



**Universidade de São Paulo**

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Mangânês porfirinas em materiais nanoestruturados  
como catalisadores biomiméticos na oxidação de  
hidrocarbonetos”**

**Heide Regina Airoidi**

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  
2010**

## Ficha Catalográfica

Airoldi, Heide Regina

Manganês porfirinas em materiais nanoestruturados como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos. Ribeirão Preto, 2010.

96 p. : il. ; 30 cm

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

Orientador: Yamamoto, Yassuko.

1. Manganêsporfirinas.
2. Sílica hexagonal mesoporosa.
3. Catálise biomimética.
4. Oxidação.
5. Hidrocarbonetos.



**Universidade de São Paulo**

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Manganês porfirinas em materiais nanoestruturados  
como catalisadores biomiméticos na oxidação de  
hidrocarbonetos”**

**Heide Regina Airoidi**

**Orientadora: Profa. Dra. Yassuko Yamamoto**

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**

**2010**

*Em memória dos meus avós, Antônio e Dalva pelo carinho, preocupação e tantas alegrias que me proporcionaram. Saudade imensa...*

*“Cada um sabe a alegria e a dor  
que traz no coração”*

João Ubaldo Viera

## **Dedico**

*Aos meus pais, Vanderlei e Roseli, pela vida, amor incondicional e por se esforçarem sempre em dar o melhor para a minha formação e dos meus irmãos, abrindo mão de suas vontades e necessidades para fazer as nossas, não poderia ter pais melhores!*

*Aos meus irmãos, André e Carina pelas brincadeiras, conversas e discussões muitas vezes sem sentido, suas personalidades tão diferentes ajudaram a me tornar uma pessoa mais tolerante.*

*Ao meu namorado, Marcelo (tchubiduba), uma pessoa especial e importante demais na minha vida, pelo amor, por me apoiar e alegrar sempre meus dias. Obrigada, pela confiança, paciência e pelos momentos inesquecíveis!*

*Amo muito vocês!!*

## *Agradecimentos especiais*

*À toda minha família pelo incentivo, pela alegria e por terem compartilhado minhas preocupações e incertezas.*

*À Fátima, José Luiz, Cris e Mário pelos momentos divertidos que passamos juntos, por me apoiarem e estarem presentes sempre com palavras de conforto.*

*As minhas irmãs de coração: Carolzex, Daianex, Déiaum, Flaviex, Janex, Juzoca, Kellenzovsk, Lailoca, Lígiex, Marina, Nadiaum, e Paulevsk.*

*Pela amizade sincera, pela preocupação, por não precisar de razão para estar com vocês, por sempre estarem prontas pra ajudar, por sempre poder ser eu mesma. Muito obrigada por tantos momentos de gargalhadas nestes anos todos. Agradeço sempre por ter encontrado pessoas iluminadas, especiais e com corações gigantes como vocês. É difícil descrever o quanto vocês foram e sempre serão importantes para mim.*

*Ao Lucas, por alegrar o ambiente no laboratório com seu alto astral SEMPRE. Pela humildade e disposição em ajudar. Foi um privilégio trabalhar durante esses anos ao lado de uma pessoa inteligente, sincera e divertida como você! “Obrigadex” por tuuuudo!*

*“...o valor das coisas não esta no tempo que elas duram, mas na intensidade em que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis...”*

*Fernando Pessoa*

# AGRADECIMENTOS

A Deus, por não deixar faltar a motivação necessária para concluir este trabalho.

À Profa. Dra. Yassuko Yamamoto, pela paciência, confiança e oportunidade. Os incentivos e orientações recebidas foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal. A minha eterna gratidão, respeito e admiração.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP pela oportunidade e aos funcionários do Departamento pela atenção e auxílio.

Ao Prof. Serra por sempre estar disposto a ajudar.

Aos amigos do laboratório de Bioinorgânica: Chico, Dani, Fabrício, Lucas, Lu e Shrek pelas constantes conversas e risadas e, por sempre estarem dispostos a ajudar. VALEU DEMAIS!

Aos colegas do laboratório de Terras Raras: Ana, Eliane, Ju e PC, por sempre me ajudarem e pelas histórias divertidas.

Ao Anderson, Carla e Maria Sílvia, pela paciência e ensinamentos durante a minha iniciação científica. À Patrícia e ao Prof. Dr. Anderson pela ajuda nas análises com HPLC.

À Joyce pelas conversas, caronas e pelos conselhos.

À Mércia pelos momentos de descontração e por ajudar a solucionar dúvidas referentes ao CG e HPLC.

Aos alunos da Prof. Dra. Márcia: Inara, Jana, Miriam, Rafael e Xicó pelos momentos divertidos durante o período em que ficaram no laboratório.

Aos amigos do lab. de síntese orgânica: Aline, Edilene, Jader, Marcelo, Mirela, Thiago, Rodrigo e Shirley pelos almoços, alto astral, preocupação e por me fazer sentir parte do laboratório de vocês!

Ao Prof. Dr. Elia Tfouni pelas análises de infravermelho, ao Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets pelas análises de Reflectância Difusa e ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno do Dep. de Engenharia Química da UFSCar pela análise por BET.

Ao Lourivaldo pelas análises de TGA e Difração de raios-X e ao Rodrigo pelas análises de MEV.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

# RESUMO

Cloreto de 5,10,15,20,25-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de manganês (III) (MnP) foi imobilizado em sílica hexagonal mesoporosa (SHM). Os materiais foram preparados pela co-condensação entre tetraetilortossilicato e a metaloporfirina covalentemente ligada à 3-aminopropiltriétoxissilano, ao redor de dois tensoativos distintos, n-dodecilamina ( $C_{12}$ ) ou n-hexadecilamina ( $C_{16}$ ), com a finalidade de modular os tamanhos dos poros. Os materiais obtidos MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> foram caracterizados por IV, RD UV-Vis, DRX, BET e TGA. As análises de RD UV-Vis e DRX, confirmaram que a imobilização da MnP em SHM a partir dos tensoativos  $C_{12}$  e  $C_{16}$  foi realizada com sucesso. Pode-se observar pelo MEV que os catalisadores apresentam-se como nanopartículas esféricas de 50 a 100 nm que se aglomeram em esferas maiores de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$  aproximadamente, revelando estruturas organizadas. Nas análises por BET, a MnP-SHMC<sub>12</sub> em comparação com a MnP-SHMC<sub>16</sub>, apresentou valores de área superficial ( $A_S$ :  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), volume de poro ( $P_V$ :  $0,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e tamanho de poro ( $P_T$ : 7,7 nm) inferiores aos obtidos para a MnP-SHMC<sub>16</sub> ( $A_S$ :  $760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $P_V$ :  $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $P_T$ : 8,8 nm) como esperado. Os resultados mostram que estes materiais apresentam estrutura mesoporosa com grande área superficial.

A eficiência catalítica dos materiais foi avaliada na oxidação do (Z)-cicloocteno e cicloexano utilizando iodossilbenzeno e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante nos solventes dicloroetano, metanol e acetonitrila. Os melhores resultados obtidos na epoxidação (100%) foram em dicloroetano, com iodossilbenzeno como oxidante, enquanto que nas mesmas condições o rendimento de cicloexanol foi de 16%. Com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante os resultados foram em geral menores. As reutilizações dos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> na oxidação do (Z)-cicloocteno foram estudadas em 10 ciclos e apresentam alta estabilidade e eficiência catalítica, com número de *turnover* de 903 e 740 respectivamente.

**Palavras-chave:** manganêsporfirinas, sílica hexagonal mesoporosa, catálise biomimética, oxidação, hidrocarbonetos

# ABSTRACT

5,10,15,20,-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin manganese (III) chloride (MnP) was immobilized onto hexagonal mesoporous silica (HMS). The materials were prepared by co-condensation of tetraethylorthosilicate and metalloporphyrin covalently linked to 3-aminopropyltriethoxysilane, around two different surfactants, n-dodecylamine (C<sub>12</sub>) or n-hexadecylamine (C<sub>16</sub>), in order to adjust the pore size. The obtained materials MnP-HMS C<sub>12</sub> and MnP-HMS C<sub>16</sub> were characterized by IR, RD UV-Vis, XRD, BET, and TGA. RD UV-Vis and XRD analyses confirmed that the immobilization of MnP onto HMS from surfactants C<sub>12</sub> and C<sub>16</sub> was successful. The SEM micrographs revealed that the catalysts consist of spherical nanoparticles measuring 50-100 nm, which aggregate into larger, well organized spheres with sizes varying between 0.5 and 1.5  $\mu\text{m}$ . BET analysis showed that MnP-HMS C<sub>12</sub> has a surface area (S<sub>A</sub>) of 500  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , pore volume (P<sub>V</sub>) of 0.96  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , and pore size (P<sub>T</sub>) of 7.7 nm, which are lower than the values obtained for MnP-HMS C<sub>16</sub> (S<sub>A</sub>: 760  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ; P<sub>V</sub>: 1.6  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , and P<sub>T</sub>: 8.8 nm, respectively) as expected. The results demonstrate that these materials exhibit mesoporous structure with large surface area.

The catalytic efficiency of the materials was evaluated in the oxidation of (Z)-cyclooctene and cyclohexane by iodosylbenzene or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the solvents dichloroethane, methanol, or acetonitrile. The best epoxidation results (100%) were achieved in dichloroethane, using iodosylbenzene as oxidant, whereas under the same conditions the yield of cyclohexanol was 16%. When H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was utilized as oxidant, the results were generally lower. The reuse of the catalysts MnP-HMS C<sub>12</sub> and MnP-HMS C<sub>16</sub> in the oxidation of (Z)-cyclooctene was studied in 10 cycles, revealing that they are highly stable and catalytically efficient, with a turnover number of 903 and 740, respectively.

**Keywords:** manganese porphyrin, hexagonal mesoporous silica, biomimetic catalysis, oxidation, hydrocarbons

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Reações catalisadas pela enzima citocromo P450 [Visser e Nam (2010)].	3
<b>Figura 2</b> – Fe(III)protoporfirina IX (grupo prostético heme)	4
<b>Figura 3</b> – Ciclo catalítico proposto para o citocromo P450 [Visser e Nam (2010)].	6
<b>Figura 4</b> – Diferentes espécies reativas no processo de oxidação de hidrocarbonetos. [Rebello (2005)]	9
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de transferência de oxigênio para alcenos catalisada por MnP [Bruice <i>et. al.</i> (1989)]	13
<b>Figura 6</b> – Mecanismo de transferência de oxigênio para alcanos catalisada por MnPs [Bernadou (1998)]	14
<b>Figura 7</b> – Mistura de orbitais do metal e da porfirina para as Mn(III)P e Fe(III)P	16
<b>Figura 8</b> – Reação entre Mn(III)(TFPP) e APTES em DMF, formando o monômero precursor	30
<b>Figura 9</b> – Formação da micela	31
<b>Figura 10</b> – Formação dos catalisadores MnP-SHMC <sub>12</sub> e MnP-SHMC <sub>16</sub>	32
<b>Figura 11</b> - Análise da H <sub>2</sub> TPFFP por espectroscopia UV-Vis.	46
<b>Figura 12</b> - Análise das Mn(TPFFP)Cl por espectroscopia UV-Vis.	46
<b>Figura 13</b> – Monitoramento da reação entre MnP e APTES por espectroscopia na região do infravermelho.	48
<b>Figura 14</b> – Análise da MnP-SHMC <sub>12</sub> I por difração de raios-X	51
<b>Figura 15</b> – Análise da MnP-SHMC <sub>16</sub> I por difração de raios-X	51
<b>Figura 16</b> - Análise da Mn-SHMC <sub>12</sub> I e Mn-SHMC <sub>16</sub> I por Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis.	53
<b>Figura 17</b> – Análise da (a) SHMC <sub>12</sub> e (b) MnP-SHMC <sub>12</sub> I, por Microscopia Eletrônica de Varredura.	54
<b>Figura 18</b> – Análise da (a) SHMC <sub>16</sub> e (b) MnP-SHMC <sub>16</sub> I por Microscopia Eletrônica de Varredura.	55

<b>Figura 19</b> – Isotérmicas de adsorção-desorção de nitrogênio para a SHM C <sub>12</sub> e MnP-SHM C <sub>12</sub> II.....	57
<b>Figura 20</b> – Isotérmicas de adsorção-desorção de nitrogênio para a SHM C <sub>16</sub> e MnP-SHM C <sub>16</sub> II.....	57
<b>Figura 21</b> – Análise por termogravimetria (TGA) do material MnP-SHM C <sub>12</sub> II antes da lavagem no Soxhlet. ....	60
<b>Figura 22</b> – Análise por termogravimetria (TGA) do material MnP-SHM C <sub>12</sub> após lavagem no Soxhlet. ....	60
<b>Figura 23</b> – Produtos geralmente obtidos na oxidação do cicloexano.....	64
<b>Figura 24</b> – Estudo cinético da MnP-SHM C <sub>12</sub> em dicloroetano na oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante. ....	67
<b>Figura 25</b> – Estudo cinético da MnP-SHM C <sub>16</sub> em dicloroetano na oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante. ....	67

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Materiais sintetizados, suas respectivas extensões de imobilização e estudos realizados. ....	49
<b>Tabela 2</b> – Área superficial, volume de poro e tamanho de poro dos materiais SHM C <sub>12</sub> , MnP-SHMC <sub>12</sub> II, SHMC <sub>16</sub> e MnP-SHMC <sub>16</sub> II.....	58
<b>Tabela 3</b> - Epoxidação do (Z)-cicloocteno usando PhIO como oxidante. ....	62
<b>Tabela 4</b> - Epoxidação do (Z)-Cicloocteno usando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante.....	64
<b>Tabela 5</b> - Oxidação do cicloexano usando PhIO como oxidante.....	65
<b>Tabela 6</b> - Reciclagem dos catalisadores na reação de epoxidação do (Z)-cicloocteno. ....	68

# ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
APTES	Sílica modificada com 3-aminopropil
ArIO	Iodosilareno
BET	Equação formulada por S. Brunauer, P. Emmet e E. Teller para o cálculo da área superficial de um sólido
CCD	Cromatografia em camada delgada
Col	cicloexanol
Cona	cicloexanona
Cox	ciclooctenóxido
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DMF	N,N-dimetilformamida
$\epsilon$	Coefficiente de absorvidade molar
Fe(III)P	Ferro(III)porfirina
Fe(III)P-ArIO	Sistemas ferro porfirina e iodosilarenos
Fe(IV)OP	Ferro IV oxo porfirina
Fe(IV)OP <sup>•+</sup>	Complexo radical ferril porfirina $\pi$ cátion
Fe(V)OP	Ferro V oxo porfirina
H <sub>2</sub> P	Porfirina base livre
H <sub>2</sub> TFPP	5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina base livre
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
HRP	Peroxidase de raiz forte
Im	Imidazol
IV	Espectroscopia vibracional no infravermelho

MeOH	Metanol
MeP <sub>(s)</sub>	Metaloporfirina <sub>(s)</sub>
Mn[TFPP]H <sub>2</sub>	5,10,15,20-tetrapentafluorofenilporfirina manganês (III)
Mn(V)OP	Manganês V oxo porfirina
Mn(IV)OP	Manganês IV oxo
Mn(IV)OP <sup>•+</sup>	Manganês IV oxo porfirina radical
P450	Citocromo P450
PhIO	Iodosilbenzeno
PhI	Iodobenzeno
R <sup>•</sup>	Radical alquil
ROH	Substrato oxidado
Raio-X	Difração de raio-X
RD (UV-Vis)	Reflectância difusa na região do UV-Vis
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. ASPECTOS GERAIS .....	1
1.2. CITOCROMO P450 .....	2
1.3. METALOPORFIRINAS COMO MODELOS BIOMIMÉTICOS DO CITOCROMO P450	10
1.4. MECANISMO DE REAÇÃO CATALISADA POR MNPs .....	12
1.5. ESPECTROSCOPIA UV/VIS DE MANGANÊS PORFIRINAS .....	15
1.6. METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM MATRIZES SÓLIDAS .....	17
1.7. SÍLICAS MESOPOROSAS .....	19
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
3.1. MATERIAIS .....	25
3.1.1. REAGENTES E SOLVENTES .....	25
3.1.2. APARELHOS E DISPOSITIVOS .....	26
3.2. MÉTODOS .....	28
3.2.1. INSERÇÃO DE MANGANÊS NA PORFIRINA H <sub>2</sub> TPFFP .....	28
3.2.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES MNP-SHM C <sub>12</sub> E MNP-SHM C <sub>16</sub> .....	29
3.2.2.1. REAÇÃO DA MNP COM APTES PARA OBTENÇÃO DO MONÔMERO PRECURSOR .....	30
3.2.2.2. FORMAÇÃO DA MICELA .....	31
3.2.2.3. REAÇÃO DO MONÔMERO PRECURSOR, MICELA E TEOS NA FORMAÇÃO DOS MATERIAIS MNP-SHMC <sub>12</sub> E MNP-SHMC <sub>16</sub> .....	31
3.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	33
3.2.3.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	33
3.2.3.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS .....	33
3.2.3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	34
3.2.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	34
3.2.3.5. ANÁLISE POR BET .....	34
3.2.3.6. TERMOGRAVIMETRIA .....	35

3.2.3.7. DETERMINAÇÃO DA EXTENSÃO DE IMOBILIZAÇÃO DA Mn(TFPP) NOS SUPORTES SÓLIDOS.....	35
3.2.4. DETERMINAÇÃO DA PUREZA DO Iodosilbenzeno .....	35
3.2.5. PROCEDIMENTO PARA A OXIDAÇÃO DO (Z)-CICLOOCTENO E CICLOEXANO UTILIZANDO PHIO E H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EM DIFERENTES SOLVENTES. ....	37
3.2.6. DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO (Z)-CICLOOCTENO .....	38
3.2.7. DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO .....	39
3.2.8. TESTE DE NASH .....	39
3.2.8.1. PREPARAÇÃO DO REAGENTE DE NASH .....	40
3.2.8.2. QUANTIFICAÇÃO DE FORMALDEÍDO FORMADO NAS REAÇÕES CATALÍTICAS COMPETITIVAS CONTENDO METANOL COMO SOLVENTE.....	41
3.2.9. ESTUDO CINÉTICO .....	41
3.2.10. RECICLAGEM DOS CATALISADORES MNP-SHMC <sub>12</sub> E MNP-SHMC <sub>16</sub> NA EPOXIDAÇÃO DO (Z)-CICLOOCTENO UTILIZANDO PHIO .....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1. INSERÇÃO DE MANGANÊS NA PORFIRINA H <sub>2</sub> TPFFP .....	44
4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES MNP-SHM C <sub>12</sub> E MNP-SHM C <sub>16</sub> .....	47
4.3. DETERMINAÇÃO DA EXTENSÃO DE IMOBILIZAÇÃO DA Mn(TPFFP) NOS SUPORTES SÓLIDOS.....	49
4.4. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	50
4.5. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	52
4.6. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	53
4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR BET.....	56
4.8. CARACTERIZAÇÃO DA MNP-SHM C <sub>12</sub> POR TGA .....	58
4.9. ESTUDOS CATALÍTICOS.....	61
4.9.1. OXIDAÇÃO DO (Z)-CICLOOCTENO UTILIZANDO PHIO .....	61
4.9.2. OXIDAÇÃO DO (Z)-CICLOOCTENO UTILIZANDO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	62
4.10. ESTUDO CINÉTICO .....	66
4.11. RECICLAGEM.....	68
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>



# *Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Aspectos Gerais

O desenvolvimento de reações de oxidação seletivas de moléculas orgânicas é de grande importância tanto na indústria química como na indústria farmacêutica. [Davoras e Coutsolelos (2003); Cunningham *et. al.* (2002); Liu *et. al.* (2002)]. Para a conversão do petróleo em produtos com maior valor agregado para a química fina, por exemplo, um dos processos mais atrativos é a oxidação seletiva de alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos [Shilov e Shulpin (1997)]. Porém os processos tradicionais envolvem oxidações com quantidades estequiométricas de oxidantes, tais como o permanganato ou dicromato, levando à geração de subprodutos tóxicos. Um campo de pesquisa crescente diz respeito ao estudo de novos catalisadores baseados em substâncias menos poluentes, que usem dióxigênio, peróxido de hidrogênio ou outros oxidantes, que sejam ambientalmente corretos e obtenham reações de oxidação seletivas. O desenvolvimento de catalisadores capazes de alcançar este objetivo não é uma tarefa fácil uma vez que essas reações são muitas vezes acompanhadas pela formação de radicais livres, resultando em uma baixa seletividade. [Li e Xia (2003); Diab e Schuhmann (2001)].

