



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE COMPOSTOS
DE MANGANÊS NO PROCESSO DE HALOGENAÇÃO DO
CICLOEXANO**

NATHALIA EGER JUNCKES

Florianópolis
Julho/2022

Nathalia Eger Junckes

**ESTUDO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE COMPOSTOS
DE MANGANÊS NO PROCESSO DE HALOGENAÇÃO DO
CICLOEXANO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Adolfo Horn Junior

Orientador

Florianópolis
Julho/20

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, pelo curso que pude concluir, mesmo dentre tantos contratempos.

Agradeço ao professor Adolfo Horn Junior, que me orientou durante esse caminho.

Agradeço ao Eduardo da Silva Neves, por toda a ajuda e companheirismo durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Renné, Iago e Monica, por me ajudar sempre que eu precisei e pelos cafés que tornaram os dias mais leves.

Agradeço ao Gelso e a todos os colegas da monitoria, por me lembrarem do porque estou aqui.

Agradeço ao Douglas Kviatkowsky Junior, que foi minha dupla antes e durante a graduação, me trouxe até esse grupo de pesquisa e tenho certeza que será meu porto seguro por toda a vida.

Agradeço à Andreyra Santos, por ter me escutado, consolado e ter me feito dar as risadas mais bobas durante todo esse processo.

E por último, agradeço aos meus pais Michelle e Fábio Junckes, que me proporcionaram a oportunidade de ter a experiência incrível que é estar aqui e que me apoiam acima de tudo.

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DA LITERATURA	12
3 OBJETIVOS.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Instrumentos e materiais	20
4.2 Síntese dos ligantes	21
4.3 Síntese dos complexos	21
4.3.1 Síntese do $[Mn(L1)Cl]$ (1)	22
4.3.2 Síntese do $Mn(H_2L2)Cl_3 \cdot 2MeOH$ (2)	22
4.4 Avaliação da atividade catalítica	23
4.4.1 Reações de catálise	23
4.4.2 Quantificação de clorocicloexano	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Síntese e caracterização dos ligantes	25
5.2 Caracterização dos complexos (1) $[Mn(L1)Cl]$ e (2) $Mn(H_2L2)Cl_3 \cdot 2MeOH$	29
5.3.1 Análise composicional de CHN.....	29
5.3.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho	31
5.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	33
5.3.5 Análise eletroquímica	35
5.4 Avaliação da atividade catalítica do (1) $[MnL1)Cl]$	37
6 CONCLUSÃO	39
7 REFERÊNCIAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de reações químicas que podem ser realizadas com haletos de alquila, resultando em moléculas com novos grupos funcionais.	13
Figura 2: Exemplo da utilidade do cloreto de cicloexila como precursor de compostos químicos de interesse industrial.	13
Figura 3: Reação de conversão do ácido cianúrico em ácido triclorisocianúrico (TCCA).	16
Figura 4: Estruturas moleculares dos compostos de coordenação de ferro(III) di- (A) e mononuclear (B).	17
Figura 5: Estrutura molecular do complexo $[Cu(BPAH)(H_2O)](ClO_4)_2$, (BPAH = 1,4-bis(propanamida) homopiperazina).	17
Figura 6: Estrutura dos ligantes H_2L1 (A) e H_2L2 (B).	19
Figura 7: Rota para a síntese dos ligantes H_2L1 e H_2L2 , onde R= terc-butil, metil.	21
Figura 8: Esquema de síntese do composto $[MnL1Cl]$ (1).	22
Figura 9: Esquema de síntese do composto $[Mn(H_2L2)Cl]Cl_2 \cdot 2MeOH$ (2)	23
Figura 10: Espectros de infravermelho para os ligantes H_2L1 e H_2L2 , preparados em pastilha de KBr.	26
Figura 11: Espectro de RMN 1H (200 MHz, em clorofórmio deuterado) para os ligantes H_2L1 e H_2L2 , com os sinais de atribuição dos hidrogênios observados.	27
Figura 12: Estrutura para o complexo $[Mn(L1)Cl]$ (1) com base na análise de CHN.	30
Figura 13: Estrutura proposta para o complexo (2) (A) $[Mn(H_2L2)Cl]Cl_2 \cdot 2MeOH$ e (B) $[Mn(H_2L2)]Cl_3 \cdot 2MeOH$ com base na análise de CHN.	31
Figura 14: Espectros de infravermelho dos complexos $[Mn(L1)Cl]$ (1) e $[Mn(H_2L2)Cl]Cl_2 \cdot 2MeOH$ (2), preparados em pastilha de KBr.	32
Figura 15: Espectro RPE dos compostos (1) e (2) no estado sólido a 294 K.	34
Figura 16: Espectros na região do UV-vis para o composto (1) $[Mn(L1)Cl]$ em três concentrações diferentes (solvente: acetonitrila). No detalhe, é apresentado o efeito da concentração sobre o valor da absorvância, cuja linearização foi utilizada para o cálculo do coeficiente de absortividade molar.	35
Figura 17: Voltametria cíclica do composto $[Mn(L1)Cl]$ em CH_3CN com velocidade de 100 mV s^{-1} . No detalhe, voltamogramas cíclicos realizados com diferentes velocidades de varredura. Padrão interno: ferroceno; ET: Carbono vítreo; ER e EP: Platina; Eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio.	36

Figura 18: Esquema de reação de conversão do cicloexano a clorocicloexano, utilizando o composto (1) como catalisador e TCCA como agente halogenante.	37
Figura 19: Cromatograma obtido para a análise de clorocicloexano em acetonitrila.	37
Figura 20: Curva analítica utilizada para a determinação do rendimento de clorocicloexano.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações utilizadas no preparo da curva de calibração para a determinação da concentração do clorocicloexano nas amostras reacionais.	24
Tabela 2: Condições cromatográficas utilizadas durante as análises da curva de calibração e amostras reacionais.	24
Tabela 3: Atribuição de sinais observados no espectro de RMN ^1H dos compostos $\text{H}_2\text{L1}$ e $\text{H}_2\text{L2}$	28
Tabela 4: Resultados da análise elementar de CHN para os compostos (1) $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ e (2) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}_3] \cdot 2\text{MeOH}$	29
Tabela 5: Atribuições para as principais bandas observadas no espectro IV dos compostos $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ (1) e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (2).	33
Tabela 6: Bandas de absorção e coeficientes de absortividade molar calculados para as absorções apresentadas pelo composto (1) $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ em acetonitrila na região UV-Vis.	35
Tabela 7: Rendimentos para a cloração do cicloexano utilizando TCCA como agente halogenante e o composto $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ como catalisador a 25, 50 e 75 °C.	38

RESUMO

Promover a halogenação hidrocarbonetos saturados de forma controlada e aplicando as diretrizes da química verde é um desafio, porém de grande interesse científico e industrial, já que a partir de tais moléculas (haloalcanos) obtém-se produtos com valor agregado maior. Utilizando a ação das halogenases como inspiração, o presente estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar a capacidade de compostos coordenados de manganês em promoverem a halogenação do cicloexano usando como agente halogenante o ácido tricloroisocianúrico (TCCA), considerado de baixa toxidez e fácil manipulação. Para isso foram inicialmente sintetizados e caracterizados dois ligantes, o bis(2,4-dimetilfenol)-1,4-diazocicloheptano (H_2L1) (rendimento: 92%) e o bis(2,4-di-*tert*-butilfenol)-1,4-diazocicloheptano (H_2L2) (rendimento: 79%). Estes ligantes foram empregados na síntese de compostos de coordenação de manganês, resultando nos compostos $[Mn(L1)Cl]$ (1) e $Mn(H_2L2)Cl_3 \cdot 2MeOH$ (2). Estes compostos foram caracterizados por IV, CHN e RPE. Entretanto, apenas o composto 1 foi analisado por espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e condutivimetria, pois o composto 2 foi insolúvel nos solventes testados, o que inviabilizou as análises. Pelo mesmo motivos os estudos catalíticos foram realizados com o composto 1, empregando o TCCA como agente halogenante na cloração do cicloexano, em acetonitrila, a 25, 50 e 75 °C. A reação de halogenação foi realizada por 24 h e a quantificação do produto da reação foi realizada por cromatografia gasosa com detector de chama. Em 50 °C foi observada uma conversão 5 vezes maior ($19,4\% \pm 0,4$) do que a reação sem o catalisador. A melhor conversão foi obtida a 75 °C, resultando em uma conversão de $32,5\% \pm 0,4\%$ em 24 h, frente a uma conversão de $26,3\% \pm 2,3$ na ausência de catalisador.

Palavras-chave: Catálise, ácido tricloroisocianúrico, clorocicloexano, halogenase

1 INTRODUÇÃO

A utilização dos produtos oriundos do petróleo é ampla e ainda crescente nos dias atuais. Além de diversos produtos petroquímicos oriundos do refino do petróleo, a principal aplicação do petróleo é como fonte de energia, devido à grande quantidade de compostos orgânicos de cadeia carbônica saturada e pouco funcionalizada. A funcionalização desse tipo de molécula na indústria petroquímica é limitada, pois as condições reacionais envolvem a utilização de alta temperatura e pressão, além de reagentes inflamáveis e/ou perigosos (HORN; SCHLÖGL, 2015). Desta forma, o desenvolvimento de processos catalíticos que atuem em condições brandas de temperatura e pressão para a transformação de moléculas pouco reativas (hidrocarbonetos saturados) em produtos de maior valor agregado é de relevância industrial e científico (XUEREB; DZIERZAK; RAJA, 2012).

Neste contexto, reações de oxigenação/hidroxilação/halogenação de hidrocarbonetos saturados catalisadas por complexos de metais de transição poderiam amenizar as condições reacionais necessárias para a ativação da ligação C-H desses substratos. Dentre os três processos de oxidação citados, a halogenação de compostos orgânicos saturados ainda representa um grande desafio para a química sintética, apesar de não representar uma barreira significativa em processos naturais, onde as enzimas catalisam essas reações com excelente seletividade, em condições amenas.

As halogenases e as haloperoxidases são enzimas que catalisam tais transformações em organismos vivos de maneira muito eficiente. Portanto o desenvolvimento de miméticos inspirados na ação dessas enzimas se apresenta como alternativa viável (CONLEY et al., 2006).

Inúmeros trabalhos, como os de Gomes et al. (2017) e Melo et al. (2018), vêm buscando a síntese de compostos modelos do sítio ativo dessas metaloenzimas. Uma maneira de tentar mimetizar as propriedades e a atividade do sítio ativo dessas biomoléculas é utilizando composto de coordenação, com um ou dois centros metálicos coordenados a ligantes que direcionem a ação desses centros para a reação de interesse (CONLEY et al., 2006).

Os metais de transição ganham o holofote quanto a viabilidade na sua utilização pelo fato de possuírem orbitais *d* disponíveis para interagirem com bases

de Lewis (ligantes), formando compostos estáveis que podem interagir e ativar pequenas moléculas de interesse. Esta ativação pode ocorrer de diversas formas, incluindo a ativação redox. Este processo é observado em diversas metaloenzimas, como por exemplo, o citocromo P-450, as catecóis oxidases e as catalases, que promovem a oxidação de substratos variados, tais como os saturados e insaturados de difícil funcionalização, como o metano (MUNZ; STRASSNER, 2015).

Um metal que apresenta uma rica química redox é o manganês. O seu estado de oxidação pode variar de -3 a +7, o que permite até 7 pontos de coordenação (ARNEY et. al, 2016). Tal característica tem sido utilizada por diversas metaloenzimas que catalisam reações químicas envolvendo a transferência de elétrons, como por exemplo, a catalase, a superóxido dismutase e a clorocatecol 1,2-dioxigenase de *rhodococcs erythropolis 1CP* (WEN ZHU; NIGEL; RICHARDS, 2017; WHITTAKER, 2012; AZADMANESH; BORGSTAHL, 2018). Além disso, o manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, o que o torna um elemento barato e de fácil obtenção (SOLYANIKOVA, I. P. et al, 2019).

