

**COMPLEXOS DE FERRO (II) COM MACROCÍCLICOS  
MONO E BINUCLEAR COMO MODELO DE  
MONOOXIGENASE: MECANISMO DO PROCESSO DE  
OXIDAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA**

**LOURDES TERESINHA KIST**

**TESE**

Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de

**DOUTORA EM QUÍMICA**

1996

COMPLEXOS DE FERRO (II) COM MACROCÍCLICOS MONO E  
BINUCLEAR COMO MODELO DE MONOOXIGENASE:  
MECANISMO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO E ATIVIDADE  
CATALÍTICA

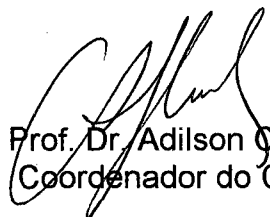
Tese apresentada por

**LOURDES TERESINHA KIST**

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

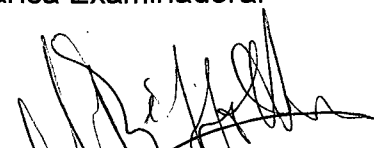
Co-Orientador: Prof. Dr. Manuel Garcia Basallote

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Adilson Curtius  
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:



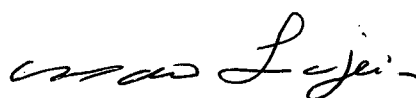
Profa. Dra. Marcella Rizzotto  
UNR - Rosário - Argentina



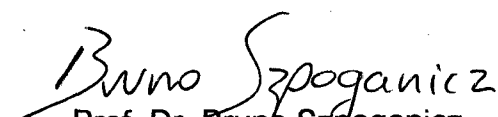
Prof. Dr. Raimundo Damasceno  
UFF - Rio de Janeiro



Prof. Dr. Luis Fernando D. Probst  
UFSC-Santa Catarina



Prof. Dr. Mauro M. Laranjeira  
UFSC-Santa Catarina



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz  
UFSC-Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo expressar minha gratidão a todos da Universidade de Santa Cruz do Sul e da Universidade Federal de Santa Catarina que colaboraram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial o meu muitíssimo obrigado ao Prof. Dr. Manuel Garcia Basallote da Universidade de Cádiz - Espanha, pela co-orientação, colaboração e amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

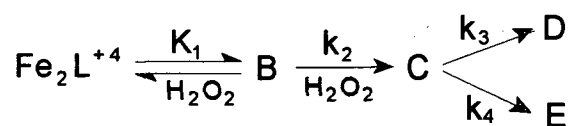
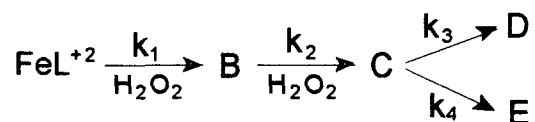
## RESUMO

As oxidações catalíticas seletivas de moléculas orgânicas constituem um processo fundamental da indústria química. Geralmente este processo possui baixo nível de conversão ou conduzem ao aparecimento de reações secundárias e mecanismos de difícil controle. A análise dos dados experimentais permite determinar a formação de intermediários que atuam como oxidantes de substratos orgânicos, e proporcionam informações sobre os processos de oxidação do próprio complexo.

Foram sintetizados os complexos macrocíclicos mono e binucleares de ferro (II). As preparações de soluções e demais manuseios foram realizados em atmosfera inerte de argônio seguindo a técnica de Schlenk. Estudou-se a cinética das reações de oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, também, para efeito comparativo com  $\text{O}_2$  e  $\text{tBuOOH}$ . As cinéticas foram acompanhadas espectrofotometricamente, e as reações rápidas foram realizadas em um equipamento de fluxo detido.

O estudo cinético da reação do  $\text{FeL}^{+2}$  ( $\text{L}=\text{ciclano}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou os seguintes valores para as constantes de velocidade:  $k_1=3,73 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=0,832 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_3=2,72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $k_4=2,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . A reação do  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  [ $\text{L}=(\text{MX})_2(\text{Dien})_2$ ] com  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou os valores:  $K_1=1,8 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_2=15,9 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3=0,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $k_4=3,11 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Na reação do  $\text{FeL}^{+2}$  verificou-se a formação do intermediário B, que é uma espécie paramagnética ferro-oxo, capaz de transferir seu átomo de oxigênio para a epoxidação do substrato orgânico cicloexeno.

Através da interpretação dos dados cinéticos, B e C representam os intermediários, e D e E os produtos. Os seguintes esquemas mecanísticos são sugeridos:



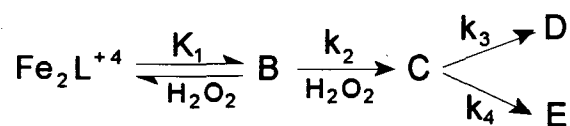
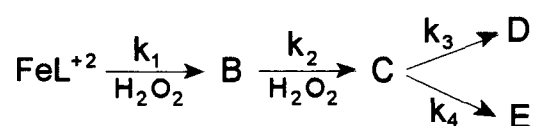
## ABSTRACT

The catalytic and selective oxidations of organic molecules are essential in the chemical industry. In general, the conversion yields in these processes are low, or they drive the appearance of secondary reactions and mechanisms of difficult control. The analysis from the experiment results allows to determine the formation of intermediates that can act as organic substrates oxidant, and gives information of the oxidation processes from of the complex itself.

It was synthesised the mono- and the binucleating macrocyclic complex of iron (II). Preparation of the solutions, and all manipulations, were carried out under inert atmosphere, using the standard Schlenk techniques. Kinetic studies of oxidation reactions were performed with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and also, for comparative purpose, with  $\text{O}_2$  e  $\text{tBuOOH}$ . The kinetics were followed by spectrophotometry and the fast step reaction were done in an apparatus of stopped-flow.

The kinetic studies of the reaction of  $\text{FeL}^{+2}$  ( $\text{L}=\text{ciclano}$ ) with  $\text{H}_2\text{O}_2$  revealed the following rate constant values:  $k_1=3,73 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2=0,832 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_3=2,72 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $k_4=2,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . The reaction of  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  [ $\text{L}=(\text{MX})_2(\text{Dien})_2$ ] with  $\text{H}_2\text{O}_2$  showed the values:  $K_1=1,8 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_2=15,9 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3=0,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $k_4=3,11 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . In the  $\text{FeL}^{+2}$  reaction, it was detected the formation of the intermediate B, which is one iron-oxo paramagnetic specie capable to transfer its oxygen atom to the epoxidation of the organic substrate ciclohexene.

Through interpretation of kinetics results, B and C represents the intermediates, and D and E, the products, and the proposed mechanisms are represented in the schemes:



## OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo dos processos de oxidação que ocorrem com complexos mono e binucleares de ferro(II) e que poderão servir como modelos das monooxigenases do tipo não hemo.

Os objetivos específicos são:

- Síntese do ferro (II) hexacoordenado com acetonitrila.
- Síntese do ligante macrocíclico binuclear e sua complexação com ferro (II) hexacoordenado com acetonitrila.
- Complexação do ligante macrocíclico mononuclear com ferro (II) hexacoordenado com acetonitrila.
- Estudo cinético das reações de oxidação destes complexos em presença de  $H_2O_2$ ,  $O_2$  e  $tBuOOH$ .
- Estudo da atividade catalítica destes complexos na oxidação de substratos orgânicos.

## ÍNDICE

<b>Capítulo 1 : Introdução</b> .....	01
1.1 Mecanismo de Reações.....	04
1.1.1 Introdução.....	04
1.1.2 Mecanismo para Reação de Substituição de Ligante.....	05
1.1.2.1 Mecanismo Dissociativo.....	06
1.1.2.2 Mecanismo de Intercâmbio.....	07
1.1.2.3 Mecanismo Associativo.....	08
1.1.3 Mecanismo para Reação de Oxi-redução.....	09
1.1.3.1 Reação de Esfera Externa.....	09
1.1.3.2 Reação de Esfera Interna.....	11
1.2 Atividade Catalítica.....	11
1.2.1 Introdução.....	11
1.2.2 Oxidantes Intermediários Ativos.....	14
1.2.3 Mecanismo da Reação.....	16
<b>Capítulo 2 : Parte Experimental</b> .....	20
2.1 Técnica de Schlenk.....	20
2.2 Síntese e Caracterização dos Compostos.....	21
2.2.1 Síntese e Caracterização do $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ .....	21
2.2.2 Síntese e Caracterização do $\{\text{Fe}([\text{14}]ano\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}(\text{BF}_4)_2$ .....	22
2.2.3 Síntese e Caracterização do $\{\text{Fe}_2[(\text{MX})_2(\text{DIEN})_2]\}$ .....	23
2.3 Obtenção de Dados Cinéticos.....	25
2.4 Análise de Dados Cinéticos.....	27
2.4.1 Reações de Primeira Ordem e Pseudo Primeira Ordem.....	27
2.4.2 Reações de Primeira Ordem Reversíveis.....	29
2.4.2 Reações Consecutivas de Primeira Ordem.....	30
<b>Capítulo 3 : Resultados e Discussão</b> .....	35
3.1 Ferro-Ciclano.....	35
3.1.1 Cinética da Reação com $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	40
3.1.2 Cinética da Reação com $\text{tBuOOH}$ .....	54
3.1.3 Reações com $\text{O}_2$ .....	59
3.2 Atividade Catalítica.....	60

3.2.1 Catálise de Epoxidação do Cicloexeno.....	60
3.2.2 A Natureza do Oxidante Ativo e o Produto de Decomposição.....	69
3.3 Ferro-(MX) <sub>2</sub> (DIEN) <sub>2</sub> .....	74
3.3.1 Cinética da Reação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	74
<b>Capítulo 4 : Conclusões.....</b>	<b>88</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>91</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Espécies metal-oxigênio.....	13
Figura 2:	Ferro-ciclano como catalisador de olefinas.....	14
Figura 3:	Possíveis intermediários em reações de oxigenação com catalisador metálico.....	15
Figura 4:	Possível mecanismo da epoxidação de olefinas com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e MCPBA, catalisada com complexo de ferro ciclano.....	17
Figura 5:	(a) Tubo de Schlenk. (b) Tubo de Schlenk adaptado com uma seringa.....	20
Figura 6:	Espectro eletrônico UV-Vis do {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> }(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M.....	24
Figura 7:	Diagrama do sistema de fluxo detido.....	26
Figura 8:	Espectros eletrônicos UV-Vis do {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 2,0x10 <sup>-3</sup> M em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M. (a) Em ausência do oxidante O <sub>2</sub> . (b) Em presença do oxidante O <sub>2</sub> , a diferentes tempos.....	37
Figura 9:	Espectros eletrônicos UV-Vis do {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 2,0x10 <sup>-3</sup> M em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M. (a) Em ausência do oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. (b) Em presença do oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,0960M.....	38
Figura 10:	Espectros eletrônicos UV-Vis do {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 2,0x10 <sup>-3</sup> M em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M. (a) Em ausência do oxidante [tBuOOH]. (b) Em presença do oxidante [tBuOOH] 0,0730M.....	39
Figura 11:	(a) Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm do {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,1413M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 50-200 segundos. T=25°C. I=0,050M. (b) Curvas das espécies formadas.....	41
Figura 12:	Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm, mostrando os intermediários formados para {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,1413M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 50-200 segundos. T=25°C. I=0,050M.....	42

Figura 13:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo com excesso do complexo {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 1,14x10 <sup>-3</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 3,5x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 200 segundos. Comprimento de onda de 540nm. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M.....	43
Figura 14:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo com excesso de oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,3082M e {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 10-100 segundos. Comprimento de onda de 540 nm. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M.....	44
Figura 15:	Valores de k <sub>1obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
Figura 16:	Valores de k <sub>2obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46
Figura 17:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo com excesso de oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 4,22x10 <sup>-2</sup> M e {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 2,0x10 <sup>-3</sup> M em acetonitrila. Comprimento de onda de 650 nm. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M.....	48
Figura 18:	Valores de k <sub>3obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	49
Figura 19:	(a) Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm de {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 3,5x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-200 segundos. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M. (b) Curva de espécie formada.....	51
Figura 20:	Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm, mostrando o intermediário formados para {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 3,5x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-200 segundos. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M.....	52
Figura 21:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo com excesso de oxidante [tBuOOH] 0,1063M e {Fe([14]anoN <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> } <sup>+2</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-500 segundos. Comprimento de onda de 525 nm. T=25 <sup>o</sup> C. I=0,050M.....	55
Figura 22:	Valores de k <sub>1obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante tBuOOH....	56
Figura 23:	Valores de k <sub>2obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante tBuOOH....	57
Figura 24:	Espectro de RMN <sup>13</sup> C dos produtos da oxidação do cicloexeno com FeL <sup>+2</sup> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (a) Trans-1,2-cicloexanodiol e (b) Óxido de cicloexeno.....	61
Figura 25:	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do óxido de cicloexeno com adição de	

	HNO <sub>3</sub> .....	62
Figura 26:	Curvas de absorvância <i>versus</i> tempo à 540 nm para a reação de FeL <sup>+2</sup> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de cicloexeno. [FeL <sup>+2</sup> ] 3,0x10 <sup>-3</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,11M. Concentração de cicloexeno: (a) 0,049M; (b) 0,109M; (c) 0,253M; (d) 0,495M; (e) 0,899M e (f) 1,267M.....	64
Figura 27:	Curva de simulação da absorvância <i>versus</i> tempo à 540 nm para a reação do FeL <sup>+2</sup> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , na presença de cicloexeno. Concentração de cicloexeno: 0,049 M e 0,109 M.	66
Figura 28:	Espectro de RMN <sup>1</sup> H da mistura de espécies derivadas do ciclano.....	70
Figura 29:	Espectro infravermelho do produto final, em pastinha de KBr.....	72
Figura 30:	Espectros eletrônicos UV-Vis do {Fe <sub>2</sub> [(MX) <sub>2</sub> (Dien) <sub>2</sub> ]} <sup>+4</sup> 2,85x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M. (a) Em ausência de oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]. (b) Em presença de oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,2309M...	75
Figura 31:	(a) Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm do {Fe <sub>2</sub> [(MX) <sub>2</sub> (Dien) <sub>2</sub> ]} <sup>+4</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,2309M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-10,0 segundos. T=25°C. I=0,050M. (b) Curva de espécie formada.....	77
Figura 32:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo do oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,0960M e {Fe <sub>2</sub> [(MX) <sub>2</sub> (Dien) <sub>2</sub> ]} <sup>+4</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-5,0 segundos. Comprimento de onda de 480 nm. T=25°C. I=0,050M.....	78
Figura 33:	Valores de k <sub>1obs</sub> <i>versus</i> a concentração de oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	80
Figura 34:	Gráfico dos valores inversos dos dados cinéticos para a etapa rápida da reação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
Figura 35:	Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm de {Fe <sub>2</sub> [(MX) <sub>2</sub> (Dien) <sub>2</sub> ]} <sup>+4</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M em acetonitrila em presença de oxidante [tBuOOH] 0,1063 M. T=25°C. I=0,050M.....	82
Figura 36:	Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm, mostrando o intermediário formado para {Fe <sub>2</sub> [(MX) <sub>2</sub> (Dien) <sub>2</sub> ]} <sup>+4</sup> 5,0x10 <sup>-4</sup> M e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 0,2309M em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-10,0 segundos. T=25°C. I=0,050M.....	84
Figura 37:	Curva de absorvância <i>versus</i> tempo do oxidante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	

0,2826M e  $\{\text{Fe}_2[(\text{MX})_2(\text{Dien})_2]\}^{+4}$   $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$  em acetonitrila.

Comprimento de onda de 480 nm.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ ..... 85

Figura 38: Valores de  $k_{2\text{obs}}$  versus a concentração do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ ..... 87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: $k_{obs}$ para a reação de oxidação de $[FeL^{+2}]$ $5,0 \times 10^{-4}$ M em presença de $H_2O_2$ .....	47
Tabela 2: $k_{obs}$ para a reação de $[H_2O_2]$ $3,5 \times 10^{-4}$ M com $FeL^{+2}$ .....	50
Tabela 3: $k_{obs}$ para a reação de oxidação de $[FeL^{+2}]$ $5,0 \times 10^{-4}$ M em presença de $H_2O_2$ e $H_2O$ .....	53
Tabela 4: $k_{obs}$ para a reação de oxidação de $[FeL^{+2}]$ $5,0 \times 10^{-4}$ M em presença de $tBuOOH$ .....	54
Tabela 5: $k_{obs}$ para a reação de oxidação de $[FeL^{+2}]$ $5,0 \times 10^{-4}$ M em presença de $tBuOOH$ e $H_2O$ .....	58
Tabela 6: Constante de velocidade para a epoxidação do cicloexeno, $[FeL^{+2}]$ $3,0 \times 10^{-3}$ M e $[H_2O_2]$ 0,11M.....	67
Tabela 7: Dados cinéticos da etapa rápida para a reação de oxidação de $[Fe_2L^{+4}]$ $2,5 \times 10^{-3}$ M em presença de $H_2O_2$ .....	76
Tabela 8: Dados cinéticos da etapa lenta para a reação de oxidação de $[Fe_2L^{+4}]$ $2,5 \times 10^{-3}$ M em presença de $H_2O_2$ .....	83

## Capítulo 1 : INTRODUÇÃO

As oxidações catalíticas seletivas de moléculas orgânicas usando  $O_2$  e  $H_2O_2$  constituem um processo fundamental da indústria química atual. Como exemplo pode-se citar a conversão de cicloexano em cicloexanol, de fenol em catecol e a epoxidação do propileno. Estes processos se realizam industrialmente usando catalisadores, em fase homogênea ou heterogênea, que geralmente contém metais de transição<sup>(1-4)</sup>.

Freqüentemente, os processos industriais atuais requerem condições bastante energéticas para que reações de oxidação ocorram. Estes processos possuem baixo nível de conversão ou conduzem à formação de misturas de produtos ou produtos secundários como contaminantes. Portanto, a investigação de novos sistemas catalíticos que facilitam a oxidação seletiva e rápida de substratos orgânicos, minimizando a formação de contaminantes em condições suaves de reações, são muito importantes.

Tanto do ponto de vista econômico e meio ambiental, os oxidantes mais utilizados são  $O_2$  e  $H_2O_2$ . Entretanto, a utilização destes oxidantes conduzem a reações secundárias e mecanismos de difíceis controles. Quando o catalisador é um complexo de um metal de transição, uma das reações secundárias mais freqüentes é a degradação irreversível do catalisador por oxidação do ligante<sup>(2)</sup>, inativação por oxidação do metal com formação de dímeros com pontes  $\mu$ -oxo ou por complexação do catalisador com o produto da oxidação do substrato orgânico<sup>(5)</sup>.

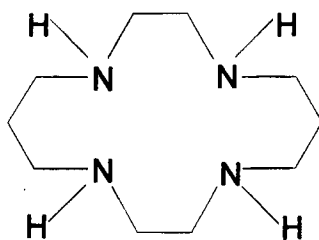
A maioria das monooxigenases conhecidas contém um grupo hemo, por exemplo citocromo P450, onde a espécie ativa na oxidação parece ser um intermediário  $Fe(IV)=O$ , que é uma espécie muito reativa e capaz de transferir o átomo de oxigênio a qualquer substrato orgânico<sup>(5)</sup>. O comportamento das monooxigenases que não contém grupos hemo são menos conhecidas, ainda que todas estudadas até agora contém ferro. Por analogia com as do tipo hemo, geralmente assume-se que o intermediário ativo das monooxigenases não hemo é também  $Fe(V)=O$ , ainda que neste caso os indícios experimentais são muito limitados e é freqüente encontrar na bibliografia propostas alternativas de mecanismos às vezes contraditórias.

Uma das monooxigenases não hemo conhecidas, é a monooxigenase do metano (MMO), que contém no seu centro ativo dois átomos de ferro<sup>(6)</sup> como catalisador na oxidação do substrato orgânico. A existência na natureza de outros sistemas enzimáticos com unidades binucleares de ferro (hemeritrina, redutase do ribonucleotídeo, fosfatase ácida púrpura) e outros sistemas metálicos polinucleares<sup>(7,8)</sup>, tem provocado nos últimos anos um interesse crescente pelo estudo do comportamento dos complexos binucleares. Ainda que, em alguns casos, os resultados obtidos são interessantes, os dados disponíveis são insuficientes para racionalizar o comportamento destes compostos e determinar como afetam nos processos de oxidação a presença de dois centros metálicos próximos no catalisador. A maior parte dos trabalhos realizados centram-se no estudo dos tipos de reações catalíticas e propondo mecanismos a partir dos produtos obtidos, não dedicando muita atenção ao estudo cinético das reações envolvidas. Neste sentido, é conveniente destacar que a espécie que atua como catalisador encontra-se freqüentemente presente em quantidades muito pequenas que impedem, ou ao menos dificultam, sua separação e caracterização. Por outro lado, estudos cinéticos podem proporcionar informações valiosas sobre a formação de intermediários ativos e seu tempo de meia vida.

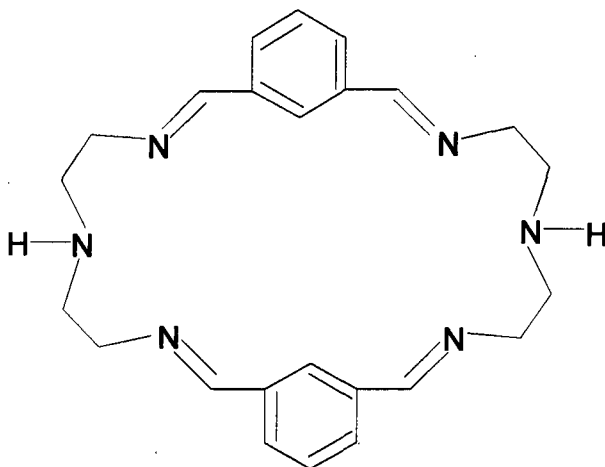
Os dados cinéticos permitem determinar a formação de intermediários que podem atuar como oxidantes de substratos orgânicos e ainda proporcionar informações sobre os processos de oxidação do próprio complexo, talvez a oxidação do ligante macrocíclico. Estes processos de decomposição do catalisador constituem um dos mais sérios inconvenientes para a utilização de complexos como catalisadores, de maneira que o conhecimento do mecanismo que apresenta a reação pode ser de grande interesse para o desenvolvimento de novos catalisadores com maior resistência à degradação e, portanto, uma vida útil mais longa como catalisadores.

Os ligantes macrocíclicos CICLANO [1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano]<sup>(9)</sup>, **1**, e  $(MX)_2(DIEN)_2$  [3,6,9,17,20,23hexaazatriciclo(23.3.1)triaconta 1(29),2,9,11(30),12,14,16,23,25,27-decaeno]<sup>(10,11)</sup>, **2**, foram selecionados porque podem formar complexos mono e binucleares, respectivamente. No complexo binuclear os centros metálicos encontram-se próximos entre si e possivelmente

unidos por pontes oxo,  $\mu$ -oxo ou outras<sup>(4)</sup>. As estruturas dos ligantes macrocíclicos são apresentados a seguir:



Estrutura 1: CICLANO



Estrutura 2: (MX)<sub>2</sub>(DIEN)<sub>2</sub>

O estudo proposto está centrado na interação dos complexos de ferro(II) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando também O<sub>2</sub> e tBuOOH para efeito comparativo. A seleção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante de referência pode ser comparado ao comportamento descrito na literatura<sup>(5)</sup> para compostos análogos e sua utilização em estudos quantitativos é de mais fácil manuseio do que o O<sub>2</sub>. A tendência da utilização do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante em processos industriais tende a aumentar, acarretando um



decréscimo de custo, como por exemplo na substituição do hipoclorito na indústria de papel, reduzindo a poluição do meio ambiente.

A maioria das monooxigenases conhecidas contém ferro ou cobre, e os sistemas baseados em complexos do ferro(II) têm recebido maior atenção. Assim, escolheu-se um sistema catalítico com ferro(II) para o desenvolvimento deste trabalho.

A maioria dos grupos de pesquisa tem dedicado interesse na síntese e no estudo da atividade catalítica dos complexos, sendo que poucos trabalhos tem sido dedicados preferencialmente ao estudo cinético. Por esta razão a literatura especializada é reduzida.

Os possíveis benefícios técnicos-científicos deste trabalho, poderão ser estendidos para:

- A comunidade científica em geral, já que se trata de uma pesquisa básica cujos resultados podem ampliar os conhecimentos dos processos de oxidação catalítica por complexos de metais de transição que é um dos processos fundamentais da química.
- A pesquisa na área da química inorgânica nas universidades e na indústria química para o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficazes nas oxidações industriais. Os resultados aqui obtidos ajudarão a avaliar as alterações que se produzem na atividade catalítica ao modificar a estrutura do complexo, e ainda abordar novos dados sobre mecanismos de oxidação e degradação dos complexos.
- A área da bioquímica e química bioinorgânica que estuda o comportamento das enzimas monooxigenase, especialmente a monooxigenase do metano.

## 1.1 MECANISMO DE REAÇÕES

### 1.1.1 INTRODUÇÃO

Os processos mediante os quais os complexos realizam intercâmbios de ligante, oxidação, redução e redistribuição da esfera de coordenação, dependem dos mecanismos de reação que estão relacionados com as propriedades químicas dos metais de transição<sup>(12)</sup>.

As reações mais frequentes dos compostos de coordenação podem ser classificadas como: reações de substituição e reações redox, onde cada uma delas admite uma variedade de mecanismos<sup>(13)</sup>.

Um dos critérios importantes, ao selecionar reações para estudo cinético, deve ser que tenham velocidades convenientes para poder efetuar as medidas com as técnicas disponíveis. As técnicas podem ser classificadas em três categorias em relação ao tempo de meia-vida<sup>(12)</sup>:

- Estático :  $t_{1/2} \geq 1$  minuto
- Fluxo Detido :  $1 \text{ minuto} \geq t_{1/2} \geq 10^{-3}$  segundos
- Relaxação :  $t_{1/2} \leq 10^{-1}$  segundos

As reações em que variam a composição da primeira esfera de coordenação ao redor do metal chamam-se reações de substituição de ligante. As velocidades destas reações podem variar de meia-vida de mili-segundo até dias. Taube denominou os complexos de reações de substituição com  $t_{1/2} < 30$  segundos de lábeis e tempo de meia-vida superiores de inertes<sup>(14)</sup>.

### 1.1.2 MECANISMO PARA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTE

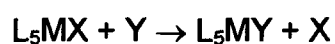
Por razões estéricas é possível que a substituição em compostos octaédricos seja dissociativo e que em compostos quadrado planares seja associativo. Entretanto, à medida que se conhece melhor comportamento cinético dos compostos de coordenação, verifica-se que a situação não é tão simples. Em geral, pode-se considerar que as reações de substituição ocorrem através de um destes mecanismos: dissociativo, intercâmbio ou associativo.

Designaremos<sup>(15)</sup>:

Grupo de saída: X

Grupo de entrada: Y

Qualquer destes ligantes (X ou Y) pode ser água ou outro solvente. Então, a reação geral (omitindo as cargas) pode ser escrita como:

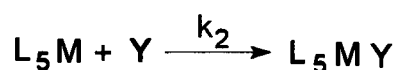


### 1.1.2.1 MECANISMO DISSOCIATIVO:

Consideraremos a substituição de um ligante em que sua energia de ativação está determinada principalmente pela energia requerida para romper a ligação do grupo de saída<sup>(14)</sup>.

No começo da reação, o íon complexo com a esfera de coordenação de L e X, está rodeada por uma esfera externa de moléculas de solvente retidas fracamente, assim como Y e outras espécies presentes em solução.

Em um mecanismo dissociativo, são detectáveis dois passos elementares: o complexo acumula energia suficiente para romper completamente a ligação M-X, deixando um intermediário pentacoordenado e, depois, este intermediário reage com Y (que pode ser um solvente), na segunda esfera de coordenação.



A lei de velocidade (etapa determinante) para este mecanismo é:

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5M] [Y]$$

Aplicando estado estacionário a  $L_5M$ :

$$\frac{d[L_5M]}{dt} = 0 = k_1 [L_5MX] - k_{-1} [L_5M] [X] - k_2 [L_5M] [Y]$$

$$[L_5M] = \frac{k_1 [L_5MX]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]}$$

A velocidade de formação de  $[L_5MY]$  pode ser determinada com:

$$v = \frac{k_1 k_2 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} [X] + k_2 [Y]}$$

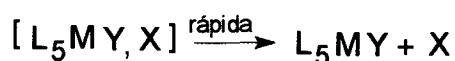
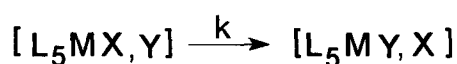
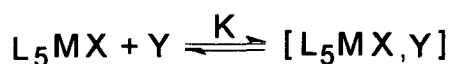
Onde as concentrações podem ser determinadas experimentalmente.

Se desejarmos demonstrar que uma reação transcorre efetivamente por este mecanismo,  $L_5M$  deve ter vida suficientemente grande para ser detectado

experimentalmente. Quando não é possível detectar o intermediário, a sugestão deste mecanismo não está clara na literatura.

### 1.1.2.2 MECANISMO DE INTERCÂMBIO

Consideraremos agora o caso que  $L_5M$  não tem vida suficientemente grande.  $L_5MX$  acumula suficiente energia térmica nas vibrações M-X para começar a romper a ligação M-X. Antes que rompa a ligação completamente, M começa a formar uma ligação com qualquer espécie Y que se encontre em uma posição geométrica apropriada para entrar na primeira esfera de coordenação. Este é o caso limite em que a vida de um intermediário se encurta mais e mais, e finalmente não sobrevive o tempo suficiente para ser detectado. A probabilidade de que qualquer Y esteja presente na esfera externa será proporcional a [Y]. Também está implicada a constante de equilíbrio para a formação do complexo. Este possível mecanismo pode ser escrito como segue, onde a presença de Y na esfera externa (formação de um complexo de esfera externa) se indica explicitamente na primeira etapa<sup>(14)</sup>.



O parâmetro experimental mais acessível é a concentração inicial do complexo reagente  $[L_5MX]_0$  que, em solução contendo Y, existe parcialmente na forma de complexo de esfera externa.

$$[L_5MX]_0 = [L_5MX] + [L_5MX, Y]$$

$$[L_5MX]_0 = [L_5MX] + K [L_5MX][Y]$$

Portanto:

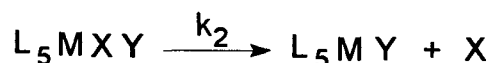
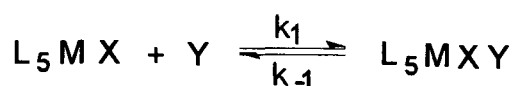
$$[L_5MX] = \frac{[L_5MX]_0}{1 + K[Y]}$$

A velocidade de formação de  $[L_5MX]$  pode ser determinada com:

$$v = \frac{k K [L_5MX]_0 [Y]}{1 + K [Y]}$$

### 1.1.2.3 MECANISMO ASSOCIATIVO

Consideraremos a substituição de um ligante em que sua energia de ativação está determinada principalmente pela energia requerida para a formação da ligação do grupo de entrada<sup>(14)</sup>.



