2860	2868	2868, 2825
v C=C	1593, 1564, 1477, 1450	1607, 1471, 1438	1605, 1479	1605, 1481, 1471, 1463, 1444, 1434	1593, 1477, 1448	1599, 1475	1601, 1481	1605, 1481, 1463, 1471, 1444, 1434
v C-O _{fenol}	1269	1256, 1252	1269	1236	1263, 1250	1265	1269	1236
v C-N	1208	1203	1218	1203	1212	1199	1218	1203
v Mn-N	630	632	628	-	-	-	-	-
v Mn-O	485	469	483	598, 532	-	-	-	-

Os valores referem-se ao número de onda da vibração e apresentam unidades de cm⁻¹. ^a[Mn(LT₄)Cl]MnO₂; ^b[Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂; ^c[Co(LT₄)]CoCl₂.

Nos espectros de infravermelho dos compostos de coordenação de manganês(III) e cobalto(II) com os ligantes do H₂salen e H₂salan são observadas bandas características de seus respectivos ligantes (Figura 39). No entanto, observa-se a intensificação de uma banda alargada na região de 3000 a 3500 cm⁻¹, a qual corresponde ao estiramento axial das ligações O-H de moléculas de água de cristalização ou solvatação (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012). No espectro dos compostos de manganês também foram detectados os estiramentos das ligações Mn-N e Mn-O, próximo de 630 e 460 cm⁻¹. No espectro do composto [Co(H₂salan)Cl₂], a banda alargada está na faixa de 2500 a 3500 cm⁻¹ que também é observada no espectro de infravermelho do ligante livre, tendo sido atribuída ao grupo fenol protonado. Baseado nesta característica, sugere-se que os grupos fenóis estejam também protonados no complexo, o que está de acordo com a análise de CHN (ver abaixo). É preciso também destacar que o espectro do composto [Co(Hsalen)Cl] apresenta um sinal intenso e fino em 3568 cm⁻¹, o qual também é atribuído ao grupo fenol protonado. Verificou-se uma redução no número de onda dos estiramentos referentes às ligações N-H para os complexos [Mn(salan)Cl] e [Co(H₂salan)Cl₂] em relação a do ligante livre. Essa diminuição indica a coordenação do ligante pelo átomo de nitrogênio do grupo amina, resultando no enfraquecimento das ligações N-H após a coordenação com o átomo de manganês e cobalto (SUZUKI et al., 1981). Os valores das principais absorções podem ser observados na Tabela 18.

Figura 39 – Espectros de infravermelho dos complexos [Mn(salen)Cl] (em preto), [Mn(salan)Cl] (em vermelho), [Co(Hsalen)Cl] (em azul) e [Co(H₂salan)Cl₂] (em violeta).

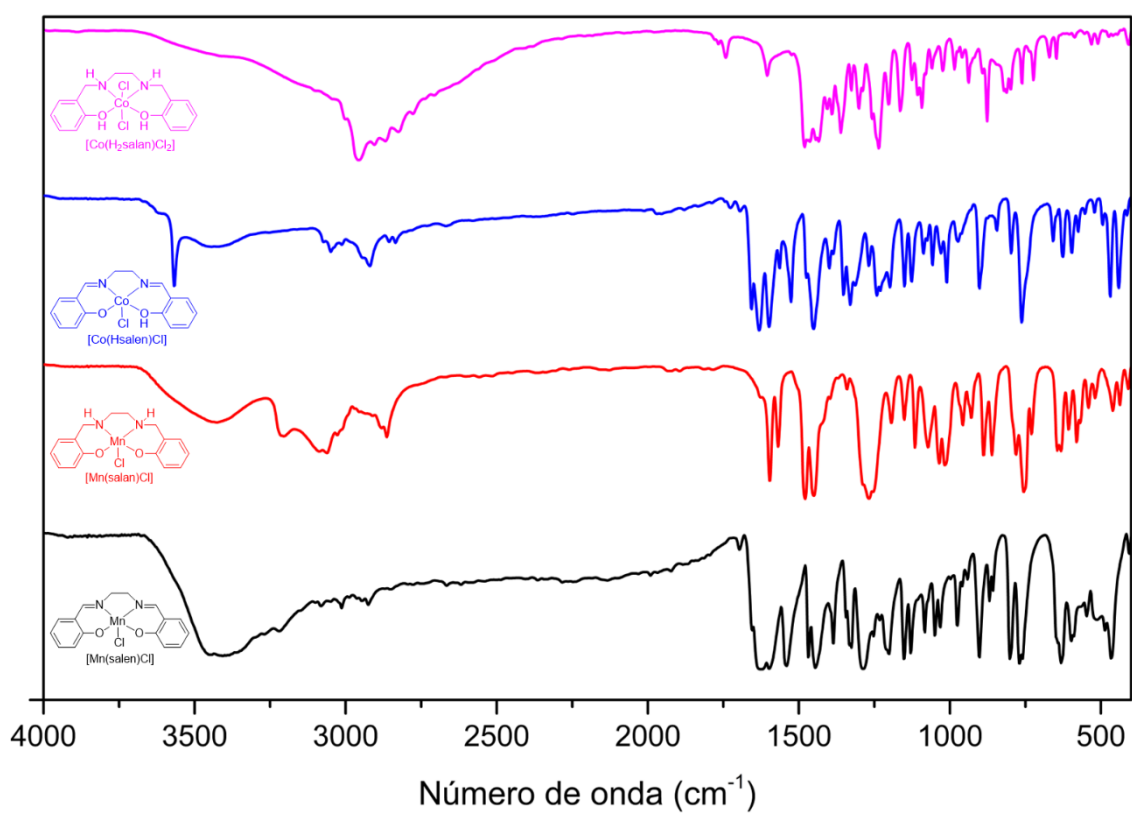


Tabela 18 – Principais absorções observadas no espectro de infravermelho dos complexos, com suas respectivas atribuições.

Compostos				
Absorção	[Mn(salen)Cl]	[Mn(salan)Cl]	[Co(Hsalen)Cl]	[Co(H₂salan)Cl₂]
v O-H	3500-3000	3500-3000	3568, 3443	3500-2500
v N-H	-	3204	-	3200
v C-H _{aromático}	3082, 3013	3086, 3062, 3027	3074, 3049, 3013	3000
v _{as} CH ₂	2925	2911	2921	2905
v _s CH ₂	2854	2882, 2864	2856, 2835	2868, 2825
v C=C	1599, 1446	1597, 1569, 1450	1599, 1450	1605, 1444
v C-N	1469	1479	1475	1481
v C=N	1626	-	1632	-
v C-O _{fenol}	1287	1252	1269	1236
v Mn-N	632	632	-	-
v Mn-O	467	461	-	-

Os valores referem-se ao número de onda da vibração e apresentam unidades de cm⁻¹.

Tabela 19 – Resultados da análise elementar de CHN e condutivimetria dos complexos.

Complexo	Fórmula Molecular	MM (g mol ⁻¹)	C _{exp.} /C _{calc.} (%)	H _{exp.} /H _{calc.} (%)	N _{exp.} /N _{calc.} (%)	Λ _M (cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹)
[Mn(LH ₄)Cl]	C ₁₉ H ₂₂ ClMnN ₂ O ₂ ·0,5H ₂ O	409,79	55,64/55,69	5,87/5,66	7,02/6,84	2,62 (acetonitrila)
[Mn(LM ₄)Cl]	C ₂₃ H ₃₀ ClMnN ₂ O ₂ ·1,5H ₂ O	483,92	56,87/57,09	6,55/6,87	5,75/5,79	2,71 (acetonitrila)
[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	C ₂₉ H ₄₂ ClMnN ₂ O ₂ ·CH ₃ OH·H ₂ O	591,11	61,02/60,96	8,55/8,19	5,10/4,74	7,97 (acetonitrila)
[Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂	C ₇₀ H ₁₀₈ Cl ₂ Mn ₂ N ₄ O ₄ ·MnO ₂ ·4CH ₃ OH·2H ₂ O	1501,57	58,87/59,19	8,35/8,59	3,72/3,73	a
[Mn(salen)Cl]	C ₁₆ H ₁₄ ClMnN ₂ O ₂ ·2H ₂ O	392,72	48,79/48,93	4,36/4,62	7,11/7,13	5,43 (acetonitrila)
[Mn(salan)Cl]	C ₁₆ H ₁₈ ClMnN ₂ O ₂	360,72	53,19/53,28	4,61/5,03	7,91/7,77	32,07 (dimetilsulfóxido)
[Co(LH ₄)]	C ₁₉ H ₂₂ CoN ₂ O ₂ ·1,5H ₂ O	396,35	57,84/57,58	6,20/6,36	7,07/7,07	2,63 (dimetilsulfóxido)
[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂	C ₄₆ H ₆₀ ClCo ₂ N ₄ O ₄ ·CoCl ₂ ·CH ₃ CN·4H ₂ O	1129,27	50,89/51,05	6,36/6,34	6,19/6,20	22,40 (dimetilsulfóxido)
[Co(LM ₂ T ₂)]	C ₂₉ H ₄₂ CoN ₂ O ₂ ·0,5CH ₃ CN·2H ₂ O	566,16	63,27/63,64	8,50/8,46	6,55/6,19	14,17 (dimetilsulfóxido)
[Co(LT ₄)]CoCl ₂	C ₃₅ H ₅₄ CoN ₂ O ₂ ·CoCl ₂ ·3CH ₃ OH	819,72	55,37/55,68	8,22/8,12	3,44/3,42	a
[Co(Hsalen)Cl]	C ₁₆ H ₁₅ CoClN ₂ O ₂ ·0,5CH ₃ CH ₂ OH·H ₂ O	404,74	51,08/50,70	4,58/5,01	6,92/6,96	4,25 (dimetilsulfóxido)
[Co(H ₂ salan)Cl ₂]	C ₁₆ H ₁₈ ClCoN ₂ O ₂ ·2H ₂ O	400,75	47,95/47,95	5,14/5,53	7,38/6,99	6,73 (dimetilsulfóxido)

a: o composto é insolúvel em MeCN, MeOH, EtOH, isopropanol, EtOAc, diclorometano, acetona, THF, DMF e DMSO.

Os dados da análise elementar (Tabela 19) para os complexos de manganês(III) sintetizados com os ligantes H_2LH_4 , H_2LM_4 , $H_2LM_2T_2$, H_2salen e H_2salan são condizentes com compostos de coordenação contendo um íon manganês, uma molécula do ligante com os fenóis desprotonados, um íon cloreto e diferentes proporções de moléculas de água e metanol, conforme indicado na Tabela 19. Nestes complexos, os dados de condutivimetria revelam a formação de espécies químicas neutras, o que indica que os cloretos estão coordenados ao metal que apresenta estado de oxidação 3+.

Os dados de CHN para os compostos de cobalto sintetizados com os ligantes H_2LH_4 , $H_2LM_2T_2$, H_2salen e H_2salan também concordam com espécies químicas mononucleares. No caso dos compostos contendo os dois primeiros ligantes citados, os grupos fenólicos estão desprotonados e não há indicação da presença de íons cloretos. Como os dados de condutivimetria indicam a formação de compostos neutros, o cobalto apresenta estado de oxidação 2+. Já para os compostos com o ligante H_2salen e H_2salan , os dados de CHN indicam a presença de um e dois íons cloretos, respectivamente. Como a condutivimetria confirma a obtenção de espécies quimicamente neutras, propõe-se que os íons cloretos estão coordenados ao cobalto e que um dos grupos fenóis do ligante H_2salen e os dois grupos fenóis do ligante H_2salan estão protonados. Desta forma, os compostos conteriam íons $Co(II)$, o que é respaldado por outras técnicas espectroscópicas descritas.

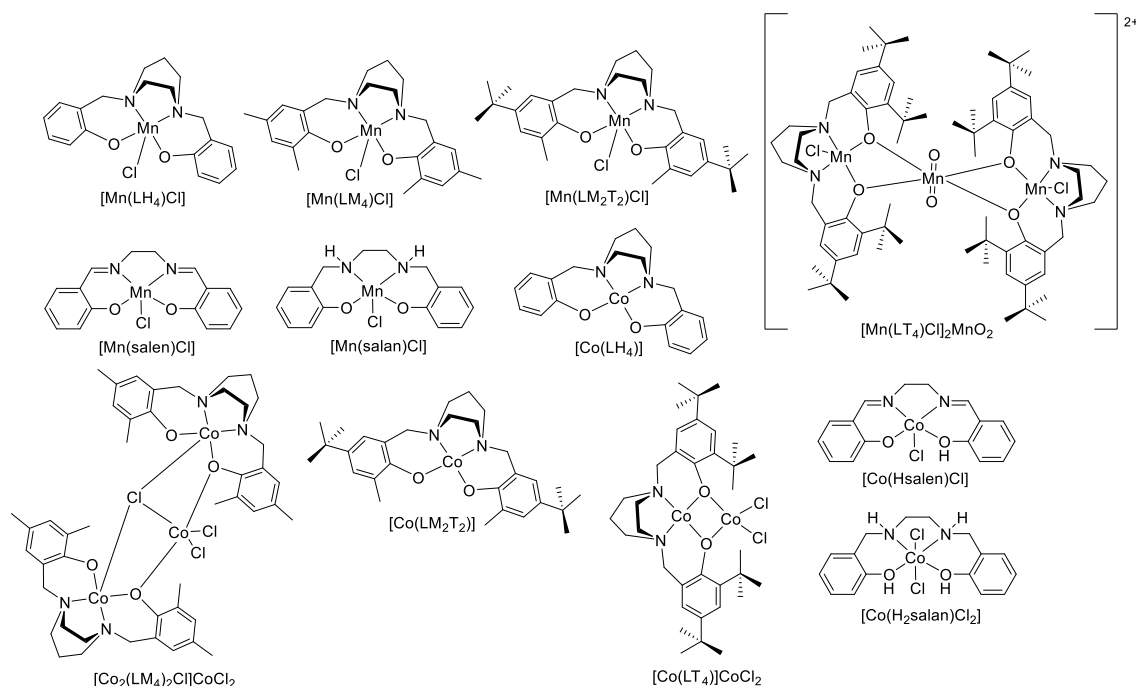
Recentemente, foi relatada a obtenção de dois complexos Co-salen com diferentes estados de oxidação, especificadamente 2+ e 3+, contendo os fenóis desprotonados e se diferem quanto a coordenação do íon cloreto ao centro metálico, resultando no complexo de cobalto(III) (LU et al., 2021). Portanto, a discrepância destes resultados com o complexo $[Co(Hsalen)Cl]$ surge dos fenóis estarem totalmente ou parcialmente desprotonados. Em relação ao complexo Co-salan, a proposta dos fenóis estarem protonados é respaldado por Djebbar-Sid e colaboradores (2001), que sintetizaram o complexo $[Co^{II}(H_2salan)]Cl_2$, o qual se distingue do complexo $[Co(H_2salan)Cl_2]$ por apresentar dois íons cloreto como contra-íon (DJEJBAR-SID; BENALI-BAITICH; DELOUME, 2001). Apesar da obtenção de um composto diferente do relatado, foi utilizada a mesma metodologia de síntese.

Um comportamento anômalo ocorreu quando se utilizou os ligantes H_2LT_4 para a obtenção dos compostos de manganês, e os ligantes H_2LM_4 e H_2LT_4 para a obtenção dos compostos de cobalto. Os dados de CHN concordam com a formação de uma espécie química trinuclear de Mn e de cobalto. No caso do composto de manganês, a análise concorda com a presença de uma unidade MnO_2 , o que também foi indicado pela análise de infravermelho do composto, como relatado anteriormente. Desta forma, propõe-se que o grupo MnO_2 interaja com duas unidades $[Mn(LT_4)Cl]$ formando ponte entre elas. Comportamento similar foi observado para compostos de cobre e de níquel sintetizados com o ligante H_2LH_4 , cujas estruturas de raios-X revelaram a formação de espécies trinucleares de níquel e cobre do tipo $[(LH_4)Ni-Ni(OH_2)-Ni(LH_4)]^{2+}$ e $[(LH_4)Cu-Cu-Cu(LH_4)]^{2+}$, nos quais os grupos fenólicos do ligante ligam-se concomitantemente ao átomo metálico central e ao átomo metálico lateral (DU et al., 2005). Assim, propõe-se que o composto de manganês obtido com o ligante H_2LT_4 tenha um arranjo do tipo $[Cl(LT_4)Mn-MnO_2-Mn(LT_4)Cl]^{2+}$, no qual os íons de manganês laterais apresentam estado de oxidação $3+$ e o central $4+$.

Já para os compostos de cobaltos, cujos resultados de CHN concordam com a fórmula $[Co_2(LM_4)_2Cl]CoCl_2$ e $[Co(LT_4)]CoCl_2$, propõe-se que no composto trinuclear os grupos fenólicos do ligante formem pontes com a unidade $CoCl_2$ e os centros metálicos formem pontes com o cloro. No composto $[Co(LT_4)]CoCl_2$, propõe-se que os grupos fenólicos do ligante formem pontes com a unidade $CoCl_2$ ou então que uma estrutura múltipla desta unidade básica tenha sido formada, tendo em vista que o composto foi insolúvel em diversos solventes, conforme indicado na Tabela 19.

Para os complexos $[Mn(LH_4)Cl]$ e $[Mn(LM_4)Cl]$ foram obtidos monocristais adequados para a análise de difratometria de raios-X, cujos parâmetros cristalográficos foram os mesmos de compostos já relatados na literatura para esses complexos (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014). Na Figura 40 são apresentadas propostas para as estruturas moleculares dos compostos sintetizados.

Figura 40 – Estrutura dos complexos $[\text{Mn}(\text{LH}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LM}_2\text{T}_2)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$, $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{salan})]$, $[\text{Co}(\text{LH}_4)]$, $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{LM}_2\text{T}_2)]$, $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$.



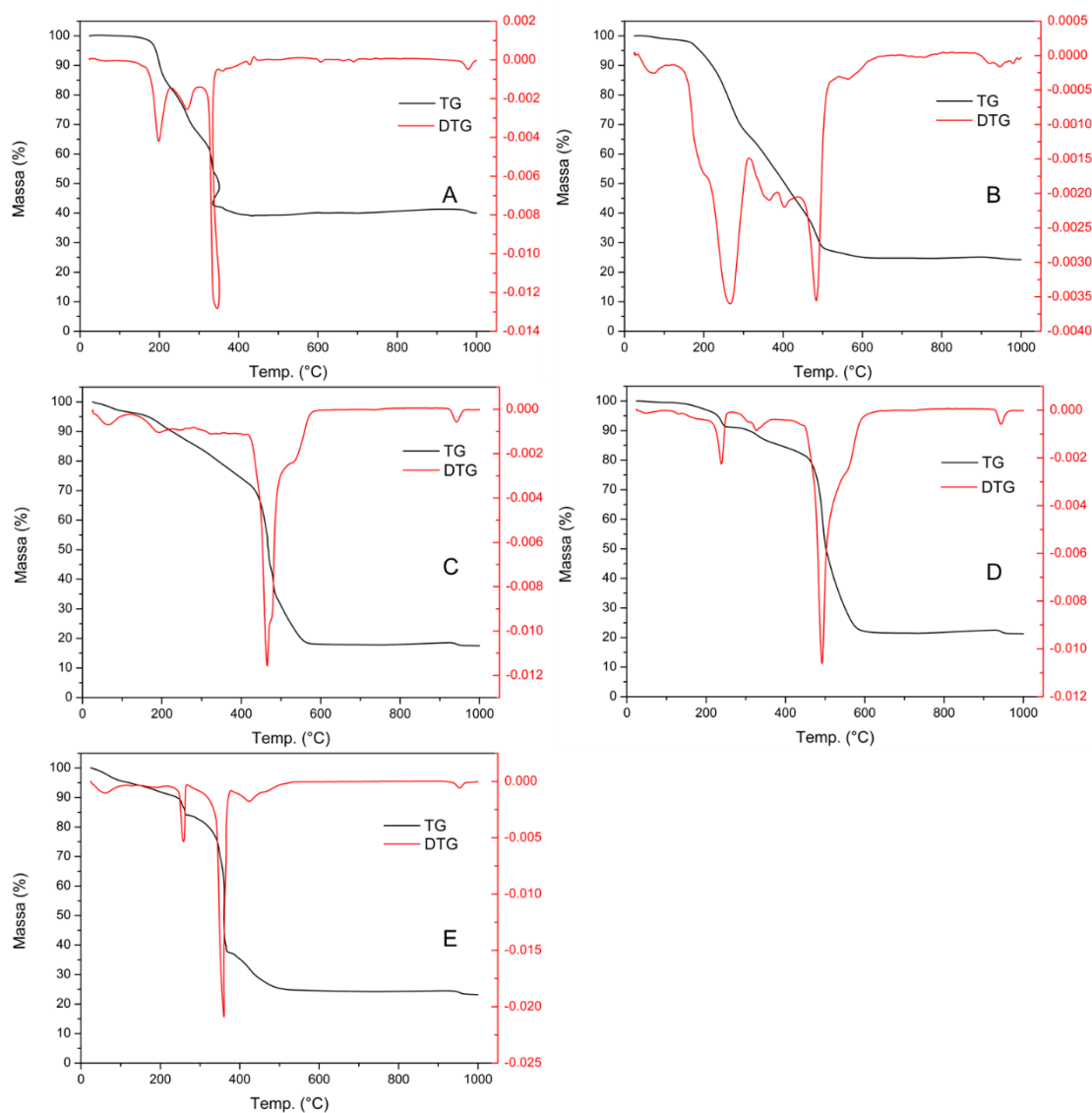
5.3 Análise termogravimétrica

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) (TG/DTG) (Figura 41) mostraram que o complexo $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$, tem quatro moléculas de metanol e duas moléculas de água. O complexo $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$, tem três moléculas de metanol e o complexo $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$ tem uma molécula de acetonitrila e quatro moléculas de água. O complexo $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ tem uma molécula de água e uma molécula de etanol, enquanto o complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ tem duas moléculas de água, o que concorda com os dados da análise de CHN.

Foram observados dois processos de perda de massa para os complexos. O primeiro ocorre próximo da faixa de 30 a 300 °C para os complexos $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$, $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$ e $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$, que foi atribuído a perda de moléculas de solventes, além de três moléculas de HCl para o composto contendo três átomos de cobalto. Para o complexo contendo três átomos de manganês, além da perda de moléculas de solventes, propõe-se a perda dos grupos terc-butila dos ligantes. Para o complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ foi atribuída a perda de moléculas de solventes e duas moléculas de HCl. O primeiro processo para o complexo $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ ocorre na faixa de 110 a 408 °C, que foi atribuído a perda de moléculas de solvente e uma molécula de HCl. A análise

também revelou um intenso processo que ocorre em temperaturas na faixa de 230 a 620 °C, que foi atribuído para a decomposição dos ligantes. A percentagem residual dos complexos $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$, $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$ estão de acordo com a presença de três átomos de manganês e de cobalto na sua composição, e dos complexos $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ com a presença de um átomo de cobalto na sua composição. As curvas de TGA dos complexos podem ser observadas na Figura 41.

