

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo comparativo da oxigenação de hidrocarbonetos com ferroclorinas e ferroporfirinas
como catalisadores em meio homogêneo e heterogeneizados”

Tatiana Stedile Minorin

Dissertação apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
USP, como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo comparativo da oxigenação de hidrocarbonetos com ferroclorinas e ferroporfirinas
como catalisadores em meio homogêneo e heterogeneizados”

Tatiana Stedile Minorin

Orientadora: Yassuko Yamamoto

Dissertação apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
USP, como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Minorin, Tatiana Stedile

Estudo comparativo da oxigenação de hidrocarbonetos com ferroclorinas e ferroporfirinas como catalisadores em meio homogêneo e heterogeneizados. Ribeirão Preto, 2008.

126 p. : il. ; 30cm

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Química

Orientador: Iamamoto, Yassuko.

1. Ferroclorinas. 2. Ferroporfirinas. 3. Catálise. 4. Oxidação. 5. Mecanismos.

*Minha mãe achava estudo
a coisa mais fina do mundo
Não é
A coisa mais fina do mundo
é o sentimento
Aquele dia de noite, o pai fazendo serão
ela falou comigo:
"Coitado, até essa hora no serviço pesado"
Arrumou um pão e café
deixou tacho no fogo com água quente
Não me falou em amor
Essa palavra de luxo.
(Adélia Prado)*

*Que o "Mestre dos Mestres" lhe ensine que nas falhas e
lágrimas se esculpe a sabedoria.*

*Que o "Mestre da Sensibilidade" lhe ensine a contemplar as
coisas mais simples e a navegar nas águas da emoção.*

*Que o "Mestre da Vida" lhe ensine a não ter medo de viver e a
superar todos os momentos mais difíceis da sua história.*

*Que o "Mestre do Amor" lhe ensine que a vida é o maior
espetáculo no teatro da existência.*

*Que o "Mestre Inesquecível" lhe ensine que os fracos julgam e
desistem, enquanto os fortes compreendem e têm esperança.*

*Não somos perfeitos. Decepções, frustrações e perdas sempre
acontecerão.*

*Mas Deus é o artesão do espírito e da alma humana. Não
tenha medo.*

Depois da mais longa noite surgirá o mais belo amanhecer.

(Augusto Cury)

Dedico

À Deus,

Por todas as vezes que me fez forte,

Por todos os dias que se fez presente,

Pela vida que mês deste...

Obrigada!

Àos meus pais Sebastião e Ana Maria

Hoje, procurei entre as palavras, aquela que gostaria que seus corações

ouvissem do meu, e só encontrei uma, simples e sincera: Obrigada!

Obrigada pela minha vida, por todo amor, paciência e incentivo que me

dedicaram durante todos estes anos.

Obrigada por acreditarem em mim e por me darem forças para continuar.

Sem vocês não estaria aqui hoje!

Amo vocês!!!

Ao meu irmão Thiago

“Um irmão pode ser a continuação de nós mesmos, como a nossa mão é a extensão de nosso braço.

Você é isso para mim, uma continuação do meu jeito de ser, de viver e de olhar o mundo.

Acho que conseguimos aprender o que nossos pais nos ensinaram com tanto amor.”

Obrigada por sempre me apoiar e me dar forças!!!

Amo você!!!

Ao meu namorado Felipe

Você é um presente lindo que Deus me deu.

Obrigada Fe por me fazer sorrir principalmente nos dias mais confusos...

Obrigada por estar sempre ao meu lado me dando força e apoio principalmente

para concluir meu trabalho.

Obrigada por fazer minha vida mais feliz!!!

Amo você!!!

Aos meus amigos de perto... e de longe...

Ana Cecília, Ana Paula, Emmanuel, Glasiela, Mariana, Paulo e Romulo – Obrigada pelos anos de alegria, amizade e carinho! É muito bom saber que tenho amigos especiais como vocês!!! Adoro vocês!!!

Christiane, Fernanda, Luciana, Maria Elisa, Priscilla e Simone - Meninas... não sabia que encontraria pessoas tão queridas como vocês. Obrigada pela amizade e pelo carinho que construímos durante estes anos! Vocês sempre estarão no meu coração!

À minha grande amiga Marina que mesmo longe acompanhou todo o meu caminho, sempre me dando apoio e sua palavra amiga! Minha amiga, adoro você!

Aos meus amigos Cleo, Dani, Fátima, Fátima, Lucas, Moema, Pedro, Piero e Roberta... obrigada por fazerem parte da minha vida!!! Vocês são especiais...

Agradecimentos

À Professora Yasuko pela orientação, pelas longas discussões, pelo carinho e pelo apoio nas decisões.

Ao Professor Serra pelas discussões e contribuições no decorrer deste trabalho, além da amizade.

Ao Professor Otaciro (IFSC-USP) pela ajuda na realização e na discussão dos espectros de RPE.

À minha amiga Ana Paula Masson por me ensinar a trabalhar com os porfirinos, pelo carinho e paciência que sempre teve comigo. Obrigada Aninha!!!

À Maria Elisa que me ajudou muito com este trabalho, desde o início com muita paciência. Obrigada pela sua grande amizade Má!

Aos novos e antigos colegas dos Laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras: Aninha, Ana Masson, Anderson, Ariane, Carla, Carlo, Cinara, Cláudio, Chico, Chris (hum... pela sua grande amizade...), Daniel, Edimar (pela grande ajuda com as sílicas), Emmanuel (que desde a graduação estamos juntos, você é um grande amigo), Fábio (pela grande ajuda na iniciação científica), Fer (minha amiga do coração), Jana, Juju, Juliana, Kleber, Livia, Lu (por sempre me dar apoio), Luciano, Loser, Lucas, Maria Elisa (que deixou muita

saudade), Maria Sílvia, Marquinho, PC, Pri (pelo carinho e amizade que construímos), Beca (com sua alegria contagiante), Patrícia, Pitião, Rodrigo, Si (por sempre nos trazer alegria) e Vinícius. Obrigada pessoal!

Ao pessoal da Bioquímica Suprimentos Analíticos por me acolher tão bem e pela compreensão. Obrigada por tudo.

À FAPESP pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, foram estudadas a oxidação do cicloexano e a epoxidação do (Z)-cicloocteno com iodosilbenzeno (PhIO) e H_2O_2 como oxidantes, comparando as s cF9.34842

Abstract

In this work, the cyclohexane oxidation and the (Z)-cyclooctene epoxidation with iodosylbenzene (PhIO) e H_2O_2 as oxidants were studied. A comparison between fluorinated Fe^{III} chlorins and Fe^{III} porphyrins, $[Fe(TFPCMG)]Cl$, $[Fe(TFPCMGCH_3)]Cl_2$, $[Fe(TFPP)]Cl$, $[Fe(TF4TMAPP)](CF_3SO_3)_5$ as catalysts was made either in solution or supported in silica matrices via electrostatic interaction and/or covalent bonds. In the case of (Z)-cyclooctene epoxidation by PhIO, all the studied metallocomplexes achieved high yields for the epoxide production in both homogeneous and heterogeneous systems. The catalytic activity was maintained even after three successive recyclings. On the other hand, when H_2O_2 was used as oxidant the yields were lower. Differently, raised yields of epoxidation were observed when using methanol as solvent due to favored formation of the active intermediate Fe^{III} hydroperoxide. The performance of the heterogeneous systems was significantly lower than that of the catalysts in solution. The best yields were observed with DCE, a viscous solvent that probably raises the shelf life of the solvent cage favoring the biomimetic process. The supported systems were characterized by EPR and UV-Vis spectroscopies. These techniques gave information about the oxidation state and the metal spin, as well as the macrocycle geometry on the solid matrix surface. The catalytic results were explained by the nature of the functional groups that bound the metallocomplex to the silica matrix. In addition, the information obtained by the EPR technique regarding the state of oxidation of iron and the geometry of the supported metallocomplexes gave consistence to the proposed mechanisms in the oxidation processes.

Lista de figuras

Figura 1: Representação da estrutura da porfirina.	2
Figura 2: Representação das estruturas: (A) clorina; B) bacterioclorina; (C) isobacterioclorina. [Bonnet (2000) e Vicente (2000)]	3
Figura 3: Esquema de deslocalização de elétrons nas porfirinas (A) e metaloporfirinas (B). [Vicente (2000)]	4
Figura 4: Representação das duas formas tautoméricas trans das clorinas. [Vicente (2000)]	4
Figura 5: Espectro de absorção de porfirinas, clorinas e bacterioclorinas. [Bonnet (2000)].....	6
Figura 6: Estruturas esquemáticas: (A) porfirina, onde α , β , γ , δ são as posições meso do anel; (B) metaloporfirina, onde M= metal, R1, R2, R3, R4 são substituintes nas posições meso e L ₁ e L ₂ são os ligantes axiais.	7
Figura 7: Fe ^{III} protoporfirina IX (Grupo Prostético Heme).....	8
Figura 8: Ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 [Groves (1986) e (1995) e Vinhado (2005)].	9
Figura 9: Mecanismo de recombinação de oxigênio proposto para oxifuncionalização de alcanos pelo citocromo P-450. [Groves (1976) e (1995)]	10
Figura 10: Diferentes espécies reativas no processo de oxidação de hidrocarbonetos. [Rebelo (2005)].....	12
Figura 11: Esquema de comparação do histórico do desenvolvimento do nosso conhecimento da química do P450 e do uso dos modelos metaloporfirínicos. [adaptação Mansuy (2007)]	13
Figura 12: Estruturas da metaloclorinas e das metaloporfirinas: A) [Fe(TPFCMG)] ⁺ , Fe(clo)-1; B) [Fe(TPFCMGCH3)] ²⁺ , Fe(clor)-2; C) [Fe(TFPP)] ⁺ , Fe(por)-1 e D) [Fe(TF4MAPP)] ⁵⁺ , Fe(por)-2.	18
Figura 13: Reação de substituição nucleofílica aromática.....	24

Figura 14: Representação esquemática da reação de funcionalização da AMPS. [Clark (1997)].....	27
Figura 15: Reação de metilação da H ₂ TPFCMG.	37
Figura 16: Espectro UV-Vis da H ₂ TPFCMG, clo-1 e [Fe(TPFCMG)] ⁺ , Fe(clo)-1 em DCM após tratamento com vapor de HCl.....	39
Figura 17: Espectro UV-Vis da H ₂ TFPP, (por)-1 e [Fe(TFPP)] ⁺ , Fe(por)-1 em DCM após tratamento com vapor de HCl.....	41
Figura 18: Espectro UV-Vis da H ₂ TPFCMGCH ₃ , (clo)-2 e [Fe(TPFCMGCH ₃)] ²⁺ , Fe(clo)-2 em DCM após tratamento com vapor de HCl.....	43
Figura 19: Representação do espectro UV-Vis da clo-1 em DCM.....	44
Figura 20: Representação do espectro UV-Vis da por-1 em DCM.....	45
Figura 21: Espectros na região infravermelho da AMPS, do intermediário e da sílica modificada SiCOOH, respectivamente.	48
Figura 22: Ampliação dos espectros de IV das modificações da AMPS.	49
Figura 23: Espectros de Raman para SiCOOH e AMPS.....	50
Figura 24: Ligação covalente da Fe(clo) não iônica ao suporte AMPS.....	51
Figura 25: Fe(clo) catiônica imobilizada no suporte aniônico, SiCOO ⁻	52
Figura 26: Espectro de absorção no UV-Vis suspensão em CCl ₄ de (A) Fe(clo)-1 AMPS; (B) Fe(por)-1 AMPS; (C) Fe(clo)-2 SiCOO; (D) Fe(por)-2 SiCOO.	55
Figura 27: Espectro de RPE para: (A) Fe(por)-1 em solução de DCE; (B) Fe(clo)-1 em solução de DCE; (C) Fe(clo)-2 em solução de ACN, g _{per} = g perpendicular e g _{par} = g paralelo.	56
Figura 28: Espectro de RPE da: (A) Fe(clo)-1 AMPS; (B) Fe(por)-1 AMPS; (C) Fe(clo)-2 SiCOO; (D) Fe(por)-2 SiCOO.....	57
Figura 29: Esquema das sílicas funcionalizadas utilizadas.	58
Figura 30: Expansão da região região apresentada na <i>Figura 29</i> , sendo: (C) Fe(clo)-2 SiCOO; (D) Fe(por)-2 SiCOO e (C - D) Fe(clo)-2 SiCOO - Fe(por)-2 SiCOO.....	59

Figura 31: Espectro experimental e simulação computacional da amostra Fe(por)-2 SiCOO.....	60
Figura 32: Reação de epoxidação do (Z) – cicloocteno com PhIO.	61
Figura 33: Mecanismo concertado.	61
Figura 34: Oxidação do (Z)-cicloocteno com H ₂ O ₂ sob condição de conversão catalisada pelos Fe(complexos) em solução.....	68
Figura 35: Reação de oxidação do cicloexano catalisada por FeP.....	69
Figura 36: Gráficos de acompanhamento da estabilidade dos catalisadores Fe(clo)-1 e Fe(por)1. (A) Fe(por)-1/PhIO, (B) Fe(por)-1/H ₂ O ₂ , (C) Fe(clo)-1/PhIO, (D) Fe(clo)-1/H ₂ O ₂	75
Figura 37: Passagem da FeP da forma monomérica para a forma dimérica.	94
Figura 38: Espectro UV-Vis da (FeTFPP)Cl (esquerda) e da (FeTFPP) ₂ O (direita).	97
Figura 39: Acompanhamento por UV-Vis na formação do sol-gel, partindo da (FeTFPP)Cl - APTES, monômero precursor, FePS-A.....	99
Figura 40: Acompanhamento por UV-Vis na formação do sol-gel, partindo da (FeTFPP)Cl - APDES, monômero precursor, FePS-B.....	99
Figura 41: Acompanhamento por UV-Vis na formação do sol-gel, partindo da (FeTFPP) ₂ O - APTES, monômero precursor, FePS-C.....	100
Figura 42: Acompanhamento por UV-Vis na formação do sol-gel, partindo da (FeTFPP) ₂ O - APDES, monômero precursor, FePS-D.	100
Figura 43: Espectro da região XAS para os modelos dímero e monômero respectivamente.	101
Figura 44: Espectro da região EXAFS para os materiais monômero-APDES e monômero-APTES.	101
Figura 45: Espectro da região EXAFS para os materiais dímero-APDES e dímero-APTES.	102
Figura 46: Espectro da região XAS para os modelos dímero e monômero respectivamente.	102

Figura 47: Espectro da região EXAFS para os modelos dímero/monômero e dos modelos com os matérias. 103

Lista de tabelas

Tabela 1: Procedência dos reagentes utilizados.....	20
Tabela 2: Classificação das frações.....	38
Tabela 3: Valores médios de Rf das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente Hexano : ACT (2 : 1)	39
Tabela 4: Valores médios de Rf das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente Hexano : ACT (2 : 1)	40
Tabela 5: Classificação das frações.....	41
Tabela 6: Classificação das frações.....	42
Tabela 7: Valores médios de Rf das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente DCM : EtOH (5 %).....	42
Tabela 8: Coeficientes de absorvidade molar (ϵ) nos máximo de absorção dos Fe(complexos)	46
Tabela 9: Coeficientes de absorvidade molar (ϵ) nos máximos de absorção em DCM.....	47
Tabela 10: Quantidade de Fe(complexos) imobilizados nos suportes sólidos	53
Tabela 11: Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO e H ₂ O ₂ catalisada pelos Fe(complexos).....	62
Tabela 12: Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO e H ₂ O ₂ catalisada pelos Fe(complexos) em diferentes solventes.....	65
Tabela 13: Oxidação do cicloexano com PhIO e H ₂ O ₂ catalisada pelos Fe(complexos).	70
Tabela 15: Recuperação dos catalisadores após reação utilizando (Z)-cicloocteno como substrato e PhIO e H ₂ O ₂ como oxidantes	76
Tabela 16: Estudos de reciclagem dos catalisadores Fe(clo)-1-AMPS, Fe(por)-1-AMPS, Fe(clo)-2-SiCOO e Fe(por)-2-SiCOO na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO.	77
Tabela 18: Condições utilizadas para obtenção das FePS.....	94

Lista de abreviaturas

ACT	Acetona
ACN	Acetonitrila
AMPS	Aminopropilsílica
APDES	3-aminopropildietoximetil-silano
CH	Cicloexano
CCD	Cromatografia em camada delgada
C-ol	Cicloexanol
C-ona	Cicloexanona
C-óxido	Ciclooctanóxido
DCM	Diclorometano
DCE	Dicloroetano
DMF	N,N"- dimetilformamida
IV	Espectroscopia de absorção na região infravermelho
UV – Vis	Espectroscopia de absorção na região ultra-violeta e visível
EtOH	Etanol
Fe(clo)	Ferroclorina
[Fe(TPFCMG)]Cl Fe(clo)-1	ou meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β- metilglicina ferro(III)
[Fe(TPFCMGCH ₃)]Cl Fe(clo)-2	ou Meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-di-β-metilglicina ferro (III)
Fe(por)	Ferroporfirina
[Fe(TFPP)]Cl ou Fe(por)-1	5, 10, 15, 20 - tetra(pentafluorofenil)porfirinato ferro(III)

[Fe(TF4TMAPP)](CF ₃ SO ₃) ₅ ou Fé(por)-2	5, 10, 15, 20 - tetrakis(2, 3, 5, 6 - tetrafluoro- 4 - trimetilamôniofenil)porfirinato ferro(III)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ P	Porfirina base livre
H ₂ TFPP	5, 10, 15, 20 – tetra(pentafluorofenil)porfirina
H ₂ TPFCMG	meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β- metilglicina
H ₂ TPFCMGCH ₃	Meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-di-β-metilglicina
¹ H RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
MeOH	Metanol
4-phIm	4-fenil-imidazol

Índice

I) Introdução.....	1
I. 1. Aspectos Gerais	1
I. 2. Porfirinas e Clorinas	2
I. 3. Espectro de absorção de porfirinas e clorinas	5
I. 4. Citocromo P-450: ciclo catalítico e espécies intermediárias ativas	7
I. 5. Breve histórico do citocromo P450 e desenvolvimento dos modelos metaloporfirínicos [Mansuy (2007)].....	12
I. 6. Metaloporfirinas e Metaloclorinas – Como modelos do citocromo P450	14
I. 7. Metaloporfirinas e Metaloclorinas suportadas em matrizes sólidas ..	16
II) Objetivos	17
III) Parte Experimental.....	20
III.1. Reagentes e solventes utilizados.....	20
III.2. Equipamentos utilizados	22
III.3. Metodologias	23
III.3.1. Metilação da clorina meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β-metilglicina, H ₂ TPFCMG.....	23
III.3.2. Inserção de ferro nas clorinas H ₂ TPFCMG (clo-1) e H ₂ TPFCMGCH ₃ (clo-2) e na porfirina H ₂ TFPP (por-1)	23
III.3.3. Síntese do iodosilbenzeno	25
III.3.3.a Determinação da % de pureza do iodosilbenzeno com tiosulfato de sódio:	25
III.3.4. Funcionalização da aminopropilsilica (AMPS) com isoftalaldeído e ácido 4-aminobenzóico	26
III.3.5. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1, em AMPS	27
III.3.6. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-2 e Fe(por)-2, no suporte sólido SiCOOH	28
III.3.7. Cálculo dos coeficientes de absorvidade molar dos Fe(complexos).....	28
III.3.8. Determinação da extensão de imobilização dos complexos nos suportes sólidos.....	29
III.3.9. Espectro eletrônico dos Fe(complexos) imobilizados nos suportes SiCOOH e AMPS	30
III.3.10. Padronização interna do método para a análise dos produtos da reação de oxidação do cicloexano e (Z)-cicloocteno por cromatografia a gás	30
III.3.11. Determinação dos produtos de oxidação do (Z) – cicloocteno	31

III.3.12. Determinação dos produtos de oxidação do cicloexano	31
III.3.13. Procedimento para a oxidação do (Z) – cicloocteno e cicloexano com PhIO e H ₂ O ₂ em diferentes solventes	32
III.3.14. Procedimento para experimento de epoxidação do (Z)-cicloocteno com H ₂ O ₂ sob condição de conversão em diferentes solventes	33
III.3.15. Procedimento para a verificação da estabilidade dos catalisadores, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1, utilizando PhIO e H ₂ O ₂ como oxidantes.....	34
III.3.16. Experimentos de reciclagem dos catalisadores suportados na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO	34
III.3.17. Verificação do teor do PhIO e do H ₂ O ₂ utilizado nas reações de catálise.....	35
V.3.17.a. Teor do H ₂ O ₂	35
V.3.17.b. Pureza do PhIO	35
IV. Resultados e Discussão.....	36
IV.1. Metilação da clorina meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β-metilglicina, H ₂ TPFCMG	36
IV.2. Inserção de ferro na clorina H ₂ TPFCMGCH ₃	37
IV.2.1. Purificação da [Fe(TPFCMG)] ⁺ por cromatografia de adsorção em coluna	38
IV.2.2. Purificação da [Fe(TFPP)] ⁺	40
IV.2.3. Purificação da [Fe(TPFCMGCH ₃)] ²⁺ por cromatografia de adsorção em coluna	41
IV.3. Caracterização das clorinas e ferroclorinas por espectroscopia UV-Vis	43
V.4. Caracterização da sílica funcionalizada, SiCOOH.....	47
IV.4.1. Caracterização por espectroscopia de absorção na região infravermelho (IV)	47
IV.4.2. Caracterização por espectroscopia Ramam	49
IV.5. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1 em AMPS.....	50
IV.6. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-2 e Fe(por)-2 no suporte sólido SiCOOH	51
IV.7. Determinação da extensão de imobilização dos complexos nos suportes sólidos.....	52
IV.8. Caracterização dos catalisadores suportados por espectroscopia de absorção no UV-Vis	54
IV.9. Caracterização dos catalisadores suportados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	55
IV.9. Oxidação do (Z)- cicloocteno com PhIO e H ₂ O ₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio homogêneo em diferentes solventes	60

IV.10. Oxidação do (Z)- cicloocteno com PhIO e H ₂ O ₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio heterogeneizados em diferentes solventes	64
IV.11. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H ₂ O ₂ sob condição de conversão usando como catalisadores Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) em solução	67
IV.12 Oxidação do cicloexano com PhIO e H ₂ O ₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio homogêneo em diferentes solventes	68
IV.13. Oxidação do cicloexano com PhIO e H ₂ O ₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio heterogeneizado	72
IV.14. Estabilidade dos catalisadores, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1, utilizando PhIO e H ₂ O ₂ como oxidantes.....	75
IV.15. Experimentos de reciclagem dos catalisadores suportados na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO	76
III) Considerações Finais	78
IV) Referências bibliográficas.....	80
V) Anexos.....	88
V.1. Processo Sol – Gel – Introdução [Brinker (1990)]	88
V.2. Parte experimental	93
V.2.1. Equipamentos utilizados.....	93
V.2.1. Metodologias	93
V.2.1.a. Obtenção do dímero (FeTFPP) ₂ O a partir do monômero (FeTFPP)Cl	93
V.2.1.b. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel	94
VIII.2.1.c. Caracterização inicial dos materiais FePS por XAS	95
V.3. Resultados e discussão	97
V.3.1. Obtenção do dímero (FeTFPP) ₂ O a partir do monômero (FeTFPP)Cl	97
V.3.2. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel	98
V.3.3. Caracterização inicial dos materiais FePS por XAS.....	101
V.4. Referencias bibliográficas.....	103

I) INTRODUÇÃO

I. 1. Aspectos Gerais

As oxidações catalíticas de hidrocarbonetos provenientes do petróleo bruto (alcanos, alcenos e aromáticos) com oxigênio molecular, formam a base para manufatura de uma variedade de matérias primas de grande demanda na indústria. **[Shilov (1997) e (2001)]** Muitos destes processos utilizam catalisadores metálicos para promover tanto a velocidade da reação como a seletividade no que diz respeito aos produtos de oxidação. **[Sheldon (1998)]** Demandas ambientais cada vez maiores estão estimulando o desenvolvimento de oxidações catalíticas na manufatura de compostos para a química fina.

Atualmente têm-se substituído processos tradicionais que geram grandes quantidades de resíduos tóxicos, por alternativas catalíticas limpas, utilizando dióxigênio, peróxido de hidrogênio ou outros oxidantes que sejam facilmente acessíveis e ambientalmente seguros. **[Groves (2000)]**

Muitos processos fundamentais *in vivo* possuem passos que envolvem reações de oxidação mediadas por enzimas redox (oxido-redutases). Estas conversões ocorrem à temperatura ambiente, pressão atmosférica sendo geralmente, quimio, regio e enantioseletivas. O aproveitamento deste potencial catalítico das enzimas para síntese industrial é um dos maiores desafios para a química moderna. Para isso, temos duas possibilidades de aproveitamento: i) conversões biocatalíticas, que fazem uso das enzimas isoladas ou partem de células microbianas em meios de cultura; e ii) transformações de caráter biomimético, que consistem na síntese de sistemas químicos capazes de reproduzir a atividade catalítica de enzimas. **[Meunier (2004) e Mansuy (2007)]**

I. 2. Porfirinas e Clorinas

As porfirinas compreendem uma classe de macromoléculas de geometria quadrado planar, possuindo 22 elétrons π conjugados, os quais 18 são incorporados na delocalização de acordo com a regra de Huckel para aromaticidade, $[4n + 2]$ onde $n = 4$, formando assim um sistema altamente conjugado (*Figura 1*). As porfirinas diferem pelo tipo de arranjo das cadeias ligadas aos anéis pirrólicos e nas posições metínicas. [Mansuy (1994), Sheldon (1994) e Kadish (2000)] As porfirinas podem sofrer uma ou duas adições periféricas formando clorinas, bacterioclorinas ou isobacterioclorinas, sem que ocorra a perda da aromaticidade do macrociclo. [Vicente (2000)]

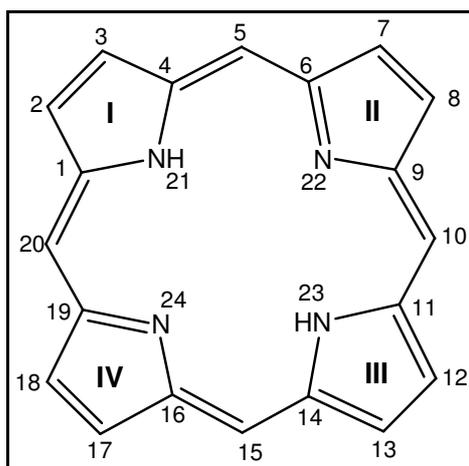


Figura 1: Representação da estrutura da porfirina.

As clorinas e bacterioclorinas são β -dihidroporfirinas e β -tetrahidroporfirinas, respectivamente. Há somente um tipo de clorina e dois tipos de β -tetrahidroporfirinas (em um tipo ocorre a redução em anéis pirrólicos adjacentes, isobacterioclorina, e no outro tipo a redução acontece em anéis opostos, bacterioclorina) (*Figura 2*). Todas essas hidroporfirinas podem ser desidrogenadas, levando à forma mais estável, porfirina. Essa reação ocorre lentamente em solução por auto-oxidação, mas é

rápida e quantitativa na presença de um oxidante, como por exemplo, a DDQ.

