



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
CATALÍTICA DE NOVOS CATALISADORES
METALOPORFIRÍNICOS SUPORTADOS.***

André Luiz de Faria

Orientadora: Profa. Dra. Marilda das Dores Assis

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

"O que Deus quer são nossos corações e não as cerimônias, já que com elas a fé NELE perece. Se queremos buscar a Deus, devemos buscá-lo dentro de nós mesmos, pois fora de nós jamais o encontraremos".

(*Paracelso*)

Aos Meus Pais,

Antonio J. de Faria e
Aparecida F. de Faria,
pelo amor, confiança, dedicação a mim e pelo exemplo de
trabalho e vontade, em qualquer situação, sempre me
ensinando a lutar pela realização dos meus sonhos.

À minha irmã,

Vanessa,
por estar sempre me ajudando, principalmente nas horas
mais difíceis.

À minha esposa,

Carolina,
por estar sempre do meu lado, me incentivando e apoiando
em todas as situações da vida.

À minha Orientadora,
Profa. Dra. Marilda das Dores Assis,
pelo conhecimento, dedicação, carinho, paciência e apoio
incondicional,
obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- Aos amigos do laboratório: Ádamo, André Guedes, Carol, Débora, Juvenal, Marina, Tatiana, Ricardo, Valéria e Zanatto;
- Ao grande amigo Fábio Doro, por ter me passado o trabalho com os suportes desta dissertação;
- À Profa. Dra. Kátia Jorge Ciuffi, pelos TGA e por estar sempre colaborando com nosso trabalho;
- Ao Prof. Dr. Carlos F. Graeff e Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento, pelos espectros de EPR;
- Ao Prof. Dr. João Barros Valim, pelos difratogramas de raio-x;
- Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira, pelas discussões de alguns resultados;
- Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi e Dra. Maria G. Fonseca, pelos suportes Talx e Silx;
- Ao Prof. Dr. J. R. Lindsay Smith pelo suporte PS.
- Ao Sr. Humberto e Sra. Elza pelo grande apoio;
- Aos meus amigos: Anderson, Edson, Felipe, Fernanda, “Julinha”, Rafael, Renata e Tati.

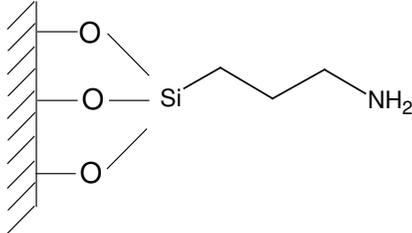
Abreviaturas

ϵ	coeficiente de absorvidade molar
ACN.....	acetonitrila
APS.....	amonopropilssílica
ArIO.....	iodosilareno
CCD.....	cromatografia em camada delgada
CG.....	cromatografia gasosa
DAHS.....	1,6-diaminoexilsÍlica
DCE.....	dicloroetano
DCM	diclorometano
DMF.....	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DRX	difração de raio-x de pó
EDS.....	espectrometria por microanálise de raio-x
EPR.....	ressonância paramagnética eletrônica
Fe(IV)OP.....	ferro (IV) oxo porfirina
Fe(IV)OP ⁺	complexo radical ferril porfirina π -cátion
Fe(V)OP.....	ferro (V) oxo porfirina
FeAPS.....	ferroporfirina suportada em aminopropilssílica
FeDAHS.....	ferroporfirina suportada em 1,6-diaminoexilssílica
FeMont1.....	ferroporfirina suportada em montmorillonita modificada com aminopropilssílica
FeMont2.....	ferroporfirina suportada em montmorillonita modificada com 1,6-diaminoexilssílica
FeP	ferroporfirina
FePS.....	ferroporfirina suportada em poliestireno
FeSilx	ferroporfirina suportada em filossilicatos híbridos de magnésio sintético
FeTalx	ferroporfirina suportada em filossilicatos híbridos de magnésio natural

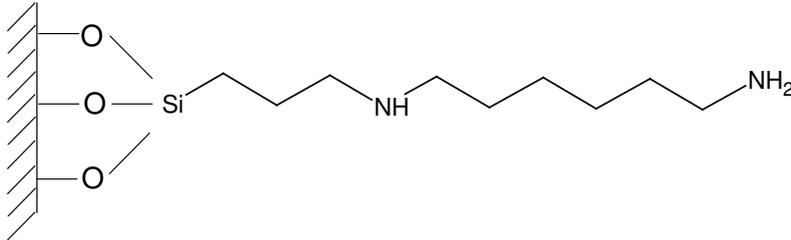
H₂TFPP.....5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina base livre
 Im.....imidazol
 IV.....infravermelho
 MeOHmetanol
 MePmetaloporfirina
 MEV.....microscopia eletrônica de varredura
 Mn(III)P.....manganês (III) porfirina
 Mn(IV)OP⁺manganês (IV) oxo porfirina radical
 MnDAHS.....manganêsporfirina suportada em 1,6-diaminoexilssílica
 MnMont1.....manganêsporfirina suportada em montmorilonita modificada com aminopropilssílica
 MnMont2.....manganêsporfirina suportada em montmorilonita modificada com 1,6-diaminoexilssílica
 MnP.....manganêsporfirina
 PhIO.....iodosilbenzeno
 PS.....poliestireno
 RHsubstrato
 ROH.....substrato hidroxilado
 TGA.....análise termogravimétrica
 UV/Vis.....Ultravioleta-visível

Informações adicionais sobre os catalisadores metaloporfirínicos suportados

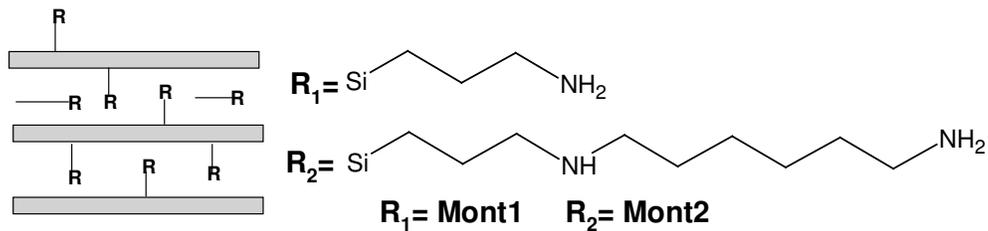
- ❑ Aminopropiltrióxissilano (APS)



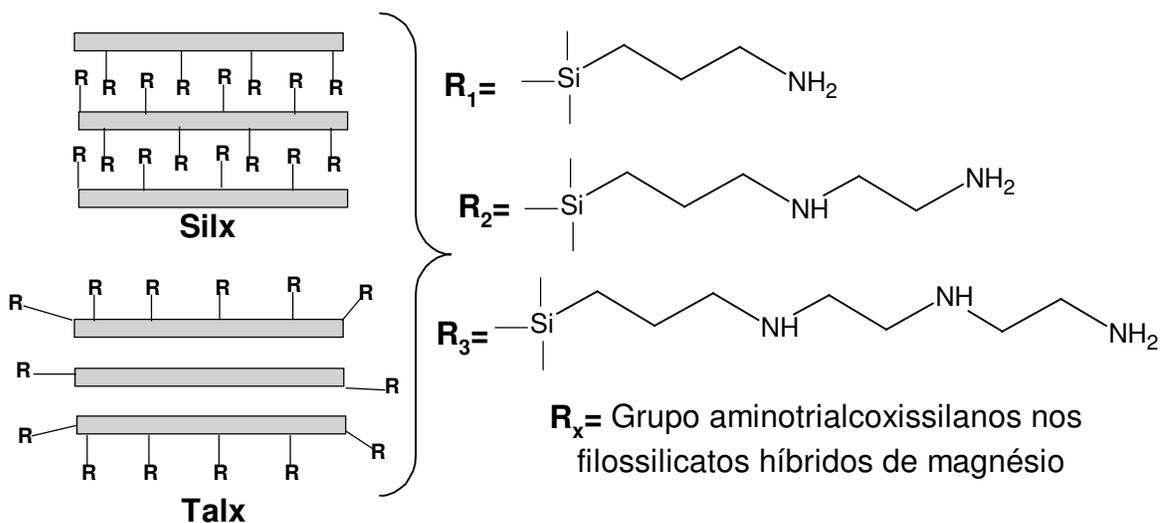
- ❑ Sílica modificada com *N*-(6-aminohexil)-3-aminopropiltrióxissilano (DAHS)



- ❑ Montmorillonita K10 modificada com grupos aminotriálcoxissilanos:



- ❑ Filossilicatos híbridos de magnésio, **Talx** e **Silx**, onde $x=1-3$:



Resumo

Neste trabalho a metaloporfirina de segunda geração Me(TFPP)Cl (Me=Fe e Mn) [cloreto de 5, 10, 15, 20 – tetrakis(pentafluorofenil)porfirina de ferro (III) ou manganês (III)] foi ancorada covalentemente a suportes aminofuncionalizados, através da substituição nucleofílica dos átomos *para*-flúor dos grupos *meso*-arilas do pentafluorofenil, com o objetivo de se obter catalisadores sólidos seletivos para reações de oxidação de moléculas orgânicas.

Os suportes montmorilonita (modificada com aminopropiltrióxissilano, **Mont1**, e cloropropiltrióxissilano e em seguida com 1,6-diaminoexil, **Mont2**) e sílica modificada com 1,6-diaminoexil (**DAHS**) foram inicialmente sintetizados; poliestireno aminofuncionalizado, PS, foi cedido pelo Prof. Dr. John Lindsay Smith, York-Inglaterra, filossilicatos híbridos de magnésio, Silx e Talx, foram sintetizados previamente pelo grupo do Prof. Dr. Cláudio Airoidi, UNICAMP-Campinas; e 3-aminopropilssílica, APS, foi adquirida da Aldrich.

Primeiramente foi realizada a síntese e caracterização dos suportes **Mont1**, **Mont2** e **DAHS** e das metaloporfirinas, seguida das reações de ancoragem. Os catalisadores sólidos foram caracterizados por UV/Vis, IV, EPR, TGA, Raio-x.

A atividade catalítica destes catalisadores sólidos foi investigada na oxidação do cicloocteno, cicloexano e estireno, utilizando como oxidante PhIO e o H₂O₂. Estes sistemas permitiram estudar as variáveis: distância entre a metaloporfirina e a superfície do suporte (tamanho de “braço”); diferença de polaridade; tipo de estrutura do suporte (amorfo ou lamelar, orgânico ou

inorgânico, rígido ou flexível); metal central da metaloporfirina; proteção dos grupos NH_2 livre no suporte.

De maneira geral os sistemas investigados mostraram ser catalisadores eficientes para todos os substratos, principalmente utilizando PhIO como oxidante. Em nenhum caso se observou lixiviação da metaloporfirina do suporte, provando que a ligação covalente é um método muito eficiente para preparar catalisadores ancorados. A estabilidade destes sistemas também foi comprovada realizando-se quatro ciclos de reação com o mesmo catalisador sólido, sendo que os rendimentos de produtos foram reprodutíveis. As FeP foram catalisadores mais eficientes que as MnP, mesmo quando se utilizou imidazol como co-catalisador para as MnP.

Os melhores catalisadores foram os **FeAPS**, **FeMont1**, **FeDAHS**, **FeTal2** e **FeSil2**. Todos estes catalisadores sólidos são rígidos e inertes, com um tamanho de “braço” intermediário (4-7 átomos).

A proteção dos grupos amino livres no suporte é fundamental para melhorar a eficiência catalítica de metaloporfirinas ancoradas em suportes aminofuncionalizados, pois evita a bis-coordenação dos NH_2 ao metal, responsável pelo bloqueio do sítio catalítico.

Embora os rendimentos dos produtos de oxidação utilizando o H_2O_2 tenham sido menores do que aqueles com o PhIO, alguns sistemas foram mais eficientes quando comparados com a metaloporfirina em solução, tanto do ponto de vista de rendimentos como de seletividade. Estes resultados abrem a possibilidade de aplicação desses sistemas para a oxidação de fármacos e poluentes.

Abstract

In this work the second generation metalloporphyrin Me(TFPP)Cl (Me = Fe and Mn) [5,10, 15, 20 – tetrakis(pentafluorophenyl) porphyrin iron (III) or manganese (III) chloride] was covalently anchored to aminofunctionalized supports, through nucleophilic substitution of the *para*-fluorine atoms of the pentafluorophenyl meso-aryl groups, with the objective of obtaining selective solid catalysts for oxidation reactions of organic molecules.

The supports montmorillonite (modified with aminopropyltriethoxysilane, **Mont1**, and chloropropyltriethoxysilane followed by 1,6 – diaminohehexil, **Mont2**) and silica modified with 1,6 – diaminohehexil (**DAHS**) were initially synthesized; aminofunctionalized polystyrene, **PS**, was given by Prof. Dr. John Lindsay Smith, York – England; hybrid magnesium phyllosilicates, **Silx** and **Talx**, were previously synthesized by Prof. dr. Cláudio Airoidi's research group, UNICAMP – Campinas; and 3 – aminopropylsilica, **APS**, was purchased from Aldrich.

The supports **Mont1**, **Mont2**, **DAHS** and metalloporphyrins were firstly synthesized and characterized, followed by the anchoring reactions. The solid catalysts were characterized by UV/Vis, IR, EPR, TGA, X-ray.

The catalytic activity of these solid catalysts was investigated in the oxidation of cyclooctene, cyclohexane and styrene, using PhIO and H₂O₂, as oxidants. These systems possibilities the study of the effects: distance between the metalloporphyrin and the supports surface (“arm” size); polarity; support's structures (amorphous or lamellar, organic or inorganic, rigid or flexible); metalloporphyrin's central metal ion; protection of the free NH₂ on the support.

In general way, the investigated systems show to be efficient catalysts for all substrates, mainly from the supports, proving that the covalent bond is an efficient method for the preparing of anchored catalysts. The stability of these systems was also investigated through developing four reaction cycles with the same solid catalyst, with reproducible products yields. The *FeP* were more efficient catalysts than the *MnP*, even using imidazole as co-catalyst for the *MnP*.

The better catalysts were **FeAPS**, **FeMont1**, **FeDAHS**, **FeTal2** and **FeSil2**. All these solid catalysts are rigid and inert, with an intermediary “arm” size (4-7 atoms).

The protection of the support’s free NH_2 groups is fundamental to improve the catalytic efficiency of metalloporphyrins anchored on aminofunctionalized supports, because it avoids the bis-coordination of the NH_2 groups to the metal ion, effect responsible for the blocking of the catalytic site.

Although the oxidation products yields using H_2O_2 have been lower than these using PhIO, some systems were more efficient when compared to the homogeneous systems both in product yield and selectivity. These results open the possibility for utilization of the system for drugs and pollutants oxidation.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
I-1. Aspectos Gerais.....	1
I-2. Monooxigenases Dependentes do Citocromo P-450.....	2
I-2a. Hemeproteínas.....	2
I-2b. Citocromo P-450.....	3
I-2c. Ciclo Catalítico do Citocromo P-450.....	7
I-2d. Epoxidação de Alcenos pelo Citocromo P-450.....	10
I-2e. Hidroxilação de Alcanos pelo Citocromo P-450.....	12
I-3. Sistemas Químicos Modelo do Citocromo P-450.....	12
I-3a. Sistemas Catalíticos Utilizando Metaloporfirinas e Iodosilbenzeno.....	13
I-3b. Sistemas Utilizando Metaloporfirinas e Peróxido de Hidrogênio.....	19
I-4. Metaloporfirinas em Sistemas Heterogêneos como Modelos do Citocromo P-450	23
I-4a. Métodos de Ancoragem de Metaloporfirinas.....	31
II – OBJETIVOS.....	39
I – PARTE EXPERIMENTAL.....	41
III-1. Reagentes.....	41
III-2. Equipamentos e Dispositivos Utilizados.....	42
III-3. Métodos.....	45
III-3a. Inserção de Metal na Porfirina Base Livre.....	45
III-3b. Preparação da Montmorilonita Aminofuncionalizada.....	47
III-3c. Preparação da N-(6-aminoexil)-3-aminopropilssílica (DAHS).....	49
III-3d. Síntese dos Filossilicatos Híbridos de Magnésio (Talx e Silx).....	50
III-3e. Ancoragem da Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl nos Suportes Aminofuncionalizados.....	50
III-3e. Proteção dos Grupos Amino Livres nos Catalisadores Suportados...51	
III-3g. Caracterização dos Catalisadores Suportados.....	52
III-3h. Cálculo do coeficiente de Absortividade Molar (ϵ) da Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl em etilenoglicol.....	54
III-3i. Preparação do Iodosilbenzeno.....	54

III-3j. Determinação da Pureza do iodosilbenzeno.....	55
III-3k. Reação de Oxidação.....	56
III-3k.1. Iodosilbenzeno como oxidante.....	56
III-3k. 2. Peróxido de Hidrogênio como oxidante.....	57
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
IV-1. Inserção de Metal na Porfirina Base Livre.....	60
IV-2. Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar (ϵ) da Mn(TFPP)Cl e Fe(TFPP)Cl em etilenoglicol.....	66
IV-3. Preparação e Determinação da Pureza do Iodosilbenzeno.....	67
IV-4. Aminofuncionalização da Montmorilonita K-10.....	69
IV-5. Aminofuncionalização da N-(6-Aminoexil)-3-Aminopropilssílica (DAHS).....	74
IV-6. Síntese dos Filossilicatos Híbridos de Magnésio (Talx e Silx).....	77
IV-7. Ancoragem da Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl nos Suportes Aminofuncionalizados.....	80
IV-8. Proteção dos Grupos Amino Livres nos Catalisadores Suportados....	81
IV-9. Caracterização dos Catalisadores Suportados.....	82
IV-9a. FeDAHS e MnDAHS.....	82
IV-9b. FeMont1, FeMont2, MnMont1 e MnMont2.....	90
V-9c. Filossilicatos Híbridos de Magnésio.....	101
IV-9d. Poliestireno (PS).....	107
IV-10. Estudos da Atividade Catalítica dos Catalisadores Suportados na Oxidação de hidrocarbonetos por PhIO.....	108
IV.10a. Epoxidação do (Z)-cicloocteno.....	108
IV.10b. Oxidação do Cicloexano.....	116
IV.10c. Oxidação do Estireno.....	120
IV-11. Estudos da Atividade Catalítica dos Catalisadores Suportados na Oxidação de hidrocarbonetos por H ₂ O ₂	125
V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	133
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
VII – APÊNDICE.....	145

INTRODUÇÃO

I – INTRODUÇÃO

I-1. Aspectos Gerais

A química nessas últimas décadas tem passado por intenso desenvolvimento, principalmente nos métodos sintéticos que buscam mimetizar processos biológicos **[Arndtsen (1995)]**. Por exemplo, as oxidações de moléculas orgânicas têm sido bastante estudadas com o objetivo de estabelecerem métodos viáveis para a preparação de novas substâncias e novos materiais tanto para a química fina quanto para a indústria mundial.

Os químicos vêm tentando entender os mecanismos das enzimas, que catalisam uma variedade de reações em condições amenas e freqüentemente com alta seletividade. Essa busca é feita através do estudo de modelos. A utilização de compostos modelos de pequeno peso molecular tem contribuído para simular vários processos biológicos. Uma das estratégias adotadas nas últimas décadas para o aproveitamento do potencial catalítico das enzimas para síntese industrial consiste em desenvolver novos catalisadores sintéticos capazes de mimetizar o comportamento dos sistemas biológicos **[Sheldon (2000)]**. Dentro desse contexto, metaloporfirinas sintéticas têm despertado o interesse dos pesquisadores por mimetizar várias reações realizadas por hemoproteínas como as monooxigenases (citocromo P-450), as catalases, as peroxidases e as lignases **[Meunier (2000), Kadish (2000)]**.

Modelos sintéticos do citocromo P-450 têm sido os mais estudados, principalmente visando três objetivos principais **[Meunier (1999)]**:

- ❑ A catálise de oxigenações seletivas em química orgânica;
- ❑ A predição do metabolismo oxidativo de drogas, pesticidas ou outros xenobióticos;
- ❑ A preparação de metabólitos de drogas ou de outros compostos de interesse biológico

I-2. Monooxigenases Dependentes do Citocromo P-450

I-2a. Hemeproteínas

As hemeproteínas são uma importante classe de proteínas e enzimas que possuem como grupo prostético um complexo ferroporfirínico. Elas controlam uma grande variedade de processos biológicos fundamentais que envolvem a interação e/ou ativação do oxigênio molecular [Sheldon (1994)]. A diferença entre as hemeproteínas está na estrutura do heme, da cadeia polipeptídica e no estado de oxidação dos íons ferro (+2 ou +3).

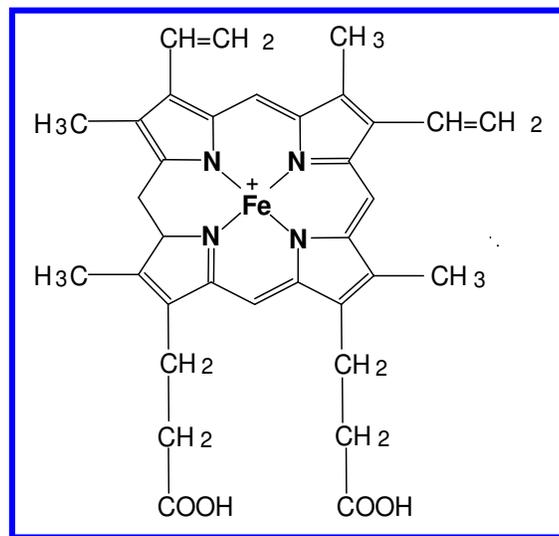


Figura 1: Ferro(III)protoporfirina IX

A ferro(III)protoporfirina IX é o grupo prostético mais conhecido (Figura 1), que constitui o sítio ativo de hemeproteínas que apresentam importantes papéis biológicos, como por exemplo o transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina), transferência de elétrons (citocromos) e a oxidação catalítica de compostos orgânicos (citocromo P-450) [Sheldon (1994)] (Figura 2).

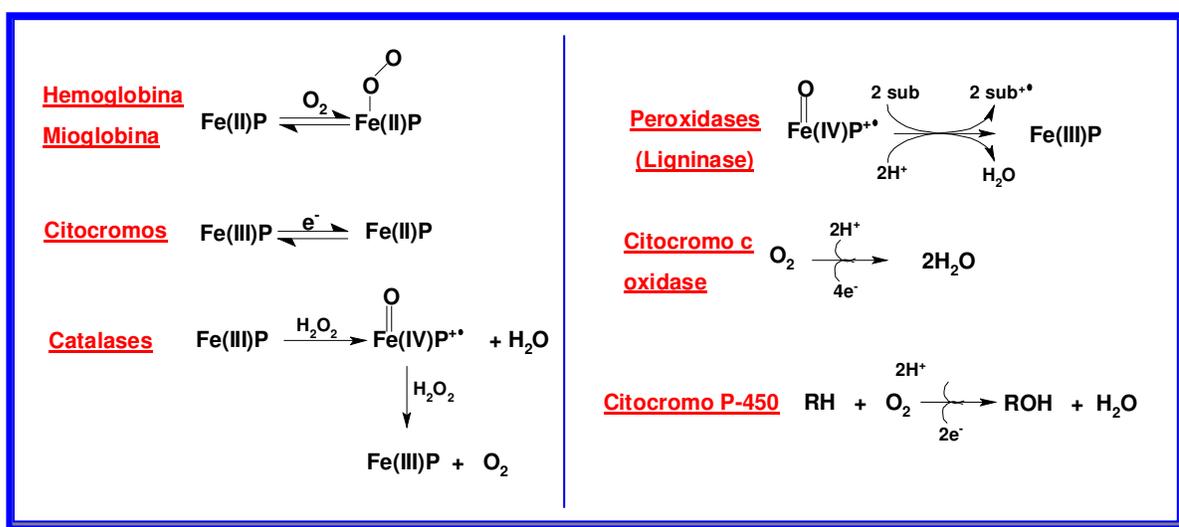


Figura 2: Papéis biológicos das Hemeproteínas

I-2b. Citocromo P-450

As monooxigenases dependentes do citocromo P-450 são muito comuns na natureza e encontradas em muitos organismos [Chapman (2000)]. Esta classe de enzimas catalisa a monooxigenação de diversas formas de aromáticos e compostos alifáticos em numerosos caminhos biossintéticos e metabólicos. Em mamíferos, elas estão ligadas principalmente a processos de metabolismo de drogas e síntese de hormônios esteróides. Em plantas elas têm um importante

papel na resistência de herbicidas e caminhos biossintéticos (por exemplo, na biossíntese de morfina), estão envolvidas em síntese de antibióticos em fungos [Didierjean (2000)]. Estas enzimas catalisam a inserção de um átomo de oxigênio a uma grande variedade de substratos orgânicos através do uso de oxigênio molecular, dois elétrons e dois prótons provenientes do NADPH, como mostra a reação abaixo [Ortiz de Montellano (1995)].



A estrutura do citocromo P-450 compreende duas partes distintas, como mostra a Figura 3. Uma parte diz respeito à matriz protéica, que é constituída de uma cadeia polipeptídica com peso molecular entre 40 e 60 kD. Esta estrutura protéica é responsável por fornecer um ambiente hidrofóbico para a ligação e orientação do substrato. Assim, a seletividade é resultado da variação na seqüência dos aminoácidos da cadeia polipeptídica e conseqüentemente da estrutura da apoproteína na qual o substrato se fixa. A outra parte é o sítio catalítico, constituído por um grupo prostético, o grupo heme representado pela ferro(III)protoporfirina IX (Figura 1). O ferro (III) central do grupo heme possui um quinto sítio de ligação que está ligado a um enxofre de um resíduo de cisteína e o sexto sítio de coordenação é aberto para a ligação e posterior ativação do oxigênio molecular [Ortiz de Montellano (1995)].

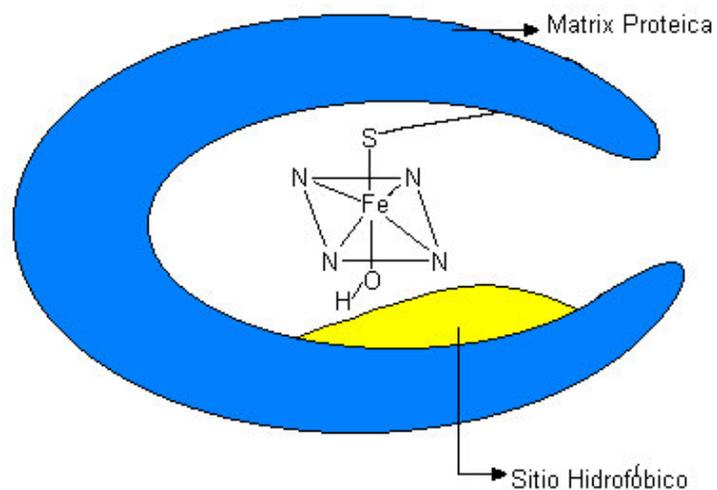


Figura 3: Estrutura esquemática do citocromo P-450 [Bedioui (1995)].

Os citocromos P-450 podem atuar diferentemente em determinados substratos com maior ou menor especificidade como mostrado nos exemplos de reação específica de hidroxilação do propanolol (Figura 4) [Lewis (2002)] ou não específicas na reação do herbicida prosulfuron (Figura 5) [Didierjean (2000)], em que diferentes reações podem ser catalisadas em uma única molécula.

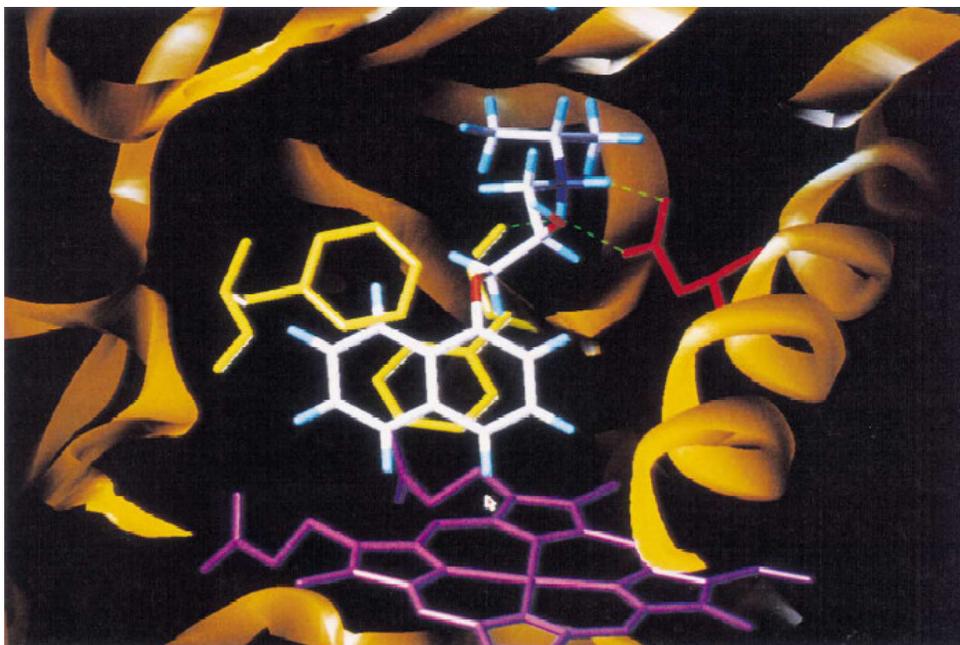


Figura 4: Sitio ativo do CYP2D6 produzido pela homologia com CYP2C5. O substrato propranolol (branco) é orientado para a hidroxilação na posição 3 (indicado pela seta) via contato iônico (linhas pontilhadas) com um sitio de resíduo de aspártame [Lewis (2002)].

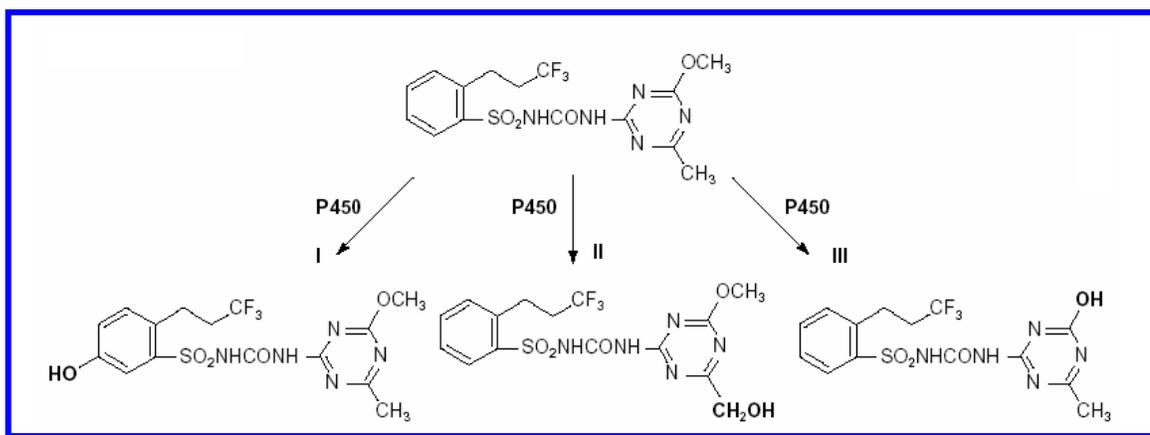


Figura 5: Reação não específica do citocromo P-450 em uma molécula do herbicida (Prosulfuron) [Didierjean (2000)].

I-2c. *Ciclo Catalítico do Citocromo P-450*

Os citocromos P-450 catalisam seletivamente a transferência de um átomo de oxigênio molecular para o substrato, em condições fisiológicas. Todos esses citocromos possuem um sítio catalítico que consiste de uma ferro(III)protoporfirina IX ligada à proteína através de um ligante proximal cisteínato, e apesar da diversidade de substratos que podem ser oxidados e do tipo de reação empregada, todos os citocromos P-450 já caracterizados envolvem um ciclo catalítico comum (Figura 6) **[Meunier (1992)]**.

O atual mecanismo aceito para a oxidação de hidrocarbonetos pelo citocromo P-450 foi deduzido em grande parte utilizando microsomos de fígado e enzimas P-450_{cam}, experimentos usando ¹⁸O marcado, regio-seletividade da reação de hidroxilação e outras informações, reunidas em um ciclo catalítico, como mostra a Figura 6.

Na primeira etapa do mecanismo da enzima, a qual se encontra em um estado Fe(III) baixo spin hexacoordenado com uma molécula de água na posição trans ao ligante cisteína proximal **(1)**, o substrato se liga convertendo o centro metálico para Fe(III) alto spin pentacoordenado **(2)**. Com a adição de um elétron, por proteínas de transporte de elétrons auxiliares, é reduzido para o estado pentacoordenado Fe(II) alto spin **(3)**.

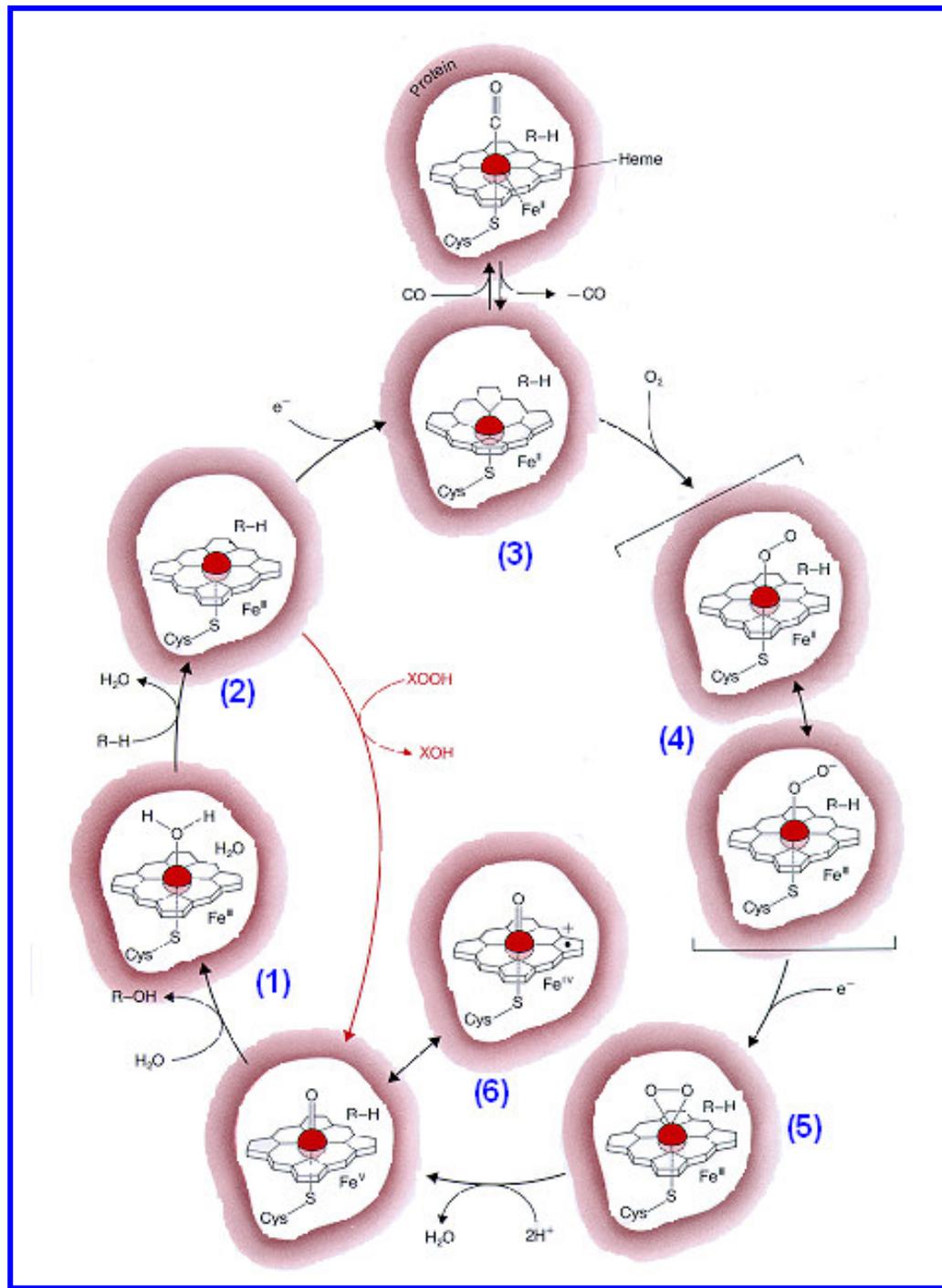


Figura 6: Ciclo catalítico do citocromo P-450. O desvio do peróxido está descrito com XOOH indo a XOH [Lippard (1994)]

A proteína é então preparada para a etapa da ligação com oxigênio, a qual leva à formação de dioxigênio ferroso (4), intermediário que tem sido isolado e caracterizado. O próximo passo é a introdução de um segundo elétron, esse intermediário (5) pode ser escrito como complexo férrico peróxido de um estado protonado não conhecido. A próxima etapa do ciclo é a formação de um intermediário (passo da reação chave que até hoje ainda é bem discutido e não completamente entendido). A clivagem da ligação O-O produz, por adição de prótons e formação de H₂O, o intermediário (6), que pode ser escrito **Fe(V)OP** ou um complexo radical oxo-ferril porfirina □-cátion **Fe(IV)OP⁺**. Aceita-se que esta espécie ativa seja a responsável pela transferência de um átomo de oxigênio para o substrato, por analogia com a enzima peroxidase de raiz forte (HRP), a qual forma tal intermediário ativo, já estudado extensivamente [Gunter (1991)]. A reação deste intermediário (6) com o substrato, hidrocarboneto, produz álcool e a proteína no estado de repouso (1) [Lippard (1994)].