Figura 41 – Resultados das curvas de TGA e DTG para os complexos $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$ (A), $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$ (B), $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$ (C), $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ (D) e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ (E).



Os dados da perda de massa (%) obtidos por TGA e as faixas de temperatura são descritos na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados da perda de massa (%) obtidos por TGA.

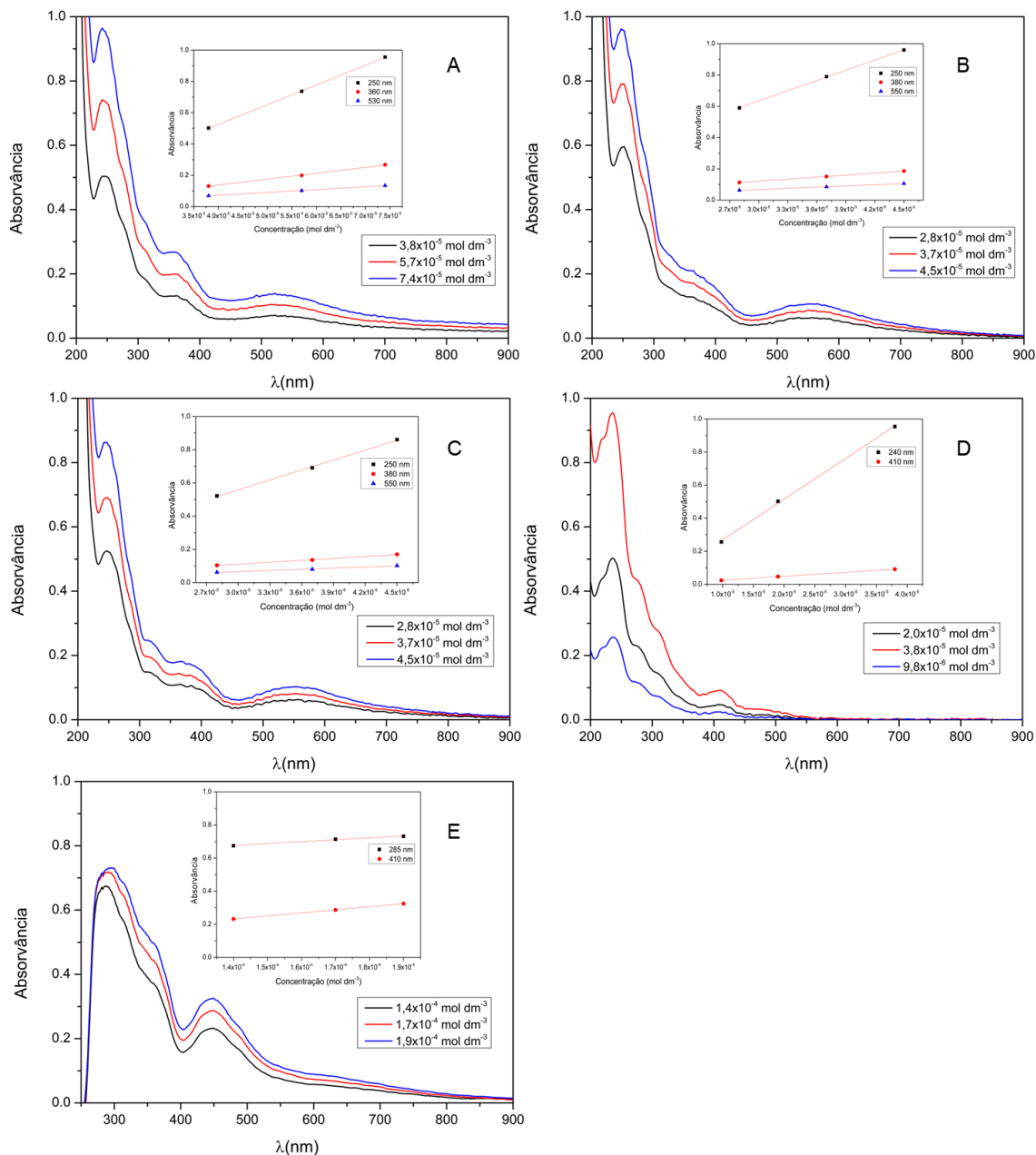
Complexo	Perda do grupo	Perda de massa		Resíduo		ΔT (°C)
		calc. / exp. (%)		calc. / exp. (%)		
[Mn(LT ₄)Cl] ₂ MnO ₂	CH ₃ OH, H ₂ O, terc-butila	35,8 / 34,3		34,3 / 39,2		43,8 – 298,9
	fenol, unidade da diamina	34,5 / 27,6		(2Mn(NO ₃) ₂ Cl + MnO ₂)		298,9 – 428,0
[Co(LT ₄)]CoCl ₂	CH ₃ OH	11,7 / 13,0		26,9 / 27,4		43,9 – 234,7
	fenol, unidade da diamina	65,5 / 59,6		(Co ₂ Cl ₂ O ₂)		234,7 – 516,5
[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂	CH ₃ CN, H ₂ O, HCl	10,0 / 11,1		19,9 / 18,2		34,1 – 239,5
	fenol, unidade da diamina	65,3 / 70,6		(3CoO)		239,5 – 573,4
[Co(Hsalen)Cl]	CH ₃ CH ₂ OH, H ₂ O, HCl	19,2 / 13,9		18,7 / 21,6		109,9 – 408,4
	fenol, unidade da diimina	66,3 / 64,2		(CoO)		408,4 – 618,2
[Co(H ₂ salan)Cl ₂]	H ₂ O, HCl	9,0 / 15,7		18,7 / 24,8		33,7 – 269,4
	fenol, unidade de diamina	68,0 / 59,2		(CoO)		269,4 – 530,6

Os dados anteriormente descritos foram utilizados para caracterizar os compostos em estado sólido. Porém, torna-se de grande valia avaliar as propriedades dos compostos de coordenação em solução, principalmente nos meios empregados nos testes catalíticos, visto que uma leve alteração na estrutura dos compostos pode influenciar drasticamente as suas atividades catalíticas. Com este fim, foram utilizadas as análises de espectroscopia na região do UV-Vis e voltametria cíclica.

5.4 Espectroscopia eletrônica

Os dados de absorção na região do UV-Vis para os compostos foram coletados em acetonitrila e DMSO (Figura 42 e 43), sendo estes apresentados nas Tabelas 21 e 22. Os complexos de manganês exibiram bandas muito intensas e de alta energia na faixa de 200 a 380 nm, e são atribuídas a transferência de carga intraligante (TCIL, $\pi \rightarrow \pi^*$). Na região do visível, as bandas observadas são atribuídas a transferência de carga ligante-metal (TCLM, fenolato $p\pi \rightarrow Mn(III) d\pi^*$) (Figura 42). Ao variar os substituintes nos ligantes, não são observadas alterações significativas nos espectros dos complexos, indicando que a presença de grupos com maior capacidade de doação por efeito indutivo (terc-butil, metil), não afeta significativamente esta propriedade. (Tabela 21). A análise dos resultados obtidos para os compostos contendo a unidade homopiperazina está de acordo com a citada na literatura por Sankaralingam e Palaniandavar (2014). Os compostos contendo os ligantes H₂salen e H₂salan apresentaram resultados semelhantes aos descritos na literatura para esses compostos (ABBASI; HOSSEINI-MONFARED; HOSSEINI, 2017; SEGAT et al., 2023).

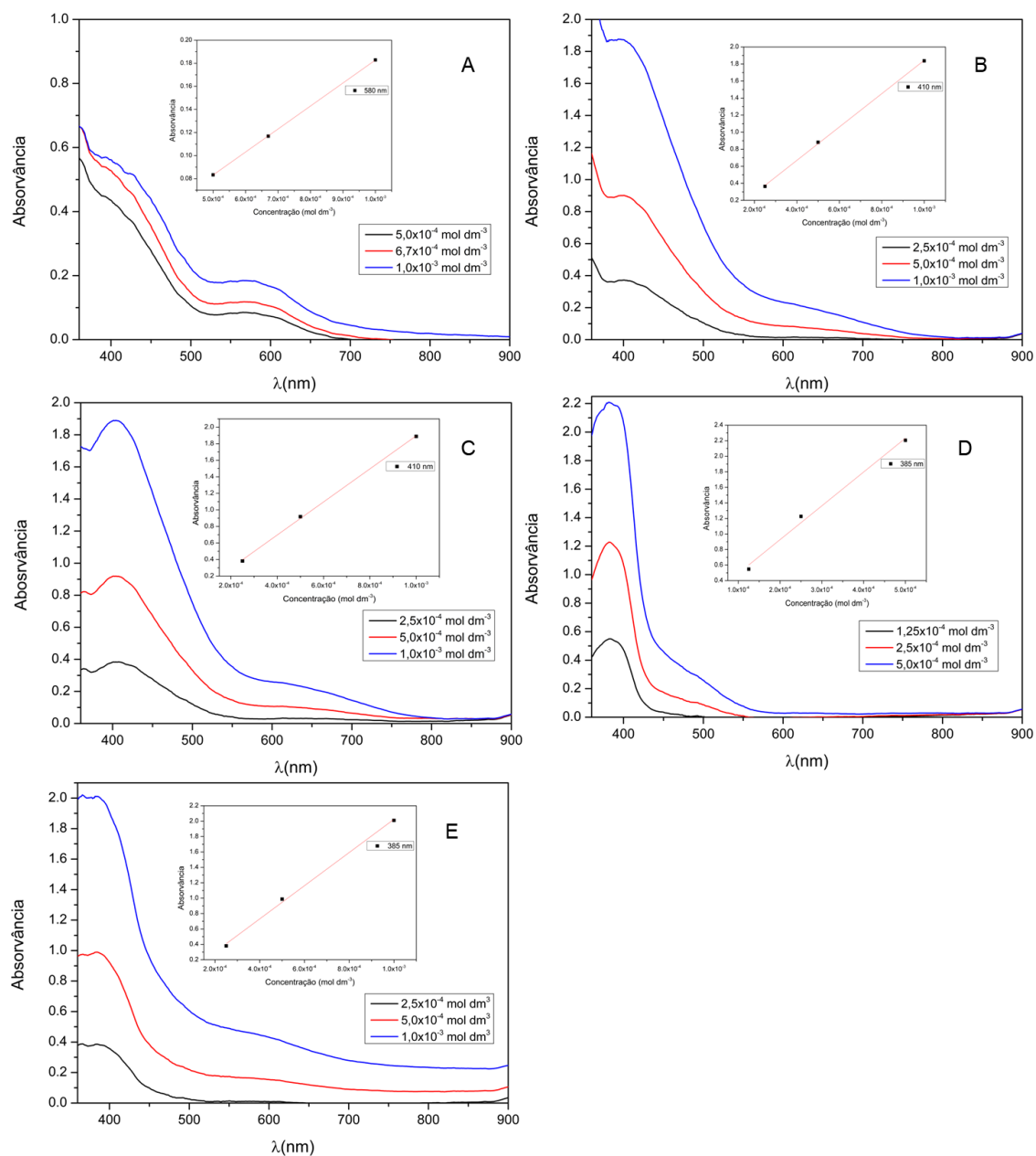
Figura 42 – Espectro eletrônico dos complexos [Mn(LH₄)Cl] (A), [Mn(LM₄)Cl] (B), [Mn(LM₂T₂)Cl] (C), [Mn(salen)Cl] (D), em solução de acetonitrila e [Mn(salan)Cl] (E), em solução de DMSO, realizada em concentrações diferentes. Em destaque, o gráfico de concentração vs absorvância, empregado para o cálculo do coeficiente de absorvância molar (ϵ).



Entre os complexos de cobalto (Figura 43), apenas o [Co(LH₄)] apresentou uma banda definida em 580 nm ($\epsilon = 199 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a qual é atribuída a transição d-d. Observou-se, ainda, uma banda alargada na região entre 600-650 nm para os complexos [Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂, [Co(LM₂T₂)] e [Co(H₂salan)Cl₂], que também pode ser atribuída a transição d-d. O complexo [Co(Hsalen)Cl] apresentou esta banda alargada na região de 500 nm. A

presença das bandas na região de 385 e 410 nm, são atribuídas a transferência de carga intraligante (Tabela 22). Os resultados obtidos para os compostos contendo a unidade homopiperazina estão de acordo os descritos na literatura para compostos similares (GUO et al., 2002). Os compostos contendo a unidade etilenodi(a/i)mina apresentaram resultados semelhantes aos descritos na literatura para esses compostos (DU et al., 2019; KUŹNIARSKA-BIERNACKA; BARTECKI; KURZAK, 2003; SERVEDIO; LAWTON; ZAWODZINSKI, 2021).

Figura 43 – Espectro eletrônico dos complexos [Co(LH₄)] (A), [Co₂(LM₄)₂Cl]CoCl₂ (B), [Co(LM₂T₂)] (C), [Co(Hsalen)Cl] (D) e [Co(H₂salan)Cl₂] (E), em solução de DMSO, realizada em concentrações diferentes. Em destaque, o gráfico de concentração vs absorvância, empregado para o cálculo do coeficiente de absorvância molar (ϵ).



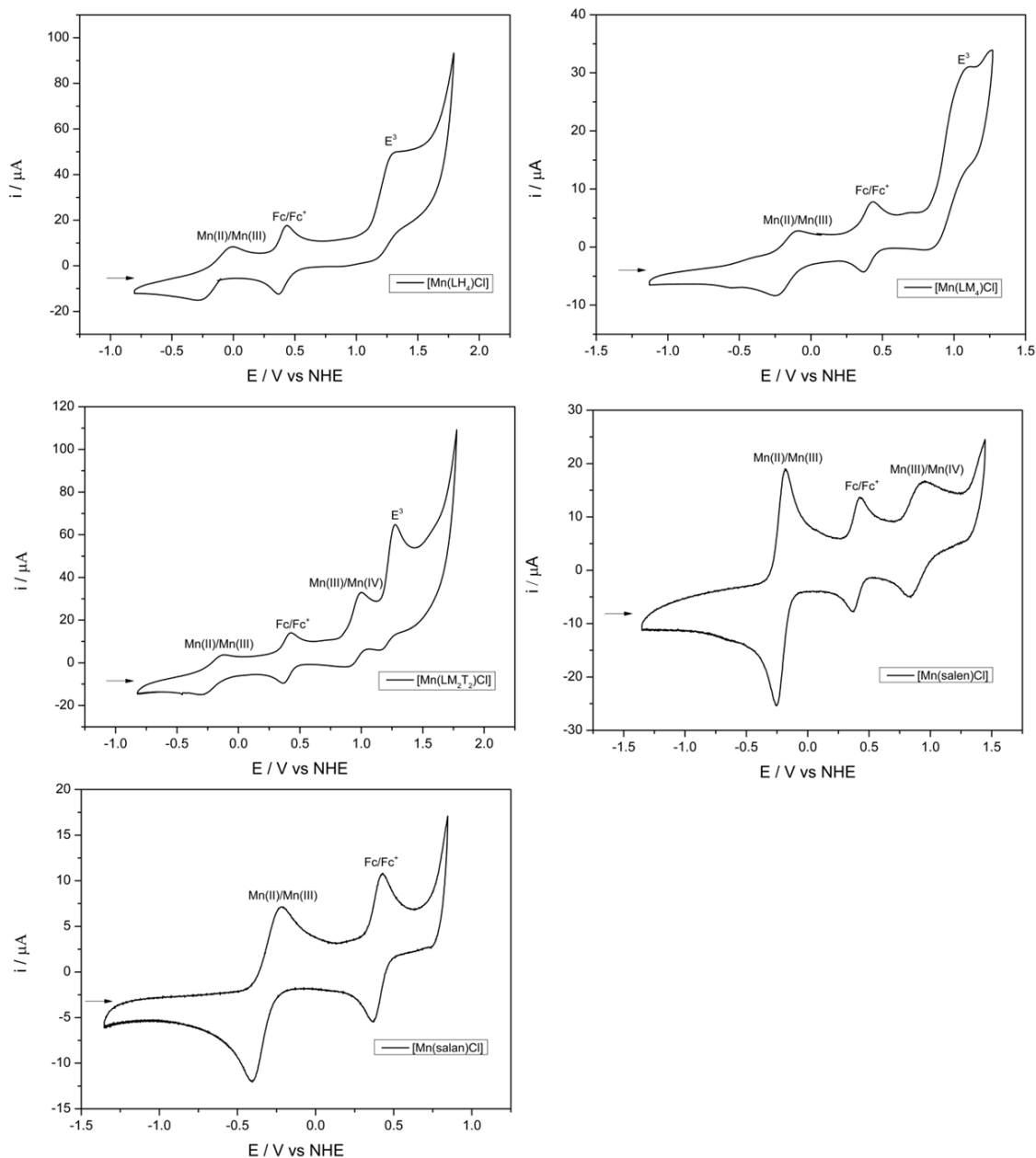
5.5 Eletroquímica

Estudos das propriedades redox dos complexos foram realizados pela técnica de voltametria cíclica (VC). Todos os complexos de manganês apresentam um processo atribuído ao par redox de Mn(II)/Mn(III) (Figura 44), que é *quasi-reversível* (ELGRISHI et al., 2018). Os valores $E_{1/2}$ vs NHE (Tabela 21), estão na faixa observada para tipos semelhantes de complexos de Mn(III) (MAJUMDER et al., 2009; SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014). Nos complexos [Mn(salen)Cl] e [Mn(LM₂T₂)Cl], observou-se o par redox Mn(III)/Mn(IV), o qual já foi relado para composto de Mn(III) contendo ligantes do tipo H₂salen. Em compostos semelhantes, foi demonstrado a formação da espécie radical manganês(III)-fenoxila e que a mesma é prontamente convertida em espécies de manganês(IV)-fenolato por meio da transferência intramolecular de elétrons, indicando que o potencial redox do íon manganês(III) e do fenolato nos complexos contendo o ligante H₂salen é muito próximo (KURAHASHI; FUJII, 2011).

Os valores $E_{1/2}$ do par redox Mn(II)/Mn(III) seguem a tendência [Mn(LH₄)Cl] > [Mn(LM₄)Cl] > [Mn(salen)Cl] > [Mn(LM₂T₂)Cl] > [Mn(salan)Cl], refletindo uma diminuição na acidez de Lewis do centro metálico ao longo desta série. Ao incorporar os substituintes (M = metila, T = terc-butila) nas posições 2,4 dos anéis fenolatos, a densidade eletrônica no centro do metal aumenta, causando uma mudança no potencial redox para valores mais negativos.

Ao se realizar a varredura para potenciais mais positivos, observou-se um novo processo de oxidação, identificado como E³, o qual é considerado *quasi-reversível* e encontra-se com valores de $E_{1/2} = 975, 1218$ e 1261 mV vs NHE, para os compostos [Mn(LM₄)Cl], [Mn(LM₂T₂)Cl] e [Mn(LH₄)Cl], respectivamente. Este processo é atribuído a oxidação do ligante (MAYILMURUGAN et al., 2009; MENDES et al., 2014). Além deste, outros processos foram observados em potenciais positivos, os quais podem ser atribuídos a oxidação/redução de espécies geradas pela oxidação do ligante.

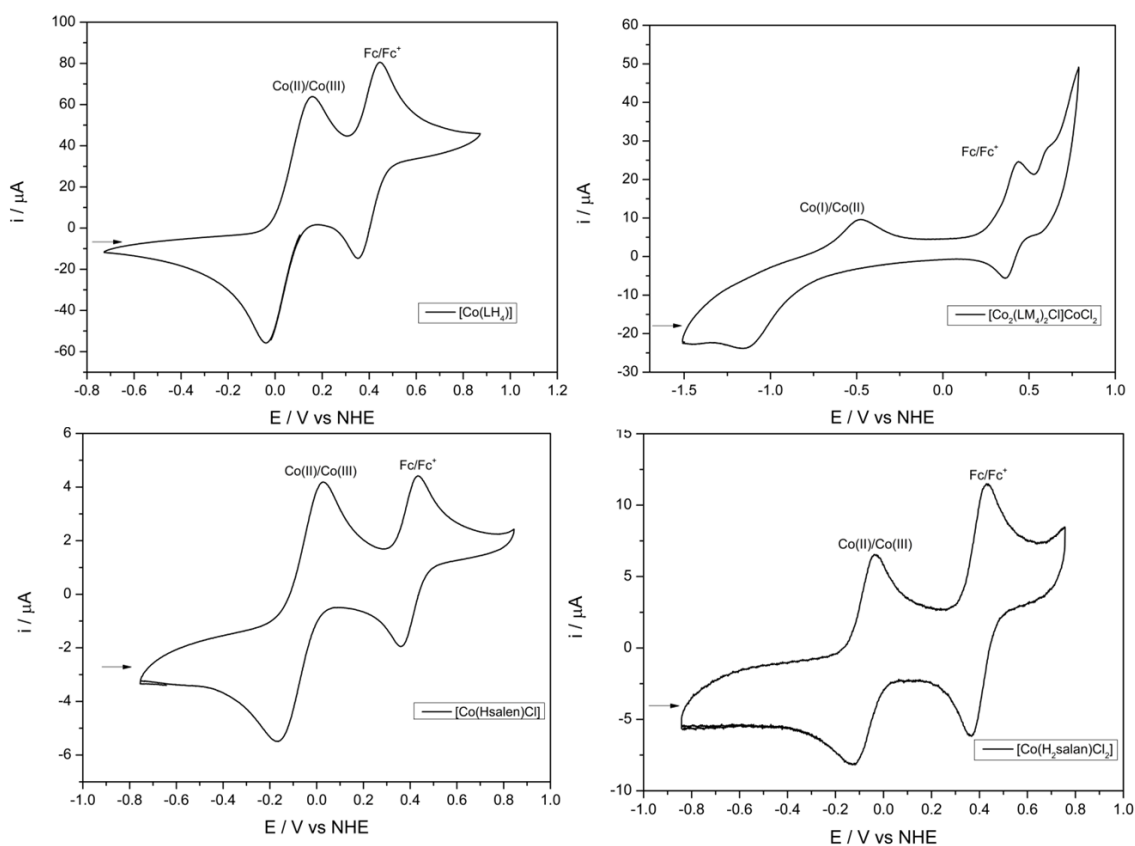
Figura 44 – Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Mn}(\text{LH}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LM}_2\text{T}_2)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$, na presença de ferroceno como padrão interno.



