

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE FILOSOFIA
CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO**

***Modelos Químicos do Citocromo P-450: Oxigenação de Ligações C-H de
Alcanos Catalisadas por Metaloporfirinas Sintéticas***

Tese de Doutorado

Fábio da Silva Vinhado

Orientadora

Yassuko Yamamoto

Ribeirão Preto

Fevereiro de 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Agradeço a Deus

Em homenagem à memória do meu pai Gérson

À minha mãe Lourdes, mulher batalhadora que é (e tenho certeza que sempre será) minha maior torcedora e incentivadora

Ao meu irmão Fernando por todo o apoio, amizade e diversão

Às várias pessoas que passaram pela minha vida, principalmente nos últimos anos, dentre as quais posso destacar os vários amigos e a Elaine

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Yassuko Yamamoto pela oportunidade de desenvolver este e outros trabalhos em seu laboratório, além da liberdade que sempre me deu para pensar, dizer e fazer o que achasse melhor sobre o meu trabalho.

Ao Professor John Lindsay Smith pela oportunidade de trabalhar durante 6 meses em seu laboratório na University of York (UK) e pelas discussões e contribuições para o desenvolvimento do trabalho, além de me possibilitar a utilização de toda infra-estrutura da University of York.

Ao Professor Norberto Peporine Lopes (FCFRP-USP) pelas contribuições na qualificação e posteriores discussões.

Aos Professores Marilda das Dores Assis e Osvaldo Antônio Serra pela constante liberdade de freqüentar seus respectivos laboratórios e, até, usar alguma de sua infra-estrutura quando necessário.

Ao Beto e Djalma pelas análises de massa aqui no Departamento.

Ao Dr. Trevor Dransfield pelas análises de massa na University of York.

Ao Anderson (laboratório do Prof. Rosolen) pela análise de BET.

À Virgínia pelo RMN e à Mércia pelas microanálises que consegui fazer aqui no Departamento.

Ao Julian Rayner pelas análises de RMN na University of York.

Ao Roger, Jane, John Hardy, Sean pelas dicas e ajudas no laboratório C166 na University of York, e também aos demais colegas e funcionários daquela universidade que tanto colaboraram para a minha boa estadia lá.

A todos os amigos do Laboratório de Terras Raras.

Ao pessoal do Laboratório da Marilda.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica por toda a convivência e amizade que tornaram mais agradáveis meus dias no laboratório: Carla, Cristiane, Patrícia, Luciana, Heide, Janaína, Maria Sílvia, Maria Elisa (pela convivência e o alto astral até nas horas de escrever trabalhos), Rebeca (principalmente pelos constantes e-mails que me alegravam quando eu estava fora do Brasil), Pitião, Emmanuel, Tati e tantos outros que passaram pelo grupo como a Ana Masson (minha afilhada e amiga de tantos anos), Anderson (que está sempre passando pelo nosso laboratório para conversar e animar), Cláudio, Daniela, Calefi, Cynthia (que me ajudou quando eu ainda estava na IC), Ana Paula, Hérica.

Aos meus amigos Cabeça, Xaveco, Rubão, Batata, Davi, Fábio Doro, Ricardo.

A todos os funcionários do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

À FAPESP pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ◆ *APDES*: aminopropilmetildietoxisilano
- ◆ *BET*: procurar sigla
- ◆ *CG*: cromatografia gasosa
- ◆ *DA_{1,6}-Si*: sílica modificada com 1,6-diaminoexano após prévia funcionalização com cloropropil
- ◆ *DMF*: *N,N*-dimetilformamida
- ◆ *FAB*: espectrometria de massas por bombardeamento acelerado de átomos
- ◆ *IPG*: sílica modificada com propilimidazol
- ◆ $[Mn(TDCSPP)]^{3-}$: 5,10,15,20-tetra(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfirinato manganês(III)
- ◆ $[Mn(TF_4TMAPP)]^{5+}$: 5,10,15,20-tetra(tetrafluoro-4-trimetilamônio)porfirinato manganês(III)
- ◆ $[Mn\{T(4-N-MePy)P\}]^{5+}$: 5,10,15,20-tetra(4-N-metilpiridil)porfirinato manganês(III)
- ◆ $[Mn(TFPF)]$ -*APDES*: 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirinato manganês(III) imobilizada covalentemente na matriz de sílica por processo sol gel via silano *APDES*.
- ◆ *MS*: espectrometria de massas
- ◆ *PhIO*: iodossilbenzeno
- ◆ *RMN*: ressonância magnética nuclear
- ◆ *SiN⁺*: sílica modificada com propiltrimetilamônio
- ◆ *SiN⁺(IPG)*: sílica modificada com propiltrimetilamônio e propilimidazol

- ◆ $SiSO_3^-$: sílica modificada com sulfonatofenil
- ◆ $SiSO_3^-(IPG)$: sílica modificada com sulfonatofenil e propilimidazol
- ◆ *UV-Vis*: ultravioleta e visível

RESUMO

Oxifuncionalização de alcanos sob condições suaves de reação é uma difícil reação devido à elevada energia da ligação C-H nestas moléculas. Na natureza, algumas enzimas, com destaque para as monooxigenases do citocromo P-450, conseguem promover estas oxidações parciais com elevada eficiência e seletividade. Metaloporfirinas sintéticas têm sido estudadas como modelos químicos do citocromo P-450, uma vez que estas enzimas possuem uma Fe^{III}porfirina como grupo prostético.

Neste trabalho, estudou-se a oxifuncionalização dos alcanos cicloexano e *n*-pentano com iodossilbenzeno (PhIO) usando-se os catalisadores [Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺, [Mn(TPFP)]⁺, [Mn(TDCSPP)]³⁻ e [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺ em meio homogêneo e suportados em matrizes de sílica quimicamente modificada via ligação iônica e/ou covalente, usando-se acetona, diclorometano e benzeno como solventes. Observou-se elevados rendimentos de produtos oxigenados (álcoois e cetonas), preferencialmente em reações catalisadas por [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺ tanto em meio homogêneo quanto suportada, tornando este catalisador como um dos mais promissores para oxidações de compostos orgânicos, principalmente quando imobilizado nos suportes SiSO₃⁻ e SiSO₃⁻(IPG), uma vez que estes catalisadores suportados são facilmente obtidos e, além disso, as fortes interações eletrostáticas entre a Mn^{III}porfirina catiônica e os sólidos aniônicos evitam a lixiviação do Mn-complexo a partir do suporte durante a reação.

No tocante à reatividade, notou-se diferença nos valores de razão álcool/cetona obtendo, de uma maneira geral, os menores valores para reações em acetona. Experimentos sob atmosfera inerte levaram a valores de razão álcool/cetona muito maiores, indicando a participação de O₂ do ar no mecanismo da reação,

independentemente do solvente. Estudos de efeito isotópico cinético intermolecular nas reações competitivas *n*-pentano × *n*-pentano perdeuterado indicaram, devido aos valores de k_H/k_D entre 6 e 7 obtidos em reações nos três solventes, que a etapa determinante de velocidade é a abstração de átomo de hidrogênio do alcano a partir de uma espécie metal-oxo, muito provavelmente $Mn^V=O$, comum a todas as reações estudadas, as quais devem estar operando pelo clássico mecanismo de recombinação de oxigênio. Um estudo mais detalhado das oxidações catalíticas em meio de acetona, que conduzia a menores valores de razão álcool/cetona, levou à detecção do composto 1-(acetiloxi)-2-propanona, formado apenas em reações na presença de catalisador, sob atmosfera de ar e na presença de um dos dois substratos. Além disso, oxidações do cicloexano catalisadas por $[Mn(TF_4TMAPP)]-SiSO_3$ na presença de bromotriclorometano, substância capaz de reagir com radicais alquila, em diferentes solventes (diclorometano, 1,2-dicloroetano, benzeno e acetona) permitiu determinar um efeito da viscosidade na distribuição dos produtos álcoois e cetonas formados, que indicou que quanto menor a viscosidade do solvente, maior o escape de radicais alquila a partir da gaiola do solvente, o que é o responsável pelos menores valores de razão álcool/cetona encontrados em oxidações em meio de acetona. A partir de todos estes estudos determinou-se que o mecanismo de recombinação de oxigênio está operando em todas as oxidações catalíticas estudadas, mas com um considerável escape de radicais alquila a partir da gaiola do solvente, principalmente em solventes menos viscosos.

O material $[Mn(TPFP)]-APDES$, obtido pelo método sol gel via ligação covalente entre grupos pentafluoro da metaloporfirina e grupos $-NH_2$ do silano, mostrou atividade catalítica satisfatória nas oxidações de *n*-pentano e cicloexano.

ABSTRACT

The oxyfunctionalisation of alkanes under mild conditions is a hard reaction due to the high energy of the C-H bond in these molecules. Some enzymes, from which it should be highlighted cytochromes P450 monooxygenases, are able to promote these oxidations with high efficiency and selectivity. Synthetic metalloporphyrins are often studied as chemical models of the cytochrome P450, since these enzymes contains a Fe(III)porphyrin in their prosthetic groups.

This work reports studies on the oxyfunctionalisation of two alkanes, namely cyclohexane and *n*-pentane, with iodosylbenzene (PhIO) catalysed by the Mn^{III}porphyrins [Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺, [Mn(TFPF)]⁺, [Mn(TDCSPP)]³⁻ and [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺ in homogeneous solutions as well as supported on chemically modified silica surfaces, via ionic and/or covalent binding, using acetone, dichloromethane and benzene as reaction solvents. It has been observed high yields of oxygenated products (alcohols and ketones), rather in reactions catalysed by [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺, in both conditions, homogeneous and heterogeneous, making this catalyst one of the most promising catalyst for oxidations of organic compounds, mainly when it is immobilised on the supports SiSO₃⁻ e SiSO₃⁻ (IPG), since these supported catalysts are easily obtained and, in addition, the strong electrostatic interactions between the cationic Mn^{III}porphyrin and the anionic supports avoid the leaching of the Mn-complex from the solid support during the reaction.

On the reactivity, it has been noticed difference on the values of alcohol/ketone ratios, mainly for oxidations in acetone. Experiments under inert atmosphere clearly yielded higher values of alcohol/ketone ratio, indicating the participation of O₂ from the air in the reaction mechanism, apart of the solvent used. Studies of intermolecular kinetic

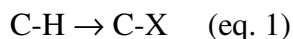
isotope effect in the competitive reactions among *n*-pentane × perdeuterated *n*-pentane indicated, from the values of k_H/k_D between 6 and 7 obtained for the reactions in the three solvents, that the rate-limiting step is the hydrogen atom abstraction of the alkane from a metal-oxo species, much probably $Mn^V=O$, common to all reactions investigated, which should be operating by the classical oxygen rebound mechanism. A more detailed study of the catalytic oxidations in acetone, that conducted to lower values of alcohol/ketone ratio, allowed the detection of 1-(acetyloxi)-2-propanone, which is formed only in reactions with catalyst, under air atmosphere and in presence of substrate. Furthermore, cyclohexane oxidations catalysed by $[Mn(TF_4TMAPP)]-SiSO_3$ in presence of bromotrichloromethane, an alkyl radical trapping, in different solvents (dichloromethane, 1,2-dichloroethane, acetone and benzene) allowed us to determine a viscosity effect in the formation of the products alcohols and ketones, that indicated as less viscous is the solvent as high is the escape of alkyl radicals from the solvent cage, being it responsible by the lower values of alcohol/ketone ratios observed in acetone oxidations. From these studies, it has been determined the oxygen rebound mechanism is operating in all catalytic oxidations investigated in this work, but there is a significant escape of alkyl radicals from the solvent cage, mainly for reactions performed in less viscous solvents.

The material $[Mn(TPPF)]-APDES$, obtained by the sol gel method via covalent binding between pentafluoro groups of the metalloporphyrin and $-NH_2$ groups of the silane, showed a satisfactory catalytic activity in oxidations of *n*-pentane and cyclohexane.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

Alcanos estão entre as mais abundantes dentre todas as moléculas encontradas na natureza e, embora são facilmente oxidados em elevadas temperaturas (combustão) resultando nos produtos termodinamicamente estáveis CO_2 e H_2O , sua oxidação de uma maneira controlada (oxifuncionalização) e em baixas temperaturas é uma das reações mais difíceis da química orgânica. A conhecida “inércia” química dos alcanos é refletida pelos seus antigos nomes: parafinas, do latim *parum affinis* – sem afinidade e hidrocarbonetos saturados, o que significa hidrocarbonetos incapazes de fazerem ligações¹. Neste sentido, pesquisas relacionadas à ativação e funcionalização de alcanos têm atraído grande interesse dos químicos e se constitui num desafio. O problema central reside basicamente no desenvolvimento de modos de substituir alguns átomos de hidrogênio dos alcanos por uma variedade de grupos funcionais X (equação 1)².



Apesar dos vários trabalhos produzidos na área, os progressos obtidos ainda devem ser considerados lentos, mas é inegável que algumas importantes contribuições às questões mecanísticas já foram levantadas, as quais trazem como consequência muitas controvérsias. Entretanto, desenvolvimento neste campo de estudo não é apenas de interesse acadêmico, mas também industrial, uma vez que hidrocarbonetos saturados são os principais constituintes de petróleo e gás natural, tornando imperativa a busca por novas rotas no sentido de se obter outros produtos de valor para a indústria, tais como álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e peróxidos, a partir de hidrocarbonetos. Alguns exemplos neste sentido são a conversão do metano a metanol, o qual seria um derivado líquido do gás natural tornando mais econômico o transporte, principalmente a partir de

fontes remotas de gás³, e conversão de *n*-alcanos a álcoois lineares. Entretanto, tais oxidações parciais são difíceis de serem conseguidas usando-se condições mais drásticas (elevadas temperaturas e pressões) que podem levar à combustão completa ou pelo menos à sobreoxidação de álcoois rendendo compostos carbonílicos.

Na natureza, algumas enzimas conseguem promover estas oxidações parciais de alcanos com alta eficiência (conversão de substrato em produto) e seletividade (seja quimio-, regio-, estereo- e/ou enantio-seletividade). Grande parte destas enzimas contém centros de ferro em seus sítios ativos e utilizam oxigênio do ar como oxidante. Rieske-dioxigenases são uma classe de enzimas não-heme, contendo ferro mononuclear em seu sítio ativo, que promovem di-hidroxilação em duplas ligações de anéis aromáticos presentes em algumas substâncias constituintes do solo⁴. Metano-monooxigenases são enzimas não-heme com ferro binuclear no centro ativo que catalisam a oxidação seletiva de metano a metanol conforme representado na equação 2 abaixo^{3,5}:



Heme-enzimas são aquelas que contém em seus sítios ativos uma unidade Fe^{III}porfirina, mais precisamente a Fe^{III}protoporfirina IX (Figura 1) sendo que as principais são catalases⁶, que catalisam a dismutação de H₂O₂, peroxidases⁷, que catalisam a abstração de um ou dois elétrons a partir de um substrato orgânico tendo H₂O₂ como o acceptor de elétrons, e citocromo P-450⁸.

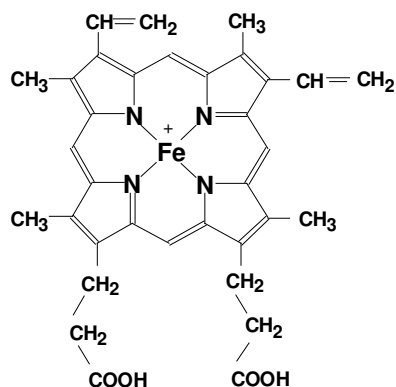
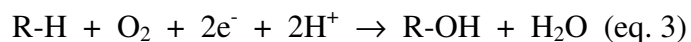


Figura 1: Fe^{III} protoporfirina IX (grupo prostético heme)

1.2. Citocromo P-450

Enzimas da família do citocromo P-450 são cadeias polipeptídicas na ordem de 40 a 50 kDa contendo uma unidade Fe^{III} porfirina como grupo prostético. Estas enzimas são encontradas em tecidos humanos, plantas, fungos e bactérias e atuam numa grande variedade de funções biológicas, sendo que os principais processos mediados por esta classe de enzimas são o catabolismo xenobiótico, a biosíntese de esteróides e na biosíntese de agentes terapêuticos importantes como a eritromicina e a rampamicina⁹.

As principais reações catalisadas pelo citocromo P-450 são epoxidações, *N*-, *S*-, *O*-dealquilações, *N*-oxidações, sulfoxidações, dehalogenações e hidroxilações. Estas últimas constituem-se num dos principais exemplos da atividade desta classe de enzimas, que atuam como monooxigenases transferindo um átomo de oxigênio a partir do O₂ do ar para um substrato orgânico, com o outro átomo de oxigênio sendo reduzido a água por equivalentes redutores como NADH e NADPH (equação 3).



A elucidação estrutural de algumas formas de citocromo P-450 (P450_{cam}, P450_{terp}, P450_{BM-3}, P450_{eryF} e P450_{nor}) mostrou uma grande similaridade na topologia destas estruturas, sugerindo que provavelmente todas enzimas citocromo P-450 possuem o mesmo dobramento da cadeia polipeptídica, mesmo aquelas ancoradas em membrana, sendo que estas proteínas possuem uma região de hélice e outra de β -folha⁹ (Figura 2). Esta elucidação permitiu um maior conhecimento do ambiente ao redor do sítio ativo (cavidade heme) que é constituído da Fe^{III}protoporfirina IX (Figura 1) ligada à cadeia protéica através de um grupo tiolato de um resíduo de cisteína (Cys-357). É muito comum em proteínas Fe-tiolato que o enxofre da cisteína mantenha ligações de hidrogênio com grupos NH da cadeia polipeptídica situados na porção *N*-terminal das hélices. Esta interação ajuda a estabilizar a forma tiolato do ligante bem como modular o potencial redox da Fe(porfirina). A cavidade heme é composta inteiramente de resíduos de aminoácidos hidrofóbicos tais como Leu, Val, Phe, etc e, embora o grupo heme está completamente dentro da proteína, um alargamento transiente de canais protéicos ocorre para permitir acesso de reagentes (O₂ e substrato) ao sítio ativo¹⁰.

Reações catalisadas pelo citocromo P-450 podem, de uma maneira geral, ser classificadas em três tipos: hidroxilações de hidrocarbonetos não ativados, oxidações de compostos insaturados e oxidação ou oxigenação de heteroátomos¹¹. O mecanismo geralmente aceito para hidroxilação de hidrocarbonetos saturados invoca o chamado mecanismo “oxygen rebound” (recombinação de oxigênio)^{8,12} tendo como espécie oxidante ativa um complexo contendo dois equivalentes eletrônicos acima do estado de oxidação inicial da enzima, [Fe^{IV}(O)(por)]^{•+} ou o análogo eletrônico [Fe^V(O)(por)]⁺

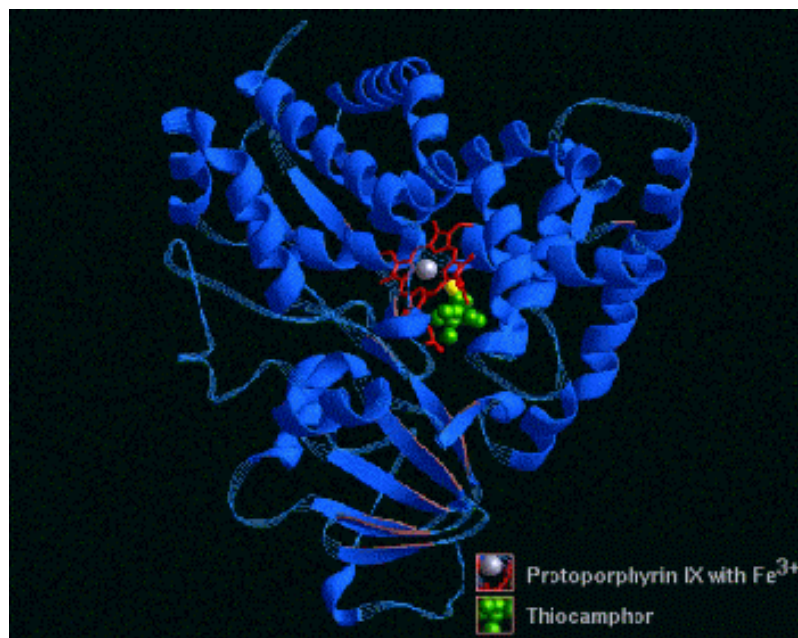


Figura 2: Estrutura cristalina do citocromo P-450

O estado inicial do sítio ativo da enzima apresenta o Fe^{III} hexacoordenado, o qual contém, além do resíduo de cisteína coordenado, uma molécula de H_2O que preenche a esfera de coordenação do metal (espécie **A**, Figura 3). Após a ligação do substrato à cavidade catalítica, a molécula de água é liberada a partir da Fe^{III} porfirina rendendo um complexo Fe^{III} alto spin (**B**, Figura 3), que em seguida é reduzido ao correspondente complexo de Fe^{II} (espécie **C**, Figura 3), permitindo a ligação do O_2 para formar o intermediário **D**. Uma nova transferência de elétron resulta na formação do correspondente intermediário superóxido (**E**, Figura 3), o qual é protonado levando à formação do intermediário Fe^{III} -hidroperóxido (**F**, Figura 3). A entrada de um novo H^+ permite a protonação do átomo de oxigênio distal, com a formação de água que é um melhor grupo de saída comparado ao ligante OH^- , facilitando a heterólise deste intermediário Fe-hidroperóxido, levando assim à formação do intermediário classicamente considerado como ativo $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{por})]^{\bullet+}$ ou seu análogo eletrônico $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{por})]^+$ (**G**,

Figura 3). Este complexo seria o responsável pelo ataque ao hidrocarboneto com a formação do produto álcool e a regeneração do estado inicial do sítio ativo da enzima.

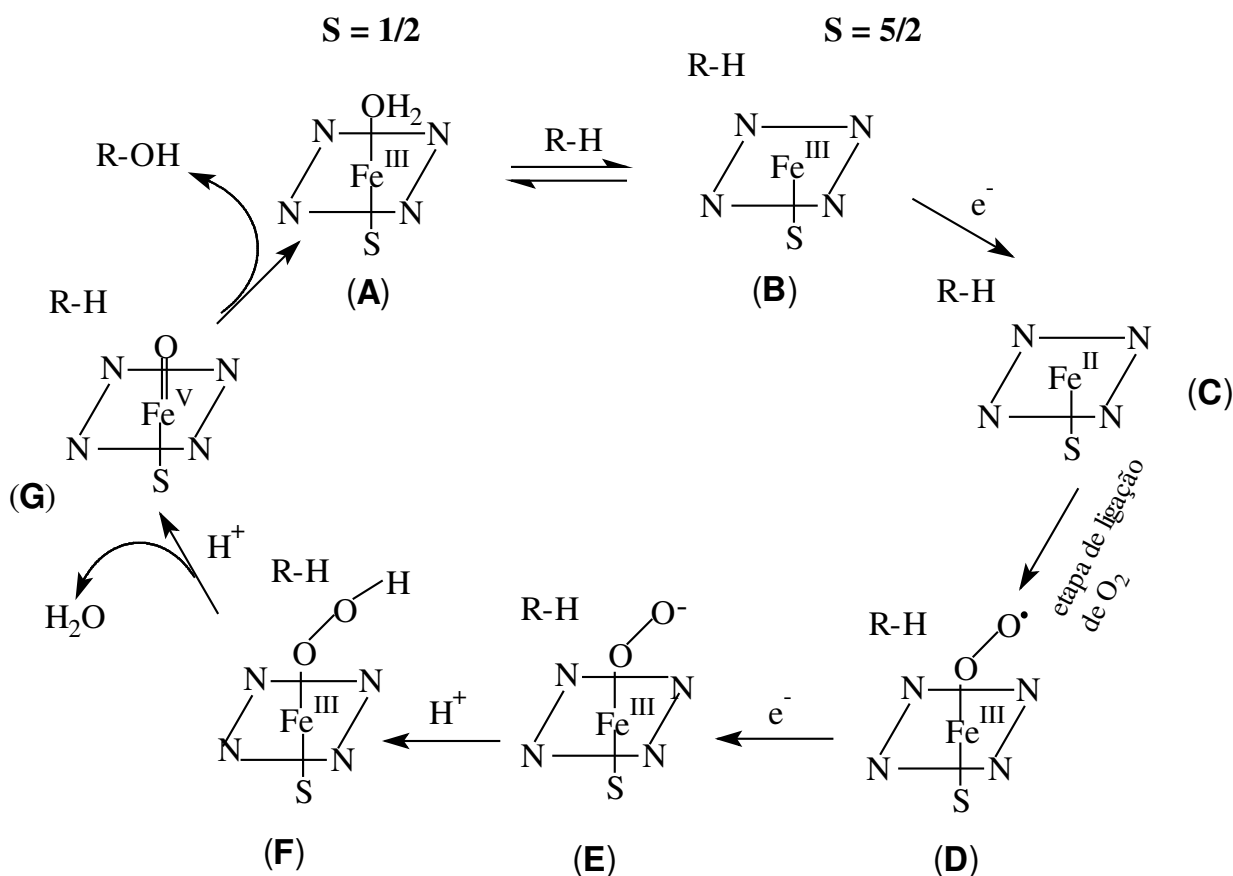


Figura 3: Ciclo catalítico mais comumente aceito para o citocromo P-450^{8,12}.

Considera-se que o intermediário considerado ativo $[Fe^{IV}(O)(por)]^{\bullet+}$ ou seu análogo eletrônico $[Fe^V(O)(por)]^+$, é altamente eletrofílico e, portanto, capaz de abstrair um átomo de hidrogênio do alcano, rendendo um complexo $[Fe^{IV}(OH)(por)]^+$ e um radical alquila dentro do chamado “solvent cage” (gaiola do solvente). A seguir, uma rápida transferência do ligante hidroxila para o radical ($k = 1,7 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ estimado para a oxidação do biciclo[2.1.0]pentano catalisada por microsossomos de fígado de rato¹³)

resulta na formação do álcool e na regeneração do estado inicial do sítio ativo da enzima (Figura 4). Embora esta etapa de oxidação do substrato é rápida, tentativas de identificação espectral da espécie oxidante ativa não foram bem sucedidas e a atribuição de tal complexo intermediário com dois equivalentes redutores acima do estado inicial da enzima para as oxidações via P-450 têm sido feitas baseando-se principalmente na detecção espectral do intermediário $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{por})]^{\bullet+}$, chamado composto I em oxidações promovidas por peroxidases^{7,14}. Além disso, o mesmo intermediário foi caracterizado por técnicas espectroscópicas para estudos de oxidações de hidrocarbonetos catalisadas por Fe^{III} porfirinas sintéticas, associadas a doadores simples de oxigênio como iodosilbenzeno (PhIO) ou NaOCl, como modelos químicos do citocromo P-450^{15,16}.