A lei de velocidade (etapa determinante) para este mecanismo é :

$$\frac{d[L_5MY]}{dt} = k_2 [L_5MXY]$$

Considerando estado estacionário a  $L_5MXY$  :

$$\frac{d[L_5MXY]}{dt} = 0 = k_1 [L_5MX] [Y] - k_{-1} [L_5MXY] - k_2 [L_5MXY]$$

$$[L_5MXY] = \frac{k_1 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} + k_2}$$

A velocidade de formação de  $[L_5MY]$  pode ser determinada com :

$$v = \frac{k_1 k_2 [L_5MX] [Y]}{k_{-1} + k_2}$$

Na atualidade, não existe segurança em aplicar o mecanismo associativo para uma reação de substituição em complexos octaédricos. Este tipo de mecanismo tem sido sugerido e parece ser adequado às reações de substituição quadrado planar.

O mecanismo associativo, como o mecanismo dissociativo, está relacionado com a formação de um intermediário que pode ser mais ou menos facilmente detectado experimentalmente, dependendo do caso.

Pelos mecanismos discutidos anteriormente, podemos dizer que temos diferentes possibilidades de mecanismos, que vão desde um extremo associativo(A), e passa através de uma diversidade de possibilidades, alcançando o mecanismo de intercâmbio(I), que consiste em um processo com ação simultânea dos grupos de saída e entrada, podendo ser mais ou menos associativo(I<sub>A</sub>) ou dissociativo(I<sub>D</sub>) e passando ao mecanismo dissociativo(D), até um caso extremo D. Na atualidade, a determinação do volume de ativação ( $\Delta V^\ddagger$ ) permite definir o mecanismo de intercâmbio com um maior ou menor caráter dissociativo ou associativo.

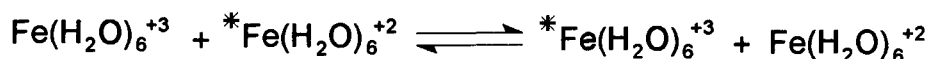
### 1.1.3 MECANISMO PARA REAÇÃO DE OXI - REDUÇÃO

As reações nas quais temos transferência de elétrons desde um centro iônico metálico a outro são denominadas de reações de oxidação-redução (redox).

Na atualidade, estudos desenvolvidos mostram que processos redox transcorrem através de dois tipos distintos de mecanismos de reação: de esfera interna ou de esfera externa. No mecanismo de esfera interna, o estado de transição para a transferência eletrônica implica esferas de coordenação interpenetrantes dos dois metais. Um ligante ponte está coordenado ao oxidante e ao redutor e forma parte da primeira esfera de coordenação de cada um. No mecanismo de esfera externa, as duas esferas de coordenação permanecem separadamente intactas<sup>(15)</sup>.

#### 1.1.3.1 REAÇÕES DE ESFERA EXTERNA

A reação de elétrons de esfera externa mais conhecida é a de auto-troca. Considerando um exemplo:



no qual a constante de equilíbrio (K) é 1 e a energia livre ( $\Delta G^0$ ) é 0. A energia de ativação deste processo é  $\cong 32$  kJ/mol e  $k=3,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 25°C. Duas contribuições importantes para a energia de ativação implicam na reorganização da primeira e

segunda esfera de coordenação. Antes de acontecer a transferência de elétrons, a distância da ligação Fe–OH<sub>2</sub> deve distorcionar-se e também deve ocorrer uma reordenação para acomodar as novas dimensões dos reativos, isto consome energia. Somente então pode ocorrer a transferência eletrônica e os produtos relaxam a sua geometria de equilíbrio<sup>(14)</sup>.

A reação ocorre quando os íons metálicos são relativamente inertes e a velocidade de transferência é mais rápida que a velocidade de substituição do ligante nos centros metálicos<sup>(14)</sup>.

O tratamento teórico e a identificação das reações redox de esfera externa tornou-se bastante facilitado, porque nesta classe de reações não ocorre formação ou rompimento de ligações químicas e de alteração estrutural dos componentes do sistema reativo, durante a transferência eletrônica. Por este motivo, se constitui num tipo de reação apropriada para o cálculo da constante de velocidade.

## TEORIA DE MARCUS

Marcus deduziu uma equação para prever as constantes de velocidade das reações redox de esfera externa heteronucleares a partir das constantes de velocidade de auto-troca de cada parte e a constante de equilíbrio global.

A equação de Marcus é:

$$k_{12} = \sqrt{k_{11} k_{22} K_{12} f_{12}}$$

onde:

$$\log f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log \left( \frac{k_{11} k_{22}}{z^2} \right)}$$

e z é o número de colisões por segundo entre as partículas em dissolução. A equação de Marcus mostra que as velocidades das reações redox dependem de fatores intrínsecos, como as constantes de velocidade de auto-troca,  $k_{11}$  e  $k_{22}$ , e de um fator termodinâmico, como a constante de equilíbrio,  $K_{12}$ .

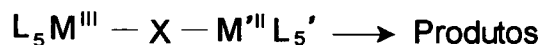
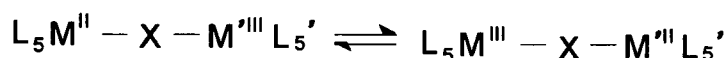
Em caso de um mecanismo desconhecido, a concordância entre a constante de velocidade observada e a calculada a partir da equação de Marcus,

considera-se uma boa prova de um processo de esfera externa<sup>(16)</sup>.

### 1.1.3.2 REAÇÕES DE ESFERA INTERNA

As reações redox de esfera interna ocorrem com mudança acentuada na esfera de coordenação dos reagentes, havendo comunicação entre os centros metálicos através de um ligante comum a ambos, chamado de ligante ponte. Para que ocorra este tipo de reação, pelo menos uma das espécies deve ser suficientemente lábil para formar o ligante ponte que precede a transferência de elétrons<sup>(14)</sup>.

Um mecanismo generalizado para as reações de transferência de elétrons de esfera interna implica em três etapas separadas:



A primeira etapa é a substituição de um ligante da esfera de coordenação do reativo lábil (usualmente um redutor) por um grupo ponte X para formar o complexo precursor. Na segunda etapa, o complexo precursor sofre a mesma classe de reorganização dos caminhos de esfera externa, seguida de transferência eletrônica, para dar o complexo sucessor. Na última etapa, o complexo sucessor se desfaz para dar os produtos. Em princípio, qualquer uma das três etapas poderia ser a etapa determinante da velocidade da reação<sup>(14)</sup>.

## 1.2 ATIVIDADE CATALÍTICA

### 1.2.1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas três décadas foram estudados muitos complexos metal-dioxigênio que podem reagir seletivamente com moléculas orgânicas em



temperaturas moderadas. As várias espécies oxigenadas formadas são mostradas na Figura 1 <sup>(2)</sup>.

Intensivos estudos da enzima citocromo P-450, a qual contém grupo hemo em seu sítio ativo, e de compostos modelo, as metaloporfirinas, têm resultado numa proposta do mecanismo catalítico, o qual envolve um complexo porfirina ferro oxo de valência elevada como intermediário ativo <sup>(17,18)</sup>. Em contraste, o sítio ativo das enzimas ferro não hemo, contidos nas monooxigenases e seus mecanismos não são totalmente caracterizados. Nos últimos anos, a química destas enzimas tem recebido atenção dos pesquisadores das áreas de química biológica e bioinorgânica, que tem conseqüentemente realizado muitas tentativas para caracterizar seus sítios ativos e entender os mecanismos destas reações de transferência do átomo de oxigênio em estudos de enzimas como também de sistemas modelos <sup>(19,20,21)</sup>.

Uma das melhores caracterizações do ferro não hemo está na monooxigenase do metano, que contém um aglomerado(cluster)  $\mu$ -oxo diferro em seu sítio ativo <sup>(22,23)</sup>. A monooxigenase do metano catalisa a oxidação do metano para metanol, e tem sido sugerido que a espécie ferro oxo de valência mais elevada é um intermediário desta reação <sup>(24,25)</sup>. Exemplos de outras monooxigenases não hemo, contendo ferro, são monooxigenase *Pseudomonas oleovorans* <sup>(26)</sup>, hidroxilase da fenilalanina <sup>(27)</sup>, epoxidase do esqualeno <sup>(28)</sup> e hidroxilase da tirosina <sup>(29)</sup>. Embora ferro-bleomicina não seja uma enzima, mostra uma reatividade similar das enzimas monooxigenases; por exemplo a catálise da epoxidação de olefinas, hidroxilação aromática e oxidação do heteroátomo <sup>(30,31)</sup>. Para muitas das enzimas monooxigenases de ferro como ferro-bleomicina tem sido proposto apresentarem espécies  $Fe^V=O$  ou  $Fe^{IV}=O$ , como origem do átomo de oxigênio reativo, embora a caracterização dos intermediários ferro oxo de valência mais elevada não tem sido conclusiva.

Um grande número de sistemas modelos de enzimas monooxigenases contendo ferro não hemo têm sido desenvolvidos para proporcionar oxidação seletiva de alquenos, usando ambos oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio como oxidante <sup>(32)</sup>. De qualquer modo, a maioria dos catalisadores não realizam a epoxidação de olefinas, mas em lugar dão produtos de oxidação

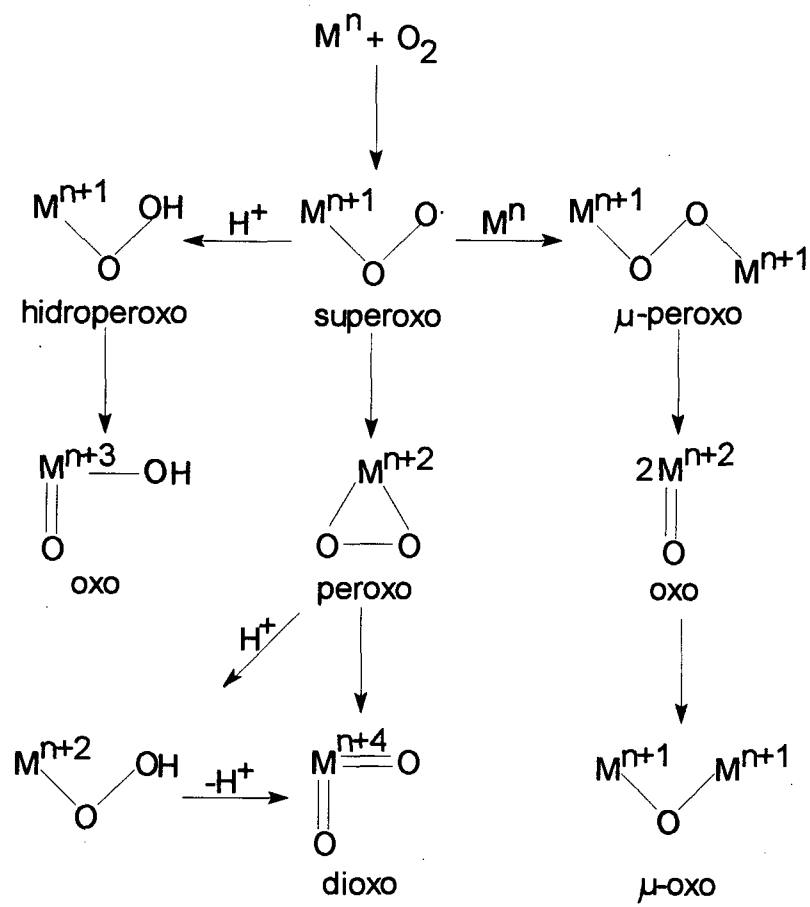


Figura 1 : Espécies metal-oxigênio

alílica. Em contraste, uma síntese análoga do ferro bleomicina tem sido encontrada como bom catalisador da epoxidação de olefinas com peróxido de hidrogênio, dando por exemplo, predominantemente óxido cis-estilbeno<sup>(33,34)</sup>. Em qualquer destes sistemas modelos, espécies ferro oxo de valência elevada tem sido proposto como intermediário ativo, em analogia aos sistemas metaloporfirinas. De qualquer modo, a espécie ativa oxidada nestes sistemas ferro não porfirina não tem sido até agora caracterizado definitivamente.

Recentemente, Valentine e colaboradores<sup>(35)</sup>, descreveram complexos de ferro ciclano como catalisadores na epoxidação de olefinas, com peróxido de hidrogênio em solução de acetonitrila ou metanol, como é mostrado na Figura 2. Epóxidos são os produtos predominantes de oxidação alílica formado, sob condições ambientais, indicando que o mecanismo não se assemelha àquelas reações de radicais livres. Valentine e colaboradores tentaram substituir o peróxido de hidrogênio por alquil hidroperóxido, como exemplo, t-butil hidroperóxido e etil hidroperóxido, mas não encontraram produtos epóxidos sob estas condições de reação.

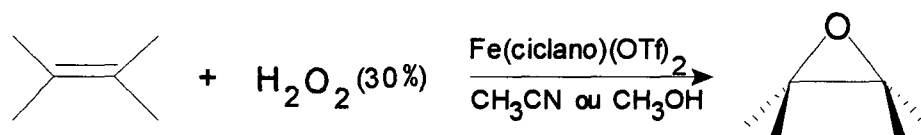
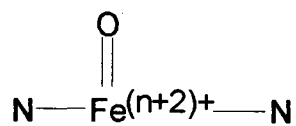


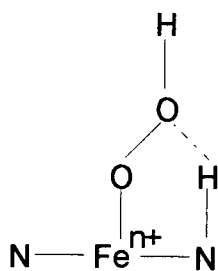
Figura 2 : Ferro-ciclano como catalisador de olefinas.

### 1.2.2 OXIDANTES INTERMEDIÁRIOS ATIVOS

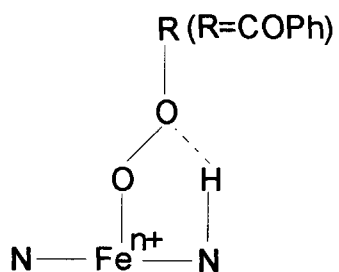
Possíveis intermediários ativos na presença de oxidantes tais como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MCPBA (ácido m-cloroperbenzóico) e O<sub>2</sub>, adicionado na reação de aldeído, são mostrados na Figura 3. O complexo **3** é uma espécie ferro oxo de valência elevada similar a estes que têm sido sugerido como intermediário ativo em muitas reações de transferência do átomo de oxigênio<sup>(32)</sup>. Esse intermediário tem sido caracterizado somente em sistemas metaloporfirinas. O complexo **4** é uma



Estrutura 3



Estrutura 4



Estrutura 5

Figura 3: Possíveis intermediários em reações de oxigenação com catalisador metálico.

espécie ferro hidroperóxido produzida pela complexação do peróxido de hidrogênio com um complexo de ferro ciclano. Estas espécies são sugeridas como sendo um intermediário em estudos realizados por Valentine e colaboradores<sup>(35,36)</sup>. Complexos peroxo de vanádio, que são reagentes muito efetivos para a transformação de olefinas para epóxidos, tem sido proposto conterem similar ligação de hidrogênio<sup>(37,38)</sup>. O complexo **5** é a espécie metal-peroxiácido formado pela complexação do MCPBA e o complexo de ferro ciclano. Watanabe e colaboradores<sup>(39,40)</sup> tem mostrado que complexos porfirina Fe-peroxiácido são agentes oxidantes ativos viáveis para a epoxidação de olefinas a baixas temperaturas.

### 1.2.3 MECANISMO DA REAÇÃO

Recentemente, Murahashi e colaboradores<sup>(41)</sup> publicaram os resultados do estudo de ferro e rutênio na catálise de oxidação de alcanos com dioxigênio, na presença de aldeído. No sistema estudado, alcanos são oxidados, por exemplo, cicloexano é oxidado dando como produto acetona e o álcool correspondente com alto rendimento. Complexos metal-oxo são sugeridos como sendo a espécie oxidante ativa.

Valentine e colaboradores<sup>(2)</sup>, mostraram também que  $\text{Fe}(\text{ciclano})^{+2}$  catalisa a epoxidação do cicloexeno como MCPBA ou como dioxigênio adicionado ao aldeído. Neste caso, o cis-estilbeno na reação de catálise metálica com MCPBA, produz predominantemente óxido cis-estilbeno, considerando que o dioxigênio adicionado a reação de aldeído produz mais óxido trans-estilbeno do que óxido cis-estilbeno. Estes resultados mostram que diferentes intermediários ativos ocorrem na presença de MCPBA e  $\text{O}_2$  adicionado ao aldeído.

Possíveis mecanismos para transferência do átomo de oxigênio do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e MCPBA para olefinas, na presença do complexo de ferro ciclano, são representados na Figura 4. Se a formação do complexo ferro oxo de valência elevada tem os intermediários **4** ou **5**, dependendo de R, o oxidante ativo tem sido ferro oxo de valência elevada **3**, mostrados nas Figuras 4(caminho A). Se os precursores para a espécie ferro oxo de valência elevada são reativos o suficiente para transferir seu oxigênio diretamente para olefinas ou se a

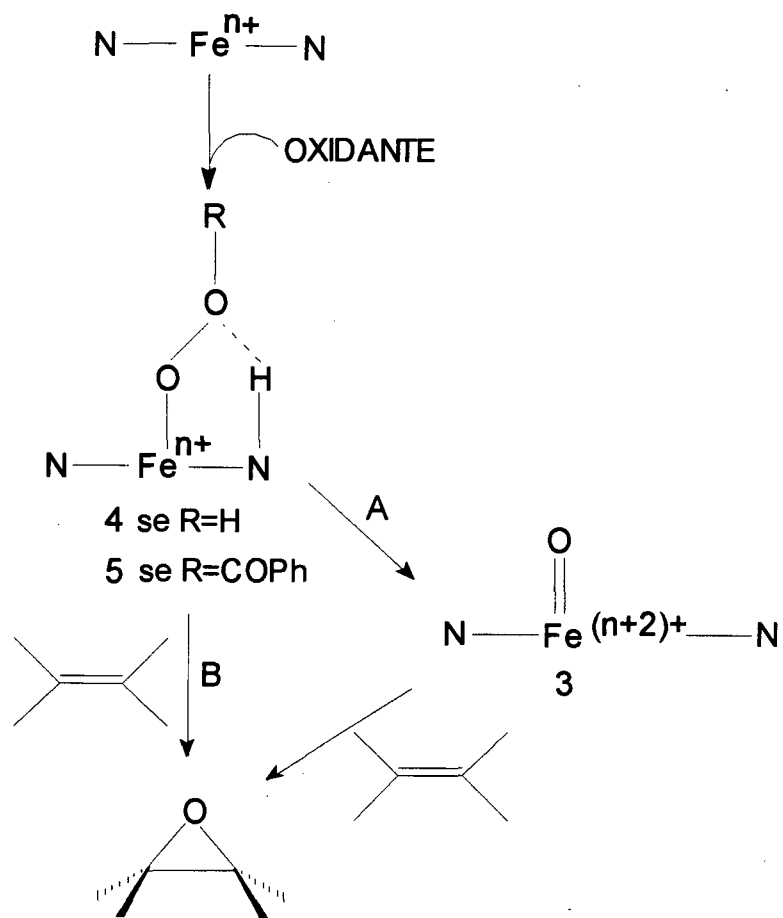


Figura 4: Possível mecanismo da epoxidação de olefinas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e MCPBA, catalisada com complexo de ferro ciclano.

formação do complexo ferro oxo **3** não é possível por instabilidade das espécies, o átomo de oxigênio será transferido diretamente do compostos **4** ou **5**, Figura 4(caminho B).

Tem sido aceito que o complexo **3** ferro oxo de valência elevada é o oxidante ativo em sistemas metaloporfirinas e, além disso, em sistemas de ferro não porfirina. Espécies oxo de ferro de valência elevada podem ser formados via quebra da ligação heterolítica O-O do ferro hidroperóxido **4** ou ferro peroxiácido **5**, mostrado na Figura 4(caminho A). Em sistemas complexos de ferro não porfirina, Bruice e colaboradores<sup>(42,43)</sup> tem mostrado que Fe(III)EDTA reage com peroxiácidos ou alquil hidroperóxido, com quebra da ligação heterolítica O-O, acompanhada da transferência do átomo oxigênio para Fe(III)EDTA. O intermediário resultante é proposto como sendo EDTA-Fe(V)O. Eles também compararam a constante de velocidade para epoxidação do cicloexeno com ácido fenilperacético, na presença e ausência de Fe(III)EDTA, e concluíram que a formação de epóxido é 1,5 vezes mais rápida na presença do catalisador ferro em metanol. Valentine e colaboradores<sup>(2)</sup> também estudaram a epoxidação do cicloexeno com MCPBA na presença de Fe(III)EDTA em uma mistura de solventes CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>3</sub>OH, em temperatura suficientemente baixa, que a epoxidação não direta do perácido ocorresse na ausência de catalisador. Nesta mesma reação, em temperatura ambiente, ocorre a formação do óxido cicloexeno em grande quantidade. Sugerindo que a reação, em temperatura ambiente, ocorre com reação direta do perácido com olefina. Também estudaram ferro ciclano na catálise de oxidação de TBPH (2,4,6-tri-tert-butilfenol) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PhIO(iodosilbenzeno), MCPBA e t-butil e etil hidroperóxido em solução de acetonitrila e metanol, e oxidação de olefinas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PhIO e MCPBA, produzindo nestas condições epóxido com alto rendimento, o que não ocorre com alquil hidroperóxido. Mas, eles concluíram que esta observação da oxidação de TBPH dando radical fenoxi não é suficientemente evidente que o intermediário metal oxo de valência elevada seja formado<sup>(35,44)</sup>.

## Capítulo 2 : PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 TÉCNICA DE SCHLENK

As experiências com uso de compostos sensíveis ao ar exigem que todas as preparações de soluções e demais manuseios sejam realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio, seguindo a combinação da técnica de Schlenk e a técnica da linha de vácuo<sup>(45)</sup>. A técnica de Schlenk consiste no uso de tubos de Schlenk que servem para transferir sólidos ou líquidos em atmosfera de um gás inerte e, no caso de transferir líquidos, uma seringa Hamilton tipo "gas-tight" é utilizada, que são mostrados na Figura 5.

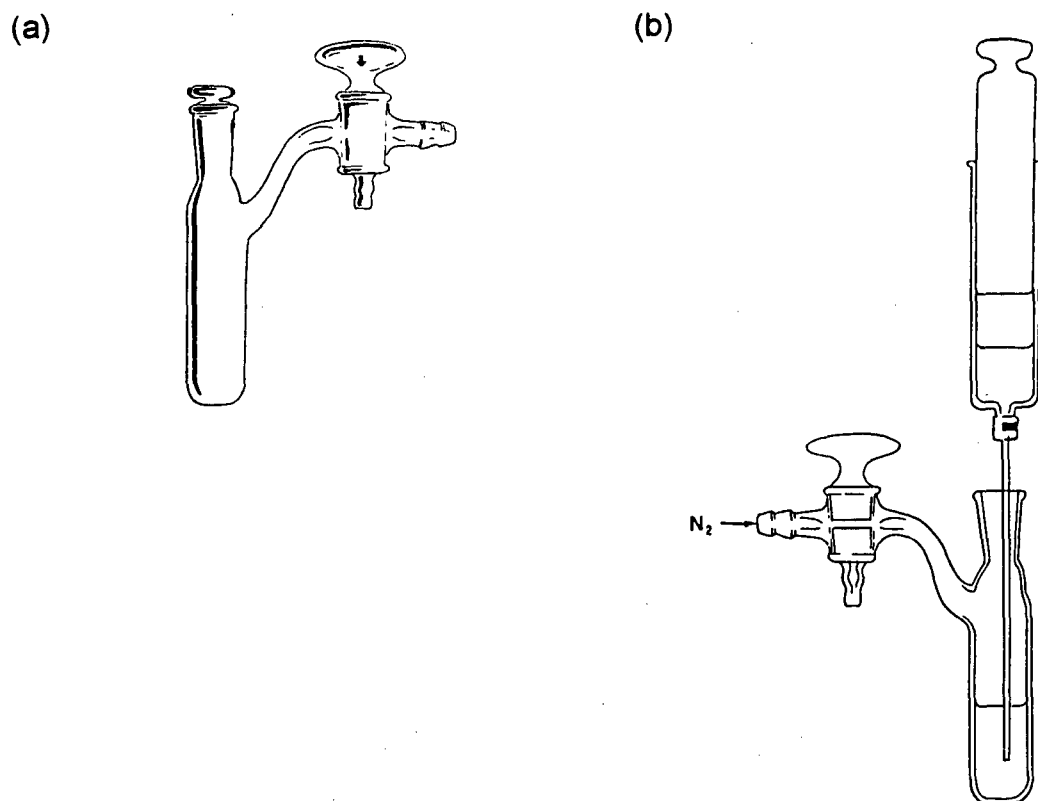


Figura 5 : (a) Tubo de Schlenk.

(b) Tubo de Schlenk adaptado com uma seringa.



Os procedimentos experimentais foram realizados sob atmosfera de argônio ou nitrogênio e tiveram a temperatura mantida a 25°C, usando um banho termostatizado de precisão 0,1°C.

A força iônica (I) foi mantida 0,050 molar usando  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (tetrabutilamônio tetrafluorborato). Este eletrólito, usado para o controle da força iônica, foi selecionado a partir da sua solubilidade em acetonitrila.

As concentrações do ligante e do metal foram preparadas estequiometricamente e deixadas reagindo o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Os valores limites das concentrações usadas são de  $(0,5-2,8) \times 10^{-3}$  M para o complexo de ferro e  $(4,2-30) \times 10^{-2}$  M para o oxidante. Sendo que todas as soluções foram preparadas com o solvente  $\text{CH}_3\text{CN}$  (acetonitrila).

## 2.2 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Todos os reagentes utilizados nas sínteses foram de grau analítico, comerciais e usados sem prévia purificação.

Todos os solventes utilizados eram anidros e a acetonitrila foi seca através de destilação na presença de pentóxido de fósforo e desoxigenada imediatamente antes de utilizada.

### 2.2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$

O composto  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura<sup>(46)</sup>, com algumas modificações.

Em um tubo de Schlenk foram misturados 0,31 g de arame de ferro (1 mm de diâmetro, 99%), 2,5 g de  $\text{NOBF}_4$  (Nitrosônio Tetrafluoroborato) e 50 mL de acetonitrila sob atmosfera de argônio. A reação  $\{\text{Fe} + \text{NOBF}_4 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2\}$  foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente, fazendo-se vácuo lentamente até restar aproximadamente 3 mL de solução. Continuou-se adicionando acetonitrila e fazendo vácuo lento, até que todo ferro tenha reagido. Filtrou-se a vácuo, utilizando-se tubo de Schlenk adaptado com filtro. Em seguida, deixou-se o filtrado quase à secura e 150 mL

de éter de petróleo foram adicionados. A solução foi mantida na geladeira durante dois dias, formando um precipitado branco, que foi seco sob vácuo.

A análise elementar foi realizada no Butterworth Laboratories Ltd. em Middlesex-Inglaterra e apresentou os seguintes teores:

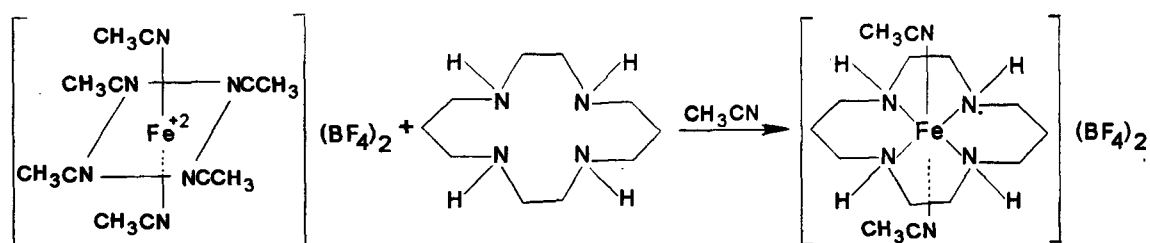
PM=475,65	% C	% H	% N	% F
Calculado	30,29	3,78	17,67	26,28
Encontrado	25,04	3,78	14,14	23,72

Os resultados obtidos nesta análise elementar não se mostram totalmente satisfatórios. Estes resultados podem estar indicando que a amostra analisada contém alguma impureza sem C,H ou F, provavelmente H<sub>2</sub>O ou algum óxido. Durante o desenvolvimento do trabalho com este composto foi comprovado a sua extrema instabilidade e seu caracter fortemente hidrocópico. Considerando que a análise foi realizada algumas semanas após a síntese da amostra, é possível ter ocorrido uma alteração da amostra e, conseqüentemente, nos resultados. Entretanto, foram tomados devidos cuidados. Quando a amostra apresentava aparência de decomposição era desprezada ou recristalizada.

## 2.2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO {Fe([14]anoN<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

O composto {Fe([14]anoN<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> foi sintetizado seguindo procedimento descrito na literatura conforme mostrado no Esquema 1<sup>(9,47)</sup>.

Esquema 1:



Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera de argônio, foram misturados 1,074 g de  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  em 10 mL de acetonitrila e adicionou-se 0,400 g de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (ciclano ou [14]ano $\text{N}_4$ ). A solução adquiriu a coloração púrpura. Fez-se vácuo para concentrar a solução e adicionou-se 5 mL de etanol. A solução foi mantida no congelador por uma noite. Formaram-se cristais púrpuros que depois de filtrados foram secos sob vácuo.

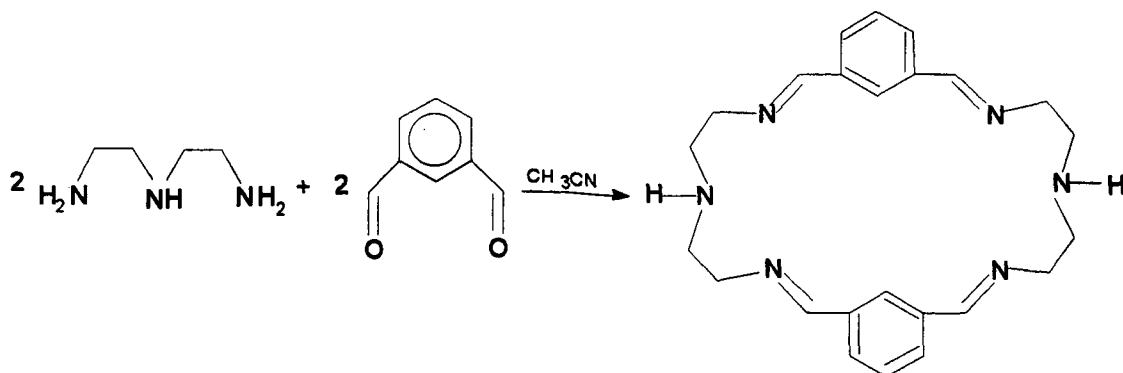
Na Figura 6 mostra-se o espectro eletrônico onde observa-se a banda em 540 nm em concordância com a literatura<sup>(47)</sup>.

No desenvolvimento do trabalho foi comprovado que este complexo  $\{\text{Fe}([\text{14]anoN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}(\text{BF}_4)_2$  é instável no estado sólido e se decompõe em poucos dias. Por esta razão, as soluções necessárias para o estudo cinético foram preparadas misturando-se quantidades estequiométricas de  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  e ciclano em acetonitrila e deixado reagirem durante duas horas antes da utilização. Foram realizadas algumas experiências cinéticas com soluções preparadas a partir do composto sólido, sendo possível comprovar que os resultados obtidos são os mesmos dentro de um erro experimental. E estes são reproduzíveis.