Inspirando-se na ação de enzimas e buscando rotas sintéticas ambientalmente mais amigáveis para a funcionalização de hidrocarbonetos saturados, este trabalho propõe a mimetização da ação das halogenases, por meio da síntese de compostos de coordenação de manganês com ligantes N_2O_2 -doadores, avaliando a sua capacidade de promover o processo de halogenação de ligações $C_{sp^3}-H$, visando um processo seletivo e eficiente, em condições reacionais brandas, utilizando o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente de cloração.

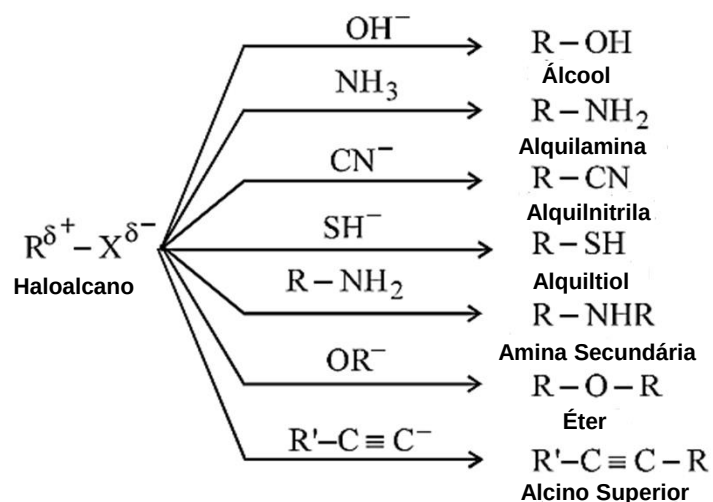
2 REVISÃO DA LITERATURA

A ligação carbono-hidrogênio de cadeias carbônicas saturadas é uma das mais estáveis existentes, uma vez que é pouco polarizada, pois quase não há diferença na eletronegatividade dos átomos que compõe essa ligação química, e estruturas desse tipo possuem vetores de polarização nulos (BRUICE, 2006). Tal característica dificulta a sua funcionalização sob condições reacionais amenas de temperatura e pressão.

Industrialmente, hidrocarbonetos saturados são transformados em haletos de alquila por meio de reações envolvendo halogêneos na forma elementar (X_2) ou por oxi-halogenação ($O_2 + HX$). Entretanto, tais processos envolvem a utilização de reagentes tóxicos, corrosivos, que necessitam de equipamentos especiais para manipulação e as reações não são seletivas, pois ocorrem por mecanismo radicalar, levando a formação de produtos policlorados. Devido a tais características, estes processos não atendem as premissas da química verde (MENDONÇA; MATTOS, 2014).

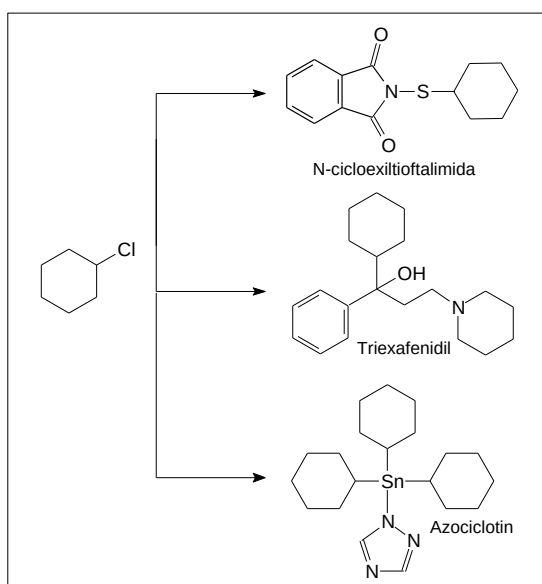
Haletos de alquila apresentam relevância devido à grande versatilidade como precursores para obtenção de moléculas com maior valor agregado (**Figura 1**). Como exemplo, pode-se citar o cloreto de cicloexila, que é utilizado como intermediário (**Figura 2**) na (i) síntese do inseticida azociclotin pela indústria de agrotóxicos, (ii) para a síntese do medicamento triexilfenidil pela indústria farmacêutica, o qual é empregado no tratamento da síndrome de Parkinson e (iii) na indústria de manufatura da borracha, no preparo do aditivo cicloexiltioftalimida (LIN; AMRUTE; PÉREZ-RAMÍREZ, 2017; WU et. al, 2014).

Figura 1: Exemplos de conversões químicas que podem ser realizadas com haletos de alquila, resultando em moléculas com novos grupos funcionais.



Fonte: Lin, Amrute & Pérez-Ramirez, 2017.

Figura 2: Exemplo da utilidade do cloreto de cicloexila como precursor de compostos químicos de interesse industrial.



Fonte: Wu et. al., 2014.

Como destacado acima, existem diversas razões (comerciais, ambientais, científicas) para o desenvolvimento de um processo mais seletivo, com menor dispêndio energético e ambientalmente correto para a transformação de hidrocarbonetos saturados em haletos de alquila.

Na natureza, a reação de funcionalização da ligação C-H ocorre por meio de metaloenzimas da classe das oxirredutases, as quais promovem reações de

oxigenação, hidroxilação ou halogenação de uma grande variedade de substratos. Tais processos apresentam elevada estereo-, quimio- e regioseletividade. Um exemplo de uma metaloenzima bem estudada na literatura é a citocromo P450. Essa metaloenzima promove a hidroxilação de diversos substratos e possui um sítio ativo de ferro-porfirina, que se liga à proteína através de uma coordenação com uma cisteína da cadeia proteica na posição axial, deixando um sítio axial livre, por onde ocorre a ativação da molécula de oxigênio (MUNZ; STRASSNER, 2015). (OLOO; FIELDING; QUE, 2013). Exemplos de metaloenzimas do tipo não heme que também promovem a hidroxilação de hidrocarbonetos saturados são a metano monoxigenase solúvel (MMO_s) e a metano monoxigenase particulada (MMO_p). A primeira apresenta um sítio binuclear de ferro, enquanto a segunda caracteriza-se por apresentar um sítio trinuclear de cobre. Ambas catalisam a oxidação de metano em metanol (SHARMA et al., 2020). (TIMMINS; VISSER, 2018).

Como exemplo de enzimas que realizam a halogenação de compostos orgânicos pode-se citar as halogenases e haloperoxidases, as quais atuam incorporando fluoretos, cloretos, brometos ou iodetos às cadeias carbônicas, podendo ser encontradas em organismos marinhos (que atuam mais na bromação) ou terrestres (que atuam mais na cloração) (ZENG; ZHAN, 2019). As halogenases utilizam o oxigênio molecular no processo de halogenação, enquanto as haloperoxidases utilizam o peróxido de hidrogênio. Essas últimas promovem a formação de ácidos hipo-halosos, os quais são os agentes halogenantes que levam a formação de haloalcanos.

Atualmente são conhecidos vários tipos de halogenases/haloperoxidases, sendo os principais: (i) vanádio-haloperoxidases (HPO), (ii) halogenases dependentes de Fe(II) α -cetoglutarato não heme, (iii) halogenases dependentes de S-adenosil-L-metionina (SAM), (iv) halogenases dependentes de flavina (FDHs) (ZENG; ZHAN, 2019).

Assim como existem classes diferentes de halogenases, a sua atuação na catálise de cadeias alifáticas pode se dar de três maneiras: (i) nas haloperoxidases, que fazem a ativação eletrofílica de um alceno ou seu equivalente por um íon halônio (X⁺) doador; (ii) pelas halogenases dependentes de S-adenosil-L-metionina, criando um ambiente nucleofílico em centro de carbono eletrofílico com um ânion haleto (X⁻);

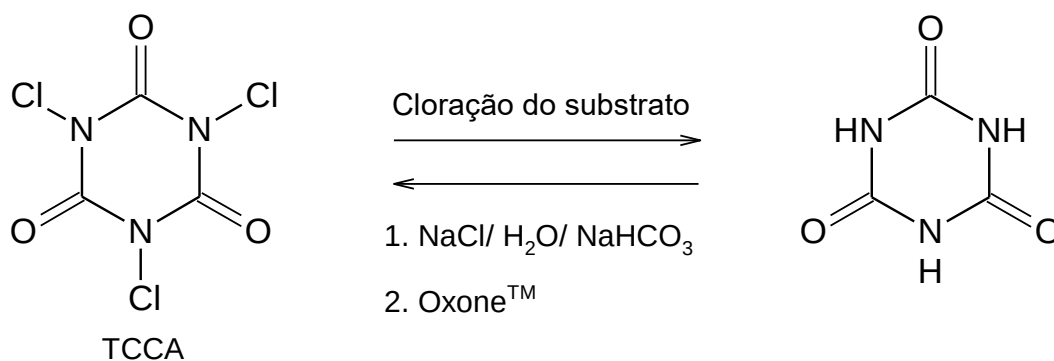
(iii) pelas halogenases dependentes de ferro- α -cetoglutarato não heme, que geram a ligação C-X alifática com um equivalente de radical halogênio (X $\cdot$) (SATO et al., 2018).

Ainda que haja estudos na área, a mimetização da atividade de halogenases e haloperoxidases é ainda pouco explorada. Esses sistemas estimulam a pesquisa e o desenvolvimento de modelos sintéticos, sendo que compostos de coordenação contendo manganês tem apresentado atividade no processo de funcionalização de hidrocarbonetos saturados e insaturados. Por exemplo, o composto H₄TPP-MnCl, onde H₄TPP = 5,10,15,20-tetraquis(4-(1H-pirazol-4-il)-fenil), foi estudado como catalisador na reação de halogenação do cicloexano, empregando NaClO como agente oxidante, resultando na formação de clorocicloexano à temperatura ambiente (92% de rendimento com base no oxidante) (WANG et. al, 2017). Processo similar foi observado pelo sistema com o catalisador Mn(TPP)Cl e hipoclorito de sódio aquoso como agente de cloração, com rendimento de 57% (LIU;GROVES, 2010).

Estudos para a cloração da ligação C-H benzílica demonstraram que o complexo Mn(salen)Cl (salen: *N,N*-bis(3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)-1,2-cicloexanodiamina) catalisou a reação de cloração do etilbenzeno, obtendo-se 1-cloroetilbenzeno com rendimento de 28%, utilizando NaOCl como agente de cloração. Foram avaliados outros substratos benzílicos que apresentaram rendimentos na faixa de 12 a 60%. O mecanismo proposto passa por uma espécie Mn(V)=O, responsável por retirar um átomo de hidrogênio do substrato, gerando um radical benzílico e um intermediário Mn(IV)-OH, que reage formando a espécie Mn(IV)-OCl. Então o radical benzílico abstrai o cloro do Mn(IV)-OCl para formar o produto clorado e regenerar a espécie Mn(V)=O (SASMAL et al., 2018).

Um agente halogenante um pouco mais sofisticado que vem ganhando atenção dos pesquisadores, por ser solúvel em solvente orgânico, é o ácido tricloroisocianúrico (TCCA, **Figura 3**), como apresentado por Combe e colaboradores (2017). Este composto foi utilizado como fonte de cloro para a monocloração de hidrocarbonetos alifáticos e benzílicos, em um processo que empregou o Cu(OAc)₂·H₂O como catalisador, utilizando a *N*-hidroxilftalimida como iniciador radicalar. A halogenação de arenos com grupos retiradores de elétrons apresentou rendimento na faixa de 50 a 85%, enquanto com grupos doadores de elétrons de 31 a 73%. Já os substratos alifáticos cíclicos apresentaram rendimentos entre 24 e 38%.