Como indicado na Figura 4, os citocromos P-450 podem utilizar outros doadores de oxigênio (AO) como peróxidos (XOOH), iodosilarenos (ArIO) e outros para a oxidação de substratos, através de um ciclo curto, que produz diretamente a espécie oxidante ativa (6) sem a utilização de equivalentes redutores ou oxigênio molecular [Meunier (1992)]. Essa reação é chamada de *desvio do peróxido*.

1-2d. Epoxidação de Alcenos pelo Citocromo P-450

A reação de epoxidação catalisada pelo citocromo P-450 tem sido considerada com muito interesse para a síntese orgânica devido a uma das principais características destas reações que é a estereoespecificidade. Esta reação corresponde a uma adição SYN de um átomo de oxigênio, como mostrado na Figura 7.

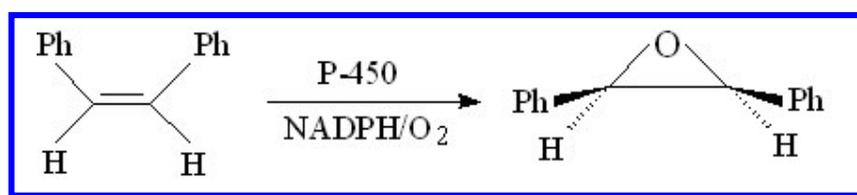


Figura 7: Oxidação de alcenos pelo citocromo P-450.

Muitos mecanismos têm sido propostos para a epoxidação de duplas ligações de alcenos pela espécie catalítica do citocromo P-450 (Figura 8) [Ortiz de Montellano (1995)]. O primeiro passo desse mecanismo poderia ser a transferência de um elétron do alceno para o P-450-Fe^V=O, resultando na formação de um radical e da espécie Fe^{IV}=O (Figura 8, 1a). A recombinação destas duas espécies pode resultar na formação de um radical livre (Figura 8, 2a) ou cátion (Figura 8, 2b) a partir do substrato ligado ao ferro através de uma unidade Fe-O-C-C. Outro possível mecanismo para esta etapa poderia ser uma adição radicalar do oxigênio ativo do P-450 à dupla ligação do alceno, (etapa 2, Figura 8), com a formação do mesmo radical livre ligado ao átomo de ferro (Figura 8, 2a). A última etapa da reação poderia ser uma transferência intermolecular do

átomo de oxigênio para o intermediário radicalar derivado do substrato (etapa 3, Figura 8). Frequentemente ocorre a formação do epóxido através desta reação, entretanto, no caso particular de olefinas não impedidas estericamente, a espécie intermediária pode também reagir com o átomo de nitrogênio do grupo heme levando à formação de grupamentos N-alkilados [Ortiz de Montellano (1995)] (Figura 8, 3b).

Existe ainda muita controvérsia a respeito do mecanismo responsável pela transferência do átomo de oxigênio da espécie catalítica para o substrato [Traylor (1986)].

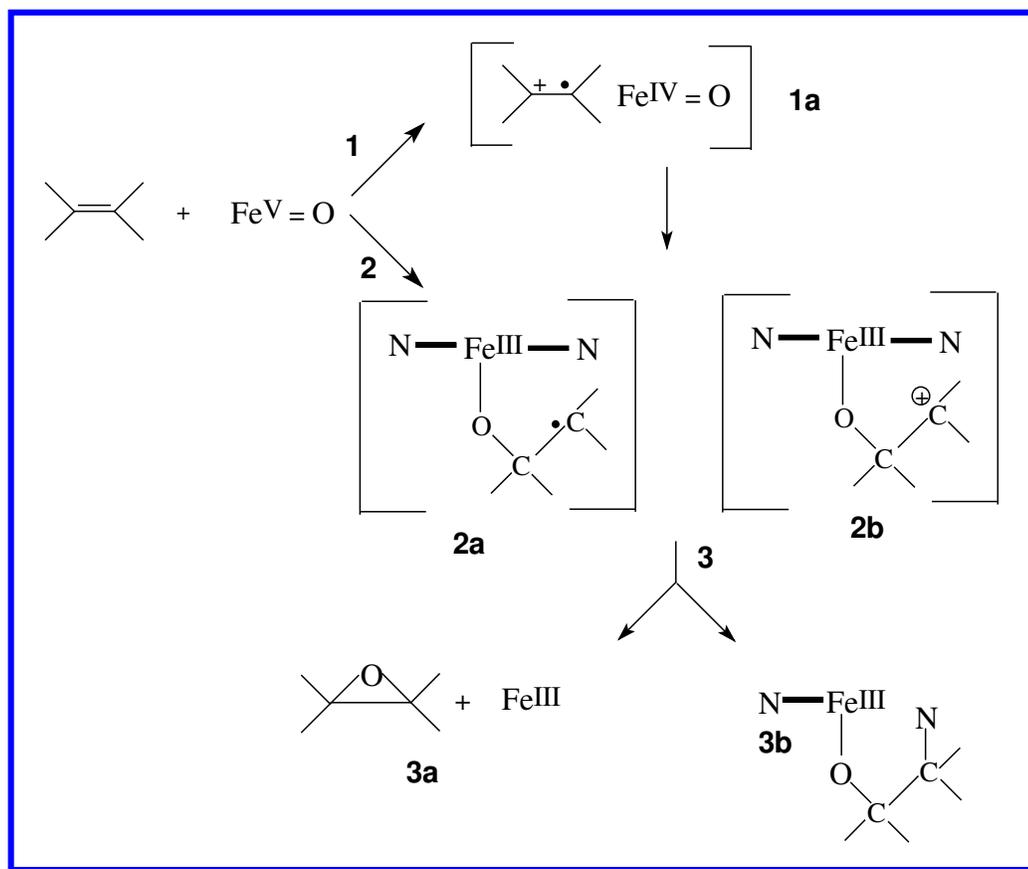


Figura 8: Oxidação de alkenos pelo citocromo P-450.

I-2e. Hidroxilação de Alcanos pelo Citocromo P-450

As reações de hidroxilação de hidrocarbonetos catalisadas pelo citocromo P-450 ocorrem através de um mecanismo bem estabelecido envolvendo a abstração de um átomo de hidrogênio do substrato (R-H) pela espécie catalítica seguido da rápida transferência do radical hidroxi ligado ao metal para o radical alquil (R[•]), conhecido como “oxygen rebound”, como mostrado na Figura 9 [Groves (1986)].

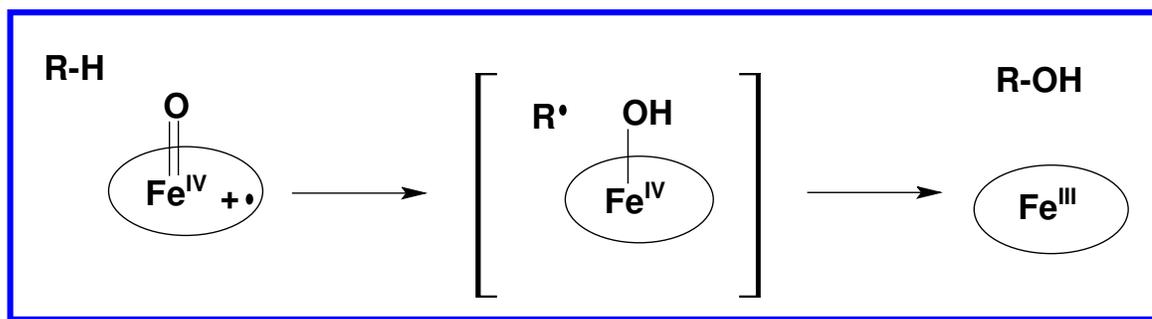


Figura 9: Mecanismo “Oxygen rebound” para a hidroxilação de alcanos catalisada pelo citocromo P-450 [Ball (1995), Hirobe (1996), Mansuy (1993)]

I-3. Sistemas Químicos Modelo do Citocromo P-450

Em meados da década 1970, através da observação do ciclo catalítico do citocromo P-450 (Figura 6), foi possível a construção de um sistema modelo associando uma ferroporfirina sintética e um doador simples de oxigênio como iodosilarenos, o qual foi capaz de reproduzir quantitativamente o ciclo catalítico curto do citocromo P-450. Posteriormente outras metaloporfirinas e outros doadores de oxigênio foram usados com sucesso, tais como alquil-hidroperóxidos,

perácidos, iodosilarenos, óxidos de amina, H_2O_2 , NaIO_4 ou NaClO_2 , **[Sheldon (1994)]**.

Em reações de oxidação envolvendo metaloporfirinas, as espécies ativas são oxo-metalporfirina de alta valência, geradas por reações de um complexo metal (III) porfirínico com um doador de oxigênio (PhIO, peróxidos, etc.).

I-3a. Sistemas Catalíticos Utilizando Metaloporfirinas e Iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno foi um dos primeiros oxidantes a serem utilizados em sistemas químicos modelos do citocromo P-450 **[Groves (1979)]**, em razão da simplicidade dos sistemas que associam uma metaloporfirina e o PhIO, pois é um oxidante de fácil preparação e ainda por ter apenas um átomo de oxigênio que é transferido para o substrato. Mas apresenta uma grande desvantagem: ser um polímero pouco solúvel nos solventes orgânicos normalmente utilizados nas reações de oxidação (CH_2Cl_2 , ACN). Para as reações de hidroxilação de alcanos catalisadas por metaloporfirinas, Groves **[Groves (1979)]** propôs um mecanismo semelhante aquele proposto para o citocromo P-450 (Figura 10), denominado oxigênio “rebound”. Neste mecanismo a espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\bullet}$ abstrai um átomo de hidrogênio da ligação C-H, com a formação de um complexo “gaiola”, seguida da recombinação do radical e do complexo $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-OH}$ com a formação do produto hidroxilado. Este mecanismo está de acordo com a estereo e quimiosseletividade observada na oxidação de hidrocarbonetos como norbornano catalisado pelo citocromo P-450 **[Groves (1984)]**.

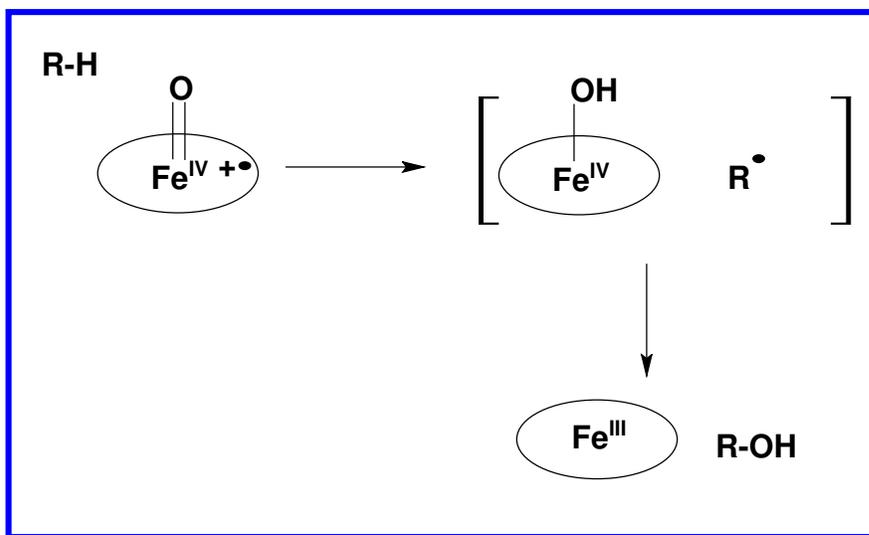


Figura 10: Mecanismo “Oxygen rebound” para a hidroxilação de alcanos através da abstração de hidrogênio catalisada por ferroporfirinas [Groves (1984)].

A epoxidação de olefinas é uma reação muito usada em síntese orgânica, sendo de grande importância o conhecimento de seu mecanismo [Collman (1993), Mansuy (1993)]. Muitos estudos são voltados para a elucidação do mecanismo de epoxidação de olefinas catalisado por metaloporfirinas utilizando PhIO, e várias possibilidades têm sido propostas a partir da análise de produtos e estudos cinéticos. Todos os mecanismos propostos para as ferroporfirinas envolvem como intermediário reativo um radical ferro-oxo de alta valência $Fe^{IV}(O)P^{+\bullet}$, que reage com a olefina por diferentes caminhos de reação mostrados na Figura 11: **(1)** uma transferência direta do átomo de oxigênio, **(2)** a adição de um radical livre seguido pelo rápido fechamento do anel, **(3)** uma adição eletrofílica e rápido fechamento do anel, **(4)** uma formação reversível metalo-oxetano e **(5)** uma transferência de elétron seguido pelo colapso a um radical ou ao carbocátion.

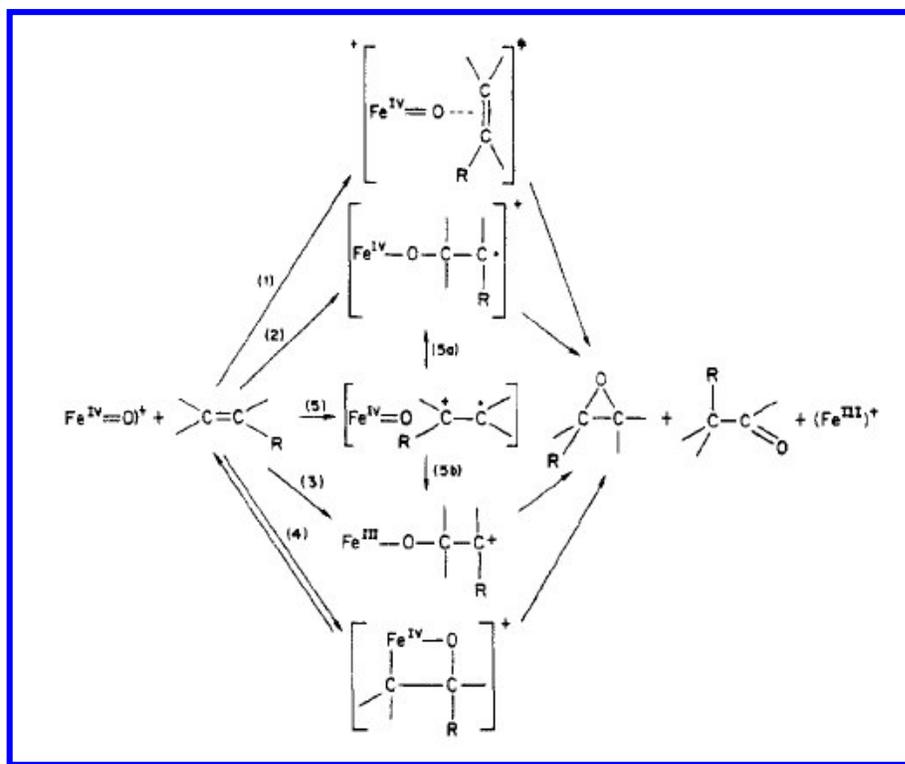
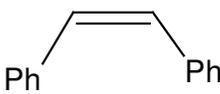
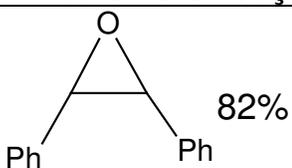
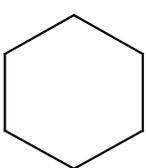
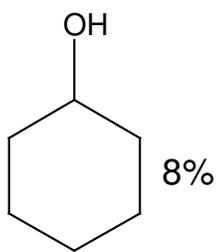
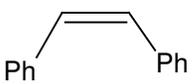
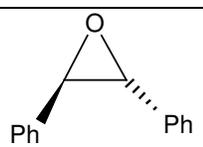
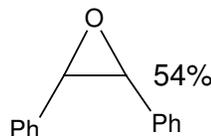
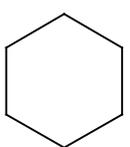
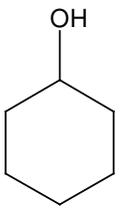
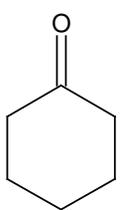
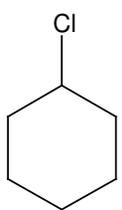
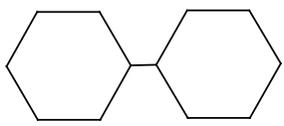


Figura 11: Diferentes possibilidades na reação de uma oxo-metaloporfirina de alta valência com uma olefina.

As manganêsporfirinas, MnP, podem catalisar a oxidação de uma grande variedade de substratos. Como as FeP, as MnP são capazes de realizar a epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos utilizando PhIO como doador de oxigênio. Devido as MnP serem complexos menos relevantes biologicamente na biomimetização da heme oxigenases, há um número bem menor de artigos que relatam a epoxidação de olefinas por PhIO, comparado ao grande número de artigos voltados a FeP. Enquanto as FeP são relatadas na literatura como catalisadores seletivos e estéreo-retentivos (por exemplo na oxidação do cicloexano são obtidos como produtos cicloexanol e cicloexanona em uma

proporção de 10:1), com as MnP é observada a perda da seletividade e estereo-especificidade das reações. Apesar da menor seletividade apresentada por MnP, estes catalisadores apresentam maiores rendimentos dos produtos oxidados, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Oxidação de hidrocarbonetos pelo PhIO, catalisadas por ferro e manganês porfirinas [Groves (1979 e 1980), Hill (1980)].

Catalisador	Substrato	Produto de Oxidação*
Fe(TPP)Cl		 82%
		 8%
Mn(TPP)Cl		 34%  54%
		 26%  5%  11%  0,5%

Investigações direcionadas para a elucidação do mecanismo de epoxidação catalisada por espécies manganês-oxo de alta valência resultam na proposição de um grande número de intermediários presentes nas etapas da reação (Figura 12). Estes incluem a formação de intermediários como metaloxetano, **I** [Collman (2000)], um π -cátion derivado do alceno, **II** [Arasasinghan (1991)], carbocátion, **III** [Lindsay Smith (1982)], um radical carbonil, **IV** [Bruce (1988), Castelino (1988), Groves (1983)], juntamente com um mecanismo que envolve a adição concertada de um "oxeno" na dupla ligação do alceno, **V** [Ortiz de Montellano (1983)].

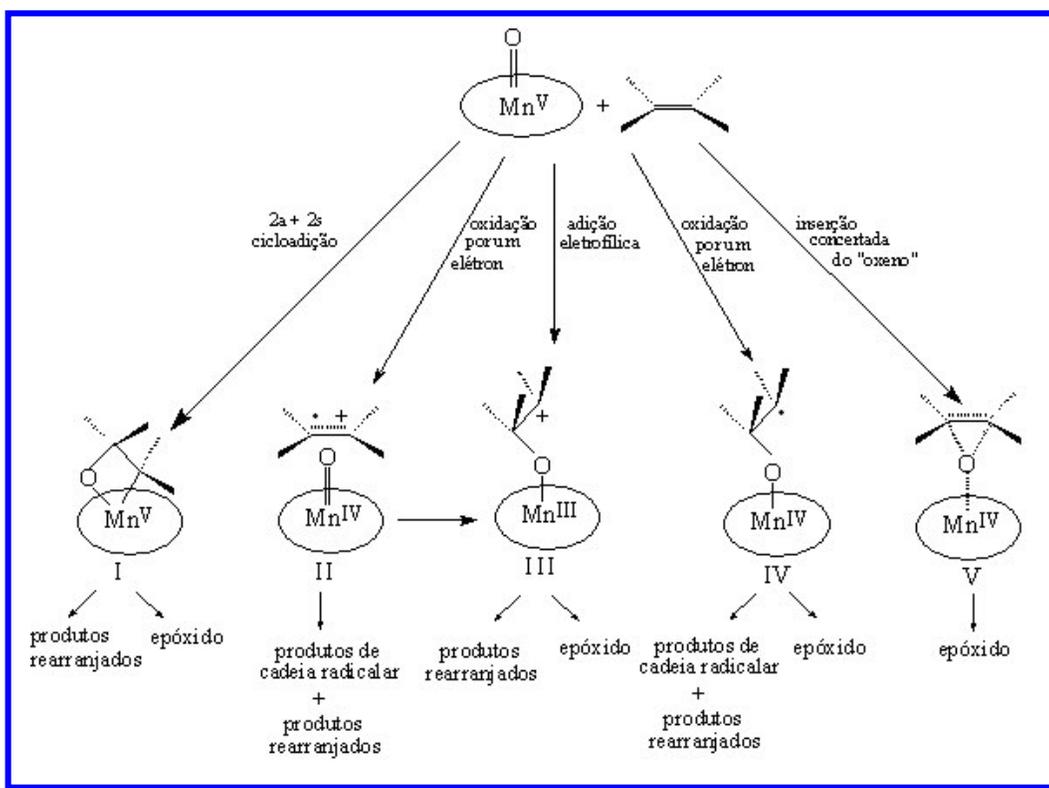


Figura 12: Mecanismo de epoxidação de alcenos catalisada por manganês porfirinas mostrando os diversos intermediários propostos [Bruce (1993)].

Enquanto oxidações seletivas nas reações catalisadas por $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ são atribuídas à participação da espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$, a qual é a responsável pela transferência estereo específica de um átomo de oxigênio para o substrato e já caracterizada anteriormente por Groves et al. [Groves (1997)], vários trabalhos mostram produtos de oxidação que são atribuídos a reações radicalares, tanto na epoxidação de alcenos [Bruice (1993)] como na hidroxilação de alcanos [Hill (1980)]. Estes produtos de oxidação radicalar geralmente são atribuídos à participação da espécie catalítica $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}$ [Hill (1980)]. O intermediário catalítico $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}$ é formado através da rápida reação da espécie $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ com a $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$, pela abstração de prótons do solvente ou do substrato com um posterior escape do “cage” (Figura 13), ocasionando a formação de produtos de reação radicalar [Hill (1983)].

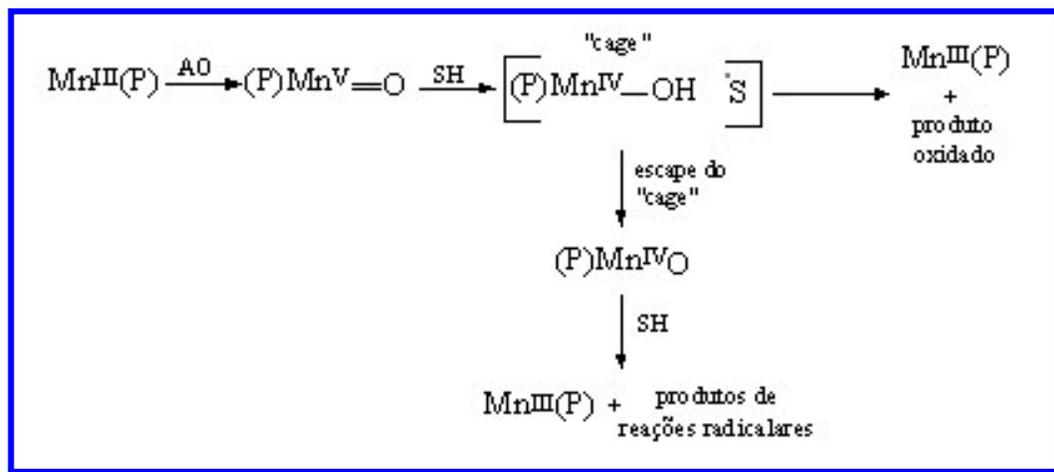


Figura 13: Mecanismo de oxidação catalisada por $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$, AO= oxidante e SH= substrato [Hill (1983)]

Embora estas duas espécies intermediárias sejam capazes de catalisar a transferência de um átomo de oxigênio, o intermediário $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ é responsável por oxidações estereosseletivas e eficientes enquanto a espécie $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}$ é responsável por reações do tipo radicalar e pouco eficientes.

I-3b. Sistemas Utilizando Metaloporfirinas e Peróxido de Hidrogênio

Em reações de epoxidação de alcenos ou na hidroxilação de alcanos utilizando metaloporfirinas como catalisadores, a escolha do oxidante é muito importante. Vários doadores de oxigênio têm sido associados à sistemas metaloporfirínicos, como hipoclorito [**Golsalves (1994)**], alquilhidroperóxidos [**Mansuy (1994)**], iodosilarenos [**Assis (1998)**], persulfato de potássio [**Meunier (1997)**], oxigênio [**Lyons (1990)**] e hidroperóxidos [**Mansuy (1996)**].

Dentre os oxidantes citados acima, o peróxido de hidrogênio apresenta algumas vantagens: **(i)** grande disponibilidade, **(ii)** baixo custo, **(iii)** água é o único subproduto da reação e **(iv)** nenhum resíduo clorado pode ser formado, ao contrário de processos utilizando oxidantes contendo cloro. Por esses motivos, o peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante limpo e de grande potencial de aplicação em reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas. Tanto as FeP quanto as MnP são capazes de utilizar o peróxido de hidrogênio como oxidantes [**Meunier (1992)**].

Entretanto, peróxido de hidrogênio é geralmente muito reativo em oxidações catalisadas por metais de transição. O principal caminho da reação é a

clivagem homolítica da fraca ligação O-O (caminho A, Figura 14). Essa reação do tipo Fenton envolve a rápida adição não seletiva do radical hidroxil ao substrato com intermediários radicalares que reagem com o oxigênio molecular [Kunai (1986)].

A rota de ativação desejada no caso de metaloporfirinas sintéticas é a clivagem heterolítica, a qual leva a geração de um complexo porfirínico metal-oxo de alta valência e uma molécula de água (caminho B da Figura 14). As duas rotas não desejadas são a clivagem homolítica do H_2O_2 (caminho A, Figura 14) ou a reação de uma segunda molécula de H_2O_2 com o complexo metal-oxo para produzir oxigênio molecular e água (rota catalase, caminho C na Figura 14). Ainda pode ocorrer a destruição do catalisador pelo oxidante [Mansuy (1994), Gonsalves (1991)].

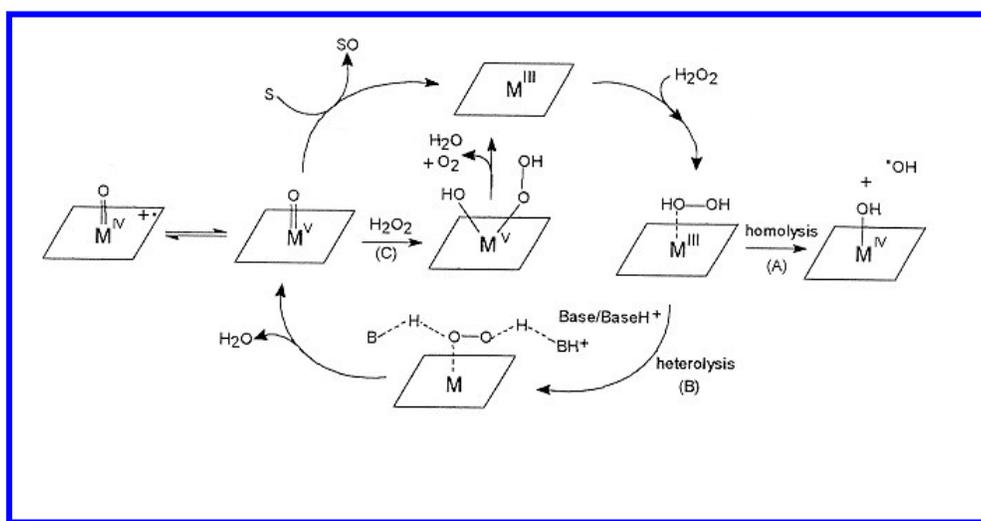


Figura 14: Possíveis etapas de reação na ativação de H_2O_2 por metaloporfirinas: (A) = etapa de clivagem homolítica com geração de HO, (B) = etapa de clivagem heterolítica com a geração da espécie metal-oxo e (C) = adição de uma segunda molécula de H_2O_2 para produzir oxigênio molecular e água.

No sistema biológico, as enzimas catalase e peroxidase utilizam peróxido de hidrogênio como oxidante. Ambas enzimas são capazes de gerar a espécie ativa ferro-oxo porfirina radical \square -cátion de alta valência (composto I) **[Paeng (1988)]**. Embora sendo o mesmo oxidante, a atividade catalítica dessas duas hemoproteínas é completamente diferente: catalase é altamente eficiente para a desmutação do peróxido de hidrogênio, enquanto que as peroxidases não têm atividade de catalase e são mais ativas em oxidações de vários substratos orgânicos **[Everse (1991)]**. Nessas heme enzimas, reações com diferentes seletividades (ativação heterolítica versus homolítica do H_2O_2 , abstração de elétrons versus desmutação do intermediário $Fe^{IV}(O)P^{\bullet}$, são resultados de alguns fatores, como a natureza do ligante proximal (histidina na peroxidase e tirosina na catalase), resíduo aminoácido proximal, o canal da proteína onde ocorre a aproximação do peróxido de hidrogênio e o sítio da interação proteína-substrato, no caso da peroxidase.

Algumas $Fe^{III}P$ contendo vários substituintes eletronegativos são capazes de catalisar a epoxidação de alcenos por H_2O_2 , com bons rendimentos, sem a presença de um co-catalisador, mas parecem ser pouco eficientes na hidroxilação de alcanos. Por outro lado, vários sistemas empregando MnP e H_2O_2 , na presença de um co-catalisador, são capazes de catalisar tanto a epoxidação de alcenos como a hidroxilação de alcanos com bons rendimentos (Figura15).

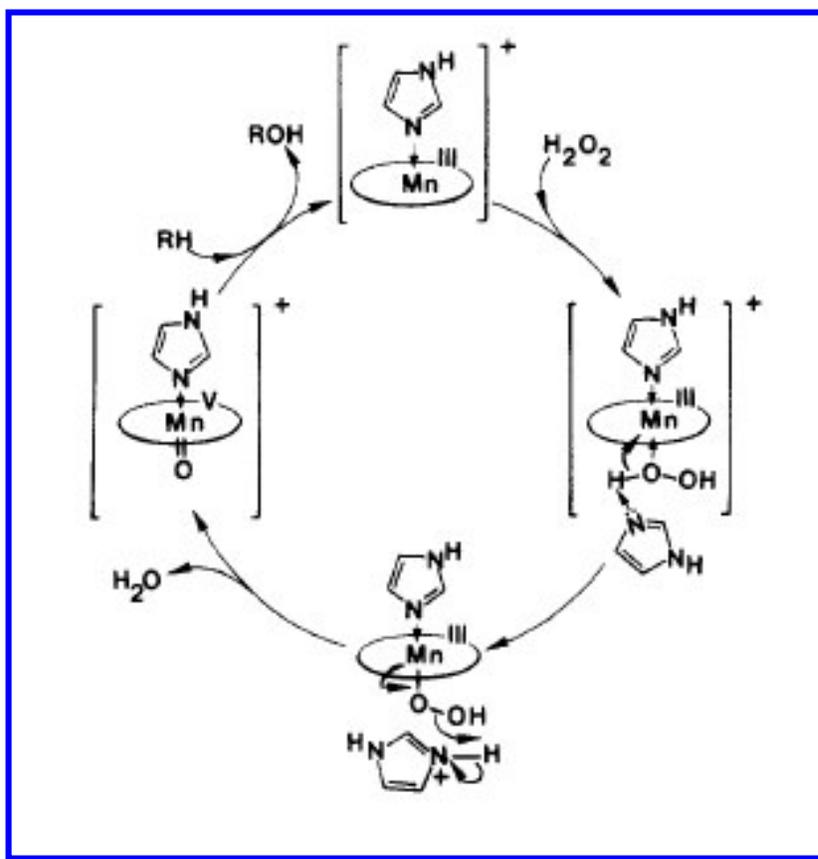


Figura 15: Possível ciclo catalítico para a oxidação de hidrocarbonetos por H₂O₂ catalisada por MnP e imidazol **[Mansuy (1988)]**.

O sexto ligante na posição *trans* à ligação metal-oxo do intermediário catalítico das heme enzimas influencia muito na sua reatividade **[Meunier (1984)]**. Para as monooxigenases P-450 o ligante é um átomo de enxofre de um resíduo cisteína, nas peroxidases é um nitrogênio da histidina, e nas catalases é um oxigênio da tirosina.

É bem conhecido na literatura que a atividade catalítica de manganêsporfirinas é bastante melhorada na presença de ligantes axiais, como

bases nitrogenadas [Meunier (1988)], que agem como co-catalisadores em um papel semelhante ao sexto ligante nas heme enzimas. Este fato está relacionado com a habilidade destas bases coordenarem a MnP na posição *trans*- à ligação metal-oxo. O efeito co-catalisador nos sistemas MnP é observado quando se utiliza diferentes doadores de oxigênio nas reações, como por exemplo NaOCl, PhIO, peróxidos [Meunier (1988), Assis (1998)], perácidos e O₂ [Bruice (1988)], sugerindo que intermediários catalíticos manganês-oxo similares são envolvidos nestes sistemas. O ligante nitrogenado coordenado à MnP no ciclo catalítico (Figura 15) desempenharia o papel de favorecer a formação da espécie intermediária ativa **Mn(V)OP** [Meunier (1988), Assis (1998), Doro (1999)] e ainda de prevenir a redução do intermediário **Mn(V)OP** ao intermediário catalítico **Mn(IV)OP** [Doro (1999)]. Mansuy ainda destaca que em reações catalisadas por estes sistemas, utilizando H₂O₂ como doador de oxigênio, o ligante nitrogenado desempenha o papel de catalisador básico, facilitando a clivagem heterolítica da ligação O-O (Figura 15).

I-4. Metaloporfirinas em Sistemas Heterogêneos como Modelos do Citocromo P-450

Quando se comparam modelos do citocromo P-450 com a própria enzima percebe-se que há uma diferença significativa: a presença de uma matriz protéica nos sistemas biológicos. Esta matriz, como nas monooxigenases, é responsável pelo isolamento do grupo prostético, a ferroprotoporfirina IX, e desempenha diversas funções importantes como o controle da reatividade do oxidante ativo e

prevenção da inativação da enzima através da agregação ou auto-oxidação da ferroprotoporfirina IX. Esta estrutura ainda fornece um ambiente hidrofóbico para a ligação do substrato e controla a acessibilidade do substrato à espécie ativa, aumentando a seletividade da reação de oxidação **[Ortiz de Montellano (1995)]**. Estudos comparativos de seletividade e estabilidade com modelos sintéticos e sistemas naturais levaram à conclusão de que a seletividade origina-se dos efeitos estéricos impostos pelo ambiente do sítio ativo. Esse é o motivo pelo qual tem havido um intenso esforço no sentido de mimetizar a cavidade protéica das enzimas naturais **[Bedioui (1995)]**.

Nos sistemas modelos permanecem algumas dificuldades a serem superadas: a recuperação, reutilização e o custo do catalisador. Uma alternativa para solucionar este problema tem sido a imobilização da metaloporfirina sobre uma superfície sólida, o que permite separar facilmente o catalisador dos reagentes e produtos. Deste modo combinam-se as vantagens de um catalisador heterogêneo com a alta atividade catalítica exibida por metaloporfirinas em sistema homogêneo, e tal catalisador poderia ser utilizado na oxidação de substratos orgânicos em larga escala. Suportar metaloporfirinas poderia ainda trazer benefícios adicionais provenientes da estrutura do suporte por proporcionar um novo ambiente estérico para o catalisador, isolando o sítio ativo do mesmo e definindo o tipo de oxidação que deverá ocorrer **[Sheldon (1994)]**.

Os métodos de ancoragem podem ser aplicados, de uma maneira geral, a matrizes sólidas tanto inorgânicas (sílicas, argilas, zeólitas) como orgânicas (polímeros) ou ainda na forma de híbridos, como no caso de argilas

aminofuncionalizadas. A utilização de suportes inorgânicos apresenta algumas vantagens como rigidez e estabilidade oxidativa, além de se apresentarem como sólidos amorfos (sílica ou alumina) ou estruturados (zeólitas e argilas).

Os sistemas contendo metaloporfirinas suportadas como catalisadores de oxidação são muito versáteis, devido à grande variedade de metaloporfirinas e suportes existentes [**Lindsay Smith (1994)**]. Há várias estratégias possíveis para se obter catalisadores suportados envolvendo metaloporfirinas. A preparação de um catalisador suportado deve, portanto, levar em consideração o método para a ancoragem do catalisador e a estabilidade da ligação entre o catalisador e o suporte.

Na busca de novos catalisadores, uma variedade de materiais passou a despertar grande interesse para utilização como suportes, destacando-se as argilas, silicatos e dentro desta classe também os filossilicatos.

Argilas

Argilas têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização (ou talvez desde ainda mais cedo, se a Bíblia for interpretada literalmente). Há dez mil anos atrás o homem já produzia utensílios domésticos e adornos a partir de barro. Argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais [**Schhardt (1999)**].

Existem evidências implicando as argilas como catalisadores em vários processos considerados naturais, como a formação do petróleo, transformações

químicas em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligados à origem da vida [**Schhardt (1999)**].

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro, magnésio, cálcio e potássio. Todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais.

Os principais argilominerais conhecidos são classificados em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar (folhas, ou mais conhecidos como filossilicatos) e b) silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa.

Silicatos

A classe mineral dos silicatos é a de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação [**Souza (1975)**]. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos. Constata-se que há relação entre as

condições de origem dos silicatos e o grau de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeia simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4 [Aioldi (2003)]

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Filossilicatos

Dentre as várias classes, a dos filossilicatos é a de maior participação dentro da química de materiais. Porém, inseridos nesta classe encontram-se os minerais argilosos, que são mais extensamente investigados. Do ponto de vista químico, esses materiais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos, como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo

que, na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar.

