

# Estudo da oxidação do limoneno utilizando catalisadores metaloporfirínicos com variação do sistema solvente/oxidante

Mara Heloisa Neves Olsen<sup>1</sup>, Gisele Cantalice Salomão<sup>1</sup>, Christiane Fernandes<sup>2</sup>, Valderes Drago<sup>3</sup>, Adolfo Horn Jr.<sup>2</sup>, Lúcio Cardozo-Filho<sup>4</sup> e Octavio Augusto Ceva Antunes<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade do Brasil, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, 21945-970, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. <sup>2</sup>Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-602, Campo dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil. <sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. <sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. tel.: 55 21 2562 7818; fax 55 21 2562 7559, e-mail: octavio@iq.ufrj.br

**RESUMO.** Complexos tetrafenilporfirínicos de ferro, manganês e cobalto foram sintetizados, caracterizados e utilizados na oxidação do R-limoneno empregando-se diferentes solventes e doadores de oxigênio. Foram utilizados três solventes (acetato de etila, acetonitrila e diclorometano) e dois agentes doadores de oxigênio (hidroperóxido de *tert*-butila e hipoclorito de sódio) de acordo com planejamento de experimentos. Os sistemas propostos apresentaram altos valores para a conversão do limoneno com baixa seletividade a carvona/epóxidos. A conversão se mostrou fortemente dependente do agente oxidante utilizado e pouco influenciada pelo complexo metálico e solvente.

**Palavras-chave:** metaloporfirinas, oxidação, limoneno.

**ABSTRACT.** A study of limonene oxidation by metaloporphyrin catalyzers with solvent/oxidant system variations. Tetraphenylporphyrin complexes containing Fe(III), Mn(III) or Co(II) metal ions were synthesized, characterized and employed in limonene oxidation. The experiments were carried out in different solvents (acetonitrile, ethyl acetate or methylene chloride) and *tert*-butylhydroperoxide (TBHP, 70% in water) and sodium hypochlorite (NaOCl, 30% in water) were used as oxidant agents. The systems showed high activity on limonene oxidation and low selectivity. The conversion showed dependence on the oxidant agents but it was lightly influenced by the catalysts and solvents.

**Key words:** metaloporphyrin, oxidation, limonene.

## Introdução

A série de terpenóides denominada monoterpenos compreende uma extensa variedade de hidrocarbonetos mono e bicíclicos, sendo encontrados como olefinas, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres (Solomons, 1992). Estão presentes em vários óleos essenciais, sendo os principais responsáveis por seus sabores e odores (Gomes e Antunes, 1996). O Brasil destaca-se como grande produtor de matéria-prima utilizada na obtenção de óleos essenciais, entre eles o R-limoneno (Figura 1a), que é um monoterpene presente em grande quantidade no suco de laranja, e pode adquirir maior valor agregado quando transformado principalmente em carvona e epóxidos (Lima, 2002) (Figura 1b e 1c). A carvona é uma cetona terpênica com propriedades odoríferas e sápidas e encontra-se na natureza na forma de dois enantiômeros (R e S). A S-carvona é um *flavour* amplamente utilizado na manufatura de dentifrícios, enquanto que a R-carvona é utilizada na indústria alimentícia. Os epóxidos são intermediários

importantes para a síntese orgânica porque são facilmente convertidos em diversos grupos funcionais de maneira regio e estereoespecífica (Suslick e Cook, 1989). O carveol também é um *flavour* formado pela hidroxilação do limoneno, podendo ser oxidado à carvona (Bouwmeester *et al.*, 1999).

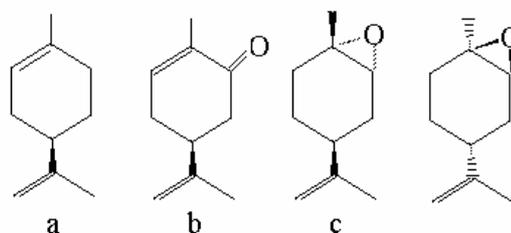


Figura 1. Monoterpenos: (a) R-limoneno; (b) carvona e (c) epóxidos.