### 2.2.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[(\text{MX})_2(\text{DIEN})_2]$

O composto macrocíclico binucleante  $[(\text{MX})_2(\text{DIEN})_2]$  foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura, conforme mostrado no Esquema 2<sup>(10,11,48,49)</sup>.

Esquema 2:



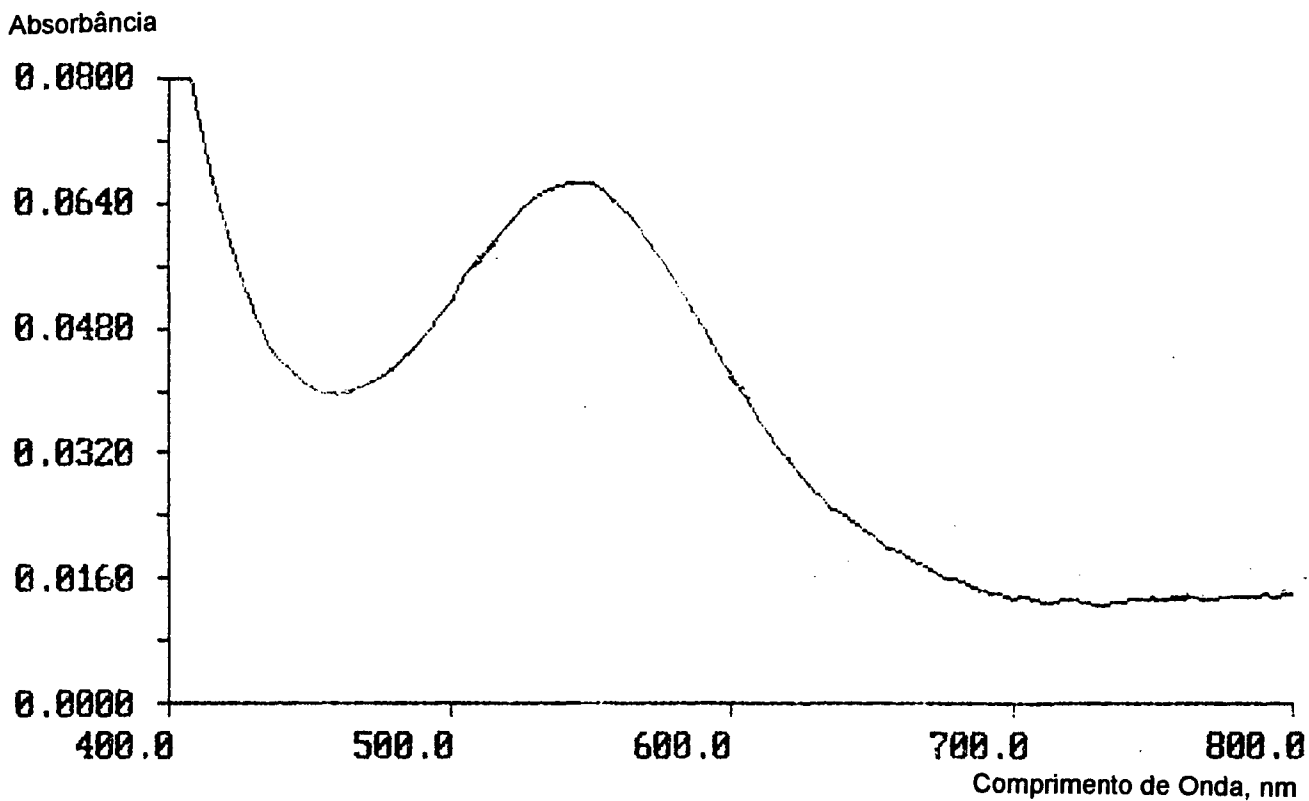


Figura 6 : Espectro eletrônico UV-Vis do  $\{Fe([14]anoN_4)(CH_3CN)_2\}(BF_4)_2$  em acetonitrila. T=25°C. I=0,050M.

Em um tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio misturou-se 1,62 mL de dietilenotriamina com 400 mL de acetonitrila. Adicionou-se gota a gota uma solução de 2,012 g de m-ftaldeído em 250 mL de acetonitrila. Depois de 12 horas no congelador formou-se um precipitado branco, que foi recristalizado em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ . O produto foi filtrado e seco sob vácuo.

A pureza deste composto foi determinada por espectroscopia RMN e por titulação potenciométrica, mostrando que os resultados coincidem com os publicados por Martell e colaboradores<sup>(11)</sup>.

### 2.3 OBTENÇÃO DE DADOS CINÉTICOS

Os principais fatores que influem na velocidade das reações são: concentração dos reagentes, produtos ou possibilidade catalítica; condições físicas como a temperatura e pressão; intensidade da radiação absorvida para reações em solução; e ainda, as propriedades do solvente como viscosidade, constante dielétrica e força iônica<sup>(50)</sup>.

A informação cinética sobre o caminho de uma reação pode ser obtido medindo-se uma propriedade física que varie durante o processo e que se encontre relacionada com a concentração das espécies reativas e os produtos. Diferentes métodos experimentais permitem acompanhar a cinética da reação através da determinação da concentração dos reagentes ou produtos. Por exemplo em compostos que apresentam bandas características com amplitude máxima em comprimento de onda definido a concentração pode ser determinada através da espectrofotometria UV-Vis.

Após efetuadas as medidas estabelece-se uma lei de velocidade na forma de uma equação que expressa a velocidade do processo, em função da concentração de uma ou mais espécies. Assim, pode-se propôr o mecanismo da reação que ocorre em uma única etapa ou em várias etapas<sup>(51)</sup>.

No nosso caso, as constantes de velocidade foram obtidas medindo-se a variação da absorbância em função do tempo. Dependendo da velocidade da reação, os dados foram obtidos com distintos aparelhos espectrofotométricos. Para as reações lentas foi usado um espectrofotômetro Ultravioleta e Visível Perkin-Elmer Lamda 3 conectado a um computador tipo PC e controlado pelo

programa PECSS fornecido pelo fabricante do equipamento. Para as reações rápidas foi usado um espectrofotômetro de fluxo detido Applied Photophysics DX17MV conectado a um computador Acorn 5000 e controlado pelos programas análise de dados e global para os dados cinéticos  $Abs-\lambda-t$ , fornecidos pelo fabricante do equipamento. Em ambos os casos, para a realização do estudo cinético, foi selecionado o comprimento de onda que apresentou maiores variações de absorvância.

As reações lentas foram estudadas usando uma montagem de cela termostaticada, de onde se transfere a solução à cela de fluxo através de tubos de teflon com conexões Luer. O complexo sólido foi adicionado a uma solução previamente termostaticada que contém a quantidade necessária de sal para controle da força iônica da solução. A solução é transferida à cela de fluxo e registra-se a absorvância em função do tempo. O tempo necessário para realizar esta manipulação é de aproximadamente 60 segundos, o que permite o estudo de reações com tempo de meia-vida maiores que 100 segundos.

As reações rápidas foram estudadas no espectrofotômetro de fluxo detido, no qual mistura-se os reativos em um tempo aproximadamente de 2 milissegundos. A Figura 7 mostra um diagrama do funcionamento do sistema<sup>(50)</sup>.

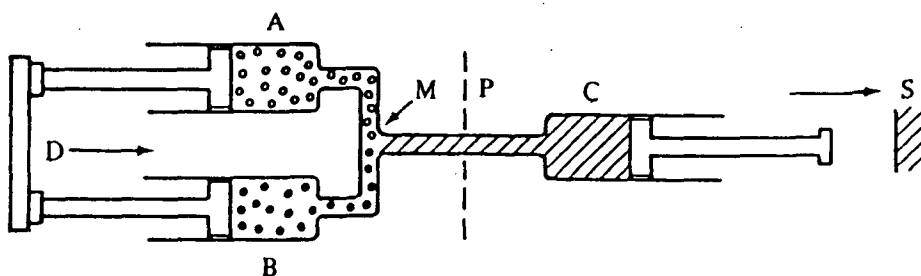


Figura 7 : Diagrama do sistema de fluxo detido.

As seringas A e B contêm os reativos que entram no circuito do aparelho mediante válvulas. O pistão D empurra as soluções dos reativos obrigando a misturar-se na câmara M, produzindo um movimento da seringa de parada C, na parede fixa S, que serve para deter a entrada do líquido no sistema e para ativar

o dispositivo do registro. Então, mede-se a absorvância da solução contida na cela no ponto P<sup>(50)</sup>. Sendo que os compostos são sensíveis à presença de ar, as soluções são colocadas nas seringas A e B, através de tubos de teflon com conexões Luer a partir de tubos de Schlenk, onde as soluções reativas são previamente preparadas.

Os equipamentos usados para a realização deste trabalho pertencem ao laboratório de química inorgânica do Departamento de Ciencias de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica da Facultad de Ciencias da Universidad de Cádiz (UCA) em Cádiz na Espanha.

## 2.4 ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS

### 2.4.1 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO PRIMEIRA ORDEM

Considerando a reação:



a velocidade de desaparecimento do reagente A é dado por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (2)$$

Integrando-se entre os limites de tempo inicial igual a zero e tempo t e concentrações  $[A]_0$  e  $[A]$ , temos:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t \quad (3)$$

Considerando que no tempo zero:  $[A]_0=[A]$  e  $[B]_0=0$ . No tempo t  $[A]+[B]=[A]_0$ , temos:

$$\ln \left( 1 - \frac{[B]}{[A]_0} \right) = -k t \quad (4)$$

Numa situação geral, onde a e b são os coeficientes estequiométricos de A e B, a equação (3) e (4) podem ser rescritas como:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - a k t \quad (3a)$$

$$\ln \left( 1 - \frac{a[B]}{b[A]_0} \right) = - a k t \quad (4a)$$

As leis de velocidade de ordem superior a um podem ser consideradas de primeira ordem, sob determinadas condições. Por exemplo, se uma reação tem uma velocidade que depende da concentração de várias substâncias, pode ser usada uma condição que consiste em colocar um excesso de todos os reativos exceto um. De maneira que este reagente é o único que varia no transcorrer da reação. Assim, somente a variação de uma das concentrações será perceptível durante o processo. A ordem cinética efetiva é reduzida para a reação de primeira ordem que corresponde a aquela substância. Se a ordem é unitária, a reação é tida como de pseudo primeira ordem neste processo cinético particular.

De acordo com a Equação (3), o gráfico de  $\ln [A]$  versus tempo será linear com o coeficiente angular  $-k$ . A constante de velocidade é independente da concentração inicial  $[A]_0$ .

Considerando o tempo requerido para completar-se exatamente 50% da reação; substituindo  $[A]_{1/2}=[A]_0/2$  na Equação (3) temos a relação da meia vida, Equação (5), que é independente de  $[A]_0$  para equação de velocidade de primeira ordem.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

O acompanhamento experimental de uma reação irreversível de primeira ordem  $A \rightarrow B$  pode ser realizada através da absorbância. Segundo a Lei de Beer, a absorbância ( $D$ ) é proporcional à concentração e o caminho ótico. A constante de proporcionalidade é a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) característica para o componente em determinado comprimento de onda. Normalmente o caminho ótico é igual à 1 centímetro e a absorbância é relacionada na Equação (6).

$$D_t = \epsilon_A [A]_t + \epsilon_B [B]_t + C \quad (6)$$

onde  $C$  é uma constante, contribuição do solvente ou outro componente inerte.



Substituindo na equação de primeira ordem, temos:

$$D_t = \epsilon_A [A]_0 \exp(-k t) + \epsilon_B [A]_0 [1 - \exp(-k t)] + C \quad (7)$$

Considerando o tempo inicial e infinito:

$$D_0 = \epsilon_A [A]_0 + C$$

$$D_\infty = \epsilon_B [A]_0 + C$$

Substituindo estas relações na Equação (7), temos:

$$\ln \frac{D_t - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = -k t \quad (8)$$

O gráfico de  $\ln (D_t - D_\infty)$  ou  $\ln (D_\infty - D_t)$  *versus* tempo permite calcular a constante de velocidade. O gráfico consistirá em um segmento de reta com coeficiente angular  $-k$ <sup>(50,51)</sup>.

## 2.4.2 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM REVERSÍVEIS

Considerando a reação:



a velocidade de desaparecimento do reagente A é dado por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (10)$$

A partir da estequiometria desta reação, temos:

$$[A]_0 + [B]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty = [A] + [B] \quad (11)$$

Onde os sub-índices 0 e  $\infty$  denotam concentração inicial e no equilíbrio respectivamente.

A concentração de A no equilíbrio é constante, portanto a partir da Equação (10) temos:

$$k_1 [A]_{\infty} = k_{-1} [B]_{\infty} \quad (12)$$

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (13)$$

Substituindo na Equação (10) as Equações (11) e (13), temos:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1}) ([A] - [A]_{\infty})$$

Integrando-se esta equação entre os limites de concentração inicial a um tempo t, temos:

$$\ln \frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}} = -(k_1 + k_{-1})t \quad (14)$$

O gráfico de  $\ln ([A] - [A]_{\infty})$  versus tempo nos fornece uma inclinação negativa, onde o coeficiente angular é  $k_1 + k_{-1}$ . As constantes de velocidade individuais  $k_1$  e  $k_{-1}$  podem ser determinadas através da constante de equilíbrio que é a razão entre as constantes.

O gráfico de  $\ln \{([A] - [A]_{\infty}) / ([A]_0 - [A]_{\infty})\}$  versus tempo permite também calcular as constantes de velocidade. Independente se no início da reação tem-se somente o reagente A ou B ou uma mistura dos dois <sup>(15,50-52)</sup>.

## 2.4.2 REAÇÕES CONSECUTIVAS DE PRIMEIRA ORDEM

Considerando uma reação que consiste em duas etapas de primeira ou pseudo primeira ordem:



A velocidade de desaparecimento de A é dada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (16)$$

Integrando:

$$[A] = [A_0] \exp(-k_1 t) \quad (17)$$

A velocidade de formação de B é dada por:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (18)$$

Substituindo a Equação (17) na Equação (18) e integrando esta equação, considerando a concentração de B no tempo 0 nula, temos:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (19)$$

O gráfico de [B] *versus* tempo apresenta uma curva com valor de [B] máximo para um determinado tempo de reação. Derivando a Equação (19) em relação ao tempo e igualando a zero, tem-se o tempo para a concentração de [B] máximo.

$$t_{\text{máx}} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} \quad (20)$$

Substituindo a Equação (20) na Equação (19); temos uma expressão que relaciona a concentração máxima do intermediário B em relação à concentração inicial de A e das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$ .

$$[B]_{\text{máx}} = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (21)$$

A formação do produto C depende do intermediário B, que esta relacionada com o período de indução que corresponde ao tempo necessário para alcançar a concentração máxima de B. O ponto de inflexão da curva de formação do produto C em função do tempo corresponde ao máximo de [B]. Isto ocorre por que a concentração de B diminui a partir deste ponto, mudando a tendência da curva de formação de C.

O acompanhamento da formação ou desaparecimento de um composto pode ser realizado experimentalmente através da determinação das respectivas absorvâncias. Segundo a Lei de Beer, a absorvância (D) é proporcional a

concentração e o caminho óptico. A constante de proporcionalidade é à absorvidade molar ( $\epsilon$ ) característica para cada componente em determinado comprimento de onda.

$$D_t = \epsilon_A [A]_t + \epsilon_B [B]_t + \epsilon_C [C]_t \quad (22)$$

Sendo  $[C]_t = [A]_0 - [A]_t - [B]_t$ , temos:

$$D_t = \epsilon_A [A]_t + \epsilon_B [B]_t + \epsilon_C ([A]_0 - [A]_t - [B]_t) \quad (23)$$

Substituindo as Equações (17) e (21) na Equação (23), temos:

$$D_t = \epsilon_C [A]_0 + (\epsilon_A - \epsilon_C) [A]_0 \exp(-k_1 t) + (\epsilon_B - \epsilon_C) \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (24)$$

Considerando o tempo infinito, a Equação (24) reduz-se a  $D_\infty = \epsilon_C [A]_0$ , então:

$$D_t - D_\infty = \alpha \exp(-k_1 t) + \beta \exp(-k_2 t) \quad (25)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são as constantes:

$$\alpha = \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A) k_1 + (\epsilon_A - \epsilon_C) k_2}{k_2 - k_1} [A]_0 \quad (26)$$

$$\beta = \frac{(\epsilon_C - \epsilon_B) k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \quad (27)$$

O gráfico de  $\log(D_t - D_\infty)$  versus tempo consistirá em um segmento de reta com coeficiente angular positivo, e a partir de um certo tempo, uma inversão do coeficiente angular. Contudo que os valores de  $k_1$  e  $k_2$  não sejam muito próximos. Considerando-se  $k_1 > k_2$ , o coeficiente angular da reta após a inversão fornece o valor de  $k_2$ . Da extrapolação para  $t=0$  tem-se o valor de  $\beta$ . A partir dos valores de  $\beta$  e  $k_2$  estimados anteriormente, um gráfico de  $\log \Delta$  versus tempo, segundo a Equação (28), fornece como coeficiente angular  $k_1$ . A extrapolação para  $t=0$  fornece o valor de  $\alpha$ .

$$\Delta = D_t - D_\infty - \beta \exp(-k_2 t) = \alpha \exp(-k_1 t) \quad (28)$$

Através deste procedimento pode-se determinar as constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$ . Conhecendo-se o valor de  $\beta$  pode-se calcular a absorvidade molar do intermediário B, sendo os demais parâmetros conhecidos<sup>(15,50-52)</sup>.

Para o tratamento destas equações podem ser utilizado programas de computadores atuais que facilitam consideravelmente a análise e obtenção das constantes. O ajuste consiste essencialmente num tratamento não linear por mínimos quadrados, usando a Equação (25) de onde se refinam as incógnitas  $D_\infty$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k_1$  e  $k_2$  partindo de valores aproximados, que podem ser estimados pelo próprio programa do computador ou pelo usuário.

Este procedimento pode ser usado também para a análise de três ou mais reações consecutivas. Entretanto, deve-se levar em consideração que o ajuste de exponenciais consecutivas é menos necessário à medida que as correspondentes constantes de velocidade têm valores muito diferentes. Assim, quando as constantes sucessivas têm valores muito diferentes pode-se obter bons valores de  $k_{obs}$  analisando cada parte da curva somente como uma exponencial. Entretanto, durante o desenvolvimento deste trabalho apareceram freqüentemente curvas bifásicas com constantes muito próximas e que devem ser analisadas necessariamente, usando exponenciais consecutivas.

Alcock e colaboradores<sup>(53)</sup> descreveram um programa de computador para a análise de mínimos quadrados para dados espectrofotométricos para uma série de reações de primeira ordem. Usualmente, o coeficiente de absorvidade para o intermediário B é desconhecido, e assim três parâmetros alternativos pré-determinados  $k_1$ ,  $k_2$  e  $\epsilon_B'$  devem ser ajustados para dados experimentais. Os parâmetros das constantes de velocidade são tais que as etapas cinéticas rápidas e lentas são intercambiáveis:

$$k_1 = k_2' \quad \text{e} \quad k_2 = k_1'$$

A absorvidade molar é dada por:

$$\epsilon_B' = \epsilon_A + \frac{k_1 (\epsilon_B - \epsilon_A)}{k_2}$$

Uma importante correlação é que um aumento rápido de absorvância seguida de um lento decréscimo não significa necessariamente que a primeira etapa da reação seja rápida e a segunda seja lenta. Se  $k_1$  e  $k_2$  são aproximadamente iguais, o refino dos mínimos quadrados pode oscilar entre as duas soluções e nunca convergir.

É difícil concluir quais os parâmetros corretos, mas Alcock e colaboradores<sup>(53)</sup> sugerem que se  $k_1$  e  $k_2$  são capazes de variação independentes (como seria o caso se cada uma delas fosse uma constante de pseudo primeira ordem, com uma variação de concentração em excesso), então o parâmetro é  $\epsilon_B$  ou  $\epsilon_B'$  que permanecem independente de qualquer variação.

A circunstância na qual uma autêntica reação bifásica assemelha-se a uma reação de um único estágio é dado em um gráfico linear de  $\log(D_t - D_\infty)$  versus tempo<sup>(54)</sup>. Há dois casos comuns:

$$k_1 \ll k_2 \quad (\text{sendo } k_{\text{obs}}=k_1)$$

$$k_1 \gg k_2 \quad (\text{sendo } k_{\text{obs}}=k_2)$$

A condição requerida para o gráfico de primeira ordem ser linear para a reação bifásica é:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\epsilon_C - \epsilon_A}{\epsilon_B - \epsilon_A}$$

A condição para um aparente estágio único simplifica-se para:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\epsilon_B}{\epsilon_C}$$

O valor de  $k_{\text{obs}}$  é  $k_1 \epsilon_B/\epsilon_C$ , que se torna  $k_2$  no limite de  $k_2/k_1 = \epsilon_B/\epsilon_C$ . A reação cinética é desta maneira:

$$D_t - D_\infty = -[A]_0 \epsilon_C \exp(-k_2 t)$$

Para dados de precisão usuais, gráficos cinéticos podem ser satisfatoriamente linear ainda que  $k_2/k_1 = \epsilon_B/\epsilon_C$  for obedecida apenas aproximadamente. Isto pode conduzir a um comprimento de onda semelhante dependente da constante de velocidade aparente,  $k_{\text{obs}} \approx \epsilon_B k_1/\epsilon_C$ .

## Capítulo 3 : RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 FERRO - CICLANO

Os ligantes macrocíclicos oferecem vantagens em relação a outros sistemas modelos quando se estudam as propriedades espectroscópicas, devido à habilidade dos mesmos de manterem posições de coordenação do íon metálico bloqueadas, mesmo com alterações nos estados de oxidação<sup>(55)</sup>. Isto permite o estudo de complexos em estados de oxidação altamente reativos e estados de oxidação pouco comuns.

O macrocíclico ciclano tem sido objeto de muita pesquisa, e estudos de difração de Raio-X tem mostrado a coordenação trans-planar que ocorre com os metais Ni(II), Ni(III), Co(II), Cu(II) e Tc(V). A flexibilidade do anel macrocíclico permite que este ligante coordene de muitas formas, inclusive nas quatro posições de um íon metálico octaédrico<sup>(56)</sup>.

O macrocíclico ciclano, uma base de Lewis, tendo átomos de nitrogênio doadores de pares de elétrons apresenta uma grande afinidade com o íon metálico Fe(II) que é um aceptor de pares de elétrons. Pela notação de Pearson, o macrocíclico ciclano possui comportamento de base mole e tem afinidade de interagir com um ácido mole, como é considerado o Fe(II). Mostra-se assim a afinidade do íon metálico com este macrocíclico<sup>(57)</sup>.

Podemos dizer que uma reação química não pode ser separada do meio em que ocorre, visto que a troca de ambiente pode trazer modificações estruturais que provocam consideráveis variações em parâmetros espectrais, cinéticos e termodinâmicos. Os estudos envolvendo compostos de coordenação requerem muitas informações sobre a natureza estrutural do composto e também as reações subsequentes que o composto pode sofrer para um determinado solvente, sendo que os complexos de metais de transição dependem essencialmente do ambiente químico. Há duas razões importantes que justificam a necessidade de se usar solventes não aquosos, que são: quando o íon metálico possui grande afinidade com a água, ou o grupo ligante é insolúvel em água. Portanto, a escolha de um solvente adequado é de fundamental importância para o efeito desejado. Nós selecionamos acetonitrila como sendo o

solvente no decorrer de todo trabalho experimental, porque este solvente evita possíveis reações de substituição das acetonitrilas coordenadas antes do processo de oxidação, que é de nosso interesse. Valentine e colaboradores<sup>(35)</sup> também usaram este solvente para o estudo da atividade catalítica.

A reação do composto  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  com o macrocíclico mononuclear ciclano 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ( $[\text{14}]ano\text{N}_4$ ) em acetonitrila, resulta na formação de uma solução púrpura de  $\text{Fe}([\text{14}]ano\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{FeL}^{+2}$ ). Dados apresentados na literatura<sup>(47)</sup> descrevem que este complexo de ferro II é hexa-coordenado de spin baixo, com banda de absorção em 540 nm ( $\epsilon=65 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e 368 nm com coordenação axial pela acetonitrila. A Figura 6, p. 24, mostra o espectro eletrônico UV-Vis do composto sintetizado que apresenta uma banda de absorção em 540 nm ( $\epsilon=70 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) concordando com os apresentados na literatura.

O complexo de ferro com ligante amina, spin baixo, apresenta transição de transferência de carga que encobre as bandas do campo ligante (d-d), apresentando uma intensa absorção na região do visível, atribuído a transição  $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ .

Para os complexos de Ferro (II), quando se varia o ligante axial, os diferentes oxidantes, observa-se novas bandas de transferência de carga atribuída à transição metal-ligante. A energia destas bandas está associada ao poder acceptor  $\pi$  do ligante. De um modo geral, podemos dizer que a energia de transferência de carga do metal para o ligante diminui quando o ligante pode ser mais facilmente reduzido, ou seja, quando este aceita mais facilmente elétrons.

Os dados experimentais foram obtidos a temperatura de 25°C e força iônica (I) 0,050 molar em  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ . O eletrólito para o controle da força iônica foi selecionado a partir da sua solubilidade em acetonitrila.

Inicialmente foram realizados espectros eletrônicos do complexo na presença de diferentes oxidantes,  $\text{O}_2$  (oxigênio molecular),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) e  $t\text{BuOOH}$  (hidroperóxido de tercbutila) que são mostrados nas Figuras 8, 9 e 10. A partir destes espectros constatou-se mudanças significativas na adição do oxidante com formação de bandas características. Dados da literatura<sup>(2,35,44)</sup> indicam que  $\text{FeL}^{+2}$  na catálise são muito sensíveis a natureza do



oxidante. Utilizou-se predominantemente  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os experimentos cinéticos e para fins comparativos foram também utilizados  $\text{O}_2$  e  $\text{tBuOOH}$ .

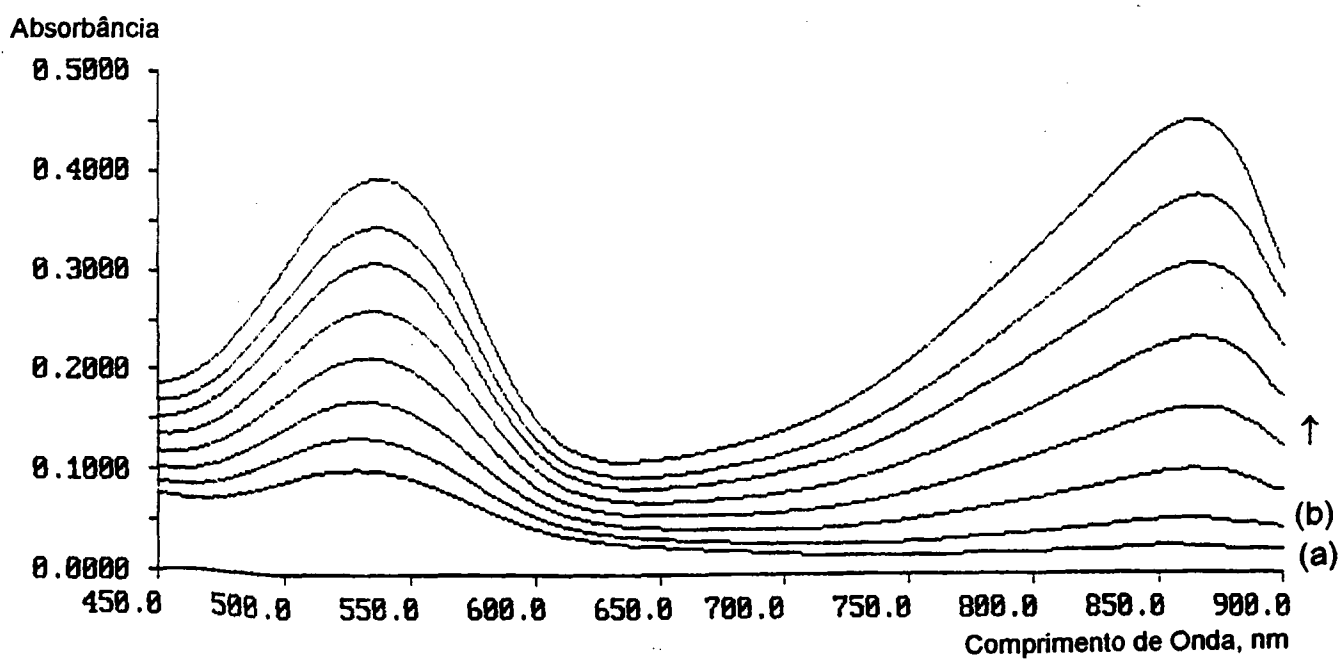


Figura 8: Espectros eletrônicos UV-Vis do  $\{\text{Fe}([\text{14]anoN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{2+}$   $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$  em acetonitrila.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $l=0,050\text{M}$ . (a) Em ausência do oxidante  $\text{O}_2$ . (b) Em presença do oxidante  $\text{O}_2$ , a diferentes tempos.

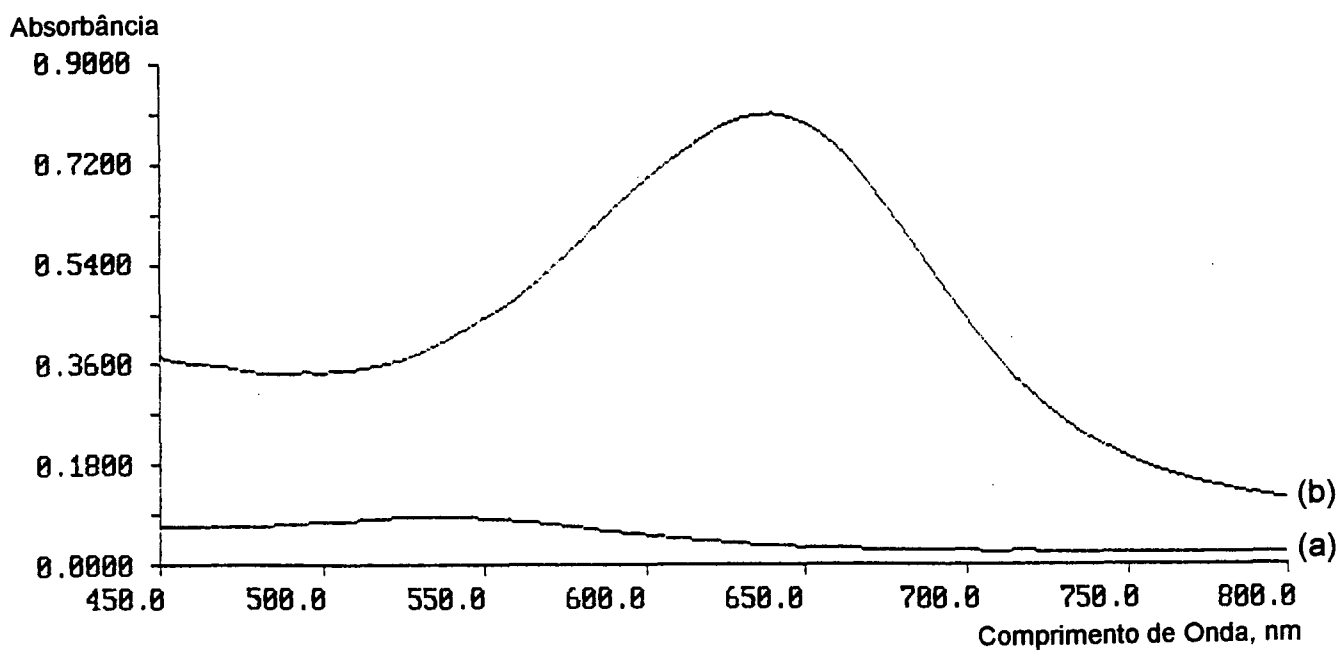


Figura 9: Espectros eletrônicos Uv-Vis do  $\{Fe([14]anoN_4)(CH_3CN)_2\}^{+2}$   $2,0 \times 10^{-3} M$  em acetonitrila.  $T=25^{\circ}C$ .  $I=0,050M$ . (a) Em ausência do oxidante  $[H_2O_2]$ . (b) Em presença do oxidante  $[H_2O_2]$   $0,0960M$ .