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 , numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio, como mostrados na Figura 16. A combinação dessas duas monocamadas básicas dá origem às classes de argilas descritas: (i) as lamelas das argilas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensadas com uma monocamada de octaedros (O) e (ii) as argilas 2:1, ou TOT, são formadas por um “sanduíche” de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como “recheio”, como mostrados na Figura 17. Com isso, os filossilicatos estão classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar.

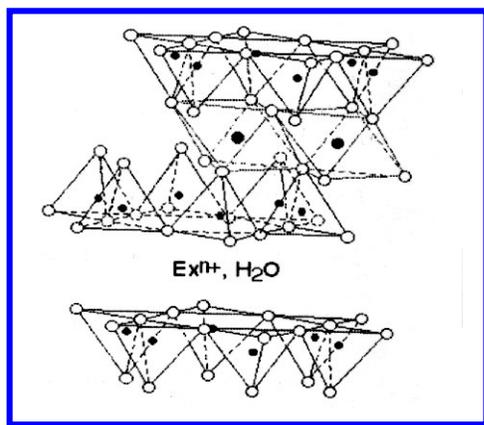


Figura 16: Estrutura da emectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Ex^{n+} representa cations trocáveis.

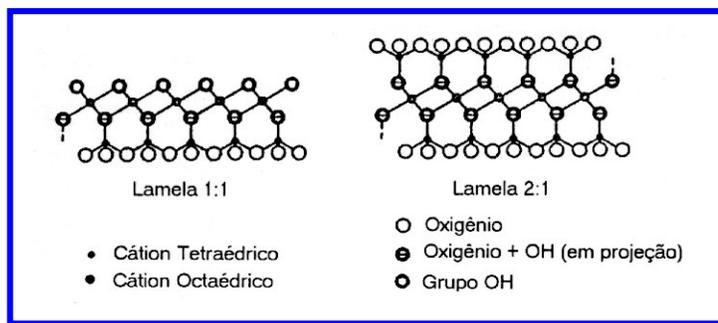


Figura 17: Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1 [Airoidi (2003)].

Um aspecto importante em cada uma das espécies de filossilicatos é a ligação química que prevalece nas lacunas interlamelares: interação do tipo O-O no talco; interação HO-O (ligação de hidrogênio) na caulita, antigorita e clorita; interação H₂O-O na vermiculitas; interação cátion interlamelar K⁺ ou Na⁺-O nas illitas [Gomes (1986)].

As modificações químicas desses materiais possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem somente na superfície, ou na lacuna interlamelar, dependendo do tipo de filossilicato. A síntese de materiais híbridos pode ser feita por vários métodos como i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte, ii) construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte, iii) imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente e iv) síntese direta formando um produto final [Airoidi (2003)].

Dentre os métodos mais utilizados para os silicatos estão a síntese de silicatos híbridos inorgânico-orgânicos por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificado é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, no qual

a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura **[Aioldi (2003)]**.

Montmorilonita

Esse mineral é geralmente encontrado em bendonitas, isto é, rochas derivadas de cinzas vulcânicas. É caracterizado por partículas lamelares muito finas, raramente acima de 0,05 microns de diâmetro. A estrutura desse mineral apresenta lamela simétrica de uma camada octaédrica de Al-OH entre duas camadas tetraédricas de Si-O. Um dos íons alumínio é substituído por um íon divalente como magnésio, o qual dá uma carga final para a cela unitária de “-1”. Essa deficiência é balanceada pelos cátions adsorvidos nestas lamelas. As lamelas não são perfeitamente alinhadas entre si, de maneira que não é possível definir exatamente uma cela unitária **[Norton (1973)]**.

A montmorilonita é o único mineral em que as moléculas de água penetram espontaneamente entre as lamelas causando o inchamento. Os cátions também podem ser adsorvidos e concorrem para uma grande capacidade de bases trocáveis desse mineral.

Talco

Esse mineral encontra-se espalhado na natureza e tem composição variável. O mineral puro é expresso pela fórmula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. É um mineral de estrutura em camadas análogas às da montmorilonita, exceto que os cátions na camada octaédrica somam a $6Mg^{2+}$ ao invés de $3Al^{3+} + 1Mg^{2+}$. Por essa razão,

o mineral é mole e cliva facilmente, mas não tem um retículo cristalino expansível **[Norton (1973)]**.

I-4a. Métodos de Ancoragem de Metaloporfirinas

A ancoragem de metaloporfirinas em suportes pode ser classificada como química ou física, e em cada um desses grupos o método empregado pode ser subdividido ainda pelo tipo de ligação ou tipo de suporte empregado. Aqui as subdivisões serão consideradas juntas, tanto para polímero orgânico como suporte inorgânico. A ligação química entre a metaloporfirina e o suporte pode ser covalente, coordenada ou iônica e a interação física envolve adsorção, intercalação e encapsulamento. Os métodos têm aplicabilidade geral e têm realmente sido usados com muitos complexos metálicos, mas aqui será focado em catalisadores metaloporfirínicos.

Ligação Covalente

O método mais comum usado para preparar metaloporfirinas ligadas covalentemente a suportes é reagir um ou mais substituintes do anel porfirínico com um grupo funcional presente na superfície do suporte. Reações com a formação de ligações amina (Figura 18) e amidas têm sido freqüentemente utilizadas, mas outros métodos envolvendo a formação de ésteres, éteres e cetonas também têm sido empregados **[Lindsay Smith (1994)]**. O método de ancoragem por ligação covalente apresenta vantagens sobre outros métodos por

permitir maior escolha da natureza da unidade de ligação, metal e suporte empregado. Uma vantagem adicional deste método é a possibilidade da porfirina ser fortemente ancorada ao suporte em uma estrutura bem definida.

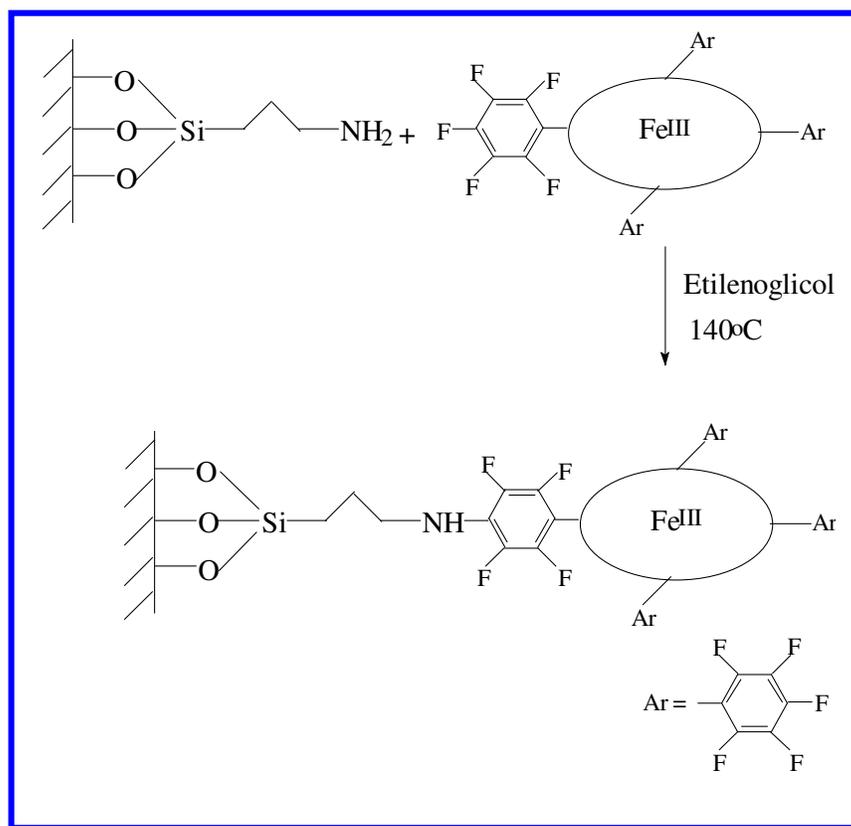


Figura 18: Ligação covalente da metaloporfirina ao suporte através da formação de amina.

Sistemas catalíticos eficientes têm sido obtidos utilizando-se tanto ferro quanto manganêsporfirinas suportadas em matrizes inorgânicas como sílicas e montmorillonita [Tagliatesta (2004), Mansuy (1996), Nakagaki (2000), Doro (2000), Lindsay Smith (2000)] quanto em matrizes híbridas (inorgânicas-

orgânicas). Estes sistemas têm apresentado uma alta eficiência catalítica na oxidação de substratos pobremente reativos utilizando iodosilbenzeno e peróxido de hidrogênio como oxidantes. Com resultados relevantes, estes sistemas evidenciam o grande potencial dos catalisadores preparados através da ancoragem de metaloporfirinas por ligação covalente.

Ligação Coordenada

O papel da ferro(III)protoporfirina IX no sistema biológico é fortemente dependente do ligante axial ligado ao átomo de ferro central, sendo assim, seria lógico mimetizar modelos de heme proteínas através de ancoragem de metaloporfirinas por coordenação a ligantes na superfícies de suportes. A ligação coordenada desempenha um papel duplo de ancorar e modular a atividade do centro metálico [**Lindsay Smith (1994)**].

A preparação de metaloporfirinas suportadas através de ligações de coordenação entre o átomo metálico central da metaloporfirina e ligantes nitrogenados presentes em suportes modificados tem sido muito descrita na literatura [**Cooke (1994)**, **Gilmartin (1995)**], uma vez que esses grupos nitrogenados podem atuar como co-catalisadores, principalmente quando se utiliza as MnP. Apesar da facilidade da preparação destes catalisadores suportados, em alguns casos é observada a desancoragem de parte da metaloporfirina durante as reações de oxidação, devido à menor estabilidade da ligação coordenada se comparada a outras ligações. Meunier e Labat [**Labat (1990)**] utilizaram um suporte misto contendo grupos catiônicos e nitrogenados

para a ancoragem de uma manganês porfirina aniônica. Este tipo de matriz sólida alia a força da ligação iônica à presença do ligante nitrogenado que pode atuar como co-catalisador (Figura 19).

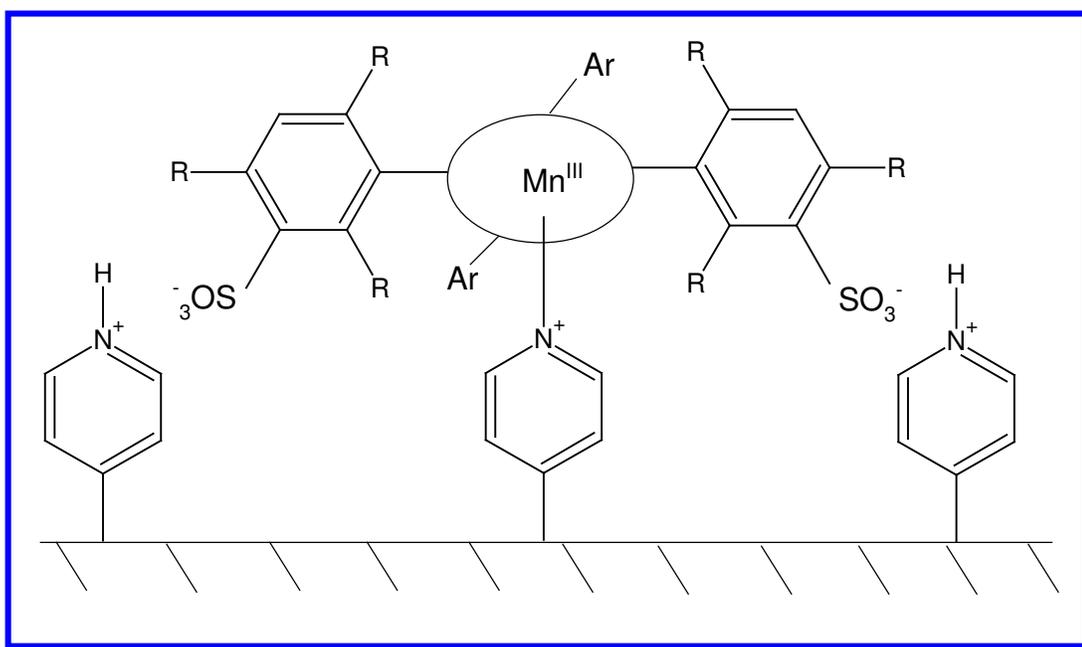


Figura 19: Metaloporfirina aniônica ancorada a um poli(vinilpiridina) parcialmente protonada por ligação coordenada e eletrostática [Labat (1991)].

Sheldon e outros autores ressaltaram a grande importância da utilização de métodos e suportes que impeçam a desancoragem da metaloporfirina, de forma que a catálise seja realmente heterogênea e não devido ao catalisador desancorado do suporte [Sheldon (1998)]. Assim, outros métodos de ancoragem têm sido preferencialmente utilizados como, por exemplo, a ligação covalente.

Ligação Eletrostática

O princípio envolvido neste método é o uso de interações eletrostáticas entre metaloporfirinas iônicas e suportes contendo na sua superfície cargas opostas as do catalisador. As principais vantagens deste método são as fortes interações entre a porfirina e o suporte e a simplicidade da preparação do catalisador suportado [Lindsay Smith (1994)]. Este envolve, em geral, apenas a agitação da solução da porfirina iônica com a suspensão do suporte e, apesar da facilidade da preparação do catalisador, tem a desvantagem de ficar limitado a porfirinas iônicas.

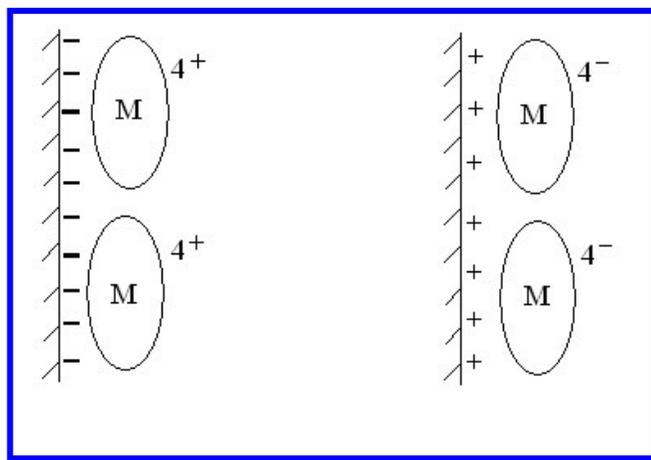


Figura 20: Diagrama esquemático de ligação eletrostática de metaloporfirinas iônicas a suportes.

Intercalação

A estrutura lamelar de argilas, como a montmorilinita, pode fornecer grandes superfícies interlamelares aniônicas para a intercalação de cátions. Alguns destes minerais ainda possuem a capacidade de expandir seu espaço

interlamelar, podendo acomodar cátions de diferentes tamanhos [Pinavaia (1983)]. As propriedades destes materiais permitem que sejam utilizados como suportes para catalisadores metálicos catiônicos [Pinavaia (1983)]. Metaloporfirinas catiônicas como a tetra(4-*N*-metilpiridil)porfirinas [Carrado (1990)] são fortemente adsorvidas nas superfícies internas de matrizes como a montmorilonita, possibilitando a preparação de catalisadores suportados (Figura 21). Estes sistemas são facilmente preparados pela agitação da solução da metaloporfirina em água ou solventes orgânicos polares com a argila [Carrado (1990)]. Neste caso a matriz desempenha o papel duplo de imobilização do catalisador catiônico em uma superfície sólida, estável e inerte, e o controle do ambiente e do acesso ao catalisador [Battioni (1992)].

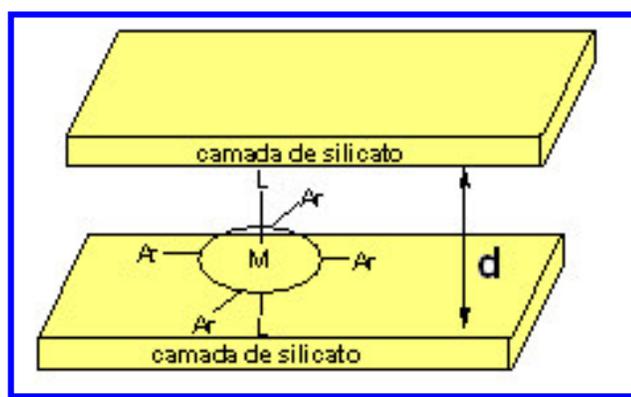


Figura 21: Demonstração de intercalação de uma metaloporfirina entre camadas de uma hectorita [Pinavaia (1983)].

Encapsulamento

O princípio deste método, basicamente, é encapsular o macrociclo porfirínico ao suporte. Esse “ship-in-a-bottle” aproximadamente mimetiza a heme proteína onde o grupo prostético, a ferroporfirina, é enterrado no suporte. Assim, oxidações regioseletivas de substratos podem ser possíveis através do controle do acesso ao metal central, fornecida pelo suporte (inerte à oxidação). Entretanto, devido à grande dificuldade na preparação de encapsular metaloporfirinas há poucos trabalhos publicados nesta área.

Metaloporfirinas Suportadas e as Propriedades de um Catalisador Ideal em Reações de Oxidação

Através dos vários métodos de ancoragem de metaloporfirinas em suportes descritos acima, fica claro a grande diversidade de catalisadores que estão disponíveis e que pode ser sintetizado utilizando 3 variáveis: *métodos, metaloporfirinas e suportes*. Ainda dentro destas 3 variáveis, o suporte pode ser solúvel, insolúvel ou coloidal; flexível ou rígido; polar ou não-polar; e ter uma superfície estruturada ou irregular. Ainda, esses materiais podem ser usados com diferentes íons metálicos e porfirinas ligadas. Esses parâmetros controláveis têm o potencial de fornecer uma vasta escolha de catalisadores de oxidação. Na busca de catalisadores ideais, estes devem ainda fornecer resultados catalíticos reprodutíveis e serem adequados ao controle de “*loading*”.

Para uma aplicação geral, os catalisadores metaloporfirínicos suportados ideais deveriam ser:

- Oxidativamente estáveis;
- Fortes e resistentes à abrasão física;
- Reusáveis;
- Resistentes à remoção ou lixiviação da metaloporfirina;
- Adequados para banhos ou sistemas com fluxo contínuo;
- Adequados para uso em grande variedade de solventes e condições;
- Capazes de serem “feitos sob medida” para oxidações seletivas.

OBJETIVOS

II – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi de preparar, caracterizar e estudar a atividade catalítica de metaloporfirinas, cloreto de [5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorofenil) porfirina] ferro (III) e manganês (III), Me(TFPP)Cl (Me=Fe ou Mn), ancoradas por ligação covalente em suportes (sílica, montmorillonita K-10, filossilicatos híbridos de magnésio e poliestireno) previamente funcionalizados com o grupo amino, na oxidação de alcanos e alcenos utilizando dois tipos de doadores de oxigênio: iodossilbenzeno e o peróxido de hidrogênio.

Foram escolhidas as Me(TFPP)Cl como catalisadores pois estas metaloporfirinas têm sido reportadas serem bastante eficientes na oxidação de alcanos por vários oxidantes. Além disso, esta porfirina pode ser facilmente modificada, por exemplo, por substituição nucleofílica dos átomos *para*-flúor dos grupos *meso*-arilas, possibilitando sua imobilização por ligação covalente nos suportes sólidos aminofuncionalizados.

Dentro das classes dos suportes escolhidos, investigou-se o tipo de suporte (inorgânico ou orgânico), comprimento da cadeia carbônica que liga a metaloporfirina ao suporte (tamanho de “braço”) e polaridade do suporte, tipo de aminofuncionalização (se foi apenas na superfície ou entre lamelas do suporte).

PARTE EXPERIMENTAL

III – PARTE EXPERIMENTAL

III-1. *Reagentes*

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de procedência: Aldrich, Merk, Mallinckdt, Synth, Sigma e Acros. Os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção daqueles descritos abaixo. Nos casos em que se fez necessária a purificação utilizaram-se as metodologias descritas por Perrin *et al.* e/ou Gordon *et al.* [**Perrin (1996)**].

Tolueno: O tolueno (Synth) utilizado na reação de modificação da montmorilonita foi deixado em repouso por 24 h com P₂O₅ para retirar água que poderia estar neste solvente.

Anidrido Acético: O anidrido acético (Synth) utilizado na reação de proteção dos grupos amino livres dos catalisadores suportados foi deixado em refluxo sobre magnésio metálico por quatro dias e destilado à pressão reduzida imediatamente antes da reação.

Peróxido de Hidrogênio: Solução 30% em água (Vetec). Foi estocado na geladeira (5 °C) e titulado periodicamente para confirmação da pureza.

(Z)-cicloocteno e estireno: (Acros) Foram purificados pela passagem em coluna de alumina básica seca, imediatamente antes do uso nas reações de oxidação.

Sílica gel 60: 0,040 – 0,063 mm (230-400 mesh) da Merck

Alumina Básica: 0.063 – 0,200 mm (70-230 mesh) da Merck.

Montmorilonita K-10: (Fluka)

Porfirina base livre: [5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorofenil) porfirina] **H₂TFPP** (Mid Century).

Poliestireno (PS): suporte aminofuncionalizado contendo a cadeia $-(CH_2)_6NH_2$ foi sintetizado, caracterizado e gentilmente cedido pelo professor Dr. John Lindsay Smith, da Universidade de York – Inglaterra [**Lindsay Smith (2001)**].

3-Cloropropiltrióxissilano: (Aldrich) “Loading”= 1,6 mmol/g

3-aminopropiltrióxissilano (APS):(Aldrich) “Loading”= 1,5 mmol/g

III-2. Equipamentos e Dispositivos Utilizados

- ❑ Agitador por ultra-som Minisom Thornton, Impec Eletrônica.
- ❑ Balança analítica eletrônica Mettler modelo H 20T.
- ❑ Cromatógrafo a gás: Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo a gás Varian Star 3400 CX acoplado ao computador Mythus 486dx/66 e impressora Epson LX-300. O aparelho é equipado com detector de ionização de chama. Utilizou-se o nitrogênio como gás de arraste e a mistura hidrogênio e oxigênio para a manutenção da chama, com fluxos de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para o “Make up”), $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $340 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Utilizou-se uma coluna de 30 m de comprimento por 0,53 mm de diâmetro interno, contendo como fase líquida um filme de $1 \mu\text{m}$ de espessura de VA-WAX. O cromatógrafo foi acoplado a uma workstation que utiliza o software Star Chromatography Workstation para tratamento de dados.

- ❑ Cromatógrafo a gás Hewlett Packard GC System HP 6890 sereis, 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 (N_2): $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Fluxo de ar comprimido (O_2): $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo do hidrogênio (H_2): $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Coluna capilar HP-INNOWAX (polietilenoglicol com ligações cruzadas, 30 m do comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno, contendo como fase líquida um filme de $0,25 \mu\text{m}$ de espessura.
- ❑ Cubetas de quartzo de 0,2 e 1,0 cm de caminho ótico (Hellma e Beckmann).
- ❑ Equipamento CE instrumentos modelo EA 1110 (análise elementar de teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio), utilizando hélio como gás de arraste acoplado a um computador equipado com o programa eager 200.
- ❑ Espectrofotômetro HP8452 Diode Array acoplado ao microcomputador Hp Vectra XM 5/75, impressora Think Jet HP.
- ❑ Espectrômetro de massa por bombardeamento de átomos rápidos. Os espectros de massa com bombardeamento de átomos rápidos foram obtidos em um espectrômetro V. G. Analytical Autospec. no modo FAB^+ . Os fragmentos foram gerados por bombardeamento do íon césio. Esta análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade de York, York, Inglaterra, em colaboração com o Prof.Dr. J.R. Lindsay Smith.
- ❑ Espectroscopia de Ressonância Magnética Eletrônica - EPR - Espectrômetro Varian série "E Line Century", modelo E 109, operando em banda X, com 100 KHz de frequência de modulação e cavidade retangular Varian "multi-purpose"

(E 231), a qual está acoplada a um sistema de baixa temperatura da Oxford, com criostato modelo ESR 900 e um controlador de temperatura ITC – 503.

- ❑ Espectroscopia de Ressonância Magnética Eletrônica - EPR - Espectrômetro Varian E-4, operando em banda X, com 9 GHz de frequência, e amplitude de modulação 10 gauss com ganho de 10^3 e 200 mV, temperatura de nitrogênio líquido.
- ❑ Difratorômetro de raio-X (XDR) Siemens D5005 usando monocromador de grafite e linhas de emissão de Cu KR, temperatura ambiente e rotina de $2^\circ - 50^\circ$.
- ❑ Espectrômetro infravermelho Nicolet 5ZDX com transformada de Fourier (FT-IR) gravado de 2000 a 400 cm^{-1} .
- ❑ Análise termogravimétrica foi realizada em um aparelho TA Instruments SDT 600, com gás de purga 100 mL/min, cadinho alumina 90 microlitros.
- ❑ Filtro de papel 40 e 41(125 mm \varnothing) - Whatman[®]
- ❑ Lâmpada UV – modelo ENF-240 C – Espectroline – Spectronic Corporation Westbury, New York U.S.A.
- ❑ Manta de Aquecimento Fisatom;
- ❑ Microseringas Hamilton de diversos volumes (25, 50, 100, 250, 500, 1000) μL .
- ❑ Placa de agitação e aquecimento Cole Parmer;
- ❑ Rota vapor Büchi RE 114

III-3. Métodos

III-3a. Inserção de Metal na Porfirina Base Livre

As sínteses das MeP foram realizadas através da reação da porfirina base livre, [5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorofenil) porfirina], H₂TFPP, com o sal do metal e utilizando como solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF), na temperatura de refluxo e em atmosfera de argônio, pelo período de 8 horas. A DMF foi previamente desaerada com argônio por 3 horas, no intuito de evitar a substituição do átomo de flúor em *para* no anel *meso*-arila da porfirina pelo grupo amina, proveniente da decomposição da dimetilformamida [Dolphin (1978)].

Inserção de Ferro: Em um balão de duas bocas de 150 mL adaptado com um condensador foram colocados 60 mL de DMF. Após o tempo de borbulhamento do argônio no solvente foram adicionados 0,400 g (2,0 mmol) do sal de ferro, FeCl₂·4H₂O, e 0,100 g (0,102 mmol) da porfirina base livre. A reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada utilizando como eluente DCM e por espectroscopia UV/Vis. Após a verificação da ausência de porfirina base livre na solução, a reação foi interrompida por resfriamento do balão e o solvente foi rotaevaporado.

O produto da reação de metalação foi dissolvido em 10 mL de DCM e purificado em uma coluna de sílica (230-400 mesh) (40 cm x 4 cm) utilizando DCM como eluente. Uma quantidade mínima de base livre foi eluída inicialmente. Para eluir a ferroporfirina foi utilizado DCM:MeOH (1:1), restando no topo da coluna o excesso de cloreto ferroso. À ferroporfirina sólida foi adicionada 10 mL de uma solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹ em DCM) para se ter certeza que o contra-

íons é o cloreto. Em seguida, foi levado a secar e a FeP foi caracterizada por cromatografia em camada delgada (CCD) e por espectroscopia UV/Vis.

Inserção de Manganês: Em um balão de duas bocas de 150 mL adaptado com um condensador foram colocados 50 mL de DMF. Após o tempo de borbulhamento do argônio no solvente, foram adicionados 0,9 g (0,920 mmol) do sal de manganês, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 0,2 g (1,0 mmol) da porfirina base livre. Após 4 h de reação foi adicionado um excesso de 10 vezes do sal carregador do metal. A mistura foi mantida sob refluxo e a reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada de sílica (CCD), utilizando diclorometano: hexano (2:1) como eluente e por espectroscopia UV/Vis. Após o final da reação, o excesso do sal de manganês foi retirado após dissolução da mistura em 10 mL de DCM e lavagens sucessivas da camada orgânica com 50 mL de água destilada. Após as lavagens a fase orgânica foi rotaevaporada.

O produto da reação de metalação foi dissolvido em 10 mL do próprio eluente e purificado em uma coluna de alumina básica (70-230 mesh) (40 cm x 4 cm) utilizando DCM: hexano (1:1) como eluente inicial. Uma quantidade mínima de porfirina base livre foi eluída inicialmente. Para eluir a manganêsporfirina foi utilizado metanol, restando no topo da coluna o excesso de acetato de manganês. O metanol foi rotaevaporado ficando apenas a manganêsporfirina pura.

Como o contra-íon desta metaloporfirina era o acetato, fez-se uma troca com íons cloreto através da adição de 10 mL de uma solução de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em DCM) a manganêsporfirina sólida.

A manganêsporfirina foi caracterizada por cromatografia em camada delgada e por espectroscopia UV/Vis.

III-3b. Preparação da Montmorilonita Aminofuncionalizada

A aminofuncionalização da montmorilonita K-10 com o grupo aminopropilssilil foi realizada segundo o método descrito por Mansuy et al [Mansuy (1996)], o qual consiste em trocas catiônicas com H^+ e em seguida a reação dos silanóis presentes na superfície da argila com aminopropiltriétoxissilano.

Primeiramente a montmorilonita foi agitada com uma solução de NaCl (5 mol.L⁻¹), 2g da argila para cada 100 mL de solução de NaCl. O sólido foi lavado até não ser mais detectado NaCl no filtrado e seco por 24 h a 80 °C. Os íons Na⁺ da montmorilonita foram trocados por íons H⁺ através da agitação de uma suspensão da argila em HCl 0,01 mol.L⁻¹, à temperatura ambiente, por 2 h. A seguir a argila foi lavada com água destilada até a neutralidade, depois com 20 mL de etanol, 20 mL de éter etílico anidro e, então, seca em estufa por 24 h a 80°C.

Uma vez na forma ácida, foi realizado a reação da H⁺-montmorilonita com aminopropiltriétoxissilano, para produzir a aminopropil-montmorilonita, designada **Mont1**, e com cloropropiltriétoxissilano, para produzir a *N*-(6-aminoexil)-3-aminopropil-montmorilonita, designado **Mont2**.

Mont1: Em um balão de 25 mL, com três bocas, foi adicionada uma suspensão de 2 g de H⁺-montmorilonita em 15 mL de tolueno anidro, previamente tratado com P₂O₅ (24 h) e destilado. Após 15 min sob uma corrente constante de argônio e temperatura de 90 °C, foram adicionados 560 μ L de aminopropiltriétoxissilano. A mistura foi agitada sob atmosfera de argônio por 48h e, depois de resfriado, o

sólido foi filtrado e lavado com tolueno, éter etílico e seco em estufa por 24 h a 80°C.

Mont2: Em um balão de 25 mL, com três bocas, foi adicionada uma suspensão de 2 g de H⁺-montmorilonita em 15 mL de tolueno anidro, previamente tratado com P₂O₅ (24 h) e destilado. Após 15 min sob uma corrente constante de argônio e temperatura de 90 °C, foram adicionados 2 mL de 3-cloropropiltriétoxissilano. A mistura foi agitada sob atmosfera de argônio por 48 h e, depois de resfriado, o sólido foi filtrado e lavado com tolueno, éter etílico e seco em estufa por 24 h a 80°C. Esta argila modificada com cloropropiltriétoxissilano foi designada cloropropil-montmorilonita.

Em seguida foi adicionado em um balão de três bocas, sob atmosfera de argônio, agitação magnética e temperatura de 80°C, 2 g de cloropropil-montmorilonita recém sintetizada, 12 g de 1,6-diaminoexano e 30 mL de tolueno. A reação foi interrompida após 24 h, após resfriamento foi filtrada e o sólido lavado com *p*-xileno, diclorometano, acetona, NaOH (1 mol.L⁻¹), água deionizada (até pH=7) e, finalmente, metanol. A argila aminofuncionalizada, **Mont2**, foi seca em uma pistola de vácuo por uma noite à temperatura de 200°C.

As argilas aminofuncionalizadas (**Mont1** e **Mont2**) e a cloropropil-montmorilonita foram caracterizadas por análise elementar de C, N e H, infravermelho e DRX.

III-3c. Preparação da N-(6-aminoetil)-3-aminopropilssílica (DAHS)

Primeiramente foi sintetizado a 3-cloropropilssílica, através da reação de uma suspensão de 13 g da sílica gel (400-600 mesh) com uma solução de 3-cloropropiltrimetoxissilano (12 mL, 0,065 mol), em tolueno (100 mL), em um balão de três bocas de 250 mL acoplado a um condensador de refluxo, com atmosfera de argônio, agitação magnética e temperatura de 80°C [Lindsay Smith (2001)]. Depois de 14 h a mistura foi filtrada, o sólido branco foi lavado com tolueno, acetona e água, até pH neutro, e seco em pistola a vácuo, à temperatura de 140°C. A sílica modificada foi caracterizada por análise elementar de C, H, N e por infravermelho.

A funcionalização da sílica com 1,6-diaminoexano foi realizada através da mistura da cloropropilssílica com um excesso (40 vezes) de 1,6-diaminoexano em *p*-xileno. Em um balão de fundo redondo de 100 mL, de 2 bocas, o qual foi desairado por 5 min com argônio, foram adicionados 1,0 g de 3-cloropropilssílica, 6,0 g de 1,6-diaminoexano e 30 mL de tolueno. A mistura foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação magnética constante e temperatura de 80°C. Após um período de 24 h a mistura foi filtrada e o sólido lavado com *p*-xileno, diclorometano, acetona, NaOH (1 mol.L⁻¹), água deionizada (até pH=7) e, finalmente, metanol. A sílica funcionalizada foi seca em uma pistola de vácuo por 4 h à temperatura de 150°C e, posteriormente, caracterizada por análise elementar de C, N e H e infravermelho.

III-3d. Síntese dos Filossilicatos Híbridos de Magnésio (Talx e Silx)

Os filossilicatos híbridos de magnésio aminofuncionalizados foram sintetizados e caracterizados previamente por Airoldi et al [Airoldi (1999, 2001)]. Esta síntese foi realizada por dois processos: o processo direto, partindo da matriz inorgânica do talco (matriz natural) e imobilizando os aminotrialcóxissilanos na estrutura, designados **Talx**, e pelo processo sol-gel, através da reação dos íons magnésio com aminotrialcóxissilanos em meio aquoso básico a 100 °C, designados **Silx**. Os $x=1-3$ são relacionados a 3-aminopropil-, *N*-propiltilenodiamino- e *N*-propiltrielenodiaminotrietoóxissilano, respectivamente.

III-3e. Ancoragem da Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl nos Suportes Aminofuncionalizados

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, com 2 bocas, foram adicionados 5 mg (4,7 μ mol) da metaloporfirina, 500 mg do suporte aminofuncionalizado e 50 mL de etilenoglicol. A reação foi conduzida por borbulhamento contínuo de argônio, temperatura de 120 °C e agitação magnética por 10 h. Após a reação ter sido interrompida a mistura foi filtrada em um funil de Buchner com papel de filtro quantitativo, da marca "Whatman" número 41. O sólido foi submetido à extração por 24 h com DCM e posteriormente com MeOH em sistema Soxhlet, para se retirar a metaloporfirina não ancorada.

A Fe(TFPP)Cl foi ancorada nos seguintes suportes aminofuncionalizados:
N- (6-aminoexil)-3-aminopropilssílica (**DAHS**), aminopropil-montmorillonita

(**Mont1**), *N*- (6-aminoexil)-3-aminopropil-montmorillonita (**Mont2**), filossilicatos híbridos de magnésio **Talx** e **Silx**, aminopropilsílica (**APS**) e no poliestireno (**PS**).

A Mn(TFPP)Cl foi ancorada nos seguintes suportes aminofuncionalizados: *N*- (6-aminoexil)-3-aminopropilssílica (**DAHS**), aminopropil-montmorillonita (**Mont1**), *N*- (6-aminoexil)-3-aminopropil-montmorillonita (**Mont2**).

III-3e. Proteção dos Grupos Amino Livres nos Catalisadores Suportados

A reação de proteção (*acilação*) dos grupos amino livres dos catalisadores suportados foi realizada através do seguinte método:

A um balão de três bocas (25 mL), mergulhado em um banho de silicone, foram adicionados 15 mL de anidrido acético recém destilado e o catalisador suportado (~100 mg), mantidos sob agitação magnética e corrente de argônio. Esta suspensão foi aquecida a 90 °C por um período de aproximadamente 20 h. A seguir o balão foi resfriado e o sólido foi filtrado em funil de Buchner e lavado com água deionizada até pH neutro. Realizou-se em seguida extração em Soxhlet utilizando-se DCM e em seguida MeOH, por 24 h. Finalmente o sólido foi seco em pistola à vácuo por 2 h a 80 °C.

III-3g. Caracterização dos Catalisadores Suportados

A determinação da quantidade de catalisador ligado ao suporte foi feita indiretamente pela quantidade de MeP extraída nas lavagens do sólido e nos extratos do Soxhlet, calculada por espectroscopia UV/Vis através da absorbância

da banda Soret de uma solução preparada com esses extratos e filtrados combinados e/ou por análise elementar do catalisador sólido.

Estes catalisadores suportados também foram caracterizados por:

UV/Vis: Para a obtenção do espectro foram preparadas suspensões do sólido em tetracloreto de carbono e utilizando como branco apenas o solvente.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR): As medidas de EPR foram realizadas em colaboração com Prof. Otaciro Rangel Nascimento, do Departamento de Biofísica, do Instituto de Física da USP de São Carlos. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de EPR Varian E-109, equipado com cavidade retangular Varian E-231 e termômetro digital Fluke 2100-A conectado a um termopar cobre-constan. Outras medidas de EPR foram realizadas no laboratório do Prof. Carlos Frederico Graeff, do Departamento de Física e Matemática, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, em um espectrômetro de EPR Varian E-4. Nos dois aparelhos utilizou-se um ganho de 10^3 , 200 mW e uma de amplitude modulação de 10 Gauss, a temperatura de nitrogênio ou hélio líquido.