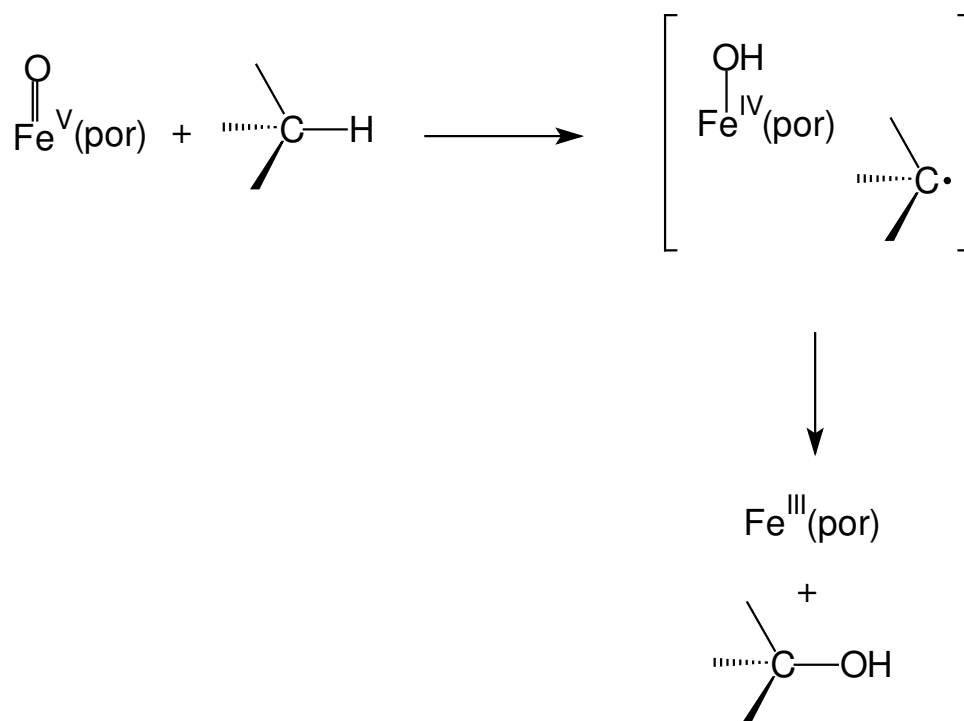


Figura 4: Mecanismo de recombinação de oxigênio proposto para oxifuncionalização de alcanos pelo citocromo P-450^{12,17}.

Estudos recentes têm levantado outras possibilidades acerca do mecanismo de hidroxilação de hidrocarbonetos mediado pelo citocromo P-450. Baseando-se em experimentos com substratos específicos, que conduzem a diferentes produtos conforme o caminho reacional, o que permite principalmente uma diferenciação entre produtos formados a partir de caminho catiônico ou caminho via radicais, e recentes estudos de efeito isotópico cinético, Newcomb *et al.*¹⁸ têm proposto a participação de um outro intermediário, o Fe^{III}-hidroperoxo (**F**, Figura 3) como espécie oxidante ativa em adição ao oxidante ativo [Fe^{IV}(O)(por)]^{•+}.

Neste sentido, estes autores propõem a participação de dois oxidantes ativos, sendo que o Fe-oxo (**G**, Figura 3) promove a inserção direta de O no alcano levando à formação do álcool (**2**, Figura 5), enquanto o Fe^{III}-hidroperoxo (**F**, Figura 3) atua de modo a inserir OH⁺ no alcano, formando um intermediário que é um álcool protonado (intermediário **4**, Figura 5), o qual pode ou ser desprotonado levando ao álcool idêntico ao produzido na reação via Fe-oxo (**2**, Figura 5) ou pode sofrer uma heterólise, resultando num intermediário catiônico (**5**, Figura 5), que, por sua vez, conduz à formação de um outro álcool, típico de reações via caminho catiônico (**3**, Figura 5).

Novos estudos mecanísticos para hidroxilações de alcanos catalisadas pelo citocromo P-450 são necessários e devem continuar despertando interesse de pesquisadores de diversas áreas como químicos de coordenação, químicos orgânicos, cineticistas, espectroscopistas, enzimologistas e etc.

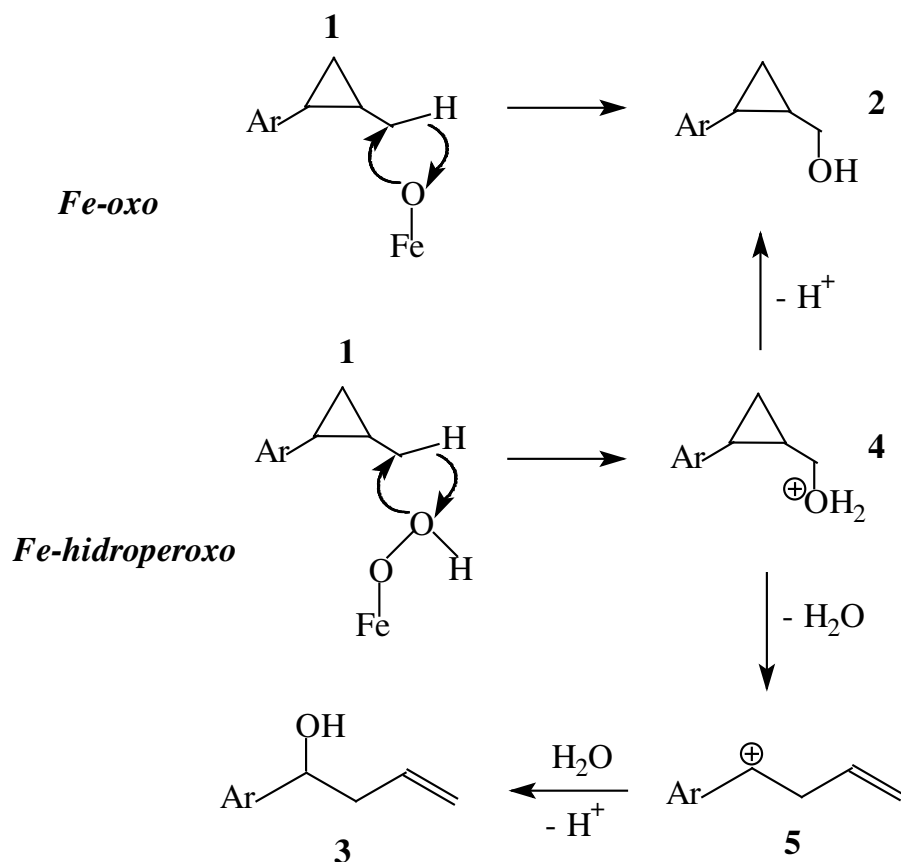


Figura 5: Modelo de dois oxidantes ativos para o citocromo P-450 proposto a partir de estudos com o substrato *trans*-2-(*p*-trifluorometilfenil)ciclopropil)metano (**1**)^{18c}.

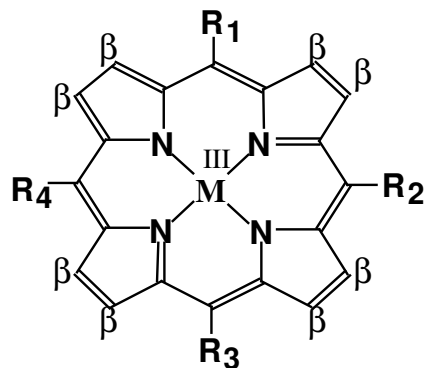
1.3. Metaloporfirinas sintéticas como modelos químicos do citocromo P-450

Como já citado acima, um maior conhecimento a respeito dos mecanismos de ação do citocromo P-450 tem sido obtido com a ajuda de Fe^{III} porfirinas sintéticas que podem ser mais facilmente manipuladas e caracterizadas, principalmente por técnicas espectroscópicas, ajudando assim na atribuição dos complexos intermediários envolvidos no ciclo catalítico da enzima (chamados modelos químicos estruturais). Um outro objetivo que motiva o desenvolvimento e estudo de metaloporfirinas sintéticas como modelos da enzima é justamente construir sistemas cataliticamente ativos e capazes de

reproduzir as várias reações catalisadas pelo citocromo P-450 (chamados modelos químicos funcionais)¹⁹.

A utilização de metaloporfirinas sintéticas como modelos químicos do citocromo P-450 teve início em 1979 quando Groves *et al.*²⁰ relataram a oxidação de hidrocarbonetos promovida pelo complexo metálico [Fe(TPP)]Cl (Figura 6) associado ao doador de oxigênio simples PhIO e sob condições suaves (pressão atmosférica e temperatura ambiente) em meio de CH₂Cl₂. Neste trabalho, os autores descrevem a formação de 55% de óxido de cicloexeno e 15% de cicloexenol, provenientes da oxidação do cicloexeno, e também de 8% de cicloexanol a partir da oxidação do cicloexano. Embora esta transformação foi relativamente ineficiente, a ausência de quantidade significativa de cicloexanona (menos de 1% detectada) mostrou uma excelente seletividade para álcool, que credenciava tal sistema catalítico como um efetivo modelo químico da enzima. Entretanto, a questão dos baixos rendimentos nas reações de oxidação, principalmente para moléculas menos reativas como os alcanos, deveria ser solucionada. Neste sentido, alguns estudos posteriores indicaram que os baixos rendimentos obtidos por Groves *et al.* neste trabalho pioneiro era devido principalmente à destruição oxidativa da [Fe(TPP)]Cl²¹, além da possível formação de dímeros, os quais são geralmente relatados como cataliticamente inativos²². Em busca de sistemas catalíticos mais eficientes que evitassem tais problemas, os pesquisadores se dedicaram ao desenvolvimento de metaloporfirinas contendo substituintes volumosos e/ou eletronegativos nas posições *meso*aril e posteriormente nas posições β-pirrólicas do anel porfirínico^{21,23-26}. Tal desenvolvimento originou a seguinte classificação para metaloporfirinas como catalisadores em reações de oxidação²⁷:

- a) metaloporfirinas de 1^a geração:** diferentes complexos metálicos provenientes da inserção direta de um íon metálico na porfirina tetrafenil-substituída, H₂TPP. Os mais usados para fins catalíticos são [Fe(TPP)]Cl e [Mn(TPP)]Cl.
- b) metaloporfirinas de 2^a geração:** metaloporfirinas onde substituintes alquila ou eletronegativos (-Cl, -F, -Br, -NO₂, etc) são introduzidos nas posições *meso*aril do anel porfirínico com o objetivo de fornecer efeito estérico para principalmente evitar a formação de dímeros e aumentar a eletrofilicidade do intermediário oxidante ativo. Principais exemplos são [Fe ou Mn(TMP)]Cl, [Fe ou Mn(TPPF)]Cl e [Fe ou Mn(TDCPP)]Cl.
- c) metaloporfirinas de 3^a geração:** esta é uma extensão da idéia prévia de adicionar substituintes no anel porfirínico a fim de aumentar a estabilidade e reatividade dos complexos metálicos, mas com a diferença de que neste caso a substituição de átomos ocorre nas chamadas posições β-pirrólicas do anel da porfirina. Principais exemplos desta classe são [Fe(TDCPPβCl₈)]Cl e [Fe(TPPF₂₀βCl₈)]Cl.



R₁=R₂=R₃=R₄

metaloporfirina

fenil

[Fe(TPP)]⁺ ou [Mn(TPP)]⁺

pentafluorofenil

[Fe(TPFP)]⁺ ou [Mn(TPFP)]⁺

2,6-diclorofenil

[Fe(TDCPP)]⁺ ou [Mn(TDCPP)]⁺

mesitil

[Fe(TMP)]⁺ ou [Mn(TMP)]⁺

2-nitrofenil

[Fe(TNPP)]⁺ ou [Mn(TNPP)]⁺

4-*N*-metilpiridil

[Fe{T(4-*N*-Me)Py}P]⁵⁺ ou [Mn{T(4-*N*-Me)Py}P]⁵⁺

2-*N*-metilpiridil

[Fe{T(2-*N*-Me)Py}P]⁵⁺ ou [Mn{T(2-*N*-Me)Py}P]⁵⁺

2,6-dicloro-3-sulfonatofenil

[Fe(TDCSPP)]³⁻ ou [Mn(TDCSPP)]³⁻

2,3,5,6-tetrafluoro-4-trimetilamônio

[Fe(TF₄TMAPP)]⁵⁺ ou [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺

β=Cl ou Br

pentafluorofenil

[Fe(TPPF₂₀βCl₈)]⁺ ou [Mn(TPPF₂₀βCl₈)]⁺

2,6-diclorofenil

[Fe(TDCPPβCl₈)]⁺ ou [Mn(TDCPPβCl₈)]⁺

mesitil

[Fe(TMPβBr₈)]⁺ ou [Mn(TMPβBr₈)]⁺

Figura 6: Principais metaloporfirinas sintéticas desenvolvidas para fins catalíticos

Além da exploração destas metaloporfirinas como modelos funcionais da enzima, a utilização destas metaloporfirinas como modelos estruturais, visando a um melhor entendimento do mecanismo de ação da enzima, levou a consideráveis avanços. Em 1981, Groves *et al.*¹⁵ relataram a detecção de um intermediário verde, capaz de promover a oxidação de hidrocarbonetos, o qual foi obtido pela oxidação de [Fe(TMP)]Cl por ácido perbenzóico em CH₂Cl₂/CH₃OH a -78°C. O espectro eletrônico de absorção no UV-Vis deste intermediário apresentou uma banda Soret (característica de sistemas porfirínicos) larga em $\lambda = 406$ nm e uma outra banda, também larga, em $\lambda = 645$ nm, sugerindo que se tratava de uma espécie porfirina radical cátion. O espectro de ¹H RMN do intermediário verde também sugere que tal complexo deva ser uma espécie cátion radical. Num estudo posterior por RPE²⁸, o mesmo intermediário verde foi gerado e pôde-se concluir que se tratava de um intermediário [Fe^{IV}(O)(por)]^{•+}.

Embora todas as heme-enzimas contém ferro no sítio ativo, muitos trabalhos sobre modelos químicos da enzima têm usado Mn^{III}porfirinas, uma vez que experimentos²⁹ que substituíam o Fe^{III} do sítio ativo do citocromo P-450 pelo Mn^{III} levaram a resultados catalíticos comparáveis ao da enzima não modificada. Mn^{III}porfirinas têm sido muito bem sucedidas como catalisadores em epoxidações de olefinas e hidroxilações de alcanos associadas a diferentes doadores de oxigênio³⁰⁻³³, levando, em muitos casos, a rendimentos maiores de produtos de oxidação e maiores tempos de vida do catalisador do que as correspondentes reações catalisadas por Fe^{III}porfirinas³⁴. A oxidação do cicloexano com PhIO catalisada por [Mn(TPP)]Cl em CH₂Cl₂ rendeu uma mistura cicloexanol/clorocicloexano = 2,5:1 com um rendimento total de 70%. A mesma reação realizada em CH₂Br₂ teve como principal produto o bromocicloexano³¹. Iamamoto *et al.*³⁵

relataram rendimento total de 31% (razão cicloexanol/cicloexanona = 6,8) na oxidação do cicloexano com PhIO catalisada pela $[Mn(TDCPP)]Cl$, usando uma razão molar catalisador/oxidante = 1:10, e 96% (razão cicloexanol/cicloexanona = 6,4) para a mesma reação catalisada pela $[Mn(TPFP)]Cl$ em meio de CH_2Cl_2 mostrando nitidamente o efeito benéfico da reatividade promovida por substituintes eletronegativos. O efeito do impedimento estérico foi estudado por Suslick *et al.*³⁶, conseguindo consideráveis quantidades de álcoois primários provenientes da hidroxilação de alcanos lineares (*n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano) em reações promovidas pela Mn^{III} porfirina 5,10,15,20-tetra(2,4,6-trifenilfenil)porfirinato manganês(III) e PhIO.

Uma característica das oxidações catalisadas por Mn^{III} porfirinas em comparação àquelas catalisadas por Fe^{III} porfirinas é que as catalisadas pelos complexos de Mn^{III} apresentam considerável caráter de radical, levando à formação de produtos característicos de reações radicalares, como os haloalcanos detectados em reações conduzidas em CH_2Cl_2 e CH_2Br_2 ^{30,31}, além de perda de seletividade devido à formação de intermediários radicalóides³⁴. A partir de vários estudos^{31,37-39} tem-se a sugestão de que o principal intermediário oxidante ativo em oxidações promovidas por Mn^{III} porfirinas é o complexo $[Mn^V(O)(por)]^+$, mas esta espécie não é facilmente detectada espectroscopicamente devido à sua elevada reatividade. No início dos anos 80, alguns estudos conseguiram isolar e caracterizar complexos de Mn^{IV} porfirinas como $[Mn^{IV}(TPP)](OCH_3)_2$ ^{40,41}, obtida pela reação da correspondente Mn^{III} porfirina com PhIO em metanol, e os diméricos $[Mn^{IV}(TPP)N_3]_2O$ ⁴² e $[Mn^{IV}(TPP)(OIPh)]_2O$ ⁴³.

Complexos $[Mn^V(O)(por)]^+$ têm sido postulados como os intermediários oxidantes ativos em reações catalisadas por Mn^{III} porfirinas desde de o início dos anos 80,

embora num primeiro momento apenas complexos $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$ com outros ligantes^{44,45}, contendo grupos aniônicos como bi- ou tetra-amido para estabilizar o centro metálico de alta valência, foram caracterizados. A detecção de um complexo $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{por})]^+$ ocorreu apenas na segunda metade década de 90, quando Groves *et al.*⁴⁶ relataram que a reação entre o complexo $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]^{5+}$ (Figura 6) e diferentes oxidantes como ácido *m*-cloroperbenzóico, HSO_5^- e ClO^- em $\text{pH} = 7,4$ a 25°C produzia um intermediário com um tempo de vida muito curto. Tal intermediário apresentou uma banda em $\lambda_{\text{máx}} = 443$ nm, situada entre a banda característica de $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ ($\lambda_{\text{máx}} = 428$ nm) e a banda da Mn^{III} porfirina ($\lambda_{\text{máx}} = 462$ nm), o que facilitou sua detecção por espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis. A velocidade de formação deste intermediário a partir da Mn^{III} porfirina $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]^{5+}$ seguiu uma cinética de segunda ordem, primeira em relação à $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]^{5+}$ e primeira em relação ao oxidante. A atribuição de tal intermediário como sendo a espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$ foi feita baseando-se, principalmente, na reatividade. A redução monoelétrica do provável $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$ a $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ foi amplamente acelerada pelo íon NO_2^- ($k = 1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ao passo que a reação entre NO_2^- e $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ é muito lenta. O provável intermediário $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$ foi determinado ser altamente reativo frente a olefinas para render o correspondente epóxido, ao passo que o intermediário $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$ não foi capaz de efetuar a mesma função sob as condições de reação. É importante ressaltar que a oxidação química da $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]^{5+}$ com KHSO_5 em $\text{pH} = 7,7$ a 30°C foi anteriormente relatada⁴⁷ render o correspondente complexo $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})$. No entanto, a similaridade espectral com o intermediário estudado por Groves *et al.*⁴⁶, indica que na verdade se tratava de $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$.

Num estudo posterior⁴⁸, foi descrito que a reação estequiométrica da $[\text{Mn}\{\text{T}(2\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]^{5+}$ com os oxidantes ácido *m*-cloroperbenzóico, HSO_5^- e ClO^- levou à imediata formação da espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$, a qual foi caracterizada por espectroscopia eletrônica UV-Vis, ^1H RMN e RPE. Neste estudo, determinou-se que o derivado $[\text{Mn}^{\text{V}}\{\text{T}(2\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]$ é muito mais estável que o derivado $[\text{Mn}^{\text{V}}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]$ através da obtenção das constantes de velocidade (k) para o processo $\text{Mn}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$ ($2,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a $[\text{Mn}\{\text{T}(2\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]$ e $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para o complexo $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}]$). Este efeito, que não é o mesmo nas correspondentes reações $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$, foi atribuído à configuração eletrônica d^2 baixo spin do complexo $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$. Portanto, um cruzamento de estado de spin é requerido durante a redução $\text{Mn}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}}$, com a promoção de um elétron a partir do orbital d_{xy} para o orbital $d_{xz,yz}$ do metal. Recentemente, Nam *et al.*⁴⁹ descreveram que a adição de 2 equivalentes de H_2O_2 a uma solução do complexo $[\text{Mn}(\text{TF}_4\text{TMAPP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ (Figura 6) em $\text{pH} = 10,5$ a 0°C causou a imediata mudança no espectro eletrônico UV-Vis com o aparecimento de uma banda em $\lambda_{\text{máx}} = 427 \text{ nm}$ devido ao aparecimento de um intermediário que não tinha sinal no espectro de RPE. Com base nestas duas análises bem como na reatividade deste intermediário na presença de olefinas, rendendo os correspondentes epóxidos, atribuiu-se tal intermediário ao complexo $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{por})]^+$. Uma característica comum em todos estes relatos é o fato do intermediário $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})$ ter sido detectado em meio aquoso, que parece exercer uma estabilização no intermediário. Neste sentido, vale destacar o trabalho de Zhang e Newcomb⁵⁰, que descreveram recentemente a detecção de $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{por})]^+$ em meio orgânico, acetonitrila, formado via laser flash fotólise a partir da oxidação das Mn^{III} porfirinas $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-Me})\text{Py}\}\text{P}](\text{ClO}_4)_5$, $[\text{Mn}(\text{TPP})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Mn}(\text{TPFP})]\text{ClO}_4$.

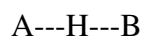
É tradicionalmente descrito que o intermediário $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{por})]^+$ é a espécie oxidante ativa nas reações de oxifuncionalização de alcanos³¹ que atua abstraindo um hidrogênio a partir do alcano, formando um intermediário $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{por})]^+$ e o radical alquila dentro da chamada gaiola do solvente, onde se dá a transferência do ligante hidroxila para o radical alquila gerando o correspondente álcool e regenerando o catalisador Mn^{III} porfirina conforme o mecanismo de recombinação de oxigênio^{12,17} anteriormente descrito para reações com o citocromo P-450 e Fe^{III} porfirinas, modelos químicos da enzima, (Figura 4). Evidências para este caminho reacional se devem principalmente a estudos que detectam produtos provenientes de processos radiculares^{30,31}, a partir de reações com o solvente ou aditivos capazes de reagir com radicais centrados no carbono, como o bromotriclorometano⁵¹, alterações na estereoquímica, regioquímica ou distribuição de produtos alílicos observados em oxidações promovidas por Mn^{III} porfirinas. Além disso, reações que ocorrem com altos valores de efeito isotópico cinético são características de um mecanismo de recombinação de oxigênio em oxifuncionalizações de alcanos catalisadas por metaloporfirinas sintéticas.

1.4. Efeito isotópico cinético

Medida de efeito isotópico cinético ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) é uma metodologia bastante usada para estudos acerca da estrutura do estado de transição, especialmente para reações que envolvem transferência de átomo(s) de hidrogênio. Efeito isotópico cinético primário ocorre quando a mudança isotópica é feita numa ligação que está sendo quebrada ou

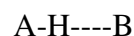
formada na etapa elementar da reação. Efeito isotópico cinético secundário ocorre quando o isótopo permanece intacto na etapa elementar da reação⁵².

O ponto central associado a efeitos isotópicos é a energia do ponto zero, $h\nu/2$, que existe para todas as vibrações moleculares. Uma vez que a frequência, ν , depende inversamente da massa reduzida de uma vibração, ela muda com a substituição isotópica embora a constante de força do oscilador harmônico permaneça a mesma. Para estimar o efeito isotópico cinético numa reação de transferência de átomo de hidrogênio, o procedimento de Westheimer⁵³ é considerado, o qual toma como referência dois estados de transição, um simétrico e outro assimétrico (tendo maior caráter de reagente ou de produto).



estado de transição linear simétrico

(a)



estado de transição linear assimétrico (caráter reagente)

(b)

Um estado de transição linear simétrico (a) ocorre quando as forças restauradoras de ambos os lados do átomo de hidrogênio têm a mesma intensidade.. Esta situação, que é freqüentemente observada no chamado estado de transição concertado, resulta em valores elevados de k_H/k_D (~ 6 a 8 a 25°C) com a diferença de energia de ativação [ΔE_a] igual à diferença de energia do ponto zero. Um estado de transição linear assimétrico (b), que possui diferença de energia de ativação [ΔE_a] um pouco menor do que a diferença de energia do ponto zero, apresenta geralmente valores de $k_H/k_D \sim 2$ a 5 a 25°C. Uma terceira categoria de estado de transição linear para reações com transferência de H ocorre quando a distância entre os dois átomos envolvidos na ligação com o hidrogênio, aqui representados por A e B, é muito pequena. A partir de um certo grau de estreiteza, o máximo da barreira de reação clássica não será alcançado em todos os sistemas devido à

ocorrência de tunelamento quântico. Reações de transferência de H onde há contribuição de tunelamento quântico resultam em altos valores de k_H/k_D (> 9 a 25°C). Uma quarta e última categoria de estrutura de estados de transição consiste na classe de reações de transferência de H com estado de transição não linear, que resulta em baixos valores de k_H/k_D (~ 2)⁵⁴.

Há poucos relatos sobre estudos de efeito isotópico cinético para reações de oxifuncionalização de alcanos catalisadas por metaloporfirinas sintéticas. Suslick *et al.*³⁶ encontraram valor de $k_H/k_D = 3,5$ para hidroxilação intramolecular do 2,2,2,2-[$^2\text{H}_4$]pentano pelo sistema 5,10,15,20-tetra(2,4,6-trimetóxfenil)porfirinato manganês(III) e PhIO. Meunier *et al.*⁵⁵ descreveram baixos valores de k_H/k_D (1,8 a 2,6) para oxidação intermolecular cicloexano/cicloexano perdeuterado usando os catalisadores [Mn(TDCPP)]Cl e [Mn(TMP β Br₈)]Cl, contrariamente aos resultados obtidos com os catalisadores de Fe [Fe(TDCPP)]Cl e [Fe(TMP β Br₈)]Cl ($k_H/k_D = 7,7$ a $9,0$). Esta tendência foi confirmada depois num estudo mais detalhado⁵⁶ que se baseou na hidroxilação intramolecular do 1,3-[$^2\text{H}_2$]adamantano usando os catalisadores de Mn e Fe dos ligantes TDCPP²⁻ e TMP²⁻ que mostrou que maiores valores de k_H/k_D (~ 4 a 7) para oxidações de alcanos são obtidos em reações promovidas por Fe^{III}porfirinas/PhIO ou Fe^{III}porfirinas/NaOCl, ao passo que oxifuncionalizações de alcanos promovidas por Mn^{III}porfirinas ou Fe^{III}porfirinas com H₂O₂ resultam em baixos valores de k_H/k_D ($\sim 2,5$ a 4). Estes dados sugerem que para reações promovidas por Fe^{III}porfirinas/PhIO ou Fe^{III}porfirinas/NaOCl o grupo abandonador, pertencente ao oxidante, já deve estar dissociado do complexo metaloporfirina-oxidante no estado de transição linear (I na Figura 7), ao passo que as mesmas reações promovidas por Mn^{III}porfirinas apresentam

uma estrutura do estado de transição não linear, ainda com participação do oxidante neste estado de transição (2 na Figura 7).

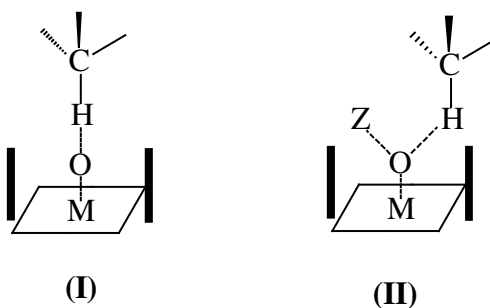


Figura 7: Possíveis geometrias do estado de transição em hidroxilações de alcanos catalisadas por metaloporfirinas sintéticas com diferentes oxidantes. Z é o grupo abandonador pertencente ao oxidante⁵⁶.