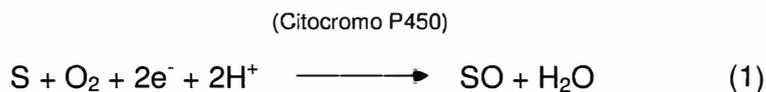
Na natureza, metaloenzimas (enzimas de oxigenação) são capazes de realizar essas reações de oxidação seletivas à temperatura ambiente, sob pressão atmosférica, sendo geralmente, quimio, regio e enantioseletivas. Entre essas enzimas estão as monooxigenases, como o citocromo P450, os quais

são hemoproteínas capazes de oxidarem seletivamente diversos substratos, como os hidrocarbonetos [Guo e Peng (2003); Guo *et. al.* (2003b.); Mohajer e Rezaeifard (2002)].

Neste contexto, o aproveitamento do potencial catalítico das enzimas para síntese industrial é um dos maiores desafios para a química moderna. Este aproveitamento do potencial catalítico pode ser feito de duas maneiras: a partir de conversões catalíticas que fazem uso das enzimas isoladas e através de transformações de caráter biomimético, onde a partir do conhecimento da estrutura do sítio ativo destas enzimas desenvolvem-se moléculas sintéticas que podem se constituir em catalisadores modelos para tentar reproduzir os processos oxidativos destas enzimas, como os catalisadores constituídos de complexos metálicos, que são inspirados, em alguns casos, em enzimas do tipo oxidorreduções, como por exemplo, o citocromo P450 [Meunier (2004); Mansuy (2007)].

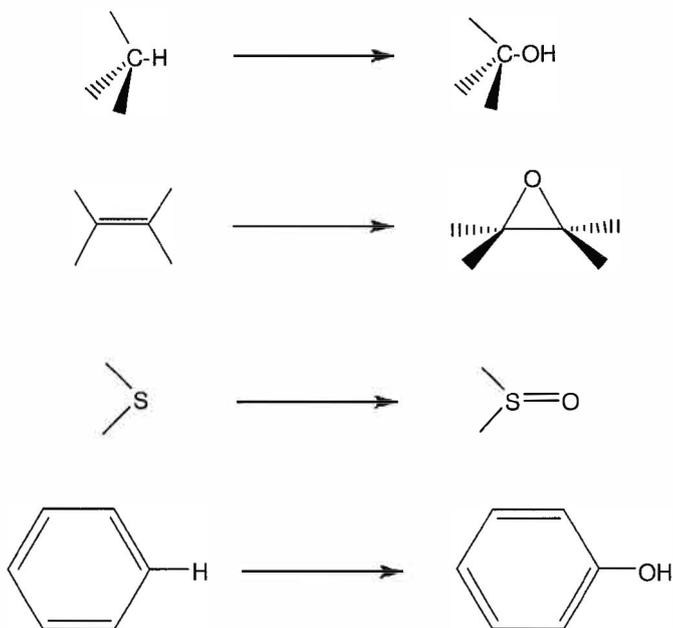
## 1.2. Citocromo P450

O citocromo P450 pertence a uma superfamília de enzimas que catalisam a transferência de um átomo de oxigênio do oxigênio molecular para uma variedade de substratos biológicos e o segundo átomo de oxigênio é reduzido por dois elétrons e dois prótons à água.(Equação 1). [Watanabe, Nakajima e Ueno (2007); Ortiz de Montellano (2004); Pylypenko e Schlichting (2004); Kadish, Smith e Guillard (2000)].



O P450 é uma monooxigenase que está presentes nos organismos vivos como, bactérias, mamíferos, insetos, peixes e plantas. Possui diferentes funções nos biosistemas, variando da biossíntese de antibióticos em procariontes e hormônios em eucariontes, à biodegradação de drogas e xenobióticos [Mansuy e Battioni (1994)].

As mais freqüentes reações de oxidação catalisadas pelo citocromo P450 é a hidroxilação de hidrocarbonetos saturados, a epoxidação de olefinas, a oxidação de heteroátomos e a oxidação de compostos aromáticos (Figura 1) [Nam (2007); Groves e Ortiz de Montellano (2005); Nam (2004); Groves (2003)].

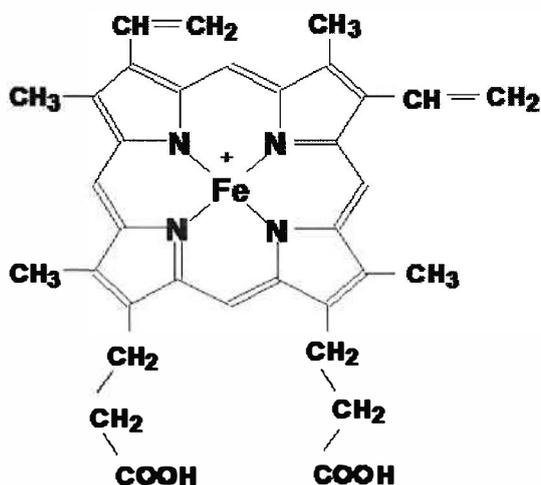


**Figura 1** – Reações catalisadas pela enzima citocromo P450 [Visser e Nam (2010)].

Recentemente, uma melhor compreensão sobre o sítio ativo do citocromo P450 pode ser verificada com a combinação de estudos

computacionais e experimentos com citocromo P450, enzimas mutantes e complexos biomiméticos. Muitas estruturas cristalinas dos intermediários do ciclo catalítico foram detectadas por raios-X, resultando em um banco de dados de proteínas, onde há mais de 300 diferentes isoenzimas do citocromo P450 [Visser e Nam (2010); Berman (2000)].

Estas enzimas apresentam a particularidade de possuírem o mesmo grupo central heme, onde ocorre a catálise. O citocromo P450 consiste de uma cadeia polipeptídica contendo como centro ativo a Fe(III)protoporfirina IX (grupo heme) (Figura 2) e um aminoácido cisteína, como um ligante axial via ligação ferro-cisteinato e, se constitui numa cavidade hidrofóbica, o que se explica a oxidação de substratos hidrofóbicos [Denisov, Makris, Sligar e Schlichting (2005)].



**Figura 2** – Fe(III)protoporfirina IX (grupo prostético heme)

Todas as oxidações catalisadas pelos citocromos P450 parecem envolver um ciclo comum de ativação do oxigênio molecular (Figura 3) [Visser e Nam (2010)].

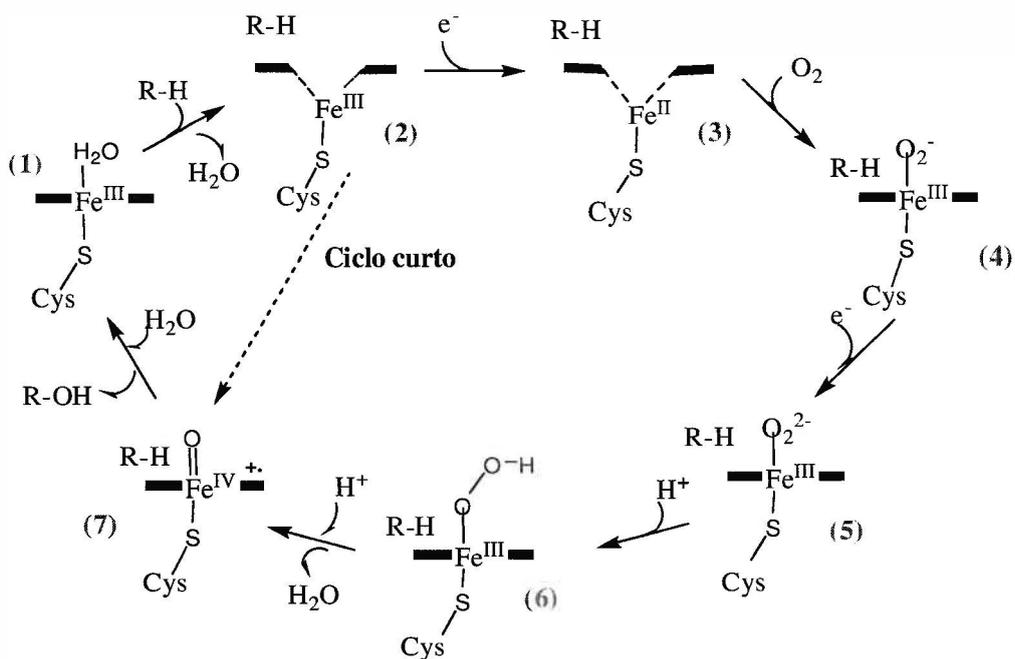
O mecanismo pelo qual estas enzimas são capazes de ativar o oxigênio para realizar a oxidação dos substratos tem sido muito investigado nos últimos 40 anos [Shaik (2007); Newcomb (2000); Sono (1996); Dawson (1987)].

Nestes estudos, as quatro primeiras espécies do ciclo catalítico são muito bem caracterizadas [Ortiz de Montellano (2004); Kadish, Smith e Guilard (2000); Sono (1996)]. O ciclo catalítico mais aceito (Figura 3) começa a partir do repouso, estado livre de substrato, onde o P450 contém um ferro(III) baixo spin hexacoordenado e uma molécula de água como um ligante distal deslocável **1**. A ligação do substrato e a conseqüente retirada da água, provoca uma mudança do estado de spin do Fe(III), de spin baixo para spin alto [Visser e Nam (2010); Sligar (1976)], e assim um Fe(III) spin alto pentacoordenado **2** é gerado. Esta mudança de estado de spin desencadeia um processo de transferência de elétron do domínio da redutase, reduzindo o complexo Fe(III) spin alto **2** a um complexo Fe(II) **3** [Visser e Nam (2010); Sligar (1976)]. A molécula de oxigênio então se liga ao ferro do grupo heme formando o grupo heme ferro-superoxo ( $\text{Fe(III)-O}_2^-$ ) **4**, a adição de um segundo elétron à espécie **4**, que se presume ser a etapa limitante da velocidade no ciclo catalítico [Visser e Nam (2010); Brewer e Peterson (1988)], forma uma espécie ferro-peroxo ( $\text{Fe(III)-O}_2^{2-}$ ) **5**, a qual é então protonada resultando no complexo ferro-hidroperoxo **6**. Há então, a entrada de um segundo próton, no ciclo catalítico, na espécie ferro-hidroperoxo **6**, resultando em uma clivagem heterolítica da ligação O-O e liberação de uma molécula de água, gerando a espécie

intermediária radical  $\pi$  cátion, Fe(IV)-oxo porfirina **7**, que é equivalente ao composto I da peroxidase de raiz forte (HRP) [Visser e Nam (2010)].

Embora se acredite que o intermediário **7**, seja o candidato mais provável como a espécie reativa do citocromo P450, o qual hidroxila hidrocarbonetos, a caracterização deste intermediário, nunca foi bem sucedida, provavelmente devido à sua alta reatividade [Nam (2007); Nam (2004)].

A etapa final do ciclo catalítico do citocromo P450 ocorre com a transferência de um átomo de oxigênio do intermediário **7** para o substrato formando um álcool como produto, seguida pela regeneração do estado de repouso, com uma molécula de água ligada **1** [Visser e Nam (2010)].



**Figura 3** – Ciclo catalítico proposto para o citocromo P450 [Visser e Nam (2010)].

A seta pontilhada na Figura 3 mostra o ciclo catalítico curto conhecido como desvio do peróxido. O ciclo catalítico curto foi demonstrado com o uso de doadores de oxigênio como iodosilbenzeno, hipoclorito, ácidos

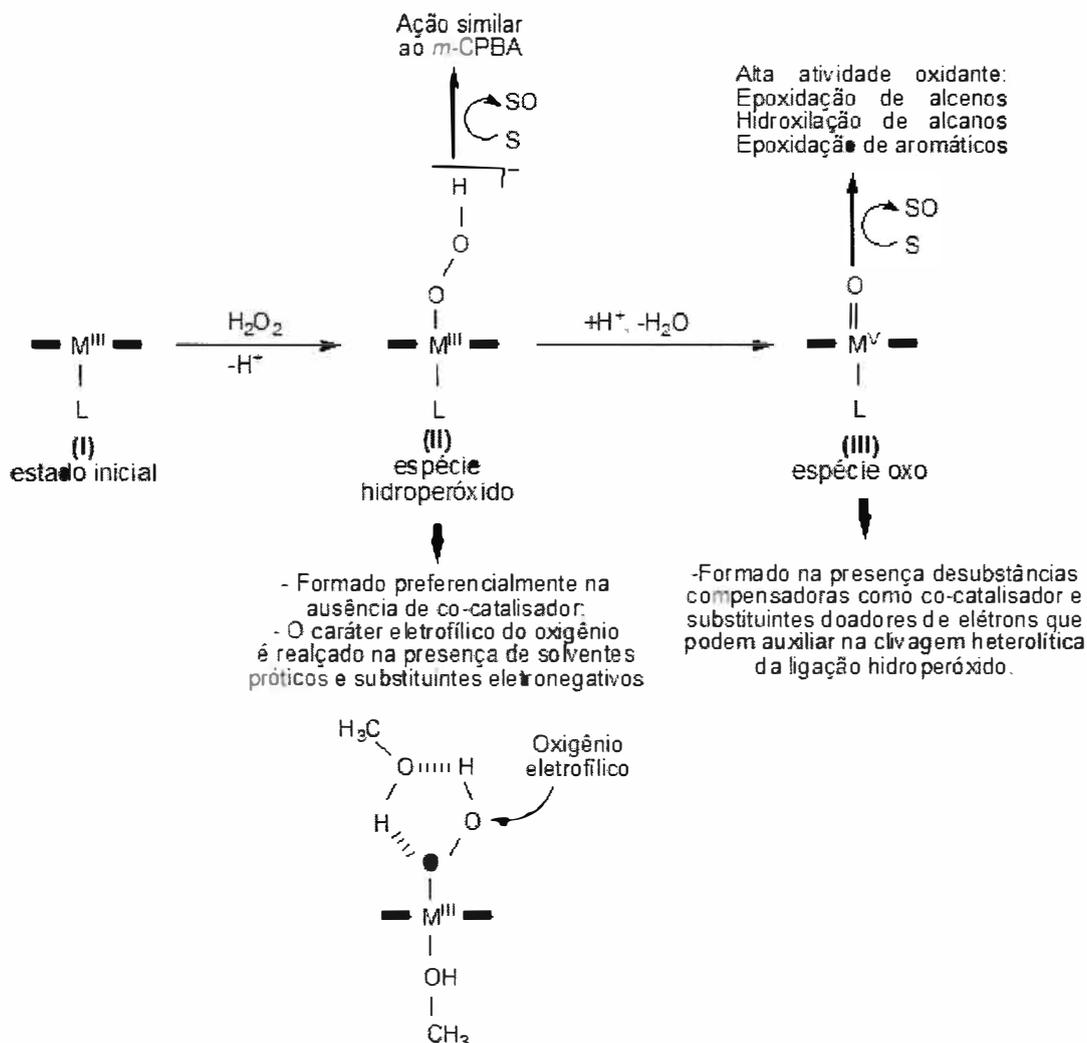
peroxycarboxílicos, periodato, entre outros. Estes doadores transferem o oxigênio à Fe(III)porfirina, e na sequência, o oxigênio é transferido ao substrato, sendo este processo chamado de recombinação de oxigênio “oxygen rebound” constituindo-se em sistemas modelos do citocromo P450 [Groves, Shalyaev e Lee (2000)].

Os mecanismos de oxidação de hidrocarbonetos pelo citocromo P450 e, a natureza dos intermediários ativos responsáveis pela transferência de átomos de oxigênio para os substratos orgânicos, atraíram muita atenção nas comunidades científicas de bioinorgânica e química biológica e, puderam ser melhor estudados devido ao uso de modelos biomiméticos da Fe(III)protoporfirina IX (Figura 2) [Ortiz de Montellano (2004); Kadish (2000) e Sono (1996)]. Além disso, estudos utilizando radicais  $\pi$  cátion Fe(IV)-oxo porfirina sintéticos, que foram preparados e investigados em várias reações de oxidação, como na hidroxilação de alcanos e epoxidação de olefinas, não deixaram dúvidas de que intermediário Fe(IV)-oxo **7** é um forte oxidante capaz de oxidar vários substratos orgânicos [Nam (2007); Nam (2004)].

Por muito tempo, acreditou-se que o intermediário Fe(IV)-oxo **7**, gerado por meio da heterólise da ligação O-O da porfirina ferro-hidroperoxo **6**, fosse a única espécie oxidante ativa na oxidação dos substratos. No entanto, estudos de mutagênese dos aminoácidos presentes no P450, evidenciaram também a participação da espécie ativa ferro-hidroperoxo como um segundo oxidante eletrofílico de substratos em reações de oxidação de olefinas e sulfetos [Visser e Nam (2010); Newcomb, Shen, Coon e colaboradores (2000) e Vaz, MacGinnity e Coon (1998)].