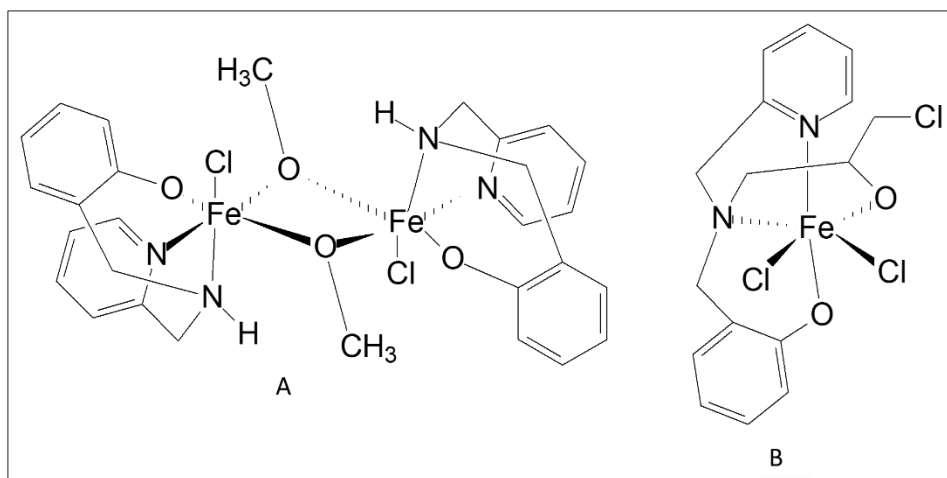
Figura 3: Reação de conversão do ácido cianúrico em ácido triclorisocianúrico (TCCA).



O TCCA é uma haloamida e possui várias vantagens ao ser utilizado como agente halogenante. Ele tem sido amplamente utilizado na cloração de hidrocarbonetos insaturados e saturados ativados, apresentando resultados satisfatórios na oxidação de arenos, alcenos, alcinos cetonas e ésteres cíclicos (TILSTAM; WEINMANN, 2018). Também já foi estudado na oxidação de álcoois, sulfetos, aldeídos, acetais, oximas e na desidrogenação de aminas. Outra vantagem do TCCA, é que o subproduto da reação, o ácido cianúrico geralmente precipita em solventes orgânicos (**Figura 3**) (TOZETTI et al., 2007).

Com a proposta de investigar a cloração de hidrocarbonetos saturados de maneira análoga às halogenases, utilizando compostos de coordenação e TCCA, Gomes e colaboradores (2017) estudaram a atividade catalítica dos complexos de ferro(III) di- e mononuclear (**Figura 4**) na cloração do cicloexano, gerando HClO *in situ* com o emprego de TCCA. A proporção utilizada foi 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador a 25 e a 50 °C, por 24 h.

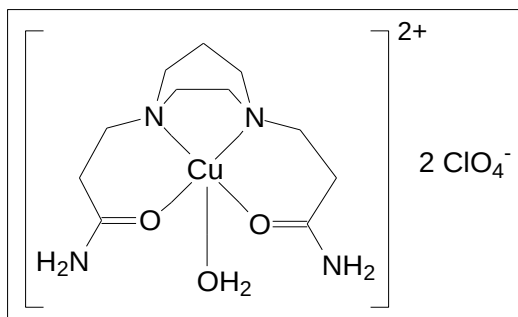
Figura 4: Estruturas moleculares dos compostos de coordenação de ferro(III) di- (A) e mononuclear (B).



O composto B apresentou maior atividade catalítica em comparação ao A, com rendimentos de 8,3% a 25 °C e 34,4% a 50 °C. O composto A também promoveu à formação de clorocicloexano, com rendimentos de 7,9% a 25 °C e 24,4% a 50 °C, sendo que ambos os casos apresentaram 100% de seletividade para o produto monoclorado (GOMES et. al, 2017).

O sistema com complexo mononuclear de cobre(II) (**Figura 5**) e TCCA foi avaliado como catalisador na reação de monocloração dos substratos cicloexano, *n*-hexano e adamantano, a 25 e 50 °C. Para o cicloexano, foi obtido o clorocicloexano, com rendimentos de 32% a 25 °C e 44,7% a 50 °C. Para o *n*-hexano, a reação foi seletiva para monocloração, com mistura dos isômeros 1-cloroexano (5,3%), 2-cloroexano (25,7%) e 3-cloroexano (15,8%) a 50 °C na proporção de 1:5:3, respectivamente. Por fim, a reação de cloração do adamantano gerou o 1-cloroadamantano, com rendimentos de 8,8% a 25 °C e 19,6% a 50 °C e 2-cloroadamantano, com rendimentos de 3,7% a 25 °C e 8,4% a 50 °C, com proporção de aproximadamente 7:3, respectivamente (MELO et al, 2018).

Figura 5: Estrutura molecular do complexo $[\text{Cu}(\text{BPAH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$, (BPAH = 1,4-bis(propanamida) homopiperazina).



Fonte: Melo et. al, 2018.

Buscando um sistema catalítico que atue na halogenação de hidrocarbonetos saturados, este projeto foi desenvolvido com o objetivo de averiguar se compostos de coordenação de manganês, já investigados como catalisadores em reação de hidroxilação do cicloexano, também são capazes de promover a halogenação do cicloexano, usando o TCCA como doador de cloro (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014).

3 OBJETIVOS

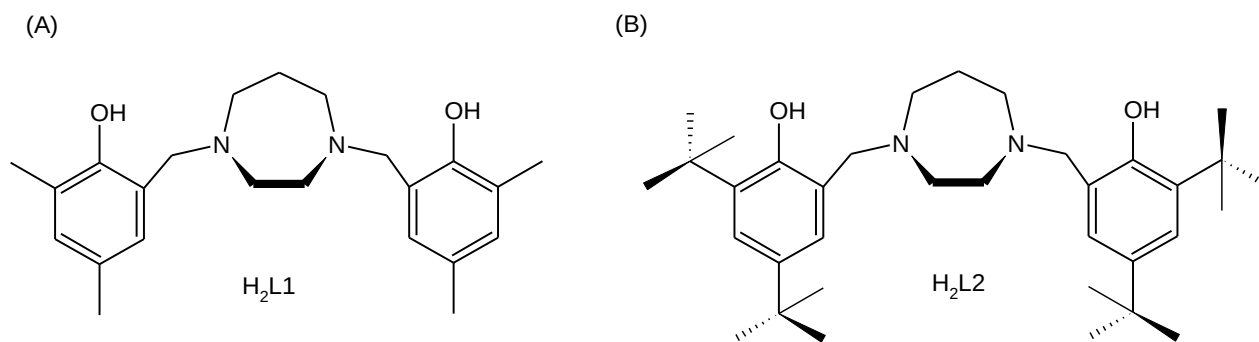
Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar compostos de coordenação de manganês(III) com os ligantes H₂L1 e H₂L2 (**Figura 6**), e avaliar a sua capacidade de promover o processo de halogenação de ligações C_{sp3}-H, usando o TCCA como agente de cloração.

Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os ligantes H₂L1 e H₂L2 (**Figura 6**);
- Sintetizar e caracterizar os complexos de manganês(III) contendo os ligantes H₂L1 e H₂L2.
- Estudar a capacidade catalítica do(s) complexo(s) na halogenação do cicloexano, utilizando TCCA como agente halogenante.
- Caracterizar o produto de halogenação verificando a seletividade para produto monoclorado.

Figura 6: Estrutura dos ligantes H₂L1 (A) e H₂L2 (B).



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentos e materiais

Para a síntese dos compostos foram utilizados reagentes e solventes de grau P. A. obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Labsynth Produtos para Laboratórios). As caracterizações dos compostos obtidos foram realizadas por espectroscopia na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), utilizando um espectrofotômetro ABB – modelo FTLA 2000 em pastilhas de KBr. Os ligantes também foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), empregando um espectrômetro Varian-FT-NMR 200 MHz operando a 200 MHz para ^1H e clorofórmio deuterado como solvente. Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidos em um espectrômetro Bruker EMX micro-9.5/2.7/P/L system, equipado com controlador de temperatura. Os compostos de coordenação também foram caracterizados por análise composicional de CHN (CHNS/O Analyser, Perkin Elmer, modelo 2400 Series II), condutivimetria (condutivímetro de bancada, MS Tecnopon mCA-150). Estudos de espectroscopia eletrônica (UV-Vis) foram realizados em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 19, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e acetonitrila de grau espectroscópico como solvente. Todas estas análises foram realizadas em equipamentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Estudos eletroquímicos utilizando a técnica de voltametria cíclica foram realizados em um ponteciostato-galvanostato VersaSTAT 3 AMETEK® Corning, localizado no Laboratório 311 do Departamento de Química. A análise eletroquímica de voltametria cíclica do $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ foi feita utilizando um sistema de três eletrodos, usando fios de platina como eletrodos de referência e contra-eletródo e eletródo de carbono vítreo como eletródo de trabalho. A medida foi realizada em acetonitrila espectroscópica, sob atmosfera de nitrogênio, usando ferroceno como padrão interno e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte. A determinação do ponto de fusão dos ligantes foram realizadas em capilares de vidro em um aparelho MQAPF-301 Micro Química, no Departamento de Química da UFSC.

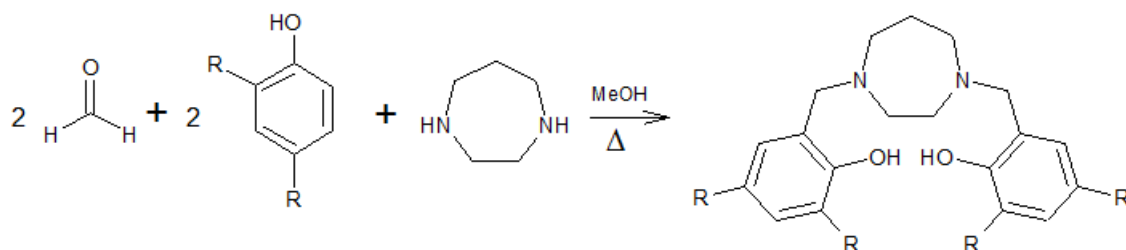
Na análise quantitativa dos produtos da cloração do cicloexano, foi utilizada acetonitrila grau HPLC, sendo que a análise foi realizada em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies® GC System 7890^a equipado com injetor split/splitless e detector de ionização por chama (CG-DIC), com uma coluna capilar HP-5 composta de (5%-fenil)metilpolisiloxano (30 m x 0,320 mm I.D. x 0,25 µm de espessura de filme) com limite de temperatura de 325 °C da Agilent Technologies®, no laboratório 102 do Departamento de Química da UFSC.

4.2 Síntese dos ligantes

Os ligantes bis(2,4-dimetilfenol)-1,4-diazocicloheptano (H₂L1) e o bis(2,4-di-*terc*-butilfenol)-1,4-diazocicloheptano (H₂L2), foram sintetizados a partir de metodologias já relatadas na literatura, de acordo com a rota sintética apresentada na **Figura 7** (MAYILMURUGAN et al., 2009).

Em um balão de 100 mL foram solubilizadas 24 mmol do reagente fenólico de interesse (2,4-dimetilfenol ou 2,4-di-*terc*-butilfenol) em 5 mL de metanol. Em seguida, foram adicionados sequencialmente 2,5 mL (33,6 mmol) de paraformaldeído, 1,3 mL de água e 1,21 g (12,1 mmol) de homopiperazina. A reação foi levada ao refluxo (80°C) por um período de 24 h. Após resfriado, observou a formação de um sólido branco que foi filtrado sob vácuo, lavado com metanol gelado e seco em dessecador. Rendimento de 8,20 g (93 %) para H₂L1 e 6,14 g (79%) para o ligante H₂L2. Ponto de Fusão (PF) de H₂L1 = 95 °C (lit. 98-100 °C); PF H₂L2 = 173 °C (lit. 173-175 °C) (MAYILMURUGAN et al., 2009).

Figura 7: Rota para a síntese dos ligantes H₂L1 e H₂L2, onde R= *terc*-butil, metil.