A partir do conhecimento acadêmico da estrutura e da função de diferentes enzimas (Suckling, 1984), particularmente metalo-enzimas envolvidas em processos redox (Cowan, 1993; Fraústro da Silva e

Williams, 1993; Kaim e Schwederski, 1991), tem se tornado possível o desenvolvimento de modelos biomiméticos com notáveis aplicações catalíticas (Barton *et al.*, 1993; Reedijk, 1993; Sheldon, 1994). Metaloporfirinas sintéticas mimetizam a ação enzimática de monooxigenases e podem catalisar a hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos Skrobot *et al.*, 2003, usando uma série de oxidantes e uma ampla faixa de condições de reação (sistemas mono e bifásicos ou ambos, catalisadores solúveis ou suportados (Meunier, 1992).

Diversos trabalhos com metaloporfirinas sintéticas surgiram a partir da década de 70. Em 1979, Groves *et al.* (1979) publicaram um dos primeiros artigos sobre epoxidação de olefinas catalisadas por Fe(TPP)Cl utilizando PhIO como doador de oxigênio. Meunier (1992) afirmou que a década de 80 deveria ser considerada como o período decisivo para o desenvolvimento de reações catalisadas por metaloporfirinas e em 2000, Meunier *et al.*, comentaram que reações de oxidação de monoterpênos como o limoneno, apesar de intensamente investigadas, continuavam sendo um desafio face à necessidade de se encontrar um sistema suficientemente seletivo.

Industrialmente, muito se explora a epoxidação de olefinas utilizando catalisadores metálicos, com alquilhidroperóxidos como oxidantes, como, por exemplo, o processo Halcon usado na epoxidação de propeno com TBHP e catalisador de molibidênio (Sheldon e Kochi, 1981).

Alguns grupos de pesquisas foram pioneiros ao trabalhar com soluções diluídas de hipoclorito de sódio, entre eles destaca-se os trabalhos de Guilmet e Meunier (1982) e Meunier *et al.* (1984). O NaOCl é acessível, de baixo custo e conhecido como um forte oxidante em meio básico. Um exemplo de sua utilização é a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído com  $K_2FeO_4$  ou com complexos manganês porfirínicos (Tabushi e Koga, 1979). De acordo com Meunier *et al.* (1984), na presença de complexos manganês porfirínicos o hipoclorito de sódio é uma boa fonte de oxigênio para a epoxidação de olefinas.

Desta forma, é objetivo deste trabalho a busca pela definição de um sistema solvente / oxidante catalisador porfirínico adequado para a oxidação do limoneno em meio homogêneo. Para tanto, avaliou-se os oxidantes NaOCl, TBHP em acetonitrila, acetato de etila e diclorometano utilizando os catalisadores porfirínicos de ferro, manganês e cobalto (Figura 2).

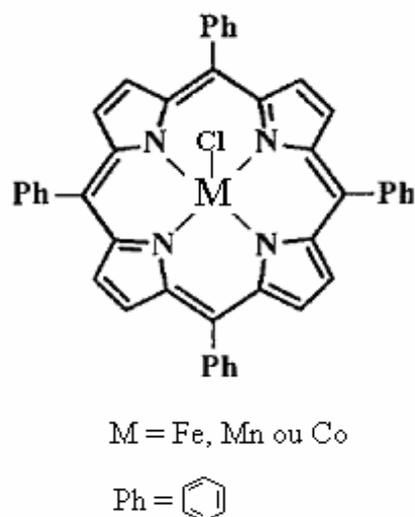


Figura 2. Complexo porfirínico.

## Material e métodos

### Material

Com exceção do benzaldeído e do pirrol, utilizados para a síntese do ligante, os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio. A pureza do substrato e a presença de produtos de oxidação foram verificados por cromatografia gasosa.  $H_2O_2$  (30% em água) e TBHP (70% em água) foram estocados a  $5^\circ C$  e tiveram suas concentrações determinadas por iodometria.

### Preparação dos Catalisadores

#### Síntese do Ligante 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina ( $H_2TPP$ )

A síntese do ligante 5, 10, 15, 20 meso-tetrafenilporfirina ( $H_2TPP$ ) foi realizada de acordo com o método descrito por Adler *et al.* (1967), no qual 9,3 mL de pirrol e 13,3 mL de benzaldeído foram adicionados em 500 mL de ácido propiônico e mantidos sob refluxo por 30min. Após resfriamento, os cristais roxo de  $H_2TPP$  foram recolhidos por filtração e lavados com metanol para retirar o excesso de ácido propiônico. O ligante foi caracterizado por RMN<sup>1</sup>H, espectroscopia UV-VIS e espectroscopia de infravermelho.