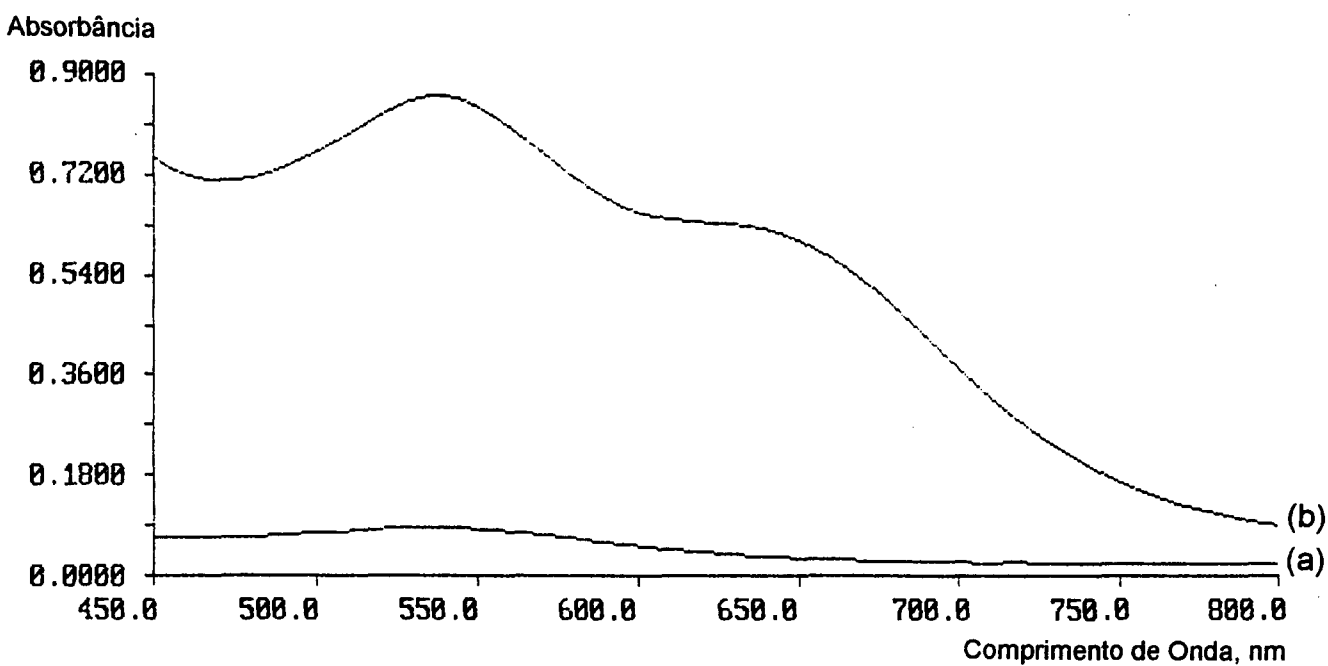


Figura 10: Espectros eletrônicos UV-Vis do  $\{Fe([14]anoN_4)(CH_3CN)_2\}^{+2}$   $2,0 \times 10^{-3} M$  em acetonitrila.  $T=25^\circ C$ .  $I=0,050M$ . (a) Em ausência do oxidante [tBuOOH]. (b) Em presença do oxidante [tBuOOH]  $0,0730M$ .

### 3.1.1 CINÉTICA DA REAÇÃO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) na solução {Fe([14]anoN<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} mudou a coloração púrpura para azul intenso em poucos segundos. Seguindo-se por mais uma a duas horas observou-se a formação de um precipitado marrom e a solução apresentou coloração azul mais fraca.

A cinética de troca rápida da cor inicial foi estudada usando o instrumento fluxo detido. Para determinar o modelo cinético do processo de oxidação, a varredura espectral foi analisada através de programa Global<sup>(58)</sup>. O programa Global consiste em acompanhar a variação de absorvância em função do tempo para comprimentos de onda específicos, previamente definidos. Estes dados permitem mostrar os espectros eletrônicos de absorvância *versus* comprimento de onda e estimar os valores das constantes de velocidade, bem como acompanhar as espécies absorventes no sistema reacional. A Figura 11(a) mostra espectros eletrônicos de 750 a 380 nm.

Um ajuste satisfatório das constantes foi obtido usando duas exponenciais consecutivas, que conduzem à formação dos espectros dos intermediários B e C que são mostrados na Figura 11(b) e na Figura 12. A formação dos dois intermediários são de primeira ordem, porque as constantes de velocidade observadas são independentes da concentração de FeL<sup>+2</sup>.

A partir da varredura espectral verificou-se o comprimento de onda em que foi registrada a maior variação de absorvância, e selecionou-se o comprimento de onda para a realização dos estudos cinéticos.

A Figura 13 mostra a curva cinética com excesso de complexo FeL<sup>+2</sup> numa reação que ocorre em 200 segundos, aparecendo uma única etapa. A Figura 14 mostra a curva cinética com excesso de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aparecendo duas etapas, a primeira em 10 segundos e a segunda em 100 segundos.

Os valores de  $k_{1obs}$  e  $k_{2obs}$ , obtidos da média de 5 a 10 experimentos são mostrados na Tabela 1. Estes valores são apresentados em função da concentração de oxidante sob condições de pseudo-primeira ordem.

As Figuras 15 e 16 mostram os gráficos de  $k_{obs}$  *versus* concentração de oxidante, onde através do coeficiente angular obtém-se as constantes de velocidades:  $k_1 = 3,73 \pm 0,18 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $k_2 = 0,832 \pm 0,036 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivamente.

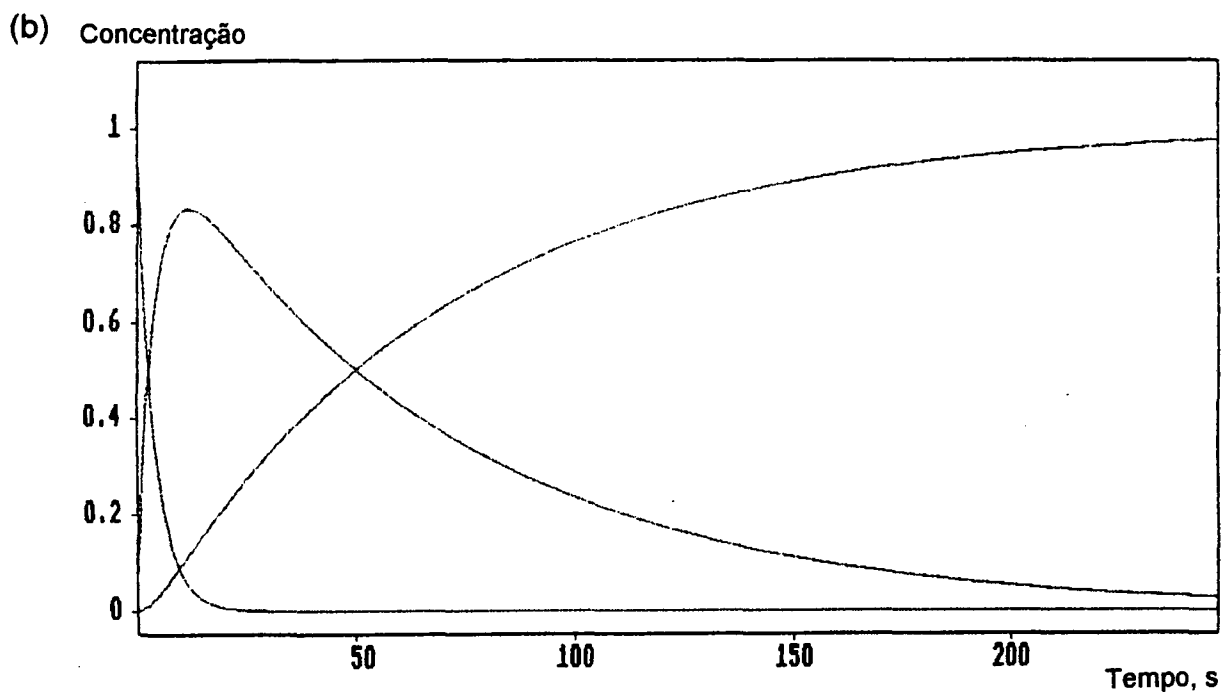
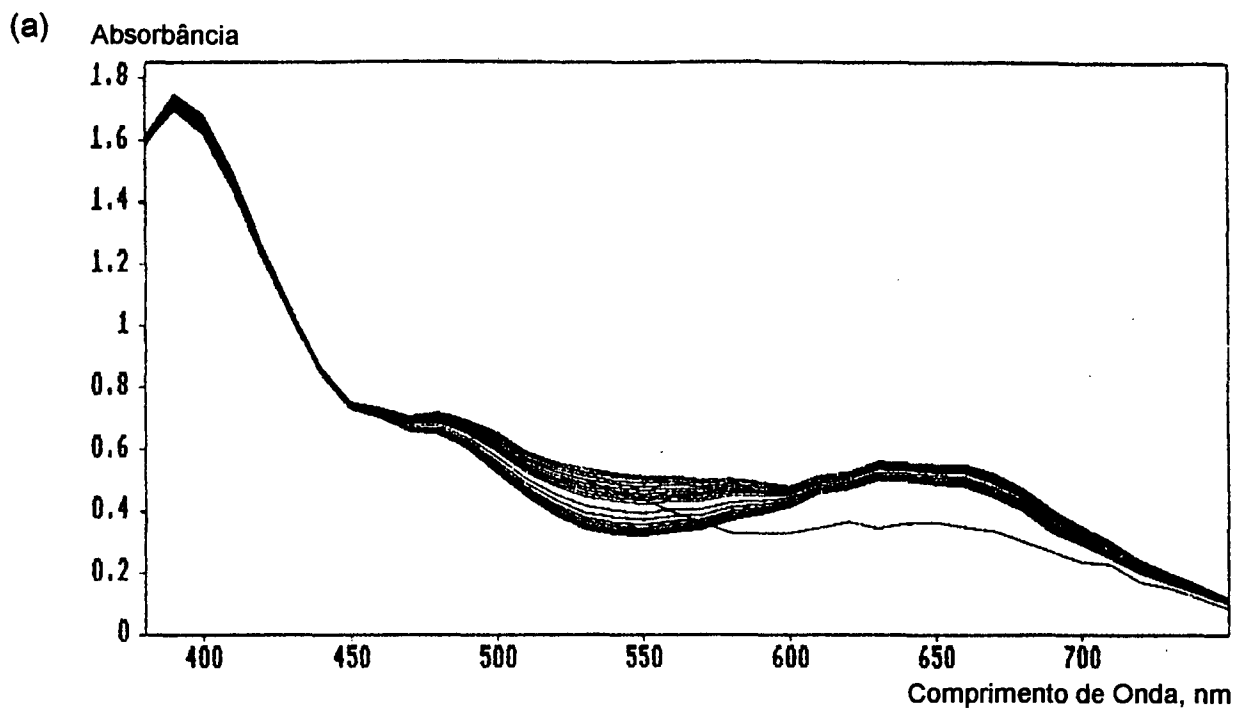


Figura 11: (a) Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm do  $\{\text{Fe}([\text{14}]anoN_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $0,1413\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 50-200 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ . (b) Curvas das espécies formadas.

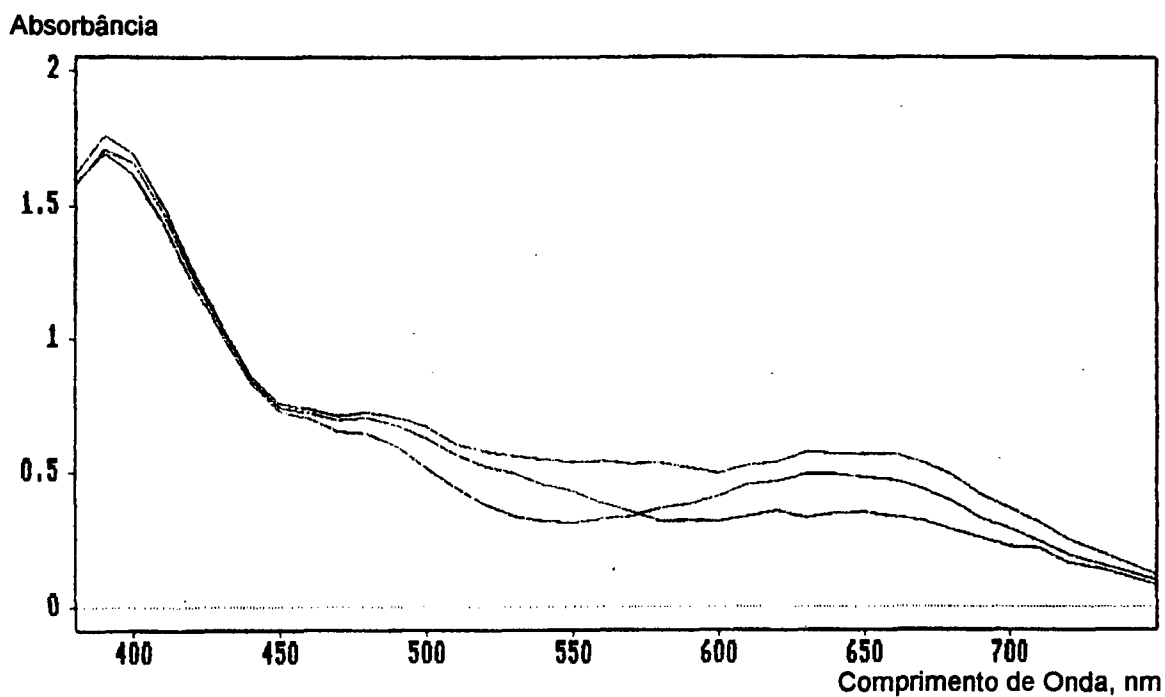


Figura 12: Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm, mostrando os intermediários formados na reação do  $\{\text{Fe}([\text{14}]ano\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $0,1413\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 50-200 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ .

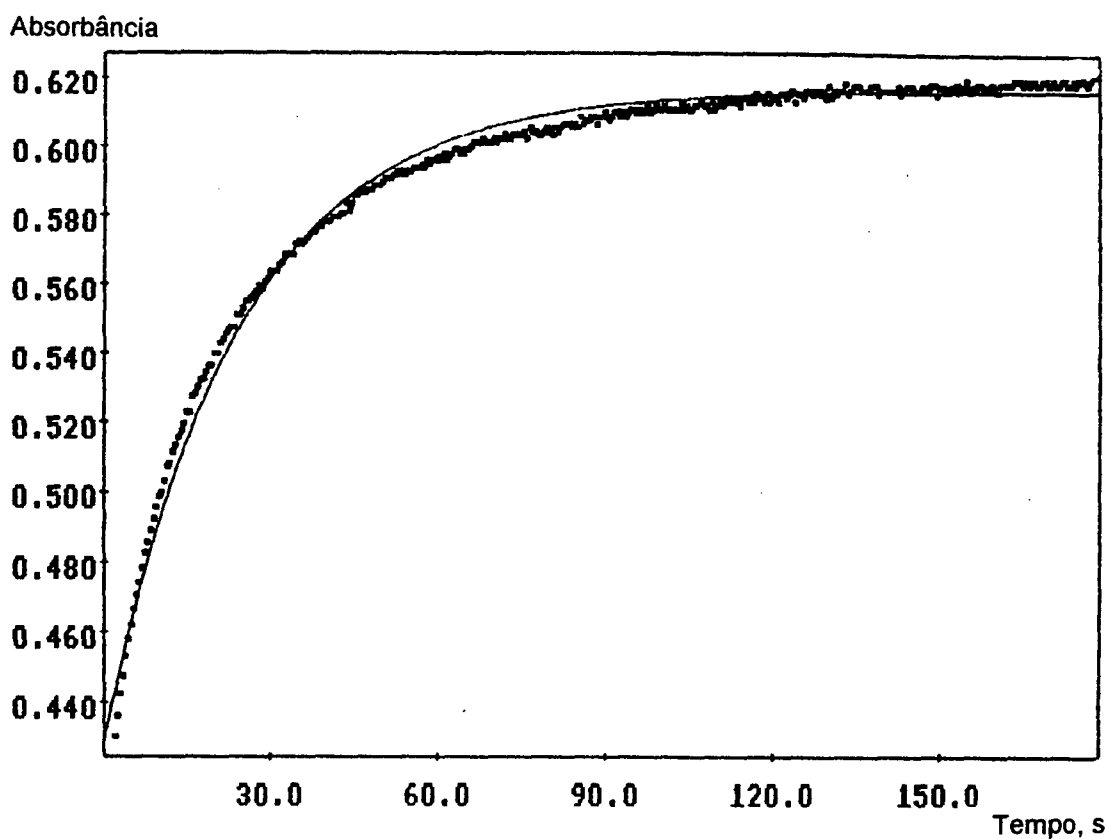


Figura 13: Curva de absorvância *versus* tempo com excesso do complexo,  $\{\text{Fe}([\text{14}]anoN_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $1,14 \times 10^{-3}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $3,5 \times 10^{-4}\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 200 segundos. Comprimento de onda de 540 nm.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $l=0,050\text{M}$ .

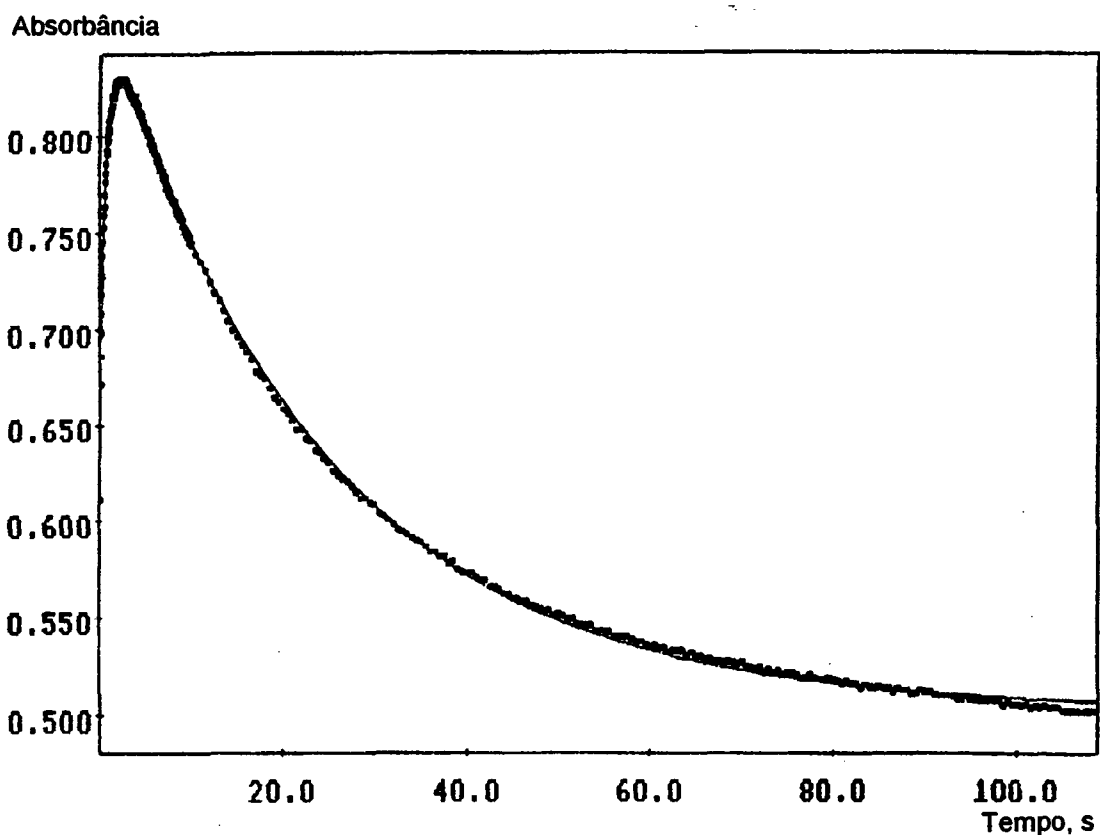


Figura 14: Curva de absorbância *versus* tempo com excesso de oxidante,  $[H_2O_2]$  0,3082M e  $\{Fe([14]anoN_4)(CH_3CN)_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}M$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 10-100 segundos. Comprimento de onda de 540 nm.  $T=25^{\circ}C$ .  $l=0,050M$ .



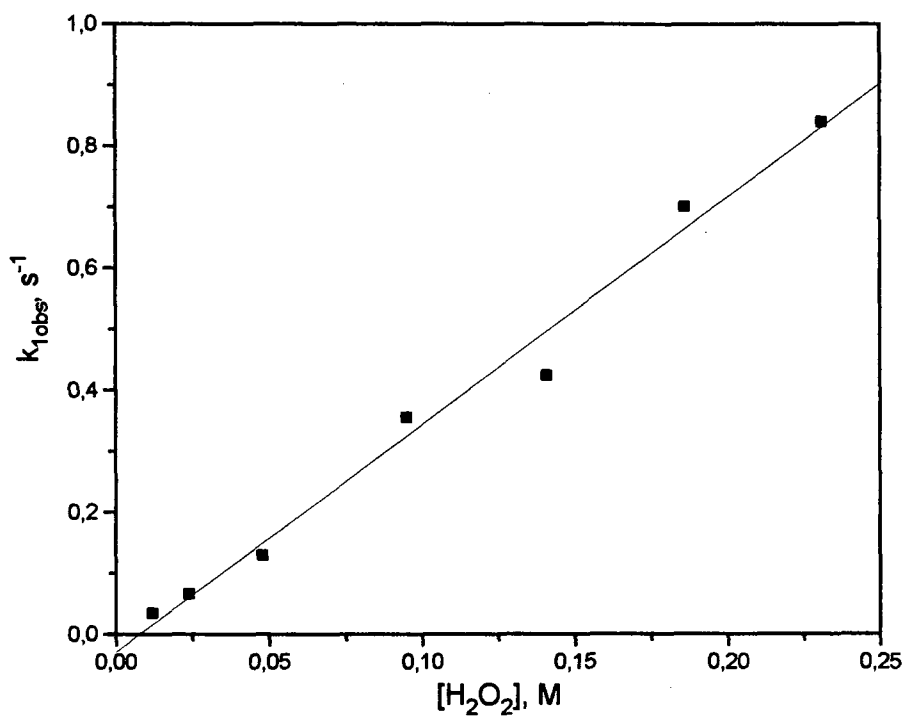


Figura 15: Valores de  $k_{1obs}$  versus a concentração de oxidante  $H_2O_2$ .

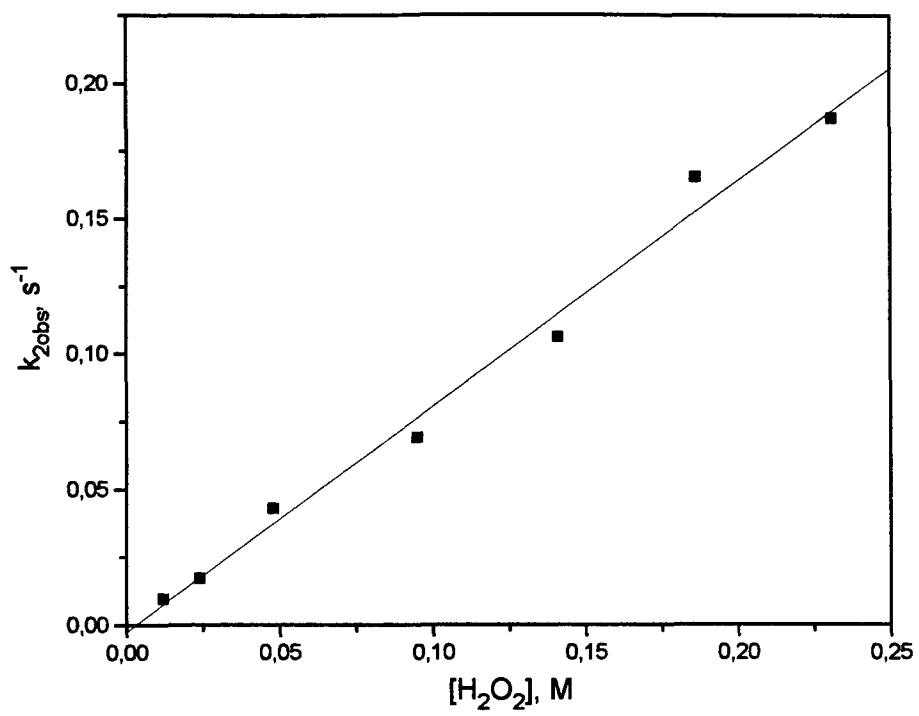


Figura 16: Valores de  $k_{2obs}$  versus a concentração de oxidante  $H_2O_2$ .

As constantes são de segunda ordem por que variam linearmente com a concentração do oxidante.

A Figura 17 mostra a curva cinética lenta da conversão do intermediário para o produto final, usando um excesso de oxidante, e termina em aproximadamente 10 horas. Os valores de  $k_{3obs}$  são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 :  $k_{obs}$  para a reação de oxidação de  $[FeL^{+2}] 5,0 \times 10^{-4} M$  em presença de  $H_2O_2$

$[H_2O_2]$ molar	$k_{1obs}, s^{-1}$	$k_{2obs}, s^{-1}$	$k_{3obs}, s^{-1}$
0,012	0,034	$0,95 \times 10^{-2}$	-----
0,024	0,066	$1,70 \times 10^{-2}$	-----
0,048	0,129	$4,30 \times 10^{-2}$	$3,44 \times 10^{-4}$
0,095	0,355	$6,91 \times 10^{-2}$	$4,85 \times 10^{-4}$
0,141	0,424	$10,61 \times 10^{-2}$	$5,93 \times 10^{-4}$
0,186	0,700	$16,50 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-4}$
0,231	0,840	$18,70 \times 10^{-2}$	$8,42 \times 10^{-4}$

A Figura 18 mostra o gráfico de  $k_{3obs}$  versus a concentração do oxidante, e neste caso, a dependência com a concentração de  $H_2O_2$  é representada pela Equação (29), com constante de velocidade :  $k_3 = (2,72 \pm 0,05) \times 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$  e  $k_4 = (2,18 \pm 0,09) \times 10^{-4} s^{-1}$ .

$$k_{3obs} = k_3 [H_2O_2] + k_4 \quad (29)$$

A Equação (29) sugere a existência de um caminho de duas reações paralelas que podem resultar um mesmo produto ou produtos diferentes. O caminho da segunda ordem torna-se mais importante quando a concentração de  $H_2O_2$  aumenta. Este efeito também é paralelo com aumento da amostra de precipitado, o que sugere que  $k_3$  corresponde à formação de um produto insolúvel. Ao contrário, o precipitado não é observado em baixas concentrações

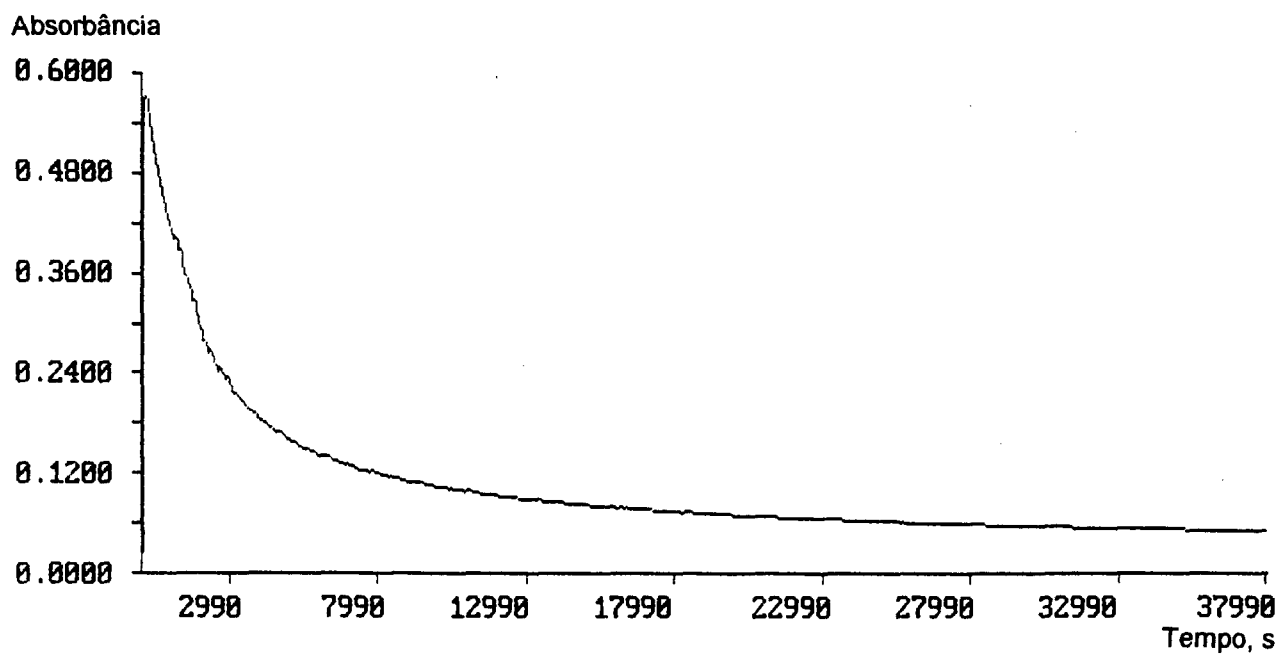


Figura 17: Curva de absorbância *versus* tempo com excesso de oxidante,  $[H_2O_2]$   $4,22 \times 10^{-2} M$  e  $\{Fe([14]anoN_4)(CH_3CN)_2\}^{+2}$   $2,0 \times 10^{-3} M$  em acetonitrila. Comprimento de onda de 650 nm.  $T=25^\circ C$ .  $l=0,050 M$ .