[Bonnet (2000)]

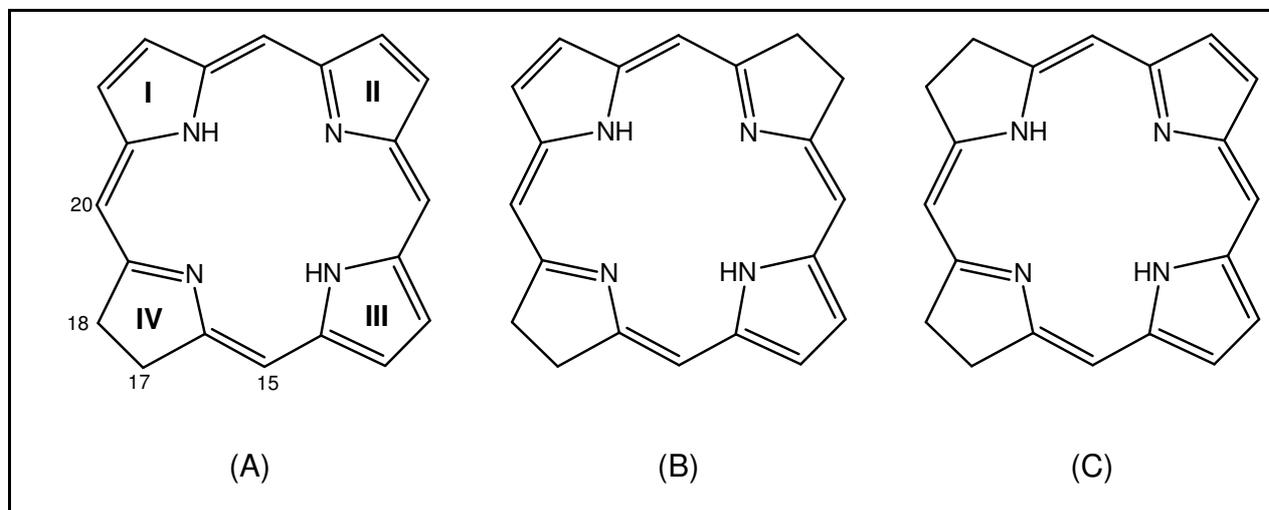


Figura 2: Representação das estruturas: (A) clorina; (B) bacterioclorina; (C) isobacterioclorina. [Bonnet (2000) e Vicente (2000)]

Assim como as porfirinas as clorinas podem sofrer substituições eletrofílicas aromáticas nas posições β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) e nas 4 posições meso (5, 10, 15 e 20), como apresentada na *figura 2A*.

Estudos teóricos, cristalográficos (raios- X) e de ressonância magnética nuclear (RMN) demonstram que os *trans* NH-tautômeros são os mais favorecidos termodinamicamente para porfirinas simetricamente substituídas em relação aos tautômeros *cis*. Como resultado destes estudos verifica-se que a distribuição preferencial dos 18 elétrons π delocalizados nas porfirinas base livres seguem o esquema apresentado na *figura 3A*; e nas metaloporfirinas ou porfirinas dicátion conforme o esquema apresentado na *figura 3B*.

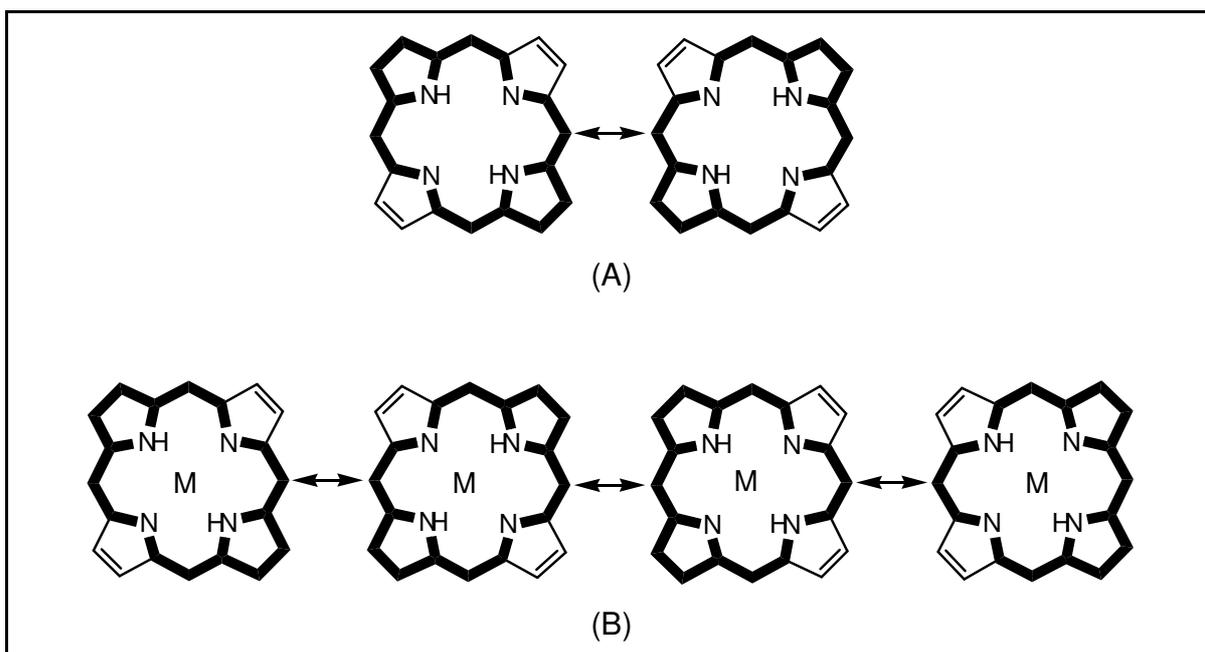


Figura 3: Esquema de deslocalização de elétrons nas porfirinas (A) e metaloporfirinas (B). [Vicente (2000)]

Para as clorinas base livres os tautômeros *trans* mais estáveis parecem ser aqueles nos quais os nitrogênios (N) do grupo imina estão na subunidade pirrólica reduzida (IV) e no anel oposto (II). Embora tenham sido observadas experimentalmente, as duas formas *trans* (Figura 4 A e B) estudos cristalográficos (raios X), RMN e estudos de química teórica sugerem que a forma apresentada na figura 4A é a predominante.

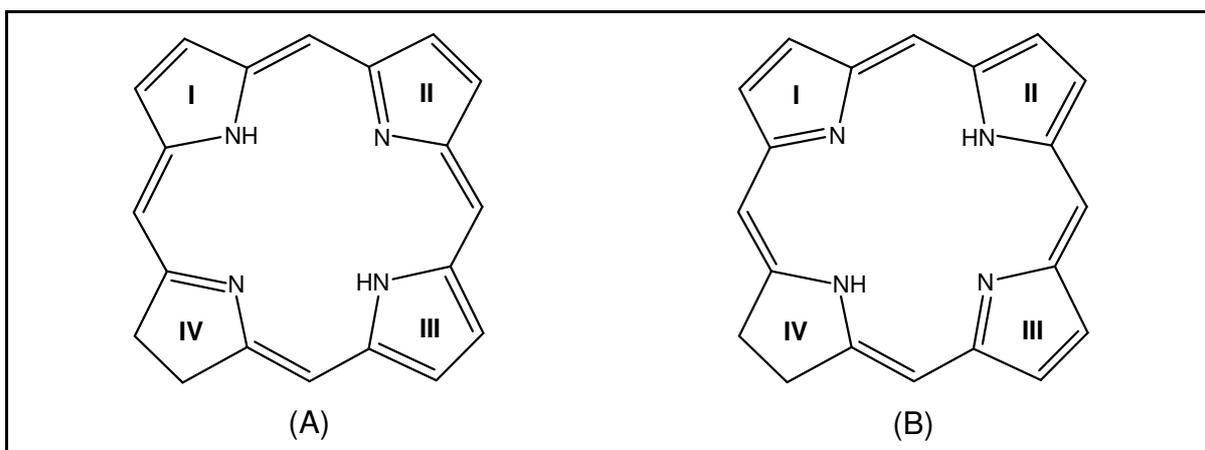


Figura 4: Representação das duas formas tautoméricas *trans* das clorinas. [Vicente (2000)]

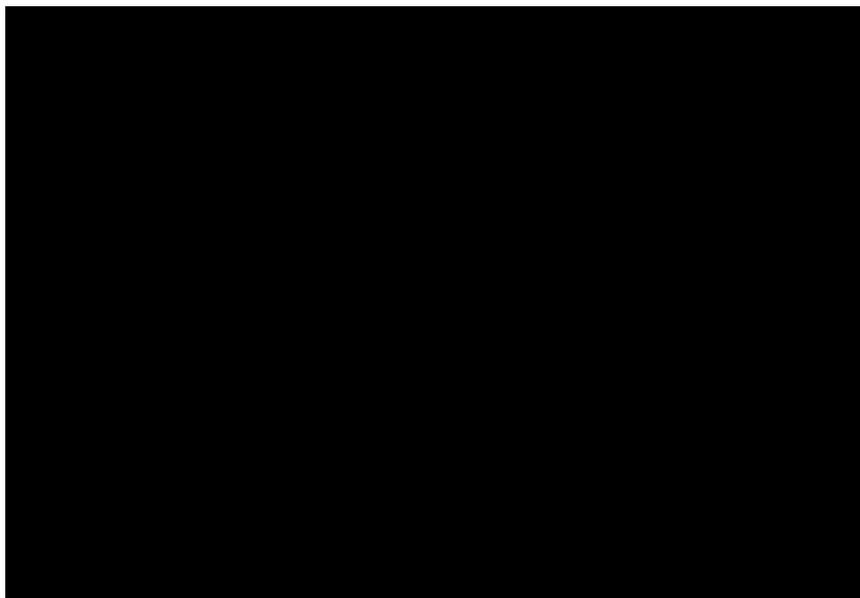


Figura 5: Espectro de absorção de porfirinas, clorinas e bacterioclorinas. **[Bonnet (2000)]**

A redução de uma ou mais dessas duplas ligações conjugadas, leva a obtenção das clorinas e bacterioclorinas, mantendo muito de sua aromaticidade. Há um aumento no coeficiente de extinção molar da banda de menor energia (650 nm) (*Figura 5*) de aproximadamente 5000 nas porfirinas para 45.000 e 75.000 $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nas clorinas e bacterioclorinas respectivamente (*Figura 5*). **[Gouterman (1978)]** As porfirinas e compostos análogos possuem a capacidade de se ligar a um íon metálico através da coordenação desse íon aos quatro átomos de nitrogênio centrais (*Figura 6b*).

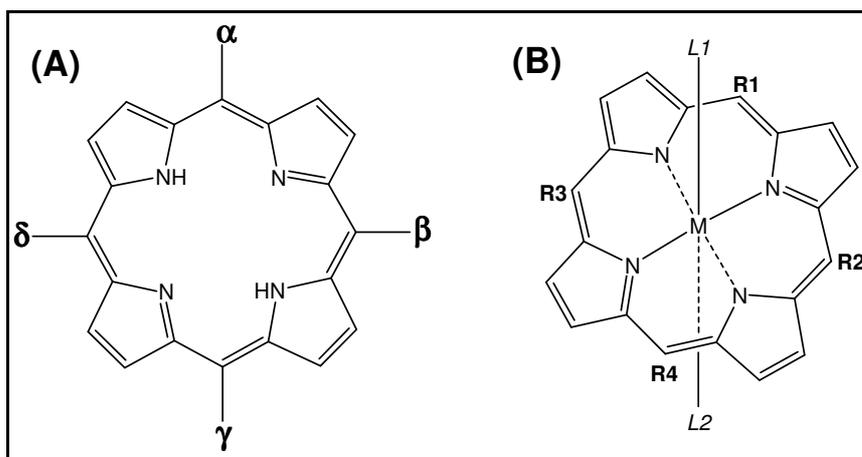


Figura 6: Estruturas esquemáticas: (A) porfirina, onde α , β , γ , δ são as posições meso do anel; (B) metaloporfirina, onde M= metal, R1, R2, R3, R4 são substituintes nas posições meso e L₁ e L₂ são os ligantes axiais.

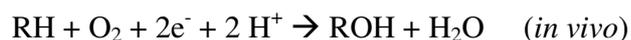
Recentemente Cavaleiro *et al.* têm sintetizado clorinas e bacterioclorinas a partir de porfirinas pentafluorossustituídas. As clorinas fluorossustituídas apresentam particular interesse como precursoras de catalisadores por apresentarem grupos eletronegativos que além de conferirem maior estabilidade melhoram a eficiência dos mesmos. [Cavaleiro (1997), (2000) e (2002)]

I. 4. Citocromo P-450: ciclo catalítico e espécies intermediárias ativas

Uma crescente área de estudos é a que utiliza metaloporfirinas e recentemente metaloclorinas sintéticas, capazes de atuar como sistemas miméticos das enzimas monooxigenases dependentes do citocromo P-450. [Vinhado (2005)]

Enzimas da família do citocromo P-450 estão amplamente distribuídas na natureza; são encontradas em bactérias, plantas e mamíferos. [Newcomb (2000a)] Estas enzimas atuam em diversas funções biológicas, sendo que os principais processos mediados por esta classe são: o catabolismo xenobiótico, a biosíntese de esteróides. [Poulos (2000)]

Dentre as reações catalisadas pelo citocromo P-450, as principais são epoxidações, *N*-, *S*-, *O*-desalquilações, *N*-oxidações, sulfoxidações, desalogações e hidroxilações. *In vivo*, o citocromo P-450 catalisa a transferência de um átomo de oxigênio molecular para o substrato e o segundo átomo de oxigênio é reduzido à água por equivalentes redutores fornecidos por NADPH ou NADPH. **[Poulos (2000)]**



O sítio ativo do P-450 é relativamente simples, com uma ferroprotoporfirina IX (*Figura 7*) dentro de um ambiente protéico hidrofóbico. O quinto sítio ativo de ligação do íon Fe^{III} central possui um enxofre de um resíduo de cisteína, e o sexto sítio de coordenação é aberto para a ligação e posterior ativação do oxigênio molecular. **[Montellano (1995)]**

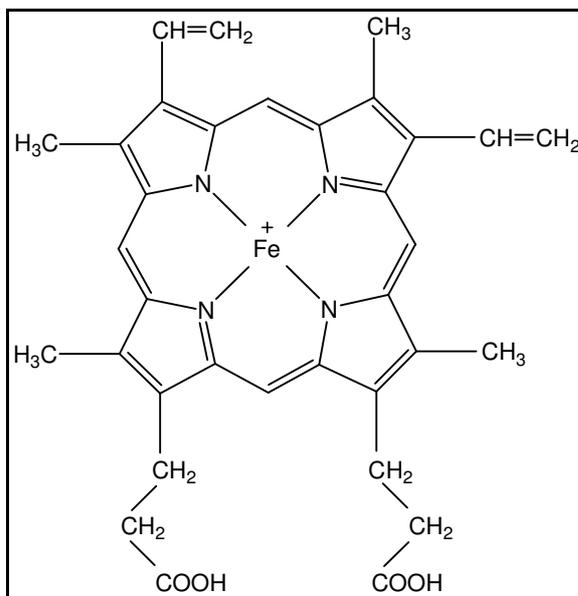


Figura 7: Fe^{III}protoporfirina IX (Grupo Prostético Heme)

O ciclo catalítico do citocromo P-450 representado na **Figura 5** pode ser descrito através das seguintes etapas:

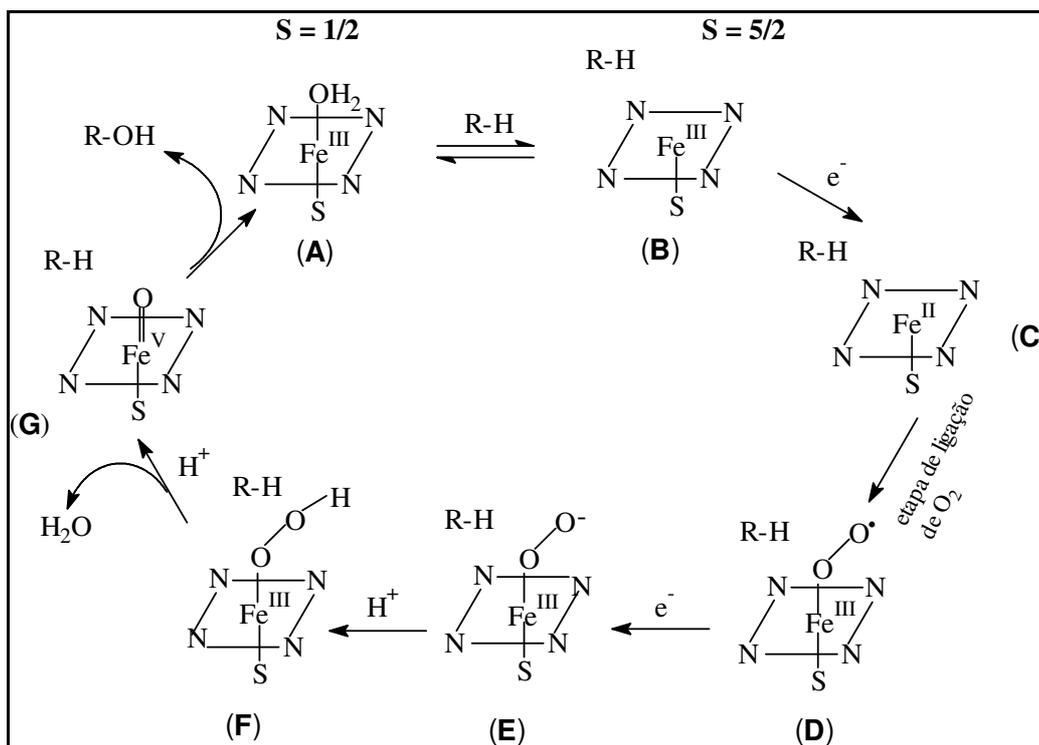


Figura 8: Ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 [Groves (1986) e (1995) e Vinhado (2005)].

- i) Ligação do substrato à enzima no seu estado inicial, que geralmente converte o estado inicial Fe^{III} porfirina baixo spin (Figura 8 A) a Fe^{III} porfirina alto spin (Figura 8 B);
- ii) Redução da espécie Fe^{III} porfirina (Figura 8 B) a Fe^{II} porfirina (Figura 8 C);
- iii) Ligação do oxigênio molecular a Fe^{II} porfirina (Figura 8 C) levando à formação do intermediário $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}-\text{O}^{\bullet})\text{Por}$ (Figura 8 D);
- iv) Transferência de um segundo elétron que resulta na formação do intermediário superóxido $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}-\text{O}^{-})\text{Por}$ (Figura 8 E);
- v) Intermediário superóxido (Figura 8 E) é protonado levando a Fe^{III} -porfirina-hidroperóxido $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}-\text{OH})\text{Por}$ (Figura 8 F);

vi) Entrada de um novo H^+ , protonando o oxigênio distal, liberando água, num processo de clivagem heterolítica da espécie **F** (Figura 8) formando o intermediário ativo $Fe^V(O)Por^+$ (Figura 8 G), que corresponde à espécie ativa clássica oxo-ferril porfirina π cátion, $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$ também conhecida como o composto I da peroxidase de raiz forte (HRP – *horseradish peroxidase*);

vii) Este intermediário complexo-oxo, $[Fe^V(O)(por)]^+$ (Figura 8 G), transfere o oxigênio para o substrato liberando os produtos oxigenados da enzima.

Portanto, o mecanismo geralmente aceito para hidroxilação de hidrocarbonetos saturados é conhecido como o de recombinação de oxigênio “*Oxygen Rebound*”. A espécie oxidante ativa é um complexo contendo dois equivalentes eletrônicos acima do estado de oxidação inicial da enzima, $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$ ou o análogo eletrônico $Fe^V(O)Por^+$. [Groves (1995)]

Foi demonstrado que o P-450 com doadores de oxigênio como iodosilbenzeno [Groves (1979)], hipoclorito [Meunier (1984) e Gunter (1991)], peróxido de hidrogênio [Battioni (1988)], entre outros transferiam o oxigênio para a Fe^{III} porfirina gerando diretamente a espécie ativa $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$, fato este descrito como o *desvio do peróxido* ou ciclo catalítico curto, cujo mecanismo mais aceito é o do processo de recombinação de oxigênio. [Groves (1995)] Neste mecanismo a espécie ativa $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$ abstrai hidrogênio do substrato em uma gaiola (“*cage*”), transferindo rapidamente o $-OH$ para o substrato, promovendo a hidroxilação.

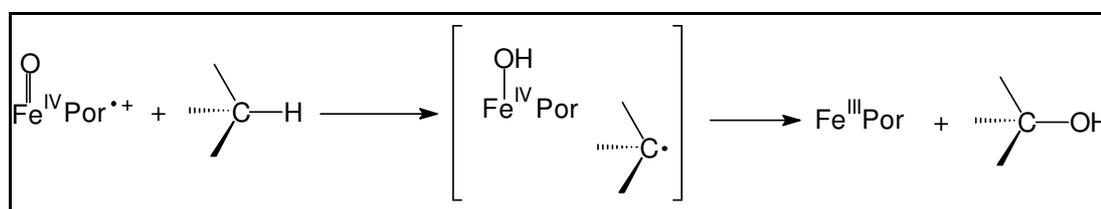


Figura 9: Mecanismo de recombinação de oxigênio proposto para oxifuncionalização de alcanos pelo citocromo P-450. [Groves (1976) e (1995)]

Estudos mais recentes, usando modelos químicos baseados em Fe^{III} e Mn^{III} porfirinas associados a diversos doadores de oxigênio reforçam estas

proposições de que há diferentes espécies ativas responsáveis pela oxigenação dos substratos catalisadas pelas enzimas do citocromo P450. Newcomb *et al.* tem proposto a participação de um outro intermediário ativo, o Fe^{III}hidroperóxido (espécie *F*, Figura 8) como espécie oxidante ativa em adição ao oxidante ativo. **[Newcomb (2004)]** A espécie oxidante ativa varia de acordo com a natureza e concentração do substrato e meio de reação. **[Nam (2000a) e Collman (2000)]**

Resultados relatados na literatura levam a um estudo sistemático de Fe^{III} e Mn^{III}porfirinas com substituintes eletronegativos como catalisadores, para as reações de epoxidação com substratos estruturalmente diferentes. **[Rebello (2005)]** Alguns destes estudos concluem que solventes próticos, como metanol, podem promover oxidações mais eficientes quando se usa Fe(por) como catalisador e H₂O₂ como oxidante. A atividade é atribuída à formação das espécies hidroperóxido [(II), Figura 10] como conseqüência da adição de H₂O₂ ao estado inicial da metaloporfirina [(I), Figura 10]. As espécies hidroperóxido podem transferir oxigênio ao substrato ou podem envolver a formação das espécies metal-oxo de alta valência, que no caso das Fe(por) corresponderia à Fe^{IV}(O)Por^{*+} já mencionada anteriormente no processo de recombinação de oxigênio para o citocromo P450 [(III), Figura 10]. Nas condições de reação, os grupos sacadores de elétrons característicos do anel porfirínico e a eletronegatividade do metal (1,83 para o Fe e 1,55 para o Mn) determinam a formação preferencial das espécies (II) ou (III) como intermediários oxidantes e sua atividade inerente. **[Rebello (2003), (2004) e (2005)]**

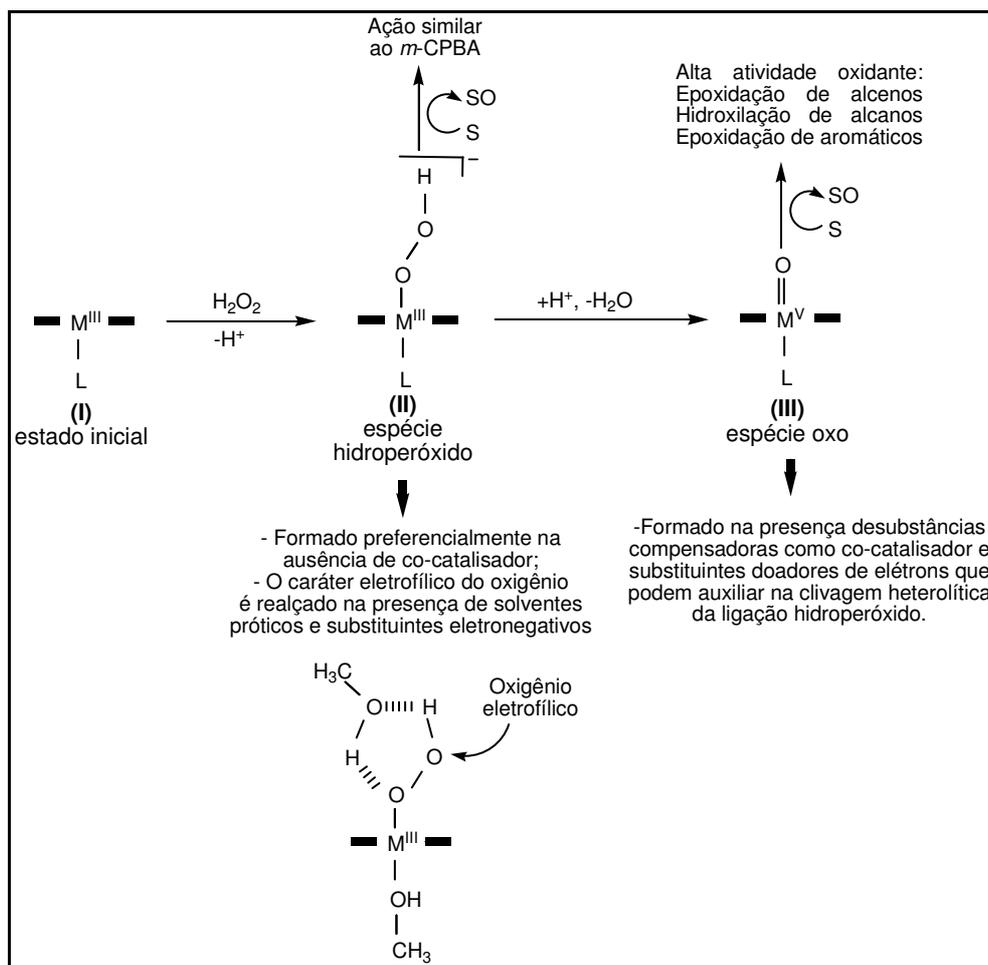


Figura 10: Diferentes espécies reativas no processo de oxidação de hidrocarbonetos. [Rebello (2005)]

I. 5. Breve histórico do citocromo P450 e desenvolvimento dos modelos metaloporfirínicos [Mansuy (2007)]

Em uma revisão recente Mansuy relata o histórico do citocromo P450 e desenvolvimento dos modelos metaloporfirínicos. Destaca que uma imensa quantidade de estudos têm sido desenvolvidos durante estes últimos trinta anos com modelos químicos baseados em metaloporfirinas levando à diversas contribuições importantes nos processos oxidativos relacionados ao citocromo P450. Neste contexto apresenta um esquema ilustrativo comparando o histórico do

desenvolvimento do nosso conhecimento da química do P450 e do uso dos modelos metaloporfirínicos, conforme a *Figura 11*.

Figura 11: Esquema de comparação do histórico do desenvolvimento do nosso conhecimento da química do P450 e do uso dos modelos metaloporfirínicos. **[adaptação Mansuy (2007)]**

Mansuy destaca que historicamente temos quatro contribuições principais do P450 e metaloporfirinas;

1° - período: 1975 -1980 → Síntese dos modelos estruturais dos quatro intermediários do ciclo catalítico do P450 (*Figura 8, D, E, F e G*), que confirmam a

problemas dos efeitos da inibição do P450 pela paroxetina, consequência de uma interação P-450-carbeno. **[Bertelsen (2003)]**

3° - Preparação de diversos complexos reativos ferro-peroxo, -hidroperoxo e oxo-peroxo que correspondem a intermediários transientes do ciclo catalítico do P450. Os estudos destes modelos complexos têm gerado importantes dados para a compreensão da estrutura eletrônica e reatividade dos correspondentes intermediários instáveis do P450. Estes dados também foram cruciais para entender a estrutura e a reatividade dos complexos correspondentes de muitas outras hemoproteínas que envolvem a ligação de dioxigênio e/ou ativação em diferentes reações oxidativas. Além disso, estes complexos foram importantes para o entendimento da natureza de complexos correspondentes oxo e peroxo envolvidos no ciclo catalíticos de ferro-oxigenases não-heme.

4° - Desenvolvimento de uma grande variedade de catalisadores seletivos para oxidações. Sistemas seletivos para a transferência de oxigênio tem sido e será fonte de inspiração para modelos semelhantes de catalisadores metálicos não-porfirínicos.

I. 6. Metaloporfirinas e Metaloclorinas – Como modelos do citocromo P450

As metaloporfirinas sintéticas, principalmente com Fe^{III} e Mn^{III} como íon metálico, têm sido desenvolvidas como modelos de heme-enzimas (peroxidases, catalases e citocromo P-450) para reações de hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, e têm sido usadas também na oxidação de drogas **[Iamamoto (2004) e (2005)]** e clivagem de DNA **[Meunier (1995)]**.