#### Síntese dos Complexos Metálicos (MeTPP)

Foram preparados três catalisadores a partir do ligante  $H_2TPP$ . [Fe(TPP)Cl]: a complexação do ligante com ferro foi realizada mediante refluxo do sal  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  com o ligante  $H_2TPP$  em clorofórmio. A complexação total foi acompanhada por espectroscopia UV-VIS. Após a inserção do metal, a solução foi lavada com água destilada. A fase orgânica foi resfriada e o sólido [Fe(TPP)Cl] foi isolado por

filtração. [Co(TPP)]: para obter o complexo porfirínico de cobalto, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para a inserção do ferro, conforme trabalho sugerido por Flores (2002). [Mn(TPP)Cl]: a complexação do ligante com Mn ocorreu mediante refluxo de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  com  $H_2TPP$  em ácido acético e anidrido acético, de acordo com metodologia proposta por Fleischer *et al.* (1971). A reação de complexação foi acompanhada espectrofotometricamente.

**Caracterização**

**Os catalisadores foram caracterizados por análise C, H, N, espectroscopia no infravermelho e eletrônica e ainda espectroscopia Mössbauer para o complexo de ferro.**

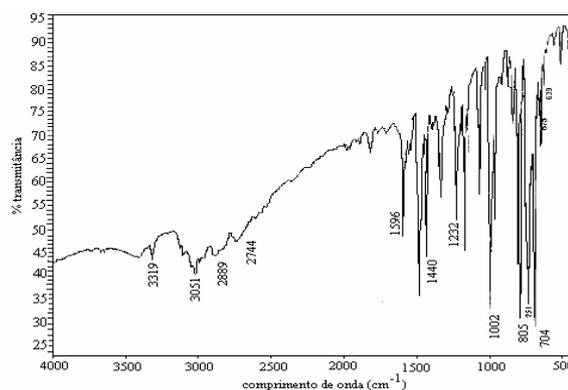
A espectroscopia no infravermelho revelou espectros similares ao da literatura (Butler *et al.*, 1986) conforme comparação apresentada na Tabela 1. De modo geral, para os três complexos metálicos ([Fe(TPP)Cl], [Mn(TPP)Cl] e [Co(TPP)]) as principais bandas de absorção aparecem em frequências abaixo de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , com banda  $1596\text{ cm}^{-1}$ , característica de complexos de TPP (Thomaz e Martel, 1959; Oshio *et al.*, 1984). Um exemplo dos espectros obtidos no infravermelho pode ser observado na Figura 3 para o complexo de ferro.