Os voltamogramas cíclicos dos complexos de cobalto, apresentados na Figura 45, mostram apenas um processo referente ao par redox Co(II)/Co(III) , com valores de $E_{1/2}$ vs NHE, na faixa de -81 a -98 mV (Tabela 22), apresentando característica *quasi-reversível*. Os valores $E_{1/2}$ do par redox Co(II)/Co(III) seguem a tendência $[\text{Co}(\text{LH}_4)] > [\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2] > [\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$. Também foi observado o par redox Co(I)/Co(II) , com valores de $E_{\text{pa}} = -478$ mV e $E_{\text{pc}} = -1132$ mV, o qual é considerado um processo quimicamente irreversível. Devido aos processos que envolvem a oxidação dos solventes (DMF e DMSO), os quais

foram utilizados nesses estudos, não foram observados processos referentes a oxidação do ligante em potenciais mais positivos, como ocorreu nos compostos de manganês. A eletroquímica do composto $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ é semelhante à descrita na literatura para $[\text{Co}(\text{salen})]$ (SERVEDIO; LAWTON; ZAWODZINSKI, 2021). Não há estudos eletroquímicos na literatura sobre os compostos de cobalto contendo a unidade homopiperazina e etilenodiamina e grupos fenólicos. No entanto, os trabalhos de Kuate e colaboradores (2020) e Kulkarni e colaboradores (2009), apresentaram estudos eletroquímicos de compostos de cobalto(II), contendo ligantes NO-doadores, apresentam o par redox Co(II)/Co(III) e evidências do par redox Co(I)/Co(II) , os quais foram considerados *quasi-reversível* (KUATE et al., 2020; KULKARNI; PATIL; BADAMI, 2009). Compostos de cobalto(III) contendo ligantes base de Schiff também apresentaram o par redox Co(I)/Co(II) (CHAI et al., 2014).

Figura 45 – Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}(\text{LH}_4)]$, $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{Hsalen})\text{Cl}]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$, na presença de ferroceno como padrão interno.



Os dados eletroquímicos dos compostos de manganês e cobalto podem ser observados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 – Dados de espectroscopia eletrônica e eletroquímicos dos compostos de manganês.

Composto	Espectroscopia eletrônica		Eletroquímica (mV) ^a				
	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Atribuição	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_{p}	$E_{1/2}$	Atribuição
[Mn(LH ₄)Cl]	250 (12606); 360 (3774)	TCIL	-18	-259	241	-148	Mn(II)/Mn(III)
	530 (1804)	TCLM	1332	1190	142	1261	E ³
[Mn(LM ₄)Cl]	250 (21774); 380 (4293)	TCIL	-88	-245	157	-211	Mn(II)/Mn(III)
	550 (2528)	TCLM	1095	854	241	975	E ³
[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	250 (19917); 380 (3876)	TCIL	-117	-359	242	-238	Mn(II)/Mn(III)
		TCLM	996	906	90	951	Mn(III)/Mn(IV)
			1267	1169	98	1218	E ³
[Mn(salen)Cl]	240 (24592)	TCIL	-185	-252	67	-219	Mn(II)/Mn(III)
	410 (2386)	TCLM	949	834	115	982	Mn(III)/Mn(IV)
[Mn(salan)Cl]	285 (1149)	TCIL	-217	-404	187	-311	Mn(II)/Mn(III)
	450 (1849)	TCLM					

TCIL: transferência de carga intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$); TCLM: transferência de carga ligante-metal (fenolato $p\pi \rightarrow \text{Mn(III)} d\pi^*$); ^avs NHE: eletrodo padrão de hidrogênio; E_{pa} : potencial de pico anódico; E_{pc} : potencial de pico catódico; ΔE_{p} : diferença dos potenciais de pico; $E_{1/2}$: potencial de meia onda. E³ refere-se a processo redox que ocorre sobre o ligante.

Tabela 22 – Dados espectrais eletrônicos e eletroquímicos dos compostos de cobalto.

Composto	Espectroscopia eletrônica		Eletroquímica (mV) ^a				
	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Atribuição	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_{p}	$E_{1/2}$	Atribuição
[Co(LH ₄)]	580 (199)	d-d	159	-38	197	99	Co(II)/Co(III)
[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂	410 (1956)	TCIL	-478	-1332	-	-	Co(I)/Co(II)
[Co(LM ₂ T ₂)]	410 (1998)	TCIL	-	-	-	-	-
[Co(Hsalen)Cl]	385 (4348)	TCIL	29	-166	195	-98	Co(II)/Co(III)
[Co(H ₂ salan)Cl ₂]	385 (2155)	TCIL	-33	-128	95	-81	Co(II)/Co(III)

TCIL: transferência de carga intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$); ^avs NHE: eletrodo padrão de hidrogênio; E_{pa} : potencial de pico anódico; E_{pc} : potencial de pico catódico; ΔE_{p} : diferença dos potenciais de pico; $E_{1/2}$: potencial de meia onda.

5.6 Atividade catalítica

5.6.1 Oxidação de hidrocarbonetos saturados

Os testes de atividade catalítica dos compostos sintetizados, utilizando TCCA como agente de oxidação, resultou na formação de produtos halogenados. As reações foram feitas na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador, por 24 h, a 25 e 50 °C, sob agitação. Os resultados obtidos foram comparados com reações promovidas sem os compostos. Além disso, reações avaliando a atividade catalítica dos sais $MnCl_2$ e $CoCl_2$ também foram executadas com o intuito de verificar a ação catalítica do $Mn(II)$ e do $Co(II)$ fora do ambiente de coordenação dos ligantes utilizados na síntese dos compostos. A Tabela 23 apresenta os resultados das reações, que foram executadas em triplicata. Devido a baixa solubilidade, alguns dos compostos sintetizados não foram avaliados quanto a capacidade de atuarem como catalisadores e desta forma, estão ausentes no estudo de oxidação.

As reações contendo os compostos apresentaram maior conversão do substrato no produto clorocicloexano, quando comparado a reação na ausência de catalisador, com exceção dos compostos $[Mn(LM_4)Cl]$ e $[Co(Hsalen)Cl]$. A Figura 46, mostra o clorocicloexano como o produto principal na reação de cloração, com pequenas quantidades de produtos diclorados, com rendimentos menores do que 1%, o que demonstra um processo altamente seletivo para produtos monoclorados.

Na figura 46, é apresentado o cromatograma obtido, no qual pode ser observado a formação dos produtos clorocicloexano e 1,2-diclorocicloexano. A formação destes produtos foi confirmada por espectrometria de massas (Figura 47).

Tabela 23 – Resultados do rendimento da reação de cloração do cicloexano.

Composto	% de rendimento ^a		TON		TOF	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	0,2 ± 0,1	5,0 ± 0,8	-	-	-	-
MnCl ₂	5,6 ± 0,3	18,8 ± 1,4	56	188	2,3	7,8
[Mn(LH ₄)Cl]	1,6 ± 0,1	3,6 ± 0,4	16	36	0,7	1,5
[Mn(LM ₄)Cl]	2,3 ± 0,1	15,1 ± 0,5	23	151	1,0	6,3
[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	2,4 ± 0,2	9,7 ± 1,8	24	97	1,0	4,0
[Mn(salen)Cl]	14,5 ± 0,2	26,3 ± 0,7	145	263	6,0	11,0
[Mn(salan)Cl]	6,0 ± 0,2	19,4 ± 0,3	60	194	2,5	8,1
CoCl ₂	12,6 ± 1,1	20,5 ± 1,5	125	204	5,2	8,5
[Co(LH ₄)]	4,0 ± 0,2	9,6 ± 1,2	40	96	1,7	4,0
[Co ₂ (LM ₄) ₂ Cl]CoCl ₂	3,5 ± 1,4	21,6 ± 1,6	35	216	1,5	9,0
[Co(LM ₂ T ₂)]	4,6 ± 0,2	22,6 ± 1,3	46	226	1,9	9,4
[Co(Hsalen)Cl]	2,9 ± 0,2	4,4 ± 0,2	29	44	1,2	1,8
[Co(H ₂ salan)Cl ₂]	8,8 ± 0,6	12,7 ± 1,2	88	127	3,7	5,3

Reações usando acetonitrila como solvente, em 24 h de reação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

De forma interessante, observou-se que o sal MnCl_2 exibiu atividade catalítica superior aos compostos de manganês contendo a unidade homopiperazina, apresentando conversões de (6%, a 25 °C e 19%, a 50 °C), enquanto os compostos de manganês apresentaram conversão na faixa de 2% (25 °C) a 15% (50 °C). Por outro lado, os compostos contendo a unidade etilenodiamina apresentaram atividade equivalente ($[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$) ou superior ($[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$). Já para o sal de cobalto, a conversão foi de 13% (25 °C) e 21% (50 °C), enquanto os compostos de cobalto ficaram na faixa de 3% (25 °C) a 22% (50 °C). Portanto, não há diferença significativa em relação ao sal CoCl_2 . Entretanto, os compostos de $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$ e $[\text{Co}(\text{LM}_2\text{T}_2)]$ foram mais ativos do que os seus equivalentes contendo manganês, apresentando conversões equivalentes, de 3,5 a 4,6% (25 °C) e 21,6 a 22,6% (50 °C), respectivamente. Por outro lado, o complexo de cobalto contendo o ligante H_2salen apresentou rendimento muito inferior ao seu congênere contendo manganês.

Figura 46 – Cromatograma obtido na reação de cloração do cicloexano utilizando o composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e o TCCA, a 50 °C, por 24 h.

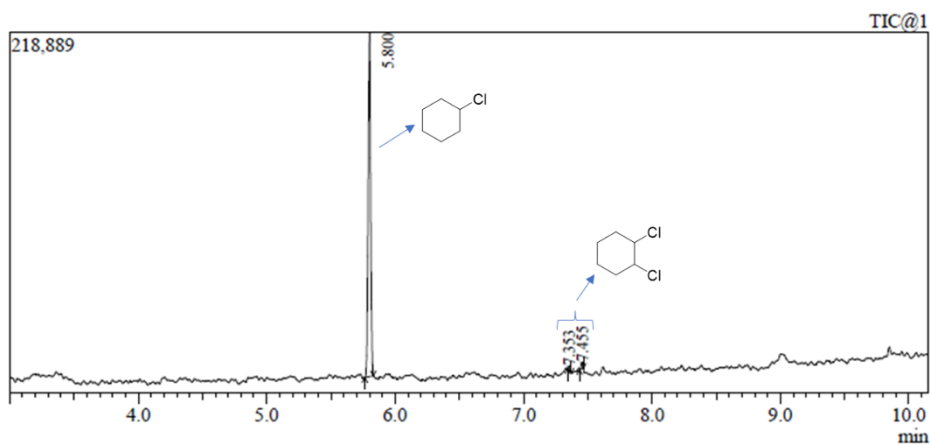
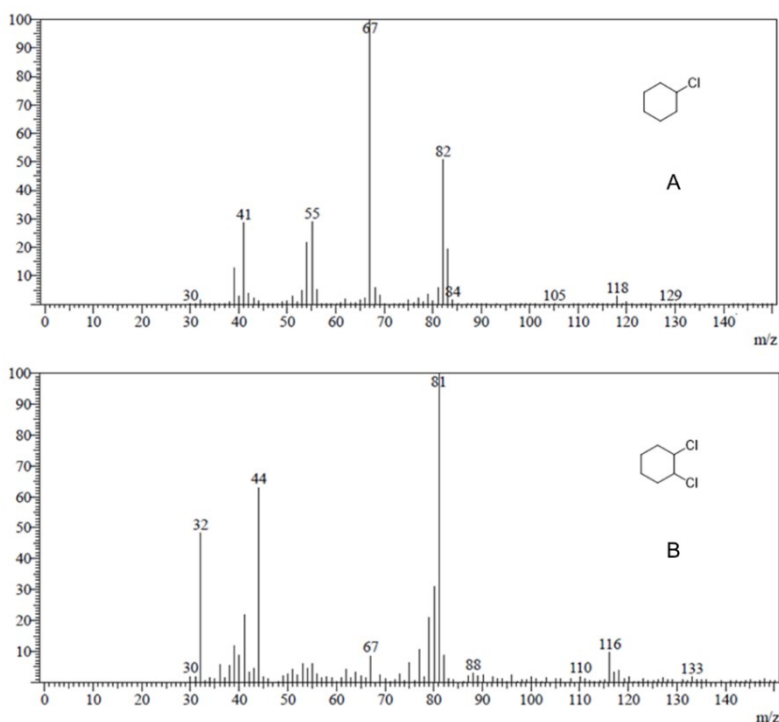


Figura 47 – Espectros de massa dos produtos obtidos na reação de cloração do cicloexano utilizando o composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ como catalisador e o TCCA como agente oxidante, a $50\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. (A) = clorocicloexano e (B) = 1,2-diclorocicloexano.



No espectro de massas do produto clorocicloexano, o pico em m/z 118,00 indica a presença de um átomo de cloro na molécula, enquanto no espectro de massas do produto 1,2-diclorocicloexano, o pico em m/z 81,00, indica a perda de uma molécula de $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) fator duplo (Apêndice A). O teste f da ANOVA entre as temperaturas de 25 e $50\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um f calculado de 34,5, o qual é maior do que o f crítico ($f = 4,75$; $P = 0,05$). O teste f da ANOVA entre os compostos apresentou um f calculado de 3,73, o qual é maior do que o f crítico ($f = 2,69$; $P = 0,05$). Assim, pode-se afirmar com 95% de certeza que existe diferença significativa entre os resultados obtidos em diferentes temperaturas, sendo a temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a que apresentou os melhores rendimentos e mantendo uma alta seletividade para o produto para o produto monoclorados.

A análise da menor diferença significativa entre os compostos, tendo como fator de tolerância 8,75 ($t = 2,1788$; $P = 0,05$), aponta com 95% de certeza que existe uma diferença significativa entre o TCCA e o MnCl_2 e CoCl_2 , sendo

os sais mais eficientes. O mesmo comportamento é observado entre o TCCA e os compostos $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$, $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{LM}_2\text{T}_2)]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$. Contudo, não existe uma diferença significativa entre o TCCA e os outros compostos. Também existe diferença significativa entre os catalisadores citados, onde o $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ foi o mais ativo (Apêndice A).

Além disso, realizou-se o cálculo de número de ciclos catalíticos (TON = *turnover number*) e frequência de ciclos (TOF = *turnover frequency*), observando-se que os complexos $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$ apresentaram os maiores valores. Entre os sistemas contendo cobalto, o CoCl_2 , $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$, $[\text{Co}(\text{LM}_2\text{T}_2)]$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ apresentaram os maiores valores de TON e TOF.

A reação sem catalisador possui baixos valores, com TON de 2 (25 °C) e 50 (50 °C) e valores de TOF de 0,1 (25 °C) e 2,1 (50°C), o que revela o papel significativo do íon manganês e cobalto na reação.

As atividades dos compostos estudados podem ser comparados com os resultados obtidos por Gomes e colaboradores (2017) e Melo e colaboradores (2018), os quais verificaram a atividade catalítica dos seguintes complexos: mononuclear de Fe(III), contendo o ligante $\text{H}_2\text{BPCINOL}$ (N-(2-hidroxi-benzil)-N-(2-piridilmetil)(3-cloro)(2-hidroxi)propilamina), um complexo dinuclear de Fe(III), contendo o ligante HBPA (N-(2-hidroxibenzil)-N-(piridin-2-ilmetil)amina) (Figura 16) e de um composto mononuclear de Cu(II), contendo o ligante BPAH (1,4-bis(propanamida)homopiperazina), na reação de monocloração do cicloexano, utilizando o TCCA (Figura 18), nas mesmas condições reacionais estudadas neste trabalho. Para o complexo de Cu(II), o clorocicloexano foi obtido com rendimentos de 32% (25 °C) e 45% (50 °C). Em relação aos complexos de Fe(III), foram obtidos rendimentos máximos de 8% (25°C) para ambos, e 24% (50 °C) para o composto mononuclear e 34% (50°C) para o composto dinuclear (GOMES et al., 2017; MELO et al., 2018). Portanto, os complexos estudados (Tabela 20) foram menos ativos do que os complexos mononucleares mencionados acima. No entanto, os compostos $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$, CoCl_2 e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{salan})\text{Cl}_2]$ foram mais ativos do que o composto dinuclear de Fe(III) na temperatura reacional de 25 °C. Na reação realizada na temperatura mais alta, apenas o composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ foi mais ativo do que o complexo dinuclear de ferro.

Nesta mesma linha de pesquisa, compostos de manganês têm sido utilizados como catalisadores na reação de monocloração do cicloexano, usando o NaClO, como agente oxidante. Exemplificando, o composto [Mn(TPP)Cl], em que H₂TPP = 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirina foi empregado no sistema contendo cicloexano:NaClO:catalisador:TBACl (TBACl = cloreto de tetrabutilamônio), na proporção de 300:100:2:4 equivalentes, em diclorometano, a 25 °C. Observou-se a formação do clorocicloexano, com 57% de rendimento, baseando-se no oxidante(LIU; GROVES, 2010, 2015). Já a utilização do composto [Mn(TPPP)Cl], em que H₂TPPP = 5,10,15,20-tetraquis(4-(1*H*-pirazol-4-il)-fenil)porfirina, não melhorou o rendimento do produto (LV et al., 2017).

Apesar do maior rendimento obtido nas reações catalisadas por estas porfirinas, comparado aos resultados dos compostos estudados (Tabela 22), é necessário o uso de um catalisador de transferência de fase, pois o NaClO não é solúvel em solventes orgânicos.

A fim de avaliar a seletividade em relação aos carbonos primários, secundários e terciários, verificou-se a atividade catalítica dos compostos de manganês utilizando o metilcicloexano como substrato, nas mesmas condições reacionais mencionadas anteriormente, sendo os dados apresentado na Tabela 24.

Na temperatura de 25 °C, a maior conversão foi apresentada pelo composto [Mn(salen)Cl] (~12%), sendo o dobro do apresentado pelos outros compostos testados. Na temperatura de 50 °C, todos os compostos testados apresentaram atividade semelhantes (~29%), com exceção do composto [Mn(salan)Cl], o qual apresentou menor rendimento (~21%).

Na Figura 48 é apresentado o cromatograma obtido, no qual é possível observar a formação dos produtos 1-cloro-4-metilcicloexano, 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno. Curiosamente, a cloração ocorreu preferencialmente no carbono secundário e nenhuma cloração foi observada nos carbonos primário e terciário. Nesterov e colaboradores (2018) observaram que a preferência pela cloração no carbono terciário está associada a formação de uma espécie intermediária contendo a unidade metal-oxo de alta valência e radicais de vida curta. Em contraste, a falta de seletividade está associada a radicais de vida longa (NESTEROV; NESTEROVA; POMBEIRO, 2018). A maior seletividade foi

observada para o composto [Mn(salen)Cl], que alcançou uma seletividade de 69% para o produto 1-cloro-4-metilcicloexano.

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA) fator duplo dos resultados de conversão total (Apêndice B). O teste f da ANOVA entre as temperaturas de 25 e 50 °C apresentou um f calculado de 93,5, o qual é maior do que o f crítico ($f = 7,71$; $P = 0,05$). O teste f da ANOVA entre os compostos apresentou um f calculado de 6,00, o qual é menor do que o f crítico ($f = 6,40$; $P = 0,05$). Portanto, pode-se afirmar com 95% de certeza que existe diferença significativa entre os resultados nas diferentes temperaturas, e que não há diferença significativa entre os resultados das atividades catalíticas dos compostos em relação a conversão total. No entanto, a análise dentro do grupo indica que há que diferença significativa entre as atividades catalíticas dos compostos em relação ao TCCA. Verificou-se também que há diferença significativa entre as atividades catalíticas do [Mn(salen)Cl] e os outros catalisadores e TCCA, nas reações a 25 °C, em que o [Mn(salen)Cl] foi o que apresentou a maior atividade catalítica.

Os produtos foram identificados com base no perfil de fragmentação do sinal obtido nas análises de GC-MS, de acordo com a similaridade, obtidos na biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Os rendimentos obtidos para os produtos podem ser observados na Tabela 25.

Tabela 24 – Resultados dos rendimentos da reação de cloração do metilcicloexano.

Composto	% de rendimento total ^a		TON		TOF	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	-	14,1 ± 0,6	-	-	-	-
MnCl ₂	6,6 ± 0,3	28,5 ± 1,8	66	285	2,8	11,9
[Mn(LM ₄)Cl]	5,7 ± 0,3	29,8 ± 1,3	57	298	2,4	12,4
[Mn(salen)Cl]	12,1 ± 0,3	29,5 ± 0,7	121	295	5,0	12,3
[Mn(salan)Cl]	6,5 ± 0,8	21,8 ± 0,3	65	218	2,7	9,1

Reações com acetonitrila como solvente, em 24 h de reação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de metilcicloexano:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

Como observado na Tabela 24, a maior conversão foi observada com os compostos [Mn(salen)Cl], sendo que a Tabela 25 mostra que este composto também apresentou a maior seletividade, formando preferencialmente a espécie 1-cloro-4-metilcicloexano. Além desta molécula, foi observado a formação do 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno (Figura 48).

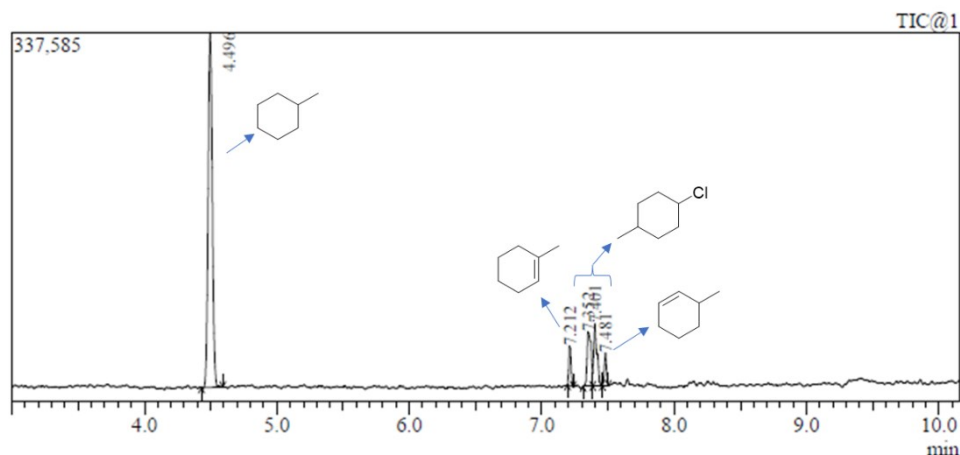
No espectro de massas do metilcicloexano (Figura 49), observa-se a pico do íon molecular em m/z 98,00. Já no espectro de massas do produto 1-cloro-4-metilcicloexano, observa-se o pico do íon moléculas em m/z 97,00, o que concorda com a perda de uma molécula de HCl_(g). Em relação aos produtos 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno, os picos em m/z 96, indica o íon molecular, 1-metilcicloexano e 3-metilcicloexano, respectivamente, os quais foram diferenciados pela semelhança do perfil de fragmentação com os espectros experimentais do banco de dados do NIST.

Tabela 25 – Resultados do percentual de produtos (1-cloro-4-metilcicloexano, 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno) formados na reação de cloração do metilcicloexano.