Estudos na área de bioquímica com o citocromo P450, levantaram a hipótese de que a espécie Fe(IV)-oxo **7** é o oxidante de reações de hidroxilação alifática e a espécie ferro-hidroperoxo **6** é responsável pela epoxidação da ligação dupla [Hlavica (2004); Newcomb, Shen, Coon e colaboradores (2000)]. A possibilidade destes dois oxidantes como hipóteses viáveis tem sido questionada por estudos combinados computacionais e biomiméticos com complexos Fe-não heme hidroperoxos gerados *in situ*, indicando apenas participação do intermediário Fe(IV)-oxo como espécie ativa [Porro, Sutcliffe e Visser (2009); Sharma, Visser e Shaik (2003)].

Entretanto, estudos experimentais recentes [Rebelo (2005)] utilizando sistemas biomiméticos que constituem de ferro e manganês porfirinas com substituintes pentafluorofenis e 2,6 diclorofenis, apresentaram evidências de que as duas espécies oxidantes existem e, que a natureza dos substituintes no anel porfirínico, o metal central e as condições de reação, tais como solvente, irão influenciar na formação e reatividade destas espécies. Os estudos evidenciaram que sistemas contendo solventes próticos, como o metanol e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, podem promover oxidações mais eficientes quando o ferro é o metal central da porfirina e esta apresenta substituintes eletronegativos. A atividade é atribuída neste caso à formação da espécie ativa hidroperoxo **II** (Figura 4), como consequência da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao estado inicial da metaloporfirina **I** (Figura 4). A espécie hidroperoxo pode transferir oxigênio ao substrato ou pode envolver a formação das espécies metal-oxo de alta valência **III** (Figura 4), mencionada no processo de recombinação de oxigênio para o citocromo P450 **7** (Figura 3) [Rebelo (2005)].



**Figura 4** – Diferentes espécies reativas no processo de oxidação de hidrocarbonetos.  
[Rebelo (2005)]

Por outro lado, solventes apróticos, manganês porfirinas e ligantes porfirínicos com baixo potencial redox, favorecem a formação da espécie oxo III (Figura 4) [Rebelo (2005)]. Estudos catalíticos feitos no grupo [Minorin (2008)] indicaram a formação das espécies oxo e hidropéroxido. Pode-se constatar que quando utilizado ferroporfirinas, em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os rendimentos de epoxidação do cicloocteno nos solventes dicloroetano e acetonitrila foram baixos (30% e 26% respectivamente) e quando utilizado metanol como

solvente aumentaram para 100%, evidenciando a formação da espécie hidroperoxo na epoxidação de olefinas.

### **1.3. Metaloporfirinas como modelos biomiméticos do citocromo P450**

A partir da elucidação dos mecanismos catalíticos do citocromo P450, muitos esforços e muitas tentativas foram realizadas na segunda metade do século passado, para se desenvolver sistemas modelos eficientes. Apesar dos avanços na área, o alto peso molecular das monooxigenases dificultava estudos acerca do mecanismo enzimático de oxidação dos substratos. Uma alternativa para contornar esta situação e na busca por catalisadores mais seletivos e eficientes, metaloporfirinas sintéticas, foram estudadas como catalisadores de uma variedade de reações de oxidação de hidrocarbonetos com vários doadores de oxigênio, com o intuito de mimetizar as funções oxidativas do citocromos P450 [Sanderson (2000); Mansuy (1993); Meunier (1992) e Mansuy (1989)].

Groves *et. al.* [Groves (1979)] desenvolveu o primeiro sistema sintético baseado na química do citocromo P450, utilizando a porfirina [Fe(TPP)]Cl como catalisador e como oxidante o iodosilbenzeno (PhIO) na epoxidação de olefinas e na hidroxilação de alcanos. Com este catalisador de 1ª geração o qual possuía apenas substituintes mesoaril, Groves *et. al.* obteve um rendimento de 55% de ciclooctenóxido e 8% de cicloexanol proveniente do cicloocteno e cicloexano respectivamente, observou nestes casos que o catalisador sofreu uma rápida degradação oxidativa devido às condições de oxidação utilizadas no experimento.

A síntese, caracterização e o uso das metaloporfirinas sintéticas, tinham como objetivos: a elucidação das propriedades espectroscópicas específicas dos diferentes complexos intermediários do ciclo catalítico do citocromo P450 e a construção de sistemas químicos cataliticamente ativos e capazes de reproduzirem as inúmeras reações catalisadas pelo citocromo P450 [Mansuy (1987)].

Estudos posteriores introduziram substituintes eletronegativos, como halogênios, nas posições mesoaril da [Fe(TPP)]Cl e levaram a uma maior estabilidade do catalisador e a um rendimento de cerca de 70% de cicloexanol com os catalisadores [Fe(TFPP)]Cl [Chang e Ebina (1981)] e [Fe(TDCPP)]Cl [Traylor (1984)], chamados de catalisadores de 2ª geração. Os substituintes halogenados fazem com que os anéis porfirínicos se tornem menos susceptíveis aos ataques eletrofílicos de agentes oxidantes, aumentando o tempo de vida do catalisador. Da mesma forma metaloporfirinas com Mn(III), Fe(III), Ru(III), também bastante estudadas, são capazes de catalisar epoxidações e hidroxilações [Gallo (2008); Rebelo (2005); Groves (2000); Kadish, Smith e Guillard (2000); Hoffmann (1990); Traylor (1987)].

Devido ao fato da reatividade das metaloporfirinas sintéticas ser parecida com a das enzimas citocromo P450, o estudo dos mecanismos utilizando metaloporfirinas como catalisadores possibilita entender o metabolismo de fármacos. Além disso, alguns produtos da oxidação de drogas catalisadas por metaloporfirinas são idênticos aos metabólitos obtidos no metabolismo de drogas *in vivo* [Bernadou e Meunier (2004)].

Os fármacos possuem grupos funcionalizados e oxidáveis, e por isso são alvos ideais para o metabolismo oxidativo nos organismos vivos. Este

metabolismo pode afetar significativamente a eficácia da droga devido à formação de metabólitos terapeuticamente ativos ou tóxicos e assim o estudo do metabolismo ajuda a entender o papel dos metabólitos nos organismos vivos. No entanto muitas vezes a obtenção de metabólitos não é fácil através das rotas de síntese orgânica convencionais. Desta forma o uso de catalisadores biomiméticos é conveniente para estudar os fármacos nas condições oxidáveis e preparar os metabólitos ativos em quantidades suficientes para caracterização e testes farmacológicos e toxicológicos [Bernadou e Meunier (2004)].

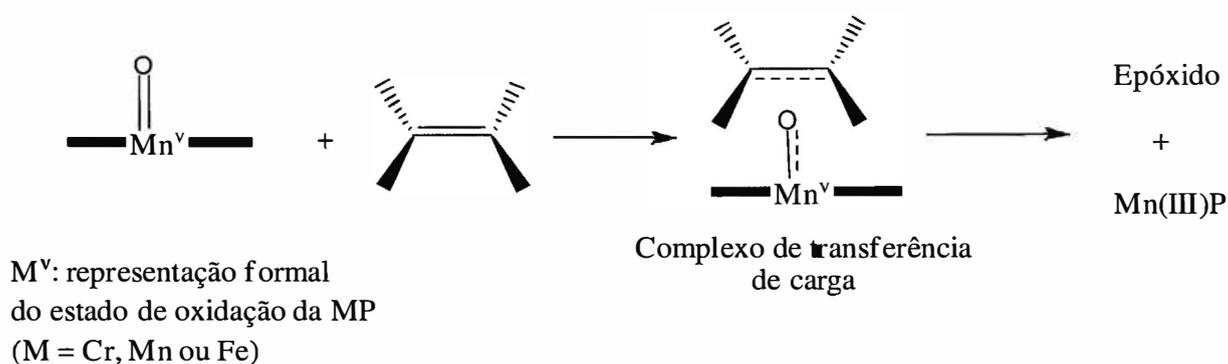
#### **1.4. Mecanismo de reação catalisada por MnPs**

A alta reatividade de sistemas de MnP utilizando como oxidantes, iodosilarenos, peróxido de hidrogênio e muitos outros oxidantes, tornaram as MnPs assim como as FePs capazes de epoxidar alcenos e hidroxilar alcanos utilizando PhIO como doador de oxigênio [Angelis e Groves (2006); Groves e Jin (1998)].

Pesquisas apontam que nas reações catalisadas por Mn(III)P a espécie responsável pela oxidação é a Mn(V)-oxo porfirina [Lee, Fukuzumi e Nam (2009)]. Em contraste com a espécie intermediária Fe(V)-oxo porfirina, a natureza da manganês (V)-oxo era ambígua até Groves e colaboradores obterem o espectro UV-Vis e RMN H da manganês(V)oxo porfirina em solução aquosa. Posteriormente a espécie Mn(V)oxo porfirina foi sintetizada em solventes orgânicos e caracterizada com Raman ressonante, EXAFS e RMN H. Estas análises indicaram que a espécie Mn(V)oxo é diamagnética e possui um

caráter de ligação dupla entre o íon Mn(V) e o átomo de oxigênio ( $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ ) [Lee, Fukuzumi e Nam (2009)].

No processo de epoxidação (Figura 5), de acordo com um mecanismo unificado proposto para epoxidação por metaloporfirinas [Ortiz de Montellano (1995)], a espécie Mn(V)oxo é a responsável pela epoxidação, na qual a etapa determinante da reação é a formação de um complexo de transferência de carga. Há dois principais mecanismos propostos para a etapa subsequente à da transferência de carga: a) transferência de elétron, com a formação de carbocátion e radical [Traylor e Iamamoto (1985)] e b) por abstração de hidrogênio e formação de radical, e transferência do oxigênio com formação do epóxido [Visser e Nam (2010)].



**Figura 5** – Mecanismo de transferência de oxigênio para alcenos catalisada por MnP [Bruce *et. al.* (1989)]

No processo de hidroxilação de alcanos (Figura 6), o mecanismo de atuação da espécie Mn(V)oxo se assemelha à da  $\text{Fe(IV)OP}^+$  (Figura 3),



que as duas espécies intermediárias Mn(V)oxo e Mn(IV)oxo são capazes de transferir um átomo de oxigênio para alcanos e alcenos, mas os mecanismos de reação dos complexos são diferentes. Os rendimentos dos produtos de reação foram bastante distintos e, foi observada uma maior eficiência e um alto grau de estereo especificidade para o catalisador Mn(V)oxo.

## 1.5. Espectroscopia UV/Vis de manganês porfirinas.

A espectroscopia eletrônica de absorção das MePs é muito útil para o monitoramento da formação ou decomposição das mesmas devido à alta intensidade da banda Soret [Ochiai (1985)]. Devido à conjugação cíclica, as porfirinas base livre, possuem uma intensa absorção na região de 380-450 nm referente à banda Soret e usualmente acima de 450 nm na região do visível, são observadas quatro bandas.

O espectro das metaloporfirinas é explicado pelo modelo dos quatro orbitais, o qual trata a porfirina como um polieno cíclico e enfatiza a transição entre os orbitais moleculares ligantes HOMO,  $a_{1u}$  e  $a_{2u}$ , e os orbitais antiligantes LUMO,  $e_g^*$ . As frequências das bandas Soret e Q das metaloporfirinas variam pouco para uma grande variedade de íons metálicos. Este fato é uma evidência da ocorrência de interações fracas entre os orbitais  $\pi$  do metal e os orbitais  $\pi$  da porfirina [Milgrom (1997); Boucher (1972)].

Com já comentado, embora as enzimas do citocromo P450 possuam uma Fe(III)porfirina (Figura 2), há inúmeros estudos utilizando Mn(III)porfirinas como catalisadores biomiméticos na oxigenação de hidrocarbonetos. O espectro de absorção das MnPs apresentam as maiores exceções quando comparados com o espectro de outras porfirinas, por isso nos estudos

envolvendo Mn(III)porfirinas a espectroscopia eletrônica de absorção é a técnica mais utilizada [Boucher (1972)].

No caso das Mn(III)porfirinas o orbital eg (dxz e dyz) do Mn(III) é adequado em energia e simetria para interagir com o orbital e<sub>g</sub><sup>\*</sup> (π<sup>\*</sup>) da porfirina. Desta maneira, os orbitais e<sub>g</sub> do Mn(III) perturbam o sistema π da porfirina, gerando anomalias observadas nos espectros de Mn(III) porfirinas [Boucher (1972)].

Na Figura 7, encontra-se um diagrama qualitativo dos orbitais do íon Mn(III) associados aos orbitais da porfirina, ilustrando a perturbação dos orbitais do Mn(III) nos orbitais da porfirina.

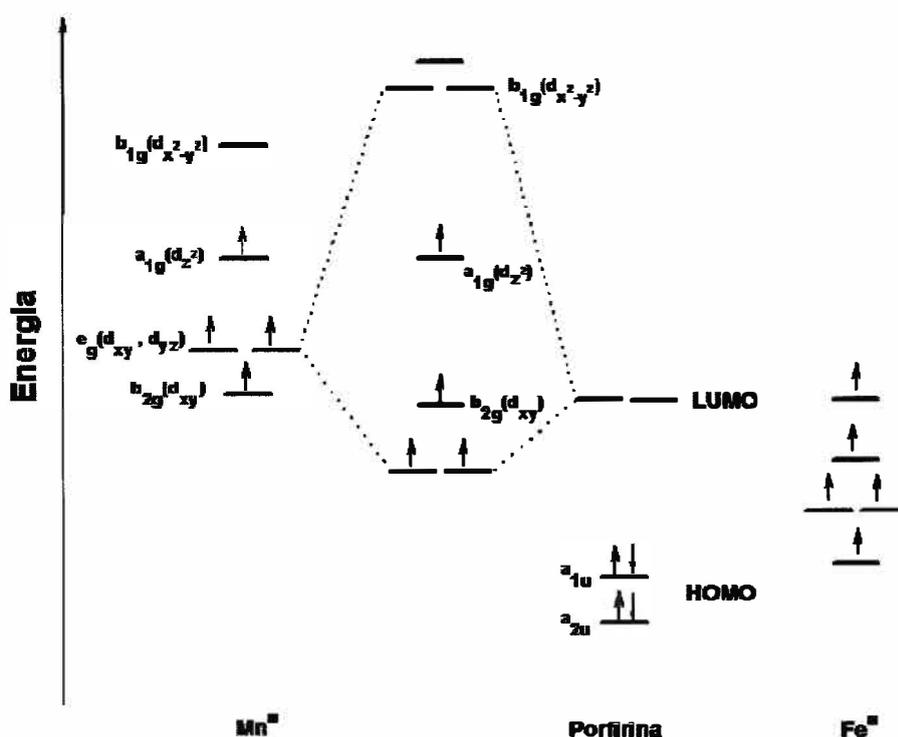


Figura 7 – Mistura de orbitais do metal e da porfirina para as Mn(III)P e Fe(III)P

É possível observar através do diagrama que, as Mn(III)porfirinas tem uma configuração  $d^4$  alto spin, onde quatro orbitais são ocupados por um elétron cada um e, o orbital  $b_{1g}$  permanece vazio. A energia do nível  $a_{1g}$  é ligeiramente diminuída uma vez que a interação axial não deve ser muito grande devido a efeitos estéricos entre o ligante axial e a nuvem eletrônica  $\pi$  do anel porfirínico [Boucher (1972)].

A geometria mais favorável para o recobrimento dos orbitais  $d\pi$  do manganês e da porfirina ocorre quando o metal esta no plano da porfirina, levando a uma forte interação  $\sigma$  entre o metal e os quatro nitrogênios pirrólicos da porfirina. Contudo, a concentração de cargas no átomo metálico (resultante da doação  $\sigma$ ) é aliviada por “back bounding  $\pi$ ” do metal para a porfirina, fortalecendo assim, consideravelmente a ligação metal-porfirina [Gunter e Turner (1991)].

## **1.6. Metaloporfirinas imobilizadas em matrizes sólidas**

Na busca de sistemas catalíticos versáteis que mimetizem a ação do citocromo P450, foram encontradas metaloporfirinas sintéticas altamente eficientes em meio homogêneo como catalisadores para hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, utilizando como simples doadores de oxigênio, iodosilbenzeno (PhIO) ou  $H_2O_2$ . No entanto, esses catalisadores homogêneos têm algumas desvantagens: (i) eles podem ser facilmente destruídos durante a reação e (ii) não é fácil recuperar o catalisador no final da reação para a reutilização. Tem-se argumentado que estas limitações podem ser evitadas através da ligação das metaloporfirinas a materiais sólidos

[Rahiman, Bharathi (2009); Gallo (2008); Moreira (2005); Brulé e Miguel (2002)]. Desta maneira as metaloporfirinas ancoradas em suportes rígidos permitem mimetizar o citocromo P450, além disso, devido ao alto custo das metaloporfirinas, os métodos de ancoragem desenvolvidos asseguram que o máximo de produto desejado seja obtido utilizando-se a mínima quantidade de catalisador necessária [Ferreira (2006); Schiavon (2001)].

A imobilização de metaloporfirinas resulta em um sistema heterogeneizado, o qual permite isolar o sítio de reação prevenindo a dimerização e/ou autodestruição oxidativa da mesma. Estes sistemas suportados apresentam vantagens tais como: isolamento do catalisador sobre o suporte, o que previne reações intermoleculares; evita problemas de solubilidade do catalisador no meio reacional; promove fácil recuperação do catalisador, que pode ser reutilizado posteriormente. Como consequência inerente destes sistemas, a rigidez e a polaridade do suporte podem influenciar o comportamento e a seletividade do catalisador [Ferreira (2006); Schiavon (2001)].

A imobilização de MeP em suportes pode ser de natureza química por meio de ligações covalentes e coordenativas ou de natureza física como os processos de adsorção (interações eletrostáticas) e intercalação, desta forma, a versatilidade de metaloporfirinas suportadas como catalisadores de oxidação será determinada pelos tipos de metaloporfirina e suportes, natureza da ligação entre o catalisador e o suporte e as condições em que o catalisador é utilizado. A escolha de um suporte adequado para um determinado sistema deve levar em conta a facilidade de preparação do composto suportado e a estabilidade

da ligação entre o catalisador e o suporte [Ferreira e Vinhado (2006); Schiavon (2001)].

## 1.7. Sílicas mesoporosas

Nos últimos anos, a literatura tem destacado a importância dos materiais em dimensões nanométricas em diversas áreas científicas e tecnológicas, fato que contribuiu para que muitas empresas de fomento à pesquisa intensificassem seus investimentos em nanotecnologia [Yamaguchi (2004); Paulus (2000); Claus (2000); Kozlov (2000) e Martino (1999)]. Dentro desta perspectiva se enquadram os materiais estruturados com tamanhos de poros definidos, os quais são sólidos inorgânicos mesoporosos, que contém poros de diâmetro uniforme e dimensões moleculares (~2-50 nm). Essas características fazem com que estes materiais sejam adequados na aplicação como catalisadores uma vez que o acesso de moléculas orgânicas às superfícies internas e às cavidades destes materiais é facilitado, promovendo uma maior atividade catalítica e uma maior capacidade adsortiva. Nesse sentido é interessante a imobilização de metaloporfirinas (MeP) neste material.