1.5. Metaloporfirinas suportadas em matrizes sólidas

Conforme já enfatizado, algumas metaloporfirinas sintéticas contendo substituintes eletronegativos atuam como eficientes catalisadores homogêneos em oxidações de compostos orgânicos, ainda com a vantagem de que boa parte dos mecanismos destas reações já são entendidos. Entretanto, um problema ainda a ser considerado, principalmente no tocante ao desenvolvimento de catalisadores baseados em metaloporfirinas para oxidações práticas, está na reciclagem destes catalisadores ao final da reação, uma vez que tais catalisadores não são tão simples e baratos. Uma estratégia interessante para contornar este problema consiste na imobilização dos complexos metálicos em suportes sólidos (polímeros orgânicos ou matrizes inorgânicas), permitindo, além da reciclagem do catalisador ao final da reação, um possível controle da reatividade (podendo acarretar principalmente em mudanças na seletividade) através do micro-ambiente criado pelo suporte sólido⁵⁷. Para aplicações gerais, o catalisador constituído

pela metaloporfirina suportada deve ter as seguintes propriedades: ser oxidativamente estável, resistente à abrasão física, reutilizável, resistente à lixiviação da metaloporfirina a partir do suporte sólido e adequado para uso em vários sistemas de solventes. A versatilidade de metaloporfirinas suportadas como catalisadores em reações de oxidação é determinada pela variedade de metaloporfirinas e matrizes sólidas disponíveis, pela natureza da ligação entre o suporte sólido e o complexo metálico, além das condições sob os quais o catalisador é usado⁵⁸.

Diferentes modos têm sido empregados no sentido de imobilizar as metaloporfirinas sintéticas aos suportes sólidos: i) ligação iônica de metaloporfirinas carregadas a matrizes sólidas contendo cargas opostas; ii) intercalação de metaloporfirinas iônicas entre as camadas de argilas; iii) encapsulamento dos complexos no interior dos poros de matrizes sólidas; iv) ligação covalente com a matriz sólida a partir da periferia do anel porfirínico; v) coordenação de ligantes presentes, ou covalentemente funcionalizados, na superfície sólida ao metal central da metaloporfirina e vi) síntese de materiais híbridos (orgânico-inorgânicos), chamadas metaloporfirinossílicas, através do processo sol gel⁵⁹. Alguns dos principais sistemas catalíticos suportados serão discutidos a seguir:

a) Resinas poliméricas de troca iônica

Metaloporfirinas são suportadas a resinas de troca iônica por interação eletrostática com os grupos de cargas contrárias presentes na superfície do suporte. As fortes interações entre metaloporfirinas iônicas e a resina conferem uma importante propriedade a esta classe de catalisadores, que é a resistência contra a lixiviação da

metaloporfirina a partir do suporte no decorrer da reação. Meunier *et al.*⁶⁰ relataram o uso de Mn^{III}porfirinas de 2^a e 3^a geração (item 1.3 e Figura 6) ligadas ao polímero polivinilpiridina (PVP) como eficientes catalisadores para a epoxidação do (Z)-cicloocteno e hidroxilação de adamantano e *n*-octano. Uma primeira lavagem da PVP com NaOH rende uma matriz polimérica contendo grupos piridina livres, permitindo assim a coordenação de Mn^{III}porfirinas a estas moléculas de piridina. Numa etapa posterior, as unidades piridina que não foram inicialmente ligadas ao Mn são tratadas com ácido ou agentes metilantes, para render o suporte catiônico, permitindo assim a ligação de Mn^{III}porfirinas aniônicas ao suporte catiônico⁶¹. Lindsay Smith e colaboradores^{62,63} relataram a utilização de metaloporfirinas catiônicas suportadas em resinas aniônicas, com destaque para a Dowex MSC1, como eficientes catalisadores em epoxidações de olefinas com PhIO.

Uma aproximação recente consiste na imobilização de metaloporfirinas não iônicas a resinas poliméricas via ligação covalente. Brulé *et al.*⁶⁴ relatam altos rendimentos na epoxidação de alcenos, e mesmo dienos, de forma quimiosseletiva com NaIO₄ como oxidante, com os catalisadores obtidos pela imobilização da Mn^{III}porfirina 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato manganês(III) nas resinas Argogel cloreto e Merrifield via ligação covalente que resulta num éter.

b) Sílica gel

Sólidos inorgânicos como sílica gel possuem características importantes que os tornam vantajosos suportes para oxidações catalíticas: rigidez e estabilidade contra degradação oxidativa. É bem provável que metaloporfirinas neutras devem se ligar à

sílica através da ligação Si-O-metal. Uma outra aproximação no sentido de imobilizar as metaloporfirinas em matrizes de sílica consiste na modificação dos grupos silanol da superfície da sílica rendendo derivados sililpropil, contendo uma molécula constituída de grupos doadores que permitem a coordenação desta ao metal do complexo metaloporfirina (imidazol é o ligante mais comum neste sentido)^{65,66}. Um problema no uso destes catalisadores é a instabilidade da ligação metal-ligante doador frente a solventes coordenantes, levando à lixiviação da metaloporfirina a partir do suporte⁵⁸. Neste sentido, uma alternativa consiste no pré-tratamento da superfície da sílica com um grupo que permita a imobilização da metaloporfirina ao suporte por ligação covalente normal ou ligação iônica, os quais não são reversíveis como a ligação coordenativa, evitando, ou ao menos minimizando, a lixiviação.

Recentemente, foi relatado o uso de metaloporfirinas iônicas imobilizadas em sílicas modificadas com grupos aniônicos, sulfonatofenil, e catiônicos, propiltrimetilamônio, como catalisadores em epoxidações de alcenos com PhIO^{63,67}, levando a promissores resultados para epoxidação de olefinas com PhIO. Numa segunda etapa, obteve-se um suporte de sílica modificada com grupos sulfonatofenil e propilimidazol⁶⁸, SiSO₃⁻(IPG), o qual foi usado em associação com Mn^{III}porfirinas catiônicas constituindo-se num catalisador eficiente para hidroxilação do cicloexano e epoxidação do (Z)-cicloocteno usando PhIO e H₂O₂ como oxidantes. O suporte SiSO₃⁻ (IPG) foi desenvolvido com dois grupos modificadores com o objetivo de que cada um fornecesse um benefício importante para a atividade catalítica: i) os grupos sulfonatofenil aniônicos asseguram uma maior resistência contra a lixiviação da metaloporfirina durante a reação devido à interação eletrostática com complexos metálicos catiônicos e ii) os

grupos propilimidazol podem exercer função de co-catalisador em algumas reações, fazendo um papel análogo ao de ligantes proximais em enzimas^{61,69}. Uma outra vantagem dos catalisadores suportados obtidos por interação eletrostática entre metaloporfirina e suporte é a facilidade no procedimento de imobilização, que requer apenas agitação magnética da suspensão do suporte sólido numa solução da metaloporfirina durante alguns minutos^{63,68,70}.

Assis e Lindsay Smith⁷¹ desenvolveram o complexo 5-(pentafluorofenil)-10,15,20-(2,6-diclorofenil)porfirinato ferro(III), [Fe(PFTDCPP)]Cl, o qual foi suportado na aminopropilssílica por ligação covalente, usando a aproximação anteriormente descrita por Battioni *et al.*⁷², rendendo um eficiente catalisador para oxidações de alcenos e alcanos com PhIO, alcançando inclusive ~ 1700 turnovers na epoxidação do (Z)-cicloocteno após 7 reciclagens, e que resultaram em menos de 5% de destruição do catalisador após estes sucessivos experimentos de reutilização. Mansuy *et al.*⁷³ descreveram a imobilização do complexo tetra(2,6-dicloro-3-acetilaminofenil)porfirinato manganês(III), [Mn(TDC_mNHCOCH₃PP)]Cl, via ligação covalente, em sílica pré-modificada com grupos -CH₂COOH e o posterior uso deste catalisador na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO resultou 88% de rendimento do correspondente epóxido.

Apesar dos bons rendimentos de produtos e resistência à lixiviação obtidos com estes catalisadores suportados obtidos via ligação covalente, este modo de imobilização requer, de uma maneira geral, uma condição mais drástica de reação a fim de criar uma ligação covalente entre a metaloporfirina e o suporte sólido, ao contrário dos catalisadores obtidos por interação eletrostática metaloporfirina-suporte cujo

procedimento de ancoragem é bastante simples, pois não requer aquecimento e longo tempo de reação.

c) Zeólitas

Além da imobilização de metaloporfirinas à superfície de materiais sólidos, como apresentado nos itens b) e c) acima, há a possibilidade de imobilizar tais complexos metálicos no interior de matrizes sólidas. Neste sentido, zeólitas, com seus arranjos ordenados de canais e cavidades, são matrizes adequadas para a incorporação de complexos de metaloporfirinas. As cavidades das zeólitas fornecem espaço para as moléculas de metaloporfirinas e permitem a difusão de substratos pequenos a estes centros metálicos catalíticos, podendo induzir seletividade quanto ao tamanho e forma do substrato⁷⁴. Por vezes, os complexos metálicos incorporados no interior destas matrizes retêm certas propriedades da correspondente molécula em solução, mas é descrito que a estrutura eletrônica dos complexos ocluídos é afetada pelas paredes da zeólita⁷⁵. Há três principais métodos para conseguir o encapsulamento de complexos metálicos em matrizes zeolíticas: i) complexação intrazeolítica (método do ligante flexível) consiste na associação do complexo metálico às cavidades da zeólita através de reação entre o metal a ser trocado da zeólita e ligantes suficientemente pequenos para alcançarem os microporos; ii) o segundo método é o da síntese intrazeolítica do ligante que consiste na introdução do íon metálico na zeólita juntamente com o reagente responsável pela síntese do ligante, por exemplo 1,2-dicianobenzeno que reage em elevadas temperaturas para formar metaloftalocianina nas cavidades da zeólita; iii) o terceiro método é o chamado método do template no qual a zeólita é deixada cristalizar ao redor do complexo metálico,

mas este método é restrito a complexos metálicos que são estáveis às condições relativamente severas de temperatura e pH envolvidas nesta síntese hidrotérmica da zeólita⁷⁶.

Battioni *et al.*⁷⁷ usaram o segundo método para incorporar metaloporfirinas em zeólita do tipo Y a fim de obter catalisadores para oxidações de alcanos com O₂. Recentemente, Rosa *et al.*⁷⁸ descreveram a síntese de zeólita NaX ao redor de duas Fe^{III}porfirinas catiônicas, rendendo catalisadores eficientes na oxidação de cicloexano e adamantano com PhIO bem como na epoxidação de (Z)-cicloocteno com o mesmo oxidante. Também merece destaque o sistema desenvolvido por Parton *et al.*⁷⁹ que consistiu em encapsular a Fe^{III}ftalocianina na zeólita modificada com polidimetilsiloxano, o qual foi considerado como um eficiente modelo químico da enzima citocromo P-450 pois o catalisador Fe^{III}ftalocianina era ocluído num ambiente hidrofóbico fornecido pela membrana de polidimetilsiloxano.

d) Argilas

Argilas são matrizes minerais adequadas para imobilização de catalisadores iônicos, mas há poucos relatos sobre oxidações de compostos orgânicos catalisadas por metaloporfirinas suportadas em argilas. Mansuy *et al.*⁸⁰ descreveram a utilização da Mn^{III}porfirina catiônica [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅ (Figura 6) intercalada em montmorilonita como eficiente catalisador em reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno e oxifuncionalização de alcanos (cicloexano, pentano, heptano e adamantano) com PhIO. Em um trabalho recente, Crestini *et al.*⁸¹ descrevem que o mesmo sistema catalítico, [Mn{T(4-N-MePy)P}]-argila, é um eficiente catalisador para oxidação de compostos

modelo (monômeros e dímeros) de lignina usando H_2O_2 como oxidante, constituindo-se num sistema catalítico promissor para indústrias de papel e celulose.

e) Materiais híbridos de sílica obtidos pelo processo sol gel

A mais recente aproximação no sentido de obter catalisadores imobilizados no interior de matrizes sólidas é a incorporação em matrizes de sílica pelo processo sol gel. Mansuy *et al.*⁸² também foram pioneiros na preparação de novos materiais com propriedades catalíticas, os quais foram constituídos pelas metaloporfirinas $[\text{Fe}(\text{TPFP})]\text{Cl}$ ou $[\text{Mn}(\text{TPFP})]\text{Cl}$ (Figura 6) covalentemente ligadas à sílica em uma estrutura tridimensional obtida via processo sol gel. Estes materiais foram chamados de metaloporfirinossilicas e sua preparação foi feita basicamente reagindo-se a metaloporfirina com excesso de 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES) rendendo o chamado monômero precursor, que posteriormente sofre hidrólise e policondensação num sistema bifásico $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente e presença de um catalisador ácido ou básico, resultando então na metaloporfirinossilica. A partir desta idéia, Iamamoto *et al.*⁸³ têm relatado modificações no procedimento de obtenção das metaloporfirinossilicas a fim de obter maiores rendimentos na preparação do material sob condições mais suaves. Um outro processo de imobilização consiste no simples encapsulamento da metaloporfirina na matriz de sílica via processo sol gel⁸⁴, o qual rendeu catalisadores eficientes na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO e H_2O_2 .

Um aspecto importante no desenvolvimento catalisadores suportados relaciona-se à caracterização destes complexos nas matrizes, importante no sentido de se conhecer o ambiente de coordenação ao redor do centro metálico após a imobilização na matriz

sólida. No entanto, boa parte dos estudos parte do princípio que a metaloporfirina se encontra suportada na matriz rígida da mesma forma que estaria em meio homogêneo, havendo, portanto, ainda poucos relatos sobre a caracterização espectroscópica de metaloporfirinas suportadas. Lindsay Smith *et al.*⁸⁵ usaram espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis, Raman ressonante e ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para obter informações de nível atômico e molecular ao redor do íon Fe^{III} nos materiais constituídos pelas Fe^{III} porfirinas $[\text{Fe}(\text{TPFP})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TDCPP})]\text{Cl}$ (Figura 6) ligadas, via coordenação, a grupos imidazol e piridina presentes em polímeros orgânicos (poliestireno-imidazol e polivinilpiridina) e sílicas quimicamente modificadas (propilimidazol e butilpiridina). Os autores obtiveram evidências de que as Fe^{III} porfirinas suportadas nos polímeros orgânicos estavam na forma de Fe^{II} e baixo spin hexacoordenadas, ao passo que as mesmas metaloporfirinas se apresentavam num estado de oxidação 3+ e alto spin pentacoordenadas. Mn^{III} porfirinas são paramagnéticas, mas elas têm um número igual de elétrons desemparelhados e, portanto, seu espectro de RPE é difícil de ser medido. Espectroscopia Raman pode distinguir entre vários ambientes de coordenação para complexos porfirínicos, mas não pode fornecer informações precisas. Além disso, mudanças espectrais no espectro eletrônico UV-Vis causadas pela coordenação de ligantes à metaloporfirina são muito sutis e, então, não podem fornecer informações com confiança acerca do ambiente de coordenação ao redor do íon metálico central.

1.6. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

Dentro do contexto acima apresentado, espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) aparece como uma técnica bastante promissora para caracterizar complexos de Mn^{III} porfirinas suportadas em matrizes sólidas uma vez que esta é uma técnica de determinação de estrutura local, podendo fornecer informação sobre número de coordenação, comprimento de ligação e estado de oxidação do metal e, além disso, não requer ordenação atômica estrutural, como no caso da cristalografia de raios-X que requer amostras cristalinas, permitindo assim a análise dos catalisadores suportados em matrizes amorfas como sílica. Entretanto, a despeito do crescente interesse na relação estrutura-atividade de catalisadores constituídos por Mn^{III} porfirinas suportadas em sólidos, há poucos relatos⁸⁶⁻⁸⁸ sobre o uso de XAS para análise de metaloporfirinas. Mclean *et al.*⁸⁹ reportaram a caracterização de complexos $[Mn(TPP)]X$ ($X = Cl^-$, Br^- ou I^-) incorporados na matriz NAFION (um polímero perfluorado contendo grupos sulfonato) por espectroscopia EXAFS, que foi uma técnica útil para demonstrar a natureza das interações $[Mn(TPP)]X$ -suporte. Neste trabalho, os autores propõem que a Mn^{III} porfirina se encontra numa geometria planar hexacoordenada e ligada, provavelmente, a dois átomos presentes no suporte (proveniente dos grupos sulfonato) ou a dois átomos de solvente (DMF) ou ainda um átomo de cada. A estabilidade dos complexos catiônicos $[Fe\{T(4-N-Me)Py\}P]^{5+}$ e $[Cu\{T(4-N-Me)Py\}P]^{4+}$ (Figura 6) imobilizados em argila montmorilonita foi também investigada por técnicas de XAS⁹⁰.

A XAS se baseia no princípio de que as energias de raios-X são suficientemente altas para ejetar, via efeito fotoelétrico, um ou mais elétrons de camadas internas de um dado átomo. Cada elétron interno tem uma energia de ligação bem definida e quando a

energia de raios-X incidente é varrida através de uma destas energias há um abrupto aumento no coeficiente de absorção do elemento. Esta é a chamada borda de absorção do elemento⁹¹. A importância da XAS provém do fato de que há uma estrutura fina sobreposta na borda de absorção e esta estrutura fina é frequentemente dividida em: i) “extended X-ray absorption fine structure” (EXAFS), que se refere à estrutura bem acima da borda de absorção, e ii) “X-ray absorption near edge structure” (XANES), que se refere à estrutura nas proximidades da borda. A base física para EXAFS e XANES é o espalhamento do fotoelétron excitado, via raios-X, promovido pelos átomos ao seu redor.

A magnitude da excitação é modulada pela interferência entre as ondas propagadas e retro-espalhadas, que se alternarão entre interferência construtiva e destrutiva. Estas interferências alternantes resultarão em oscilações no coeficiente de absorção, a partir das quais se pode expressar uma relação entre o número de onda do fotoelétron espalhado (k) e a diferença de energia usada (E) e energia da borda (E_0):

$$k = (2m_{ele}(E - E_0)/\hbar^2)^{1/2}$$

O sinal EXAFS é definido através da seguinte equação:

$$\chi(k) = \sum (N_e A_e(k) S_o^2 / k R_{ac}^2) \exp(-2R_{ac} / \lambda(k)) \exp(-2k^2 \sigma_{ac}^2) \sin(2kR_{ac} + \phi_{ac}(k))$$

onde N_e = número de átomos espalhadores

R_{ac} = distância absorvedor-espalhador

$A_e(k)$ = termo de amplitude do fotoelétron espalhador

$\phi_{ac}(k)$ = deslocamento de fase

S_o^2 = termo relacionado a perdas por processos inelásticos

$\lambda(k)$ = caminho livre médio do fotoelétron

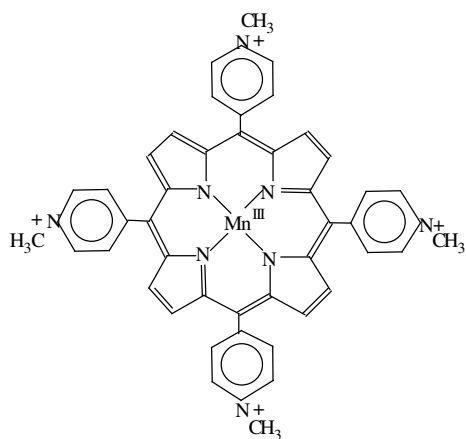
σ_{ae} = fator Debye-Waller, que é o desvio padrão na distância absorvedor-espalhador. Este termo está sempre presente devido à mobilidade térmica das moléculas.

Embora a equação forneça uma descrição completa das oscilações EXAFS, ela não é particularmente conveniente para a visualização do conteúdo de informações de um espectro de EXAFS e, assim como nos espectros de RMN, a transformada de Fourier (FT) deve ser usada para decompor um sinal de espaço de frequência em seus diferentes constituintes de frequência. A FT de um espectro de EXAFS é na verdade um número complexo e, portanto, contém parte real e imaginária, mas só o módulo da FT é colocado em gráfico.

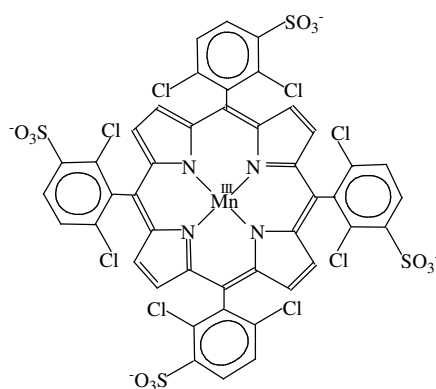
1.7. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar a oxifuncionalização de dois alcanos, *n*-pentano e cicloexano, com PhIO catalisada por Mn^{III}porfirinas em meio homogêneo e suportadas em sílica gel quimicamente modificada. A busca de catalisadores capazes de promover a oxifuncionalização, sob condições suaves de reação, de substratos tão pouco reativos como os alcanos consiste num desafio de interesse prático^{2,92} e que pela dificuldade na ativação/funcionalização da ligação C-H destas moléculas, além dos possíveis efeitos promovidos pelo catalisador na quimiosseletividade e regiosseletividade, oferecem ao químico o desafio intelectual necessário ao desenvolvimento da pesquisa científica. Além disso, este trabalho visava a um maior entendimento sobre a reatividade nestas oxidações promovidas por Mn^{III}porfirinas e para isso investigou-se efeito do ligante porfirínico, suporte sólido e solvente, além de experimentos que podem fornecer maiores informações sobre o mecanismo da reação e, neste sentido, realizou-se estudos de efeito

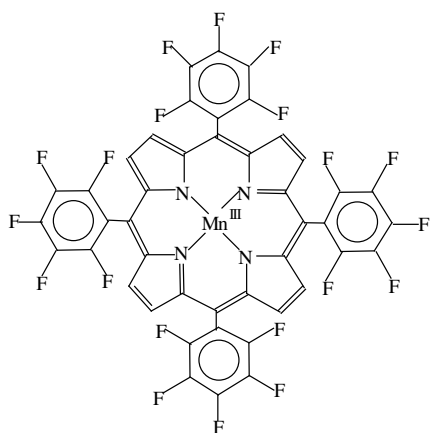
isotópico cinético através de reações competitivas *n*-pentano × *n*-pentano perdeuterado e reações na presença de bromotriclorometano, um aditivo capaz de reagir com radicais centrados no carbono, e que também pode fornecer informações importantes acerca do mecanismo⁵¹. As Mn^{III}porfirinas escolhidas para os estudos foram aquelas que tradicionalmente conduzem a melhores performances catalíticas em oxidações de compostos orgânicos associadas a doadores de oxigênio simples e que também podem ser facilmente suportadas em matrizes sólidas^{58,59,93,94}: [Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺, [Mn(TDCSPP)]³⁻, [Mn(TFPF)]⁺ e [Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺ (Figura 8). Os suportes também são mostrados na Figura 8.



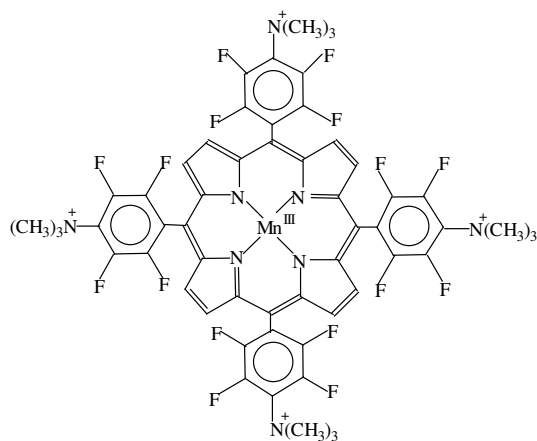
[Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺ (1)



[Mn(TDCSPP)]³⁻ (2)



[Mn(TFPF)]⁺ (3)



[Mn(TF₄TMAPP)]⁵⁺ (4)

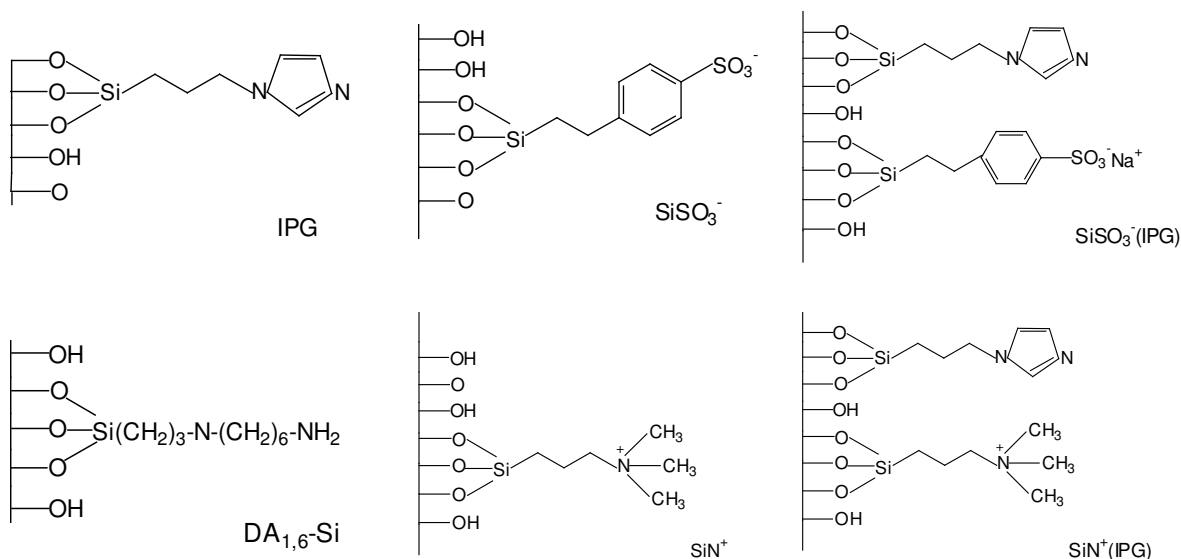


Figura 8: Mn^{III} porfirinas e suportes de sílica quimicamente modificada envolvidos neste trabalho

Foram etapas realizadas neste trabalho:

- a) modificação da superfície de sílica gel com silanos adequados no sentido de se obter as correspondentes sílicas modificadas mostradas na Figura 8. Todos os suportes de sílica foram caracterizados por análise elementar.
- b) inserção de Mn nas porfirinas $H_2T(4-N-MePy)P^{4+}$, $H_2TDCSPP^{4-}$ e H_2TPFP , obtendo-se os complexos $[Mn\{T(4-N-MePy)P\}]Cl_5$ (**1**), $[Mn(TDCSPP)](Na)_3$ (**2**) e $[Mn(TFPF)]Cl$ (**3**) respectivamente. O complexo **1** foi caracterizado por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis e análise elementar enquanto **2** e **3** foram caracterizados por cromatografia em camada delgada, espectro eletrônico de absorção no UV-Vis e espectrometria de massas nos modos eletrospray e FAB respectivamente.
- c) imobilização do complexo aniônico **2** nos suportes SiN^+ e $SiN^+(IPG)$, dos catiônicos **1** e **4** (este comprado da Midcentury-Posen IL, USA) nos suportes IPG,

SiSO_3^- , SiSO_3^- (IPG) e na sílica não modificada, SiO_2 e do complexo não iônico **3** no suporte $\text{DA}_{1,6}\text{-Si}$. Todos estes catalisadores suportados foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis.