**Tabela 1.** Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) do Espectro IV dos Complexos M(TPP)Cl.

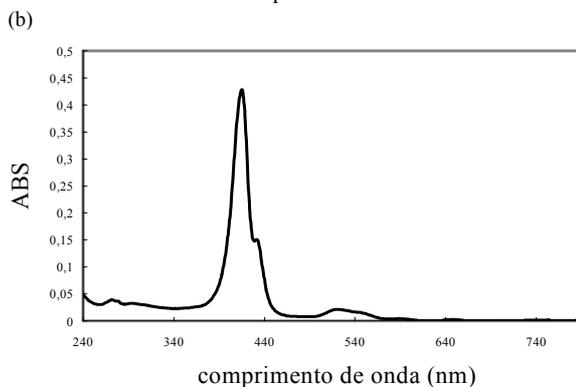
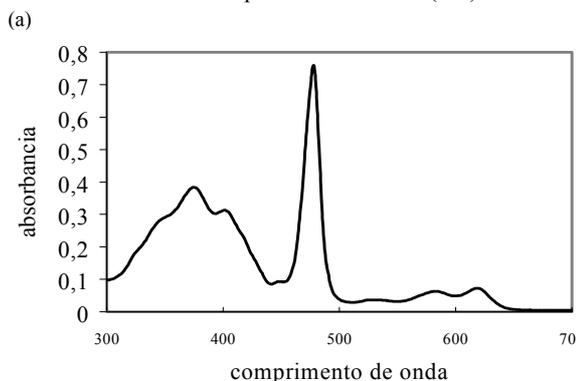
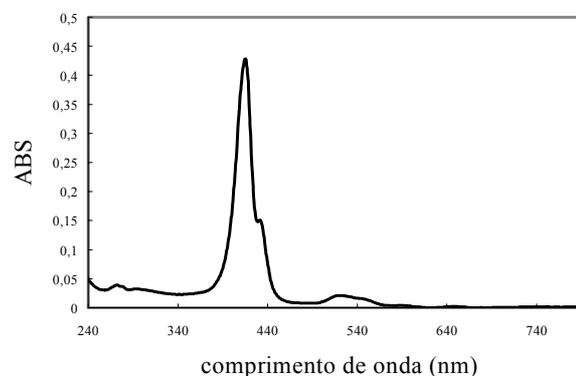
	Mn(TPP)Cl	Fe(TPP)Cl	Co(TPP)Cl
Vibrações anel aromático	1574	1596(1596,9) <sup>a</sup>	1574(1575) <sup>b</sup>
=C-N- (estiramento)	1439	1440(1440,3) <sup>a</sup>	1441(1443) <sup>b</sup>
Vibração anel porfirínico	1341	1340(1340,2) <sup>a</sup>	1351(1350) <sup>b</sup>
$\beta$ -pirrol fora do plano	1303	1335(1334,1) <sup>a</sup>	1309(1309) <sup>b</sup>
Deformação C-H	1008	1002(1002) <sup>a</sup>	1004(1005) <sup>b</sup>
Deformação anel porfirínico	804	805(806,5) <sup>a</sup>	799(796) <sup>b</sup>
	750	751(750,5) <sup>a</sup>	756(751) <sup>b</sup>
	715	723(720,3) <sup>a</sup>	727

a – Butler, et al. (1986).  
b – Thomas e Martell, (1959).

Os resultados da espectroscopia de absorção no visível corroboram com os apresentados por Boucher (1970), Fleicher *et al.* (1971), Hatano *et al.* (1991) e Iamamoto *et al.* (1997) e podem ser visualizados na Figura 4.



**Figura 3.** Espectro de Absorção no Infravermelho para o complexo [Fe(TPP)Cl].



**Figura 4.** Espectro de Absorção no UV/VIS. (a) [Fe(TPP)Cl]  $5,90 \cdot 10^{-06}$  M de em  $CH_2Cl_2$  à temperatura ambiente; (b) [Mn(TPP)Cl]  $9,36 \cdot 10^{-06}$  M em  $CH_2Cl_2$  à temperatura ambiente; (c) [Co(TPP)]  $2,08 \cdot 10^{-06}$  M] em  $CH_2Cl_2$  à temperatura ambiente.

O espectro de Mössbauer obtido para o complexo [Fe(TPP)Cl] encontra-se na Figura 5. Tal espectro é caracterizado por isômero shift de  $0,29 \text{ mm s}^{-1}$  e desdobramento quadrupolo de  $0,67 \text{ mm s}^{-1}$  com intensidade simétrica padrão. De acordo com Dickson e Berry (1986), deslocamentos isoméricos na faixa de  $+0,15$  a  $+0,7$  indicariam a presença de ferro(III). Aliando o resultado apresentado para deslocamento isomérico às observações realizadas por estes autores é possível concluir que o complexo [Fe(TPP)Cl] sintetizado neste trabalho apresenta espécie mononuclear de ferro(III) spin alto.

### Oxidação do limoneno

Com o objetivo de definir o melhor sistema solvente / catalisador / oxidante para a oxidação do limoneno na presença de quantidades subestequiométricas de catalisador porfirínico construiu-se um planejamento de experimentos (Barros-Neto *et al.*, 1995). Foram realizados dezoito ensaios em duplicatas ( $3^2 \cdot 2^1$ ) com três níveis para solvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), três níveis para catalisador ([Fe(TPP)Cl], [Mn(TPP)Cl], [Co(TPP)]) e dois níveis para agente oxidante (TBHP e NaOCl). As reações foram conduzidas à  $30^\circ\text{C}$  por um período de 4 horas.