A descoberta de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 pelos pesquisadores da Mobil Oil [Kresge *et al.* (1992)] introduziu novas oportunidades para *design* de sistemas modelos e a imobilização de MePs nestes materiais tem sido estudada nos últimos anos [Corma *et al.* (1995) Kresge *et al.* (1992); Beck *et al.* (1992)]. Esses materiais MCM-41 apresentam canais monodirecionais com diâmetro de poros que variam de 15 a 100 Å podendo, portanto, adsorver moléculas grandes como metaloporfirinas e fármacos. Estudos realizados com porfirinas suportadas em MCM-41 revelaram

que estes sistemas são eficientes na oxidação de cicloexeno e estireno e seletivos para formação de epóxido (seletividade de ~98% de epóxido para cicloexeno e 100% para estireno nas condições: substrato/PhIO/MnTMPyP =40:20:1; solvente: 2 mL (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN =3/1, v/v) [Li e Xia (2002)].

Pinnavaia *et. al.* [Pinnavaia (1995)] utilizando um templating neutro (S<sup>0</sup>I<sup>0</sup>) de peneiras moleculares mesoporosas, mostrou uma nova rota de síntese, preparando materiais mesoporosos ordenados na presença de aminas primárias C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>. Este template neutro S<sup>0</sup>I<sup>0</sup> produziu mesoestruturas com maior espessura da parede, propiciando a estabilidade térmica e hidrotérmica do mesoporoso e, facilitou a recuperação do template por simples extração com solvente [Sudheesh (2008); DeOliveira, Prado (2007); Pauly e Pinnavaia (2001); Mercier e Pinnavaia (2000)]. Utilizando etanol como co-solvente e dodecilamina como template, Pinnavaia *et. al.* sintetizou a sílica hexagonal mesoporosa (denotado SHM) [Mercier e Pinnavaia (2000); Tanev e Pinnavaia (1995)].

Embora as sílicas hexagonais mesoporosas SHM pertençam claramente à classe das peneiras moleculares MCM-41, suas diferentes propriedades físicas justificam a utilização das SHM. Nas sílicas hexagonais mesoporosas (SHM), cada cavidade hexagonal provém do direcionamento de matrizes inorgânicas neutras, I<sup>0</sup>, ao redor de uma micela de surfactantes neutros, S<sup>0</sup>, formando mesoporos com grandes áreas superficiais e com volumes e diâmetros que possibilitam a mobilidade dos reagentes aos sítios de reação do catalisador [Sudheesh (2008); DeOliveira, Prado (2007); Pauly e Pinnavaia (2001); Mercier e Pinnavaia (2000)]. Além disso, na rota sintética das sílicas hexagonais mesoporosas, as metaloporfirinas podem ser ancoradas à matriz inorgânica

durante o processo sol gel na etapa de co-condensação da obtenção do material híbrido orgânico-inorgânico [Prado (2002)].

## ***Objetivos***

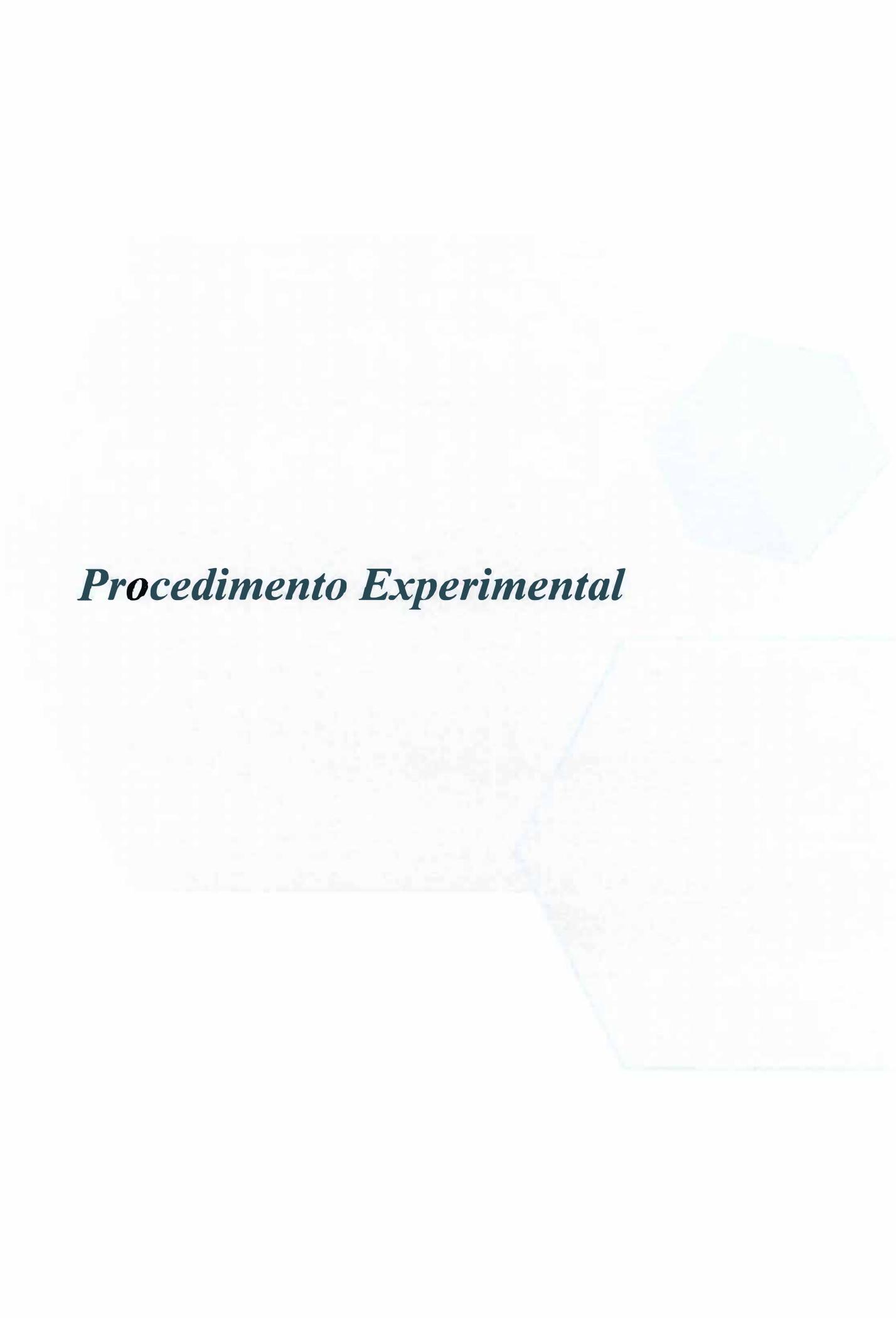
The page features two large, light blue hexagonal shapes. One is positioned in the upper right quadrant, and the other is larger, positioned in the lower right quadrant, partially overlapping the first one. The word 'Objetivos' is centered on the page in a bold, italicized black font.

## 2. Objetivos

Neste trabalho visamos sintetizar os materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>, utilizando como template os surfactantes dodecilamina (C<sub>12</sub>) e hexadecilamina (C<sub>16</sub>), imobilizando Cloreto de 5,10,15,20,25-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de manganês (III) (Mn(TPFFP)) em sílica hexagonal mesoporosa (SHM). Determinar a estrutura e morfologia dos materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> e dos respectivos controles SHMC<sub>12</sub> e SHMC<sub>16</sub> por meio de microscopia eletrônica de varredura, Reflectância difusa na região do UV-Vis, difração de raios-X, termogravimetria e área superficial, tamanho e volume de poros por BET.

Estabelecer a atividade catalítica da MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> na oxidação do (Z)-cicloocteno e do cicloexano, utilizando como oxidantes o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e PhIO em diferentes solventes e a estabilidade da MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> através de estudos de reciclagem.

Pretende-se relacionar a influência do template na estrutura e morfologia dos materiais com os resultados catalíticos e desta forma relacionar estrutura/reatividade com os possíveis mecanismos envolvidos nestas reações de oxidação.



## ***Procedimento Experimental***

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Reagentes e Solventes

Acetona	Mallinckrodt
Acetonitrila	Mallinckrodt grau HPLC
Acetato de amônio	Synth
Ácido clorídrico	Synth
Ácido acético	Mallinckrodt
Ácido nítrico	Synth
Ácido sulfúrico	Mallinckrodt
3-aminopropiltriétoxissilano	Aldrich
Bicarbonato de potássio	Synth
Bromobenzeno	Aldrich
Cicloexano*	Mallinckrodt
Dicloroetano	Merck grau HPLC
Diclorometano	Mallinckrodt
Dimetilformamida	Tedia
Dodecilamina	Across
Formaldeído	Mallinckrodt
Hexadecilamina	Across
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merch

H <sub>2</sub> TPFFP	Mid Century
Imidazol	Sigma
Iodeto de potássio	Aldrich
Iodobenzeno diacetato	Across
Metanol (MeOH)	Mallinckrodt
2,4 pentanodiona	Merck
Tetraborato de sódio	Merck
Tiosulfato de sódio	Merck
TEOS	Aldrich
(z)-cicloocteno*	Across

\* Foram previamente purificados em coluna de alumina (Merck, 70-230 mesh)

- ❖ Iodozilbenzeno: sintetizado no laboratório através da hidrólise alcalina do iodobenzeno diacetato segundo metodologia descrita por Sharefkin *et. al.*. A determinação de sua pureza (90%) foi realizada por titulação iodométrica (determinação descrita no item 3.2.10) e as amostras foram armazenadas no freezer.

### **3.1.2. Aparelhos e Dispositivos**

- ❖ Balança Analítica Metler AE 240, carga máxima 160g, d=0,01 mg
- ❖ Chapa de aquecimento e agitação magnética Corning Hot Plate Stirrer-PC 351.

- ❖ Cromatógrafo a gás Hewlett Packard CG System HP 6890 Series, acoplado a um detector de ionização de chama; coluna capilar (HP-INNOWAX, poly(ethylene glycol) cross linking, com 30m de comprimento de 0,25mm de diâmetro e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . Nitrogênio como gás de arraste.
  
- ❖ Cubetas de quartzo para espectroscopia UV-Vis de 0,2 e 1,0 cm de caminho óptico (Hellma e Beckmann).
  
- ❖ Espectrofotômetro HP 8453 Diodo Array acoplado a HP ChemStation.
  
- ❖ Espectrofotômetro Infravermelho Perkim Elmer FT-IR 1600 (Departamento de Química da FFCLRP-USP – Prof. Dr. Elia Tfouni).
  
- ❖ Espectrofotômetro de Refletância Difusa Ocen Optics modelo USB 4000 (Departamento de Química da FFCLRP-USP- Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets).
  
- ❖ Difratometro Siemens modelo D 5005 X-ray, radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , com o ângulo de difração  $2\theta$  no intervalo de 1,5 a  $10^\circ$  (disponível no Departamento de Química da FFCLRP-USP).
  
- ❖ Microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO 50; pulverizador Bal-tec modelo SCD 050 (Departamento de Química da FFCLRP-USP).
  
- ❖ Aparelho de análise termogravimétrica (DTA-TGA) TA Instruments SDT 2960 – Simultaneous DTA-TGA (Departamento de Química da FFCLRP-USP).
  
- ❖ Analisador Micromeritics ASAP 2020 – Accelerated Surface Area and Porosimetry System (Engenharia Química UFSCar – Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno).

- ❖ Evaporador rotatório Büchi: Rotavapor R-215, Vacuum controller V-855.
- ❖ micropipetas Hirschmann Laborgerate de diversos volumes (0,5-10; 5-50; 50-500; 200; 100-1000  $\mu\text{L}$ )
- ❖ microseringas Hamilton de diversos volumes (25, 50, 100,250 e 1000  $\mu\text{L}$ )
- ❖ vidraria comum de laboratório.

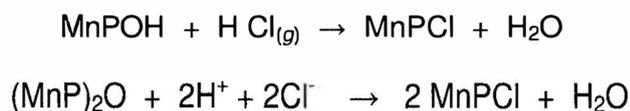
## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Inserção de manganês na porfirina $\text{H}_2\text{TPFFP}$

Foi realizada de acordo com a metodologia estabelecida por Herrmam e colaboradores [Herrmam (1978)]. Em um balão de 100 mL de fundo redondo sob agitação magnética, foram adicionados 200 mg da porfirina base livre  $\text{H}_2\text{TPFFP}$  ( $2,6 \times 10^{-5}$  mols), 1,0 g de manganês metálico purificado previamente e 25 mL de DMF, como solvente. Para a purificação do manganês, uma amostra de  $\text{Mn}^0$  (pó), em um béquer, foi lavada com duas porções de 8,0 mL de HCl 0,01 mol/L para dissolver qualquer camada de óxido metálico na superfície do metal e, em seguida para garantir que todo o ácido seja removido, uma vez que a presença de ácido na reação pode provocar a desmetalização da MnP, o sólido foi lavado com três porções de 10,0 mL de água destilada e duas porções de 8,0 mL de DMF.

Posteriormente à inserção do manganês na porfirina  $\text{H}_2\text{TPFFP}$ , o sólido foi filtrado a vácuo, sendo momentaneamente lavado com etanol e acetona para retirar a água remanescente.

A fim de evitar a hidrólise e/ou dimerização da MnP, considerando que o solvente DMF é alcalino, foi necessário o borbulhamento de vapor de  $\text{HCl}_{(g)}$ . Foi utilizada uma seringa de 10 mL, adaptado a um tubo flexível no lugar da agulha, para retirar o  $\text{HCl}_{(g)}$  de um frasco de HCl concentrado e borbulhá-lo na solução de MnP.



Todo o DMF usado na reação de inserção do manganês na porfirina, foi retirado por sistema de destilação em uma bomba de alto vácuo. A reação de inserção do manganês foi realizada em atmosfera de argônio e com aquecimento em um banho de óleo de aproximadamente 140 °C, durante 24 horas.

Para verificar se ocorreu a inserção de metal, o acompanhamento foi realizado por cromatografia por camada delgada (CCD) e os materiais  $\text{H}_2\text{TPFFP}$  (base-livre) e  $\text{Mn}(\text{TPFFP})\text{Cl}$  (porfirina metalada), também foram analisados no espectrofotômetro UV-Vis.

### 3.2.2. Síntese dos catalisadores MnP-SHM C<sub>12</sub> e MnP-SHM C<sub>16</sub>

Para a síntese dos catalisadores MnP-SHM C<sub>12</sub> e MnP-SHM C<sub>16</sub>, foi utilizado adaptações ao método descrito por Pinnavaia e colaboradores [DeOliveira (2007); Evangelista (2007); DeOliveira (2006) e Pinnavaia (1996)].

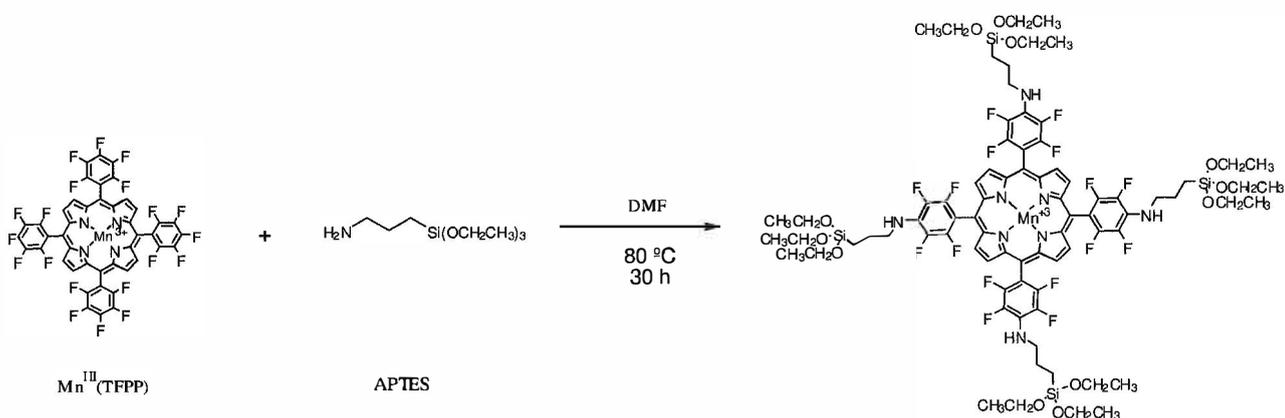
A realização das sínteses dos catalisadores MnP-SHM C<sub>12</sub> e MnP-SHM C<sub>16</sub> foram feitas em três etapas:

- i) reação da MnP com APTES para obtenção do monômero precursor;
- ii) formação da micela;
- iii) reação do monômero precursor, micela e TEOS com a formação dos materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>.

### 3.2.2.1. Reação da MnP com APTES para obtenção do monômero precursor

Em um balão de três bocas e fundo redondo foram adicionados 1,3 mg de MnP ( $1,2 \times 10^{-5}$  mols). Em seguida sob agitação magnética foram adicionados 2,0 mL de DMF e 11,5 mL de APTES ( $4,8 \times 10^{-5}$  mols). A solução foi aquecida a 80°C durante 30h, sob agitação magnética constante em atmosfera de argônio.

Para verificar se houve a formação do monômero precursor (Figura 8), foi realizada uma análise deste por espectroscopia eletrônica no infravermelho.



**Figura 8** – Reação entre Mn(III)(TFPP) e APTES em DMF, formando o monômero precursor

### 3.2.2.2. Formação da Micela

Em um balão de 100 mL de fundo redondo contendo 35 mL de H<sub>2</sub>O e 15 mL de etanol, foram adicionados  $3,1 \times 10^{-3}$  mols do surfactante: DDA (dodecilamina) ou HDA( hexadecilamina) (Figura 9). A reação foi mantida sob agitação magnética 40 minutos a 80 °C em atmosfera de argônio até a formação de uma solução turva branca.

