

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE
FERROPORFIRINAS PENTAFLUOROFENIL E PENTAFLUOROFENIL
SULFONADA”**

Daniela Gonçalves de Abreu

Orientadora: Profa. Dra. Yassuko Yamamoto

Ribeirão Preto

Junho/2000

“2º semestre de 1999. Um grupo de amigos reunidos numa tarde de sábado discutiam o que é o amor... Várias opiniões foram sendo dadas, e frases prontas foram surgindo:

— “É doar-se completamente ao outro.....”; “É fazer tudo para agradar....” Até que uma pessoa preferiu contar uma história para expressar sua opinião.

Disse que quando se mudou para casa onde mora, esta não tinha o muro na frente, ficando portanto a entrada liberada para qualquer pessoa. Um dia, na hora do almoço, um mendigo entrou na varanda e pediu comida. Como era hora de almoço, sua mãe estava fritando bife. Então fizeram um prato para o homem, com arroz, feijão e bife. O mendigo agradeceu e mais que depressa sentou-se na varanda e começou a comer. As pessoas de dentro da casa ficaram observando-o discretamente e se surpreenderam porque o homem pegou o bife e colocou no bolso do paletó encardido que vestia. O narrador, muito curioso, foi até o pobre homem e perguntou porque ele havia guardado o bife. O mendigo, com a boca cheia e o garfo suspenso no ar, respondeu que guardou o bife para seus filhos.

Neste momento a discussão terminou. O mendigo se preocupava em dar àqueles que ele amava, o que lhe faltava.”

“A razão não é tudo. Tem alcances e limites. Há razões que transcendem a razão.

Às vezes somente a empatia, a intuição e o coração podem alcançá-las.”

“A utopia inspira sempre práticas novas e conferem sentido às lutas para aperfeiçoar a sociedade. Pela utopia se procura sempre ver para além da realidade dada. A realidade dada nunca é dada porque é na verdade, sempre feita.”

Leonardo Boff

Este trabalho é especialmente dedicado aos meus pais, Mário e Maria Luisa, que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas.

Dedico também às minhas duas irmãs, Ana Cláudia e Giovana, pela “monopolização do computador”, “o som da televisão mais baixo”. Agradeço em especial à Giovana, que com seu talento me ajudou confeccionar a capa desta Dissertação.

Dedico ao Jardiel, por todo companheirismo, compreensão e principalmente amor que tem dedicado a mim, em todos os momentos da vida.

Já, te amo!

AGRADECIMENTOS

Sozinho ninguém produz com sucesso. Eu não teria realizado este trabalho se não contasse com o apoio, esforço e compreensão de muitas pessoas com as quais convivi todo esse tempo. A todos vocês dos laboratórios de bioinorgânica e terras raras, os meus sinceros agradecimentos. Tenham certeza que aprendi muito com cada um.

Yassuko, te agradeço por ter me dado a oportunidade de trabalhar em seu laboratório e com sistemas interessantes como as porfirinas. Sempre admirei você como ser humano. Sou imensamente grata por toda amizade, compreensão, dedicação e bom humor.

Agradeço à Paty não só pela revisão do português, mas pela a amizade e companheirismo dedicados a mim, principalmente nestes “dias de final de dissertação” e também ao Fábio, pelo bom humor e capacidade de satirizar até mesmo os problemas.

Agradeço todas as pessoas com quem pude me relacionar, entre elas os professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da USP - Ribeirão Preto.

A todos que colaboraram diretamente na aquisição de dados para este trabalho o meu MUITO OBRIGADO.

Agradeço à FAPESP - *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo*- pela concessão das bolsas de Iniciação Científica e Mestrado.

Agradeço sobretudo a DEUS, pelo mundo maravilhoso em que vivemos, pela graça da vida.

ABREVIATURAS

H ₂ P	porfirina base livre
DCE	1,2 dicloroetano
DCM	diclorometano
MeOH	metanol
TMS	tetrametilsilano
DMSO	dimetilssulfóxido
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
ACN	acetonitrila
DMF	N,N'- dimetilformamida
MnP	manganêsporfirina
FeP	ferroporfirina
FePS	ferroporfirina sulfonada
PhIO	iodosilbenzeno
PhIO ₂	iodóxibenzeno
PhI	iodobenzeno
-F ₅ Ph	grupamento pentafluorofenil
-F ₅ PhCHO	pentafluorofenil benzaldeído
-PhCHO	benzaldeído
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
RMN ¹⁹ F	Ressonância Magnética Nuclear de Flúor
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
ROOH	alquilhidroperóxido
ROH	álcool
RO·	radical alcóxi
ROO·	radical peróxi
SiN+	sílica funcionalizada com o frupo -N ⁺ (CH ₃) ₃
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

ABREVIATURAS DAS PORFIRINAS CITADAS

$H_2(TPP)$	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
$H_2(TF_5PP)$	5-monofenil-10,15,20-tris(pentafluorofenil)porfirina
$H_2(TF_{10}PP)$	5,10-bis(pentafluorofenil)-10,15-bisfenilporfirina
$H_2(TF_{15}PP)$	5,10,15- tris(pentafluorofenil)-20-mono(fenil)porfirina
$H_2(TF_{15}PPSO_3Na)$	5-mono(3-sulfonatofenil)-10,15,30-tris(pentafluorofenil)porfirina
$Fe(TPP)$	5,10,15,20-tetra(fenil)porfirina ferro(III)
$[Fe(TF_5PP)]^+$	5-monofenil-10,15,20-tris(pentafluorofenil)porfirina ferro(III)
$[Fe(TF_{15}PP)]^+$	5,10,15- tris(pentafluorofenil)-20-mono(fenil)porfirina ferro(III)
$[Fe(TF_{20}PP)]^+$	cloreto de tetra(pentafluorofenil)porfirina ferro(III)
$[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$	5-mono(3-sulfonatofenil)-10,15,30-tris(pentafluorofenil)porfirina ferro(III)
$[Fe(MNPP)]_2O$	monoortonitrofenil trifenil porfirina ferro(III)
$[Fe(DNPP)]_2O$	dinitrofenil difenil porfirina ferro(III)
$[Fe(TDCPP)]Cl$	cloreto de tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirina ferro (III)

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
I.1. INTRODUÇÃO	3
I.2. Papel e estrutura do P-450	5
I.3. Ciclo catalítico das monooxigenações dependentes do P-450	7
I.4. Modelos Biomiméticos	8
I.5. Metaloporfirinas (MeP) suportadas	10
I.6. Ligação da metaloporfirina ao suporte através de ligação iônica	10
I.7. Métodos utilizados para síntese de porfirinas	11
I.8. Caracterização de porfirinas	14
I.9. Espectro eletrônico de H₂P e MeP	15
I.10. Objetivos e metas realizadas	19
II. PARTE EXPERIMENTAL	23
II.1. Purificação de solventes e reagentes utilizados	24
II.2. Equipamentos e Dispositivos utilizados	25
II.3. Métodos	25
II.3.1. Otimização da síntese da H₂(TF₁₅PP)	27
II.3.2. Purificação e separação das H₂P	28
II.3.3. Pré-purificação da mistura de porfirinas em coluna de alumina	28
II.3.4 a II.3.6. Purificação da mistura de H₂P obtidas nas sínteses teste por cromatografia convencional	28-31
II.3.7. Caracterização das H₂P por espectroscopia UV-Vis e RMN ¹H	32
II.3.8. Separação dos isômeros geométricos <i>cis</i>- e <i>trans</i>- da H₂(TF₁₀PP)	33
II.3.9. Estudo de tautomerismo dos isômeros geométricos da H₂(TF₁₀PP)	34
II.3.10. Inserção de ferro nas H₂P e purificação da FeP obtidas	34
II.3.11. Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ε) das FeP	35

II.3.12. Análise de FeP por Infra-Vermelho (IV):.....	35
II.3.13. Análise das FePCL e (FeP) ₂ O por RMN ¹ H e ¹⁹ F.....	35
II. 3. 14. Síntese do iodossilbenzeno.....	36
II.3.15. Síntese da H ₂ (TF ₁₅ PPSO ₃ H).....	37
II.3.16. Síntese da [Fe(TF ₁₅ PPSO ₃ Na)]Cl (FePS).....	38
II.3.17. Caracterização da FePS por espectroscopia UV-Vis.....	39
II.3.18. Funcionalização da sílica com cloreto de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimelilamônio.....	39
II.3.18. Ancoragem da FePS em sílica funcionalizada.....	39
II.3.19. Catálise homogênea e heterogênea.....	40
II.3.21. Caracterização das H ₂ P e FeP por voltametria cíclica.....	42
II.3.22. Preparação da FeP contendo triflato como contra-íon (CF ₃ SO ₃ ⁻).....	42
II. 3. 23. Estudos de intermediários catalíticos por RPE.....	42
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
III.1. Otimização de síntese da porfirina assimétrica H ₂ (TF ₁₅ PP) e tentativas de purificação.....	43
III.2. Caracterização das H ₂ P por espectroscopia UV-Vis.....	48
III.3. Separação da cis-H ₂ (TF ₁₀ PP) e trans-H ₂ TF ₁₀ PP por CLAE.....	49
III.4. Caracterização das H ₂ P por RMN.....	50
III.5. Estudos de tautomerismo da H ₂ (TF ₁₀ PP).....	63
III.6. Obtenção do catalisador pentafluorofenil-substituído aniônico... [Fe(TF ₁₅ PPSO ₃ Na)]Cl.....	67
III.7. Funcionalização da sílica com cloreto de N-trimetoxisililpropil- N,N,N-trimelilamônio-.....	69
III.8. Inserção de ferro nas H ₂ P.....	69
III.9. Caracterização das FeP por UV-Vis e Infra-vermelho.....	72
III.10. Análise das FePCL e (FeP) ₂ O por RMN ¹ H e ¹⁹ F.....	75
III.11. Caracterização das H ₂ P e FeP por voltametria cíclica	89
III.12. Reações de oxidação :.....	97
- <i>meio homogêneo</i>	97

- <i>efeito do solvente</i>	102
- <i>meio heterogêneo</i>	103
- <i>resistência do catalisador</i>	105
III. 13. Caracterização dos intermediários catalíticos por RPE	106
IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
V. BIBLIOGRAFIA	115

RESUMO

As ferroporfirinas pentafluorofenil-substituídas apresentam interessantes propriedades catalíticas. Em particular, a $H_2(TF_{15}PP)$ e $H_2(TF_{10}PP)$ são precursores na obtenção de catalisadores aniônicos.

Realizou-se neste trabalho, a otimização de síntese da porfirina assimétrica $H_2(TF_{15}PP)$, variando quantidades de reagentes (pirrol, pentafluorobenzaldeído e benzaldeído) e condições de reação (temperatura e oxidante). Os rendimentos totais das sínteses realizadas foram calculados de forma inédita no grupo, através de Ressonância Magnética Nuclear.

Foi realizada uma extensa caracterização de todas as porfirinas base livre e ferroporfirinas (dímeros e monômeros) obtidas, por diversas técnicas como espectroscopia de UV-Vis e IV, RMN 1H e ^{19}F e voltametria cíclica.

A inserção de um grupo $-SO_3^-$ na posição *meta* do único grupo fenil da $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$ possibilitou-nos obter um catalisador pentafluorofenil-substituído aniônico. Realizou-se um estudo sistemático sobre o efeito do número de grupos pentafluorofenil na atividade catalítica das FeP. Para isso, foram feitas reações de oxidação, usando como substratos: cicloexano e (*Z*)-cicloocteno e como catalisador a $[Fe(TF_5PP)]$, $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$ e $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$, em suas formas monoméricas e diméricas. Além disso, o mecanismo paralelo com participação de oxigênio foi observado para $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$, mas não para $[Fe(TF_5PP)]Cl$ e $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$.

Ainda, conseguimos caracterizar os intermediários catalíticos envolvidos nas reações de oxidação, quando utilizamos a $[Fe(TF_5PP)]_2O$ por RPE.

O estudo catalítico aliado aos dados de RPE e voltametria cíclica foi fundamental para compreender o mecanismo paralelo com a participação de O_2 .

ABSTRACT

The pentafluorophenyl substituted FeP present interesting catalytic properties. In particular, the $H_2(TF_{15}PP)$ and the $H_2(TF_{10}PP)$ are precursors to obtention of anionic catalysts.

In this work, the synthesis optimisation of the $H_2(TF_{15}PP)$ asymmetric porphyrin, was made varying amounts of reactants (pyrrole, pentafluorobenzaldehyde, benzaldehyde) and reaction conditions as temperature and oxidant. The total yields of the syntheses were calculated in an unpublished way in the group, through Nuclear Magnetic Resonance.

An extensive characterisation of the free-base porphyrins and the corresponding FeP was carried out through several techniques as spectroscopy of UV-Vis and IR, NMR 1H and ^{19}F and also cyclic voltametry.

A group $-SO_3^-$ was put in the single phenyl group of the $FeTF_{15}PP$ and we could to get a pentafluorophenyl substituted anionic catalyst. The systematic study on the effect of the number of groups pentafluorophenyl in the catalytic activity of the FeP was carried out. In this way, it were made oxidation reactions, using as substrate: cyclohexane and (*Z*)-cyclooctene and as catalyst: $[Fe(TF_5PP)]Cl$, $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$ and $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$, in its monomeric and dimeric. Besides, the parallel mechanism with participation of oxygen was observed for $FeTF_{15}PP$, but not for $FeTF_5PP$ and $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$.

We characterise the catalytic intermediates involved in oxidation reaction using the $[Fe(TF_5PP)]$ through EPR.

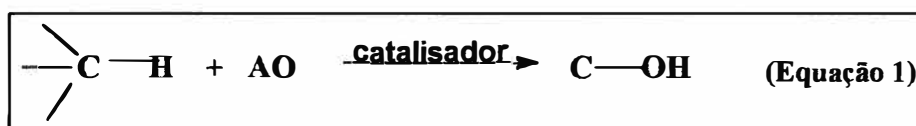
The catalytic study together to the EPR data and cyclic voltametry was fundamental to understand the parallel mechanism with the participation of O_2 .

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos Gerais

Os hidrocarbonetos, especialmente os alcanos são abundantes na natureza e são os principais constituintes do óleo e gás natural [1]. Seu uso como matéria-prima na indústria e na química fina é restrito devido à dificuldade em se clivar e transformar ligações C-C e C-H em outras ligações [2, 3].

A oxidação seletiva de ligações inertes C-H (Equação 1) e duplas ligações em hidrocarbonetos permanece um desafio para a química. A resolução deste problema requer a descoberta de uma nova classe de catalisadores de oxidação capazes de reagir sob condições suaves (pressão atmosférica e temperatura ambiente) e com alta seletividade. Estes catalisadores encontrariam aplicabilidade tanto na química fina (por exemplo a oxidação de drogas e obtenção de seus metabólitos) como na química industrial (por exemplo a transformação de cicloexano em cicloexanol) [4].



Os processos oxidativos clássicos aplicados em sínteses orgânicas industriais, mesmo hoje em dia, ainda fazem uso de quantidades estequiométricas de oxidantes como o dicromato de potássio, o mesmo tipo de oxidante utilizado por Perkin na síntese da anilina púrpura há mais de 130 anos atrás (Figura 1) [5].

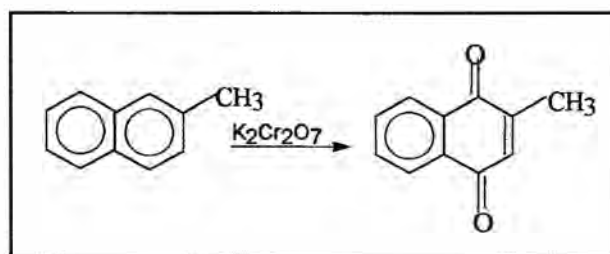


Figura 1: Produção de anilina púrpura utilizando $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Estes processos geram grandes quantidades de sais inorgânicos, o que torna proibitiva a sua utilização, principalmente com o advento das atuais leis ambientais, o mesmo ocorrendo para outros oxidantes estequiométricos clássicos como permanganato e dióxido de manganês. Conseqüentemente, é necessária a substituição destas tecnologias antigas por novos métodos catalíticos que não gerem efluentes aquosos com grandes quantidades de sais inorgânicos [5].

Um exemplo da evolução destes processos é a síntese da hidroquinona, que tradicionalmente era produzida a partir da oxidação da anilina com quantidades estequiométricas de dióxido de manganês para gerar a benzoquinona, que era então reduzida com ferro metálico e ácido clorídrico. A anilina, por sua vez, era formada a partir do benzeno via reações de nitração e redução. No processo total eram produzidos mais de 10 Kg de sais inorgânicos (MnSO_4 , FeCl_2 , Na_2SO_4 , NaCl) por kilograma de hidroquinona. Uma rota mais moderna para a produção de hidroquinona envolve a auto-oxidação catalítica do p-diisopropilbenzeno, seguida por um rearranjo através de catálise ácida do bishidroperóxido. Este processo produz menos de 1 Kg de sais inorgânicos por kilograma de hidroquinona (Figura 2).

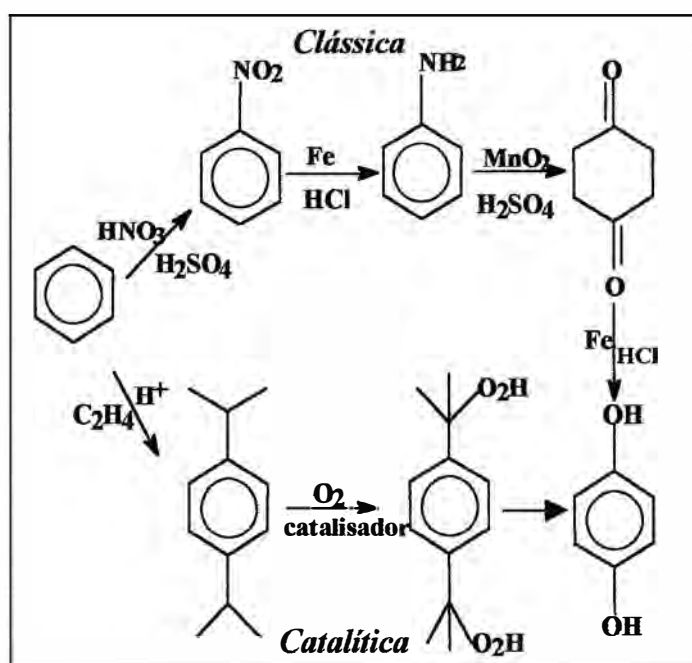
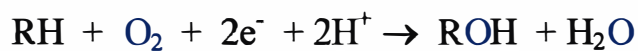


Figura 2: Diferentes rotas para produção da hidroquinona.

Na busca de novos catalisadores de oxidação uma estratégia possível é mimetizar sistemas enzimáticos que foram selecionados por organismos vivos durante a evolução da vida [4]. Uma classe de enzimas existentes nos organismos vivos que apresentam propriedades singulares são as monooxigenases dependentes do citocromo P-450.

I. 2. Papel e estrutura do citocromo P-450

As monooxigenases dependentes do citocromo P-450 são uma classe de enzimas abundantes na natureza, tendo sido isoladas de diversos organismos vivos como mamíferos, insetos, peixes e plantas [4]. Estas enzimas são capazes de catalisar a inserção, *in vivo*, de um átomo de oxigênio, utilizando o oxigênio molecular, em um substrato na presença de um doador de elétrons como NADH ou NADPH, de acordo com a reação abaixo [6]:



Estas monooxigenases desempenham dois papéis importantes nos organismos vivos. O primeiro é catalisar etapas de oxidação específica envolvidas na biossíntese ou biodegradação de compostos endógenos como esteróides ou ácidos graxos. Este papel é desempenhado por citocromos P-450 que geralmente são específicos para determinado substrato, e que catalisam reações de oxidação altamente regio e estéreo-seletivas [7]. O segundo papel dos citocromos P-450 nos organismos vivos é realizar o metabolismo oxidativo e a eliminação de compostos exógenos como drogas, pesticidas ou solventes. A estrutura do citocromo P-450 compreende duas partes distintas:

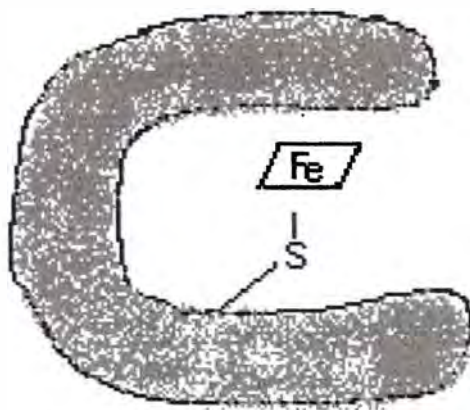


Figura 3: Estrutura esquemática do Citocromo P-450.

Uma parte é a matriz proteica, que é constituída de uma cadeia polipeptídica com peso molecular entre 40.000 e 60.000 Daltons. As diversas isoenzimas do citocromo P-450 se diferenciam pela composição dos aminoácidos da cadeia polipeptídica, de maneira que o ambiente proteico varia de uma forma para outra. Esta estrutura proteica é responsável por fornecer um ambiente hidrofóbico para a ligação e orientação do substrato. A segunda parte é o sítio catalítico, constituído por um grupo prostético, o grupo heme representado pela ferro protoporfirina IX (Figura 4). O átomo de ferro do grupo heme fica coordenado planarmente aos quatro átomos de nitrogênio e axialmente a um resíduo de cisteinato, que liga a ferro protoporfirina IX à proteína e modula a reatividade do sítio ativo [7].

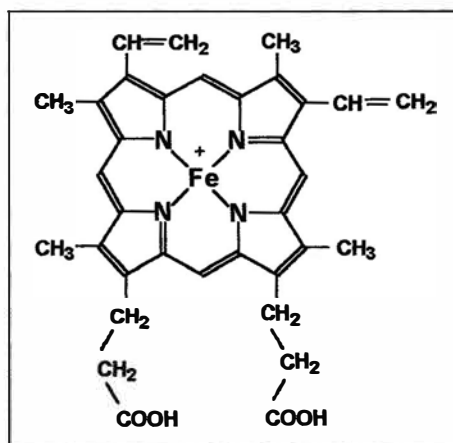


Figura 4: Ferro Protoporfirina IX.

I.3. Ciclo catalítico das monooxigenações dependentes do P-450

Os 4 primeiros intermediários do ciclo catalítico do citocromo P-450 **A-D**, (Figura 5) são muito bem caracterizados. No seu estado inicial, o citocromo P-450 existe como uma mistura de um estado Fe (III) baixo spin hexacoordenado com uma molécula de água na posição *trans* ao ligante cisteína proximal (**A**) e um estado Fe(III) alto spin pentacoordenado (**B**). A ligação reversível do substrato ao sítio proteico perto do heme geralmente desloca o equilíbrio inicial para o estado pentacoordenado Fe(III), que é mais facilmente reduzido para o estado pentacoordenado Fe(II) alto spin (**C**) por proteínas de transporte de elétrons auxiliares. Este complexo ferroso é capaz de se ligar a vários ligantes, inclusive O₂ (**D**) [7].

O intermediário catalítico capaz de transferir um átomo de oxigênio para o substrato é derivado da redução do complexo P-450-Fe(II)-O₂ (**D**) por um elétron. Este complexo formado através da segunda redução monoelétrica conduz à uma estrutura ferro-oxo de alta valência (**F**), que seria formada pela clivagem heterolítica da ligação O-O de espécies Fe(III)-O-OH.

Estudos com heme-proteínas como catalase e peroxidase, que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, evidenciaram a formação de intermediários (composto I) que são análogos aos postulados para o citocromo P-450: [P-450-Fe^V=O] [7]. A relativa estabilidade do composto I da classe das peroxidases de raiz forte (HRP) permite sua caracterização através de diversas técnicas espectroscópicas, mostrando que se trata de um complexo (P)^{•+}Fe^{IV}=O. Esta espécie é sugerida por estudos mecanísticos utilizando o P-450 na monooxigenação de diversos substratos [7].

Apesar do “turnover” fisiológico do P-450 geralmente seguir a seqüência descrita na figura 5, doadores de oxigênio como iodosilarenos (ArIO) podem reagir com o citocromo P-450 (espécies **A** e **B**, Figura 5), através de um ciclo curto de reação, que produz diretamente a espécie oxidante ativa **F** sem a utilização de equivalentes redutores ou oxigênio molecular [8].

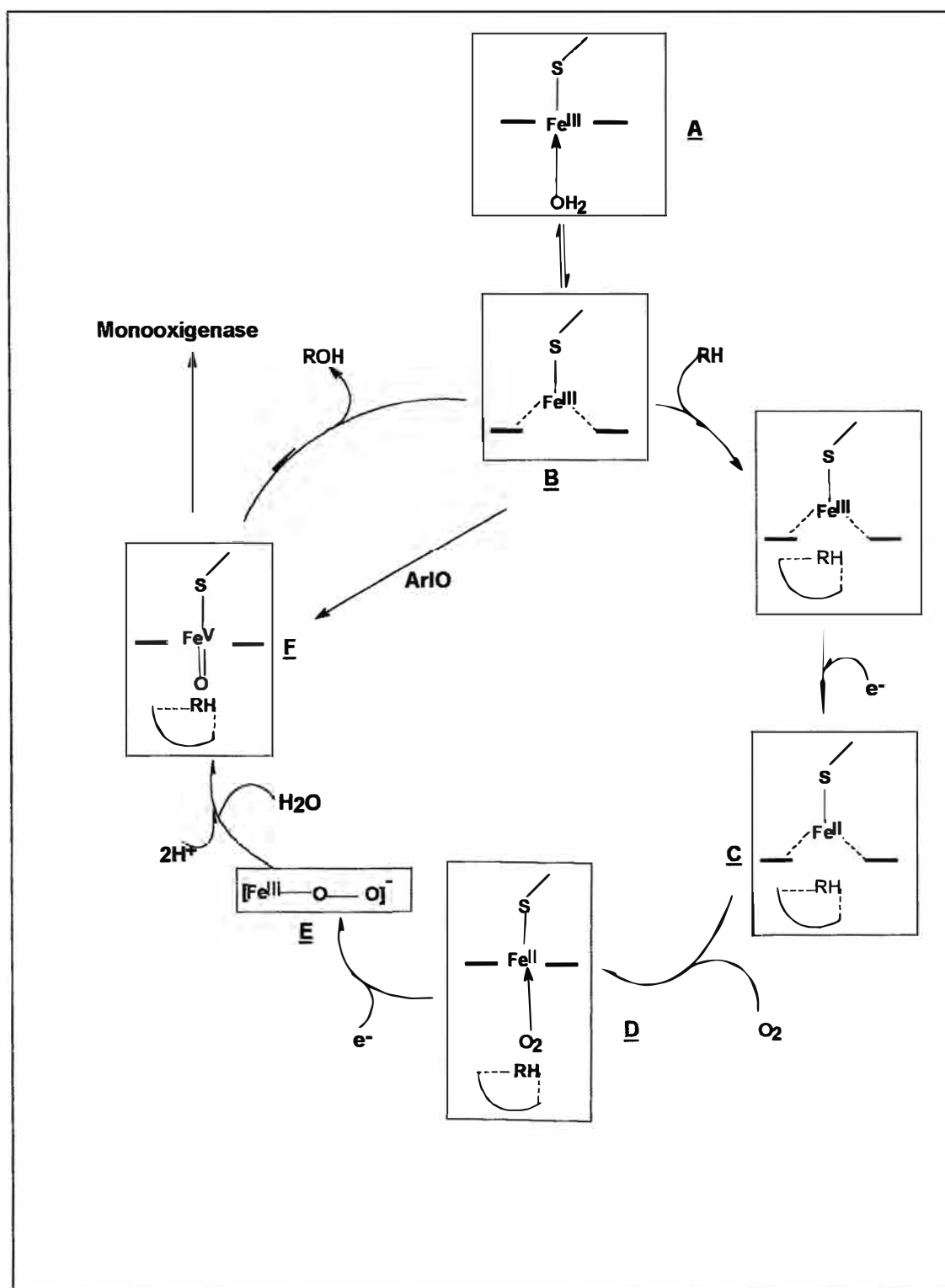
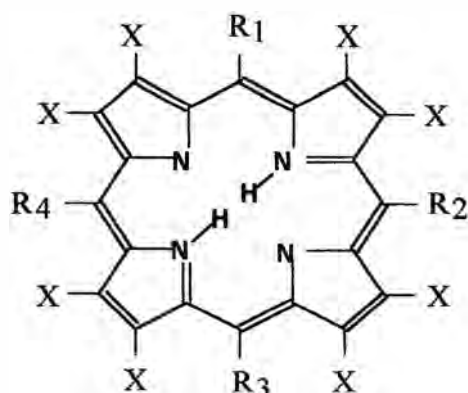


Figura 5: Ciclo catalítico comum às enzimas citocromo P-450 [7].

I.4. Modelos biomiméticos

Uma estratégia utilizada na busca de catalisadores capazes de ativar ligações inertes C-H de alcanos sob condições brandas tem sido a utilização de sistemas

modelo que mimetizam grupos prostéticos de sistemas enzimáticos capazes de realizar tais reações *in vivo*. Estes sistemas modelo são metaloporfirinas (MeP) sintéticas (Figura 6), principalmente as ferroporfirinas (FeP) e manganêsporfirinas (MnP) as quais são análogas ao grupo prostético do P-450, associadas a simples doadores de oxigênio, como por exemplo, iodosilbenzeno.



1 - Mn(TPP) ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ = C ₆ H ₅	X=H
2 - Fe(TPP)	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ = C ₆ H ₅	X=H
3 - Fe(TDCPP) ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ = 2,6 diCl C ₆ H ₃	X=H
4 - Fe(TF ₂₀ PP) ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ = C ₆ F ₅	X=H
5 - Fe(TF ₅ PP) ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ = C ₆ H ₅ e R ₄ = C ₆ F ₅	X=H
6 - FeTF ₁₀ PP ⁺	<i>cis</i> -R ₁ =R ₂ =C ₆ H R ₃ =R ₄ = C ₆ F ₅	
	<i>trans</i> - R ₁ = R ₃ = C ₆ F ₅ , R ₂ =R ₄ = C ₆ F ₅	X=H
7 - Fe(TF ₁₅ PP) ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ = C ₆ F ₅ R ₄ =C ₆ H ₅	X=H
8 - FeTFPPCl ₈ ⁺	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ = C ₆ F ₅	X=Cl

Figura 6: Exemplos de Metaloporfirinas (MeP) sintéticas.

Groves *et al.* [9] foram os primeiros a demonstrarem a atividade do citocromo P-450 em sistema modelo usando a FeTPPCL e iodosilbenzeno, PhIO, como oxidante, e mostrou a conversão de cicloexeno em epóxido e cicloexano em cicloexanol. Enquanto estes *catalisadores de 1^a geração* reproduzem qualitativamente as reações do P-450, sua atividade catalítica é rapidamente diminuída em virtude da extensa destruição da FeP.

Visíveis progressos foram alcançados introduzindo-se substituintes eletronegativos nas posições *mesoaril* das tetrafenilporfirinas, obtendo-se catalisadores mais eficientes, estáveis e seletivos, que são os ***catalisadores de 2^a geração***. Traylor *et al.* [10] relataram que a FeTDCPPCl e a FeTF₂₀PPCl, classificados como FeP de **2^a Geração**, são eficientes catalisadores para epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos.

Os ***catalisadores de 3^a geração*** surgiram com a halogenação do anel porfirínico nas posições β -pirrólicas, o que proporcionou um aumento da atividade dos catalisadores, bem como da estabilidade. Foi observado também aumento da seletividade com relação a alcanos lineares por exemplo [11, 12]. Desta forma, metaloporfirinas (MeP) perhalogenadas como catalisadores de reações de oxidação têm sido objeto de muitos estudos devido à sua alta seletividade [12, 13].

I. 5 - Metaloporfirinas (MeP) suportadas

Uma diferença significativa entre as MeP utilizadas como sistemas modelo e o citocromo P-450 é que o grupo prostético ferro(III) protoporfirina IX do P-450 se encontra ligado à uma matriz proteica [7]. Esta matriz proteica tem um papel importante no P-450, que é isolar o sítio catalítico da enzima. A ancoragem de MeP em suportes rígidos permite a mimetização do P-450. O sistema heterogeneizado apresenta grandes vantagens como prevenção de reações intermoleculares, possibilidade de recuperação do catalisador que pode ser posteriormente reutilizado, facilidade de trabalho, e em alguns casos, aumento da seletividade e aumento do rendimento das reações [14, 15].

I.6. Ligação da metaloporfirina ao suporte através de ligação iônica

Um aspecto que tem despertado interesse é a sulfonação de porfirinas, visto as vantagens que apresenta, como a maior solubilidade das porfirinas sulfonadas em água, possível aplicação de peróxido de hidrogênio como oxidante das reações de oxidação [16], além da possível imobilização dos catalisadores em suportes inorgânicos através de formação de ligação covalente do grupo SO₂Cl com o grupo

amino de uma sílica funcionalizada ou simplesmente por interação eletrostática através de ligações iônicas (Figura 7).

O princípio envolvido na preparação de MeP suportadas por ligações eletrostáticas (iônicas) é utilizar MeP contendo grupos iônicos e suportes contendo grupos contra-íons na superfície. As maiores vantagens deste método são as fortes interações entre a porfirina e o suporte e a facilidade de preparação do composto [17].

Metaloporfirinas contendo grupos iônicos podem ser obtidas com a introdução de grupos aniônicos como o sulfonato (por exemplo, trispentafluorofenil-3-sulfonatofenil porfirina ($H_2TF_{15}SPP^-$) no anel da porfirina.

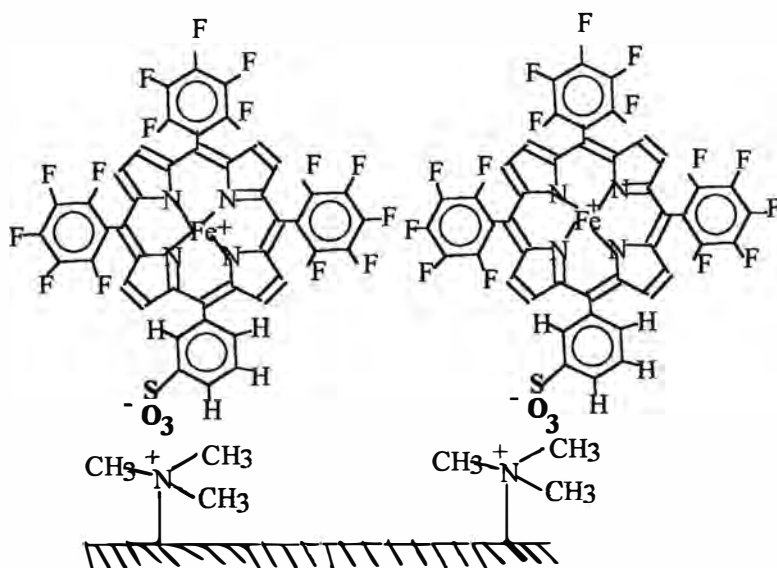


Figura 7: Ligação iônica entre metaloporfirina mono-iônica e o suporte.

I.7. Métodos utilizados para síntese de porfirinas

Um dos métodos mais comumente utilizados para síntese de porfirinas tem sido a condensação entre o pirrol e um aldeído aromático. Porfirinas *mesoariltetrassubstituídas* foram primeiramente preparadas por Rothmund em 1936, o qual aqueceu pirrol e aldeído em piridina em tubo selado a 150°C por 24 horas [18]. Esta reação foi mais tarde estendida para mais de 25 aldeídos diferentes [19, 20]. Os rendimentos de porfirina a partir desta reação eram geralmente

menores que 3% e o produto sempre se encontrava contaminado pela clorina correspondente (Figura 8). Ball *et al.* obtiveram melhores resultados para H₂TPP, adicionando acetato de zinco à mistura de reação [21].