4.3 Síntese dos complexos

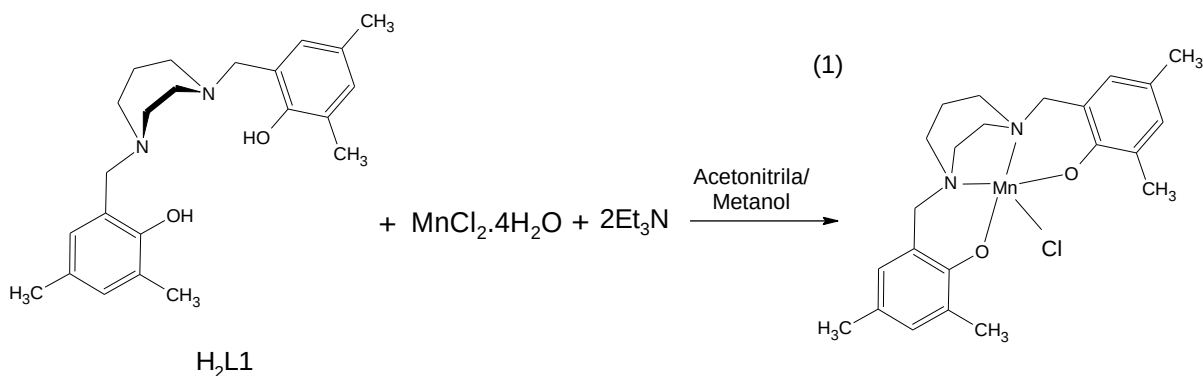
As sínteses realizadas utilizaram como sal de partida o cloreto de manganês(II) e os ligantes H₂L1 e H₂L2. A metodologia para obtenção dos compostos foi adaptada

de procedimento descrito na literatura (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014).

4.3.1 Síntese do $[Mn(L1)Cl]$ (1)

O composto de coordenação foi obtido a partir da reação de 0,1980 g (1 mmol) do sal $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dissolvido em 5 mL de metanol com 0,3689 g (1 mmol) do ligante H_2L1 dissolvido em 10 mL de acetonitrila. Após a adição lenta da solução do sal metálico sobre a solução contendo o ligante, obteve-se uma solução de coloração castanha clara, a qual tornou-se marrom escuro após a adição de uma solução metanólica (2 mL) de trietilamina (0,3 mL, aproximadamente 2 mmol). Este sistema permaneceu sob agitação durante 2 horas. Após este período, o precipitado roxo formado na reação foi filtrado e lavado com metanol gelado e acetato de etila, sendo seco em dessecador. O composto foi recristalizado em acetonitrila, resultando em monocristais de cor azul escuro, cujo rendimento foi calculado com base na massa de ligante utilizada. Rendimento: 0,426 g (93%).

Figura 8: Esquema de síntese do composto $[Mn(L1)Cl]$ (1).

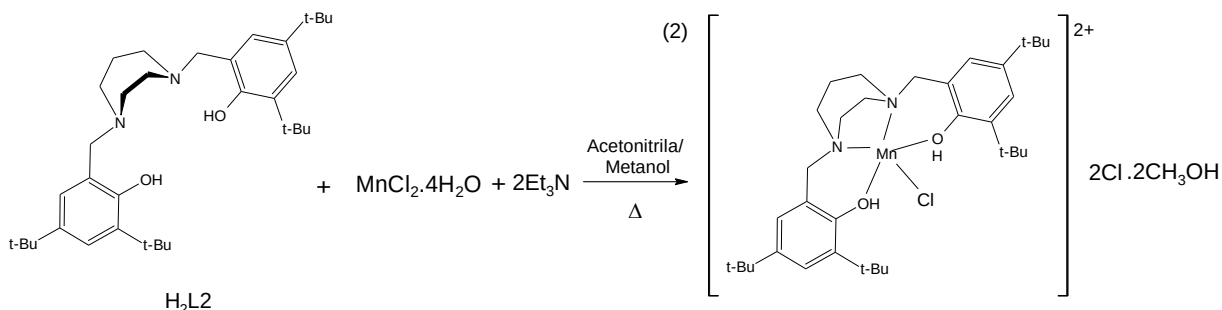


4.3.2 Síntese do $Mn(H_2L2)Cl_3 \cdot 2MeOH$ (2)

O ligante H_2L2 (0,53663 g, 1 mmol) foi suspenso em 15 mL de acetonitrila, e o sal $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,1980 g, 1 mmol) foi solubilizado em 5 mL de metanol. A solução do metal foi adicionada à solução contendo o ligante, resultando uma mistura de coloração marrom clara. Em seguida foi adicionada uma solução metanólica (2 mL) contendo trietilamina (0,3 mL, 2 mmol) e a reação foi refluxada ($\sim 80^\circ C$) por um período de 20 horas, resultando em um sólido de coloração marrom. O sólido obtido

foi filtrado e lavado com metanol e acetato de etila, possibilitando o cálculo do rendimento com base na massa de ligante utilizada. Rendimento: 0,57 g (77%).

Figura 9: Esquema de síntese do composto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (2)



4.4 Avaliação da atividade catalítica

4.4.1 Reações de catálise

O composto $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ foi estudado como catalisador na cloração do cicloexano, usando o TCCA como agente halogenante, conforme descrito por Gomes (2017) e Melo (2018). A razão de reagentes utilizada foi 1000:333:1 equivalentes de cicloexano:TCCA:catalisador. Esta proporção foi obtida pela utilização de 151 μL de cicloexano, 0,1084 g de TCCA e 0,64 mg do complexo metálico.

As reações foram realizadas em acetonitrila (2 mL) nas temperaturas de 25, 50 e 75 $^\circ\text{C}$, por 24 h (GOMES et al., 2017; MELO et al., 2018; NEVES, 2020). Ao final da reação, a uma alíquota de 1500 μL foi filtrada em uma pequena coluna contendo sílica, a fim de retirar o oxidante e o catalisador do meio reacional. Da solução filtrada, retirou-se 900 μL que foram divididos em três vials para análise em CG-DIC. Os dados de tempo de retenção e área dos produtos de interesse foram coletados do cromatograma e o rendimento foi obtido por meio da curva analítica preparada com soluções contendo diferentes concentrações de clorocicloexano.

4.4.2 Quantificação de clorocicloexano

A formação de clorocicloexano foi analisada utilizando a técnica GC-DIC. Inicialmente, preparou-se 10 mL de uma solução estoque (1 mol L^{-1}) de clorocicloexano, a partir da qual soluções de diversas concentrações (Tabela 1) foram

preparadas, as quais estão relacionadas a variação de rendimento de 3 a 45% de clorocicloexano, permitindo a obtenção da curva analítica.

Tabela 1: Concentrações utilizadas no preparo da curva de calibração para a determinação da concentração do clorocicloexano nas amostras reacionais.

Pontos	[clorocicloexano] (mol L ⁻¹)	Rendimento equivalente (%)
1	2,1.10 ⁻²	3,0
2	4,2.10 ⁻²	6,0
3	1,0.10 ⁻¹	15,0
4	2,1.10 ⁻¹	30,0
5	3,1.10 ⁻¹	45

Os pontos da curva foram analisados em triplicata e as condições cromatográficas são exibidas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições cromatográficas utilizadas durante as análises da curva de calibração e amostras reacionais.

Temperatura do injetor	230°C
Temperatura do detector	230°C
Gás de arraste	Nitrogênio
Vazão	N ₂ – 28 cm ³ min ⁻¹ H ₂ – 30 cm ³ min ⁻¹ Ar - 300 cm ³ min ⁻¹
Coluna	Coluna Capilar HP-5 composta de (5%-fenil)metilpolisiloxano (30 m x 0,320 mm I.D. x 0,25 µm de espessura de filme)
Vasão da coluna	1 cm ³ min ⁻¹
Programação de temperatura	55°C (2 min) → 17 °C min ⁻¹ → 230 °C Tempo total: 12,5 min
Split	1:25

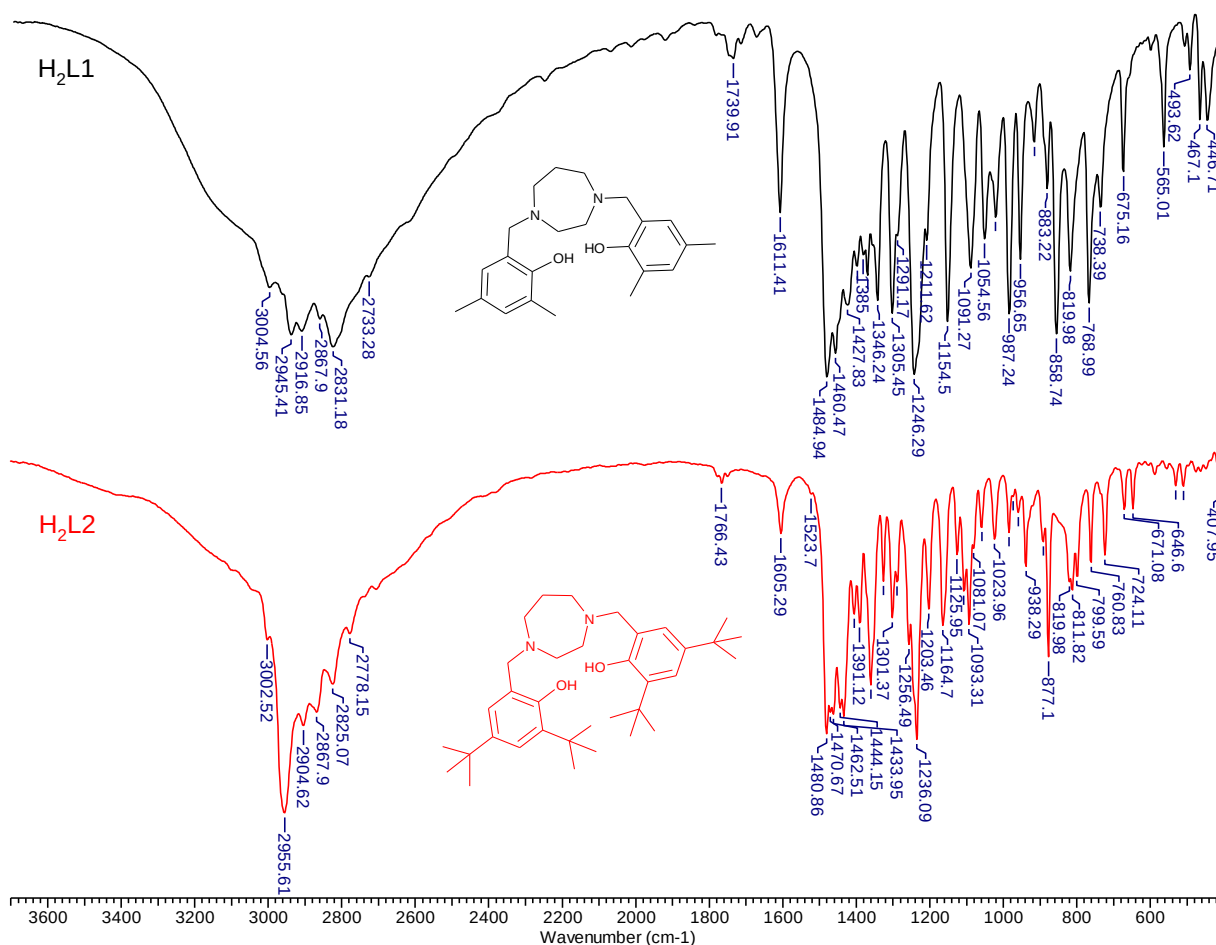
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização dos ligantes

Os ligantes H₂L1 e H₂L2 foram obtidos com base na metodologia descrita acima, seguindo o procedimento descrito na literatura (MAYILMURUGAN et al., 2009). Os dois ligantes precipitaram durante a reação, sendo filtrados a vácuo, lavados com isopropanol gelado e secos em dessecador. Os rendimentos obtidos para H₂L1 (93%) e H₂L2 (79%) condizem com os descritos por Maylmurugan e colaboradores. Os pontos de fusão dos produtos obtidos são similares aos da literatura, o que suporta a obtenção dos mesmos.