A introdução de substituintes aceptores de elétrons nas posições *mesoaril* e β -pirrólicas da porfirina tem sido uma estratégia promissora para obtenção de catalisadores mais eficientes e robustos para reações de oxidação. Relatos da literatura descrevem que metaloporfirinas contendo grupos pentafluorofenil nas posições *mesoaril* além de conferir estabilidade ao catalisador, são eficientes na promoção de reações de oxifuncionalização de hidrocarbonetos, já que os átomos de

flúor presentes deslocam o potencial redox do metal, e assim confere ao intermediário da reação um caráter mais eletrofílico, e conseqüentemente, mais reativo principalmente em reações de oxidação de substratos mais inertes, como, por exemplo, alcanos. **[Meunier (1992), Mansuy (1987) e Dolphin (1997)]**

Resultados muito interessantes e distintos, com os respectivos complexos de $Mn^{III}Clor$ e $Mn^{III}Por$ fluorossustituídas, foram verificados recentemente em um trabalho do grupo (Doutorado de Maria Elisa F. Gandini) em colaboração com o grupo do Professor Cavaleiro da Universidade de Aveiro (Portugal). **[Vinhado (2005)]**

Foram constatados nestes estudos que a oxidação do cicloexano intermediada por $Mn^{III}Clor/PhIO$ e $MnPor$ na presença de oxidantes como $PhIO$ e H_2O_2 ocorre de maneira pouco seletiva formando cicloexanol/cicloexanona, evidenciando que está operando nesse caso, o mecanismo de recombinação de oxigênio (Figura 4), o qual requer uma espécie $Mn^V=O$ para abstrair um átomo de hidrogênio para gerar radical alquil. Neste caso, a formação de cicloexanona seria explicada pelo escape do radical alquil da gaiola do solvente, o que pôde ser comprovado a partir de reações em atmosfera inerte e de reações na presença de bromotriclorometano (um reagente trapeador de radicais). **[Vinhado (2005)]**

Por outro lado, a oxidação intermediada por $Mn^{III}Clor/H_2O_2$ utilizando cicloexano como substrato observou-se uma menor eficiência, porém com uma produção exclusiva de ciclohexanol. Em reações competitivas *cis*-cicloocteno/ciclooctano observou-se formação exclusiva de epóxido para o sistema $Mn^{III}Clor/H_2O_2$, enquanto que nos sistemas $Mn^{III}Clor/PhIO$, $Mn^{III}Por/PhIO$ ou H_2O_2 ocorreu a formação tanto de epóxido quanto do álcool, o que levou a acreditar na presença da espécie intermediária $Mn^{III}-OOH$, que é descrita na literatura como uma espécie eficiente para oxidações seletivas. **[Newcomb (2000)]**

Devido ao papel fundamental do centro metálico nas Fe^{III} porfirinas ($Fe^{III}Por$) nos sistemas biológicos, consideramos importante explorarmos nesta dissertação um estudo comparativo entre as Fe^{III} porfirinas e Fe^{III} clorinas ($Fe^{III}Clor$), que apresenta um comportamento muito distinto dos respectivos manganês-complexos.

Devido à sua relevância Nam *et al.* têm-se dedicado ao estudo de Fe^{III}Por fluorossustituídas e propõe espécies intermediárias distintas de acordo com os ligantes axiais, em reações de hidroxilação e epoxidação com PhIO e H₂O₂ como oxidantes, sendo considerado sistemas muito distintos dos Mn^{III} complexos. **[Nam (2000a), (2000) e (2002)]**

Um outro tipo de complexos: os complexos de Salen também têm demonstrado capacidade para formar complexos que mimetizam a química das metaloporfirinas e, conseqüentemente, podem ser usados para mimetizar a ação do citocromo P450 no metabolismo de fármacos. **[Assis (2007)]**

I. 7. Metaloporfirinas e Metaloclorinas suportadas em matrizes sólidas

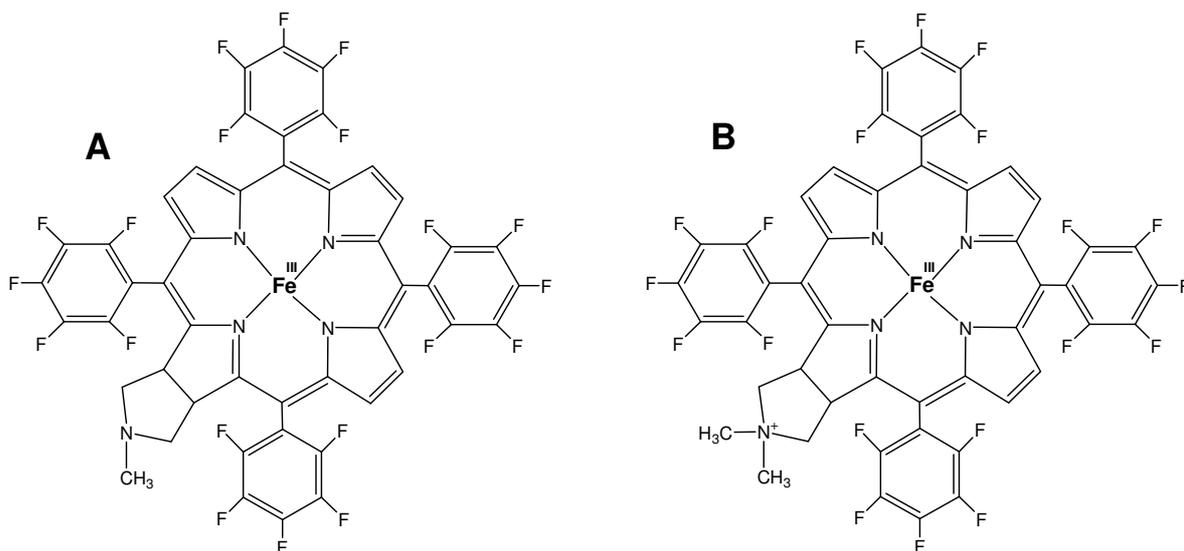
Algumas metaloporfirinas e metaloclorinas sintéticas que possuem substituintes eletronegativos atuam como eficientes catalisadores homogêneos em oxidações de compostos orgânicos. Um problema a ser considerado nestes catalisadores está na reciclagem dos mesmos ao final de cada reação, pois não são catalisadores tão simples e baratos. Para contornar este problema utiliza-se a imobilização dos complexos metálicos em matrizes sólidas, tais como sílica gel, zeólitas **[Herron (1986)]**, resinas de troca iônica, argilas e em silicatos híbridos inorgânico-orgânico obtidos via processo sol gel **[Battioni (1996), lamamoto (2000), (2001) e (2002)]**.

A imobilização desses catalisadores nessas matrizes rígidas permite isolar o sítio catalítico da metaloporfirina e metaloclorina e, além disso, possibilita a recuperação e reutilização do catalisador, que são características desejáveis para possíveis aplicações futuras. **[lamamoto (1999)]** Dentro desse contexto, o uso de oxidantes ambientalmente seguros e baratos, tais como, O₂ e H₂O₂, é essencial para uma era tecnologicamente limpa.

II) OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- O estudo de oxidações catalíticas de hidrocarbonetos (cicloexano e (Z)-cicloocteno) com H_2O_2 e PhIO usando como catalisadores uma nova classe de complexos metálicos, as Fe^{III} clorinas pentafluorossustituídas (*Figura 12 A e B*) derivadas da $[\text{Fe}(\text{TPFP})]\text{Cl}$ (*Figura 12 C*), em meio homogêneo e imobilizadas em sílicas quimicamente modificadas;
- Melhor entendimento sobre a reatividade nestas oxidações promovidas por essa nova classe de clorinas pentafluorossustituídas, e para isso investigou-se o efeito do ligante clorínico, dos suportes e dos oxidantes, além de experimentos que pudessem fornecer maiores informações sobre o mecanismo de reação.
- Teve por objetivo também comparar os sistemas catalíticos de **Fe(clo)** com as correspondentes **Fe(por)**, utilizando diferentes meios reacionais para um melhor entendimento sobre os processos de oxidação. Os ferrocomplexos utilizados neste trabalho estão representados na *Figura 12*.



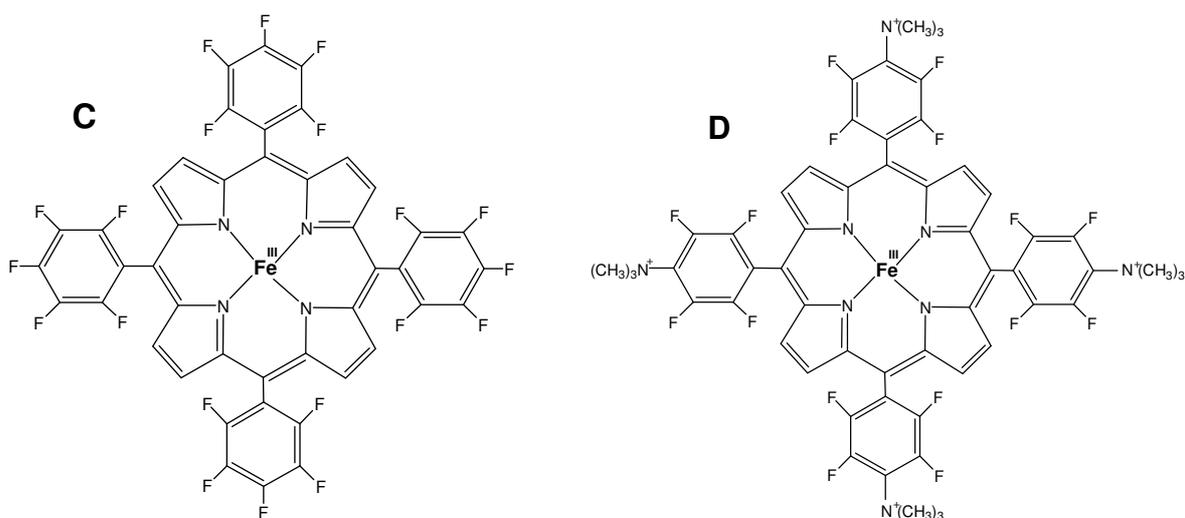


Figura 12: Estruturas da metaloclorinas e das metaloporfirinas: **A)** $[\text{Fe}(\text{TPFCMG})]^+$, **Fe(clo)-1**; **B)** $[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)]^{2+}$, **Fe(clo)-2**; **C)** $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$, **Fe(por)-1** e **D)** $[\text{Fe}(\text{TF4MAPP})]^{5+}$, **Fe(por)-2**.

Para execução deste trabalho foram realizadas as seguintes etapas:

a) Metilação da clorina meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono- β -metilglicina, H_2TPFCMG ;

b) Inserção de Fe^{3+} nas clorinas H_2TPFCMG e $\text{H}_2\text{TPFCMGCH}_3$ e na porfirina H_2TFPP ;

c) Foi realizada a síntese do iodossilbenzeno (PhIO) para ser utilizado como oxidante nas reações catalíticas da Fe(III)clorina e Fe(III)porfirina.

d) Funcionalização da sílica com isoftaldeído e ácido 4-aminobenzóico segundo a metodologia descrita por Clark *et al.* [Clark (1997)]. Caracterização desta sílica funcionalizada, SiCOOH ;

e) Imobilização das Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) em suportes rígidos: i) imobilização da **Fe(clo)-1** e **Fe(por)-1** em aminopropilsílica (AMPS); ii) imobilização da **Fe(clo)-2** e **Fe(por)-2** na sílica funcionalizada SiCOOH ;

f) Estudos catalíticos dos Fe(complexos) em sistema homogêneo e heterogeneizados, utilizando (*z*)-cicloocteno e cicloexano como substratos, e PhIO e H_2O_2 oxidantes. Os solventes utilizados foram: i) mistura de

acetonitrila:diclorometano (ACN:DCM - 1:1), ii) mistura de metanol:diclorometano (MeOH:DCM – 1:1) e iii) dicloroetano puro (DCE).

g) Epoxidação catalítica dos Fe(complexos) sob condições de conversão, isto é, não usando um grande excesso de um dos reagentes, no caso, do substrato, no sentido de explorar melhor o potencial do catalisador.

h) Realização de testes de estabilidade dos catalisadores **Fe(clo)-1** e **Fe(por)-1** em meio homogêneo utilizando H_2O_2 e PhIO como oxidantes e (z)-cicloocteno como substrato.

i) Verificação do teor dos oxidantes: PhIO e H_2O_2 utilizados nas reações de catálise.

j) Foram realizados experimentos de reciclagem dos catalisadores suportados na epoxidação do (Z)-cicloocteno.

III) PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes e solventes utilizados

Tabela 1: Procedência dos reagentes utilizados

Reagente	Procedência
Acetona (ACT)	Mallinckrodt
Acetonitrila (ACN)	Mallinckrodt
Ácido sulfúrico	Mallinckrodt
Ácido clorídrico (HCl)	Mallinckrodt
Álcool etílico (EtOH)	Mallinckrodt
Alumina básica 70-230 mesh ASTM	Merck
Amido	Reagen
Aminopropilsílica (AMPS)	Acros
3-aminopropildietoximetil-silano (APDES)	Aldrich
Aminopropiltrietoxi-silano (APTES)	Aldrich
Benzeno	Riedel de Haën
Bicarbonato de sódio PA	Vetec
Bromobenzeno	Aldrich
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	Merck
(Z) - Cicloocteno	Aldrich
Cicloexano	Mallinckrodt
Cloreto de ferro (II) (FeCl ₂ .4H ₂ O)	Acros

Diclorometano (DCM)	Mallinckrodt
Dicromato de potássio	Vetec
N'N-Dimetilformamida (DMF)	Mallinckrodt
Éter etílico	Mallinckrodt
Fe[T(F4TMAP)P](CF ₃ SO ₃) ₅	Frontier Scientific
4-fenil-imidazol (4-phIm)	Acros
Ferro metálico (Fe ⁰)	Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	Merck
Iodeto de metila	Acros Organics
Iodeto de potássio	Mallinckrodt
Iodobenzeno	Aldrich
Iodosilbenzenodiacetato	Aldrich
Metanol (MeOH)	Mallinckrodt
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Cromoline
Sílica gel 230 – 400 mesh	Acros e Carlo Erba
Tetraborato de sódio (bórax)	Reagen
Tetraetoxisilano (TEOS)	Aldrich
Tiosulfato de sódio	Vetec

III.2. Equipamentos utilizados

- ↪ Espectrofotômetro UV-Vis HP 8453 "Diode Array" acoplado ao Ultra VGA 1280, impressora Laser Jet 5L.
- ↪ Espectrofotômetro Infravermelho Perkin Elmer 1600 FITR.
- ↪ Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker de 300 e 400 MHz 9,4T do Departamento de Química da FFCLRP-USP.
- ↪ Balança analítica Mettler AE 240, carga máxima 160g, d=0,01mg.
- ↪ Evaporadores rotatórios Büchi e Heidolph.
- ↪ Agitador por ultrassom Minisom Thornton, Inpec Eletrônica S.A., 50-60 Hz.
- ↪ Cubetas de quartzo de 0,2; 0,5 e 1,0 cm de caminho óptico (Hellma e Beckmann).
- ↪ Chapas de aquecimento e agitação Corning.
- ↪ Cromatógrafo a gás Hewlett Packard GC System HP 6890 Series, equipado com detector de ionização em chama, utilizando nitrogênio como gás de arraste e mistura hidrogênio/ar comprimido para manutenção da chama. Fluxo do gás de arraste (N₂): 30 mL.mim⁻¹; fluxo do ar comprimido (O₂): 30 mL.mim⁻¹; fluxo do hidrogênio (H₂): 30 mL.min⁻¹. Coluna capilar HP-INNOWAX (Polietileno Glicol com ligações cruzadas, 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno, contendo como fase líquida um filme de 0,25 mm de espessura).
- ↪ Centrífuga Eppendorf mini spin plus (15000 rpm).
- ↪ Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE): foram registrados em um espectrômetro Bruker Elexsys, modulo E-580, com banda X(GHz) equipado com cavidade retangular padrão. A temperatura de 4 K foi controlada usando um acessório para baixa temperatura Helitran Oxford Systems. Os espectros foram obtidos no IFSC-USP em colaboração com o Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento.
- ↪ Os espectros de Raman foram obtidos no espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 640 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹ e potência de laser de 30 mW, na Universidade de Brasília.

III.3. Metodologias

III.3.1. Metilação da clorina meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β-metilglicina, H₂TPFCMG

Com o propósito de tornar a clorina H₂TPFCMG catiônica, a fim de permitir sua imobilização em suportes aniônicos e, portanto, poder explorar o potencial catalítico dessa clorina em meio heterogêneo, procedeu-se a metilação da mesma conforme a metodologia descrita na literatura, formando a correspondente H₂TPFCMGCH₃.
[Meunier (1993)]F

↻ Utilizou-se como solvente DMF previamente tratado. A um balão de 3 bocas foram adicionados 15 mL de DMF desaerado por borbulhamento (fluxo) de argônio por 2 horas. Adicionou-se então 50 mg da clorina ($4,8 \times 10^{-5}$ mols) e ~ 0,8 g de ferro metálico (300 vezes em excesso). O sistema foi mantido em refluxo até o final da metalação ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação por argônio de 4 a 7 dias);

↻ A metalação foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, perda de fluorescência vermelha característica da clorina e da porfirina base livre e CCD;

↻ A solução contendo o Fe(III)complexo foi separada do excesso de Fe^0 por decantação e posterior filtração do sobrenadante. Os Fe(III)complexos isolados foram caracterizados por CCD e espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Observação: O DMF foi escolhido como solvente pelas seguintes características:

↻ fracamente coordenante, ou seja, não compete com a clorina pelo centro metálico;

↻ possui alto ponto de ebulição do DMF ($154 \text{ }^\circ\text{C}$), favorece uma alta temperatura de refluxo, isto acelera a reação e facilita a eliminação do ácido formado; **[Adler (1967)]**

↻ segundo Kadish os grupos dimetilamina presentes no DMF, como produtos de decomposição do solvente, podem substituir os átomos de flúor em um ou mais anéis da clorina fluorossustituída via reação de substituição nucleofílica aromática ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) como representado na *Figura 13*. Esta substituição poderia ocorrer tanto na posição *-orto* como na *-para* do anel fenílico, porém devido a fatores estéricos, esta substituição ocorre exclusivamente na posição *-para* do anel. Desta maneira, o borbulhamento inicial da solução de DMF com argônio tende eliminar a dimetilamina que eventualmente esteja presente no solvente. **[Kadish (1990)]**

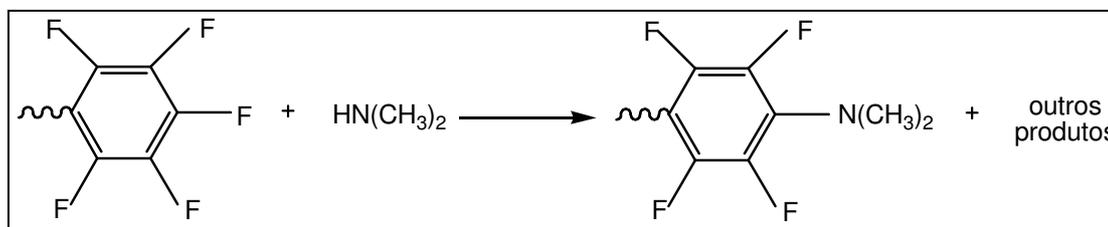


Figura 13: Reação de substituição nucleofílica aromática.

III.3.3. Síntese do iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno foi obtido através da hidrólise alcalina do iodosilbenzenodiacetato (Aldrich), de acordo com a equação abaixo: [Sharefkin & Saltzmann (1963)]



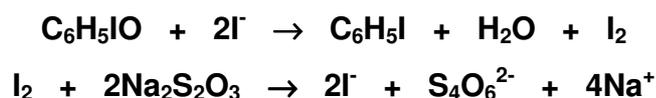
Pesou-se aproximadamente 3,3 g de iodosilbenzenodiacetato e aproximadamente 2,5 g de NaOH. Em um béquer coloca-se o iodosilbenzenodiacetato e adicionou-se gradativamente 25 mL de hidróxido de sódio (2,5 mol L⁻¹), com agitação. Misturou-se e agitou-se os reagentes com bastão de vidro por cerca de 15 minutos, formando uma massa pastosa de cor amarela. Após esta agitação a mistura foi deixada em repouso por 60 minutos para completar a reação.

À mistura adicionou-se 11 mL de água destilada, sob agitação vigorosa (com bastão de vidro). O iodosilbenzeno, em seguida, foi filtrado e lavado sucessivamente com aproximadamente 150 mL de CHCl₃ em funil de Büchner. O sólido foi mantido em um dessecador sob pressão reduzida (vácuo) por aproximadamente 1 hora e permaneceu no dessecador no final de semana.

O PhIO obtido foi masserado em um almofariz e transferido para um frasco e armazenado em freezer.

III.3.3.a Determinação da % de pureza do iodosilbenzeno com tiosulfato de sódio:

Para determinação da pureza do iodosilbenzeno, utilizou-se o método iodométrico. [Nakagaki (1998)] O PhIO em meio ácido e na presença de iodeto de potássio libera iodo, que é titulado com tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador.



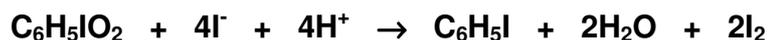
A padronização da solução de tiosulfato de sódio ($\sim 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) foi feita com uma solução padrão primário de dicromato de potássio $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme técnica convencional. [Baccan (2001)].

Foram adicionados (na seguinte ordem) a erlenmeyers (25 mL) com tampa e agitador magnético os seguintes reagentes:

- cerca de 6 mg de PhIO dissolvido em 10 mL de MeOH;
- 4 mL de água mili-Q previamente fervida;
- 1,0 mL de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$);
- 0,10 g de bicarbonato de potássio;
- 1 ponta de espátula de bórax;
- 0,2 g de iodeto de potássio.

Após a adição dos reagentes, os erlenmeyers foram tampados e colocados em um banho de gelo, na ausência de luz, sob agitação magnética por 20 minutos. Titulou-se a mistura com solução padronizada de tiosulfato de sódio, usando uma bureta com agitação magnética e como indicador uma solução de amido 0,2%.

Acrescentou-se tetraborato de sódio (bórax) ao fazer a titulação, pois tanto o iodosilbenzenodiacetato como o iodosilbenzeno poderiam estar contaminados com iodoxibenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$). O bórax eleva o pH do meio (~ 10) e impede a reação do iodeto com iodoxibenzeno.



A pureza obtida para o iodosilbenzeno foi de 80%.

III.3.4. Funcionalização da aminopropilsilica (AMPS) com isoftalaldeído e ácido 4-aminobenzóico

Aminopropilsilica (AMPS) foi funcionalizada conforme o método descrito a seguir. [Clark (1997)] 2,00 g de AMPS foi suspensa em excesso de etanol (20 mL) e isoftalaldeído foi adicionado numa proporção de $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ de sílica. A mistura foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente por 2 horas. O sólido resultante foi lavado com éter etílico. Esse sólido foi suspenso em etanol e ácido 4-aminobenzóico foi adicionado à suspensão numa proporção de $1,4 \text{ mmol g}^{-1}$ de

AMPS e **Fe(por)-1-AMPS**, foram lavados num extrator Soxhlet com MeOH durante 24 horas e secos a 90°C por 10 horas. **Traylor (1992)**

↗ A quantidade de Fe(complexo) foi adicionada para se obter aproximadamente 7,5 μmol de catalisador / grama de suporte.

III.3.6. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-2 e Fe(por)-2, no suporte sólido SiCOOH

A **Fe(clo)-2** e **Fe(por)-2** foram imobilizadas através de interação eletrostática entre as cargas positivas presentes nesses compostos e a carga oposta do suporte SiCOO⁻, que contém grupo carboxilato terminal.

↗ Inicialmente o sólido, SiCOOH, foi lavado com uma base orgânica, trietilamina, para remover os prótons do ácido terminal obtendo-se, assim, o suporte aniônico (SiCOO⁻). Posteriormente, os Fe(complexos), **Fe(clo)-2** e **Fe(por)-2**, foram imobilizados ao suporte sólido aniônico por simples agitação magnética de solução dos Fe(complexos) em ACN (8 mL) com uma suspensão do respectivo suporte (0,3 g) por 60 minutos à temperatura ambiente (25 °C). Os catalisadores resultantes, **Fe(clo)-2-SiCOO** e **Fe(por)-2-SiCOO**, foram lavados com ACN num extrator Soxhlet durante 24 horas para remover **Fe(clo)-2** ou **Fe(por)-2** que estivessem fracamente ligadas aos suportes. Os materiais sólidos foram secos em estufa a 90°C por 10 horas.

↗ A quantidade de Fe(complexo) aqui também foi adicionada para se obter aproximadamente 7,5 μmol de catalisador / grama de suporte.

III.3.7. Cálculo dos coeficientes de absorvidade molar dos Fe(complexos)

Tendo por finalidade obter a extensão de imobilização dos complexos nos suportes sólidos, determinou-se os coeficientes de absorvidade molar dos Fe(complexos) em etilenoglicol e acetonitrila.

Para os complexos **Fe(clo)-1** e **Fe(por)-1** foi utilizado o seguinte procedimento:

i) preparou-se uma solução estoque do Fe(complexo) em etilenoglicol a quente, com concentração da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹;

ii) tirou-se o branco do etilenoglicol em uma cela de quartzo de colo longo (Hellma) de 0,5 cm de caminho óptico (V= 1,5 mL de etilenoglicol);

iii) por fim, foram realizadas adições sucessivas de concentrações conhecidas da solução estoque (a solução estoque tem que ser mantida, ~50° C, para garantir que a concentração inicial não seja alterada, uma vez que os complexos são pouco solúveis à temperatura ambiente);

iv) tratando os dados obtidos é possível calcular os coeficientes de absorvidade molar de cada complexo.

Para os complexos **Fe(clo)-2** e **Fe(por)-2** foi utilizado o procedimento descrito acima, com algumas alterações: o solvente utilizado foi ACN a temperatura ambiente. Neste caso não é necessário aquecer a solução estoque.

Foram determinados também os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) nos máximos de absorção para os complexos **clo-1**, **Fe(clo)-1**, **clo-2**, **Fe(clo)-2**, **por-1**, **Fe(por)-1**, utilizando DCM como solvente.

III.3.8. Determinação da extensão de imobilização dos complexos nos suportes sólidos

O processo de imobilização dos Fe(complexos) foi monitorado por espectro de absorção no UV-Vis da solução sobrenadante e da solução obtida após a lavagem dos catalisadores suportados com extrator Soxhlet. Isto nos permite estimar a quantidade de Fe(complexo) ligada aos suportes.

A adsorção pode ser expressa por vários parâmetros:

→ n_f que representa o teor de **Fe(clo)** ou **Fe(por)** adsorvida por grama de suporte e que pode ser calculado pela equação: [Moreira (1985)]

$$n_f = (N_{ad} - N_s) / w$$

N_{ad} = número de mols de Fe(complexo) adicionado ao suporte

N_s = número de mols de Fe(complexo) que restou no sobrenadante + lavagem + extração no Soxhlet após imobilização

n_f = número de mols de Fe(complexo) / g de suporte

w = massa (g) de suporte adicionada

III.3.9. Espectro eletrônico dos Fe(complexos) imobilizados nos suportes

SiCOOH e AMPS

Os espectros foram registrados utilizando uma cela de quartzo (Hellma) de 0,2 cm de caminho óptico e como o CCl_4

Inicialmente registrou-se o branco utilizando uma suspensão de CCl_4 e o suporte (AMPS e $SiCOO^-$) sem o Fe(complexo).

Os espectros foram registrados a partir de uma suspensão dos Fe(complexos) imobilizados - **Fe(clo)-1-AMPS**, **Fe(por)-1-AMPS**, **Fe(clo)-2-SiCOO** e **Fe(por)-2-SiCOO** - em tetracloreto de carbono (CCl_4).

III.3.10. Padronização interna do método para a análise dos produtos da reação de oxidação do cicloexano e (Z)-cicloocteno por cromatografia a gás

A padronização foi feita injetando-se amostras conhecidas, em diferentes concentrações dos produtos de reação e dos substratos, utilizando o programa do software "HP-Chemstation" acoplado ao cromatógrafo Hewlett Packard GC System HP 6890 Series. Temperaturas: injetor = 220°C, detector = 250°C.

Cicloexano: solução estoque contendo $4,0 \times 10^{-5}$ mols de cicloexanol, cicloexanona e PhI em ACN. Desta solução foram retiradas alíquotas correspondentes a rendimentos do produto de 0,5% a 100% para a construção da reta de calibração, com adição de 2 μ L de bromobenzeno como padrão interno.