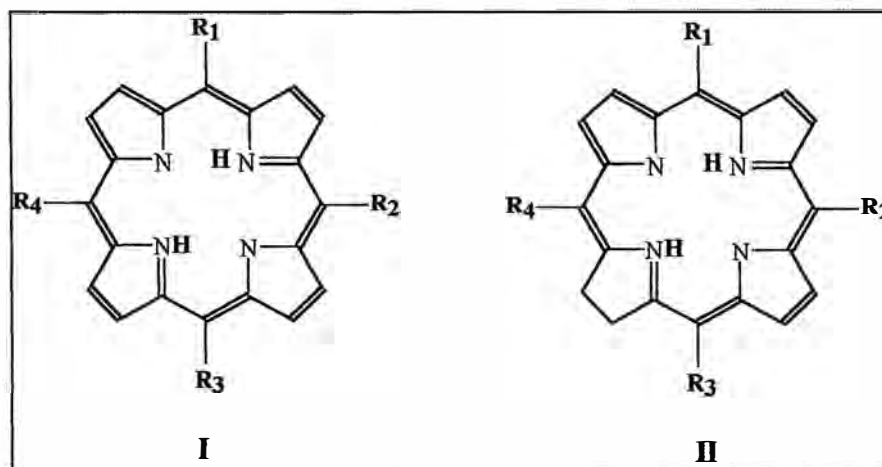
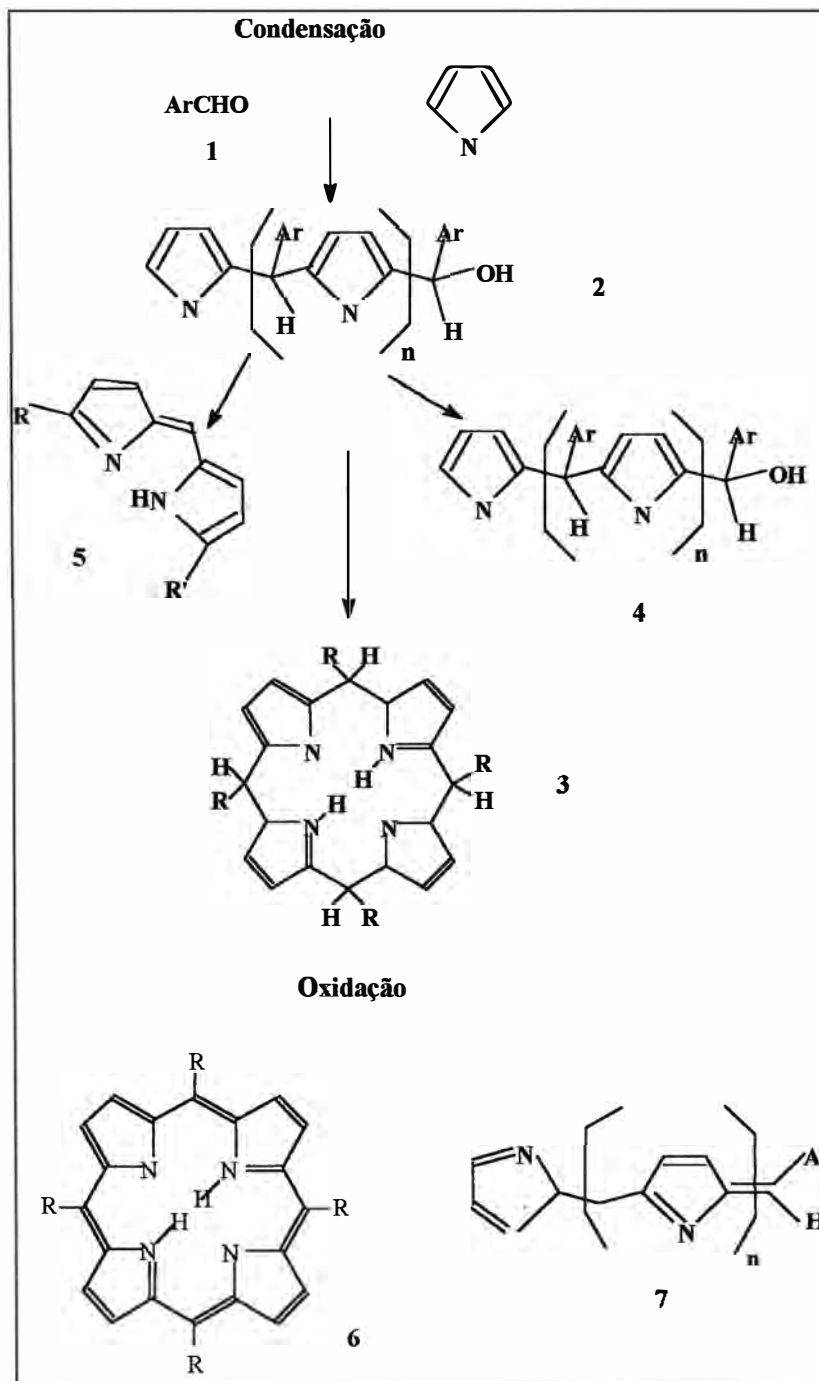


Figura 8: I-porfirina base-livre; II-clorina

Adler e Longo [22, 23] demonstraram que os rendimentos poderiam ser aumentados realizando-se a reação em meio ácido e sistema aberto. Em refluxo com ácido propiônico, esta condensação levou a rendimentos maiores que 20% e permitiu a utilização de uma variedade de benzaldeídos substituídos. Rendimentos ainda maiores (30-40%) foram obtidos utilizando-se ácido acético. Mas, assim como na síntese de Rothmund, a porfirina ainda se encontrou contaminada pela clorina correspondente. Um outro método para a síntese de *meso*tetraarilporfirinas foi recentemente desenvolvido por Lindsey *et al.* [24], que levou em consideração que a condensação catalisada por ácido envolve o porfirinogênio como intermediário (esquema 1).



Esquema 1: Formação da porfirina base-livre [24]. Condensação do aldeído (1) e pirrol, originando tetrapirrometanos (2), que podem ciclar para formar porfirinogênio (3) ou continuar a polimerização dando polipirrometanos de altos pesos moleculares (4). Pode ocorrer ainda a formação de dipirrometenos (5). A adição de um oxidante converte o porfirinogênio à porfirina (6), e os polipirrometanos em polipirrometenos (7).

A modificação de Lindsey envolve a condensação inicial do aldeído com o pirrol sob catálise ácida e condições anaeróbicas, em diclorometano a 45°C. Este

processo leva ao porfirinogênio, que é então oxidado para dar porfirina através da adição de um oxidante, geralmente o *para*cloranil.

Os métodos de Rothmund, Adler-Longo e Lindsey têm sido utilizados na síntese de *meso*tetraarilporfirinas contendo uma variedade de substituintes nos grupos fenis. É possível ainda preparar uma porfirina contendo diferentes grupos na posição *meso*, utilizando-se aldeídos diferentes na condensação do pirrol. Contudo, isto resulta na formação de mistura de espécies, as quais devem ser separadas por cromatografia a fim de se obter a porfirina desejada [2a].

I.8. Caracterização de porfirinas

Há vários métodos para a caracterização de porfirinas: espectroscopia de absorção no UV-Vis e IV [25], FAB MS, ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Muitos trabalhos foram publicados relatando a caracterização de porfirinas base-livre por espectroscopia no UV-Vis [26, 27, 28], no entanto, este método se usado isoladamente não fornece as informações necessárias para uma completa caracterização. É necessário que se complemente tal caracterização com outros métodos. Um dos métodos que tem sido utilizado com frequência para complementar a caracterização de porfirinas é RMN ^1H .

O rápido desenvolvimento da espectrometria RMN tem tido uma forte influência no estudo de muitas classes de compostos orgânicos [29]. Existem, entretanto, poucas categorias de compostos para as quais grande quantidade de informações pode ser obtida por RMN. Este é o caso das porfirinas [30]. Embora tenha se provado as utilidades da técnica de RMN no estudo de porfirinas desde 1959, somente a partir de 1979 é que a importância deste método foi relatada na literatura [30]. Entre as aplicações de RMN para as porfirinas, o RMN ^1H é uma das ferramentas mais usadas para caracterizar estes compostos, no entanto, poucos trabalhos importantes podem ser citados nesta área. O primeiro espectro de RMN ^1H de porfirinas foi relatado por Becker e Bradley [31] e por Ellis *et al.* [32] e um estudo intenso de várias estruturas de porfirinas foi realizado por Caughey e Koski

[33]. Normalmente, os prótons pirrólicos e aromáticos têm sido atribuídos em termos de deslocamento químico (a diferença na posição de absorção do hidrogênio relativamente a de um hidrogênio de referência é chamada de deslocamento químico do hidrogênio em questão para as porfirinas sintéticas mais conhecidas [34]. Há entretanto poucos estudos de porfirinas *meso*aril substituídas que relatam informações conformacionais, com atribuições mais rigorosas dos diferentes hidrogênios de acordo com os acoplamentos dos prótons adjacentes, calculando-se as respectivas constantes de acoplamento.

Os espectros de RMN ^1H de porfirinas, especialmente de algumas metaloporfirinas, são altamente dependentes do solvente, da concentração e da temperatura. Isto é devido à tendência destes compostos se agregarem em solução. Os *meso*- e β -substituintes também têm efeito sobre os espectros de RMN ^1H de porfirinas [29].

I.9. Espectro eletrônico de porfirinas e metaloporfirinas

O sistema porfirínico consiste de um esqueleto de 20 carbonos e quatro pirróis ligados aos átomos de carbono por ligações simples (Figura 9). Quando há dois átomos de hidrogênio nos nitrogênios pirrólicos o composto é chamado de porfirina base livre, H_2P . Os átomos de hidrogênios externos e internos podem ainda ser substituídos, dando origem à várias porfirinas e metaloporfirinas, MeP, respectivamente [35].

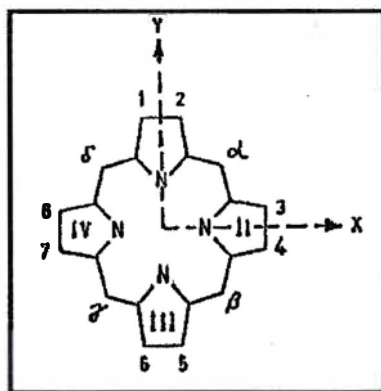


Figura 9: Esqueleto básico de porfirinas.

O espectro de absorção visível de metaloporfirinas (simetria D_{4h}) apresenta três bandas, enquanto que a porfirina base livre (simetria D_{2h}) apresenta cinco bandas. Essa diferença do número de bandas presentes nos espectros é atribuída ao aumento de simetria de D_{2h} para D_{4h} quando é inserido metal na porfirina (Figura 10).

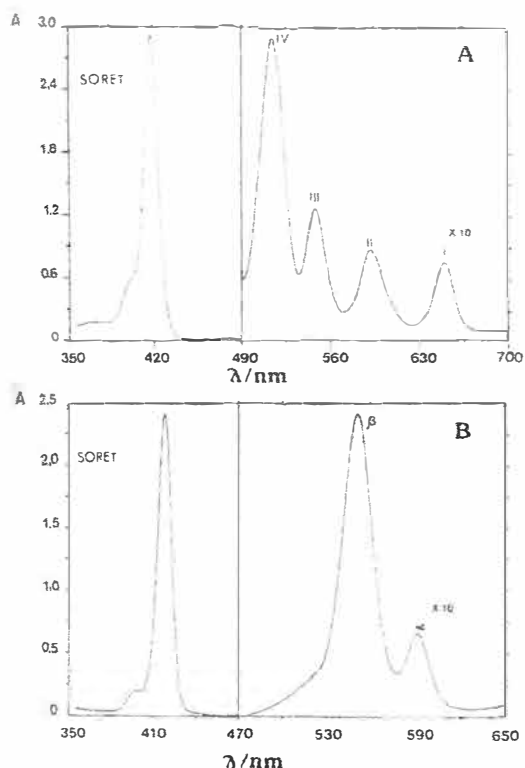


Figura 10: Espectros eletrônicos de absorção da H₂TPP (A) e da ZnTPP(B) em clorofórmio [36].

O modelo de quatro orbitais descrito por Gutterman *et al.* [35, 36], que trata a porfirina como polieno cíclico, é o que melhor interpreta o espectro eletrônico de porfirinas (Figura 11). De acordo com esse modelo, os estados excitados de menor energia (π - π^*) de porfirinas são descritos em termos de transições entre os dois orbitais moleculares ocupados de maior energia HOMO b_1 (a_{2u}) e b_2 (a_{1u}), para os dois orbitais moleculares desocupados de menor energia LUMO c_1 (e_g) e c_2 (e_g). Para o anel porfirínico as configurações excitadas singletes de menor energia $^1(a_{1u}, e_g)$ e $^1(a_{2u}, e_g)$ são de mesma simetria (E_u), que é o resultado do produto ($a_{1u} \times e_g$) e ($a_{2u} \times e_g$), praticamente degeneradas, havendo uma forte interação entre elas. Desta

interação resultam as bandas: Q(0,0) na qual os dipolos de transição das duas configurações quase se cancelam e portanto são pouco intensas e B(0,0) na qual os dipolos de transição das duas configurações se adicionam resultando na intensa banda Soret.

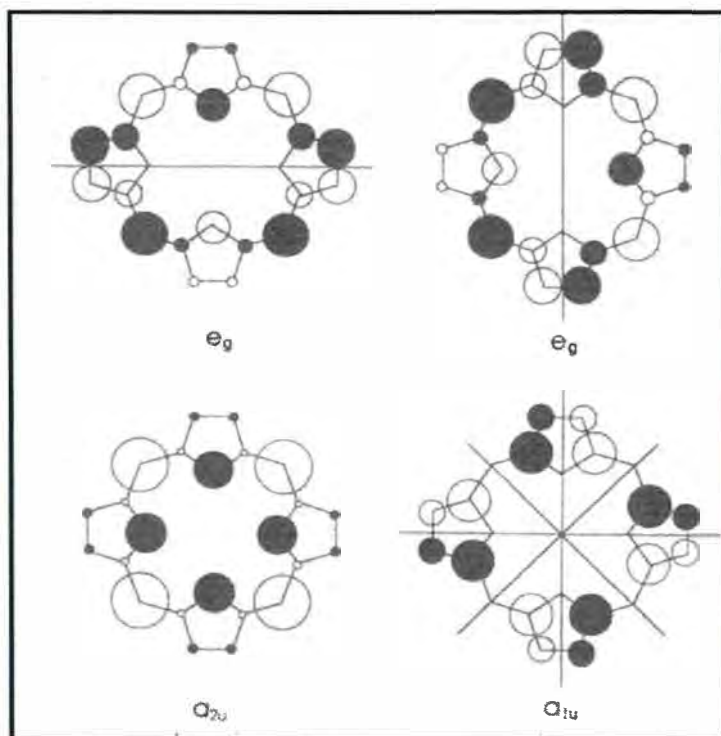


Figura 11: Modelo de quatro orbitais para porfirinas D_{4h} . Os coeficientes dos orbitais atômicos são proporcionais ao tamanho dos círculos. Os círculos sólidos ou tracejados indicam os sinais [37].

As porfirinas apresentam portanto, espectros eletrônicos característicos com uma banda de absorção muito intensa ($\epsilon \sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ Lcm}^{-1}$) na região próxima a 400 nm, denominada banda Soret (banda B), que resulta da conjugação cíclica que caracteriza o anel porfirínico. Na região de 500 a 700 nm, a porfirina base livre apresenta 4 bandas de menor intensidade, denominadas, IV, III, II, I (bandas Q) e a metaloporfirina duas bandas (α e β). Os espectros em que as bandas apresentam intensidade $\text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{I}$ são ditos do tipo *etio* (Figura 12), como é o caso das porfirinas naturais (protoporfirina) e as sintéticas simetricamente substituídas nas posições *meso* (H_2TPP) [2]. A intensidade e a posição destas bandas pode variar de acordo com os substituintes nas posições *meso* aril.

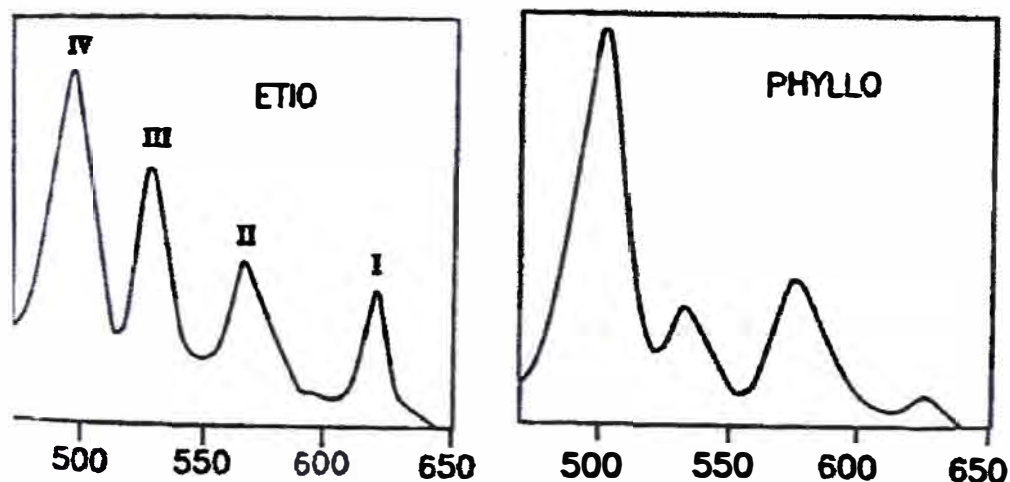


Figura 12: Espectros de porfirina base livre dos tipos *etio* e *filo* [2].

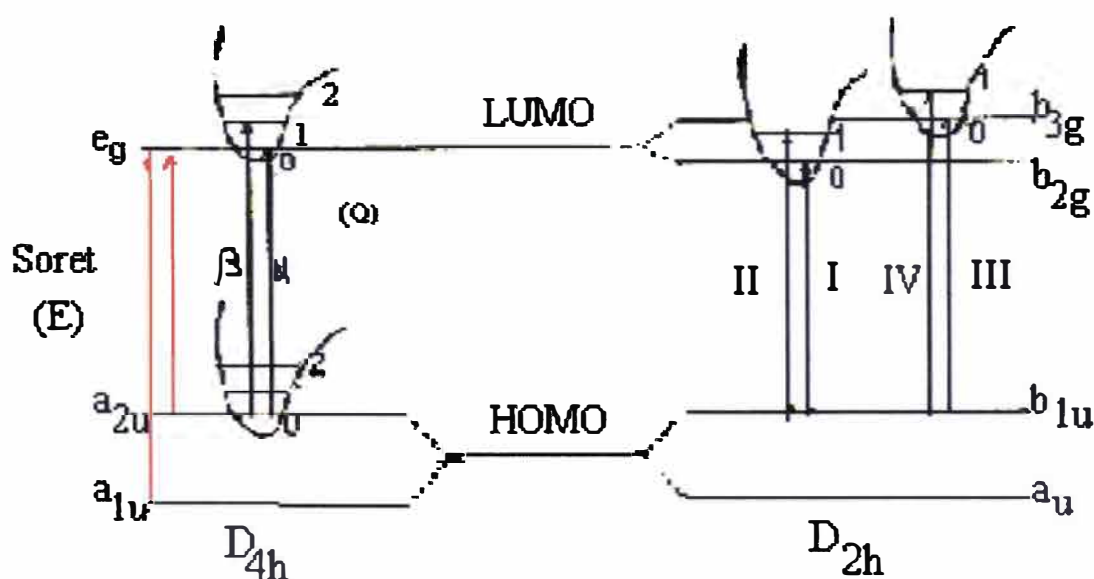


Figura 13: Representação esquemática simplificada das transições entre os diferentes níveis eletrônicos e vibracionais das H_2P e MeP .

Nas ferroporfirinas (D_{4h}) as bandas Q são denominadas α e β , em ordem crescente de energia. Estas bandas envolvem transições entre níveis vibracionais diferentes (Figura 13). A banda de energia mais baixa α corresponde à transição do nível vibracional de menor energia do primeiro estado fundamental singlete para o nível vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado Q (0,0)

($a_{2u} \rightarrow e_g$). A banda de energia mais alta β corresponde à transição do nível vibracional de menor energia do estado fundamental singlete para o primeiro nível vibracional do estado eletrônico singlete excitado Q (1,0) ($a_{2u} \rightarrow e_g$), (Figura 13). A banda Soret na região de 400 nm, corresponde ao resultado das transições eletrônicas a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow e_g$. Como são duas transições, era esperado observar duas bandas Soret no espectro. No entanto, como os produtos ($a_{1u} \times e_g$) e ($a_{2u} \times e_g$) dão ambos e_u , e são degenerados, as energias envolvidas nestas transições são praticamente as mesmas, daí observarmos apenas uma banda. Todas estas bandas são interpretadas como originárias de transição $\pi-\pi^*$.

As quatro bandas Q nas porfirinas base-livre (Figura 13): **I** Q_x (0,0) ($b_{1u} \rightarrow b_{2g}$); **II** Q_x (1,0) ($b_{1u} \rightarrow b_{2g}$); **III** Q_y (0,0) ($b_{1u} \rightarrow b_{3g}$) e **IV** Q_y (1,0) ($b_{1u} \rightarrow b_{3g}$), são devidas à presença de dois hidrogênios pirrólicos que levam a um abaixamento da simetria da molécula ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$) e conseqüentemente um desdobramento dos níveis de energia e_g em b_{2g} e b_{3g} (Figura 13).

I.10. Objetivos e metas realizadas

Ferroporfirinas com substituintes eletronegativos nas posições *meso*aril dos grupos fenis, em especial a $[Fe(TF_{20}PP)]Cl$ foi estudada anteriormente em nosso laboratório por Katia Jorge Ciuffi [38]. A $[Fe(TF_{20}PP)]Cl$ apresentou interessantes propriedades catalíticas [38, 39]. Quando esta FeP, que tem grupos pentafluorofenil foi recém metalada, **FeP I**, ela apresentou-se higroscópica e com alta atividade catalítica com rendimentos de cicloexanol, C-ol, de 91 %; com o passar do tempo, ela perde o caráter higroscópico e sua atividade catalítica diminui, rendimento de C-ol 36%, **FeP II**. Quando armazenou-se a **FeP II** em DCE por alguns meses, ela apresentou rendimentos catalíticos incrivelmente altos de até 200 % de C-ol, **FeP III**.

Sendo importante o domínio dos aspectos fundamentais dos sistemas pentafluorofenil-substituídos e também para compreender o comportamento

anômalo apresentado pela $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]\text{Cl}$, surgiu a necessidade de se estender estes estudos variando o número de grupamento pentafluorofenil. Assim, nesta Dissertação de Mestrado, trabalhou-se com a série: tris-, bis- e mono-pentafluorofenilporfirina-substituída.

A $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ e a $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$, são precursores em potencial para se obter catalisadores aniônicos, uma vez que podem ser sulfonadas nos grupos fenis. As correspondentes MeP podem ser ancoradas em sílica modificada catiônica, podendo ser utilizadas em sistema aquoso na oxidação de substratos solúveis em água, como é o caso de algumas drogas [15].

Além de sintetizar as FeP pentafluorofenil-substituídas, objetivamos ainda investigar o papel do grupo pentafluorofenil no processo catalítico das reações de oxidação de hidrocarbonetos com PhIO como oxidante, onde estas FeP atuam como catalisadores. Este estudo teve como objetivo a compreensão do mecanismo de oxidação para estes sistemas fluorados, uma vez que verificamos que não existem trabalhos que abordem de forma sistemática e inequívoca o comportamento catalítico da $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]$, tanto em sistemas homogêneos como em sistemas heterogeneizados.

Tendo-se em vista os objetivos do trabalho foram desenvolvidas as seguintes atividades:

a) *O estabelecimento da metodologia para síntese e purificação da porfirina base livre assimétrica, $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$.* Assim, realizamos diversas sínteses testes da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ em escalas menores, variando-se a proporção de pirrol: pentafluorobenzaldeído (F_5PhCHO): benzaldeído (PhCHO) e condições de síntese, como oxidante e tempo de reação. No entanto, além da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$, ainda foram obtidas nas sínteses a $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$, $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ (mistura *cis* e *trans*), $\text{H}_2(\text{TF}_5\text{PP})$ e $\text{H}_2(\text{TPP})$ (Figura 14). Em seguida, foi realizada a pré-purificação das porfirinas obtidas em coluna de alumina e tentativas de purificação em coluna de sílica.

b) Caracterização das H_2P e das espécies FeP e $(FeP)_2O$ por espectroscopia UV-Vis, IV, RMN 1H e ^{19}F .

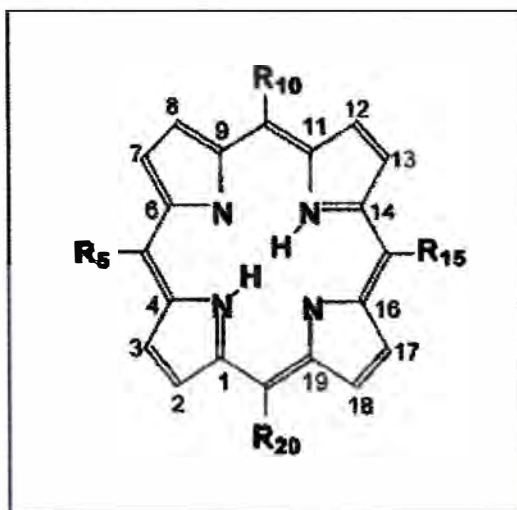
c) *Estabelecimento da metodologia de separação, dos isômeros cis e trans da $H_2(TF_{10}PP)$ (Figura 14), por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE e também, caracterização das respectivas espécies cis- e trans- por RMN 1H .*

d) *Obtenção do catalisador pentafluorofenil-substituído aniônico $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$ (FePS) e posterior ancoragem deste em sílica gel, funcionalizada com grupos trimetilamônio (SiN^+) (Figura 15).*

e) Estudar a influência do número de grupos pentafluorofenil na eficiência catalítica e estabilidade de FeP. Os catalisadores mono- e tris- pentafluorofenil-substituídos, devidamente caracterizados, foram utilizados em reações de oxidação do cicloexano e (*Z*)-cicloocteno, em meio homogêneo, na presença e ausência de O_2 . A FePS foi estudada em meio homogêneo e também em meio heterogêneo para comparações, utilizando como substrato CH e (*Z*)-cicloocteno.

Testou-se a estabilidade da FeP suportada quanto à resistência e destruição do catalisador, através de reações de reciclagem, em diferentes condições de reação, utilizando (*Z*)-cicloocteno como substrato.

f) Caracterização dos intermediários catalíticos envolvidos nas reações de oxidação catalisadas pela $[Fe(TF_5PP)]^+$ na forma: $(FeP)_2O$ com PhIO, por RPE e ainda, tentar estabelecer condições para melhorar a detecção dos intermediários.



Substituintes em <i>meso</i>	Nomenclatura*	Sigla
$R_5=R_{12}=R_{15}=R_{20}= C_6F_5$	5,10,15,20-tetrakis (pentafluorofenil)porfirina	$H_2(TF_{20}PP)$
$R_5=R_{10}=R_{15}= C_6F_5$ $R_{20}= C_6H_5$	5-monofenil-10,15,20- tris(pentafluorofenil)	$H_2(TF_{15}PP)$
$R_5=R_{10}= C_6F_5$ $R_{15}=R_{20}= C_6H_5$	5,10-bisfenil-15,20- bis(pentafluorofenil)porfirina	$H_2(TF_{10}PP)$
$R_5=R_{10}=R_{15}= C_6H_5$ $R_{20}= C_6F_5$	10,15,20-trisfenil-5- mono(pentafluorofenil)porfirina	$H_2(TF_5PP)$
$R_5=R_{10}=R_{15}=R_{20}= C_6H_5$	5,10,15,20-tetrakis (fenil)porfirina	$H_2(TPP)$

* De acordo com as normas da IUPAC, pelo sistema de numeração do anel porfirínico de 1 a 20 com os substituintes listados em ordem alfabética

Figura 14: Porphirinas base livre obtidas na síntese

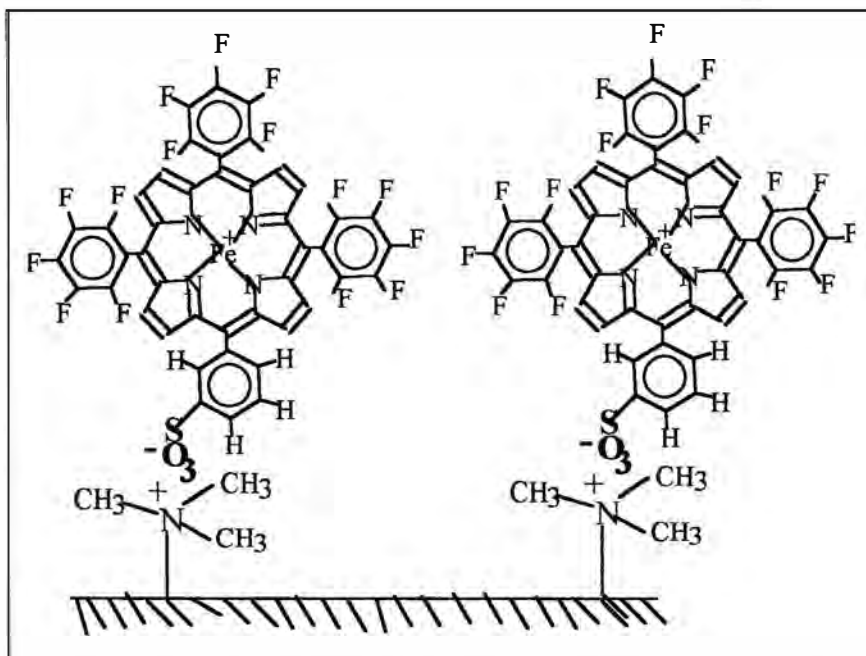


Figura 15: (FePS) ancorada em sílica modificada SiN^+ por ligação iônica.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Purificação de Solventes e Reagentes Utilizados

As purificações dos solventes foram baseadas nos métodos descritos por Perrin *et al.* [40] e/ou Gordon *et al.* [41].

(*Z*)-cicloocteno - previamente passado em coluna de alumina básica (Merck), 70-230 mesh, para eliminar os eventuais produtos de decomposição; procedência Aldrich.

Diclorometano (DCM) - Merck - o volume deste solvente utilizado nas sínteses foi deixado por 24 h em contato com sulfato de sódio (Reagen). Em seguida, filtrou-se o solvente para um balão de fundo redondo de três bocas. Adicionou-se ao filtrado algumas espátulas de CaH_2 (Merck) e iniciou-se a destilação. O DCM foi recolhido em balão contendo peneira molecular de 4 Å, previamente ativada em muflas, a 350 °C, durante oito horas e mantidas em dessecador até o uso.

Iodosilbenzeno (PhIO) - sintetizado através da hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato [42]. A determinação de sua pureza (~74%) foi realizada por titulação iodométrica e as amostras foram estocadas em freezer.

Os demais reagentes foram de procedência Merck, Aldrich, Cinética Química, Sigma, Midcentury, Reagen e foram usados sem tratamento prévio:

- Dimetóxiopropano (DMP), pentafluorobenzaldeído, benzaldeído, pirrol, trifluoroboroeterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), 2,3-dicloro5,6-diciano1,4-benzoquinona (DDQ), tetracloro-1,4-benzoquinona (p-cloranil), tolueno, cicloexano (CH), diclorometano (DCM), 1,2-dicloroetano (DCE), acetonitrila (ACN), metanol (MeOH), acetona, benzeno, clorofórmio deuterado (CDCl_3), diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), iodosilbenzenodiacetato, tetraborato de sódio, hexano, isopropanol, acetato de etila, ácido clorossulfônico, (*Z*)-cicloocteno, dimetilsulfóxido (DMSO), perclorato de tetrabutílamônio (PTBA), ácido triflico, resina de troca iônica Dowex (8% de "cross-linking", 50-100 mesh) e também sílica gel para cromatografia com diversos tamanhos médios da partícula: 63 -200 μm (70 a 230 mesh); 40-63 μm (230-400 mesh); 5-25 μm .

II.2- Equipamentos e Dispositivos Utilizados

- Cromatógrafo Varian STAR 3400CX: equipado com uma coluna megabore de 30 m de comprimento, diâmetro = 0,53 mm. O cromatógrafo foi acoplado a uma Workstation, que utiliza um software para integração dos picos analisados.

- Espectrofotômetro HP 8452A Diode Array- acoplado a um microcomputador HP Vectra ES/12 com impressora Think Jet HP e Plotter 7475A HP.

- Espectrômetro de RMN Bruker ARX 200 e DRX 400 (os estudos de RMN foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira, utilizando-se o espectrômetro de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

- Espectrômetro Bruker-ELEXSYS, operando em sua versão CW na faixa de frequência de microondas (3cm), conhecida como banda-X. As medidas foram

realizadas com a utilização de uma cavidade retangular e a frequência de modulação de 100 KHz. Para o resfriamento da amostra foi usado um sistema comercial de transferência de hélio líquido, criostato modelo ESR900 da Oxford. A temperatura é controlada digitalmente por uma unidade microprocessadora, modelo ITC50 da Oxford, e utiliza como referência para temperatura o nitrogênio líquido.

- Registrador XY RE0151 e um potenciostato modelo 273A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador AT386 ASA/IBM. Os estudos de RPE foram feitos em colaboração com o Prof. Dr. Otaciro do Nascimento da Universidade Federal de São Carlos.
- Aparelho de CLAE Shimadzu com detectores UV-Vis: Diode Array e SPD-10A VP; e com bombas: LC-6AD e LC-10AD VP.
- Utilizou-se nos experimentos de voltametria cíclica um potenciostato/galvanostato Modelo 273 A. A aquisição dos resultados foi feita em software M-270
- Balança analítica eletrônica Mettler, AE 240
- Chapa de aquecimento e agitação magnética Corning- Hot Plate stirrer- PC 351
- Células de quartzo – para espectroscopia UV-Vis de 0,2 e 1, 0 cm de caminho óptico (Hellma e Beckmann)
- Lâmpada ultravioleta
- Microsseringas Hamilton de diversos volumes
- Rotoevaporador Büchi RE 121

II.3. Métodos

II.3.1. Otimizações de síntese da $H_2(TF_{15}PP)$

Visando-se otimizar as condições de síntese para que $H_2(TF_{15}PP)$ fosse o produto obtido em maior quantidade, foram realizadas 3 sínteses testes, segundo a

metodologia descrita por Lindsey *et al.* [24] com algumas adaptações. Foram variados parâmetros como a proporção dos reagentes, temperatura e tempo de reação.

1^a Síntese teste (S1)

A um balão de uma boca (125 mL) adicionou-se 50 mL de diclorometano (DCM) recém-destilado, e 9 μL de dimetóxiopropano (DMP). Após 15 minutos sob corrente de argônio, adicionou-se 19 μL de benzaldeído (0,19 mmols), 69 μL de pentafluorobenzaldeído (0,56 mmols), e 52 μL de pirrol (0,75 mmols). A solução resultante foi deixada à temperatura ambiente, sob corrente de argônio, durante 2 horas, e após este tempo adicionou-se 21 μL de trifluoroboroeterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Observou-se que a cor da solução passou de amarelo-claro para amarelo-escuro. A reação foi mantida durante 2 horas em atmosfera de argônio. Passado este tempo retirou-se o fluxo de argônio e o balão foi vedado, permanecendo a mistura de reação no balão durante 24 horas, à temperatura ambiente. Foram então adicionados ao balão 0,31g de 2,3-dicloro5,6-diciano1,4-benzoquinona (DDQ) previamente dissolvidos em 13 mL de tolueno. Após a adição de DDQ deixou-se a mistura de reação no balão vedado por mais 24 horas. O espectro de UV-Vis da solução resultante do balão confirmou a formação de porfirinas ($\lambda_{\text{máx}} = 414$ (Soret), 508 e 582 nm). A mistura de porfirinas foi filtrada em funil contendo lã de vidro. A proporção dos reagentes pirrol: pentafluorobenzaldeído :benzaldeído utilizada na *S1* foi 4: 3: 1.

2^a Síntese teste (S2)

Foi realizada utilizando 100 mL de DCM recém-destilado, mantendo as mesmas condições experimentais utilizadas na *1^a Síntese teste (S1)*. Porém o oxidante ficou em contato com a porfirina por 72 horas e a proporção dos reagentes pirrol: pentafluorobenzaldeído : benzaldeído utilizada foi 4: 2,5: 1,5.

3ª Síntese teste (S3)

A um balão de três bocas (125 mL) adicionou-se 100 mL de DCM recém-destilado, e 18 μL de DMP. Após 1 hora sob corrente de argônio adicionou-se ao balão 58 μL de benzaldeído (0,56 mmols), 118 μL de pentafluorobenzaldeído (0,94 mmols), e 106 μL de pirrol (1,5 mmols). Após a solução resultante ser agitada magneticamente por 15 minutos sob corrente de argônio, adicionou-se 42 μL de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Observou-se a mudança de cor da solução, que passou de amarelo-claro para amarelo-escuro. A reação foi mantida durante 1 hora sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Passado este tempo adicionou-se ao balão 0,28 g de tetracloro-1,4-benzoquinona (p-cloranil) previamente dissolvido em 20 mL de tolueno. Após a adição de p-cloranil, a reação foi colocada sob refluxo à temperatura de 45°C (banho de água) durante 1 hora. Após a reação ser resfriada à temperatura ambiente, adicionou-se 52 μL de trietilamina. O espectro de UV-Vis da solução resultante do balão confirmou a formação de porfirinas ($\lambda_{\text{máx}} = 414$ Soret, 508 e 582 nm). A mistura de porfirinas foi filtrada em funil contendo lã de vidro, e em seguida foi evaporada até um volume de 20 mL.

II.3.2. Purificação e separação das H₂P

As porfirinas obtidas nas sínteses teste foram pré-purificadas em coluna de alumina e posteriormente, a mistura de H₂P obtida foi purificada em coluna de sílica. Dependendo das condições da síntese, como por exemplo oxidante, tempo de reação, não se conseguiu separar as diferentes porfirinas por cromatografia convencional. Apesar disto, foi possível identificar a composição das diferentes H₂P presentes em cada fração por RMN ¹H. A análise da região correspondente aos hidrogênios internos N-H e também a região correspondente aos hidrogênios H β -pirrólico em cada espectro de RMN ¹H permitiu identificar as porfirinas presentes em cada fração e também calcular a porcentagem de cada porfirina presente nas frações.

II.3.3. Pré-purificação da mistura de porfirinas em coluna de alumina

A pré-purificação da mistura de porfirinas obtidas nas sínteses teste foram feitas em colunas de alumina neutra ativada (150 mesh): **S1** (altura, $h = 20$ cm x diâmetro, $d = 3$ cm), **S2** ($h = 17,5$ cm x $d = 2,3$ cm) e **S3** ($h = 17,5$ cm, $d = 2,3$ cm). O eluente usado foi cicloexano/DCM (1:1).

Na pré-purificação das sínteses teste realizadas foram recolhidas frações de 20 mL e seus espectros foram acompanhados por espectroscopia de absorção UV-Vis e por CCD. Pirrol que não tenha reagido, e polipirrenos formados ficaram retidos no topo da coluna. As frações que apresentavam espectros característicos de porfirina base livre ($\lambda_{\text{máx}} = 414$ Soret, 508 e 582 nm) foram juntadas (**FR-1**), e os solventes foram eliminados através de um evaporador rotatório. A massas de H₂P obtida na **S1**, **S2** e **S3** foram 69 mg, 124 mg e 127 mg, e os rendimentos foram 36%, 30% e 40%, respectivamente.

II.3.4. Purificação da mistura de H₂P obtidas na 1ª síntese teste (Fluxograma 1)

Coluna de sílica 1 (S1-CS1)

A massa obtida na pré-purificação das H₂P em coluna de alumina foi dissolvida totalmente em ~20 mL de DCM/cicloexano (3:1). Percolou-se lentamente as porfirinas em uma coluna de sílica gel (18 x 3 cm). O eluente usado foi a mistura DCM/cicloexano (3:1), que em testes anteriores, mostrou-se eficiente em promover a separação das H₂P. Observou-se na coluna duas manchas muito próximas: marrom-escuro e marrom-claro. Recolheu-se 3 frações de volumes variáveis. Foi feito monitoramento por espectroscopia de absorção no UV-Vis e CCD em sílica gel. Todas as frações recolhidas foram analisadas por RMN ¹H. Pela análise dos espectros concluiu-se que todas constituíam-se de mistura de porfirinas.