Composto	% de rendimento ^a							
	1-cloro-4-metilcicloexano		1-metilcicloexeno		3-metilcicloexeno		Proporção 1-Cl-4-met:1-metil:3-metil	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	-	6,9 ± 0,2	-	4,6 ± 0,3	-	2,5 ± 0,2	-	1,0:0,7:0,4
MnCl ₂	3,2 ± 0,2	14,3 ± 1,3	2,1 ± 0,1	9,4 ± 0,3	1,3 ± 0,1	4,7 ± 0,2	1,0:0,7:0,4	1,0:0,7:0,3
[Mn(LM ₄)Cl]	2,9 ± 0,1	15,6 ± 0,8	1,7 ± 0,2	8,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1	5,3 ± 0,2	1,0:0,6:0,4	1,0:0,6:0,3
[Mn(salen)Cl]	8,7 ± 0,2	21,6 ± 0,8	1,7 ± 0,1	4,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,5 ± 0,1	1,0:0,2:0,2	1,0:0,2:0,2
[Mn(salan)Cl]	4,4 ± 0,8	15,8 ± 0,3	0,9 ± 0,1	3,4 ± 0,1	1,2 ± 0,4	2,6 ± 0,2	1,0:0,2:0,3	1,0:0,2:0,2

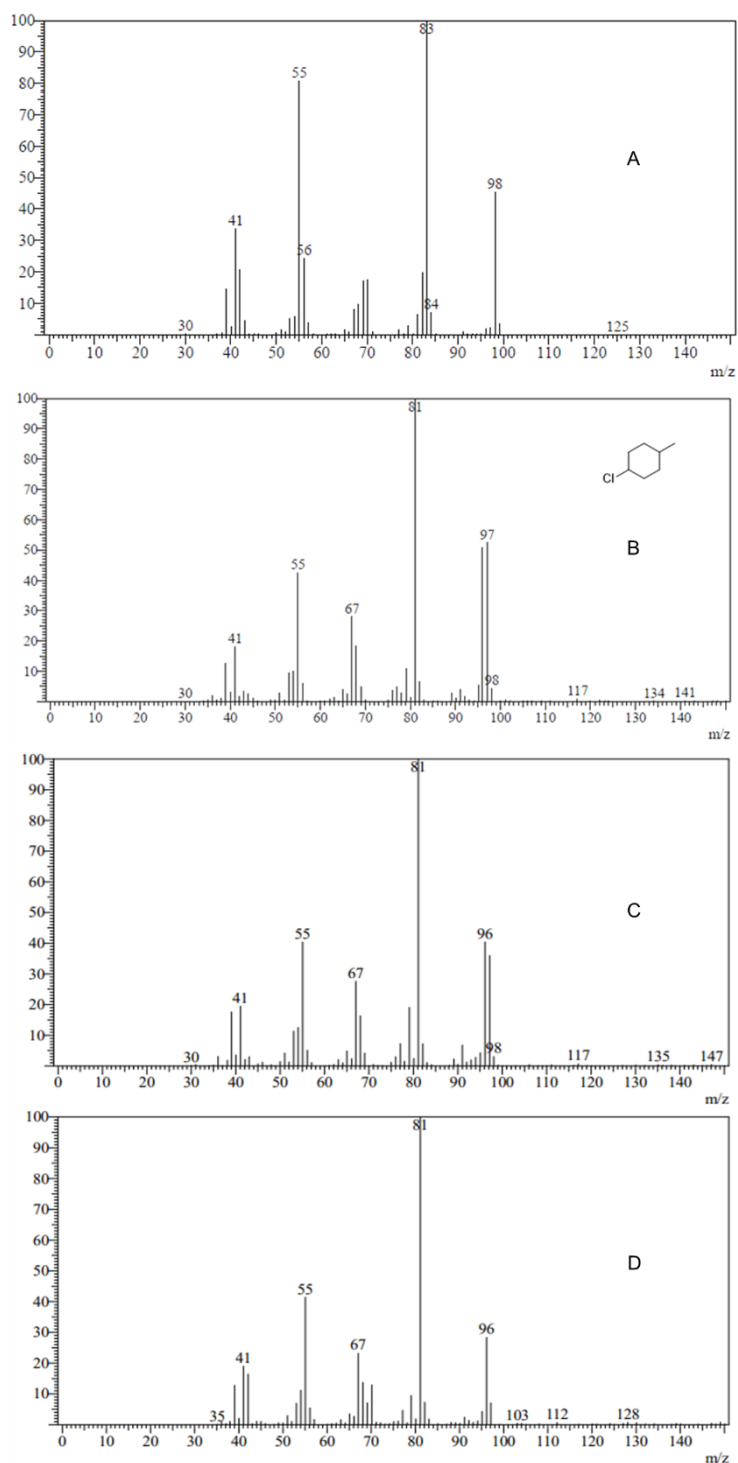
Reações com acetonitrila como solvente, em 24 h de reação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de metilcicloexano:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

Figura 48 – Cromatograma obtido na reação de cloração do metilcicloexano utilizando o composto $[Mn(salen)Cl]$ e o TCCA, a 50 °C, por 24 h, sob agitação.



A análise da menor diferença significativa entre os produtos obtidos nas reações de cloração do metilcicloexano, tendo como fator de tolerância 2,31 (25 °C) e 4,76 (50 °C) ($t = 2,3060$; $P = 0,05$), aponta com 95% de certeza que existe uma diferença significativa entre os produtos 1-cloro-4-metilcicloexano e 1-metilcicloexeno e entre o 1-cloro-4-metilcicloexano e 3-metilcicloexeno, sendo o produto 1-cloro-4-metilcicloexano formado em maior quantidade. Porém, não existe uma diferença significativa entre as médias de rendimento do 1-metilcicloexeno e 3-metilcicloexeno. A formação destes produtos indica a eliminação de átomos de hidrogênio do metilcicloexano, provavelmente capturados por algumas espécies de radicais livres de vida longa ($N\cdot$, $Cl\cdot$), conforme proposto por Watkins, como produto da clivagem homolítica da ligação N-Cl presente no TCCA (MOTATI; UREDI; WATKINS, 2018). Tal comportamento parece ser favorecido com o aumento da temperatura.

Figura 49 – Espectro de massas do metilcicloexano (A), 1-cloro-4-metilcicloexano (B), 1-metilcicloexeno (C) e 3-metilcicloexeno (D) obtidos na reação de cloração do metilcicloexano utilizando o composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e o TCCA, a 50 °C, por 24 h, sob agitação.



A fim de comparação, o sistema contendo o composto $[\text{Mn}_2\text{L}^3_2\text{O}_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L}^3 = 1,4,7$ -trimetil-1,4,7-triazaciclononano) e OxoneTM promoveu a oxidação preferencialmente no carbono terciário, sendo proposta a formação uma espécie

ativa de Mn=O de alta valência (SHUL'PIN et al., 2017). Dessa forma, a preferência da cloração no carbono secundário sugere que espécies radicalares de vida longa ($N\cdot$, $Cl\cdot$) podem estar envolvidos no processo de funcionalização do substrato (MOTATI; UREDI; WATKINS, 2018). Este comportamento também foi verificado no sistema formado por uma cloroamida (agente de cloração) e Cs_2CO_3 (catalisador). Essa reação foi irradiada com lâmpadas fluorescentes de 23 W, por 2 h, a 25 e 55 °C, com rendimento total de 44% (25 °C) e 74% (50 °C) para os produtos clorados no carbono secundário, com razão ($C_{\text{secundário}}/C_{\text{terciário}}$) de 6,6. No sistema catalisado por $[Mn(TPP)Cl]$ e NaClO (agente oxidante), esta razão foi de 0,38 (QUINN et al., 2016). Diferente destes resultados, nas reações catalisadas pelos compostos de manganês (Tabela 25), não foram observados produtos clorados no carbono terciário do metilcicloexano.

A formação de alcenos em reações de halogenação e hidroxilação de alcanos (cicloexano, norcarane), também já foi relatada, em sistemas reacionais contendo PhIO e $[Mn(TPP)Cl]$ (GROVES; KRUPER; HAUSHALTER, 1980), enzimas da família do citocromo P450 (AUCLAIR et al., 2002; CARNEY; DILLON; THOMAS, 2016), *m*CPBA e $[Mn(TPP)OAc]$ (COOPER et al., 2012) e em reações que foram irradiadas por lâmpadas de 35W, contendo os sais $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ou $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (WU et al., 2014).

Os compostos com melhores atividades catalíticas também foram estudados frente a oxidação do cicloexano e metilcicloexano usando o H_2O_2 como agente oxidante, na proporção de 1000:1000:1 equivalentes de substrato: H_2O_2 :catalisador, a 25 e 50 °C, por 24 h, para a obtenção de produtos com função álcool e cetona. Porém, não foi detectado nenhum produto de oxidação do substrato quando se utilizou o H_2O_2 como agente oxidante. Observou-se o aumento da pressão nos frascos de reação, o que pode ser atribuído ao processo de decomposição do peróxido de hidrogênio, de acordo com a reação $2H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$, conforme já descrito para o $[Mn(salen)Cl]$ (DOCTROW et al., 2002; SEGAT et al., 2023). Tal fato indica que os compostos apresentam atividade de catalase.

5.6.2 Oxidação de sulfetos

Como já mencionado, o processo de dessulfurização oxidativa é de interesse industrial significativo, pois reduz efetivamente os níveis de enxofre em várias frações de petróleo.

Neste sentido, verificamos a atividade do TCCA (agente oxidante) com os compostos de manganês mais ativos na oxidação dos substratos difenilsulfeto (DFS), dibenzotiofeno (DBT) e tioanisol (TIO). O meio reacional foi formado de substrato:TCCA:catalisador, na proporção de 100:33:1 equivalentes, respectivamente, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação. A quantidade de substrato foi dez vezes menor do que a utilizada na halogenação dos hidrocarbonetos saturados porque os substratos sulfurados são mais reativos, o que pode levar a superoxidação (sulfona). Dessa forma, essa razão estequiométrica foi utilizada para aumentar a seletividade para a obtenção do produto contendo a função sulfóxido. Os cromatogramas típicos obtidos na reação de oxidação do difenilsulfeto, dibenzotiofeno e tioanisol, bem como seus produtos de oxidação são mostrados na Figura 50.

Na reação do difenilsulfeto, detectou-se a formação dos produtos difenilsulfóxido e difenilsulfona, os quais foram identificados por espectrometria de massas (Figura 51). O espectro de massas do difenilsulfeto, apresenta o pico relativo ao íon molecular com m/z 186, sendo este também o pico base. No espectro de massas dos produtos difenilsulfóxido e difenilsulfona, o pico em m/z 202, indica a presença de um átomo de oxigênio na molécula. Comparativamente, no espectro de massas da difenilsulfona, nota-se o pico em m/z 218, o qual indica a presença de dois átomos de oxigênio na molécula. A Figura 51 mostra os espectros de massas obtidos para o difenil sulfeto e seus produtos de oxidação sulfóxido e sulfona.

Já na reação entre o TCCA e o dibenzotiofeno, observou-se a formação de dibenzotiofeno-5-óxido, (cloro)dibenzotiofeno e (dicloro)dibenzotiofeno (Figura 52). Observa-se no espectro de massas do dibenzotiofeno, o pico relativo ao íon molecular (pico base) com m/z 184. Comparativamente, no espectro de massas do produto dibenzotiofeno-5-óxido, o pico em m/z 200, indica a presença de um átomo de oxigênio na molécula. Em relação aos espectros de massas dos produtos (cloro)dibenzotiofeno e (dicloro)dibenzotiofeno, foi observado o pico relativo ao íon molecular, com pico de maior intensidade centrado em m/z 218,

com padrão de distribuição isotópica em m/z 218, 219 e 220, ocasionada pela presença de um átomo de cloro na molécula, enquanto no espectro de massas do (dicloro)dibenzotiofeno, observa-se o pico relativo ao íon molecular, com pico de maior intensidade centrado em m/z 252, com perfil de distribuição isotópica em m/z 252, 253 e 254, o qual corresponde a presença de dois átomos de cloro na molécula.

Na reação entre o TCCA e o tioanisol, foram observados como produtos da reação o metilfenilsulfóxido e sulfeto de clorometilfenil são apresentados na Figura 53.

Figura 50 – Cromatograma obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (A), dibenzotiofeno (B) e tioanisol (C), obtidos usando o TCCA, a 50 °C, por 1 h, sob agitação.

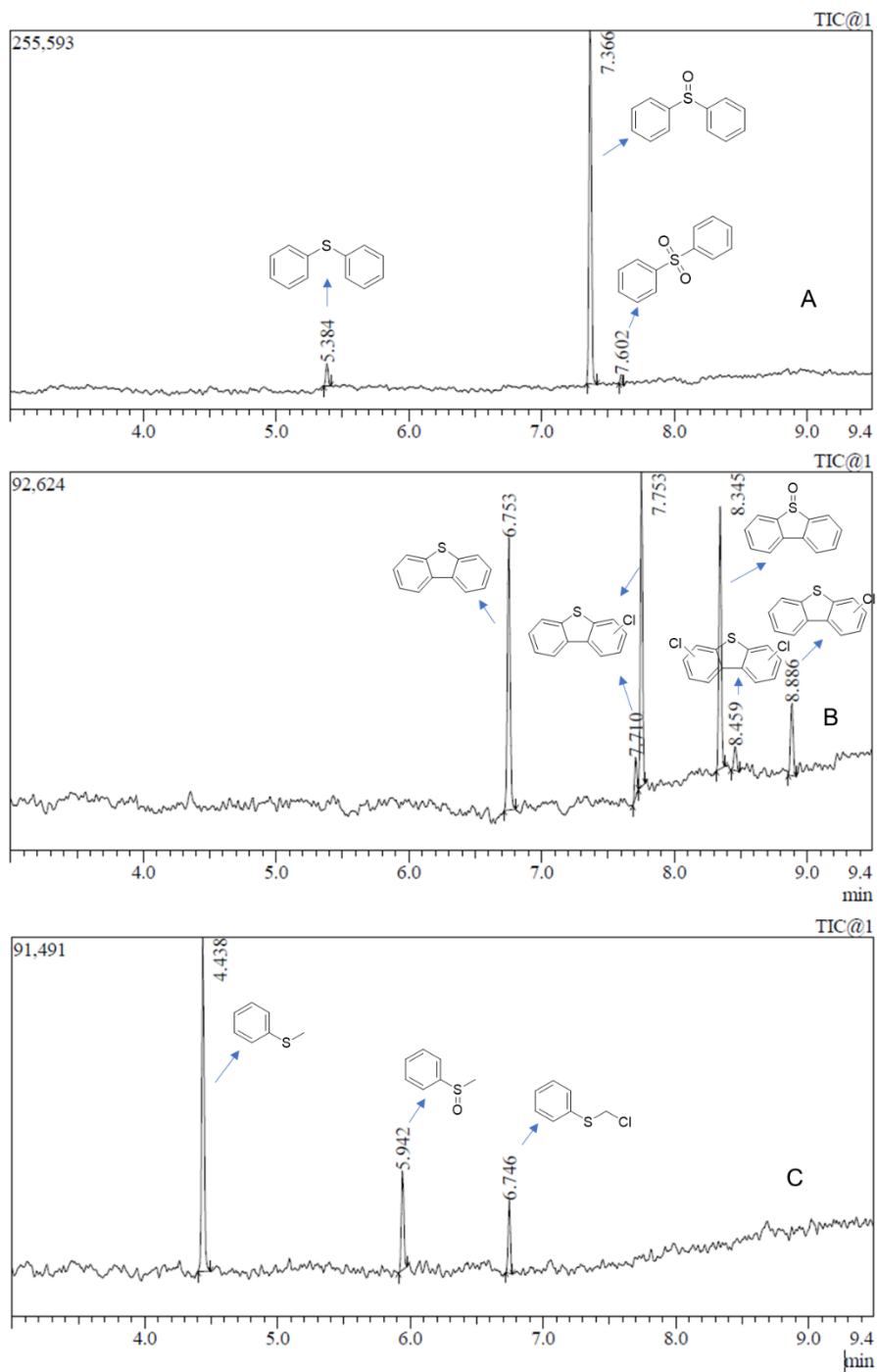


Figura 51 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o difenil sulfeto e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Difenil sulfeto (A) e seus derivados sulfóxido (B) e sulfona (C), obtidos usando o TCCA a 50 °C.

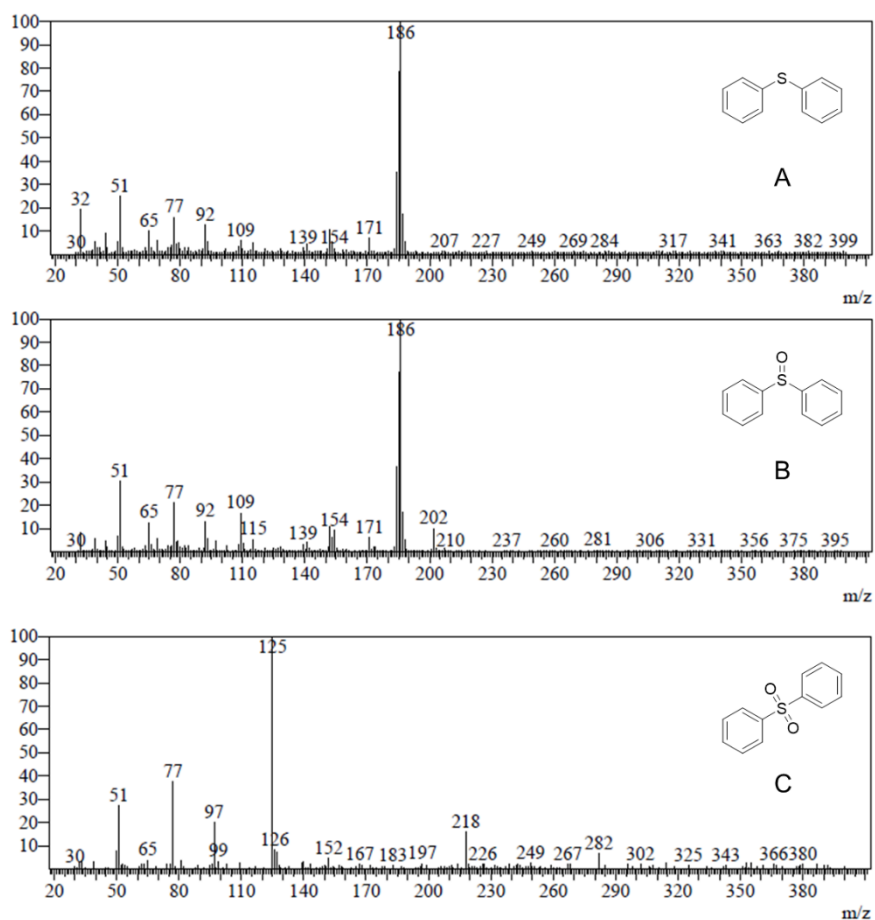


Figura 52 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o dibenzotiofeno e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Dibenzotiofeno (A), (cloro)dibenzotiofeno (B), dibenzotiofeno-5-óxido (C) e (dicloro)dibenzotiofeno (D).

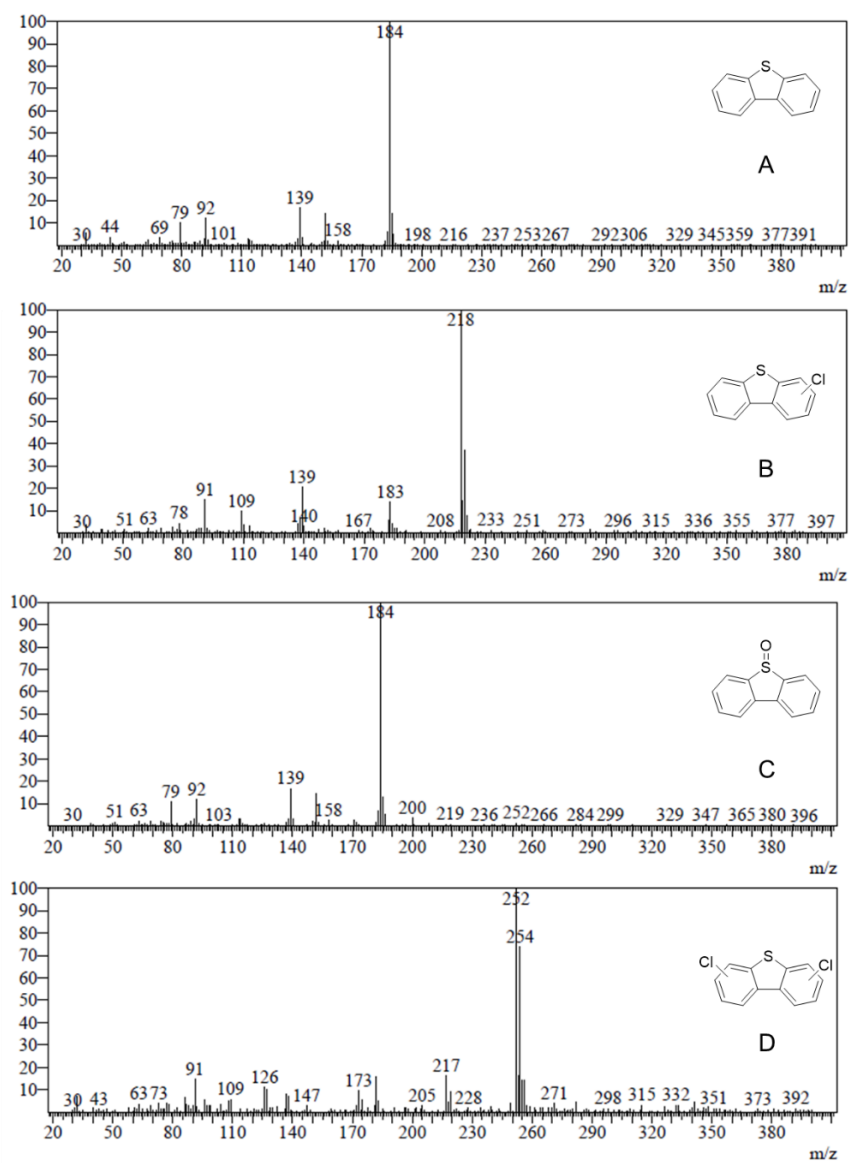
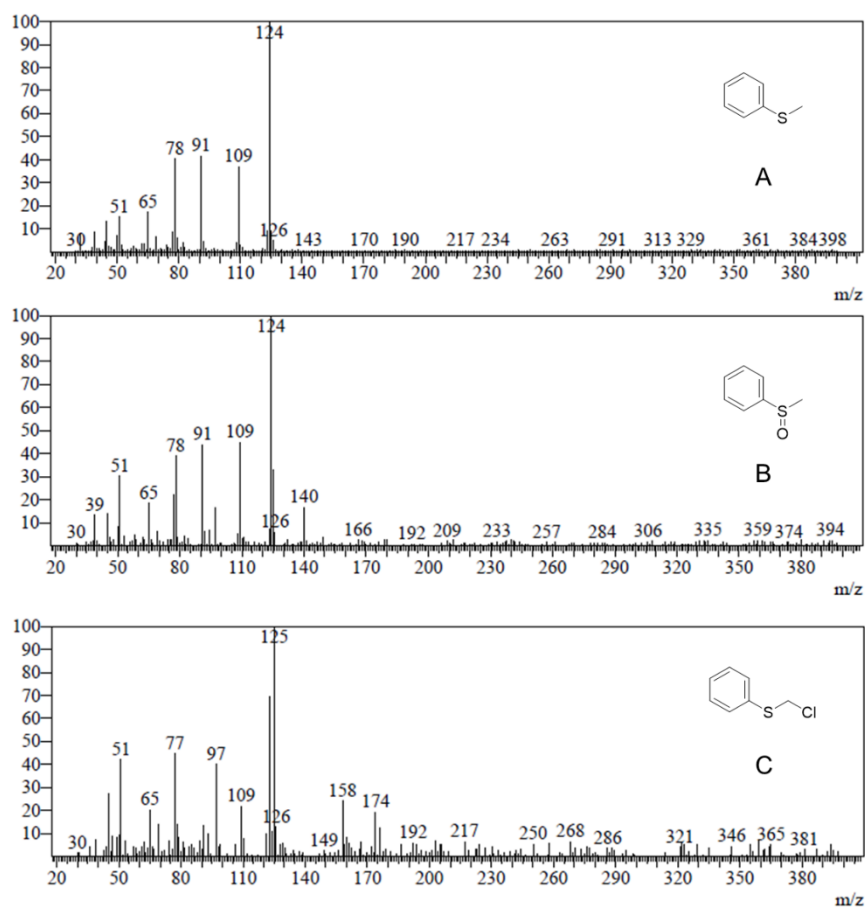


Figura 53 – Espectros de massas dos compostos observados na reação entre o tioanisol e o TCCA a 50 °C, por 1 h, sob agitação. Tioanisol (A), metilfenilsulfóxido (B) e sulfeto de clorometilfenil (C).