As reações foram realizadas em balão de 50 mL selado com tampa de borracha. Em um experimento típico, o substrato (1 mmol) e o catalisador ( $9,0 \cdot 10^{-4}$  mmol) foram dissolvidos em 9,7 mL de solvente e agitados a  $30^\circ\text{C}$ . A reação foi encerrada com a adição de bissulfito de sódio e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa.

### Resultados e discussão

Os resultados apresentados mostraram-se satisfatórios em termos de conversão do substrato e esses dados foram utilizados como resposta para a análise do planejamento de experimentos. Algumas conclusões importantes podem ser obtidas mediante observação da Tabela 2.

Alguns dos modelos propostos não foram estatisticamente significativos. Realizando o teste de Duncan foi possível constatar que o catalisador, ou melhor, os íons metálicos não apresentam efeitos significativos. Constatou-se a influência do solvente apesar do teste de Duncan afirmar o contrário.

Conforme observa-se na Tabela 2, o hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP) mostrou melhor desempenho como agente oxidante independentemente do complexo metálico utilizado. Deve-se ressaltar que, apesar do TBHP favorecer maiores conversões de limoneno, há uma diferença ao combinar íon metálico com solvente. Ao utilizar os complexos de Mn e Co em diclorometano, a conversão foi mais alta que nos demais solventes,

enquanto que para o complexo de Fe a conversão mais elevada foi alcançada em acetonitrila. Desta forma, pode-se afirmar que a influência do íon metálico depende do solvente utilizado, ou seja, o efeito torna-se significativo para o par catalisador-solvente.

**Tabela 2.** Oxidação do R-limoneno catalisada por [Fe(TPP)Cl], [Mn(TPP)Cl] e [Co(TPP)] à  $30^\circ\text{C}$  e 4 horas de reação.

Complexo	Solvente	Doador de oxigênio	Conversão (%)
Fe(TPP)Cl	$\text{CH}_3\text{CN}$	TBHP	36
	$\text{CH}_3\text{CN}$	NaOCl	5
	acet. etila	TBHP	24
	acet. etila	NaOCl	5
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	TBHP	20
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	NaOCl	2
Mn(TPP)Cl	$\text{CH}_3\text{CN}$	TBHP	30
	$\text{CH}_3\text{CN}$	NaOCl	11
	acet. etila	TBHP	24
	acet. etila	NaOCl	8
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	TBHP	80
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	NaOCl	4
Co(TPP)	$\text{CH}_3\text{CN}$	TBHP	36
	$\text{CH}_3\text{CN}$	NaOCl	-
	acet. etila	TBHP	23
	acet. etila	NaOCl	5
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	TBHP	73
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	NaOCl	4

Razão substrato/oxidante/catalisador: 1100/1100/1.

$conversão = \frac{n_{L0} - n_L}{n_L}$ , em que  $n_{L0}$  é mol inicial do limoneno e  $n_L$  mol de limoneno que não reagiu.

Conforme esperado, a combinação de diclorometano com NaOCl mostrou-se menos eficiente. Nesse caso há um sistema bifásico, exigindo a adição de um agente transferidor de fase para que os problemas relacionados com o processo de difusão sejam minimizados (Tabushi e Koga, 1979; Meunier, 1992).

Chakrabarty, citado em Meunier (1992), indica o uso do NaOCl controlando-se o pH do meio reacional, pois as propriedades químicas de soluções aquosas de hipoclorito dependem essencialmente do seu valor; logo, a análise dos resultados obtidos com esse oxidante não deve ser descartada.

Constatou-se que as reações que apresentaram altas conversões do substrato não foram seletivas. Um sistema satisfatoriamente seletivo à formação de produtos deve operar em baixas conversões. Sendo assim, de acordo com a Tabela 2, tal sistema pode ser alcançado mediante a utilização do hipoclorito de sódio como agente oxidante. Isso fica claro mediante a observação da Figura 3, a qual caracteriza a diferença da utilização dos oxidantes TBHP e NaOCl. A reação conduzida em acetonitrila / [Fe(TPP)Cl] / NaOCl fornece baixa conversão (5%), porém ocorre a formação seletiva de epóxidos (mistura *cis* e *trans*). Resultados semelhantes são apresentados por Guilmet e Meunier (1980) durante a epoxidação do estireno com NaOCl catalisada por complexos porfirínicos ou

de base de "Schiff". Resultados semelhantes foram observados para os catalisadores de Mn e Co.