(Z)-cicloocteno: solução estoque contendo $1,25 \times 10^{-3}$ mols de ciclooctenóxido e PhIO em DCE. Desta solução foram retiradas alíquotas correspondentes a

rendimentos do produto de 10% a 300% para a construção da reta de calibração com adição de 5 µL de bromobenzeno como padrão interno.

III.3.11. Determinação dos produtos de oxidação do (Z) – cicoocteno

Condições de análise:

→ Temperaturas:

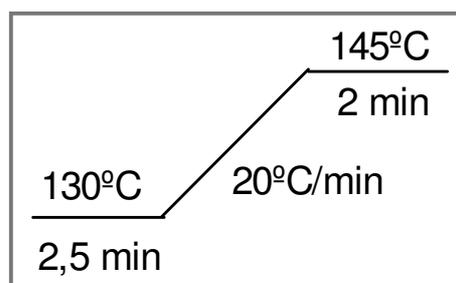
Injetor: 220 °C

Detector: 250 °C

→ Tempo total de análise: 5,2 min

→ Padrão interno: bromobezeno

(tempo de retenção = 3,3 min).



Produtos	Tempo de retenção (min)
Ciclooctenóxido	4,4
PhI	4,8

III.3.12. Determinação dos produtos de oxidação do cicloexano

Condições de análise:

→ Temperaturas:

Injetor: 220 °C

Detector: 250 °C

→ Tempo total de análise: 8 min

→ Isoterma em 120 °C

→ Padrão interno: bromobenzeno (tempo de retenção = 3,7 min)

Produtos	Tempo de retenção (min)
Cicloexanona	3,4
Cicloexanol	4,1
PhI	6,4

III.3.13. Procedimento para a oxidação do (Z) – cicloocteno e cicloexano com PhIO e H₂O₂ em diferentes solventes

Foram verificadas as atividades catalíticas dos Fe(complexos) em sistema homogêneo e heterogeneizados, utilizando (Z)-cicloocteno e cicloexano como substratos, e peróxido de hidrogênio e iodosilbenzeno como oxidantes, em mistura de acetonitrila:diclorometano (1:1), metanol:diclorometano (1:1) e em dicloroetano puro.

Procedimento: misturou-se a Fe(clo) ou Fe(por) dissolvida (0,25 µmol) com 800 µL de solvente, 200 µL de substrato. Solventes utilizados: ACN : DCM (1:1), MeOH : DCM (1:1) e DCE.

Proporções:

↻ oxidação do (Z)-cicloocteno 1:100, correspondendo à: ~ 7 mg* de PhIO (~ $3,2 \times 10^{-5}$ mol) 2,6 µL de H₂O₂ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol), o padrão interno (PI) para análise cromatográfica utilizado foi o bromobenzeno (5,0 µL).

↻ oxidação do cicloexano: razão molar: solvente ACN:DCM (1:1) à Fe(complexo)/imidazol/ oxidante = 1:20:40 (para reações com H₂O₂) e 1:10:40 (para reações com PhIO); solvente MeOH:DCM (1:1) e DCE à Fe(complexo)/imidazol/ oxidante = 1:1:40 (para reações com PhIO e H₂O₂); correspondendo à: ~ 3 mg* de PhIO (~ $1,3 \times 10^{-5}$ mol) 1,0 µL de H₂O₂ ($1,0 \times 10^{-5}$ mol); o PI para análise cromatográfica foi bromobenzeno (1,0 µL).

*Como o cálculo do rendimento se baseia nessa massa a precisão da pesagem foi de 0,1 mg

✎ Condições: as reações foram mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente. As alíquotas foram removidas em intervalos de tempo determinados (após 1, 2 e 24 horas de reação) e analisadas por cromatografia a gás usando uma coluna capilar HP-INNOWAX fase polietilenoglicol de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm. A identificação dos produtos foi feita pela comparação com os tempos de retenção das amostras puras obtidas comercialmente e a quantificação foi feita através da curva de

III.3.15. Procedimento para a verificação da estabilidade dos catalisadores, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1, utilizando PhIO e H₂O₂ como oxidantes

Para verificarmos a estabilidade dos catalisadores **Fe(clo)-1** e **Fe(por)-1** utilizamos as técnicas de espectroscopia UV-Vis e cromatografia gasosa (CG). Com UV-Vis monitoramos o acréscimo ou decaimento da banda Soret, e com CG verificamos se estava ocorrendo a formação do epóxido normalmente.

➤ Inicialmente foi adicionada 100 µL da solução do Fe(complexo) 0,25 µmol; em seguida adicionamos 5 µL do padrão interno utilizado nas reações de catálise (bromobenzeno); adiciona-se 25 µmol do oxidante desejado (7,0 mg de PhIO ou 2,6 µL H₂O₂ 32% m/m); seguido da adição de 1,5 mmol do substrato (200 µL de (Z)-cicloocteno).

➤ Os espectros foram tirados a cada nova adição de reagente. Após a reação completa ainda foram tirados espectros após 15 minutos, 1 hora e 24 horas do início da reação.

➤ O monitoramento por CG foi feito no início da reação (t=0 min), após 15 min, 1 hora e 24 horas de reação. A formação de epóxido indica a presença de espécies ativas da oxidação.

III.3.16. Experimentos de re.33333 0 0 8.33333 0 0 cm BT R135 11.6798 Tf 0.999



superfície do catalisador. Cada catalisador recuperado foi seco por 4 horas a 60°C, antes de ser reutilizado em uma nova reação.

III.3.17. Verificação do teor do PhIO e do H₂O₂ utilizado nas reações de catálise

V.3.17.a. Teor do H₂O₂

→ *Determinação da concentração de uma amostra de H₂O₂*

O procedimento utilizado para determinação da concentração de H₂O₂ foi adaptado do livro do Vogel [**Bassett (1992)**].

Inicialmente foi preparada e padronizada uma solução de KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹, a concentração de MnO₄⁻ obtida foi de 0,0213 mol L⁻¹. Para determinar a concentração de uma amostra de H₂O₂ foi utilizado o seguinte procedimento:

1) Transfere-se para um erlenmeyer uma alíquota de 15 mL da solução de H₂O₂, adicionando-se cerca de 10 mL de uma solução de ácido sulfúrico 1:5;



2) A amostra é titulada com a solução de KMnO₄ até coloração rosa claro persistente (30 segundos) – ponto final. Terminada a titulação, aquece-se o erlenmeyer a ~60°C para garantir que a reação foi completa;

3) Este procedimento foi repetido 3 vezes.

A concentração obtida para a solução de H₂O₂ foi de 32%.

V.3.17.b. Pureza do PhIO

A verificação da pureza do PhIO utilizado nas reações foi realizada conforme o procedimento descrito no item **III.3.3.a.**

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Metilação da clorina meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono- β -metilglicina, H₂TPFCMG

A metilação da clorina H₂TPFCMG foi realizada pelo método descrito na literatura com o propósito de tornar a clorina H₂TPFCMG catiônica, a fim de permitir sua imobilização em suportes aniônicos e, portanto, poder explorar o potencial catalítico dessa clorina em meio heterogêneo. [Meunier (1993)]

Escolheu-se tolueno como meio de reação por ser um bom solvente para compostos orgânicos tal como o CH₃I e também por solubilizar a clorina H₂TPFCMG. O tolueno utilizado foi previamente tratado adicionando-se a estes pedaços de sódio metálico para completa eliminação de traços de água.

A metilação da clorina por esse método foi rápida e eficaz. O monitoramento da reação foi realizado por CCD. A extração da clorina metilada, H₂TPFCMGCH₃, foi realizada em DCM e a formação da clorina metilada foi inicialmente verificada por CCD usando como parâmetro de comparação a H₂TPFCMG.

O complexo obtido foi caracterizado por CCD e espectrometria de massas. Obteve-se através de CCD os seguintes R_fs (acetona:hexano, 2:1), R_f = 1,0 para a clorina neutra e R_f = 0,14. Os dados obtidos pela espectrometria de massas foram: o sinal m/z = 1032,0 para a clorina neutra e m/z = 1046,1 para a clorina metilada, confirmando a metilação.

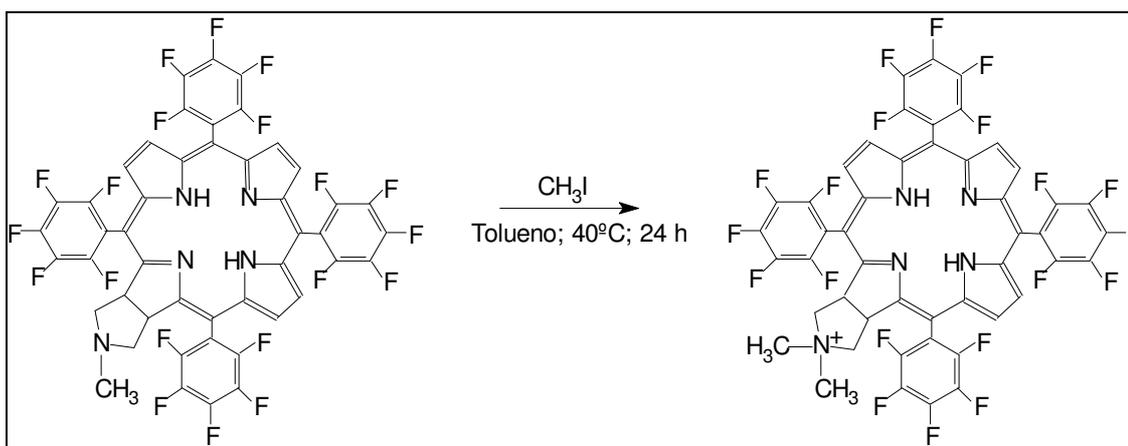


Figura 15: Reação de metilação da H₂TPFCMG.

O complexo obtido foi caracterizado por CCD e ¹H RMN. Os dados de ¹H RMN obtidos foram δ - 1.99 (2H, NH), 3.09 (3H, CH₃), 3.48-3.58 (m, 2H), 3.68 (3H, CH₃), 4.68-4.74 (2H), 5.88-5.98 (H-2, 3), 8.38 (2H, *J* 4.9Hz, H-β), 8.51 (2H, H-12, 13), 8.76 (2H, *J* 4.9Hz, H-β).

IV.2. Inserção de ferro na clorina H₂TPFCMGCH₃

Os complexos H₂TPFCMG, H₂TPFCMGCH₃ e H₂TFPP foram metalados com ferro metálico segundo metodologia descrita. **[Herrmann (1967)]** Embora o processo de eliminação da DMF seja trabalhoso, optou-se por este solvente por dissolver muito bem as clorinas e porfirina base livre. Uma outra vantagem da DMF como solvente de reação é o seu alto ponto de ebulição (~150°C). A alta temperatura de refluxo permite que a reação ocorra mais rapidamente. O ferro foi escolhido nesse estado de oxidação, uma vez que testes preliminares da metalação desses complexos utilizando excesso de cloreto de ferro tetra hidratado (FeCl₂·4H₂O) como sal fornecedor de íons Fe²⁺ dificultou a purificação posterior, uma vez que o material obtido ficou retido na coluna cromatográfica, provavelmente devido ao grande excesso do sal. **[Adler (1967)]** No caso do Fe⁰, o excesso é facilmente removido do meio reacional.

Nesta metalação é necessário o uso de agitação com argônio, pois o Fe^0 é atraído pelo agitador magnético.

A inserção de ferro foi monitorada:

↻ pela perda de fluorescência vermelha das clorinas e porfirina base livre sob luz ultravioleta;

↻ por espectroscopia na região do UV-Vis;

↻ pela análise de CCD, que apresentou duas manchas distintas (clorina ou porfirina base livre e Fe(III) complexo).

Os complexos metálicos, $[\text{Fe}(\text{TPFCMG})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$, foram purificados por coluna cromatográfica.

IV.2.1. Purificação da $[\text{Fe}(\text{TPFCMG})]^+$ por cromatografia de adsorção em coluna

A mistura de clorina neutra base livre (**clo-1**) e **Fe(clo)-1**, foi purificada em coluna utilizando como fase estacionária sílica gel 230 – 400 mesh e como fase móvel hexano : DCM (3 : 1) obtendo três frações.

Tabela 2: Classificação das frações

Fração	Clorina	Condição
FR 1	H_2TPFCMG	Pura
FR 2	$\text{H}_2\text{TPFCMG} + [\text{Fe}(\text{TPFCMG})]^+$	Mistura
FR 3	$[\text{Fe}(\text{TPFCMG})]^+$	Pura

Após evaporar o solvente das frações em evaporador rotatório, a fim de recuperar os solventes utilizados na coluna, analisou-se as frações obtidas por CCD, comparando-se com padrão a clorina H_2TPFCMG utilizando-se como fase estacionária sílica e fase móvel hexano : DCM (3 : 1), a classificação das frações está descrita na Tabela 2.

A **Fe(clo)-1** foi caracterizada inicialmente por UV-Vis (*Figura 16*) e CCD (Tabela 3).

Tabela 3: Valores médios de Rf das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente Hexano : ACT (2 : 1)

Clorina	Rf
H ₂ TPFCMG	0,48
[Fé(TPFCMG)] ⁺	0,34

O espectro eletrônico de absorção da **Fe(clo)-1**, [Fe(TPFCMG)]⁺, mostrado na *Figura 16* é caracterizado pelas bandas: Soret em 422 nm e as bandas em 550 nm e 600 nm. Como observado na *Figura 16*, o espectro da **Fe(clo)-1** apresenta ainda uma banda na região de 373 nm, na qual é característica da coordenação axial do íon cloreto ao íon férrico, e pode ser mais um indicativo que ocorreu metalação na clorina. **[Lindsay Smith (2000)]**

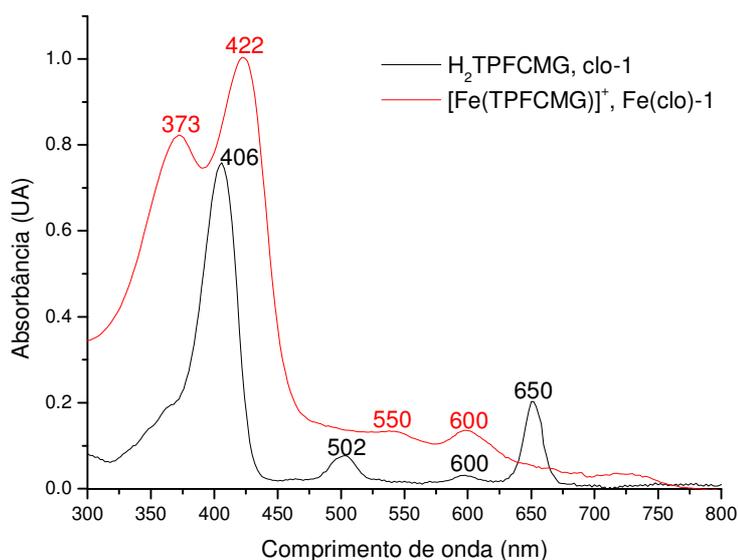


Figura 16: Espectro UV-Vis da H₂TPFCMG, **clo-1** e [Fe(TPFCMG)]⁺, **Fe(clo)-1** em DCM após tratamento com vapor de HCl.

O rendimento da metalação foi de 93%.

IV.2.2. Purificação da [Fe(TFPP)]⁺

A metalação da H₂TFPP resultou na [Fe(TFPP)]⁺ pura. Neste caso só foi necessário separar o Fe⁰ em excesso na reação por simples filtração.

A **Fe(por)-1** foi caracterizada inicialmente por UV-Vis (*Figura 17*) e CCD (Tabela 4).

Tabela 4: Valores médios de R_f das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente Hexano : ACT (2 : 1)

Porfirina	R _f
H ₂ TFPP	0,48
[Fe(TFPP)] ⁺	0

O espectro eletrônico de absorção da Fe(por)-1, [Fe(TFPP)]⁺, mostrado na *Figura 9* é caracterizado pelas bandas: Soret em 413 nm e as bandas em 503 nm e 626 nm. Como observado na *Figura 17*, o espectro da Fe(por)-1 apresenta ainda uma banda na região de 350 nm, a qual é característica da coordenação axial do íon cloreto ao íon férrico, e pode ser mais um indicativo que ocorreu metalação na porfirina.

[Lindsay Smith (2000)]

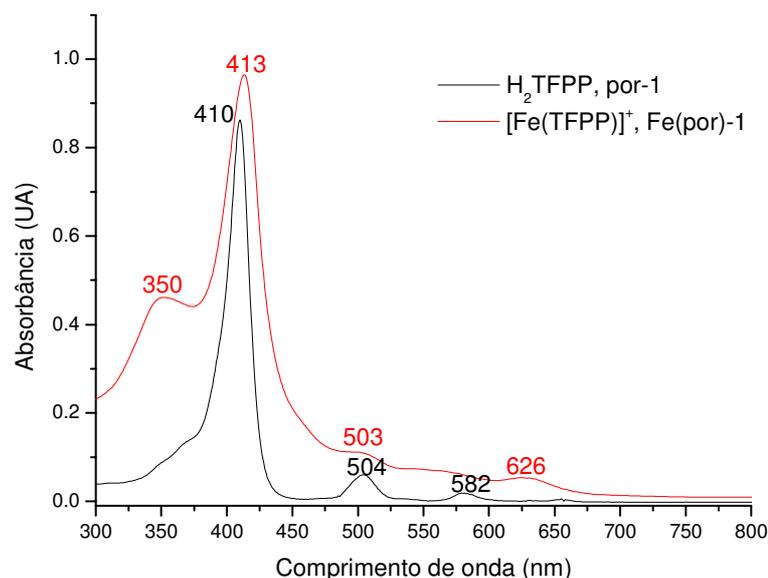


Figura 17: Espectro UV-Vis da $H_2TFPP, (por)-1$ e $[Fe(TFPP)]^+, Fe(por)-1$ em DCM após tratamento com vapor de HCl.

O rendimento da metalação foi de 100%.

IV.2.3. Purificação da $[Fe(TPFCMGCH_3)]^{2+}$ por cromatografia de adsorção em coluna

Após alguns testes para descobrir a melhor fase estacionária para a separação da clorina metilada base livre (**clo-2**) e **Fe(clo)-2** decidiu-se fazer a cromatografia de adsorção em coluna de alumina neutra 70 – 230 mesh e com gradiente de DCM e MeOH como fase móvel. Ocorreu a separação em 3 frações.

Tabela 5: Classificação das frações

Fração	Clorina	Condição
FR 1	$[H_2TPFCMGCH_3]^+ + [Fe(TPFCMGCH_3)]^{2+}$	mistura
FR 2	Impureza	descartada

Esta separação não foi eficiente, depois de analisar as frações por CCD verificou-se que ainda havia mistura (**clo-2** e **Fe(clo)-2**). Decidiu-se então fazer uma nova separação (esta etapa foi repetida 6 vezes, utilizando colunas e massas menores para prevenir perdas maiores por retenção dos compostos na coluna).

A mistura de clorina metilada base livre (**clo-2**) e **Fe(clo)-2**, foi purificada em coluna utilizando como fase estacionária sílica gel 70 - 230 mesh e como fase móvel DCM : EtOH (5 %) obtendo duas frações e MeOH para retirar a clorina base livre retida no topo da coluna.

Tabela 6: Classificação das frações

Fração	Clorina	Condição
FR 1	$[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)_2]^{2+}$	diluída (pura)
FR 2	$[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)_2]^{2+}$	Pura
FR 3	$[\text{H}_2\text{TPFCMGCH}_3]^+$	Pura

Após evaporar o solvente das frações em evaporador rotatório, e os solventes utilizados na coluna foram recuperados os solventes, analisou-se as frações obtidas por CCD, comparando-se com padrão a clorina $[\text{H}_2\text{TPFCMGCH}_3]^+$ utilizando-se como fase estacionária sílica e fase móvel DCM : EtOH (5 %), a classificação das frações está descrita na Tabela 6.

A **Fe(clo)-2** foi caracterizada inicialmente por UV-Vis (Figura 6) e CCD (Tabela 7) .

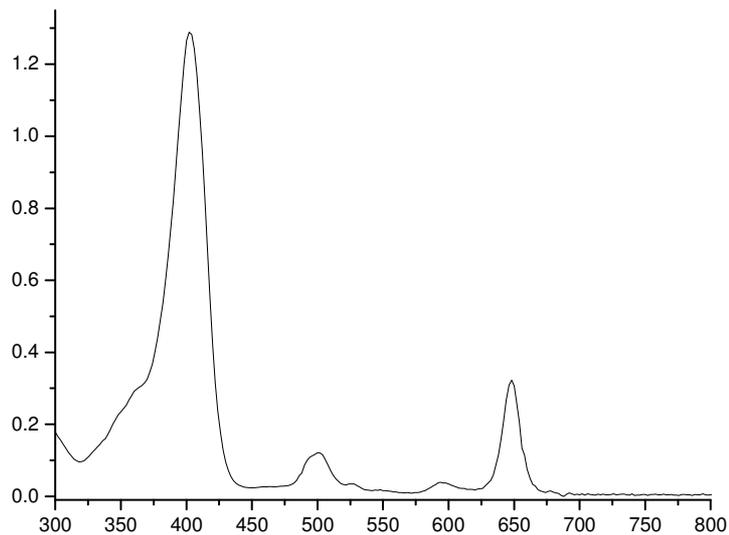
Tabela 7: Valores médios de Rf das clorinas obtidas em CCD em sílica tendo como eluente DCM : EtOH (5 %)

Clorina	Rf
$[\text{H}_2\text{TPFCMGCH}_3]^+$	0,25
$[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)_2]^{2+}$	0,72

O espectro eletrônico de absorção da **Fe(clo)-2**, $[\text{Fe}(\text{TPFCMGCH}_3)_2]^{2+}$, mostrado na *Figura 18* é caracterizado pelas bandas: Soret em 412 nm e a banda em 595 nm.

Como observado na *Figura 18*, o espectro da **Fe(clo)-2** apresenta ainda uma banda na região de 371 nm, na qual é característica da coordenação axial do íon cloreto ao íon férrico, e pode ser mais um indicativo que ocorreu metalação na clorina.

[Lindsay Smith (2000)]



tetrafenilclorina base livre ocorre um desdobramento mais acentuado das energias referentes às bandas Q_y e Q_x , e estas ficam mais separadas, 550 e 650 nm respectivamente, sendo que esta última é intensificada. É interessante constatar para a correspondente zincoclorina, que o desdobramento das energias referentes às bandas Q_x e Q_y são menores e portanto mais próximas ($Q_{X(0-0)}$ ~620nm e $Q_{Y(0-0)}$ ~580nm). Há uma tendência nos níveis de energia das clorinas metaladas a se aproximarem às das porfirinas. [Gouterman (1961)]

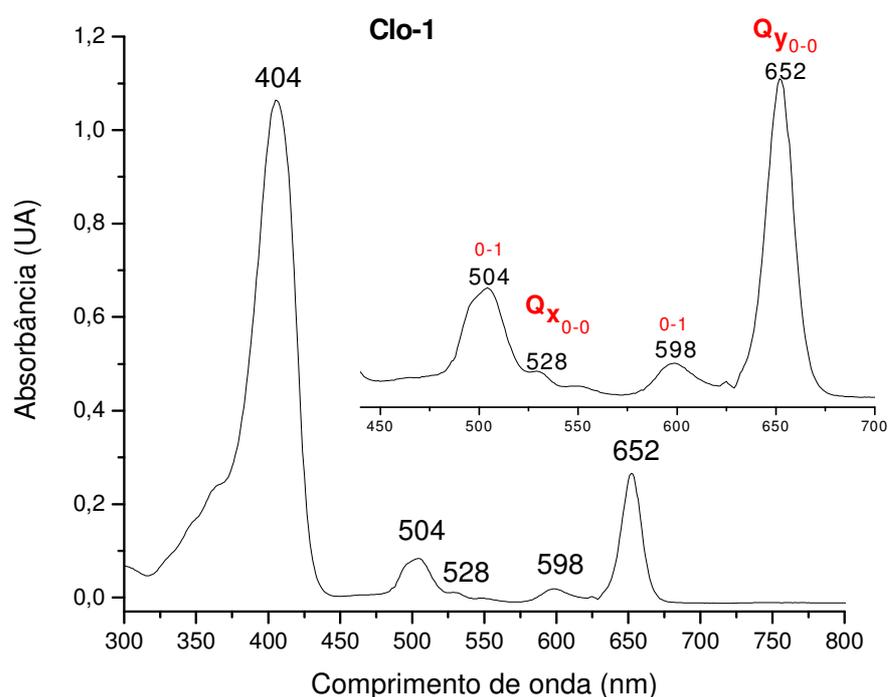


Figura 19: Representação do espectro UV-Vis da **clo-1** em DCM.

Cabe ressaltar que tal como nas porfirinas base livre fluorossustituídas (*Figura 17*) as clorinas fluorossustituídas (*Figura 19*) apresentam a banda $Q_{X(0-0)}$ (520-530 nm) pouco intensa.

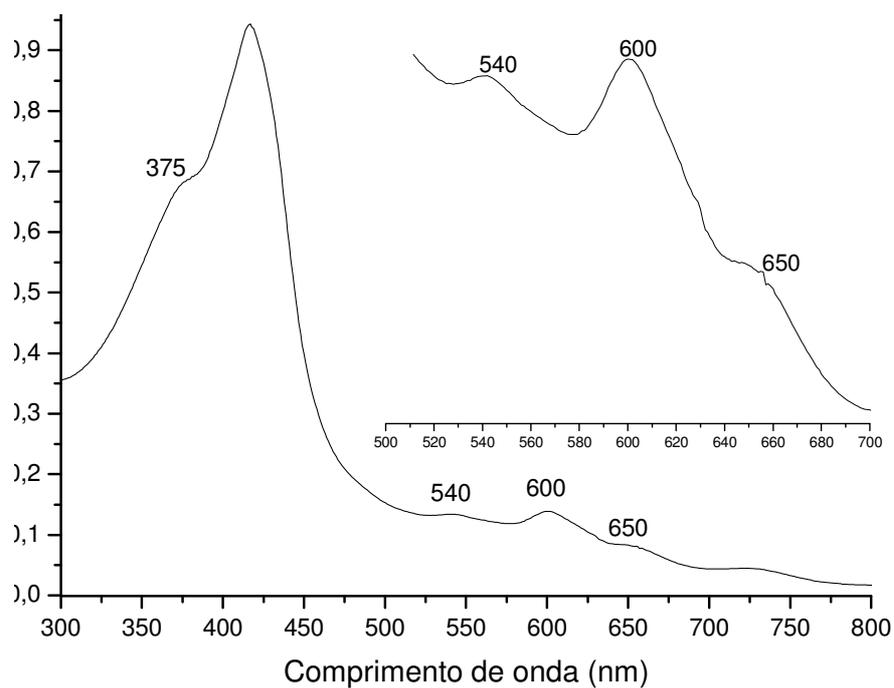


Figura 20: Representação do espectro UV-Vis da **por-1** em **DCM**.

Não encontramos relatos sobre interpretação dos espectros UV-Vis de ferroclorinas. Pudemos observar experimentalmente que ocorre um decréscimo significativo da intensidade da banda ~ 650 nm das **clorinas** para as **ferroclorinas**.

Os valores encontrados para os coeficientes de absorvidade molar dos Fe(complexos) estão relatados na **Tabela 8**.

Tabela 8: Coeficientes de absorvidade molar (ϵ) nos máximo de absorção dos Fe(complexos)

Solventes	Fe(complexo)	λ , nm (ϵ , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
Etilenoglicol	Fe(clo)-1		416	606
			(3,6 x 10⁴)	(5,6 x 10³)
ACN	Fe(clo)-2	350	419	629
		(2,4 x 10⁴)	(3,2 x 10⁴)	(4,0 x 10³)
Etilenoglicol	Fe(por)-1		418	550
			(3,8 x 10⁴)	(4,2 x 10⁴)
ACN	Fe(por)-2	340	412	
		(1,9 x 10⁴)	(5,0 x 10⁴)	

Os valores encontrados para os coeficientes de absorvidade molar dos complexos estão relatados na Tabela 9.