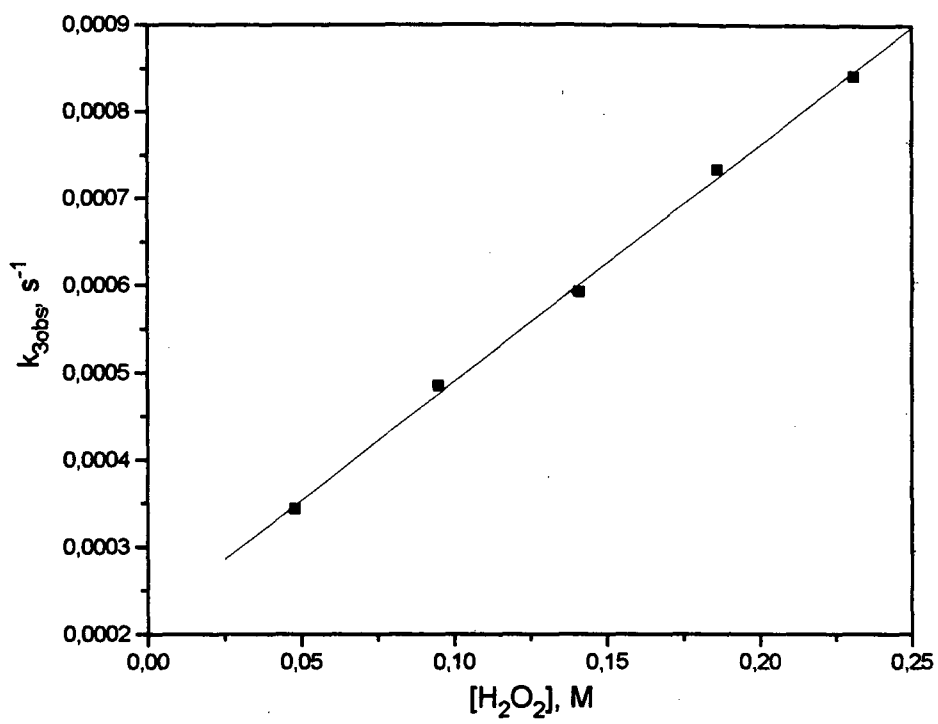
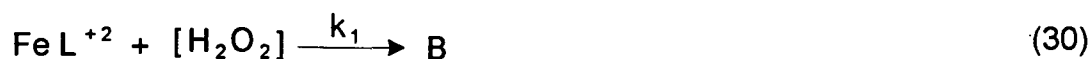


Figura 18: Valores de  $k_{3obs}$  versus a concentração de oxidante  $H_2O_2$ .

de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a reação ocorre principalmente através de um caminho de primeira ordem  $k_4$ .

Assim, os dados cinéticos para a reação de  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetonitrila podem ser interpretados através do mecanismo mostrado nas Equações (30) à (33), onde B e C representam os intermediários, e D e E, os produtos finais da reação.



Em concordância com a interpretação dos dados cinéticos, a primeira etapa conduz à formação do intermediário B usando, um excesso de  $\text{FeL}^{+2}$  em relação a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As Figura 19 e 20 mostram os espectros eletrônicos. A formação do intermediário B e os resultados obtidos para a constante de velocidade,  $k_1 = 3,57 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Estes resultados são mostrados na Tabela 2 e observa-se que estão em excelente acordo com os valores obtidos para os experimentos com excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabela 2 :  $k_{\text{obs}}$  para a reação de  $[\text{H}_2\text{O}_2] 3,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  com  $\text{FeL}^{+2}$ .

$[\text{FeL}^{+2}]$ molar	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
$0,75 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$
$1,14 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-3}$
$1,33 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$

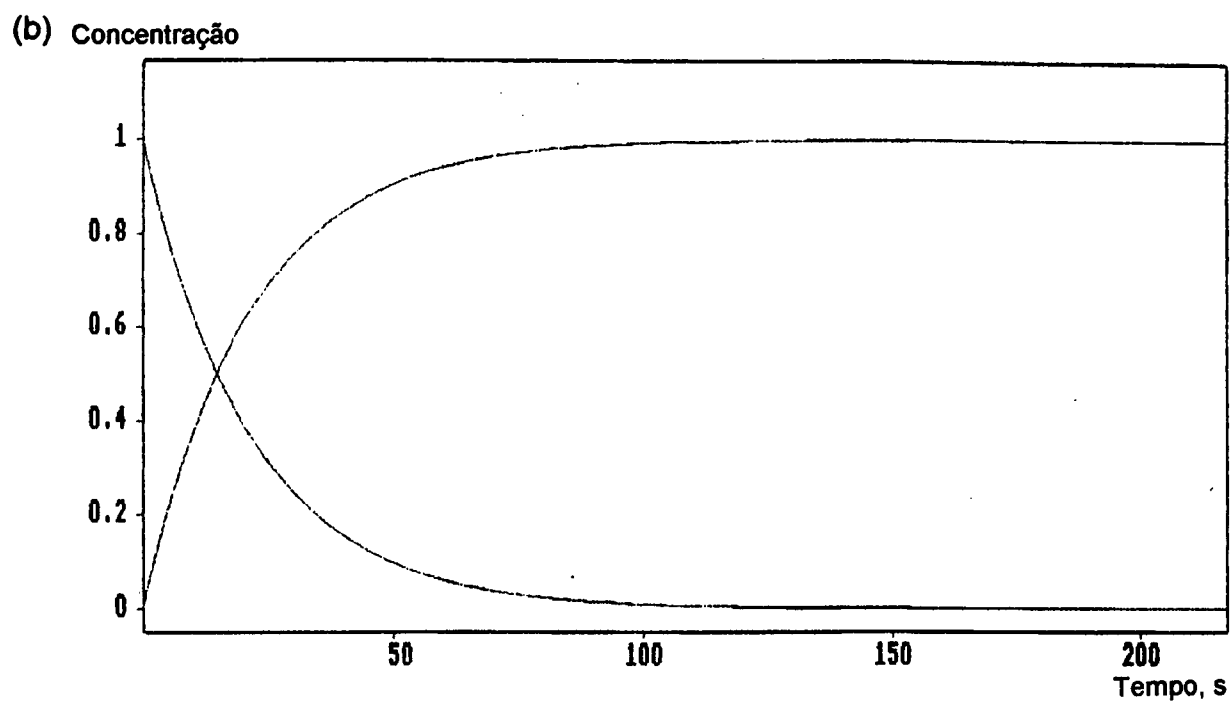
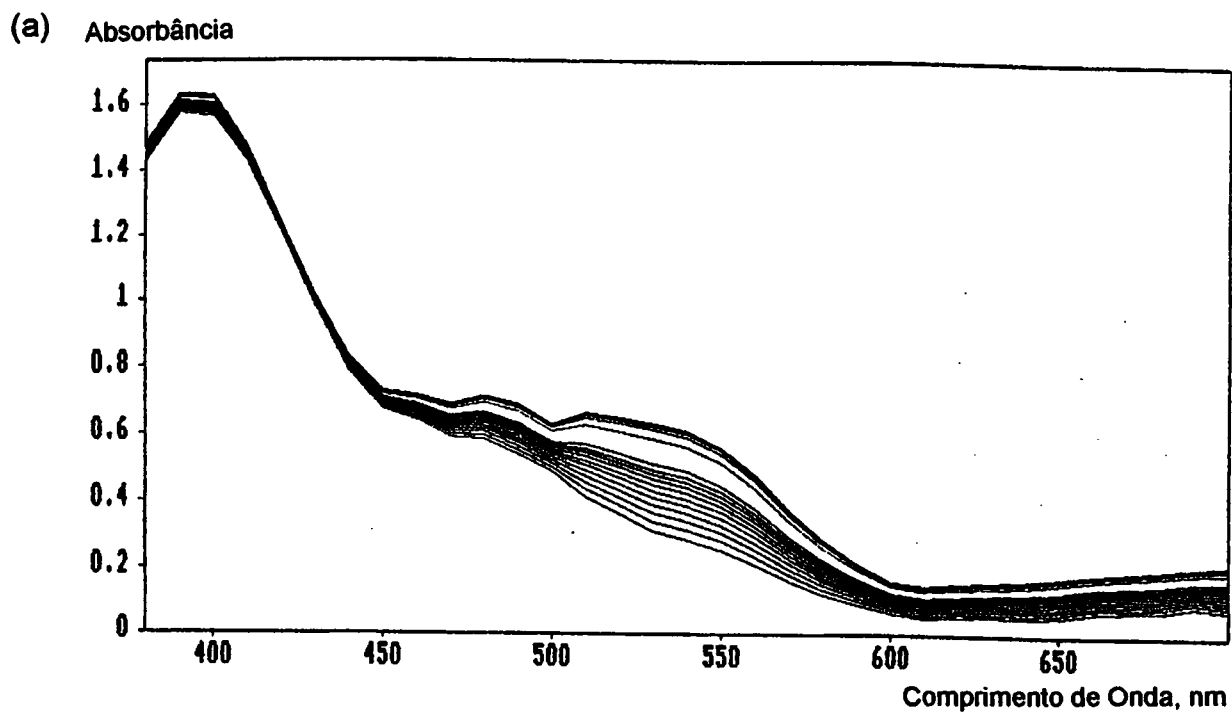


Figura 19: (a) Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm do  $\{\text{Fe}([\text{14}]\text{anoN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $3,5 \times 10^{-4}\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-200 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ . (b) Curva da espécie formada.

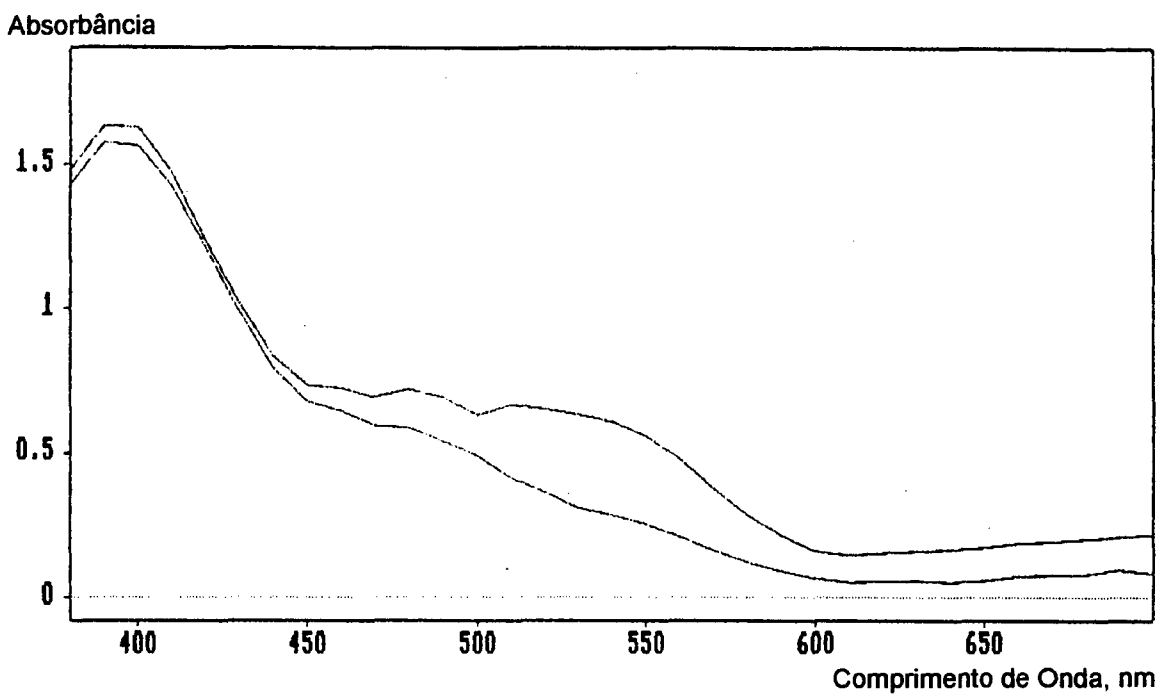


Figura 20: Espectros eletrônicos de 750 a 380 nm, mostrando o intermediário formado na reação de  $\{\text{Fe}([\text{14}]ano\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $3,5 \times 10^{-4}\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-200 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ .



Experimentos usando H<sub>2</sub>O, ao invés de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%(v/v), não mostraram variações espectrais significativas, o que sugere que FeL<sup>+2</sup> não reage em extensão apreciável com H<sub>2</sub>O. Contudo, como soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usadas neste trabalho foram preparadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%(v/v), existe uma possibilidade que alguma das etapas cinéticas, observadas para o processo de oxidação, corresponda a reação com H<sub>2</sub>O e não de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para a verificação desta possibilidade, alguns experimentos foram conduzidos com concentração fixa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e adicionando-se diferentes volumes de H<sub>2</sub>O, sendo que a concentração total considera a massa de H<sub>2</sub>O adicionada juntamente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados são mostrados na Tabela 3. As constantes de velocidade k<sub>1obs</sub>, k<sub>2obs</sub> e k<sub>3obs</sub> não variaram com a concentração de H<sub>2</sub>O. Supomos assim que o mecanismo proposto nas Equações (30) à (33) são coerentes. Entretanto, a participação da H<sub>2</sub>O em alguma das etapas cinéticas não pode ser completamente desprezada, porque a ausência da concentração de H<sub>2</sub>O na equação cinética pode ser devido ao fato de não se considerar a concentração de H<sub>2</sub>O na equação cinética de velocidade sob condições experimentais (grande excesso de H<sub>2</sub>O com relação a FeL<sup>+2</sup>).

Tabela 3: k<sub>obs</sub> para a reação de oxidação do [FeL<sup>+2</sup>] 5,0 x 10<sup>-4</sup> M em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] molar	[H <sub>2</sub> O] molar	k <sub>1obs</sub> , s <sup>-1</sup>	k <sub>2obs</sub> , s <sup>-1</sup>	k <sub>3obs</sub> , s <sup>-1</sup>
0,186	1,56	0,700	0,165	7,34
0,186	2,11	0,694	0,201	----
0,186	3,78	0,703	0,172	----
0,186	7,11	0,682	0,183	----
0,141	1,28	0,424	0,106	5,93
0,141	1,71	----	----	6,64
0,141	3,38	----	----	5,93

### 3.1.2 CINÉTICA DA REAÇÃO COM tBuOOH

A reação do complexo  $\text{FeL}^{+2}$  com tBuOOH em acetonitrila mostra variações espectrais na escala de tempo do fluxo detido, entretanto, as variações de absorvância são muito pequenas comparadas com as observadas no caso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na Figura 21 mostramos a curva cinética com excesso de oxidante tBuOOH aparecendo duas etapas, a primeira em 20 segundos e a segunda em 500 segundos. Os valores de  $k_{\text{obs}}$  são mostrados na Tabela 4.

As Figuras 22 e 23 mostram gráficos de  $k_{\text{obs}}$  versus concentração de oxidante. Os dados cinéticos mostram que a oxidação inicia com a etapa de segunda ordem com velocidade similar a etapa inicial da reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cujos valores são  $k_1 = 2,16 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para o tBuOOH e  $3,73 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Contudo, o espectro do intermediário formado nesta etapa não mostra a banda a 540 nm observada para o intermediário B na reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A segunda etapa cinética, com constante de velocidade  $k_{2\text{obs}}$ , varia linearmente com a concentração de tBuOOH, sendo  $0,21 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Outra pequena variação de absorvância a tempos longos é observada, mas mostra uma cinética irreproduzível.

Tabela 4 :  $k_{\text{obs}}$  para a reação de oxidação de  $[\text{FeL}^{+2}] 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  em presença de tBuOOH

[tBuOOH] molar	$k_{1\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$	$k_{2\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
0,018	0,036	$0,25 \times 10^{-2}$
0,036	0,102	$0,92 \times 10^{-2}$
0,072	0,138	$1,58 \times 10^{-2}$
0,106	0,196	$1,95 \times 10^{-2}$
0,140	0,325	$2,87 \times 10^{-2}$
0,174	0,427	$3,40 \times 10^{-2}$
0,207	0,414	$4,51 \times 10^{-2}$

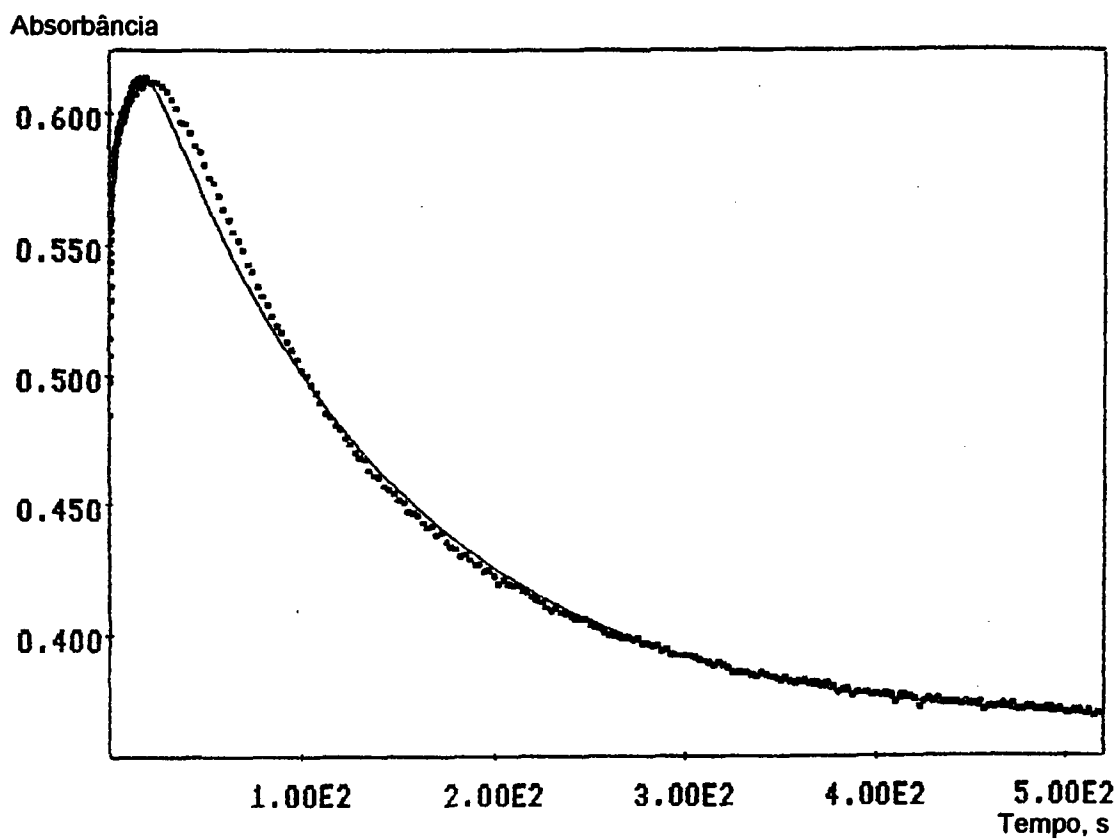


Figura 21: Curva de absorvância *versus* tempo com excesso do oxidante [tBuOOH] 0,1063M e  $\{\text{Fe}([\text{14}]anoN_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{+2}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 20-500 segundos. Comprimento de onda de 525 nm.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $l=0,050\text{M}$ .

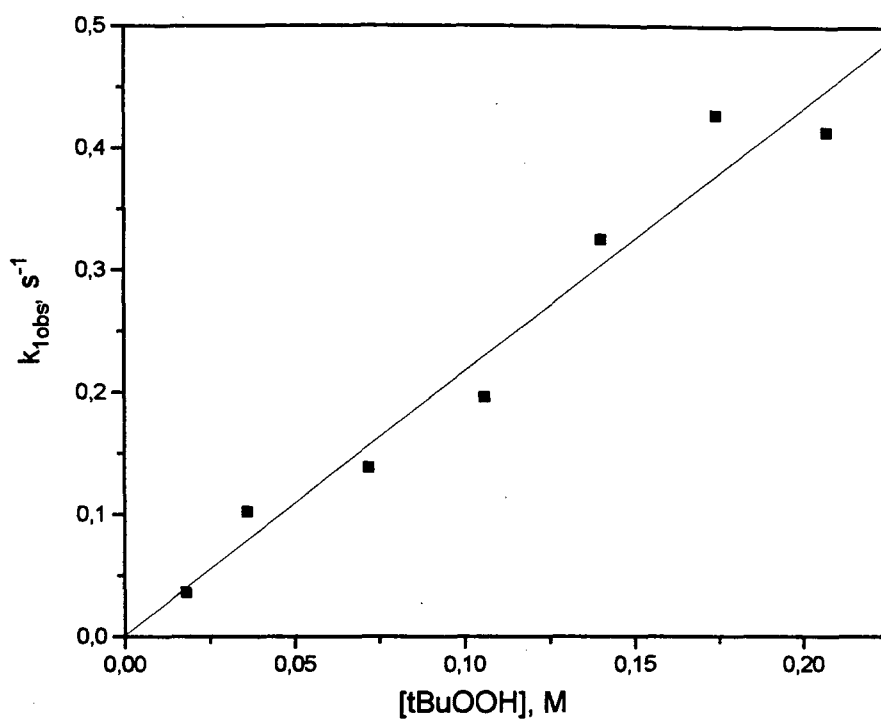


Figura 22: Valores de  $k_{1obs}$  versus a concentração de oxidante tBuOOH.

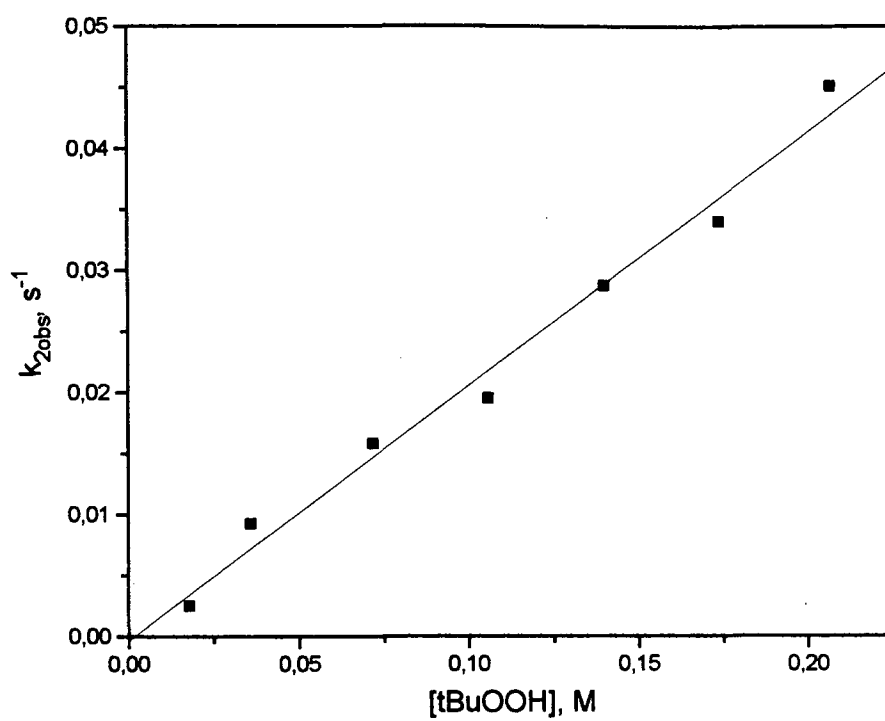


Figura 23: Valores de  $k_{2obs}$  versus a concentração de oxidante tBuOOH.

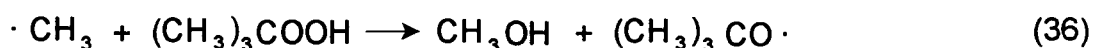
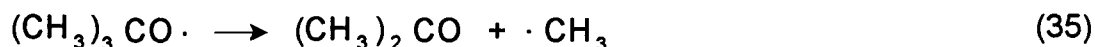
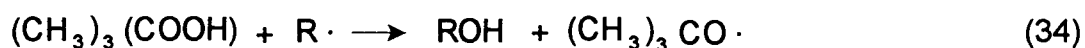
Interessante que a adição de H<sub>2</sub>O não apresentou variação dos valores das constantes de velocidade para a reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas o resultado na cinética de reação com tBuOOH, que são mostrados na Tabela 5, parece sugerir que radicais ·OH podem representar um papel significativo nesta reação.

Tabela 5 :  $k_{obs}$  para a reação de oxidação do [FeL<sup>+2</sup>] 5,0x10<sup>-4</sup> M em presença de tBuOOH e H<sub>2</sub>O.

[tBuOOH] molar	[H <sub>2</sub> O]	$k_{1obs}, s^{-1}$	$k_{2obs}, s^{-1}$
0,072	0,08	0,138	0,016
0,072	0,36	0,06	a
0,072	0,64	0,08	a
0,072	1,46	0,06	a

a - Valores de  $k_{obs}$  não são reproduzíveis na informação do fluxo detido.

Provavelmente a variação espectral que conduz a estes valores de  $k_{1obs}$  e  $k_{2obs}$  correspondem a processos muito similares aos observados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ainda que algumas destas espécies formadas podem ter liberado o radical livre R·, o que induz a decomposição do tBuOOH através do processo<sup>(2,59)</sup>:

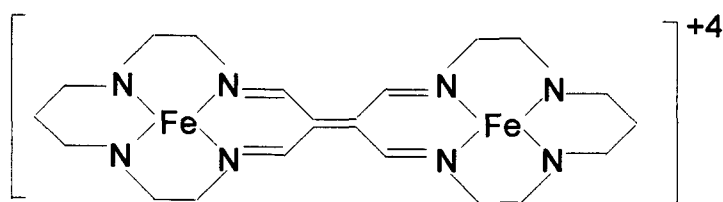


Participação da água neste processo de radicais terá contribuição para a decomposição do tBuOOH e resulta no decréscimo da constante de velocidade para estas reações com FeL<sup>+2</sup>.

### 3.1.3 REAÇÕES COM O<sub>2</sub>

Oxidação de FeL<sup>+2</sup> com O<sub>2</sub> em acetonitrila é muito mais lenta que a reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A Figura 8 mostra que na presença do oxidante O<sub>2</sub> há formação de uma banda de absorção em 874 nm muito intensa, que recentemente Spreer e colaboradores<sup>(60,62,63)</sup> propõem uma estrutura de complexo binuclear de Ferro(II) resultante da oxidação de ferro-ciclano formando o complexo [Fe<sub>2</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, que apresenta a seguinte estrutura:



A formação do complexo binuclear de FeL<sup>+2</sup> ocorre pela ligação oxidativa de duas moléculas de ciclano parcialmente oxidadas<sup>(59,63)</sup>. A formação deste complexo é lenta durante varias horas a 25<sup>o</sup>C e ocorre com cinética irreproduzível. Supõe-se um mecanismo de radicais livres, similar ao proposto na dehidrogenação oxidativa do complexo com ciclano<sup>(61)</sup> e outros poliazamacrocíclicos<sup>(59-62)</sup>.

Uma cinética muito diferente para a oxidação de FeL<sup>+2</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação a O<sub>2</sub> e a ausência da espécie binuclear, constitui uma forte evidência no sentido que a espécie não participa na catálise da epoxidação. Também a escala de tempo é muito maior do que a utilizada por Valentine e colaboradores<sup>(35)</sup> na atividade catalítica. Assim descarta-se a participação desta espécie binuclear na epoxidação catalítica com FeL<sup>+2</sup> do cicloexeno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Busch e colaboradores<sup>(64,65)</sup> relataram que à temperaturas ambiente, os complexos de O<sub>2</sub> são instáveis, rapidamente produzindo espécies com ferro (III), sendo proposto o uso de temperaturas abaixo de -35<sup>o</sup>C onde não é observada a oxidação irreversível para ferro (III).

## 3.2 ATIVIDADE CATALÍTICA

Uma vez conhecida a cinética de oxidação do complexo ferro-ciclano, cujo mecanismo evidenciou a formação de intermediários, é importante avaliar a função dos intermediários no processo de oxidação na catálise do cicloexeno,  $C_6H_{10}$ .

### 3.2.1 CATÁLISE DE EPOXIDAÇÃO DO CICLOEXENO

Valentine e colaboradores<sup>(2,35)</sup> descreveram que  $FeL^{+2}$  catalisa a oxidação seletiva do cicloexeno na presença de  $H_2O_2$  para a epoxidação. A substituição de  $H_2O_2$  por  $tBuOOH$  produz somente quantidades pequenas do produto alílico e traços do epóxido. Estas observações são concordantes com nossos resultados de experimentos com Ressonância Nuclear Magnética (RMN) do  $^{13}C$  ( Espectros obtidos em um equipamento Varian Unity 400 - UCA). A adição de  $tBuOOH$  numa solução de  $FeL^{+2}$  em acetonitrila deuterada ( $CD_3CN$ ), contendo um excesso de cicloexeno, causa pouca variação no espectro, e sinais dos produtos de oxidação são muito fracos para permitir uma interpretação razoável. Por outro lado, como mostrado na Figura 24, a adição de  $H_2O_2$  resulta na formação de amostras detectáveis de óxido de cicloexeno com sinais em 20,2; 25,1 e 53,2 ppm. Entretanto, o principal produto de oxidação nestes experimentos é o trans-1,2-cicloexanodiol com sinais em 25,3; 34,5 e 75,6 ppm, o qual pode ser formado com a hidrólise ácida do epóxido<sup>(66)</sup>. Outros experimentos, como mostrado na Figura 25, usando uma amostra de óxido de cicloexeno comercial foram realizadas para confirmar as interpretações prévias dos sinais e para mostrar que a adição de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) converte o epóxido para o trans-diol. Estas hidrólises são lentas e requerem muitas horas para completar-se, mesmo na presença de altas concentrações de  $HNO_3$ . Como os experimentos de RMN requerem um tempo de aquisição dos dados de  $^{13}C$  de 3-4 horas no acompanhamento da oxidação catalítica, há tempo suficiente para a hidrólise parcial do epóxido. Portanto, sinais dos compostos óxido de cicloexeno e trans-1,2-cicloexanodiol são detectados. Estudos catalíticos<sup>(2,35)</sup> anteriores usando



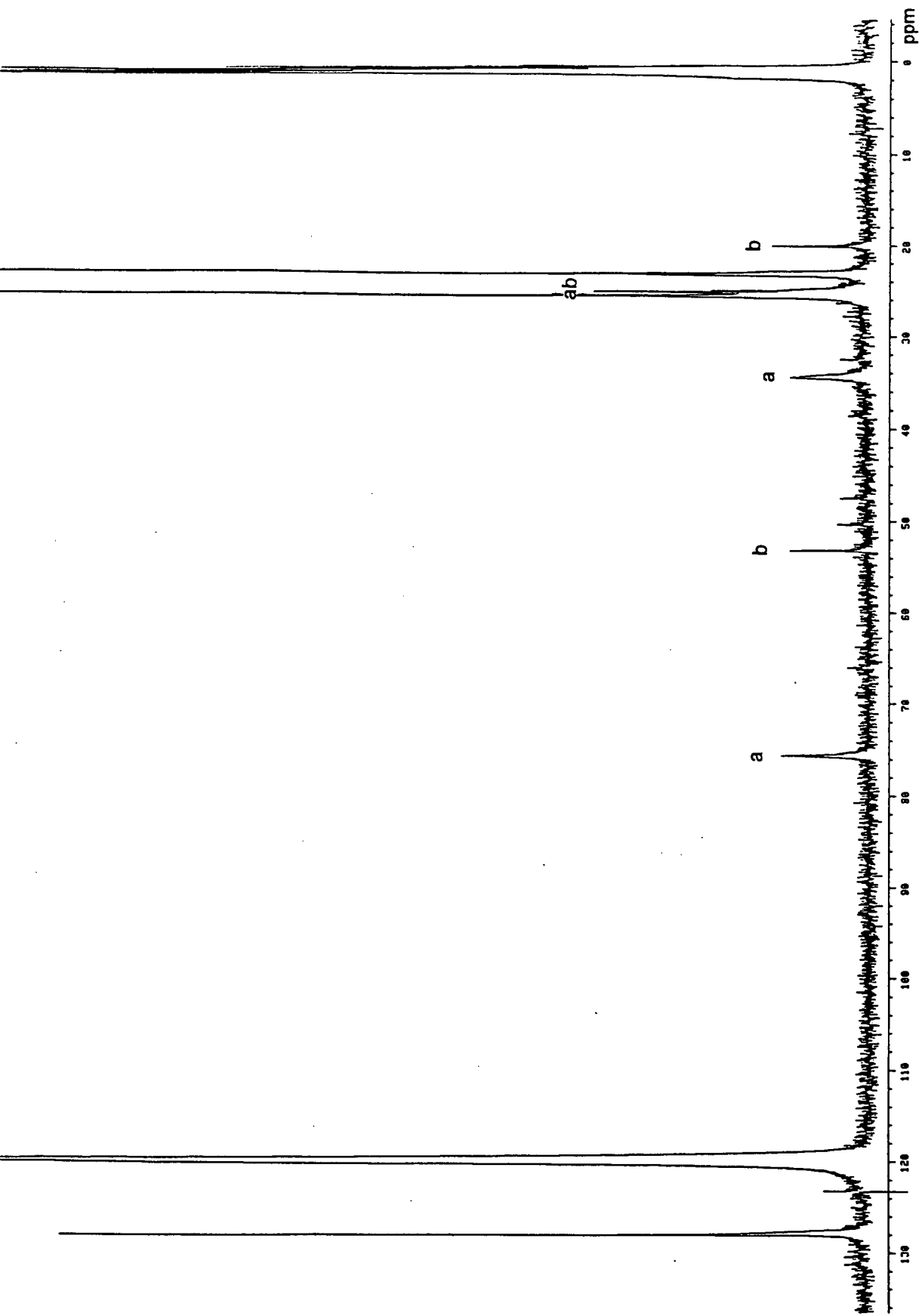


Figura 24: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  dos produtos da oxidação do cicloexeno com  $\text{FeL}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (a) Trans-1,2-cicloexanodiol e (b) Óxido do cicloexeno.