- d) caracterização dos catalisadores suportados **1-IPG**, **1-SiSO₃** e **1-SiSO₃(IPG)** por espectroscopia de absorção de raios-X no modo EXAFS.
- e) estudos de oxidação catalítica do *n*-pentano com PhIO usando as metaloporfirinas **1**, **2**, **3** e **4**, em meio homogêneo e suportadas, como catalisadores. Tais reações foram conduzidas em três diferentes solventes: CH_2Cl_2 , benzeno e acetona. Todas as reações foram feitas sob ar e algumas delas também realizadas sob atmosfera inerte a fim de avaliar o efeito do oxigênio do ar nas reações.
- f) estudos de efeito isotópico cinético intermolecular, através de oxidações competitivas entre *n*-pentano (C_5H_{12}) e *n*-pentano perdeuterado (C_5D_{12}). Estes experimentos foram feitos com o objetivo de fornecer maiores informações sobre reatividade e mecanismo. Apenas alguns dos sistemas catalíticos estudados foram usados nesta etapa.
- g) estudos de oxidação catalítica do cicloexano com PhIO usando as metaloporfirinas **2** e **4**, em meio homogêneo e suportadas, como catalisadores. As reações foram conduzidas em três diferentes solventes: CH_2Cl_2 , benzeno e acetona. Todas as reações foram feitas sob ar e algumas delas também realizadas sob atmosfera inerte a fim de avaliar o efeito do oxigênio do ar nas reações.
- h) reações de oxidação do cicloexano com PhIO catalisadas por **4-SiSO₃** nos três diferentes solventes em presença de bromotriclorometano com o objetivo de

comparar e verificar o efeito dos solventes na formação de radicais alquila ou estabilização destes na gaiola do solvente.

- i) preparação da metaloporfirinossílica [Mn(TPPF)]-APDES tendo piridina como base.
- j) estudos de oxidação catalítica do *n*-pentano e cicloexano com PhIO catalisadas pelo material [Mn(TPPF)]-APDES. As reações foram conduzidas nos três solventes: CH₂Cl₂, benzeno e acetona.
- k) alguns estudos paralelos foram realizados com outros integrantes do grupo e renderam alguns artigos publicados em revistas indexadas, os quais serão anexados ao final desta tese.

CAPÍTULO 2

SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e Solventes

Todos os solventes utilizados foram do tipo P.A. comprados da Mallinckrodt, Synth, J.T. Baker, Riedel-de Haën ou Fisher e não houve tratamento prévio a não ser quando salientado posteriormente na descrição das metodologias. Para os estudos de oxidação catalítica usou-se sempre solventes HPLC grade. Quanto aos reagentes, utilizou-se principalmente Aldrich, Merck, Fluka e Lancaster e com elevado grau de pureza, principalmente para aqueles de posterior uso em análises cromatográficas. O complexo $[\text{Mn}(\text{TF}_4\text{TMAPP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ foi comprado da Midcentury-Posen IL USA, assim como os ligantes porfirínicos $\text{H}_2\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}^{4+}$ e H_2TPFP .

Cicloexano (Mallinckrodt)

Este foi previamente purificado antes de ser usado em coluna de alumina básica.

Peróxido de hidrogênio (Fluka)

O teor de H_2O_2 foi determinado por titulação com permanganato de potássio padrão⁹⁵ e o frasco mantido em geladeira (4°C) por cerca de 3 meses.

Iodosilbenzeno

Foi sintetizado através de hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato segundo metodologia descrita por Sharefkin⁹⁶. A determinação de sua pureza (80%) foi realizada a cada seis meses por titulação iodométrica e as amostras armazenadas em freezer.

Resina trocadora Dowex 1 X 2-400 (Aldrich): Dowex 1-Chloride, 2% cross-linking, 200-400 dry mesh.

A resina foi previamente tratada lavando-se cerca de 20 ml da mesma com duas porções de ~20 ml de ácido clorídrico 1 mol.l⁻¹. Em seguida, após remover a solução de HCl, a resina foi lavada com água deionizada até pH ~ 6,5.

Peneiras moleculares

Foram previamente ativadas em mufla a 350°C, durante cerca de oito horas e mantidas em dessecador até o uso.

2.2. Equipamentos utilizados

- *espectrômetro de massa GC-MS System 5988A.*
- *espectrômetro de massa VG Analytical Autospec da University of York.*
- *espectrômetro de RMN Brücker DR X 400, 9,4 T.*
- *espectrômetro de RMN Jeol JNM-EX270 da University of York.*
- *espectrofotômetro UV-Vis HP 8453 Diode Array acoplado ao Ultra VGA 1280.*
- *cromatógrafo gasoso HP 6890 Series GC System acoplado a um detector por ionização de chama e usando uma coluna capilar HP-INNOWAX fase de polietileno glicol, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Nitrogênio foi usado como gás de arraste.*
- *cromatógrafo gasoso AMS94 acoplado a um detector por ionização de chama e usando uma coluna capilar Supelco MDN-5S de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno e tendo hélio como gás de arraste. As análises foram feitas com ajuda do analytical software Jones Chromatography JCL6000 (revision005) no laboratório do Prof. John Lindsay Smith na University of York. Para estudos de CG-MS usou-se VG Analytical Autospec S Series A027 ligado ao cromatógrafo gasoso Hewlett Packard 5890 Series 2.*
- *aparelho para medidas de área superficial Physical Adsorption Analyser Micrometrics AccSorb 2100 E.*
- *aparelho de análise elementar EA 1110 CHNS-0, CE Instruments.*
- *rotoevaporador Büchi RE 121*

- balança analítica Mettler AE 240, carga máxima 160 g ,d = 0,01mg e Ohaus Analytical Plus, d = 0,01 mg.
- *cuvetas de quartzo de 2,0 e 10 mm de caminho óptico (Hellma e Beckmann).*
- chapas de agitação e aquecimento
- microsseringas Hamilton de diversos volumes (25, 50, 100, 250, 1000 e 2500 μ l).
- micropipetas Hirschmann Laborgerate de diversos volumes (0,5-10; 5-50; 50-500 e 100-1000 μ l)
- vidraria de laboratório em geral

2.3. Métodos

2.3.1. Modificação da superfície de sílica gel para obtenção dos suportes sólidos

a) Obtenção da sílica DA_{1,6}-Si

Funcionalizou-se primeiramente a sílica gel com grupos cloropropil obtendo-se a cloropropilsílica (Clpr-Si) e, em seguida, o grupo 1,6-diaminoexano foi ligado à Clpr-Si através de uma substituição nucleofílica do -Cl pelo -N, obtendo-se então a cloropropilsílica modificada com 1,6-diaminoexano (DA_{1,6}-Si) (Figura 9). O sólido final foi lavado com tolueno, acetona e água (cerca de 50 ml de cada) antes da caracterização por análise elementar.

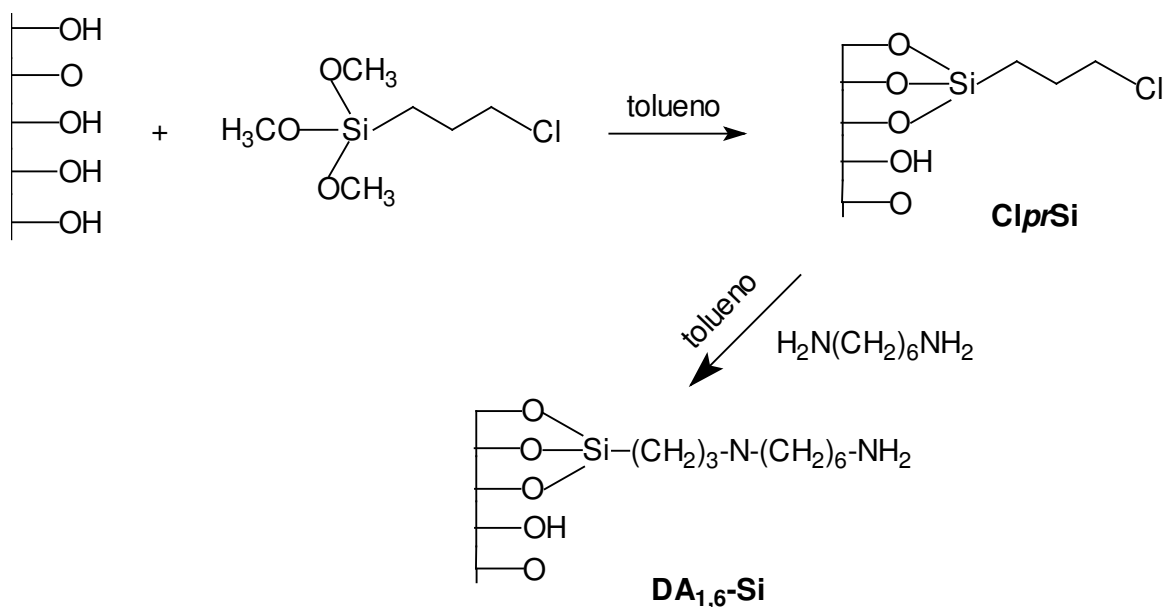
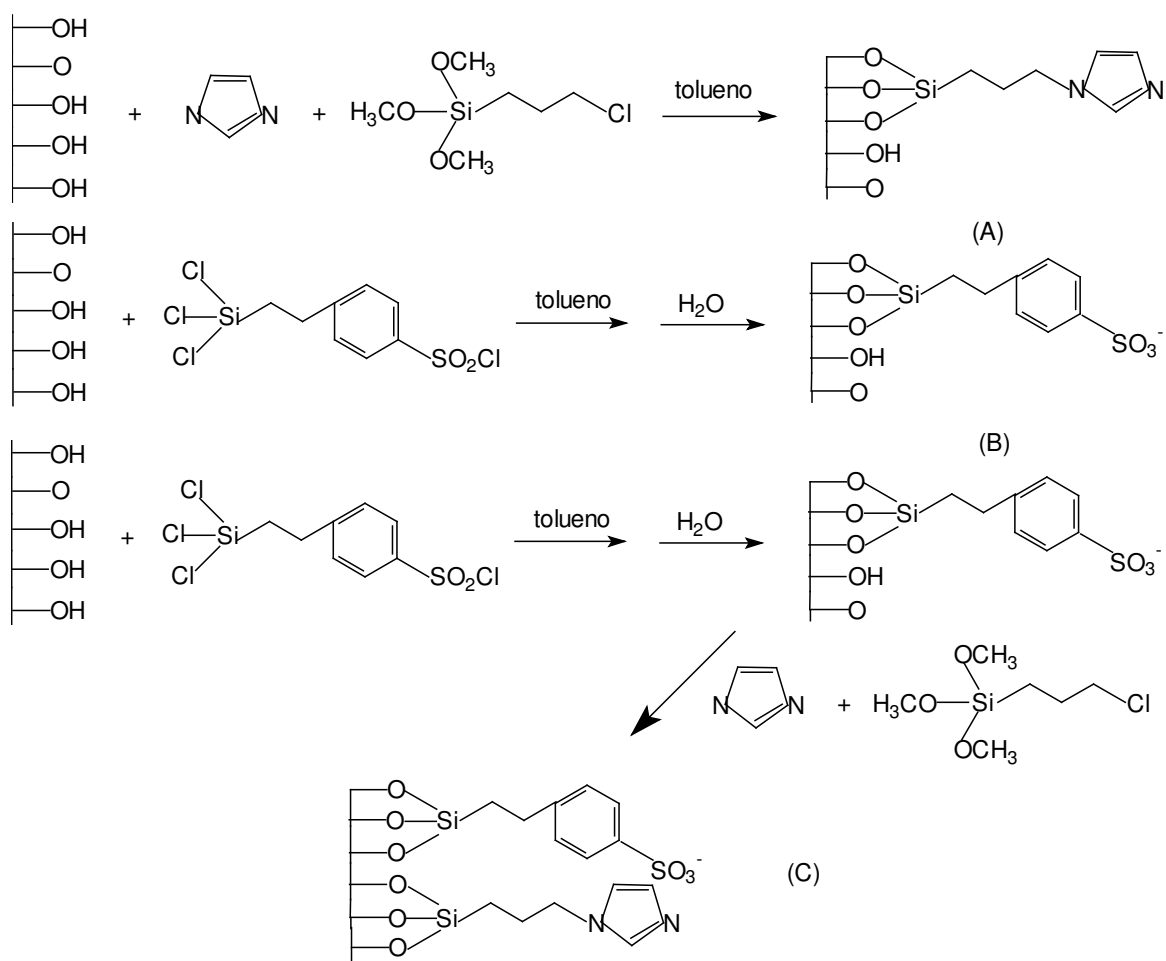


Figura 9: Funcionalização da sílica gel com grupos cloropropil e 1,6-diaminoexano

A análise elementar das sílicas modificadas Clpr-Si e DA_{1,6}-Si forneceu uma interpretação qualitativa, uma vez que identificou a presença de elementos não presentes (C e N) na sílica não modificada, SiO₂, e quantitativa, pois permitiu calcular a extensão de modificação da superfície da sílica com os grupos cloropropil e 1,6-diaminoexano. Para a Clpr-Si a quantidade estimada de modificação é $1,1 \times 10^{-3}$ mols de cloropropil/g de suporte, o que equivale a 53% da extensão da superfície funcionalizada por estes grupos. No caso do suporte DA_{1,6}-Si a quantidade de modificação é $4,4 \times 10^{-4}$ mols de 1,6-diaminoexano/g de suporte, correspondendo a 20% da extensão da superfície funcionalizada por estes grupos. Para este cálculo considerou-se que a maioria dos grupos modificadores silanos fazem em média 2 ligações com os grupos -OH da sílica (Figura 9) e que há 5 grupos -OH na sílica por nm² ⁹⁷, além da informação de que a área superficial da sílica gel usada é 500 m²/g ⁹⁸.

b) Obtenção dos suportes IPG, $SiSO_3^-$, $SiSO_3^-(IPG)$, SiN^+ e $SiN^+(IPG)$

Todos estes foram preparados anteriormente e, portanto, já descritos em trabalhos do grupo^{67,68,70}. Para preparação dos suportes iônicos reagiu-se suspensão de sílica gel com o silano desejado, 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltriclorosilano para preparação da $SiSO_3^-$, e trimetoxi-3-(trimetilamônio)propilsilano para preparação da SiN^+ , em tolueno e para os suportes contendo imidazol reagiu-se 3-cloropropiltrimetoxisilano com imidazol no mesmo solvente juntamente com a sílica gel já modificada ou não (Figura 10). Todos estes procedimentos de modificação de superfície de sílica seguiram o método de Leal *et al.*⁹⁷.



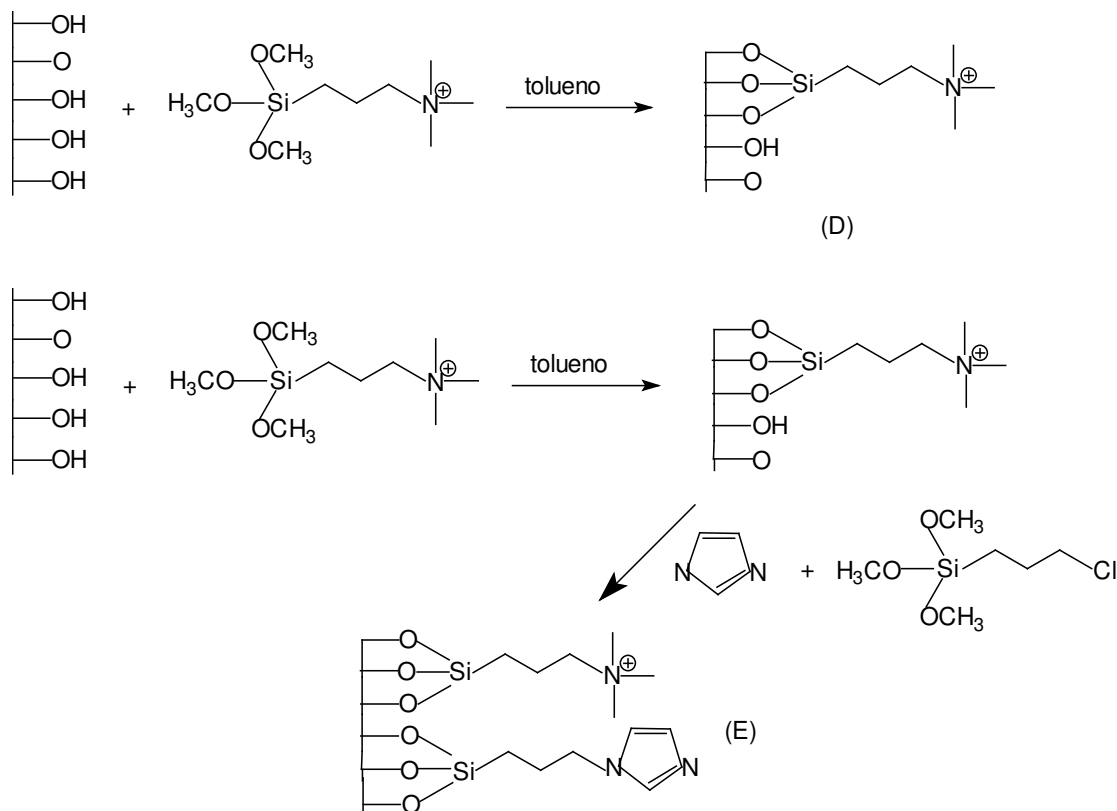


Figura 10: Preparação dos suportes de sílica modificada obtidos anteriormente^{67,68,70}: IPG (A); SiSO₃⁻ (B); SiSO₃⁻(IPG) (C); SiN⁺ (D) e SiN⁺(IPG) (E).

Todos estes materiais foram caracterizados por análise elementar.

2.3.2. Inserção de Mn^{III} nas porfirinas H₂T(4-N-MePy)P⁴⁺, H₂TDCSPP⁴⁻ e H₂TPFP, visando à obtenção dos complexos [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅ (1), [Mn(TDCSPP)](Na)₃ (2) e [Mn(TFPF)]Cl (3) respectivamente.

Mn(TFPF)Cl

A inserção de Mn^{III} na porfirina H₂TPFP foi feita usando Mn(CH₃COO)₂.4H₂O em acetonitrila sob refluxo de acordo com a metodologia descrita por Adler *et al.*⁹⁹ por

~100 horas. A inserção do manganês foi detectada pela perda de fluorescência vermelha característica de porfirinas base-livre sob luz ultravioleta e espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis, uma vez que Mn^{III}porfirinas possuem espectro eletrônico bem característico¹⁰⁰ (ver Anexo 1). Ao final da reação, o solvente foi eliminado por evaporação rotatória e o sólido resultante foi dissolvido em CH₂Cl₂ e o excesso de Mn(CH₃COO)₂.4H₂O que não reagiu extraído com água. Após tratamento da solução de Mn^{III}porfirina em CH₂Cl₂ com secante (Na₂SO₄), a mesma foi purificada em coluna de alumina básica (70-230 mesh). A amostra foi eluída inicialmente com CH₂Cl₂, que retirou a TPFPH₂ que não reagiu e, em seguida, com CH₃OH que retirou a Mn^{III}porfirina. Para trocar o contra-íon acetato por cloreto, adicionou-se 5 gotas de HCl 0,1 mol.l⁻¹ a uma mistura contendo ~ 50 ml da solução de Mn^{III}porfirina em CH₂Cl₂/CH₃CN (1:1). Rendimento: 63%. Espectro UV-Vis: λ (CH₂Cl₂) 368 nm, 478 nm (ε = 7,3 × 10⁴ mol⁻¹.l.cm⁻¹) e 578 nm. FAB-MS (matriz NOBA), íon molecular em m/z 1026,9.

[Mn(TDCSPP)]³⁻

A metalação do ligante H₂TDCSPP⁴⁻¹⁰¹ foi realizada usando o método descrito por Herrmann et al.¹⁰² que utiliza Mn⁰ (lavado previamente com HCl 0,01 mol.l⁻¹ e depois com água até pH aproximadamente neutro) e a mistura foi deixada reagir por 26 horas a 140 °C e o progresso da reação foi acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Ao final deste período, a mistura de reação foi centrifugada para separar a solução de Mn^{III}porfirina do excesso de Mn⁰ usado na reação. O solvente foi eliminado por evaporação rotatória que levou à hidrólise da grupo –SO₂Cl rendendo o grupamento –SO₃H e, portanto, o composto obtido ao final deste processo foi provavelmente [Mn(TDCSPP)]³⁻. Rendimento: 98%. R_f = 0,66 em fase de sílica gel eluído com CH₃OH.

Espectro UV-Vis: (CH₃OH) 374 nm, 397 nm, 468 nm e 570 nm. MS eletrospray (modo negativo), 420: M/3 e 641: (M + OCH₃)/2 – 2H⁺.



A inserção do metal na porfirina H₂T(4-N-MePy)P⁴⁺ foi feita com MnCl₂.4H₂O em água sob refluxo por 4 horas, tempo necessário para observação da mudança no espectro eletrônico UV-Vis da porfirina de partida. A mistura de reação foi então precipitada com NH₄PF₆ e o precipitado lavado com uma mistura isopropanol/éter etílico (1:1) conforme procedimento descrito por Fridovich et al.¹⁰³. O precipitado foi então dissolvido em acetona e tratado com cloreto de tetrabutilamônio para obtenção do complexo [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅, que precipitou sob estas condições e, portanto, foi isolado por simples filtração. Rendimento: 95%. Espectro UV-Vis: (água) 378 nm, 400 nm, 464 nm e 560 nm. Análise elementar calculada para C₄₄H₃₆N₈Cl₅Mn.13H₂O: C, 46.22; H, 5.48; N, 9.80. Valores encontrados: C, 46.53; H, 5.70; N, 9.64.

2.3.3. Imobilização das Mn^{III}porfirinas nos suportes de sílica modificada

As Mn^{III}porfirinas iônicas **1**, **2** e **4** foram ligadas aos suportes de sílica modificada contendo cargas opostas por simples agitação magnética de uma suspensão do respectivo suporte em CH₃OH (CH₃CN foi o solvente usado no caso da imobilização do complexo **4**) por ~30 minutos à temperatura ambiente, via ligação iônica e/ou coordenativa (Figura 11).

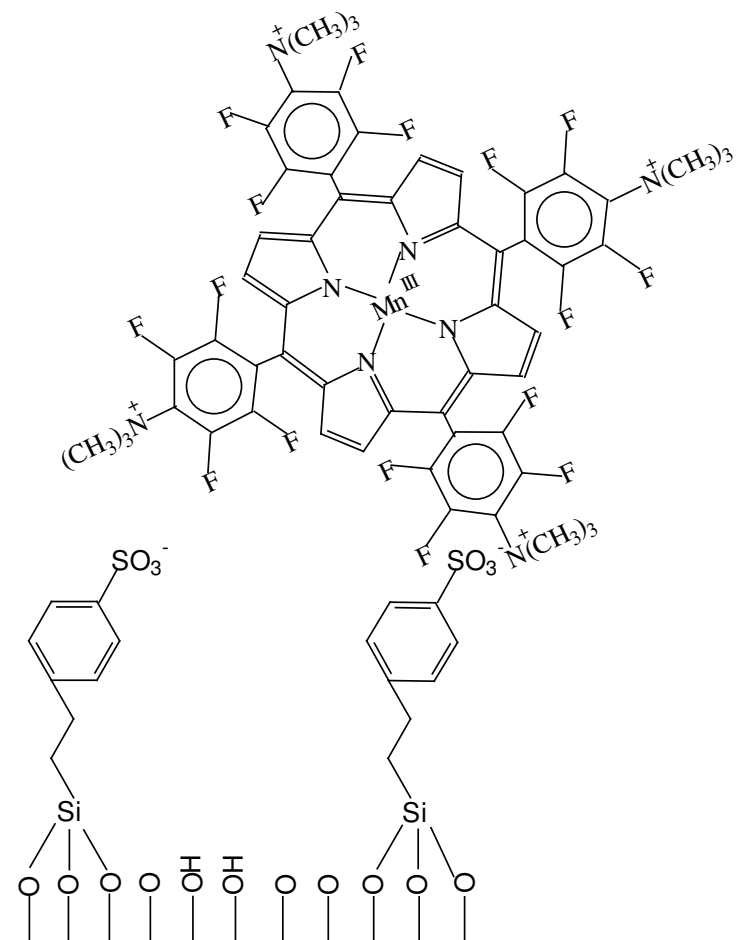


Figura 11: Representação esquemática da ancoragem de uma Mn^{III} porfirina catiônica a um suporte aniônico

No caso da imobilização da metaloporfirina não iônica $[Mn(TFPF)]Cl$ ao suporte $DA_{1,6}-Si$, onde a ancoragem deve ocorrer por ligação covalente normal (substituição nucleofílica seletiva dos *p*-flúors presentes nos anéis pentafluorofenílicos pelos grupos amino presentes no suporte $DA_{1,6}-Si$), usou-se agitação magnética de uma suspensão do suporte em uma solução da $[Mn(TFPF)]Cl$ em etilenoglicol sob atmosfera de argônio a $150^{\circ}C$ por 4 horas^{57,72} (Figura 12).