Os espectros na região do infravermelho dos ligantes são apresentados na **Figura 10**. É possível observar similaridades nos espectros, que decorrem da semelhança dos compostos, como a presença de uma banda alargada na faixa de 3400 a 2200 cm⁻¹ para H₂L1 e 3400 a 2500 cm⁻¹ para H₂L2, que é atribuído ao estiramento da ligação O—H. Bandas atribuídas as vibrações de estiramento das ligações C—H dos anéis aromáticos foram observadas em 3005 cm⁻¹ (H₂L1) e 3003 cm⁻¹ (H₂L2). Já a presença de ligações C-H alifático é confirmada pelas bandas de estiramento entre 2700 e 3000 cm⁻¹. As vibrações de estiramento relacionadas as ligações C=C dos anéis aromáticos são observadas em 1428, 1460 e 1485 cm⁻¹ para o H₂L1 e em 1434, 1463 e 1481 cm⁻¹ para o H₂L2. A ligação C—O do fenol é observada pelas bandas de estiramento em 1246 (H₂L1) e de deformação em 1236 cm⁻¹ (H₂L2). Sinais referentes às aminas terciárias também podem ser observados em ambos os espectros, com estiramentos em 1155 cm⁻¹ para o H₂L1 e 1165 cm⁻¹ para o H₂L2 (PAVIA et al., 2015; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012).

Figura 10: Espectros de infravermelho para os ligantes H₂L1 e H₂L2, preparados em pastilha de KBr.



Para confirmar a obtenção dos ligantes propostos, os produtos obtidos foram caracterizados por RMN ¹H em clorofórmio deuterado (**Figura 11**), e a Tabela 3 traz os valores dos sinais obtidos e suas respectivas atribuições. Nas estruturas moleculares apresentadas na **Figura 11** está indicada a numeração de hidrogênios correspondentes para ambos os ligantes.

Os hidrogênios da metilena central do anel da homopiperazina são observados em aproximadamente 1,9 ppm. Quanto aos átomos de hidrogênio nas posições 2 e 3 do anel da homopiperazina, estes foram observados na região entre 2,75 a 2,86 ppm no ligante H₂L1. Já para o H₂L2, estes hidrogênios foram observados na faixa de 2,60-3,07 ppm; as integrais relacionadas aos sinais descritos indicam a presença de 8 hidrogênios nas posições 2 e 3. Os hidrogênios 4 aparecem nos espectros como um simpleto nítido em aproximadamente 3,75 ppm com integral próxima a 4. Os

hidrogênios aromáticos 5 e 6 aparecem na região desblindada do espectro, (H₂L1: 6,62 e 6,87 ppm; H₂L2: 6,83 e 7,22 ppm).

Para o H₂L1 foi observado um simpleto em 2,18 ppm, referente a 12 hidrogênios (7), que correspondem aos substituintes metílicos do anel aromático. Para o H₂L2 foram observados dois sinais, em 1,29 e 1,43 ppm, cada um indicando 18 hidrogênios, que se encontram indicados como 7 e 8, referentes aos substituintes *terc*-butílicos presentes no anel aromático.

Figura 11: Espectro de RMN ¹H (200 MHz, em clorofórmio deuterado) para os ligantes H₂L1 e H₂L2, com os sinais de atribuição dos hidrogênios observados.

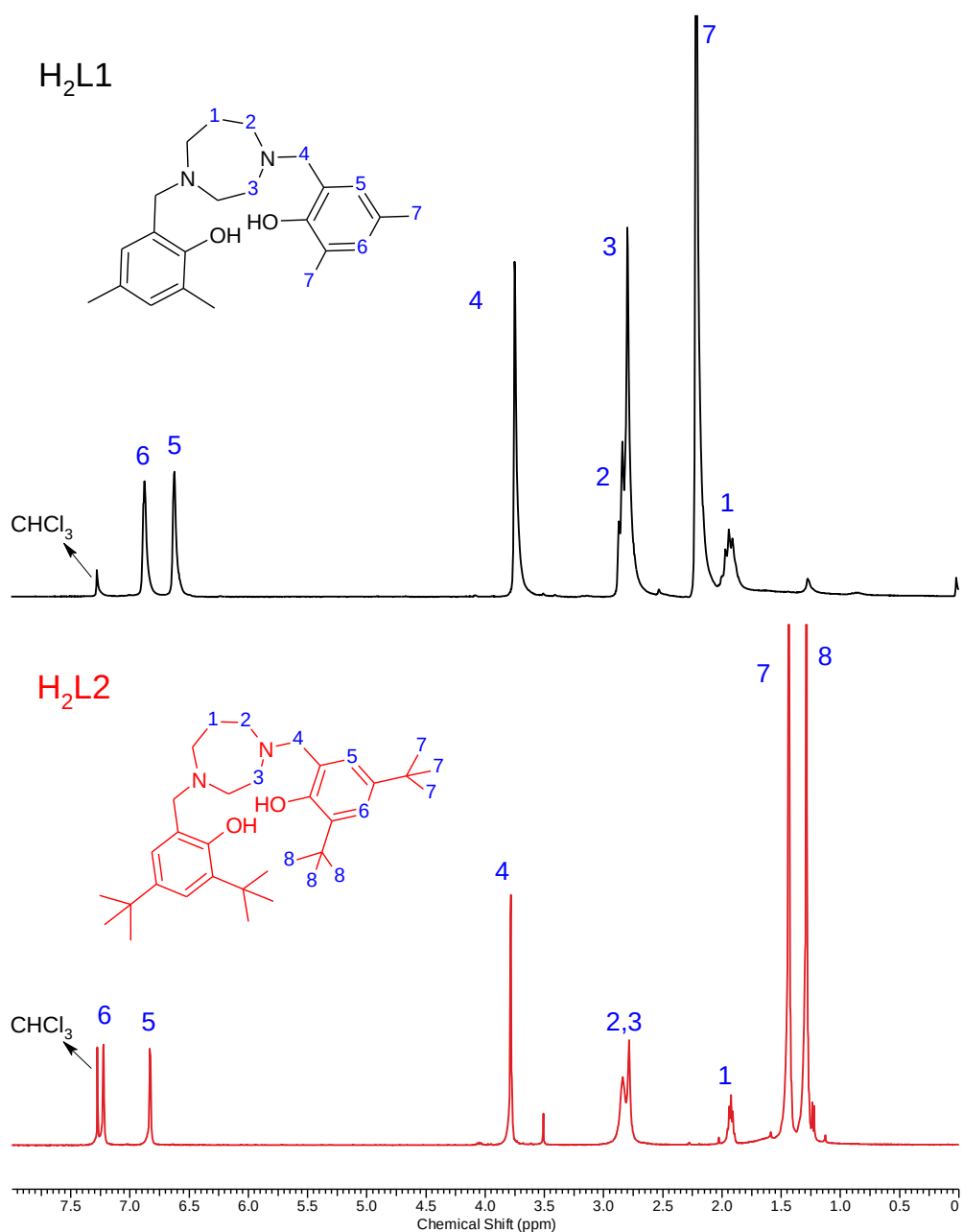


Tabela 3: Atribuição de sinais observados no espectro de RMN ^1H dos compostos H₂L1 e H₂L2.

H atribuído	H ₂ L1					H ₂ L2				
	Sinal (ppm)	Multiplicidade	<i>J</i> (MHz)	Valor da integral	N° de hidrogênios	Sinal (ppm)	Multiplicidade	<i>J</i> (MHz)	Valor da integral	N° de hidrogênios
1	1,94	Quintupeto	32	2,01	2	1,89-1,95	Multipeto	-	1,99	2
2	2,75-2,86	Multipeto	-	3,80	4	2,60-3,07	Multipeto	-	7,96	8
3				4,09	4					
4	3,70	Simpleto	-	3,79	4	3,78	Simpleto	-	3,92	4
5	6,59	Simpleto	-	1,91	2	6,83	Dupeto	4	1,93	2
6	6,84	Simpleto	-	1,76	2	7,22	Dupeto	4	1,86	2
7	2,18	Simpleto	-	12,00	12	1,29	Simpleto	-	17,96	18
8	-	-	-	-	-	1,43	Simpleto	-	18,00	18

J= Constante de acoplamento

5.2 Caracterização dos complexos [Mn(L1)Cl] (1) e Mn(H₂L2)Cl₃.2MeOH (2)

A reação utilizando o MnCl₂.4H₂O com o ligantes H₂L1 promoveu a formação de um sólido escuro e arroxeado, enquanto a reação com o H₂L2 formou um sólido marrom claro. A seguir são apresentados estudos de infravermelho, análise composicional de CHN e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para ambos os complexos e de espectroscopia na região UV-Vis e voltametria cíclica para o [Mn(L1)Cl].

5.3.1 Análise composicional de CHN

Na Tabela 4 podemos observar os resultados da análise composicional de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os compostos de coordenação de manganês sintetizados.

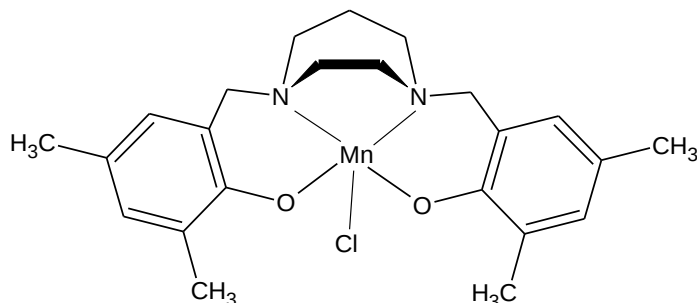
Tabela 4: Resultados da análise elementar de CHN para os compostos [Mn(L1)Cl] (1) e [Mn(H₂L2)Cl₃].2MeOH (2).

Composto	Fórmula química	MM	%C	%H	%N
		(g mol ⁻¹)	Exp./teor.	Exp./teor.	Exp./teor.
1	C ₂₃ H ₃₀ ClMnN ₂ O ₂	456,14	60,06/60,46	6,60/6,62	6,17/6,13
2	C ₃₇ H ₆₄ Cl ₃ MnN ₂ O ₄	760,33	58,70/58,30	8,35/8,46	3,72/3,68

Para o composto **1**, o resultado obtido concorda com a formação de um composto cuja composição compreende um íon Mn(III), da forma dianiônica (L1²⁻) do ligante H₂L1 e de um cloreto. Esta composição está de acordo com o relatado na literatura podendo ser representada com a fórmula [Mn(L1)Cl], conforme apresentado na **Figura 12**, cuja estrutura de raios X está descrita na literatura (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014). A proposta do cloreto estar coordenado ao centro metálico é suportada por análises condutométricas, que indicam que o composto apresenta baixa condutividade em solução, sendo que a medida de condutividade do complexo foi realizada em solução de acetonitrila na concentração de 1,0 10⁻³ mol dm⁻³. O valor obtido foi de 3,18 μS cm⁻¹ e, de acordo com Geary (1971), valores menores do que

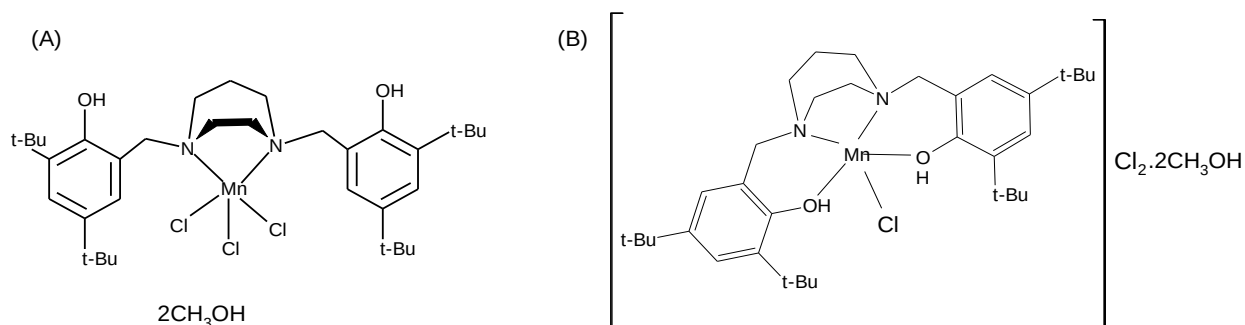
120 e 140 $\mu\text{S cm}^{-1}$ são considerados não eletrólito, ou seja, o composto é neutro em solução.