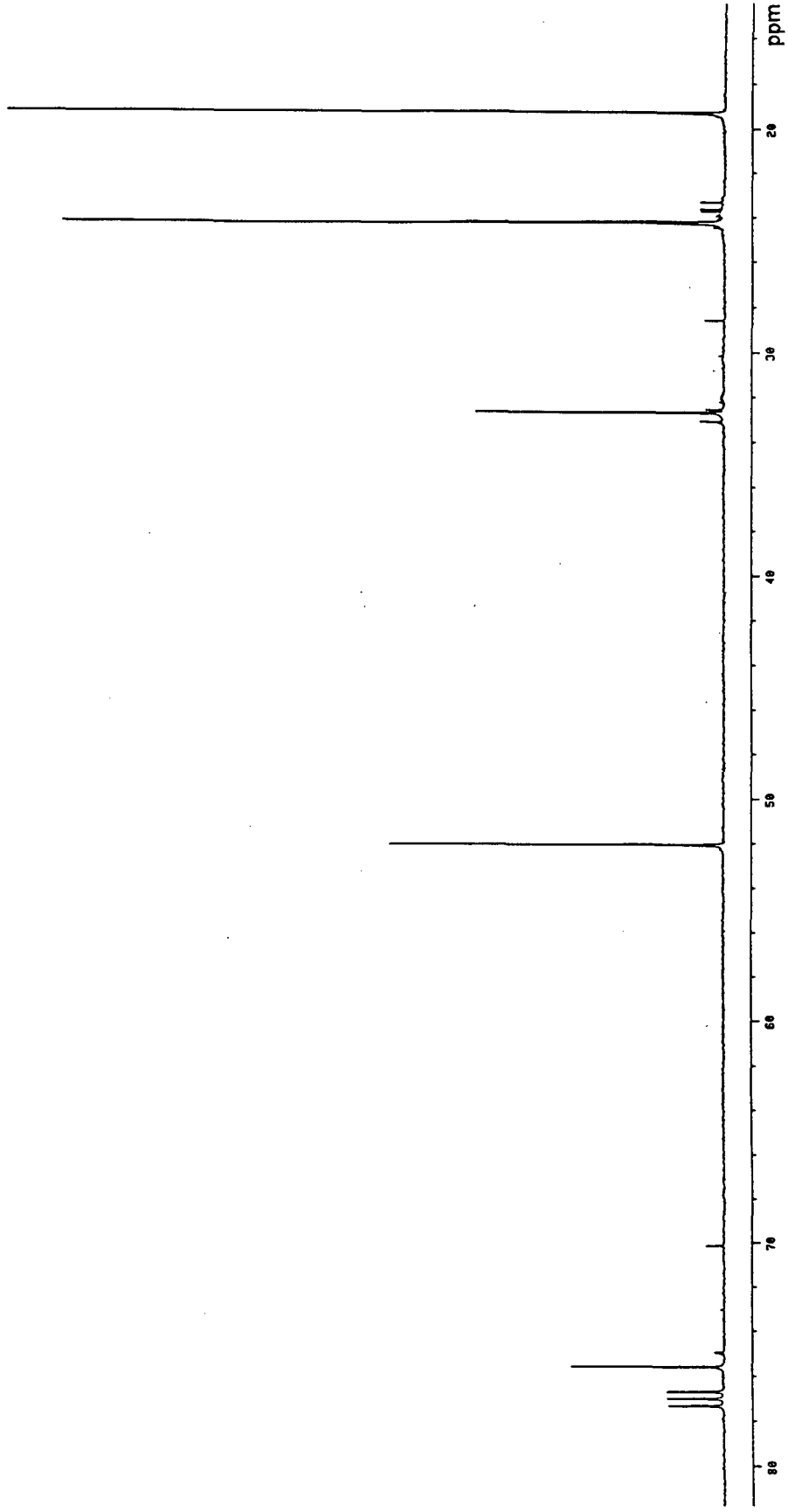
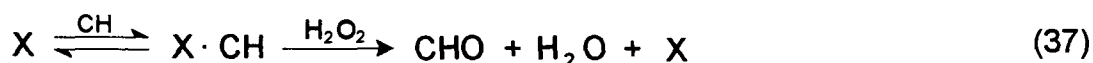


Figura 25: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do óxido de cicloexeno com adição de  $\text{HNO}_3$ .

Cromatografia Gasosa (GC) com um tempo de reação de 8 minutos, não apresentou sinais característicos da amostra de trans-1,2-cicloexanodiol devido provavelmente à pequena quantidade formada nestas condições. Assim, nossos resultados de RMN confirmam observações prévias feitas por Valentine e colaboradores, embora eles também sugerem que prótons podem ser liberados na oxidação catalítica do cicloexeno com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeL}^{+2}$ . Estes prótons são provavelmente responsáveis pela conversão do epóxido para o composto trans-diol.

O acompanhamento da reação de  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de cicloexeno, através do instrumento de fluxo detido, mostram curvas na Figura 26 onde a variação da absorbância em 540 nm torna-se menor e mais lenta quando se aumenta a concentração de cicloexeno. Observações análogas foram verificadas para as curvas à 630 nm. Outros experimentos mostraram que  $\text{FeL}^{+2}$  não reage com cicloexeno durante o tempo requerido para a oxidação do complexo de ferro com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Somente, a modificação do perfil cinético na presença de cicloexeno deve estar relacionada com a epoxidação e pode ser usado para obter informações sobre o mecanismo do processo catalítico. O fato da oxidação de  $\text{FeL}^{+2}$  envolver muitas espécies leva a muitas possibilidades de mecanismos de catálise. Contudo, o efeito nos caminhos cinéticos de todos os mecanismos possíveis devem ser diferentes e a habilidade para reproduzir curvas experimentais como na Figura 26 pode ser usado como um teste para a validade.

A análise das curvas mostram dois tipos de mecanismos para a reação catalisada. O primeiro tipo consiste numa reação seqüencial com cicloexeno (CH) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  de uma das espécies resultante da oxidação de  $\text{FeL}^{+2}$ . Por exemplo a Equação (37) onde CHO representa óxido de cicloexeno e X pode ser os intermediários B e C representados nas Equações (30) e (31).



O segundo tipo de mecanismo considerado envolve duas das espécies nas Equações (30) à (33). Uma destas espécies atua como um doador de

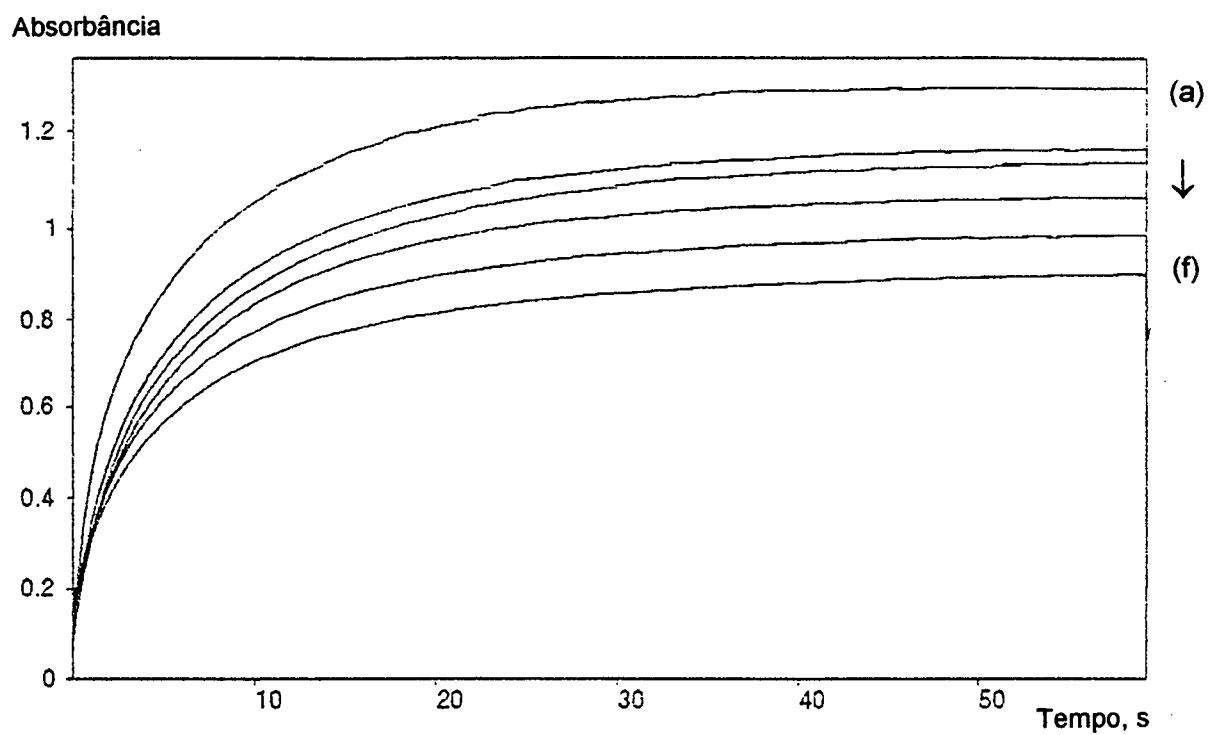


Figura 26: Curvas de absorbância *versus* tempo à 540 nm para a reação do  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de cicloexeno.  $[\text{FeL}^{+2}]$   $3,0 \times 10^{-3}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  0,11M. Concentração de cicloexeno: (a) 0,049M; (b) 0,109M; (c) 0,253M; (d) 0,495M; (e) 0,899M e (f) 1,267M.

oxigênio, dando o epóxido com regeneração do intermediário anterior na oxidação de  $\text{FeL}^{+2}$ . Um exemplo para este tipo de mecanismo é dado na Equação (38).



Considerando todas as possibilidades, a adição das Equações (30) à (33) nas etapas da reação, que permitem a oxidação catalítica do cicloexeno, conduz a um sistema complexo de equações diferenciais, as quais são dificilmente resolvidas analiticamente. Um programa computacional usando integração numérica<sup>(67)</sup> foi utilizado para obter valores refinados para os parâmetros desconhecidos do mecanismo testado. Com o objetivo de reduzir o número de parâmetros para serem refinados, constantes de velocidades e absorvidades molares das espécies nas Equações (30) à (33) são fixadas nos valores obtidos na ausência de cicloexeno.

A maior parte dos mecanismos foram incapazes até mesmo de reproduzirem a forma das curvas na Figura 27, e somente um deles conduz a um ajuste satisfatório dos dados experimentais. Este mecanismo envolve transfência de oxigênio para a ligação CH do intermediário B originando o epóxido e o complexo de partida, Equação (38). Os valores obtidos para  $k_{\text{cat}}$  estão incluídos na Tabela 6 e a Figura 27 ilustra a qualidade do ajuste para duas destas curvas. É importante considerar que estes ajustes foram obtidos refinando somente um parâmetro ( $k_{\text{cat}}$ ), sendo os parâmetros satisfatórios em amplas variações de concentração de CH. O valor médio de  $k_{\text{cat}}$  é  $3,2 \pm 2,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $3,9 \pm 2,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para dados em 540 nm e 630 nm, respectivamente. Contudo os valores da Tabela 6 mostram um decréscimo de  $k_{\text{cat}}$  quando aumenta a concentração de cicloexeno e sugere um comportamento de saturação para a cinética do processo, Equação (38). Modificação do modelo catalítico com as Equação (39) e (40) em lugar da Equação (38) resulta em problemas de convergência e valores mal definidos para  $k_{\text{cat}}$ ,  $K_e$  e a absorvidade molar de B-CH. Quando ajustes satisfatórios são obtidos, os resíduos são menores do que os obtidos através da Equação (38), aumentando de 1 para 3 o número de parâmetros refinados. A aplicação de

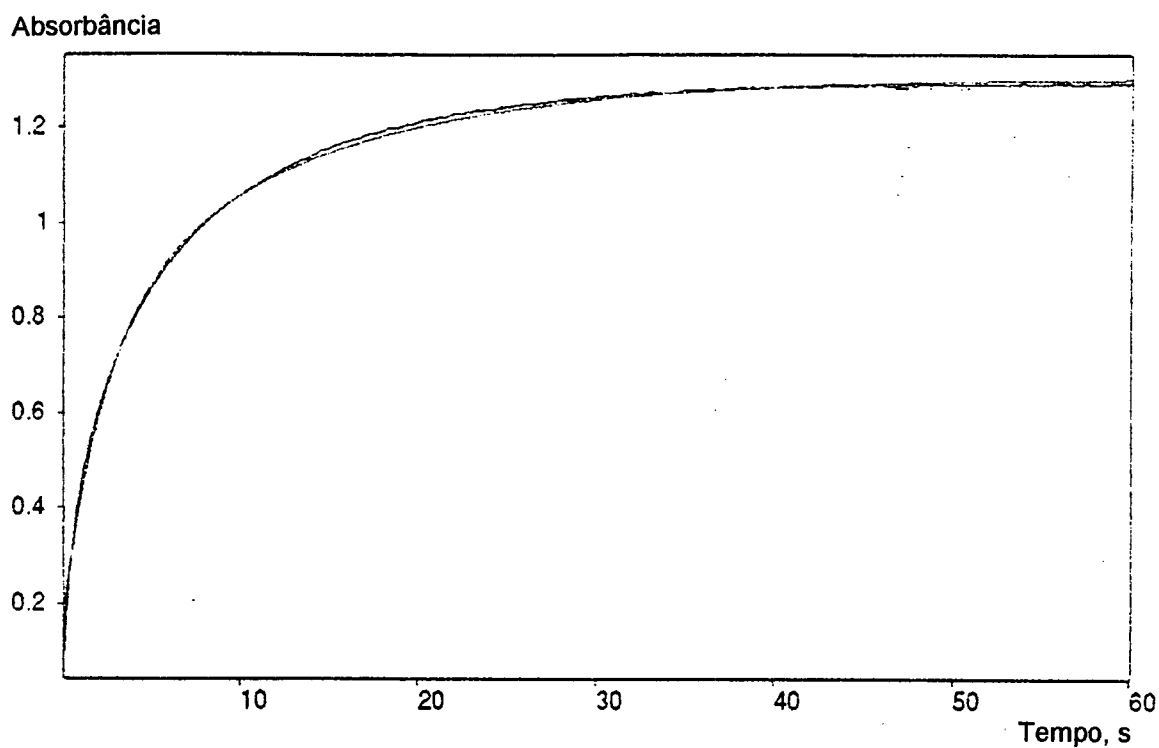


Figura 27: Curvas da simulação da absorbância *versus* tempo à 540 nm para a reação do  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença de cicloexeno. Concentração de cicloexeno: 0,049M e 0,109M.

critérios estatísticos<sup>(68)</sup> mostra que a expansão deste modelo não é justificado. Assim, uma conclusão razoável é que a epoxidação ocorre com uma constante de velocidade de segunda ordem aparente, cujo valor é  $3,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

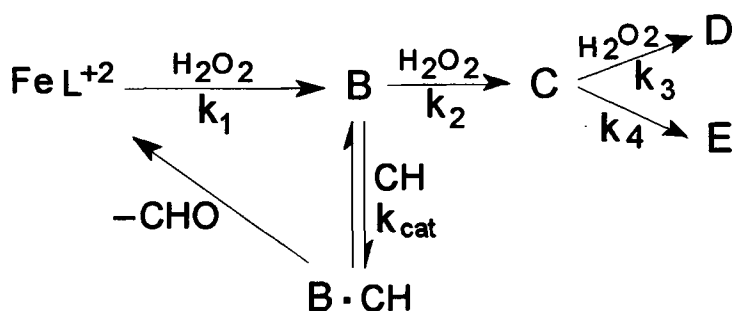


Tabela 6: Constantes de velocidade para a epoxidação do cicloexeno,  $[\text{FeL}^{+2}]$   $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $0,11 \text{ M}$

[CH] molar	$k_{\text{cat}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
	540 nm	630 nm
0,049	6,6	8,0
0,109	6,2	6,3
0,253	2,3	3,1
0,495	1,6	2,5
0,899	1,2	1,5
1,267	1,1	1,8

Os resultados cinéticos obtidos deste trabalho podem ser resumidos através do Esquema 3.

Esquema 3:



Reações de  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduzem a um intermediário B, o qual pode reagir com CH ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reações com CH conduzem à formação do epóxido e  $\text{FeL}^{+2}$ , o qual fecha o ciclo catalítico. Pelo contrário, reação de B com  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduz à formação de produtos da decomposição. Para cada conjunto de concentrações iniciais dos reagentes, os valores das constantes de velocidade no Esquema 3 podem ser usados para estimar a extensão relativa da catálise e decomposição, a quantidade de epóxido formado em função do tempo e o tempo de vida útil do catalisador, antes de ser convertido em espécie inativa. Sendo  $k_{\text{cat}} > k_2$  o processo catalítico será mais rápido do que a decomposição nos experimentos com um excesso de cicloexeno em relação a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conseqüentemente, sob estas condições, a maior parte do oxidante será consumido na epoxidação e somente uma fração do catalisador se decompõe.

Para testar o modelo cinético foram realizadas curvas da variação da concentração com o tempo nas condições experimentais utilizadas por Valentine e colaboradores.

Para Valentine:

$$C_{\text{FeL}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2 \text{M}$$

$$C_{\text{CH}} = 0,2 \text{M}$$

$$t = 8 \text{ min} = 480 \text{s}$$

$$\text{Resultado } [\text{CHO}] = 0,08 \text{M}$$

$$\text{Nosso Resultado } [\text{CHO}] = 0,017 \text{M}$$

Para Valentine:

$$C_{\text{FeL}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,08 \text{M}$$

$$C_{\text{CH}} = 0,2 \text{M}$$

$$t = 30 \text{ min} = 1800 \text{s}$$

$$\text{Resultado } [\text{CHO}] = 0,034 \text{M}$$

$$\text{Nosso Resultado } [\text{CHO}] = 0,072 \text{M}$$



Embora a concordância não esteja exata, a ordem de grandeza de nossos resultados coincide satisfatoriamente.

### 3.2.2 A NATUREZA DO OXIDANTE ATIVO E O PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO

Embora os resultados descritos anteriormente fornecem informações valiosas sobre o número de espécies formadas no sistema  $\text{FeL}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-CH}$  e suas funções na catálise e no processo de decomposição, nada pode ser concluído sobre a natureza destas espécies. Infelizmente, adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso na solução de  $\text{FeL}^{+2}$  em acetonitrila resulta em uma rápida formação de espécies paramagnéticas as quais não podem ser estudadas por RMN. O fato de  $\text{FeL}^{+2}$  converter-se nas espécies C, D e E durante o tempo menor que o exigido para adquirir o espectro de RMN, é razoável assumir que estas espécies formadas na decomposição são paramagnéticas. Em alguns experimentos, a oxidação foi interrompida em tempos diferentes com a adição de sulfito de sódio. Um grande excesso de EDTA (solução aquosa a  $\text{pH}=10$ ) foi então adicionado para complexar o íon metálico. Sob estas condições, cicloro e qualquer outro ligante formado no processo de oxidação não estará coordenado e poderá ser extraídos com clorofórmio. Espectros de RMN destas extrações são muito complicados e mostram que algumas transformações químicas ocorrem com a molécula de cicloro. Embora muitos experimentos tenham sido feitos em condições diferentes, nenhum dos espectros mostraram sinais característicos da molécula de cicloro. Por outro lado, a Figura 28 mostra singletes a 5,4 ppm e sobreposições de multipletes entre 1,7 ppm e 3,5 ppm foram observadas em espectro de RMN de prótons. O acoplamento múltiplo que ocorre entre estes sinais sugere uma mistura de espécies derivadas da dehidrogenação oxidativa a diferentes posições da molécula de cicloro. Por outro lado, um dos produtos finais da oxidação do  $\text{FeL}^{+2}$  precipita em solução de acetonitrila. Este sólido corresponde à espécie D do Esquema 3 e foi isolada e recristalizada em uma mistura de metanol e acetonitrila. Análise elementar revelou uma quantidade muito baixa de C,H,N, compatível, como D, sendo um sal orgânico de ferro (III).

Biomimetic oxidation studies. 5. Mechanistic aspects of alkane functionalization with Fe, Fe<sub>2</sub>O and Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub> complexes in the presence of hydrogen peroxide, *Inorg. Chem.* 30;15:3002(1991).

78. MÉNAGE, S., VINCENT, J.M., LAMBEAUX, C. and FONTECAVE, M.,  $\mu$ -Oxo-bridged diiron(III) complexes and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: monooxygenase- and catalase-like activities, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2081(1994).
79. MÉNAGE, S., WILKINSON, E.C., QUE JR,L. and FONTECAVE, M., Formation of an alkylperoxoiron (III) complex during oxidations catalyzed by  $\mu$ -oxodiiron (III) complexes, *Angew. Chem. Int.* 34;2:203(1995).
80. GUAJARDO, R.J. and MASCHARAK, P.K. Lipid peroxidation by synthetic analogues of iron bleomycin: Possible role of a low-spin {hydroperoxo} iron(III) intermediate in lipid peroxidation induced by bleomycin, *Inorg. Chem.* 34;4:802(1995).
81. KIM, J., LARKA, E., WILKINSON, E.C. and QUE JR,L., An alkylperoxoiron (III) intermediate and its role in the oxidation of aliphatic C-H bonds, *Angew. Chem. Int.* 34;18:2048(1995).

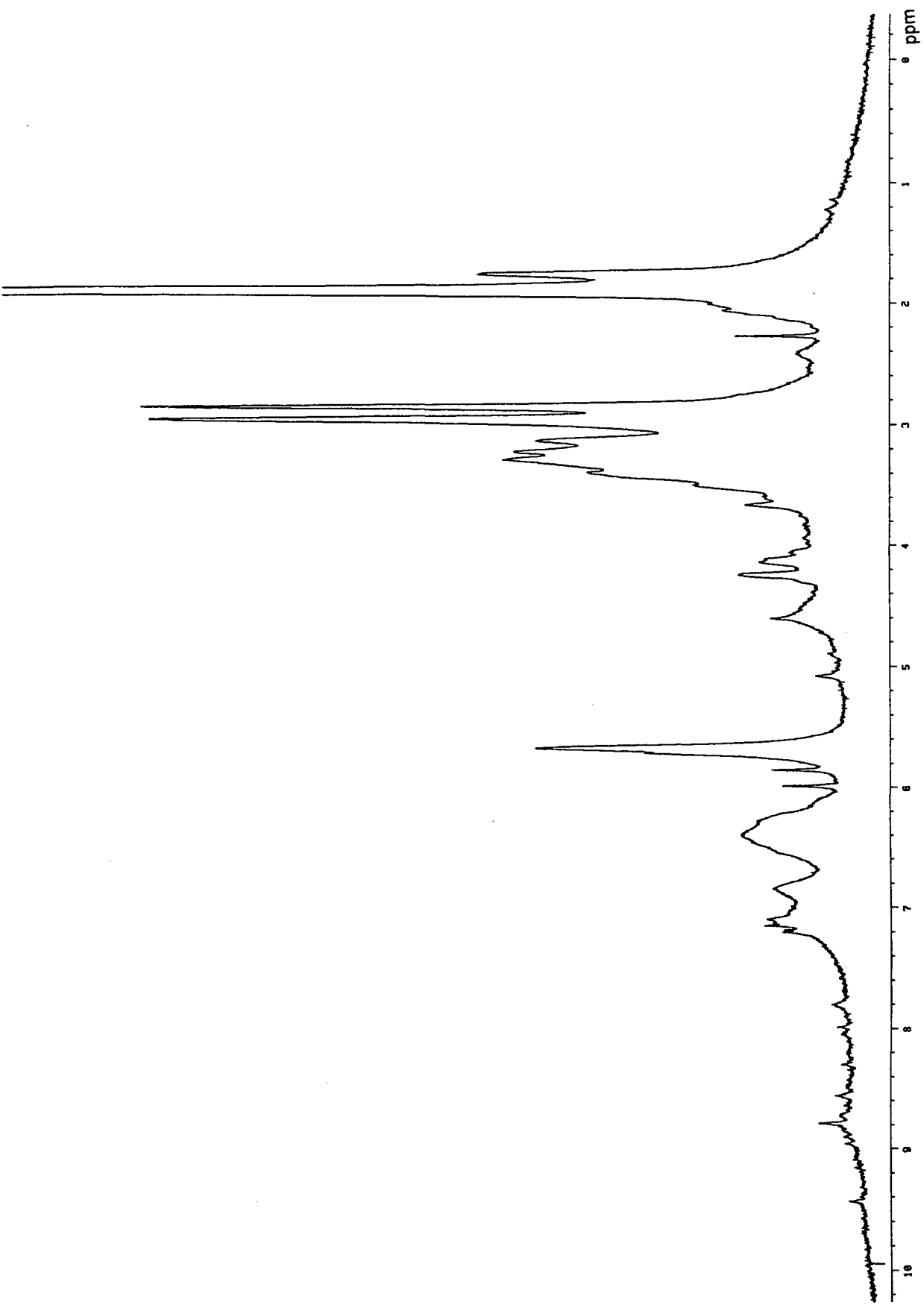
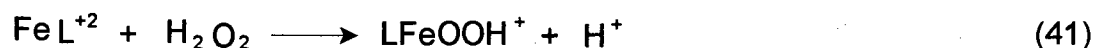


Figura 28: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura de espécies derivadas do ciclorano.

Os resultados das análises elementares das duas amostras distintas de D são: % C = 9,44 e 8,85; % H = 2,36 e 2,42; % N = 3,05 e 3,49. Embora as razões C:N são bem próximas do valor do ciclano, os espectros de RMN do extrato obtido em condições similares não mostrou qualquer semelhança com o ciclano. Provavelmente o conteúdo orgânico desta amostra corresponde a impurezas e pequenas moléculas orgânicas derivadas da extensa decomposição do ciclano. A Figura 29 mostra um espectro de infravermelho do produto final D, com a seguinte atribuição:  $\delta$  (C=N) e (NH) em 1670-1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos estes resultados sugerem que o caminho da decomposição no Esquema 3, conduz a formação de complexos metálicos de ligantes, resultantes de uma dehidrogenação oxidativa do ciclano com o íon metálico em estado de oxidação (II) (alto spin) ou (III). Ambas as oxidações centradas no metal e no ligante são bem ilustradas com complexos de ciclano e outras poliaminas<sup>(69,70)</sup>.

Provavelmente, a conclusão mais importante do estudo cinético destas reações de  $\text{FeL}^{+2}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduzem inicialmente para o intermediário B capaz de transferir um átomo de oxigênio para cicloexeno. Entretanto, a banda em 540 nm no seu espectro eletrônico não permite nenhuma conclusão estrutural. A determinação da natureza do oxidante ativo é um problema muito comum no estudo de complexos metálicos não hemo como catalisadores de processos de oxidação e são encontrados na literatura argumentos em favor de ambas as estruturas, do ferril e do hidroperóxido<sup>(2,72-81)</sup>. A hidrólise do óxido de cicloexeno observada nos experimentos de RMN da epoxidação catalítica, sugerem que prótons são liberados na formação de B. Estes prótons podem resultar da formação de um complexo ferro-hidroperóxido, Equação (41), mas a subsequente quebra heterolítica da ligação O-O pode também conduzir para uma espécie ferro-oxo, Equação (42).