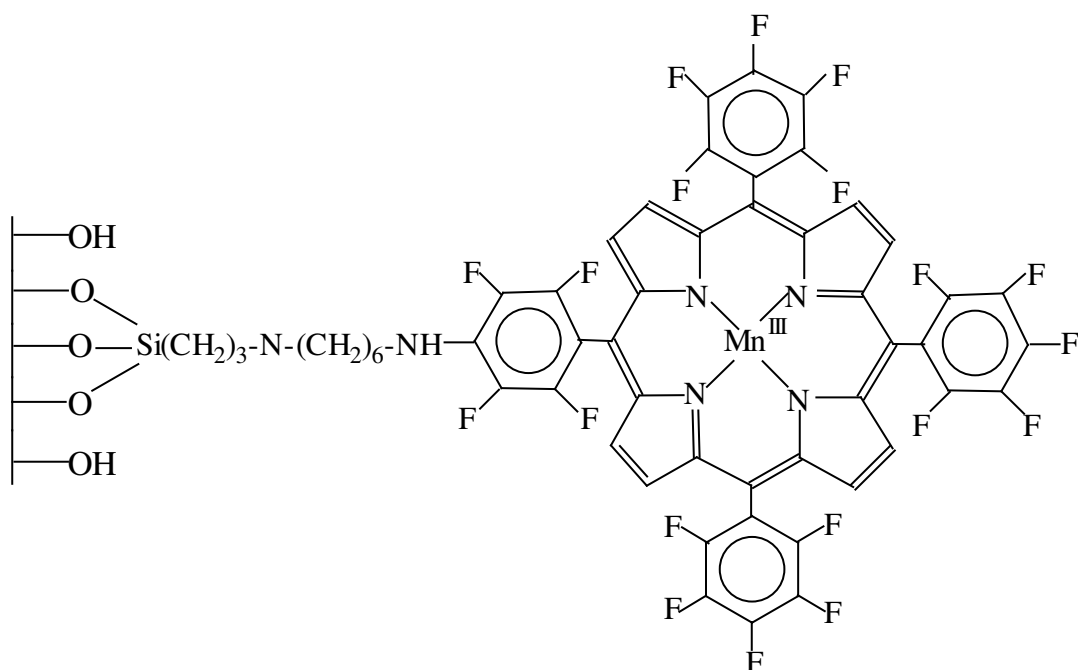


Figura 12: Ligação covalente da $[Mn(TPPF)]^+$ ao suporte $DA_{1,6}-Si$

Em todos os casos, adicionou-se solução da Mn^{III} porfirina necessária para se obter ~ 7,5 μmols de metaloporfirina por grama de suporte. Os materiais suportados obtidos foram lavados num extrator Soxhlet por ~15 horas e secos a 100°C por ~ 6 horas. A extensão da imobilização (quantidade de Mn^{III} porfirina que se ligou ao suporte expressa em mol/g) foi calculada indiretamente através da absorbância no espectro eletrônico de absorção no UV-Vis da solução de lavagem obtida no Soxhlet e indicou valores entre 7,0 e 7,5 μmols de Mn complexo por grama de material sólido para todos os catalisadores aqui estudados, exceto para o material $[Mn(TPPF)]-DA_{1,6}-Si$, para o qual se obteve um valor de 6,0 μmols de Mn complexo por grama de suporte. Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis, os quais foram feitos em uma suspensão da metaloporfirina suportada em CCl_4 usando uma cuveta de 2 mm de caminho óptico.

2.3.4. Caracterização dos catalisadores 1-IPG, 1-SiSO₃ e 1-SiSO₃(IPG) por EXAFS

As análises foram feitas na linha de luz XAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, juntamente com a Dra. Alba Denise de Queiroz Ferreira, que colaborou na etapa das medidas experimentais bem como em toda etapa do tratamento de dados. A corrente elétrica de trabalho estava entre 200-100 mA e a energia de raios-X foi calibrada usando uma folha de Mn (borda de absorção 6540 eV). As amostras foram obtidas como um pó finamente dividido e empacotadas num porta-amostras de 1 mm de espessura entre folhas KAPTON. Os dados foram obtidos no modo de fluorescência com um detector multi-elemento de fluorescência de raios-X de Ge¹⁰⁴. A absorção (A) foi relacionada com o sinal de fluorescência (F) através da radiação incidente (I₀): $A = F/I_0$

Duas ou três varreduras foram feitas para cada amostra. Cada varredura consistiu de uma série de múltiplos espectros e suas médias foram utilizadas para a análise. A redução dos dados foi feita usando-se o programa WinXAS 1.2¹⁰⁵ em um Pentium PC. O algoritmo Golay-Savitzky foi empregado na faixa de 6440 a 7100 eV para suavizar os espectros. Os dados foram transformados para uma função do vetor k , onde $k = [(E - E_0)2m_e/h^2]^{1/2}$ e a transformada de Fourier no espaço k deu picos no espaço R (distância pseudo-radial). Os arquivos para o cálculo do espectro teórico com o programa FEFF 7.0¹⁰⁶ foram gerados pelo programa ATOMS¹⁰⁷ a partir de uma série de coordenadas cristalográficas de estruturas conhecidas de Mn^{III}porfirinas como [Mn(TPP)]Cl¹⁰⁸, [Mn(TPP)](Im)₂¹⁰⁹ e [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅¹¹⁰.

2.3.5. Estudos de oxidação catalítica do *n*-pentano com PhIO

Em um típico procedimento usado para as reações de oxidação catalítica, misturou-se a Mn^{III} porfirina dissolvida ou suportada ($1,0 \times 10^{-7}$ mol) com 0,3 ml de solvente (CH_2Cl_2 , benzeno ou acetona), 0,2 ml de pentano e valores em torno de 2,00 mg de PhIO. Bromobenzeno (padrão interno para análise cromatográfica) foi adicionado à mistura de reação. As misturas foram mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente e alíquotas foram removidas em intervalos de tempo determinados (normalmente após 1, 2, 4 e 24 h de reação) e analisadas por cromatografia gasosa usando uma coluna capilar Supelco MDN-5S de dimensões $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. A identificação dos produtos foi feita pela comparação com os tempos de retenção das amostras puras obtidas comercialmente e a quantificação foi feita através de curva padrão (usando padronização interna) previamente estabelecida. Para os experimentos realizados sob atmosfera inerte, todos os reagentes/solventes foram previamente desaerados por um tempo de 5 a 10 minutos, as seringas purgadas com N_2 ou argônio e, após misturar todos os reagentes, a solução foi deixada sob atmosfera inerte por mais 5 minutos. Estas reações foram feitas em frascos de vidro vials com tampa de septa teflon-silicone. Assim como nas reações realizadas sob atmosfera de ar, removeu-se alíquotas da mistura para análise cromatográfica, mas só uma vez (após um tempo necessário para que a reação se completasse e que foi estimado pelas prévias reações realizadas sob ar) para evitar que O_2 do ar entrasse no meio de reação. Todos os resultados aqui relatados são a média de 3 reações. Para um experimento de reciclagem, filtrou-se o catalisador ao final da reação e, em seguida o sólido foi lavado três vezes com 1 ml de CH_3OH antes da nova reação, que foi feita sob as mesmas condições da reação anterior.

Condições de análise dos produtos por cromatografia gasosa:

forno: 33°C (10 minutos), aquecido a 135°C (2 minutos) e finalmente aquecido a 155°C (1.5 minutos).

gás de arraste: hélio a 12 ml/minuto.

temperatura do injetor: 200°C.

volume injetado: 0.5 µl.

temperatura do detector (FID): 200°C.

2.3.6. Estudos de efeito isotópico cinético intermolecular: reações competitivas entre pentano (C₅H₁₂) e pentano perdeuterado (C₅D₁₂)

As condições foram similares às aquelas acima descritas para oxidações de substrato único, a não ser pelo fato de que se adicionou os dois substratos em quantidades equimolares e a análise dos produtos foi feita por CG/MS, mas sob as mesmas condições de separação usadas para a oxifuncionalização de substrato único. Inicialmente analisou-se por CG-MS uma oxidação catalítica tendo apenas C₅H₁₂ como substrato e, paralelamente, uma outra oxidação (sob as mesmas condições) tendo C₅D₁₂ como substrato a fim de comparar a fragmentação para os produtos (álcoois e cetonas) a partir do alcano ordinário e do deuterado.

2.3.7. Estudos de oxidação catalítica do cicloexano com PhIO

As condições de reação são as mesmas já descritas para a oxidação catalítica do *n*-pentano, a diferença foi apenas na análise dos produtos. Para as reações de oxidação do cicloexano com PhIO catalisadas por 4-SiSO₃ nos três diferentes solventes em presença de bromotriclorometano, feitas com o objetivo de comparar e verificar o efeito dos

solventes na formação de radicais alquila ou estabilização destes na gaiola do solvente, adicionou-se as mesmas quantidades de reagentes e acrescentou-se 1,5 µl do bromotriclorometano.

Condições de análise dos produtos por cromatografia gasosa:

coluna capilar: HP-INNOWAX fase de polietileno glicol de dimensões 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm.

forno: isoterma a 120°C.

gás de arraste: nitrogênio a 22 ml/min

temperatura do injetor: 220°C.

volume injetado: 0.5 µl.

temperatura do detector (FID): 250°C.

2.3.8. Preparação da metaloporfirinossílica [Mn(TFPF)]-APDES tendo piridina como base

Para a preparação da metaloporfirinossílica usou-se ligeiras modificações na metodologia anteriormente descrita pelo grupo¹¹¹. Primeiramente, preparou-se o monômero precursor por reação do aminosilano APDES ($3,8 \times 10^{-5}$ mols) com a Mn^{III}porfirina **3** ($9,5 \times 10^{-6}$ mols) em refluxo de DMF (previamente deixado sob fluxo de argônio a 60°C por 2 h) por 8 h. Paralelamente, preparou-se a sílica sol por agitação magnética de 2,5 ml de etanol, 2,5 ml de TEOS e 1,25 ml de H₂O à temperatura ambiente durante 2 h. Em seguida, adicionou-se o monômero precursor à mistura de sílica sol e ainda 13 µl de piridina

A solução foi então deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente por aproximadamente 2 dias e depois mais 2 semanas parado e apenas coberto com parafilme, tempo necessário para obtenção de uma solução viscosa (xerogel). O material foi então transferido para uma estufa a $\sim 80^{\circ}\text{C}$ e deixado nesta condição durante ~ 50 h. Após ser macerado, o material foi lavado em funil com os seguintes solventes (aproximadamente 30 ml de cada) na seguinte ordem: acetona, CH_3OH , H_2O , CH_3OH , acetona e CH_2Cl_2 . Na seqüência, o material ainda foi lavado num extrator Soxhlet com metanol por ~ 24 h. Após secar este sólido novamente em estufa a $\sim 100^{\circ}\text{C}$, obteve-se 0,602 g do sólido. A extensão da imobilização (quantidade de Mn^{III} porfirina que se ligou ao suporte expressa em mol/g) foi calculada através da absorbância no espectro UV-Vis das soluções de lavagem obtidas. O material sólido foi caracterizado por espectro eletrônico UV-Vis e análise de adsorção de N_2 usando o método BET.

Estudos de oxidação catalítica de *n*-pentano e cicloexano com PhIO catalisadas por este material usaram as mesmas condições de reação e análise cromatográfica anteriormente descritas nos itens 2.3.5. e 2.3.7.

CAPÍTULO 3

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: CARACTERIZAÇÃO DOS
CATALISADORES SUPORTADOS POR
ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NO UV-VIS E EXAFS**

Capítulo 3 – Caracterização dos catalisadores suportados por espectroscopia eletrônica no UV-Vis e EXAFS

Todos os catalisadores suportados foram caracterizados por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis que confirmaram a presença de Mn^{III}porfirina nos materiais sólidos uma vez que se pode observar as principais bandas características de Mn^{III}porfirinas¹⁰⁰ (ver Anexo 1). Portanto, esta caracterização por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis mostrou que os procedimentos de ancoragem das metaloporfirinas nos suportes sólidos não levaram à destruição, modificação da estrutura dos complexos Mn^{III}porfirinas ou mesmo desmetalção. Um típico espectro é mostrado na Figura 13 a seguir:

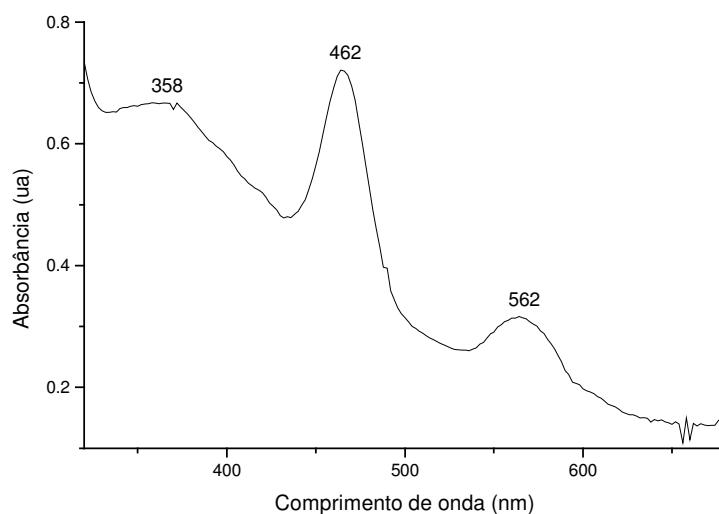


Figura 13: Espectro eletrônico de absorção do material

[Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)-SiO₂ obtido em suspensão em CCl₄.

Os sólidos **1-IPG**, **1-SiSO₃** e **1-SiSO₃(IPG)** foram os escolhidos para este estudo de caracterização por XAS, pioneiro dentro do grupo, uma vez que estes materiais já tinham sido estudados anteriormente⁶⁸ em oxidações catalíticas e, principalmente, porque já se conhece a estrutura cristalográfica do complexo [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅¹¹⁰. Os três materiais foram primeiramente analisados por espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis a fim de obter quaisquer informações que pudessem ajudar no entendimento

sobre o ambiente químico ao redor do íon metálico central nos materiais suportados. Os espectros são mostrados na Figura 14 a seguir:

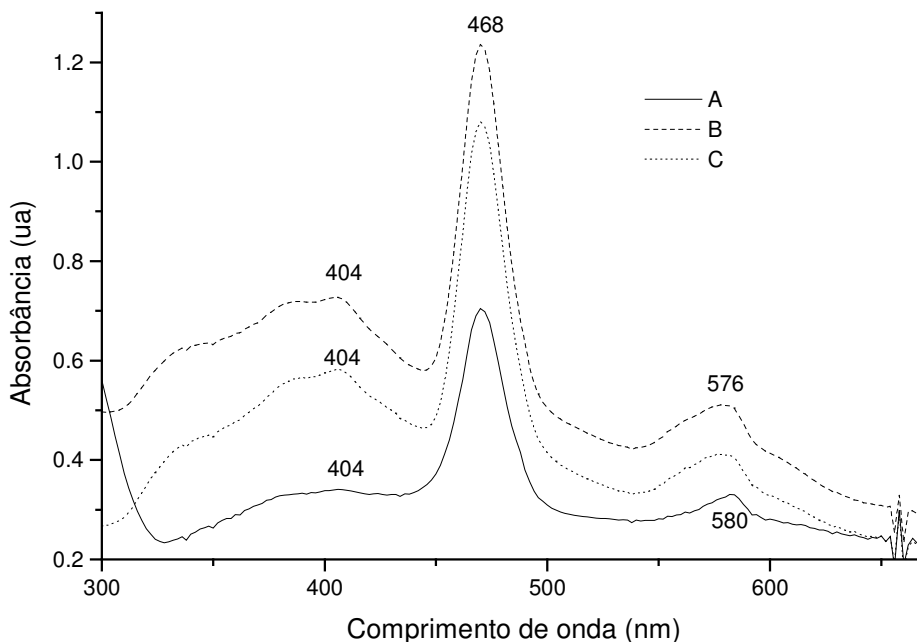


Figura 14: Espectros eletrônicos UV-Vis dos sólidos **1**-IPG (A); **1**-SiSO₃(IPG) (B) e **1**-SiSO₃ (C) obtidos em suspensões em CCl₄.

Conforme já salientado acima, a caracterização de Mn^{III}porfirinas suportadas por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis pode, em princípio, apenas fornecer informações confiáveis sobre a presença do complexo Mn^{III}porfirina na matriz, uma vez que a Mn^{III}porfirina possui espectro eletrônico de absorção característico¹⁰⁰, e não necessariamente sobre o ambiente de coordenação do centro metálico⁷³. No entanto, Maclean *et al.*¹¹² fez importantes atribuições baseadas em espectroscopia eletrônica UV-Vis sobre o número de coordenação do Mn nos materiais [Mn(TPP)]⁺ incorporados em Nafion tendo como base: i) a diferença de energia (ΔE) entre as bandas mais intensas no espectro de Mn^{III}porfirina (bandas V e VI, a primeira é a banda em $\lambda = 468$ nm e a

segunda é aquela com $\lambda = 404$ para os espectros dos sólidos mostrados na Figura 14 acima) e ii) a razão R entre as intensidades da banda V da Mn^{III}porfirina (a mais intensa) e a banda VI do mesmo complexo. Os autores descrevem que uma diminuição no valor de R é indicativa ou da diminuição na habilidade do 1º ligante axialmente coordenado puxar o íon Mn^{III} fora do plano da porfirina ou, simplesmente, aumentar o caráter de formação de composto hexacoordenado.

A partir deste conhecimento, foi possível calcular o valor de R para os três materiais aqui analisados obtendo-se os seguintes resultados: **1**-IPG (R = 2,06), **1**-SiSO₃ (R = 1.86) e **1**-SiSO₃(IPG) (R = 1,70). Tais resultados sugerem que no material **1**-IPG o Mn esteja pentacoordenado, sendo provável que o metal esteja fora do plano da porfirina e coordenado ao imidazol presente no suporte ao passo que nos materiais **1**-SiSO₃ e **1**-SiSO₃(IPG) pode-se atribuir o metal hexacoordenado, mas sem quaisquer evidências sobre quais átomos estariam ligados axialmente no Mn para estes dois catalisadores suportados. Neste sentido, a análise por espectroscopia de absorção de raios-X, que pode fornecer informações sobre o número de vizinhos e estimar as distâncias de ligação, foi utilizada tanto para confirmar estes dados prévios de número de coordenação obtidos por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis quanto para conseguir maiores informações, como quais seriam os prováveis átomos axialmente ligados ao Mn^{III} nestes materiais suportados na matriz amorfa. Neste sentido, também foram preparados e analisados dois complexos metálicos não suportados que pudessem ajudar no entendimento da análise EXAFS dos complexos suportados: [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅ (**1**), com a preparação e caracterização já descrita no item 2.3.2 e o complexo [Mn{T(4-N-MePy)P}(imidazol)](PF₆)₅¹¹³.

Capítulo 3 – Caracterização dos catalisadores suportados por espectroscopia eletrônica no UV-Vis e EXAFS

O modo de fluorescência para aquisição dos dados foi escolhido porque as amostras estavam numa baixa porcentagem tomando-se como referência a porcentagem em massa do manganês na amostra. Os sinais das FTs, $\chi(k) \cdot k^3$ vs. $R(\text{\AA})$, obtidos a partir das análises experimentais são mostrados na Figura 15 a seguir:

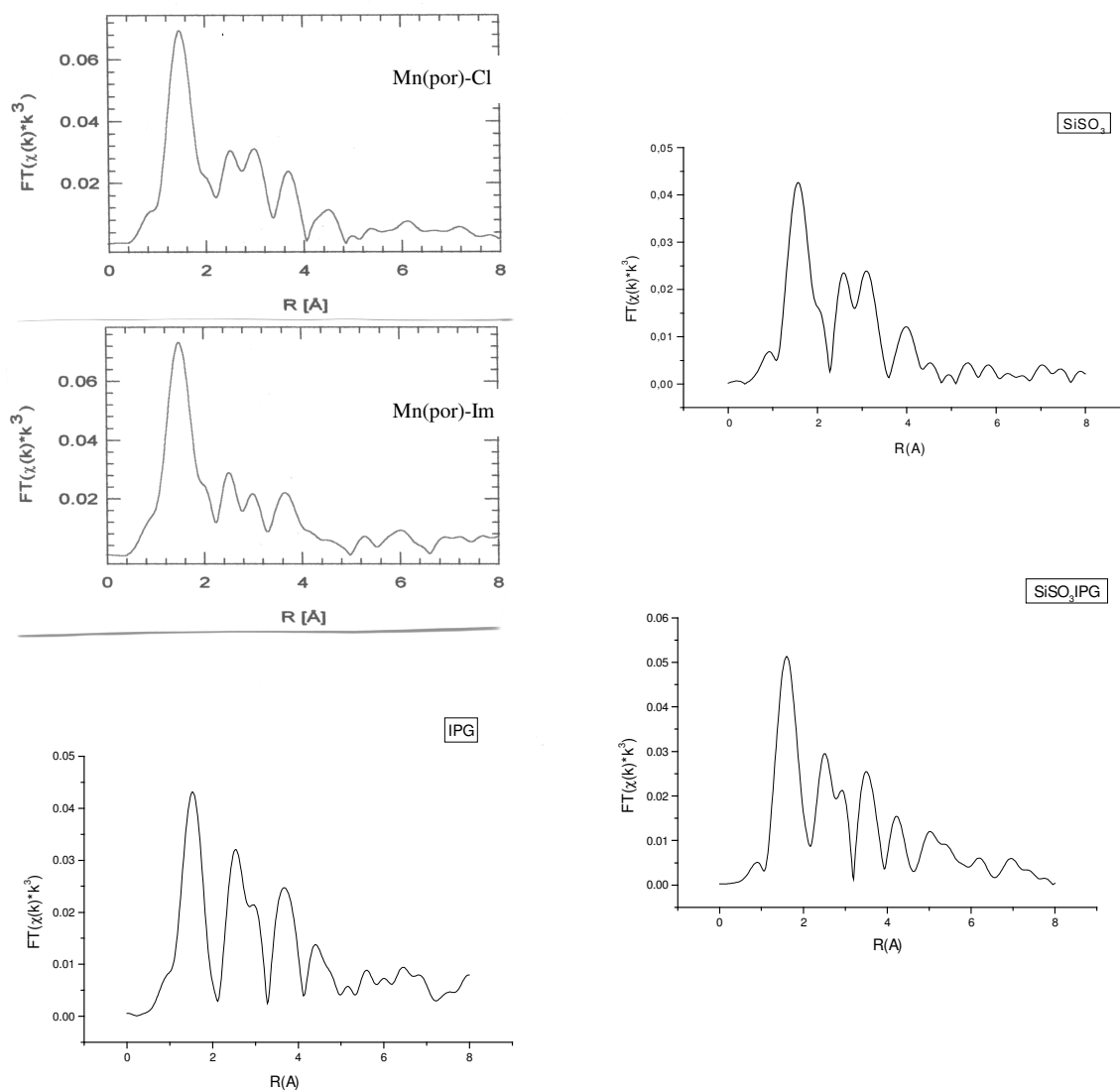


Figura 15: Espectros de EXAFS contendo a parte real da transformada de Fourier

Pode-se observar para todas as amostras um sinal mais intenso entre 1,8 e 2,0 Å, que já era esperado a partir de experimentos de simulação e baseando-se nos resultados de EXAFS de metaloporfirinas com estruturas de difração de raios-X conhecidas¹⁰⁹, e que corresponde ao mais intenso espalhamento, Mn-N, a partir da primeira esfera de coordenação do íon metálico. Também se pode observar nos espectros da Figura 15, e também já era esperado, devido a estudos de simulação e análise de estruturas conhecidas, picos menos intensos entre 2,0 e 4,5 Å. Ao contrário do sinal mais intenso entre 1,8 e 2,0 Å, estes menos intensos são devido a contribuições de espalhamento múltiplo entre o Mn central e átomos espalhadores na segunda esfera de coordenação. O fenômeno de espalhamento múltiplo é relevante para estruturas nas quais três ou mais átomos são aproximadamente colineares.

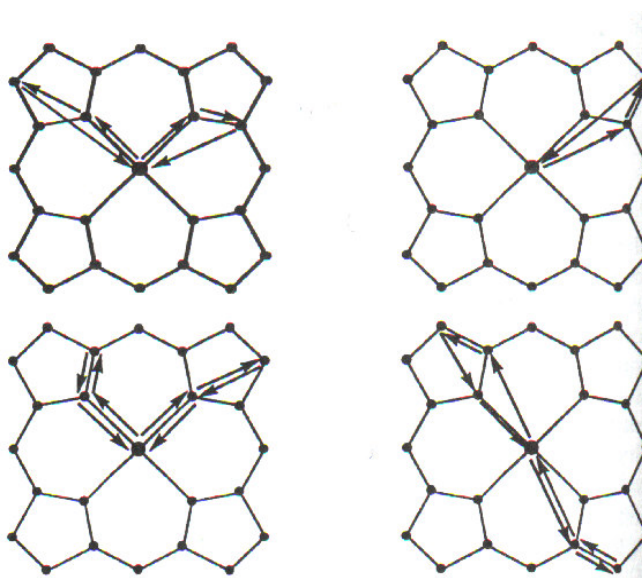


Figura 16: Efeito de espalhamento múltiplo que deve ocorrer no anel porfirínico

Dentro do contexto acima apresentado e observando-se os espectros da Figura 15, nota-se similaridades nos espectros de $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-IPG}$, $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3(\text{IPG})$ e o complexo não suportado $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}](\text{PF}_6)_4(\text{Im})$ na

região de contribuição do espalhamento múltiplo, percebe-se, por outro lado, similaridades entre os espectros das amostras $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3$ e $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{Cl}_5$ na mesma região.

Tais resultados sugerem que, nos materiais $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-IPG}$ e $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3(\text{IPG})$, o complexo Mn^{III} porfirina se liga à matriz de sílica quimicamente modificada por ligação coordenativa entre imidazol da matriz e o íon Mn^{III} do metalo-complexo, diferentemente do que ocorre no caso da amostra $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3$, que não contém grupos propilimidazol na matriz como as duas anteriores, e, portanto, deve ter outros átomos (Cl^- do complexo de partida ou átomo doador de molécula do solvente, mais provavelmente CH_3OH) coordenados ao íon Mn^{III} . No entanto, outras importantes e simples propriedades que podem fornecer alguma conclusão sobre a interação predominante entre Mn^{III} porfirina-suporte para os três materiais mostram-se contrárias a esta interpretação fornecida por EXAFS quando se analisa o caso do material $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3(\text{IPG})$:

i) resistência à lixiviação na extração Soxhlet quando se usa CH_3OH como solvente

É de se esperar que em materiais onde a interação Mn^{III} complexo-matriz sólida ocorra por ligação iônica, e neste caso seria entre grupos sulfonatofenil presentes nos suportes SiSO_3^- e $\text{SiSO}_3^-(\text{IPG})$ e as cargas positivas dos substituintes *N*-metilpiridil das Mn^{III} porfirinas, deve haver uma grande resistência do material contra a lixiviação da Mn^{III} porfirina da superfície do suporte uma vez que ligações deste tipo são fortes e não-reversíveis, com o mesmo não ocorrendo normalmente em materiais onde predomina ligação coordenativa, que é reversível na presença de solventes coordenantes⁶³. Em um trabalho recente⁶⁸ foi encontrado que $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}}]\text{-SiSO}_3(\text{IPG})$ e $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-$

[MePy)P}]-SiSO₃ sofrem 1% e 2% de lixiviação, respectivamente, quando submetidos à extração Soxhlet com metanol por aproximadamente 8 horas e [Mn{T(4-N-MePy)P}]-IPG), onde não há grupos aniônicos para promover interações eletrostáticas entre Mn^{III}porfirina-suporte rígido, sofre aproximadamente 5% de lixiviação nas mesmas condições.

ii) cor dos materiais sólidos

Os sólidos [Mn{T(4-N-MePy)P}]-SiSO₃(IPG) e [Mn{T(4-N-MePy)P}]-SiSO₃ têm aspecto avermelhado, ao passo que o sólido [Mn{T(4-N-MePy)P}]-IPG tem coloração esverdeada.

Portanto, estas propriedades vão de encontro à interpretação fornecida por espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis, colocando os materiais [Mn{T(4-N-MePy)P}]-SiSO₃(IPG) e [Mn{T(4-N-MePy)P}]-SiSO₃ como da mesma classe no que diz respeito à interação com o suporte sólido, ligados muito provavelmente à matriz por ligação iônica e contendo dois átomos (provenientes, provavelmente, do solvente) axialmente coordenados, ao passo que o material [Mn{T(4-N-MePy)P}]-IPG apresenta-se pentacoordenado, tendo provavelmente o Mn coordenado axialmente ao imidazol do suporte.