Tomando-se como exemplo as reações conduzidas em diclorometano, nas quais as conversões obtidas foram menores, observa-se maior seletividade à formação epóxidos, contrário ao observado durante a utilização do TBHP nesse solvente. Tais resultados são apresentados na Tabela 3.

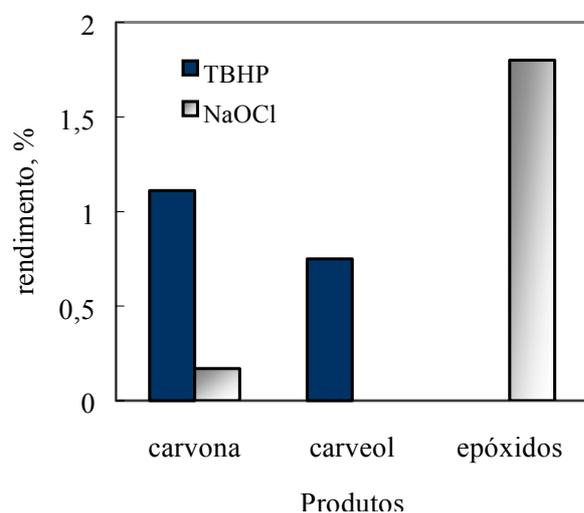
**Tabela 3.** Rendimentos obtidos na Oxidação do R-limoneno catalisada por [Mn(TPP)Cl] e [Co(TPP)] em diclorometano à 30°C e 4 horas de reação.

Catalisador	oxidante	carvona, %	carveol, %	epóxidos, %
[Mn(TPP)Cl]	TBHP	0,3	nd	0,74
	NaOCl	0,17	nd	0,85
[Co(TPP)]	TBHP	0,33	0,59	0,82
	NaOCl	0,25	0,6	0,83

nd – não detectado

O rendimento foi determinado pela razão  $n_{\text{produto de interesse}}/n_{\text{total de produtos formados}}$

De acordo com a Tabela 3, nota-se que dependendo do íon metálico utilizado pode haver formação de carveol nas reações conduzidas com ambos os agentes oxidantes avaliados, mas o uso do NaOCl conduz de forma mais seletiva a formação de epóxidos. Comportamento semelhante foi observado ao utilizar-se acetonitrila como solvente, porém em proporções menores. Comparando-se os resultados apresentados na Figura 5 com os resultados expostos na Tabela 2, torna-se evidente que a utilização do NaOCl se mostra mais seletiva quando combinada com o catalisador de Fe(III) em acetonitrila.



**Figura 5.** Rendimento dos produtos de reação conduzida com Fe(TPP)Cl em acetonitrila.

## Conclusão

Os catalisadores avaliados neste trabalho apresentam atividade catalítica e são aptos a oxidar o limoneno, apresentando altos valores para conversão do substrato com baixa seletividade carvona/epóxidos. A conversão se mostrou

fortemente dependente do agente oxidante utilizado e pouco influenciada pelo complexo metálico e solvente. O TBHP conduz a maiores conversões do limoneno enquanto que o NaOCl propicia maior seletividade à formação de epóxidos. De acordo com o objetivo proposto e das possibilidades avaliadas, o sistema [Fe(TPP)Cl] / CH<sub>3</sub>CN / NaOCl aparece como sendo o mais indicado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do PROCAD, CAPES, CNPq e FAPER.