Tabela 9: Coeficientes de absorvidade molar (ϵ) nos máximos de absorção em DCM

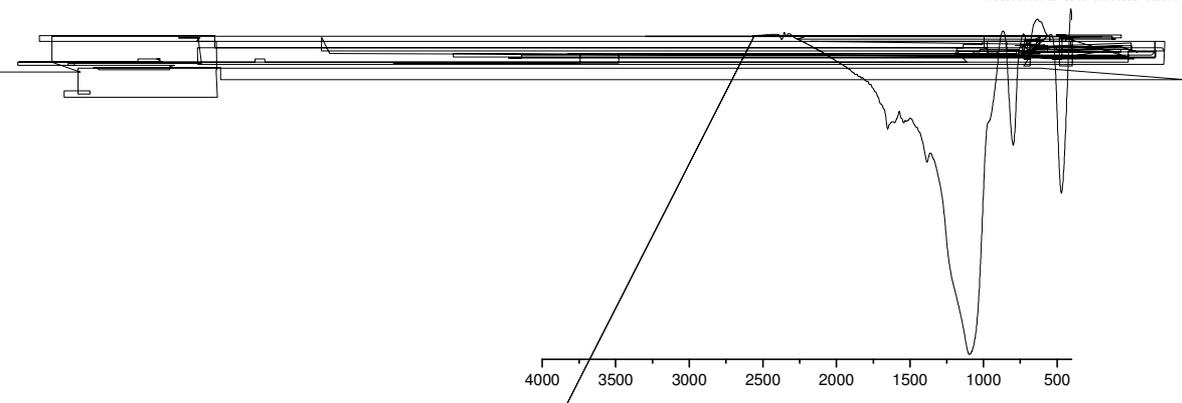
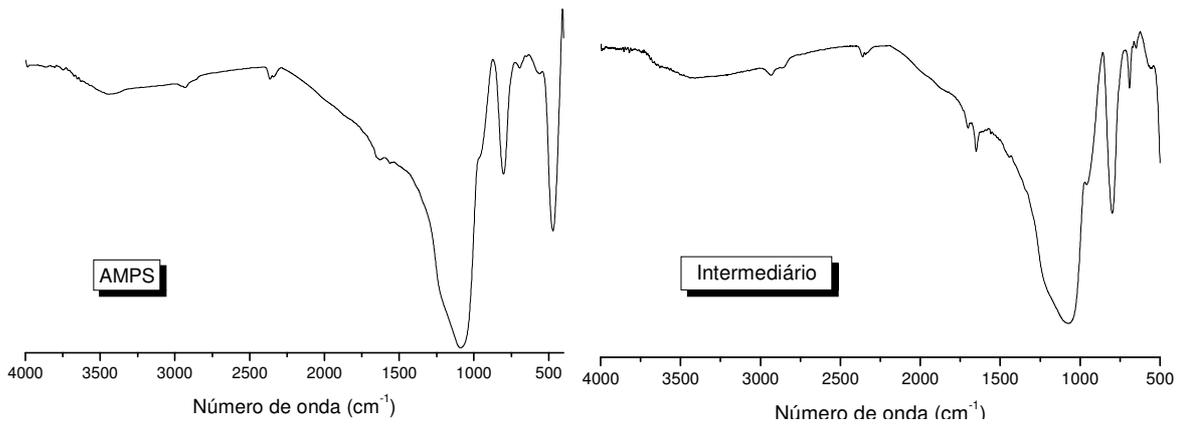
Composto	λ , nm (ϵ , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)					
	Banda Coordenação axial Cl-Fe ^{III}	Soret		Bandas Q		
clo-1	-	406 (1,3 x 10 ⁵)	505 (1,7 x 10 ⁴)	-	598 (5,8 x 10 ³)	652 (4,0 x 10 ⁴)
Fe(clo)-1	375 (5,2 x 10 ⁴)	417 (4,6 x 10 ⁴)	540 (1,0 x 10 ⁴)	-	602 (1,1 x 10 ⁴)	655 ^{ombro} (5,2 x 10 ³)
clo-2	-	402 (1,7 x 10 ⁵)	501 (1,8 x 10 ⁴)	527 (6,8 x 10 ³)	595 (5,6 x 10 ³)	648 (4,6 x 10 ⁴)
Fe(clo)-2	369 (1,7 x 10 ⁴)	415 (1,1 x 10 ⁴)	-	-	591 (1,4 x 10 ³)	647 ^{ombro} (1,1 x 10 ³)
Por-1	-	412 (2,8 x 10 ⁵)	504 (2,8 x 10 ⁴)	-	553 (9,8 x 10 ³)	656 (3,0 x 10 ³)
Fe(por)-1	340 (3,6 x 10 ⁴)	413 (8,8 x 10 ⁴)	504 (2,7 x 10 ⁴)	-	563 (9,2 x 10 ³)	625 (3,8 x 10 ³)

V.4. Caracterização da sílica funcionalizada, SiCOOH

IV.4.1. Caracterização por espectroscopia de absorção na região infravermelho (IV)

As amostras para análise de IV foram realizadas na forma de pastilhas de KBr.

Os espectros da aminopropilsílica (AMPS), do intermediário modificado com isoftalaldeído (intermediário) e seguida pela modificação com o ácido 4-aminobenzóico (SiCOOH) estão mostrados na *Figura 21*.



FTIR

↗ a banda em 950 cm^{-1} é característica ao grupo Si-OH, sendo a deformação dos grupos silanóis livres. Podemos observar nos espectros que esta banda é sensível à modificação.

Após a modificação da AMPS com isoftalaldeído (intermediário) aparece uma banda de pequena intensidade na região de 2950 cm^{-1} , característica do estiramento $\nu(\text{C-H})$, devido à presença de cadeia carbônica incorporada à sílica.

Outras bandas menos intensas que caracterizam a modificação da sílica podem ser observadas pela ampliação dos espectros do intermediário e da SiCOOH, como apresentada na *Figura 22*.

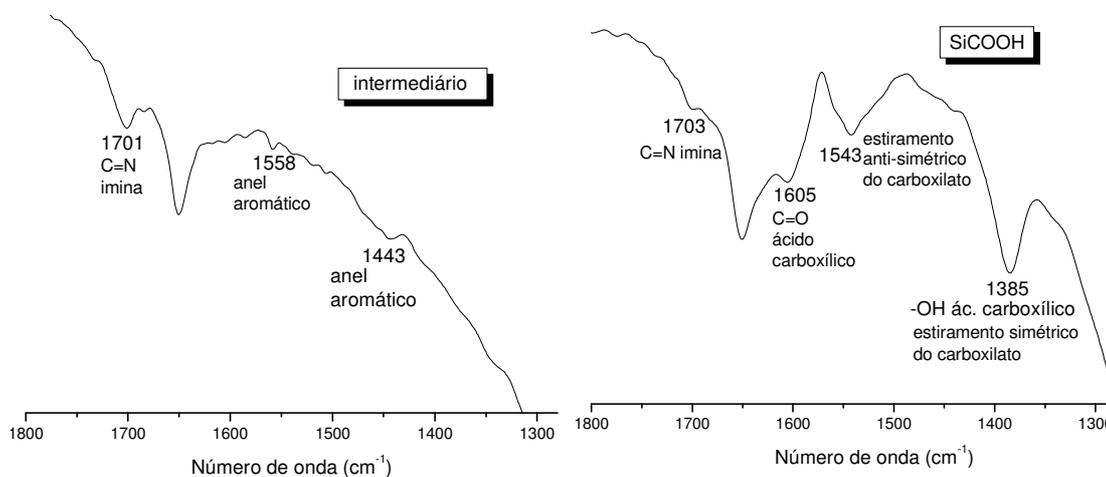


Figura 22: Ampliação dos espectros de IV das modificações da AMPS.

IV.4.2. Caracterização por espectroscopia Raman

Os espectros de Raman dos suportes AMPS e SiCOOH estão representados na *Figura 23*. A região entre $3068\text{-}2907\text{ cm}^{-1}$ é comum em ambos os espectros, sendo característica dos estiramentos OH dos grupos silanóis da estrutura inorgânica do material e de água adsorvida. [Pinnavaia (1996)] O suporte SiCOOH apresentou um pico intenso em 1602 cm^{-1} característico do estiramento $\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$. Outros picos entre $1449\text{-}1167\text{ cm}^{-1}$ se referem aos estiramentos $\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})$, $\nu_s(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ e

$\nu(\text{C-C})$ conforme indicado na *Figura 23*, além de um pico menos intenso em 969 cm^{-1} atribuído a deformação angular ($-\text{NH}$). Já o suporte AMPS apresenta em um pico em 1597 cm^{-1} relacionado aos modos vibracionais NH_2 , conforme mostra a *Figura 23*. [Rocha (2004)]

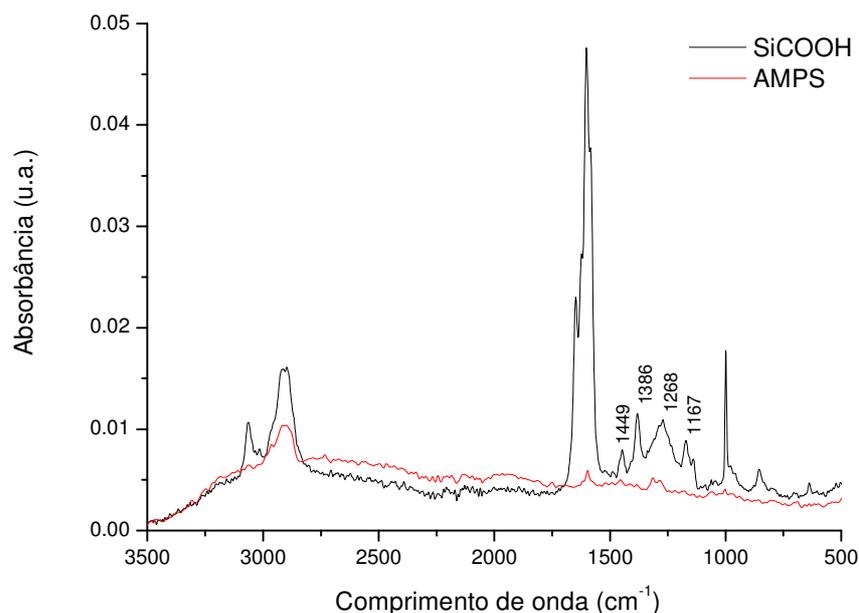


Figura 23: Espectros de Raman para SiCOOH e AMPS.

IV.5. Imobilização dos complexos, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1 em AMPS

A imobilização dos Fe(complexos) não iônicos ao suporte AMPS, foi realizada por ligação covalente normal (substituição nucleofílica seletiva dos *p*-flúoros presentes nos anéis pentafluorofenílicos pelos grupos amino presentes no suporte AMPS [Traylor (1992)].

A ancoragem foi realizada utilizando-se a agitação magnética de uma mistura contendo o suporte (AMPS) e o Fe(complexo) de interesse, **Fe(clo)-1** ou **Fe(por)-1** em etilenoglicol sob atmosfera de argônio a 150°C por 4 horas. A *Figura 24* representa a ligação a **Fe(clo)** não iônica immobilizada no suporte aniônico.

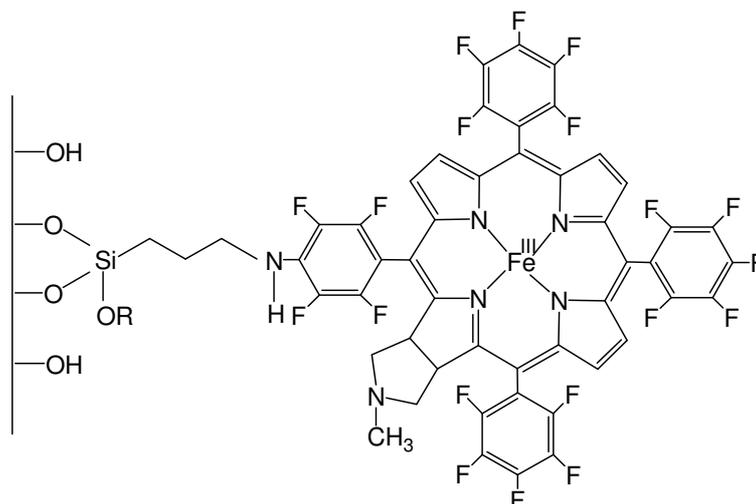


Figura 24: Ligação covalente da **Fe(clo)** não iônica ao suporte AMPS.

IV.6. Imobilização dos complexos, **Fe(clo)-2 e **Fe(por)-2** no suporte sólido SiCOOH**

O sólido SiCOOH, obtido na etapa anterior deste projeto, conforme metodologia descrita na literatura. [Clark (1997)] O suporte SiCOOH fornece um maior grupo espaçador entre a matriz rígida e o ponto de ligação ao complexo metálico, aumentando assim, a distância metaloporfirina – suporte rígido. Isto também pode proporcionar uma maior estabilidade dos Fe(complexos) durante as reações catalíticas.

A metodologia utilizada na imobilização dos Fe(complexos) catiônicos foi simples. Inicialmente deixou-se o suporte (SiCOOH) na presença da base trietilamina para que ocorresse a desprotonação dos grupos carboxílicos (SiCOO⁻).

Esta desprotonação permitiu que a imobilização via interação eletrostática fosse realizada por simples agitação magnética entre o respectivo suporte sólido aniônico (SiCOO^-) e os $\text{Fe}(\text{complexos})$ contendo cargas opostas. A *Figura 25* representa a ligação a $\text{Fe}(\text{clo})$ catiônica imobilizada no suporte aniônico.

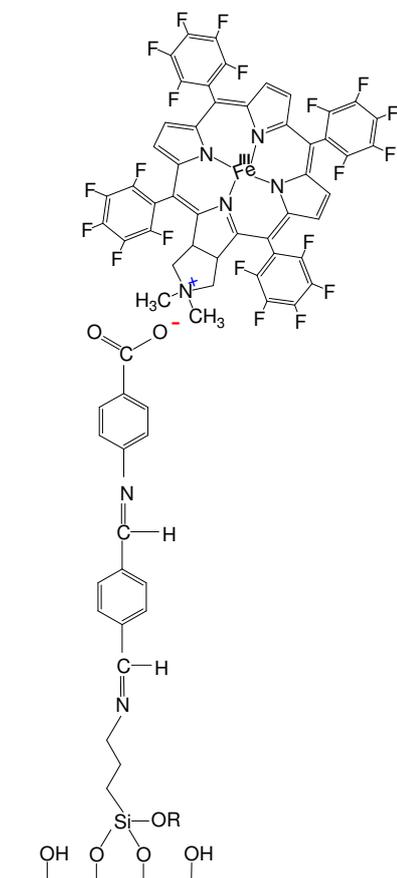


Figura 25: $\text{Fe}(\text{clo})$ catiônica imobilizada no suporte aniônico, SiCOO^- .

IV.7. Determinação da extensão de imobilização dos complexos nos suportes sólidos

Na imobilização dos $\text{Fe}(\text{complexos})$ adicionou-se solução de $\text{Fe}(\text{clo})$ ou $\text{Fe}(\text{por})$ necessária para se obter aproximadamente $7,5 \mu\text{mol}$ de complexo metálico por grama de suporte.

O cálculo da extensão da imobilização (quantidade de metalocomplexo que efetivamente se ligou ao suporte expressa em mol g⁻¹) foi feito indiretamente através da absorvância no espectro eletrônico de absorção no UV-Vis de cada Fe(complexo) que restou no sobrenadante de cada imobilização, juntamente com a solução de lavagem obtida no Soxhlet. Os valores obtidos estão relatados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Quantidade de Fe(complexos) imobilizados nos suportes sólidos

Suporte	Fe(complexo)	Extensão da imobilização de Fe(complexo) no suporte (mol g⁻¹)
AMPS	Fe(clo)-1	3,0 x 10 ⁻⁶
AMPS	Fe(por)-1	5,4 x 10 ⁻⁶
SiCOO ⁻	Fe(clo)-2	4,5 x 10 ⁻⁶
SiCOO ⁻	Fe(por)-2	5,9 x 10 ⁻⁶

Observando-se os dados obtidos nesta tabela percebemos que a extensão de imobilização obtida para os catalisadores via interação eletrostática é superior aos covalentemente ancorados. Embora a imobilização via ligação covalente tenha se mostrado eficiente, este procedimento requer, em alguns casos, condições de reações mais drásticas para que ocorra a ligação do Fe(complexo) ao suporte (AMPS). Uma vantagem do método de imobilização via interação eletrostática além da forte interação entre o metalocomplexo e o suporte é a simplicidade de preparação dos catalisadores. **[Vinhado (2002)]**.

As **Fe(clo)** imobilizadas apresentaram uma menor extensão de imobilização em relação às **Fe(por)** correspondentes. Não há uma explicação óbvia, de alguma forma a redução no anel parece afetar os correspondentes processos de imobilização.

IV.8. Caracterização dos catalisadores suportados por espectroscopia de absorção no UV-Vis

Os catalisadores suportados sintetizados nesta etapa foram inicialmente caracterizados por espectro eletrônico de absorção no UV-Vis, apresentados na *Figura 26*. Os espectros de **Fe(clo)1 AMPS** e **Fe(por)1 AMPS** (*Figura 26A e B*) apresentam a banda Soret deslocadas para 427 e 428 nm, deslocada para comprimentos de onda maiores. Já foi relatado anteriormente que distorção no anel da Fe^{III}porfirina encapsulada provoca este deslocamento. [Viana Rosa (2000)] A distorção no anel do macrociclo é confirmada pelos resultados dos espectros de RPE, apresentando o sinal de Fe^{III} com distorção rômbrica.

Na metodologia utilizada registra-se o espectro imediatamente após agitar a solução. No entanto dependendo do material a suspensão leva a um espalhamento muito grande interferindo na qualidade do espectro, no caso das *Figuras 26 C e D*, há uma banda intensa do suporte em 366 nm, e como é difícil compensar adequadamente como branco, estes recobrem a região da banda Soret. Apesar disso, no caso da **Fe(clo)-2 SiCOO** é possível destacar um ombro em 435 nm, que corresponde à banda Soret com deslocamento para o λ maiores como esperado para Fe^{III}Por distorcidas e também para Fe^{II}Por [Iamamoto (1997)]. No caso da **Fe(por)-2 SiCOO** não foi possível observar a banda Soret.

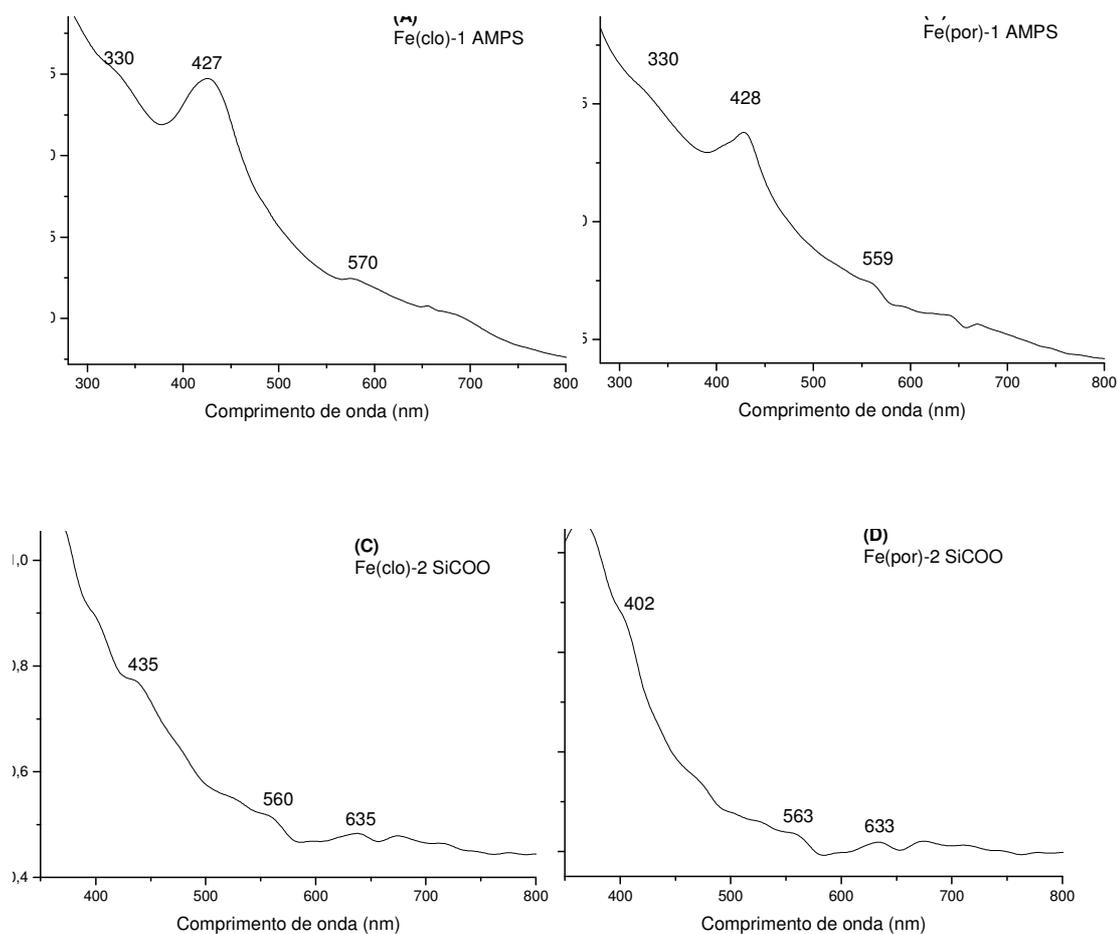


Figura 26: Espectro de absorção no UV-Vis suspensão em CCl_4 de (A) **Fe(clo)-1** AMPS; (B) **Fe(por)-1** AMPS; (C) **Fe(clo)-2** SiCOO; (D) **Fe(por)-2** SiCOO.

IV.9. Caracterização dos catalisadores suportados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A espectroscopia de UV-Vis revelou a presença dos Fe(complexos) nas matrizes de sílica, através da observação da banda Soret. No entanto, a confirmação do estado de oxidação do ferro e os estados de spin dos Fe(complexos) foram feitos por RPE.

Um aspecto importante no desenvolvimento dos catalisadores imobilizados relaciona-se à caracterização destes complexos nas matrizes. Muitos estudos partem do princípio de que a metaloporfirina está imobilizada na matriz de sílica da mesma forma que estariam no meio homogêneo, portanto existem poucos relatos sobre a caracterização espectroscópica de metaloporfirinas suportadas. Lindsay Smith *et al.* obtiveram evidências de que as ferroporfirinas imobilizadas em sílica quimicamente modificada está na forma de Fe^{II} e Fe^{III}, semelhante ao que obtivemos para os Fe(complexos) estudados. [Lindsay Smith (1995a)]

Um típico espectro de RPE de Fe^{III}porfirina alto spin ($S = 5/2$), com simetria axial é apresentado na *Figura 27A*, onde se observa dois sinais $g_{\perp} = 5,898$ e $g_{\parallel} = 2,0023$. Os complexos **Fe(clo)-1** e **Fe(clo)-2** apresentam basicamente os mesmos sinais, conforme apresentado na *Figura 27B e C* respectivamente.

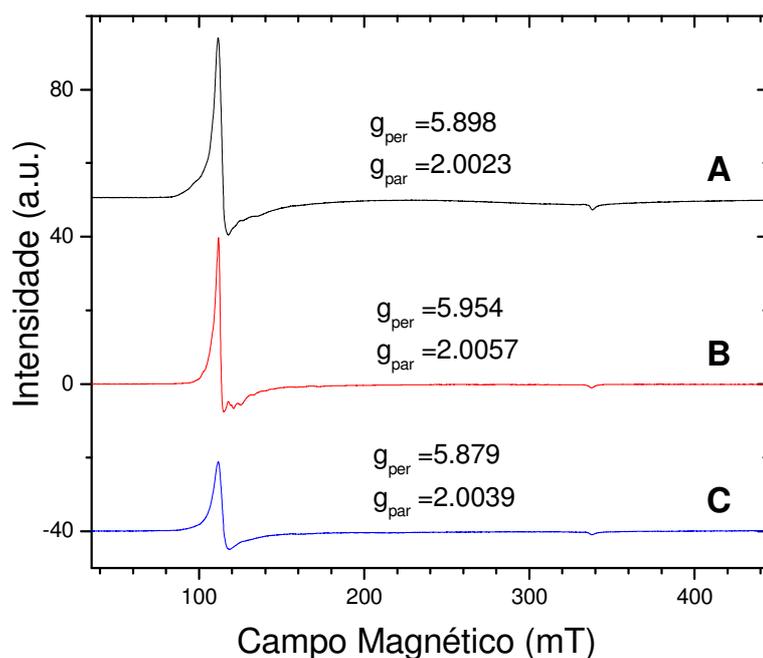


Figura 27: Espectro de RPE para: (A) **Fe(por)-1** em solução de DCE; (B) **Fe(clo)-1** em solução de DCE; (C) **Fe(clo)-2** em solução de ACN, $g_{\perp} = g$ perpendicular e $g_{\parallel} = g$ paralelo.

Comparando os espectros de **Fe(clo)1 AMPS** e **Fe(por)1 AMPS** (*Figura 28A e B*) observamos sinais muito semelhantes aos relatados em literatura do grupo para ferroporfirinas imobilizadas em sílica quimicamente modificadas, os sinais correspondentes a Fe^{III} porfirina alto spin ($S = 5/2$), com simetria axial: $g_{\perp} \sim 6$ e $g_{\parallel} \sim 2$. [Iamamoto (1997) e (2002a)]. Pela relação de intensidades do sinal $g_{\perp} \sim 6$ e $g_{\parallel} \sim 2$, pode se observar que este último está muito mais intenso que o esperado. Há, portanto, sobreposição ao sinal $g_{\parallel} \sim 2$, um outro sinal devido à presença dos radicais Si^{\bullet} presentes na sílica ($g = 2,009$). [Dahs (1998) e Sako (1985)]. O sinal $g \sim 4,3$ pode ser atribuído a uma espécie contendo Fe^{III} alto spin com distorção rômbrica, freqüente em Fe^{III} porfirina imobilizada em superfície de matriz sólida. [Iamamoto (2001) e (2002a).]

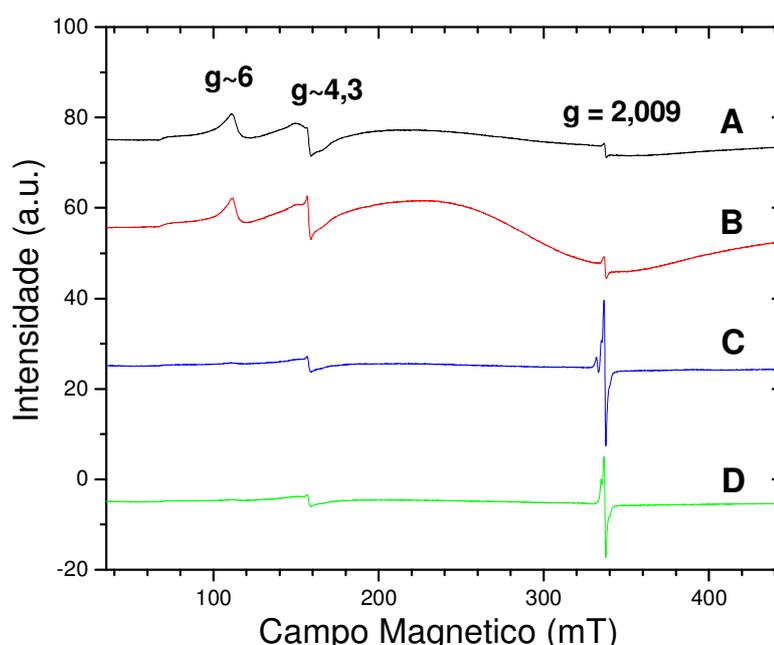


Figura 28: Espectro de RPE da: **(A) Fe(clo)-1 AMPS**; **(B) Fe(por)-1 AMPS**; **(C) Fe(clo)-2 SiCOO**; **(D) Fe(por)-2 SiCOO**.

Nos espectros apresentados para os complexos **Fe(clo)-2 SiCOO** e **Fe(por)-2 SiCOO** (*Figura 28 C e D*) observamos ausência do sinal $g \sim 6$ correspondente a Fe^{III} porfirina alto spin ($S = 5/2$), com simetria axial, justificada pela redução $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Esta redução pode ser explicada pela natureza do espaçador orgânico da sílica

funcionalizada (*Figura 29*) que é muito mais longa e apresenta dois grupos imina (-C=N-).