Difração de Raio-X de pó (DRX): As medidas de DRX dos suportes foram realizadas em colaboração com o Prof. João Barros Valim, do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, em um difratômetro convencional de Raio-X Siemens, usando radiação X monocromática $K\alpha$ de Co, com comprimento de onda de 0,1790 nm, e com geometria Bragg-Bretano em um modo de varredura $\theta - 2\theta$ e em monocamadas de grafite posicionado entre a amostra e o detector. Foram utilizados

aproximadamente 10 mg de amostra. As medidas foram realizadas com uma velocidade de 1^o/ min.

Infravermelho: As medidas de espectroscopia no infravermelho, na região de 2000 a 400 cm⁻¹, foram feitas em um espectrômetro Nicolet 5ZDX com transformada de Fourier no infravermelho (FT-IR). As amostras foram dispersas em pastilhas de KBr.

TGA : Análise termogravimétrica foi realizada em um aparelho TA Instruments SDT 600, com gás de purga 100 mL/min, cadinho alumina 90 microlitros, na Universidade de Franca, em colaboração com a Profa. Dra. Kátia Jorge Ciuffi.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias foram obtidas no Laboratório CCDM em São Carlos, com um microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo Stereoscan 440, equipado com EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X), com os detectores: SE (elétrons secundários), BSE (elétrons retro-espalhados), SCM (specimen current measurements) e Catôdo luminescência. Pequena quantidade de amostras dos sólidos argilosos foi presa para análise utilizando uma fita adesiva.

Espectroscopia por Microanálise de Raio-X (EDS): Os suportes montmorillonita contendo Mn(TFPP)Cl e Fe(TFPP)Cl foram analisados quantitativamente por EDS no próprio equipamento de MEV, descrito anteriormente. Os resultados desta análise são expressos em % em massa dos elementos químicos analisados.

III-3h. Cálculo do coeficiente de Absortividade Molar (ϵ) da Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl em etilenoglicol

Para o cálculo do ϵ da banda Soret no espectro UV/Vis da Mn(TFPP)Cl e Fe(TFPP)Cl preparou-se soluções estoque de concentração $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente destas metaloporfirinas em etilenoglicol e, a partir destas, preparou-se uma bateria de seis soluções com concentrações menores, a fim de obter absorvâncias entre 0,4-1,2. O espectro de absorção eletrônica destas soluções foi registrado no intervalo de 300-800 nm e foi feito um gráfico da absorvância da banda Soret versus a concentração da solução de metaloporfirina. O inverso do coeficiente k_1 forneceu o valor do ϵ .

III-3i. Preparação do Iodosilbenzeno

O Iodosilbenzeno foi obtido através da hidrólise alcalina do Iodosilbenzenodiacetato, segundo o método descrito por Sharefkin **[Sharefkin (1963)]**.

A 3,00 g de Iodosilbenzenodiacetato, em um béquer de 100 mL, adicionou-se lentamente 15 mL de uma solução de hidróxido de sódio 3 mol.L^{-1} , com vigorosa agitação manual. A massa pastosa foi triturada com um bastão de vidro por 15 min e, em seguida, deixada em repouso por 45 min, para completar a reação. Adicionou-se 10 mL de água destilada e agitou-se vigorosamente. O Iodosilbenzeno obtido foi filtrado em funil de Büchner. O sólido pastoso foi retirado do funil, triturado com 10 mL de água e novamente filtrado. Uma nova lavagem foi feita com 10 mL de clorofórmio. O Iodosilbenzeno foi seco por sucção em um funil

de Büchner e transferido para um dessecador mantido à vácuo até completa secagem. A seguir foi macerado em um almofariz até a obtenção de um sólido finamente dividido.

O composto foi transferido para um frasco escuro e armazenado em freezer sob atmosfera de argônio.

III-3j. *Determinação da Pureza do iodossilbenzeno*

A determinação da pureza do iodossilbenzeno foi realizada por titulação com tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador **[Lucas (1963)]**.

A padronização da solução de tiosulfato de sódio de concentração aproximadamente $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ foi realizada com uma solução de dicromato de potássio (padrão primário). As titulações foram realizadas em erlenmeyers de 25 mL. Alíquotas de 5,00 mL de solução de dicromato de potássio ($1,044 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), contendo 0,20 g de KI e 0,8 mL de ácido clorídrico concentrado, foram tituladas com a solução de tiosulfato de sódio, que foi adicionada através de uma bureta de 25 mL. O ponto final da titulação foi determinado utilizando-se como indicador uma solução de amido (1 g de amido solúvel em 105 mL de água) **[Morita (1980)]**.

Cerca de 6,00 mg de iodossilbenzeno foram dissolvidos em 1,0 mL de metanol em um erlenmeyer (25 mL) com tampa. A esta solução foram adicionados seqüencialmente: 4,0 mL de água deionizada, 1,0 mL de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,10 g de bicarbonato de sódio, uma ponta de espátula de bórax e 0,2 g de iodeto de potássio.

O erlenmeyer foi tampado e a mistura foi agitada magneticamente por 20 min em banho de gelo, na ausência de luz. A mistura foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio, usando uma bureta de 25 mL, com agitação magnética até se observar a mudança de cor de amarelo intenso para amarelo claro, quando então foi adicionado a solução de amido (indicador), tornando a solução azul escura. Prosseguiu-se com a titulação até o desaparecimento da cor.

III-3k. *Reação de Oxidação*

III-3k.1. Iodosilbenzeno como oxidante

Nas reações de oxidação seguiram-se sempre as mesmas condições: $2,5 \times 10^{-7}$ mol de metaloporfirina (com massa do sólido suficiente para se obter essa quantidade) foram colocados em um frasco de reação de 4 mL. Em seguida foram adicionados: 1500 μL de DCE; substrato ($5,0 \times 10^{-4}$ mol); padrão interno (bromobenzeno, 3 μL); e por último, PhIO ($2,5 \times 10^{-5}$ mol). Iniciou-se a agitação magnética e a contagem do tempo. Estas condições foram estabelecidas como *condição padrão* para as reações de oxidação: catalisador: oxidante: substrato na proporção molar de 1: 100: 2000, com uma concentração de metaloporfirina de $0,17 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Reações “branco” foram realizadas nas mesmas condições, mas na ausência do catalisador ou na ausência de oxidante.

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa com injeções de alíquotas de 0,5 μL das soluções das reações em tempos pré determinados, até rendimentos constantes e após 24 h.

A determinação dos rendimentos foi realizada pelo método da adição de padrão interno, utilizando-se os fatores de resposta do detector determinados previamente, e relacionando-se as áreas dos picos dos produtos com a do padrão interno de massa conhecida.

Nas reações de reciclagem o catalisador da primeira reação era separado por filtração, lavado com metanol, seco em estufa a 60 °C, sendo em seguida utilizado em uma outra reação nas mesmas condições descritas anteriormente. Para investigar se houve desancoragem da metaloporfirina do suporte após reação o catalisador sólido era filtrado e o sobrenadante era utilizado em uma reação com nova adição de oxidante.

III-3k. 2. *Peróxido de Hidrogênio como oxidante*

Para a utilização do peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio foram mantidas as condições padrão de reação (item anterior), mas utilizando um co-catalisador (imidazol), em uma razão molar de 1:30, respectivamente, utilizando como solvente uma mistura de DCN: ACN (1:1). Uma alíquota solução aquosa de H_2O_2 (30%) necessária para fornecer $2,5 \times 10^{-5}$ mol (2,55 μL) foi adicionada diretamente à mistura de reação, utilizando-se uma microseringa de 5 μL .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV-1. Inserção de Metal na Porfirina Base Livre

A inserção de ferro e manganês foi realizada segundo método descrito por Adler et al [Adler (1967)]. Utilizou-se como solvente dimetilformamida (DMF) previamente desaerado através de borbulhamento de argônio por 3 h. A DMF foi escolhida como solvente por este ser fracamente coordenante, não competindo com a porfirina pelo sítio metálico. Além disso, a DMF possui um alto ponto de ebulição, 154 °C [Adler (1967), Buchler (1978)], sendo assim possibilita uma alta temperatura de refluxo acelerando a reação e facilitando a eliminação do ácido formado. Kadish [Kadish (1990)] descreveu que grupos dimetilamina presentes na DMF, como produtos de decomposição desta, podem substituir os átomos fluoro em um ou mais anéis fenílicos da H₂TFPP via reação de substituição nucleofílica aromática (S_NAr) como mostrado na Figura 22.

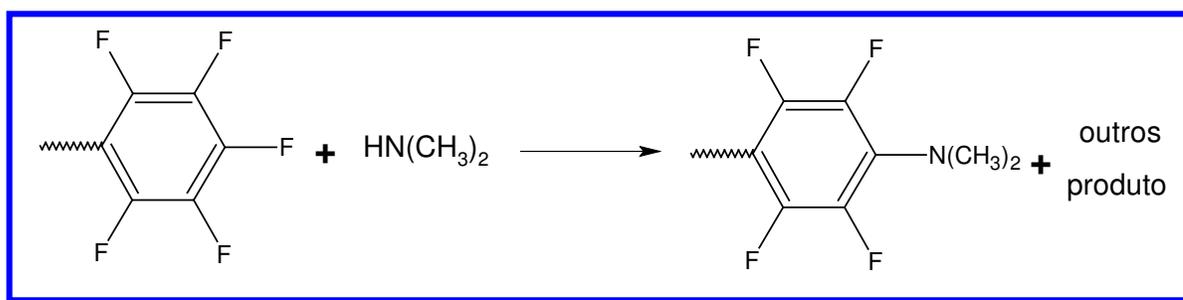
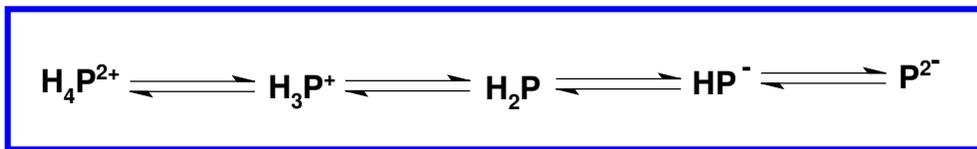


Figura 22: Reação de substituição nucleofílica aromática

Esta reação pode ocorrer em condições brandas quando um anel fenila possui substituintes eletrofílicos e bons grupos de saída [McMurry (1997)] como os átomos de flúor. Esta substituição nucleofílica poderia acontecer tanto na posição *-orto* como na posição *-para* do anel fenílico, mas devido a fatores estéricos, nas porfirinas esta substituição ocorre exclusivamente na posição *-para* do anel [Kadish (1990)]. Assim, o borbulhamento inicial da solução com argônio visa eliminar a dimetilamina que eventualmente esteja presente na DMF.

O ligante porfirinato tetradentado aniônico, gerado pela perda de dois prótons dos grupos NH internos, é muito versátil na química de coordenação e quase todos os metais e alguns metalóides podem coordenar ao anel. Na síntese de uma metaloporfirina podem ser identificados cinco estágios de protonação [Dolphin (1988)], como esquematizado abaixo:



A desprotonação da porfirina base livre, assim denominadas por conterem os dois átomos de hidrogênio com nitrogênios pirrólicos, ocorre produzindo o diânion P^{2-} , que coordena ao metal. A presença de ácidos fortes retarda a metalação e qualquer reagente (ou solvente) que absorva prótons favorece a reação [Dolphin (1994)].

Para a inserção de metal na porfirina é utilizado um sal carregador de metal que se dissocia no meio, produzindo cátions que podem coordenar com o diânion P^{2-} . A escolha do carregador de metal irá depender de sua atividade, disponibilidade e solubilidade no solvente utilizado para solubilizar a porfirina

[Dolphin (1994)]. Estes fatores causam restrições na escolha do sistema (carregador/solvente) a ser utilizado, uma vez que é necessário encontrar um solvente tanto para a porfirina base livre quanto para o carregador metálico, no qual as condições sejam favoráveis. Na maioria das vezes bons solventes para porfirinas bases livres são ruins para íons metálicos e vice-versa.

As porfirinas base-livre apresentam espectros eletrônicos característicos, com uma banda de absorção muito intensa, banda B (ou Soret), que resulta da conjugação cíclica que caracteriza o anel porfirínico ($\epsilon \sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), e mais quatro bandas na região entre 500 e 700 nm. Essas bandas geralmente são denominadas bandas Q **[Dolphin (1978)]**.

As porfirinas base livres podem, de acordo com as intensidades relativas das bandas na região do visível, serem agrupadas em quatro grandes classes: “etio” (banda IV>III>II>I); “rhodo” (banda III>IV>II>I); “oxorhodo” (banda III>II>IV>I) e “philo” (banda IV>II>III>I). Porfirinas naturais como a protoporfirina IX e as sintéticas simetricamente substituídas como a H₂TPP, são do tipo “etio”. Porfirinas com ligantes eletronegativos (F, Cl, Br) nos anéis *meso*-fenilas, notadamente aquelas com substituintes na posição *orto*, apresentam mudanças no espectro nessa região, ocorrendo uma redução significativa na intensidade das bandas I e III. Este comportamento pode ser atribuído à rotação restrita dos grupos fenila, resultado da interação estérica com os hidrogênios β -pirrólicos. A posição exata e a intensidade das bandas são influenciadas pelo solvente e pelos substituintes *meso*-fenilas **[Cooke (1992), Lindsay Smith (1994), Gilmartin (1995), Tatsumi (1989)]**. A porfirina H₂TFPP apresenta uma supressão das bandas I e III devido à

presença dos substituintes volumosos [Cooke (1992), Lindsay Smith (1994), Gilmartin (1995), Tatsumi (1989)]. As bandas Q e Soret de porfirinas são explicadas como sendo predominantemente de origem $\pi-\pi^*$. A Figura 23 apresenta um espectro de absorção da H₂TFPP, em DCM.

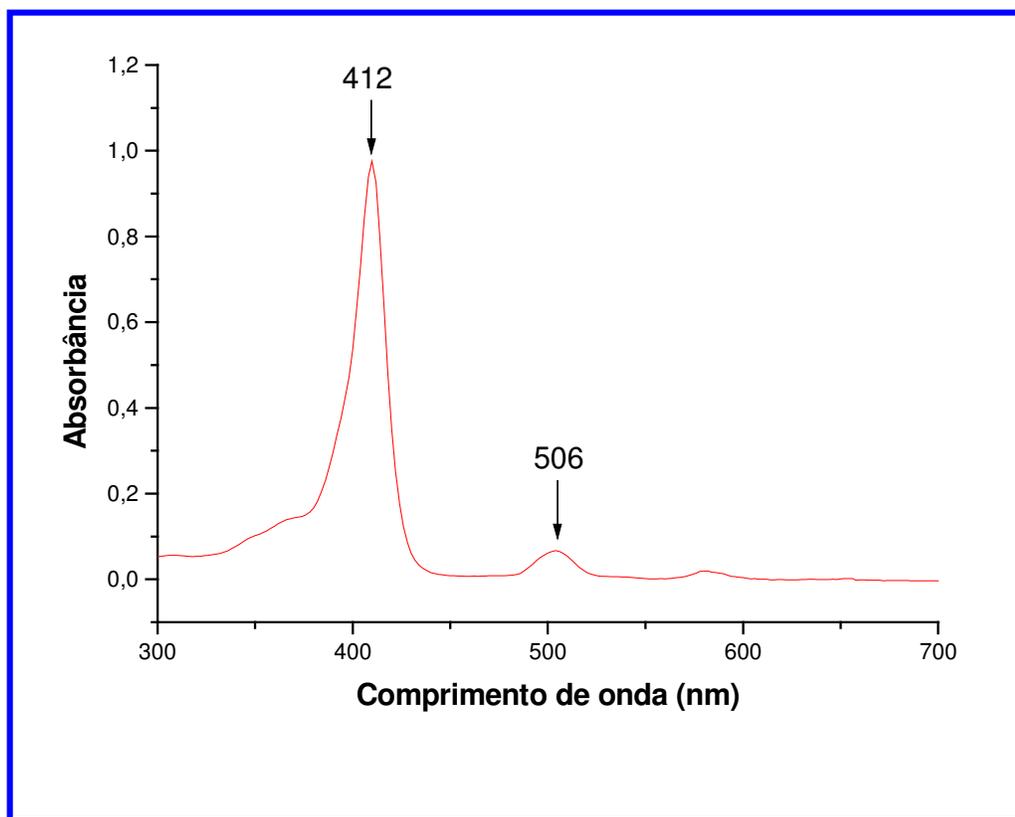


Figura 23: Espectro UV/Vis da H₂TFPP, em DCM

Ferro: Na reação de inserção de ferro foi usado como sal carregador do metal o FeCl₂.4H₂O, disponível comercialmente. Esta reação foi monitorada por CCD e por espectroscopia UV/Vis. A porfirina base livre eluiu com a frente do solvente na placa de CCD, enquanto que a metaloporfirina permaneceu no ponto de aplicação,

sendo este o melhor método para indicar o final da reação. Também a espectroscopia UV/Vis é um excelente método de monitoramento da reação.

O espectro eletrônico de absorção da FeP, Fe(TFPP)Cl em DCM, mostrado na Figura 24, é caracterizado por 3 bandas: a Soret em 412 nm e as bandas em 504 nm e 628 nm. Como observado na Figura 24, o espectro da FeP apresenta ainda uma banda na região de 350 nm, a qual é característica da coordenação axial do íon cloreto ao íon férrico [Evans (2000)], e pode ser mais um indicativo que ocorreu a metalação na porfirina.

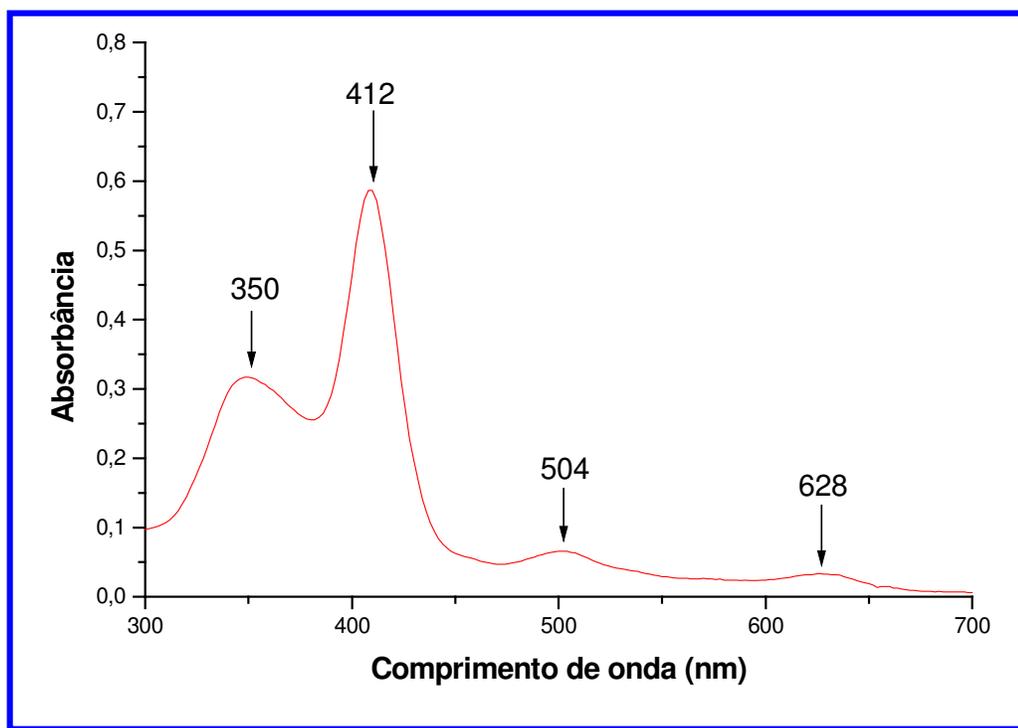


Figura 24: Espectro UV/Vis da Fe(TFPP)Cl, em DCM.

Manganês: Na metalação com manganês foi usado como carregador do metal acetato de manganês, ao invés de cloreto de manganês. Quando se usa o cloreto de manganês, o ácido formado durante a reação, o HCl, poderia levar à

desmetalção da manganêsporfirina. Usando-se acetato, o ácido formado, CH_3COOH , é um ácido fraco e este problema é contornado. Esta reação também foi monitorada por CCD e por espectroscopia UV/Vis.

No caso da manganêsporfirina houve o deslocamento da banda Soret de 412 nm (porfirina base livre, Figura 23) para 456 nm (Figura 25), o que é característico desta manganêsporfirina [**Boucher (1972)**].

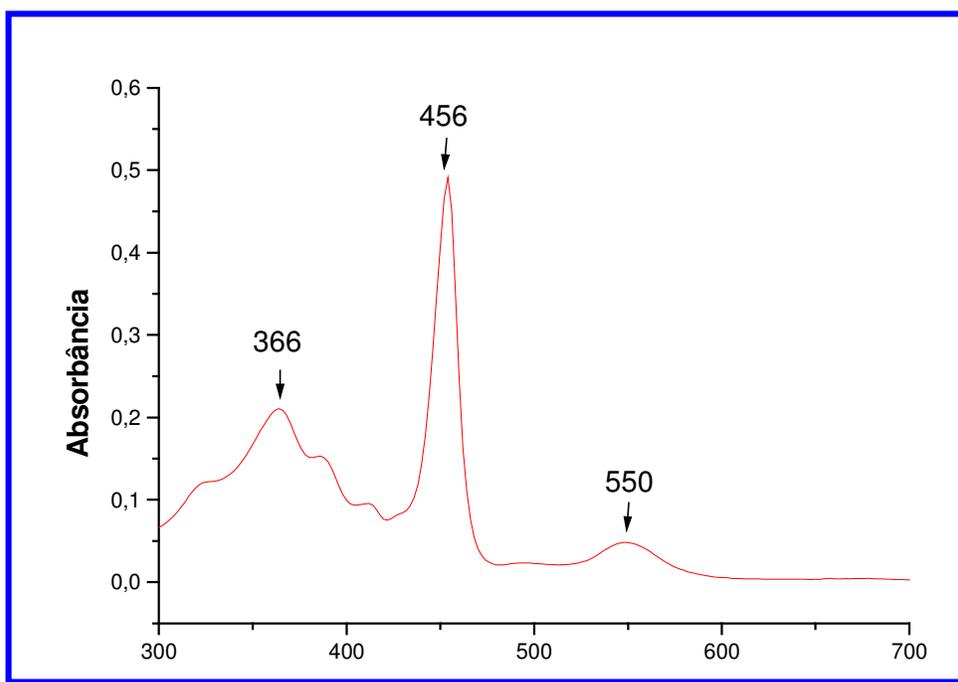


Figura 25: Espectro UV/Vis da Mn(TFPP)Cl, em DCM.

IV-2. Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar (ϵ) da Mn(TFPP)Cl e Fe(TFPP)Cl em etilenoglicol

O coeficiente de absorvidade molar da Mn(TFPP)Cl e Fe(TFPP)Cl em etilenoglicol foi determinado com o objetivo de quantificar estas metaloporfirinas nos sobrenadantes após as reações de ancoragem utilizando-se este solvente.

O gráfico da concentração de metaloporfirinas *versus* absorbância para a banda Soret (Lei de Beer, Figura 26 e 27) permitiu o cálculo de $\epsilon = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, para a Mn(TFPP)Cl e $\epsilon = 9,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, para a Fe(TFPP)Cl neste solvente.

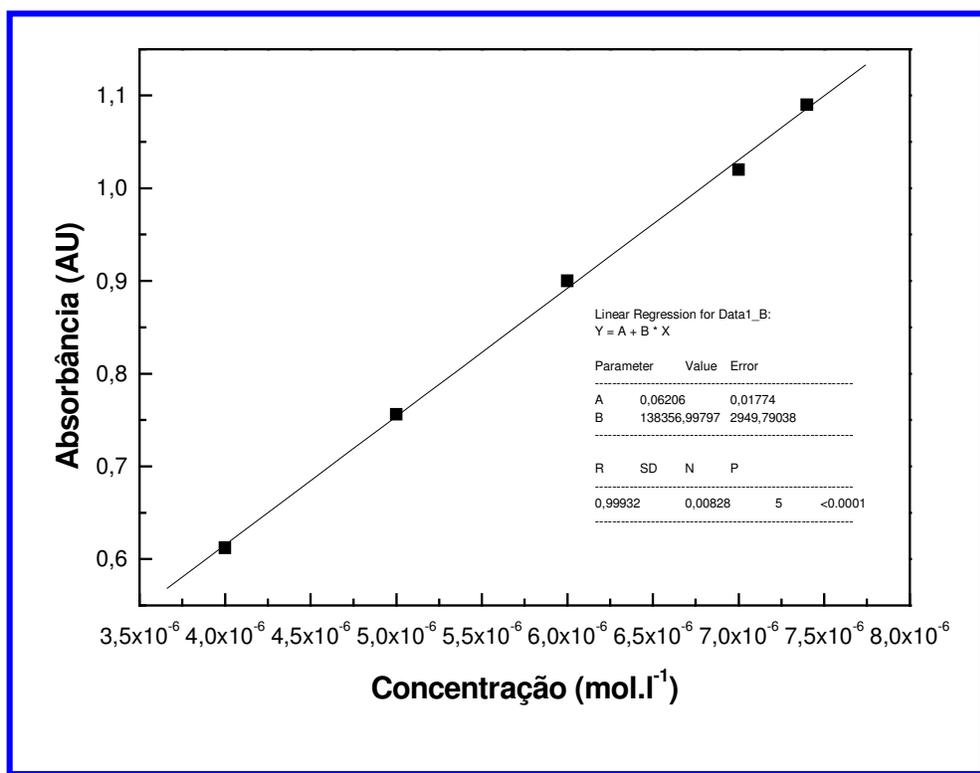


Figura 26: Gráfico da absorbância vs. concentração para a Mn(TFPP)Cl em etilenoglicol

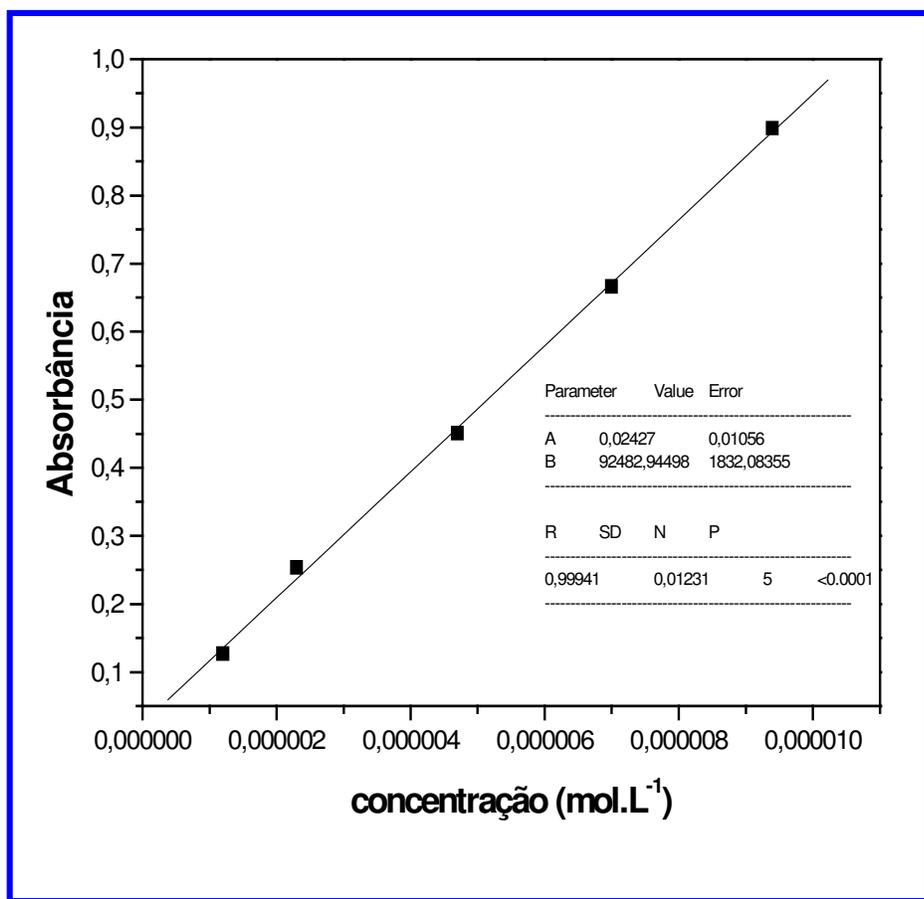
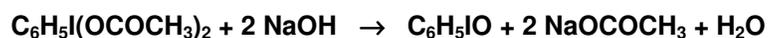


Figura 27: Gráfico da absorbância vs. concentração para a Fe(TFPP)Cl em etilienoglicol

IV-3. Preparação e Determinação da Pureza do Iodosilbenzeno

O iodossilbenzeno foi preparado segundo o método descrito por Sharefkin [Sharefkin (1963)] através da hidrólise do iodobenzenodiacetato com hidróxido de sódio.



A pureza do iodossilbenzeno foi determinada através do método iodométrico [Lucas (1963)].

O iodosilbenzeno na presença de iodeto de potássio libera, em meio ácido, iodo que é titulado com solução padronizada de tiosulfato. A seqüência de adição dos reagentes é importante para a obtenção de condições adequadas da solução para a titulação do produto. Após a dissolução do C₆H₅IO em MeOH e adição de água, são adicionados seqüencialmente: H₂SO₄, NaHCO₃, bórax e KI. A presença do NaHCO₃ em meio ácido, assegura, pela evolução de CO₂, a presença de uma atmosfera livre de oxigênio que pode ocasionar perda de iodeto por oxidação. A titulação é realizada a 0°C para evitar a volatilização de I₂. Um excesso de KI é utilizado para garantir a formação quantitativa de I₂.

O bórax eleva o pH do meio (pH~10) e impede a reação do iodeto com o iodoxibenzeno, como mostra a reação abaixo:



O amido, utilizado como indicador, torna o ponto de viragem mais sensível com uma forte mudança de coloração, além da possibilidade de determinação de concentrações de I₂ em solução de até 2,0.10⁻⁷ mol.L⁻¹.

A pureza do iodosilbenzeno foi de 93%. Este é um valor muito próximo de sínteses anteriores [Doro (2000)].

IV-4. Aminofuncionalização da Montmorilonita K-10

A montmorilonita K-10 é um silicato cristalino com estrutura lamelar, também conhecido como filossilicato [Souza (1975)]. A estrutura da montmorilonita é denominada de 2 para 1 (2:1), por terem a folha T-O-T, ou seja, duas camadas de tetraedros por uma de octaedro (Figura 28). Materiais argilosos possuem propriedades de fazer troca iônica de íons, situados nos espaços interlamelares.

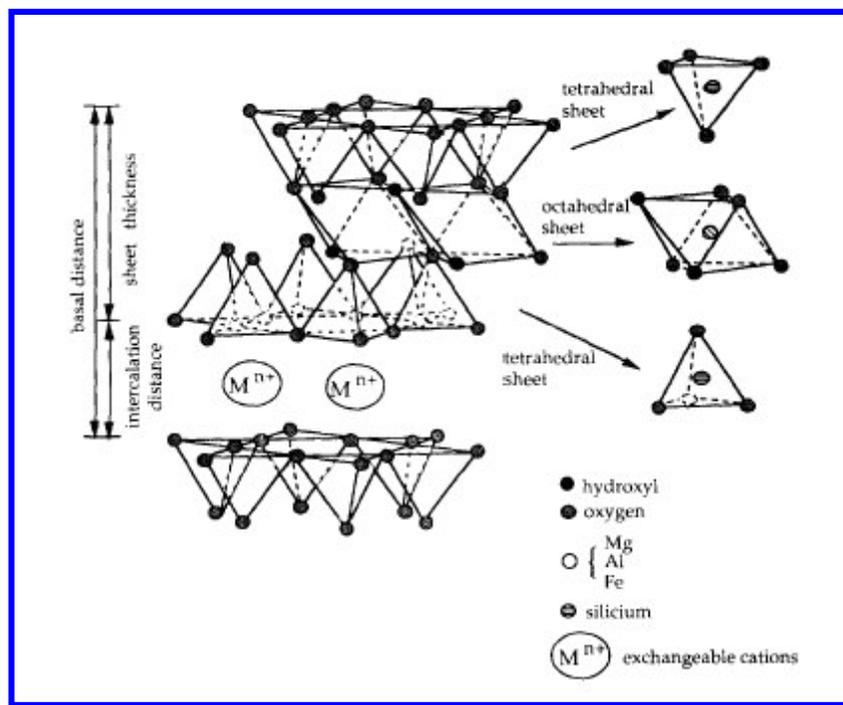


Figura 28: Estrutura esquemática da montmorilonita [Bedioui (1995)].

A montmorilonita possui grande quantidade de superfícies altamente reativas. Como estas superfícies possuem grupos OH, pode-se então fazer alguns tipos de modificações. Dois tipos gerais de derivados orgânicos na montmorilonita têm sido estudados: (1) sal da argila (como a H⁺-montmorilonita K-10) com cátions

orgânicos na posição interlamelar (Figura 29) e (2) complexos no qual o grupo orgânico é ancorado na argila através de uma ligação covalente, Figura 30, [Spencer (1952)]. Neste trabalho foi empregado um derivado do tipo (2), ligando covalentemente o grupo orgânico (aminopropiltriétoxissilano) à superfície, que se tornou, assim, um suporte de ancoragem de qualquer porfirina que contenha algum bom grupo fugitivo, como o flúor da H₂TFPP, capaz de reagir com o grupamento amino através de uma reação de substituição nucleofílica aromática. A funcionalização da montmorillonita foi feita pelo método descrito por Mansuy et al [Mansuy (1996)].

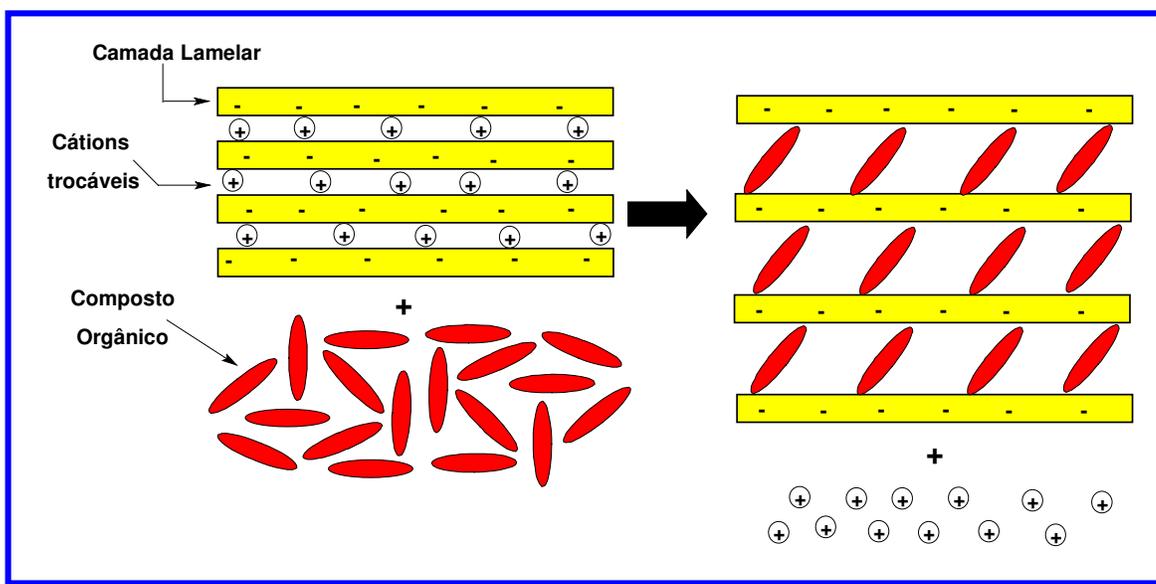


Figura 29: Intercalação de moléculas orgânicas pelos cátions trocáveis da argila [Bedioui (1995)].

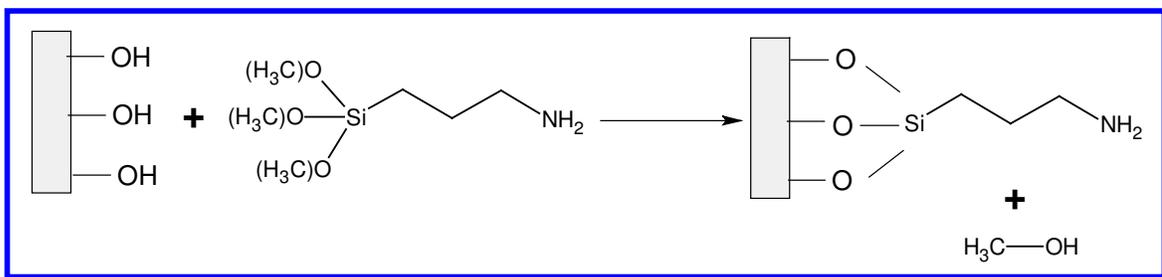


Figura 30: Reação de modificação da montmorilonita K-10 através de uma ligação covalente da sua superfície com 3-aminopropiltrietoxissilano.

Para se ter uma troca catiônica quantitativa entre as camadas da montmorilonita é preciso primeiro que os íons K^+ da montmorilonita K-10 sejam trocados por íons Na^+ e, posteriormente por H^+ .

A aminofuncionalização ocorreu através da reação da H^+ -montmorilonita K-10 com 3-aminopropiltrietoxissilano, em meio de tolueno anidro, o qual envolveu a reação de trialcoxissilanos com os grupos silanóis dispersos na superfície da argila, liberando o álcool correspondente (Figura 30). Este foi o método utilizado neste trabalho para a preparação da aminopropil-montmorilonita K-10, designado **Mont1**. Para preparar o suporte *N*-(6-aminoexil)-3-aminopropil-montmorilonita K-10, designado **Mont2**, a organofuncionalização da H^+ -montmorilonita K-10 foi realizada com o 3-cloropropiltrietoxissilano (como mostrado na Figura 35 do próximo item) e, em seguida, o comprimento da cadeia foi aumentado reagindo com 1,6- diaminoexano (Figura 32 no próximo item).