Coluna de sílica 2 (S1-CS2)

A massa correspondente à **FR 1** da **S1-CS1**, 52 mg, foi dissolvida totalmente em cicloexano/DCM (3:1) e aplicada em coluna de sílica ($h = 54$ cm,

d = 1,3 cm). Observou-se duas manchas muito próximas na coluna: marrom-avermelhado escuro e marrom-avermelhado claro. Foram recolhidas 2 frações, as quais foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis e CCD. A fração 1 foi analisada por RMN ^1H , e constatou-se que se tratava da $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$ (6,6 mg). A **FR 2** foi analisada e constatou-se que se tratava de mistura de H_2P .

Coluna de sílica 3 (S1-CS3)

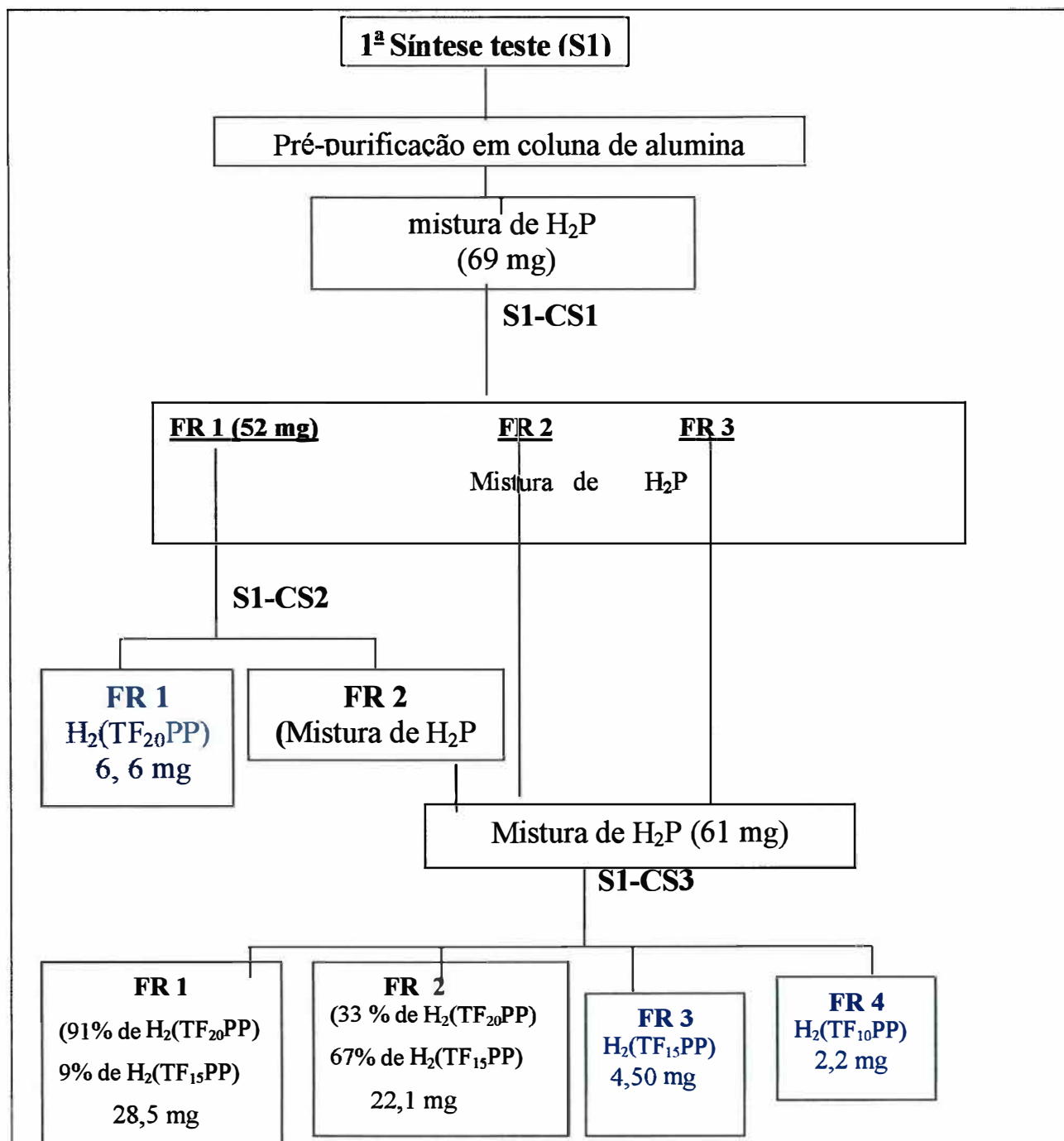
As frações de 4 a 10 da **S1-CS1** e 2 a 5 da **S1-CS2**, foram juntadas e obteve-se uma massa de 61 mg. Toda essa massa foi dissolvida em cicloexano/DCM (3:1) e aplicada em coluna de sílica (h = 53 cm, d = 1,3 cm). O eluente usado foi a mistura cicloexano/DCM (3:1). Observou-se duas manchas bem nítidas na coluna: cor - de -rosa e marrom - avermelhada escura. Foram recolhidas 3 frações correspondentes à mancha marrom - avermelhado escuro e uma fração referente à mancha cor-de-rosa. Todas as frações foram analisadas por espectros UV-Vis, CCD e RMN ^1H . Foi constatado pelos espectros de RMN ^1H que a fração 3 continha a $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$, e a fração 4 continha a $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$.

II.3.5. Purificação da mistura de H_2P obtidas na 2^a síntese teste S2 (Fluxograma 2)

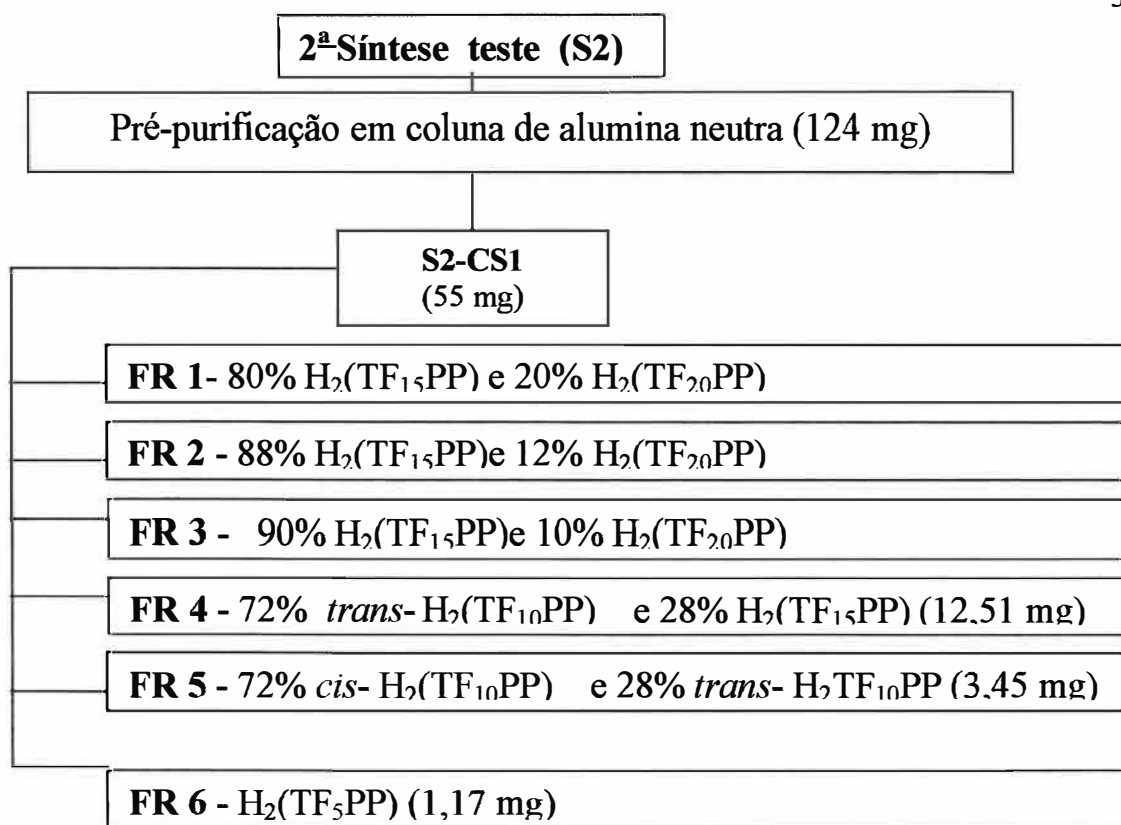
Coluna de sílica 1 (S2-CS1)

Dos 124,0 mg obtidos na 2^a síntese teste, uma parte da massa (55 mg) foi dissolvida totalmente em ~15 mL de DCM/cicloexano (3:1) e percolada lentamente em uma coluna de sílica (46 x 1,3 cm). O eluente usado foi a mistura DCM/cicloexano (3:1). Observou-se na coluna duas manchas muito próximas: 1^a violeta e a 2^a marrom-escura. Recolheu-se 5 frações de volumes variáveis correspondentes à primeira mancha e uma fração única correspondente à segunda mancha (fração 6). Foi feito monitoramento por espectros de UV-Vis e CCD.

Todas as frações recolhidas nesta coluna foram analisadas por RMN ^1H , e todas constituíam-se de mistura de porfirinas. Constatando que a separação das H_2P não foi bem sucedida, concluímos que dos 55 mg aplicados na coluna S2-CS1, 2% era $\text{H}_2(\text{TF}_5\text{PP})$; 6% era $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$; 23% era $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ e 45% era $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ (fluxograma 2).



Fluxograma 1



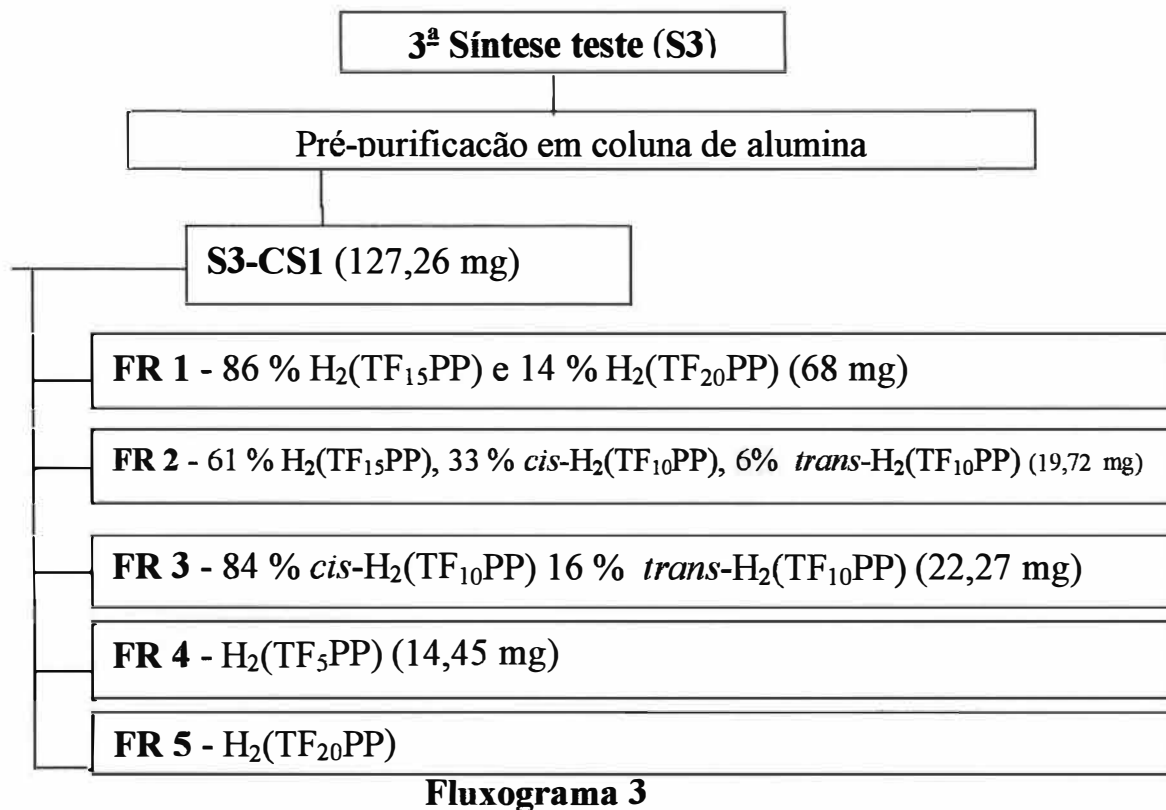
Fluxograma 2

Com os dados obtidos nas análises por RMN S2-CS1, por estimativa, calculamos a quantidade de cada porfirina presente nos 69 mg restantes. Assim, foi possível obter o rendimento da 2ª síntese teste, 30%.

II.3.6. Purificação da mistura de H₂P obtidas na 3ª síntese teste

Coluna de sílica 1 (S3-CS1)

127 mg de mistura de H₂P obtida na pré-purificação foi dissolvida totalmente em ~60 mL de DCM/cicloexano (3:1) e percolada lentamente em uma coluna de sílica (90 x 2,3 cm) e eluída com a mesma mistura de solventes. Observou-se 3 manchas na coluna: a 1ª marrom-avermelhada, a 2ª violeta e 3ª cor-de-rosa. As frações recolhidas de 1 a 3 são correspondentes à 1ª mancha; a fração 4 corresponde à 2ª mancha e a fração 5 à 3ª mancha. Foi feito monitoramento por espectroscopia de absorção no UV-Vis e CCD. Todas as frações recolhidas nesta coluna foram analisadas por RMN ¹H (fluxograma 3).



II.3.7. Caracterização das H₂P por espectroscopia UV-Vis e RMN ¹H.

As H₂P obtidas foram caracterizadas por UV-Vis e RMN ¹H. O coeficiente de absorvidade molar foi determinado da seguinte maneira:

- Aproximadamente 1 mg da H₂P foi pesado, e transferido para um balão volumétrico de 25 mL com DCE como solvente (solução estoque). A partir da solução estoque, foram preparadas diluições, usando-se alíquotas de 400 - 700 µL em balões de 5 mL. Registrou-se os espectros de absorção no UV-Vis, em cubeta de quartzo de 1,0 cm. A partir dos dados de absorbância na banda Soret, calculou-se os coeficientes de absorvidade molar.

A caracterização por RMN ¹H foi feita em solução contendo aproximadamente 12 mg da respectiva H₂P em 600 µL de CDCl₃. A solução foi filtrada em pipeta pasteur contendo algodão, diretamente num tubo próprio para RMN. Os estudos de RMN foram feitos em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira (UFSCar).

II.3.8. Separação dos isômeros geométricos *cis*- e *trans*- da H₂TF₁₀PP.

A H₂(TF₁₀PP) (mistura isomérica *cis* e *trans*) foi purificada em coluna de sílica, usando CH/DCM (3:1) como eluente. Várias tentativas de separação das formas *cis*- e *trans*- foram realizadas por cromatografia em coluna convencional. Parâmetros como altura e diâmetro de coluna foram exaustivamente variados, no entanto, nenhum sucesso foi obtido na separação.

Visando-se obter a separação da *cis*-H₂(TF₁₀PP) e *trans*-H₂(TF₁₀PP), foram feitos vários testes qualitativos utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As condições testadas foram:

- ◆ Coluna de sílica (comprimento (c) = 25 cm, e d = 0,46 cm), usando octadecil silano (ODS) como fase estacionária e como eluentes, as seguintes misturas de solventes: CH/DCM (3:1), hexano/isopropanol (4:1), hexano/acetato de etila (4:1), hexano/isopropanol (4:0,5).
- ◆ Coluna de fase reversa, C₁₈, (c = 25 cm, e d = 0,46 cm) e como eluentes: um gradiente ACN/MeOH (20:80), (60:40), (80:20), (95:5), e os solventes MeOH e ACN.

Cada análise (qualitativa) foi feita injetando 20 µL de uma solução da mistura isomérica 1,2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ no respectivo eluente utilizado. Foi mantido fluxo constante de 1mL/min, e as amostras recolhidas foram analisadas por UV-Vis, com detecção a 416 nm.

A separação dos isômeros geométricos foi conseguida utilizando a coluna de fase-reversa C₁₈ e ACN como eluente. Uma vez estabelecidas as condições de separação, foi feito CLAE preparativa. Foi preparada uma solução dissolvendo-se ~29 mg da mistura com alíquotas de 5 mL de ACN, sendo que parte da massa não dissolveu. A adição de solvente foi repetida 4 vezes até dissolução completa. Volumes de 2 mL dos sobrenadantes foram injetados sucessivamente, na coluna preparativa de CLAE (c = 20 cm, d = 2,5 mm, diâmetro da partícula = 5 µm, diâmetro do poro = 100 Å).

Após 10 injeções obteve-se ~20 mg da *cis*-H₂(TF₁₀PP) e ~8,5 mg da *trans*-H₂(TF₁₀PP). Os respectivos isômeros foram caracterizados por RMN ¹H como descrito no item II. 3. 7.

II.3.9. Estudo do tautomerismo dos isômeros geométricos da H₂(TF₁₀PP)

O estudo do tautomerismo dos isômeros *cis* e *trans* da H₂(TF₁₀PP) foi feito através da análise de ~10 mg das referidas espécies por RMN ¹H em diferentes temperaturas. O solvente usado foi CD₂Cl₂ em temperaturas baixas e dimetilsulfóxido (DMSO) em temperaturas altas. A faixa de temperatura estudada foi de 193 K a 303 K.

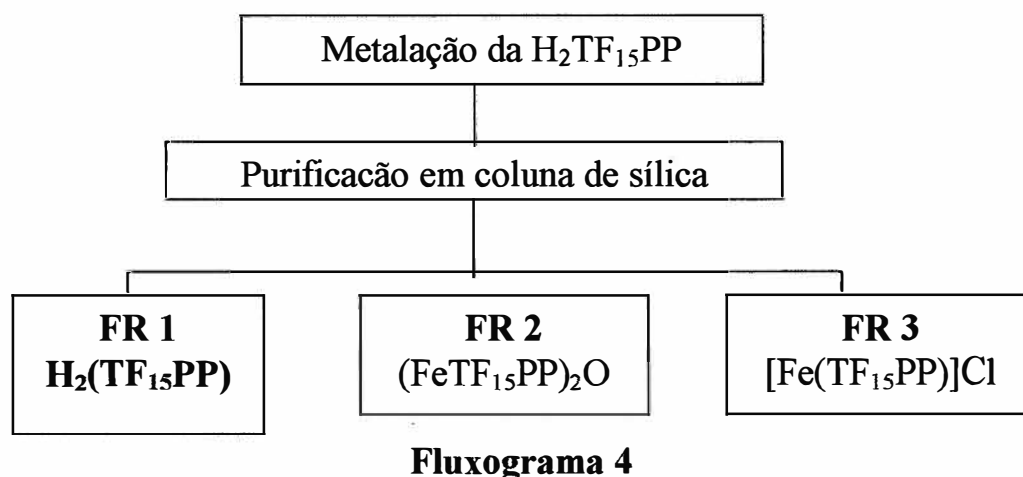
II.3.10. Inserção de ferro nas H₂P e purificação da FeP obtidas

A inserção de Fe nas porfirinas H₂P foi feita adicionando-se a um balão de três bocas, 54 mg da porfirina base livre dissolvidos em ~10 mL de acetonitrila [43]. Em seguida foram adicionados mais 50 mL de acetonitrila. Um condensador de refluxo foi adaptado ao balão e iniciou-se o aquecimento em banho de silicone sob agitação magnética e atmosfera de argônio até a temperatura de refluxo do solvente (~78°C). Adicionou-se então, 0,61 mg de FeCl₂.4H₂O dissolvidos em ACN e a mistura permaneceu em refluxo por aproximadamente 4 h.

A verificação da inserção do ferro foi feita através de CCD em sílica, espectros UV-Vis e observação do desaparecimento da fluorescência vermelha característica da porfirina base livre. A solução em acetonitrila, contendo a porfirina metalada e excesso de sais de ferro, foi evaporada até a secura.

As diferentes FeP obtidas juntamente com o excesso de sais de ferro, foram dissolvidos em ~ 5 mL de DCM e aplicados em uma coluna de sílica (h = 16 cm, d = 2,8 cm). O eluente usado foi DCM. Observou-se na coluna duas manchas: 1^a cor-de-rosa e 2^a marrom-escura. Recolhemos uma fração correspondente à 1^a mancha (FR1). A mancha marrom-escura não eluiu com DCM e para removê-la o eluente usado foi MeOH. Foram recolhidas então, as frações 2 e 3 correspondentes a esta

última mancha. As frações recolhidas foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis, CCD, e foram agrupadas (fluxograma 4):



II.3.11. Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) das FeP

O coeficiente de absorvidade molar das respectivas FeP foi determinado utilizando o mesmo procedimento descrito no item II. 3.7.

II.3.12. Análise de FeP por Infra-Vermelho (IV):

Foram feitos espectros de absorção na região do IV, compreendida entre 4000 e 650 cm^{-1} das FeP mono- e tris- pentafluorofenil-substituídas. As amostras foram preparadas a partir de soluções concentradas das H₂P em DCM (0,8 a 1,0 mg, dissolvidos na menor quantidade de DCM) e que foram gotejadas sobre pastilhas de KBr. O KBr foi prensado em uma prensa hidráulica a uma pressão de aproximadamente 80 $\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 1 minuto. Registrou-se o espectro controle que consiste apenas na pastilha de KBr.

II.3.13. Análise das FeP₂O e (FeP)₂O por RMN ¹H e ¹⁹F.

Antes de analisar as diferentes espécies por RMN, foi feita a separação do dímero e da forma hidroxó através de coluna de alumina neutra. O dímero elui com benzeno, e a respectiva forma hidroxó é retirada da coluna com DCM. Como a forma monomérica se converte facilmente no dímero, este tratamento foi feito

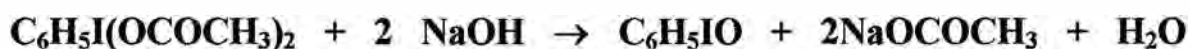
pouco antes da análise por RMN. A espécie FePCl foi garantida através da passagem de HCl gasoso, em uma solução dos respectivos monômeros em DCM.

Os dímeros por sua vez são facilmente monomerizados se solventes como DCM ou CDCl₃ estiverem contaminados com HCl, fato muito comum de ocorrer. Assim, para a análise das formas diméricas foi usado CDCl₃ tratado com carbonato de sódio.

A caracterização das FeP foi feita por RMN ¹H e RMN ¹⁹F, utilizando o mesmo procedimento descrito no item II. 3. 7.

II. 3. 14. Síntese do iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno foi obtido através da hidrólise alcalina do iodosilbenzenodiacetato [42], de acordo com a equação abaixo:



Em um béquer contendo 2,0 g de iodosilbenzenodiacetato, adicionou-se gradativamente 10 mL de hidróxido de sódio 3M, com agitação. Misturou-se os reagentes com bastão de vidro. Formou-se uma massa pastosa de cor amarelada, que foi agitada durante 15 minutos e em seguida deixada em repouso por 60 minutos para completar a reação. À mistura adicionou-se 6,5 mL de água destilada, sob agitação vigorosa. O iodosilbenzeno foi em seguida filtrado e seco em funil de Büchner. Masserou-se o sólido em um almofariz e deixou-se em dessecador, sendo posteriormente transferido para um frasco escuro e guardado em freezer, em atmosfera de argônio, a -18°C.

Determinação da % de pureza do iodosilbenzeno com tiosulfato de sódio

Para determinação da pureza do iodosilbenzeno, utilizou-se o método iodométrico [44]. O iodobenzeno em meio ácido e na presença de iodeto de potássio libera iodo, que é titulado com o tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador.





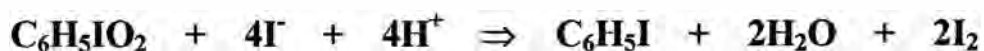
A padronização da solução de tiossulfato de sódio (0,01 M) foi feita com uma solução padrão primário de dicromato de potássio, conforme técnica convencional [45].

Dissolveu-se cerca de 6,0 mg de PhIO em 10 mL de metanol, em um erlenmeyer (25 mL) com tampa. À esta solução adicionou-se: 0,10 g de bicarbonato de sódio, 4 mL de água destilada previamente fervida, 0,2 g de iodeto de potássio e 1,0 mL de ácido sulfúrico 1,0 N.

Tampou-se o erlenmeyer e agitou-se a mistura magneticamente por 20 minutos, em banho de gelo, na ausência de luz. Titulou-se a mistura com solução padronizada de tiossulfato de sódio, usando uma microbureta automática com agitação magnética e como indicador uma solução de amido 0,2 %.

Realizou-se então titulações na presença de tetraborato de sódio, procedendo-se da mesma maneira anteriormente descrita.

Acrescentou-se tetraborato de sódio (bórax) ao fazer a titulação 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.



II.3.15. Síntese da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})$

A condição utilizada na cromatografia convencional não foi eficiente em promover a separação da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ e $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$. Apenas a $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ tem um grupo fenil disponível para ser sulfonado em *meta*. Assim, testes preliminares mostraram que após a sulfonação da mistura de H_2P , a separação da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})$ e $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$ se torna possível através de cromatografia em coluna de sílica. Inicialmente, o DCM elui um pouco de $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ sem sulfonar e

$H_2(TF_{20}PP)$. A acetona remove da coluna a $H_2(TF_{15}PPSO_2Cl)$ e o MeOH eluiu a $H_2(TF_{15}PPSO_3H)$.

Foram feitos alguns testes de sulfonação da mistura $H_2(TF_{15}PP)$ (86 %) e $H_2(TF_{20}PP)$ (14 %), utilizando-se a **FR 1** da **S3-CS1** (fluxograma 3). Inicialmente, foi feita a reação direta da porfirina com ácido clorossulfônico, seguido por refluxo. A tentativa de sulfonação da $H_2(T_2TFMPP)$ nas mesmas condições foi feita anteriormente em nosso laboratório e constatou-se a destruição total da respectiva H_2P . Assim, tentamos uma outra condição de sulfonação menos drástica que a primeira [46]. A mistura de H_2P foi dissolvida em DCM e transferida para um balão de três bocas, mergulhado em um banho de gelo a 0°C. O ácido clorossulfônico foi então, adicionado lentamente, gota a gota, sob agitação. Após 15 minutos de agitação, o balão foi imerso num banho de silicone a 50°C. O aquecimento foi mantido por 2h 30'. O monitoramento da sulfonação foi feita por CCD nas condições citadas anteriormente.

Posteriormente, a mistura foi gotejada lentamente em béquer contendo gelo picado. A porfirina foi extraída em DCM através de extração da solução aquosa em funil de separação. O DCM foi eliminado em um evaporador rotatório.

A massa de $H_2(TF_{15}PPSO_3H)$ obtida após os vários testes de sulfonação foi 95 mg, o suficiente para prosseguir os estudos propostos.

II.3.16. Síntese da $[Fe(TF_{15}PPSO_3H)]Cl$

A inserção de ferro na porfirina $H_2(TF_{15}PPSO_3H)$ (60 mg) foi feita conforme descrito anteriormente [43]. O monitoramento da reação foi feito por CCD e espectroscopia UV-Vis. Como não foi estabelecida uma condição de separação para as respectivas H_2P e FeP , a reação foi mantida por 6 horas, e o final foi detectado pela não variação da absorbância no espectro de UV-Vis da mistura reacional. Foram feitos testes por CCD visando a otimizar as condições para purificar a $[Fe(TF_{15}PPSO_3H)]Cl$.

A $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})]\text{Cl}$ foi purificada em coluna de sílica (altura (h) = 8 cm, diâmetro (d) = 2,3 cm). O primeiro eluente utilizado foi DCM, para eliminar possíveis graxas. O segundo eluente foi MeOH, e este removeu a $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})]\text{Cl}$, ficando o excesso de sais de ferro retido no topo da coluna.

Para converter o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ na forma $-\text{SO}_3\text{Na}$, a $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})]\text{Cl}$ foi passada em coluna (h = 7 cm, d = 1 cm) contendo resina de troca iônica Dowex, previamente tratada. A resina foi lavada primeiramente com uma solução saturada de NaCl (pH~5), e depois com NaHCO_3 (pH=10). Depois foram feitas várias lavagens com água deionizada (pH~7) e MeOH. A $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{H})]\text{Cl}$ (85,4 mg) foi dissolvida em MeOH e aplicada na coluna. A FeP foi eluída com MeOH, obtendo-se então a $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$.

II.3.17. Caracterização da FePS por espectroscopia UV-Vis

O coeficiente de absortividade molar da FeP foi determinado através de medidas de absorbância da banda Soret nos espectros UV-Vis de soluções com diferentes concentrações conhecidas, como descrito no item item II.3.7.

II.3.18. Funcionalização da sílica com cloreto de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimelilamônio

A sílica foi funcionalizada de acordo com o método descrito por Basolo *et al.* [47]. 130 mL de tolueno (previamente mantido em sódio metálico por uma noite) foram agitados com 24 g de sílica gel e o cloreto de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-trimelilamônio (25 mL) a 100°C por uma noite. A sílica foi filtrada em funil de büchner e em seguida lavada com os solventes: tolueno, acetona, MeOH, água deionizada, e seca a 100°C.

Então, a sílica foi lavada várias vezes com uma solução saturada de bicarbonato de sódio, para neutralizar a sílica que poderia estar ácida e favorecer a desmetalização da FePS durante as reações de oxidação. A lavagem foi feita até não se observar mais a liberação de gás. Em seguida, a mesma foi lavada com água

deionizada, MeOH e acetona. A sílica foi seca na trompa d'água e depois em estufa a 100°C por uma hora.

A microanálise da sílica apresenta 0,89% de N, 4,13% de C e 1,81% de H. A partir da porcentagem de N e C obtidos foi possível calcular a porcentagem de recobrimento da sílica que foi de 29 % (0,60 mmol.g⁻¹).

II.3.19. Ancoragem da FePS em sílica funcionalizada

Em um frasco com tampa contendo a massa desejada de suporte (0,50 g) foram adicionados $2,5 \times 10^{-6}$ mols de FeP dissolvidos em 13 mL de DCM. A suspensão foi agitada por 20 minutos à temperatura ambiente. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma microsseringa. O material suportado contendo a FeP carregada foi lavado em Soxhlet por uma noite utilizando DCE e repetido com MeOH por 2 dias. A quantidade de FeP que não foi adsorvida na sílica foi determinada por espectroscopia UV-Vis.

II.3.20. Catálise homogênea e heterogênea

Catálise homogênea: o iodossilbenzeno sólido ($2,27 \times 10^{-6}$ mols) foi pesado em frascos de 2 mL, fechados com tampa contendo septos de silicone-teflon. Em seguida, foram adicionados 200 µL de CH ou (*Z*)-cicloocteno e 200 µL de FeP ($6,0 \times 10^{-4}$ molL⁻¹) em DCE. No final da reação adicionou-se 50 µL dos respectivos padrões internos: octanol ou benzofenona, ambos $3,0 \times 10^{-2}$ molL⁻¹ em DCE. A relação em número de mols de FeP/PhIO/substrato utilizada foi 1/20/13500. Algumas reações foram feitas em atmosfera de argônio e outras em presença de oxigênio. As reações foram agitadas magneticamente a 25°C. A seguir os produtos foram analisados por cromatografia a gás (CG).

A porcentagem de recuperação do catalisador foi calculada através de espectro UV-Vis da mistura reacional ao final da reação. Foram feitos os seguintes cálculos:

$$\%R = [FeP]_f/[FeP]_i = (A/\epsilon b)/ [FeP]_i$$

onde: A = absorvância da mistura reacional ao final da reação

b = caminho óptico da cela

ϵ = coeficiente de absorvidade molar da FeP em DCE

Catálise heterogênea: em um frasco de 8 mL com tampa rosqueada foram misturados o PhIO (de 1 a 5 mg), ~ 50 mg da FeP suportada ($\sim 3 \times 10^{-7}$ mols), 1500 μ L de solvente, 3 μ L de padrão e 1500 μ L de (Z)-cicloocteno. As relações em número de mols utilizadas de FeP/PhIO/substrato foram 1/20/60500 e 1/100/60500. A mistura de reação foi mantida à temperatura ambiente sob agitação magnética durante 24 horas. Os produtos de reação foram determinados por CG.

Teste de lixiviação. Para verificar se não ocorreu lixiviação da FeP suportada durante a reação de oxidação do (Z)-cicloocteno, a mistura sobrenadante foi submetida à nova reação. O sobrenadante foi transferido para outro frasco de 4 mL com auxílio de uma microsseringa. Adicionou-se 3 mg de PhIO e 800 μ L de cicloocteno. A reação foi mantida sob agitação magnética por 24 h. Os produtos de reação foram determinados por CG. O rendimento dos produtos desta reação é determinado pela diferença entre o rendimento dos produtos obtidos na reação com catalisador suportado e o rendimento dos produtos obtidos com o sobrenadante da reação.

Resistência e estabilidade do catalisador. Foram verificadas através de adições repetitivas do oxidante. Inicialmente, foi realizada uma reação nas mesmas condições descritas anteriormente para catálise heterogênea, usando a seguinte relação molar FeP/PhIO/substrato: 1/20/60500. Os produtos foram analisados por CG após 9 h e em seguida adicionou-se ao frasco de reação mais ~ 3 mg de oxidante. Após 24 h os produtos foram analisados por CG. O processo foi repetido por mais duas vezes.

II.3.21. Caracterização por voltametria cíclica

Voltamogramas cíclicos foram obtidos utilizando-se uma célula (volume mínimo de solução igual a 1 mL) com três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (platina), um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e o eletrodo de platina como auxiliar. As soluções (concentrações $\sim 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) foram tratadas com uma corrente de argônio pré-saturado pelo solvente em uso, durante aproximadamente 4 minutos antes de se realizar a medida para eliminar oxigênio. Utilizou-se como eletrólito suporte o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA). As medidas foram realizadas com a colaboração da Prof.^a Dr.^a Adalgisa Rodrigues de Andrade, docente deste departamento.

II. 3. 22. Preparação da FeP contendo triflato como contra-íon (CF_3SO_3^-)

Com o objetivo de se estudar espécies intermediárias por RPE, foi necessário preparar uma FeP contendo como contra-íon o triflato (CF_3SO_3^-). Assim, em um béquer de 5 mL pesou-se 12 mg da $[(\text{FeTF}_5\text{PP})]_2\text{O}$. Dissolveu-se esta massa em ~ 4 mL de DCM (seco em peneira molecular). A solução foi transferida para um erlen de 25 mL com tampa e um espectro de UV-Vis foi registrado. A solução apresentava a cor marrom - avermelhada. Adicionou-se então, 200 μL de água deionizada mais 50 μL de ácido trifílico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Observou-se uma forte coloração avermelhada. Agitou-se esporadicamente o erlen contendo a solução. O monitoramento foi feito por espectros de UV-Vis. Após 3 h de reação, adicionou-se uma ponta de espátula de secante Na_2SO_4 à solução, a qual foi mantida em repouso por 3 h. A solução foi então filtrada e o solvente eliminado em evaporador rotatório.

II. 3. 23. Estudos de intermediários catalíticos por RPE

Os experimentos de RPE foram feitos no laboratório do Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento no Instituto de Física de São Carlos-USP. Soluções das FeP foram inicialmente preparadas com uma concentração de 1mM em DCM. 100 μL destas soluções foram transferidos para um tubo de RPE. Antes da aquisição dos espectros de RPE as soluções foram congeladas em nitrogênio líquido ou em

banho de MeOH + gelo seco. Um espectro da FeP dissolvida em DCM foi adquirido a temperatura de 4K. Após a aquisição deste espectro a solução foi descongelada e 100 μ L de DCM com \sim 0,30 mg de PhIO dissolvidos foram adicionados ao tubo. Imediatamente depois, a solução foi novamente congelada e registramos o espectro de RPE (tempo zero). Em intervalos de tempos curtos, a solução (FeP + PhIO) foi descongelada para que a reação de oxidação prosseguisse e a cada intervalo, novos espectros foram adquiridos.

Os parâmetros para a aquisição dos espectros de RPE foram:

- Frequência de modulação: 100 KHz;
- Amplitude de modulação: 4 Gauss;
- Constante de modulação: 0,064 Seg;
- Potência de microonda: 25 dB de atenuação ou 0,15 mW;
- Temperatura: 4 K

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Otimização da síntese da $H_2(TF_{15}PP)$

Utilizou-se para a síntese da $H_2(TF_{15}PP)$ a metodologia descrita por Lindsey [24], devido ao fato de envolver condições brandas e ser eficiente para a síntese de porfirinas com substituintes eletronegativos. Os métodos clássicos de síntese descrito por Rothemund [18-20] e Adler e Longo [22, 25] exigem alta temperatura de reação e levam a rendimentos baixos de porfirinas.

As porfirinas simétricas $H_2(TF_{20}PP)$ e $H_2(TDCPP)$ foram anteriormente sintetizadas em nosso laboratório segundo o método modificado de Lindsey, usando DDQ como oxidante e meio de reação rigorosamente anidro, e os rendimentos obtidos foram da ordem de 70%. A partir deste resultado, assumimos o método de Lindsey modificado como o mais eficiente na preparação de porfirinas fluoro- e cloro-substituídas. Visando-se otimizar as condições de reação para $H_2(TF_{15}PP)$, 3 sínteses teste foram feitas segundo método modificado de

Lindsey, variando-se a proporção pirrol: F₅PhCHO: PhCHO e condições de reação como oxidante e tempo de reação (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros que foram variados nas sínteses teste realizadas, buscando-se otimizar as condições de síntese para H₂(TF₁₅PP).

Proporção dos reagentes: Pirrol: F ₅ PhCHO: PhCHO	Temperatura (°C)	Oxidante	Tempo de reação com oxidante (h)	Rendimento** %
S1 4: 3: 1	25	DDQ	24	36
S2 4: 2,5: 1,5	25	DDQ	72	30
S3 4: 2,5: 1,5	45*	p-cloranil	1	40

Todas as sínteses foram feitas em meio rigorosamente anidro; * após a adição do oxidante; ** Mistura de porfirinas tetrakis, tris, bis e mono pentafluorofenil-substituídas (Figura 14, item I.10).