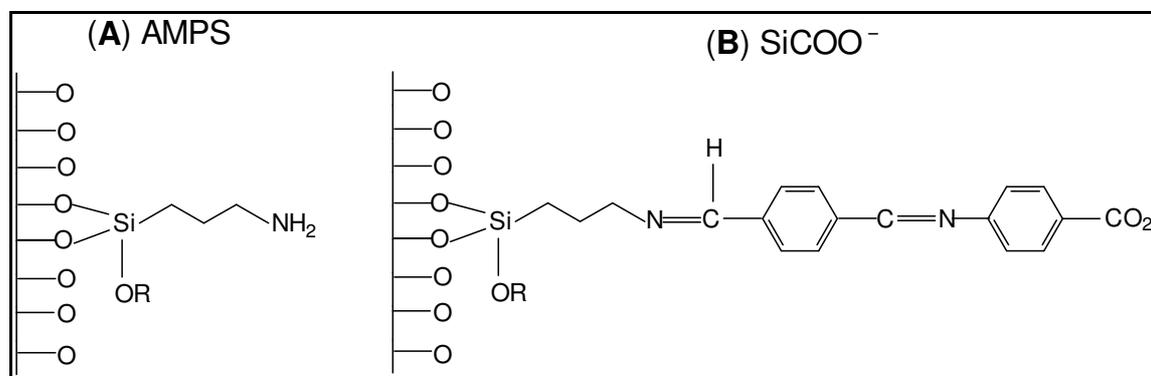


Figura 29: Esquema das sílicas funcionalizadas utilizadas.

O espaçador orgânico presente se liga ao macrociclo por interação eletrostática através do grupo carboxila e é flexível e permite a coordenação de grupos imina ao ferro, permitindo inclusive uma bis-coordenação, promovendo a redução Fe^{III}/Fe^{II} nestes Fe(complexos)-2, *Figura 28 C e D*, a espécie Fe^{II} não é detectada, pois esta espécie não apresenta sinal de RPE. Esta redução é favorecida, já que o íon férrico central se encontra altamente eletrofílico devido à presença dos substituintes flúor. [Sawyer (1988), Iamamoto (1997) e Prado Manso (1998)] O sinal $g \sim 2$, neste sistema está mais intenso, e é devido à sobreposição dos sinais dos radicais Si[•] presentes na sílica [Dahs (1998) e Sako (1985)] e sobre nitrogênio provavelmente do grupo imina. Simulação por meio dos componentes contidos nos espectros, do radical da sílica e o outro correspondente a um elétron desemparelhado sobre o nitrogênio, leva à conclusão de que o sinal remanescente apresenta largura que corresponde a uma interação hiperfina triplete característica de radical sobre o nitrogênio. O espectro experimental nesta região de

Figura 30 e 31). O sinal $g \sim 4,3$ pode ser atribuído a uma espécie contendo Fe^{III} alto spin com grande distorção rômbrica. [Iamamoto (2001)]

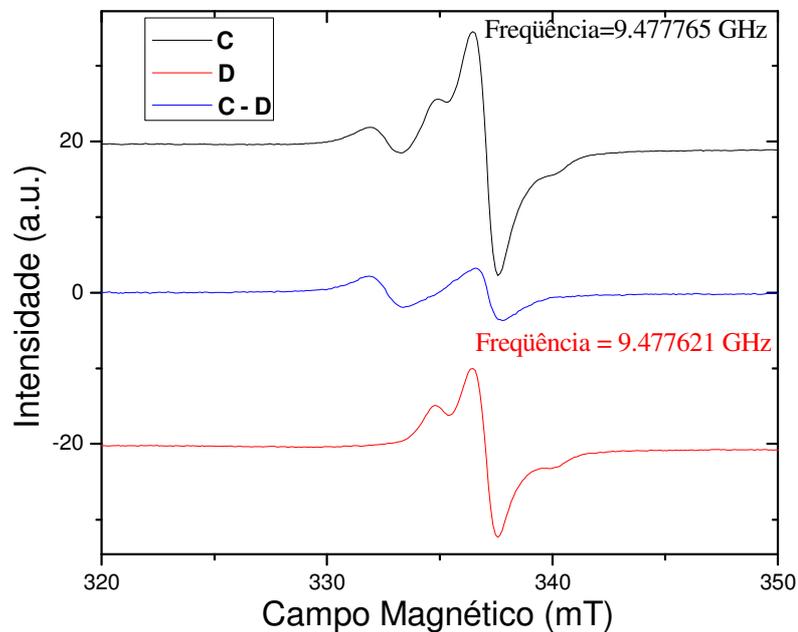


Figura 30: Expansão da região região apresentada na *Figura 29*, sendo: **(C) $\text{Fe}(\text{clo})\text{-2 SiCOO}$** ; **(D) $\text{Fe}(\text{por})\text{-2 SiCOO}$** e **(C - D) $\text{Fe}(\text{clo})\text{-2 SiCOO} - \text{Fe}(\text{por})\text{-2 SiCOO}$** .

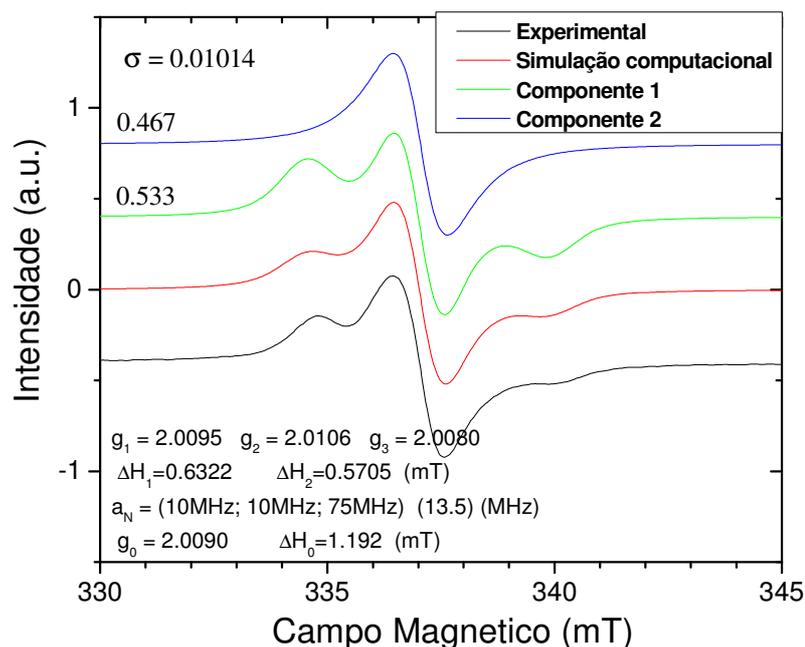


Figura 31: Espectro experimental e simulação computacional da amostra **Fe(por)-2** SiCOO.

As Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) estudadas apresentam mesma geometria na superfície do suporte, porém as geometrias destes Fe(complexos) nas matrizes de sílica dependem criticamente da natureza do grupo funcional ao qual está ligado.

IV.9. Oxidação do (Z)- cicloocteno com PhIO e H₂O₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio homogêneo em diferentes solventes

A reação de epoxidação foi escolhida para iniciar os estudos de catálise pelos seguintes motivos:

- PhIO não realiza epoxidação do (Z) – cicloocteno em ausência de catalisador;
- (Z) – cicloocteno forma ciclooctanóxido como único produto de oxidação (Figura 32); [Lindsay Smith (1995)]

↗ (Z) – cicloocteno é bastante reativo, sendo, portanto, facilmente oxidado, o que permite avaliar o potencial catalítico desta nova classe de (Fe)porfirinóides;

↗ Os pares de reagentes (cicloocteno/PhIO) têm sido largamente empregados nos estudos catalíticos com metaloporfirinas, possibilitando uma comparação com os dados disponíveis na literatura. **[Lindsay Smith (1995)]**

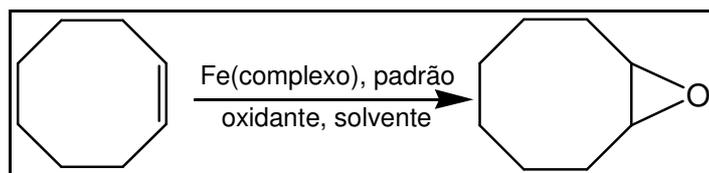


Figura 32: Reação de epoxidação do (Z) – cicloocteno com PhIO.

Existem muitos estudos sobre mecanismos de epoxidação de olefinas catalisadas pelo citocromo P450 e por metaloporfirinas. Se aceita que a transferência de oxigênio do intermediário ativo $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}^{\bullet+}$ para a olefina, na maioria dos sistemas tenha um mecanismo concertado, com o passo inicial, determinante da velocidade envolvendo algum grau de transferência de carga (*Figura 33*). **[Mansuy (1994)]**

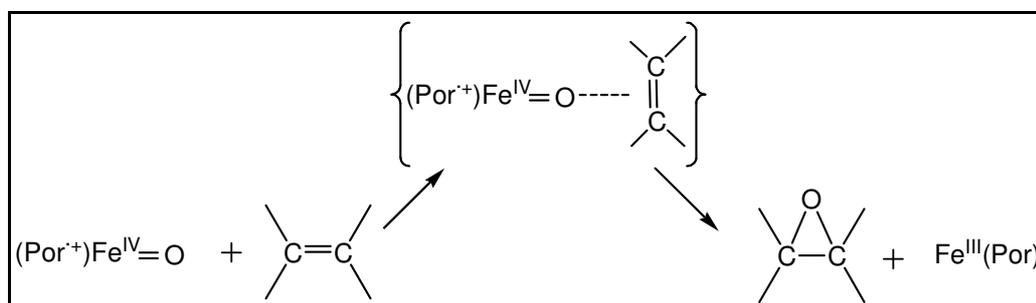


Figura 33: Mecanismo concertado.

A eficiência e estabilidade dos sistemas catalíticos Fe(III)porfirina e Fe(III)clorina homogêneos foram estudadas inicialmente em reações de epoxidação do (Z) – cicloocteno utilizando-se iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio.

Foram realizadas também reações de epoxidação do (Z) – cicloocteno utilizando-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como doador de oxigênio. O peróxido de hidrogênio foi escolhido por ser considerado um oxidante ambientalmente limpo, por produzir apenas água como subproduto e também por ser relativamente barato quando comparado ao PhIO. **[Doro(2000)e Vinhado (2001)]**

Para compararmos os resultados obtidos para as **Fe(clo)-1** e **Fe(clo)-2** nesta etapa foram realizadas reações de epoxidação utilizando **Fe(por)-1** e **Fe(por)-2**, respectivamente.

Na **Tabela 11** são apresentados os resultados para verificar o potencial catalítico das **Fe(clorinas)** e **Fe(porfirinas)** em meio homogêneo na presença desses dois oxidantes.

Tabela 11: Epoxidação do (*Z*)-cicloocteno com PhIO e H₂O₂ catalisada pelos Fe(complexos).

Catalisador	Oxidante	C-óxido (%)*		
		MeOH:DCM (1:1)	ACN:DCM (1:1)	DCE
Fe(clo)-1	PhIO	77	100	100
Fe(clo)-1	H ₂ O ₂	100	26	30
Fe(por)-1	PhIO	100	100	100
Fe(por)-1	H ₂ O ₂	100	26	27
Fe(clo)-2	PhIO	100	-	100
Fe(clo)-2	H ₂ O ₂	32	-	18
Fe(por)-2	PhIO	100	-	89 **
Fe(por)-2	H ₂ O ₂	100	-	36 **

Rendimento máximo baseado no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG após 1 h, 2 h e 24 h de reação. Condições: razão molar Fe(complexo)/oxidante = 1:100, agitação magnética, sob atmosfera de ar e à temperatura ambiente. Quantidades: Fe(complexo) = 0,25 μmol; cicloexano = 200 μl; solvente = 800 μl.

*C-óxido = ciclooctanóxido. **Para preparar a solução estoque de Fe(por)-2 foi utilizada uma mistura DCE : MeOH (3:1), pois a Fe(por)-2 não é solúvel em DCE.

Quando se utiliza o PhIO como oxidante para **os Fe(complexos)** apresentam altos rendimentos de epóxido, como esperado para modelo do P-450 e a espécie oxo, Fe^{IV}(O)Por^{•+}, formada é a responsável pela oxidação.

Na introdução foi apresentado que sistemas **Fe(por)/H₂O₂** com substituintes eletronegativos favorecem, quando se utiliza MeOH como solvente, a formação da espécie ativa Fe^{III}hidroperóxido na epoxidação [**Rebelo (2005)**]. Observa-se na **Tabela 11** que o rendimento de epóxido **Fe(complexos)/H₂O₂** é aumentado de 30 % em DCE para 100% em reações na presença de MeOH, indicando que a formação da espécie ativa Fe^{III}hidroperóxido foi favorecida. No caso da **Fe(clo)-2**, não ocorreu o aumento de rendimento de epóxido esperado. A única diferença entre **Fe(clo)-1** e **Fe(clo)-2** é a presença de um grupo metil e carga positiva, que parece não favorecer a formação da espécie Fe^{III}hidroperóxido. Interessante constatar que com PhIO a **Fe(clo)-2** apresentou alto rendimento de epóxido, favorecendo a formação da espécie oxo, Fe^{IV}(O)Por*⁺.

O rendimento um pouco menor de epóxido na reação **Fe(clo)-1/PhIO** (MeOH:DCM), pode ser justificado pela ocorrência de uma reação competitiva entre o (Z)-cicloocteno e o metanol que atuou como substrato, embora, normalmente, nestes sistemas prevaleça o processo de epoxidação eficiente.

Conforme descrita em trabalho anterior do grupo, para **Mn(clo)-1/H₂O₂** (ACN:DCM), a espécie ativa predominante é a Mn^{III}hidroperóxido, e a sua formação não dependia da presença de MeOH [**Vinhado (2005) e Gandini (2006)**]. Comparando as reações **Mn(clo)-1/H₂O₂** (ACN:DCM), com rendimento de 55% de ciclooctanóxido, com **Fe(clo)-1/H₂O₂** (ACN:DCM), observa-se um menor rendimento para **Fe(clo)-1** (26 %) do que para **Mn(clo)-1**. Se a condição utilizada for **Fe(clo)-1/H₂O₂** (MeOH:DCM), o rendimento aumenta consideravelmente evidenciando o papel da MeOH na formação da espécie ativa Fe^{III}hidroperóxido para o sistema estudado.

Verifica-se também que utilizando H₂O₂ como oxidante nos sistemas com manganês foi utilizado imidazol numa proporção catalisador:imidazol (1:20), já para os sistemas com ferro o co-catalisador não aumenta a eficiência do catalisador. [**Vinhado (2005) e Gandini (2006)**]

IV.10. Oxidação do (Z)- cicloocteno com PhIO e H₂O₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio heterogeneizados em diferentes solventes

Para compararmos os resultados obtidos para as **Fe(clo)-1 AMPS** e **Fe(clo)-2 SiCOO** nesta etapa foram realizadas reações de epoxidação utilizando **Fe(por)-1 AMPS** e **Fe(por)-2 SiCOO**, respectivamente.

Na **Tabela 12** são apresentados os resultados para verificar o potencial catalítico das **Fe(clorinas)** e **Fe(porfirinas)** nos meios homogêneo e heterogeneizados para facilitar a comparação dos catalisadores.

Tabela 12: Epoxidação do (*Z*)-cicloocteno com PhIO e H₂O₂ catalisada pelos Fe(complexos) em diferentes solventes.

Reação	Catalisador	Oxidante	solvente	C-óxido (%)
01	Fe(por)-1	PhIO	MeOH:DCM	100
02	Fe(por)-1 AMPS	PhIO	MeOH:DCM	71
03	Fe(por)-1	PhIO	DCE	100
04	Fe(por)-1 AMPS	PhIO	DCE	25
05	Fe(por)-1	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	100
06	Fe(por)-1 AMPS	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	12
07	Fe(clo)-1	PhIO	MeOH:DCM	77
08	Fe(clo)-1 AMPS	PhIO	MeOH:DCM	84
09	Fe(clo)-1	PhIO	DCE	100
10	Fe(clo)-1 AMPS	PhIO	DCE	28
11	Fe(clo)-1	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	100
12	Fe(clo)-1 AMPS	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	13
13	Fe(por)-2	PhIO	MeOH:DCM	100
14	Fe(por)-2 SiCOO	PhIO	MeOH:DCM	54
15	Fe(por)-2	PhIO	DCE	89
16	Fe(por)-2 SiCOO	PhIO	DCE	54
17	Fe(por)-2	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	100
18	Fe(por)-2 SiCOO	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	(a)
19	Fe(clo)-2	PhIO	MeOH:DCM	100
20	Fe(clo)-2 SiCOO	PhIO	MeOH:DCM	48
21	Fe(clo)-2	PhIO	DCE	100
22	Fe(clo)-2 SiCOO	PhIO	DCE	36
23	Fe(clo) -2	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	32
24	Fe(clo)-2 SiCOO	H ₂ O ₂	MeOH:DCM	12

Rendimento máximo baseado no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG após 1h, 2hs e 24h de reação. Condições: razão molar Fe(complexo)/oxidante = 1: 100, agitação magnética, sob atmosfera de ar e à temperatura ambiente. Quantidades: Fe(complexo) = 0,25 µmol; (*Z*)-cicloocteno = 200 µl; solvente = 800 µl, MeOH:DCM (1:1) ou

DCE puro, razão molar Fe(complexo) /oxidante = 1:100. * C-óxido = ciclooctanóxido. (a) A reação não foi realizada.

Os sistemas **Fe(clo)** e **Fe(por)/PhIO**, atuam como modelo do P450 e a espécie oxo $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}^{\bullet+}$, formada é a responsável pela oxidação, mesmo quando se utiliza metanol como solvente. O elevado rendimento obtido nos sistemas imobilizados, apesar da dificuldade de acesso dos reagentes ao sítio catalítico, quando utilizamos MeOH como solvente a maior solubilidade do PhIO (reações 2, 8, 14 e 20) facilita a acessibilidade do oxidante ao sítio catalítico do Fe(complexo).

Nos sistemas **Fe(por)-1 AMPS** e **Fe(clo)-1 AMPS**, a ligação do complexo com a matriz de sílica ocorre por ligação covalente e há grande possibilidade de ocorrer via um ou dois pontos do macrociclo. Desta forma as faces do Fe(complexo) podem estar mais disponíveis na superfície do suporte e as reações na presença de MeOH são favorecidas (reações 02 e 08, 71% e 84% respectivamente), simulando assim o sistema homogêneo. Resultados de RPE (*Figura 28 A e B*) indicam a presença de Fe^{III} com simetria axial e rômica, fato que explica os rendimentos altos. Já para as reações para os mesmos sistemas, **Fe(por)-1 AMPS** e **Fe(clo)-1 AMPS**, reações 04 e 10, em DCE, no qual PhIO é menos solúvel, os rendimentos de epóxido foram bem menores, 25% e 28% respectivamente.

Nos sistemas **Fe(por)-2 SiCOO** e **Fe(clo)-2 SiCOO**, a ligação do complexo com a matriz de sílica ocorre por interação eletrostática e há grande possibilidade de ocorrer coordenação do ferro central com o N do grupo imina presente no grupo orgânico do suporte. A ausência do sinal de Fe^{III} com simetria axial nos espectros de RPE e presença de sinal fraco correspondente a Fe^{III} com simetria rômica (*Figura 28 C e D*) indicam a redução significativa $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Esta redução coincide com o aparecimento de sinal de radical sobre o nitrogênio. Apesar da redução observada, o Fe^{III} remanescente é responsável por uma atividade catalítica considerável, embora no geral menos eficiente que os Fe(complexos) AMPS. No caso dos sistemas **Fe(clo)-2 SiCOO** em MeOH:DCM e DCE apresentaram rendimentos de 48 e 36% de epóxidos respectivamente. Não observamos diferenças consideráveis nos rendimentos de epóxidos alterando o solvente para os sistemas, **Fe(por)-2 SiCOO** em MeOH:DCM e DCE, ambos com 54%.

Utilizando o H_2O_2 , rendimentos de 12 a 13 % de ciclooctanóxido podem ser atribuídos à dificuldade de formação do intermediário $\text{Fe}^{(\text{III})}$ hidroperóxido. As faces do $\text{Fe}(\text{complexo})$ podem estar menos disponíveis na superfície do suporte, não permitindo a coordenação do MeOH com o ferro central do complexo.

IV.11. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H_2O_2 sob condição de conversão usando como catalisadores Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) em solução

A partir dos consideráveis rendimentos de epóxido obtidos (**Tabela 12**), o que evidenciou que essa nova classe de catalisadores, $\text{Fe}(\text{clorinas})$, pode ser promissora para oxidações de compostos orgânicos, com potenciais aplicações no ramo da síntese orgânica. Foi realizado um estudo de epoxidação catalítica do (Z)-cicloocteno sob condições de conversão, isto é, não usando um grande excesso de um dos reagentes, no caso o substrato, no sentido de melhor explorar o potencial do catalisador.

Nesta etapa, foram realizadas reações em condição de conversão utilizando menos de 0,3% em mol de catalisador relativo ao (Z)-cicloocteno. **[Sanderson (2000) e Marçalo (2004)]** Nessa condição utilizamos uma quantidade elevada de H_2O_2 (adicionou-se H_2O_2 num intervalo de 15 minutos até não se observar mais evolução na formação do produto epóxido). No caso das $\text{Fe}(\text{clorinas})$ e $\text{Fe}(\text{porfirinas})$ não foi utilizado co-catalisador, pois resultados descritos na literatura indicam que o catalisador só era eficiente na ausência de co-catalisador. **[Rebello (2003)]**

Os resultados das reações de conversão estão representados na *Figura 34*.

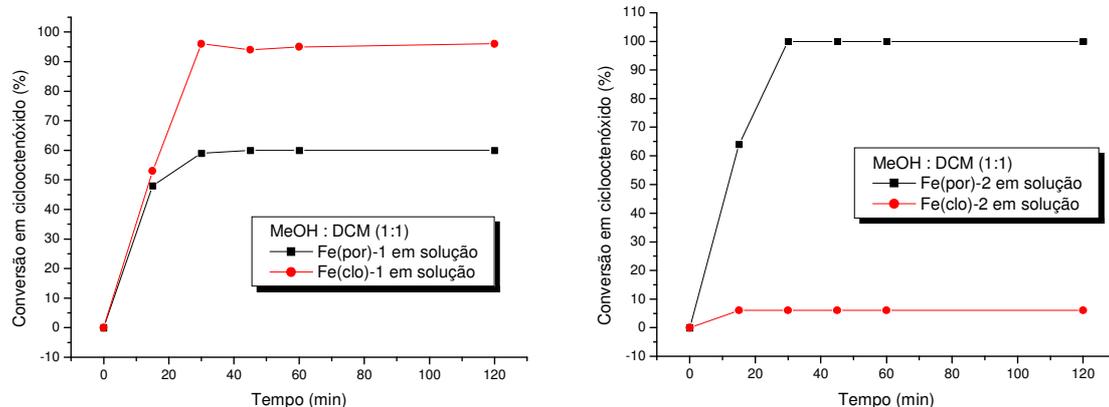


Figura 34: Oxidação do (Z)-cicloocteno com H₂O₂ sob condição de conversão catalisada pelos Fe(complexos) em solução.

As maiores conversões obtidas para os catalisadores **Fe(clo)-1**, **Fe(por)-1** e **Fe(por)-2** podem ser explicadas pelo favorecimento da formação do intermediário ativo Fe^{III}hidroperóxido devido a presença do MeOH como solvente, como mencionado na introdução. [Rebello (2003)]

A coloração das soluções utilizadas sofre alterações:

- de verde bem escuro para um verde amarelado para Fe(clorinas);
- de marrom avermelhado bem escuro para um tom amarelado para Fe(porfirinas).

IV.12 Oxidação do cicloexano com PhIO e H₂O₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio homogêneo em diferentes solventes

Após os estudos iniciais das reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno, os estudos foram voltados para a oxidação de um alcano (cicloexano), que é um substrato com uma reatividade comprovadamente menor que os alcenos. Neste sentido, optou-se pelo cicloexano por ser um substrato bastante inerte e que tem sido muito estudado e também por permitir uma avaliação da seletividade do

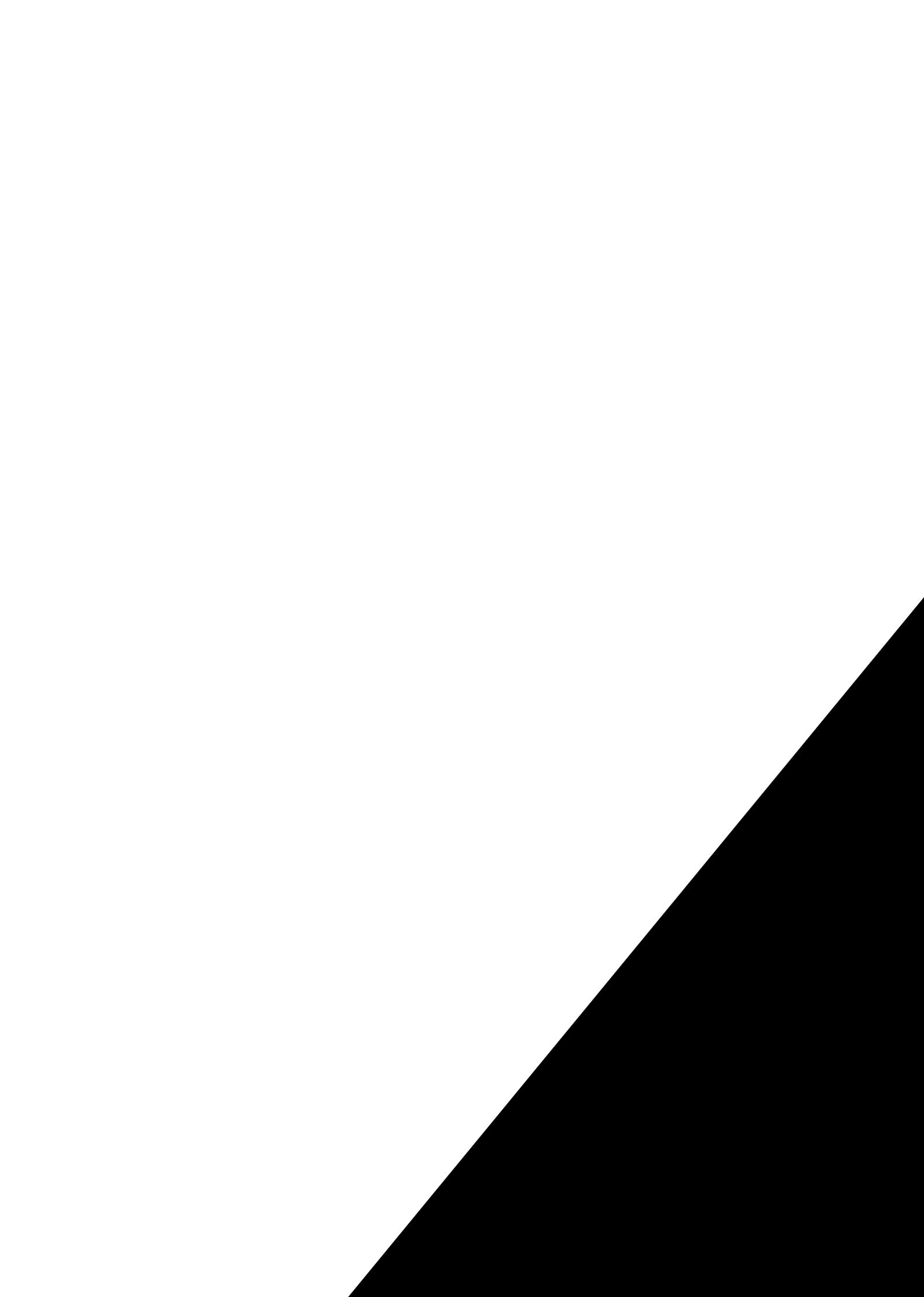
catalisador, pois se pode obter cicloexanol e cicloexanona como produtos de oxidação deste substrato (*Figura 35*).



Figura 35: Reação de oxidação do cicloexano catalisada por FeP.

Para compararmos os resultados obtidos para as **Fe(clo)-1** e **Fe(clo)-2** nesta etapa foram realizadas reações de oxifuncionalização do cicloexano utilizando **Fe(por)-1** e **Fe(por)-2**, respectivamente.

Na **Tabela 13** são apresentados os resultados para verificar o potencial catalítico das **Fe(clorinas)** e **Fe(porfirinas)** em meio homogêneo na presença de PhIO e H₂O₂ como oxidantes.



⁽²⁾ razão molar Fe(complexo)/imidazol/oxidante = 1:1:40.