Figura 12: Estrutura para o complexo $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ (**1**) com base na análise de CHN.



Por outro lado, o resultado de CHN para o composto **2** indica um comportamento de coordenação diferente para o ligante $\text{H}_2\text{L2}$ em relação ao ligante $\text{H}_2\text{L1}$. O resultado de CHN concorda com a presença de um íon $\text{Mn}(\text{III})$, de uma molécula do ligante $\text{H}_2\text{L2}$ e de três cloretos. A análise também concorda com a presença de duas moléculas de metanol. Este resultado indica a obtenção de um composto diferente do relatado por Sankaralingan e Palaniandavar (2014), que relatam a obtenção de um composto com fórmula $[\text{Mn}(\text{L2})\text{Cl}]$, enquanto o composto aqui descrito concorda com a fórmula $\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}_3(\text{MeOH})_2$. Esta composição permite sugerir duas possíveis estruturas para o composto, conforme apresentado na **Figura 13**. Uma das possibilidades é que o íon $\text{Mn}(\text{III})$ esteja coordenado ao ligante $\text{H}_2\text{L2}$ pelos nitrogênios da homopiperazina e a três ligantes cloro, resultando em uma molécula neutra. Uma outra possibilidade é que os grupos fenólicos coordenem-se ao $\text{Mn}(\text{III})$ na forma protonada, um cloreto esteja coordenada e dois cloretos estejam atuando como contra-ions. Existem também duas moléculas de metanol. O composto **2** mostrou-se insolúvel em todos os solventes disponíveis no laboratório (MeOH, CH_3CN , DMSO, acetona, THF, éter etílico, CHCl_3 , acetato de etila), impossibilitando a realização da medida de condutividade que poderia esclarecer se o composto é eletrólito ou não eletrólito.

Figura 13: Estrutura proposta para o complexo (2): (A) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MEOH}$ e (B) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{MEOH}$ com base na análise de CHN.

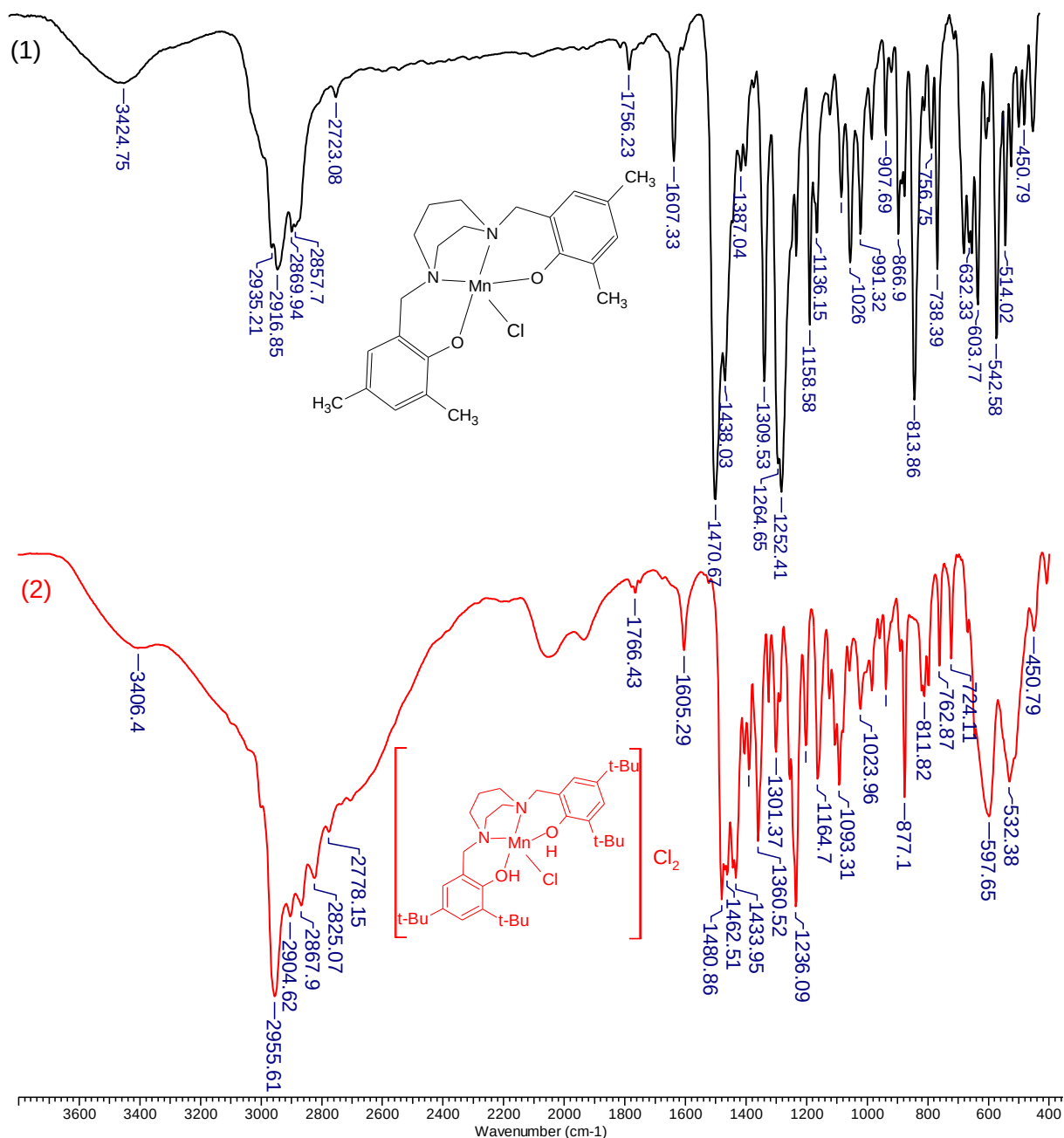


5.2.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho

Na **Figura 14** são apresentados os espectros dos complexos obtidos, permitindo a comparação entre eles, bem como na Tabela 5 são dadas as atribuições às principais bandas de cada espectro.

Podemos apontar diversas bandas semelhantes entre os espectros dos complexos obtidos, havendo em ambos um alargamento das bandas em relação aos espectros dos ligantes. Observam-se bandas que caracterizam a presença de ligante nos compostos isolados, destacando-se as bandas de estiramento entre 3000 a 2700 cm^{-1} , das ligações C—H; de estiramentos em aproximadamente 1250 cm^{-1} , das ligações C—O e em 1160 cm^{-1} das ligações C—N. As bandas de estiramento C=C dos anéis aromáticos podem ser encontradas entre 1430 a 1480 cm^{-1} . As bandas de baixa intensidade acima de 3000 cm^{-1} aparecem devido à presença de umidade durante o preparo da pastilha de KBr.

Figura 14: Espectros de infravermelho dos complexos [Mn(L1)Cl] (1) e [Mn(H₂L2)Cl]Cl₂.2MeOH (2), preparados em pastilha de KBr.



É importante também destacar que a banda C-O do ligante H₂L1 variou de 1246 cm⁻¹ no ligante livre para 1252 cm⁻¹ no ligante complexado (1). Tal fato indica a variação na força de ligação, a qual é decorrente da coordenação do grupo fenol ao íon manganês(III) de forma desprotonada. Por outro lado, não houve variação da banda C-O do ligante H₂L2 livre e complexado. Este fato sugere que o grupo fenol em **2** permanece protonado e que não houve o desaparecimento da banda de deformação

angular OH em 1360 cm^{-1} , corroborando a hipótese de que as hidroxilas estão protonadas nesse composto.

Bandas de estiramento em 632 e 542 cm^{-1} para o composto **1** e em 597 e 532 cm^{-1} para o composto **2**, indicam a presença das ligações Mn–N e Mn–O, respectivamente (DEAWATI et al., 2019). Assim, para o composto **2**, indica que o grupo fenol está interagindo com o metal e desta forma, sugere que a estrutura apresentada na **Figura 13B** é a mais provável.

Tabela 5: Atribuições para as principais bandas observadas no espectro IV dos compostos $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ (1) e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L2})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (2).

Atribuições	(1)	(2)
	Banda (cm^{-1})	
ν Mn–N	542	532
ν Mn–O	632	597
δ C–H aromático	866	877
ν C–N	1158	1164
ν C–O	1252- 1264	1236
δ O–H	-	1360
ν C=C aromático	1438-1470	1433- 1480
ν C–H	2857, 2869, 2916, 2935	2778, 2825, 2867, 2904, 2955

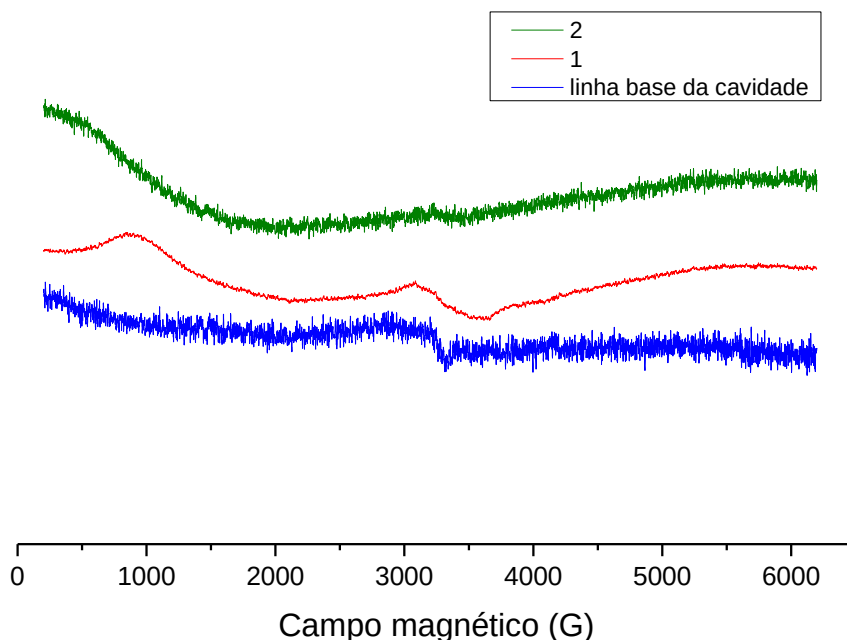
5.3.3 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A análise de RPE foi realizada afim de determinar o estado de oxidação do centro metálico estudado, uma vez que as estruturas propostas sugerem a presença de Mn(III). Para o composto **1** a análise revela uma banda alargada em valor de baixo campo (500-1000 G) com $g \sim 7.8$ a qual é atribuída a transições proibidas $|\pm 2\rangle$ de Mn(III), o que também já foi observado para compostos da família Mn(salen) e manganês-porfirinas (TALSI & BRYLIAKOV, 2004).

Por outro lado, compostos de Mn(II) apresentam um sinal característico de 6 linhas em $g \sim 2.0$ ($B \sim 3200$ G) (STEFAN; NISTOR; BARASCU, 2011). O composto **1** apresenta um sinal alargado nesta região, o qual parece estar relacionado ao sinal da cavidade. Da mesma forma, a ausência de sinal em $g \sim 2$ para o composto **2** também

indica a ausência de Mn(II) no composto. Tais resultados suportam a proposição baseada no CHN de que os compostos contêm Mn(III).

Figura 15: Espectro RPE dos compostos (1) e (2) no estado sólido a 294 K.