Nota-se no espectro de massas do tioanisol, o pico relativo ao íon molecular, com pico de maior intensidade em m/z 124. Nos espectros de massas dos produtos metilfenilsulfóxido e sulfeto de clorometilfenil, o pico em m/z 140, indica a presença de um átomo de oxigênio na molécula, enquanto no espectro de massas do sulfeto de clorometilfenil, foi observado o pico em m/z 158, que indica a presença de um átomo de cloro na molécula.

A Tabela 26 mostra os resultados da catálise para a oxidação do difenilsulfeto.

Tabela 26 – Resultados obtidos na oxidação do difenilsulfeto com os catalisadores [Mn(LM₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).

Composto	% de rendimento ^a							
	difetil sulfóxido (DFS _O)		difetil sulfona (DFS _O ₂)		% de rendimento total ^a		TON/TOF	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	83,9 ± 3,1	80,5 ± 1,2	3,9 ± 0,7	3,0 ± 0,5	87,8	83,5	-	-
MnCl ₂	91,6 ± 2,4	83,6 ± 2,6	2,9 ± 0,6	2,8 ± 0,7	94,5	86,4	94,5	86,4
[Mn(LM ₄)Cl]	97,9 ± 2,1	100,0 ± 0,1	-	-	98,0	100,0	98,0	100,0
[Mn(salen)Cl]	95,3 ± 0,9	96,2 ± 1,5	4,7 ± 0,9	1,8 ± 0,5	100,0	98,0	100,0	98,0
[Mn(salan)Cl]	92,6 ± 2,8	95,6 ± 2,7	-	-	93,0	96,0	93,0	96,0

Reações com acetonitrila como solvente, em 1 h de reação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DFS:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

Nas reações na ausência de catalisador foram obtidos dois produtos, sendo eles o difenil sulfóxido e difenil sulfona, com rendimentos máximos de 84% e 4%, respectivamente. O sistema contendo o MnCl_2 melhorou o rendimento em 8% para o difenil sulfóxido, a 25 °C, enquanto os sistemas contendo os complexos melhoraram a seletividade para a obtenção de um único produto. Entre eles, o sistema contendo o $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$ gerou o difenil sulfóxido com rendimento e seletividade de 100%, a 50 °C. O aumento da temperatura não representou uma melhora significativa na eficiência dos sistemas e até levou a diminuição do rendimento no sistema contendo o MnCl_2 .

Os resultados obtidos nas reações sem catalisador, são similares aos da literatura (XIONG; HUANG; ZHONG, 2001), que relata a obtenção do difenil sulfóxido, com 85% de rendimento, a 40 °C, por 50 min, sob agitação. O meio reacional, formado de substrato (1 mmol), TCCA (0,8 mmol), em acetonitrila e diclorometano (1:1) e 0,5 cm^3 de água. Diferente deste trabalho, a formação da difenil sulfona foi detectada nas reações sem catalisador, a 25 e 50 °C, por 1 h (Tabela 26).

Estes produtos também foram detectados na reação de oxidação do difenil sulfeto, usando o NaClO (agente oxidante, 3 equivalentes), em tolueno, a 25 °C, por 4 h, sob agitação, o qual levou a formação do difenil sulfóxido (31%) e difenil sulfona (1%). Avaliou-se, ainda, o efeito da adição de aditivos (ácido cianúrico e TCCA; 0,1 equivalentes) no meio reacional, os quais levaram a formação de apenas difenil sulfona, com rendimento entre 94-98%, após 3 h de reação. O sistema contendo o aditivo (ácido cianúrico) e apenas 1,2 equivalentes de NaClO , por 4 h de reação, gerou o difenil sulfóxido, com 94% de rendimento e apenas 4% de difenil sulfona (FUKUDA; IKEMOTO, 2010). Esse trabalho se relaciona pelo fato de ter a formação do ácido tricloroisocianúrico durante a reação química, o qual é responsável por oxidar o difenil sulfeto.

As propriedades catalíticas dos complexos de base de Schiff são influenciados pela natureza do íon metálico envolvido. Por exemplo, sistemas contendo complexos de ferro, cobalto e níquel, empregando periodato de sódio (NaIO_4) como agente oxidante, forneceu pequenas quantidades de produtos oxidados na reação com difenil sulfeto. No entanto, o uso de complexos de manganês(III) contendo ligantes do tipo base de Schiff, como o $[\text{Mn}(\text{salopen})\text{Cl}]$, em que $\text{H}_2\text{salopen} = \text{N,N}'\text{-bis}(\text{salicilideno})\text{-1,2-fenilenodiamina}$, utilizando NaIO_4

(agente oxidante), imidazol (cocatalisador), em acetonitrila, a 25 °C, por 15 min, levou a formação dos produtos difenil sulfóxido e sulfona, com rendimentos de 77 e 18% (MIRKHANI et al., 2005), respectivamente.

Foi realizado uma análise de variância (ANOVA) fator duplo (Apêndice C). O teste f da ANOVA entre os produtos obtidos, apresentou um f calculado de 945,4 (25 °C) e 411,2 (50 °C), os quais são maiores do que o f crítico ($f = 7,71$; $P = 0,05$). O teste f da ANOVA entre os compostos apresentou um f calculado de 0,25 (25 °C) e 0,55 (50 °C), os quais são menores do que o f crítico ($f = 6,39$; $P = 0,05$). Portanto, pode-se afirmar com 95% de certeza que existe diferença significativa entre os resultados dos produtos nas diferentes temperaturas, e que não há diferença significativa entre os resultados das atividades catalíticas dos compostos.

A análise da menor diferença significativa entre os produtos obtidos nas reações de oxidação do DFS, tendo como fator de tolerância 8,12 (25 °C) e 12,28 (50 °C) ($t = 2,7764$; $P = 0,05$), aponta com 95% de certeza que existe uma diferença significativa entre os rendimentos dos produtos, sendo o DFSO o principal produto em ambas as temperaturas.

Quanto ao dibenzotiofeno, existe um grande interesse industrial na sua oxidação. Ele está presente nas frações pesadas do petróleo e apresenta maiores dificuldades para ser oxidado pelo processo de HDS devido a sua estabilidade e estrutura, pois são muito mais estáveis devido ao par de elétrons do átomo de enxofre e os elétrons do anel formarem estruturas conjugadas estáveis (DUMON; SAHU; RAYBAUD, 2021). Os resultados obtidos para a oxidação do dibenzotiofeno são mostrados na Tabela 27. Observa-se que o rendimento total máximo foi de 71%, enquanto no anterior alcançou 100%, indicando que o dibenzotiofeno é menos reativo do que o difenil sulfeto. Além disso, não foram detectados produtos clorados na reação de oxidação do difenil sulfeto. Portanto, pode-se inferir que esse substrato reage rapidamente para formar os produtos contendo as funções sulfóxido/sulfona. Essa reatividade pode estar associada a influência dos efeitos eletrônicos e estéricos dos substratos durante a obtenção dos produtos de oxidação.

Tabela 27 – Resultados obtidos na oxidação do dibenzotiofeno com os catalisadores [Mn(LM₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).

Composto	% de rendimento ^a									
	(cloro)dibenzotiofeno (DBTCI)		Dibenzotiofeno-5-óxido (DBTO)		(dicloro)dibenzotiofeno (DBTCI ₂)		% de rendimento total ^a		TON/TOF	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	46,5 ± 0,4	54,6 ± 1,5	17,3 ± 0,2	11,5 ± 0,9	3,3 ± 0,1	4,8 ± 0,5	63,8	66,1	-	-
MnCl ₂	30,9 ± 1,0	47,7 ± 0,5	31,6 ± 0,7	17,2 ± 0,6	1,5 ± 0,2	3,0 ± 0,3	64,0	68,0	64,0	68,0
[Mn(LM ₄)Cl]	22,2 ± 0,9	39,7 ± 0,7	43,0 ± 1,0	24,4 ± 0,9	-	2,3 ± 0,3	65,0	66,0	65,0	66,0
[Mn(salen)Cl]	9,4 ± 1,2	26,6 ± 1,3	58,5 ± 0,8	38,0 ± 2,0	-	-	68,0	65,0	68,0	65,0
[Mn(salan)Cl]	8,7 ± 0,6	9,3 ± 1,1	59,1 ± 2,0	61,8 ± 1,5	-	-	68,0	71,0	68,0	71,0

Reações com acetonitrila como solvente, em 1 h de reação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DBT:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

A oxidação do dibenzotiofeno levou a formação de três produtos. Na ausência de catalisador, foi observado a formação dos produtos clorados em maior quantidade, com rendimentos máximos de 55%, a 50 °C. As reações catalisadas melhoraram a eficiência na formação do produto oxidado de interesse (dibenzotiofeno-5-óxido), com rendimentos entre 24 e 62%. Diferente da oxidação do difenil sulfeto, não foi detectado produto de sulfona correspondente. O composto [Mn(salan)Cl] foi o mais ativo, seguido do [Mn(salen)Cl]. Ambos os sistemas não levaram a formação de produtos diclorados, mas o aumento da temperatura reacional levou a queda do rendimento do produto sulfóxido formado no sistema contendo o [Mn(salen)Cl]. A 50 °C, o sistema catalisado por [Mn(LM₄)Cl] levou a formação de 2% de produtos diclorados e menor rendimento para o produto sulfóxido.

Também foi realizado uma análise de variância (ANOVA) fator duplo (Apêndice D) para verificar se há diferença significativa entre os resultados da Tabela 27. O teste f da ANOVA entre os produtos obtidos, apresentou um f calculado de 7,34 (25 °C) e 4,50 (50 °C), os quais são maiores do que o f crítico (f = 4,46; P = 0,05). O teste f da ANOVA entre os compostos, apresentou um f calculado de 0,003 (25 °C) e 0,007 (50 °C), os quais são menores do que o f crítico (f = 3,84; P = 0,05). Portanto, pode-se afirmar com 95% de certeza que existe diferença significativa entre os resultados dos produtos nas diferentes temperaturas, e que não há diferença significativa entre os resultados das atividades catalíticas dos compostos em termos de rendimento total.

A análise da menor diferença significativa entre os produtos obtidos nas reações de oxidação do DBT, tendo como fator de tolerância 27,84 (25 °C) e 35,94 (50 °C) (t = 2,3060; P = 0,05), aponta com 95% de certeza que existe uma diferença significativa entre os produtos. A 25 °C, foi observado uma diferença significativa entre os produtos DBTO e DBTCl₂, sendo o DBTO o produto majoritário. Além disto, verificou-se que não existe diferença significativa entre as médias de rendimento dos produtos DBTCl e DBTO, e entre os produtos DBTCl e DBTCl₂. No entanto, a análise dentro do grupo permitiu identificar que há diferença significativa entre os produtos DBTCl e DBTO, obtidos nas reações contendo apenas o TCCA, em que o DBTCl foi o produto principal e catalisadas por [Mn(sala(e)n)Cl], em que o DBTO foi o produto principal. Verificou-se também que há diferença significativa entre os produtos DBTCl e DBTCl₂, obtidos nas

reações contendo apenas o TCCA e catalisada por MnCl_2 . Não há diferença significativa entre os produtos DBTO e DBCl_2 , obtidos nas reações contendo apenas o TCCA, o que indica uma menor seletividade para o produto de interesse (sulfóxido).

A 50 °C, foi observado uma diferença significativa entre os produtos DBTCl e DBTCl_2 ; e entre DBTO e DBTCl_2 , sendo o DBTCl_2 formado em menor quantidade e apenas nos sistemas contendo somente TCCA ou TCCA+ MnCl_2 . Além disso, verificou-se que não existe diferença significativa entre as médias de rendimento dos produtos DBTCl e DBTO. No entanto, a análise individual dos rendimentos obtidos no grupo permitiu identificar que há diferença significativa entre os produtos DBTCl e DBTO, obtidos nas reações contendo apenas o TCCA e catalisada por MnCl_2 , em que o DBTCl foi o produto principal e catalisadas por $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$, em que o DBTO foi o produto principal. Verificou-se também que há diferença significativa entre os produtos DBTCl e DBTCl_2 , obtidos nas reações contendo apenas o TCCA e catalisadas por MnCl_2 e $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$. Não há diferença significativa entre os produtos DBTO e DBCl_2 , obtidos nas reações contendo apenas o TCCA, catalisadas por MnCl_2 e $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, em termos de rendimento total, o que indica uma menor seletividade para o produto de interesse (sulfóxido). O composto $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$ apresentou a maior seletividade para a obtenção do produto de interesse, dibenzotiofeno-5-óxido, seguido do $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$ e MnCl_2 .

Comparando com a literatura, a oxidação do dibenzotiofeno (1 mmol) pelo sistema contendo $[\text{Mn}(\text{salopen})\text{Cl}]$ (0,0067 mmol), NaIO_4 (agente oxidante, 2 mmol), imidazol, em acetonitrila, a 25 °C, por 15 min, levou a formação dos produtos dibenzotiofeno-5-óxido e dibenzo[b,d]tiofeno-5,5-dióxido, com rendimentos de 70 e 25%, respectivamente (MIRKHANI et al., 2005).

O último substrato estudado foi o tioanisol e este apresentou a menor reatividade. Nenhum produto de sulfona correspondente foi detectado. Novamente, o composto $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$ foi mais ativo e levou a formação do produto sulfóxido com rendimento máximo de 31% (25 °C), enquanto na ausência de catalisador o rendimento máximo foi de 18% (25 °C). No sistema contendo os catalisadores, menores quantidade de produtos clorados foram obtidos, o que representa uma maior seletividade para o produto oxidado. A Tabela 28 mostra os resultados obtidos para a oxidação do tioanisol.

Tabela 28 – Resultados obtidos na oxidação do tioanisol com os catalisadores [Mn(LM₄)Cl], [Mn(salen)Cl] e [Mn(salan)Cl] usando o TCCA (agente oxidante).

% de rendimento ^a								
Composto	Metilfenilsulfóxido (MFSO)		sulfeto de clorometilfenila (MFSCI)		% de rendimento total ^a		TON/TOF	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
TCCA	18,3 ± 2,2	17,3 ± 2,3	13,8 ± 3,0	11,8 ± 1,7	32,1	29,1	-	-
MnCl ₂	15,4 ± 2,2	19,8 ± 1,0	14,1 ± 1,8	12,9 ± 3,1	30,0	33,0	30,0	33,0
[Mn(LM ₄)Cl]	17,7 ± 0,1	14,9 ± 1,7	9,9 ± 1,8	12,5 ± 2,8	28,0	27,0	28,0	27,0
[Mn(salen)Cl]	17,0 ± 2,7	17,8 ± 2,7	12,6 ± 3,2	11,0 ± 2,6	30,0	29,0	30,0	29,0
[Mn(salan)Cl]	31,3 ± 3,5	26,8 ± 1,1	7,7 ± 0,6	7,4 ± 0,5	39,0	34,0	39,0	34,0

Reações com acetonitrila como solvente, em 1 h de reação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de TIO:TCCA:catalisador, a 25 e 50 °C, sob agitação. ^aRendimento com base no substrato.

Com o objetivo de verificar se existe diferença significativa entre os resultados da Tabela 28, realizou-se a análise de variância (ANOVA) fator duplo (Apêndice E). O teste f da ANOVA entre os produtos obtidos, apresentou um f calculado de 4,42 (25 °C) e 7,91 (50 °C), com um f crítico ($f = 7,71$; $P = 0,05$). Portanto, pode-se afirmar com 95% de certeza que não existe diferença significativa entre os resultados dos produtos obtidos, a 25 °C. Em contrapartida, há diferença significativa entre os resultados dos produtos obtidos, a 50 °C, em termos de rendimento total.

O teste f da ANOVA entre os compostos, apresentou um f calculado de 0,25 (25 °C) e 0,19 (50 °C), os quais são menores do que o f crítico ($f = 6,39$; $P = 0,05$). Sendo assim, pode-se afirmar com 95% de certeza que não existe diferença significativa entre as atividades catalíticas dos compostos em termos de rendimento total.

A análise da menor diferença significativa entre os produtos obtidos nas reações de oxidação do TIO, a 50 °C, tendo como fator de tolerância 8,10 ($t = 2,7764$; $P = 0,05$), aponta com 95% de certeza que existe uma diferença significativa entre os produtos, sendo MFSO o produto principal. A formação do fenilmetilsulfóxido, com rendimento de 93%, foi relatada na reação catalisada por $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{salen})(\text{OCl})_2]$, mostrando que ambos os hipocloritos ligados ao manganês(IV) são capazes de transferir o átomo de oxigênio ao sulfeto (ARAKI; FUKUI; FUJII, 2018).

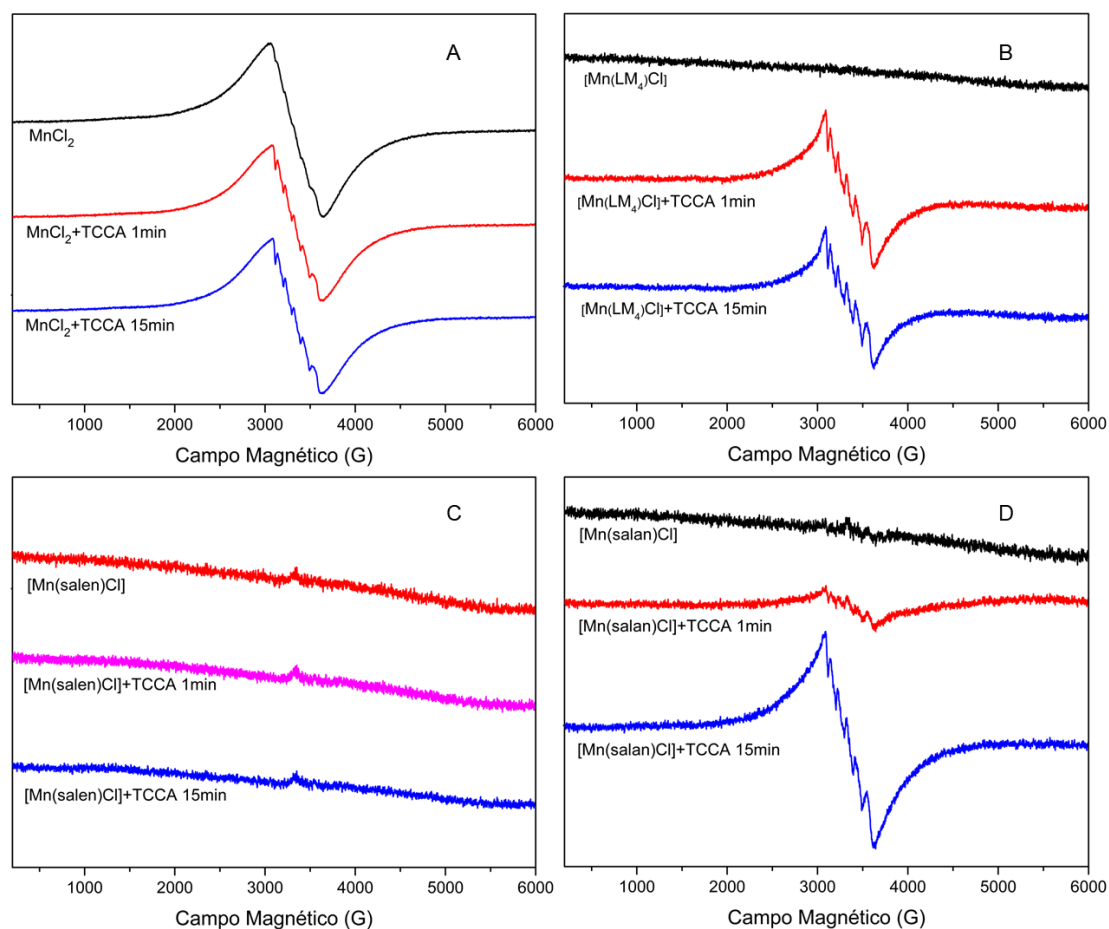
5.7 Proposta de mecanismo

A fim de esclarecer a interação entre os compostos e o oxidante, foram realizados estudos com os melhores sistemas catalíticos. Sendo assim, estudou-se por EPR a interação do MnCl_2 , $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$ com o TCCA (Figura 54). Os complexos não apresentam sinal EPR, o que é típico de sistemas contendo Mn(III) (GOLDBERG et al., 1997; KRZYSTEK; TELSER, 2003; STELA et al., 2010), estando de acordo com os dados de CHN. Por outro lado, no espectro do MnCl_2 , é possível observar os seis sinais típicos de Mn(II), com $g \sim 2,0$ ($B = 3200 \text{ G}$). Após a adição do TCCA, foram observados comportamentos similares entre os complexos $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$, o qual originou espécies de Mn(II) em solução, indicando que os compostos contendo o grupo amina sofrem redução ($\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$). Estes

resultados foram inesperados, pois o TCCA é responsável por gerar espécies de radicais Cl^\cdot ou ânions ClO^- , as quais possuem características oxidantes. No entanto, não foram observadas alterações espectrais para o $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ e MnCl_2 . Portanto, o MnCl_2 não foi oxidado na presença do TCCA.

Por outro lado, o complexo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ não ter sido reduzido, como nos outros compostos, pode inferir que este promove a reação de cloração de alcanos de forma diferente dos demais, o que pode justificar sua maior atividade catalítica. Vale ressaltar que compostos desta classe já atuaram como catalisadores nas reações de halogenação de hidrocarbonetos, usando o hipoclorito de sódio como agente oxidante. Nestes sistemas, foi proposto a formação de intermediários ativos de alta valência ($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ e $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OCl}$) (KURAHASHI et al., 2008; SASMAL et al., 2018).