CAPÍTULO 4

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: OXIFUNCIONALIZAÇÃO
DE PENTANO E CICLOEXANO COM IODOSILBENZENO
CATALISADAS PELAS Mn^{III}PORFIRINAS 1, 2, 3 E 4**

4.1. Oxifuncionalização do *n*-pentano com PhIO

Os estudos catalíticos foram iniciados com o cloro-complexo [Mn{T(4-N-MePy)P}]Cl₅ (**1**), em meio homogêneo e suportado nas matrizes de sílica não modificada, SiO₂, e nas modificadas IPG, SiSO₃⁻ e SiSO₃⁻(IPG), uma vez que este catalisador é o mais barato dentre os quatro usados neste trabalho e também é o mais usado em estudos similares. Entretanto, os rendimentos totais obtidos (máximos alcançados baseando-se no PhIO adicionado) foram muito baixos, tendo variado entre 0,5% (para reação catalisada pelo complexo **1** em meio de acetona) e ~ 9% (para uma reação catalisada por **1** suportado em SiSO₃⁻(IPG) em meio de benzeno). Quando se compara os rendimentos aqui obtidos com aqueles rendimentos, também baseados no PhIO adicionado, anteriormente relatados por Mansuy *et al.*⁸⁰ para oxifuncionalização do *n*-pentano com PhIO usando **1**-SiO₂ como catalisador (15% de álcoois e 4% de cetonas com 2,5% de álcoois e 1,5% de cetonas obtidos no presente trabalho) tais rendimentos podem ser considerados baixos. No entanto, se se considerar que a razão molar catalisador/oxidante usada naquele trabalho foi de 1:20, tem-se um número de turnover (razão entre número de mols de produtos formados e número de mols de catalisador usado) aproximadamente igual a 4, que é o mesmo obtido aqui, pois a razão molar catalisador/oxidante é 1:100. Portanto, os resultados que atestam o potencial catalítico (rendimentos) obtidos com os catalisadores baseados na metaloporfirina **1**, imobilizada nos diferentes suportes (IPG, SiSO₃⁻, SiSO₃⁻(IPG) e SiO₂) sob as condições de reação aqui estabelecidas, estão comparáveis com aquelas anteriormente descritas para o mesmo complexo metálico suportado em SiO₂ ou montmorilonita⁸⁰, mas, pelo fato de serem muito baixos (para alguns dos catalisadores usados as quantidades de produtos obtidas

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

estão na ordem de 10⁻⁷ ou mesmo 10⁻⁸ mols), não permitem avaliar com confiança os efeitos de solvente e/ou suportes sólidos na seletividade álcool/cetona bem como na regiosseletividade. Sendo assim, decidiu-se investir mais detalhadamente nos estudos de oxidação com os catalisadores **2**, **3** e **4**, os quais possuem mais substituintes eletronegativos, o que os torna mais promissores para ativações/funcionalizações de substratos tão pouco reativos como o *n*-pentano^{71,114}.

Tabela 1: Oxifuncionalização do *n*-pentano com PhIO à temperatura ambiente catalisada por [Mn(TDCSPP)]³⁻ (**2**), [Mn(TPFP)]Cl (**3**) e [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ (**4**), em meio homogêneo e suportados em sílica quimicamente modificada,

Reação	Catalisador	Pentan-1-ol (%)*	Pentan-2-ol (%)*	Pentan-3-ol (%)*	Pentan-2-ona (%)*	Pentan-3-ona (%)*	Razão álcool/cetona	Rendimento total (%)*
1	2-SiN (CH ₂ Cl ₂)	nd	2	0,6	1	< 0,5	1,9	4
2	2-SiN (benzeno)	nd	13	3	7	2	1,8	25
3	2-SiN (acetona)	nd	3	0,5	2	0,7	1,3	6
4	2-SiN(IPG) (CH ₂ Cl ₂)	nd	4,5	1,4	0,8	< 0,5	4,9	7
5	2-SiN(IPG) (benzeno)	< 0,5	15	4	2,6	< 0,5	6,3	22
6	2-SiN(IPG) (acetona)	nd	9,2	3,2	4	1,4	2,3	18
7	2 homogêneo (acetona)	nd	1,8	< 0,5	2,5	0,7	0,6	5
8	3-DA _{1,6} Si (CH ₂ Cl ₂)	nd	< 0,5	< 0,5	< 0,5	nd	-	<1
9	3-DA _{1,6} Si (benzeno)	nd	2,5	1	1	0,5	2,3	5
10	3-DA _{1,6} Si (acetona)	nd	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	<1
11	3 homogêneo (CH ₂ Cl ₂)	nd	1,7	0,7	2,6	1	0,7	6
12	3 homogêneo (acetona)	nd	2	1	3,5	1,7	0,6	8
13	4-SiO ₂ (CH ₂ Cl ₂)	nd	6	3	2,5	1	2,6	12,5
14	4-SiO ₂ (benzeno)	nd	6	3,5	4	2	1,6	15,5
15	4-SiO ₂ (acetona)	nd	5	2	3	2	1,4	12
16	4-IPG (CH ₂ Cl ₂)	nd	8	4	1,5	1	4,8	14,5
17	4-IPG (benzeno)	< 0,5	17	7,5	3,5	1,5	4,9	29,5
18	4-IPG (acetona)	nd (< 0,5)	7 (27)	3 (10)	5 (2)	2 (0,5)	1,4 (14,8)	17 (39,5)
19	4-SiSO ₃ (CH ₂ Cl ₂)	< 0,5 (< 0,5)	17 (16,5)	8 (7)	3 (1)	1,5 (0,5)	5,6 (15,7)	29,5 (25)
20	4-SiSO ₃ (benzeno)	< 0,5 (< 0,5)	16 (10)	8 (5)	5,5 (1,5)	2,5 (0,5)	3 (7,5)	32 (17)
21	4-SiSO ₃ (acetona)	< 0,5 (< 0,5)	11,5 (26)	4,5 (10)	5 (2)	2 (0,5)	2,3 (14,4)	23 (38,5)
22	4-SiSO ₃ (IPG) (CH ₂ Cl ₂)	< 0,5	19	8	3	1,5	6	31,5
23	4-SiSO ₃ (IPG) (benzeno)	< 0,5	20	9,5	4	1,5	5,5	35
24	4-SiSO ₃ (IPG) (acetona)	nd	9,5	4,5	5	2,5	1,9	21,5
25	4 homogêneo (acetona)	< 0,5 (< 0,5)	15 (22,5)	6 (9)	5 (1)	2 (0,5)	3 (21)	28 (33)

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

*máximos alcançados baseando-se no PhIO adicionado. Condições: agitação magnética, temperatura ambiente e sob atmosfera de ar. Todas reações foram deixadas prosseguir por 24 h e analisadas por CG ao final de 1 h, 2 h, 4 h e 24 h. Quantidades usadas: 0.2 ml de pentano e 0.3 ml de solvente. Razão molar catalisador/PhIO = 1:100. nd = não detectado. Resultados entre parênteses relatam as reações feitas sob atmosfera inerte.

Para maior clareza, os resultados a seguir serão discutidos separadamente conforme o efeito promovido por: i) ligante porfirínico, isto é, diferentes efeitos promovidos por diferentes Mn^{III}porfirinas, ii) suporte sólido e iii) solvente.

4.1.1. Efeito do ligante porfirínico

Os sistemas catalíticos baseados no catalisador [Mn(TDCSPP)]³⁻ (**2**) (reações 1 a 7 da Tabela 1) não levaram a rendimentos tão satisfatórios para os produtos provenientes da oxifuncionalização do *n*-pentano, a não ser quando as reações foram realizadas em benzeno. Por outro lado, este catalisador foi o único a favorecer maiores rendimentos de produtos provenientes de oxidação na posição 2 (pentan-2-ol e pentan-2-ona), com uma regioseletividade C₂/C₃ ~ 80:20, sendo que o esperado estatisticamente (apenas dividindo-se o número de ligações C-H de carbonos C₂ e C₃ na molécula pelo número de ligações total) é 67:33. Mansuy *et al.*⁸⁰ já haviam observado similar efeito na oxifuncionalização do *n*-heptano pelos catalisadores [Mn(TDCPP)]Cl e [Mn(TDCSPP)]-Al₂O₃ e atribuíram tal mudança na regioseletividade ao efeito estérico provocado pelos volumosos átomos de Cl nas posições *orto* dos substituintes *mesofenílicos*, que estariam facilitando uma maior interação das ligações C-H na posição 2 (mais expostas em comparação às ligações C-H na posição 3) com o centro metálico, responsável pela ativação/funcionalização do alceno.

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

Com relação aos catalisadores fluorados [Mn(TFPF)]Cl (**3**) (reações 8 a 12 da Tabela 1) e [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ (**4**) (reações 13 a 25 da Tabela 1), apenas o segundo mostrou-se eficiente para as reações desejadas, com rendimentos que variaram de 12%, quando o referido complexo metálico foi imobilizado em SiO₂ (reação 15, Tabela 1) até ~ 32% para o catalisador suportado em SiSO₃⁻ e SiSO₃⁻(IPG) sob atmosfera de ar (a ser discutido no item 4.1.2., efeito do suporte). Considerando que substituintes mais eletronegativos, como flúor, tornam o intermediário oxidante ativo mais eletrofílico e, portanto, mais reativo frente a ligações C-H não ativadas, estes resultados parecem, em princípio, surpreendentes, uma vez que ambos complexos metálicos são deficientes de elétrons e com potências de redução aproximadamente iguais¹¹⁵. No entanto, uma diferença de reatividade entre estas duas Mn^{III}porfirinas (mas com **4** contendo PF₆⁻ como contra-íon) foi relatado em estudos de epoxidação competitiva dos estereoisômeros (*Z*)- e (*E*)-4-metilpent-2-eno com PhIO⁶³, na qual se observou que **4** promovia a epoxidação quase que com a mesma velocidade tanto com um isômero quanto com o outro, ao passo que **3** favorecia claramente a epoxidação do isômero (*Z*). Naquele momento, os autores não conseguiram explicar o motivo desta diferença de reatividade, mas outros trabalhos^{116,117}, focados também na epoxidação competitiva de olefinas estereoisômeras por PhIO catalisadas por complexos de Fe^{III}porfirinas e Mn^{III}salen, atribuem diferentes reatividades a diferentes intermediários oxidante ativos, estabilizados em maior ou menor extensão devido à presença de diferentes contra-íons. No presente trabalho, os complexos também possuem diferentes contra-íons, Cl⁻ para o caso de **3** e CF₃SO₃⁻ para o complexo **4** e possuem reatividades claramente diferentes para a oxifuncionalização do *n*-pentano por PhIO e, portanto, esta diferença pode ser devido a um efeito do contra-íon que

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

favorece a estabilização de diferentes intermediários oxidantes ativos. Uma outra possibilidade, diferentemente do que foi relatado pelos grupos de Nam¹¹⁶ e Adam¹¹⁷, é que o intermediário ativo seja o mesmo, classicamente considerado como sendo uma espécie com dois equivalentes redutores acima do estado eletrônico inicial do metal-complexo, aqui representado como $M^V=O$ ^{19b,30,31}, mas com diferentes estabilidades/reatividades promovidas pelos diferentes contra-íons.

De qualquer forma, os rendimentos de produtos obtidos na oxifuncionalização do *n*-pentano (em torno de 30%, reações 17, 19, 20, 22, 23 e 25 da Tabela 1) com os catalisadores baseados na Mn^{III}porfirina **4** são muito bons, principalmente quando comparados a estudos previamente relatados^{80,118} também com PhIO e à temperatura ambiente. No entanto, os resultados aqui obtidos mostraram baixas seletividades álcool/cetona. Tal reatividade pode estar associada à participação de O₂ no mecanismo, uma vez que as reações foram feitas sob atmosfera de ar, e, portanto, algumas reações sob atmosfera inerte foram realizadas, as quais estão mostradas na Tabela 1 entre parênteses (reações 18, 19, 20, 21 e 25). Tais reações sob atmosfera inerte mostram um claro aumento na razão álcool/cetona para as reações sob ausência de ar, alcançando valor de 21 para a oxidação do *n*-pentano catalisada por **4** em meio homogêneo de acetona, que é provavelmente o mais alto valor de razão álcool/cetona já obtido para oxidações de alcanos lineares catalisadas por complexos metálicos. Esta elevada seletividade por álcool sob condições de ausência de ar não deixa dúvidas sobre a participação essencial de O₂ no mecanismo da reação levando a maiores quantidades de cetona formadas. Neste sentido, há relatos^{51,119} que propõem que cetonas são formadas a partir de radicais peroxila, que por sua vez são intermediários obtidos em reações de autooxidação de

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

compostos orgânicos. Sendo assim, o mais provável é que radicais peroxila são formados aqui a partir de uma reação entre radicais alquila, que escapam da gaiola do solvente, com O₂ do ar (Figura 17)

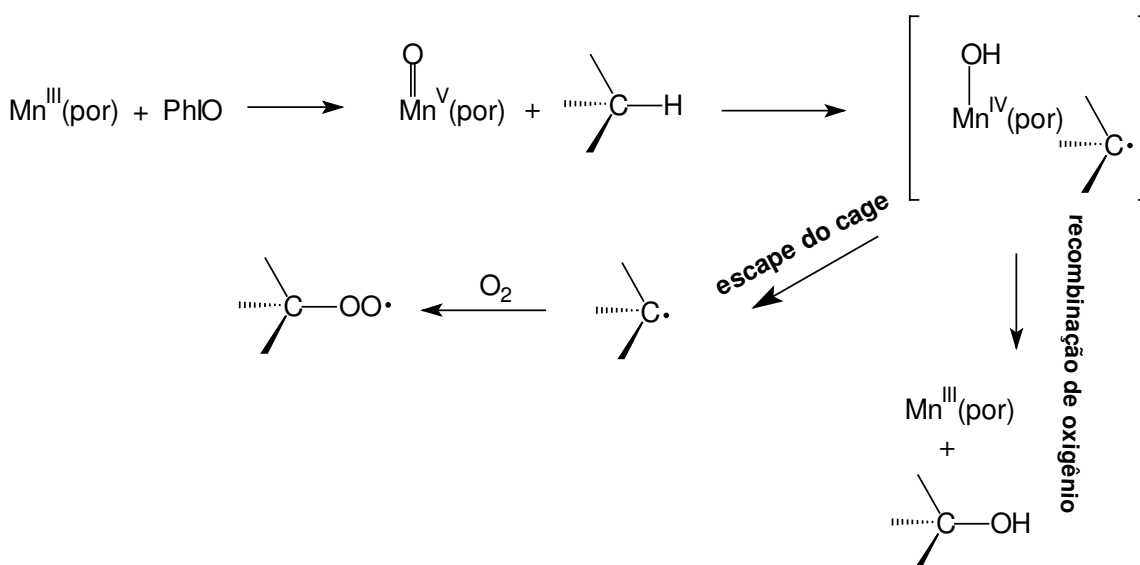
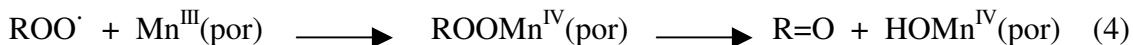
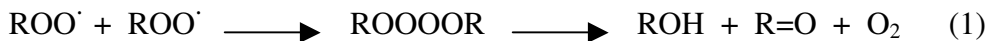


Figura 17: Mecanismo de recombinação de oxigênio comumente considerado em oxidações de alcanos promovidas por Mn^{III}porfirinas/PhIO

As principais reações descritas para os radicais peroxila são:



Como pode ser visto a maioria das possibilidades de reação dos radicais peroxila no meio de reação conduz à formação de cetona.

4.1.2. Efeito do suporte sólido

Este trabalho de tese também procurou investigar o efeito do suporte na ativação/funcionalização do *n*-pentano pelo sistema Mn^{III}porfirina/PhIO. Neste sentido, para poder dizer efetivamente a respeito de algum efeito na ativação/funcionalização de alcanos lineares pelo suporte, é necessário encontrar um solvente que solubilize os catalisadores iônicos, permitindo uma comparação adequada com os sistemas suportados, e, que, além disso, seja miscível com o *n*-pentano. Neste sentido, acetona foi escolhida (ver item 4.1.3., efeito do solvente).

Para os estudos baseados na Mn^{III}porfirina clorada **2** (reações 1 a 7, Tabela 1) tem-se um nítido benefício promovido pelo suporte SiN⁺(IPG), pois quando se comparam apenas reações realizadas em acetona (reações 3, 6 e 7 da Tabela 1) nota-se que os rendimentos são baixos, bem como os valores de razão álcool/cetona observados, exceto com o catalisador **2**-SiN(IPG) (reação 6, Tabela 1), no qual obteve-se 18% de rendimento total e 2,3 de razão álcool/cetona. Este efeito diferenciado para o catalisador **2**-SiN(IPG) também pode ser visto quando se compara este com o análogo **2**-SiN para oxidações em benzeno (reações 2 e 5, Tabela 1), nas quais, apesar de rendimentos totais elevados e aproximadamente iguais na presença de ambos catalisadores, tem-se alta razão álcool/cetona (valor de 6,3, que é um dos maiores já relatados para oxidações com o sistema Mn^{III}porfirina/PhIO sob atmosfera de ar) apenas na presença de **2**-SiN(IPG) como catalisador. Esta diferente reatividade pode ser atribuída à provável coordenação do imidazol presente no suporte SiN⁺(IPG) ao íon Mn^{III} na Mn^{III}porfirina, que pode estar atuando de maneira similar ao ligante proximal de enzimas, ao qual é atribuído facilitar a formação do intermediário ativo M^V=O devido a sua capacidade de doar elétrons para o

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

centro metálico^{68,69}, o mesmo não deve ocorrer para **2**-SiN, onde a interação Mn^{III}porfirina aniônica e suporte catiônico deve ser exclusivamente via ligação iônica. Esta diferença pode ser percebida logo na imobilização do complexo metálico ao suporte, uma vez que o sólido **2**-SiN(IPG) tem coloração verde-marrom, ao passo que o sólido **2**-SiN tem cor vermelho-marrom.

Quando se comparam os resultados obtidos em acetona para os catalisadores fluorados **3** (reações 10 e 12, Tabela 1) e **4** (reações 15, 18, 21, 24 e 25, Tabela 1) observa-se maiores rendimentos obtidos com os análogos homogêneos. Para o caso dos sistemas baseados no catalisador **3** (reações 10 e 12, Tabela 1), a ineficiência catalítica quando este foi imobilizado no suporte DA_{1,6}-Si, mesmo em reações conduzidas em CH₂Cl₂ e benzeno, pode ser explicada pela presença de grupos -NH₂ livres a partir do suporte DA_{1,6}-Si, os quais podem se coordenar ao íon Mn da Mn^{III}porfirina, levando a alguma redução de Mn^{III} a Mn^{II} antes da reação com o oxidante, conforme já previamente relatado para metaloporfirinas contendo grupos pentafluorofenil como substituintes⁵⁷. Para estudos com catalisador **4** (o mais eficiente e bastante promissor para oxidações de hidrocarbonetos em meios homogêneo e heterogêneo, ver item 4.1.1, sobre efeito do ligante porfirínico) observa-se, através de comparação das reações em meio homogêneo (reações 15, 18, 21, 24 e 25 da Tabela 1), que maiores rendimentos no total de produtos, bem como razão álcool/cetona, foram obtidos exatamente com o catalisador **4** dissolvido em acetona e não suportado. Sendo assim, conclui-se, de maneira contrária ao anteriormente relatado⁸⁰, que o suporte não está atuando no sentido de melhorar a ativação/funcionalização de alcanos lineares. Por outro lado, deve ser ressaltado que a imobilização de Mn^{III}porfirina, principalmente a iônica e deficiente de elétrons **4**, em

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

suportes sólidos, é uma excelente alternativa para oxifuncionalização de alcanos, que são substratos de difícil reatividade, devido a: i) possibilita o uso deste catalisador para a oxifuncionalização do *n*-pentano em solventes menos polares, como CH₂Cl₂ e benzeno, nos quais maiores rendimentos e razões álcool/cetona são obtidos e ii) possibilita recuperação do catalisador ao final da reação, o que o torna mais promissor do ponto de vista de prováveis aplicações no campo das funcionalizações de compostos orgânicos. Neste sentido, é também válido ressaltar que os catalisadores **4-SiSO₃** e **4-SiSO₃(IPG)** são, dentre todos aqueles estudados neste trabalho, altamente promissores, uma vez que levam a altos rendimentos de álcoois e cetonas, além de elevados valores na razão álcool/cetona (reações 18 a 25, Tabela 1). Além disso, devido ao fato destes catalisadores serem obtidos por ligações iônicas entre metalo-complexos altamente catiônicos e sólidos aniônicos, eles não sofrem lixiviação em diferentes sistemas solventes (CH₂Cl₂, benzeno, CCl₄, acetona, CH₃CN e álcoois), o que os torna ainda mais versáteis e promissores como catalisadores em diversas oxidações de compostos orgânicos. Neste sentido, realizou-se um experimento de reciclagem da reação de oxifuncionalização do *n*-pentano com PhIO em acetona catalisada por **4-SiSO₃** e observou-se que o catalisador reciclado manteve a mesma atividade numa segunda reação pois alcançou os mesmos rendimentos daqueles apresentados na Tabela 1 (reação 21).

4.1.3. Efeito do solvente

Acetona foi o solvente escolhido para permitir uma confiável comparação entre atividade catalítica das Mn^{III}porfirinas em meio homogêneo e suportadas, pois CH₂Cl₂ e benzeno não solubilizam os catalisadores iônicos, CH₃CN não é completamente miscível com o *n*-pentano e álcoois, como por exemplo o CH₃OH, são mais reativos frente a

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

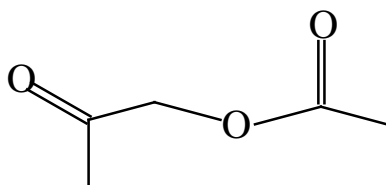
oxidação do que o próprio alceno¹²⁰. Além disso, na busca de sistemas catalíticos eficientes e, portanto, promissores para síntese orgânica, acetona é um solvente mais barato e menos tóxico quando comparado a solventes clorados, aromáticos e nitrilas.

Para reações usando catalisadores suportados, que podem ser feitas nos três solventes estudados nesta tese e, portanto permite uma comparação direta do efeito do solvente, os maiores rendimentos foram obtidos em benzeno (Tabela 1) e os menores em acetona, embora as reações feitas no primeiro são mais lentas do que no segundo (dados não mostrados). Esta maior velocidade das reações em solventes mais polares com a acetona deve-se, possivelmente, à maior solubilidade do oxidante PhIO em solventes mais polares. No tocante à diferente reatividade para as reações feitas em acetona, esta ainda não está completamente entendida, mas uma competição entre o substrato e a acetona por uma espécie oxidante ativa, seja no nível do ataque promovido pelo intermediário Mn^V=O ao alceno ou após o escape do radical alquila a partir da gaiola (“cage”) do solvente (Figura 17) pode estar ocorrendo. Para tentar investigar esta possibilidade, analisou-se as reações de oxidação do *n*-pentano catalisadas por 4-SiSO₃ em benzeno e em acetona por GC-MS a fim de comparar e, talvez identificar, todos os produtos provenientes da oxidação em cada uma das duas reações. Observou-se um pico não esperado apenas nas reações feitas em acetona. O espectro de massa do composto correspondente a este pico é mostrado na Figura 18 a seguir:



Figura 18: Espectro de massa no modo de impacto de elétrons obtido para a substância desconhecida detectada na análise de CG na oxidação do *n*-pentano em acetona

A partir do espectro acima, se fez uma comparação recorrendo ao programa NIST Chemistry WebBook a fim de se determinar qual é o composto responsável pela fragmentação acima obtida. A partir desta consulta ao programa, concluiu-se que o composto obtido era o 1-acetiloxi-2-propanona, cuja estrutura é mostrada a seguir:



Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

Este composto pode ter sido formado a partir de uma reação entre a acetona e um derivado acetato, sugerindo que a formação deste não depende do substrato. O provável derivado acetato (que seria um dos reagentes) provavelmente deve estar na mistura de reação como uma impureza da própria acetona, que é o solvente da reação. É importante ressaltar que ao se injetar a acetona pura para análise via CG antes da reação não se observa nenhum outro pico além daquele da acetona, que aliás tem se usado uma acetona ACS/HPLC/GC da Mallinckrodt, isto é, de muito boa procedência. No entanto, é possível que mesmo uma acetona desta procedência contenha alguma impureza, a qual não foi detectada nas injeções do solvente puro pois pode estar sendo sobreposta pelo pico majoritário do solvente.

Neste ponto, uma questão relevante diz respeito a como se forma este composto nas condições de reação e qual seria o reagente (provavelmente formado durante a reação, uma vez que a mesma reação sob atmosfera inerte não conduz à formação do referido composto e, além disso, a estrutura atribuída parece não derivar do substrato)? Neste sentido, um primeiro experimento foi feito nas mesmas condições, isto é, mesmo solvente, volume de reação e sob atmosfera de ar, mas na ausência do substrato, e não se detectou o produto 1-acetiloxi-2-propanona. Um segundo experimento consistiu em se reproduzir a mesma reação, mas trocando-se o substrato (cicloexano em lugar do *n*-pentano) e obteve-se um cromatograma tendo um pico desconhecido com o mesmo tempo de retenção e cuja análise de espectrometria de massas por impacto de elétrons apresentou o mesmo espectro mostrado na Figura 18. A partir destes experimentos pode-se afirmar que: i) o produto provém de algum reagente que não é o alcano a ser oxidado uma vez que o mesmo composto foi detectado para reações com ambos os alcanos como

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

substratos, *n*-pentano e cicloexano, ii) a presença de O₂ é essencial para a formação do composto uma vez que em atmosfera inerte também não se detecta o referido produto, iii) a presença do substrato (*n*-pentano ou cicloexano) também é essencial para a formação do referido produto, pois na ausência de alcano, embora na presença de catalisador Mn^{III}porfirina, não se observou o produto 1-acetiloxi-2-propanona. Estas afirmações sugerem que intermediários formados a partir de reação entre radicais alquila, gerados pela abstração de átomo de hidrogênio do alcano realizada pela Mn^{III}porfirina e que escapam da gaiola (“cage”) do solvente, e O₂ do ar são essenciais para formação do produto em questão. É possível que radicais peroxila gerados na reação a partir de reação entre radicais alquila e O₂ (Figura 17) sejam os reagentes ativos necessários para promover a reação de formação do produto 1-acetiloxi-2-propanona, a partir da acetona e provavelmente um contaminante deste solvente.

Um outro aspecto importante acerca do efeito do solvente nas oxidações de alcanos promovidas por Mn^{III}porfirinas/PhIO consiste em tentar explicar a tendência que mostra menores valores de razão álcool/cetona para oxidações em meio de acetona. Como, de uma maneira geral, os maiores valores de razão álcool/cetona são obtidos em benzeno e os menores em acetona, pode-se especular sobre um efeito devido à polaridade ou devido à viscosidade. Neste momento, ainda não é possível saber qual dos dois fatores é o principal responsável pelos diferentes valores na razão álcool/cetona mas estudos adicionais foram feitos a fim de elucidar esta dúvida. Entretanto, há uma terceira possibilidade que seria a das reações em acetona estarem operando por um outro mecanismo. Esta possibilidade é menos provável pois só estaria ocorrendo pela formação de um outro oxidante ativo, talvez numa reação entre o PhIO e acetona, o que poderia

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

formar talvez um derivado dioxirano em analogia ao que ocorre com H₂O₂ e acetona¹²¹. No sentido de verificar esta hipótese, realizou-se estudos de efeito isotópico cinético intermolecular através de reações competitivas entre *n*-pentano (C₅H₁₂) e *n*-pentano perdeuterado (C₅D₁₂).