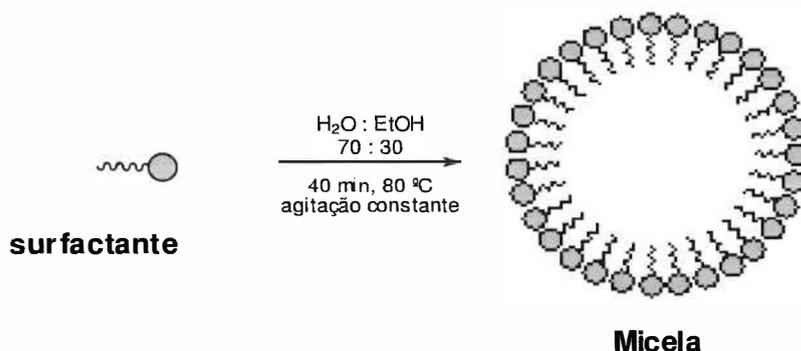
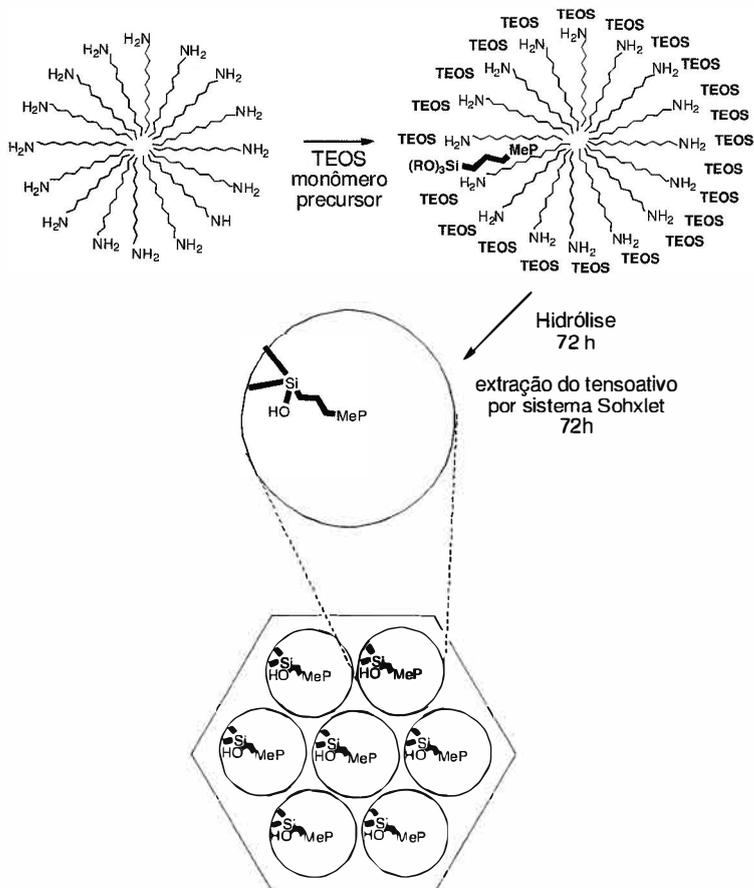


Figura 9 – Formação da micela

### 3.2.2.3. Reação do monômero precursor, micela e TEOS na formação dos materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>.

Ao balão contendo a micela formada, descrita no item anterior, é adicionado o monômero precursor feito na primeira etapa (3.2.2.1) e 2,7 mL de TEOS sob agitação durante 48 horas e sob atmosfera de argônio.

O sólido obtido após 48 horas de reação foi filtrado a vácuo e lavado com H<sub>2</sub>O e metanol. Após este procedimento o material foi mantido no extrator Soxhlet com metanol por 48 horas



**Figura 10** – Formação dos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>

Os catalisadores obtidos no final desta etapa (Figura 10) foram caracterizados por difração de raios-x, microscopia eletrônica por varredura, reflectância difusa na região do UV-Vis e BET. Para o catalisador MnP-SHM C<sub>12</sub> foram feitas também análises de TGA antes e depois da lavagem no Soxhlet.

### **3.2.3. Caracterização dos materiais**

#### **3.2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio (1,0 mg de amostra em 100 mg de KBr, macerados em almofariz de ágata e convertidos em pastilhas através de compressão), na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um espectrofotômetro Spectrum RX IFTIR System da Perkin Elmer.

A análise por infravermelho foi utilizada para o monitoramento da reação entre o APTES e a  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPFFP})\text{Cl}$  na formação do monômero precursor (item 3.2.2.1.).

#### **3.2.3.2. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis**

Os materiais  $\text{MnP-SHMC}_{12}$  e  $\text{MnP-SHMC}_{16}$  foram analisados no aparelho de Refletância Difusa Ocen Optics modelo USB 4000 em um suporte plástico utilizando uma fibra posicionada verticalmente a cerca de 1,5 cm da amostra.

### **3.2.3.3. Difratomia de raios-x (DRX)**

As amostras foram analisadas em um Difrator Siemens modelo D 5005 X-ray, onde foi usada a radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , com o ângulo de difração  $2\theta$  no intervalo de 1,5 a  $10^\circ$ . Nesta técnica, foram caracterizados a  $\text{MnP-SHMC}_{12}$  e  $\text{MnP-SHMC}_{16}$ .

### **3.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras de  $\text{SHMC}_{12}$ ,  $\text{SHMC}_{16}$ ,  $\text{MnP-SHMC}_{12}$  e  $\text{MnP-SHMC}_{16}$  foram preparadas dispersando o sólido em metanol com o auxílio de banho de ultrassom. A dispersão obtida foi gotejada sobre uma lâmina de vidro fixada sobre suporte metálico. Após a secagem, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador Bal-tec SCD 050. Para as análises foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO 50. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

### **3.2.3.5. Análise por BET**

Os valores das áreas superficiais, volumes de poro e tamanhos de poro dos materiais,  $\text{SHMC}_{12}$ ,  $\text{SHMC}_{16}$ ,  $\text{MnP-SHMC}_{12}$  e  $\text{MnP-SHMC}_{16}$  foram calculadas através da isoterma de adsorção do  $\text{N}_2$  a 77 K, obtida no analisador Micrometrics ASAP 2020. As amostras foram previamente secas sob vácuo a  $100^\circ\text{C}$ . As áreas superficiais dos catalisadores foram determinadas aplicando-se a equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

### 3.2.3.6. Termogravimetria

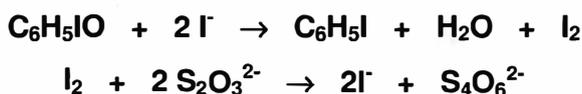
As medidas de TGA foram realizadas em ar sintético, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, até 800°C. Para a análise foi utilizado aparelho de análise termogravimétrica (DTA-TGA) TA Instruments SDT 2960 – Simultaneous DTA-TGA.

### 3.2.3.7. Determinação da extensão de imobilização da Mn(TFPP) nos suportes sólidos.

A porfirina não imobilizada na sílica foi quantificada por espectroscopia de UV-Vis e esse valor foi usado para se determinar a taxa de imobilização (razão entre concentração de MnP por massa de sílica usada). Esta taxa também foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (EAA), onde 0,0101 g de MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> foram tratados com uma solução à 40% de ácido nítrico, mantida sob agitação magnética e aquecimento na capela, para garantir que todo o material fosse solubilizado e todo o manganês pudesse ser detectado.

### 3.2.4. Determinação da pureza do Iodosilbenzeno

Para determinação da pureza do iodossilbenzeno, utilizou-se o método iodométrico [Nakagaki (1988)]. O PhIO em meio ácido e na presença de iodeto de potássio libera iodo, que é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador.



A padronização da solução de tiosulfato de sódio  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  foi feita com uma solução padrão primário de dicromato de potássio  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , conforme técnica convencional [Baccan (2001)].

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

- Cerca de 6,0 mg de PhIO dissolvido em 10 mL de MeOH;
- 4 mL de água destilada previamente fervida;
- 1,0 mL de ácido sulfúrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ );
- 0,10 g de bicarbonato de potássio;
- 1 ponta de espátula de bórax (~20 mg);
- 0,20 g de iodeto de potássio.

Após a adição dos reagentes, os erlenmeyers foram tampados e colocados em um banho de gelo, na ausência de luz, sob agitação magnética por 20 minutos. Usando uma bureta, titulou-se a mistura com solução padronizada de tiosulfato de sódio, tendo como indicador uma solução de amido 0,2%. Para controle acrescentou-se tetraborato de sódio (bórax) em titulação de outra alíquota, pois tanto o iodossilbenzenodiacetato como o iodossilbenzeno poderiam estar contaminados com iodoxibenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ ). O bórax eleva o pH do meio (~10) e impede a reação do iodeto com iodoxibenzeno.



A pureza obtida para o iodossilbenzeno foi de 90%.

### **3.2.5. Procedimento para a oxidação do (Z)-cicloocteno e cicloexano utilizando PhIO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes solventes.**

As atividades catalíticas da MnP-SHM C<sub>12</sub> e da MnP-SHM C<sub>16</sub>, utilizando (Z)-cicloocteno e cicloexano como substratos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e PhIO como oxidantes, foram verificadas nos solventes: acetonitrila, metanol e em dicloroetano.

Os estudos foram realizados adicionando-se PhIO aos catalisadores MnP-SHM C<sub>12</sub> e MnP-SHM C<sub>16</sub>, 200 µL do substrato (Z)-cicloocteno, 5,0 µL do padrão interno bromobenzeno e 800 µL de solvente (metanol, dicloroetano ou acetonitrila), em frasco de reação com tampa rosqueavel, septo de silicone-teflon e com volume de 1000 µL.

Para os testes catalíticos com cicloexano como substrato, foi utilizado o mesmo procedimento acima, alterando apenas a quantidade de bromobenzeno adicionada, que neste caso foi de 2,0 µL.

Proporções utilizadas na oxidação do (Z)- cicloocteno e cicloexano:

- MnP/Imidazol/PhIO 1:2:100

- MnP/Imidazol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:2:100

O volume total de reação foi de 1,0 mL e o frasco foi mantido sob agitação magnética. Alíquotas foram retiradas da reação durante 1 hora e 24 horas e analisadas por cromatografia gasosa usando uma coluna capilar HP-INNOWAX fase polietilínoglicol de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm. A identificação dos produtos foi feita pela comparação com os tempos de retenção das amostras puras obtidas comercialmente e a quantificação foi feita através da curva padrão anteriormente estabelecida na padronização interna.

O estudo catalítico da epoxidação do (Z)-cicloocteno e da oxidação do cicloexanol também foram feitas com a MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. O mesmo procedimento acima relatado, com as mesmas quantidades de bromobenzeno, (Z)-cicloocteno e/ou cicloexano, foi feito para este caso, e a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada na reação foi de 2,6 µL.

### 3.2.6. Determinação dos produtos de oxidação do (Z)-cicloocteno

Condições de análise:

- Temperaturas:

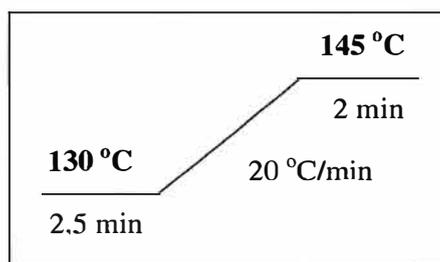
Injetor: 220 °C

Detector: 250 °C

- Tempo total de análise: 5,2 min

- Padrão interno: bromobenzeno

(tempo de retenção = 3,3 min).



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

### 3.2.7. Determinação dos produtos de oxidação do cicloexano

Condições de análise:

- Temperaturas:

Injetor: 220 °C

Detector: 250 °C

- Tempo total de análise: 8 min

-Isoterma: 120 °C

- Padrão interno: bromobenzeno

(tempo de retenção = 3,7 min).

<b>Produtos</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Cicloexanona	3,4
Cicloexanol	4,1
PhI	6,4

### 3.2.8. Teste de Nash

Nas reações utilizando MeOH como solvente, pode ocorrer reações competitivas. O MeOH pode ser oxidado a aldeído fórmico, durante a catálise. Para avaliar a quantidade de aldeído fórmico originado durante a reação catalítica competitiva, foi realizado o teste de Nash [Nash (1953)]. Na presença de uma dicetona e um sal de amônio (reagente de Nash), o formaldeído forma diacetil-hidrolutidina (DDL), a qual é quantificada com a determinação espectrofotométrica e apresenta uma absorção em 412 nm [Nash (1953)].

Utilizando-se da curva de calibração previamente construída a partir das soluções padrões, conseguimos calcular a porcentagem de MeOH oxidado.

### **3.2.8.1. Preparação do reagente de Nash**

Para preparação do reagente de Nash [Nash (1953)], em um balão contendo 250 mL de água destilada, foram adicionados aproximadamente 38,0 g de acetato de amônio, 0,75 mL de ácido acético e 0,5 mL de 2, 4-pentanodiona. Esta solução (reagente de Nash) depois de preparada foi estocada em um frasco escuro pra evitar sua degradação pela luz.

Em seguida, foi preparada uma solução estoque com concentração de 0,01 mol/L de formaldeído. Para esta solução foram transferidos aproximadamente 0,4 mL de formaldeído (37% de pureza) a um balão volumétrico de 500 mL e o volume final completado com H<sub>2</sub>O destilada.

A partir da solução-estoque de formaldeído foram preparadas cinco soluções-padrão de 10 mL, com as seguintes concentrações:  $5,0 \times 10^{-7}$ ,  $6,3 \times 10^{-6}$ ,  $1,2 \times 10^{-5}$ ,  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/L, respectivamente. A estas soluções foram adicionados 5,0 mL da solução estoque do reagente de Nash e completamos o balão com H<sub>2</sub>O destilada.

A partir destas soluções padrão, foi possível traçar uma curva de calibração e a concentração de formaldeído formado a partir da oxidação do MeOH, pode ser calculada.

### 3.2.8.2. Quantificação de formaldeído formado nas reações catalíticas competitivas contendo metanol como solvente

Uma vez traçada a curva de calibração, as concentração de formaldeído das reações catalíticas competitivas contendo MeOH como solvente, foram quantificadas. Para fazer a quantificação, repetimos o procedimento da catálise (item 3.2.6), utilizando MeOH como solvente.

Após 1h de reação, colocamos em um balão volumétrico de 10 mL, 500  $\mu$ L dessa mistura reacional e 5,0 mL do reagente de Nash, completando o volume com H<sub>2</sub>O. Incubamos a solução a 40°C durante 40 minutos na estufa. Após este período analisamos esta solução no UV-Vis, colocando-a em uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, e quantificamos a absorbância em 412 nm referente à diacetil-hidrolutidina (DDL), a qual é formada quando temos formaldeído na presença de uma dicetona e um sal de amônio (reagente de Nash).

### 3.2.9. Estudo cinético

Para estabelecer o momento em que o rendimento da reação catalítica é máximo, fizemos um estudo cinético em triplicata das reações.

Aos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> foram adicionados 5,5 x 10<sup>-3</sup> g de PhIO, 200  $\mu$ L do substrato (*Z*)-cicloocteno, 5,0  $\mu$ L do padrão interno bromobenzeno e, 800  $\mu$ L de solvente dicloroetano num frasco de reação com tampa rosqueada e septo de silicone-teflon.

Alíquotas foram retiradas da reação e injetadas no cromatógrafo a gás, de 10 em 10 minutos durante 2 horas. Após 2 horas de reação, foram retiradas alíquotas de 30 em 30 minutos, até que o rendimento fosse máximo.

### 3.2.10. Reciclagem dos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> na epoxidação do (Z)-cicloocteno utilizando PhIO

Na reciclagem foram adotadas as mesmas condições para o estudo cinético: razão molar de MnP/PhIO 1:100; 200 µL de (Z)-cicloocteno, 800 µL de dicloroetano (DCE) e 5,0 µL de bromobenzeno. Todos os experimentos foram acompanhados com agitação magnética, temperatura ambiente, na presença de O<sub>2</sub> e os produtos de reação foram determinados por cromatografia a gás. Após cada ciclo, os catalisadores nos seus meios de reação foram centrifugados e lavados com 1,0 mL de MeOH (5 vezes) para garantir que todo o PhIO remanescente da reação anterior fosse removido da superfície dos catalisadores. Os catalisadores recuperados foram secos na estufa a 100 °C por 30 minutos.

Foram realizadas 10 reações catalíticas consecutivas de reciclagens para testar a resistência do material e calcular o número de *turnover* total. O número de *turnover* de um catalisador indica o número de vezes que uma molécula de catalisador foi utilizada ao final da reação.

## *Resultados e Discussão*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Inserção de manganês na porfirina H<sub>2</sub>TPFFP

Os procedimentos para metalação de porfirinas envolvem geralmente o refluxo da porfirina com o sal ou complexo do metal desejado, utilizando um solvente apropriado para dissolver tanto a porfirina como o sal ou complexo do metal. Entretanto este método apresenta desvantagens, pois para remover o excesso de metal presente são necessários vários procedimentos, sempre em combinação, de extração, precipitação e cromatografia em coluna. Neste trabalho optou-se pela inserção do metal em meio heterogêneo, utilizando Mn<sup>0</sup> em pó (item 3.2.1). Desta forma o excesso de Mn<sup>0</sup> pode ser removido por simples filtração ao final da reação. Esta reação de metalação pode ser acompanhada por espectroscopia UV-Vis [Herrmam *et. al.* (1978)].

Quando excitada por irradiação UV, a H<sub>2</sub>TPFFP emite uma fluorescência vermelha, característica comum de porfirinas base livre. Formas práticas e fáceis de monitorar a reação de metalação é a utilização de luz ultravioleta e a CCD, além da espectrofotometria de UV-Vis. Com a inserção de manganês, no centro do anel porfirínico, as interações entre os orbitais *d* destes metais e o estado de menor energia da porfirina (singlete  $\pi^*$ ) levam a um decaimento não-radiativo, que resulta na perda de fluorescência [Harriman *et. al.* (1981)].

Através das Figuras 11 e 12 é possível comparar os espectros das duas porfirinas H<sub>2</sub>TPFFP e Mn(TPFFP)Cl.

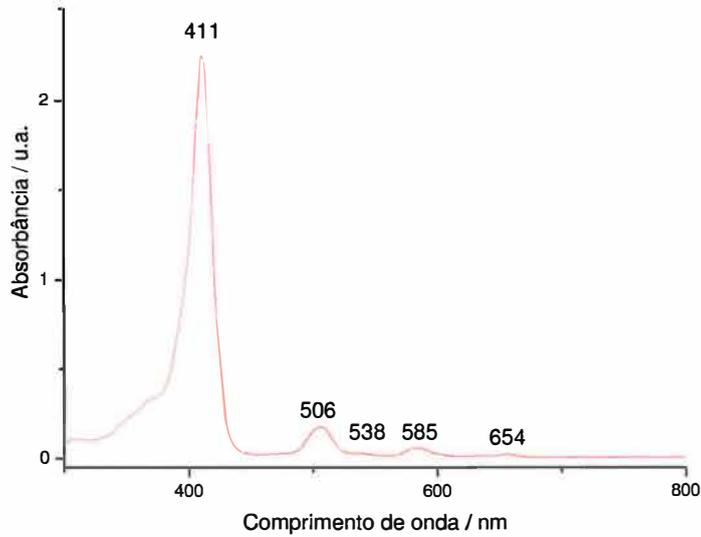
As H<sub>2</sub>P e MnP têm espectros eletrônicos característicos. H<sub>2</sub>P possui simetria D<sub>2h</sub> e, geralmente o seu espectro eletrônico apresenta uma banda

bastante intensa na região de 380 nm a 450 nm (banda Soret), e entre 450 e 700 nm são observadas 4 bandas de menor intensidade características em 506, 538, 585 e 654 nm (bandas Q). Já um espectro típico de MnP não ocorre a banda Soret, apresenta duas bandas na região das bandas Q, que no caso parece estarem sobrepostas, apresentando como uma banda em 554 nm alargada. Além disso, são observadas duas novas bandas intensas, uma em 458 nm e outra a 367 nm. Estas diferenças observadas nos espectros eletrônicos de absorção entre a porfirina base-livre e a manganês porfirina são decorrentes de uma mudança de simetria de  $D_{2h}$  para  $D_{4h}$  respectivamente.