Os suportes funcionalizados foram caracterizados por análise elementar de C, N, H, cujos resultados são mostrados na Tabela 3. Desses resultados conclui-

se que existe 1,1 mmol de NH₂/g de suporte (**Mont 1**) e 0,5 mmol de NH₂/g de suporte (**Mont 2**).

Tabela 3: Análise elementar de C, H, N dos suportes funcionalizados.

Amostra	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	mmol*/g de suporte
Silica gel (Acros)	0	1,708	1,533	-
3-cloropropilssilica	0	6,350	1,654	1,3
<i>N</i> -(6-aminoexil)-3-aminopropil trietoxissílica (DAHS)	1,749	9,001	3,082	1,25
Montmorilonita K10	0,137	2,438	1,930	-
Cloropropil-Montmorilonita	0,138	4,68	1,94	1,0
Montmorilonita (Mont 1)**	1,548	4,599	1,836	1,1
Montmorilonita (Mont2)***	1,383	6,881	2,399	0,5

*de grupo funcional. ** 3-aminopropil ancorado na Montmorilonita. *** *N*-(6-aminoexil)-3-aminopropil ancorado na Montmorilonita.

A espectroscopia no infravermelho é um método para detecção de grupos funcionais do suporte e fornece evidências da modificação da superfície em estudo. Comparando-se o espectro de IV da **Mont1** modificada com a montmorilonita K-10, observa-se o aparecimento de bandas em 2927 cm⁻¹, frequência de estiramento característica de C-H da cadeia propil, e 1516 cm⁻¹ característica do estiramento da ligação N-H (Figura 31) [**Silverstein (1991)**]. Para a montmorilonita modificada com 3-cloropropiltrióxissilano, apareceram 2

bandas, uma em 2961 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-H da cadeia propil e outra em 698 cm^{-1} , característica dos grupos C-Cl [Silverstein (1991)]. Após a modificação da 3-cloropropil-montmorilonita com 1,6-diaminoexano, **Mont2**, observou-se o desaparecimento quase completo da banda em 697 cm^{-1} (C-Cl) e aparecimento da banda em 1500 cm^{-1} , característica da ligação N-H, mostrado na Figura 32.

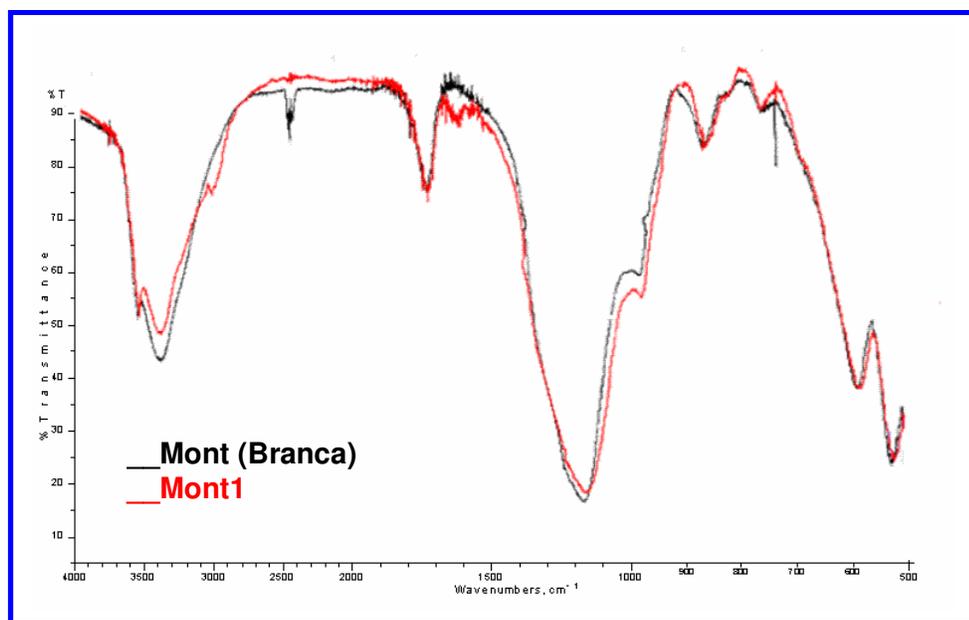


Figura 31: Espectro de infravermelho da montmorilonita “branca” e da **Mont1** em pastilha de KBr

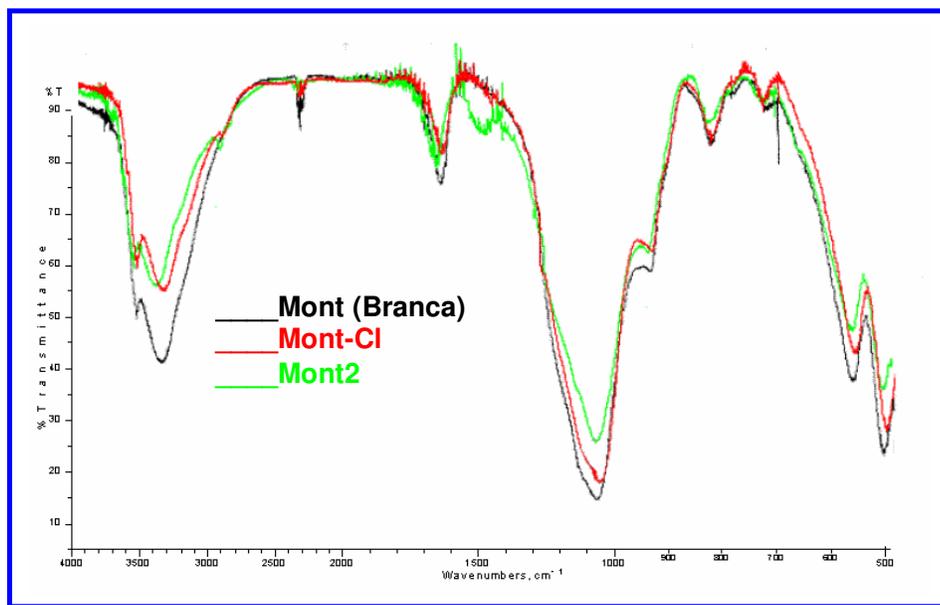


Figura 32: Espectro de infravermelho da montmorilonita “branca”, montmorilonita modificada com cloropropiltriétoxissilano (Mont-CI) e da **Mont2** em pastilha de KBr

IV-5. Aminofuncionalização da N-(6-Aminoexil)-3-Aminopropilssílica (DAHS)

Na primeira etapa da aminofuncionalização do **DAHS**, foi realizada a síntese da 3-cloropropilssílica, através de uma reação da sílica gel com 3-cloropropiltriétoxissilano, como é mostrado na Figura 33. O produto desta reação, 3-cloropropilssílica, foi caracterizado por análise elementar de C, N e H, mostrado na Tabela 3, e por espectroscopia no infravermelho. A análise elementar mostrou que o material resultante continha 1,3 mmol de grupos Cl/g de sílica (Tabela 3). O espectro de infravermelho do produto da reação da sílica gel com 3-cloropropiltrimetoxissilano mostrou o desaparecimento da banda em 975 cm^{-1} , atribuída ao Si-OH isolado altamente reativo, e o aparecimento de duas bandas, em 2965 e 700 cm^{-1} , atribuídas à frequência de estiramento C-H da cadeia propil e ao estiramento da ligação C-Cl, respectivamente (Figura 34).

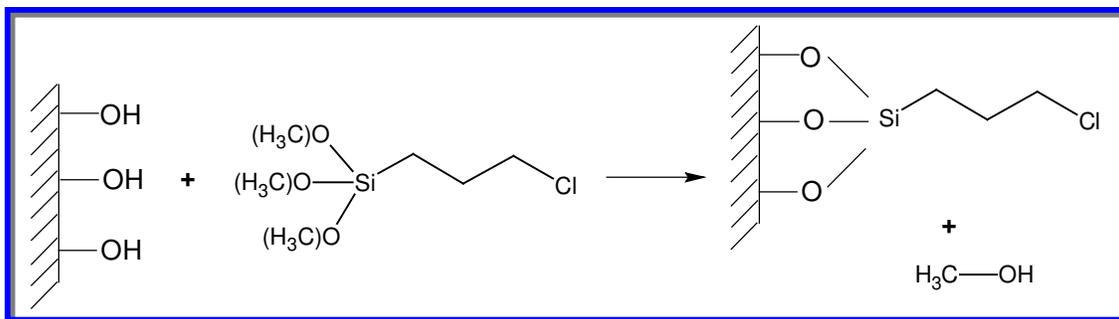


Figura 33: Modificação da sílica gel usando 3-cloropropiltrimetoxissilano.

Em seguida, a aminofuncionalização da 3-cloropropilssílica foi realizada através da reação desta sílica modificada com 1,6-diaminoexano, como mostra a Figura 35. A caracterização deste suporte foi realizada por análise elementar de C, N e H (Tabela 3) e por espectroscopia por infravermelho. A análise elementar mostrou que o material continha 1,25 mmol de NH_2/g de suporte. Pela modificação da 3-cloropropilssílica com 1,6-diaminoexano ocorreu diminuição da intensidade da banda de absorção no infravermelho característico do grupo C-Cl, em 700 cm^{-1} , e o aparecimento de uma banda em 3300 cm^{-1} , característica de ligações N-H, mostrado na Figura 36 [Silverstein (1991)].

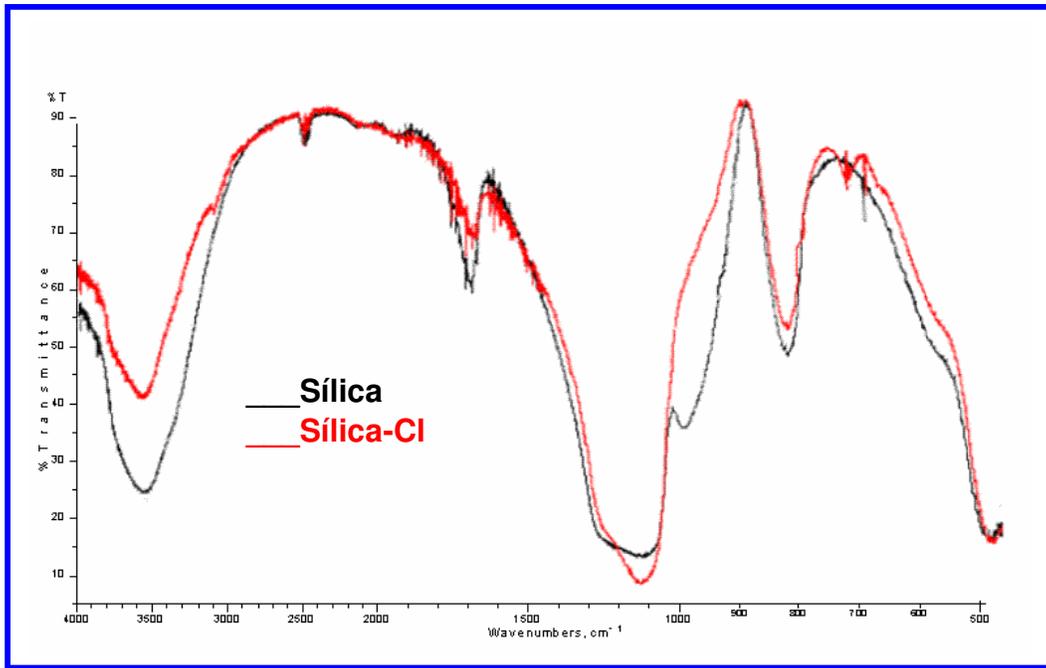


Figura 34: Espectro de infravermelho da sílica e da sílica modificada com cloropropiltriétoxissilano (sílica-Cl) em pastilha de KBr.

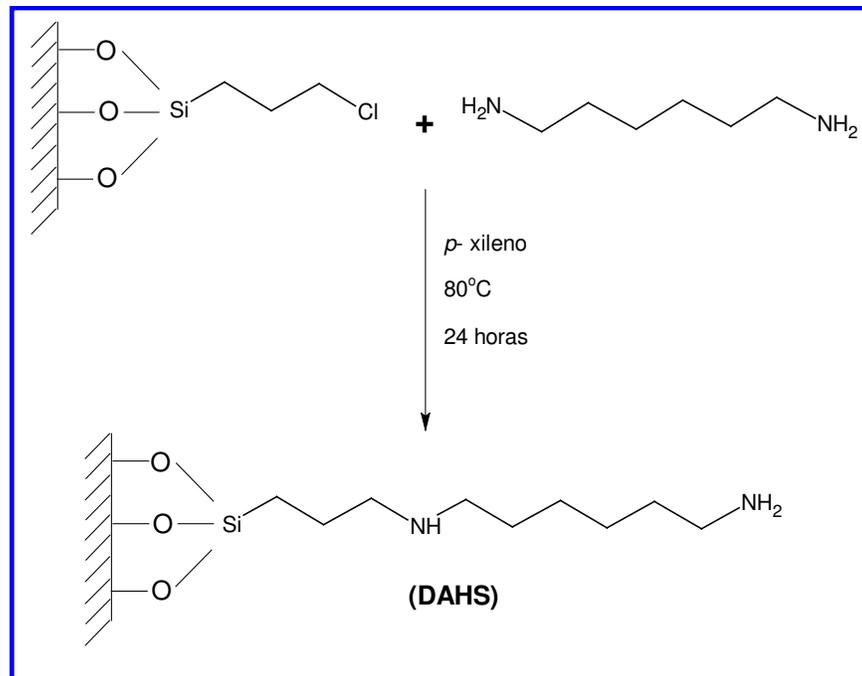


Figura 35: Aminofuncionalização do **DAHS**, *N*-(6-aminoexil)-3-aminopropilssílica

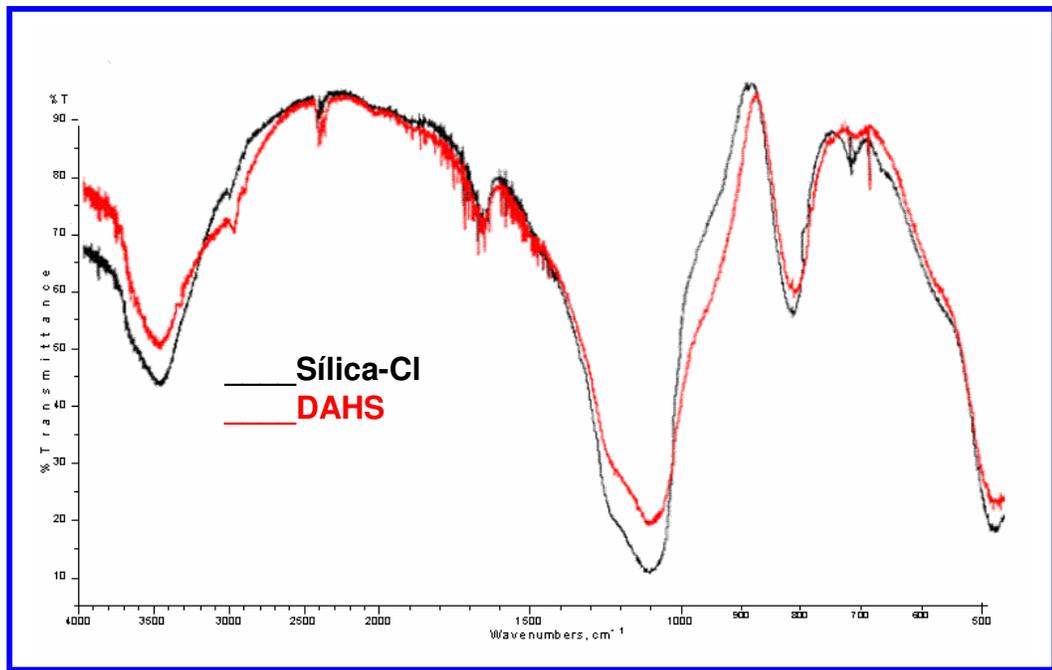


Figura 36: Espectro de infravermelho da sílica modificada com cloropropiltrietoxissilano (sílica-Cl) e do suporte **DAHS** em pastilha de KBr.

IV-6. Síntese dos Filossilicatos Híbridos de Magnésio (Talx e Silx)

Como argilas minerais, os filossilicatos apresentam estruturas lamelares, como já discutido no item IV.4. Assim, eles contêm uma grande quantidade de grupos terminais OH distribuídos ao longo de toda sua estrutura inorgânica. Tais grupos facilitam a ocorrência de modificações químicas com uma grande variedade de alcoxissilanos contendo diferentes funções (por exemplo, aminopropil, diaminopropil, epóxido, entre outros), nas superfícies destes materiais ou dentro das camadas lamelares [Airoldi (1999, 2001)]. Assim, pode-se fazer modificações nas superfícies de filossilicatos naturais ou em filossilicatos sintéticos (através do processo sol-gel) [Airoldi (1999, 2001)].

Os filossilicatos utilizados neste projeto foram sintetizados previamente através de dois processos: o processo tradicional, partindo da matriz inorgânica de

talco (matriz natural) e imobilizando os silanos na estrutura inorgânica que já estava previamente pronta [Airoldi (1999)], e o processo sol-gel [Airoldi (2001)]. A estrutura destas matrizes estão mostradas na Figura 37. Em ambos os casos, três diferentes agentes sililantes foram empregados: 3-aminopropil (**Sil1** e **Tal1**), *N*-propiletilenediamino (**Sil2** e **Tal2**) e *N*-propildietilenotriaminotrimetoxissilano (**Sil3** e **Tal3**), como mostrado na Figura 38.

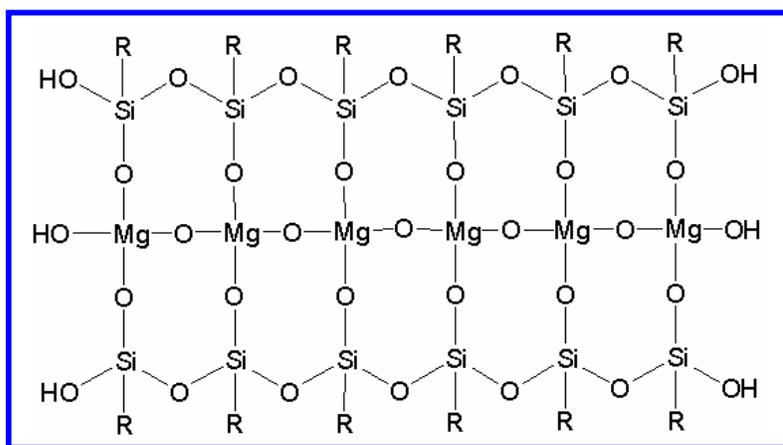


Figura 37: Estrutura dos filossilicatos, **Silx** e **Talx**

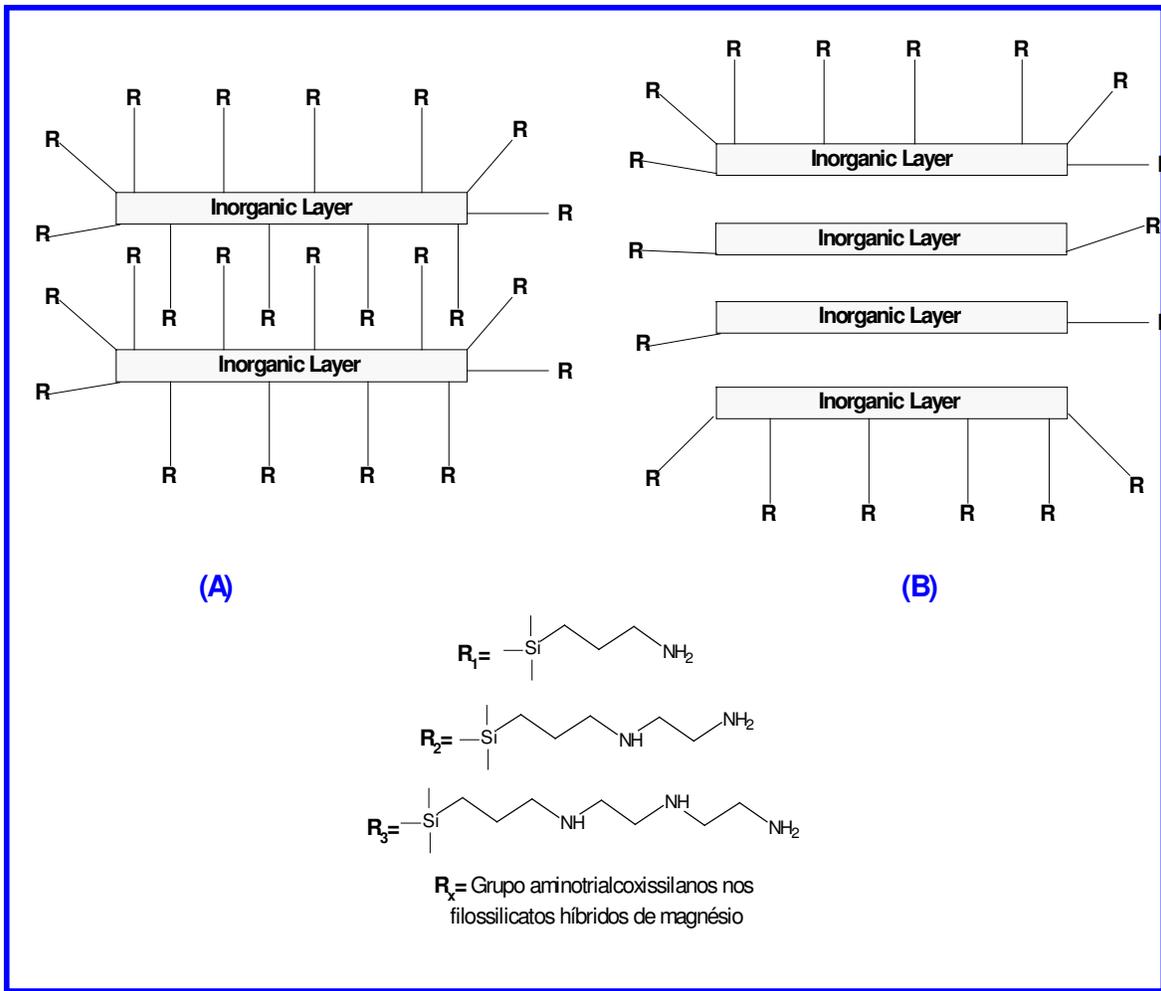


Figura 38: Representação das lamelas e superfície dos filossilicatos **(A) Silx** and **(B) Talx**, onde R é o grupo orgânico ancorado na estrutura inorgânica e $x=1-3$.

Conforme Airoidi et al **[Airoidi (1999, 2001)]**, a aminofuncionalização foi realizada apenas na superfície do Talco natural, devido a uma maior atração entre as lamelas deste filossilicato. As forças atrativas entre as lamelas fornecem à matriz (Talco) uma característica não-expansiva e, conseqüentemente, a reatividade química é limitada a modificações na superfície **[Airoidi (1999)]**. Já o método da formação dos Silx (método sol-gel) apresenta algumas

vantagens. Essas vantagens são o controle da estrutura, porosidade (com formação de materiais meso ou microporosos), composição homogênea, pureza e a presença de grupos modificados entre as lamelas, conforme mostra a Figura 38.

IV-7. Ancoragem da $Fe(TFPP)Cl$ e $Mn(TFPP)Cl$ nos Suportes Aminofuncionalizados

Os catalisadores suportados foram obtidos através da ligação covalente formada na reação de substituição nucleofílica aromática entre o grupo funcional NH_2 do suporte e o átomo *para*-fluoro (mais reativo) do substituinte pentafluorofenil da porfirina (Figura 39).

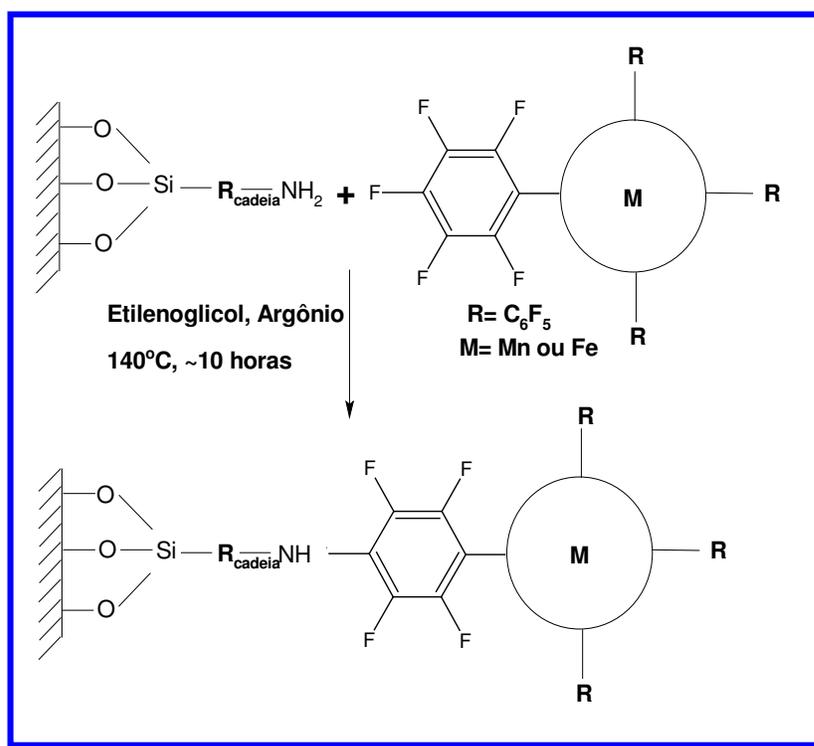


Figura 39: Esquema da reação de ancoragem da $Me(TFPP)Cl$, onde $Me = Mn$ ou Fe nos suportes aminofuncionalizados através de ligação covalente.

As ancoragens foram monitoradas por espectroscopia UV/Vis do sobrenadante das reações, pelo desaparecimento da banda Soret da Fe(TFPP)Cl em 412 nm e da Mn(TFPP)Cl em 456 nm, significando que toda a metaloporfirina reagiu ou foi adsorvida ao suporte. Após a filtração, a metaloporfirina que ficou apenas adsorvida ao suporte foi extraída pelas lavagens do sólido no Soxhlet, inicialmente com diclorometano e depois com metanol, ambos por 24 h. Através da absorbância da banda Soret da metaloporfirina presente no filtrado e nos extratos calculou-se a quantidade de metaloporfirina ancorada.

Como nas reações de ancoragem utilizou-se agitação magnética, houve uma quebra das partículas do sólido. Isso levou à obtenção de sólidos finamente divididos em suspensão nos extratos, impossibilitando, em alguns casos, uma melhor separação, tanto por filtração quanto por centrifugação. Assim, algumas caracterizações através da absorbância da banda Soret dos sobrenadantes ficaram prejudicadas, ficando apenas a análise elementar de C, H, N como caracterização quantitativa do catalisador suportado.

IV-8. Proteção dos Grupos Amino Livres nos Catalisadores Suportados

O objetivo de se realizar a proteção dos grupos amino livres do suporte, por acetilação, foi de investigar a possibilidade de coordenação destes grupos ao metal central da metaloporfirina ancorada nas matrizes aminofuncionalizadas. Os NH_2 livres podem atuar como co-catalisadores e/ou coordenar nas duas posições axiais do metal central da MeP, bloqueando o sítio catalítico. Através desta reação os grupamentos NH_2 livres são transformados em $\text{N}(\text{CH}_3\text{CO})_2$, impedindo a

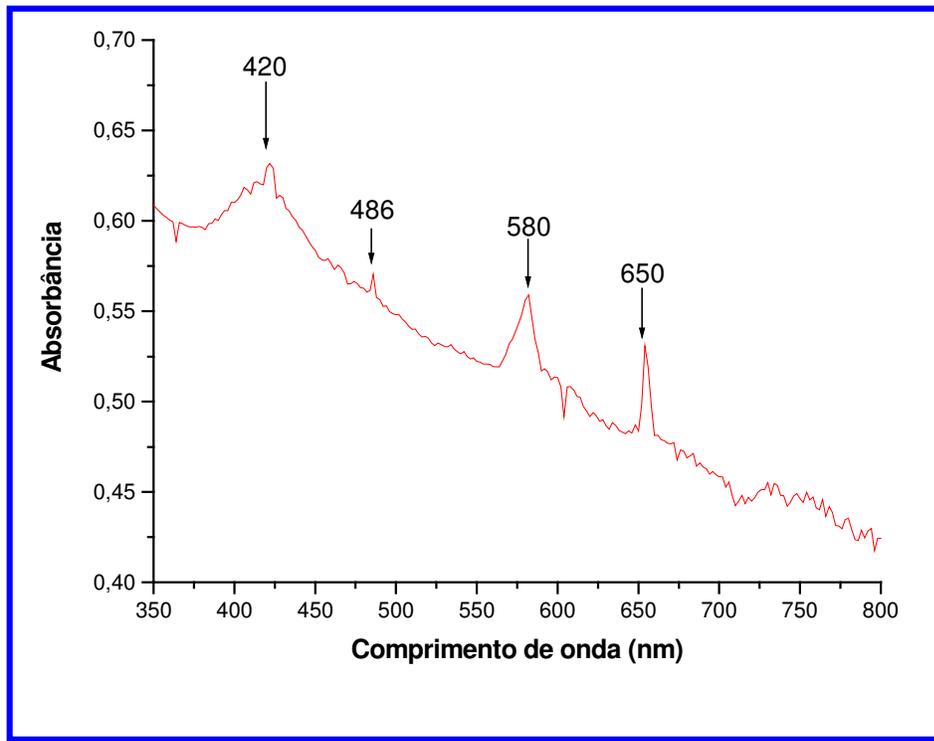
coordenação do nitrogênio ao metal central. O estudo catalítico realizado posteriormente avaliou o efeito desta proteção.

Em nenhum dos suportes protegidos por acetilação ocorreu lixiviação da metaloporfirina ancorada, conforme confirmado por espectroscopia UV/Vis dos extratos obtidos das lavagens dos sólidos por Soxhlet.

IV-9. Caracterização dos Catalisadores Suportados

IV-9a. FeDAHS e MnDAHS

A quantidade de MeP ancorada nos suportes (*loading*) foi determinada indiretamente, quantificando-se o material contido no filtrado e nos extratos através da absorvância destas soluções (Soret). Os catalisadores suportados, **FeDAHS** e **MnDAHS**, também foram caracterizados por espectroscopia UV/Vis de uma suspensão em CCl₄ (Figura 40 e 41 respectivamente). A Tabela 4 mostra a quantidade de MeP ancorada e a absorvância máxima da banda Soret (λ_{\max}) dos catalisadores sólidos. Embora a intensidade das bandas seja muito menor que aquelas observadas para as mesmas metaloporfirinas em solução, é possível a visualização da banda Soret em 420 nm para **FeDAHS** e 478 nm para a **MnDAHS**. Os picos relativamente intensos em aproximadamente 570 nm (580 nm na Figura 40) e 650 nm têm aparecido nos espectros de todos os catalisadores sólidos preparados no grupo e são provavelmente resultados de efeitos do próprio sólido.



Figura

40:

Espectro de absorção eletrônica da suspensão **FeDAHS** em CCl₄.

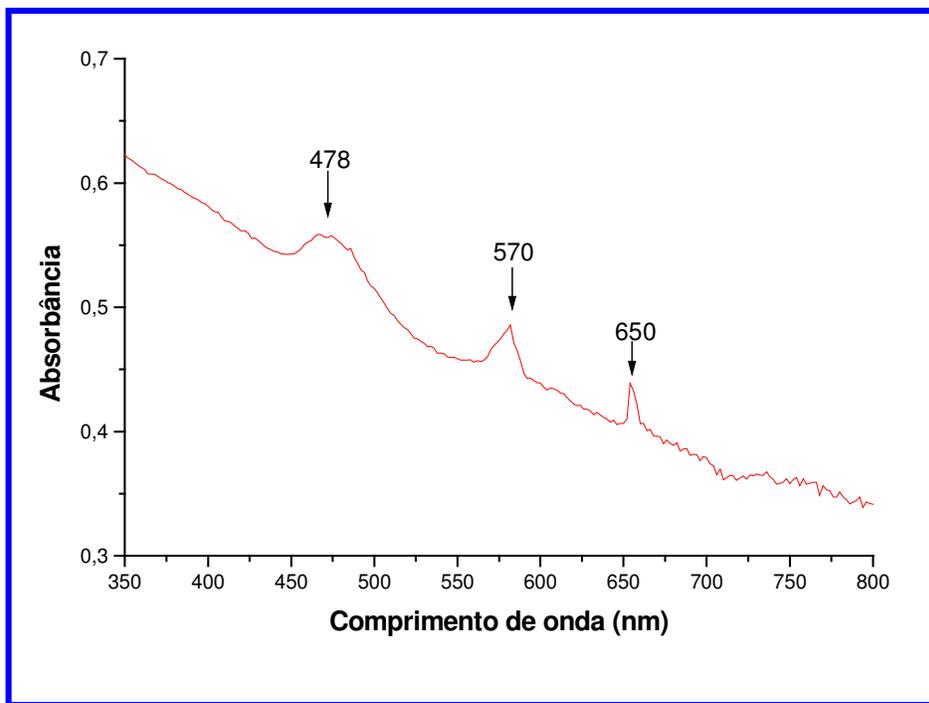


Figura 41: Espectro de absorção eletrônica da suspensão **MnDAHS** em CCl₄.

O espectro UV/Vis do **FeDAHS** mostrou uma banda Soret deslocada para o vermelho quando comparado com a banda Soret para essa ferroporfirina em solução de CCl_4 (414 nm, Tabela 4). Segundo Bedioui [**Bedioui (1995)**], este deslocamento para maiores comprimentos de onda (entre 418 e 424 nm) é interpretado como resultado de uma interação π entre o anel aromático do complexo e os átomos de oxigênio da sílica. Mansuy não observou qualquer deslocamento da banda Soret quando suportou a **Fe(TFPP)Cl** na **APS** [**Cooke (1995)**, **Gilmartin (1995)**]. Por outro lado, Lindsay Smith et al [**Lindsay Smith (1995)**] observaram a banda Soret em 430 nm quando suportaram a **Fe(TDCPP)Cl** em polímeros orgânicos modificados com imidazol e piridina. Nestes casos, a FeP está ligada ao suporte através da coordenação dos ligantes (imidazol e piridina) ao ferro. Estes autores constataram que o deslocamento da Soret para maiores comprimentos de onda foi devido à presença do ferro como íons Fe(II) (alto ou baixo spin), resultante da redução provocada pelos ligantes imidazol ou piridina da sílica. É bem documentado na literatura que a adição de bases nitrogenadas, tais como imidazol, à solução de ferro(III)porfirinas alto spin pode levar à formação de complexos hexa-coordenados de ferro(II) baixo spin, principalmente na ausência de ar. Esta redução também tem sido observada no nosso grupo para outros sistemas suportados [**Lindsay Smith (1995)**]. Pode-se concluir então que, embora a ferroporfirina não esteja suportada através da coordenação pelo ferro, esta coordenação pode estar ocorrendo com grupos NH_2 livres da sílica, o que provocaria a redução do íon Fe(III) mesmo na presença de ar.

Como o Fe(II) não apresenta sinais no espectro de EPR, a caracterização por esta técnica foi uma tentativa de se observar o estados de oxidação do metal central e simetria do sítio metálico. O espectro de EPR do **FeDAHS** apresenta sinais em $g=6,0$, $g=4,3$ e $g=2,0$ (Figura 42). Estes sinais são característicos de Fe(III) alto spin ($S=5/2$, $g=6,0$ e $g=2,0$) e Fe(III) alto spin com simetria rômbrica ($g=4,3$) [**Feher (1970)**]. A presença deste sinal rômbrico intenso indica que a metaloporfirina encontra-se distorcida devido à presença do suporte, provavelmente resultado da coordenação axial do íon central ao NH_2 do suporte [**Mansuy (1986)**, **Momenteuau (1988)**]. A presença destes sinais confirmou o estado de oxidação III para o ferro central.

Portanto, o deslocamento da banda Soret no espectro UV/Vis deste sólido não pode ser atribuído à redução do íon metálico e sim à interação com a sílica como proposto por Bedioui [**Bedioui (1995)**].

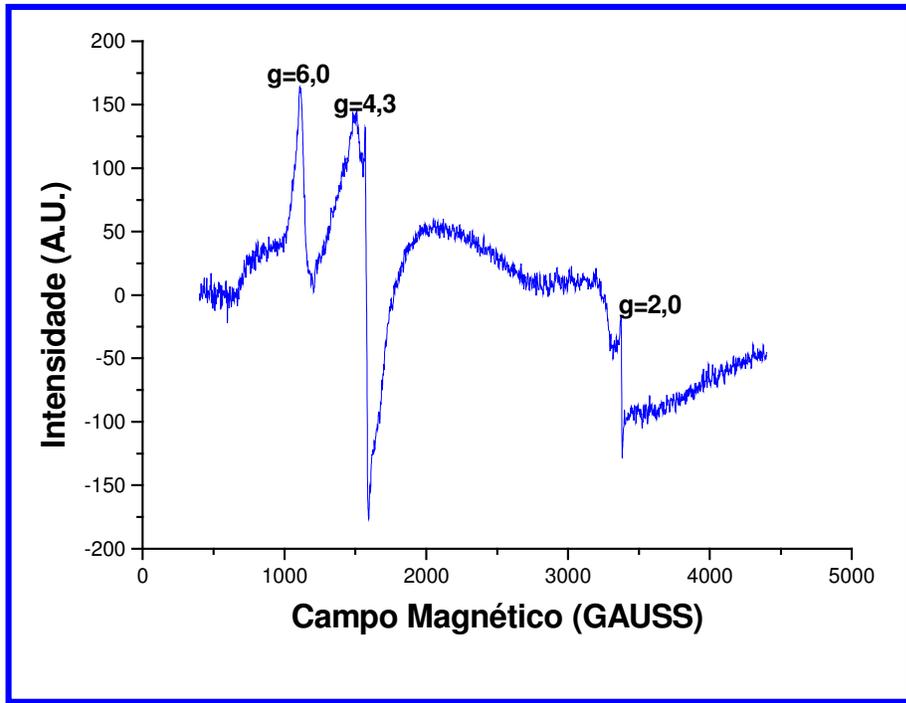


Figura 42: Espectro de EPR da **FeDAHS**, $T=3K$, $\nu=9,270$ GHz, ganho 1600, 4 minutos de varredura.