5.3.4 Espectroscopia na região do UV-visível

O estudo de espectroscopia eletrônica do composto [Mn(L1)Cl] (**Figura 16**) revela a presença de uma banda alargada na região do visível que parece ser composta da sobreposição de duas absorções, com máximo de absorção próximo a 556 e 528 nm. Também se observa uma banda intensa em 380 nm e um ombro em 324 nm. Os valores dos coeficientes de absortividade molar foram calculados (Tabela 6), podendo ser classificadas como bandas de transferência de carga. As bandas na região do visível podem ser atribuídas a TCLM fenolato $p\pi \rightarrow \text{Mn(III)} d\pi$. Já a banda na região do ultra-violeta é atribuída, segundo Palaniandavar (2014), a sobreposição de uma TCLM $p\pi \rightarrow \text{Mn(III)} d\sigma^*$ com uma TCIL. O ombro em maior energia (324 nm) é classificada como TCIL (SANKARALINGAM; PALANIANDAVAR, 2014).

Não foi possível obter o espectro eletrônico do composto **2** devido ao mesmo ser insolúvel em todos os solventes testados (MeOH, CH₃CN, DMSO, H₂O, acetato de etila, CHCl₃, acetona).

Figura 16: Espectros na região do UV-vis para o composto $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ (**1**) em três concentrações diferentes, obtidos em soluções de acetonitrila. No detalhe, é apresentado o efeito da concentração sobre o valor da absorvância, cuja linearização foi utilizada para o cálculo do coeficiente de absortividade molar.

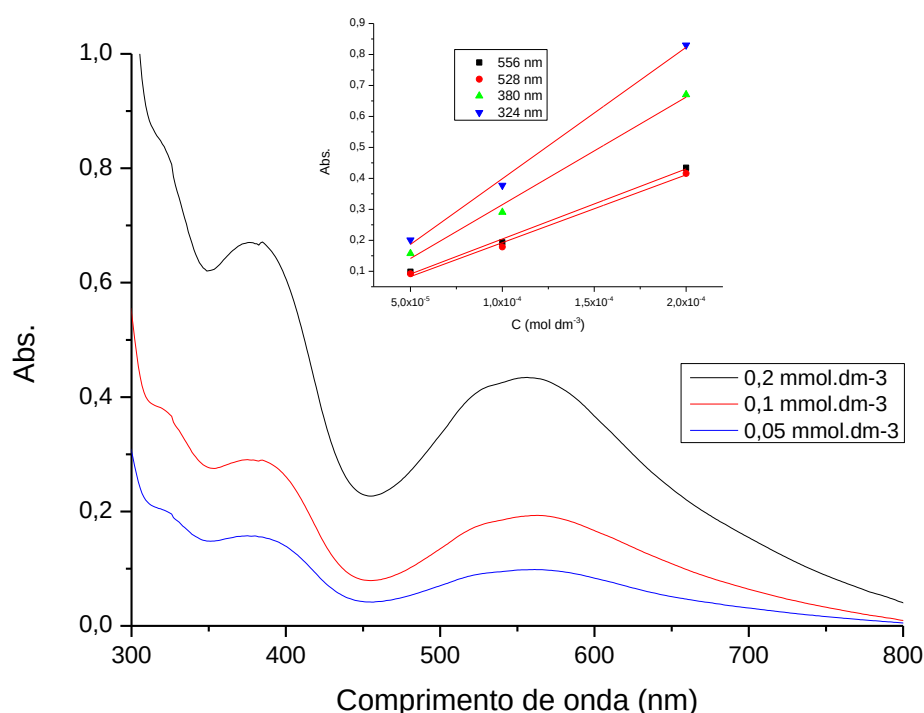


Tabela 6: Bandas de absorção e coeficientes de absortividade molar calculados para as absorções apresentadas pelo composto (**1**) $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ em acetonitrila na região UV-Vis.

$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\varepsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Tipo de transição
556	2264	TCLM*
528	2191	TCLM*
380	3474	TCLM/TCIL*
324	4232	TCIL*

*TCML – Transferência de carga ligante-metal; TCIL – Transferência de carga intraligante.

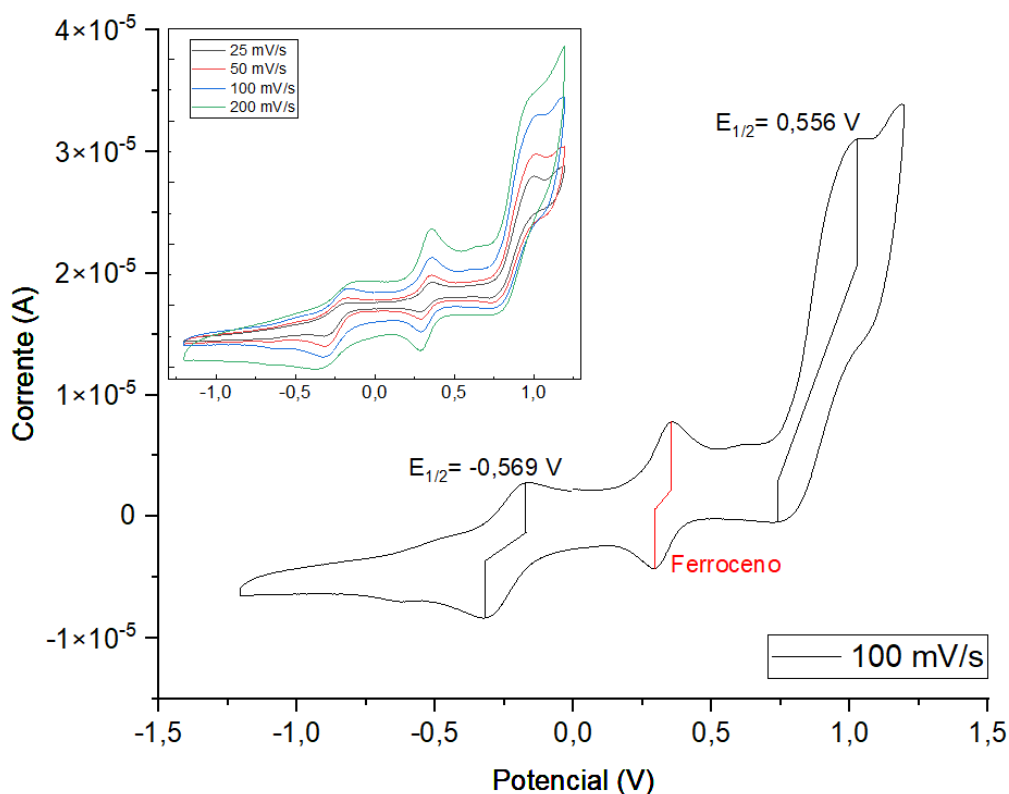
5.3.5 Análise eletroquímica

O voltamograma cíclico do composto **1** em acetonitrila (**Figura 17**) apresenta dois processos redox. O primeiro apresenta $E_{1/2} = -0,569 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, sendo atribuído

ao par redox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. O segundo processo redox possui $E_{1/2} = 0,556 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, sendo associado ao par redox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$.

Para determinar a reversibilidade dos processos foram feitas leituras de -1,2 a +1,2 V utilizando 4 velocidades de varredura, 200, 100, 50 e 25 mV s^{-1} . Em processos reversíveis pode-se observar que a diferença de potencial dos picos de redução e oxidação não sofrem uma variação significativa, como é observado para o padrão ferroceno. A partir da análise do gráfico sobreposto apresentado na **Figura 17** é possível identificar os processos do composto (1) como *quasi-reversíveis* (ElGRISHI et al, 2018). Além da variação de velocidade de leitura, a reversibilidade dos processos eletroquímicos foram avaliadas pela diferença de potencial entre os picos de oxidação e redução; as variações de potencial de pico foram de 0,158 V no processo $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ e 0,316 V no processo $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$. No caso do ferroceno, a variação do potencial de pico foi de 0,069 V. Assim, o sistema redox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ pode ser descrito como *quasi-reversível* e o $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ pode ser considerado como irreversível.

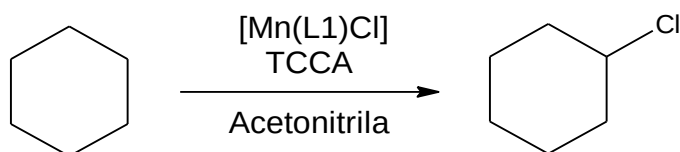
Figura 17: Voltametria cíclica do composto $[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}]$ (1) em CH_3CN com velocidade de 100 mV s^{-1} . No detalhe, voltamogramas cíclicos realizados com diferentes velocidades de varredura. Padrão interno: ferroceno; ET: Carbono vítreo; ER e EP: Platina; Eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio.



5.4 Avaliação da atividade catalítica do composto 1

A avaliação catalítica do complexo **1** na reação de cloração do cicloexano (**Figura 18**) foi realizada por GC-DIC, pelo cálculo da área de pico do produto, o clorocicloexano.

Figura 18: Esquema de reação de conversão do cicloexano a clorocicloexano, utilizando o composto **1** como catalisador e TCCA como agente halogenante.



Um cromatograma típico dessas análises é apresentado na **Figura 19**. Podem ser observados três picos, sendo que o solvente acetonitrila possui o menor tempo de retenção, em 3,17 minutos, logo depois pode-se identificar o cicloexano, em 3,76 minutos; o clorocicloexano tem um tempo de retenção maior, de 5,99 minutos. Os rendimentos das reações de catálise foram calculados com base na curva analítica apresentada na **Figura 20**, sendo: $A_{\text{clorocicloexano}} = 305,4 \times \text{Rend.}(\%) - 102,4$, e, portanto: $\text{Rend.}(\%) = (A_{\text{clorocicloexano}} + 102,4)/305,4$. Os rendimentos são apresentados na Tabela 7.

Figura 19: Cromatograma obtido para a análise de clorocicloexano em acetonitrila.

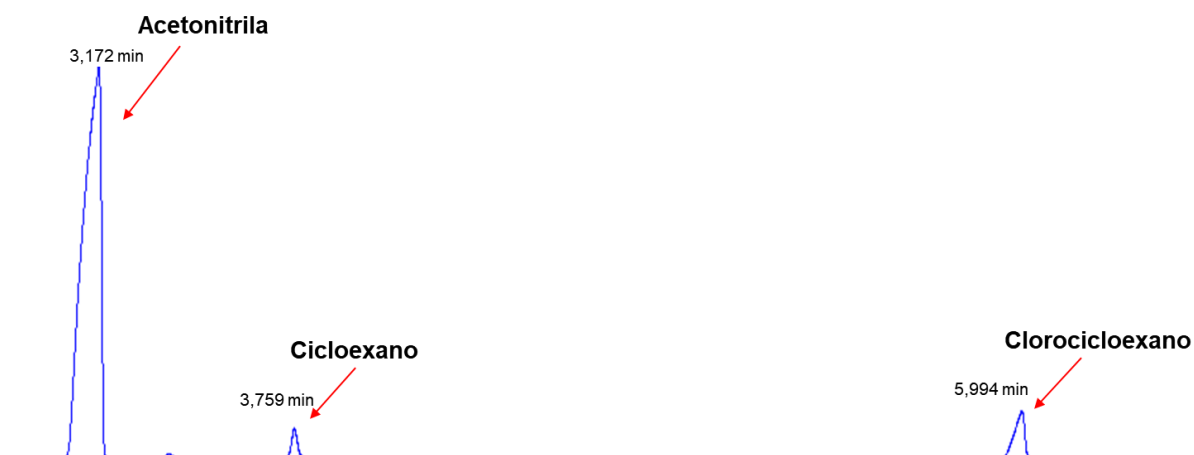


Figura 20: Curva analítica utilizada para a determinação do rendimento de clorocicloexano.