A oxidação do porfirinogênio foi feita utilizando-se DDQ nas sínteses teste S1, S2 e p-cloranil na S3. Quando DDQ foi utilizado, constatamos com surpresa grande dificuldade na separação da H₂(TF₁₅PP) das outras porfirinas esperadas (Figura 14, item I.10, p. 24). O maior tempo de contato do DDQ com a porfirina pode ter contribuído para as dificuldades observadas, favorecendo processos de adsorção e/ou reações secundárias. A realização da pré-purificação em coluna de alumina teve como objetivo eliminar o excesso de oxidante e polipirrilmetanos formados durante o processo de condensação. Estes compostos apresentam características diferentes das porfirinas e por isso são facilmente separados, ficando retidos no topo da coluna.

A dificuldade em se obter os rendimentos totais de cada síntese teste, devido às inúmeras tentativas mal sucedidas de purificação das H₂P obtidas, foi superada utilizando-se como ferramenta o RMN. Esta técnica permitiu que a composição de misturas de H₂P fosse determinada em todas as frações recolhidas nas tentativas de purificação da S1, S2 e S3. A comparação dos espectros de cada fração com os

espectros das respectivas porfirinas puras possibilitou identificar a composição das mesmas.

Cada H₂P pentafluorofenil-substituída apresenta um sinal com deslocamento químico (δ) característico atribuído aos hidrogênios internos N-H. Assim, como na fração **FR 1** da **S3-CS1** (Fig. 16), a presença de 2 sinais na região compreendida entre $-2,95$ e $-2,75$ ppm, correspondente aos hidrogênios internos N-H, indica a presença de duas H₂P. Por comparação, concluiu-se que o sinal mais intenso em $-2,83$ ppm era devido à H₂(TF₁₅PP), e o sinal em $-2,89$ ppm era devido à H₂(TF₂₀PP).

A análise dos tipos de sinais presentes na região dos hidrogênios H β -pirrólicos, confirma a presença da H₂(TF₁₅PP) (2 dubletos, e 2 duplo dubletos), e da H₂(TF₂₀PP) (1 singlete). A análise das áreas dos sinais devidos aos hidrogênios fenílicos, permite ter uma idéia do número de grupos fenis, e no caso da Figura 16, temos 5 hidrogênios fenílicos.

Pela triangulação dos sinais atribuídos aos hidrogênios internos N-H, pode-se calcular a área de cada sinal respectivo (H₂(TF₁₅PP) - 12,7 cm², e H₂(TF₂₀PP) - 2,2 cm²). A área total é 14,9 cm² (100%), conseqüentemente 86% da fração é H₂(TF₁₅PP) e 14% é H₂(TF₂₀PP). Determinando-se a massa de cada fração pode-se obter o rendimento total de cada síntese teste e então calcular a composição relativa de cada uma das espécies na mistura de H₂P em todas as sínteses realizadas.

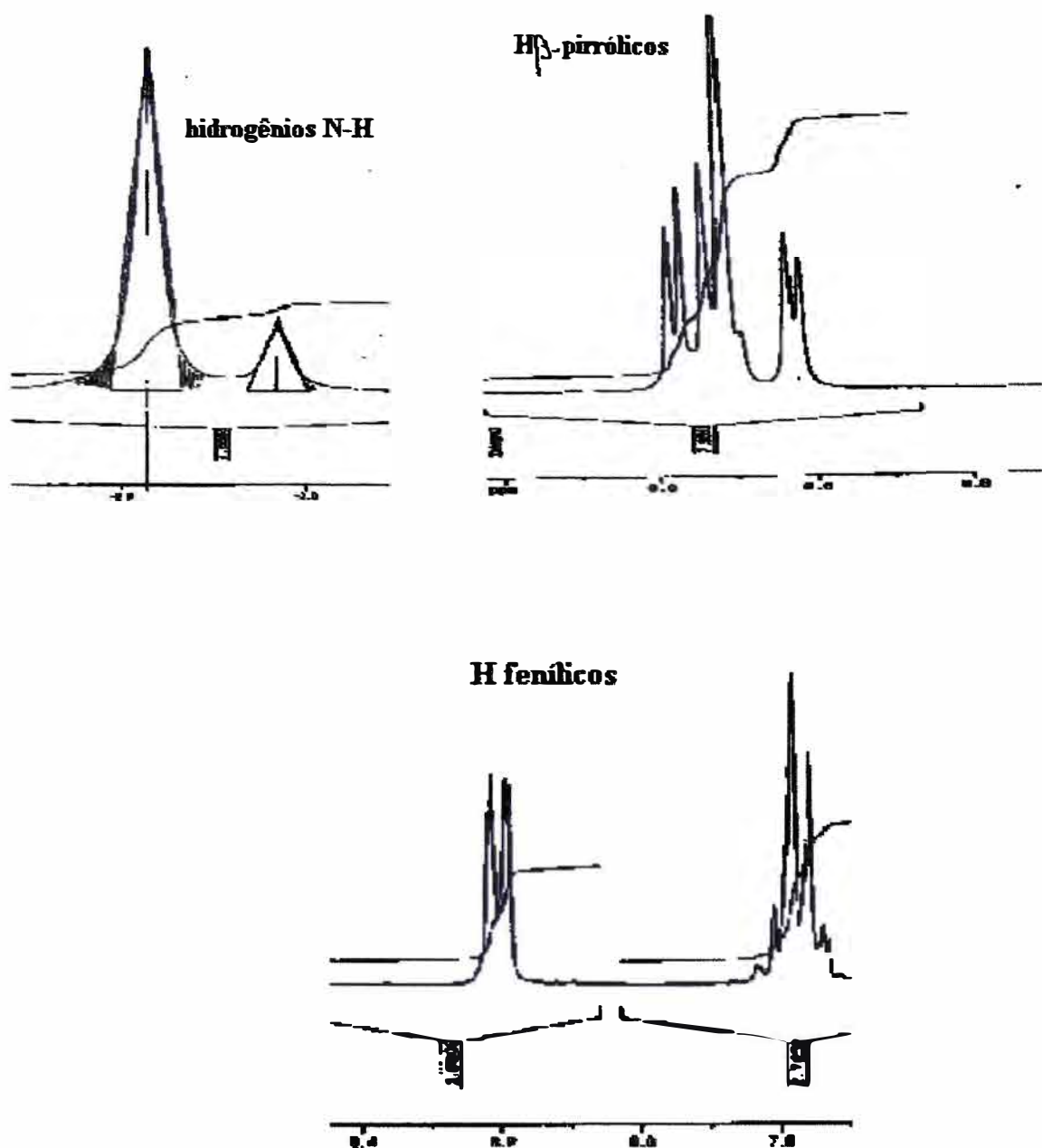


Figura 16: Espectro de RMN ^1H (300,1 MHz) da FR 1 da S3-CS1 (Flux. 3, p. 32). Largura espectral (SWH) 6218,905 Hz; tempo de aquisição (AQ) de 2,6s, tempo de espera entre os pulsos (1s).

Os cálculos de rendimento foram baseados nas quantidades de pirrol utilizadas nas sínteses teste (Tabela 2).

Tabela 2: Rendimentos em % das H₂P obtidas nas sínteses realizadas baseados na quantidade de pirrol utilizada.

H ₂ P	Peso Molecular	S1			S2			S3		
		Massa (mg)	mol	(%)	Massa (mg)	mol	(%)	massa (mg)	mol	(%)
H ₂ (TF ₂₀ PP)	974,2	40	4,1 x 10 ⁻⁵	22	7,5	7,1 x 10 ⁻⁶	2,0	9,5	9,8 x 10 ⁻⁶	2,6
H ₂ (TF ₁₅ PP)	884,0	22	2,5 x 10 ⁻⁵	13	56	6,3 x 10 ⁻⁵	17	71	8,0 x 10 ⁻⁵	21
H ₂ (TF ₁₀ PP)	794,6	2,0	2,5 x 10 ⁻⁶	1,0	28	3,6 x 10 ⁻⁵	10	30	3,8 x 10 ⁻⁵	10
H ₂ (TF ₅ PP)	704,7				2,6	7,1 x 10 ⁻⁶	1,0	14	2,1 x 10 ⁻⁵	5,5
H ₂ (TPP)	612,2							0,6	1,0 x 10 ⁻⁵	0,2

Foi calculado também a relação em mols das porfirinas obtidas (Tabela 3).

Tabela 3: Relação em mols das H₂P obtidas nas sínteses teste S1, S2 e S3.

Sínteses teste	Relação dos reagentes Pirrol: F ₅ PhCHO: PhCHO	Relação das porfirinas obtidas em mol				
		H ₂ (TF ₂₀ PP):	H ₂ (TF ₁₅ PP):	H ₂ (TF ₁₀ PP):	H ₂ (TF ₅ PP):	H ₂ (TPP)
S1	4:3:1	16:	10:	1:	0:	0
S2	4: 2,5: 1,5	2:	17:	9:	1:	0
S3	4: 2,5: 1,5	9:	78:	37:	20:	1

A relação dos produtos depende da velocidade relativa de ciclização do benzaldeído (PhCHO) e do pentafluorobenzaldeído (F₅PhCHO) com o pirrol. Este estudo permitiu estimar a proporção adequada dos reagentes para obtenção da H₂(TF₁₅PP). Com a relação dos reagentes utilizados na 1^a síntese teste (S1), a H₂(TF₂₀PP) (Tabela 3) foi o produto obtido em maior quantidade. Para que a H₂(TF₁₅PP) fosse obtida em maior quantidade, aumentamos a quantidade de PhCHO diminuindo F₅PhCHO na 2^a síntese teste (S2) (Tabela 1). A proporção pirrol: F₅PhCHO: PhCHO de 4: 2,5: 1,5 (Tabelas 1 e 2) é a mais adequada para síntese da H₂(TF₁₅PP). No entanto, o que diferenciou a S1 da S2, foi a escolha do oxidante. Apesar do DDQ ser o oxidante mais indicado para o caso de porfirinas simétricas como a H₂(TDCPP) [48] e a H₂(TF₂₀PP), como vimos o p-cloranil é o oxidante mais indicado para síntese da H₂(TF₁₅PP), uma vez que com o DDQ houve problemas na separação das H₂P.

III.2. Caracterização das H₂ P por espectroscopia UV-Vis

As porfirinas compreendem uma classe de macromoléculas de geometria quadrado planar, possuindo onze duplas alternadas, formando assim um sistema altamente conjugado [2]. Como consequência desta conjugação cíclica, as porfirinas possuem uma intensa absorção próxima a 400 nm que se refere à banda Soret. O coeficiente de absorvidade molar desta banda geralmente é da ordem de $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, sendo este o motivo desta banda ser escolhida para determinações espectrofotométricas quantitativas de H₂P. Os espectros eletrônicos das H₂P pentafluorofenil-substituídas são semelhantes ao espectro da H₂(TPP), apesar de que a presença dos grupos pentafluorofenis provoca deslocamento para comprimentos de onda menores (Tabela 4).

Tabela 4: Bandas de absorção UV-Vis de H₂P e valores de ϵ calculados para banda Soret.

	Soret (nm)	IV (nm)	III (nm)	II(nm)	I(nm)
	$\lambda_{\text{máx.}}$ ($\epsilon, 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\lambda_{\text{máx.}}$
H ₂ (TPP) ^a	419 (4,6)	515	548	592	647
H ₂ (TF ₅ PP)	410 (3,1)	510	----	582	----
(<i>cis</i> + <i>trans</i>) H ₂ (TF ₁₀ PP)	412 (3,0)	508	----	584	----
H ₂ (TF ₁₅ PP)	412 (3,0)	506	----	582	----
H ₂ (TF ₂₀ PP) ^b	410 (3,2)	506	----	584	----
H ₂ (TF ₁₅ PPSO ₃ ⁻)	414	510	----	586	----

^a Ref [2] ^bRef [38]

O coeficiente de extinção molar da banda Soret na H₂TPP é consideravelmente maior que para as H₂P pentafluorofenil-substituídas, embora não se tenha constatado que a variação no número de grupos pentafluorofenis altere significativamente o coeficiente de absorvidade molar .

As porfirinas base livre, geralmente apresentam quatro bandas na região do visível, numeradas de I a IV (Figura 10, do item I. 9 , p. 18). O espectro da H₂TPP é do tipo *etio*, ou seja, as bandas apresentam intensidade IV>III >II>I [2]. Já o espectro da H₂(TF₂₀PP) é do tipo *filo* e as bandas apresentam intensidade

IV>II>III>I. As H₂P pentafluorofenil-substituídas apresentam espectros UV-Vis muito semelhantes (Tabela 5), e portanto conclui-se que as informações obtidas por espectroscopia UV-Vis por si só não são suficientes para diferenciar uma porfirina da outra.

III.3. Separação dos isômeros geométricos da H₂(TF₁₀PP) por CLAE

A H₂(TF₁₀PP) (mistura isomérica, *-cis* e *-trans*) foi separada da H₂(TF₂₀PP), H₂(TF₁₅PP) e H₂(TF₅PP) por cromatografia em coluna convencional de sílica, usando como eluente CH/DCM (3:1). Foi estimada a composição da mistura isomérica por RMN ¹H, analisando as áreas dos dois sinais referentes aos prótons internos N-H de cada respectiva forma isomérica. Constatamos que a mistura era constituída de 76% da forma *cis* e 24% da forma *trans*.

A cromatografia em coluna convencional não foi eficiente para separar os isômeros geométricos da H₂(TF₁₀PP). Os testes por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), a nível qualitativo, foram feitos com base na polaridade da H₂(TF₁₀PP) [49]. A separação dos isômeros geométricos da H₂(TF₁₀PP) foi obtida, utilizando coluna de fase reversa, C₁₈, e ACN como eluente (Figura 17).

Comparando-se à porcentagem em peso de cada pico presente no cromatograma (Figura 17) que é ~21 % e ~79 % com a composição determinada por RMN ¹H (~ 24 % e 76 %), atribuímos o primeiro pico do cromatograma a *trans*-H₂(TF₁₀PP), e o segundo pico à *cis*- H₂(TF₁₀PP). Tal atribuição foi confirmada posteriormente, quando as frações correspondentes a cada pico foram analisadas por RMN ¹H. É interessante observar que a estimativa sobre a

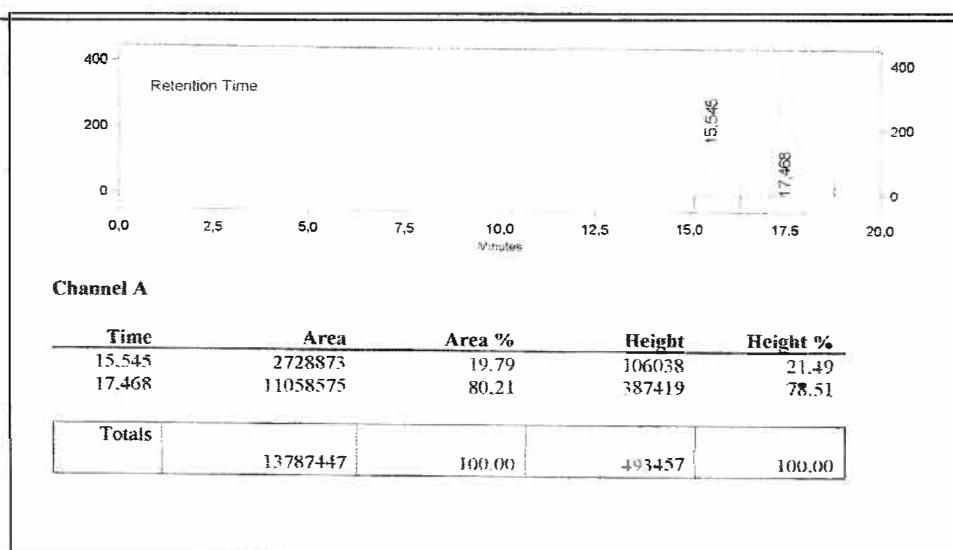


Figura 17: Cromatograma obtido por CLAE qualitativa, usando coluna C₋₁₈ e ACN como eluente.

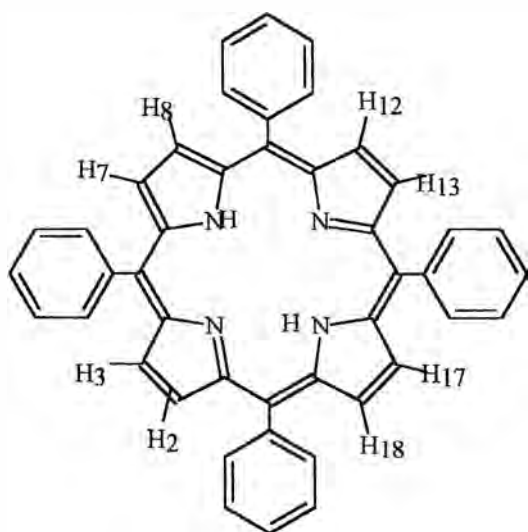
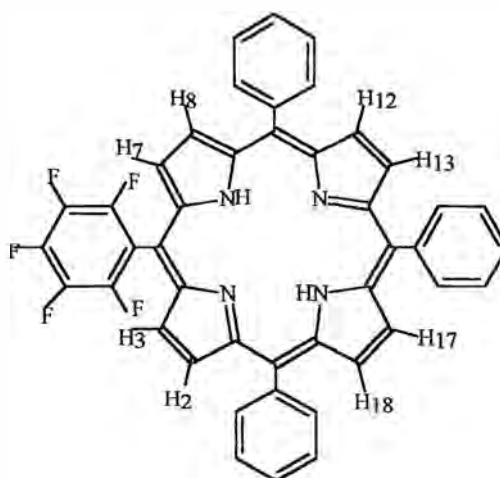
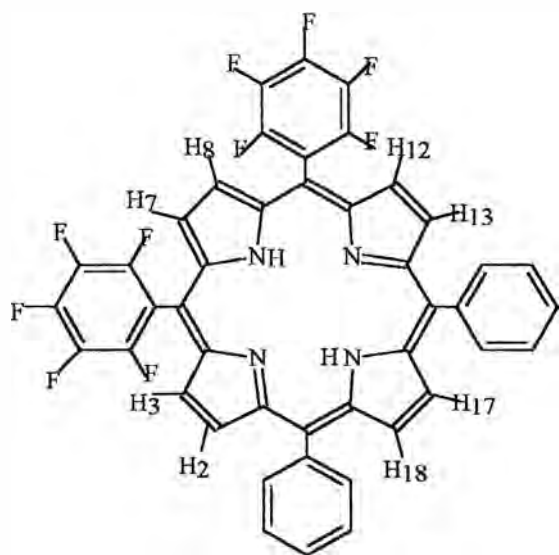
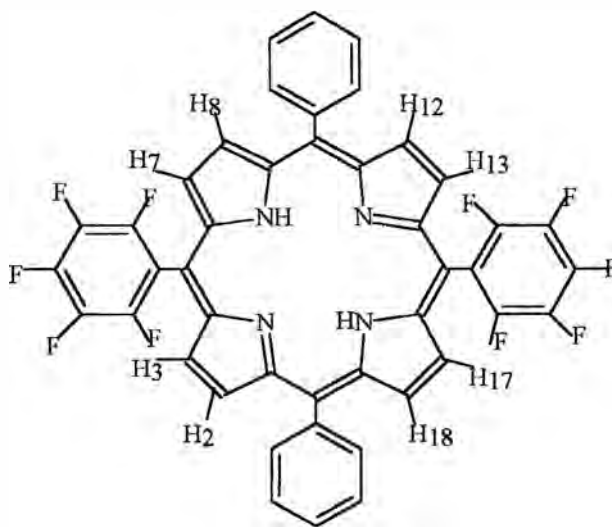
composição relativa da mistura, feita por RMN ¹H, através da determinação da área dos sinais presentes na região dos hidrogênios internos N-H, conforme descrito anteriormente, foi próxima do resultado obtido por CLAE. Assim, a determinação da composição de amostras contendo mistura de H₂P, por RMN ¹H, é bastante confiável.

A CLAE mostrou-se eficiente em promover a separação dos isômeros *cis*- e *trans*- da H₂(TF₁₀PP). Além deste fato, a CLAE apresenta as seguintes vantagens com relação a cromatografia em coluna convencional: menor tempo de análise, alta resolução, resultados quantitativos, boa sensibilidade, versatilidade e automatização. No entanto, apresenta como limitação a quantidade de massa analisada em cada injeção, (~15 mg da mistura), são limitações também da CLAE: o alto custo de instrumentação, o alto custo de operação (as fases móveis devem sempre ser de alto grau de pureza).

III.4. Caracterização das H₂P por RMN

Na figura 18 estão representadas as porfirinas base livre: H₂(TPP), H₂(TF₅PP), *cis*-H₂(TF₁₀PP), *trans*-H₂(TF₁₀PP), H₂(TF₁₅PP) e H₂(TF₂₀PP), com as numerações para seus respectivos hidrogênios e na Tabela 5 estão apresentados os respectivos dados de RMN ¹H das porfirinas obtidas nas sínteses. Na Figura 19 estão apresentados os padrões básicos de RMN ¹H dos hidrogênios H β-pirrólicos das porfirinas obtidas na síntese. Os espectros de RMN ¹H das porfirinas H₂(TPP), H₂(TF₂₀PP), H₂(TF₅PP), *cis*-H₂(TF₁₀PP), *trans*-H₂(TF₁₀PP), H₂(TF₁₅PP) estão nas Figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25 respectivamente.

O deslocamento químico (δ), padrões e intensidades relativas dos sinais de RMN ¹H, juntamente com os dados de espectroscopia UV-Vis e também informações da síntese foram utilizados para atribuir as estruturas das porfirinas sintetizadas. Na discussão a seguir um hidrogênio H β-pirrólicos é aquele ligado a um átomo de carbono pirrólico, enquanto um hidrogênio ligado ao nitrogênio pirrólico é denominado N-H.

 **H_2TPP**  **H_2TF_5PP** ***cis*- $H_2(TF_{10}PP)$** ***trans*- $H_2(TF_{10}PP)$**

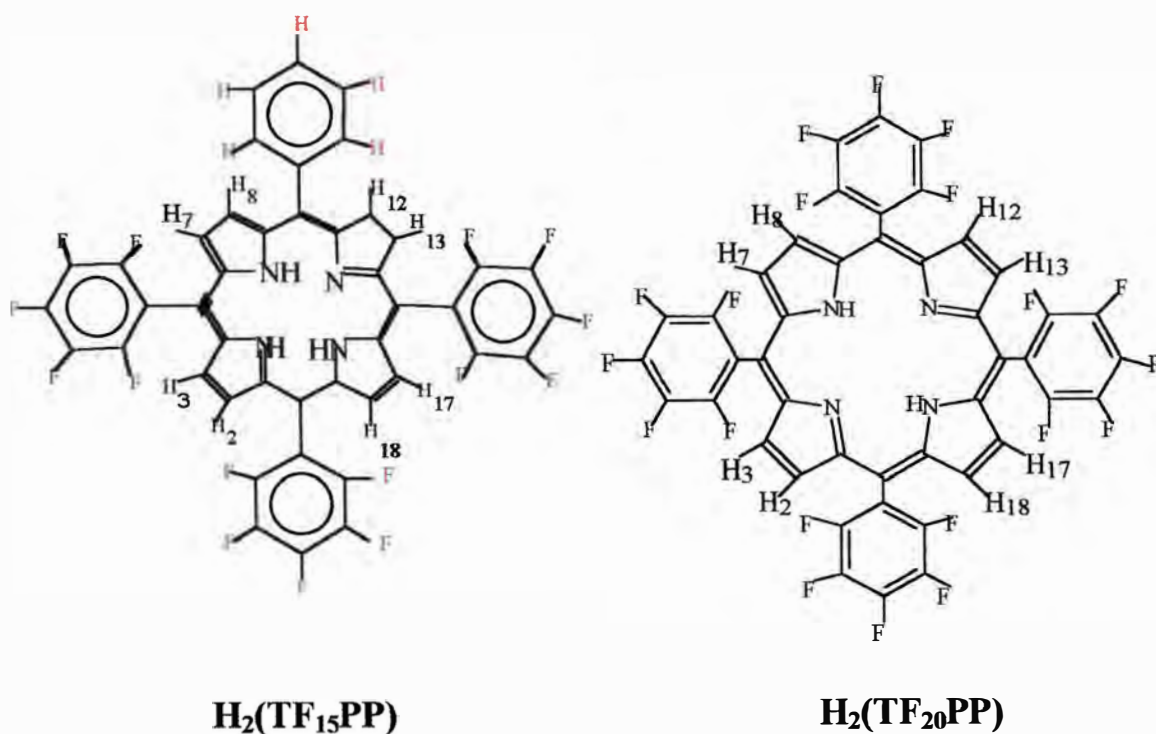


Figura 18: Esquema de numeração dos hidrogênios das porfirinas base-livre.

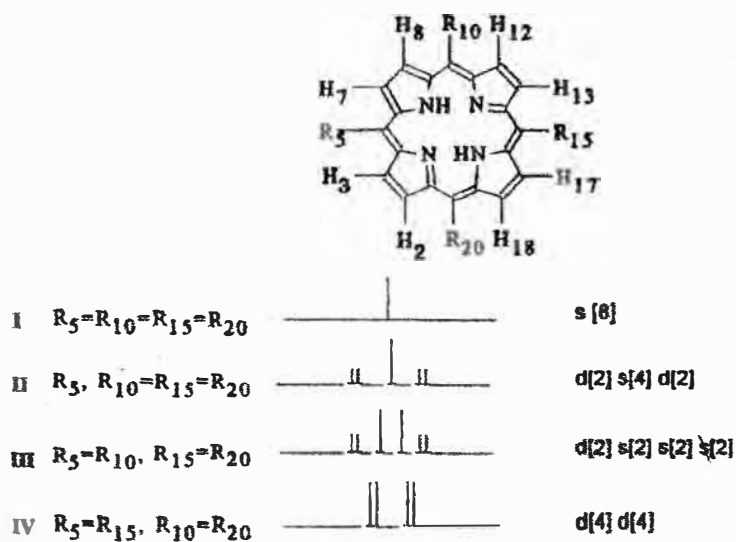


Figura 19: Padrões básicos para o espectro de RMN 1H de hidrogênios H β -pirrólicos. A posição relativa do singlete pode variar [50]

Tabela 5: Dados de RMN ^1H e atribuições feitas as H_2P pentafluorofenil-substituídas.

Porfirina	H- β pirrólicos	H-fenílicos H-orto	H-meta e H-para	N-H
H_2TPP	8,83 s (8)	8,15 a 8,27 m (8)	7,71 a 7,78 m (12)	-2,74 s (2)
$\text{H}_2\text{TF}_5\text{PP}$	H ₃ , H ₇ 8,93d (J=5) (2) H ₂ , H ₈ 8,76d (2) H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇ , H ₁₈ 8,84 dd (4) (J=5,0)	8,18 a 8,21 m (6)	7,72 a 7,80 m (9)	-2,74 s (2)
<i>cis</i> - $\text{H}_2\text{TF}_{10}\text{PP}$	H ₃ , H ₁₂ 8,94 d (2) H ₇ , H ₈ 8,86 s (2) H ₁₇ , H ₁₈ 8,85 s (2) H ₂ , H ₁₃ 8,77 d (2)	8,18 a 8,21m (4)	7,69 a 7,82 m (6)	-2,75 s (2)
<i>trans</i> -- $\text{H}_2\text{TF}_{10}\text{PP}$	H ₂ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₈ 8,81 d (4) H ₃ , H ₇ , H ₁₃ , H ₁₇ 8,97 d (4)	8,20 - 8,21 m (4)	7,71 - 7,90 m (6)	-2,82 s (2)
$\text{H}_2\text{TF}_{15}\text{PP}$	H ₇ , H ₁₃ 8,96 ppm d (2) H ₈ , H ₁₂ 8,81 ppm d (2) H ₃ , H ₁₇ , H ₂ , H ₈ 8,89 d (4)	8,19 a 8,21 m (2)	7,76 a 7,84 m (3)	-2,83 s (2)
$\text{H}_2\text{TF}_{20}\text{PP}$	8,82 s (8)	-----	-----	-2,93 s (2)

Temperatura = 25 °C em CDCl_3 com tetrametilsilano como referência; (hydrogen number) s=singlete, d=dublete, q=quartete, m = multiplete

Enquanto a $H_2(TPP)$ apresenta sinais na região compreendida entre 7,71 a 8,27 ppm, atribuída aos H fenílicos (Fig. 20, Tab. 5), podemos notar a ausência destes sinais no espectro de RMN 1H da $H_2(TF_{20}PP)$ (Fig. 25, Tab. 5). A presença dos grupos pentafluorofenis na $H_2(TF_{20}PP)$, faz com que os sinais atribuídos aos hidrogênios N-H apresentem deslocamento químico na região mais desprotegida do espectro ($\delta = -2,93$ ppm) em relação à $H_2(TPP)$ ($\delta = -2,74$ ppm). A área do sinal da RMN 1H é diretamente proporcional ao número de hidrogênios que dão origem ao sinal [34]. A análise das áreas de cada sinal presente nos espectros de RMN 1H das porfirinas estudadas foi realizada, estabelecendo como padrão a área relativa aos dois hidrogênios pirrólicos N-H. A relação de áreas dos sinais presentes no espectro da $H_2(TPP)$ (Fig. 20), mostra que o singlete em $\delta = 8,83$ ppm é devido a oito hidrogênios H β -pirrólicos; o multiplete em $\delta = 8,16$ a 8,27 ppm é devido a oito hidrogênios fenílicos H_{orto} e o multiplete em $\delta = 7,71$ a 7,78 ppm é devido a doze hidrogênios fenílicos, dos quais oito são H_{meta} e quatro são H_{para} . Uma comparação baseada nas áreas dos picos presentes no espectro de RMN 1H da $H_2(TPP)$, mostra que as áreas dos sinais dos hidrogênios pirrólicos (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos estão na razão de 1:4:10, confirmando a estrutura da H_2TPP . O espectro de RMN 1H da $H_2TF_{20}PP$, figura 21, apresenta um sinal em $\delta = 8,80$ ppm, o qual é atribuído a oito prótons, H β -pirrólicos; e a comparação baseada nas áreas dos picos presentes no espectro mostra que as áreas dos sinais dos hidrogênios pirrólicos (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos estão na razão de 2:8:0, confirmando a estrutura da $H_2(TF_{20}PP)$.

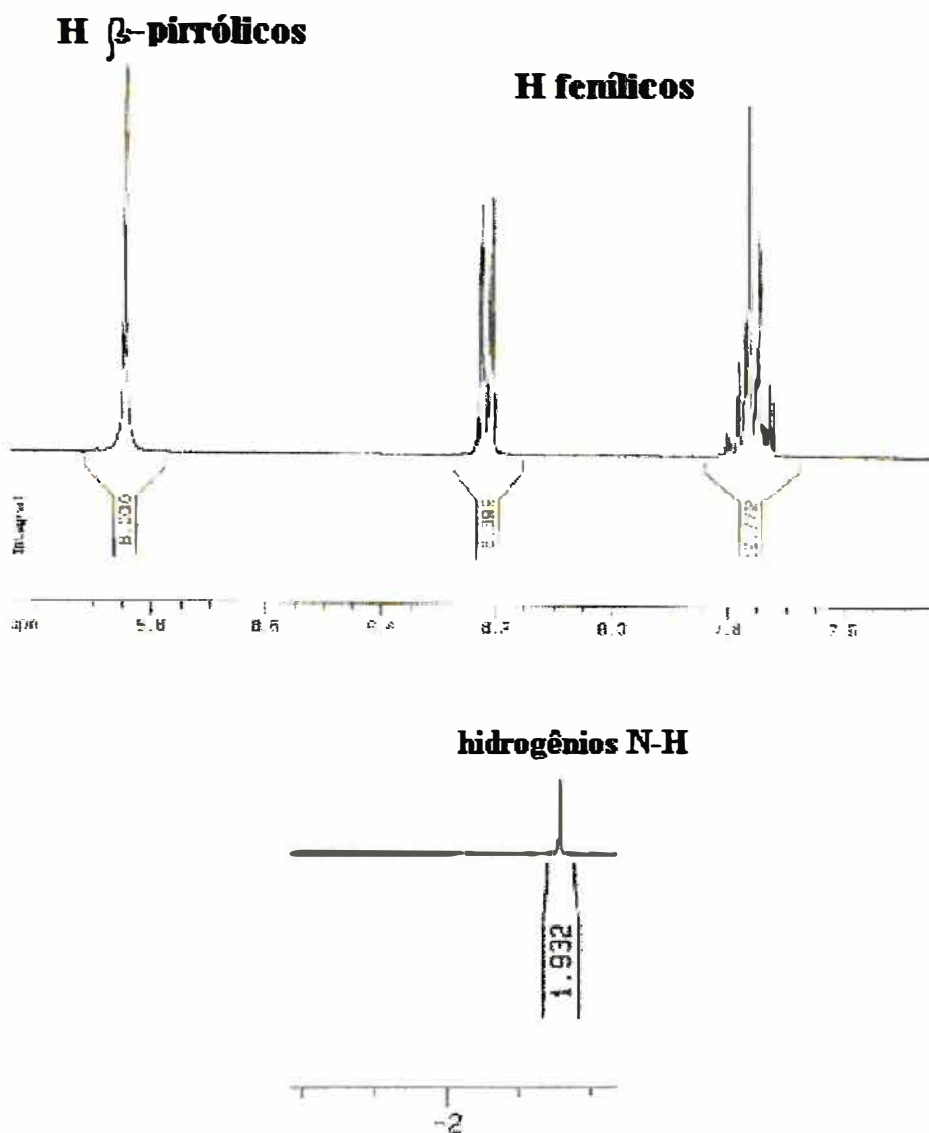


Figura 20. Espectro de RMN ^1H (400,13 MHz) da $\text{H}_2(\text{TPP})$ em CDCl_3 . Largura espectral (SWH) de 8223, 69 Hz; tempo de aquisição (AQ) 4s e tempo de espera entre os pulsos (D1)=1s.

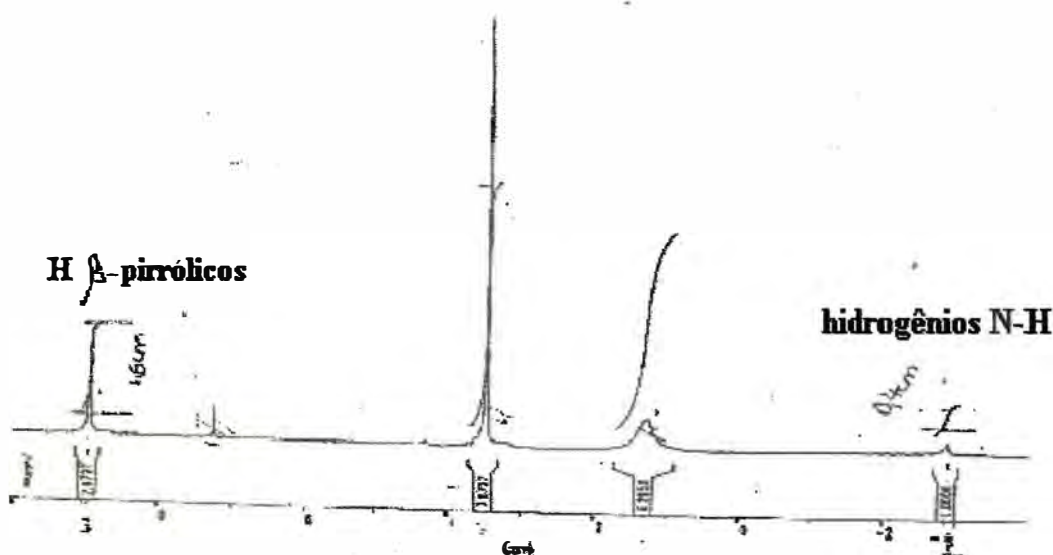


Figura 21: Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da $\text{H}_2(\text{TF}_{20}\text{PP})$ em CDCl_3 .

O espectro de RMN ^1H da $\text{H}_2(\text{TF}_5\text{PP})$ está apresentado na Figura 22 e os dados referentes a este espectro bem como as atribuições encontram-se na tabela 5. Os H β -pirrólicos H_7 e H_3 são equivalentes e dão um dublete em $\delta = 8,93$ ppm. Os H β -pirrólicos H_8 e H_2 , também são equivalentes entre si e aparecem como um dublete em $\delta = 8,76$ ppm. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio que os hidrogênios H_7 e H_3 seriam menos protegidos do que os hidrogênios H_8 e H_2 , por se encontrarem mais próximos do grupo pentafluorofenil, que contém átomos de flúor, bastante eletronegativo. Os H β -pirrólicos $\text{H}_{7, 3, 8}$ e 2 constituem um sistema AX, e apresentam deslocamentos químicos bem diferentes. Os hidrogênios H β -pirrólicos $\text{H}_{12, 13, 17}$ e 18 constituem um sistema AB e possuem deslocamentos químicos próximos; o sinal atribuído a estes respectivos hidrogênios são os dois dubletes em $\delta = 8,83$ e $8,85$ ppm. A análise da relação de áreas dos sinais presentes no respectivo espectro, estabelecendo a área relativa aos 2 hidrogênios pirrólicos N-H como padrão, mostra que o multipletto em $\delta = 7,72$ a $7,80$ ppm é devido a nove hidrogênios fenílicos, dos quais seis são H_{meta} e três são H_{para} , e o multipletto na região de $\delta = 8,18$ a $8,21$ ppm é devido a seis hidrogênios

fenílicos H_{orto} . A comparação baseada nas áreas dos picos presentes na Figura 22, mostra que as áreas dos picos dos hidrogênios pirrólicos (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos estão na razão de 2:8:15, confirmando a estrutura da $H_2(TF_5PP)$. O sinal em -2,74 ppm é devido ao próton associado aos prótons pirrólicos (N-H).