O espectro UV/Vis da **MnDAHS** não mostrou deslocamento da banda Soret (Figura 43), indicando que não ocorreram modificações na estrutura do anel porfirínico devido a ancoragem na matriz.

O espectro de EPR deste material apresentou sinais em torno de $g \sim 2$ (Figura 43). Este sinal composto por 6 linhas é característico de manganês (II) ($S=5/2$). O multiplete de linhas observado em $g \sim 2$, separadas aproximadamente por 90 gaus, deve-se a uma interação hiperfina com o spin nuclear do átomo de manganês. O número de linhas depende do valor do spin nuclear. Para o manganês, o spin nuclear I é $5/2$ e sendo o número de linhas dado por $2I+1$, resultam seis linhas no espectro da manganêsporfirina na região de $g \sim 2$. Os íons Mn(III) não apresentam sinal no espectro de EPR (RPE "silent"). Uma explicação

para o aparecimento de Mn(II) é que parte dos íons Mn (III) pode ter sido reduzida à Mn (II) pelos grupos amino livres do suporte.

A quantidade de Mn(II) neste suporte deve ser muito pequena, uma vez que não se observa deslocamento da banda Soret no espectro UV/Vis deste material, mas pode ser detectada por EPR devido à maior sensibilidade desta técnica (em torno de 10^{-12} mol/g).

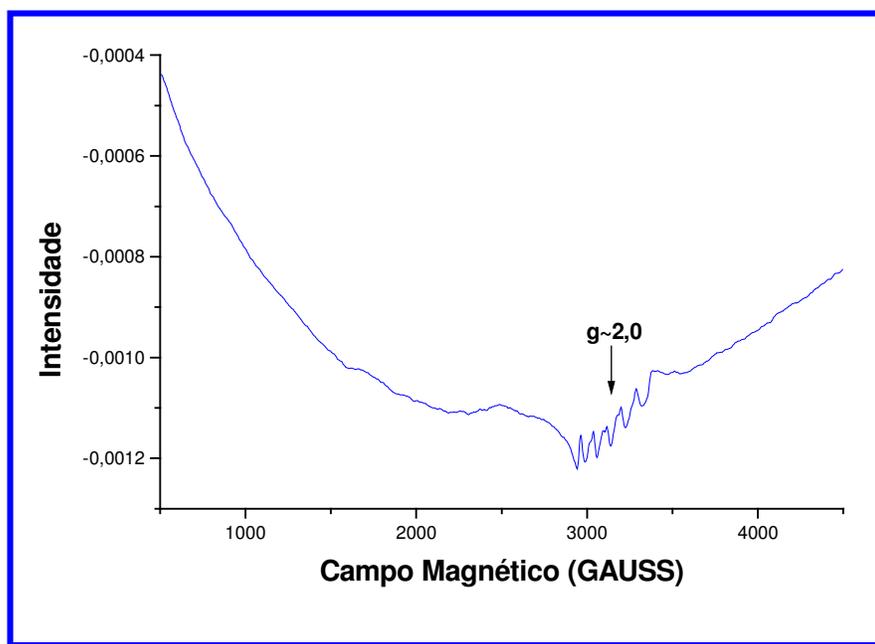


Figura 43: Espectro de EPR da **MnDAHS**, $T=77K$, $\nu=9,250$ GHz, ganho 2000, 8 minutos de varredura.

Tabela 4: Características dos catalisadores suportados

SUPOORTE	ÁREA SUPERFICIAL m².g⁻¹	“Loading” de NH₂ mmol.g⁻¹	“Loading” de MeP μmol.g⁻¹	UV/Vis λ_{max}/nm
Fe(TFPP)Cl	-	-	-	414
Mn(TFPP)Cl	-	-	-	478
FeSil1	0,62	3,60	4,3	420
FeSil2	0,18	2,62	5,0	420
FeSil3	1,66	2,33	8,7	422
FeTal1	2,27	4,38	110*	422
FeTal2	2,27	2,56	53*	424
FeTal3	2,27	2,03	10	424
FeMont1		1,1	8,3	418
MnMont1		1,1	2,2	476
FeMont2		0,5	3,3	420
MnMont2		0,5	940	474
FeDAHS		2,5	248*	420
MnDAHS		2,5	800	478
FeAPS		1,5	1000*	420
FePS		0,92	6,7	420

* através de análise elementar de C, H, N.

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais.

As curvas termogravimétricas do suporte **DAHS** e dos catalisadores sólidos **FeDAHS** e **MnDAHS** estão mostradas na Figura 44. As curvas apresentam perda de massa entre a temperatura ambiente e 180 °C atribuída a moléculas de água fisicamente adsorvida à superfície. A segunda perda de massa, após 300 °C, está relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente imobilizado na sílica (1,6-diaminoexil). Após 1000 °C, os sólidos permaneceram estáveis, mas o **DAHS** perdeu uma maior massa (~4% comparado ao sólido com a MeP suportada), atribuído a uma menor estabilidade dos grupos orgânicos quando não estão ligados às metaloporfirinas.

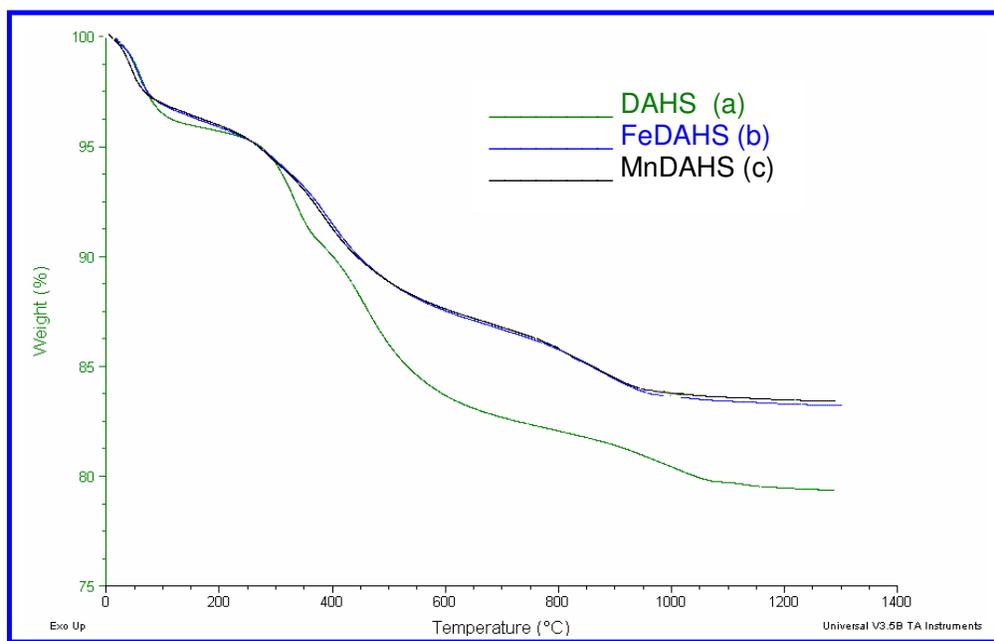


Figura 44: Curvas termogravimétricas da sílica modificada com 1,6-diaminoexil (a), **FeDAHS** (b) e **MnDAHS** (c), com velocidade de aquecimento de 20 °C/min.

IV-9b. FeMont1, FeMont2, MnMont1 e MnMont2

A quantidade de MeP nestes suportes foi determinada por espectroscopia UV/Vis, conforme item IV.9a (Tabela 4). Os espectros dos catalisadores sólidos (em suspensão) mostraram deslocamento da banda Soret para o vermelho (418 nm para a **FeMont1**, Tabela 4, e 420 nm para **FeMont2**, Tabela 4, explicado como descrito anteriormente para a **FeDAHS** (item IV.9a).

Já para a Mn(TFPP)Cl não houve deslocamento da banda Soret, indicando que, nestes casos, não ocorreu modificação da estrutura do anel devido a ancoragem, Tabela 4 (**MnMont1**) e (**MnMont2**).

Os espectros de EPR da **FeMont1** e **FeMont2** apresentaram sinais pouco intensos em $g=6,0$ e $g=2,0$ (Figura 45 e 46), característicos de Fe(III) alto spin ($S=5/2$, $g=6,0$ e $g=2,0$) [**Feher (1970)**]. Um sinal $g=4,3$ bastante intenso indica que a presença de espécies Fe(III) alto spin com distorção rômica é predominante nestes sólidos e confirma a distorção do anel porfirínico responsável pelo deslocamento da banda Soret da FeP nestes materiais.

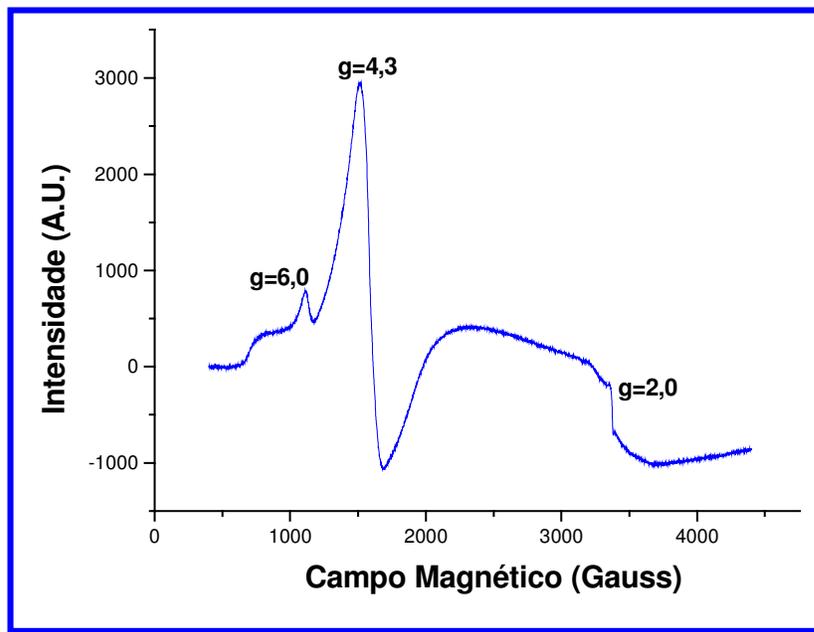


Figura 45: Espectro de EPR da **FeMont1**, $T=3K$, $\nu=9,270$ GHz, ganho 1600, 4 minutos de varredura.

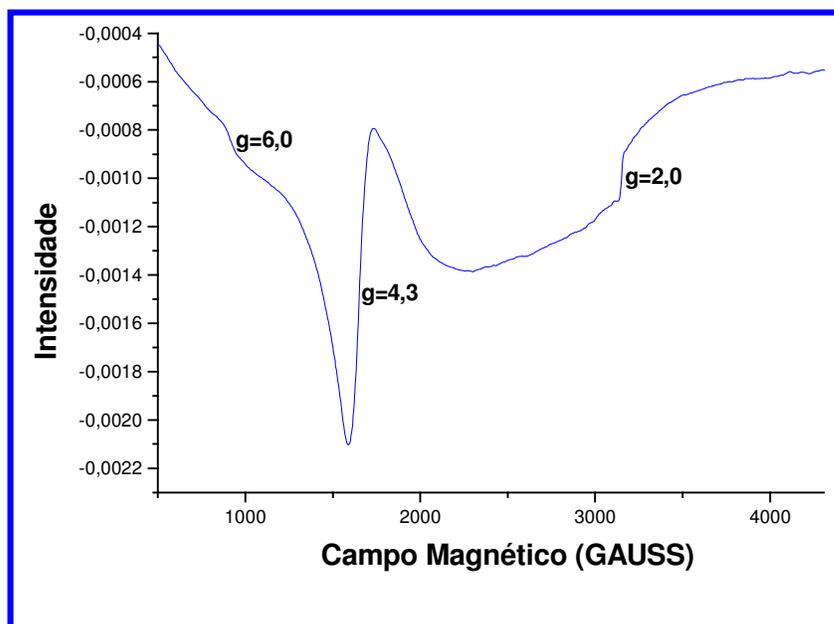


Figura 46: espectro de EPR da **FeMont2**, $T=77K$, $\nu=9,250$ GHz, ganho 2000, 8 minutos de varredura.

O espectro de EPR da **MnMont1** (Figura 47) mostrou um sinal composto por seis linhas ao redor de $g \sim 2$, característicos de Mn (II) ($S=5/2$), como descrito no EPR da **MnDAHS** (item IV.9a). O espectro mostrou ainda um sinal em $g=4,2$, devido ao Fe (III) alto spin com simetria rômbrica. No entanto, este sinal também estava presente no branco (montmorilonita sem MnP) (Figura 47), indicando ser devido à impureza de ferro (III) na argila, que persistiu durante o processo de ancoragem. O espectro da **MnMont2** (Figura 48) apresentou sinais em $g=6,0$ e $g=2,0$, característicos de Fe (III) alto spin e em $g=4,3$ [Feher (1970)] indicando também a presença de Fe (III) alto spin com distorção rômbrica, confirmando uma vez mais que a montmorilonita de partida contém ferro como impureza. Este espectro mostrou ausência de Mn (II) neste suporte, uma vez que não apresentou sinais na região $g=2$ e o Mn (III) não apresenta sinal no espectro de EPR (RPE “silent”).

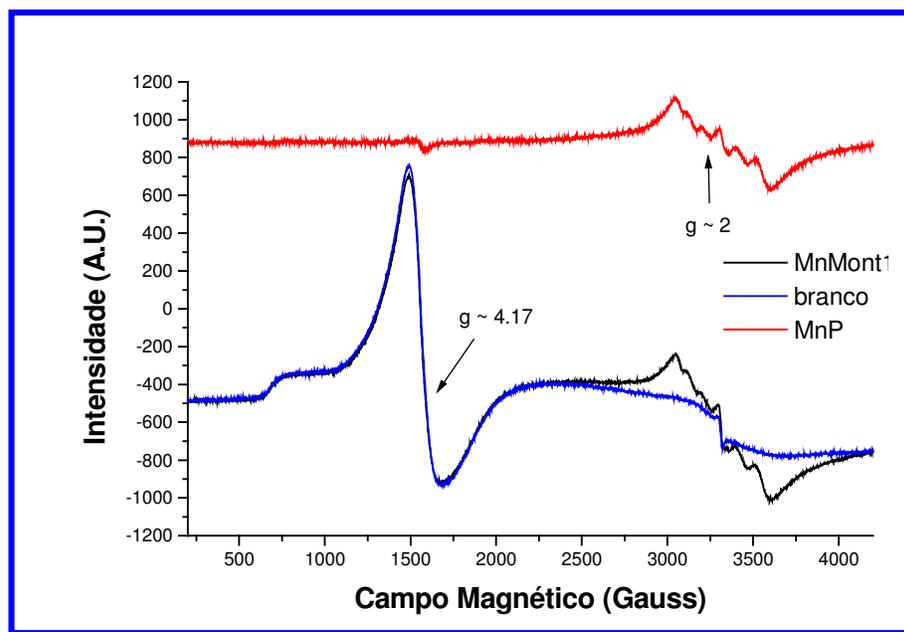


Figura 47: Espectro de EPR da **MnMont1**, $T=3K$, $\nu=9,270$ GHz, ganho 1600, 4 minutos de varredura.

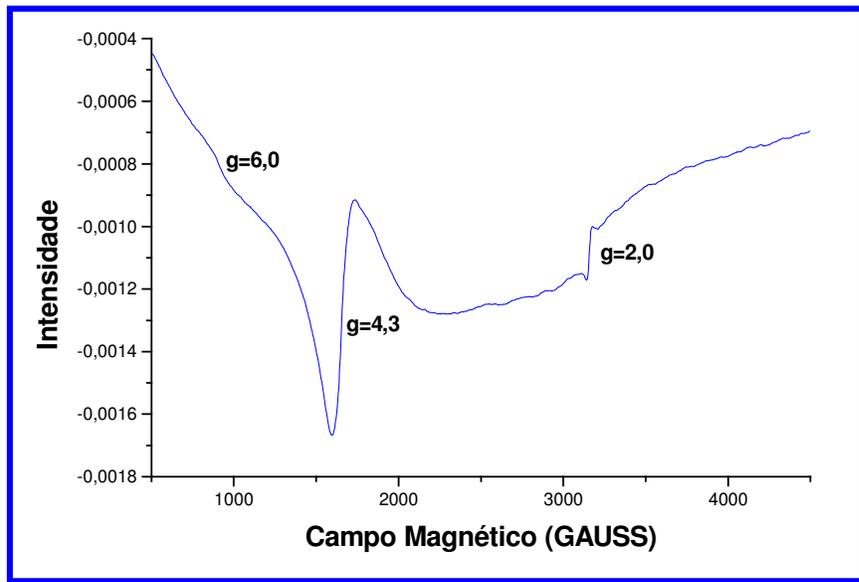


Figura 48: espectro de EPR da **MnMont2**, $T=77K$, $\nu=9,250$ GHz, ganho 2000, 8 minutos de varredura.

A técnica de difração de raio-X de pó (DRX) é utilizada em estudos de sistemas intercalados e encapsulados para verificar a ocorrência de alteração nas distâncias interlamelares. Utilizou-se esta técnica para investigar como as metaloporfirinas poderiam estar imobilizadas na montmorilonita, ou seja, ancorada na superfície, entre lamelas ou ainda nos defeitos deste sólido (Figura 49).

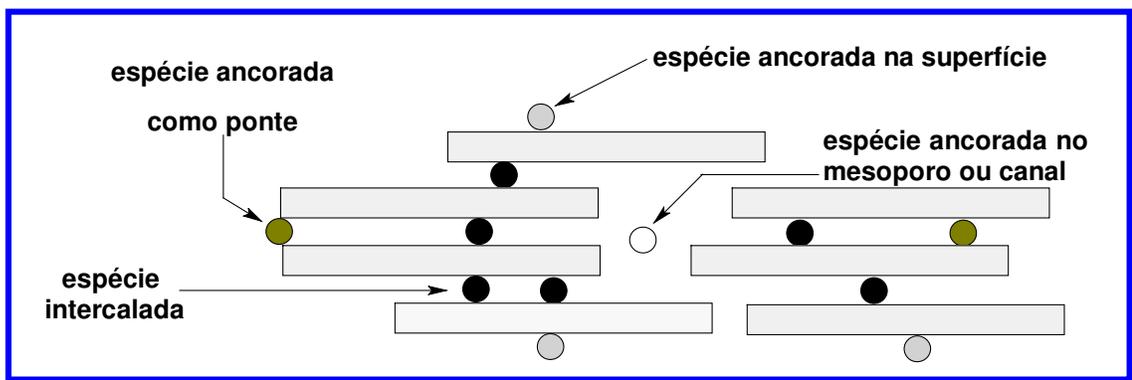


Figura 49: Representação esquemática de diferentes sítios para a incorporação de complexos em argilas sólidas [Bedioui (1995)].

De acordo com os difratogramas de raio-X (Figura 50 e 51, **Mont1** e **Mont2**, respectivamente) não houve variação na distância interlamelar do sólido pela imobilização da metaloporfirina, indicando que esta pode estar imobilizada provavelmente nos defeitos da argila e/ou na sua superfície.

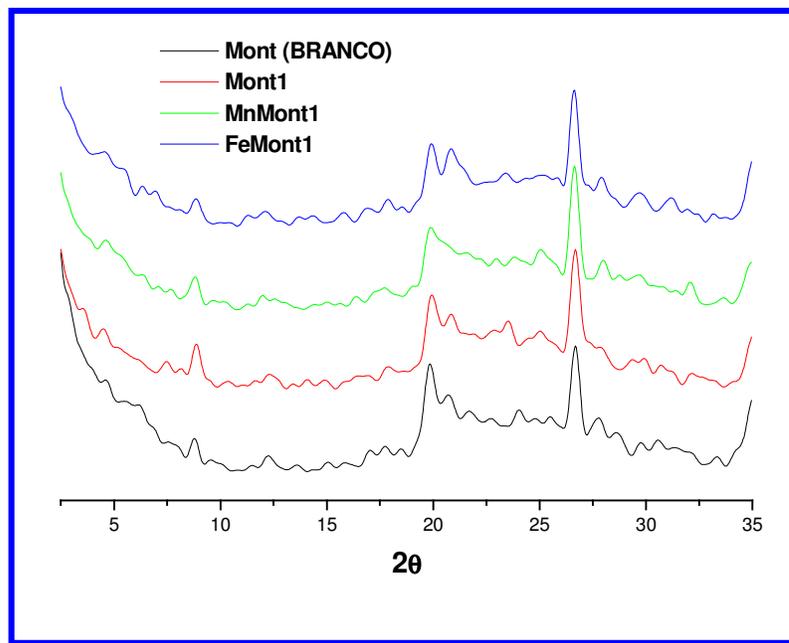


Figura 50 : Difratogramas de raio-X da montmorilonita K-10 (branco), **FeMont1** e **MnMont1**.

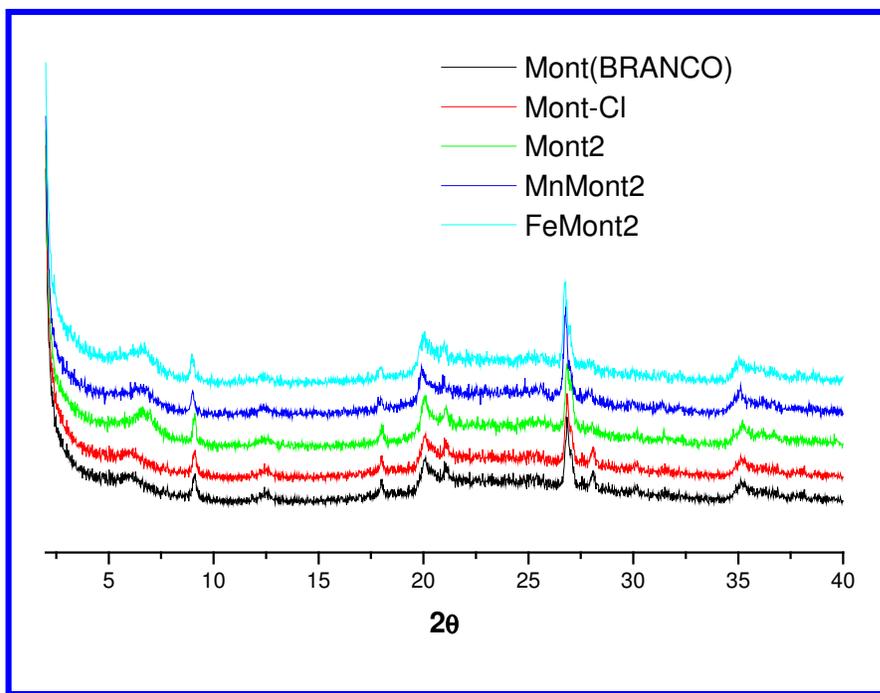


Figura 51: Difratomogramas de raio-X da montmorilonita K-10 (branco), **Mont-Cl**, **Mont2**, **FeMont2** e **MnMont2**.

Na tentativa de uma melhor caracterização destes suportes, foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no CCDM – UFSCar (São Carlos). MEV é uma técnica indicada para o estudo da análise morfológica de superfícies de materiais sólidos e particulados, análise de superfícies fraturadas (análise de falhas), determinação do tamanho do grão e porcentagem de fase em microestrutura de materiais. Com isso MEV permite o exame de superfície, sendo portanto adequada para estudo de vários suportes.

Esta técnica foi utilizada para verificar se, após a reação de ancoragem das metaloporfirinas nos suportes aminofuncionalizados, seguida da lavagem dos sólidos, estes não apresentavam impurezas recobrando a superfície, impurezas que poderiam impedir uma possível ação catalítica deste material. Os suportes

analisados por esta técnica foram: montmorilonita branco (Figura 52), **FeMont1** (Figura 53) e **MnMont1** (Figura 54). Observa-se na Figura 52 que ocorreu a diminuição do tamanho das partículas do suporte após ancoragem das metaloporfirinas. Isto se deve ao processo de imobilização destas metaloporfirinas na montmorilonita, que envolve longas horas de agitação magnética. Pode-se concluir também que as superfícies dos catalisadores sólidos não apresentam nenhuma impureza.

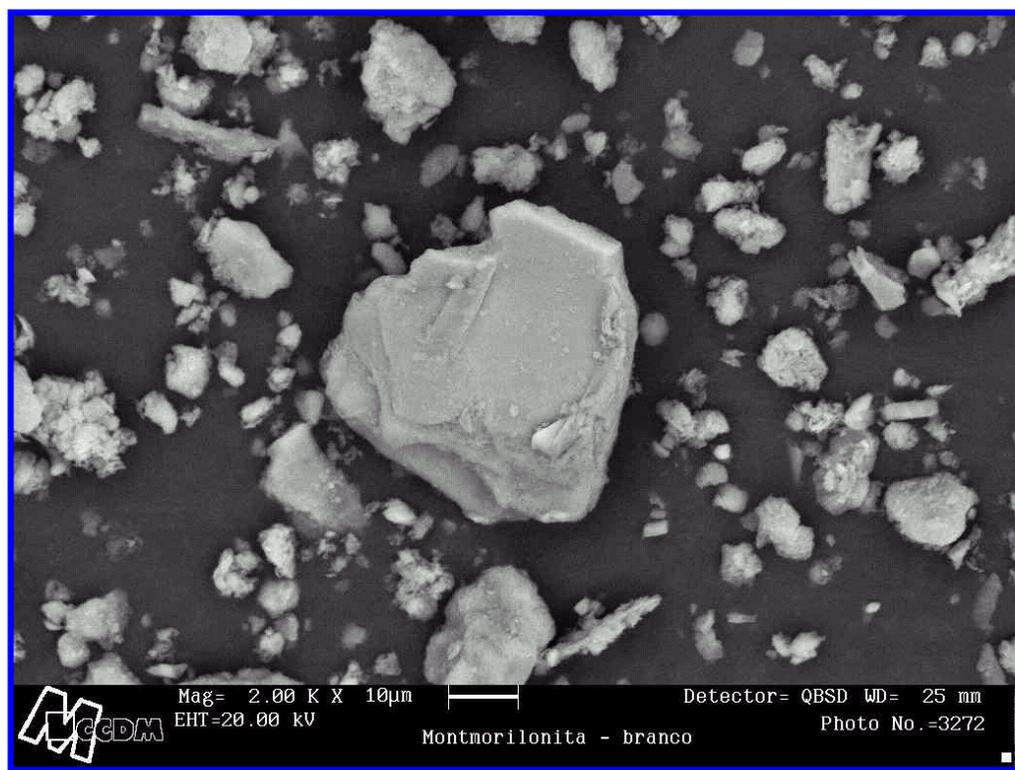


Figura 52: Micrografia eletrônica da montmorilonita K-10

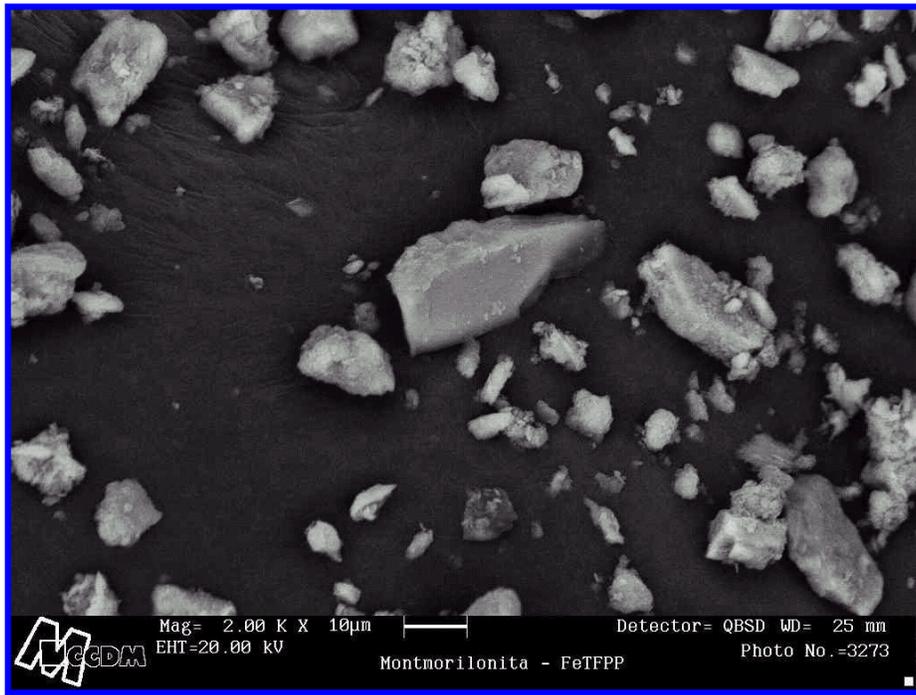


Figura 53: Micrografia eletrônica da **FeMont1**.

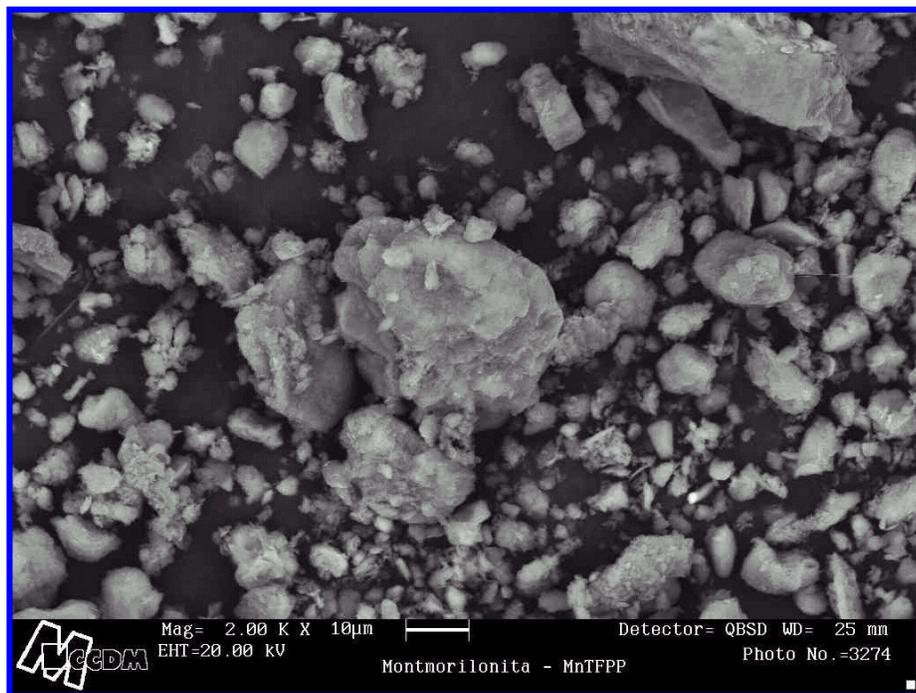


Figura 54: Micrografia eletrônica da **MnMont1**.

Estes mesmos materiais foram analisados por Espectroscopia por Microanálise de Raio-X (EDS), que é realizada através da excitação de elétrons, o qual emite raios-X característicos dos átomos, com o objetivo de quantificar o

metal da metaloporfirina imobilizada. Contudo, os espectros de EDS não mostraram qualquer diferença entre o suporte “branco” e aquele contendo a metaloporfirina, inviabilizando a caracterização por esta técnica. Isto se deve à grande diluição destes complexos no suporte.

As Figuras 55 e 56 mostram as curvas termogravimétricas das metaloporfirinas imobilizadas nas matrizes montmorilonita. A curva termogravimétrica da montmorilonita sem a MeP (curva **a**, Figura 55) mostra 3 etapas de perda de massa: entre a temperatura ambiente e 170 °C (etapa 1) ocorre perda de massa atribuída à saída de moléculas de água (~ 9 %) que se encontram fisicamente adsorvidas na superfície do sólido. A segunda perda de massa (etapa 2, entre ~170 °C e 400 °C) pode ser atribuída a perda de moléculas de água ligadas por ligação de hidrogênio entre as lamelas da argila. A perda de massa acima de 475 °C (etapa 3) possivelmente é atribuída à perda de alguns grupos OH da camada tetraédrica, que se decompõe em óxidos.

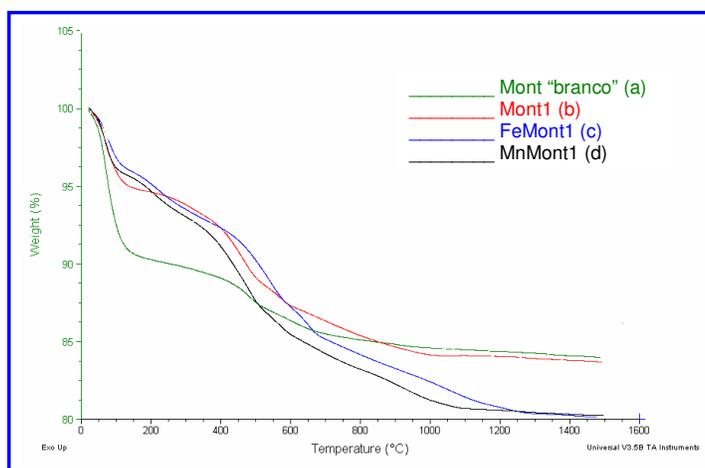


Figura 55: Curvas termogravimétricas da montmorilonita “branco”(a), montmorilonita modificada com aminopropiltriétoxissilano (b), **FeMont1** (c) e **MnMont1** (d), com velocidade de aquecimento 20 °C/min.

Na montmorilonita modificada com aminopropiltriétoxissilano (**Mont1**, curva **b**, Figura 55) a perda correspondente à etapa 1 foi menor (~5 %) que na montmorilonita “branco”, possivelmente porque durante o processo de síntese e secagem deste material parte da água adsorvida foi eliminada. A etapa 2 (170 °C – 400 °C) pode ser atribuída como para a montmorilonita “branco”, água entre as lamelas. No entanto, neste material a perda de massa nesta região foi maior (~11%) devido à perda de moléculas orgânicas ancoradas. A **Mont1** com as FeP e MnP ancoradas (curva **c** e **d**, respectivamente, Figura 55), mostrou praticamente as mesmas perdas de massas nos intervalos de temperatura que a **Mont1**. A menor perda de massa da etapa 1 (~4%) observada nas curvas **c** e **d** quando comparado à **Mont1** é explicada pelo fato de que estes materiais passaram por mais uma rota sintética, a ancoragem das metaloporfirinas, durante a qual pode ter perdido mais moléculas de água que estavam adsorvidas no sólido.

Enquanto a montmorilonita “branco” e **Mont1** permaneceram estáveis a partir de 900 °C, os catalisadores sólidos **FeMont1** e **MnMont1** ainda continuaram a perder massa (~4%) até a uma temperatura de aproximadamente 1200 °C. Nesta última etapa pode estar sendo perdida a MeP com algum composto orgânico residual.

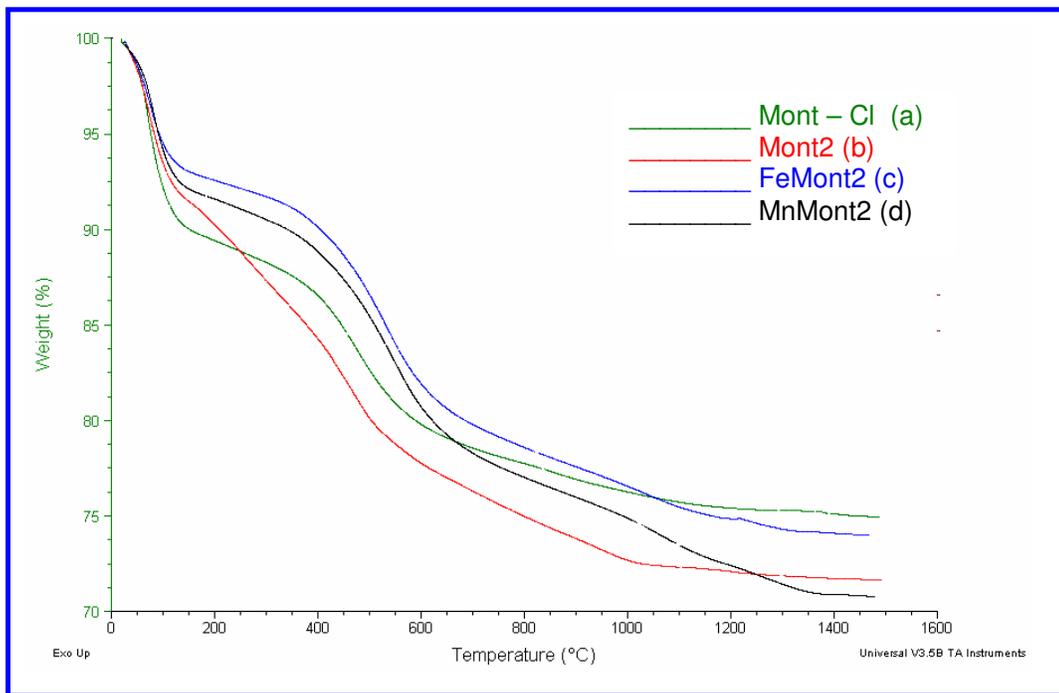


Figura 56: Curvas termogravimétricas da montmorilonita modificada com cloropropiltrióxido de silano (a), **Mont2** (b), **FeMont2** (c) e **MnMont2** (d), com velocidade de aquecimento de 20 °C/min.