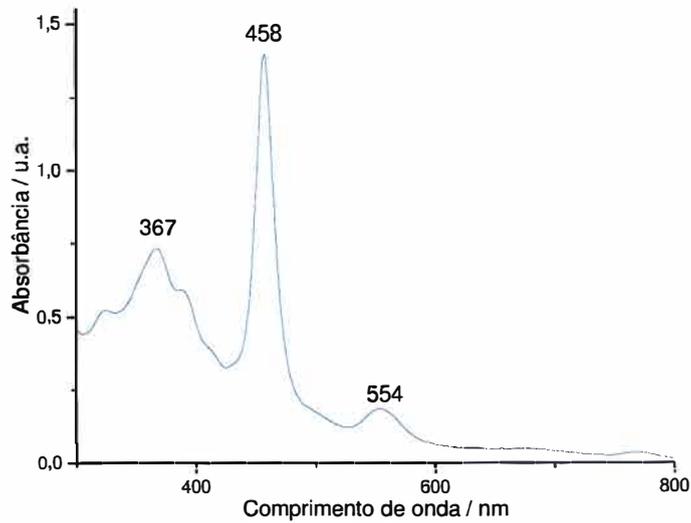
Nas Mn(III)P (configuração  $d^4$  spin alto) ocorre mistura de orbitais  $\pi$  do metal e da porfirina. As diferenças entre os espectros da MnTPP(Cl) e FeTPP(Cl) são atribuídas ao fato de que os orbitais ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) do manganês, são um pouco mais altos em energia do que os correspondentes do ferro, além desse fato, o manganês está mais no plano da porfirina do que o ferro e apresenta uma geometria mais favorável para o recobrimento dos orbitais  $d\pi$  do metal e da porfirina. Isto leva a uma forte interação  $\sigma$  entre o metal e os quatro nitrogênios pirrólicos da porfirina. Nesse caso a concentração de cargas no átomo metálico (resultante da doação  $\sigma$ ) é aliviada por "back bonding  $\pi$  do metal para a porfirina. Assim, o orbital  $e_g$  ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) do manganês é mais adequado que o ferro em energia e simetria para interagir com o orbital  $e_g^*(\pi)$  da porfirina, ocorrendo a mistura de orbitais. Os orbitais  $e_g$  do manganês perturbam o sistema  $\pi$  da porfirina, provocando anomalias observadas nos espectros de MnP [Gunter (1991) e Boucher (1972)]. A banda intensa em 458 nm encontrada no espectro da MnP é a banda que apresenta uma maior

sensibilidade quanto ao contra-íon ou ligante axial presente na porfirina [Boucher 1972].

Neste trabalho a inserção de manganês na  $H_2TPFFP$  foi realizada com sucesso



**Figura 11** - Análise da  $H_2TPFFP$  por espectroscopia UV-Vis



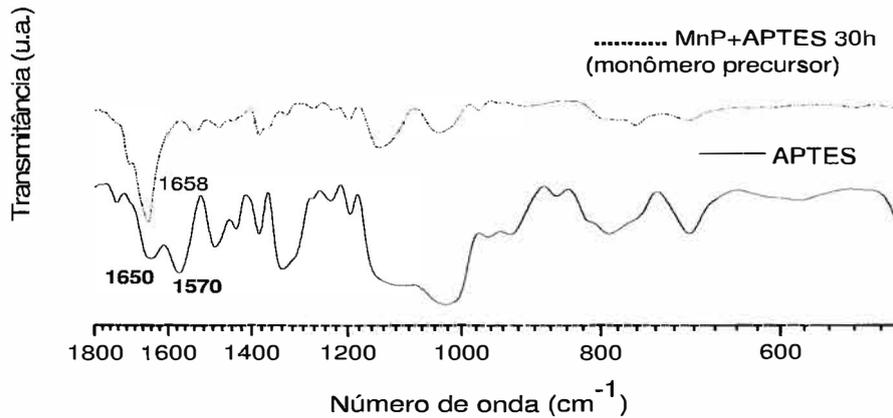
**Figura 12** - Análise das  $Mn(TPFFP)Cl$  por espectroscopia UV-Vis.

Estas diferenças observadas nos espectros eletrônicos de absorção entre as metaloporfirinas e a porfirina de base-livre são decorrentes de uma mudança de simetria de  $D_{4h}$  para  $D_{2h}$  respectivamente. Neste trabalho a inserção de manganês na  $H_2TPFFP$  foi realizada com sucesso.

#### 4.2. Síntese dos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>

A síntese dos catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> é realizada em três etapas:

Na primeira etapa (síntese do monômero precursor) os grupos amino do APTES se ligam à MnP por meio da substituição nucleofílica do flúor dos grupos pentafluorofenis da MnP pelo grupo amino do APTES. A reação de formação do monômero precursor foi acompanhada por infravermelho (Figura 13). Verifica-se que ao final da reação (30h) há o desaparecimento das bandas em 1650 e 1570  $cm^{-1}$  presentes no espectro de APTES (vibrações  $\delta(-NH_2)$ ) e há a formação de uma banda referente à deformação da amina secundária  $\delta(-NH)$  em cerca de 1658  $cm^{-1}$ . Nota-se também, que o estiramento referente ao  $RNH_2$  a 790  $cm^{-1}$  evidente no APTES, praticamente desaparece ao final de reação [Silverstein (2005)]. Conclui-se desta forma que foi obtido o monômero precursor.



**Figura 13** – Monitoramento da reação entre MnP e APTES por espectroscopia vibracional.

Em uma segunda etapa, as micelas são preparadas com surfactantes dodecilamina (C<sub>12</sub>) ou hexadecilamina (C<sub>16</sub>) numa relação: 76% de água e 24% de etanol [DeOliveira e Prado (2007); Evangelista, DeOliveira (2007), DeOliveira e Torres (2006); Mercier e Pinnavaia (2000)]. Após 40 minutos adiciona-se o monômero precursor e TEOS à suspensão micelar, onde ocorre a polimerização do TEOS em torno das micelas. É esperada desta forma que, os monômeros precursores, contendo as MnPs, fiquem no interior da micela, com os grupos trietoxisilanos do APTES polimerizando com o TEOS na matriz de sílica, que circunda a micela. A micela é posteriormente retirada da matriz de sílica com extração por Soxhlet, utilizando metanol como solvente de lavagem.

A relação água/etanol foi a relatada por Pinnavaia [Mercier, Pinnavaia (2000)] para obtenção de SHM. A relação MnP:APTES:TEOS:surfactante (HDA ou DDA) foi de 0,001:0.004:1:0,25. Inicialmente o grupo utilizava um volume de 5,0 mL para dissolver a MeP para obtenção do monômero precursor. Neste trabalho utilizamos 2,0 mL, para perturbar o mínimo possível à relação proposta por Pinnavaia.

### 4.3. Determinação da extensão de imobilização da Mn(TPFFP) nos suportes sólidos

No decorrer deste projeto, foram feitas duas sínteses de MnP-SHMC<sub>12</sub> e duas sínteses para MnP-SHMC<sub>16</sub>. A extensão de imobilização (número de mols de MnP por grama de sílica) foram calculadas através de análises de absorção atômica onde os valores obtidos pra cada material sintetizado e os estudos em que cada material participou estão descritos na tabela 1:

**Tabela 1** – Materiais sintetizados, suas respectivas extensões de imobilização e estudos realizados.

<b>Materiais</b>	<b>Extensão de imobilização (mols de MnP/g de sílica)</b>	<b>Utilização</b>
MnP-SHMC <sub>12</sub> I	$1,3 \times 10^{-5}$	Oxidação do (Z)-cicloocteno e cicloexano, DR-X, MEV, Reflectância difusa, reciclagem e estudo cinético
MnP-SHMC <sub>12</sub> II	$1,7 \times 10^{-5}$	TGA e BET
MnP-SHMC <sub>16</sub> I	$1,1 \times 10^{-5}$	oxidação do (Z)-cicloocteno, DR-X, MEV e Reflectância difusa
MnP-SHMC <sub>16</sub> II	$1,5 \times 10^{-5}$	Oxidação do cicloexano, estudo cinético, reciclagem e BET

#### 4.4. Caracterização por difração de raios-X

A DR-X permite verificar se a estrutura possui plano de cristalinidade característico, ou diferenciar se a amostra apresenta uma espécie de polimorfismo que a classifica em algum grupo cristalino. A fim de obter as distâncias entre os espaçamentos  $d_{100}$  dos materiais MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>I, uma vez feita as análises de DR-X (Figuras 14 e 15), os 2 $\theta$  referentes aos picos obtidos foram aplicados na equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{100}\text{sen}\theta$$

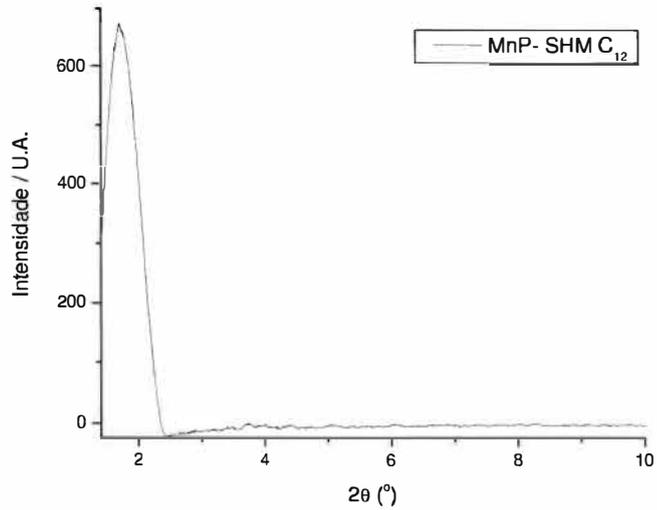
Onde:

-  $n$  são os planos de átomos referentes ao material, que nesse caso o plano  $hk0$  (100).

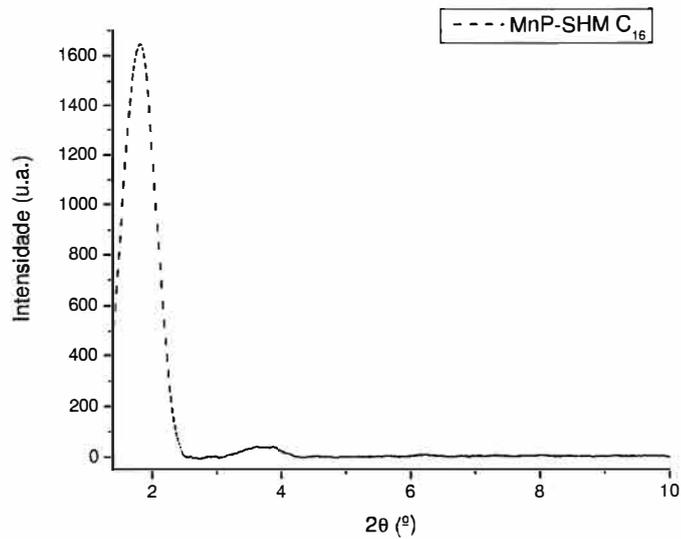
-  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do cobre

-  $d_{100}$  é o espaçamento entre os planos dos átomos do material

Assim, na região de baixo ângulo ( $1 - 3^\circ$ ) (Figuras 15 e 16), tanto MnP-SHMC<sub>12</sub>I quanto a MnP-SHMC<sub>16</sub>I exibe uma forte reflexão  $hk0$  de fase hexagonal, comprovada pelo espaçamento  $d_{100}$  em 5,22 nm e 4,82 nm, respectivamente. Estas posições das reflexões [100] para espaçamentos  $d_{100}$  maiores revelam que o material SHM possui uma estrutura mesoporosa de acordo com a literatura [Mercier e Pinnavaia (2000)].



**Figura 14** – Análise da MnP-SHMC<sub>12</sub>I por difração de raios-X



**Figura 15** – Análise da MnP-SHMC<sub>16</sub>I por difração de raios-X

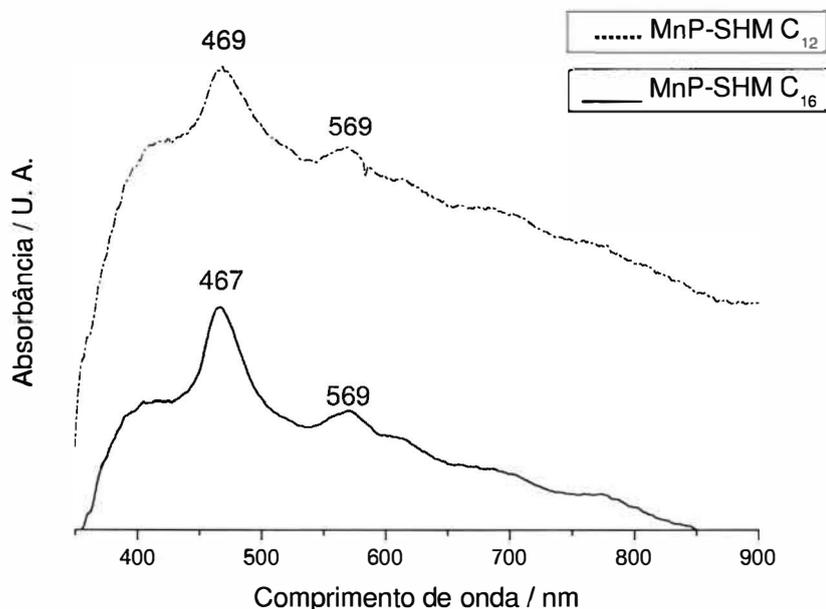
A partir dos valores calculados foi possível obter a distância repetida entre os centros dos poros hexagonais dos materiais ( $a_0$ ) de acordo com a equação:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Os valores de  $a_0$  obtidos foram: 6,0 nm para a MnP-SHMC<sub>12</sub>I e 5,5 nm para a MnP-SHMC<sub>16</sub>I.

#### 4.5. Caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Comparando o espectro de reflectância difusa do material MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>I (Figura 16) com a absorbância da Mn(TPFFP)Cl na região do UV-Vis (Figura 12), foi verificado que tanto a MnP-SHMC<sub>12</sub>I quanto a MnP-SHMC<sub>16</sub>I imobilizada em sílica apresentam um deslocamento da banda intensa de 458 nm para  $\lambda$  maiores, 469 nm na MnP-SHMC<sub>12</sub>I e para 467 nm na MnP-SHMC<sub>16</sub>I. Supõe-se que este deslocamento corresponde a uma distorção do anel porfirínico, favorecida pela interação da matriz de sílica ligada à porfirina. É esperado que ocorra uma menor distorção para MnP-SHMC<sub>16</sub>I uma vez que se trata de micelas formadas por cadeias mais longas se comparado à MnP-SHMC<sub>12</sub>I, gerando cavidades maiores.

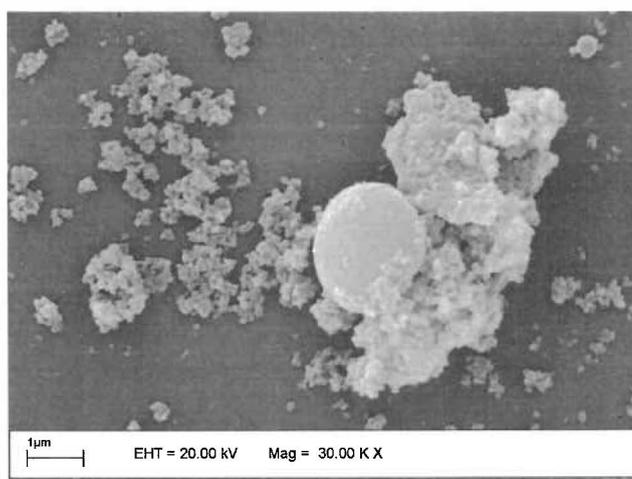


**Figura 16** - Análise da Mn-SHMC<sub>12</sub>I e Mn-SHMC<sub>16</sub>I por Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis.

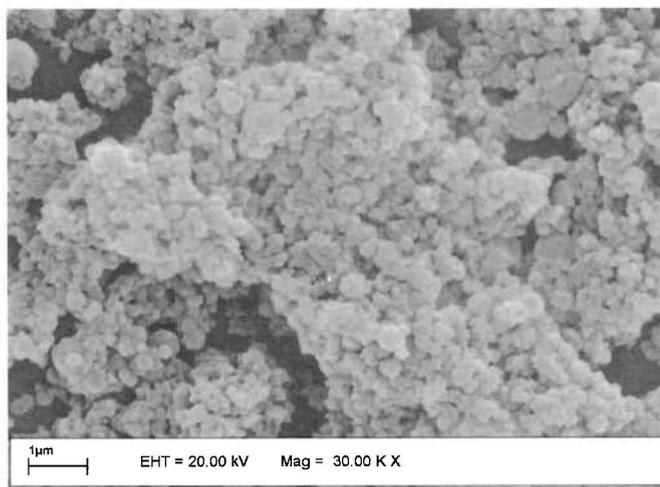
#### 4.6. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais SHM C<sub>12</sub> e SHM C<sub>16</sub> (Figuras 17a e 18a, respectivamente) apresentam nanopartículas esféricas, de tamanho médio de 50 nm. Estas partículas se aglomeram e compõem esferas maiores e mais regulares de 2,0  $\mu$ m aproximadamente, mostrando-se assim, uma estrutura altamente organizada. Os materiais MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>I (Figuras 17b e 18b, respectivamente) apresentam nanopartículas de tamanho médio de 50 nm, as quais também se aglomeram em partículas com 0,5 a 1,5  $\mu$ m aproximadamente. Os poros hexagonais destes materiais são comprovados através da difração de raio-x (Figuras 14 e 15).

Acredita-se que o material MnP-SHM C<sub>16</sub>I, por ter sido sintetizado com HDA como template, possua poros maiores, e desta forma sofra uma menor distorção devido a interação com a matriz inorgânica. Já o material MnP-SHM C<sub>12</sub>I por ter sido sintetizado com o tensoativo DDA, o qual possui uma cadeia menor (C<sub>12</sub>), supõe-se que o diâmetro de poro deste material seja menor e por consequência haja uma maior interação da porfirina na matriz de sílica, resultando em uma maior torção do anel porfirínico.