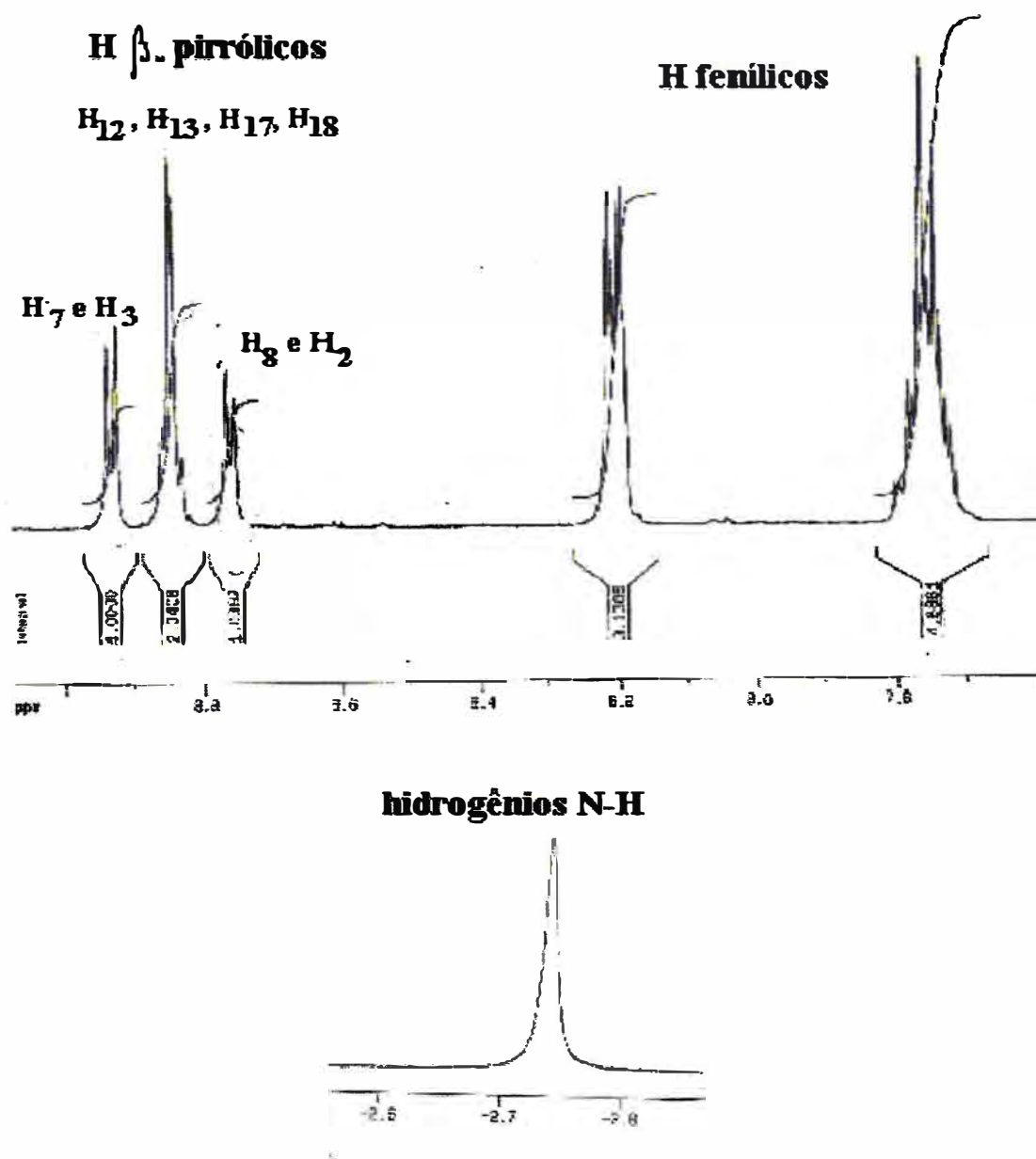


Figura 22: Espectro de RMN 1H (400,13 MHz) da $H_2(TF_5PP)$ em $CDCl_3$.
 Largura espectral de 8223,69 Hz; tempo de aquisição =4s.

O espectro de RMN 1H da *cis*- $H_2(TF_{10}PP)$ está apresentado na Figura 23 e os dados referentes a este espectro bem como as atribuições encontram-se na tabela 5. Os H β -pirrólicos H_{12} e H_3 são equivalentes e dão um dublete em

$\delta = 8,94$ ppm. Os H β -pirrólicos H₁₃ e H₂, também são equivalentes entre si e aparecem como um dublete em $\delta = 8,77$ ppm. Estas atribuições foram feitas baseando-se no princípio que os hidrogênios H₁₂ e ₃ seriam menos protegidos do que os hidrogênios H₁₃ e ₂, por se encontrarem mais próximos do grupo pentafluorofenil, que contém átomos de flúor, bastante eletronegativo. Os hidrogênios pirrólicos H₇, H₈ e H₁₇, H₁₈ não são equivalentes e apresentam singletes em $\delta = 8,86$ e $8,85$ ppm, respectivamente. A análise da relação de áreas dos sinais presentes no respectivo espectro, estabelecendo a área relativa aos 2 hidrogênios pirrólicos N-H como padrão, mostra que o multiplete compreendido entre 7,69 e 7,82 ppm é devido à seis hidrogênios fenílicos (4 H_{meta} e 2 H_{para}), e o multiplete na região de $\delta = 8,18$ a $8,21$ ppm é devido a quatro hidrogênios fenílicos H_{orto}. A comparação baseada nas áreas dos picos presentes na Figura 23, mostra que as áreas dos picos dos hidrogênios pirrólicos (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos estão na razão de 2:8:10, confirmando a estrutura da H₂(TF₁₀PP). O sinal em $-2,76$ ppm é devido ao próton associado aos prótons pirrólicos (N-H).

O espectro de RMN ¹H da *trans*-H₂(TF₁₀PP) está apresentado na Figura 24 e os dados referentes a este espectro bem como as atribuições encontram-se na Tabela 5. Os H β -pirrólicos H_{7, 13, 17, e 3} são equivalentes e dão um dublete em $8,97$ ppm. Os H β -pirrólicos H _{8, 12, 18 e 2}, também são equivalentes entre si e aparecem como um dublete em $8,81$ ppm. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio que os hidrogênios H β -pirrólicos _{7, 13, 17, e 3} seriam menos protegidos do que os prótons H β -pirrólicos H_{8, 12, 18 e 2}, por se encontrarem mais próximos do grupo pentafluorofenil, que contém átomos de flúor, bastante eletronegativo. A análise da relação de áreas dos sinais presentes no respectivo espectro, estabelecendo a área relativa aos 2 hidrogênios pirrólicos N-H como padrão, mostra que o multiplete compreendido entre 7,71 a 7,90 ppm é devido à seis hidrogênios fenílicos (4 H_{meta} e 2 H_{para}), e o multiplete na região entre 8,20 e 8,21 ppm é devido a quatro prótons fenílicos H_{orto}. A comparação baseada nas áreas dos sinais presentes na

Figura 24, mostrou que a razão das áreas dos sinais dos hidrogênios (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos era de 2: 8:10, confirmando a estrutura da H₂(TF₁₀PP). O sinal em -2,82 ppm é devido ao próton associado aos prótons pirrólicos (N-H).

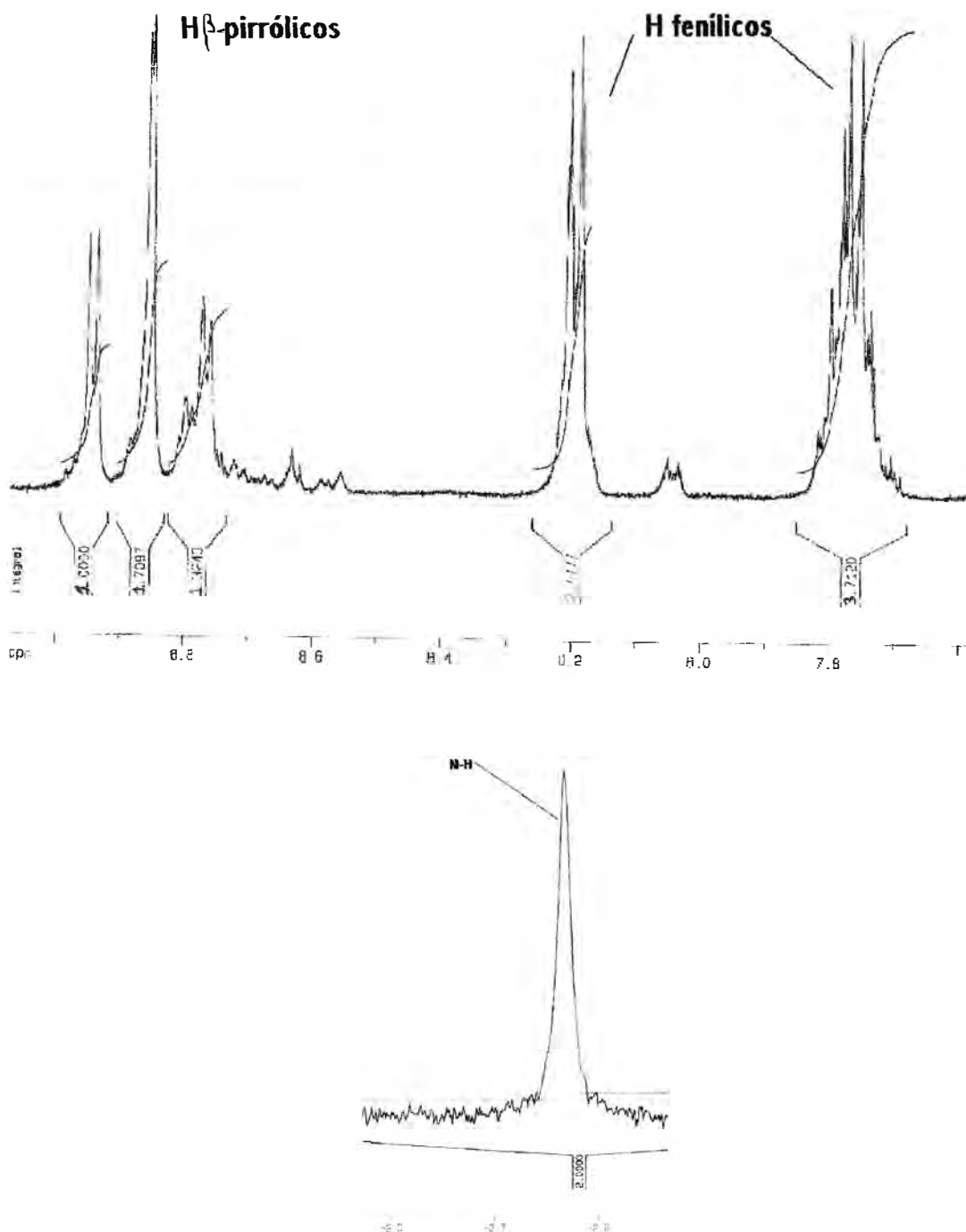


Figura 23: Espectro de RMN ¹H da *cis*-H₂(TF₁₀PP) em CDCl₃. Largura espectral (SHW) é 8992.8 Hz, tempo de aquisição 1,8s.

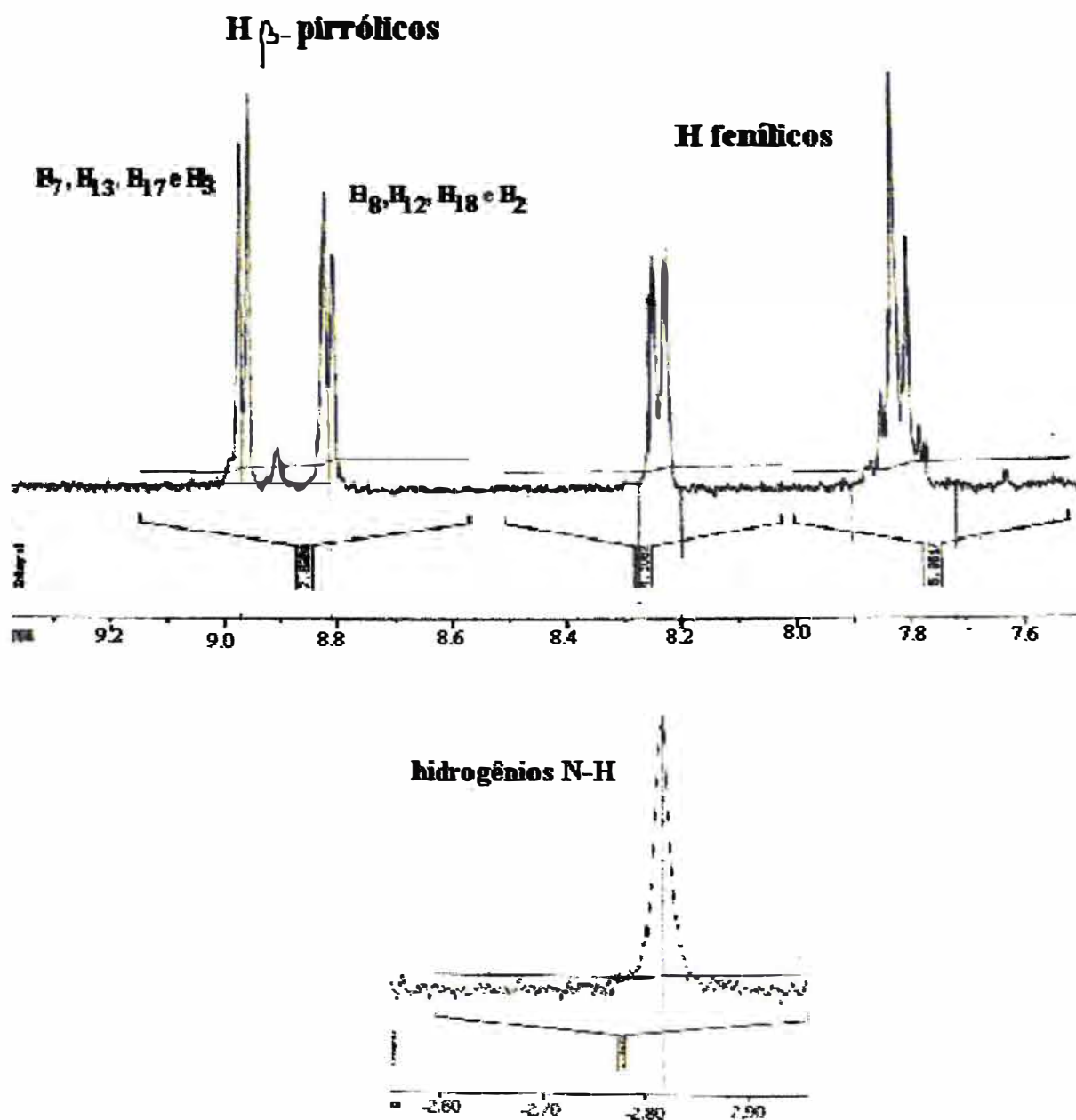


Figura 24: Espectro de RMN ^1H (300 MHz) da *trans*- $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ em CDCl_3 .

Largura espectral 6172,8; tempo de aquisição 2,7s.

A distinção entre as formas *cis* e *trans* da $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ é feita principalmente pela região dos H β -pirrólicos: a *cis*- $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ apresenta 2 dubletes e um singlete nesta região, e a *trans*- $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ apresenta somente 2 dubletes.

O espectro de RMN ^1H da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ está apresentado na Figura 25 e os dados referentes a este espectro bem como as atribuições encontram-se na Tabela 5.

Os H β -pirrólicos H_7 e H_{13} são equivalentes e dão um dublete em $\delta = 8,96$ ppm. Os H β -pirrólicos H_8 e H_{12} , também são equivalentes entre si e aparecem como um dublete em $\delta = 8,81$ ppm. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio que os hidrogênios H_8 e $_{12}$ seriam menos protegidos do que os prótons H_7 e $_3$, por se encontrarem mais próximos do grupo pentafluorofenil, que contém átomos de flúor, bastante eletronegativo. Esta eletronegatividade do flúor, reduz a corrente no anel aromático, diminuindo assim o seu efeito de blindagem sobre os hidrogênios localizados na região de proteção anisotrópica. Os H β -pirrólicos $\text{H}_{7,8,12}$ e $_{13}$ constituem um sistema AX, e apresentam deslocamentos químicos bem diferentes. Os hidrogênios H β -pirrólicos $\text{H}_{3,17}$ e H_{2} e $_{18}$ constituem um sistema AB e possuem deslocamentos químicos próximos; o sinal atribuído a estes hidrogênios são os dois dubletes em $\delta = 8,89$ e $8,88$ ppm, respectivamente. A análise da relação de áreas dos sinais presentes no respectivo espectro, estabelecendo a área relativa aos 2 hidrogênios pirrólicos N-H como referência, mostra que o multipletto compreendido entre $\delta = 7,76$ a $7,84$ ppm é devido à três H fenílicos (dois H_{meta} e um H_{para}), e o multipletto na região de $8,19$ a $8,21$ ppm é devido a dois H fenílicos H_{orto} . A comparação baseada nas áreas dos sinais presentes na Figura 25, mostra que as áreas dos picos dos prótons pirrólicos (N-H), H β -pirrólicos e H fenílicos estão na razão de 2:8:5, confirmando a estrutura da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$. O sinal em $\delta = -2,83$ ppm é devido ao próton associado aos prótons internos (N-H).

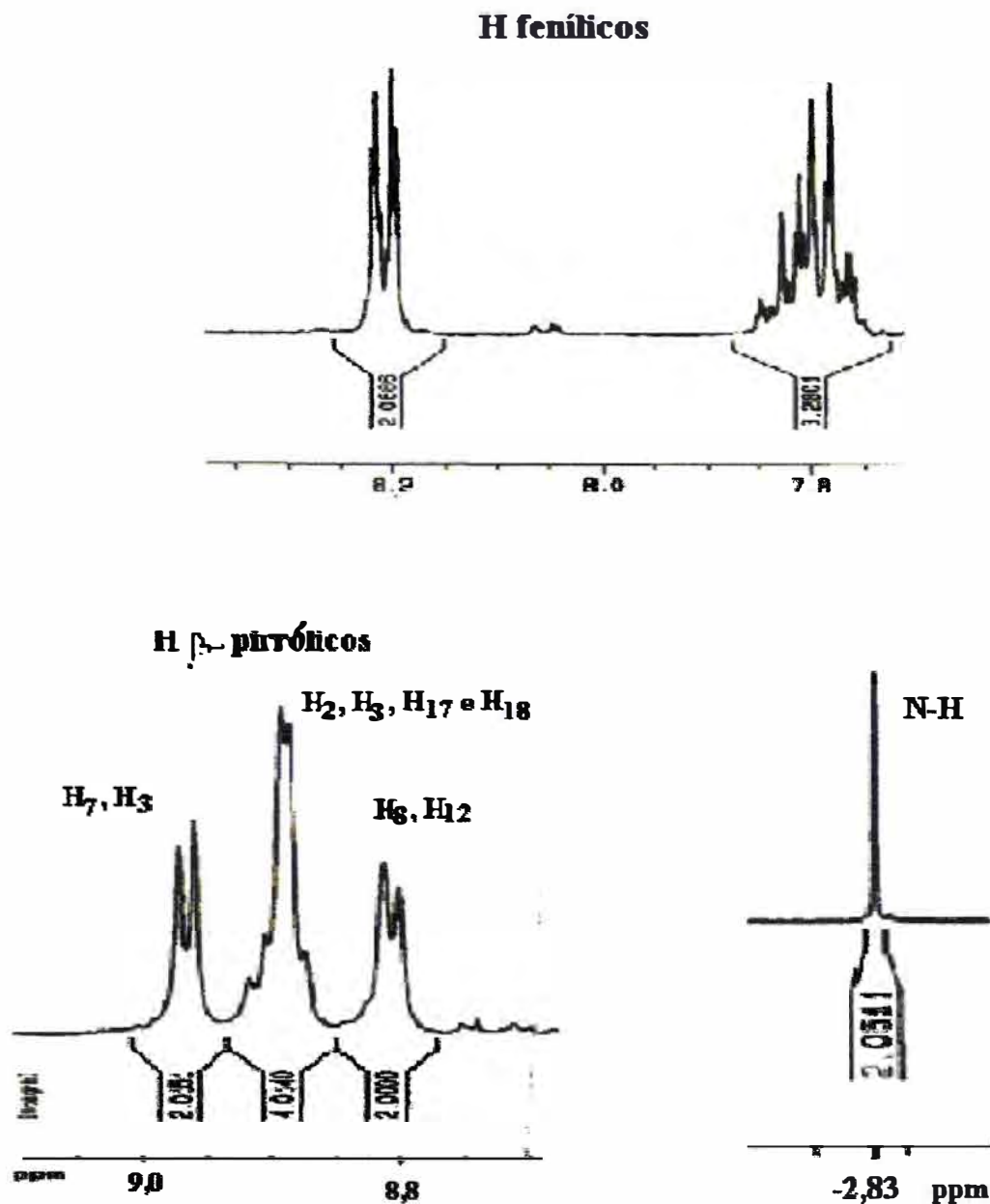


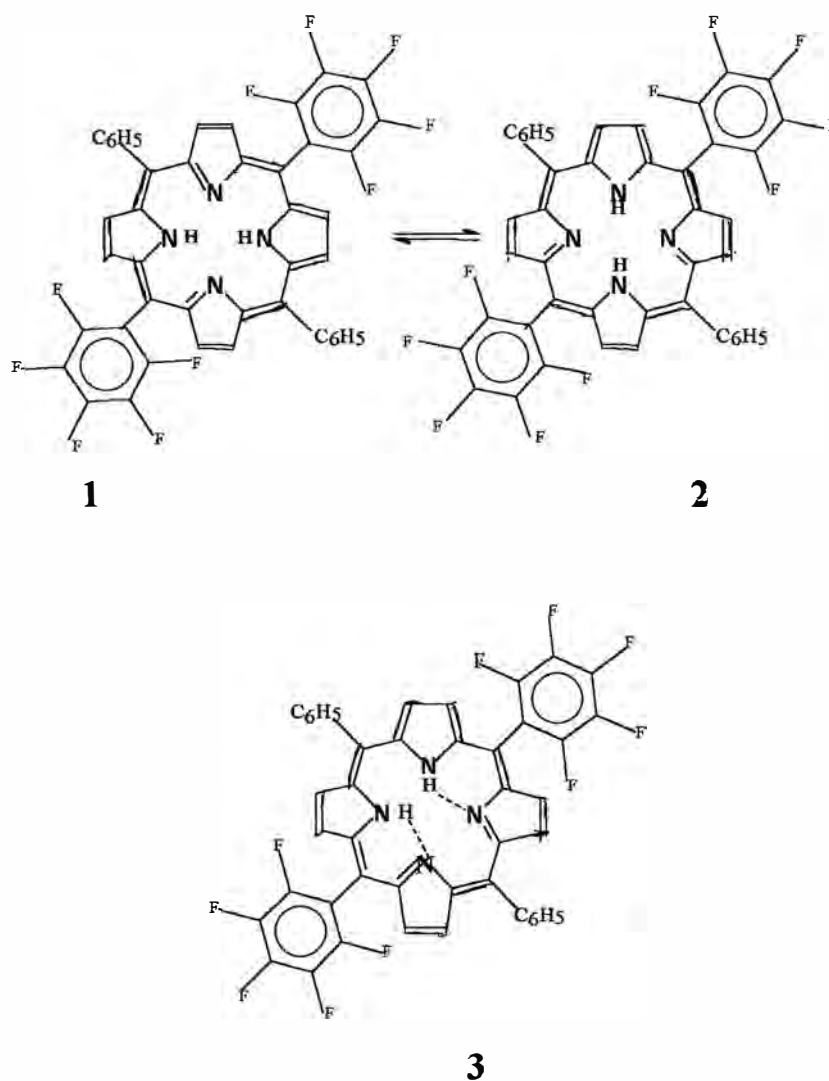
Figura 25: Espectro de RMN ^1H (400,1 Hz) da $\text{H}_2(\text{TF}_{15}\text{PP})$ em CDCl_3 . Largura espectral de 8223 Hz (SWH), tipo de aquisição (AQ) 3,98 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) de 1s e foram processados com “zero filling” e sem o uso de função matemática.

III.5. Tautomerismo

Após a separação dos isômeros *cis* e *trans* da $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ através de CLAE, as respectivas espécies foram caracterizadas por RMN ^1H e seguiu-se um estudo sobre tautomerismo. O tautomerismo, fenômeno envolvendo migração dos dois

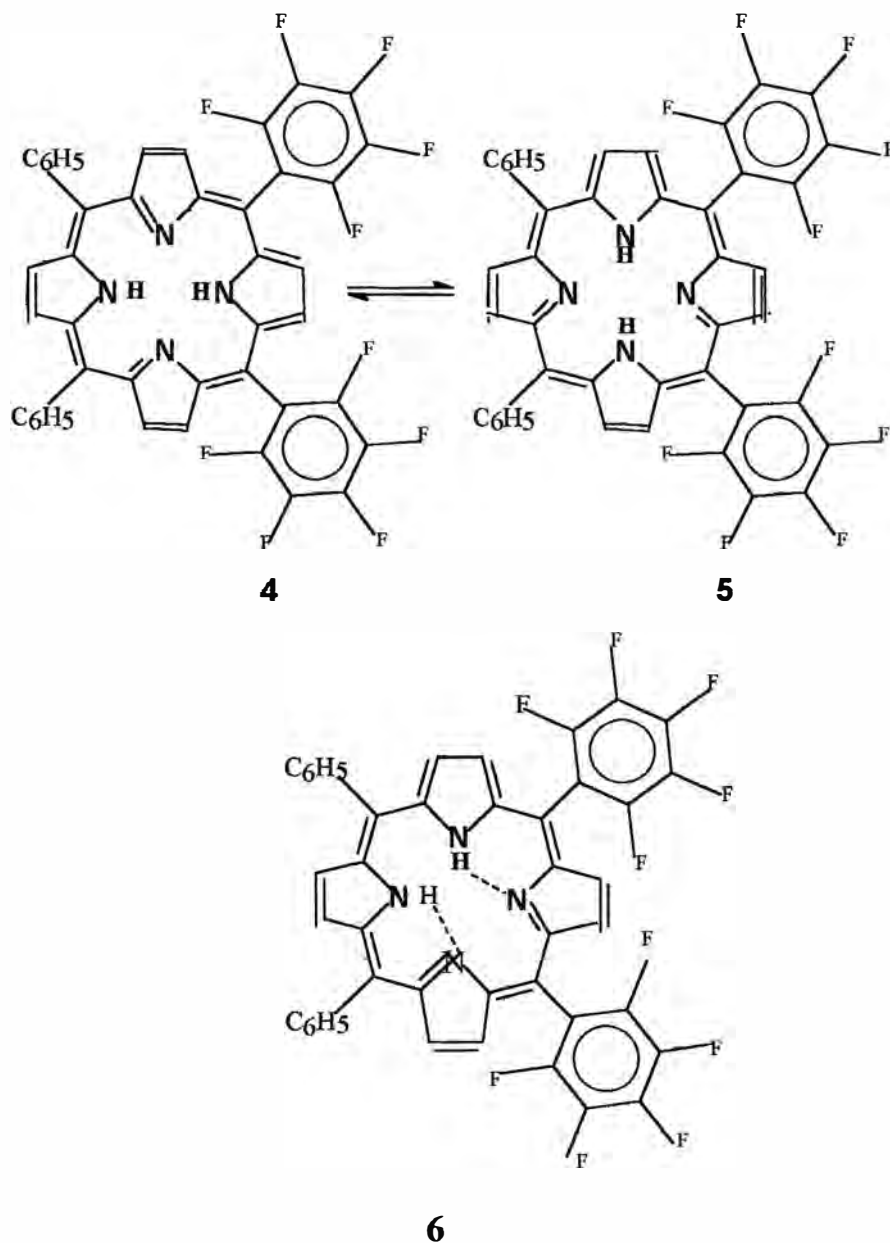
hidrogênios internos entre os quatro nitrogênios do anel porfirínico, é uma importante propriedade das porfirinas e tem sido objeto de numerosos estudos [51]. O estudo de tautomerismo da $H_2(TF_{10}PP)$ foi realizado através de espectroscopia de RMN 1H em diferentes temperaturas.

Para *trans*- $H_2(TF_{10}PP)$, os tautômeros **1** e **2** são possíveis, e estão em equilíbrio entre eles, passando pelo intermediário **3**:



Foi observado para *trans*- $H_2(TF_{10}PP)$, que as estruturas **1** e **2** apresentam os hidrogênios internos N-H indistinguíveis com deslocamentos químicos iguais ($\delta = -2,90$ ppm). À temperatura ambiente ou em temperaturas mais baixas, apenas um sinal atribuído aos prótons internos N-H aparece no espectro de RMN 1H . Observou-se apenas um deslocamento do sinal atribuído aos prótons internos N-H para $\delta = -3,11$ ppm.

Para *cis*-H₂(TF₁₀PP), os tautômeros **4** e **5** são possíveis, e estão em equilíbrio entre eles, passando pelo intermediário **6**.



A variação dos deslocamentos químicos dos sinais atribuídos aos prótons internos N-H da *cis*-H₂(TF₁₀PP) com a temperatura está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Estudo do tautomerismo do isômero *cis* da $H_2(TF_{10}PP)$, por análise de RMN 1H .

Temperatura, K (*)	Prótons internos N-H
303	-2,80 (m, l)
243	-2,96 (m, l)
233	-2,99 (m, l)
223	-3,01 (i), -2,96 (m)
213	-3,04 (i), -2,98 (m)
203	-3,06 (i), -3,01 (m)
193	-3,08 (i), -3,03 (m)

i = intenso, m = médio e l = largo.

A análise dos dados (Tab. 6) indica que à temperatura ambiente (303 K), apenas um sinal atribuído aos prótons internos está presente. O estudo tautomérico de porfirinas tem revelado que em temperaturas altas, apenas um sinal atribuído aos prótons internos aparece, isso porque o equilíbrio entre os tautômeros faz com que haja uma interconversão rápida entre as espécies **4** e **5** [51]. À medida que a temperatura de análise foi sendo diminuída, os espectros de RMN 1H registrados, passaram a exibir dois sinais ($\delta = -3,01$ e $-2,96$ ppm) e as áreas dos referidos sinais apresentam a relação de aproximadamente 3:1, respectivamente. Assim, atribuímos o sinal em $-2,96$ ppm ao hidrogênio interno N-H mais distante dos grupos pentafluorofenis ($-PhF_5$) no tautômero **4**, e o sinal em $\delta = -3,01$ ppm ao hidrogênio interno próximo aos grupos $-PhF_5$ no tautômero **4** e aos dois hidrogênios N - H do tautômero **5**.

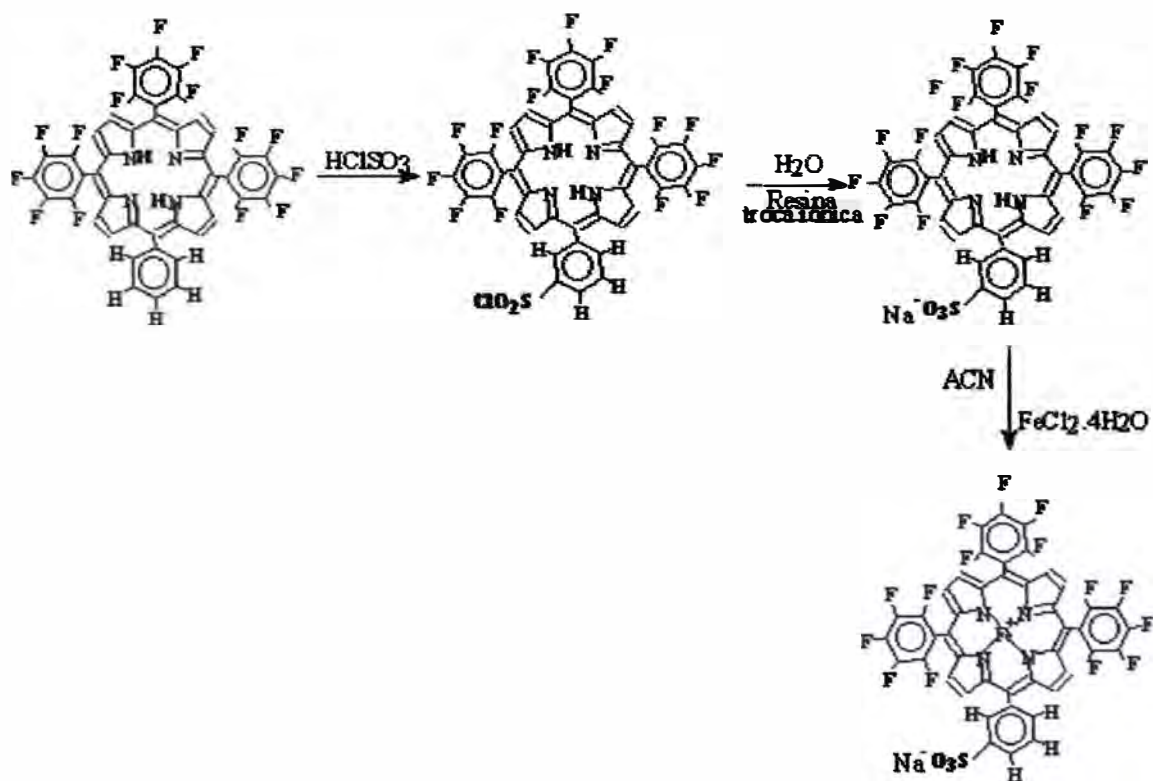
Observamos ainda, que à medida que a temperatura diminuiu, ocorreu a formação de ligações de hidrogênios, favorecendo a estrutura **6** para *cis*- $H_2(TF_{10}PP)$ e a estrutura **3** para *trans*- $H_2(TF_{10}PP)$. Nestes casos, a densidade

eletrônica do hidrogênio N-H---N diminui, causando um efeito de desproteção e conseqüentemente, deslocamento para região mais negativa.

III.6. Obtenção do catalisador pentafluorofenil–substituído aniônico

A similaridade das estruturas da $H_2(TF_{15}PP)$ e $H_2(TF_{20}PP)$ dificulta a separação das mesmas por cromatografia em coluna convencional. A introdução de um grupo sulfonato $-SO_3H$ na posição *meta* do grupo fenil da $H_2(TF_{15}PP)$, conferiu uma mudança na polaridade da $H_2(TF_{15}PP)$, o que possibilitou a separação.

Todas as etapas realizadas para a obtenção da $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$ estão apresentadas no esquema 2.



Esquema 2: Obtenção da $[Fe(TF_{15}PPSO_3Na)]Cl$.

A sulfonação pode ser feita pela adição direta de ácido clorossulfônico à mistura de H_2P , ou então, pela adição do ácido à mistura de H_2P dissolvida em DCM [46]. Optou-se pela segunda condição, por esta ser menos drástica que a primeira. Foi observado pelo grupo que a adição direta do ácido e o aquecimento,

ocasiona a destruição de algumas H₂P, como por exemplo a H₂(T2TFMPP) [52]. Assim, a sulfonação foi feita segundo metodologia descrita por Meunier [46], mas vários testes preliminares foram necessários para otimizar o tempo de aquecimento da reação.

O excesso de ácido clorossulfônico presente no meio de reação foi destruído através da adição lenta da mistura de reação a um béquer contendo gelo moído. A mistura de H₂(TF₁₅PP) sem sulfonar, H₂(TF₂₀PP), H₂(TF₁₅PPSO₂Cl), H₂(TF₁₅PPSO₃H) foi extraída da solução aquosa através de extração com DCM. O solvente orgânico foi evaporado e as respectivas espécies foram separadas em coluna de sílica.

O grupo -SO₂Cl hidrolisa rapidamente, formando -SO₃H, quando a H₂(TF₁₅PPSO₂Cl) é deixada em solução de acetona. Tal fato foi constatado através de análise por CCD.

Observando a Tabela 7, nota-se que os espectros das espécies sulfonadas (H₂(TF₁₅PPSO₂Cl) e H₂(TF₁₅PPSO₃H) são similares entre si e com relação à H₂(TF₁₅PP) sem sulfonar. Assim, a espectroscopia UV-Vis não é um bom método para monitorar a separação das respectivas espécies.

Tabela 7: Bandas de absorção UV-Vis de H₂P.

	Soret (nm)	IV (nm)	III (nm)	II (nm)	I (nm)
	$\lambda_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$
H ₂ (TF ₁₅ PP) + H ₂ (TF ₂₀ PP) ^a	410	506		584	
H ₂ (TF ₁₅ PPSO ₂ Cl) ^b	412	508		588	
H ₂ (TF ₁₅ PPSO ₃ H) ^c	410	506		592	

^a DCM, ^b acetona, ^c MeOH

III.7. Funcionalização da sílica com cloreto de N-trimetóxisililpropil-N,N,N-trimetilamônio (SiN⁺)

A funcionalização da sílica com o grupo (Figura 26) foi feita com a finalidade de suportar a [Fe(TF₁₅PPSO₃Na)]Cl através de ligação iônica. A sílica foi funcionalizada segundo metodologia descrito por Basolo [47].

Segundo Basolo [47], a sílica contém 5 grupos silanóis Si-OH por nm², que poderiam ser utilizados na reação de modificação da sílica. Considerando que o grupo silanol utilizado para modificar a sílica reage com duas moléculas de -OH presentes na sílica (foi utilizado metóxi silano) a capacidade máxima de modificação da sílica é 2,08 mmol.g⁻¹. A partir da porcentagem de N e C obtidos foi possível calcular o número de mols de grupos substituintes por grama de sílica (0,62 mmol.g⁻¹). Desta forma foi calculado 29% de cobertura da sílica ("% de loading").

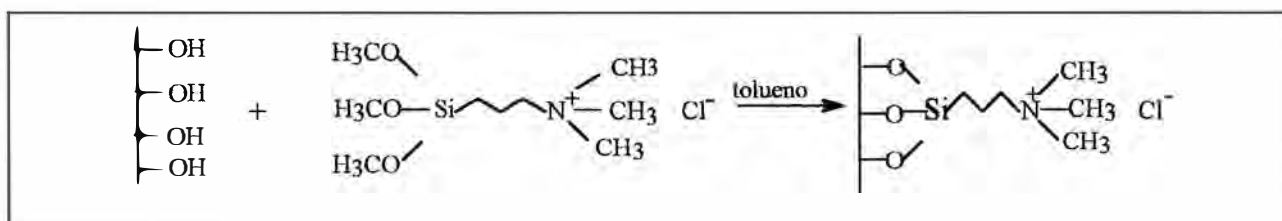
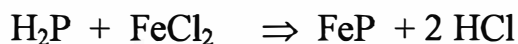


Figura 26: Funcionalização da sílica com o grupo cloreto de N-trimetóxisililpropil-N,N,N-trimetilamônio (SiN⁺)

III.8. Inserção de ferro nas H₂P

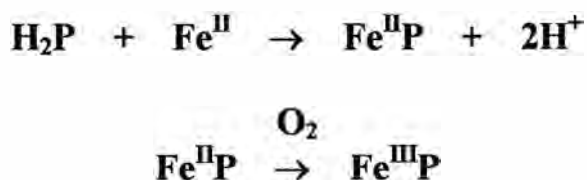
A metalação das porfirinas base livre foi feita utilizando-se como sal fornecedor do metal, o cloreto ferroso tetraidratado em excesso e como solvente a ACN [43]. Este procedimento tem sido amplamente discutido pelo grupo em trabalhos anteriores [38].