% Transmitância

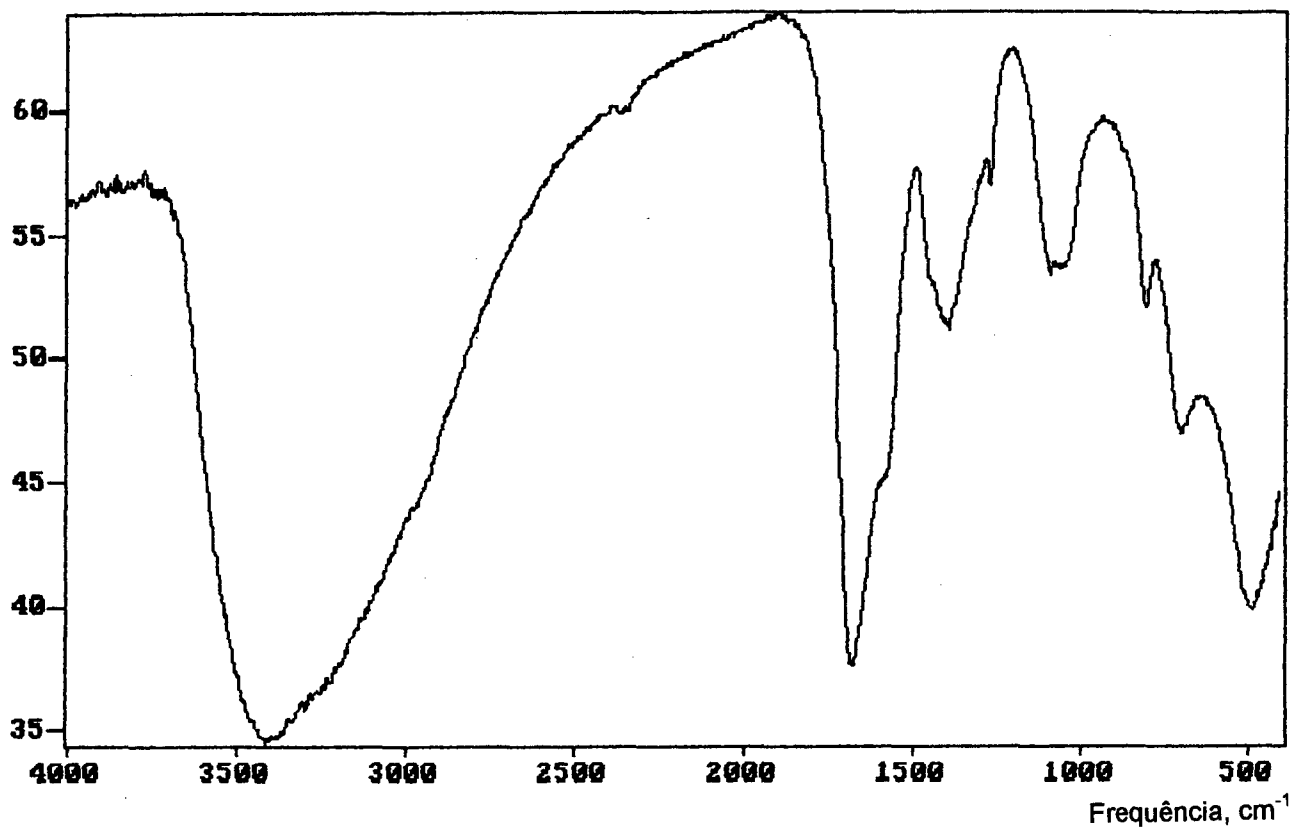


Figura 29: Espectro infravermelho do produto final D, em pastilha de KBr.

Este último processo não necessariamente requer a neutralização de prótons liberados na Equação (41), porque a perda do  $\text{OH}^-$  pode ocorrer com desprotonação de um grupo NH do ciclano. Modelagem molecular da molécula  $\text{LFeOOH}^+$  sugere uma ligação de hidrogênio intramolecular a qual pode facilitar este processo<sup>(2,36)</sup>.

A possível função de  $\text{LFeOOH}^+$  e  $\text{LFeO}^{+2}$  (L=ciclano) em oxidações catalíticas com diferentes substratos e oxidantes tem sido previamente discutido, embora uma conclusão clara não pode ser obtida<sup>(2)</sup>. Como era esperado dos dados cinéticos, o intermediário B existe indefinidamente em equilíbrio com  $\text{FeL}^{+2}$  quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  é adicionado. Espectro de RMN destas soluções não mostram nenhum sinal, indicando que B é paramagnético. Isto pode ser considerado uma evidência no sentido que B não é uma espécie Fe-OOH. O complexo  $\text{LFe}(\text{an})_2^{+2}$  (an=acetonitrila) contém um íon  $d^6$  de spin baixo, o que indica que o campo criado pelos ligantes é alto. A substituição de uma acetonitrila por um ligante -OOH deve aumentar ainda mais o campo, assim sendo o composto  $\text{LFeOOH}^+$  deve também ser de baixo spin e diamagnético. Porém mais dados experimentais são necessários para verificar a estrutura ferro-oxo.

### 3.3 FERRO - $(MX)_2(DIEN)_2$

Uma vez exposto o mecanismo do processo de oxidação e a atividade catalítica da reação do complexo  $FeL^{+2}$ , passaremos a descrever a cinética de oxidação de um complexo binucleante que permite comparar as modificações que podem ocorrer quando se possui um centro com dois metais próximos.

Os compostos  $[Fe(CH_3CN)_6](BF_4)$  e  $(MX)_2(DIEN)_2$  em razão molar 2:1, foram adicionados em acetonitrila sob atmosfera inerte formando um complexo que denotaremos  $Fe_2L^{+4}$ . O complexo binuclear possui dois centros de Fe(II) que estão coordenados as duas subunidades do macrocíclico constituída de três nitrogênios próximos. As coordenações permanecem ocupadas pelas moléculas do solvente acetonitrila.

Os experimentos cinéticos foram realizados à temperatura de 25°C e força iônica 0,050 molar. O eletrólito  $Bu_4NBF_4$  para o controle da força iônica foi selecionado devido a sua solubilidade em acetonitrila.

Entretanto, se nesta solução do complexo  $Fe_2L^{+4}$  adicionamos  $H_2O$  como oxidante, observa-se uma variação no espectro UV-Vis muito pequena e a reação torna-se extremamente rápida, não sendo possível detectar através do equipamento de fluxo devido, sugerindo que esta reação seja mais rápida que 2 ms. Esta pequena variação de absorbância mostra ser impossível a determinação da constante de equilíbrio para a reação deste macrocíclico binuclear com  $H_2O$  e sugere que este rápido processo leva à formação de uma pequena quantidade de produto substituído. Uma explicação para a pequena variação no espectro do complexo deve ser provavelmente, devido ao fato da acetonitrila coordenada não seja substancialmente substituída por  $H_2O$ , mesmo na presença de excesso de  $H_2O$ .

#### 3.3.1. CINÉTICA DA REAÇÃO COM $H_2O_2$

A Figura 30 mostra um espectro UV-Vis do complexo  $Fe_2L^{+4}$  em ausência e presença de  $H_2O_2$ . A banda com absorbância máxima a 352 nm do complexo  $Fe_2L^{+4}$  é deslocada para 430 nm, com um aumento da ordem de sete vezes na intensidade, quando em presença de  $H_2O_2$ .

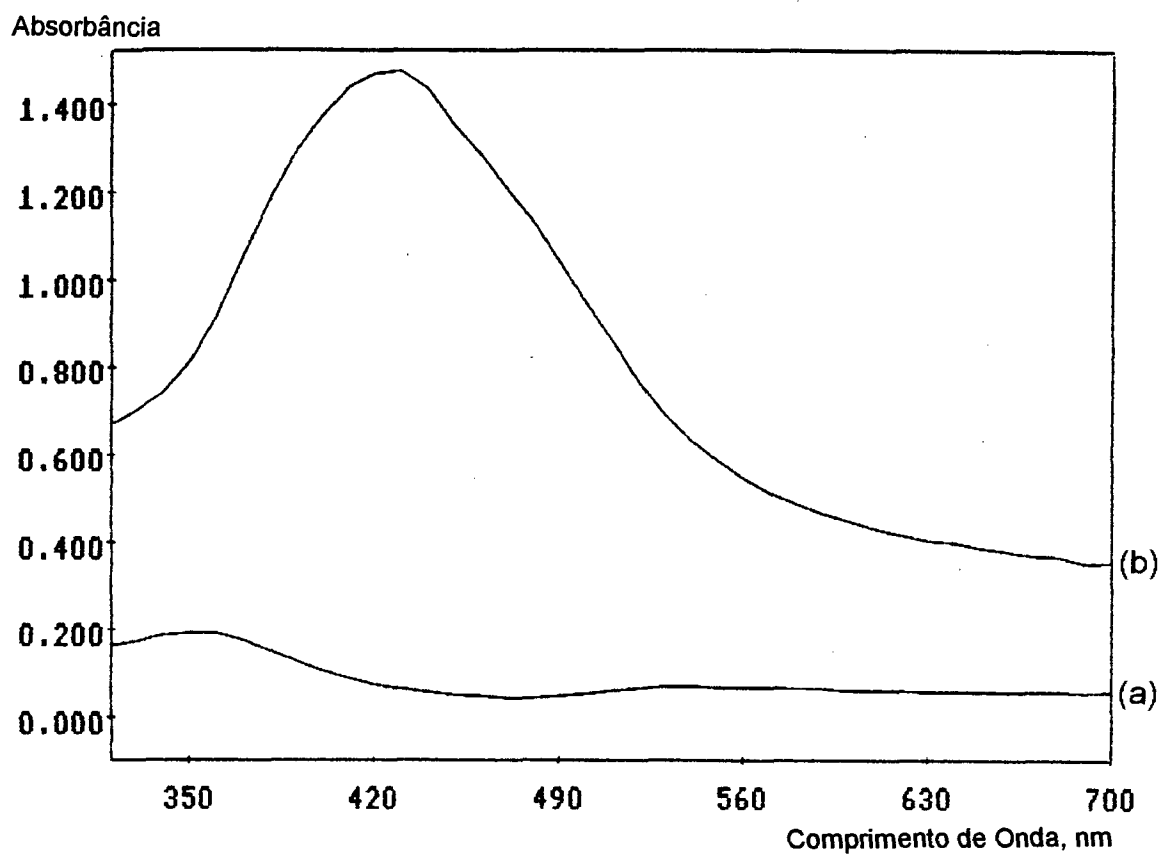


Figura 30: Espectros eletrônicos UV-Vis do  $\{Fe_2[(MX)_2(Dien)_2]\}^{+4}$   $2,85 \times 10^{-4} M$  em acetonitrila.  $T=25^\circ C$ .  $I=0,050M$ . (a) Em ausência de oxidante  $[H_2O_2]$ . (b) Em presença de oxidante  $[H_2O_2]$   $0,2309M$ .



A seguir apresentamos a varredura espectral para o sistema binuclear com o oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Figura 31 mostra espectros eletrônicos com excesso de oxidante em relação ao complexo  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$ , onde é possível observar a existência de uma etapa. A partir destas curvas espectrais verificou-se o comprimento de onda em que foi registrada a maior variação de absorbância e selecionou-se o comprimento de onda para a realização dos estudos cinéticos.

A primeira etapa desta reação ocorre na escala de tempo do equipamento de fluxo detido. A Figura 32 mostra a curva cinética da etapa rápida que dura aproximadamente 6 segundos e é caracterizada por um acréscimo de absorbância em 480 nm.

A partir destas curvas cinéticas com auxílio de métodos computacionais foram calculados os valores das constantes de velocidade observadas. Estas curvas cinéticas na presença de excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser facilmente analisadas com apropriada exponencial simples dando a constante de velocidade de primeira ordem  $k_{1\text{obs}}$  que são mostradas na Tabela 7. A Tabela 7

Tabela 7 : Dados cinéticos da etapa rápida para a reação de oxidação do  $[\text{Fe}_2\text{L}^{+4}] 2,5 \times 10^{-3} \text{M}$  em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ molar	$k_{1\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ , $\text{M}^{-1}$	$1/k_{1\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
0,024	0,64	41,67	1,56
0,048	1,38	20,83	0,72
0,096	3,22	10,42	0,31
0,190	3,88	5,26	0,26
0,286	5,35	3,50	0,19
0,388	5,55	2,58	0,18
0,485	5,29	2,06	0,19
0,582	6,48	1,72	0,15
0,190 <sup>a</sup>	3,59		
0,190 <sup>b</sup>	3,78		
0,190 <sup>c</sup>	3,47		

<sup>a</sup> 0,55 M água adicionada <sup>b</sup> 1,10 M água adicionada <sup>c</sup> 1,65 M água adicionada

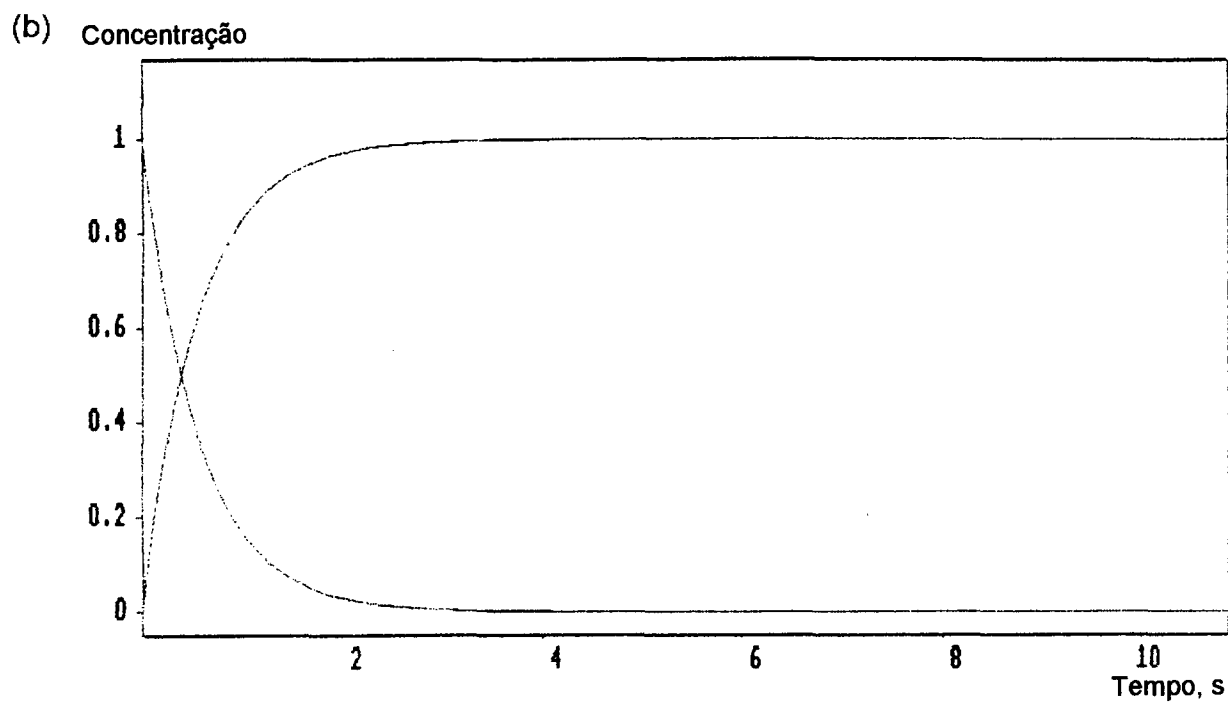
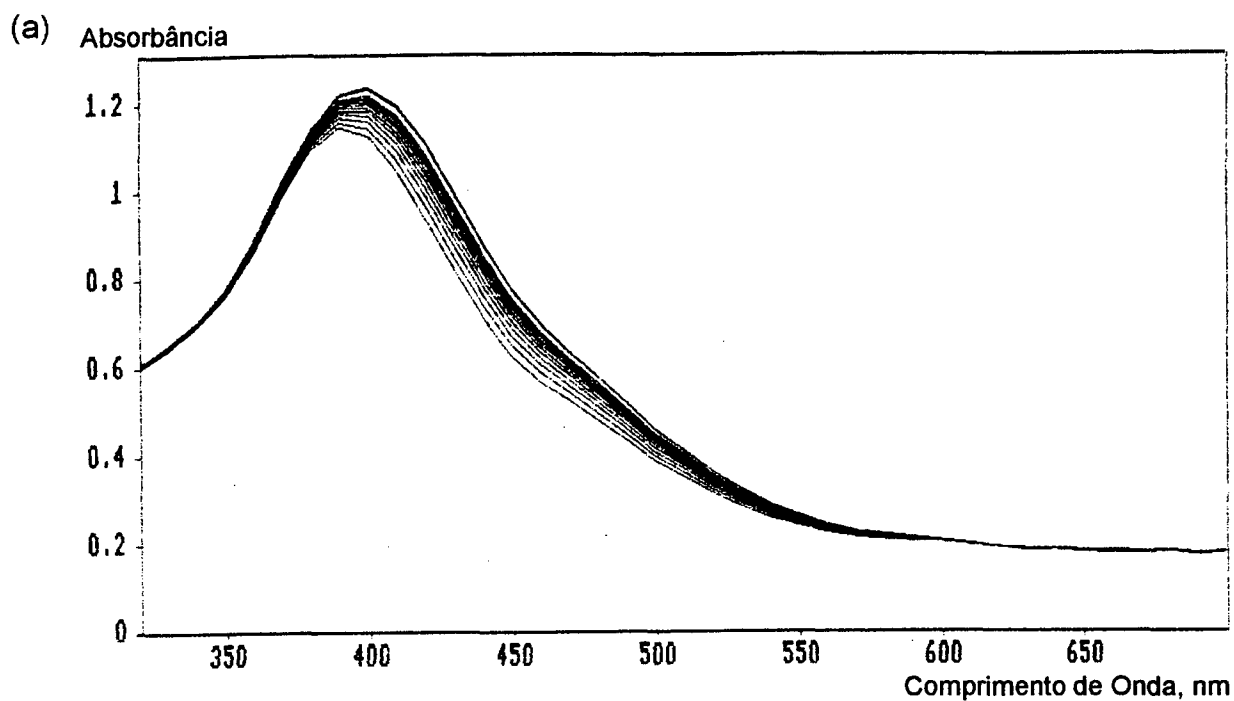


Figura 31: (a) Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm de  $\{\text{Fe}_2[(\text{MX})_2(\text{Dien})_2]\}^{+4}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $0,2309 \text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-10,0 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050 \text{M}$ . (b) Curva da espécie formada.

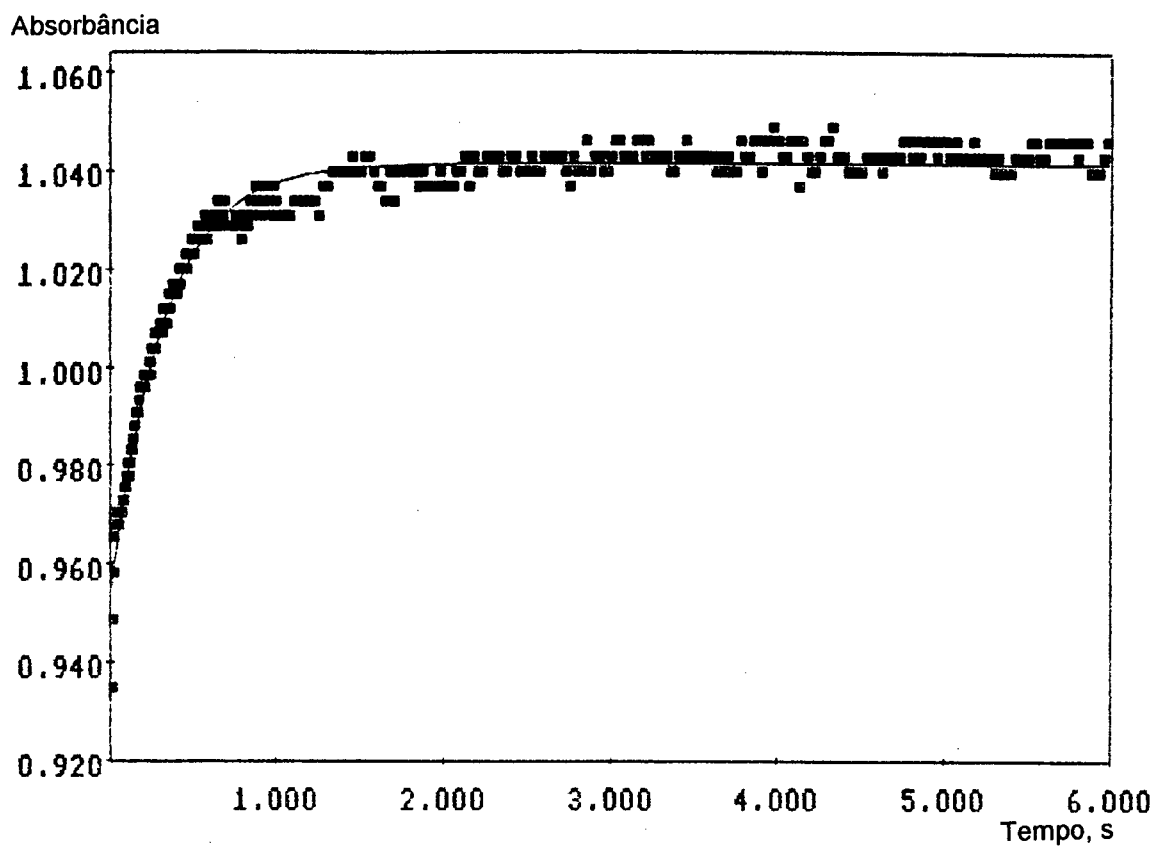


Figura 32: Curva de absorbância *versus* tempo da reação do oxidante  $[H_2O_2]$  0,0960M e  $\{Fe_2[(MX)_2(Dien)_2]\}^{+4}$   $5,0 \times 10^{-4}M$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-5,0 segundos. Comprimento de onda de 480 nm.  $T=25^\circ C$ .  $I=0,050M$ .

também, mostra os dados cinéticos da reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  com adição de  $\text{H}_2\text{O}$ . A adição de  $\text{H}_2\text{O}$  não provoca variação nos valores de  $k_{1\text{obs}}$  confirmando que a reação ocorre com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A Figura 33 mostra a dependência de  $k_{1\text{obs}}$  versus concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e revela um comportamento de clara saturação. A dependência linear do inverso de  $k_{1\text{obs}}$  versus o inverso da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é mostrada na Figura 34. Um ajuste linear dos mínimos quadrados dos pares ordenados da Figura 34 conduz a Equação (43), a qual é facilmente convertida na Equação (44), na qual o comportamento de saturação é mais evidente. A solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os trabalhos cinéticos foram preparadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v), sendo possível que  $k_{1\text{obs}}$  correspondente a reação de  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  com  $\text{H}_2\text{O}$  em vez de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, a reprodutibilidade dos resultados cinéticos, na presença de diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}$ , indicam que radicais livres (comportamento de Fenton) não são envolvidos nesta reação. Pelo contrário, resultados cinéticos com t-BuOOH como oxidante, mostrado na Figura 35, apresentam uma variação de absorbância muito pequena com constantes de velocidade não reproduzíveis, o que sugere que a oxidação de  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  ocorre neste caso com formação de radicais livres, mostrando que o mecanismo das reações de oxidação é realmente dependente da natureza do oxidante.

$$\frac{1}{k_{1\text{obs}}} = 0,064 + 0,035 \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (43)$$

$$k_{1\text{obs}} = \frac{28,6 [\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + 1,8 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (44)$$

Os resultados cinéticos da reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser interpretados com o mecanismo proposto na Equação (45) e (46)<sup>(51)</sup>. A Equação (45) representa o rápido equilíbrio para formar um intermediário B o qual converte-se muito lentamente em C. A lei de velocidade deste mecanismo é dada pela Equação (47) e a comparação com a Equação (44) conduz a  $K_1 = 1,8 \text{ M}^{-1}$  e  $k_2 = 15,9 \text{ s}^{-1}$ .

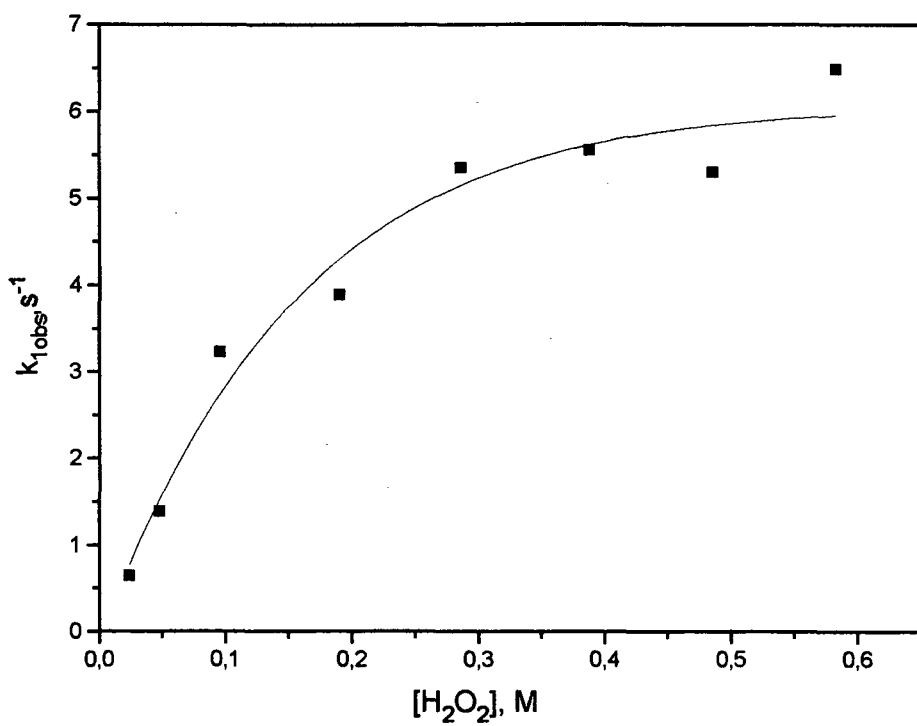


Figura 33: Valores de  $k_{1obs}$  versus a concentração de oxidante  $H_2O_2$ .

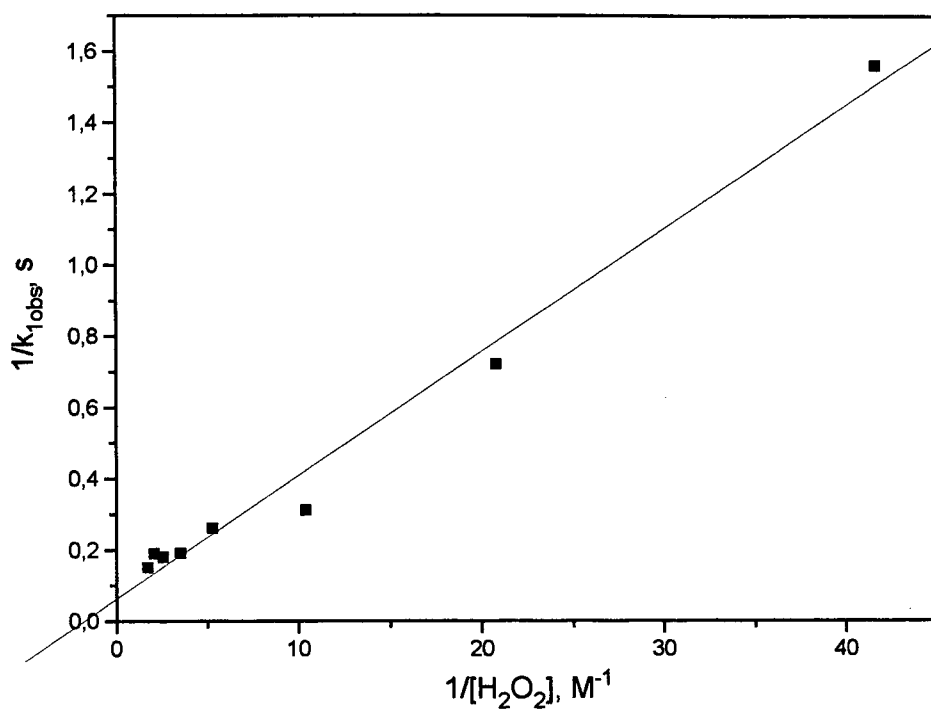


Figura 34: Gráfico dos valores inversos dos dados cinéticos para a etapa rápida da reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

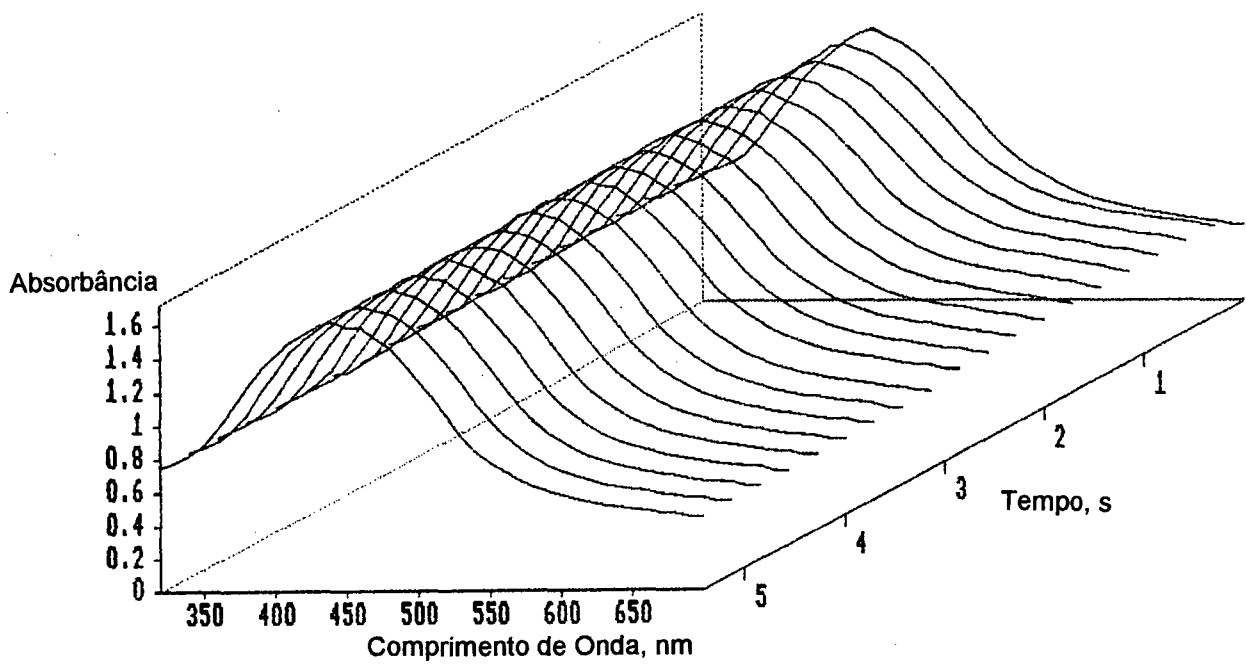


Figura 35: Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm do  $\{\text{Fe}_2[(\text{MX})_2(\text{Dien})_2]\}^{+4}$   $5,0 \times 10^{-4}$  M em acetonitrila em presença de oxidante  $[\text{tBuOOH}]$  0,1063 M.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $l=0,050\text{M}$ .



$$k_{1\text{obs}} = \frac{k_2 K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (47)$$

De acordo com esta interpretação, reações de  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  determinam a direção preferencial para a formação do produto substituído B com  $K_1=1,8 \text{ M}^{-1}$ , e pode ser convertido para o complexo oxidado C com  $k_2= 15,9 \text{ s}^{-1}$ . A Figura 36 mostra o espectro UV-Vis do intermediário B formado.