## Referências

- ADLER, A. D. *et al.* A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *J. Org. Chem.*, Washington, DC, v. 32, p. 476, 1967.
- BARROS-NETO, B. *et al.* *Planejamento e otimização de experimentos*. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.
- BARTON, D. H. R. *et al.* *The activation of Dioxygen and homogeneous catalytic oxidation*. New York: Plenum, 1993.
- BOUCHER, L. J. Manganese porphyrin complexes. III. Spectroscopy of chloroquo complexes of several porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v.92, p. 2725, 1970.
- BOUWMEESTER, H. J. *et al.* Cytochrome P-450 dependent (+)-limonene-6-hydroxylation in fruits of caraway (*carum carvi*). *Phytochemistry*, Oxford, v. 50, p. 243, 1999.
- BUTLER, I. S. *et al.* FTIR and carbon-13 NMR spectra of chalcocarbonyl(5,10,15, 20-tetraphenylporphinato)iron(II) complexes. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* Kidlington, v. 42A, n. 10, p. 1155, 1986.
- COWAN, J. A. *Inorganic Biochemistry: an introduction*. New York: VCH, 1993.
- DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
- FLEISCHER, E. B. *et al.* Thermodynamic and Kinetic Properties of an Iron-Porphyrin System. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 93, n. 13, p. 3162, 1971.
- FLORES, M.T.; *The Bioinorganic Chemistry of Cobalt porphyrins*, Disponível em <<http://www.chem.arizona.edu/courseweb/011/CHEM4121/bioinorganicCoTPP.html>>. Acesso em: 28 ago. 2002.
- FRAÚSTRO DA SILVA, J. J. R.; WILLIAMS, R. J. P. *The Biological Chemistry of the elements: the Inorganic Chemistry of life*. Oxford: Oxford, 1993.
- GOMES, M. F. T.; ANTUNES, O. A. C. Oxidation of Limonene Catalyzed by MnIII(SALEN)Cl.H<sub>2</sub>O. *Catal. Lett.*, Basel, v. 38, p. 133, 1996.
- GROVES, J. T. *et al.* Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 101, p. 1032, 1979.
- GUILMET, E.; MEUNIER, B. A new catalytic route for the epoxidation of styrene with sodium hypochlorite activated by transition metal complexes. *Tetrahedron Lett.* Kidlington, v. 21, p. 4449-4450, 1980.

- GUILMET, E.; MEUNIER, B. Role of pyridine in the catalytic activation of sodium hypochlorite in the presence of manganese porphyrin. *Tetrahedron Lett.* Kidlington, v. 23, p.2449-2452, 1982.
- HATANO, K. *et al.* Models of cytochromes b. Attempts to control axial ligand orientation with a "hindered" porphyrin system. *Inorg. Chem.*, Easton, v. 30, n. 7, p.1643-1650, 1991.
- IAMAMOTO, Y. *et al.* Manganese(III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, Lausanne, v. 116, p. 365, 1997.
- KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic elements in the Chemistry of life.* Chichester: Wiley, 1991.
- LIMA, L. F. *Oxidação do R-Limoneno em meio sub e supercrítico.* 2002. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.
- MEUNIER, B. *et al.* Sodium hypochlorite: a convenient oxygen source for olefin epoxidation catalyzed by (porphyrinato)manganese complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 106, p. 6668-6678, 1984.
- MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.*, Washington, DC, v. 92, p. 1411, 1992.
- MEUNIER, B. *et al.* *The Porphyrin Handbook*, New York, v. 4, Academic Press, 2000.
- OSHIO, H. *et al.* Structure sensitive bands in the vibrational spectra of metal complexes of tetraphenylporphine. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* Kidlington, v. 40, p. 863, 1984.
- REEDIJK, J. *Bioinorganic Catalysis.* New York: Marcel Dekker, 1993.
- SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K. *Metal-Catalysed oxidations of organic compounds.* New York: Academic Press, 1981.
- SHELDON, R. A. *Metalloporphyrins in catalytic oxidations.* New York: Marcel Dekker, 1994.
- SKROBOT, F. C. *et al.* Monoterpenes oxidation in the presence of Y zeolite-entrapped manganese(III) tetra(4-N-benzylpyridyl)porphyrin. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, Lausanne, v. 201, p. 211, 2003.
- SOLOMONS, T. W. GRAHAM. *Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, New York: John Wiley & Sons, 1992.
- SUCKLING, C. J. *Enzyme Chemistry.* London: Chapman and Hall, 1984.
- SUSLICK, K. S.; COOK, B. R. Metalloporphyrin shape selective oxidation. *J. Inorg. Biochem.*, New York, v. 36, p. 273, 1989.
- TABUSHI, L.; KOGA, N. P-450 type oxygen activation by porphyrin-manganese complex. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 101, p. 6456, 1979.
- THOMAS, D. W.; MARTELL, A. E. Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of some p-Substituted Derivatives<sup>1,2</sup> *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 81, p. 5114, 1959.

Received on January 21, 2004.

Accepted on May 05, 2004.