A metalação pode ser feita por dois métodos: o da DMF [53] e o da ACN [43], usando como sais o FeBr₂.2H₂O e FeCl₂. 4H₂O, respectivamente. Adotamos o segundo método devido às vantagens evidentes. O tempo necessário para que a

reação da síntese da FePCL se completasse foi bastante reduzido, a utilização de ACN permitiu temperatura de refluxo relativamente branda (~75°C). A utilização de um sal com o contra-íon de interesse, Cl⁻, tornou desnecessária a troca do Br⁻ por Cl⁻ como ocorre quando se emprega o FeBr₂ · 2H₂O. Além disso, a dimetilamina, produto da decomposição da DMF, pode ocasionar a substituição do *Fpara*. Por exemplo para H₂TF₅PP, a espécie H₂T(p-Me₂N)F₄PP [meso-tetra-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-dimetilamina)] pode ser formada a partir da respectiva H₂P em refluxo de DMF, devido à substituição do *F-para* por dimetilamina [54b].

A reação foi protegida da luz e realizada sob atmosfera de argônio para impedir a fotooxidação da porfirina e a oxidação do íon Fe(II). Usou-se sais de Fe(II) por razões eletrostáticas. Quanto menor a carga positiva do metal, menor é sua atração pelo seu contra-íon, o que facilita a sua liberação para a reação com a porfirina base livre. Deste modo, aumenta a velocidade de reação e diminui-se o tempo de aquecimento. Posteriormente, a oxidação do Fe(II) a Fe(III) ocorre facilmente quando se deixa a mistura de reação resfriar exposta ao ar.



A reação foi monitorada por espectro UV-Vis e o final da reação foi detectado pela perda de fluorescência vermelha da porfirina base livre sob luz ultra-violeta. Após a inserção de ferro na porfirina, a interação entre orbitais do metal e o estado excitado de menor energia da porfirina (singlete π*) leva a decaimento não radiativo, suprimindo a fluorescência característica da H₂P.

As diferenças observadas nos espectros eletrônicos de absorção da H₂P e FeP são devidas à uma mudança de simetria de D_{2h} para D_{4h}. As bandas de absorção no espectro UV-Vis das porfirinas base livre registrado antes da inserção do ferro e da FeP obtida. Encontram-se na Figura 28 os espectros registrados durante a metalação da H₂TF₁₅PP.

Sendo as FeP pentafluorofenil-substituídas não impedidas estericamente quando tratadas em coluna de alumina neutra, ocorre a conversão do mesmo nos respectivos dímeros.

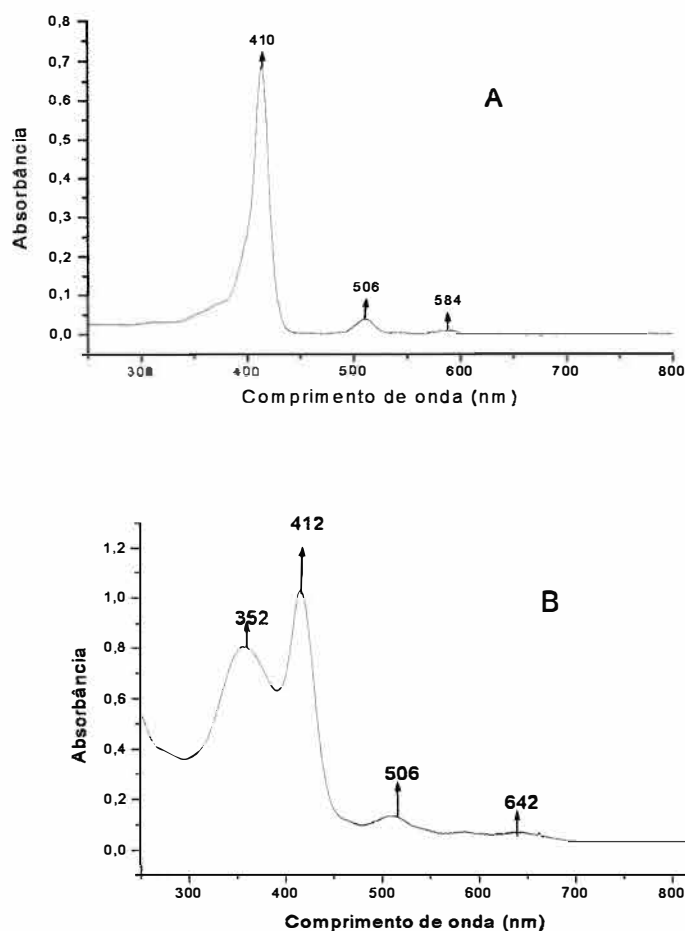


Figura 28: Espectro qualitativo da $\text{H}_2\text{TF}_{15}\text{PP}$ em ACN (A), espectro qualitativo da $\text{FeTF}_{15}\text{PPCl}$ (B).

Geralmente, as espécies diméricas apresentam uma banda característica em ~ 560 nm, além de possuir a banda Soret nos espectros UV-Vis deslocadas para comprimentos de onda menores se comparado aos cloro-complexos correspondentes (Tabela 6). Por exemplo, a $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]_2\text{O}$ (Figura 29) tem uma banda em 565 nm e a Soret em 400 nm, o cloro-complexo correspondente apresenta a Soret em 412 nm.

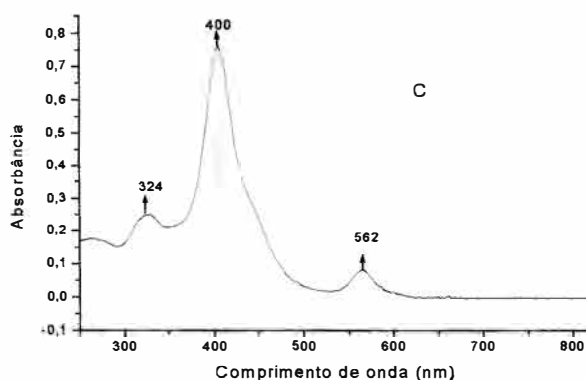


Figura 29: Espectro qualitativo da $(\text{FeTF}_{15}\text{PP})_2\text{O}$ em DCM.

Tabela 8: Bandas de absorção UV-Vis de FeP e valores ϵ calculados para banda Soret.

FeP	Soret	β	α
	$\lambda_{\text{máx.}}$ nm ($\epsilon, 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx.}}$ nm	$\lambda_{\text{máx.}}$ nm
$[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$	412 (0,83)	508	-----
$[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$	413 (0,67)	505	-----
$[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$	416 (1,2)	506	-----
$[(\text{FeTF}_{15}\text{PP})]_2\text{O}$	400 (1,9)	-----	562
$[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$	406 (1,1)	-----	568

A $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$ possui características espectrais muito similares à $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$. Observa-se que o coeficiente de absorvidade molar para $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$ ($\epsilon = 6,7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) é menor que o da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ ($\epsilon = 8,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

III.9. Caracterização das $(\text{FeP})_2\text{O}$ e FePCl por IV

Os espectros de IV da FePCl e $(\text{FeP})_2\text{O}$ pentafluorofenil-substituídas possuem várias bandas em comum, no entanto, os dímeros apresentam uma banda de intensidade média na região de 863 cm^{-1} associada ao estiramento Fe-O-Fe [55], enquanto nos espectros dos monômeros tal banda é ausente. Os espectros de IV para a $\text{FeTF}_{15}\text{PP}\text{Cl}$ e $(\text{FeTF}_{15}\text{PP})_2\text{O}$, estão apresentados na Figura 30 a e b, respectivamente. A ausência da banda em 863 cm^{-1} no espectro (Fig. 30a),

confirma a estrutura monomérica. Esta análise também foi feita para a mono pentafluorofenil-substituída. Os dados referentes a estes espectros encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Atribuições feitas para os espectros de IV das FeP analisadas.

[Fe(TF ₁₅ PP)] ₂ O	[Fe(TF ₁₅ PP)]Cl	
3406 (ombro)	3319 (ombro)	estiramento O-H da água
2924 (mf)	2923 (mf), 2849 (mf)	estiramento C-H
1649 (mf)	1737 (mf)	estiramento C=C fenil (pirrol)
1519 (f)	1519 (f)	estiramento -C=C (f ₃ Ph)
1492 (f)	1494 (f)	estiramento C=N (pirrol)
1336 (m)	1337 (mf)	estiramento =C-N
1160 (mf)	1163 (mf)	fenil substituído
1077 (mf)	1078 (mf)	estiramento e deformação C-H
1052 (mf)	1052 (mf)	estiramento e deformação C-F
988 (f), 938(m)	989 (mf), 939 (m)	deformação N-H
863 (m)	-----	Estiramento Fe-O-Fe
802 (mf), 762 (mf), 703 (mf)	806 (mf), 763 (m), 706 (mf)	deformação C-H

Frequência das bandas (cm⁻¹), Intensidade em parênteses f: forte, m: média, mf: muito fraca.

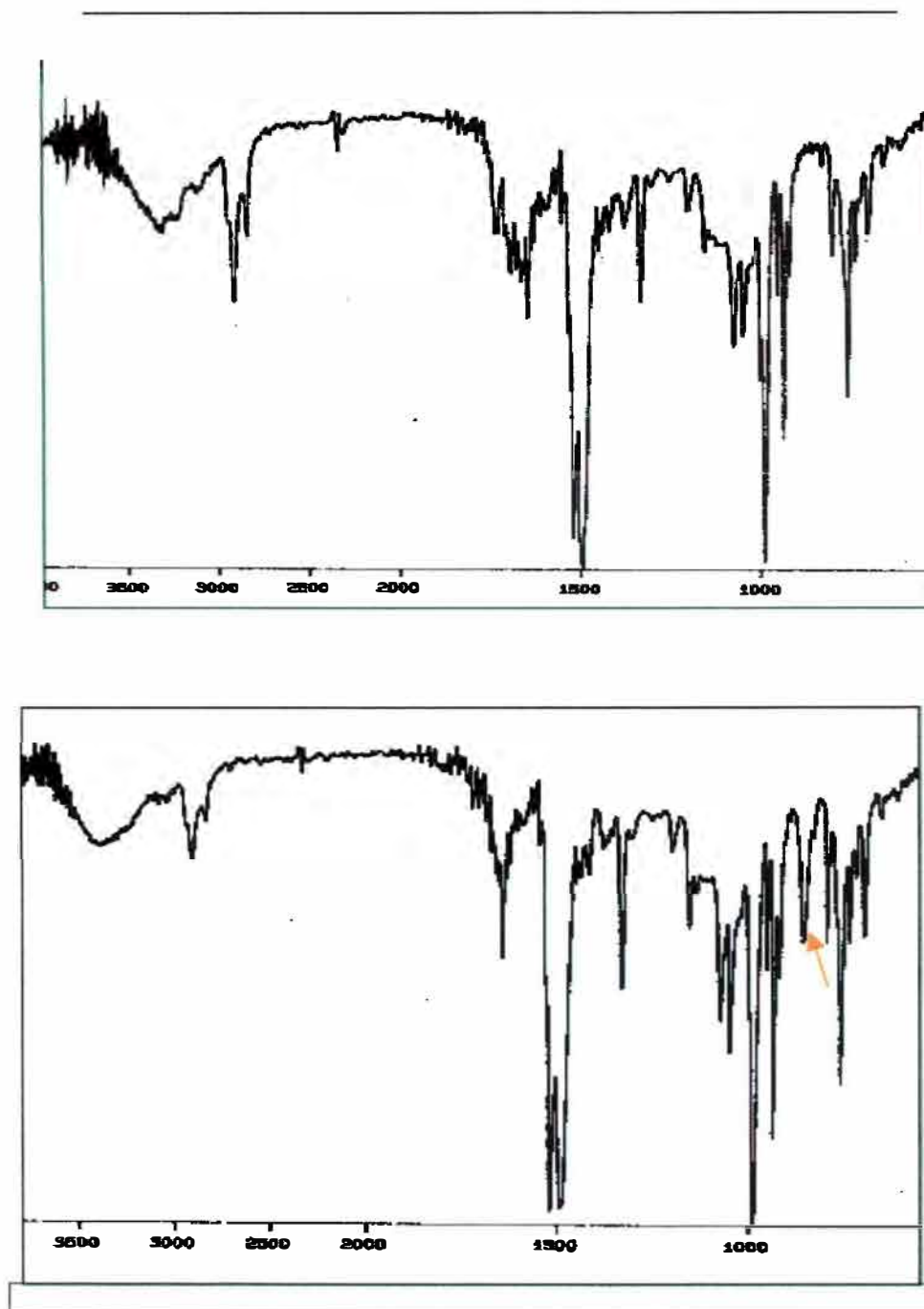


Figura 30: Espectros de IV de (a) $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$ e (b) $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$

III.10. Análise da FePCL e respectivos dímeros por RMN ^1H e ^{19}F .

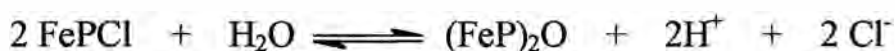
Os deslocamentos químicos (δ), padrões e intensidade relativa dos sinais de RMN, podem nos dar indicações, juntamente com outras técnicas de caracterização, sobre as estruturas das ferroporfirinas obtidas numa síntese por exemplo. Foram feitos espectros de RMN de ^1H e ^{19}F da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ e seus respectivos dímeros. As atribuições dos deslocamentos químicos das espécies foram baseadas nas intensidades relativas dos sinais, além de sua comparação com dados de outras FePX relatadas na literatura [56].

Complexos sem impedimento estérico, como é o caso de porfirinas pentafluorofenil-substituídas, geralmente apresentam misturas de espécies hidroxó e μ -oxo complexos, devido ao equilíbrio [56b]:

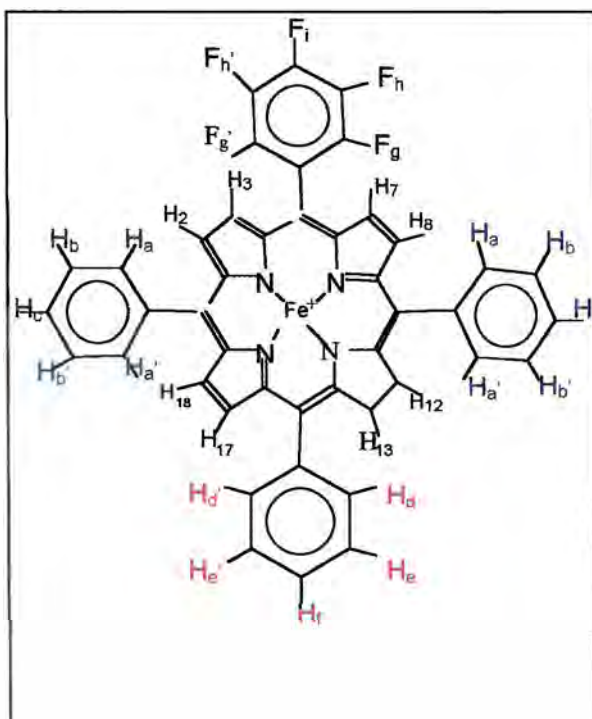


Antes das análises por RMN, a separação do dímero, da respectiva forma hidroxó, foi conseguida através de coluna de alumina neutra, usando como eluentes benzeno e em seguida DCM. O dímero sendo menos polar que a respectiva forma hidroxó é eluído com benzeno. A forma hidroxó que fica retida na coluna depois é eluída com DCM.

Como já destacamos anteriormente, devido à fácil dimerização das FeP pentafluorofenil-substituídas, a espécie FePCL foi garantida através da passagem de HCl gasoso, em uma solução dos respectivos monômeros em DCM.



Na Figura 31, encontram-se apresentados os diferentes prótons presentes na FeTF_5PP^+ em suas formas monomérica e dimérica.



[Fe(TF₅PP)]Cl RMN ¹ H		[Fe(TF₅PP)]₂⁰ RMN ¹ H	
H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇ , H ₁₈ sl, δ = 78,2 ppm		Hβ-pirrólicos δ = 13,4 - 13,8 ppm m	
H ₂ e H ₈ sl δ = 79,9 ppm		H fenílicos (azul e vermelho):	
H ₃ e H ₇ sl δ = 80,6 ppm		H _{a, a', d, d'} δ = 7,75 – 7,90 ppm	
H _{a, d} sl δ = 8,34 ppm	H _{o, a', d'} δ = 5,59 ppm sl	H _{b, b', e, e'} δ = 7,65 – 7,75 ppm	
H _b δ = 12,91 ppm	H _{b'} δ = 11,74 ppm sl	H _{c, f} δ = 7,55 – 7,65 ppm	
H _e sl δ = 12,55 ppm	H _{e'} δ = 11,45 ppm sl		
H _c δ = 6,59 ppm			
H _f δ = 6,76 ppm			
RMN ¹⁹ F		RMN ¹⁹ F	
F _g δ = -99,22 ppm sl	F _{g'} δ = -95,47 ppm sl	F _g δ = -134,4 ppm	F _{g'} δ = -135,3 ppm
F _h δ = -152,99 ppm sl	F _{h'} δ = -150,78 ppm sl	F _h δ = -164,1 ppm	F _{h'} δ = -164,7 ppm
F _i δ = -147,47 ppm sl		F _i δ = -155,1 ppm	

Figura 31: Esquema de numeração dos prótons para [Fe(TF₅PP)]⁺ nas formas monomérica e dimérica. * Os valores de deslocamentos químicos dos hidrogênios a, a', b, b', d, d' podem ser intercambiáveis, assim como os átomos de flúor g, g', h, h'. sl: singlete largo, dl: dublete largo, m: multiplete.

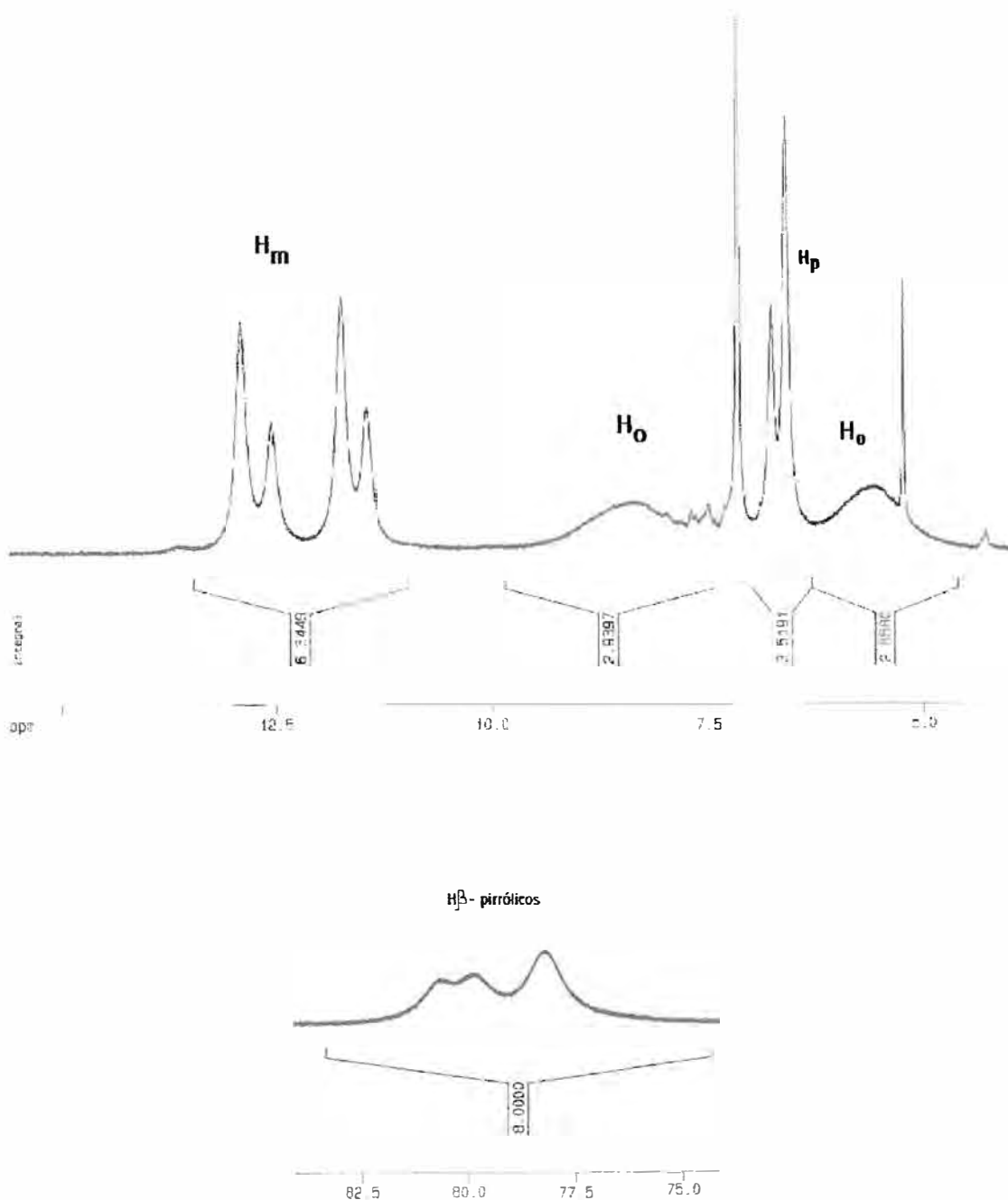


Figura 32: Espectro de RMN ^1H (400,1 MHz) da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$ em CDCl_3 . Largura espectral (SWH) de 38535 Hz, tempo de aquisição (AQ) 0,85 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s.

O espectro de RMN ^1H da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$ está apresentado na Figura 32. Os hidrogênios H β -pirrólicos H_{12} , H_{13} , H_{17} , H_{18} em princípio são “equivalentes” e apresentam deslocamento químico (δ) igual 78,2 ppm. A presença de ferro nas amostras é a responsável pelo alargamento dos sinais diminuindo a resolução dos

mesmos e dificultando as análises. Os H β -pirrólicos H₂ e H₈ apresentam $\delta = 79,9$ ppm, enquanto que H₃ e H₇ apresentam $\delta = 80,6$ ppm. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio de que os hidrogênios H₃ e H₇ são menos protegidos que os prótons H₂ e H₈, por se encontrarem mais próximos do grupo pentafluorofenil, que contém átomos de flúor, bastante eletronegativo. Com relação aos hidrogênios fenílicos, temos que H_{a, a'} e H_{d, d'} não são equivalentes (Figura 31) devido, provavelmente, ao fato dos anéis fenílicos assumirem conformações distintas. O mesmo acontece para os H_{b, b'} ($\delta = 2,91$ ppm e $11,74$ ppm) e H_{e, e'} ($\delta = 12,55$ ppm e $11,45$ ppm). Os H_c apresentaram $\delta = 6,59$ ppm e H_f em $6,76$ ppm. A comparação das áreas relativas dos sinais atribuídos aos H fenílicos auxiliou a atribuição dos hidrogênios (em azul), vizinhos do grupo pentafluorofenil, e dos hidrogênios (em vermelho) entre dois grupos fenis. A comparação relativa entre as áreas dos sinais presentes na Figura 32, mostra que as áreas dos hidrogênios pirrólicos e hidrogênios fenílicos estão na razão de 8:15, confirmando a estrutura da [Fe(TF₅PP)]Cl.

Realizamos a análise da [Fe(TF₅PP)]Cl por RMN ¹⁹F também. O espectro está apresentado na Figura 33.

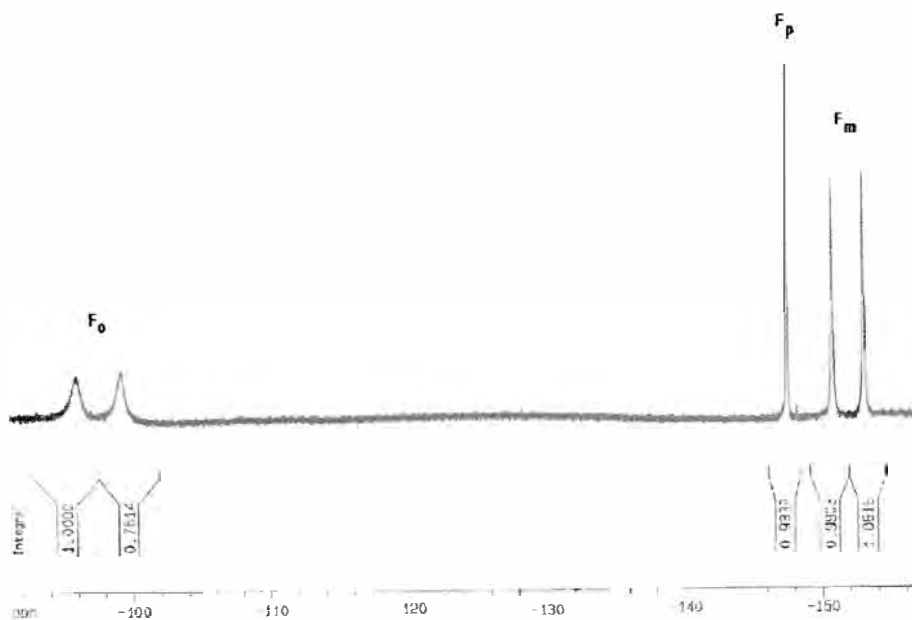


Figura 33: Espectro de RMN ^{19}F da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$ em CDCl_3 . Largura espectral (SWH) de 31446,541 Hz, tempo de aquisição (AQ) 1,0 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 5s, e com o uso de uma multiplicação exponencial (LB=1,0 Hz).

Os F_g e F_g' não são equivalentes devido, provavelmente, à conformação assumida pelo anel fenílico, de tal maneira que os flúors em questão acabam se situando em ambiente magnético diferente ($\delta = -99,22$ ppm e $\delta = -95,47$ ppm). O mesmo acontece para os F_h e F_h' ($\delta = -152,99$ ppm $\delta = -150,78$ ppm). O F_h apresentou $\delta = -147,47$ ppm. A comparação relativa entre as áreas dos sinais presentes na Figura 33, mostra a razão de 2:1:2 para F_o : F_p : F_m , confirmando também por RMN ^{19}F a estrutura da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$.

- $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$

O espectro de RMN ^1H da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$ está apresentado na Figura 34.

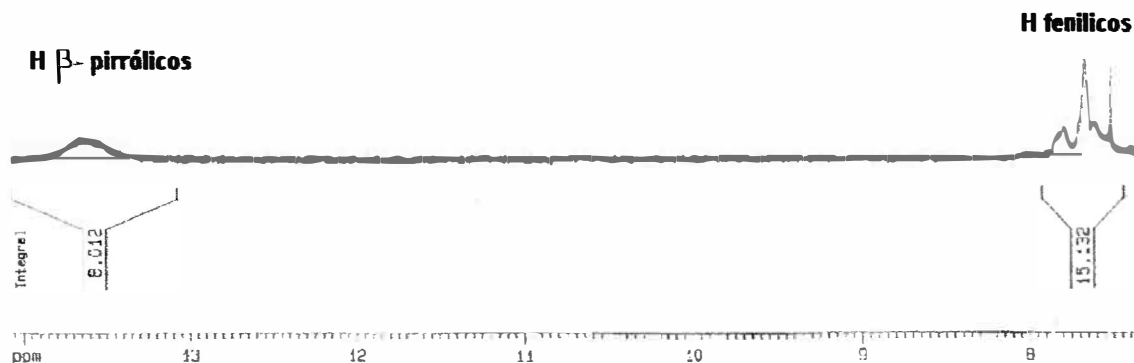


Figura 34: Espectro de RMN ^1H da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$. Largura espectral (SWH) de 7183,90 Hz, tempo de aquisição (AQ) 4,6 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s.

Os H fenílicos (azul e vermelho) apresentam δ muito próximos: $\text{H}_{a, a', d, d'}$ apresentam um multipeto em $\delta = 7,75 - 7,90$ ppm, $\text{H}_{b, b', e, e'}$ em $\delta = 7,65 - 7,75$ ppm e $\text{H}_{c, f}$ multipeto em $\delta = 7,55 - 7,65$ ppm.

O espectro da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$ por RMN ^{19}F também está apresentado na figura 35. Observamos o mesmo tipo de sinal tanto para os flúors do dímero como para o monômero, o que variou foram os deslocamentos químicos que para os dímeros estão deslocados para valores mais negativos. A comparação baseada nas áreas dos sinais presentes (figura 35), mostra que as áreas dos F_o : F_p : F_m , estão na razão de 2:1:2, confirmando também por RMN ^{19}F a estrutura da $(\text{FeTF}_5\text{PP})_2\text{O}$.

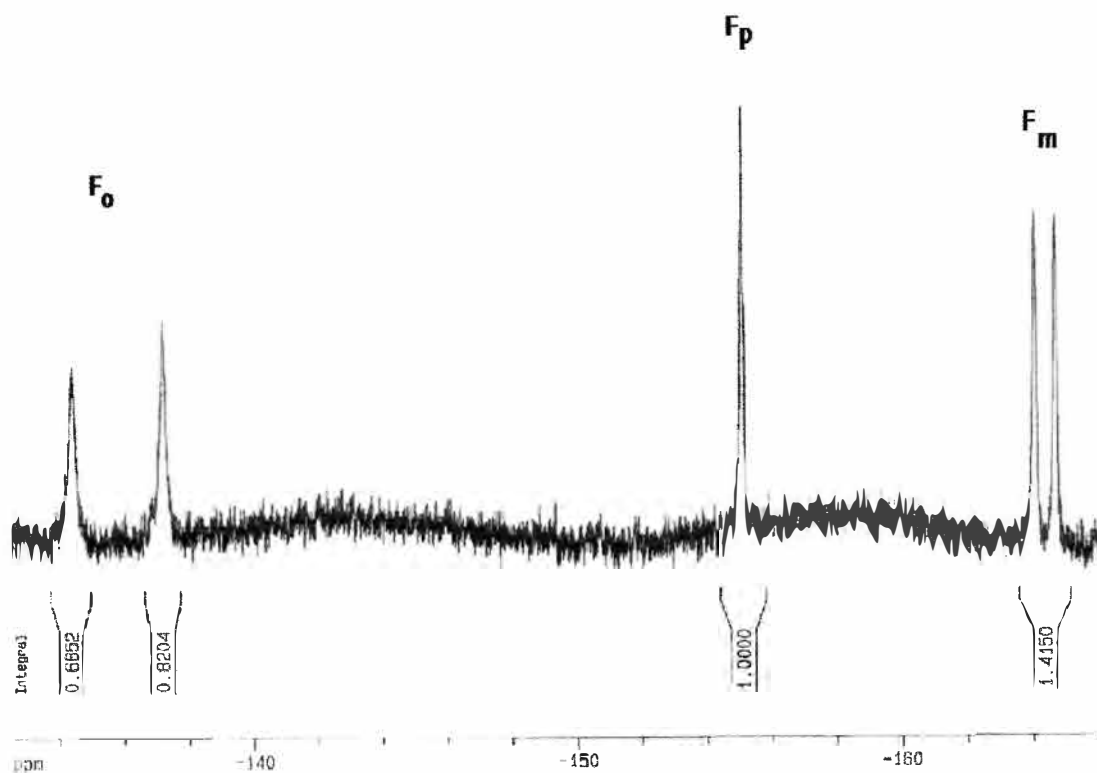
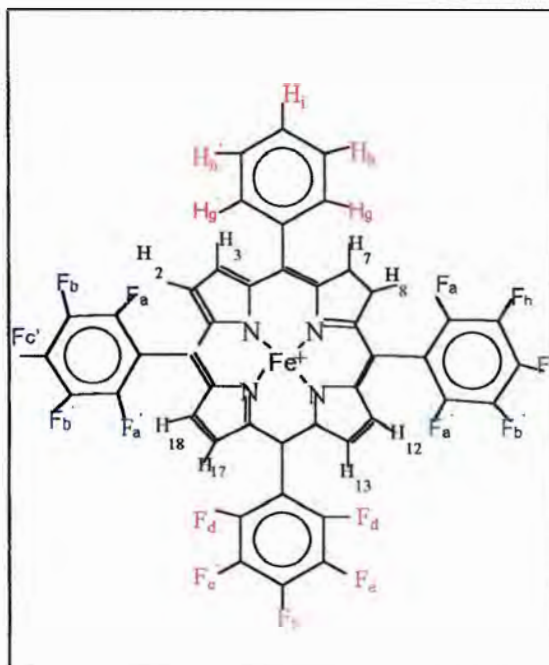


Figura 35: Espectro de RMN ^{19}F da $[\text{Fe}(\text{TF}_3\text{PP})]_2\text{O}$ em CDCl_3 . Largura espectral (SWH) de 17482,518 Hz, tempo de aquisição (AQ) 1,9 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s, e com o uso de uma multiplicação exponencial (LB=1,0 Hz).

Na Figura 36, encontram-se apresentados os diferentes hidrogênios presentes na $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]^+$ em suas formas monomérica e dimérica.



[Fe(TF₁₅PP)]Cl		[Fe(TF₁₅PP)]₂⁰	
RMN ¹H		RMN ¹H	
H β-pirrólicos H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇ , H ₁₈ δ = 81,02 ppm		H β-pirrólicos δ = 13,5 – 14,5 ppm m	
H ₃ e H ₇ δ = 70,12 ppm		H fenílicos: H_g δ = 7,95 – 7,70 ppm m	
H ₂ e H ₈ δ = 79,62 ppm		H_h δ = 7,60 – 7,80 ppm m	
H fenílicos: H_g δ = 8,25 – 10,0 ppm m		H_i δ = 7,4- 7,6 ppm m	
H_g' δ = 8,25 – 10,0 ppm m			
H_h δ = 12,14 ppm sl			
H_h' δ = 10,99 ppm sl			
H_i δ = 12,14 ppm sl			
RMN ¹⁹F		RMN ¹⁹F	
F_a δ = -100,91 ppm sl	F_a' δ = -104,56 ppm sl	F_a δ = -134,66 ppm sl	F_a' δ = -137,03 ppm sl
F_b δ = -152,64 ppm sl	F_b' δ = -154,86 ppm sl	F_d δ = -135,06 ppm sl	F_d' δ = -136,77 ppm sl
F_c δ = -147,78 ppm		F_{b, e} δ = -163,5 a -163,2 ppm m	
F_d δ = -99,80 ppm sl	F_d' δ = -104,0 ppm sl	F_{b', Fe'} δ = -164,6 a -165,2 ppm m	
F_e δ = -152,00 ppm sl	F_e' δ = -154,58 ppm sl	F_{c, f} δ = -153,98 ppm m	
F_f δ = -147,33 ppm sl			

Figura 36: Esquema de numeração de prótons para [Fe(TF₁₅PP)]⁺ nas formas monomérica e dimérica, e as respectivas atribuições de RMN ¹H e ¹⁹F. sl: singlete largo, m: multiplete.

-[Fe(TF₁₅PP)]Cl

O espectro de RMN ¹H da [Fe(TF₁₅PP)]Cl está apresentado na Figura 37:

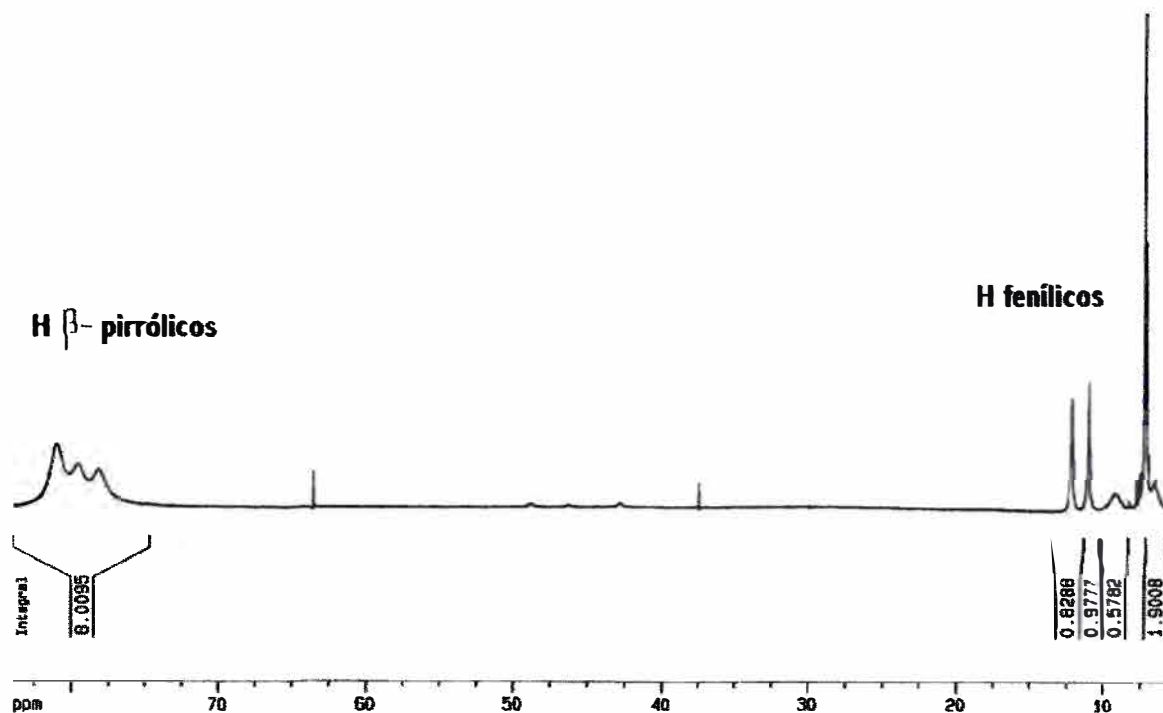


Figura 37: Espectro de RMN ¹H da [Fe(TF₁₅PP)]Cl em CDCl₃. Largura espectral (SWH) de 40160,641 Hz, tempo de aquisição (AQ) 0,81s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s.