4.1.4. Estudos de efeito isotópico cinético intermolecular

Os estudos de efeito isotópico cinético intermolecular usando reação competitiva entre C₅H₁₂ e C₅D₁₂ foram feitos com quatro sistemas catalíticos: i) catalisador **4**-SiSO₃ em meio de acetona sob atmosfera de ar, ii) catalisador **4**-SiSO₃ em meio de benzeno sob atmosfera de ar, iii) catalisador **4** em meio homogêneo de acetona sob atmosfera de ar e iv) catalisador **4** em meio homogêneo de acetona sob atmosfera inerte. Os valores de efeito isotópico são dados pela razão k_H/k_D e foram obtidos pela simples razão entre as quantidades de produtos não deuterados e deuterados formados (Tabela 2).

Tabela 2: Valores de efeito isotópico cinético intermolecular para reações de oxidação catalítica entre C₅H₁₂ e C₅D₁₂

Catalisador	Solvente	k_H/k_D^*
4 homogêneo	acetona	7.5 ± 0,6
4 homogêneo (inerte)	acetona	6 ± 0,5
4 -SiSO ₃	acetona	6.7 ± 0,5
4 -SiSO ₃	benzeno	6.1 ± 0,5

* *calculado pela razão entre áreas de álcoois não deuterados e deuterados obtidos após as reações de oxidação e posterior análise por CG-MS.*

Pode-se observar da Tabela 2 que os resultados não diferem muito entre si sugerindo que a etapa determinante de velocidade é a mesma para as quatro reações analisadas, independentemente da presença ou não de oxigênio do ar e do solvente utilizado, e que esta etapa determinante pode ser considerada como sendo a abstração de

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

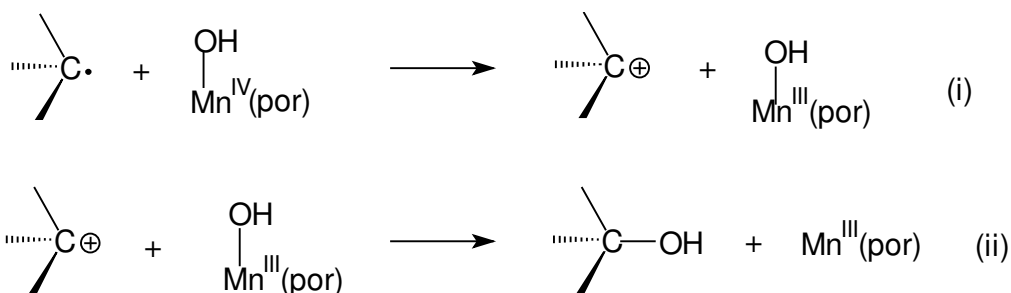
hidrogênio do alcano por um complexo intermediário ativo metal-oxo, resultante da reação entre a Mn^{III}porfirina e o oxidante PhIO. Tais resultados confirmam que mesmo para reações em acetona, na qual os valores de razão álcool/cetona são menores, o mecanismo de oxifuncionalização de alcano deve estar operando via recombinação de oxigênio (Figura 17) e, portanto, as diferenças de reatividade, refletidas principalmente nos valores de razão álcool/cetona, observadas neste solvente devem-se a efeitos de polaridade ou viscosidade do solvente em alguma(s) etapa(s) do mecanismo reacional, os quais serão elucidados adiante em outro experimento tendo cicloexano como substrato.

Com relação à magnitude dos valores de k_H/k_D pode-se considerar como valores um pouco acima daqueles anteriormente descritos por Sorokin *et al.*⁵⁶ para oxidações de alcanos por Mn^{III}porfirina/PhIO que relatou valores de k_H/k_D ao redor de 4 estudando a oxidação intramolecular do 1,3-*d*₂-adamantano. Uma possível explicação para esta diferença está centrada na possibilidade de tunelamento quântico estar operando nestas reações fazendo com que os valores de k_H/k_D sejam maiores (ver seção 1.5).

Uma última tendência observada que também relaciona-se ao solvente, uma vez que tal reatividade foi observada apenas em acetona e que também pode ser melhor entendida a luz dos experimentos de feito isotópico cinético, consiste no fato de que algumas oxidações do *n*-pentano ocorrem com aumento do rendimento total de produtos (álcoois + cetonas) quando realizadas em acetona sob atmosfera inerte em comparação às análogas reações sob atmosfera de ar (reações 18, 21 e 25 da Tabela 1). É difícil explicar tal fato, mas a partir dos estudos de efeito isotópico cinético, que apontam que não há diferença de mecanismo, tendo provavelmente uma espécie Mn^V=O como oxidante ativo, o qual abstrai um átomo de hidrogênio do alcano levando à formação de espécie Mn^{IV}-OH e um

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

radical alquila dentro da gaiola do solvente (mecanismo de recombinação de oxigênio que é o comumente aceito para hidroxilações de alcanos catalisadas por metaloporfirinas, Figura 17), pode-se especular a possibilidade de um caminho de transferência de elétrons, a partir do radical alquila que escapou da gaiola do solvente, para Mn^{IV}porfirina presente no meio de reação, resultando em Mn^{III}porfirina e num carbocátion, o qual pode produzir álcool por transferência de OH⁻ a partir de espécies HO-Mn^{III}porfirinas, que podem ser formadas durante a reação. Uma seqüência de reações que explica este possível caminho é descrita a seguir:



Este caminho foi anteriormente sugerido por Auclair *et al.*¹²² a partir de estudos da oxidação do norcarano por enzimas citocromo P-450_{cam} e os autores atribuíram a extensão da formação de carbocátion aos potenciais redox dos complexos metálicos, no caso do sítio ativo da enzima. É importante enfatizar que este processo é possível ocorrer na ausência de O₂ (por isso observado aqui neste trabalho apenas em algumas reações que foram conduzidas sob atmosfera inerte), uma vez que é relatado que a constante de velocidade de transferência de elétron (k_{et}) para radicais de carbono secundário é de cerca de 10⁸ mol⁻¹ls⁻¹, determinada para estudos com complexos Fe^{III}fenantrolina¹²³, que é um valor de aproximadamente 10² vezes mais lenta do que a reação deste radical com O₂.

4.2. Oxifuncionalização do cicloexano com PhIO

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

A partir das considerações levantadas para os estudos de oxidação catalítica do *n*-pentano e descritas no item 4.1 desta tese, houve necessidade de se realizar estudos similares com outro substrato para confirmar e, portanto, generalizar tais considerações. A escolha do cicloexano deveu-se ao fato deste ser um substrato bastante explorado na literatura, principalmente em oxidações de alcanos catalisadas por complexos metálicos que atuam como modelos químicos de enzimas^{124,125} e, portanto, uma generalização sobre o mecanismo e as várias possibilidades de reação de radicais alquila explicando diferenças na distribuição de álcoois e cetonas de acordo com a presença de O₂ e efeito do solvente para oxidações de alcanos se faz necessária. Para o presente estudo, não se usou todos os catalisadores (**1 a 4**) anteriormente estudados para oxidação catalítica do *n*-pentano, mas apenas os dois catalisadores que conduziram a maiores rendimentos de álcoois e cetonas (**2 e 4**) observados nos estudos com o alcano linear. Os resultados de oxidação do cicloexano são mostrados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3: Oxifuncionalização do cicloexano com PhIO catalisada por [Mn(TDCSPP)]³⁻ (2) e [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ (4), em meio homogêneo e suportados em sílica quimicamente modificada.

Reação	Catalisador	Cicloexanol (%)	Cicloexanona (%)	Razão álcool/cetona	Rendimento total (%)
1	2-SiN (benzeno)	34	16	2,1	50
2	2-SiN (acetona)	22	15	1,5	37
3	2-SiN(IPG) (benzeno)	38	14	2,7	52
4	2-SiN(IPG) (acetona)	28	13	2,2	41
5	4-IPG (benzeno)	33	13	2,5	46
6	4-IPG (acetona)	26	16	1,6	42
7	4-SiSO ₃ (DCM)	34	13	2,6	47
8	4-SiSO ₃ (benzeno)	36 (27)	16 (-)	2,2 (-)	52 (27)
9	4-SiSO ₃ (acetona)	26 (32)	16 (11)	1,6 (2.9)	42 (43)
10	4-SiSO ₃ (IPG) (acetona)	32	15	2,1	47
11	4 homogêneo (acetona)	40 (38)	15 (-)	2,7 (-)	55 (38)

Rendimentos máximos alcançados baseando-se no PhIO adicionado. Condições: agitação magnética, temperatura ambiente e sob ar. Todas reações foram deixadas prosseguir por 24 h e analisadas por CG ao final de 1 h, 2 h, 4 h e 24 h. Razão molar catalisador/PhIO/cicloexano = 1:100:17000. Entre parênteses para reações feitas sob atmosfera de argônio.

As principais tendências observadas na Tabela 3 são:

1) Menores rendimentos bem como menores valores de razão álcool/cetona para reações feitas em meio de acetona.

A partir do estudo feito anteriormente (item 4.1.3) sabe-se que ocorre a formação do composto 1-acetiloxi-2-propanona nas reações feitas em meio de acetona, explicando os menores rendimentos, pois, embora não se conheça exatamente como tal composto pode ser formado, sabe-se que ele requer a presença dos dois reagentes: PhIO (necessário para formação de radicais alquila a partir do ataque da espécie Mn^V=O, a qual é formada pela reação da Mn^{III}porfirina com PhIO) e o substrato (evidenciado pela não formação do

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

produto em experimentos feitos na ausência de qualquer um dos alcanos, *n*-pentano ou cicloexano)

Com relação aos menores valores de razão álcool/cetona obtidos em meio de acetona, pensa-se ou num efeito da maior polaridade deste solvente comparado aos outros utilizados neste trabalho (benzeno e CH₂Cl₂) ou à menor viscosidade da acetona em comparação aos outros dois solventes de trabalho. Esta segunda hipótese é mais plausível quando se pensa que solventes menos viscosos podem levar a menores tempos de vida da gaiola (“cage”) do solvente¹²⁶ (Figura 17), o que levaria a um maior escape de radicais alquila a partir desta gaiola antes da reação de recombinação de oxigênio, justificando maiores quantidades de cetona obtidas (formadas principalmente a partir de reações dos radicais peroxila, item 4.1.1., os quais são formados pela reação dos radicais alquila que escaparam da gaiola com O₂ do ar) em detrimento do correspondente álcool, que é formado majoritariamente pelo caminho clássico de recombinação de oxigênio. Neste sentido, um experimento que poderia reforçar este possível efeito da viscosidade do solvente afetando tempo de vida na etapa da gaiola do solvente seria fazer estudo de oxidação do alcano na presença de bromotriclorometano, uma substância capaz de reagir com radicais centrados no carbono rendendo brometos de alquila, comparativamente nos três solventes estudados e comparar os valores de razão álcool/brometo de alquila obtidos. A fim de excluir a possibilidade de que também poderia estar operando um efeito nos valores de razão álcool/cetona devido à diferença de polaridade dos solventes fez-se uma reação comparativa usando o 1,2-dicloroetano, que é um solvente com polaridade muito próxima daquela do CH₂Cl₂, mas com uma maior viscosidade do que todos os três

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodosilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

solventes de trabalho. Os resultados destes experimentos são sumarizados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Oxifuncionalização do cicloexano com PhIO catalisada por 4-SiSO₃ na presença de bromotriclorometano

Solvente	Viscosidade do solvente*	Cicloexanol (%)	Brometo de cicloexila (%)	Razão álcool/brometo de alquila
1,2-dicloroetano	0,779	39	6,7	5,8
benzeno	0,604	36	6,5	5,5
CH ₂ Cl ₂	0,413	30	10	3
acetona	0,306	19	18	1

* valores medidos a 25°C e retirados do CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, 1995-1996.

A partir dos valores observados na Tabela 4 pode-se realmente concluir que há um efeito da viscosidade atuando na distribuição dos produtos das reações de oxidação, uma vez que se obtém maiores valores de razão álcool/brometo de alquila para solventes mais viscosos, que devem aumentar o tempo de vida da gaiola do solvente levando a uma maior extensão da recombinação de oxigênio e conseqüentemente maior quantidade de álcool formado, ao passo que em solventes menos viscosos há menor tempo de vida da gaiola do solvente e, portanto, maior escape de radicais alquila que levam à formação de peróxidos e estes resultam preferencialmente em cetonas. Quando estes resultados são colocados em gráfico é possível visualizar com maior clareza o efeito da viscosidade do solvente na razão álcool/brometo de alquila (Figura 19). No gráfico é possível notar que há uma relação direta entre a viscosidade do solvente e razão entre os produtos, mas que este valor tende a uma saturação para maiores valores de viscosidade, o que pôde ser

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

concluído a partir do experimento em meio de 1,2-dicloroetano. É provável que para solventes mais viscosos (provavelmente a partir de valores de viscosidade em torno de 0,7) não só o tempo de vida da gaiola do solvente esteja sendo afetado e sim outras etapas do caminho reacional, dentre as quais as prováveis etapas de formação do intermediário oxidante ativo, Mn^V=O, e ataque deste ao alceno, que é a etapa determinante de velocidade.

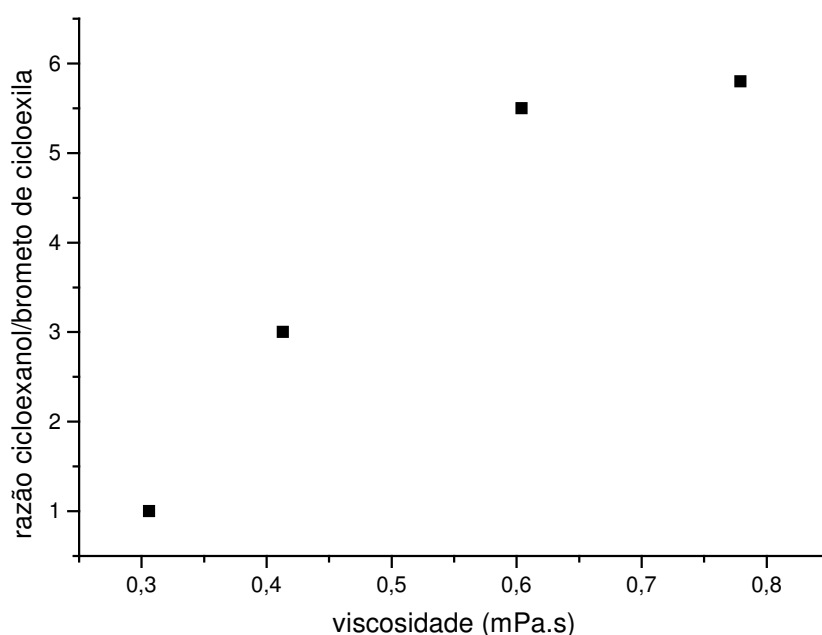


Figura 19: Relação entre razão álcool/brometo de alquila e viscosidade do solvente nas reações de oxifuncionalização do cicloexano por Mn^{III}porfirina/PhIO em presença de bromotriclorometano

Uma segunda tendência observada a partir dos dados mostrados na Tabela 3 consiste nos maiores valores de razão álcool/cetona obtidos para oxidações realizadas sob atmosfera inerte. Tais resultados apenas evidenciam a participação de O₂ do ar no mecanismo, provavelmente pela reação entre radicais centrados no carbono (provenientes

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

de um escape de radicais alquila a partir da gaiola) e o O₂, gerando, principalmente, radicais peroxila, os quais são relatados produzir cetona por vários caminhos¹²⁷. A constante de velocidade da reação entre radicais alquila e O₂ é extremamente alta e, na maioria dos casos, controlada por difusão ($k \sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)¹¹⁹.

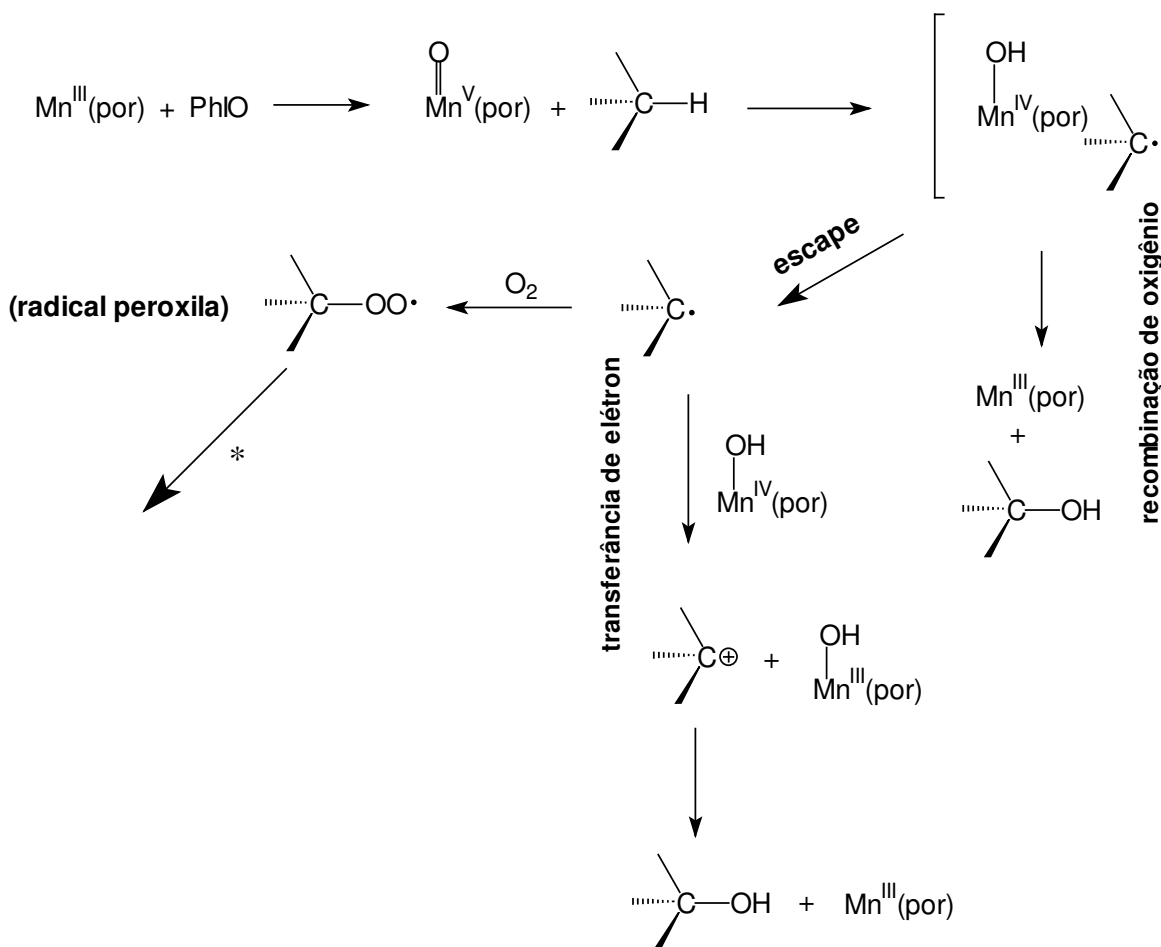
Uma terceira tendência observada na Tabela 3 relaciona-se aos maiores rendimentos bem como maiores valores de razão álcool/cetona para a reação em meio homogêneo usando o catalisador [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ (**4**). Tais resultados mostram que a imobilização da Mn^{III}porfirina no suporte de sílica não melhora a performance do catalisador frente ao substrato que é muito pouco reativo⁸⁰, conforme já observado nos estudos de oxidação do *n*-pentano (já discutido no item 4.1.2). Ao contrário, a imobilização numa matriz polar como é o caso das sílicas funcionalizadas estudadas neste trabalho, deve estar limitando o acesso do substrato pouco polar ao sítio catalítico, que se encontra num ambiente bastante polar (metaloporfirina iônica e suporte de sílica), resultando em um menor rendimento de produtos quando se compara a performance de um catalisador homogêneo e heterogeneizado em diferentes suportes num mesmo solvente (reações 6, 9, 10 e 11 da Tabela 3).

As três tendências acima descritas estão na mesma linha daquelas anteriormente observadas nos estudos de oxifuncionalização do *n*-pentano, o que permite neste momento generalizar e propor um modelo de mecanismo mais abrangente, tentando incluir além do caminho tradicionalmente considerado (“recombinação de oxigênio”)^{12, 30, 31}, todas as principais reações que devem estar operando quando se considera também o escape dos radicais alquila a partir da gaiola (“cage”) do solvente, que engloba basicamente formação de radicais peroxila e todas suas reações, além da possibilidade de

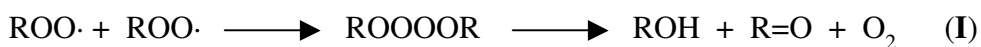
Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

transferência de elétron a partir do radical alquila para um metal-complexo, que posteriormente renderia mais álcool e que só é possível ocorrer em atmosfera inerte, pois não há a formação preferencial de peroxila na reação com O₂ e num solvente mais polar, como a acetona, que pode estabilizar o carbocátion ora formado.

Um esquema mais amplo do mecanismo, considerando todas as possíveis etapas que devem estar ocorrendo nas reações estudadas nesta tese são mostradas na Figura 20 a seguir:



* Possíveis reações dos radicais peroxila:



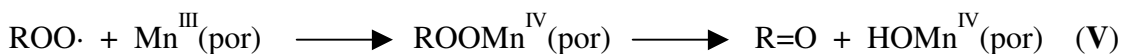


Figura 20: Mecanismo proposto para oxifuncionalização de alcanos por

Mn^{III}porfirinas/PhIO

4.3. Conclusões

- altos rendimentos na oxifuncionalização dos alcanos *n*-pentano e cicloexano com PhIO, acentuadamente com sistemas catalíticos baseados no complexo [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅, fazendo com que este seja, principalmente quando imobilizado nos suportes aniônicos SiSO₃⁻ e SiSO₃⁻(IPG), um dos mais promissores catalisadores já relatados para oxidações de compostos orgânicos sob condições brandas de reação, sendo, pois, altamente promissor para a química fina.

- maiores rendimentos para oxidações de alcanos em meio de benzeno.

- baixos valores de razão álcool/cetona obtidos em reações conduzidas em meio de acetona sob atmosfera de ar, que se mostrou, em contrapartida, um solvente favorável para obter altos valores de razão álcool/cetona para oxidações sob atmosfera inerte (o valor de 21 para oxidação do n-pentano com [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ em acetona é o maior já relatado para oxidações de alcanos com metaloporfirinas).

- participação de O₂ do ar no mecanismo, resultando em maiores quantidades de cetonas formadas via reações do radical peroxila. Esta constatação, aliada aos resultados obtidos nos estudos de efeito isotópico cinético (valores de *k_H/k_D* entre 6 e 7), indica que o mecanismo em questão, independentemente de um dos três solventes utilizados, é o de

Capítulo 4 – Oxifuncionalização de pentano e cicloexano com iodossilbenzeno catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas 1, 2, 3 e 4

recombinação de oxigênio, mas com um considerável escape de radicais alquila a partir da gaiola do solvente, que ao reagir com O₂ do ar forma radicais peroxila, que, por sua vez, favorecem a formação de cetonas.

- a extensão de escape de radicais alquila a partir da gaiola do solvente é maior em acetona e menor em benzeno devido à maior viscosidade do último. Esta relação entre o escape de radicais alquila e a viscosidade do solvente foi determinada a partir de experimentos na presença de bromotriclorometano usando-se quatro solventes de viscosidades diferentes.

- ocorre formação do composto 1-acetiloxi-2-propanona nas oxidações dos alcanos em acetona sob atmosfera de ar, mas não se sabe exatamente como, embora sabe-se que há necessidade da presença de um alcano e atmosfera de ar para ocorrer a formação de tal composto.

CAPÍTULO 5

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: PREPARAÇÃO E
ATIVIDADE CATALÍTICA DO MATERIAL [Mn(TPFP)]-
APDES**

5.1. Preparação da metaloporfirinossílica [Mn(TPFP)]-APDES tendo piridina como base

A primeira etapa na obtenção deste material consiste na preparação do monômero precursor (**2**, Figura 21). Este é obtido pela reação da [Mn(TPFP)]Cl com o silano aminopropildimetoximetilsilano (APDES), baseando-se na propriedade relatada de que nucleófilos, como as aminas, reagem muito facilmente com porfirinas pentafluorofenil substituídas levando à substituição seletiva dos *p*-flúors presentes nos anéis pentafluorofenílicos¹²⁸. O solvente DMF deve ser previamente tratado e deixado ~ 2 h sob atmosfera inerte para evitar sua decomposição em dimetilamina, a qual pode agir como nucleófilo, competindo com o silano pelo halogênio da Mn^{III}porfirina¹²⁹.