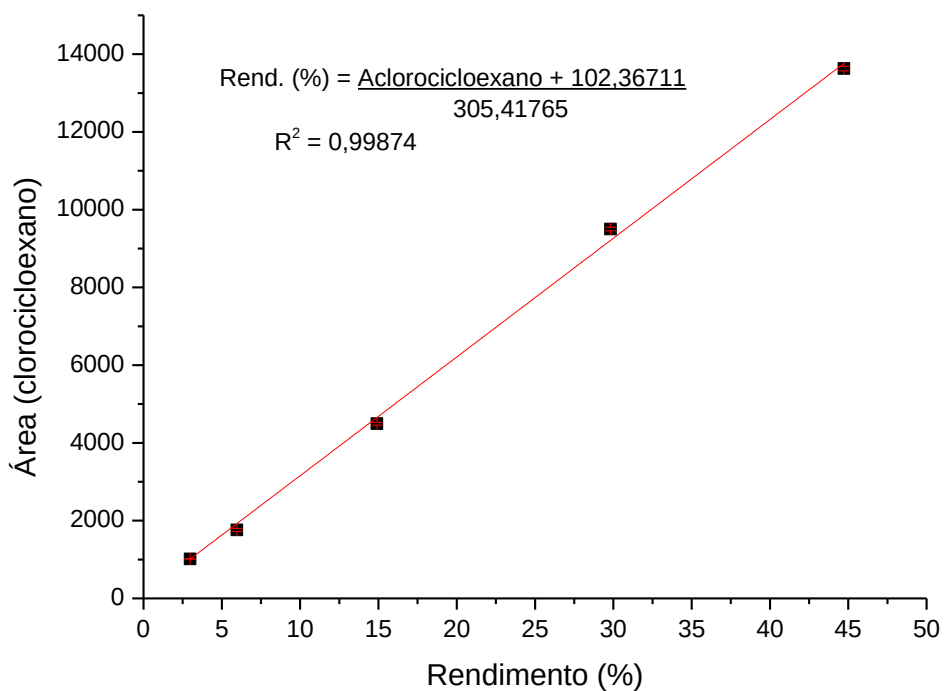


Tabela 7: Rendimentos para a cloração do cicloexano utilizando TCCA como agente halogenante e o composto [Mn(L1)Cl] como catalisador a 25, 50 e 75 °C.

SISTEMA	Temp. (°C)	Rend. (%) ^a
		Clorocicloexano
TCCA + [Mn(L1)Cl]	25	5,0 ± 0,1
TCCA	25	2,2 ± 0,5
TCCA + [Mn(L1)Cl]	50	19,4 ± 0,4
TCCA	50	4,0 ± 0,5
TCCA + [Mn(L1)Cl]	75	32,5 ± 0,4
TCCA + [Mn(L1)Cl] ^b	75	36,2 ± 1,6
TCCA	75	26,3 ± 2,3

^aRendimento baseado no substrato; ^b48 h de reação. As reações foram feitas em triplicata.

O melhor resultado referente a formação do clorocicloexano é verificado a 75 °C, resultando em um rendimento em torno de 33% após 24 h e de 36% após 48 h. Entretanto, nesta temperatura, o estudo realizado na ausência do composto de manganês também apresentou uma conversão significativa (~26%). Por outro lado, em temperaturas menores, a reação controle (ausência de **1**) apresentou baixa conversão, como verificado em 50 °C, onde na presença de **1** observa-se uma conversão de 19,4% e na sua ausência, a conversão foi de apenas 4,0%.

Comparando com resultados descritos na literatura para sistemas semelhantes que foram estudados a 50 °C, o composto **1** apresentou menor conversão do que o observado para os complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HBPCINOL})(\text{Cl})_2]$ (34,4%) descrito por Gomes (2017) e $[\text{Cu}(\text{BPAH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (44,7%) descrito por Melo (2018).

6 CONCLUSÃO

A síntese dos ligantes utilizados no desenvolvimento de compostos de coordenação de manganês foi de fácil execução e bem-sucedida, uma vez que os produtos de interesse foram obtidos com bons rendimentos e as estruturas foram confirmadas por análise de RMN ^1H .

A complexação destes ligantes com $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ resultou na obtenção de compostos de manganês(III), como sugerido pelas análises na região do infravermelho, e de ressonância paramagnética eletrônica para os compostos **1** e **2**. Além disso, a análise de CHN confirma que o composto **1** é igual ao relatado por Palaniandavar (2014). Por outro lado, esta mesma análise indica que se obteve um composto diferente do relatado por Palaniandavar (2014) quando se empregou o ligante H_2L_2 . Palaniandavar sugere a obtenção de um composto com fórmula $[\text{Mn}(\text{L}_2)\text{Cl}]$, enquanto as análises realizadas com o composto **2** (CHN, IV, RPE) indicam uma fórmula $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{MeOH}$.

O estudo da reatividade indicou que na reação a 50 °C foi obtido a maior atividade em comparação com a reação controle (ausência de catalisador), uma vez que a quantidade de produto formado foi 5 vezes maior que a reação sem o complexo de manganês. Entretanto, a maior conversão foi observada a 75 °C ($32,5 \pm 0,4$), o que é apenas 6% maior do que a reação controle ($26,3 \pm 2,3$). Reações com um tempo de

duração maior foram testadas apenas para 75 °C, para as quais o acréscimo de rendimento foi pouco significativo; entretanto, estudos semelhantes a 50 °C podem apresentar resultados mais promissores.

Os dados de reatividade indicaram que o composto de manganês estudado apresenta menor atividade do que compostos de ferro(III) (GOMES, 2017) e de cobre(II) (MELO, 2018) sugerindo que, visando uma melhor atividade, modificações no ligante devem ser feitas, bem como estudos com diferentes substratos e condições reacionais.

7 REFERÊNCIAS

- ARNEY, J. R.; DILLON, B. R.; THOMAS, S. P. **Recent Advances of Manganese Catalysis for Organic Synthesis**. European Journal of Organic Chemistry, v. 2016, n. 23, p. 3912–3929, 2016.
- AZADMANESH, Jahaun; BORGSTAHL, Gloria E. O. **A Review of the Catalytic Mechanism of Human Manganese Superoxide Dismutase**, Antioxidants (Basel). Feb; 7(2): 25., 2018
- BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.
- CARNEY, J. R.; DILLON, B. R.; THOMAS, S. P. Recent Advances of Manganese Catalysis for Organic Synthesis. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2016, n. 23, p. 3912–3929, 2016.
- COMBE, S. H. et al. **Mild Aliphatic and Benzylic Hydrocarbon C-H Bond Chlorination Using Trichloroisocyanuric Acid**. Journal of Organic Chemistry, v. 82, n. 5, p. 2407–2413, 2017.
- CONLEY, B. L. et al. **Design and study of homogeneous catalysts for the selective, low temperature oxidation of hydrocarbons**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 251, n. 1–2, p. 8–23, 2006.
- DEAWATI, Y. et al. **Synthesis of [Mn(Salen)Cl] complex compound and superoxide dismutase activity determination through non-enzymatic method**. Key Engineering Materials, v. 811 KEM, n. July 2020, p. 22–27, 2019.
- EIGRISHI, N. et al. **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry**. Journal of Chemical Education, 95(2), 197–206, 2018.
- GEARY, W. J. **The Use Of Conductivity Measurements In Organic Solvents For The Characterisation Of Coordination Compounds**. Coord Chem. Rev, 7, 81-122, 1971.

GOMES, C. A. et al. **A new system for cyclohexane functionalization employing iron(III) catalysts and trichloroisocyanuric acid**. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 20, p. 11498–11502, 2017.

HORN, R.; SCHLÖGL, R. **Methane Activation by Heterogeneous Catalysis**. *Catalysis Letters*, v. 145, n. 1, p. 23–39, 20 jan. 2015.

LIN, R., AMRUTE, A. P., PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Halogen-Mediated Conversion of Hydrocarbons to Commodities**. *Chemical Reviews*, 117(5), 4182–4247, 2017.

LIU, W.; GROVES, J. T. **Manganese porphyrins catalyze selective C-H bond halogenations**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 37, p. 12847–12849, 2010.

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

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

MENDONCA, G.; MATTOS, M. **Green Chlorination of Organic Compounds Using Trichloroisocyanuric Acid (TCCA)**. *Curr. Org. Synth.* 2014.

MUNZ, D.; STRASSNER, T. **Alkane C-H functionalization and oxidation with molecular oxygen**. *Inorganic Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 5043–5052, 2015.

NEVES, E. S. **Avaliação da atividade catalítica de íons de metais de transição na halogenação de hidrocarbonetos saturados**. 2020. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2020.

OLOO, W. N.; FIELDING, A. J.; QUE, L. **Rate-determining water-assisted O-O bond cleavage of an Fe III-OOH intermediate in a bio-inspired nonheme iron-catalyzed oxidation**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 17, p. 6438–6441, 2013.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2ª ed. São Paulo, Cengage Learning, 2015.

SANKARALINGAM, M.; PALANIANDAVAR, M. **Tuning the Olefin Epoxidation by Manganese(III) Complexes of Bisphenolate Ligands: Role of Lewis Basicity of Ligands on Reactivity**. *Dalton Trans.*, v. 43, n. 2, p. 538–550, 2014.

SASMAL, S. et al. **Manganese-salen catalyzed oxidative benzylic chlorination**. *Journal of Chemical Sciences*, v. 130, n. 7, p. 88, 5 jul. 2018.

SHARMA, R. et al. **Approaches for selective oxidation of methane to methanol.** Catalysts, v. 10, n. 2, 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

SOLYANIKOVA, I. P. et al. **Pathways of 3-Chlorobenzoate Degradation by Rhodococcus opacus strains 1CP and 6a.** Microbiology (Russian Federation), v. 88, n. 5, p. 563–572, 2019.

STEFAN, M., NISTOR, S. V., & BARASCU, J. N. **Accurate determination of the spin Hamiltonian parameters for Mn 2+ ions in cubic ZnS nanocrystals by multifrequency RPE spectra analysis.** *Journal of Magnetic Resonance*, 210(2), 200–209, 2011.

TALSI, E. P., & BRYLIAKOV, K. P. **X-band perpendicular-mode RPE spectra of “RPE-silent” manganese(III) porphyrins.** The X-band perpendicular-mode RPE spectra of manganese(III) porphyrins were detected for the first time. *Mendeleev Communications*, 14(3), 111–112, 2004.

TILSTAM, U.; WEINMANN, H. **Trichloroisocyanuric acid: A safe and efficient oxidant.** Organic Process Research and Development, v. 6, p. 384–393, 2002.

TIMMINS, A.; VISSER, S. P. DE. **A comparative review on the catalytic mechanism of nonheme iron hydroxylases and halogenases** Catalysts MDPI, , 2018.

TOZETTI, S. D. F. et al. **Trihaloisocyanuric Acids/NaX: An environmentally friendly system for vicinal dihalogenation of alkenes without using molecular halogen.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 4, p. 675–677, 2007.

WANG, K. et al. **A base-resistant metalloporphyrin metal-organic framework for C-H bond halogenation.** Journal of the American Chemical Society, v. 139, n. 1, p. 211–217, 2017.

WEN ZHU; NIGEL G.J. RICHARDS. **Biological functions controlled by manganese redox changes in mononuclear Mn-dependent enzymes.** Essays Biochem, 61 (2): 259–270, 2017.

WHITTAKER, James W. **Non-heme manganese catalase – the ‘other’ catalase,** Arch Biochem Biophys. Sep 15; 525(2): 111–120, 2012.

WU, W. et al. **Light-triggered oxy-chlorination of cyclohexane by metal chlorides.** *Applied Catalysis A: General*, 469, 483–489, 2014.

XUEREB, D. J.; DZIERZAK, J.; RAJA, R. **From zeozymes to bio-inspired heterogeneous solids: Evolution of design strategies for sustainable catalysis.** Catalysis Today, v. 198, n. 1, p. 19–34, 2012.

ZENG, J.; ZHAN, J. **Chlorinated Natural Products and Related Halogenases** Israel Journal of Chemistry Wiley-VCH Verlag, , 2019.



Documento assinado digitalmente
ADOLFO HORN JUNIOR
Data: 02/08/2022 13:37:35-0300
CPF: 785.674.599-15
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Assinatura do(a) Orientador(a)



Documento assinado digitalmente
Nathalia Eger Junckes
Data: 02/08/2022 15:12:44-0300
CPF: 110.323.829-96
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Assinatura do(a) Aluno(a)