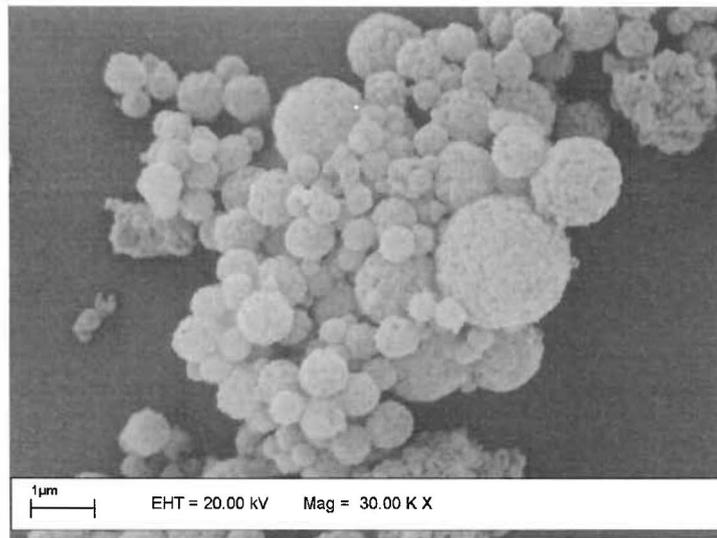


(a)

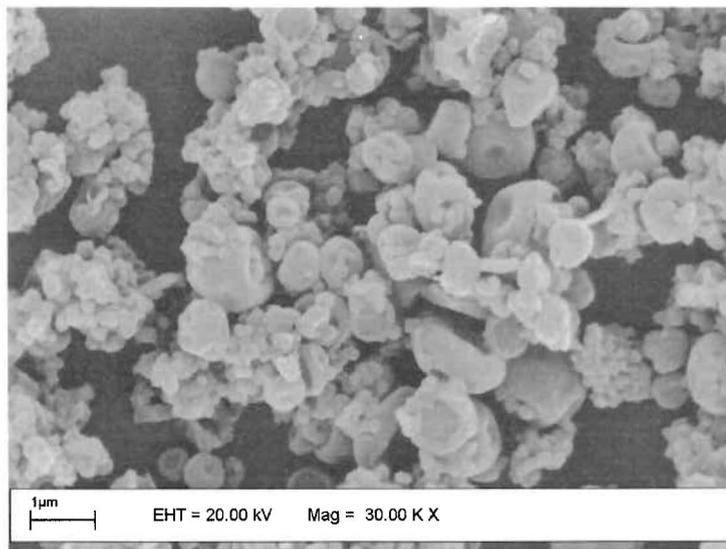


(b)

**Figura 17** – Análise da (a) SHMC<sub>12</sub> e (b) MnP-SHMC<sub>12</sub>I, por Microscopia Eletrônica de Varredura.



(a)



(b)

**Figura 18** – Análise da (a) SHMC<sub>16</sub> e (b) MnP-SHMC<sub>16</sub> por Microscopia Eletrônica de Varredura.

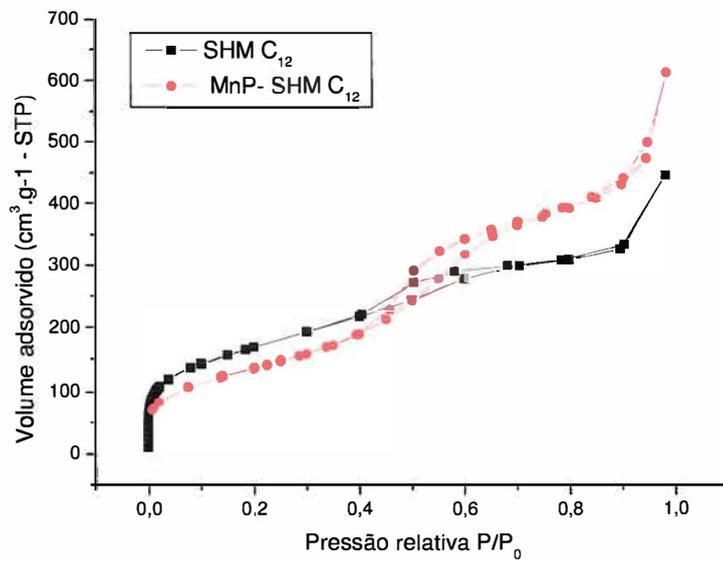
## 4.7. Caracterização dos materiais por BET

Na década de 1930, Brunauer, Emmett e Teller [Brunauer *et. al.* (1940); Brunauer *et. al.* (1938)] derivaram uma equação baseada em um modelo simplificado de fisiosorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação de um certo gás (no caso do  $N_2$  a 77 .K) são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas [Sing (2001); Teixeira (2001)].

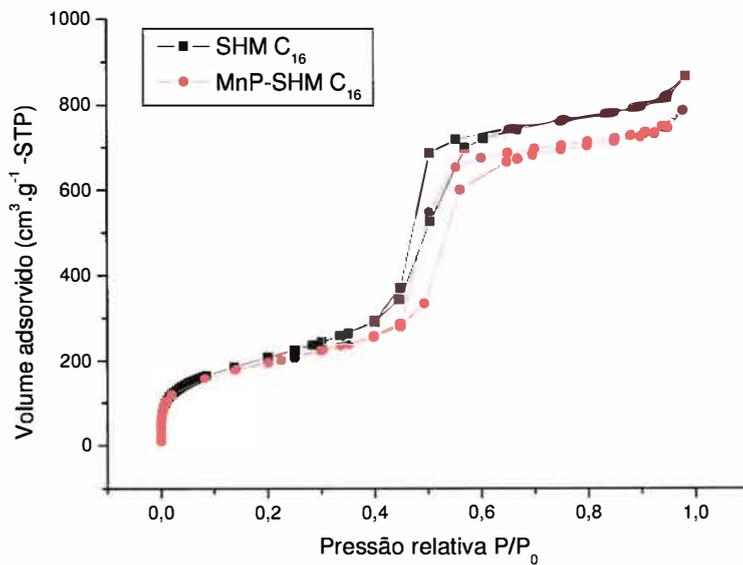
Assim como na teoria de Langmuir, a superfície adsorvente é representada como uma faixa de sítios equivalentes nos quais as moléculas estão adsorvidas de forma aleatória. Assume-se que a probabilidade de ocupação de um sítio pelas moléculas adsorvidas é independente da interação lateral deste e com os seus sítios vizinhos (assumindo este como uma monocamada ideal).

A área superficial dos catalisadores foi determinada aplicando a equação de BET. Segundo a teoria de BET podemos estimar o número de moléculas necessárias para cobrir toda a superfície do material com uma monocamada. Se conhecermos a dimensão destas moléculas, podemos obter os valores das áreas efetivas,  $S$ , dos materiais em estudo.

As isotermas de adsorção referentes aos materiais SHM C<sub>12</sub>, MnP-SHM C<sub>12</sub> II, SHM C<sub>16</sub> e MnP-SHM C<sub>16</sub> II (Figuras 19 e 20) indicam que todos os materiais, apresentam perfil característico de material mesoporoso [Fino *et. al.* (2008)].



**Figura 19** – Isotérmicas de adsorção-desorção de nitrogênio para a SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>12</sub>II.



**Figura 20** – Isotérmicas de adsorção-desorção de nitrogênio para a SHMC<sub>16</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>II.

Os valores de área superficial ( $A_s$ ), volume de poro ( $P_v$ ) e tamanho de poro ( $P_T$ ) para os materiais SHMC<sub>12</sub>, MnP-SHMC<sub>12</sub>II, SHM C<sub>16</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>II, estão apresentados na Tabela 2. Os materiais SHM C<sub>12</sub> e SHM C<sub>16</sub> apresentam áreas superficiais, volumes e tamanhos de poros menores quando comparados a seus respectivos materiais contendo manganês porfirina (MnP-SHMC<sub>12</sub>II e MnP-SHMC<sub>16</sub>II). Além disso, como esperado, a MnP-SHMC<sub>16</sub>II apresenta valores de área superficial, volume de poro e tamanho de poro maiores que para a MnP-SHMC<sub>12</sub>II. A área superficial é uma característica importante no estudo de testes catalíticos e neste caso, todos os materiais apresentaram altas áreas superficiais, característica de materiais mesoporosos.

**Tabela 2** – Área superficial, volume de poro e tamanho de poro dos materiais SHM C<sub>12</sub>, MnP-SHMC<sub>12</sub> II, SHMC<sub>16</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub>II

<b>Amostra</b>	<b><math>A_s</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>P_v</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b><math>P_T</math> (nm)</b>
SHMC <sub>12</sub>	587	0,60	4,7
MnP-SHMC <sub>12</sub> II	500	0,90	7,7
SHMC <sub>16</sub>	736	1,30	7,3
MnP-SHMC <sub>16</sub> II	760	1,60	8,8

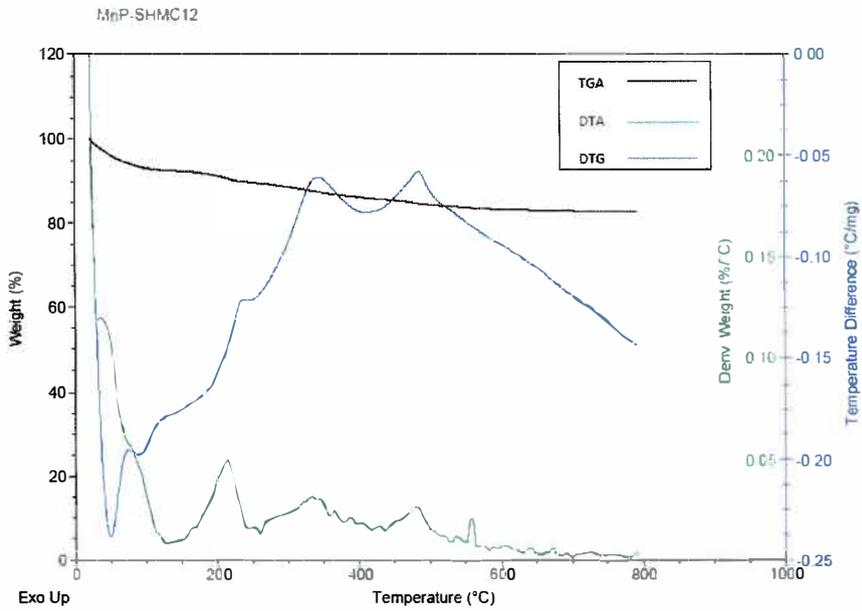
#### **4.8. Caracterização da MnP-SHM C<sub>12</sub> por TGA**

A termogravimetria (TGA) utilizam como instrumentação básica uma termobalança para monitorizar a variação da massa de uma amostra à medida que se varia a temperatura de um modo linear [Ewing (1985)]. Termobalança corresponde a uma balança com possibilidade de controle do calor fornecido a uma amostra. Os resultados recolhidos mostram como a massa varia com a

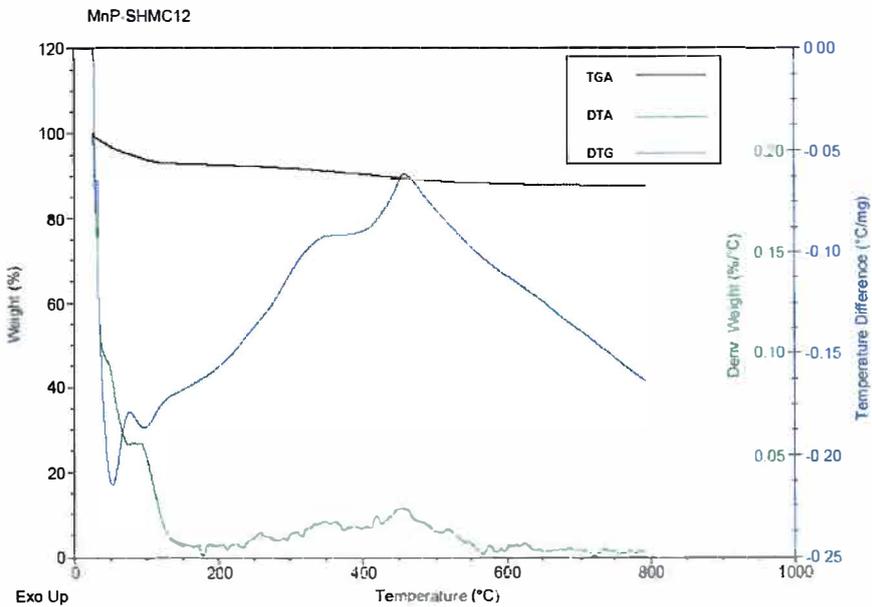
temperatura e os diversos patamares apresentados dão-nos informação acerca dos componentes que vão se desprendendo da amostra.

No caso da termogravimetria derivativa (DTG) os resultados da variação da massa com a temperatura são apresentados sobre a forma da sua derivada que permite muitas vezes uma melhor identificação dos vários patamares. Deste modo, esta técnica, revela-se bastante útil no estudo de materiais heterogêneos. Estas técnicas também podem ser utilizadas analisando a variação da massa da amostra quando submetida durante um certo período de tempo a uma determinada temperatura, normalmente superior ao ponto de ebulição mais elevado de todos os solventes do sistema. Este processo permite eliminar todos os solventes da amostra obtendo uma amostra seca e ao mesmo tempo aferir a percentagem de solventes na massa da amostra. Através do conhecimento das densidades dos diferentes componentes do sistema, esta técnica também permite avaliar a porosidade dos materiais analisados.

As Figuras 21 e 22, mostram as análises de termogravimetria da MnP-SHMC<sub>12</sub> antes e depois da lavagem por Soxhlet. Através do DTA na Figura 21, correspondente à MnP-SHM C<sub>12</sub> antes da lavagem, temos a evidência da perda da dodecilamina da micela em 212°C, e com o TGA podemos estimar que essa perda foi de 4 a 5 %, para a MnP-SHMC<sub>12</sub> depois da lavagem por Soxhlet.



**Figura 21** – Análise por termogravimetria (TGA) do material MnP-SHM C<sub>12</sub> antes da lavagem no Soxhlet.



**Figura 22** – Análise por termogravimetria (TGA) do material MnP-SHM C<sub>12</sub> após lavagem no Soxhlet.

## 4.9. Estudos Catalíticos

### 4.9.1. Oxidação do (Z)-Cicloocteno utilizando PhIO

Os rendimentos das reações em dicloroetano, em 1h reação a epoxidação do (Z)-cicloocteno foi quase completa. Este perfil indica que o processo foi catalítico indicando ser biomimético do citocromo P-450.

Quando se usa metanol como solvente os rendimentos da epoxidação são mais baixos na primeira hora de reação, mas em 24 h a epoxidação foi alta. Isto indica que além do processo biomimético ocorre reações competitivas. Como este solvente pode agir como um substrato e para certificar se ocorre a oxidação do MeOH a aldeído fórmico foi feita a determinação deste utilizando o teste de Nash.

A quantidade de aldeído fórmico obtida na catálise com MnP-SHMC<sub>16</sub>I, tanto na presença de co-catalisador (imidazol), quanto sem co-catalisador foi de 12%. Parece envolver algum outro processo oxidativo, como por exemplo, o fato do MeOH ser menos viscoso que o DCE, pode levar a um escape de radicais da gaiola do solvente desencadeando processo radicalar, diminuindo a eficiência da epoxidação.

**Tabela 3** - Epoxidação do (Z)-cicloocteno usando PhIO como oxidante.

<b>Catalisador</b>	<b>Imidazol</b>	<b>DCE</b>		<b>MeOH</b>		<b>ACN</b>	
		<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>	<b>1h</b>	<b>24h</b>
		<b>Cóxido%</b>	<b>Cóxido%</b>	<b>Cóxido%</b>	<b>Cóxido%</b>	<b>Cóxido%</b>	<b>Cóxido%</b>
<b>MnP-SHM C<sub>12</sub></b>	-	100	100	51	100	83	84
	+	93	100	47	92	64	67
<b>MnP-SHM C<sub>16</sub></b>	-	72	100	35	95	100	100
	+	72	100	46	98	100	100

\*Condições: Na presença de O<sub>2</sub>, temperatura ambiente, agitação magnética. Razão molar. MnP/Imidazol/PhIO 1:2:100, baseada no PhIO de partida.

Quanto aos rendimentos obtidos quando utilizamos o solvente acetonitrila (ACN), notamos que os rendimentos catalíticos foram altos, sendo maiores, (100%) quando utilizada a MnP-SHMC<sub>16</sub>I. O alto rendimento de epóxido quando se utiliza como catalisador a MnP-SHMC<sub>16</sub>I se comparada com a MnP-SHMC<sub>12</sub>I, é esperado uma vez que as micelas formadas a partir da hexadecilamina (C<sub>16</sub>) tem um diâmetro maior, confirmado pelas análises de BET (tabela 2).

#### 4.9.2. Oxidação do (Z)-cicloocteno utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Na epoxidação do (z)-cicloocteno utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabela 3), notamos rendimentos baixos em 1 hora de reação para todos os solventes utilizados. Quando usamos imidazol como co-catalisador em dicloroetano e acetonitrila, há um aumento na taxa de epoxidação comparada com a catálise sem imidazol. Em reações de MnPs com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio homogêneo, cerca de 70 % [Gandini (2006)], é relatado na literatura que o imidazol possui duas funções,

uma como co-catalisador ácido-base e outra como ligante axial do manganês, o que é essencial para a clivagem heterolítica da ligação O-O, para a formação do intermediário ativo  $Mn(V)P=O$  que irá oxidar o substrato [Battioni *et. al.* (1988)].

Neste caso em que estamos tratando de sistemas heterogêneos, o imidazol também pode estar atuando com essas duas funções descritas acima, favorecendo em alguma extensão no processo de oxidação em DCE.

Os rendimentos das reações com  $H_2O_2$  utilizando  $MnP-SHMC_{12}I$  e  $MnP-SHMC_{16}I$  não são tão altos se comparados com os sistemas homogêneos da literatura. Trabalhos anteriores que utilizam  $MnP$  catiônica com substituintes, mono metilpiridil e diclorofenis suportadas na superfície de sílica funcionalizada com imidazol e na presença de imidazol o rendimento foi de 45% [Vinhado *et. al.* (2001)]. No entanto com a  $MnP-SHMC_{12}I$  e  $MnP-SHMC_{16}I$  no qual a  $MnP$  deve estar no interior da cavidade o processo de formação da  $Mn(V)oxo$ , na etapa da clivagem heterolítica pode estar sendo desfavorecida, pela menor acessibilidade e conseqüente atuação do imidazol nas duas funções como co-catalisador.