A curva TGA da montmorilonita modificada com cloropropiltrióxido de silano, Mont-Cl (curva **a**, Figura 56) mostrou o mesmo perfil da montmorilonita “branco”. A segunda perda de massa da Mont-Cl (entre 170 °C e 500 °C) foi maior. A curva termogravimétrica da montmorilonita modificada com 1,6-diaminoetil (**Mont2**, curva **b**, Figura 56) foi muito similar à **Mont1** (curva **a**, Figura 55). As FeP e MnP ancoradas na **Mont2** (curvas **c** e **d**, Figura 56) também apresentaram as mesmas perdas iniciais de massa ocorridas com a **Mont1** (curva **b**, Figura 55), mas após 350 °C mostrou uma grande perda de massa (~ 15%), possivelmente óxidos provenientes dos grupos OH da argila. Neste intervalo a **MnMont2** perdeu uma maior massa que a **FeMont2**, provavelmente por ter um maior “loading”, ou seja,

ter mais metaloporfirina ancorada/ g de sólido, aproximadamente 300 vezes mais que a **FeMont2** (Tabela 4).

IV-9c. Filossilicatos Híbridos de Magnésio

A determinação da quantidade de ferroporfirina ancorada nos suportes **Talx** e **Silx** foi feita através de espectroscopia UV/Vis dos extratos, conforme item IV.9a. O catalisador sólido foi caracterizado também por espectroscopia UV/Vis de uma suspensão do suporte em CCl₄ (Tabela 4). Nestes casos também ocorreram deslocamentos da banda Soret para o vermelho, explicado como no item IV.9a.

A espectroscopia no infravermelho foi usada para caracterização destes materiais com o objetivo de investigar se ocorreram mudanças significativas na estrutura do catalisador após a imobilização. Os filossilicatos **Silx** e **Talx** foram usados como brancos para comparação. As principais bandas observadas nos catalisadores sólidos foram as mesmas dos filossilicatos “brancos”: 3400 cm⁻¹ [ν(N-H)], 2935 cm⁻¹ [δ(C-H)], 1490 cm⁻¹ [ν(CH₂)] 1340 cm⁻¹[δ(N-C)], 1130 cm⁻¹ [δ(Si-C)], 1022 cm⁻¹ [ν(Si₂O₅)] and 550 cm⁻¹ [δ(Mg-O)] [**Silverstein (1991)**] (Figuras 57 e 58, **Silx** e **Talx**, respectivamente). Isto é explicado devido ao baixo “loading” de Fe(TFPP)Cl nestes materiais, não sendo possível observar a diminuição da intensidade de absorção correspondente ao estiramento N-H do NH₂ devido à reação com as metaloporfirinas.

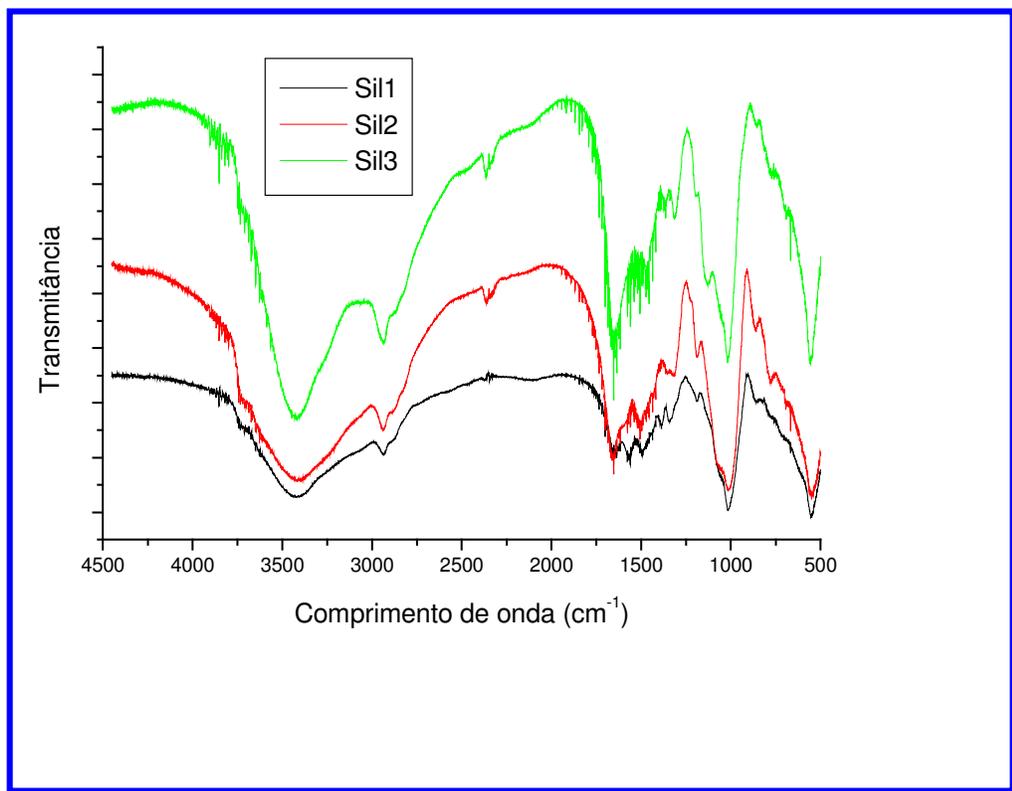


Figura 57: Espectro de infravermelho dos **Silx** em pastilha de KBr.

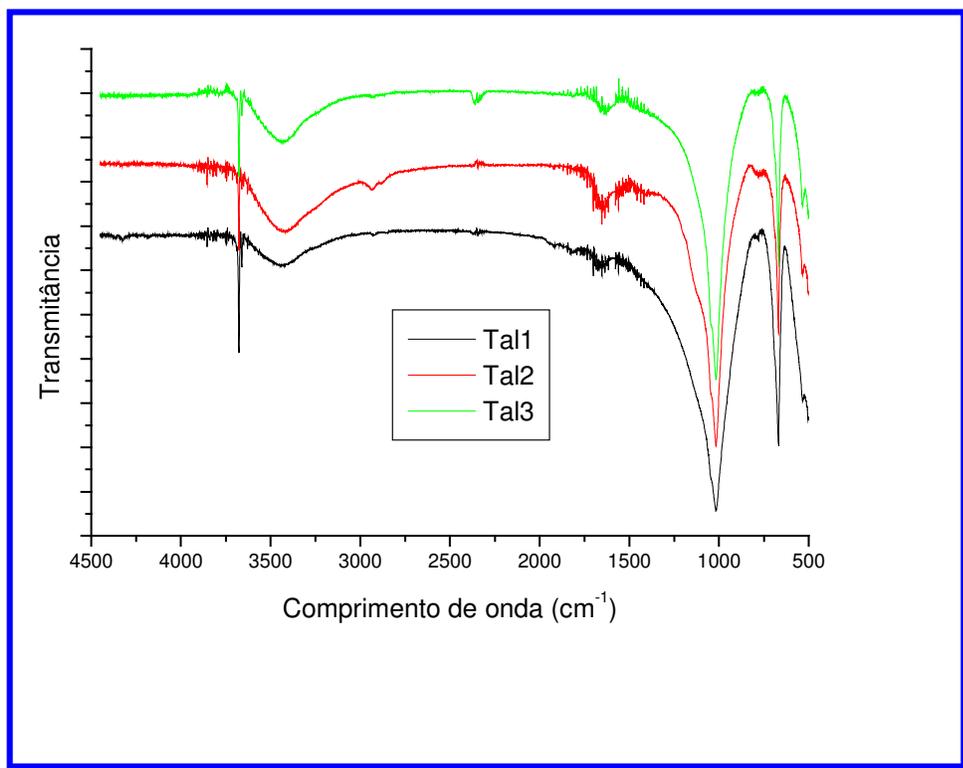


Figura 58: Espectro de infravermelho dos **Talx** em pastilha de KBr.

Os materiais **FeSilx** e **FeTalx** foram caracterizados também por difração de raio-X. Para os **FeTalx**, as posições dos picos não sofreram alterações (Figura 59) quando comparados com os sólidos de partida (picos em $2\theta=29$), indicando que a ferroporfirina não está intercalada entre as camadas deste filossilicato e sim apenas na superfície. Normalmente, compostos lamelares como argilas podem intercalar agentes silanos dentro do espaço interlamelar. Entretanto, as reações de modificação do talco natural com aminossilanos são possíveis apenas em estruturas onde as interações entre as camadas forem muito fracas tal que possibilite o sucesso da intercalação das moléculas [Airoidi (1999, 2001)].

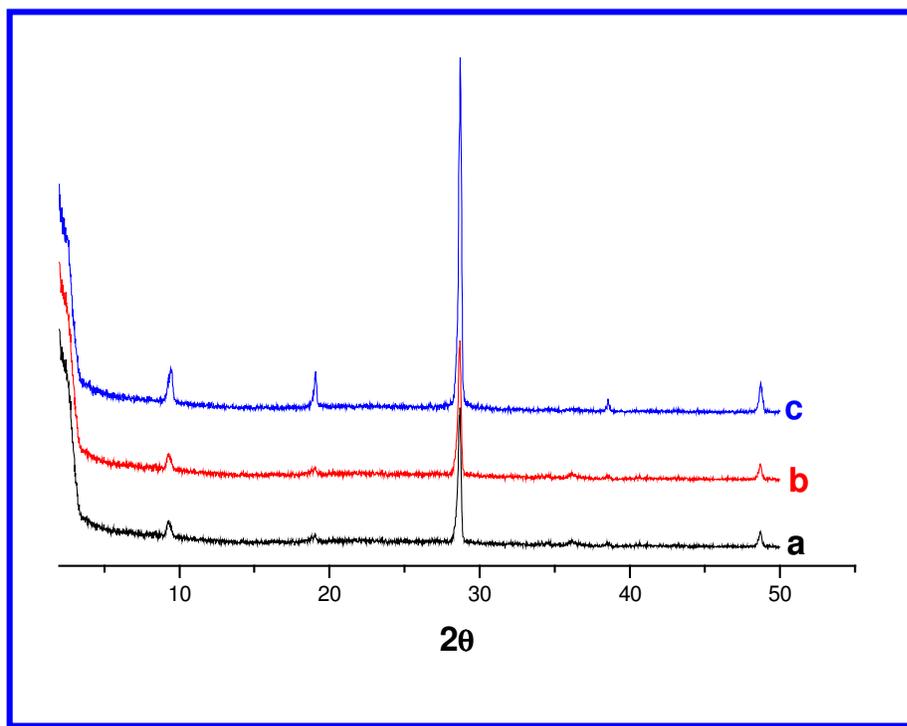


Figura 59: Difratoogramas de raio-X dos catalisadores suportados **FeTal1 (a)**, **FeTal2 (b)** e **FeTal3 (c)**.

Para os catalisadores suportados **FeSilx**, os difratogramas de raio-X (Figura 60) não foram muito conclusivos pois mostram que os materiais se encontram na forma amorfa, não apresentando picos de difração. Estes difratogramas são semelhantes aqueles dos materiais de partida, indicando que a FeP pode ter sido ancorada apenas na superfície do material, uma vez que não ocorreram mudanças nos espaços interlamelares [Airoldi (1999)]. No entanto, como o “loading” é muito baixo, estes resultados são bastante prejudicados e nada se pode concluir a partir desta técnica.

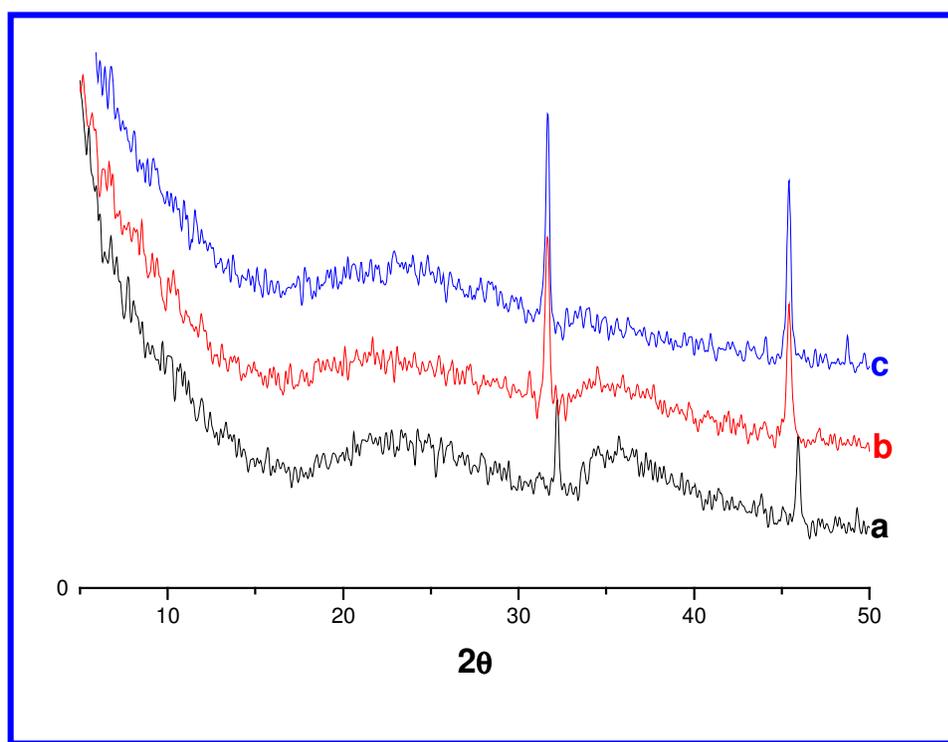


Figura 60: Difratogramas de raio-X dos catalisadores suportados **FeSil1 (a)**, **FeSil2 (b)** e **FeSil3 (c)**.

Para verificar a presença, simetria e estado de oxidação do ferro central nestes materiais, estes foram caracterizados por espectroscopia de EPR. O

espectro de EPR dos **Silx** (Figura 61) e **Talx** (Figura 62) confirmam a presença de Fe(III) alto spin nesses materiais através de sinais característicos em $g=6,0$ e $2,0$ (espécies axialmente simétricas) e $g=4,3$ (simetria rômbrica) [Feher (1970)]. A presença de sinais de ferro rômbrico nesses sólidos também indica que a imobilização da Fe(TFPP)Cl resultou em uma distorção do anel porfirínico devido a proximidade do suporte ou através da coordenação axial no ferro central a grupos NH_2 do suporte. Sinais múltiplos na região de $g=2$ na Figura 59 são devido à presença de traços de manganês no material.

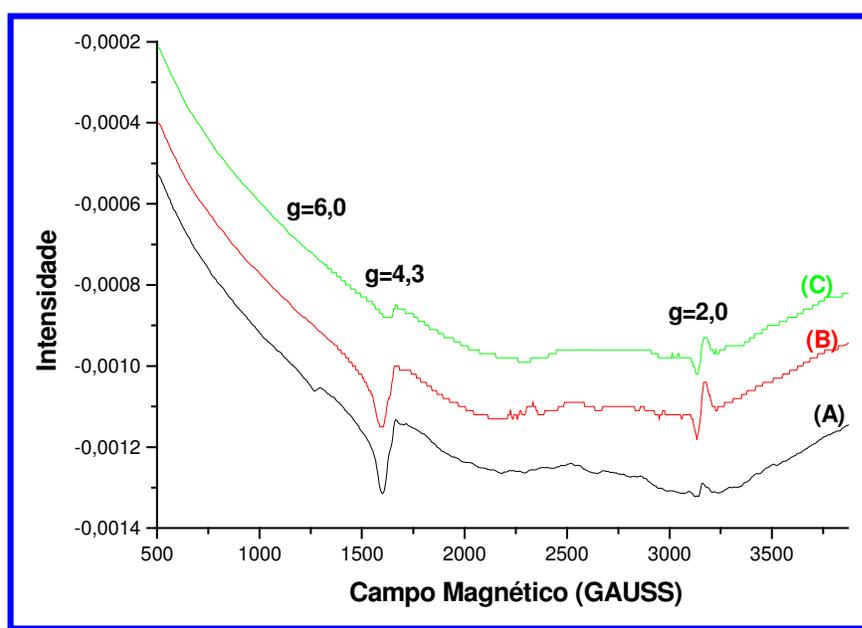


Figura 61: Espectros de EPR de (A) FeSil1; (B) FeSil2; (C) FeSil3. $T \sim 77$ K, $\nu = 9$ GHz, ganho 1000.

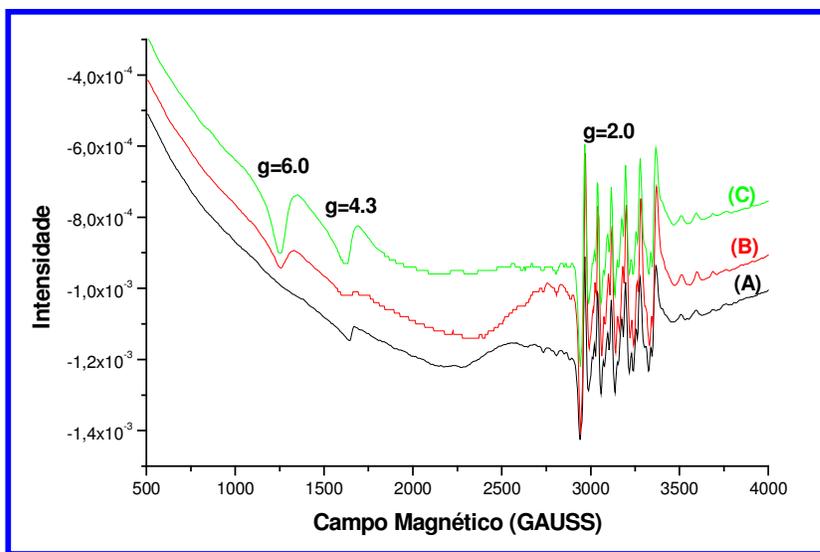


Figura 62: Espectros de EPR de (A) FeTal1; (B) FeTal2; (C) FeTal3. $T \sim 77$ K, $\nu = 9$ GHz, ganho 1000.

IV-9d. Poliestireno (PS)

A quantidade de ferroporfirina nestes suportes foi determinada por espectroscopia UV/Vis, conforme item IV.9a. Os espectros dos catalisadores sólidos (em suspensão) mostraram deslocamento da banda Soret para o vermelho (418 nm para 420 nm), explicado como no item IV.9a.

O espectro de EPR da **FePS** apresentou sinais pouco intensos em $g=4,3$ e $g=2,0$ (Figura 63), característicos de Fe(III) alto spin, demonstrando uma pequena porcentagem destes íons no catalisador. Assim, provavelmente o ferro está na forma de Fe(II), não detectável por EPR, uma vez que a bis-coordenação é facilitada devido à maior flexibilidade deste material orgânico, favorecendo a redução do ferro (III) pelos grupos NH_2 coordenados.

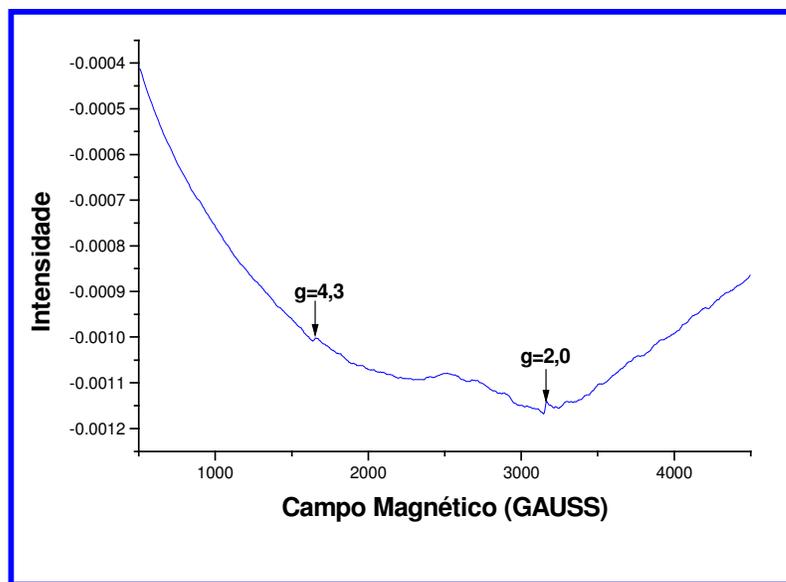


Figura 63: Espectro de EPR da **FePS**, $T=77K$, $\nu=9,250$ GHz, ganho 2000, 8 minutos de varredura.

IV-10. Estudos da Atividade Catalítica dos Catalisadores Suportados na Oxidação de hidrocarbonetos por PhIO

Diversos compostos orgânicos têm sido utilizados como substratos nas oxidações catalisadas por metaloporfirinas, tanto em meio homogêneo como heterogêneo. Utilizando-se substratos de diferentes estruturas pode-se, através da análise dos produtos, obter informações sobre a reatividade, seletividade e até sobre o estado de oxidação e estruturas do intermediário cataliticamente ativo.

Para todos os sistemas foi feita uma reação “branco” (sem catalisador) para um controle maior da atividade dos catalisadores suportados. Observou-se que não há formação de produtos na ausência de catalisador.

IV.10a. Epoxidação do (Z)-cicloocteno

A eficiência e estabilidade dos catalisadores estudados foram inicialmente investigadas nas reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno utilizando-se PhIO como doador de oxigênio. Esta reação foi escolhida para se iniciar os estudos catalíticos devido aos seguintes fatores: o PhIO não epoxida o (Z)-cicloocteno na ausência da metaloporfirina; o ciclooctenóxido é praticamente o único produto de oxidação formado (Figura 64); o (z)-cicloocteno é muito reativo, portanto facilmente oxidado e podendo ser utilizado para se avaliar a atividade catalítica da metaloporfirina suportada e, finalmente, este substrato e o oxidante têm sido largamente empregados no estudo catalítico com metaloporfirinas, possibilitando uma comparação com os dados disponíveis na literatura.

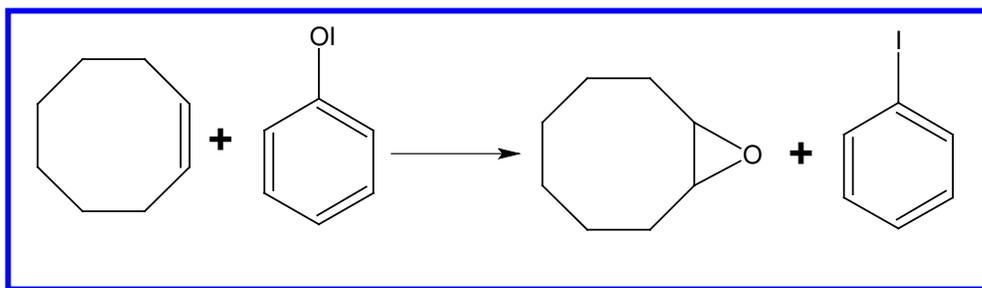


Figura 64: Epoxidação do (Z)-cicloocteno pelo PhIO catalisada por metaloporfirinas

As condições de reação utilizadas foram aquelas definidas como padrão, conforme descritas no item III.3K.1. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa e os rendimentos calculados com base no consumo do oxidante. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Rendimentos das reações de oxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.

Nº da reação	Catalisador	Tamanho do “braço”	Rendimento de ciclooctenóxido (%) [*]		
			S/ proteção	Após acilação	C/ Imidazol
1	FeP	-	96	-	90
2	MnP	-	94	-	100
3	FeMont1	4	85	90	55
4	MnMont1	4	58	70	75
5	FeMont2	11	40	70	-
6	FeMont2	11	30	42	45
7	FeAPS	4	85	95	-
8	FeDAHS	11	65	92	-
9	MnDAHS	11	50	60	62
10	FePS	7	25	55	-
11	FeTal1	4	73	80	-
12	FeSil1	4	50	70	-
13	FeTal2	7	70	95	-
14	FeSil2	7	65	80	-
15	FeTal3	10	20	32	-
16	FeSil3	10	16	20	-

^{*}Rendimentos após 24 h. [MeP]:[PhIO]:[Substrato]=1:100:2000;[MeP]=10⁻⁷ mol em DCE

Como pode ser observado (Tabela 5) a maioria dos catalisadores estudados é bastante eficiente para catalisar a epoxidação do (Z)-cicloocteno pelo PhIO. Através dos resultados destas reações é possível avaliar alguns parâmetros que influenciam na eficiência da catálise tais como: efeito do suporte, distância da metaloporfirina à superfície do suporte, bis-coordenação dos grupos amino livres do suporte no metal central bem como o tipo de metal no macrociclo porfirínico.

Observa-se um aumento significativo na eficiência de todos os catalisadores após a reação de acetilação (Tabela 5). Isso comprova que os grupos amino livres do suporte afetam a reatividade de metaloporfirinas devido a um ou mais dos efeitos:

- ❑ Bis-coordenação axial ao íon metálico, bloqueando o sítio catalítico;
- ❑ Atuando como substrato competitivo, comportando-se como antioxidante;
- ❑ Provocando a redução do íon metálico e assim, dificultando a formação da espécie catalítica de alta valência, geralmente o oxo-metal (IV) radical porfirina π -cátion [**Cooke (1992), Meunier (1993)**].

Todos estes efeitos são minimizados ou até mesmo eliminados pela acetilação dos grupos NH_2 livres.

Superfícies contendo grupos NH_2 também exercem sua influência na reação de catálise modificando a polaridade do suporte: isso afetará as velocidades dessas reações, controlando a difusão do substrato, intermediários e produtos entre a solução e a fase sólida [**Tatsumi (1989)**].

Observa-se que os catalisadores contendo ferroporfirina são mais eficientes que aqueles contendo manganêsporfirinas. Por exemplo, na **Mont1** os rendimentos foram 58% e 85% respectivamente para MnP e FeP (reação 3 e 4 Tabela 5). Mesmo após a acetilação, os suportes com ferroporfirina levaram a melhores rendimentos (70% e 90%, para MnP e FeP respectivamente, no suporte **Mont1**). Estes resultados são contrários aos citados na literatura, geralmente MnP são mais eficientes que FeP, embora levem à menor seletividade na oxidação que estas últimas [**Assis (2001), Meunier (1993), Mansuy (1996)**]. Esta inversão está relacionada à espécie catalítica. Para a ferroporfirina, o intermediário catalítico geralmente é o ferril radical porfirina π -cátion, $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$, enquanto para a manganêsporfirina é o $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$

[Bruice (1993)]. Os menores rendimentos para os materiais contendo manganêsporfirina podem ser atribuídos à presença do manganês no estado de oxidação II, resultante da redução provocada pela bis-coordenação axial dos grupos NH_2 . O estado de oxidação menor do Mn dificultaria a formação da espécie ativa, $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$, e pode levar à formação da espécie $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}$, que possui uma menor reatividade **[Hill (1980)]**. Embora a acetilação dos grupos amino livres do suporte tenham levado a um aumento nos rendimentos de epóxido para os catalisadores contendo $\text{Mn}(\text{TFPP})\text{Cl}$, estes ainda permaneceram inferiores aos rendimentos com $\text{Fe}(\text{TFPP})\text{Cl}$. Isso pode ser explicado pela incompleta proteção dos NH_2 nos suportes ou à permanência de manganês (II) mesmo após esta proteção. A presença de Mn(II) foi confirmada no espectro de EPR dos catalisadores **MnDAHS** e **MnMont1** (Figuras 43 e 46, respectivamente).

A presença de bases nitrogenadas nas reações de oxidação catalisadas por ferro e manganêsporfirinas influencia fatores como velocidade de reação, rendimento e quimio e regioseletividade. Este fato está relacionado com a habilidade destes ligantes coordenarem ao metal, na posição trans à ligação $\text{M}=\text{O}$, favorecendo a formação da espécie catalítica, agindo como co-catalisador **[Meunier (1992)]**. O efeito da presença do ligante, no entanto, é muito mais pronunciado nas reações catalisadas por manganêsporfirinas. Isto explica porque a adição de imidazol (Im) nas reações catalisadas pelas manganêsporfirinas suportadas geralmente leva a um aumento da atividade catalítica. Nos casos estudados (reações 4 e 6, Tabela 5) praticamente não houve alteração nos rendimentos de epóxido pela adição de Im, indicando que a presença de Mn(II) é a principal responsável pelos menores rendimentos com estes catalisadores. No caso da FeP observou-se menores rendimentos na presença do imidazol. Como o íon Fe(III) tende a formar complexos hexacoordenados, o imidazol coordena nas 2 posições axiais do ferro na

Fe(TFPP)Cl, bloqueando o sítio de ligação do oxidante e substrato e levando à perda da eficiência catalítica como no caso da **FeMont1** (reação 3, Tabela 5).

Catalisadores suportados exibem uma grande diferença em suas atividades catalíticas em função do comprimento da cadeia (“braço”) que liga a metaloporfirina ao suporte. De maneira geral, braços mais curtos são desfavoráveis por manterem o catalisador muito próximo da superfície sólida, levando a maiores impedimentos estéricos para a aproximação dos reagentes. Além disso, o catalisador se encontra muito próximo da superfície polar do suporte, o que desfavorece a aproximação do substrato apolar. Já braços muito longos são mais flexíveis e favorecem a bis-coordenação dos grupos amino livres ao metal central.

Para a argila montmorilonita (**Mont1** e **Mont2**), melhores rendimentos na epoxidação do cicloocteno foram obtidos com o sólido contendo “braço” de 4 átomos (**Mont1**) (reações 3 e 4, Tabela 5). Para os filossilicatos híbridos de magnésio, os melhores catalisadores foram os **Tal2** e **Sil2**, com braços intermediários de 7 átomos (reações 13 e 14, respectivamente, Tabela 5). Comparando-se a **FeAPS** (4 átomos) e **FeDAHS** (11 átomos) observa-se novamente que o braço mais curto resulta num catalisador mais eficiente. Contudo, a atividade catalítica destes 2 materiais é praticamente a mesma após reação de proteção dos NH₂ livres, indicando que a menor eficiência inicial do sistema **FeDAHS** (antes da acetilação) é devido realmente aos efeitos desfavoráveis dos substituintes NH₂.

Entre os filossilicatos híbridos de magnésio, os **Talx** mostraram ser mais eficientes que seus correspondentes **Silx**. Isso é explicado pelo fato dos **Talx** possuírem uma superfície mais hidrofóbica, que facilita assim o acesso do substrato ao suporte. Além disso, os **Talx** possuem uma maior área superficial (Tabela 4) e os grupos amino estão na superfície do suporte e não entre lamelas, como no **Silx**

[Airoidi (1999, 2001)]. Estes 2 fatores favorecem o contato catalisador/oxidante/substrato, resultando em maiores rendimentos do epóxido.

Pode ser observado que, quando a FeP está ancorada em um suporte flexível, como no caso do poliestireno (**FePS**), a atividade catalítica é muito desfavorável, se comparada aos suportes mais rígidos com o mesmo tamanho de braço estudados neste trabalho, mesmo após a reação de proteção dos NH₂ livres. Como o polímero orgânico (**PS**) é muito flexível, além de conter ligações cruzadas, ocorre um maior favorecimento à bis-coordenação dos grupos NH₂ livres que quando a FeP está ligada a um suporte rígido, como **APS**, **DAHS** ou **Mont1**, onde a bis-coordenação axial é menos favorecida.

Conclui-se que suportes mais rígidos, com “braços” contendo de 4 a 7 átomos e funcionalização na superfície são os mais adequados para ancorar catalisadores MeP, sendo que FeP são mais eficientes, nestes casos, que MnP. Em todos os casos é necessário acetilar os grupos NH₂ após ancoragem da MeP, para se obter maior eficiência catalítica e não é necessário utilizar co-catalisadores.

Para confirmar se não houve desancoragem da MeP durante reação, a mistura da reação, após 24 h, foi filtrada e o sobrenadante foi utilizado em uma segunda reação, nas mesmas condições, na qual não se observou a formação de produtos, comprovando que a catálise é realmente heterogênea.

O fato de que nenhuma MeP foi destruída durante catálise foi confirmado através de reações de reciclagem. Um dos sistemas catalíticos mais eficiente, **FeTal2**, foi submetido à reciclagem. Nestes experimentos o catalisador sólido, após reação, era separado por filtração, lavado com DCM e MeOH e reutilizado em uma nova reação nas mesmas condições. Os resultados (Figura 65) mostram que a atividade catalítica foi mantida em aproximadamente 80% até a quarta reciclagem, mostrando a estabilidade do catalisador.

Nenhuma degradação foi observada quando o sistema **FeTal2** foi usado em reações consecutivas com até 3 adições de oxidante, levando a um total de 920 “turnover”.

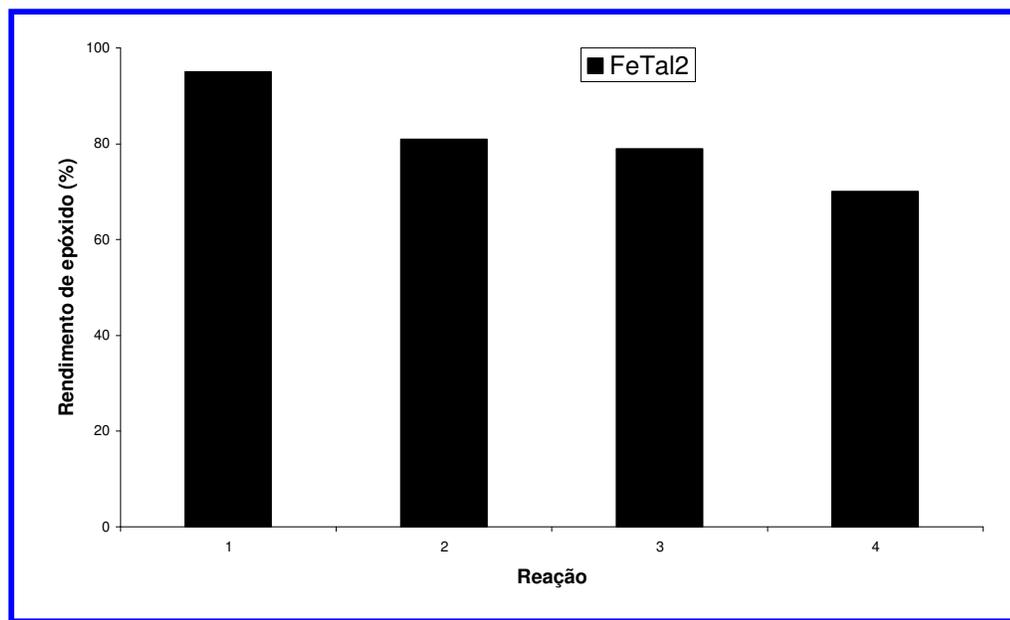


Figura 65: Rendimento de epóxido gerado na oxidação do cicloocteno por PhIO em reações de reciclagem usando o catalisador **FeTal2**. (baseado em PhIO após 24 h, catalisador:oxidante=1:300).

IV.10b. *Oxidação do Cicloexano*

A capacidade das Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl ancoradas em suportes aminofuncionalizados de catalisar a oxidação de alcanos, substratos com reatividade comprovadamente menor que as olefinas, foi investigada para o cicloexano, escolhido por ser um substrato bastante inerte e amplamente utilizado, possibilitando a comparação com outros sistemas além de permitir a avaliação da seletividade do catalisador, uma vez que podem ser obtidos cicloexanol e cicloexanona como produtos desta reação catalisada por metaloporfirinas (Figura 66).

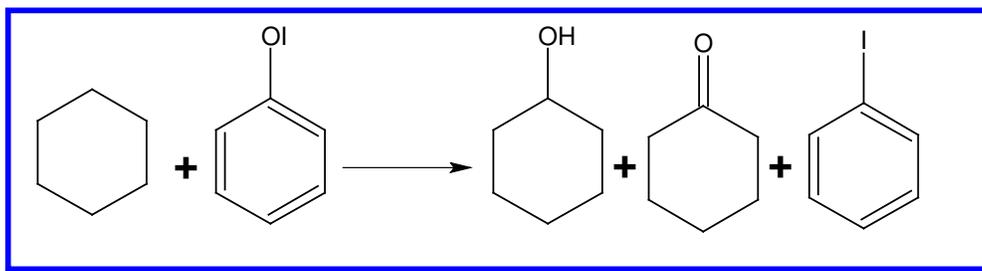


Figura 66: Produtos de oxidação geralmente obtidos nas reações de oxidação do cicloexano por PhIO catalisada por metaloporfirinas.

Conforme mostrado na Tabela 6, os catalisadores suportados 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13 e 14 levaram a bons rendimentos de produtos quando comparados aos mesmos em solução e com outros sistemas heterogêneos similares descritos na literatura [Mansuy (1996), Nakagaki (2002), Doro (1999, 2000)], com alta seletividade para o álcool. Os catalisadores mais eficientes foram **FeAPS**, **FeMont1**, **FeTal1**, e **MnMont1** (na presença do co-catalisador imidazol).