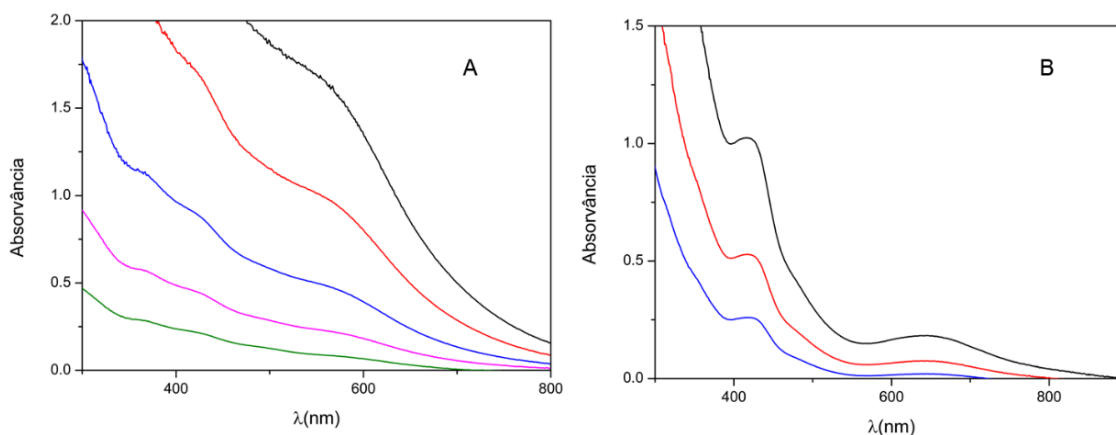
Figura 54 – Espectros de EPR de (A) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (B) $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$; (C) $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$; (D) $[\text{Mn}(\text{salan})\text{Cl}]$ na ausência e na presença de TCCA, a 120 K, em diferentes tempos de reação.



Também foram realizadas análises de espectroscopia de UV-Vis para identificar a formação de intermediários de reação. Neste estudo, foi observado que a coloração amarela do complexo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ passou para marrom escuro com a adição da solução de TCCA. Após 24 h a solução ficou verde clara. O espectro eletrônico da solução marrom escuro mostrou uma nova banda larga de absorção na faixa de 540 a 640 nm, o que concorda com espectros de espécies contendo $\text{Mn}(\text{IV})$, conforme sugerido por Sasmal e colaboradores (2018). Em relação a solução verde claro, o seu espectro eletrônico mostrou uma nova banda com $\lambda_{\text{máx}} = 640 \text{ nm}$, podendo ser atribuída a formação de espécies $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ de alta valência (Figura 55), conforme descrito na literatura (SASMAL et al., 2018).

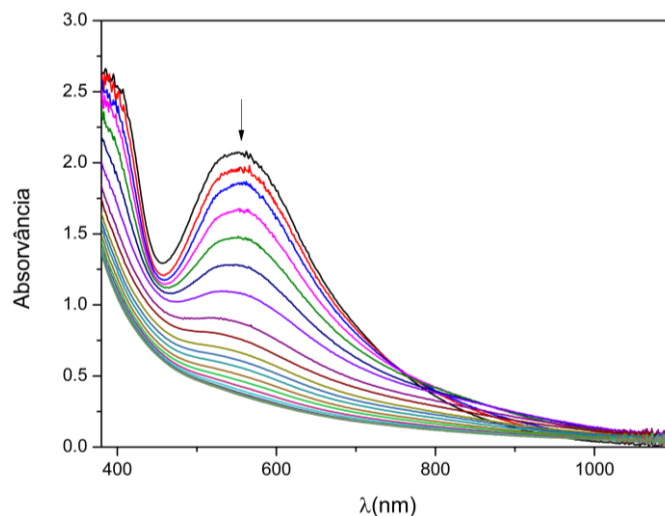
Figura 55 – Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), em acetonitrila, após adição de 250 μL da solução de TCCA ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), resultando na proporção $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]:\text{TCCA}$ de 1:5 (solução marrom escura).

A solução marrom escura foi diluída até um fator de diluição de 1:8 (linha verde). (A) solução marrom escura; (B) solução verde clara. A solução verde clara foi diluída até um fator de 1:4 (linha azul). Os espectros foram obtidos com intervalo de 1 min.



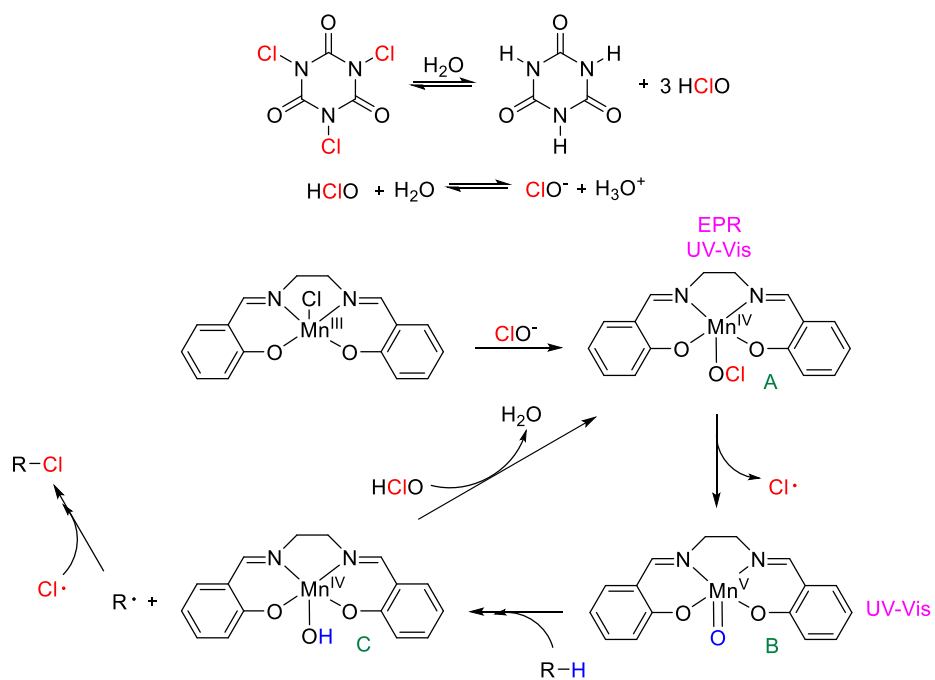
A interação do complexo $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$ com o TCCA também foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis, onde foi observado que a coloração azul escuro intensa da solução do complexo passou para incolor após a adição da solução de TCCA. Após 1 h verificou-se a formação de precipitado de cor marrom na solução. Observou-se que as adições sucessivas de 10 μL da solução de TCCA, na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, provocou a diminuição da intensidade até o desaparecimento da banda de $\text{TCLM } \pi\pi^*$ fenolato $\rightarrow \text{Mn}(\text{III}) d\pi^*$, o que concorda a redução do $\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II})$ (Figura 56).

Figura 56 – Espectro eletrônico do complexo $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$, em acetonitrila, após adição de sucessivas alíquotas de 10 μL da solução de TCCA ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). A proporção final de $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]:\text{TCCA}$ foi de 1:2.



Os dados de EPR e de UV-Vis destes dois complexos apontam que o mecanismo de reação apresentado pelo composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ é diferente dos apresentados pelos outros compostos, o que permite a proposição de um mecanismo de reação para a interação do composto $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ com TCCA (Figura 57). Nesta proposta, o TCCA sofre a hidrólise para formar o ácido hipocloroso, que por dissociação gera o íon hipoclorito, o qual é responsável por reagir com o composto de manganês, dando origem a um composto em que o manganês está coordenado ao íon hipoclorito, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OCl}$ (espécie A). Na etapa seguinte, ocorre a quebra homolítica da ligação cloro-oxigênio do hipoclorito, liberando o radical cloro e formando a espécie $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ (espécie B), de alta valência. Esta espécie é conhecida por ser capaz de abstrair átomos de hidrogênio de alcanos (LI et al., 2018; LIU; GROVES, 2015; SASMAL et al., 2018). Desta forma, observa-se a formação da espécie $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}$ (espécie C) e do radical cicloexila, que reage com o radical cloro para formar o clorocicloexano. A espécie C, reage com ácido hipocloroso, regenerando a espécie A, que reinicia o ciclo catalítico. Este mecanismo também pode ser considerado para a reação de cloração do metilcicloexano, usando o TCCA (agente de cloração) e $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ (catalisador).

Figura 57 – Proposta de mecanismo de cloração do cicloexano e metilcicloexano, usando o TCCA (agente de cloração) e [Mn(salen)Cl] (catalisador).



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados com sucesso seis ligantes tetradentados que possuem dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio como grupos coordenantes. Os ligantes foram sintetizados com bons rendimentos e caracterizados com sucesso pelas técnicas de ponto de fusão, IV e RMN de ^1H . Os mesmos mostraram-se capazes de formar compostos de coordenação quando reagidos com sais de manganês e cobalto, conforme observado pelas análises de ponto de fusão, análise elementar (CHN), IV, análise termogravimétrica, eletroquímica, espectroscopia eletrônica e medidas de condutividade.

Dentro da série de ligantes empregados na síntese de compostos de manganês, verifica-se que o ligante H_2LT_4 e H_2LM_4 apresentaram um comportamento distinto dos demais ligantes quando complexado com os metais. Enquanto as análises mostram que os demais ligantes formam compostos mononucleares, o ligante H_2LT_4 forma compostos contendo três átomos de manganês e dois átomos de cobalto, sendo propostos a formação de espécies $[\text{Mn}(\text{LT}_4)\text{Cl}]_2\text{MnO}_2$ e $[\text{Co}(\text{LT}_4)]\text{CoCl}_2$. O ligante H_2LM_4 forma composto contendo um átomo de manganês e três átomos de cobalto, originando as espécies $[\text{Mn}(\text{LM}_4)\text{Cl}]$ e $[\text{Co}_2(\text{LM}_4)_2\text{Cl}]\text{CoCl}_2$.

Os estudos eletroquímicos determinaram os potenciais redox dos centros metálicos, indicando serem capazes de sofrer redução e oxidação em potenciais acessíveis. Os valores de $E_{1/2}$ dos complexos são típicos de complexos desta mesma classe.

Os estudos de atividade catalítica mostraram que os compostos de manganês são mais ativos que os compostos de cobalto. Além disso, observou-se que as atividades a $50\text{ }^\circ\text{C}$ foram melhores do que a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Dentre os compostos de manganês, a espécie $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$, foi a que apresentou os melhores resultados na oxidação dos hidrocarbonetos cicloexano e metilcicloexano. No caso do cicloexano, gerou o clorocicloexano. No caso do metilcicloexano, apresentou uma conversão de 29,6%, com 73% de seletividade para o 1-cloro-4-metilcicloexano. Os outros dois produtos observados, 1-metilcicloexeno (4,5%) e 3-metilcicloexeno (3,5%), indicam a presença de espécies químicas capazes de abstrair hidrogênio da molécula. É importante

destacar que a funcionalização ocorre no carbono secundário, tendo em vista que não foi detectada a formação de produtos clorados no carbono primário ou no terciário. A literatura indica que tal diferenciação ocorre quando radicais de vida longa estão envolvidos na reação química.

Os estudos realizados com os substratos sulfurados indicam que o próprio TCCA apresenta uma alta capacidade de funcionalização dos substratos. Observou-se a formação de sulfóxidos e sulfonas na reação com difenilsulfeto, sulfóxido e clorosulfetos na presença de dibenzotiofeno ou na presença de tioanisol. A presença dos compostos de manganês altera a seletividade dos compostos obtidos. Destaca-se aqui o composto $[Mn(LM_4)Cl]$ que apresentou conversão e seletividade de 100% para o sulfóxido formado a partir do difenilsulfeto. No caso do substrato dibenzotiofeno, a maior conversão foi observada com o composto $[Mn(salan)Cl]$, que apresentou uma conversão de ~71% do substrato com seletividade de 87% para dibenzotiofeno-5-óxido, sendo observado a formação de 13% de (cloro)dibenzotiofeno. O substrato que foi menos suscetível à oxidação foi o tioanisol. Com este substrato, os compostos de manganês deram origem ao metilfenilsulfóxido e ao sulfeto de clorometilfenila. A maior conversão foi observada com o composto $[Mn(salan)Cl]$, a 25 °C, o qual apresentou uma conversão de 39%, com 80% de seletividade para o sulfóxido. É importante destacar que os sistemas estudados formam preferencialmente a espécie sulfóxido, evitando a sobreoxidação que leva à formação de sulfonas.

Estudos espectroscópicos da interação dos catalisadores com o oxidante (TCCA) foram realizados por EPR e espectroscopia eletrônica. Os dados obtidos indicam que o catalisador $[Mn(salen)Cl]$ apresenta um mecanismo que envolve espécies de alta valência (Mn^{IV} e Mn^V), que está de acordo com as propostas para sistemas semelhantes encontrados na literatura. Portanto, o catalisador se mantém no processo efetivamente. Em relação aos outros catalisadores de manganês, os resultados indicam que o centro metálico sofre um processo de redução ($Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$), e que os mesmos são destruídos durante a reação química.

Embora este trabalho revele que os compostos aqui estudados apresentam menor atividade na funcionalização do cicloexano do que outros compostos já descritos pelo grupo, a investigação realizada no processo de oxidação de

sulfetos é inédita e abre uma nova vertente de estudo para a obtenção seletiva de sulfóxidos de interesse biológico e sintético.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, V.; HOSSEINI-MONFARED, H.; HOSSEINI, S. M. Mn(III)-salan/graphene oxide/magnetite nanocomposite as a highly selective catalyst for aerobic epoxidation of olefins. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 31, n. 2, 2017.
- AFONSO, J. C. Manganês No Brasil: Descoberta, Extração, Consumo E Comercialização Numa Perspectiva Histórica. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1172–1183, 2019.
- AHLUWALIA, V. K.; AGGARWAL, R. **Conformations of Cycloalkanes**. Alicyclic Chemistry. Springer, Cham. v. 1, 2023.
- AKOPYAN, A. V. et al. Oxidation of Dibenzothiophene with the Subsequent Bioconversion of Sulfone. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 55, n. 4, p. 778–785, 2021.
- ALABUGIN, I. V.; DOS PASSOS GOMES, G.; ABDO, M. A. Hyperconjugation. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 9, n. 2, p. 1–66, 2019.
- ALBANESE, D. C. M.; GAGGERO, N. Albumin as a promiscuous biocatalyst in organic synthesis. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10588–10598, 2015.
- ALHASHMIALAMEER, D. et al. Ring-opening polymerization of rac-lactide mediated by tetrametallic lithium and sodium diamino-bis(phenolate) complexes. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 46, p. 20216–20231, 2015.
- ALI, S. H. et al. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 12, p. 5986–5994, 2009.
- AOKI, S. et al. Development of metallosupramolecular phosphatases based on the combinatorial self-assembly of metal complexes and organic building blocks for the catalytic hydrolysis of phosphate monoesters. **Results in Chemistry**, v. 3, n. April, p. 100133, 2021.
- ARAKI, I.; FUKUI, K.; FUJII, H. Preparation, Characterization and Reactivity of a Bis-hypochlorite Adduct of a Chiral Manganese(IV) Salen Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 1685–1688, 2018.
- AUCLAIR, K. et al. Revisiting the mechanism of P450 enzymes with the radical clocks norcaradiene and spiro[2,5]octane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 21, p. 6020–6027, 2002.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607–631, 2003.
- BACK, T. G. et al. The synthesis of some novel N -chloro- Δ^1 -4-azasteroids by efficient N -chlorination of azasteroid lactams with trichloroisocyanuric acid. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 69, n. 9, p. 1482–1486, 1 set. 1991.
- BADYAL, S. K. et al. Conformational mobility in the active site of a heme peroxidase. **Journal of Biological Chemistry**, v. 281, n. 34, p. 24512–24520, 2006.

- BAKAR, W. A. W. A. et al. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. **Fuel Processing Technology**, v. 101, p. 78–84, 2012.
- BARTON, D. H. R.; BÉVIÈRE, S. D.; CHAVASIRI, W. The functionalization of saturated hydrocarbons. Part 25. Ionic substitution reactions in GoAggIV chemistry: the formation of carbon-halogen bonds. **Tetrahedron**, v. 50, n. 1, p. 31–46, 1994.
- BETIHA, M. A. et al. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 715–730, 2018.
- BILKE, M. et al. Methane to Chloromethane by Mechanochemical Activation: A Selective Radical Pathway. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 28, p. 11212–11218, 17 jul. 2019.
- BOLLINGER, J. M.; BRODERICK, J. B. Frontiers in enzymatic C-H-bond activation. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 13, n. 1, p. 51–57, 2009.
- CAMPOS-MARTIN, J. M. et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 7, p. 879–890, 2010.
- CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 42, p. 6962–6984, 2006.
- CANTILLO, D. et al. A scalable procedure for light-induced benzylic brominations in continuous flow. **Journal of Organic Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 223–229, 2014.
- CARNEY, J. R.; DILLON, B. R.; THOMAS, S. P. Recent Advances of Manganese Catalysis for Organic Synthesis. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2016, n. 23, p. 3912–3929, ago. 2016.
- CARRADORI, S. et al. Salen and tetrahydrosalen derivatives act as effective inhibitors of the tumor-associated carbonic anhydrase XII - A new scaffold for designing isoform-selective inhibitors. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, n. 24, p. 6759–6763, 2013.
- CARVALHODA-SILVA, D. et al. Carbamazepine oxidation catalyzed by manganese porphyrins: Effects of the β -bromination of the macrocycle and the choice of oxidant. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1–2, p. 25–30, 2011.
- CHAI, L. Q. et al. An unexpected cobalt(III) complex containing a Schiff base ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic behavior, electrochemical property and SOD-like activity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, n. April 2014, p. 526–533, 2014.
- CHEN, W. et al. Molybdenum/Tungsten-Based Heteropoly Salts in Oxidations. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 16, n. 19, p. 2753–2772, 4 out. 2021.
- CHENG, W. N.; HAN, S. G. Bovine mastitis: risk factors, therapeutic strategies, and alternative treatments — A review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 33, n. 11, p. 1699–1713, 2020.
- COMBE, S. H. et al. Mild Aliphatic and Benzylic Hydrocarbon C-H Bond Chlorination Using Trichloroisocyanuric Acid. **Journal of Organic Chemistry**, v.

82, n. 5, p. 2407–2413, 2017a.

COMBE, S. H. et al. Mild Aliphatic and Benzylic Hydrocarbon C–H Bond Chlorination Using Trichloroisocyanuric Acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 82, n. 5, p. 2407–2413, 3 mar. 2017b.

CONLEY, B. L. et al. **Methane Functionalization**. Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives, 235-285, 2006.

COOPER, H. L. R. et al. Parallel and competitive pathways for substrate desaturation, hydroxylation, and radical rearrangement by the non-heme diiron hydroxylase AlkB. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 50, p. 20365–20375, 2012.

COSTA, M. DO R. M.; SILVA, J. P. A. DA; SILVA, R. D. Manganês. **Agência Nacional de Mineração**, n. 1, p. 1–4, 2018.

CUNHA, A. C. et al. Cloreto isocianúrico e cloreto cianúrico: Aspectos gerais e aplicações em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 520–527, 2006.

DA SILVA, V. S. et al. Effect of imidazole on biomimetic cyclohexane oxidation by first-, second-, and third-generation manganese porphyrins using PhIO and PhI(OAc)₂ as oxidants. **Applied Catalysis A: General**, v. 491, p. 17–27, fev. 2015.

DA SILVA, V. S. et al. Biomimetic oxidation of cyclic and linear alkanes: high alcohol selectivity promoted by a novel manganese porphyrin catalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 997–1006, 2017.

DE ANDRADE, V.; DE MATTOS, M. Trihaloisocyanuric Acid/Triphenylphosphine: An Efficient System for Regioselective Conversion of Epoxides into Vicinal Halohydrins and Vicinal Dihalides under Mild Conditions. **Synthesis**, v. 48, n. 09, p. 1381–1388, 19 fev. 2016.

DE FREITAS SILVA, G. et al. Cyclohexane hydroxylation by iodosylbenzene and iodobenzene diacetate catalyzed by a new β -octahalogenated Mn–porphyrin complex: The effect of meso-3-pyridyl substituents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1–2, p. 274–283, abr. 2007.

DEAWATI, Y. et al. Synthesis of [Mn(Salen)Cl] Complex Compound and Superoxide Dismutase Activity Determination through Non-Enzymatic Method. **Key Engineering Materials**, v. 811, n. July 2020, p. 22–27, jul. 2019.

DING, L. et al. Optimum design and analysis based on independent reaction amount for distillation column with side reactors: Production of benzyl chloride. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 19, p. 11143–11152, 2011.

DJEBBAR-SID, S.; BENALI-BAITICH, O.; DELOUME, J. P. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of cobalt(II) and cobalt(III):O₂-complexes, respectively, with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases. **Journal of Molecular Structure**, v. 569, n. 1–3, p. 121–128, 2001.

DOCTROW, S. R. et al. Salen-manganese complexes as catalytic scavengers of hydrogen peroxide and cytoprotective agents: Structure-activity relationship studies. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, n. 20, p. 4549–4558, 2002.

- DRAGOJLOVIC, V. Conformational analysis of cycloalkanes. **ChemTexts**, v. 1, n. 3, p. 1–30, 2015.
- DRAKSHARAPU, A. et al. Spectroscopic Analyses on Reaction Intermediates Formed during Chlorination of Alkanes with NaOCl Catalyzed by a Nickel Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 10656–10666, 16 nov. 2015.
- DU, J. et al. Iron–Salen Complex and Co²⁺ Ion-Derived Cobalt–Iron Hydroxide/Carbon Nanohybrid as an Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst. **Advanced Science**, v. 6, n. 12, p. 2–8, 2019.
- DU, M. et al. Towards the design of linear homo-trinuclear metal complexes based on a new phenol-functionalised diazamesocyclic ligand: Structural analysis and magnetism. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 2, p. 294–304, 2005.
- DUMON, A. S.; SAHU, A.; RAYBAUD, P. Hydrogenolysis and β -elimination mechanisms for C–S bond scission of dibenzothiophene on CoMoS edge sites. **Journal of Catalysis**, v. 403, p. 32–42, 2021.
- ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.
- FADHEL, Z. S. **Desulfurization of Light Diesel Fuel Using Chloramine T and Polymer Supported Imidation Agent**. [s.l: s.n.].
- FAWCETT, A. et al. Site Selective Chlorination of C(sp³)–H Bonds Suitable for Late-Stage Functionalization. **Angewandte Chemie**, v. 133, n. 15, p. 8357–8364, 6 abr. 2021.
- FETZNER, S. Enzymes Involved in the Aerobic Bacterial Degradation of N - Heteroaromatic Compounds: Molybdenum Hydroxylases and Ring-Opening 2,4-Dioxygenases. **Naturwissenschaften**, v. 87, n. 2, p. 59–69, 1 fev. 2000.
- FUKUDA, N.; IKEMOTO, T. Imide-Catalyzed Oxidation System: Sulfides to Sulfoxides and Sulfones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 13, p. 4629–4631, 2 jul. 2010.
- GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78–84, 2013.
- GAO, M. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene by central metal ions of chlorophthalocyanines-tetracarboxyl complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 485, n. July 2018, p. 58–63, jan. 2019.
- GASPA, S. et al. Metal-Free Preparation of α -H-Chlorinated Alkylaromatic Hydrocarbons by Sunlight. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 27, p. 7991–7995, 23 jul. 2018.
- GASPA, S. et al. Trichloroisocyanuric Acid: a Versatile and Efficient Chlorinating and Oxidizing Reagent. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2019, n. 22, p. 3544–3552, 16 jun. 2019.
- GOLDBERG, D. P. et al. EPR spectra from “EPR-silent” species: High-field EPR spectroscopy of manganese(III) porphyrins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 37, p. 8722–8723, 1997.
- GOMES, C. A. et al. A new system for cyclohexane functionalization employing

iron(Fe^{III}) catalysts and trichloroisocyanuric acid. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 20, p. 11498–11502, 2017.