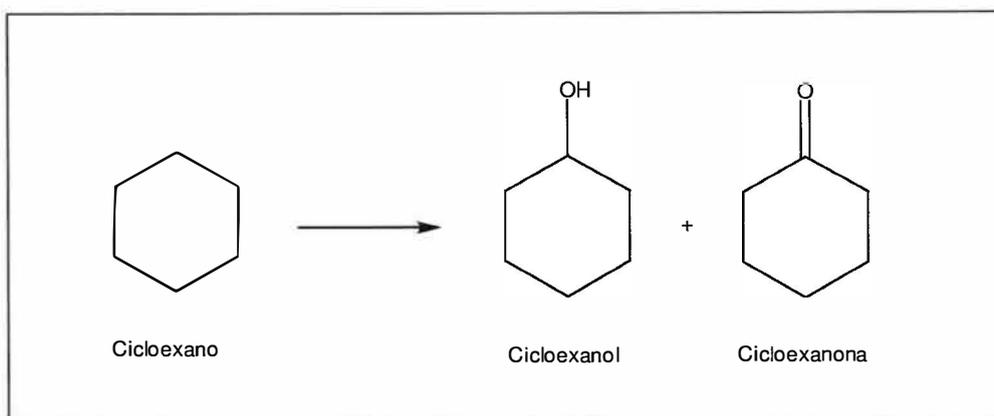
**Tabela 4** - Epoxidação do (Z)-Cicloocteno usando  $H_2O_2$  como oxidante.

Catalisador	Co-catalisador	DCE		MeOH		ACN	
		1h	24h	1h	24h	1h	24h
		Cóxido %					
<b>MnP-SHM C<sub>12</sub></b>	-	13	13	12	12	12	12
	<b>Imidazol</b>	20	20	12	12	14	14
<b>MnP-SHM C<sub>16</sub></b>	-	13	14	12	13	12	13
	<b>Imidazol</b>	19	17	12	13	14	17

\*Condições: Na presença de  $O_2$ , temperatura ambiente, agitação magnética. Razão molar. MnP/Imidazol/  $H_2O_2$  1:2:100, baseada no  $H_2O_2$  de partida.

### 4.9.3. Oxidação do Cicloexano utilizando PhIO

Na oxidação do cicloexano por PhIO podem ser obtidos como produtos cicloexanol e cicloexanona, como pode ser visto na reação da Figura 23.



**Figura 23** – Produtos geralmente obtidos na oxidação do cicloexano

Alcanos são muito mais inertes e a velocidade de oxidação é menor que para os alcenos. Como pode ser observado na tabela 5, a reação de oxidação de cicloexano produziu em geral baixos rendimentos de cicloexanol e cicloexanona, Observou-se rendimentos um pouco melhores e mais seletivos para o cicloexanol em DCE, provavelmente devido à sua maior viscosidade que é de 0,78 mPa.s [CRC Handbook (1996)]. Foi concluído em estudos anteriores [Lindsay Smith *et al.* (2006)] que a maior viscosidade favorece o processo de recombinação do oxigênio. Os rendimentos com a ACN e MeOH foram baixos, fato que pode ser explicado pela menor viscosidade que são de 0,34 mPa.s e 0,55 mPa.s respectivamente [CRC Handbook (1996)]. Além disso, no caso do MeOH foi verificado por meio de testes de Nash para a MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>II que houve formação de 27% de aldeído fórmico para ambos os catalisadores, indicando reação competitiva, justificando desta forma o rendimento ainda mais baixo para o metanol.

**Tabela 5** - Oxidação do cicloexano usando PhIO como oxidante.

Catalisador	Imidazol	DCE				MeOH				ACN			
		1h		24h		1h		24h		1h		24h	
		C <sub>OI</sub> %	C <sub>ona</sub> %										
MnP-SHM C <sub>12</sub>	-	9	2	16	3	2	2	5	3	5	2	10	3
	+	9	2	14	3	3	2	7	3	7	2	13	3
MnP-SHM C <sub>16</sub>	-	2	0	3	0	0	2	3	2	3	2	6	3
	+	2	0	3	0	2	2	4	2	3	2	5	3

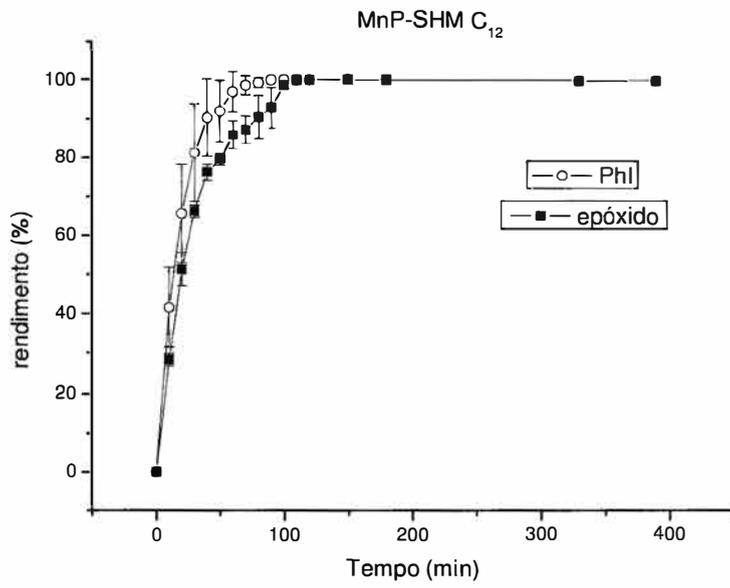
\*Condições: Na presença de O<sub>2</sub>, temperatura ambiente, agitação magnética. Razão molar. MnP/Imidazol/PhIO 1:2:100, baseada no PhIO de partida.

#### 4.9.4. Oxidação do cicloexano utilizando $H_2O_2$

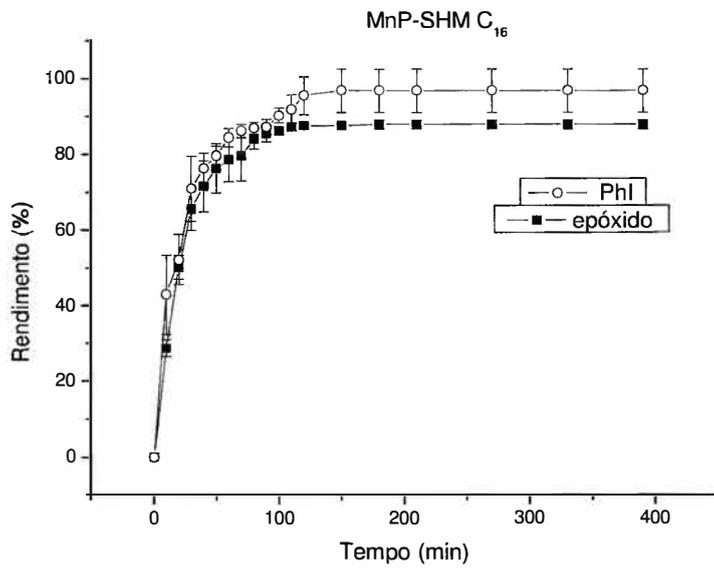
Os rendimentos de produtos de oxidação do cicloexano pelo  $H_2O_2$  com MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>II foram baixos (máximo de 2%). O baixo rendimento na oxidação do cicloexano comparado com a do (Z)-cicloocteno deve-se ao fato de que os alcenos, ricos em elétrons, reagem mais rapidamente do que os alcanos com o intermediário eletrofílico Mn(V)oxo.

#### 4.10. Estudo Cinético

Comparando a cinética da reação entre a MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHMC<sub>16</sub>II e a MnP-SHM C<sub>16</sub> em dicloetano, na oxidação de cicloocteno utilizando PhIO como oxidante, nota-se que a MnP-SHM C<sub>12</sub> (Figura 24) atinge um rendimento máximo de 100 % da oxidação do do cicloocteno em menos de 2 horas de reação. Já a MnP-SHM C<sub>16</sub>II (Figura 25) permanece com rendimento de 90% de ciclooctenóxido. Estes resultados evidenciam que com o PhIO, os sítios catalíticos estavam acessíveis no interior dos mesoporos para a formação da espécie ativa Mn(V)oxo, devido ao fato, já comentado anteriormente, que as olefinas são ricas em elétrons e irão reagir rapidamente com o intermediário eletrofílico Mn(V)oxo. A epoxidação em todas as reações foi eficiente, com um perfil de processo oxidativo biomimético [Vinhado e lamamoto (2001)].



**Figura 24** – Estudo cinético da MnP-SHM C<sub>12</sub> em dicloroetano na oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante.



**Figura 25** – Estudo cinético da MnP-SHM C<sub>16</sub> em dicloroetano na oxidação do cicloocteno utilizando PhIO como oxidante.

#### 4.11. Reciclagem

A determinação do epóxido em cada ciclo foi feita após 120 min de reação (Tabela 6). Após 10 ciclos, o catalisador MnP-SHM C<sub>12</sub> I foi o mais estável, uma vez que atingiu um número de turnover total de 903. O MnP-SHM C<sub>16</sub> II acompanhou a mesma tendência alcançando o valor de 740.

**Tabela 6** - Reciclagem dos catalisadores na reação de epoxidação do (Z)-cicloocteno.

Ciclo	MnP-SHM C <sub>12</sub>	MnP-SHM C <sub>16</sub>
	epóxido%	epóxido%
1	100	100
2	100	100
3	90	100
4	100	100
5	57	98
6	90	84
7	85	43
8	93	46
9	100	37
10	88	32
<b>Turnover total</b>	<b>903</b>	<b>740</b>

Tais valores mostram que os catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub>I e MnP-SHM C<sub>16</sub>II são resistentes, indicando que estas reciclagens poderiam ser continuadas sem perda significativa da eficiência.

## ***Conclusões***

## 5. CONCLUSÕES

A formação do monômero precursor, ou seja a ligação entre APTES e as MePs na primeira etapa da síntese foi evidenciada pelas análises de IV. As modificações introduzidas na síntese como, por exemplo, diminuição da temperatura de obtenção da micela e da quantidade de DMF resultou em materiais melhores estruturados, indicados pelas análises de MEV e DRX. As análises de TGA da MnP-SHMC<sub>12</sub> antes e depois da lavagem por Soxhlet no final da síntese indicaram que a lavagem foi eficiente para retirar a micela que serviu de template. Nas análises por BET os valores de área superficial, tamanho de poro e volume de poro dos materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> foram coerentes com o tamanho do template utilizado e, as isotérmicas de adsorção evidenciaram perfil de materiais mesoporosos.

As catálises e o acompanhamento cinético com os catalisadores MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> com PhIO realizadas em dicloroetano, indicaram um perfil de processo oxidativo biomimético atuando como modelos do citocromo P450, na oxidação do (Z)-cicloocteno, pois epoxidam com rendimento máximo entre uma e três horas de reação, e evidenciaram sítios catalíticos acessíveis nos catalisadores para epoxidação. A espécie ativa formada durante a epoxidação é atribuída à Mn<sup>V</sup>(O)P [Rebelo (2005)]. Nos estudos de reciclagem, os materiais MnP-SHMC<sub>12</sub> e MnP-SHMC<sub>16</sub> apresentaram uma alta estabilidade com turnovers de 903 e 740 respectivamente. Quando se usou o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante os baixos rendimentos indicaram que a formação da espécie ativa foi desfavorecida no interior dos mesoporos.

Os resultados indicaram que os catalisadores são promissores, especialmente como modelos biomiméticos. Este estudo deverá ser continuado, repetindo-se algumas sínteses e utilizando-se outros substratos em estudos de metabolismo de fármacos e pesticidas.

## ***Referências Bibliográficas***

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho O.E.S.; Barone, J.S. “*Química Analítica Quantitativa Elementar*”, 3<sup>a</sup> edição, Ed. Edgard Blucher, Campinas (2001).

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

Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K.D.; -W Chu, C. T.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, B. B.; Higgins, J. B.; Schelenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S.; Valentine, J. *Bioinorganic Chem*; University Science Books, Mill Valey, (1994).

Berman, H. M.; Westbrook, J.; Feng, Z.; Gilliard, G.; Bhat, T. N.; Weissig, H.; Shindyalov, I. N.; Bourne, P.E. *Nucleic Acids Res.* 28 (2000) 235.

Bernadou, J.; Meunier, B. *Chem. Commun.* (1998) 2167.

Boucher, L. J., *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1972) 289.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).

Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.*(1940), 62, 1723.

Claus, P.; Bruckner, A.; Mohr, C.; Hofmeister, H. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11430.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> ed., (1996).

Corma. A; Martinez, A., Mattinez-Soria, V.; Monton, J. B. *J. Catal.* 153 (1995) 25.

Cunningham, I. D., et. al. *J. Molecular Catalysis A*; 185 (2002) 25-31.

Dawson, J. H.; Sono, M. *Chem. Rev.* 87 (1987) 1255

Denisov, I.G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Schlichting, I. *Chem. Rev.* 105 (2005) 2253

DeOliveira, E.; Prado, A.G.S. *J. Mol Catal. A.* 271 (2007) 63.

DeOliveira, E.; Torres, J.D.; Silva, C.C.; Luz, A.A.M.; Bakuzis, P.; Prado, A.G.S. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 994

Diab, N.; Schuhmann, W. *Eletochimica Acta*, 47 (2001) 265

Evangelista, S.M.; DeOliveira, E.; Castro, G.R.; Zara, L.F.; Prado, A.G.S. *Surf. Sci.* 601 (2007) 2194

Ewing, G. W. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Co., Singapore (1985).

Ferreira, A.D.Q.; Vinhado, F.S.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Catal. A.* 243 (2006) 111.

Fujii, H., *Coord. Chem. Rev.*, 226 (2002) 51

Gandini, M. E. F. “*Estudo comparativo da oxidação de hidrocarbonetos com manganêsclorinas e manganêsporfirinas como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo*”, Tese de Doutorado, Departamento de Química, FFCLRP-USP, (2006).

Groves, J. T.; Subramaniam, D.V. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2177.

Groves, J. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 100 (2003) 3569

Groves, J. T.; Shalyaev, K.; Lee, J. *In the Porphyrin Hand Book*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds., Academic: New York . 4 (2000) 17

Groves, J. T., Lee, J., Marla, S.S., *J.Am.Chem.Soc.* 119 (1997) 6269

Guo, C.; et. al. *Applied Catalysis A.*, 246 (2003) 303.

Gunter, M. J., Turner, P.; *J.Mol.Cat*, 66 (1991) 121-141.

Harriman, A. *J.Chem.Soc. Faraday trans.* 7 (1981) 369.

Herrmam, O.; Mehdi, S. H.; Corsini, A.; *Can. J. Chem.* 56 (1978) 1084

Hlavica, P. *Eur. J. Biochem.* 271 (2004) 4335

Kozlov, A.I.; Kozlova, A.P.; Asakura, K.; Matsui, Y.; Kogure, T.; Shido, T.; Iwasawa, Y. *J. Catal.* 196 (2000) 56.

Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J.S. *Nature.* 359 (1992) 710.

Li, T.; Moon, J.; Morrone, A.A.; Mecholsky, J.J.; Talham, D.R.; Adair, J.H. *Langmuir* 15 (1999) 4328.

Li, Z.; Xia, C.; Zhang, X.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 47–56.

Li, Z.; Xia, C. *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 2069

Lui, J.; et. al. *J. Molecular Catalysis*, 187 (2002) 163

Martino, A.; Yamanaka, S.A.; Kawola, J.S.; Loy, D.A. *Chem. Mater.* 9 (1997) 423.

Mansuy, D.; Battioni, P. “*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*”. Ed. R. A. Sheldon, New York (1994) Ch.4.

Mercier, L.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.*, 12 (2000) 188.

Mohajer, D.; Rezaeifard, A. *Tetrahedron Letters*, 43 (2002) 1881

Nash, T. *Biochem.*, 55 (1953) 416.

Nam, W. *Acc.Chem. Res.* 40 (2007) 522

Nam, W. *In Comprehensive Coordination Chemistry II*; Que Jr., L.; Tolman, W. B., Eds.; Elsevier: New York. 8 (2004) 281

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

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

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

Ortiz de Montellano, P. R., Ed. *Cytocrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 3rd Ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York (2004).

Pauly, T.R.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* 13 (2001) 987.

Pauly, T. R., Liu, Y., Pinnavaia, T. J., Billinge, S. J. L. Billinge, Rieker, T. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 121, (1999) 8835-8842.

Paulus, U.A.; Endruschat, U.; Feldmeyer, G.J.; Schmidt, T.J.; Bonnemann, H.; Behm, R.J. *J. Catal.* 195 (2000) 383.

Pylypenko, O.; Schilichting, I. *Annu. Res. Biochem.* 73 (2004) 991

Porro, C. S.; Sutcliffe, M. J.; de Visser, S. P. *J Phys. Chem. A.* 113 (2009) 11635

Prado, A.G.S.; Airoidi, C. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3823

Rebelo, S.L.H.; Pereira, M.M.; Simões, M.Q.; Neves, M.G.P.M.S.; Cavaleiro, J.A.S. *J. Catal.* 2005, 234, 76.

Sharma, P. K.; de Visser, S. P.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8698

Shaik, S.; Hirao, H.; Kumar, D. *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 532

Sharefkin , J. G; Saltzman, H. *Org. Sint.* 43, 63

Shilov, A. E.; Shulpin, G. B. *J. Chem. Res.* 97 (1997) 2897

Silverstein, R.M F.X. Webster, D.J.Kiemle.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 7th ed., John Wiley & Sons: New York (2005).

Sing, K.; *Colloid. Surf. A.* 3, (2001) 187–188.

Smith, John R Lindsay, Iamamoto, Y., Vinhado, F. S. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical.* 252, (2006) 23.

Sono, M.; Roach, Coutler, M. P.; Dawson, E. D.; *J. H. Chem. Rev.* 96 (1996) 2841

Sligar, S. G. *Biochemistry.* 15 (1976) 5399

Schiavon, M.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O.R.; Assis, M.D. *J. Mol. Catal. A.* 174 (2001) 213.

Sudheesh, N.; Sharma, S.K.; Shukla, R.S.; Jasra, R.V. *J. Mol. Catal. A.* 296 (2008) 61.

Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. *J. Science.* 267 (1995) 865

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova* (2001), 24, 808.

Traylor, T. G.; Iamamoto, Y.; Nakano, T. *J. Am. Chem Soc.*, Estados Unidos, 108, (1986) 3529.

Vaz, A. D. N.; MacGinnity, D. F.; Coon, M. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 55 (1998) 3555.

Vinhado, F. S.; Prado-Manso, C. M. C.; Sacco, H. C.; Yamamoto, Y. J. *Mol. Cat.* 174 (2001) 279.

Wolter, T.; Meyer-Klaucke, W.; Müther, M. D.; Mandon, H.; Winkler, A.X.; Trautwein, R. Weiss, J. *Inorg. Biochem.*, 78 (2000) 117

Watanabe, Y. In the Porphyrin Hand Book; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds., *Academic*: New York . 4 (2000) 97

Watanabe, Y.; Nakajima, H.; Ueno, T. *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 55

Yamaguchi, A.; Uejo, F.; Yoda, T.; Uchida, T.; Tanamura, Y.; Yamashita, T.; Teramae, N. *Nat. Mater.* 3 (2004) 337

Zhang, W.; Fröba, M.; Wang, J.; Tanev, P. T.; Wong, J.; Pinnavaia, T.; *J. Am. Chem Soc.* 118 (1996) 9164