^(a) Rendimento de cicloexanol (%); ^(b) Rendimento de cicloexanona (%).

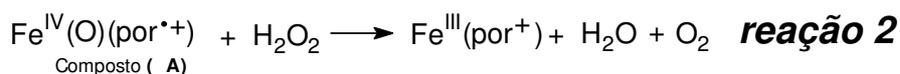
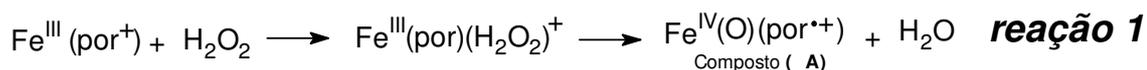
*para preparar a solução estoque de Fe(por)-2 foi utilizada uma mistura DCE : MeOH (3:1), pois a Fe(por)-2 não é solúvel em DCE puro.

Para os Fe(complexos) com o PhIO como oxidante e solventes apróticos observamos hidroxilação do cicloexano com melhores rendimentos e mais seletivos. Os resultados indicam o envolvimento da espécie ferro-oxo ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Por}^{\cdot+}$) no processo de recombinação de oxigênio como no P450.

Os melhores rendimentos observados quando se utiliza DCE como solvente e PhIO como oxidante, concordam com resultados obtidos anteriormente no grupo que concluem que o uso de solventes mais viscosos (como DCE), 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,

Com H₂O₂ pode-se perceber que os sistemas de Fe(complexos) são menos eficientes que os sistemas correspondentes com manganês nas condições estudadas até o presente. No caso dos Fe(III)complexos ocorre também a desmutação do H₂O₂ da mesma forma que ocorre com a enzima catalase.

O mecanismo aceito para catalase: [Lippard (1994)]



IV.13. Oxidação do cicloexano com PhIO e H₂O₂ usando Fe(clorinas) e Fe(porfirinas) como catalisadores em meio heterogeneizado

Na **Tabela 14** são apresentados os resultados para verificar o potencial catalítico das **Fe(clorinas)** e **Fe(porfirinas)** em meio homogêneo e heterogeneizados na presença de PhIO e H₂O₂ como oxidantes.

Tabela 14: Oxidação do cicloexano com PhIO e H₂O₂ catalisada pelos Fe(complexos).

Reação	Catalisador	Oxidante	C-ol (%) ^(a)	C-ona (%) ^(b)	Razão Álcool/cetona	Rendimento total
25	Fe(por)-1	PhIO	30	4	7,5	34
26	Fe(por)-1 AMPS	PhIO	21	0	-	21
27	Fe(por)-1	H ₂ O ₂	3	3	1	6
28	Fe(por)-1 AMPS	H ₂ O ₂	0	0	-	-
29	Fe(clo)-1	PhIO	42	4	10,5	46
30	Fe(clo)-1 AMPS	PhIO	40	0	-	40
31	Fe(clo)-1	H ₂ O ₂	3	2	1,5	5
32	Fe(clo)-1 AMPS	H ₂ O ₂	0	0	-	-
33	Fe(por)-2	PhIO	19	3	6,3	22
34	Fe(por)-2 SiCOO	PhIO	6	0	-	6
35	Fe(clo)-2	PhIO	42	4	10,5	46
36	Fe(clo)-2 SiCOO	PhIO	9	0	-	9

Rendimento máximo baseado no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG após 1h, 2hs e 24h de reação. Condições: agitação magnética, sob atmosfera de ar e à temperatura ambiente. Quantidades: Fe(complexo) = 0,25 µmol; cicloexano = 200 µL; solvente = 800 µL; razão molar Fe(complexo) /oxidante = 1:40. Solvente: DCE.

^(a) Rendimento de cicloexanol (%); ^(b) Rendimento de cicloexanona (%).

Observando os resultados apresentados na **Tabela 14**, pôde-se fazer as seguintes considerações;

- ↗ Os rendimentos apresentados para os sistemas homogêneos, em todos os casos, são superiores aos demonstrados para os sistemas heterogêneos, devido à dificuldade de acesso ao sítio ativo dos Fe(complexos) nos sistemas imobilizados;
- ↗ No caso dos sistemas heterogêneos, de uma maneira geral, pôde ser observada uma melhora na seletividade para as reações na presença de PhIO;
- ↗ O tipo de imobilização dos Fe(complexos) nos suportes, assim como para reações utilizando o (Z)-cicloocteno, também interferiu nos resultados obtidos (reações 34 e 36, tabela 14);
- ↗ As Fe(clorinas) apresentaram-se mais eficientes do que as respectivas Fe(porfirinas).

IV.14. Estabilidade dos catalisadores, Fe(clo)-1 e Fe(por)-1, utilizando PhIO e H₂O₂ como oxidantes

Os gráficos obtidos durante o experimento de estabilidade estão apresentados na Figura 36.

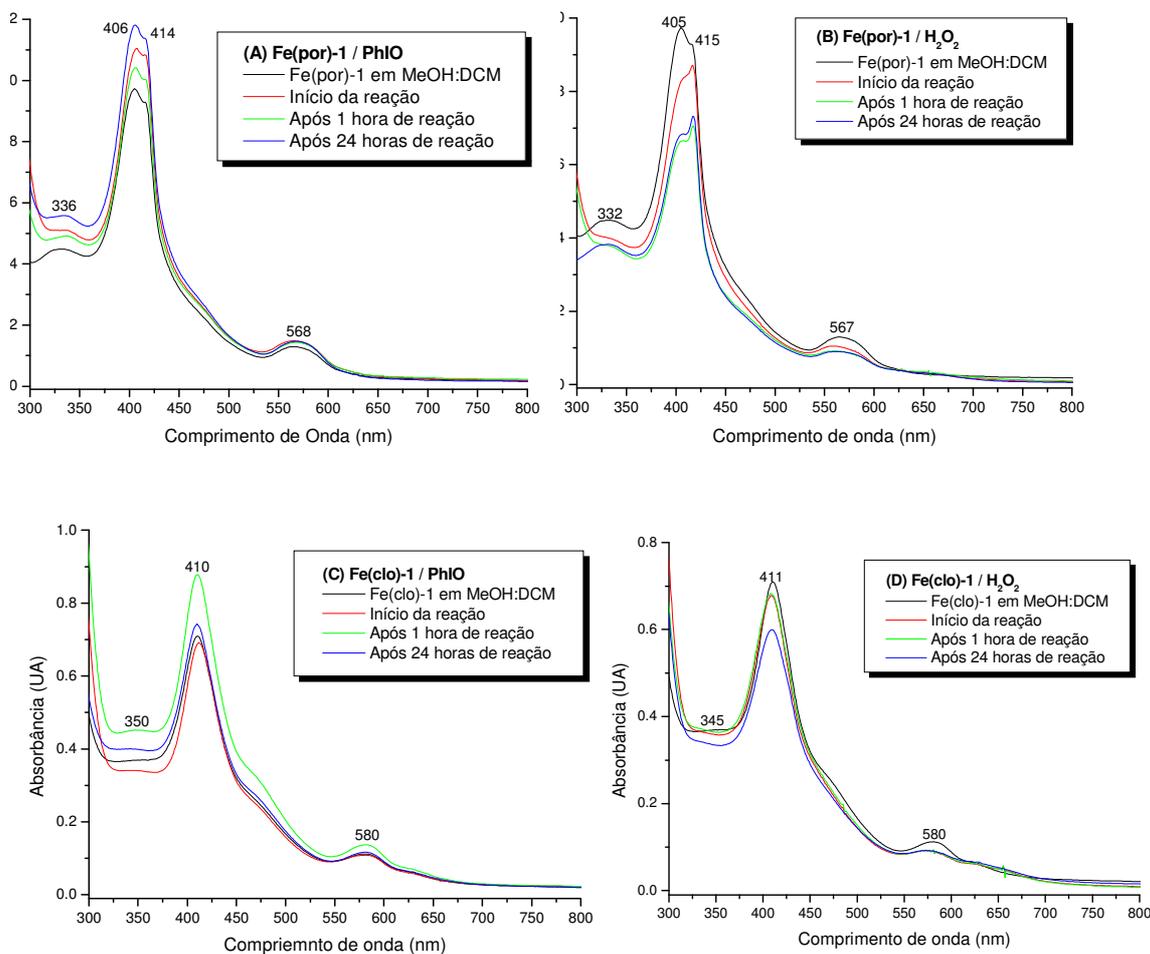


Figura 36: Gráficos de acompanhamento da estabilidade dos catalisadores Fe(clo)-1 e Fe(por)-1. (A) Fe(por)-1/PhIO, (B) Fe(por)-1/H₂O₂, (C) Fe(clo)-1/PhIO, (D) Fe(clo)-1/H₂O₂.

Nas condições utilizadas neste experimento ($T = 25^{\circ}\text{C}$) a velocidade de formação dos intermediários são muito rápidas e não são possíveis de serem detectados nestas condições.

Como a determinação da estabilidade está sendo baseada na absorção da banda Soret, ou seja, dependente das respectivas absorvidade molares (ϵ). Como estas podem variar nas diferentes condições de medidas estes valores de ϵ levam a alguns resultados incoerentes, como no estudo da **Fe(por)-1 PhIO**, quando pelos cálculos há recuperação de catalisador em valores maiores que 100%. Neste caso consideramos recuperação completa. Em alguns casos o Fe(complexo) é recuperado, porém não necessariamente na mesma espécie inicial.

Tabela 15: Recuperação dos catalisadores após reação utilizando (Z)-cicloocteno como substrato e PhIO e H_2O_2 como oxidantes

Catalisador	Degradação do catalisador (%)	Recuperação do catalisador (%)
Fe(por)-1/PhIO	-	100
Fe(por)-1/H_2O_2	15	85
Fe(clo)-1/PhIO	-	100
Fe(clo)-1/H_2O_2	12,5	87,5

IV.15. Experimentos de reciclagem dos catalisadores suportados na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO

A vantagem de sistemas imobilizados é a facilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores. Nesse sentido, foram realizados experimentos de reciclagem para os catalisadores **Fe(clo)-1-AMPS**, **Fe(por)-1-AMPS**, **Fe(clo)-2-SiCOO** e **Fe(por)-2-SiCOO**, já que nos estudos iniciais de epoxidação do (Z)-cicloocteno foram obtidos

elevados rendimentos do produto epóxido quando se utilizou Fe(complexo)/PhIO numa proporção molar de 1:100 (**Tabela 12**).

A partir da **Tabela 16**, observa-se que os catalisadores não mostraram sinais de degradação durante as três primeiras adições de PhIO, levando a rendimentos reprodutíveis de epóxido (100%) mesmo após 3 reciclagens. Apesar de não ter sido observado lixiviação dos catalisadores após sucessivas reações de reciclagem, notou-se que a partir quarta adição de oxidante rendimentos de epóxido diminuíram e os catalisadores recuperados tornaram-se gradativamente mais claros do que de início, evidenciando destruição parcial do catalisador. Isto pode ter ocorrido devido à grande relação molar PhIO: Fe(complexos) utilizada nestas reações, favorecendo o ataque do PhIO aos metalocomplexos, fato que se acentua após a terceira reciclagem.

Tabela 16: Estudos de reciclagem dos catalisadores Fe(clo)-1-AMPS, Fe(por)-1-AMPS, Fe(clo)-2-SiCOO e Fe(por)-2-SiCOO na epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO.

Catalisador	Reações de Reciclagens (%)					Turnover total
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	
Fe(clo)-1-AMPS	80	83	83	80	75	401
Fe(clo)-2-SiCOO	50	45	47	30	26	198
Fe(por)-1-AMPS	76	77	77	75	68	373
Fe(por)-2-SiCOO	48	53	43	29	29	192

Condições: 0,25 μmol de catalisador; 1:100 (Fe(complexo)/ oxidante); agitação magnética em temperatura ambiente por 24 horas; rendimentos baseados no oxidante adicionado em cada reação. Solvente: (DCM:MeOH, 1:1) = 800 μL .

III) CONSIDERAÇÕES FINAIS

✦ Essa nova classe de Fe(porfirinóides) demonstrou ser catalisadores eficientes para reações de oxidação, uma vez que rendimentos elevados de produtos oxigenados foram obtidos na epoxidação do (Z)-cicloocteno e hidroxilação do cicloexano. Podemos ainda ressaltar que obtivemos praticamente o mesmo desempenho para as Fe(clorinas) e Fe(porfirinas).

✦ As metodologias utilizadas para imobilização dos catalisadores via interação eletrostática, em um novo suporte SiCOO^- , bem como por ligação covalente no suporte AMPS, foram efetivas permitindo dessa forma, o estudo da atividade catalítica dos Fe(complexos) em meio heterogêneo sem lixiviação dos mesmos a partir dos suportes durante as reações, resultando inclusive na manutenção da atividade catalítica mesmo após três reciclagens sucessivas.

✦ PhIO como oxidante - No caso do substrato (Z)-cicloocteno, os metalocomplexos utilizados levaram a rendimentos elevados para formação do ciclooctenóxido, tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo,. Os melhores rendimentos foram observados com DCE um solvente mais viscoso que aumenta o tempo de vida da gaiola do solvente favorecendo o processo biomimético.

✦ H_2O_2 como oxidante - (Z)-cicloocteno como substrato, os rendimentos foram menores exceto com o metanol, quando se observa um aumento nos rendimentos de epoxidação, porque favorece a formação do intermediário ativo Fe^{III} hidroperóxido. O estudo destes sistemas bioinspirados na oxidação de hidrocarbonetos com H_2O_2 apresenta grande interesse acadêmico e como pode ser constatado, o presente trabalho contribuiu para estabelecer as espécies ativas responsáveis pelas oxidações possibilitando compreender os processos oxidativos.

✦ Os dados espectroscópicos UV-Vis e principalmente de RPE dos sistemas Fe^{III} (complexos) imobilizados deram informações do estado de oxidação e de spin do

metal, bem como a geometria do macrociclo na superfície da matriz sólida. Os resultados catalíticos puderam ser explicados pela natureza dos grupos funcionais que ligam o metalocômplexo à sílica, bem como, pelas informações fornecidas pela técnica de RPE quanto ao estado de oxidação do ferro e à geometria dos metalocômplexos imobilizados, dando consistência aos mecanismos propostos nos processos de oxidação.

IV) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adler (1967): Adler, A.D., Longo, F.R., *J. Org. Chem.* **32** (1967) 476.

Airoldi (2001): Prado, A. G. S., Airoldi, C., *J. Colloid Interface Sci.* **236** (2001) 161.

Airoldi (2004): Sales, J. A., Faria, F. P., Prado, A. G. S., C. Airoldi, *Polyhedron* **23** (2004) 719.

Assis (2007): T.C.O. Mac Load, V.P. Barros, A.L. Faria, M.A. Schiavon, I.V.P. Yoshida, M.E.C. Queiroz, M.D. Assis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **273** (2007) 259.

Baccan (2001): N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, “Química Analítica Quantitativa Elementar”, 3^a edição, Ed. Edgard Blucher, Campinas (2001).

Bassett (1992): G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, “Análise Química Quantitativa”, traduzido por Horacio Macedo, Ed. LTC, quinta edição (1992) 304-305.

Battioni (1988): Battioni, P., Renaud, J.P., Bartoli, J.F., Reina-Artiles, M., Fort, M., Manuy, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 8462.

Battioni (1996): P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G.A. Spyroulias, D. Mansuy, T.G. Traylor, *Chem. Commun.* 2037 (1996).

Bertelsen (2003): Bertelsen KM, Venkatakrishnan K, Von Moltke LL, *et al.*, *Drug Metabolism and Disposition* **31** (3) (2003) 289.

- Bonnet (2000):** R. Bonnet in *“Chemical Aspects of Photodynamic Therapy”*, University of London, UK, vol.I (2000) ch.9.
- Cavaleiro (1997):** A. C. Tomé, P. S. S. Lacerda, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* (1997) 1199.
- Cavaleiro (1999):** A.M.G. Silva, A.C. Tomé, M.G.P.M.S. Neves, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *Chem. Commun.*, (1999) 1767.
- Cavaleiro (2000):** A. C. Tomé, P. S. S. Lacerda, A. M. G. Silva, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *J. Porphyrins Phtalocyanines* **4** (2000) 532.
- Cavaleiro (2002):** A. M. G. Silva, A. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves, A. M. G. Silva, J. A. S. Cavaleiro, D. Perrone, A. Dondoni, *Tetrahedron Letters* **43** (2002) 603.
- Clark (1997):** J. Chisen, I.C. Chisem, J.S. Rafelt, D.J. Macquire, J.H. Clark, *Chem. Commun.* (1997) 2203.
- Collman (2000):** Collman, J. P., Chien, A. S., Eberspacher, T. A., Brauman, J. I., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11098.
- Dahs (1998):** N. A. Dahs, C. P. Raj, A. Geadanken, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3278.
- Dolphin (1997):** D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 251.
- Doro (2000):** Doro, F.G., Lindsay Smith, J.R., Ferreira, A.G., Assis, M.D., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **164** (2000) 97.
- Gandini (2006):** Gandini, M.E.F., *“Estudo comparativo da oxigenação de hidrocarbonetos com manganêsclorinas e manganêsporfirinas como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo”*, Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP – USP), Ribeirão Preto (2006).
- Gouterman (1961):** M. Gouterman, *Journal of molecular spectroscopy* **6**, (1961) 138.

- Gouterman (1978):** M. Gouterman in *The Porphyrin*, Ed. Dolphin D., vol. III, part A, p. 1, Academic Press, New York, (1978).
- Groves (1976):** Groves, J.T., McClusky, G.A., *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 859.
- Groves (1979):** Groves, J.T., Nemo, T.E., Myers, R.S., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032.
- Groves (1986):** McMurry, T.J., Groves, J.T.; in *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Ortiz de Montellano, P. R.; Ed., Plenum Press, New York, (1986).
- Groves (1995):** Groves, J. T., Han Y. Z, in *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry* (ed.) P.R. O. Montellano, Plenum Press: New York, 3-48 (1995).
- Groves (2000):** J.T. Groves, K. Shalyaev, J. Lee in *The Porphyrin Handbook*, (ed.) K.M. Kadish, K.V. Smith, R. Guilard, volume 4, Academic Press: San Diego, (2000).
- Gunter (1991):** Gunter, M.J., Turner, P., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **66** (1991) 14.
- Herrmann (1978):** Herrmann, O., Mehdi, S. H., Corsini, A., *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1084.
- Herron (1986):** N. Herron, G.D. Stucky, C.A. Tolman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1521** (1986).
- Iamamoto (1997):** Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L.S. Iwamoto, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **116** (1997) 405.
- Iamamoto (1999):** 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.
- Iamamoto (2000):** H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, J.C. Biazotto, M.R. Zuccki, C.A.P. Leite, O.R. Nascimento, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **273** (2000) 150.

Iamamoto (2001): D.C. Oliveira, H.C. Sacco, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, *J. Non Cryst. Solids* **284** (2001) 27.

Iamamoto (2002): E.A. Vidoto, M.S.M. Moreira, F.S. Vinhado, K.J. Ciuffi, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **304** (2002) 151.

Iamamoto (2002a): 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.

Iamamoto (2004): A.P.J. Maestrin, A.O. Ribeiro, A.C. Tedesco, C.R. Neri, F.S. Vinhado, O.A. Serra, P.R. Martins, Y. Iamamoto, A.M.G. Silva, A.C. Tomé, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, **6**, (2004) 923-930.

Iamamoto (2005): A.J.B. Melo, Y. Iamamoto, A.P.J. Maestrin, J.R.L. Smith, M.D. Santos, N.P. Lopes, P.S. Bonato, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **226** (2005) 23.

Kadish (1990): Kadish, K. M., Araullo-McAdams, C., Han, B. C., Franzen, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8364.

Kadish (2000): K.M. Kadish, K.M. Smith, R.G. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, edited by Karl M. Kadish, Kevin M. Smith and Roger Guilard, Academic Press, **30** (2000) 4 pp.

Lindsay Smith (1995): C. Gilmartin, J.R Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1995) 243.

Lindsay Smith (1995a): P.R. Cooke, C. Gilmartin, G.W. Gray, J.R Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1995) 1573.

Lindsay Smith (2000): S. Evans, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (2000) 1541.

Lippard (1994): I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J.S. Valentine, "Bioinorganic Chemistry" (1994) capítulo 5.

- Marçalo (2004):** Marçalo, A. C., Rocha Gonçalves, A. M. D., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **215** (2004) 17.
- Mansuy (1987):** D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.* **59** (1987) 759.
- Mansuy (1989):** Mansuy, D., Battioni, P., Battioni, J.P., *Eur. J. Biochem.* **184**, 267 (1989).
- Mansuy (1994):** D. Mansuy and P. Bottioni in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Ed. R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York, ch 4, (1994).
- Mansuy (2007):** D. Mansuy, *C. R. Chimie*, **10** (2007) 1-22 – *in press*.
- Meunier (1984):** Meunier, B., Guilmet, E., De Carvalho, M.E., Poliblanco, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6668.
- Meunier (1992):** B. Meunier, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1411.
- Meunier (1993):** C. Casas, B. Saint-James, C. Loup, C.J. Lacey, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 2913.
- Meunier (1995):** M. Pitie', J. Bernadou, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2935.
- Meunier (2000):** B. Meunier (ed.) *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, London, p. 613 (2000).
- Meunier (2004):** B. Meunier, S.P. de Visser, S. Sheik, *Chem. Rev* **104** (2004) 3947.
- Montellano (1995):** P. R. Ortiz de Montellano (ed.) *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum Press: New York, (1995).
- Moreira (1985):** Moreira, J. C.; "Adsorção de haletos metálicos em sílica funcionalizada com grupos 3-propil imidazol: estudo de sistema e aplicação em pré-concentração de metais." – Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1985).

Nakagaki (1998): S. Nakagaki, "Perclorato de 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-metilpiridilporfirina)ferro(III) como composto modelo de citocromo P-450. Ferroporfirinas de alta valência.", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara-SP (1988).

Nam (2000a): Nam, W., Lim, M. H., Moon, S. K., Kim, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10805.

Nam (2000b): 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**, 8677-8684 (2000).

Nam (2000): W. Nam, M.H. Lim, S.Y. Oh, J.H. Lee, H.J. Lee, S.K. Woo, C. Kim, W. Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 39 (2000).

Nam (2002): W. Nam, S.W. Jin, M.H. Lim, J.Y. Ryu, C. Kim, *Inorganic Chemistry*, **41**, 3647-3652 (2002).

Newcomb (2000a): M. Newcomb, P.H. Toy, *Acc. Chem. Res.* **33**, 449 (2000).

Newcomb (2000): M. Newcomb, R. Shen, S. Y. Choi, P. H. Hollenberg, A. D. N. Vaz, M. J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2677 (2000).

Newcomb (2004): R.E.P. Chandrasena, K.P. Vatsis, M.J. Coon, P.F. Hollenberg, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 115.

Pinnavaia (1996): Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. *J. Chem. Mater.* **8** (1996) 2068.

Poulos (2000): T.L. Poulos in *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Eds., Academic Press, San Diego **4** (2000) 119.

Prado Manso (1998): C.M.C. Prado Manso, "Ferroporfirinas ctiônicas cloro-substituídas em sistemas homogêneos e heterogeneizados: caracterização e atividade catalítica", Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP – USP), Ribeirão Preto, SP (1998).

Rebelo (2003): Rebelo, S.L.H., “*Metaloporfirinas: síntese e oxidação catalítica de compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio*”, Tese de Doutorado, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Aveiro – Portugal (2003).

Rebelo (2004): Rebelo, S.L.H., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Silva, A.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Peixoto, A.F., Pereira, M.M., Silva, M.R., Paixão, J.A., Beja, A.M., *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 4778 – 4787.

Rebelo (2005): S. L. H., Pereira, M. M., Simões, M. M. Q., Neves, M. G. P. M. S., Cavaleiro, J. A. S., *Journal of Catalysis* **234** (2005) 76-87.

Rocha (2004): Dias Filho, F.A., Ribeiro, S.J.L., Gonçalves, R.R., Messaddeq, Y, Carlos, L.D, Zea Bermudez, V. de., Rocha, J, *Journal of Alloys and Compounds* **374** (2004) 74–78.

Sako (1985): S. Sako, K. Kimura, *Surf. Sci.*, **156** (1985) 511.

Sanderson (2000): Sanderson, W. R., *Pure Appl Chem.* **72** (2000) 1298.

Sawyer (1988): D.T. Sawyer, J.L. Roberts, Jr., *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 469.

Sharefkin & Saltzmann (1963): J.G. Sharefkin & H. Saltzmann, *Org. Synth* **43** (1963) 62.

Sheldon (1994): R.A. Sheldon, In *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Ed. R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York, ch 1, (1994).

Sheldon (1998): R.A. Sheldon, J.K. Kochi, in *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press: New York, (1988).

Shilov (1997): A.E. Shilov, G.B. Shul’pin, *Chem. Rev.* **97** (1997) 2897.

Shilov (2001): A.E. Shilov, G.B. Shul’pin in “*Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*”, cap.1, p.8 (2001).

Traylor (1992): P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1051.

Vicente (2000): M.G.H. Vicente in “*The porphyrin handbook*”, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), Academic Press, San Diego (2000) v.1, cap.4, p.149.

Vinhado (2001): F.S. Vinhado, C.M.C. Prado-Manso, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **174** (2001) 279.

Vinhado (2002): F.S. Vinhado, P.R. Martins, Y. Iamamoto, *Curr. Topics in Catalysis* **3** (2002) 199.

Viana Rosa (2000): I.L. Viana Rosa, C.M.C.P. Manso, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **160** (2000) 199.

Vinhado (2005): Vinhado, F.S., Gandini, M.E F., Iamamoto, Y., Silva, A.M.G., Neves, M.G.P.M.S., Tomé, A.C., Rebelo, S. L. H., Pereira, A. M. V. M., Cavaleiro, J. A., *J. Mol. Catal.*, **239** (2005) 138-143.

Vinhado (2005a): Vinhado, F.S.; *Modelos químicos do citocromo P-450: oxigenação de ligações C-H de alcanos catalisadas por metaloporfirinas sintéticas*. Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto FFCLRP – USP, Ribeirão Preto, SP (2005).

V) ANEXOS

Durante o desenvolvimento do mestrado, consideramos importante a participação neste trabalho que utiliza uma metodologia diferente de imobilização bem como a oportunidade de caracterizar os materiais obtidos por técnicas espectroscópicas (RPE e XAS).

Visa-se uma avaliação mais bem fundamentada frente aos resultados da caracterização da ferroporfirinossílica (FePS), anteriormente desenvolvidas pelo nosso grupo, visando estabelecer uma relação entre os resultados catalíticos e do ambiente de reação quanto: (i) aos sítios de coordenação do ferro central, o qual pode controlar o acesso e a ligação do oxidante e do substrato; (ii) ao microambiente criado, uma vez que a polaridade pode afetar a acessibilidade do substrato.

[Monsalves Moreira (2005)]

Pretende-se com este estudo contribuir para a compreensão dos processos catalíticos de acordo com o sítio de coordenação do ferro e a polaridade da matriz de sílica.

V.1. Processo Sol – Gel – Introdução [Brinker (1990)]

Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é muito pequena (~1 – 1000 nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são denominadas por forças de auto-alcance, como forças atrativas de Van der Waals e cargas de superfícies. A inércia da fase dispersa é pequena o suficiente para exibir o movimento Browniano (ou difusão Browniana), um deslocamento aleatório dirigido pelo momento conferido por colisões com moléculas do meio suspenso.

O **sol** é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Um **aerosol** é uma suspensão coloidal de partículas em um gás (a suspensão pode ser chamada de “*fog*”, neblina, se as partículas são líquidas e fumaça se são sólidas) e uma **emulsão** se a suspensão de gotas líquidas em outro líquido. Todos estes tipos de colóides podem ser usados para produzir polímeros e partículas a partir dos quais podem ser obtidos materiais cerâmicos. Uma cerâmica é geralmente definida

dizendo-se o que ela não é: é não metálica e inorgânica, inclui-se todos os óxidos metálicos, nitretos e carbetos, cristalinos e não cristalinos.

No processo *sol-gel*, os **precursores** (materiais de partida) para preparação de um colóide consistem de um elemento metálico (ou metalóide) circundado por ligantes (complementares não incluindo outro átomo metálico). Por exemplo, precursores comuns para óxido de alumínio incluem sais inorgânicos (sem carbono) tais como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e compostos orgânicos tais como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Este último é um exemplo de um **alcóxido**, a classe de precursores mais utilizada na pesquisa em *sol-gel*. Um alcoxi é um ligante formado removendo-se um próton de um grupo hidroxila de um álcool, como metóxi ($-\text{OCH}_3$) e etóxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$).