GONZÁLEZ-NOYA, A. M. et al. Interaction of $\text{Mn}(\text{acac})_3$ with Asymmetrical Schiff Base Ligands containing an Amido Group. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 631, n. 11, p. 2167–2173, ago. 2005.

GROVES, J. T.; KRUPER, W. J.; HAUSHALTER, R. C. Hydrocarbon Oxidations with Oxometalloporphinates. Isolation and Reactions of a (Porphinato)manganese(V) Complex. **American Chemical Society**, v. 102, p. 6375–6377, 1980.

GUENGERICH, F. P.; YOSHIMOTO, F. K. Formation and Cleavage of C-C Bonds by Enzymatic Oxidation-Reduction Reactions. **Chem Rev.**, v. 118, n. 14, p. 6573–6655, 2018.

GUIMARÃES, A. S. et al. An eco-friendly approach to the cyclohexane oxidation catalyzed by manganese porphyrins: Green and solvent-free systems. **Polyhedron**, v. 163, p. 144–152, maio 2019.

GUNAY, A.; THEOPOLD, K. H. C-H bond activations by metal oxo compounds. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 2, p. 1060–1081, 2010.

GUNSALUS, N. J. et al. Selective α functionalization of methane and ethane to aminated derivatives by main-group-directed C-H activation. **Organometallics**, v. 38, n. 11, p. 2319–2322, 2019.

GUO, C. C. et al. Effective catalysis of simple metalloporphyrins for cyclohexane oxidation with air in the absence of additives and solvents. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, n. 2, p. 303–309, 2003.

GUO, C. C. et al. First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 13, n. 12, p. 1250–1254, 2009.

GUO, Y. M. et al. Structural and spectral studies of some coordination complexes of a phenol-functionalized diazamacrocyclic ligand 1,4-bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-1,4-diazacycloheptane (H_2L). **Journal of Molecular Structure**, v. 643, n. 1–3, p. 77–83, 2002.

GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 12–14, p. 1420–1450, jul. 2008.

HAN, Y. et al. Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. **Fuel**, v. 221, n. November 2017, p. 144–158, 2018.

HANCOCK, S. L. et al. Homopiperazine and piperazine complexes of Zr^{IV} and Hf^{IV} and their application to the ring-opening polymerisation of lactide. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 29, p. 4596–4602, 2011.

HERRERO, C. et al. Photoassisted Oxidation of Sulfides Catalyzed by Artificial Metalloenzymes Using Water as an Oxygen Source. **Catalysts**, v. 6, n. 12, p. 202, 12 dez. 2016.

HUANG, X.; GROVES, J. T. Oxygen Activation and Radical Transformations in Heme Proteins and Metalloporphyrins. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 5, p. 2491–

2553, 2018.

HUBIN, T. J. **Novel Topologically Constrained Transition Metal Complex Oxidation Catalysts**. 61st Annual Report on Research 2016 Under Sponsorship of the ACS Petroleum Research Fund.

IBRAHIM, M. H. et al. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. July 2016, p. 1534–1549, 2017.

JO, Y. et al. Reactivity of a cobalt(III)-peroxo complex in oxidative nucleophilic reactions. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 12, p. 2155–2159, dez. 2008.

JUENGE, E. C.; BEAL, D. A.; DUNCAN, W. P. Chlorination of Aromatic Systems with Trichloroisocyanuric Acid under Polar and Free-Radical Conditions. **Journal of Organic Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 719–722, 1970.

JUNGE, W. Oxygenic photosynthesis: History, status and perspective. **Quarterly Reviews of Biophysics**, v. 52, n. January, 2019.

KABOUDIN, B.; DONYAVI, A.; KAZEMI, F. Trichloroisocyanuric Acid as an Efficient Reagent for the Synthesis of Phosphoramidates via Atherton-Todd Reaction under Base-Free Conditions. **Synthesis (Germany)**, v. 50, n. 1, p. 170–174, 2018.

KIM, J. et al. Oxychlorination of methane over FeOx/CeO₂ catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 11, p. 2185–2190, 2018.

KOJIMA, T.; MATSUO, H.; MATSUDA, Y. Chlorination Using M-Chloroperbenzoic Acid. **Chemistry Letters**, p. 1085–1086, 1998.

KOLB, M. From the Editor. **Synthetic Communications**, v. 23, n. 1, p. vii–vii, jan. 1993.

KOLVARI, E. et al. Application of N-halo reagents in organic synthesis. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 4, n. 2, p. 126–174, 2007.

KOMMAGALLA, Y.; CHATANI, N. Cobalt(II)-catalyzed C–H functionalization using an N,N'-bidentate directing group. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 350, p. 117–135, 2017.

KRZYSTEK, J.; TELSER, J. High frequency and field EPR spectroscopy of Mn(III) complexes in frozen solutions. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 162, n. 2, p. 454–465, 2003.

KUATE, M. et al. Studies of Co (II), Ni (II), and Cu (II) Complexes of a Tridentate Schiff Base , 1- ((E) - (2-Mercaptophenylimino) Methyl) Naphthalen-2-ol (H 2 L 1). **Journal of Chemistry**, v. 2020, p. 1–21, 2020.

KULKARNI, A. D.; PATIL, S. A.; BADAMI, P. S. Electrochemical properties of some transition metal complexes: Synthesis, characterization and In-vitro antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Fe(III) complexes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, n. 5, p. 717–729, 2009.

KURAHASHI, T. et al. Transient Intermediates from Mn (salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups : Interconversion between Mn IV -Phenolate and Mn III -Phenoxy Radicals as an Origin for Unique Reactivity. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 5, p. 1674–1686, 2008.

- KURAHASHI, T.; FUJII, H. One-electron oxidation of electronically diverse manganese(III) and nickel(II) salen complexes: Transition from localized to delocalized mixed-valence ligand radicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 21, p. 8307–8316, 2011.
- KUZNETSOV, M. L.; POMBEIRO, A. J. L. Metal-free and iron(II)-assisted oxidation of cyclohexane to adipic acid with ozone: A theoretical mechanistic study. **Journal of Catalysis**, v. 399, p. 52–66, 2021.
- KUŹNIARSKA-BIERNACKA, I.; BARTECKI, A.; KURZAK, K. UV-Vis-NIR spectroscopy and colour of bis(N-phenylsalicylaldiminato)cobalt(II) in a variety of solvents. **Polyhedron**, v. 22, n. 7, p. 997–1007, 2003.
- LABINGER, J. A.; BERCAW, J. E. Understanding and exploiting C-H bond activation. **Nature**, v. 417, n. 6888, p. 507–514, 2002.
- LEE, K. J.; DEMPSEY, J. L. When Electrochemistry Met Methane: Rapid Catalyst Oxidation Fuels Hydrocarbon Functionalization. **ACS Central Science**, v. 3, n. 11, p. 1137–1139, 2017.
- LEMOS, B. R. S. et al. High selectivity toward cyclohexanol in oxidation of cyclohexane using manganese aminophenylporphyrins as catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1–2, p. 111–116, jun. 2011.
- LI, G. et al. Selective C–H Halogenation with a Highly Fluorinated Manganese Porphyrin. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 5, p. 1251–1255, 26 jan. 2018.
- LI, H.; POULOS, T. L. The structure of the cytochrome p450BM-3 haem domain complexed with the fatty acid substrate, palmitoleic acid. **Nature Structural Biology**, v. 4, n. 2, p. 140–146, 1997.
- LI, Z.-H. et al. N -Hydroxyphthalimide/benzoquinone-catalyzed chlorination of hydrocarbon C–H bond using N -chlorosuccinimide. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 17, n. 13, p. 3403–3408, 2019.
- LIBRANDO, I. L. et al. Triazaphosphaadamantane-functionalized terpyridine metal complexes: cyclohexane oxidation in homogeneous and carbon-supported catalysis. **RSC Sustainability**, v. 1, n. 1, p. 147–158, 2023.
- LIN, R.; AMRUTE, A. P.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Halogen-Mediated Conversion of Hydrocarbons to Commodities. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 5, p. 4182–4247, 2017.
- LIPSCOMB, J. D. Biochemistry of the Soluble Methane Monooxygenase. **Annu. Rev. Microbiol**, v. 48, p. 371–399, 1994.
- LIU, J. et al. Au nanoparticles in carbon nanotubes with high photocatalytic activity for hydrocarbon selective oxidation. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 34, p. 12982–12988, 2014.
- LIU, S. et al. Highly selective halogenation of unactivated C(sp³)-H with NaX under co-catalysis of visible light and Ag@AgX. **Green Chemistry**, v. 20, n. 20, p. 4729–4737, 2018.
- LIU, W.; GROVES, J. T. Manganese Porphyrins Catalyze Selective C–H Bond Halogenations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 37, p. 12847–12849, 22 set. 2010.

LIU, W.; GROVES, J. T. Manganese Catalyzed C-H Halogenation. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 6, p. 1727–1735, 2015.

LIU, X. **In Vitro Analysis of Cyanobacterial Nonheme Iron-Dependent Aliphatic Halogenases WelO5 and AmbO5**. 1. ed. Methods in Enzymology Elsevier Inc., 2018. v. 604

LIU, Y. et al. Iron- And cobalt-catalyzed C(sp³)-H bond functionalization reactions and their application in organic synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 15, p. 5310–5358, 2020.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Quimica Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

LORENÇON, E. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. **Fuel**, v. 132, p. 53–61, 2014.

LU, N. et al. Theoretical design of Salen–metal-based materials for highly selective separation of C₂H₂/C₂H₄. **Chemical Physics Letters**, v. 771, n. January, p. 138523, 2021.

LV, X.-L. et al. A Base-Resistant Metalloporphyrin Metal–Organic Framework for C–H Bond Halogenation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 1, p. 211–217, 11 jan. 2017.

MACIUCA, A.-L. et al. V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H₂O₂. **Catalysis Today**, v. 138, n. 1–2, p. 33–37, out. 2008.

MAJUMDER, S. et al. Syntheses, structures and electrochemistry of manganese(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylalimine): Efficient catalyst for styrene epoxidation. **Polyhedron**, v. 28, n. 12, p. 2473–2479, 2009.

MAYILMURUGAN, R. et al. Chemoselective and biomimetic hydroxylation of hydrocarbons by non-heme μ -oxo-bridged diiron(III) catalysts using m-CPBA as oxidant. **Dalton Transactions**, n. 26, p. 5101, 2009.

MEENA, B. I.; LAKK-BOGÁTH, D.; KAIZER, J. Effect of redox potential on manganese-mediated benzylalcohol and sulfide oxidation. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 24, n. 2, p. 281–290, 29 jun. 2021.

MEIRELES, A. M.; MARTINS, D. C. DA S. Classical and green cyclohexane oxidation catalyzed by manganese porphyrins: Ethanol as solvent and axial ligand. **Polyhedron**, v. 187, p. 114627, 2020.

MELO, I. L. et al. Experimental and theoretical studies of a greener catalytic system for saturated hydrocarbon chlorination composed by trichloroisocyanuric acid and a copper(II) compound. **Applied Catalysis A: General**, v. 562, p. 150–158, 2018.

MENATI, S. et al. Synthesis and characterization of insoluble cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and palladium(II) Schiff base complexes: Heterogeneous catalysts for oxidation of sulfides with hydrogen peroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 3, p. 347–356, mar. 2016.

MENDES, L. L. et al. Iron Complexes Containing Electrochemically Active Diazocycle-bis(di- tert -butyl-phenol) Ligands. **Journal of the Brazilian**

Chemical Society, v. 25, n. 6, p. 1050–1061, 2014.

MENDONÇA, G. F. et al. Trichloroisocyanuric acid in 98% sulfuric acid: A superelectrophilic medium for chlorination of deactivated arenes. **Applied Catalysis A: General**, v. 401, n. 1–2, p. 176–181, 2011.

MENDONÇA, G. F.; MATTOS, M. C. S. Uma metodologia simples e eficiente para a cloração de compostos aromáticos ativados utilizando o ácido tricloroisocianúrico. **Quim. Nova**, v. 31, n. 4, p. 798–801, 2008.

MENDONÇA, G.; MATTOS, M. Green Chlorination of Organic Compounds Using Trichloroisocyanuric Acid (TCCA). **Current Organic Synthesis**, v. 10, n. 6, p. 820–836, 2013.

MIRKHANI, V. et al. Efficient oxidation of sulfides with sodium periodate catalyzed by manganese(III) Schiff base complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, n. 1–2, p. 251–255, dez. 2005.

MØLLER, M. S.; KONGSTED, J.; MCKENZIE, C. J. Preparation of organocobalt(III) complexes via O₂ activation. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 14, p. 4819–4829, 2021.

MORISHITA, Y.; MURATA, S.; SUNADA, S. Studies On An Aerobic Oxidation Of Dibenzothiophene And Related Compounds Using Ruthenium Catalyst. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, n. 2, p. 1015–1016, 1 jun. 2015.

MOTATI, D. R.; UREDI, D.; WATKINS, E. B. A general method for the metal-free, regioselective, remote C–H halogenation of 8-substituted quinolines. **Chemical Science**, v. 9, n. 7, p. 1782–1788, 2018.

MUNZ, D.; STRASSNER, T. Alkane C–H Functionalization and Oxidation with Molecular Oxygen. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 5043–5052, 1 jun. 2015.

MURATA, S. et al. Oxidative desulfurization of diesel fuels by molecular oxygen. **ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints**, v. 48, n. 2, p. 531, 2003.

NAM, W. et al. Biomimetic alkane hydroxylation by cobalt(III) porphyrin complex and m-chloroperbenzoic acid. **Chemical Communications**, v. 2, n. 14, p. 1262–1263, 2001.

NESTEROV, D. S.; NESTEROVA, O. V.; POMBEIRO, A. J. L. Homo- and heterometallic polynuclear transition metal catalysts for alkane C–H bonds oxidative functionalization: Recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 355, p. 199–222, jan. 2018.

NESTEROVA, O. V. et al. Stereospecific sp³ C–H oxidation with m-CPBA: A Co(III) Schiff base complex as pre-catalyst vs. its Co(III)Cd(II) heterometallic derivative. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, n. May, p. 171–184, jun. 2018.

NETO, J. S. S. et al. Trihaloisocyanuric acids in ethanol: an eco-friendly system for the regioselective halogenation of imidazo-heteroarenes. **Green Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 3410–3415, 2020.

NEVES, E. S.; FERNANDES, C.; HORN, A. Study of Cyclohexane and Methylcyclohexane Functionalization Promoted by Manganese(III) Compounds. **Inorganics**, v. 11, n. 3, p. 105, 3 mar. 2023.

NGUYEN, A. I. et al. Efficient C–H bond activations via O₂ cleavage by a dianionic cobalt(II) complex. **Chemical Science**, v. 5, n. 7, p. 2874–2878, 2014.

- NICHOLLS, D. **The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel**. [s.l: s.n.].
- NURDIN, L. et al. Oxygen–Oxygen Bond Cleavage and Formation in Co(II)-Mediated Stoichiometric O₂ Reduction via the Potential Intermediacy of a Co(IV) Oxyl Radical. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 47, p. 16094–16105, 28 nov. 2018.
- O'MAHONY, G. E.; FORD, A.; MAGUIRE, A. R. Copper-Catalyzed Asymmetric Oxidation of Sulfides. **J. Org. Chem.**, v. 77, p. 3288–3296, 2012.
- OGUNLAJA, A. S. et al. The development of catalytic oxovanadium(IV)-containing microspheres for the oxidation of various organosulfur compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 157–167, 2013.
- OLOO, W. N.; QUE, L. **Hydrocarbon Oxidations Catalyzed by Bio-Inspired Nonheme Iron and Copper Catalysts**. *Comprehensive Inorganic Chemistry II* Elsevier Ltd., 2013. v. 6
- OSMAN, D. et al. The requirement for cobalt in vitamin B12: A paradigm for protein metalation. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research**, v. 1868, n. 1, p. 118896, 2021.
- PANOV, G. I. Recent Advances in Oxidation Catalysis. **Current Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 18–32, 2000.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. [s.l: s.n.].
- PETERS, M. W. et al. Regio- and Enantioselective Alkane Hydroxylation with Engineered Cytochromes P450 BM-3. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13442–13450, 2003.
- QUINN, R. K. et al. Site-Selective Aliphatic C–H Chlorination Using N - Chloroamides Enables a Synthesis of Chlorolissoclimide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 2, p. 696–702, 20 jan. 2016.
- RADKO, M. et al. Catalytic and photocatalytic oxidation of diphenyl sulphide to diphenyl sulfoxide over titanium dioxide doped with vanadium, zinc, and tin. **RSC Advances**, v. 10, n. 7, p. 4023–4031, 2020.
- RAKHTSHAH, J. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and catalytic application of transition-metal Schiff-base complexes immobilized on magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 467, p. 214614, set. 2022.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1–2, p. 289–294, nov. 2004.
- RANA, S.; JONNALAGADDA, S. B. CuO/Graphene Oxide Nanocomposite as Highly Active and Durable Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 7, p. 2277–2281, 2017.
- RANBURGER, D. et al. Synthetic and mechanistic investigations on manganese corrole-catalyzed oxidation of sulfides with iodobenzene diacetate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 487, n. November 2018, p. 41–49, 2019.
- RAPOPORT, M. .; WHITE, J. O. E. I. **Du Pont De Nemours and Company: Process for the oxidation of cyclohexane**, 1976.

- ROCHA, R. A. DA; AFONSO, J. C. Manganês. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 2, p. 103–105, 2012.
- RODUNER, E. et al. Selective Catalytic Oxidation of C-H Bonds with Molecular Oxygen. **ChemCatChem**, v. 5, n. 1, p. 82–112, 2013.
- SAJI, P. V.; RATNASAMY, C.; GOPINATHAN, S. **Patent**, 2002.
- SALOMÃO, G. C. et al. Oxidation of cyclohexane promoted by [Fe(III)(Salen)Cl] and [Mn(III)(Salen)Cl]. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 1, p. 69–72, 2007.
- SANKARALINGAM, M.; PALANIANDAVAR, M. Tuning the olefin epoxidation by manganese(III) complexes of bisphenolate ligands: effect of Lewis basicity of ligands on reactivity. **Dalton Trans.**, v. 43, n. 2, p. 538–550, 2014.
- SASMAL, S. et al. Manganese-salen catalyzed oxidative benzylic chlorination. **Journal of Chemical Sciences**, v. 130, n. 7, p. 88, 5 jul. 2018.
- SCHNEPEL, C.; SEWALD, N. Enzymatic Halogenation: A Timely Strategy for Regioselective C–H Activation. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 50, p. 12064–12086, 7 set. 2017.
- SCHWARTZ, N. A. et al. Mechanism of Hydrocarbon Functionalization by an Iodate/Chloride System: The Role of Ester Protection. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3138–3149, 2018.
- SEGAT, B. et al. Scavenging of reactive species probed by EPR and ex-vivo nanomolar reduction of lipid peroxidation of manganese complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 239, 2023.
- SERRANO, D. P. et al. Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulphurization of hydrocarbon fractions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 35–42, 2014.
- SERVEDIO, L. T.; LAWTON, J. S.; ZAWODZINSKI, T. A. An electrochemical study of cobalt-salen (N,N'-bis(salicylidene)ethylenediaminocobalt(II) in the oxidation of syringyl alcohol in acetonitrile. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 51, n. 1, p. 87–98, 2021.
- SHAKER, M. et al. Novel isatin-based complexes of Mn (II) and Cu (II) ions : Characterization , homogeneous catalysts for sulfides oxidation , bioactivity screening and theoretical implementations via DFT and pharmacokinetic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 351, p. 118620, 2022.
- SHARMA, R. et al. Approaches for selective oxidation of methane to methanol. **Catalysts**, v. 10, n. 2, 2020.
- SHILOV, A. E.; SHUL'PIN, G. B. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes. **Chem. Rev.**, v. 97, p. 2879–2932, abr. 1997.
- SHUL'PIN, G. B. et al. A hydroperoxo-rebound mechanism of alkane oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by binuclear manganese(IV) complex in the presence of an acid with involvement of atmospheric dioxygen. **Inorganica Chimica Acta**, v. 455, p. 666–676, 2017.
- SIGNORELLA, S.; PALOPOLI, C.; LEDESMA, G. Rationally designed mimics of antioxidant manganoenzymes: Role of structural features in the quest for catalysts with catalase and superoxide dismutase activity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 365, p. 75–102, 2018.

- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7^a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- SOLYANIKOVA, I. P. et al. Pathways of 3-Chlorobenzoate Degradation by *Rhodococcus opacus* strains 1CP and 6a. **Microbiology**, v. 88, n. 5, p. 563–572, 30 set. 2019.
- SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 211–263, 2003.
- SOUZA, A. V. A. DE et al. Cofunctionalization of Alkenes with DMF: an Easy Vicinal Haloformylation Reaction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 8, p. 1575–1579, 2007.
- STELA, S. M. et al. Synthesis, characterization, EPR spectroelectrochemistry studies and theoretical calculations of manganese(II) complexes with the ligands H₃bpeten and H₃bnbpeten. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 5, p. 842–850, 2010.
- STRASSNER, T. et al. Cobalt-Catalyzed Oxidation of Methane to Methyl Trifluoroacetate by Dioxygen. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 21, p. 3659–3663, 12 jul. 2013.
- SU, Y. et al. Trichloroisocyanuric Acid Induced Chlorine Radical Cascade Chlorination-/Carbocyclization of Acrylamides: Constructing Chlorinated Oxindoles by C–Cl and C–C Bond-Forming Reactions. **Synthesis**, v. 51, n. 11, p. 2331–2338, 14 jun. 2019.
- SUGIURA, Y. et al. Purification, Enzymatic Properties, and Active Site Environment of a Novel Manganese(III)-containing Acid Phosphatase. **Journal of Biological Chemistry**, v. 256, n. 20, p. 10664–10670, 1981.
- SUN, J. et al. Efficient Asymmetric Oxidation of Sulfides and Kinetic Resolution of Sulfoxides Catalyzed by a Vanadium-Salan System. **J. Org. Chem.**, v. 69, p. 8500–8503, 2004.
- SUNDARAMOORTHY, M.; TERNER, J.; POULOS, T. L. The crystal structure of chloroperoxidase: a heme peroxidase–cytochrome P450 functional hybrid. **Structure**, v. 3, n. 12, p. 1367–1378, dez. 1995.
- SUSHKEVICH, V. L. et al. Identification of Kinetic and Spectroscopic Signatures of Copper Sites for Direct Oxidation of Methane to Methanol. **Angewandte Chemie**, v. 133, n. 29, p. 16080–16089, 2021.
- SUZUKI, M. et al. Resonance Raman Spectra, Excitation Profiles, and Infrared Spectra of [Co(salen)]₂ in the Solid State. **Inorg. Chem.**, v. 20, p. 1993–1996, 1981.
- TAN, M. et al. Microporous cobaltporphyrin covalent polymer mediated Co₃O₄@PNC nanocomposites for efficient catalytic C–H bond activation. **Applied Catalysis A: General**, v. 614, n. December 2020, p. 118035, 2021.
- TILSTAM, U.; WEINMANN, H. Trichloroisocyanuric acid: A safe and efficient oxidant. **Organic Process Research and Development**, v. 6, n. 4, p. 384–393, 2002.
- TIMMINS, A.; VISSER, S. P. DE. A Comparative Review on the Catalytic

- Mechanism of Nonheme Iron Hydroxylases and Halogenases. **Catalysts**, v. 8, n. 8, p. 314, 31 jul. 2018.
- TOZETTI, S. D. F. et al. Trihaloisocyanuric Acids/NaX: An environmentally friendly system for vicinal dihalogenation of alkenes without using molecular halogen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 675–677, 2007.
- TRIPATHI, D.; SINGH, R. K. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Cobalt (II) Complexes with Substituted Salen-Type Ligands as Catalysts in Model Fuel Oil. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 3, p. 713–719, 4 mar. 2021.
- UJWALDEV, S. M. et al. Cobalt-catalyzed C-H activation: Recent progress in heterocyclic chemistry. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, n. 23, p. 5983–6018, 2018.
- VALDEZ, D. **Invista Technologies S.A.R.L.: Process for the oxidation of cyclohexane**, 2014.
- VEISI, H.; GHORBANI-VAGHEI, R.; ZOLFIGOL, M. A. Recent progress in the Use of N-halo compounds in organic synthesis. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 43, n. 6, p. 489–540, 2011.
- VETTER, A. H.; BERKESSEL, A. Schiff-Base Ligands Carrying Two Elements of Chirality: Matched-Mismatched Effects in the Vanadium-Catalyzed Sulfoxidation of Thioethers with Hydrogen Peroxide. **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 1741–1744, 1998.
- VISSER, S. P. DE; NAM, W. **High-Valent Iron-Oxo Porphyrins in Oxygenation Reactions**. [s.l: s.n.].
- VOLLHARDT, K. P. C. SCHORE, N. E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. [s.l: s.n.].
- WANG, B. et al. Synthesis and reactivity of a mononuclear non-haem cobalt(IV)-oxo complex. **Nature Communications**, v. 8, 2017a.
- WANG, V. C. C. et al. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 13, p. 8574–8621, 2017b.
- WANG, Y. et al. Superoxide dismutases: Dual roles in controlling ROS damage and regulating ROS signaling. **Journal of Cell Biology**, v. 217, n. 6, p. 1915–1928, 2018.
- WANG, Y. et al. C-H bond activation in light alkanes: A theoretical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 7, p. 4299–4358, 2021.
- WU, W. et al. Light-triggered oxy-chlorination of cyclohexane by metal chlorides. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 483–489, 2014.
- XIONG, Z.-X.; HUANG, N.-P.; ZHONG, P. A Selective And Convenient Oxidation Of Sulfides To Sulfoxides With Trichloroisocyanuric Acid. **Synthetic Communications**, v. 31, n. 2, p. 245–248, 16 jan. 2001.
- XUEREB, D. J.; DZIERZAK, J.; RAJA, R. From zeozymes to bio-inspired heterogeneous solids: Evolution of design strategies for sustainable catalysis. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 19–34, 2012.

- YUAN, Y. et al. Oxidation of cyclohexane to adipic acid using Fe-porphyrin as a biomimetic catalyst. **Organic Process Research and Development**, v. 8, n. 3, p. 418–420, 2004.
- ZENG, J.; ZHAN, J. Chlorinated Natural Products and Related Halogenases. **Israel Journal of Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 387–402, 2019.
- ZHANG, H.; MUÑIZ, K. Selective Piperidine Synthesis Exploiting Iodine-Catalyzed Csp³-H Amination under Visible Light. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 6, p. 4122–4125, 2017.
- ZHANG, J. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim] 3PMo12O40. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 269–275, 2011.
- ZHANG, L. et al. Unprecedented Reactivities of Highly Reactive Manganese(III)-Iodosylarene Porphyrins in Oxidation Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 47, p. 19879–19884, 2020.
- ZHANG, S. et al. Enzymatic hydrolysis of corn stover lignin by laccase, lignin peroxidase, and manganese peroxidase. **Bioresource Technology**, v. 361, n. June, p. 127699, 2022.
- ZHAO, H.; BAKER, G. A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 3, p. 262–279, 2015.
- ZHAO, M.; LU, W. Visible Light-Induced Oxidative Chlorination of Alkyl sp³ C–H Bonds with NaCl/Oxone at Room Temperature. **Organic Letters**, v. 19, n. 17, p. 4560–4563, 1 set. 2017.
- ZHAO, X. et al. Tetrahydro-salen Uranyl(VI) Complexes: Crystal Structures and Solution Binding Study. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 10, p. 1185–1191, 2018.
- ZHOU, X. F. Selective oxidation of kraft lignin over zeolite-encapsulated Co(II) [H₄]salen and [H₂]salen complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. 9594–9602, 2014.
- ZHUK, T. S. et al. Preparative aerobic oxidations with basidiomycetous enzymes: CH-functionalization of adamantane. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 122, p. 87–92, 2015.
- ZICHITTELLA, G. et al. Catalytic Oxychlorination versus Oxybromination for Methane Functionalization. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 1805–1817, 2017.

APÊNDICE

Apêndice A – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de cloração do cicloexano, utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 24 h, sob agitação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador.

Tabela 29 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Entrada	Composto	% de rendimento		
		25 °C	50 °C	média compostos
1	TCCA	0,2	5,0	2,6
2	MnCl ₂	5,6	18,8	12,2
3	[Mn(LH ₄)Cl]	1,6	3,6	2,6
4	[Mn(LM ₄)Cl]	2,3	15,1	8,7
5	[Mn(LM ₂ T ₂)Cl]	2,4	9,7	6,1
6	[Mn(salen)Cl]	14,5	26,3	20,4
7	[Mn(salan)Cl]	6,0	19,4	12,7
8	CoCl ₂	12,6	20,5	16,6
9	[Co(LH ₄)]	4,0	9,6	6,8
10	[Co ₂ (LM ₄)Cl]CoCl ₂	3,5	21,6	12,6
11	[Co(LM ₂ T ₂)]	4,6	22,6	13,6
12	[Co(Hsalen)Cl]	2,9	4,4	3,7
13	[Co(H ₂ salan)]Cl ₂	8,8	12,7	10,8
	média temperatura	5,3	14,6	

Tabela 30 – Resultados da ANOVA.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Compostos	721,0738	12	60,08949	3,728288	0,015371	2,686637
Temperaturas	556,6188	1	556,6188	34,53575	7,52E-05	4,747225
Erro	193,4062	12	16,11718			
Total	1471,099	25				

Tabela 31 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre as temperaturas.

Graus de liberdade do erro	12
t crítico	2,1788
Número de dados entre as temperaturas	13
Variância do erro	16,1
Tolerância	3,4

A diferença entre a média dos resultados entre as diferentes temperaturas foi de 9,3.

Tabela 32 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os compostos.

Graus de liberdade do erro	12
t crítico	2,1788
Número de dados entre os compostos	2
Variância do erro	16,1
Tolerância	8,7

Tabela 33 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes compostos.

Entrada	Tolerância	Entrada	Tolerância
1 e 2	9,6	4 e 11	4,9
1 e 3	0	4 e 12	5,1
1 e 4	6,1	4 e 13	2,1
1 e 5	3,4	5 e 6	14,4
1 e 6	17,8	5 e 7	6,7
1 e 7	10,1	5 e 8	10,5
1 e 8	14,0	5 e 9	0,8
1 e 9	4,2	5 e 10	6,5
1 e 10	10,0	5 e 11	7,6
1 e 11	11,0	5 e 12	2,4
1 e 12	1,1	5 e 13	4,7
1 e 13	8,2	6 e 7	7,7
2 e 3	9,6	6 e 8	3,9
2 e 4	3,5	6 e 9	13,6
2 e 5	6,2	6 e 10	7,9
2 e 6	8,2	6 e 11	6,8
2 e 7	0,5	6 e 12	16,8
2 e 8	4,4	6 e 13	9,7
2 e 9	5,4	7 e 8	3,9
2 e 10	0,4	7 e 9	5,9
2 e 11	1,4	7 e 10	0,2
2 e 12	8,6	7 e 11	0,9
2 e 13	1,5	7 e 12	9,1
3 e 4	6,1	7 e 13	2,0
3 e 5	3,5	8 e 9	9,8
3 e 6	17,8	8 e 10	4,0
3 e 7	10,1	8 e 11	3,0
3 e 8	14,0	8 e 12	12,9
3 e 9	4,2	8 e 13	5,8
3 e 10	10,0	9 e 10	5,8
3 e 11	11,0	9 e 11	6,8
3 e 12	1,1	9 e 12	3,2
3 e 13	8,2	9 e 13	4,0
4 e 5	2,7	10 e 11	1,1
4 e 6	11,7	10 e 12	8,9
4 e 7	4,0	10 e 13	1,8
4 e 8	7,9	11 e 12	9,9
4 e 9	1,9	11 e 13	2,8
4 e 10	3,9	12 e 13	7,1

Apêndice B – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de cloração do metilcicloexano, utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 24 h, sob agitação, na proporção de 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador.

Tabela 34 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Entrada	Composto	% de rendimento total		
		25 °C	50 °C	média compostos
1	TCCA	0,0	14,1	7,1
2	MnCl ₂	6,6	28,5	17,6
3	[Mn(LM ₄)Cl]	5,7	29,8	17,8
4	[Mn(salen)Cl]	12,1	29,5	20,8
5	[Mn(salan)Cl]	6,5	21,8	14,2
	média temperatura	6,2	24,7	

Tabela 35 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	221,144	4	55,286	6,000217	0,05539	6,388233
Temperaturas	861,184	1	861,184	93,46473	0,00064	7,708647
Erro	36,856	4	9,214			
Total	1119,184	9				

Tabela 36 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre as temperaturas.

Graus de liberdade do erro	4
t crítico	2,7764
Número de dados entre as temperaturas	5
Variância do erro	9,2
Tolerância	5,3

A diferença entre a média dos resultados entre as diferentes temperaturas foi de 18,6.

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Tabela 37 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.

	25 °C	50 °C
Entrada	Tolerância	
1 e 2	6,6	14,4
1 e 3	5,7	15,7
1 e 4	12,1	15,4
1 e 5	6,5	7,7
2 e 3	0,9	1,3
2 e 4	5,5	1,0
2 e 5	0,1	6,7
3 e 4	6,4	0,3
3 e 5	0,8	8,0
4 e 5	5,6	7,7

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 25 °C.

Tabela 38 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

		% de rendimento			
		1-cloro-4-metilcicloexano	1-metilcicloexeno	3-metilcicloexeno	
		(A)	(B)	(C)	
Entrada	Composto	25 °C	25 °C	25 °C	média compostos
1	TCCA	0,0	0,0	0,0	0,0
2	MnCl ₂	3,2	2,1	1,3	2,2
3	[Mn(LM ₄)Cl]	2,9	1,7	1,1	1,9
4	[Mn(salen)Cl]	8,7	1,7	1,6	4
5	[Mn(salan)Cl]	4,4	0,9	1,2	2,2
média produtos		3,8	1,3	1,0	

Tabela 39 – Resultados da ANOVA.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Compostos	24,19067	4	6,047667	2,409269	0,13485	3,837853
Produtos	24,08533	2	12,04267	4,797557	0,042736	4,45897
Erro	20,08133	8	2,510167			
Total	68,35733	14				

Tabela 40 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	8
t crítico	2,306
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	2,5
Tolerância	2,3

Tabela 41 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.

Produto	Tolerância
A e B	2,6
A e C	2,8
B e C	0,2

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 50 °C.

Tabela 42 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

% de rendimento				
	1-cloro-4-metilcicloexano	1-metilcicloexeno	3-metilcicloexeno	
	(A)	(B)	(C)	
Composto	50 °C	50 °C	50 °C	média compostos
TCCA	6,9	4,6	2,5	4,7
MnCl ₂	14,3	9,4	4,7	9,5
[Mn(LM ₄)Cl]	15,6	8,9	5,3	9,9
[Mn(salen)Cl]	21,6	4,5	3,5	9,9
[Mn(salan)Cl]	15,8	3,4	2,6	7,3
média produtos	14,8	6,2	3,7	

Tabela 43 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	62,20267	4	15,55067	1,456919	0,30091	3,837853
Produtos	341,584	2	170,792	16,00125	0,0016	4,45897
Erro	85,38933	8	10,67367			
Total	489,176	14				

Tabela 44 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	8
t crítico	2,306
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	10,7
Tolerância	4,8

Tabela 45 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.

Produto	Tolerância
A e B	8,7
A e C	11,1
B e C	2,4

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Apêndice C – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do difenil sulfeto (DFS), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DFS:TCCA:catalisador.

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 25 °C.

Tabela 46 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA fator duplo.

Composto	% de rendimento ^a		média compostos
	difenil sulfoxido (DFS _O)	difenil sulfona (DFS _O ₂)	
TCCA	83,9	3,9	43,9
MnCl ₂	91,6	2,9	47,3
[Mn(LM ₄)Cl]	97,9	0	49,0
[Mn(salen)Cl]	95,3	4,7	50,0
[Mn(salan)Cl]	92,6	0	46,3
média produtos	92,3	2,3	

Tabela 47 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	45,146	4	11,2865	0,52737	0,724673	6,388233
Produtos	20232	1	20232	945,3545	6,67E-06	7,708647
Erro	85,606	4	21,4015			
Total	20362,76	9				

Tabela 48 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	4
t crítico	2,7764
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	21,4
Tolerância	8,1

A diferença entre a média dos resultados entre os produtos DFS_O e DFS_O₂ foi de 90,0.

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 50 °C.

Tabela 49 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA fator duplo.

Composto	% de rendimento ^a		
	difenil sulfóxido (DFS0)	difenil sulfona (DFS0 ₂)	média compostos
	50 °C	50 °C	
TCCA	80,5	3,0	43,9
MnCl ₂	83,6	2,8	47,25
[Mn(LM ₄)Cl]	100	0	48,95
[Mn(salen)Cl]	95,3	4,7	50,0
[Mn(salan)Cl]	92,6	0	46,3
média produtos	95,6	2,3	

Tabela 50 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	107,06	4	26,765	0,547577	0,713011	6,388233
Colunas	20097,29	1	20097,29	411,1641	3,49E-05	7,708647
Erro	195,516	4	48,879			
Total	20399,87	9				

Tabela 51 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	4
t crítico	2,7764
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	48,8
Tolerância	12,3

Tabela 52 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	4
t crítico	2,7764
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	21,4
Tolerância	8,1

A diferença entre a média dos resultados entre os produtos DF_{SO} e DF_{SO2} foi de 89,7.

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Apêndice D – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do dibenzotiofeno (DBT), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DBT:TCCA:catalisador.

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 25 °C.

Tabela 53 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Composto	% de rendimento			média compostos
	(cloro)dibenzotiofeno (DBTCl)	Dibenzotiofeno-5-óxido (DBTO)	(dicloro)dibenzotiofeno (DBTCl ₂)	
	25 °C	25 °C	25 °C	
TCCA	46,5	17,3	3,3	22,4
MnCl ₂	30,9	31,6	1,5	21,3
[Mn(LM ₄)Cl]	22,2	43	0,0	21,7
[Mn(salen)Cl]	9,4	58,5	0,0	22,6
[Mn(salan)Cl]	8,7	59,1	0,0	22,6
média produtos	23,5	41,9	1,0	

Tabela 54 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	3,966667	4	0,991667	0,003462	0,99997	3,837853
Produtos	4205,049	2	2102,525	7,33956	0,015483	4,45897
Erro	2291,717	8	286,4647			
Total	6500,733	14				

Tabela 55 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	8
t crítico	2,306
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	286,5
Tolerância	24,7

Tabela 56 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.

Produto	Tolerância
DBTCl e DBTO	18,4
DBTCl e DBTCl ₂	22,6
DBTO e DBTCl ₂	40,9

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Tabela 57 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.

Composto	Produto	Tolerância
TCCA	DBTCl e DBTO	29,2
	DBTCl e DBTCl ₂	43,2
	DBTO e DBTCl ₂	14,0
MnCl ₂	DBTCl e DBTO	0,7
	DBTCl e DBTCl ₂	29,4
	DBTO e DBTCl ₂	30,1
[Mn(LM ₄)Cl]	DBTCl e DBTO	20,8
	DBTCl e DBTCl ₂	22,2
	DBTO e DBTCl ₂	43,0
[Mn(salen)Cl]	DBTCl e DBTO	49,1
	DBTCl e DBTCl ₂	9,4
	DBTO e DBTCl ₂	58,5
[Mn(salan)Cl]	DBTCl e DBTO	50,4
	DBTCl e DBTCl ₂	8,7
	DBTO e DBTCl ₂	59,1

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 50 °C.

Tabela 58 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Composto	% de rendimento			média compostos
	(cloro)dibenzotiofeno (DBTCI)	Dibenzotiofeno-5-óxido (DBTO)	(dicloro)dibenzotiofeno (DBTCI ₂)	
	50 °C	50 °C	50 °C	
TCCA	54,6	11,5	4,8	23,6
MnCl ₂	47,7	17,2	3,0	22,6
[Mn(LM ₄)Cl]	39,7	24,4	2,3	22,1
[Mn(salen)Cl]	26,6	38	0,0	21,5
[Mn(salan)Cl]	9,3	61,8	0,0	23,7
média produtos	35,6	30,6	2,0	

Tabela 59 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	10,66267	4	2,665667	0,007318	0,999868	3,837853
Produtos	3278,245	2	1639,123	4,499714	0,049048	4,45897
Erro	2914,181	8	364,2727			
Total	6203,089	14				

Tabela 60 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	8
t crítico	2,306
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	364,3
Tolerância	27,8

Tabela 61 – Diferença entre as médias dos resultados entre os diferentes produtos.

Produto	Tolerância
DBTCl e DBTO	5,0
DBTCl e DBTCl ₂	33,6
DBTO e DBTCl ₂	28,6

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as atividades catalíticas dos compostos.

Tabela 62 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.

Composto	Produto	Tolerância
TCCA	DBTCl e DBTO	43,1
	DBTCl e DBTCl ₂	49,8
	DBTO e DBTCl ₂	6,7
MnCl ₂	DBTCl e DBTO	30,5
	DBTCl e DBTCl ₂	44,7
	DBTO e DBTCl ₂	14,2
[Mn(LM ₄)Cl]	DBTCl e DBTO	15,3
	DBTCl e DBTCl ₂	37,4
	DBTO e DBTCl ₂	22,1
[Mn(salen)Cl]	DBTCl e DBTO	11,4
	DBTCl e DBTCl ₂	26,6
	DBTO e DBTCl ₂	38,0
[Mn(salan)Cl]	DBTCl e DBTO	52,5
	DBTCl e DBTCl ₂	9,3
	DBTO e DBTCl ₂	61,8

Apêndice E – Análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos na reação de oxidação do tioanisol (TIO), utilizado o TCCA e os compostos de coordenação, a 25 e 50 °C, por 1 h, sob agitação, na proporção de 100:33:1 equivalentes de DBT:TCCA:catalisador.

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 25 °C.

Tabela 63 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Composto	% de rendimento		média compostos
	metilfenilsulfóxido (MFSO)	sulfeto de clorometilfenil (MFSCI)	
	25 °C	25 °C	
TCCA	18,3	13,8	16,1
MnCl ₂	15,4	14,1	14,8
[Mn(LM ₄)Cl]	17,7	9,9	13,8
[Mn(salen)Cl]	17	12,6	14,8
[Mn(salan)Cl]	31,3	7,7	19,5
média produtos	19,9	11,6	

Tabela 64 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	39,706	4	9,9265	0,253722	0,89371	6,388233
Produtos	173,056	1	173,056	4,423326	0,103283	7,708647
Erro	156,494	4	39,1235			
Total	369,256	9				

Não houve diferença significativa entre a média dos resultados entre as os produtos, assim como entre as atividades catalíticas dos compostos.

Tabela 65 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.

Composto	Produto	Tolerância
TCCA	MFSO e MFSCI	4,5
MnCl ₂	MFSO e MFSCI	1,3
[Mn(LM ₄)Cl]	MFSO e MFSCI	7,8
[Mn(salen)Cl]	MFSO e MFSCI	4,4
[Mn(salan)Cl]	MFSO e MFSCI	23,6

Para a análise dos resultados obtidos nas reações realizadas a 50 °C.

Tabela 66 – Conjunto de dados utilizados na ANOVA de fator duplo.

Composto	% de rendimento		média compostos
	metilfenilsulfóxido (MFSO)	sulfeto de clorometilfenil (MFSCI)	
	50 °C	50 °C	
TCCA	18,3	13,8	16,1
MnCl ₂	15,4	14,1	14,8
[Mn(LM ₄)Cl]	17,7	9,9	13,8
[Mn(salen)Cl]	17	12,6	14,8
[Mn(salan)Cl]	31,3	7,7	19,5
média produtos	19,9	11,6	

Tabela 67 – Resultados da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Compostos	16,486	4	4,1215	0,19393	0,92942	6,388233
Produtos	168,1	1	168,1	7,909658	0,048199	7,708647
Erro	85,01	4	21,2525			
Total	269,596	9				

Tabela 68 – Parâmetros utilizados para a análise da menor diferença significativa entre os produtos.

Graus de liberdade do erro	4
t crítico	2,7764
Número de dados entre os produtos	5
Variância do erro	21,3
Tolerância	8,1

A diferença entre a média dos resultados entre os produtos MFSO e MFSCI foi de 8,2.

Tabela 69 – Diferença entre a média dos resultados dos produtos dentro do grupo.

Composto	Produto	Tolerância
TCCA	MFSO e MFSCI	5,5
MnCl ₂	MFSO e MFSCI	6,9
[Mn(LM ₄)Cl]	MFSO e MFSCI	2,4
[Mn(salen)Cl]	MFSO e MFSCI	6,8
[Mn(salan)Cl]	MFSO e MFSCI	19,4