Devido ao fato do cicloexano ser pouco reativo, a utilização de um co-catalisador foi fundamental para a melhora da atividade catalítica das MnP em solução, como mostra a Tabela 6, levando a rendimentos relativamente altos de produtos (de 10% para 60%) e mantendo a seletividade para a formação de cicloexanol. No caso dos catalisadores sólidos o aumento não foi muito significativo (de 35% para 40%, no caso da **MnMont1** e 18% para 30%, no caso da **MnDAHS**, Tabela 6) provavelmente devido à presença de Mn(II) nestes sistemas como discutido anteriormente.

Tabela 6: Rendimentos de oxidação do cicloexano pelo PhIO catalisada por metaloporfirinas

N ^o da Reaçã o	SUPORTE S	RENDIMENTOS (%)*					
		CICLOEXANOL			CICLOEXANONA		
		A	B	C	A	B	C
1	FeP	93	-	65	-	-	-
2	MnP	10	-	60	-	-	-
3	FeMont1	29	45	-	1	2	-
4	MnMont1	10	35	40	1	3	2
5	FeMont2	0	3	-	0	0	-
6	MnMont2	5	0	6	0	0	0
7	FeAPS	15	38	-	0	0	-
8	FeDAHS	8	20	-	0	3	-
9	MnDAHS	5	18	30	1	-	2
10	FePS	5	15	-	0	0	-
11	FeTal1	25	40	-	0	0	-
12	FeSil1	10	25	-	0	0	-
13	FeTal2	10	30	-	0	0	-
14	FeSil2	17	30	-	0	0	-
15	FeTal3	0	3	-	0	0	-
16	FeSil3	3	0	-	4	0	-

(A) catalisador antes da acetilação; (B) catalisador após reação de acetilação; (C) reação na presença de imidazol; *rendimentos após 24 h. [MeP]:[PhIO]:[Substrato]=1:100:2000; [MeP]=10⁻⁷ mol em DCE

A seletividade para cicloexanol nestes sistemas é devido ao efeito dos substituintes aceptores de elétrons da metaloporfirina na ativação da espécie catalítica, a qual favorece o ataque do substrato inerte, e a proteção estérica oferecida tanto por esses grupos quanto pelo ambiente criado pelo suporte contra a auto-oxidação.

Quando se compara os rendimentos com suportes de diferentes tamanhos de “braços”, conclui-se que “braços” com apenas 4 átomos como **Tal1**, **Mont1** e **APS** levaram aos maiores rendimentos de cicloexanol. Os catalisadores **Tal3** e **Sil3**, com os maiores tamanhos de “braços”, foram os menos eficientes, pelos motivos já discutidos anteriormente.

Os **Talx** levaram a melhores rendimentos que os **Silx**, como no caso da epoxidação do cicloocteno.

Uma grande diferença foi observada entre as atividades catalíticas com os suportes **Mont1** e **Mont2**. A ineficiência dos catalisadores imobilizados na **Mont2** pode ser explicada pelo maior tamanho do “braço” neste material e pela possibilidade destes estarem dentro do espaço interlamelar, impedindo assim o acesso dos reagentes. Estes efeitos foram mais evidenciados com este substrato por ser mais inerte, embora também para o cicloocteno tenham sido observados menores rendimentos de oxidação com estes suportes.

IV.10c. *Oxidação do Estireno*

Este substrato foi escolhido por ser muito utilizado em sistemas metaloporfirínicos [**Gonsalves (2002)**, **Tagliatesta (2002)**, **Kurek (2002)**, **Ford (1991)**] e também em outros sistemas, como catalisador de Jacobsen [**Gohdes (2002)** e **Zsigmond (2001)**], possibilitando comparações. Além disso, o estireno é

um alceno terminal e permite, futuramente, estudar a oxidação enantiosseletiva com estes catalisadores suportados. A fácil rotação da ligação carbono-carbono no intermediário formado é a grande dificuldade na epoxidação enantiosseletiva deste alceno terminal.

Os produtos encontrados na oxidação do estireno por PhIO ou H_2O_2 catalisado por metaloporfirinas são estireno óxido, benzaldeído e fenilacetaldeído, conforme Figura 67 [Gonsalves (2002), Fontecave (1984), Groves (1983)].

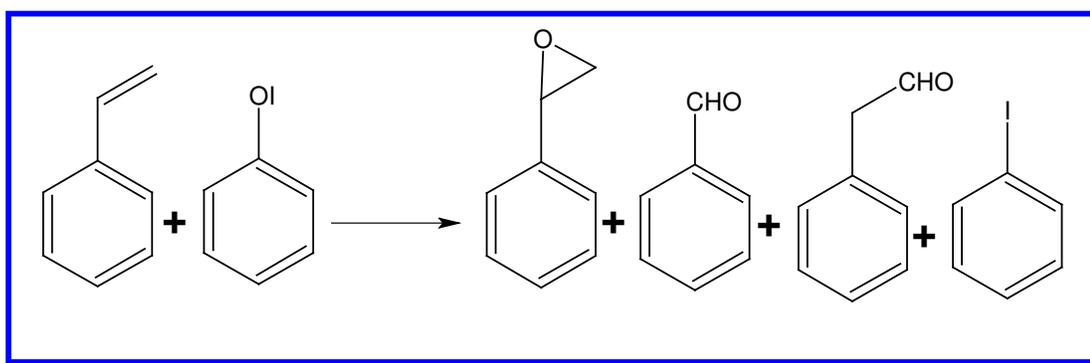


Figura 67: Produtos de oxidação geralmente obtidos nas reações de oxidação do estireno por PhIO catalisada por metaloporfirinas.

A formação do epóxido ocorre pelo mecanismo clássico envolvendo o intermediário ferro-oxo radical porfirina π -cátion como espécie catalítica, discutido no item 1.3a. Tem sido discutido que a formação do benzaldeído é atribuída a uma rota diferente daquela da formação do estireno óxido e fenilacetaldeído [Groves (1983) e (1990), Mansuy (1984), Lindsay Smith (1995)]. O benzaldeído surge de uma lenta oxidação aeróbica a qual requer a presença tanto da MeP quanto do oxidante. Esse mecanismo tem sido atribuído então a uma autooxidação, possivelmente com o envolvimento do intermediário reativo radical cátion com o oxigênio molecular (neste caso do ar), que inicia um processo em cadeia de radical livre (Figura 68). Assim, há

uma competição entre a autooxidação, com a formação de benzaldeído, e a formação do epóxido.

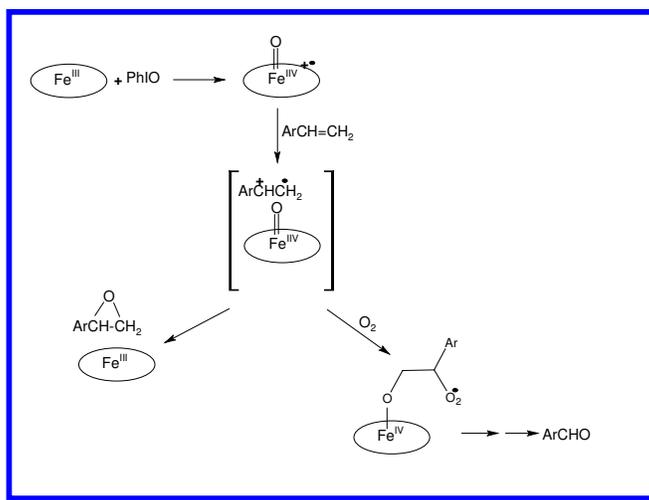


Figura 68: Rota possível da autooxidação com a formação do benzaldeído em paralelo com a epoxidação, na oxidação pelo sistema FeP/PhIO [Gilmartin (1995)].

O fenilacetaldéido pode ser formado através do rearranjo do intermediário (etapa b, Figura 69), que compete com a formação do epóxido (etapa a, Figura 69) [Groves (1983)].

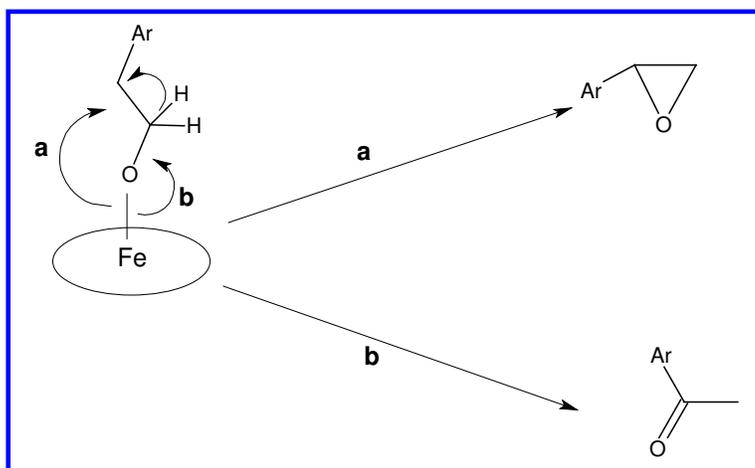


Figura 69 : Mecanismo para a formação do fenilacetaldéido [Groves (1983)].

Os resultados da oxidação do estireno pelo PhIO catalisada pela Fe(TFPP)Cl e Mn(TFPP)Cl imobilizada nos vários suportes estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Rendimentos de oxidação do estireno pelo PhIO catalisada por metaloporfirinas, sob argônio.

N° da reação	Catalisador	Rendimento (%)**		
		Epóxido	Benzaldeído	Fenilacetaldéido
1	FeP	80	18	5
2	MnP*	62	25	10
3	FeMont1	52	25	3
4	FeMont2	20	30	5
5	MnMont1*	37	13	<5
6	MnMont2*	25	10	8
7	FeDAHS	80	5	0
8	MnDAHS*	55	10	0
9	FeTal1	72/80 ^a	0/20 ^a	0/8 ^a
10	FeTal2	85/100 ^a	0/18 ^a	0/4 ^a
11	FeTal3	16/18 ^a	70/90 ^a	0/0 ^a
12	FeSil1	45	28	0
13	FeSil2	50	40	0
14	FeSil3	25	40	0
15	FeAPS	73	22	7
16	FePS	25	<5	<5

*Reações com Mn:Im (1:30);**reação com os catalisadores sólidos após acetilação; rendimentos após 24 h; [MeP]:[PhIO]:[Substrato]=1:100:2000;[MeP]=10⁻⁷mol em DCE; ^a Reação na presença de ar.

Como no caso da epoxidação do cicloocteno, as FeP foram melhores catalisadores que as MnP correspondentes, levando a maiores rendimentos de epóxido, como na reação 1 (80%) e reação 2 (62%), respectivamente para FeP e MnP. Mesmo usando um co-catalisador a atividade catalítica das MnP não foi maior

que aquelas das FeP, pelas mesmas razões discutidas para a epoxidação do cicloocteno.

O catalisador **MnDAHS** foi um catalisador bastante eficiente quando comparado a outros sistemas envolvendo MnP [**Mansuy (1996), Doro (1999, 2000)**], levando a um rendimento de epóxido de 55% (reação 6) semelhante aquele obtido para a MnP em solução (62%, reação 2). No entanto, o sistema ancorado foi muito mais seletivo, com a relação epóxido/benzaldeído (5,5) maior do que aquela obtida em solução (2,5) e maior ainda que aquela obtida com os outros catalisadores, como FeSilx (~1, reações 12, 13 e 14, Tabela 7) e **FeDAHS** (~3).

O catalisador imobilizado nos filossilicatos **Talx** levaram a ótimos resultados catalíticos (72% para **FeTal1** e 85% para **FeTal2**, Tabela 7) sendo seletivos para epóxido. Esses resultados mostram que as superfícies hidrofóbicas destes catalisadores ajudam na aproximação do substrato ou na expulsão rápida do produto (neste caso o epóxido). Sendo uma oxidação rápida (expulsão rápida do epóxido da superfície do catalisador), diminui o risco de reações paralelas como a dimerização do epóxido, para formar fenilacetaldéido, e/ou ainda a formação de benzaldeído a partir de oxigênio residual.

Para os catalisadores imobilizados nos suportes lamelares a relação epóxido/benzaldeído foi muito baixa, como em montmorilonita: **FeMont1**, **FeMont2**, **MnMont1** e **MnMont2** (reações 3, 4, 5 e 6, Tabela 7) 2, ~0,7, 2,8 e 2,5, respectivamente; e no caso dos Silx: **FeSil1**, **FeSil2** e **FeSil3** (reações 12, 13 e 14, Tabela 7), a relação foi de ~1. Estes resultados se devem provavelmente a maior quantidade de oxigênio residual nestes sistemas, uma vez que é mais difícil eliminá-lo de entre as lamelas, favorecendo o mecanismo radicalar de formação do benzaldeído.

Em algumas reações houve a formação de pequena quantidade de fenilacetaldéido (<10%), a qual é comum em sistemas envolvendo metaloporfirinas. Este produto pode ser formado via rearranjo do intermediário (íon oxo-carbônio) em que a migração do átomo de hidrogênio compete, em uma pequena extensão, com o fechamento do anel para a formação do epóxido (Figura 69). Neste mecanismo o equilíbrio envolvendo a ligação da olefina à ferroporfirina oxidada é sensível a efeitos estéricos [Collman (1985)]. Desde que neste trabalho a metaloporfirina é imobilizada nos suportes, o efeito estérico destes também influenciarão no mecanismo de transferência de oxigênio para a olefina. O impedimento estérico criado pelo suporte desfavorece o rearranjo que leva à formação do fenilacetaldéido, explicando os baixos rendimentos deste produto nestes sistemas (Tabela 7).

IV-11. Estudos da Atividade Catalítica dos Catalisadores Suportados na Oxidação de hidrocarbonetos por H₂O₂

O peróxido de hidrogênio como oxidante apresenta diversas vantagens, como já descrito na introdução, sendo que a principal é o fato de ser um oxidante “limpo”. Uma outra vantagem prática é a disponibilidade em relação ao iodosilbenzeno, o qual necessita ser sintetizado e ter sua pureza determinada iodometricamente, o que demanda tempo. Entretanto, a atividade catalítica é limitada devido a tendência do H₂O₂ se decompor em H₂O e O₂, catalisada pela metaloporfirina, similarmente ao que ocorre na presença da enzima catalase. Com peróxido de hidrogênio, o uso de metaloporfirinas suportadas tem levado a um problema adicional devido à possível desmutação do peróxido pelo suporte inorgânico. Isso poderia explicar o pequeno número de sistemas catalíticos reportados envolvendo metaloporfirinas suportadas e

peróxido de hidrogênio como oxidante [Nakagaki (2002), Assis (2001), Lindsay Smith (2001), Nakagaki (2003)].

Com o objetivo de se desenvolver sistemas visando aplicações práticas futuras, decidiu-se investigar a utilização deste oxidante na oxidação dos mesmos substratos investigados utilizando PhIO.

Mesmo com as limitações citadas acima, os rendimentos das oxidações dos substratos cicloocteno, cicloexano e estireno pelo H_2O_2 , catalisada pelos sistemas ancorados (Tabela 8 a 10), são comparáveis aos reportados na literatura [Mansuy (1996), Doro (2000), Tagliatesta (2002)] e vários ainda mostraram ser mais eficientes.

Para a oxidação do cicloocteno, os catalisadores mais eficientes foram os **FeTal2** (45% de epóxido), **FeAPS** (38% de epóxido), **FeMont1** (45% de epóxido) e **MnMont1** (38%) (Tabela 8). Com melhores resultados que aqueles com a metaloporfirina em meio homogêneo, superando, portanto, as dificuldades discutidas acima inerentes à catálise heterogênea. O aumento da atividade catalítica quando a ferroporfirina está imobilizada nestes suportes é provavelmente atribuída à acidez do suportes, que favorece a protonação do oxigênio e a clivagem heterolítica da ligação O-O do peróxido, levando à formação da espécie ativa radical oxo-ferril porfirina π -cátion.

A adição do co-catalisador e acetilação são essenciais para favorecer a formação dos produtos de oxidação nos sistemas envolvendo MnP, levando a rendimentos relativamente altos, como no caso da MnP em solução (de 10% para 65% de epóxido com a adição de Im) e **MnDAHS** (de 5% para 30% após acetilação e na presença de Im). Imidazol age de duas formas: favorecendo a formação da espécie catalítica $Mn^V(O)P$, e como catalisador básico na cisão heterolítica da ligação O-O do peróxido, com a formação da espécie catalítica (Figura 15).

Tabela 8: Rendimentos de oxidação do cicloocteno pelo H₂O₂ catalisada por metaloporfirinas

N° da Reação	Catalisador	RENDIMENTO DE EPÓXIDO (%)*	
		S/ PROTEÇÃO	C/ PROTEÇÃO
1	FeP (solução)	25	-
2	FeP (solução Im 1:30)	10	-
3	FeMont1	29	45
4	FeMont2	15	20
5	FeDAHS	8	20
6	FeTal1	20	32
7	FeTal2	27	45
8	FeTal3	15	23
9	FeSil1	0	0
10	FeSil2	0	0
11	FeSil3	0	0
12	FeAPS	15	38
13	FePS	5	15
14	MnP (solução)	10	-
15	MnP (solução Im 1:30)	65	-
16	MnMont1**	10	40
17	MnMont2**	5	6
18	MnDAHS**	5	30

*Rendimentos após 24 h. [MeP]:[H₂O₂]:[Substrato]=1:100:2000;[MeP]=10⁻⁷mol em DCE; **reação com [MnP]:[Im]=1:30

Os catalisadores suportados foram capazes também de promover a oxidação do cicloexano, como mostra a Tabela 9 (exceto **FeSilx**) embora menos eficientemente se comparados a outros sistemas da literatura [**Doro (2000)**, **Mansuy (1996)**] e com os resultados com PhIO. Devido à inércia deste substrato, predominam as limitações inerentes aos sistemas suportados, discutidas anteriormente.

Tabela 9: Rendimentos de oxidação do cicloexano pelo H₂O₂ catalisada por metaloporfirinas

Catalisador	RENDIMENTO DE OL (%)*	
	S/ PROTEÇÃO	C/ PROTEÇÃO
FeP (solução)	5	-
FeP (solução Im 1:30)	8	-
FeMont1	12	16
FeMont2	5	5
FeDAHS	10	13
FeTal1	2	7
FeTal2	10	15
FeTal3	5	10
FeSil1	0	0
FeSil2	0	0
FeSil3	0	0
FeAPS	0	<5
FePS	<5	5
MnP (solução)	0	-
MnP (solução Im 1:30)	25	-
MnMont1**	0	<5
MnMont2**	0	0
MnDAHS**	5	8

*Rendimentos após 24 h. [MeP]:[H₂O₂]:[Substrato]=1:100:2000;[MeP]=10⁻⁷mol em DCE; **reação com [MnP]:[Im]=1:30

Como nas reações utilizando PhIO, na oxidação do estireno pelo H₂O₂ os melhores catalisadores foram os **FeTal2**, **FeMont1**, **FeDAHS** e **MnMont1**. Não se observou a formação de fenilacetaldeído em nenhum dos sistemas. Tanto os rendimentos como a seletividade epóxido:benzaldeído na oxidação do estireno

foram muito maiores para a maioria dos catalisadores sólidos quando comparados à metaloporfirina em solução. O benzaldeído é formado através do mecanismo radicalar, favorecido pela clivagem homolítica da ligação O-O do peróxido de hidrogênio [Nam (2000)], como discutido anteriormente e mostrado na Figura 10. A clivagem homolítica parece predominar em sistema homogêneo, mas não em heterogêneo, provavelmente devido à acidez dos suportes, que favorece a clivagem heterolítica da ligação peroxo, como discutido anteriormente.

Como observado nas Tabelas 8, 9 e 10, os catalisadores **FeSilx** não foram capazes de catalisar a oxidação destes substratos pelo peróxido de hidrogênio. Isso é devido provavelmente ao fato de que estes suportes atuam mais eficientemente na desmutação do H_2O_2 . Isto ficou evidenciado pela ausência de oxidante na solução após as reações com os sistemas **FeSilx**, confirmado através da titulação dos sobrenadantes das reações com $Na_2C_2O_4$ [Skoog (1996)].

Tabela 10: Rendimentos de oxidação do estireno pelo H₂O₂ catalisada por metaloporfirinas

Catalisador	Rendimento (%)*			
	Epóxido		Benzaldeído	
	s/ Proteção	c/ Proteção	s/ Proteção	c/ Proteção
FeP	6	-	15	-
MnP**	25	-	10	-
FeMont1	35	42	20	25
FeMont2	15	20	20	27
MnMont1**	20	25	10	13
MnMont2**	5	8	0	<5
FeDAHS	30	37	5	8
MnDAHS**	8	12	0	<5
FeTal1	-	25	-	10
FeTal2	-	38	-	17
FeTal3	-	17	-	3
FeSil1	-	0	-	0
FeSil2	-	0	-	0
FeSil3	-	0	-	0
FeAPS	18	25	<5	8
FePS	8	14	<5	5

*Rendimentos após 24 h. [MeP]:[H₂O₂]:[Substrato]=1:100:2000;[MeP]=10⁻⁷mol em DCE; **reação com [MnP]:[Im]=1:30

CONSIDERAÇÕES FINAIS

V – CONSIDERAÇÃO FINAIS

Apesar da metaloporfirinas serem compostos caros, estes catalisadores são de grande interesse para as indústrias de química fina, farmacêuticas e para o estudo de modelos biomiméticos, pois através de algumas modificações em suas estruturas é possível modificar suas propriedades e reatividade. Assim, é essencial desenvolver sistemas catalíticos estáveis envolvendo metaloporfirinas, que possam ser reciclados. Neste sentido este trabalho envolveu a imobilização da metaloporfirina Me(TFPP)Cl ($\text{Me}=\text{Fe}$ e Mn) covalentemente à suportes aminofuncionalizados, com o objetivo principal de obter catalisadores que pudessem ser recuperados e reutilizados, viabilizando seu uso em procedimentos sintéticos na química fina. Os sistemas catalíticos assim preparados se mostraram eficientes para a epoxidação seletiva do cicloocteno e estireno, e hidroxilação do cicloexano, utilizando como oxidantes o PhIO e H_2O_2 .

Os catalisadores sólidos se mostraram estáveis levando, de maneira geral, a altos rendimentos de produtos oxidados e “turnovers” e podendo ser facilmente separados do meio reacional e reutilizados.

O comprimento da cadeia orgânica que liga a metaloporfirina ao suporte é um parâmetro importante a ser considerado na preparação dessa classe de catalisadores. Cadeias de 4 e 7 átomos são as mais convenientes, por não serem pequenas o suficientes para manter a metaloporfirina próxima ao suporte polar e nem tão longas para favorecerem a bis-coordenação axial dos grupos amino livres do suporte ao metal central, responsável pelo bloqueio do sítio catalítico. A proteção do excesso de grupos NH_2 livres, através de uma reação de acetilação, foi essencial para prevenir tal coordenação, resultando em maiores rendimentos dos produtos oxidados. Polímeros orgânicos flexíveis, como o poliestireno, também favorecem a

bis-coordenação axial não sendo, portanto, muito adequados como suportes para catalisadores metaloporfirínicos.

Para a oxidação dos substratos estudados a aminofuncionalização apenas na superfície do suporte resultou em catalisadores mais adequados quando comparados àqueles em que a aminofuncionalização ocorreu entre as lamelas, pois os primeiros mantêm o catalisador mais disponível para a interação com os reagentes do que os últimos. Superfícies mais hidrofóbicas, como a dos Talx, favorecem a interação com os substratos apolares.

Embora os rendimentos dos produtos de oxidação utilizando o H_2O_2 tenham sido geralmente menores do que aqueles com PhIO, alguns sistemas foram mais eficientes comparados com a metaloporfirina em solução, tanto do ponto de vista de rendimentos como de seletividade. Estes resultados são bastante interessantes considerando que H_2O_2 é um oxidante limpo e relativamente barato, e mostram o potencial destes sistemas para a aplicação na oxidação de fármacos e poluentes e também como promissores materiais dentro da química fina.

Conclui-se que suportes inorgânicos aminofuncionalizados na superfície, com “braços” de 4 a 7 átomos, são excelentes para a imobilização de catalisadores metaloporfirínicos. Eles resultam, após acetilação dos grupos NH_2 não ligados, em sistemas estáveis que levam a altas atividades catalíticas e podem ser facilmente separados dos produtos da reação e reutilizados. Na busca de oxidantes baratos, limpos e comercialmente disponíveis, o peróxido de hidrogênio é um excelente candidato, pois mostrou ser muito promissor na área de catálise heterogênea com metaloporfirinas.

O controle dos parâmetros avaliados neste trabalho permite obter sistemas catalíticos com potencial de aplicação, uma vez que minimiza o alto custo dos catalisadores metaloporfirínicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 📖 **Airoldi (1999)**: M.G. Fonseca, C.R. Silva, C. Airoldi, *Langmuir*, **15** (1999) 5048.
- 📖 **Airoldi (2001)**: M.G. Fonseca, C. Airoldi, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 277.
- 📖 **Airoldi (2003)**: M.G. Fonseca, C. Airoldi, *Quim. Nova*, **26** (2003) 699
- 📖 **Arasasingham (1991)**: R.D. Arasasingham, G.X. He, G. Zhang, T.C. Bruice, *J. Am Chem. Soc.*, **113** (1991) 9828.
- 📖 **Arndtsen (1995)**: B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley, T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 154.
- 📖 **Assis (1998)**: M.D. Assis, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1998) 2221.
- 📖 **Assis (2001)**: M.D. Assis, M.A. Schiavon, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **174** (2001) 213
- 📖 **Ball (1995)**: S.E. Ball, J.A. Scatina, S.F. Sisenwine, G.L. Fisher, *Drug and Chem. Toxicol.* **1** (1995) 18
- 📖 **Battioni (1992)**: P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1051
- 📖 **Bedioui (1995)**: F. Bedioui *Coord. Chem. Rev.* **144** 39 (1995)
- 📖 **Boucher (1972)**: L.J. Boucher *Coord. Chem. Rev.* **7** 289 (1972)
- 📖 **Bouchler (1978)**: J. W. Bouchler, *The porphyrins*, New York, Academic Press (1978).
- 📖 **Bruice (1988)**: P.N. Balasubramanian, E.S. Schmidt, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1988) 7865
- 📖 **Bruice (1993)**: R.D. Arasasingham, G.X. He, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7985
- 📖 **Carrado (1990)**: K. A. Carrado, R. E. Winans, *Chem. Materials*, **2** (1990) 328
- 📖 **Castelino (1988)**: A.J. Castellino, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1313
- 📖 **Chapman (2000)**: S.K. Chapman, C.S. Miles, T.W.B. Ost, M.A. Noble, A.W. Munro, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1543** (2000) 383
- 📖 **Collman (1993)**: J.P. Collman, V.J. Lee, X. Zhang, J.A. Ibers, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5356.
- 📖 **Collman (1985)**: J.P. Collman, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2000
- 📖 **Cooke (1992)**: P.R. Cooke, J.R. Lindsay Smith, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 2737.

- 📖 **Cooke (1992)**: P.R.Cooke, J.R.L.Smith, *Tetraed. Lett.* **33** (1992) 2737
- 📖 **Cooke (1994)**: P.R. Cooke, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* (1994) 1913
- 📖 **Cooke (1995)**: P.R.Cooke, C.Gilmartin, G.W.Gray, J.R.L.Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1995) 1573
- 📖 **Didierjean (2000)**: L. Didierjean, A. Hehn, D. Werck-Reichhart, *Trends in Plants Sci.* **5** (2000) 116.
- 📖 **Dolphin (1978)**: D.Dolphin, *The Porphyrins, Physical Chemistry, Part A*, vol III, (1978), Academic Press, New York.
- 📖 **Dolphin (1994)**: D. Dolphin, T. Wijesekera, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, R.A. Sheldon Ed., Marcel Dekker, New York, ch 07 (1994)
- 📖 **Doro (1999)**: F.G. Doro Manganês Porfirinas de Segunda e Terceira Geração Suportadas na Aminopropilsilica: Estudo da Atividade Catalítica na Oxidação de Hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de São Paulo (USP) Ribeirão Preto, (1999)
- 📖 **Doro (2000)**: F.G.Doro, J.R.L.Smith, A.G. Ferreira, M.D.Assis, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **164** (2000) 97
- 📖 **Evans (2000)**: S. Evans, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin trans 2* (2000) 1541.
- 📖 **Everse (1991)**: J. Everse, K. Everse, M.B. Grisham, CRS Press, Boca Raton, vol 1-2 (1991).
- 📖 **Feher (1970)**: G. Feher, *Electronic Paramagnetic Resonance with Application to Selected Problems in Biology*, Gordon and Breach Science Publishers, Inc, New York (1970)
- 📖 **Fontecave (1984)**: D. Mansuy, J. Leclaire, M. Fontecave, P. Dansette, *Tetraedron* **40** (1984) 2847.
- 📖 **Ford (1991)**: H. Turk, W.T. Ford, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 1253
- 📖 **Gilmartin (1995)**: C.Gilmartin, J.R.L.Smith . *J. Chem. Soc. Perkin Trans* (1995) 243
- 📖 **Gohdes (2002)**: D. Disalvo, D.B. Dellinger, J.W. Gohdes, *React. Funct. Polym.* **53** (2002) 103
- 📖 **Gomes (1986)**: C.F. Gomes, *Argilas: O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986).
- 📖 **Gonsalves (1991)**: A.M. Rocha Gonsalves, R.A.W. Johnstone, M.M. Pereira, J. Shaw, A.F.J.N. Sobral, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 1335.

- 📖 **Gonçalves (1994):** A.M. Rocha Gonçalves, M.M. Pereira, A.C. Serra, R.A.W. Konhstone, M.L.P.G. Nunes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1994) 2053.
- 📖 **Gonçalves (2002):** A.M. Rocha Gonçalves, A.C. Serra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (2002) 715.
- 📖 **Groves (1979):** J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1032.
- 📖 **Groves (1980):** J.T. Groves, W.J. Kruper, T.E. Nemo, R.S. Meyers, *J. Mol. Catal.* **7** (1980) 169.
- 📖 **Groves (1983):** J.T. Groves, R.S. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5971.
- 📖 **Groves (1984):** J.T. Groves, D.V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2177.
- 📖 **Groves (1986):** T.J. McMurry, J.T. Groves, *Cytochromes P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Ortiz de Montellano Ed, Plenum Press, New York (1986)
- 📖 **Groves (1990):** C.C.Y. Wang, D.M. Ho, J.T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1990) 1294
- 📖 **Groves (1997):** J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 6269.
- 📖 **Hill (1980):** C. L. Hill, B.C. Shardt, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6374.
- 📖 **Hill (1983):** B.C. Schadt, C.L. Hill, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1563.
- 📖 **Hirobe (1996):** M. Hirobe, T. Higuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **113** (1996) 403.
- 📖 **Kadish (1990):** K.M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B.C. Han, M.M. Franzen *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8364
- 📖 **Kadish (2000):** K.M. Kadish, *The porphyrin Handbook* K.M. Kadish, K.M. Smith and R. Guilard ed. (2000)
- 📖 **Kunai (1986):** A. Kunai, S. Hata, S. Ito, K. sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6012.
- 📖 **Kurek (2002):** S.S. Kurek, P. Michorczyk, A.M. Balisz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **38822** (2002) 1.
- 📖 **Labat (1990):** G. Labat, B. Meunier, *C.R. Acad. Sci*, **311** (1990) 625.
- 📖 **Labat (1991):** G. Labat, P. Hoffman, J.L. Seris, B. Meunier, *Chem. Abstr.* **115** (1991) 114269t
- 📖 **Lewis (2002):** D.F.V. Lewis, *J. Inorg. Biochem.* **91** (2002) 502

- 📖 **Lindsay Smith (1982):** J.R. Lindsay Smith, P.R. Sleath. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1982) 1009.
- 📖 **Lindsay Smith (1994):** J.R. Lindsay-Smith in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation* – R.A. Sheldon Ed. Marcel Dekker, New York, 1994 ch 11.
- 📖 **Lindsay Smith (1995):** P.R.Cooke, C.Gilmartin, G.W.Gray, J.R.L.Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1995) 1573
- 📖 **Lindsay Smith (2000):** S. Evans, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* (2000) 1541
- 📖 **Lindsay Smith (2001):** S.Evans, J.R.L.Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (2001) 174
- 📖 **Lippard (1994):** S.J. Lippard, J.M. Berg., *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Book, (1994)
- 📖 **Lucas (1963):** H.J. Lucas, E.R. Kenedy, M.W. Forno, **Org. Synthesis**, **3** (1963) 483
- 📖 **Lyons (1990):** P.E. Ellys, J.E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **105** (1990) 181.
- 📖 **Mansuy (1984):** D. Mansuy, J.P. Battioni, *J. Chem. Soc. Commun.* (1984) 1161
- 📖 **Mansuy (1986):** P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 341.
- 📖 **Mansuy (1988):** P. Battioni, J.P. Renaud, J.F. Bartoli, M. reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1986) 8462.
- 📖 **Mansuy (1993):** M.N. Carrier, P. Battioni, D. Mansuy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **130** (1993) 405.
- 📖 **Mansuy (1994):** D. Mansuy, P. Battioni, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, R.A. Sheldon ed, Marcel Dekker Inc. New York, chap. 4 (1994)
- 📖 **Mansuy (1996):** M.A.Martinez, P.Battioni, W. Kleemiss, J.F.Bartoli, D.Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **113** (1996) 343
- 📖 **McMurry (1997):** J. McMurry, *Química Orgânica*, 4ª Edição, Ed LTC S.A., Rio de Janeiro (1997).
- 📖 **Meunier (1988):** B.Meunier, M.E.Carvalho, O.Bortolini, M.Momenteuau, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 161
- 📖 **Meunier (1984):** B. Meunier, E. Guilmet, M-E de Carvalho, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6668.
- 📖 **Meunier (1992):** B. Meunier, *Chem. Rev* **125** (1993) 129

- 📖 **Meunier (1997)**: R. Song, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 637.
- 📖 **Meunier (1999)**: B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel in “ The Porphyrin Handbook” Vol 4 , Academic Press, San Diego, (1999).
- 📖 **Meunier (2000)** B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel, J. Bernadou, The Porphyrin Handbook, K.M. Kadish, K.M. Smith and R. Guilard ed. Chap. 4(2000) 119.
- 📖 **Momenteuau (1988)**: B. Meunier, M.E. De Carvalho, O. Bortolini, M. Momenteuau, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 161.
- 📖 **Morita (1980)**: T. Morita, “Assumpção em Manual de Soluções, Reagentes e Solventes”, Edgard Blucher, 2ª Ed. (1980).
- 📖 **Nakagaki (2002)**: S. Nakagaki, A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, *J. Colloid Interf. Sci.* **254** (2002) 158.
- 📖 **Nakagaki (2003)**: F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Sack, P.G. Peralta-Zamora, C.M.M. Costa, *Appl. Catal. A: Gen.* **250** (2003) 1.
- 📖 **Nam (2000)**: W. Nam, M.H. Lim, W. Shin, *Angew. Chem. Int.* **20** (2000) 39.
- 📖 **Norton (1973)**: F.H. Norton, “Introdução “a Tecnologia Cerâmica”, 5ª Edição, Ed. Edgard Clucher Ltda, São Paulo (1973).
- 📖 **Ortiz de Montellano (1983)**: P.R. Ortiz de Montellano, B.L.K. Mangold, C. Wheeler, K. kunze, N.O. Reich, *J. Biol. Chem.* **258** (1983) 4208.
- 📖 **Ortiz de Montellano (1995)**: P.R.Ortiz de Montellano, in *Cytochrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2ª Edition, Plenum Press, New York (1995) ch1
- 📖 **Paeng (1988)**: K.J. Paeng, J.R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7915.
- 📖 **Pinavaia (1983)**: T.J. Pinavaia, *Science* **220** (1983) 365.
- 📖 **Perrin (1996)**: Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Perrin, D. R., *Purification of Laboratory Chemical*, 2ª ed., Pergamon Press, New York (1980)
- 📖 **Adler (1967)**: A.D. Adler, F.R. Longo, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 476.
- 📖 **Schhardt (1999)**: F.J. Luna, Ulf Schhardt, *Quimica Nova*, **22** (1999) 104.
- 📖 **Sharefkin (1963)**: J.G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.* **5** (1963) 658.
- 📖 **Sharefkin (1963)**: J.G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.* **5** (1963) 660.
- 📖 **Sheldon (1994)**: R.A. Sheldon in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation – R.A. Sheldon Ed. Marcel Dekker, New York, 1994, ch 1*
- 📖 **Sheldon (1998)**: R.A. Sheldon, M Wallau, I.W.C.E. Arends, U. Schushards, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 485.

- 📖 **Sheldon (2000)**: R.A. Sheldon em “Biominetic Oxidation Catalysis by Transitions Metal Complexes”, Ed Bernard Meunier, Imperial College Press, London (2000)
- 📖 **Silverstein (1991)**: R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrel, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed., Wiley, New York, (1991).
- 📖 **Skoog (1996)**: D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Orlando (1996) 370.
- 📖 **Souza (1975)**: P.S. Souza, Tecnologia das Argilas, Ed. USP/Edgard Bluecher Ltda, São Paulo, vol. 1 (1975).
- 📖 **Spencer (1952)**: W.F. Spencer, J.E. Giesecking, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 751.
- 📖 **Tagliatesta (2002)**: D. Monti, A. Pastori, G. Mancini, S. Borocci, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **179** (2002) 125.
- 📖 **Tagliatesta (2004)**: C. Crestini, A. Pastori, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **208** (2002) 125.
- 📖 **Tatsumi (1989)**: T.Tatsumi, M.Nakamura, H.Tominaga, *Catal Today* **6** (1989) 163
- 📖 **Traylor (1986)**: T.G. Traylor, Y. Iamamoto, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1896) 3529
- 📖 **Zsigmond (2001)**: A. Zsigmond, A. Horváth, F. Northeiz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **171** (2001) 95.