Tabela 17: Ligantes comumente usados

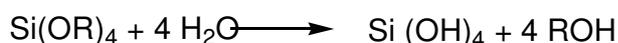
<i>n</i> -propóxi	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
<i>iso</i> -propóxi	$\text{H}_3\text{C}(-\text{O})\text{CHCH}_3$
<i>n</i> -butóxi	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>sec</i> -butóxi	$\text{H}_3\text{C}(-\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
<i>iso</i> -butóxi	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<i>terc</i> -butóxi	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Alcóxidos metálicos são membros da família de compostos organometálicos que possuem um ligante orgânico ligado ao metal ou metalóide. O exemplo mais estudado é o tetraetóxido de silício (ou tetraetóxisilano ou tetraetilortosilicato, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Compostos organometálicos são definidos como compostos que contêm ligações metal-oxigênio-carbono como nos alcóxidos; portanto alcóxidos não são compostos organometálicos.

Os alcóxidos metálicos são precursores populares por eles reagirem prontamente com água. A reação é chamada **hidrólise** porque o íon hidroxila se liga ao metal, como na reação:



Dependendo da quantidade de água e catalisador presente, a hidrólise pode ser completa (todos grupos OR são trocados por OH)

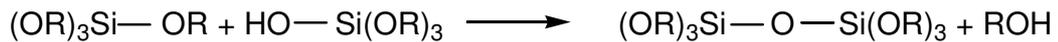


ou parar enquanto o íon metálico está parcialmente hidrolisado.

Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar em uma reação de condensação:



ou



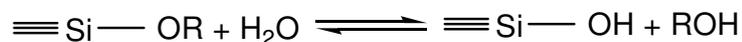
Por definição, condensação libera uma molécula pequena como água ou álcool. Este tipo de reação pode continuar e construir moléculas de silício cada vez maiores através de um processo de **polimerização**.

A polimerização do alcóxido de silício leva a completa ramificação do polímero, pois o monômero tetrahidrolisado $[Si(OH)_4]$ é tetrafuncional.

Se o monômero pode fazer mais que duas ligações, não há limite para o tamanho da molécula que pode formar. Se uma molécula alcança dimensões macroscópicas e se estende por toda a solução, diz-se que esta substância é um gel. O ponto de gel é o tempo (ou grau de reação) no qual a última ligação é formada e completa a macromolécula. Portanto um gel é uma substância que contém um esqueleto sólido contínuo cercado uma fase líquida contínua.

Géis de silicato são sintetizados freqüentemente hidrolisando-se alcóxidos monoméricos tetrafuncionais empregando-se ácido mineral (HCl, por exemplo) ou base (NH_3 por exemplo) como catalisador. Geralmente são utilizadas três reações para descrever o processo *sol-gel*:

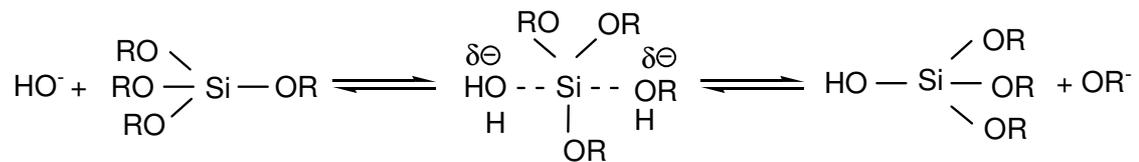
Hidrólise:



cargas positivas também aumentam a velocidade de hidrólise, mas em menor extensão (uma vez que o silício adquire pequena carga no estado de transição).

→ Hidrólise básica: em condições básicas a água dissocia produzindo ânions hidroxila (nucleófilos) em uma etapa rápida. A hidroxila então ataca o átomo de silício.

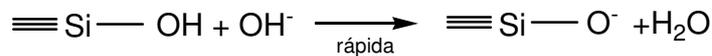
Iler e Keefer propuseram um mecanismo SN2 – Si no qual o OH⁻ troca o OR⁻ com inversão do silício. **[Mackenzie (1984) e Strehlow (1988)]**



Condensação

→ Ocorre com a produção de álcool ou água.

Sob condições básicas obtém-se sistemas estáveis (que não gelam): ocorre condensação mas não gelação. As partículas são formadas, e depois que atingem um tamanho crítico se tornam estáveis à gelação devido à efeitos repulsivos (repulsão mútua entre partículas). Acima de 7 a polimerização ocorre também pelo mecanismo nucleofílico.



Acima de pH=7 existe uma grande dependência do tamanho de partícula na solubilidade da sílica. Como o crescimento da partícula ocorre através da dissolução das partículas menores e “deposição” da sílica solúvel nas partículas maiores, a velocidade de crescimento depende da distribuição do tamanho de partícula.

V.2. Parte experimental

V.2.1. Equipamentos utilizados

↗ Caracterização por XAS: obtidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas (SP) e o tratamento dos dados estão sendo realizados utilizando os programas ATOMS, FEFF e FEFFIT, em colaboração com a Dra. Alba Denise Queiroz Ferreira.

V.2.1. Metodologias

V.2.1.a. Obtenção do dímero (FeTFPP)₂O a partir do monômero (FeTFPP)Cl

Foi realizada a obtenção do dímero (FeTFPP)₂O para estudos comparativos com o monômero (FeTFPP)Cl, já que a conversão entre uma forma e outra é favorecida em alguns solventes e reações.

À (FeTFPP)Cl dissolvida em benzeno, adicionou-se solução aquosa saturada de NaOH (~ 1:1 solução aquosa / benzeno). **[Birnbaum (1995)]** Esta solução foi mantida em agitação magnética por ~ 2 h, obtendo assim a FeP na forma dimérica (*Figura 37*). A extração da fase orgânica foi realizada com funil de separação. A solução de (FeTFPP)₂O em benzeno foi purificada em coluna de alumina neutra (Merck) 70-230 mesh, com 2 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento. A fração eluída com benzeno corresponde a FeP dimérica, e a eluída com DCM corresponde a FeP monomérica na forma hidroxó. **[Abreu (2000)]** Da fração de (FeTFPP)₂O foi feita CCD de sílica em EtOH, obtendo apenas uma mancha eluída.

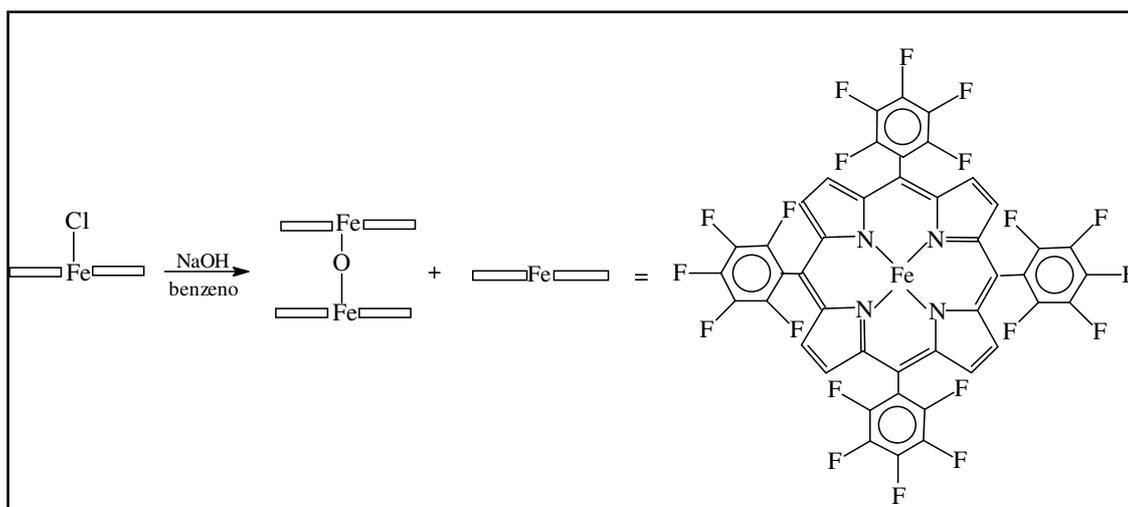
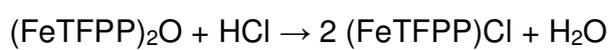


Figura 37: Passagem da FeP da forma monomérica para a forma dimérica.

É possível através da forma dimérica μ -oxo $(\text{FeTFPP})_2\text{O}$ diluída em ACN, adicionar HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para obtenção da forma monomérica $(\text{FeTFPP})\text{Cl}$, através da reação: **[Ciuffi (1997)]**



V.2.1.b. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel

A obtenção das FePS foi feita baseando-se em uma modificação do método de Franville *et al.*. Utilizou-se 10 mL de solvente DMF (tartado) mantidos sob refluxo por 2 h em atmosfera de argônio. **[Franville (1997)]**

Tabela 18: Condições utilizadas para obtenção das FePS

FePS	Fe(complexo)	4-phIm	APTES	APDES
Monômero	$\text{Fe}(\text{TFPP})\text{Cl}$ ($9,8 \times 10^{-6} \text{ mol}$)	$1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$
Dímero	$(\text{FeTFPP})_2\text{O}$ ($4,8 \times 10^{-6} \text{ mols}$)	$5,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$3,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Após 8 h de refluxo, adicionou-se esta (monômero precursor) em uma solução previamente hidrolisada (com 2,5 mL de TEOS, 2,5 mL de etanol e 1,25 mL de água milli-Q, que foram mantidos sob agitação magnética por 2 h).

A solução resultante foi mantida sob agitação magnética até formação do gel à temperatura ambiente. Para a formação do xerogel, o material foi colocado em estufa à 100 °C por 24 h. O material foi macerado e lavado com vários solventes na seguinte ordem: acetona, metanol, água mili-Q, metanol, acetona e diclorometano.

Posteriormente, foi realizada lavagem em extrator Soxhlet por 24 horas em metanol para certificar que toda a FeP livre fosse retirada do material, permanecendo apenas aquela ligada. Neste caso obtivemos os materiais FePS-C e FePS-D, utilizando o dímero como metalocomplexo.

Na síntese do material FePS-A e FePS-B utilizando a FeTFPP (monômero) repetimos o procedimento acima, só que desta vez acidificamos o solvente (DMF) com vapor de HCl, e depois adicionamos 500 µL de uma solução de HCl (6 mol L⁻¹) na pré-hirólise, o material obtido neste caso foi a FePS-C.

VIII.2.1.c. Caracterização inicial dos materiais FePS por XAS

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) dá informações de nível atômico, tais como qual(is) átomo(s) estão presentes na matriz e de que forma estão ligados ao Fe(III)complexo.

A principal vantagem de XAS como uma técnica de caracterização é que ela é uma técnica de estrutura local, não requerendo ordenamento estrutural da amostra. Isto significa que XAS pode ser usada para estudar amostras não cristalinas, como é o caso dos metalocomplexos imobilizados em matriz de sílica através do processo sol-gel. 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 elemento. [Penner-Hahn (1999)]

Há uma estrutura fina sobreposta na borda de absorção e esta estrutura fina é freqüentemente 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):

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

O sinal EXAFS é definido através da seguinte equação:

$$\chi(k) = \sum (N_e A_e(k) S_0^2 / k R_{ae}^2) \exp(-2R_{ae} / \lambda(k)) \exp(-2k^2 \sigma_{ae}^2) \sin(2kR_{ae} + \phi_{ae}(k))$$

onde: N_e = número de átomos espalhadores;

R_{ae} = distância absorvedor-espalhador;

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

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

S_0^2 = 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 freqüência em seus diferentes constituintes de freqüência. 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.

Para a coleta dos dados, optou-se pelo modo de fluorescência devido à baixa concentração de Fe na amostra.

V.3. Resultados e discussão

V.3.1. Obtenção do dímero $(\text{FeTFPP})_2\text{O}$ a partir do monômero $(\text{FeTFPP})\text{Cl}$

A $(\text{FeTFPP})\text{Cl}$ o dímero $(\text{FeTFPP})_2\text{O}$ apresentam banda muito distintas em diferentes solventes. [Birnbaum (1995)] Desta maneira verificamos a formação das espécies monomérica e dimérica pelos espectros da *Figura 38*. Como há um equilíbrio entre as espécies dependente do pH:



Para a espécie monomérica utilizou-se DCM como solvente e para a dimérica utilizou-se DCM tratado com Na_2CO_3 , para evitar a mudança do dímero para monômero, pois o DCM pode apresentar um caráter ácido.

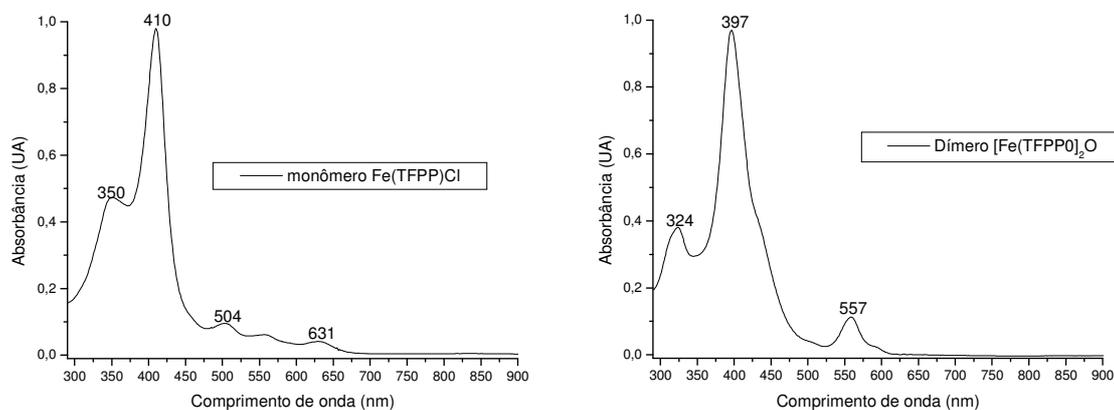


Figura 38: Espectro UV-Vis da $(\text{FeTFPP})\text{Cl}$ (esquerda) e da $(\text{FeTFPP})_2\text{O}$ (direita).

V.3.2. Obtenção das ferroporfirinossilicas (FePS) pelo processo sol-gel

Foi feito acompanhamento por espectroscopia UV-Vis durante a formação do monômero precursor no processo sol-gel, para observar as bandas da FeP e monitorar o que ocorre no sítio de coordenação.

Nos espectros apresentados (*Figura 39, 40, 41 e 42*) verificamos que tanto a (FeTFPP)Cl (monômero) como a (FeTFPP)₂O (dímero) não permaneceram com suas bandas características durante todo o processo de formação dos materiais.

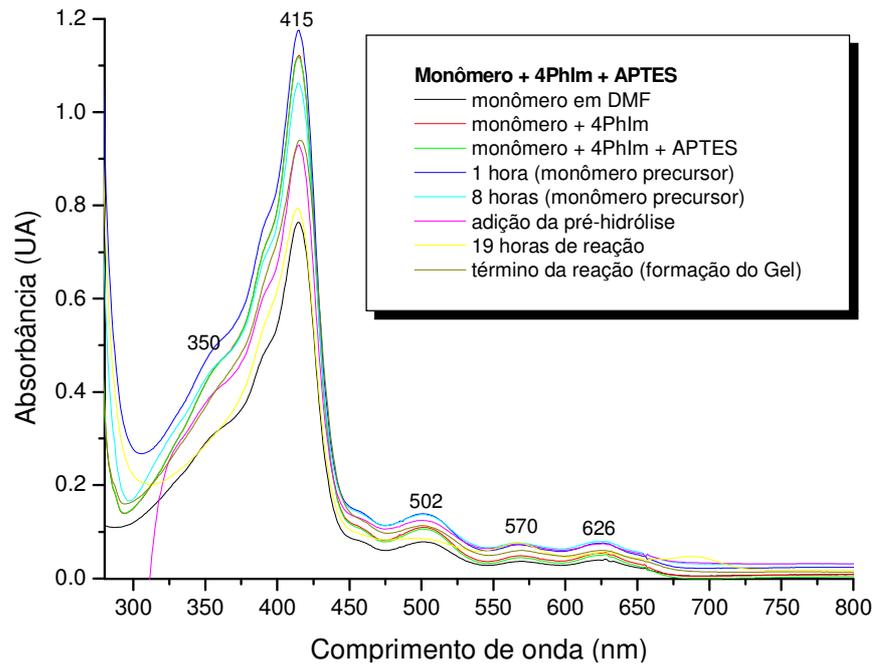
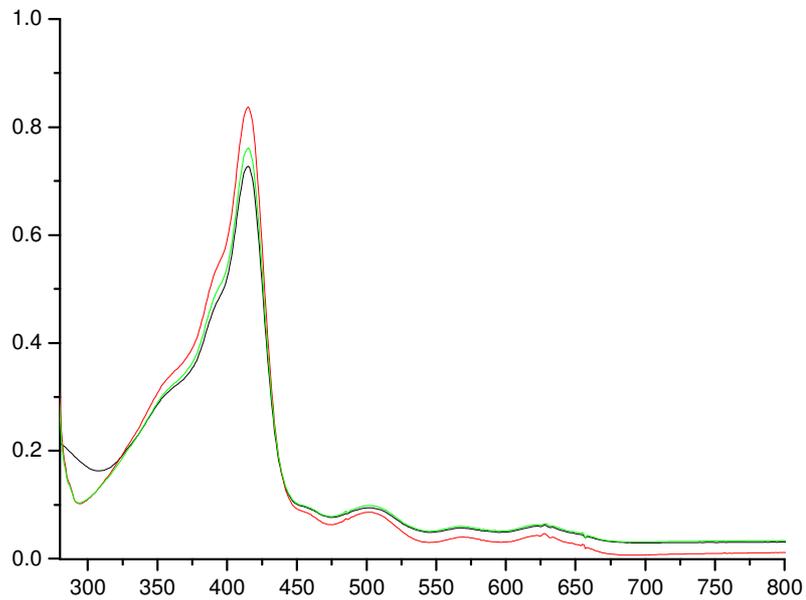
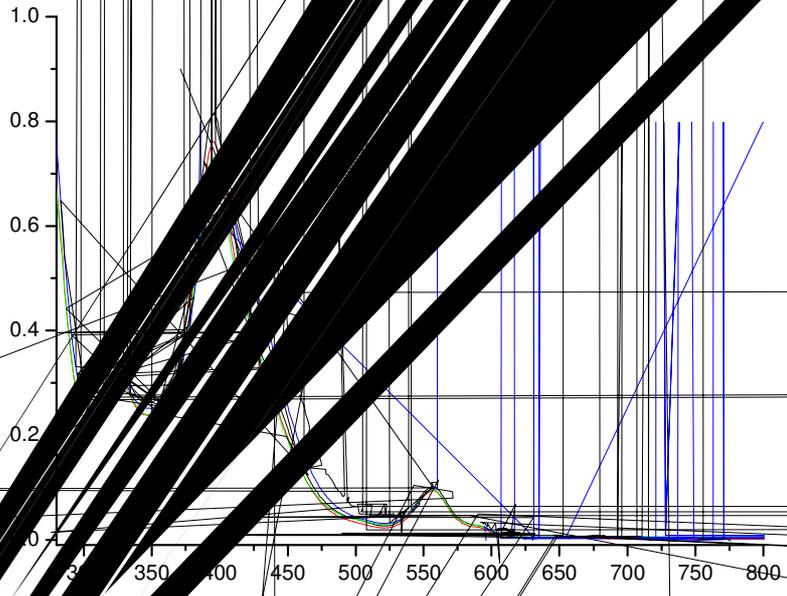


Figura 39: Acompanhamento por UV-Vis na formação do sol-gel, partindo da (FeTFPP)Cl - APTES, monômero precursor, FePS-A.





V.3.3. Caracterização inicial dos materiais FePS por XAS

Os espectros apresentados nesta dissertação não foram tratados ainda. São espectros iniciais obtidos nas medidas.

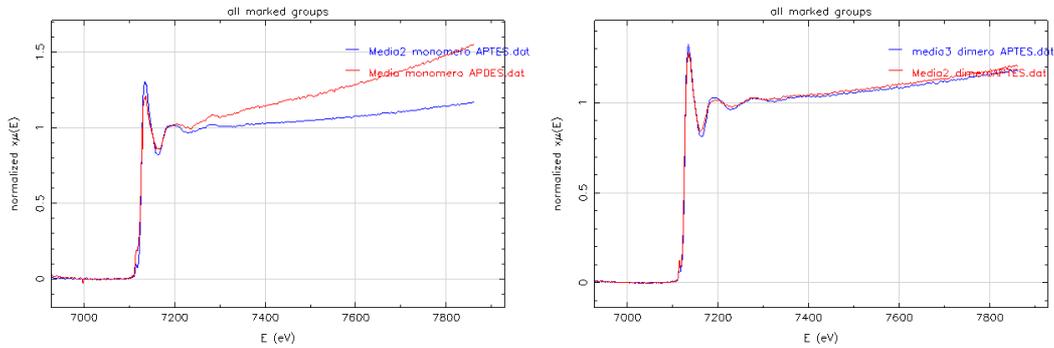


Figura 43: Espectro da região XAS para os modelos dímero e monômero respectivamente.

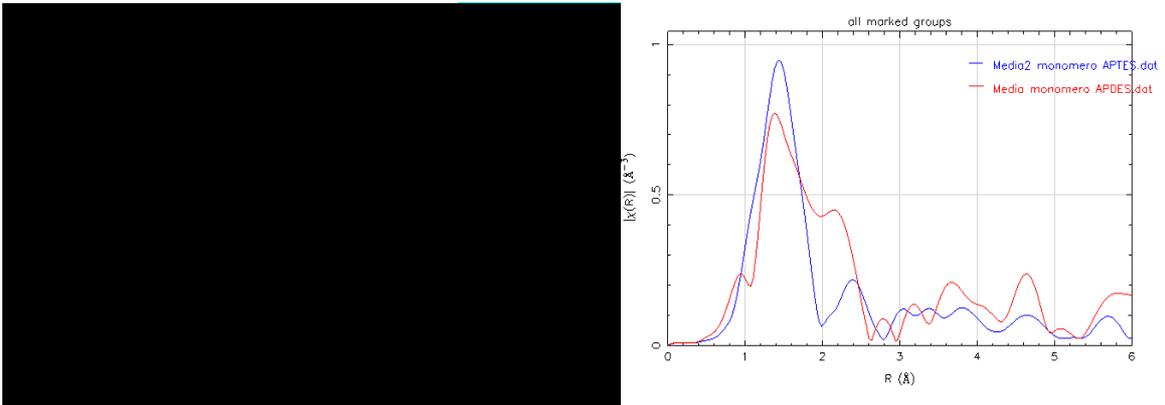


Figura 44: Espectro da região EXAFS para os materiais monômero-APDES e monômero-APTES.

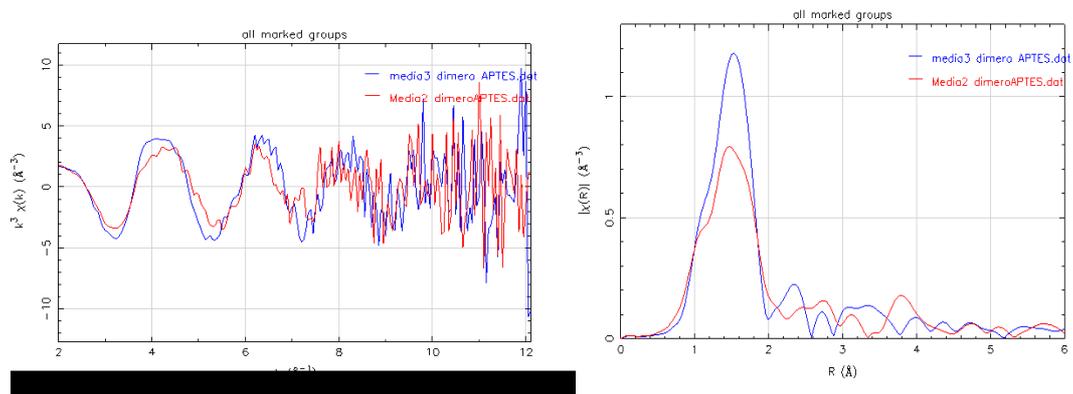


Figura 45: Espectro da região EXAFS para os materiais dímero-APDES e dímero-APTES.

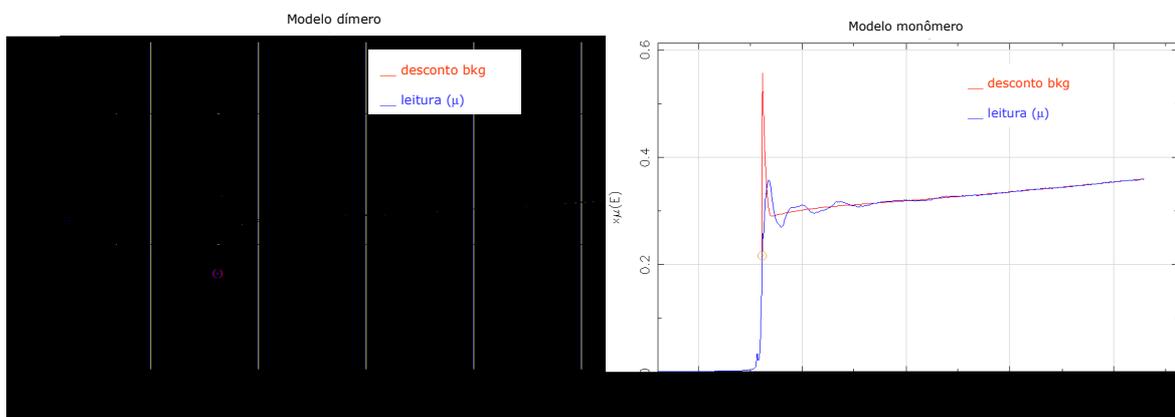


Figura 46: Espectro da região XAS para os modelos dímero e monômero respectivamente.

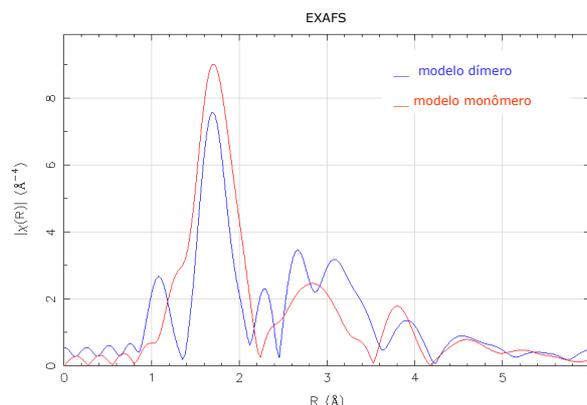


Figura 47: Espectro da região EXAFS para os modelos dímero/monômero e dos modelos com os matérias.

V.4. Referencias bibliográficas

Abreu (2000): D. G. Abreu, “*Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Ferroporfirinas Pentafluorofenil e Pentafluorofenil Sulfonada*”, Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto FFCLRP – USP, Ribeirão Preto (2000).

Birnbaum (1995): E.R. Birnbaum, J.A. Hodge, M.W. Grinstaff, W.P. Schaefer, L. Henling, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, H.B. Gray; *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 3625.

Brinker (1990): C. J. Brinker, G. W. Scherer, *SOL-GEL SCIENCE – The physics and Chemistry of SOL-GEL Processing* (1990) Academic Press, New York.

Ciuffi (1997): K. J. Ciuffi, “*Estudo de ferroporfirinas fluorossustituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica*”, Tese de Doutorado, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara - SP (1997).

Franvile (1997): A.C. Franvile, D. Zambom, R. Mahiou, S. Chou, Y. Troin, J.C. Cousseins, *Proc. 3rd Int. Conf. f elem.* (1997), 527.

Monsalves Moreira (2005): M.S. Monsalves Moreira, “*Ferroporfirinas imobilizadas em matriz de sílica, como catalisadores biomiméticos*”, Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP – USP), Ribeirão Preto - SP (2005).

Penner-Hahn (1999): J.E. Penner-Hahn, *Coord. Chem. Rev.*, **190** (1999) 1101.

Strehlow (1988): P. Strehlow, H. Schimidt, M. Birkhan, *Mat. Res. Soc., Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (1988) Pittsburgh, Pa.

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](#)