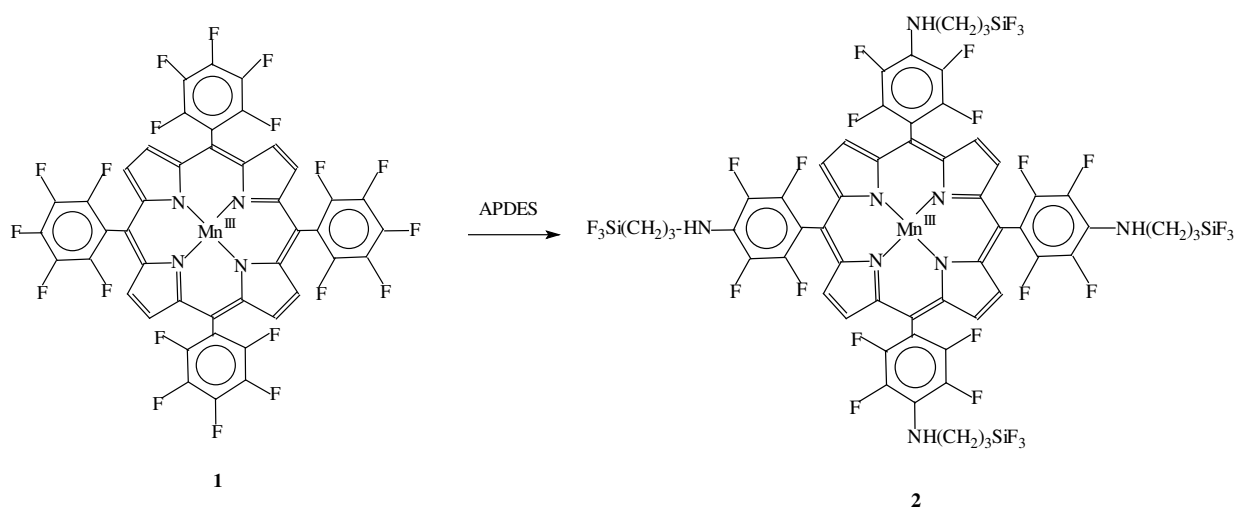


Figura 21: Formação do monômero precursor na síntese de metaloporfirinossílica

Na etapa seguinte, o monômero precursor reage com a sílica sol na presença de base, neste caso a piridina, para render a metaloporfirinossílica (**3**, Figura 22)

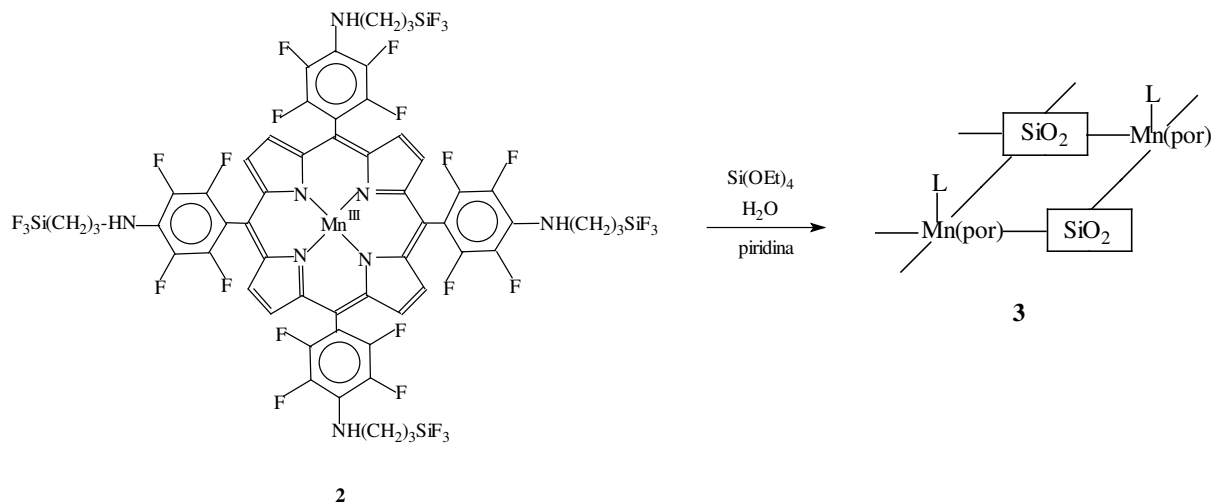


Figura 22: Formação da metaloporfirinossilica a partir do monômero precursor

A formação da metaloporfirinossilica levou cerca de duas semanas (estudos do grupo¹³⁰ têm observado que este tempo é dependente da base utilizada, tendo indicações de que piridina conduz a reações mais rápidas) e ao final dos procedimentos de lavagem e secagem do material em estufa a $\sim 100^{\circ}\text{C}$ obteve-se 0,602 g de um sólido marrom. A extensão da imobilização (quantidade de Mn^{III} porfirina que se ligou ao suporte medida em mol/g) foi calculada através da absorvância no espectro eletrônico de absorção no UV-Vis das soluções de lavagem obtidas e, pela diferença entre número de mols de Mn^{III} porfirina adicionada e quantidade lixiviada (determinada por espectroscopia eletrônica UV-Vis), obteve-se um valor de $1,3 \times 10^{-5}$ mol da Mn^{III} porfirina por grama de sólido. O sólido também foi analisado por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis (Figura 23)

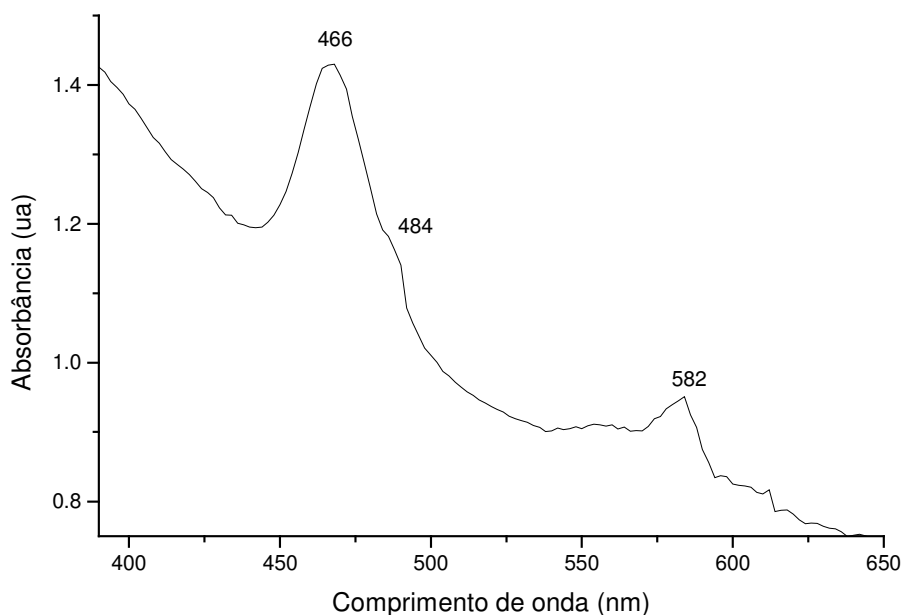


Figura 23: Espectro eletrônico de absorção no UV-Vis de [Mn(TPPF)]-APDES piridina em CCl₄. Cuveta de quartzo de 0,2 cm de caminho óptico.

A partir do espectro acima é possível concluir que não houve desmetalização, nem destruição do macrociclo porfirínico durante o procedimento de preparação do catalisador suportado, confirmando, portanto, a presença da Mn^{III}porfirina no material sólido obtido.

A fim de obter algumas informações sobre as características físicas do sólido obtido recorreu-se à análise de adsorção de N₂ usando o método BET, que indicou um volume de poro de 0,809 cm³/g, um diâmetro médio de poro de ~ 88 Å e um valor de área superficial de 371,2 m²/g. Se compararmos este valor de área superficial com o da sílica gel comercial (~ 500 m²/g), que é a matriz a partir da qual se preparou os suportes de sílica modificada, nos quais foram imobilizadas todas as Mn^{III}porfirinas estudadas nesta tese, pode-se concluir que não há diferenças significativas e, portanto, pode-se comparar

os resultados de oxidação catalítica entre as Mn^{III}porfirinas suportadas (Capítulo 4) com a Mn^{III}porfirinossílica obtida e descrita no presente capítulo.

5.2. Testes de oxidação catalítica do n-pentano e do cicloexano com PhIO catalisada por [Mn(TPFP)]Cl-APDES-piridina

Este estudo foi feito apenas visando conhecer o potencial catalítico deste material aqui obtido, que pelo fato de que a maior parte das moléculas de Mn^{III}porfirina devem estar no interior da matriz de sílica¹¹¹, há possibilidade de que o uso deste material como catalisador em oxidação de alcanos pode trazer mudanças nos valores de razão álcool/cetona ou mesmo na regiosseletividade, esta última, evidentemente para o caso da reação de oxifuncionalização do *n*-pentano. Os resultados obtidos para reações realizadas sob atmosfera de ar são apresentados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5: Oxifuncionalização de *n*-pentano e cicloexano com PhIO sob ar catalisada por [Mn(TPPF)]Cl-APDES-piridina

Alcano	Solvente	Álcool	Cetona	Razão	Rendimento
		(%)	(%)	álcool/cetona	Total (%)
<i>n</i> -pentano	CH ₂ Cl ₂	24	3	8	27
	benzeno	18,5	3	6,2	21,5
	acetona	9	3	3	12
cicloexano	CH ₂ Cl ₂	15,5	6	2,6	21,5
	benzeno	20	7,5	2,7	27,5
	acetona	18	8	2,2	26

Rendimentos máximos alcançados baseando-se no PhIO adicionado. Condições: agitação magnética, temperatura ambiente e sob ar. Todas reações foram deixadas prosseguir por 24 h e analisadas por CG ao final de 1 h, 2 h, 4 h e 24 h. Razão molar catalisador/PhIO/alcano = 1:100:17000. Para as reações de oxifuncionalização do *n*-pentano, os rendimentos de álcoois relatados são referentes à soma de rendimentos de 2-pentanol e 3-pentanol, assim como o que ocorre com os rendimentos de cetona relatados (2-pentanona + 3-pentanona). É importante ainda ressaltar que a razão entre produtos provenientes da oxifuncionalização na posição 2 (C₂) e na posição 3 (C₃) foi de aproximadamente 70:30 nas três reações de oxidação do *n*-pentano aqui relatadas.

As principais tendências observadas a partir da Tabela 5 são as seguintes:

- i) rendimentos de produtos provenientes do cicloexano menores que os obtidos para reações catalisadas pelos catalisadores suportados em superfície de sílica modificada e reações em meio homogêneo (comparar com Tabela 3). Com relação aos rendimentos obtidos na oxidação do *n*-pentano, os rendimentos são, de uma maneira geral, comparáveis aos obtidos na oxifuncionalização do mesmo substrato por catalisadores em meio homogêneo ou suportados (ver Tabela 1). Esta diferença de eficiência catalítica quando se compara a oxifuncionalização do *n*-pentano e do cicloexano catalisadas por um material

que contém, em princípio seu componente ativo, a Mn^{III}porfirina, no interior da matriz de sílica pode ser atribuída a uma mais difícil aproximação do substrato maior (o cicloexano) ao centro catalítico que se encontra na parte interna da estrutura sólida da matriz. É possível ainda que algumas moléculas de Mn^{III}porfirina estejam na parte externa da matriz de sílica e seriam exatamente estas poucas moléculas de catalisadores expostas as responsáveis pela atividade catalítica na oxidação do substrato maior, o cicloexano.

- ii) altos valores de razão álcool/cetona para reações de oxifuncionalização do *n*-pentano (comparação com resultados obtidos para oxidações realizadas com catalisadores em meio homogêneo ou suportados em superfície de sílica modificada, Tabela 1), tornando este sistema catalítico bastante promissor para reações em que se deseje seletividade na formação de álcoois a partir de substratos pequenos, uma vez que substratos maiores parecem ter maior dificuldade de acesso ao sítio ativo do catalisador.
- iii) valores de rendimento total, bem como de razão álcool/cetona, muito próximos para as reações de oxidação do cicloexano, sugerindo que efeitos de viscosidade do solvente, principal responsável pelos menores valores de razão álcool/cetona encontrados nas reações em acetona (ver seção 4.2 e Tabela 4), não devem ser importantes para estas reações catalisadas pelas Mn^{III}porfirinas contidas no interior da matriz de sílica formada via processo sol gel. Neste sentido, pode-se esperar, embora não se fez aqui estudos na presença de bromotriclorometano, de efeito isotópico cinético e reações em atmosfera inerte, que o mecanismo de oxidação dos alcanos seja o clássico mecanismo

de recombinação de oxigênio^{12,30,31}, mas os fatores que governam a reatividade (tais como porfirina usada e solvente) não seguem a mesma tendência devido à significativa diferença de ambiente do centro catalítico.

5.3. Conclusões

- *desenvolvimento de catalisadores, recorrendo ao método sol gel, cujo centro catalítico, a metaloporfirina, é colocada no interior da matriz de sílica.*
- *vários fatores ainda estão em estudo no sentido de se obter um maior controle na preparação dos materiais da classe das metaloporfirinossílicas.*
- metaloporfirinossílicas podem ser promissores catalisadores para reações em que se deseje seletividade na formação de produtos a partir de substratos pequenos na presença de maiores substratos, uma vez que os maiores parecem ter maior dificuldade de acesso ao sítio ativo do catalisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) a) A.E. Shilov, Ed., *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- b) A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Chem Rev.*, 97 (1997) 2879.
- (2) R.H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 2437.
- (3) M. Merckx, D.A. Kopp, M.H. Suzinsky, J.L. Blazyk, J. Müller, S.J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2782.
- (4) D.T. Gibson, Ed., *Microbial Degradation of Organic Molecules*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- (5) a) A.C. Rosenzweig, C.A. Frederick, S.J. Lippard, P. Nordlund, *Nature*, 366 (1993) 537.
- b) B.J. Wallar, J.D. Lipscomb, *Chem Rev.*, 96 (1996) 2625.
- c) M.H. Baik, M. Newcomb, R.A. Friesner, S.J. Lippard, *Chem Rev.*, 103 (2003) 2385.
- (6) a) G.N. Murshudov, W.R. Melik-Adamyanyan, A.I. Grebenko, V.V. Barynin, A.A. Vagin, B.K. Vainshtein, Z. Dauter, K.S. Wilson, *FEBS Lett.*, 312 (1992) 127.
- b) S. Kleff, S. Sander, G. Mielke, R. Eising, *Eur. J. Biochem.*, 245 (1997) 402.
- (7) a) J.H. Dawson, *Science*, 240 (1988) 433.
- b) J. Everse, K.E. Everse, M.B. Grisham, Eds., *Peroxidases in Chemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton, 1991.

- c) M. Sundaramoorthy, J. Ternner, T.L. Poulos, *Structure*, 3 (1995) 1367.
- (8) P. R. Ortiz de Montellano, Ed., *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1995.
- (9) T.L. Poulos In *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press, San Diego, 2000, Vol 4, pp 119-187.
- (10) L.Y. Xie, D. Dolphin In *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, F. Montanari, L. Casella, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, pp 269-306.
- (11) F.P. Guengerich, T.L. MacDonald, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 9.
- (12) T.J. McMurry, J.T. Groves In *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, P. R. Ortiz de Montellano, Ed., Plenum Press, New York, 1986.
- (13) V.W. Bowry, J. Luszyk, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1927.
- (14) R.E. White, M.J. Coon, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 315.
- (15) J.T. Groves, R.S. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884.
- (16) a) T. Wolter, W. Meyer-Klaucke, M. Müther, D. Mandon, H. Winkler, A.X. Trautwein, R. Weiss, *J. Inorg. Biochem.*, 78 (2000) 117.
b) H. Fujii, *Coord. Chem. Rev.*, 226 (2002) 51.
- (17) J.T. Groves, G.A. McClusky, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 859.
- (18) a) M. Newcomb, R. Shen, S.Y. Choi, P.H. Toy, P.F. Hollenberg, A.D.N. Vaz, M.J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 2677.
b) M. Newcomb, P.H. Toy, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 449.

- c) R.E.P. Chandrasena, K.P. Vatsis, M.J. Coon, P.F. Hollenberg, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 115.
- (19) a) D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.* 59 (1987) 759.
b) J.L. McLain, J. Lee, J.T. Groves In *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, B. Meunier, Ed., ICP, London, 2000, pp. 91-169.
- (20) J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1032.
- (21) P.S. Traylor, D. Dolphin, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 279.
- (22) J.T. Groves, S. Krishnan, G.E. Avaria, T.E. Nemo, *Adv. Chem. Ser.*, 191 (1980) 277.
- (23) C.K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 778.
- (24) O. Bortolini, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1364.
- (25) a) T.G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1338.
b) D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 251.
- (26) a) K. Ozette, P. Battioni, P. Leduc, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Inorg. Chim. Acta*, 272 (1998) 4.
b) J.F. Bartoli, K Le Barch, M. Palacio, P. Battioni, D. Mansuy, *Chem. Commun.* (2001) 1718.
- (27) B. Meunier, *Chem Rev.*, 92 (1992) 1411.
- (28) E. Bill, X.Q. Ding, E.L. Bominaar, A.X. Trautwein, H. Winkler, D. Mandon, R. Weiss, A. Gold, K. Jayaraj, W.E. Hatfield, M.L. Kirk, *Eur. J. Biochem.*, 188 (1990) 665.

- (29) M.H. Gelb, W.A. Toscano, S.G. Sligar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 79 (1982) 5758.
- (30) C.L. Hill, B.C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6374.
- (31) J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6375.
- (32) J.T. Groves, K.M. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3812.
- (33) I. Tabushi, N. Koga, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1979) 3681.
- (34) M.J. Nappa, R.J. McKinney, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3740.
- (35) Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, C.M.C. Prado, B.Z. Prellwitz, M. Moraes, O.R. Nascimento, H.C. Sacco, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 116 (1997) 365.
- (36) B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7281.
- (37) B. De Porter, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1985) 1735.
- (38) J.P. Collman, J.I. Brauman, B. Meunier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 3245.
- (39) J.P. Collman, T. Kodadek, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2588.
- (40) M.J. Comezind, F.J. Hollander, C.L. Hill, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4301.
- (41) I. Willner, J.W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 964.
- (42) B.C. Schardt, F.J. Hollander, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3964.
- (43) J.A. Smegal, B.C. Schardt, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3510.
- (44) a) T.J. Collins, S.W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4511.
b) T.J. Collins, R.D. Powell, C. Slebodnick, E.S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 899.

- (45) M.F. MacDonnell, N.L.P. Fackler, C. Stern, T.V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7431.
- (46) J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6269.
- (47) N.W.J. Kamp, J.R. Lindsay Smith, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 131.
- (48) J.T. Groves, N. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 21 (1999) 2923.
- (49) W. Nam, I. Kim, M.H. Lim, H.J. Choi, J.S. Lee, H.G. Jung, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2067.
- (50) R. Zhang, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 12418.
- (51) K.U. Ingold, P.A. MacFaul In *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, B. Meunier, Ed., ICP, London, 2000, pp. 45-89.
- (52) J.W. Moore, R.G. Pearson, Ed., *Kinetics and Mechanism*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- (53) F.H. Westheimer, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 265.
- (54) H. Kwart, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 401.
- (55) P. Hoffmann, A. Robert, B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129 (1992) 85.
- (56) A. Sorokin, A. Robert, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7293.
- (57) S. Evans, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (2001) 174.
- (58) J.R. Lindsay Smith In *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, R.A. Sheldon, Ed., Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 325-368.
- (59) F.S. Vinhado, P.R. Martins, Y. Iamamoto, *Curr. Topics in Catalysis*, 3 (2002) 199.
- (60) S. Campestrini, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1999.

- (61) D. Pattou, G. Labat, S. Defrance, J.L. Séris, B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131 (1994) 78.
- (62) D.R. Leanord, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1991) 25.
- (63) H.C. Sacco, Y. Iamamoto, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (2001) 181.
- (64) a) E. Brulé, Y.R. de Miguel, *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002) 8555.
b) E. Brulé, Y.R. de Miguel, K.K. Hii, *Tetrahedron*, 60 (2004) 5913.
- (65) P.R. Cooke, J.R. Lindsay Smith, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1992) 2737.
- (66) Y. Iamamoto, C.M.C. Prado, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, M.D. Assis, A.P.J. Maestrin, A.J.B. Melo, O. Baffa, O.R. Nascimento, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117 (1997) 259.
- (67) C.M.C. Prado-Manso, E.A. Vidoto, F.S. Vinhado, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, P.R. Martins, A.G. Ferreira, J.R. Lindsay Smith, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 150 (1999) 251.
- (68) F.S. Vinhado, C.M.C. Prado-Manso, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 174 (2001) 279.
- (69) G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 189 (2002) 39.
- (70) F.S. Vinhado, P.R. Martins, A.P. Masson, D.G. Abreu, E.A. Vidoto, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 188 (2002) 141.
- (71) M.D. Assis, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1998) 2221.
- (72) P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* (1992) 1051.

- (73) M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemis, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 343.
- (74) N. Herron, G.D. Stucky, C.A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1521.
- (75) B.T. Holland, C. Walkup, A. Stein, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4301.
- (76) D.E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P.P. Knops-Gerrits, R.F. Parton, P.A. Jacobs, *Macromol. Symp.* 80 (1994) 157.
- (77) P. Battioni, R. Iwanejko, D. Mansuy, T. Młodnicka, J. Poltowicz, F. Sanchez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 109 (1996) 91.
- (78) I.L.V. Rosa, C.M.C.P. Manso, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 160 (2000) 199.
- (79) **a) R.F. Parton, I.F.J. Vankelecom, M.J.A. Casselman, C.P. Bezoukhanova, J.B. Uytterhoeven, P.A. Jacobs, *Nature*, 370 (1994) 541.**
b) R.F. Parton, I.F.J. Vankelecom, D. Tas, K.B.M. Janssen, P.P. Knops-Gerrits, P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 283.
- (80) **L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, J.B. Valim, W. Jones, *New J. Chem.*, 16 (1992) 71.**
- (81) **C. Crestini, A. Pastorini, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 208 (2004) 195.**
- (82) **P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G.A. Spyroulias, D. Mansuy, T.G. Traylor, *Chem. Commun.* (1996) 2037.**
- (83) **a) H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, J.C. Biazotto, M.R. Zucchi, C.A.P. Leite, O.R. Nascimento, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 273 (2000) 150.**
b) D.C. Oliveira, H.C. Sacco, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, *J. Non Cryst. Solids*, 284 (2001) 27.

- (84) E.A. Vidoto, M.S.M. Moreira, F.S. Vinhado, K.J. Ciuffi, O.R. Nascimento, Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **304** (2002) 151.
- (85) P.R. Cooke, C. Gilmartin, G.W. Gray, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1995) 1573.
- (86) V. Gotte, J. Goulon, C. Goulon-Ginet, A. Rogalev, C.R. Natoli, K. Perie, J. M. Barbe and R. Guillard, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 1927.
- (87) O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone and J. Colson, *Nouv. J. Chem.*, **10** (1986) 39.
- (88) K. Ayougou, E. Bill, J. M. Charnock, C. D. Garner, D. Mandon, A. X. Trautwein, R. Weiss and H. Winkler, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **34** (1995) 343.
- (89) A. L. Maclean, G. J. Foran and B. J. Kennedy, *Inorg. Chim. Acta*, **268** (1998) 231.
- (90) K.A. Carrado, S.R. Wasserman, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 219.
- (91) J.E. Penner-Hahn, *Coord. Chem. Rev.*, **190-192** (1999) 1101.
- (92) J.M. Bregeault, *Dalton Trans.* (2003) 3289.
- (93) J. Poltowicz, E.M. Serwicka, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, R. Mokaya, *Appl. Catal. A*, **218** (2001) 211.
- (94) T.M. Nenoff, M.C. Showalter, K.A. Salaz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **121** (1997) 123.
- (95) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, fifth edition, Longman Scientific & Technical, 1989.
- (96) J.G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.*, **43** (1963) 62.

- (97) O. Leal, D.L. Anderson, R.G. Bowman, F. Basolo and R.L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5125.
- (98) C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1993, 625.
- (99) A.D. Adler, F.R. Longo, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476.
- (100) L.J. Boucher, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1972) 289.
- (101) porfirina sintetizada e cedida pela aluna de doutorado Maria Sílvia Monsalves Moreira usando a metodologia de Rocha Gonsalves et al.; A.M.D.Rocha Gonsalves, R.A.W. Johnstone, M.M. Pereira, A.M.P. Santana, A.C. Serra, A.J.F.N. Sobral, P.A. Stocks, *Heterocycles*, 4 (1996) 43.
- (102) O. Herrmann, S.H. Mehdi, A. Corsini, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1084.
- (103) R. Kachadourian, I. Batinic-Haberle, I. Fridovich, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 391.
- (104) R.A. Barrea, A.P. Sotero, E. Tamura, A.Y. Ramos, H.C.N. Tolentino, *Livro de Resumos do 12º Encontro de Usuários do LNLS, Campinas, 2002*, 136.
- (105) T. Ressler, *J. Synchrotron Rad.*, 5 (1998) 118.
- (106) J.J. Rehr, R.C. Alberts, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 8139.
- (107) B. Ravel, *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001) 314.
- (108) R.B. VanAtta, C.E. Strousse, L.K. Hanson, J.S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1425.
- (109) J. Goulon, C. Goulon-Ginet, V. Gotte, In *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press, San Diego, 2000, Vol 7, pp 79-166.
- (110) S. Prince, F. Korber, P.R. Cooke, J.R. Lindsay Smith, M.A. Mazid, *Acta Crystallogr. C*, 49 (1993) 1158.
- (111) K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, J.C. Biazotto, E.A. Vidoto, O.R. Nascimento, *C.A.P.*

- Leite, O.A. Serra, Y. Yamamoto, J. Non-Cryst. Solids, 273 (2000) 100.*
- (112) *A.L. Maclean, R.S. Armstrong, B.J. Kennedy, J. Raman Spectrosc., 26 (1995) 981.*
- (113) *o complexo foi preparado através de reação da Mn^{III} porfirina na forma de PF₆⁻ com imidazol (razão molar imidazol/metalo porfirina de 2:1) em meio de acetonitrila por 7h a 80° C. Ao final da reação, o solvente foi removido por evaporação rotatória e lavagem com hexano e recristalização em acetona foram usados para purificação. O complexo foi caracterizado por espectro UV-Vis que apresentou banda em $\lambda_{max} = 468 \text{ nm}$.*
- (114) *E. Porhiel, A. Bondon, J. Leroy, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1097.*
- (115) Não há relatos comparando potenciais redox dos complexos [Mn(TPPF)]Cl e [Mn(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ no mesmo solvente. Com os correspondentes Fe(complexos) tem-se os seguintes resultados (vs Fc/Fc⁺) de voltametria cíclica feita em metanol/diclorometano (3:1): E⁰ [Fe(TPPF)]Cl = - 0.33 V e E⁰ Fe(TF₄TMAPP)](CF₃SO₃)₅ = - 0.32 V.
- W. Nam, H.J. Han, S.Y. Oh, Y.J. Lee, M.H. Choi, S.Y. Han, C. Kim, S.K. Woo, W. Shin, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8677.*
- (116) *W. Nam, S.W. Jin, M.H. Lin, J.Y. Ryu, C. Kim, Inorg. Chem., 41 (2002) 3647.*
- (117) *W. Adam, K.J. Roschmann, C.R. Saha-Moller, D. Seebach, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 5068.*
- (118) *P. Battioni, J.P. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 1149.*
- (119) *R.A. Sheldon, J.K. Kochi (Ed.), Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.*

- (120) C. Gilmartin, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1995) 243.
- (121) a) R.W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2847.
- b) A. Kirschfeld, S. Muthusamy, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1995) 2212.
- (122) K. Auclair, Z. Hu, D.M. Little, P.R. Ortiz de Montellano, J.T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6020.
- (123) a) J.K. Kochi, H.E. Mains, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1862.
- b) K.L. Rollick, J.K Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1319.
- (124) J.L. McLain, J. Lee, J.T. Groves, in: B. Meunier (Ed.), *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, London, 2000, 91.
- (125) a) G.B. Shul'pin, J. Gradinaru, Y.N. Kozlov, *Org. Biomol. Chem.*, 1 (2003) 3611.
- b) G. Suss-Fink, L.G. Cuervo, B. Therrien, H. Stoeckli-Evans, G.B. Shul'pin, *Inorg. Chim. Acta*, (2004) 475.
- (126) K. Hamachi, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996) 4979.
- (127) a) G.A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3871.
- b) J.A. Labinger, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 95.
- c) S. Evans, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem Soc. Perkin Trans 2* (2000) 1541.
- (128) P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T.G. Traylor, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 2893.
- (129) K.M. Kadish, C. Araulo-McAdams, B.C. Han, M.M. Franzen, *J. Am. Chem.*

Capítulo 5 – Preparação e atividade catalítica do material [Mn(TPFP)]-APDES

Soc., 112 (1990) 8364.

- (130) M.S.M. Moreira, R.B. Curi, A.D.Q. Ferreira, F.S. Vinhado, Y. Iamamoto,
resultados não publicados.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)