Os hidrogênios H β-pirrólicos H₁₂, H₁₃, H₁₇, H₁₈ são equivalentes e apresentam o δ = a 81,02 ppm. Os hidrogênios H₃ e H₇ apresentam sinal em δ = 78,12 ppm e os hidrogênios H₂ e H₈ em δ = 79,62 ppm. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio de que os hidrogênios H β-pirrólicos H₂ e H₈ estão mais desprotegidos por estarem mais próximos do grupo pentafluorofenil.

Quanto aos H fenílicos, temos que H_{g, g'} não são equivalentes entre si (δ de 8,25 a 10,0 ppm, e δ de 6,00 a 6,75 ppm, respectivamente), provavelmente devido à conformação assumida pelo anel fenílico com relação ao anel porfirínico. H_{h, h'} também não são equivalentes (δ = 12,14 ppm e δ = 10,99 ppm, respectivamente). O H_i apresenta um singlete largo em δ = 7,12 ppm.

A comparação das áreas dos sinais (Figura 37), mostra que as áreas dos hidrogênios H β -pirrólicos e H fenílico estão na razão de 8:5, confirmando a estrutura da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$.

O espectro da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ foi analisado também por RMN ^{19}F (Fig. 38).

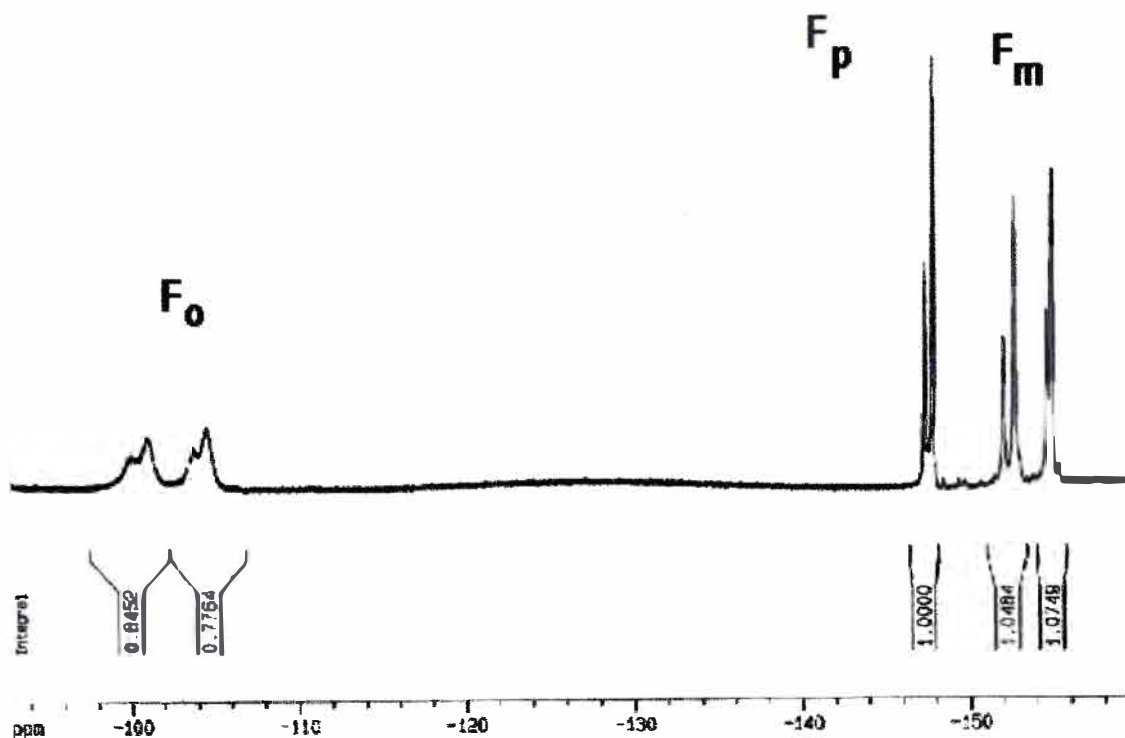


Figura 38: Espectro de RMN ^{19}F da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$. Largura espectral (SWH) de 31446,541 Hz, tempo de aquisição (AQ) 1,0 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s , e com o uso de uma multiplicação exponencial (LB = 1,0 Hz).

Os F_a e F_a' não são equivalentes entre si devido à conformação assumida pelo anel fenílico, apresentando assim, dois sinais distintos ($\delta = -100,91$ e $\delta = -104,56$ ppm, respectivamente). O mesmo ocorreu para: - F_b e F_b' ($\delta = -152,64$ ppm e $\delta = -154,86$ ppm, respectivamente); F_d e F_d' ($\delta = -99,99$ ppm e $\delta = -103,90$ ppm, respectivamente); F_e e F_e' ($\delta = -152,00$ ppm e $\delta = -154,58$ ppm, respectivamente). Os F_c e F_f apresentaram os seguintes δ : -147,78 ppm e -147,33 ppm,

respectivamente. Tal atribuição foi feita com base no valor encontrado para as áreas dos picos.

A comparação baseada nas áreas dos sinais presentes na Figura 38, mostra que as áreas dos F_o , F_p , F_m estão na razão de 2:1:2, confirmando a presença de grupos $-F_5Ph$.

- $[Fe(TF_{15}PP)]_2O$

O espectro de RMN 1H da $[Fe(TF_{15}PP)]_2O$ está apresentado na Fig. 39.

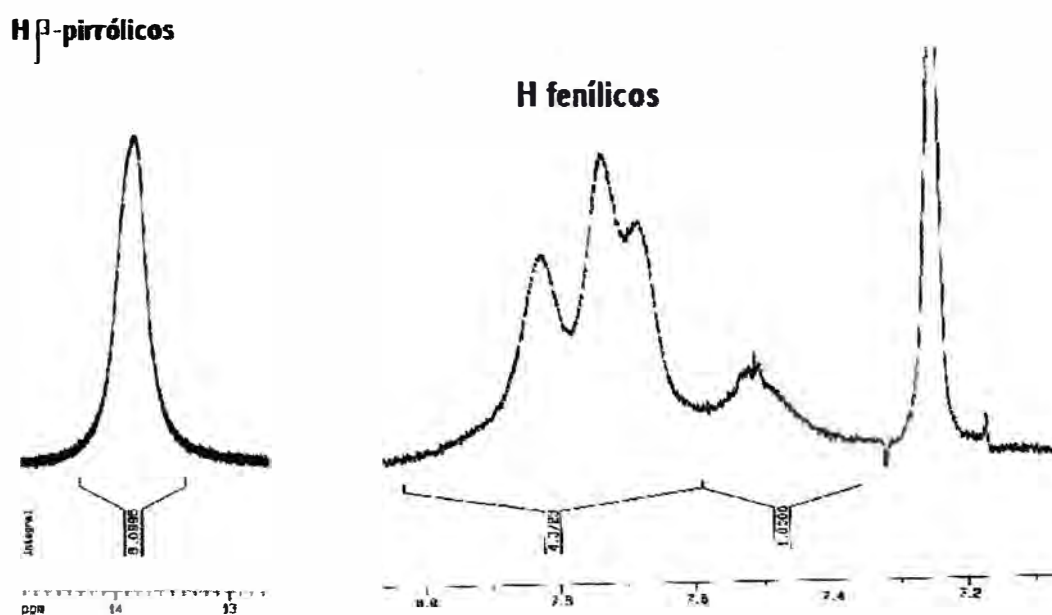


Figura 39: Espectro de RMN 1H da $[Fe(TF_{15}PP)]_2O$ em $CDCl_3$. Largura espectral (SWH) de 7352,941 Hz, tempo de aquisição (AQ) 4,5 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s.

Os H β -pirrólicos da $(FeTF_{15}PP)_2O$ apresentam $\delta = 13,8$ ppm. Os H **fenílicos** apresentam δ muito próximos: H_g e $H_{g'}$ apresentaram δ na região de 7,95 a 7,70 ppm, H_i em 7,4 a 7,7 ppm e H_h e $H_{h'}$ em 7,60 a 7,80 ppm. Observa-se na Figura 36 que o sinal correspondente ao H_g e $H_{g'}$ sobrepõe com o sinal do H_h e $H_{h'}$.

O espectro da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]_2\text{O}$ por RMN ^{19}F está apresentado na Fig.40.

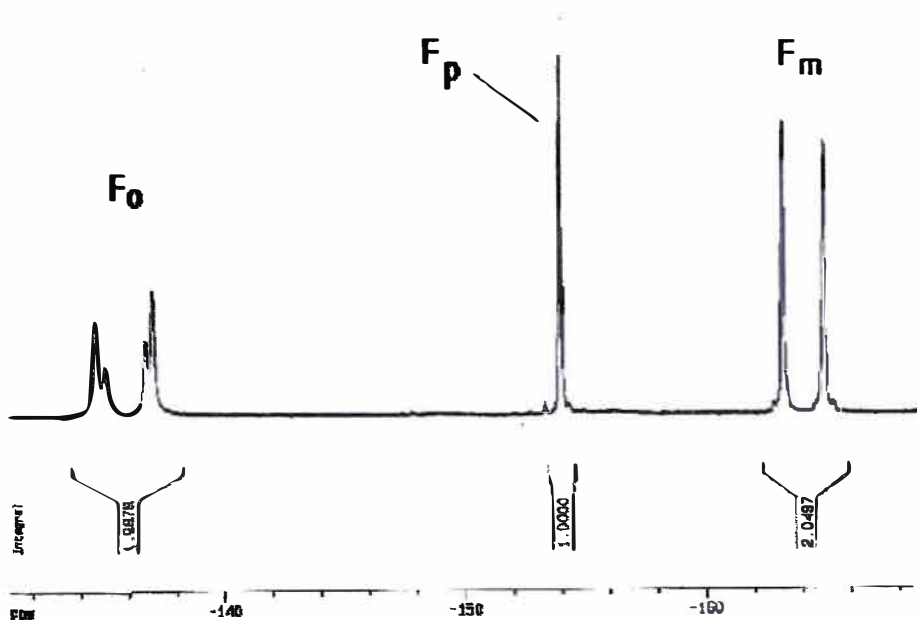


Figura 40: Espectro de RMN ^{19}F da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]_2\text{O}$. Largura espectral (SWH) de 17482,518 Hz, tempo de aquisição (AQ) 1,9 s, tempo de espera entre os pulsos (D1) 1s, e com o uso de uma multiplicação exponencial (LB= 0,30 Hz).

Os F_a e $F_{a'}$ não são equivalentes e apresentam os δ de $-134,66$ e $-137,03$ ppm, respectivamente. O F_d e $F_{d'}$ também não são equivalentes (δ em $-135,06$ ppm e $-136,77$ ppm, respectivamente).

O F_b e F_e apresentam δ na região de $-163,5$ a $163,0$ ppm. Provavelmente, o δ dos flúors F_b e F_e são muito próximos e sobrepõe, como resultado temos o multipletto. O mesmo ocorre para $F_{b'}$ e $F_{e'}$, que apresentam o multipletto na região de $-164,6$ a $-165,2$ ppm. O F_c e F_f apresentaram os δ de $-153,98$ e $-153,94$ ppm, respectivamente.

A comparação baseada nas áreas dos sinais presentes na Figura 40, mostra que as áreas dos F_o : F_p : F_m (azul e rosa), estão na razão de 2:1:2, confirmando a presença de grupos $-\text{F}_5\text{Ph}$.

Todos os dados de RMN ^1H e ^{19}F obtidos para as FeP analisadas, encontram-se na Tabela 10. O que fez a distinção entre as formas monomérica e dimérica é o deslocamento químico dos hidrogênios H β -pirrólicos, uma vez que os espectros de RMN ^1H para as ferroporfirinas apresentam um grande alargamento dos sinais, devido à presença de ferro (III), dificultando a sua identificação. Observamos para o dímero um deslocamento dos H β -pirrólicos para região de blindagem ($\delta \sim 13,6$ ppm), se comparado ao monômero ($\delta \sim 80,0$ ppm). Isto se deve provavelmente ao fato de no monômero encontrarmos uma carga positiva sobre o ferro, o que não acontece no dímero.

O RMN ^{19}F foi decisivo para identificar as FeP analisadas, uma vez que possibilitou atribuir o número de grupos $-\text{F}_5\text{Ph}$, presentes nas estruturas analisadas. O flúors da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]^+$ apresentam tipos de sinais diferentes dos flúors da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]^+$, isso nos permitiu atribuir seguramente o número de grupos $-\text{F}_5\text{Ph}$ presentes em cada estrutura.

Tabela 10: Dados de RMN¹H e RMN¹⁹F e atribuições feitas para FeP pentafluorofenil-substituídas.

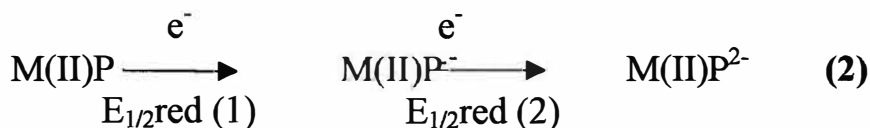
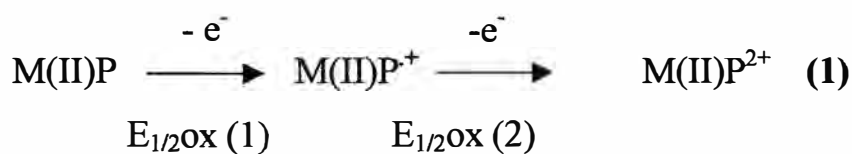
	¹⁹ F			H _{β-pyrrole}	H _{phenyl}		
	<i>orto</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>		<i>ortho</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>
[Fe(TF ₅ PP)]Cl	-95,5; -99,2(2)	-147,5 (1)	-150,8; -153,0(2)	80,6 (2) 79,9 (2) 78,2 (4)	8,3 (4) 5,6(2)	6,8 (1) 6,6 (2)	12,9;11,7 12,6;11,5
[Fe(TF ₁₅ PP)]Cl	-100,9; -104,6(4) -100,0; 103,9(2)	-147,8 (2) -147,3 (1)	-152,6; -154,9(4) -152,0; -154,6(2)	81,0 (4) 79,6 (2) 78,1 (2)	9,1 (2)	6,5 (1)	12,2 (2) 11,0
[Fe(TF ₂₀ PP)]Cl ^a	-105,8; -107,7	-150,2	-153,9; -156,0	81,6			
[Fe(TF ₅ PP)] ₂ O	-134,4, -135,3(2)	-155,1 (1)	-164,1; -164,7(2)	13,6 (8)	7,7 (6)	7,5 (3)	7,6 (6)
[Fe(TF ₁₅ PP)] ₂ O	-134,7;-137,1 (4) -135,1;-136,8 (2)	-154,0 (2) -153,9 (1)	-163,2; -164,9(6)	13,8 (8)	7,8 (2)	7,5 (1)	7,7 (2)
[Fe(TF ₂₀ PP)] ₂ O ^a	-133,3; -137,1	-154,8	-163,1; -164,7	14,0 (8)			

δ(CDCl₃) em ppm, (número de prótons ou átomos de flúor) Bruker 400. ^a [56].

III.11. Caracterização das H₂P e FeP por Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (vc) é o método mais amplamente usado para medir os potenciais redox de porfirinas e metaloporfirinas [57]. A transferência de elétrons envolvendo MeP ocorre em vários passos. Por exemplo, as FeP podem apresentar seis estados formais de oxidação, de Fe(0) a Fe(V). A reatividade do complexo resultante é determinada pela localização dos elétrons envolvidos nestes processos, os quais podem estar localizados na estrutura orgânica da porfirina, no íon metálico, ou em ambos.

Todas as atribuições dos potenciais de meia-onda foram feitas comparando os dados da literatura [58, 59]. A reversibilidade das reações estudadas foi confirmada analisando-se a razão entre a corrente de pico catódico (i_{p_c}) e a corrente de pico anódico (i_{p_a}) (~ 1), e também a diferença entre os potenciais catódicos e anódicos (~ 59 mV) [60]. Em meio não aquoso, porfirinas base livre e metaloporfirinas com metais inativos (zinco, por ex.), geralmente sofrem duas oxidações reversíveis de um elétron por etapa, conduzindo aos correspondentes radicais π -cátions e dicátions e também duas reduções reversíveis de um elétron por etapa, gerando os radicais π -ânions e diânions, respectivamente.



Kadish e Morrisson [58] relataram estudos sobre os efeitos dos solventes e substituintes sobre as reações redox de tetrafenilporfirinas *para*-substituídas. As quatro reações catódicas que ocorrem são:



Os voltamogramas foram obtidos usando-se como solvente DCM. Optou-se por um solvente aprótico considerando-se a solubilidade dos compostos estudados, e também a fim de prevenir possíveis agregações e protonação dos produtos da reação. A Figura 41 mostra o voltamograma típico apresentado para $\text{H}_2(\text{TPP})$ em DCM e 0,1 M de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) [57]. Os quatro picos reversíveis controlados por difusão correspondem às reações 3 a 6.

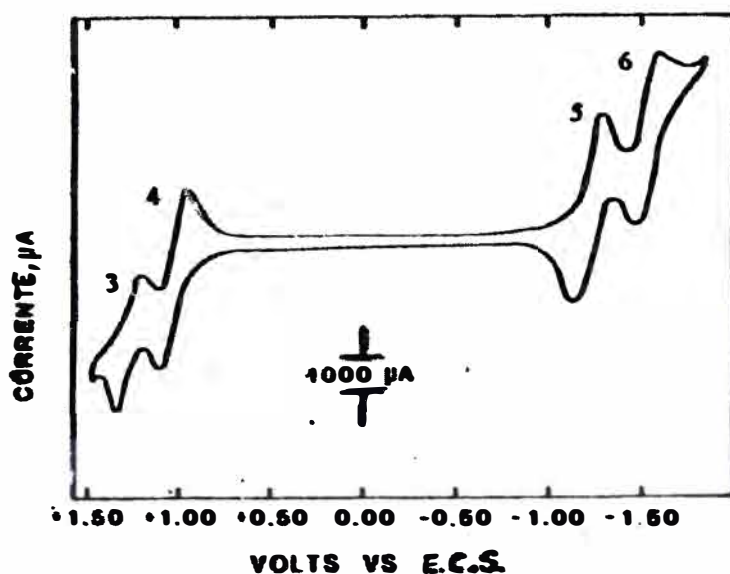


Figura 41: Voltamograma cíclico da $\text{H}_2(\text{TPP})$ vs. ECS em DCM, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA.

Nota-se que as duas ondas correspondentes à primeira e segunda reduções do anel porfirínico são encontradas na varredura catódica de potenciais e as duas ondas correspondentes à primeira e segunda oxidações do anel porfirínico são encontradas na varredura anódica de potenciais.

Os voltamogramas experimentais obtidos para $H_2(TF_{15}PP)$ e $H_2(TF_{15}PPSO_3Na)$ estão apresentados nas Figuras 42 e 43, respectivamente. Os resultados da análise dos voltamogramas cíclicos encontram-se na tabela 11.

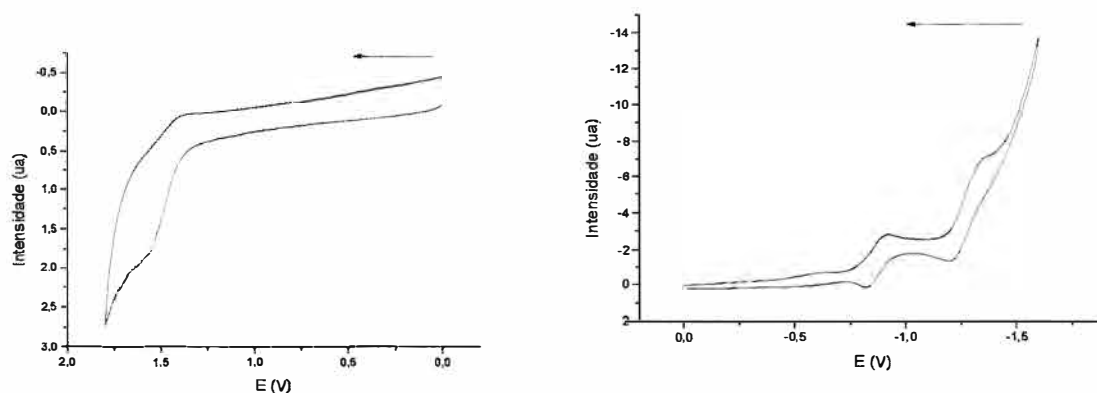


Figura 42: Voltamograma cíclico da $H_2(TF_{15}PP)$ (~ 5 mM) vs. ECS em DCM; 0,1 M de PTBA.

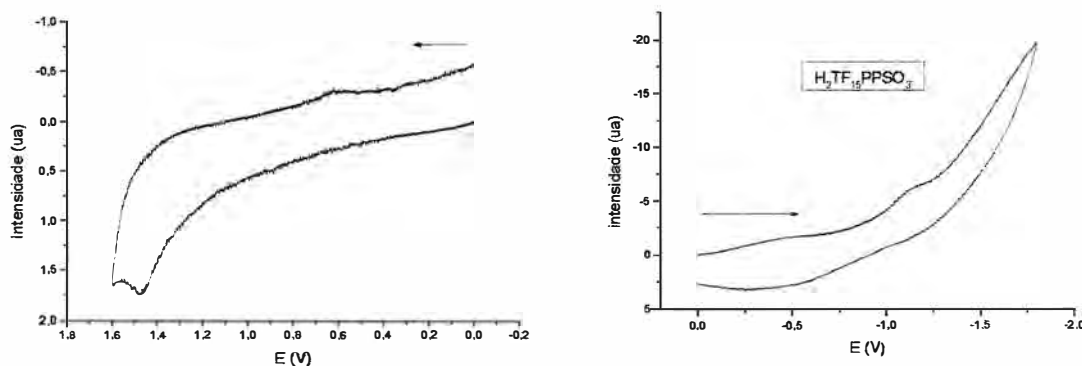


Figura 43: Voltamograma cíclica da $H_2(TF_{15}PPSO_3Na)$ (~ 5 mM) vs. ECS, em DCM; 0,1 M de PTBA.

Todas as atribuições feitas dos potenciais de meia-onda foram feitas apoiando-se em dados da literatura [59, 60].

Tabela 11: Potenciais eletroquímicos de meia onda ($E_{1/2}$) vs. ECS para H_2P em DCM contendo 0,1M de PTBA.

Composto	$\Delta E_{1/2}^1$, V**	Oxidação (2)	no anel (1)	Redução no (1)	Anel (2)
$H_2(TPP)^a$	2,16	+1,27	+1,04	-1,12	-1,49
$H_2(TF_5PP)^a$	2,17	+1,36	+1,13	-1,04	-1,41
$H_2(TF_{15}PP)$	2,29	—	+1,33	-0,961	-1,43
$H_2(TF_{15}PPSO_3Na)$	1,91	—	+1,05	-0,86 (q-ir)	-1,64 (ir) ^b
$H_2(TF_{20}PP)^a$	—	—	—	-0,71	-1,15

$\Delta E_{1/2}^1 = (\Delta E_{1/2}^{ox1} - \Delta E_{1/2}^{red1})$; ** temperatura (25 ± 1) °C; 0,05 V/s; ^a [59], ^b E_c , q-ir: quase-irreversível, ir: irreversível. Área do eletrodo: $7,9 \times 10^{-2}$ cm², eletrodos: - de trabalho: platina; - auxiliar: platina; - referência: eletrodo de calomelano saturado (ECS).

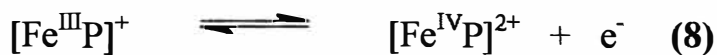
A diferença ($\Delta E_{1/2}$) entre o $E_{1/2}$ da primeira oxidação do anel, que gera o radical π -cátion, e o $E_{1/2}$ da primeira redução do anel, que gera o radical π -ânion é sempre da ordem de $2,25 \pm 0,15$ V [57]. Observando a Tabela 11, temos para $H_2(TPP)$, $H_2(TF_5PP)$ e $H_2(TF_{15}PP)$, que os valores de $\Delta E_{1/2}$ são 2,16; 2,17 e 2,29 respectivamente. O valor de $\Delta E = 2,25 \pm 0,15$ V está em ótima concordância com o valor calculado teoricamente de 2,18 V para a diferença entre o HOMO e o LUMO para a maioria das porfirinas [35].

Observando os potenciais de oxidação e redução do anel da $H_2(TPP)$, $H_2(TF_5PP)$, $H_2(TF_{15}PP)$ e $H_2(TF_{20}PP)$ (Tabela 11) conclui-se que conforme aumenta o número de grupos pentafluorofenis na estrutura da H_2P , os $E_{1/2}$ de oxidação são deslocados para valores mais altos, e os $E_{1/2}$ de redução também são deslocados para valores menores e menos negativos. Então, a adição de grupos pentafluorofenis (receptores de elétrons) remove a densidade eletrônica do anel porfirínico e conduzem à oxidações mais difíceis e à reduções mais fáceis. Todas as reações envolvendo a $H_2(TF_{15}PP)$ são reversíveis. No entanto, com a respectiva FeP carregada,

$H_2(TF_{15}PPSO_3Na)$, a primeira redução do anel é quase-irreversível ($\Delta E = 519$ mV), e a segunda redução (equação 6, p. 94) é irreversível; não se observando o pico anódico correspondente, mesmo em altas velocidades de varreduras ($v = 2$ V.s⁻¹). Foi constatado anteriormente pelo grupo [61], em estudos eletroquímicos para porfirina $Fe(TNMVPP)^+$, que contém três grupos $-NO_2$ e um grupo $-COOH$, que a irreversibilidade de reações de redução pode ser devida à auto-protonação da porfirina contendo o $-COOH$.

Ainda, comparando-se o $E_{1/2}$ da 1.^a oxidação do anel da $H_2(TF_{15}PP)$ (1,33 V vs. ECS) com a $H_2(TF_{15}PPSO_3^-)$ (1,049 V vs. ECS), observa-se que com a introdução do grupo carregado $-SO_3^-$, a densidade eletrônica no anel aumenta, tornando as oxidações mais fáceis, daí o potencial se deslocar para um valor menor (~350 mV menos positivo).

As reações eletródicas descritas por Kadish e colaboradores [58] estão apresentadas abaixo:



A Figura 44 apresenta um voltamograma cíclico típico apresentado para $[Fe(p-H)TPP]^+Cl$ em DCM e 0,1M de PTBA. De acordo com Kadish [58], os quatro picos reversíveis controlados por difusão correspondem às reações 7 a 10.

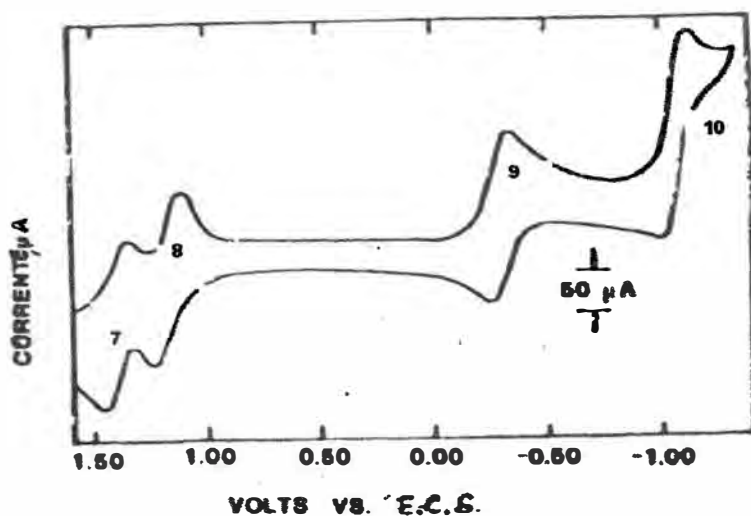


Figura 44: Voltamograma cíclico da $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$ (1mM) vs. ECS, em DCM, PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$ (FePS) estão apresentados nas Figuras 45 e 46, respectivamente. Os dados encontram-se na Tabela 10.

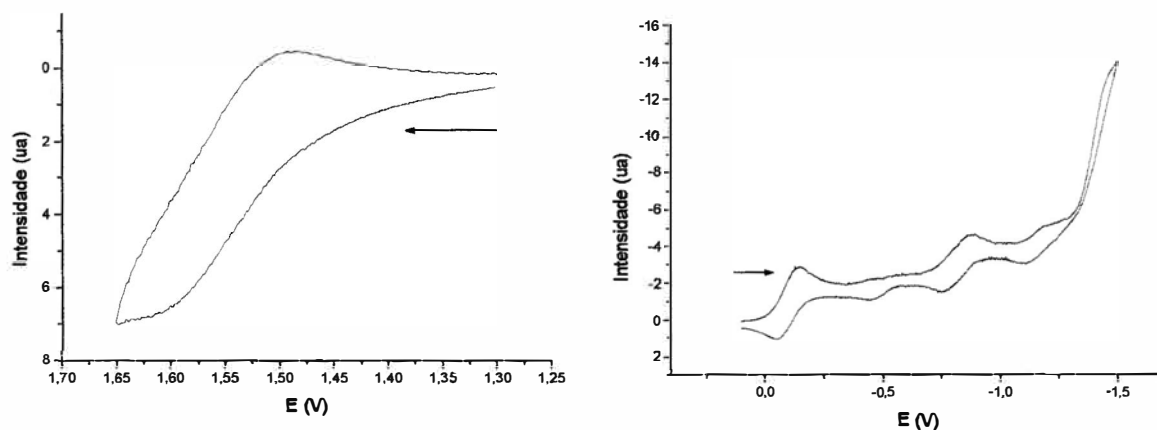


Figura 45: Voltamograma cíclico da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ ($\sim 5 \text{ mM}$) vs ECS em DCM; 0,1 M de PTBA,

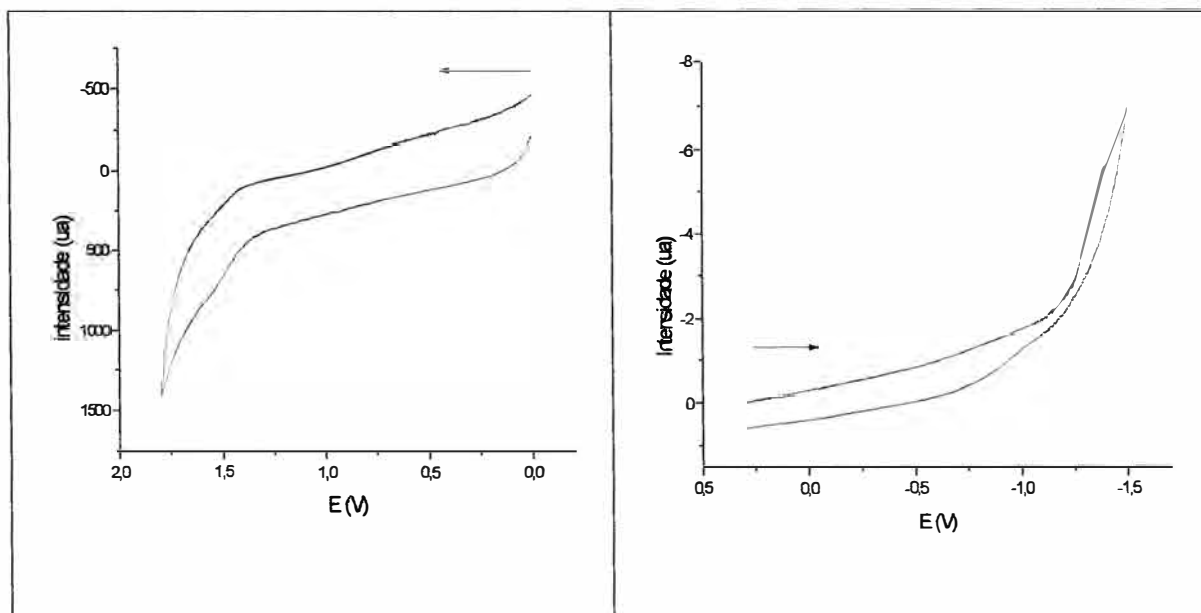


Figura 46: Voltamograma cíclico da FePS vs. ECS (~5 mM) vs ECS em DCM; 0,1 M de PTBA.

Tabela 12: Potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) vs ECS para FeP pentafluorofenil – substituídas em DCM contendo 0,1M de PTBA.

Reação	$E_{1/2}$, V ^a vs ECS					Compostos
	[Fe(TPP)]Cl ^b	[Fe(TF ₅ PP)]Cl ^c	[Fe(TF ₁₀ PP)]Cl	[Fe(TF ₁₅ PP)]Cl	FePS	
(0/+1)	+1,40	-----	-----	-----	-----	+ 1,65
(III/IV)	+1,14	+1,25	+1,34	+1,56	+1,48	-----
(III/II)	-0,29	-0,24	-0,12	-0,096	-1,41(ir)	--0,08
(0/-1)	-1,06	-----	-----	-1,15	-----	-1,10
(0/-1)	-1,63	-----	-----	-0,817	-----	-----

Área do eletrodo: $7,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, eletrodos: de trabalho: platina; auxiliar: platina; referência: eletrodo de calomelano saturado (ECS). ^a temperatura (25 ± 1) °C, 0,05 V/s; ^b[58]; ^c [59]; ^d[61] ir: irreversível

Observa-se que os $E_{1/2}$ referentes à oxidação Fe(III)/Fe(IV) são deslocados para valores maiores ao longo da série de FeP pentafluorofenil-substituídas (Tabela 12). Os substituintes da porfirina influenciam os potenciais eletroquímicos [63, 59] e como vemos na Tabela 10, a [Fe(TF₁₅PP)]Cl com 3 grupos – F₅Ph apresenta um $E_{1/2}^{\text{ox}}$ de

1,56 V. Já a $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$ apresenta o $E_{1/2}^{\text{ox}}$ de 1,25 V. Sendo o flúor extremamente eletronegativo, facilita a remoção da densidade eletrônica sobre o Fe(III) e consequentemente, a FeP que apresenta maior número de grupos $-\text{F}_5\text{Ph}$, apresenta potencial de oxidação mais anódico. No entanto, a oxidação Fe(III)/Fe(IV) é mais fácil na FePS ($E_{\text{ox}}=1,48\text{V}$) que na respectiva espécie não sulfonada.

Ainda, com a FeP sulfonada, a redução Fe(III)/Fe(II) é irreversível e mais difícil ($E_{\text{red}} = -1,41\text{V}$) que na $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ ($E_{\text{red}} = -0,096\text{V}$). A agregação entre a carga negativa ($-\text{SO}_3^-$) de uma molécula de FeP e o íon metálico de outra molécula pode ser causadora da irreversibilidade observada nas reações da FeP sulfonada.

Para se fazer o estudo por voltametria cíclica da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$, foi necessário inserir o ferro na respectiva H_2P poucos dias antes de obter o voltamograma. Isto porque quando utilizamos a respectiva FeP após ~ 2 anos da inserção do ferro, tivemos dificuldades em observar os potenciais de oxidação e redução. Com a FeP recém-metalada a caracterização foi bem sucedida. Em solventes fortemente coordenantes tais como DMSO, DMF, a redução Fe(III)/Fe(II) ocorre em potenciais menores, enquanto em solventes fracamente coordenantes tais como o DCM, os potenciais de meia-onda são deslocados para valores maiores. O deslocamento catódico dos potenciais de meia-onda pode ser devido ao aumento da estabilidade da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}]\text{O}$ com solventes coordenantes [58]. Nosso grupo relatou que a atividade catalítica da $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]\text{Cl}$ varia conforme o tempo de inserção do ferro na porfirina, e também que a presença de moléculas de água coordenadas axialmente ou na vizinhança do sítio catalítico, de alguma forma favoreceria o processo catalítico com a participação do oxigênio [38]. Provavelmente, as condições experimentais da metalação propiciam a coordenação de água ao ferro do catalisador. A água sendo um solvente fortemente coordenante, provavelmente desloca o $E_{1/2}$ da redução Fe(III)/Fe(II) para um valor menor, e portanto esta redução se torna mais fácil. Com o passar do tempo, as moléculas de água de coordenação podem ser gradativamente perdidas, tornando a redução Fe(III)/Fe(II) mais difícil. E ainda, é esperado que a

coordenação de água ao ferro seja favorecida em FeP contendo mais substituintes eletronegativos. Por exemplo, a coordenação de água seria mais fácil na $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ que na $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$, ou mesmo na FePS.

III.12. Reações de oxidação

Catálise homogênea

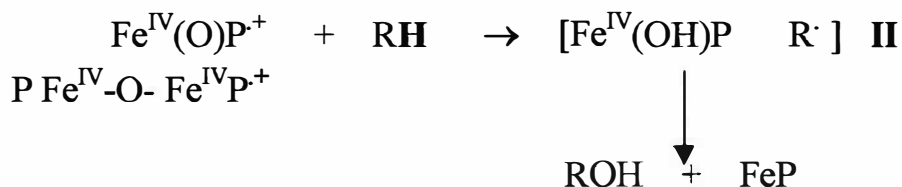
Foi estudada a eficiência catalítica de FeP mono e tris pentafluorofenil-substituída, em reações de oxidação, na presença e ausência de O_2 , usando como substratos: cicloexano e (*Z*)-cicloocteno.

Sistemas modelo do P-450 levam à formação da espécie ativa $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$, a qual é responsável pela hidroxilação do cicloexano e epoxidação do (*Z*)-cicloocteno (reação I). O envolvimento de espécies radical cátion oxo-ferril ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$), como intermediários ativos, em sistemas biológicos como peroxidases e catalases, tem sido muito estudado nas últimas décadas sendo que estas espécies foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, IV, RMN ^1H e susceptibilidade magnética [64].



Nosso grupo relatou a participação da espécie ativa, o radical $\text{PFe}^{\text{IV}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$, além da espécie radical $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ para feP não impedidas [64, 65].

Ainda no mecanismo clássico, modelo do P-450, se forma a gaiola que rapidamente sofre colapso formando o produto hidroxilado (reação II).



Reações competitivas podem estar envolvidas e ocasionar a auto-destruição oxidativa parcial das FeP:



Na tabela 13, podemos observar que no caso da hidroxilação do cicloexano, a eficiência catalítica das espécies FeP₂O e (FeP)₂O aumenta com o número de grupos -C₆F₅. Como o CH é muito inerte, com a FeP mono - F₅Ph substituídas o mecanismo pode envolver auto-destruição oxidativa parcial, explicando sua menor eficiência (reação III).