Na etapa lenta, o complexo C decompõe-se dando uma mistura de produtos de reação com difícil caracterização. A Figura 37 mostra a cinética desta reação que dura aproximadamente 18 horas e é estudada em espectrofotometro convencional. Os valores obtidos para a constantes de velocidade observadas,  $k_{2\text{obs}}$ , são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 : Dados cinéticos da etapa lenta para a reação de oxidação do  $[\text{Fe}_2\text{L}^{+4}]$   $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ molar	$10^4 k_{2\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
0,048	1,21
0,096	1,02
0,190	1,70
0,380	2,10



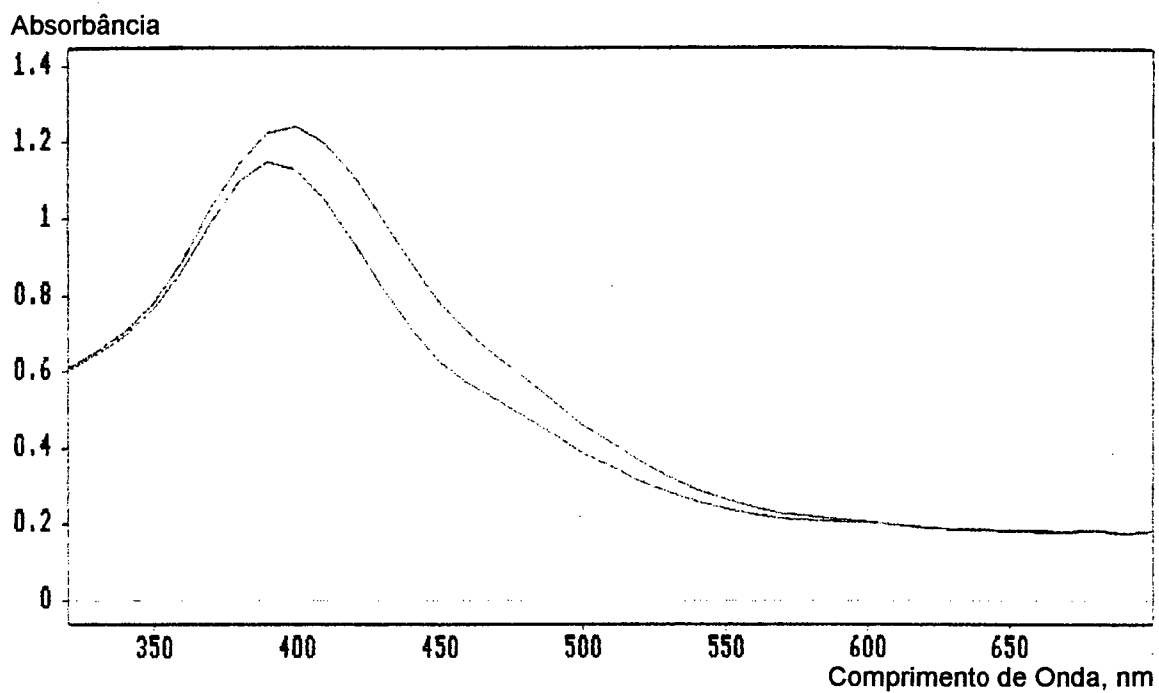


Figura 36: Espectros eletrônicos de 700 a 320 nm, mostrando o intermediário formado para a reação do  $\{\text{Fe}_2[(\text{MX})_2(\text{Dien})_2]\}^{+4}$   $5,0 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $0,2309\text{M}$  em acetonitrila. Intervalo de tempo de 1,0-10,0 segundos.  $T=25^\circ\text{C}$ .  $I=0,050\text{M}$ .

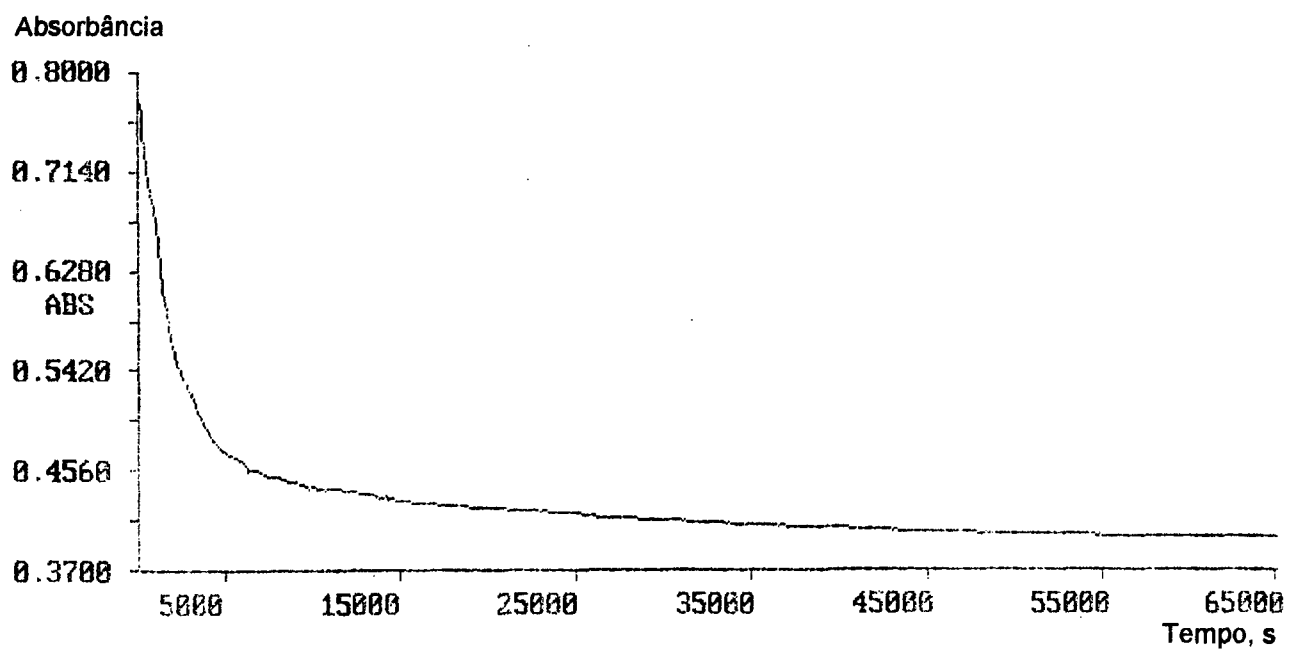


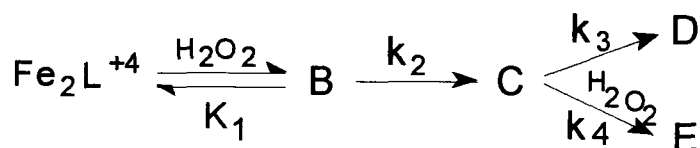
Figura 37: Curva de absorbância *versus* tempo da reação do oxidante  $[H_2O_2]$  0,2826M e  $\{Fe_2[(MX)_2(Dien)_2]\}^{+4}$   $1,0 \times 10^{-3}M$  em acetonitrila. Comprimento de onda de 480 nm.  $T=25^\circ C$ .  $l=0,050M$ .

A Figura 38 mostra a dependência linear de  $k_{2\text{obs}}$  versus concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Através do ajuste dos mínimos quadrados obtém-se a Equação (48). Esta dependência e a formação de misturas de produtos, sugerem que o complexo C decompõe-se seguindo dois caminhos paralelos, com uma diferente dependência na concentração do oxidante. Além disso, a qualidade dos perfis da absorvância-tempo e a dependência de  $k_{2\text{obs}}$  com  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  não é bem definida, porque há precipitação e provavelmente também ocorre contribuição via radical livre.

$$k_{2\text{obs}} = 0,95 \times 10^{-4} + 3,11 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (48)$$

Assim, os resultados cinéticos para a reação da solução de  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetonitrila pode ser resumida através do Esquema 4.

Esquema 4:



Sendo:

$$K_1 = 1,8 \text{ M}^{-1}$$

$$k_2 = 15,9 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 0,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 3,11 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Estes dados representam uma completa descrição do sistema de reação em função do tempo e podem ser usados como uma primeira aproximação para o estudo da catálise de oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o complexo binuclear  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$ . Conforme os resultados cinéticos, a oxidação dos substratos orgânicos é muito provável que ocorra através da reação com a espécie C, porque o complexo B é um produto substituído, e os complexos D e E são produtos de decomposição

incapazes de reagir com mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Um trabalho adicional deve ser realizado para determinar a natureza do intermediário C e seu papel como oxidante ativo para diferentes substratos orgânicos.

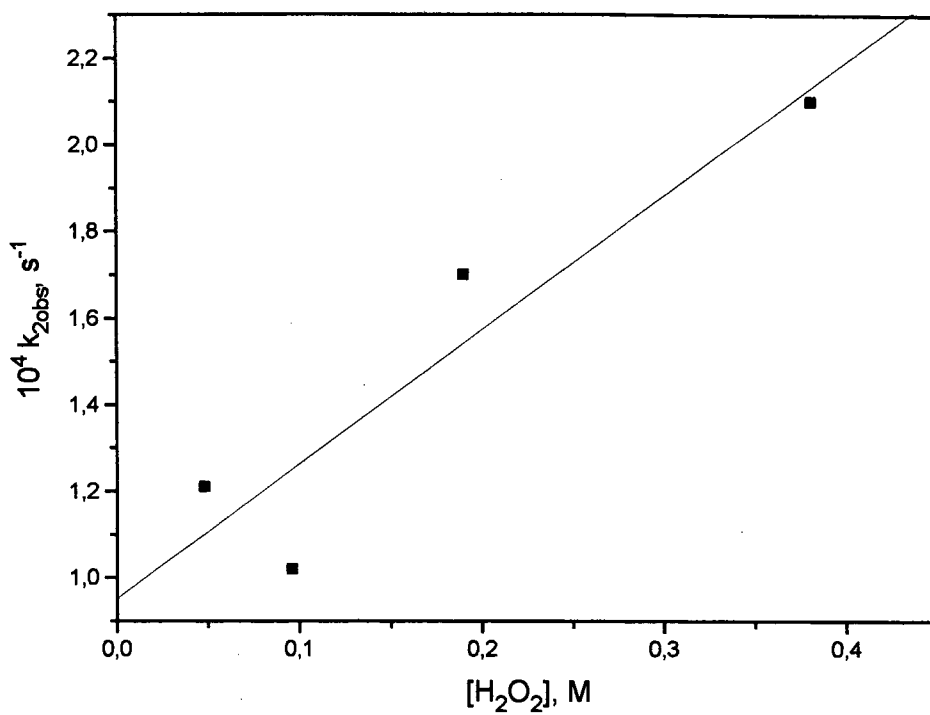


Figura 38: Valores de  $k_{2\text{obs}}$  versus a concentração do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

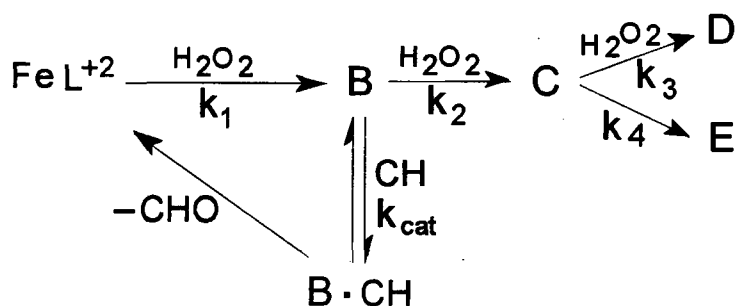
## Capítulo 4 : CONCLUSÕES

A literatura recente, na área de química inorgânica, tem mostrado importantes rotas sintéticas de novos compostos de coordenação que possuem aplicações específicas, assim como os complexos por nós sintetizados  $FeL^{+2}$  (L=ciclano) e  $Fe_2L^{+4}$  [ $L=(MX)_2(Dien)_2$ ].

Os experimentos com soluções de complexos metálicos em solventes não aquosos e compostos sensíveis ao ar, mostraram uma série de dificuldades que aparecem na aplicação das técnicas de preparação e manipulação deste tipo de amostra.

O estudo cinético das reações de oxidação que podem ocorrer com os complexos metálicos forneceram informações de extraordinário interesse, como o mecanismo através do qual ocorrem estas reações. A maior parte dos resultados podem ser entendidos com base nas idéias gerais existentes na atualidade sobre o mecanismo das reações de substituição de complexos metálicos. Entretanto, a caracterização de reações redox de esfera interna ou externa é freqüentemente difícil e em certos casos impossível.

Os dados cinéticos para a reação de  $FeL^{+2}$  (L=ciclano) com  $H_2O_2$  em acetonitrila são interpretados apresentando B e C como intermediários, D e E como produto final desta reação.



Sendo:

$$k_1 = 3,73 \pm 0,18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 0,832 \pm 0,036 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

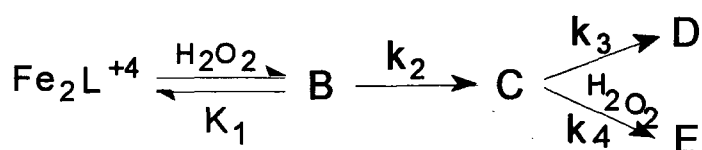
$$k_3 = (2,72 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = (2,18 \pm 0,09) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{cat} = 3,2 \pm 2,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Estes dados representam uma completa descrição do sistema de reação em função do tempo. O intermediário B existe indefinidamente em equilíbrio com  $\text{FeL}^{+2}$  quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  é adicionada. O intermediário B é capaz de transferir seu átomo de oxigênio para o substrato orgânico cicloexeno. Espectro de RMN destas soluções não mostram nenhum sinal, indicando que B é paramagnético. Isto pode ser considerado uma evidência no sentido que B não é uma espécie Fe-OOH, porém mais dados experimentais são necessários para verificar a estrutura de ferro-oxo.

Os dados cinéticos para a reação de  $\text{Fe}_2\text{L}^{+4}$  [ $\text{L}=(\text{MX})_2(\text{Dien})_2$ ] com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em acetonitrila são interpretados apresentando B e C como intermediários, D e E como produto final desta reação.



Sendo:

$$\text{K}_1 = 1,8 \text{ M}^{-1}$$

$$\text{k}_2 = 15,9 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{k}_3 = 0,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{k}_4 = 3,11 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Estes dados representam uma completa descrição do sistema de reação em função ao tempo e podem ser usados como uma primeira aproximação para o estudo da catálise de oxidação. Conforme os resultados cinéticos, a oxidação de substratos orgânicos é muito provável que ocorra através da reação com a espécie C, porque o complexo B é um produto substituído e complexos D e E são produtos de decomposição incapazes de reagir com mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Um trabalho adicional deve ser realizado para determinar a natureza do intermediário C e seu papel como oxidante ativo para diferentes substratos orgânicos.

A maioria dos grupos de pesquisa tem dedicado interesse na síntese e no estudo da atividade catalítica dos complexos, sendo que poucos trabalhos têm sido dedicados preferencialmente ao estudo cinético. Por esta razão a literatura especializada é reduzida.

Evidentemente, seria interessante comprovar se estas conclusões podem ser estendidas a outros centros metálicos e determinar se podem afetar a atividade catalítica deste tipo de composto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTELL, A.E. and SAWYER, D.T. *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Publishing Comp., New York (1988).
2. BARTON, D.H.R., MARTELL, A.E. and SAWYER, D.T. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Plenum Publishing Comp., New York (1993).
3. DRAGO, R.S., Homogeneous metal-catalyzed oxidations by O<sub>2</sub>, *Coord. Chem. Rev.* 117:185(1992).
4. LEISING, R.A., NORMAN, R.E. and QUE JR., L. Alkane functionalization by non-porphyrin iron complexes: mechanistic insights, *Inorg. Chem.* 29:2555(1990).
5. SHELDON R.A. and KOCHI, J.K. *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compound*, Academic Press, London (1981).
6. STASSINOPOULOS, A., SCHULTE, G., PAPAETHYMIU, G.C. and CARADONNA, J.P.J. Synthesis, structure, and electronic characterization of reactive diiron(II)1,2-bis(2-hydroxybenzamido)benzene complexes as model for methane monooxygenase, *J. Am. Chem. Soc.* 113:8686(1991).
7. WILKINS, R.G., Binuclear Iron Centers in Proteins, *Chem. Soc. Rev.* 171 (1992).
8. VINCENT, J.B., OLIVIER-LILLEY, G.L. and AVERILL, B.A., Proteins containing oxo-bridged dinuclear iron centers: A bioinorganic perspective, *Chem. Rev.* 90:1447(1990).
9. DABROWIAK, J.C., MERRELL, P.H. and BUSCH, D.H., High- and low-spin six coordinate complexes of iron(II) with a saturated tetradentate macrocyclic ligand, *Inorg. Chem.* 11:1979(1972).
10. NELSON, S.M., Developments in the synthesis and coordination chemistry of macrocyclic schiff base ligands, *Pure & Appl. Chem.* 52:2461(1980).
11. MENIF, R., MARTELL, A.E., SQUATTRITO, P.J. and CLEARFIELD, A., New hexaaza macrocyclic binucleating ligands. Oxygen insertion with a dicopper(I) schiff base macrocyclic complex, *Inorg. Chem.* 29:4724(1990).
12. COTTON, F.A. and WILKINSON, G., *Química Inorgánica Avanzada*, cuarta edición, Editorial Limusa, México (1990).



13. BASOLO, F. and JOHNSON, R., *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté S.A., Barcelona (1980).
14. DOUGLAS, B.E., MCDANIEL, D.H. and ALEXANDER, J.J. *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*, segunda edición, Editorial Reverté S.A., Barcelona (1987).
15. WILKINS, R.G., *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd edition, VCH, Germany (1991).
16. MARCUS, R.A., On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer, *J. Phys. Chem.*, 67:853(1963).
17. OZAWA, S., WATANABE, Y. and MORISHIMA, I., NMR studies of  $\pi$ -cation radical complexes of iron(III) and oxoiron(IV) chlorins. Models for reaction intermediates of chlorin-containing heme enzymes, *J. Am. Chem. Soc.* 116:5832(1994).
18. KOSTKA, K.L., FOX, B.G., HENDRICH, M.P., COLLINS, T.J., RICKARD, C.E.F., WRIGHT, L.J. and MÜNCK, E., High-valent transition metal chemistry. Mössbauer and EPR studies of high-spin( $s=2$ ) iron (IV) and intermediate-spin( $s=3/2$ ) iron (III) complexes with a macrocyclic tetraamido-N ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 115:6746(1993).
19. KURTZ JR., D.M., Oxo- and hidroxido-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit, *Chem. Rev.* 90:585(1990).
20. BUTLER, I.S. and HARROD, J.F., *Química Inorgánica - Principios y Aplicaciones*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S.A., Delaware (1992).
21. LEISING, R.A., BRENNAN, B.A., QUE JR., L., FOX, B.G. and MÜNCK, E., Models for non-heme iron oxygenases: a high-valent iron-oxo intermediate, *J. Am. Chem. Soc.* 113:3988(1991).
22. PRIESTLEY, D.N., FLOSS, H.G., FLOLAND, W.A., LIPSCOMB, J.D., WILLIAMS, P.G. and MORIMOTO, H., Cryptic stereospecificity of methane monooxygenase, *J. Am. Chem. Soc.* 114:7561(1992).
23. FEIG, A.L. and LIPPARD, S.J. Reactions of non-heme iron (II) centers with dioxygen in biology and chemistry, *Chem. Rev.* 94:759(1994).
24. BUCHANAN, R.M., CHEN, S., RICHARDSON, J.F., BRESSAN, M., FORTI, L., MORVILLO, A. and FISH, R.H., Biomimetic Oxidation Studies. 8. Structure of a new MMO active site model,  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tris}((1\text{-methylimidazol-2-yl}))$

methyl)amine)<sub>2</sub>]<sup>+4</sup>, and role of the aqua ligand in alkane functionalization reactions, *Inorg. Chem.* 33;15:3208(1994).

25. LIU, K.E., JOHNSON, C.C., NEWCOMB, M. and LIPPARD, S.J., Radical clock substrate probes and kinetic isotope effect studies of the hydroxylation of hydrocarbons by methane monooxygenase, *J. Am. Chem. Soc.* 115;3:938(1993).
26. COLBERT, J.E., KATOPODIS, A.G. and MAY, S.W., Epoxidation of cis-1,2-dideuterio-1-octene by *Pseudomonas oleovorans* monooxygenase proceeds without deuterium exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 112:3993(1990).
27. SHIMAN, R., JONES, S.H. and GRAY, D.W., Mechanism of phenylalanine regulation of phenylalanine hydroxylase, *J. Biol. Chem.* 265:11633(1990).
28. SEN, S.E. and PRESTWICH, G.D., Trisnorsqualene alcohol, a potent inhibitor of vertebrate squalene epoxidase, *J. Am. Chem. Soc.* 111:1508(1989).
29. DIX, T.A. and BENKOVIC, S.J., Mechanism of oxygen activation by pteridine-dependent monooxygenases, *Acc. Chem. Res.* 21:101(1988).
30. NATRAJAN, A., HECHT, S.M., MAREL, G.A. and BOOM, J.H., A study of O<sub>2</sub>- versus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Supported activation of Fe.Bleomycin, *J. Am. Chem. Soc.* 112:3997(1990).
31. STUBBE, J. and KOZARICH, J.W., Mechanisms of bleomycin-induced DNA degradation, *Chem. Rev.* 87:1107(1987).
32. TUNG, H.C., KANG, C. and SAWYER, D.T., Nature of the reactive intermediates from the iron-induced activation of hydrogen peroxide: Agents for the ketonization of methylenic carbons, the monooxygenation of hydrocarbons, and the dioxygenation of arylolefins, *J. Am. Chem. Soc.* 114:3445(1992).
33. SUGA, A., SUGIYAMA, T., OTSUKA, M., OHNO, M., SUGIURA, Y. and MAEDA, K., Oxidation of alkenes by a chiral non-porphyrinic oxidizing catalyst based on the bleomycin-Fe(II) complex, *Tetrahedron* 47:1191(1991).
34. DAWSON, D.Y., HUDSON, S.E. and MASCHARAK, P.K., Oxygen transfer reactions by synthetic analogues of iron-bleomycin, *J. Inorg. Biochem.* 47:109(1992).

35. NAM, W., HO, R. and VALENTINE, J.S., Iron-cyclam complexes as catalysts for the epoxidation of olefins by 30% aqueous hydrogen peroxide in acetonitrile and methanol, *J. Am. Chem. Soc.* 113:7052(1991).
36. WU, Y.D., HOUK, K.N., VALENTINE, J.S., and NAM, W., Is intramolecular hydrogen-bonding important for bleomycin reactivity? A molecular mechanics study, *Inorg. Chem.* 31:718(1992).
37. MIMOUN, H., SAUSSINE, L., DAIRE, E., POSTEL, M., FISCHER, J. and WEISS, R., Vanadium(V) peroxo complexes. New versatile biomimetic reagents for epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes and aromatic hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* 105:3101(1983).
38. MA, R., BAKAC, A. and ESPENSON, J.H., Kinetics of oxidation of vanadium (IV) by alkyl hydroperoxides in acidic, aqueous solution, *Inorg. Chem.* 31;10:1925(1992).
39. GROVES, J.T., WATANABE, Y. and MCMURRY, T.J., Oxygen activation by metalloporphyrins. Formation and decomposition of an acylperoxymanganese(III) complex, *J. Am. Chem. Soc.* 105:4489(1983).
40. WATANABE, Y., YAMAGUCHI, K., MORISHIMA, I., TAKEHIRA, K., SHIMIZU, M., HAYAKAWA, T. and ORITA, H., Remarkable solvent effect on the shape-selective oxidation of olefins catalyzed by iron(II) porphyrins, *Inorg. Chem.* 30:2581(1991).
41. MURAHASHI, S. I., ODA, Y. and NOATA, T., Iron - and ruthenium - catalyzed oxidations of alkanes with molecular oxygen in the presence of aldehydes and acids, *J. Am. Chem. Soc.* 114:7913(1992).
42. BALASUBRAMANIAN, P.N. and BRUCE, T.C., Oxygen transfer involving non-heme iron. The reaction of (EDTA)Fe<sup>III</sup> with m-chloroperbenzoic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 108:5495(1986).
43. BALASUBRAMANIAN, P.N. and BRUCE, T.C., Oxygen transfer involving non-heme iron: The influence of leaving group ability on the rate constant for oxygen transfer to (EDTA)Fe<sup>III</sup> from peroxycarboxylic acids and hydroperoxides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84:1734(1987).
44. NAM, W. and VALENTINE, J.S., Reevaluation of the significance of <sup>18</sup>O incorporation in metal complex-catalyzed oxygenation reactions carried out in the presence of H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, *J. Am. Chem. Soc.* 115:1772(1993).

45. YAMAMOTO, A. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, Canadá(1986).
46. HATHAWAY, B.J., HOLAHA, D.G. and UNDERHILL, A.E., The preparation and properties of some bivalent transition-metal tetrafluoroborate-methyl cyanide complexes, *J. Chem. Soc.* 468:2444(1962).
47. WATKINS JR., D.D., RILEY, D.P., STONE, J.A. and BUSCH, D.H. Iron(II) Complexes with unsubstituted saturated tetraaza macrocyclic ligands of varying ring size, *Inorg. Chem.* 15;2:387(1976).
48. JAZWINSKI, J., LEHN, J.M., MÉRIC, R., VIGNERON, J., CESARIO, M., GUILHEM J. and PASCARD, C. Polyaza-macrocycles of cyclophane type: synthesis, structure of a chloroform inclusion complex and anion binding, *Tetrahedron Letters*, 28;30:3489(1987).
49. MENIF, R. and MARTELL, A.E. , Oxygen insertion by new tyrosinase model binuclear Cu<sup>I</sup> macrocyclic complex, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1521(1989).
50. ESPENSON, J.H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill Book Company, New York(1985).
51. ATWOOD, J.D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole Publishing Comp., California (1988).
52. MOORE, J.W. and PEARSON, R.G., *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons, Canada (1981).
53. ALCOCK, N.W., BENTON, D.J. and MOORE, P. Kinetics of series first-order reactions, *Trans. Faraday Soc.* 66:2210(1970).
54. BUCKINGHAM, D.A., FRANCIS, D. and SARGESON, A.M. Hydrolysis and nitrosation of the (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CoNCO<sup>+2</sup> ion. Evidence for (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CoNCOOH<sup>+2</sup> and (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co<sup>+3</sup> intermediates *J. Inorg. Chem.* 13:2630(1974).
55. MITEWA, M. and BONTCHEV, P.R., Coordination chemistry of N<sub>6</sub> macrocycles, *Coord. Chem. Rev.* 135:129 (1994).
56. LINDOY, L.F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge-USA (1990).
57. MARTELL, A.E., ANDERSON, W.F. and BADMAN, D.G. *Development of Iron Chelators for Clinical Use*, North Holland Inc., New York (1981).

- 58.GLOBAL: Un programa para el analisis de datos cinéticos a multiples longitudes de onda. *Applied Photophysics*, Leatherhear (1992).
- 59.YAO, Q., BAKAC, A. and ESPENSON, J. H. Oxidation of a macrocyclic nickel (II) complex by alkyl hydroperoxides, *Inorg. Chem.* 32:1488 (1993).
- 60.MOUNTFORD, H.S., SPREER, L.O., OTVOS, J.W., CALVIN, M., BREWER, K.J., RICHTER, M. and SCOTT, B. Structure and properties of a bimetallic complex with a conjugated bridge between iron atoms in two macrocycles, *Inorg. Chem.* 31;5:717(1992).
- 61.McAULEY, A. and XU, C., Chemical oxidation of the ligand in nickel(II) cyclam: formation of a novel dinuclear complex and of a related cation containing a ligand radical ion, *Inorg. Chem.* 31:5549(1992).
- 62.MOUNTFORD, H.S., MACQUEEN, D.B., LI, A., OTVOS, J.W., CALVIN, M., FRANKEL, R.B. and SPREER, L.O. Spectroscopic and electrochemical characterization of a bis-macrocyclic diiron compound, *Inorg. Chem.* 33;9:1748(1994).
- 63.SPREER, L.O., AIPING, L., MACQUEEN, D.B., ALLAN, C. B., OTVOS, J.W., CALVIN, M., FRANKEL, R.B. and PAPAETHYMIU, G.C., Characterization of a delocalized mixed-valence bis-macrocyclic diiron compound, *Inorg. Chem.* 33:1753(1994).
- 64.HERRON, N. and BUSCH, D.H., Reversible dioxygen binding by a totally synthetic non-porphyrin macrobicyclic iron(II) complex containing a persistent void, *J. Am. Chem. Soc.* 103:1237(1981).
- 65.HERRON, N., ZIMMER, L.L., GRZYBOWSKI, J.J., OLSZANSKI, D.J., JACKELS, S.C., CALLAHAN, R.W., CAMERON, J.H., CHRISTOPH, G.G. and BUSCH, D.H., Synthesis and characterization of some reversible iron(II) dioxygen carriers of lacunar macrobicyclic ligands and their reactivities with dioxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 105;22:6585(1983).
- 66.STOTHERS, J.B. , *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972).
- 67.EBERT, K., EDERER, H. and ISENHAUR, J.L., *Computer Applications in Chemistry*, VCH Publishing, New York (1989).
- 68.DEVORE, J.L. *Probability and Statistic for Engineering and the Science*, Brooks-Cole Publ. Co., California (1993).

69. GOEDKEN, V.L., MERRELL, P.H. and BUSCH, D.H., Complexes of iron (II) and iron (III) with the tetradentate macrocycle 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-diene, *J. Am. Chem. Soc.* 94; 10:3397(1972).
70. DABROWIAK, J.C., MERRELL, P.H. and BUSCH, D.H., High- and low-spin six-coordinate complexes of iron(II) with a saturated tetradentate macrocyclic ligand, *Inorg. Chem.* 11;9:1979(1972).
71. DABROWIAK, J.C., LOVECCHIO, F.V., GOEDKEN, V.L. and BUSCH, D.H., Synthesis and electrochemical behavior of a new series of macrocyclic complexes of iron produced by oxidative dehydrogenation and tautomerization, *J. Am. Chem. Soc.* 94;15:5502(1972).
72. SHEU, C., RICHERT, S.A., COFRÉ, P., ROSS JR., B., SOBKOWIAK, A., SAWYER, D.T. and KANOFISKY, J.R., Iron-induced activation of hydrogen peroxide for the direct ketonization of methylenic carbon [ $c-C_6H_{12} \rightarrow c-C_6H_{10}(O)$ ] and the dioxygenation of acetylenes and arylelefins, *J. Am. Chem. Soc.* 112;5:1936(1990).
73. LEISING, R.A., NORMAN, R.E. and QUE JR, L. Alkane functionalization by non-porphyrin iron complexes: mechanistic insights, *Inorg. Chem.* 29:2553(1990).
74. SHEU, C. and SAWYER, D.T., Activation of dioxygen by bis[(2-carboxy-6-carboxylato)pyridine] iron(II) for the bromination (via  $BrCCl_3$ ) and monooxygenation (via PhNHNHPh) of saturated hydrocarbons: Reaction mimic for the methane monooxygenase proteins, *J. Am. Chem. Soc.* 112:22:8212(1990).
75. SUGIMOTO, H. and SAWYER, D.T., Iron(II) - Induced activation of hydrogen peroxide to ferryl iron ( $FeO^{+2}$ ) and singlet oxygen ( $^1O_2$ ) in acetonitrile: monooxygenations, dehydrogenations and dioxygenations of organic substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 106:4283(1984).
76. SUGIMOTO, H. and SAWYER, D.T., Iron (II) - Induced activation of hydroperoxides for the dehydrogenation and monooxygenation of organic substrates in acetonitrile, *J. Am. Chem. Soc.* 107:5712(1985).
77. FISH, R.H., KONINGS, M.S., OBERHAUSEN, K.J., FONG, R.H., YU, W.M., CHRISTOU, G., VINCENT, J.B., COGGIN, D.K. and BUCHANAN, R.M.,