Uma alta eficiência catalítica foi observada na epoxidação do (*Z*)-cicloocteno, mesmo quando a [Fe(TF₅PP)]Cl foi usada. Este substrato é mais reativo que CH, a espécie ativa Fe^{IV}(O)P⁺ rapidamente oxida o *Z*-cicloocteno desfavorecendo a reação III. O número de grupos -C₆F₅ afeta a hidroxilação do CH, assim o rendimento de álcool aumentou com uma maior quantidade de fluoro-substituintes.

Com a [Fe(TF₅PP)]Cl, a participação do O₂ não foi evidente. Neste caso predomina o mecanismo clássico, modelo do P-450 (r. I - II). A espécie (FeP)₂O apresentou a mesma eficiência catalítica que a FeP₂O, assim as espécies intermediárias envolvidas no processo de oxidação são a PFe^{IV}-O-Fe^{IV}P⁺ e Fe^{IV}(O)P⁺, respectivamente.

Na Tabela 13, a participação do O₂ no caso da [Fe(TF₁₅PP)]Cl, recém metalada, foi observada para hidroxilação do CH. Assim como para [Fe(TF₂₀PP)]Cl [38], já estudada anteriormente em nosso grupo, observamos o mesmo comportamento anômalo para [Fe(TF₁₅PP)]Cl. Os rendimentos de cicloexanol acima de 100%, indicaram a existência de um mecanismo paralelo de oxidação, com participação de oxigênio além de PhIO, como oxidante.

Tabela 13: Rendimentos ^a de cicloexanol ^b, e *cis*-ciclooctenóxido obtidos na oxidação do cicloexano e (*Z*)-cicloocteno, catalisada por FeP.

FeP	Ciclooctenóxido %		Cicloexanol % ^a			
	Ausência O ₂	Presença O ₂	Ausência O ₂	Presença O ₂	Ausência O ₂	Presença O ₂
[Fe(TF ₅ PP)]Cl	86	79	----	60	----	----
[(FeTF ₅ PP)] ₂ O	80	77	----	61	----	----
[Fe(TF ₁₅ PP)]Cl	82	92	79	106	80	132
[Fe(TF ₁₅ PPSO ₃ Na)]Cl	78	68	-----	89	-----	92
[Fe(TF ₁₅ PP)] ₂ O	90	81	94	----	77	----
[Fe(TF ₂₀ PP)]Cl	74	83	81	158 ^c	96	173 ^d
[Fe(TF ₂₀ PP)] ₂ O	81	100	95	----	91	----

Condições: tempo de reação = 1h, razão molar [PhIO/FeP] = 20, [FeP] ~ 3,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹, em 1,2-dicloroetano, 25°C, agitação magnética. ^a baseados no PhIO, erro ~ 5%. ^b Traços de cicloexanona, ^cPhI/FeP = 50 [4] ^d Solvente: diclorometano [1]. * Recentemente metalada (azul), e em preto: depois de ~1 ano após a inserção de Fe .

Ellis e Lyons [66] relataram a eficiência de várias MeP de 2^a geração, principalmente da Fe(TF₂₀PP), na oxidação do isobutano ao álcool t-butílico pelo O₂. Inicialmente, foi proposto um mecanismo dependente de espécies diméricas μ -oxo Fe^{III}-O-Fe^{III}. O pequeno raio de Van der Waals dos átomos de flúor permitem a dimerização da Fe(TF₂₀PP) [66]. A espécie dimérica Fe^{III}-O-Fe^{III}, neste caso se desproporcionaria em Fe^{IV}(O)P e Fe^{II}P, segundo o equilíbrio:



Segundo esta proposta, a Fe^{II}P proveniente da reação IV interviria na equação VII, que discutiremos adiante.

Mais recentemente, Gray *et al.* [67] propôs um ciclo catalítico para hidroxilação de alcanos pela Fe(TFPPBr₈) e O₂, onde radicais são gerados pela

oxidação e redução de alquilhidroperóxidos, com a participação de monômeros $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPBr}_8)$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TFPPBr}_8)$.

Nosso grupo propôs um mecanismo catalítico para $\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})$ associado as duas propostas com envolvimento das espécies $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ e O_2 [64, 65].

Assim, radicais originados do solvente RH presentes no meio de reação podem reagir com oxigênio:



Estes radicais ROO^\cdot podem abstrair H de uma outra molécula de solvente, ocorrendo a formação de hidroperóxido:

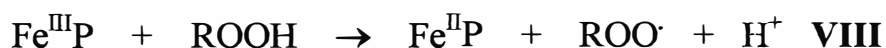


A $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}$ então intervém na clivagem redutiva do ROOH :



As espécies intermediárias ativas são os radicais alcóxidos (RO^\cdot) gerados pela decomposição homolítica dos alquilhidroperóxido [67].

Subseqüentemente, a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}$ é reduzida pelo ROOH , dando origem a radicais ROO^\cdot :



O mecanismo postulado [67], dependia da dimerização inicial do catalisador. Este fato explicava a ocorrência do mecanismo paralelo para a $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ (Tabela 13). Além disso, com a $[\text{Fe}(\text{TDCPP})]$ que não dimeriza devido à ortogonalidade dos substituintes cloro, não se observa o mecanismo com participação de O_2 , [67].

Nas reações de oxidação do cicloexano usando como catalisador a $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PPSO}_3\text{Na})]\text{Cl}$, que contém três grupos $-\text{F}_5\text{Ph}$ e um grupo $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, não observamos o mecanismo paralelo com participação do O_2 (Tab. 13), apesar de constatar que esta FeP dimeriza. Portanto, concluímos que provavelmente, a dimerização não era a reação chave para desencadear o mecanismo com participação de O_2 .

Mansuy *et al.* [68] relataram que a presença de substituintes halogenados nos anéis porfirínicos, leva à formação de espécies ativas que exibem quimio- e regio-seletividade muito diferentes. Assim, nas porfirinas ricas em elétrons, como a $[\text{Fe}(\text{TMP})]\text{Cl}$, a espécie ativa apresenta um maior caráter $\text{P}^+\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, ou seja, a presença do radical no anel porfirínico, enquanto que nas porfirinas pobres em elétrons como a $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]\text{Cl}$, apresenta o radical sobre o átomo de oxigênio, $\text{PFe}^{\text{IV}}-\text{O}^\bullet$ (Fig. 44). A referida espécie seria responsável pelo desencadeamento do processo radicalar:

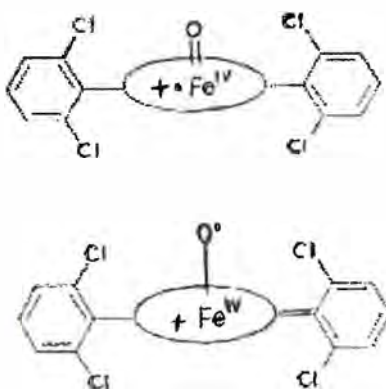


Figura 47: Possíveis estruturas para espécies ativas oxo ferril porfirinas [68].

Ainda, através da caracterização por voltametria cíclica, observamos que os potenciais de redução e atividade catalítica da $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$, variam conforme o tempo de inserção de ferro na respectiva H_2P . Provavelmente, as condições experimentais da metalação propiciam a coordenação de água ao ferro do catalisador. A água torna a redução $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ mais fácil. Assim, a **reação VIII** do mecanismo radicalar é favorecida. Com o passar do tempo, as moléculas de água de coordenação vão sendo perdidas, e a redução $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ fica mais difícil, não sendo mais observado o mecanismo radicalar.

Quando o catalisador assume o comportamento modelo do P-450, os resultados obtidos nas reações de hidroxilação e epoxidação são aqueles esperados. Esta condição é geralmente encontrada depois de aproximadamente um ano após a inserção de Fe no anel porfirínico.

Como já foi dito anteriormente, com a FePS não observamos o mecanismo radicalar com participação do O_2 . Observamos por voltametria cíclica que com a FeP sulfonada, a redução $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ é irreversível e mais difícil ($E_c = -1,41\text{V vs. ECS}$) que na $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ ($E_{\text{red}} = -0,096\text{V vs. ECS}$).

Efeito do solvente. Para verificar o efeito do solvente nas reações de oxidação, foram feitas algumas reações utilizando-se como solventes DCE e DCM, e como catalisadores a $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ e seus respectivos dímeros. Os dados estão na Tabela 14.

Tabela 14. Estudo da influência do solvente e do número de grupos pentafluorofenis na oxidação do CH.

	FeP	$[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$	$[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]_2\text{O}$
C-ol	DCE	66	70	80	77
(%)	DCM	24	55	64	79

Condições: substrato: CH_3 , $\text{PhIO}/\text{FeP} \sim 20$, agitação magnética, 25°C , tempo = 1 hora, $[\text{FeP}] \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$;

Os baixos rendimentos de C-ol obtidos em DCM são devidos ao intermediário catalítico ser tão ativo que compete oxidando o DCM. Os grupos $-F_5Ph$ conferem estabilidade e aumento na eficiência catalítica dos catalisadores. Tanto em DCE como em DCM, a $[Fe(TF_5PP)]Cl$ apresentou rendimento de C-ol menor (C-ol = 66% e 24%, respectivamente) que a $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$ (C-ol = 80% e 64%, respectivamente). O mesmo foi observado para os dímeros correspondentes. A proteção oferecida pelos grupos $-F_5Ph$, foi evidenciada pelo aumento na porcentagem de recuperação dos catalisadores de cerca de 20-60% para $[Fe(TF_5PP)]Cl$ e de 90- 100% para $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$.

Catálise heterogênea

A FePS foi estudada em meio heterogêneo utilizando como substrato o cicloocteno nas condições relatadas na Tabela 15. A proporção FeP/PhIO foi variada. Escolhemos o (*Z*)-cicloocteno como substrato pois a) leva ao *Z*-ciclooctenóxido como único produto de reação, b) é largamente empregado em estudos sobre atividade catalítica de MeP relatados na literatura [69].

Tabela 15: Rendimentos obtidos na oxidação do (*Z*)-cicloocteno catalisada por FePS em sistema homogêneo e heterogêneo.

FeP/PhIO/Cicloocteno	<i>Z</i> -ciclooctenóxido (%)	PhI (%)	n.º de turnover
1/20/60555 (FePS-SiN ⁺)	79 (após ~7 horas)	100	16
1/100/60555 (FePS-SiN ⁺)	46 (após ~7 horas)	91	28
1/20/12332 (solução)	90 (após 1 hora)	100	14

Apesar dos sistemas homogêneos $[Fe(TF_{15}PPSO_3)Na]Cl$, (C-ox = 90 %) e heterogêneos FePS- SiN⁺, (C-ox = 79 %) apresentarem bons rendimentos de produto na epoxidação do (*Z*)-cicloocteno, as reações com os catalisadores suportados são mais lentas que com o respectivo sistema homogêneo. Essa diferença na reatividade das MeP em solução e suportadas já havia sido observada na literatura e tem sido

atribuída à difusão lenta do substrato e oxidante do solvente para o catalisador na superfície do suporte e à lenta difusão do produto para o solvente de reação [70].

Utilizando-se a proporção FePS/PhIO de 1/20 obtivemos 79% de (Z)-ciclooctenóxido e 100% de PhI. Aumentando-se a proporção FePS/PhIO para 1/100, observamos que os rendimentos de epóxido e PhI diminuíram ambos (46% e 91%, respectivamente, Tab.15). Quando grandes quantidades de oxidante estão presentes podem ocorrer reações competitivas, como por exemplo, a formação de PhIO_2 :



Assim, na condição FePS/PhIO de 1/100, (rendimento de ciclooctenóxido = 46%), o intermediário catalítico formado pode oxidar o PhIO ou ainda o solvente da reação, que foi dicloroetano.

Observa-se ainda na tabela 15 que a reação usando o catalisador suportado e proporção FePS/PhIO = 1/20, apresentou rendimento de Z-ciclooctenóxido menor (79%) se comparado ao catalisador em solução (90%). Na catálise heterogênea o intermediário além de poder reagir com o substrato, também pode reagir com o solvente, ou mesmo com o suporte [71].

Uma polêmica sobre catalisadores "verdadeiramente" suportados tem sido levantada. Inclusive, tem sido sugerido que manuscritos que abordem catálise heterogênea em fase-líquida só sejam aceitos se apresentarem provas rigorosas de heterogeneidade [72]. Sheldon *et al.* sugeriram que para ter certeza de que a reação de oxidação do substrato é catalisada apenas pela FeP suportada e não FeP que eventualmente desancorou do suporte, sejam realizadas novas reações de oxidação com os sobrenadantes de reações anteriores, sem a adição de catalisador. Os rendimentos de C-ox obtidos nas reações utilizando o sobrenadante foram baixos, da ordem de 3 a 4% (após 24 horas de reação). O rendimento de C-ox baixo, assegura que nestas reações o processo de oxidação envolve apenas o catalisador suportado.

Espectros UV-Vis do sobrenadante das reações após a reação se completar indicaram que não ocorre a desancoragem da FePS.

Verificação da estabilidade da FeP através de reações de reciclagem

Testamos a resistência do catalisador adicionando-se o oxidante ao final de cada reação, isto é adição de 3 mg de PhIO a cada 24 horas. Foram possíveis realizar 3 adições de PhIO. Não foram feitas outras adições porque a grande quantidade de produtos formados dificulta a análise destes por cromatografia gasosa. Os resultados obtidos na reciclagem da FeP-SiN⁺ encontram-se na tabela 16.

Tabela 16: Rendimento dos produtos obtidos nas reações de reciclagem da FeP-SiN⁺.

	C-ox	PhI	n.º de “turnover”
1. ^a reação	75	96	15
2. ^a reação	70	100	28
3. ^a reação	68	100	51
4. ^a reação	53	100	61
‘turnover’ total			155

0,130 g de sílica, correspondente à $6,64 \times 10^{-7}$ mols de FeP, 4 mg de PhIO, 1,5 mL de DCE, 1,5 mL de (Z)-cicloocteno, 3,1 µL de ciclohexanona.

A FeP pode ser reutilizada 3 vezes e bons rendimentos de C-ox foram obtidos (da ordem de 75% a 53% em cada reação).

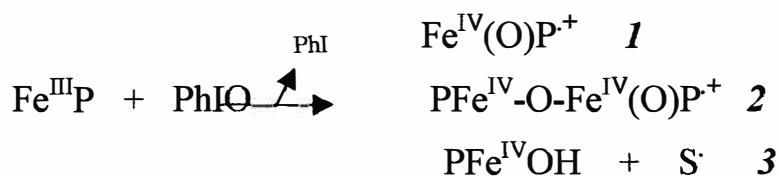
O estudo da resistência da [Mn(TDCSPP)], com quatro grupos -SO₃⁻ imobilizada em SiN⁺ através de lavagens com MeOH foi conseguido anteriormente pelo grupo [73]. Assim, tentou-se estudar a resistência do catalisador através de lavagem com MeOH, mas ocorreu a desancoragem de ~50% da FeP suportada. Portanto, a [FePS- SiN⁺] estando ligada à sílica por apenas um grupo -SO₃⁻ é facilmente desancorada. Além disso, o manuseio do suporte se torna difícil visto que em cada reação a sílica “é triturada” se tornando muito fina.

III.13. Caracterização dos intermediários catalíticos por RPE

Os estados de oxidação de FeP maiores que o estado férrico são uma regra chave nas reações catalisadas por heme enzimas tais como as peroxidases e catalases. Estas espécies são bem estabelecidas na química das peroxidases como o **Composto I** e o **Composto II** da peroxidase de raiz forte (HRP). O **Composto I** foi caracterizado como um radical π -cátion porfirina oxoferro(IV), e um derivado reduzido por um elétron, **Composto II**, que é um complexo de oxoferro neutro. A espécie radical π -cátion porfirina oxoferro(IV), têm sido extensivamente estudada por apresentar uma estrutura relativamente estável [74, 75]. Este intermediário é o responsável pela transferência de oxigênio no P-450. Com ferroporfirinas sintéticas, estes intermediários foram isolados e identificados por diversos métodos como UV/Vis, RMN, Mossbauer e Raman [76].

Em trabalhos desenvolvidos por nosso grupo [77], têm sido proposto o intermediário ativo dimérico, $\text{PFe(IV)-O-Fe(IV)(O)P}^+$, gerado nas reações de oxidação da FeTPPCL e FeMNPPCL pelo iodosilbenzeno. Esta espécie foi caracterizada por espectroscopia UV/Vis e RPE.

A reação da FeP com PhIO ocorre com a formação de diversas espécies intermediárias, as quais estão esquematicamente representadas a seguir:



A reação da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$ com PhIO foi realizada e acompanhada por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Figura 48.

Existe um equilíbrio entre o dímero e o monômero da FeTF_5PP^+ , e mesmo tendo sido possível a caracterização da espécie μ -oxo através de RMN, a técnica de EPR é extremamente sensível, e quando analisamos uma solução do dímero, ~10% do respectivo monômero (Fe^{III}) foi detectado como contaminação.

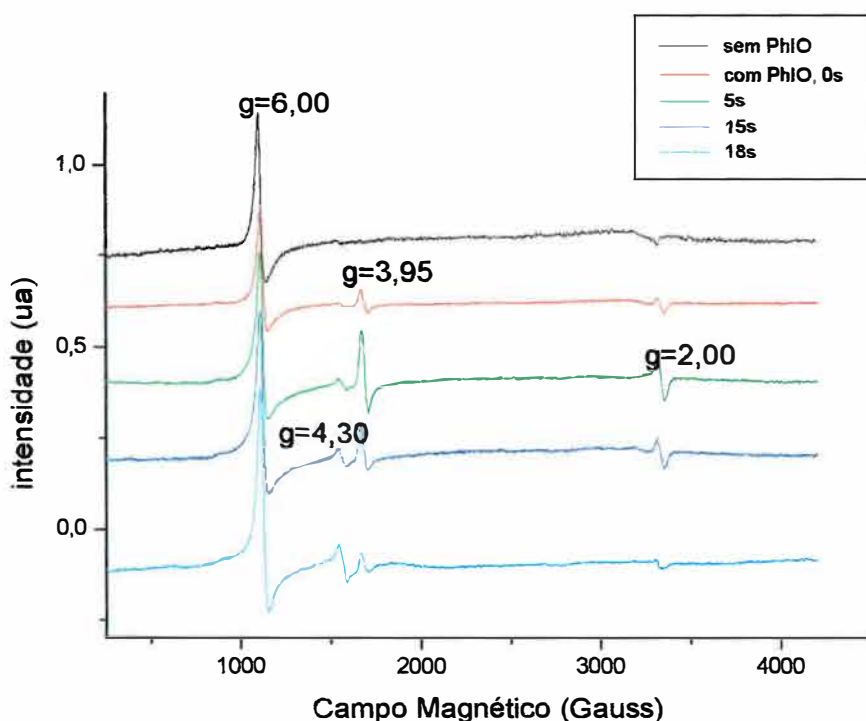


Figura 48: Espectros de RPE da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com PhIO e agitação manual. A) sem PhIO 10% de monômero B) com PhIO C) 2s D)15 E) 37s. $T = 4\text{K}$.

O espectro foi realizado à temperatura do hélio líquido. Nesta temperatura, além de um largo sinal em $g = 2,00$ e $g = 4,30$, dois outros sinais também puderam ser observados: de Fe^{III} não reagido intenso em $g = 6,00$, e um menos intenso em $g = 3,95$, devido à espécie *I*.

Observamos um sinal em $g = 3,95$ característico de espécies ferril radical porfirina π -cátion ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$). Medidas magnéticas indicaram que este complexo porfirínico contém três elétrons desemparelhados. Análises detalhadas têm mostrado que dois elétrons desemparelhados do íon Fe^{IV} são fortemente acoplados ferromagneticamente a um elétron desemparelhado na porfirina, resultando em estado de spin $S = 3/2$. (Fig. 49) [78].

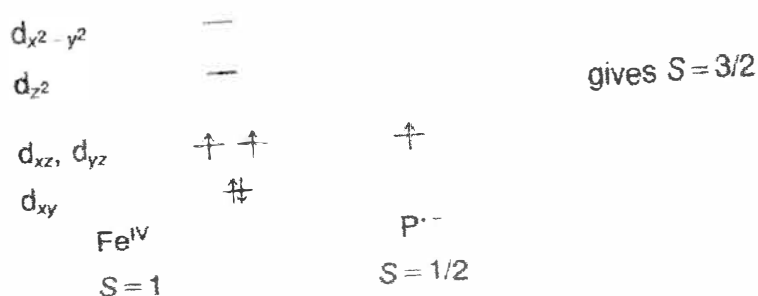


Figura 49: Acoplamento ferromagnético entre elétrons desemparelhados do íon Fe^{IV} e anel porfirínico ($S = 3/2$).

Foi realizado um estudo sobre o sinal em $g = 3,95$ por RPE em diferentes temperaturas (Fig. 50).

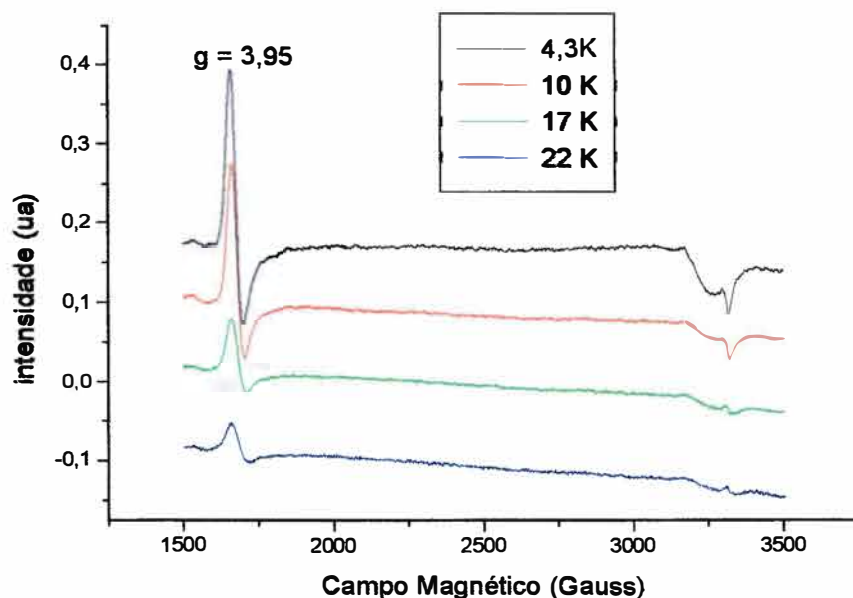
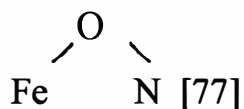


Figura 50: Caracterização do sinal em $g = 3,95$ através da variação de temperatura.

O $(\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\cdot+})$ apresenta um eficiente mecanismo de relaxação e por isto o sinal correspondente a ele é apenas detectado até 25 K. Em temperaturas mais baixas, o tempo de relaxação torna-se maior e o respectivo sinal apresenta-se mais proeminente [77]. Parece ainda coexistir com radical dimérico $\text{PFe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}\text{P}^{\cdot+}$ que apresenta sinal em $g = 2,00$ largo ($\Delta H \sim 40\text{G}$) (Fig. 41).

O sinal em $g=4,3$ é devido à degradação da porfirina, formando de ligações



É interessante notar que a reação da $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]_2\text{O}$ com PhIO quando acompanhada por RPE, apresentou espectro com apenas um sinal em $g = 2,00$ estreito ($\Delta H \sim 14 \text{ G}$), o qual foi atribuído a radicais de pequenas moléculas, provavelmente solvente (Fig. 51). Este resultado parece indicar que com quatro grupos pentafluorofenis, o processo de abstração de prótons é muito rápido e o tempo de vida das espécies ativas $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^+$ e $\text{PFe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}\text{P}^+$ é muito curto, e espécies $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{POH}$ não apresentam sinais no RPE. Com os dados de voltametria cíclica anteriormente discutidos, percebe-se que a redução $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ é favorecida com o aumento do número de grupos pentafluorofenis. O número de grupamentos pentafluorofenis ($-\text{F}_5\text{Ph}$) parece afetar o tempo de vida do intermediário catalítico presente nas reações de oxidação. No processo de oxidação, a transferência do oxigênio para o substrato é mais rápida para a $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]\text{Cl}$ e $[\text{Fe}(\text{TF}_{15}\text{PP})]\text{Cl}$ se comparado à $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{Cl}$.

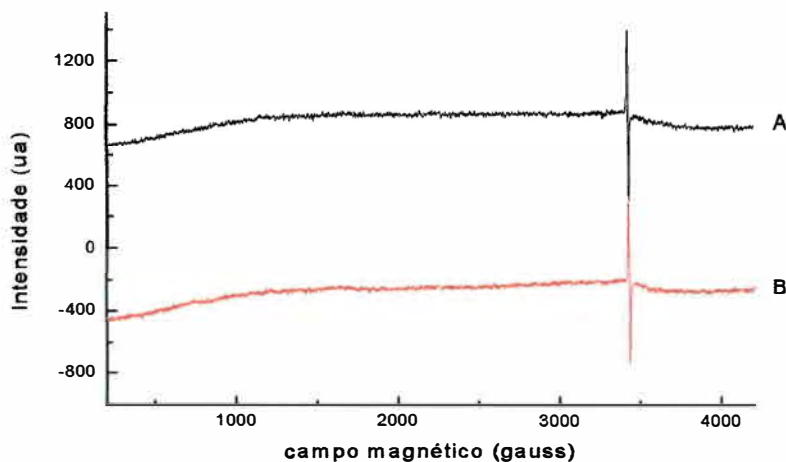
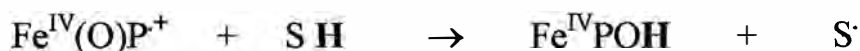


Figura 51: Espectro de RPE da $[\text{Fe}(\text{TF}_{20}\text{PP})]_2\text{O}$ ($1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com PhIO e agitação manual. A) sem PhIO, B) com PhIO após 37s. $T=4\text{K}$.



O número de grupamentos pentafluorofenis (-F₅Ph) modula a velocidade de formação e consumo do intermediário catalítico presente nas reações de oxidação.

Há ainda a hipótese, de que o radical envolvido nas reações de oxidação catalisadas pela [Fe(TF₂₀PP)]Cl, não seja o Composto I. Como foi relatado anteriormente [68], a presença de substituintes halogenados nos anéis porfirínicos, podem levar à formação de espécies ativas que exibem quimio- e regio- seletividade muito diferentes. Assim, nas porfirinas ricas em elétrons, como a [Fe(TMP)]Cl, a espécie ativa apresenta um maior caráter P⁺·Fe^{IV}=O, ou seja, a presença do radical no anel porfirínico, enquanto que nas porfirinas pobres em elétrons como a FeTF₂₀PPCl, apresenta o radical sob o átomo de oxigênio PFe^{IV} — O[·] (Fig. 47).

Na tentativa de estabelecer condições para melhorar a detecção dos intermediários, utilizamos o contra-íon triflato (CF₃SO₃⁻) [78] nas FeP⁺ e também realizamos os experimentos em solventes deuterados.

O espectro de RPE da [Fe(TF₅PP)]CF₃SO₃⁻ está apresentado na Figura 52. Os sinais em g = 3,95 (*espécie 1*), g = 2,00 largo (ΔH = ~30 Gauss) (*espécie 2*) e g = 4,30 foram observados. É interessante notar que com o contra-íon triflato, mesmo tendo-se partido de uma espécie monomérica, o radical dimérico (PFe^{IV}-O-Fe^{IV}(O)P⁺) é formado e participa do mecanismo de oxidação.

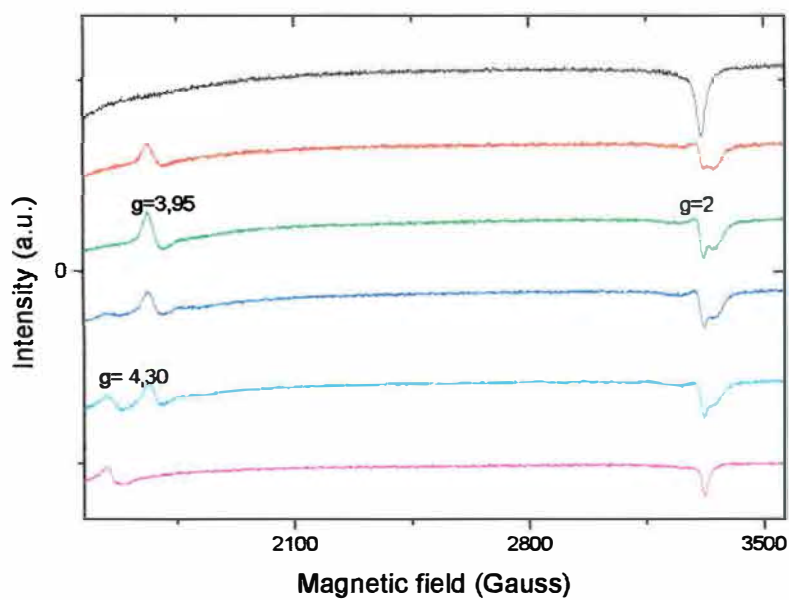


Figura 52: Espectro de RPE da $[\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})]\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (1 mM mol L^{-1}) com PhIO em DCM e com agitação manual. A) sem PhIO B) com PhIO, 0s C) 10s D) 15 E) 35s F) 210s. $T = 3\text{K}$

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A $H_2TF_{15}PP$ é um catalisador biomimético interessante. Esta FeP fluoro-substituída contém três grupos $-F_5Ph$, que conferem estabilidade e eficiência ao catalisador, e ainda um grupo $-Ph$, ao qual pode ser adicionado um grupo sulfonato ($-SO_3^-$) em *meta*, o que possibilitou a posterior imobilização deste catalisador num suporte catiônico.

Realizamos neste Mestrado uma série de sínteses teste visando a otimização dos procedimentos para obtenção da $H_2(TF_{15}PP)$. Foi um trabalho exaustivo e nos surpreendemos com as inúmeras dificuldades observadas na purificação desta porfirina de acordo com as metodologias utilizadas. Apesar do DDQ ser mais indicado na síntese de porfirinas simétricas como a $H_2(TDCPP)$ [59], e a $H_2(TF_{20}PP)$, constatamos que o p-cloranil é o oxidante mais indicado para síntese da $H_2(TF_{15}PP)$, uma vez que com o DDQ houve problemas na separação das H_2P . Além disso, os rendimentos totais das sínteses realizadas foram calculados de forma inédita, usando como ferramenta a RMN. Principalmente os sinais atribuídos aos hidrogênios internos N-H, que é característico das H_2P particulares, nos deu informações valiosas.

Ainda, foi conseguida a separação dos isômeros *cis*- e *trans*- da $H_2(TF_{10}PP)$, o que permitiu além de caracterizar as respectivas espécies, a realização de um estudo sobre tautomerismo de porfirinas.

Uma extensa caracterização das H_2P e FeP foi feita, utilizando-se várias técnicas como espectroscopia UV-Vis, RMN 1H e ^{19}F . A caracterização das FeP por RMN 1H e ^{19}F foi fundamental para confirmar as estruturas.

Um estudo sistemático sobre a eficiência catalítica das FeP pentafluorofenil-substituídas foi realizado. Constatamos que na hidroxilação do cicloexano a eficiência catalítica das espécies FePCL e $(FeP)_2O$ aumenta com o número de grupos $-C_6F_5$. A epoxidação do (*Z*)-cicloocteno se mostrou independente do número de

grupos $-F_3Ph$. O CH é muito inerte e com a FeP mono $-F_3Ph$ substituída, o mecanismo pode envolver auto-destruição oxidativa parcial, explicando sua menor eficiência. Já o *Z*-cicloocteno é mais reativo que CH, a espécie ativa $Fe^{IV}(O)P^+$ rapidamente oxida o substrato desfavorecendo a reação competitiva de degradação da FeP.

Observamos que a espécie $(FeP)_2O$ apresentou a mesma eficiência catalítica que a FeP, assim as espécies intermediárias envolvidas no processo de oxidação são provavelmente a $PFe^{IV}-O-Fe^{IV}P^+$ e $Fe^{IV}(O)P^+$, respectivamente. Foi possível caracterizar tais espécies por RPE, usando uma FeP com apenas um grupo $-F_3Ph$. Assim, o radical $Fe^{IV}(O)P^+$, exibiu $g = 3,95$ e o radical dimérico $g = 2,00$. A observação destes sinais foi acentuada com a utilização do contra-íon triflato na FeP.

Constatamos que com o aumento do número de grupos $-F_3Ph$, a detecção dos intermediários fica mais difícil provavelmente devido à duas hipóteses: a) o intermediário transfere o oxigênio muito rápido para o substrato não sendo possível sua detecção; ou ainda, b) o intermediário formado não seria a espécie $PFe^{IV}(O)P^+$, mas sim $PFe^{IV}-O^*$ [68]. Tal espécie seria a responsável por desencadear o mecanismo radicalar, ao abstrair próton do solvente e formando radicais como R^* e ROO^* .

A FeP trispentafluorofenil porfirina apresentou o mesmo comportamento anômalo detectado anteriormente para $[Fe(TF_{20}PP)]Cl$, ou seja, a eficiência catalítica variante com o tempo de inserção do metal no catalisador. Os rendimentos de cicloexanol observados usando a $[Fe(TF_{15}PP)]Cl$ recém metalada foram superiores a 100 % (Tab. 13, C-ol = 132%), o que evidenciou a participação do O_2 como oxidante além do PhIO nas reações de oxidação, indicando um mecanismo radicalar paralelo presente, além do mecanismo clássico proposto para as reações de oxidação. Depois de ~1 ano, a respectiva FeP apresentou eficiência catalítica menor (Tab. 13, C-ol = 80 %) nas mesmas condições. Além disso, não constatamos o mecanismo radicalar nas reações catalisadas pela FeP contendo o grupo $-SO_3^-$.

Através da caracterização das FeP por voltametria cíclica constatamos que o potencial de meia-onda da redução Fe(III)/Fe(II) é deslocado para valores menores quando a porfirina é recém-metalada e provavelmente contém moléculas de água coordenadas ao sítio de ferro. As medidas de potencial na série de pentafluorofenil só foram obtidas logo após a inserção de ferro para [Fe(TF₁₅PP)]Cl, indicando uma possível variação do sítio de coordenação da FeP com o tempo. Este fato explica a ocorrência do mecanismo radicalar somente com a [Fe(TF₁₅PP)]Cl e [Fe(TF₂₀PP)]Cl, recém metaladas. Ainda, com a FeP sulfonada, a redução Fe(III)/Fe(II) é irreversível e mais difícil ($E_{\text{red}} = -1,41\text{V vs. ECS}$) que na [Fe(TF₁₅PP)]Cl ($E_{\text{red}} = -0,096\text{V vs ECS}$).

Anteriormente, nosso grupo propôs um mecanismo catalítico para explicar o comportamento anômalo da [Fe(TF₂₀PP)]Cl, o qual envolvia as espécies Fe^{II}P e O₂. Acreditava-se que a dimerização era requisito básico para ocorrer o mecanismo radicalar [64, 65]. No entanto, neste trabalho concluímos que isto não é verdade, uma vez que a FePS dimeriza e no entanto exhibe o mecanismo clássico. Provavelmente o potencial Fe(III)/Fe(II) é muito mais crítico para que o mecanismo paralelo ocorra.

Com relação à catálise heterogênea, o catalisador pentafluorofenil-substituído aniônico foi obtido e suportado em sílica modificada (SiN⁺). Fizemos alguns testes e obtivemos bons resultados com a FeP suportada (tab. 15, epóxido = 79%). No entanto, constatamos que o fato do catalisador ser ancorado por apenas uma carga, torna muito fácil a desancoragem. Nosso grupo observou [73] que porfirinas contendo até 4 grupos -SO₃⁻, como a [Fe(TDCSPP)], não desancora facilmente.

Assim, ficam como perspectivas futuras, a obtenção de catalisadores bispentafluorofenil-substituídos contendo até 2 grupos -SO₃⁻, e a imobilização deste em suportes, contendo além do grupo trimetilamônio (-N⁺(CH₃)), o imidazol na superfície que se coordena ao ferro atuando também como catalisador.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* 1997, 2879.
- [2] a) T.P. Wijesekera and D. Dolphin in "*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*", Ed. R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York (1994) ch. 7. b) M.H. Lim, Y.J. Lee, Y.M. Goh, W. Nam, C.Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 707.
- [3] a) B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley and T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 154, b) W. Nam, Y.M. Goh, Y.J.L, M. H. Lim, C.Kim, *Inor. Chem.* **38** (1999) 3238.
- [4] D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.*, **125** (1993) 129.
- [5] R.A. Sheldon, *Chem. Tech.*, 566, 1991.
- [6] a) D. Mansuy and P. Battioni in "*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*", Ed. R. A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York (1994) ch4. b) R.A. Sheldon in "*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations* ", Ed. R.A. Sheldon, Maecel Dekker nc., New York (1994) ch.1.
- [7] P.R. Ortiz de Montellano in *Cytochrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, P.R. Ortiz de Montellano Ed., Plenum Press, New York (1995).
- [8] B. Meunier., *Chem. Rev.*, 92 (1992)1411.
- [9] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem.Soc.* **101** (1979) 1032.
- [10] D. Dolphin, T. G. Traylor, and L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 251.
- [11] H.L. Chen, P.E. Ellis, Jr, T.E. Wijesekera, S.E. Groh, J.E. Lyons, D.P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 1086.
- [12] C . K. Chang e F. J. Ebina, *Chem. Soc. Chem. Commum.* (1981) 778.
- [13] Z. Gross, L. Simkhovich, *Tetraedron Letters* 39 (1998) 8171.
- [14] D. R. Leonard and J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1990) 1917.
- [15] a) D. Mansuy, P. Battioni e J.P. Battioni, *Eur. J. Biochem*, **184** (1989) 267. b) M.N. Carrier, P. Battioni and D. Mansuy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **130** (1993) 405. d) M.S. Chorghade, D.R. Hill, E.C. Lee, R.J. Pariza, D.H. Dolphin, F. Hino and L.Y. Zhang, *Pure and Appl. Chem.* **68** (1996) 753.
- [16] M. A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemiss, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A*, **113** (1996) 343.
- [17] Tese de Doutorado de H. C. Sacco, "*Atividade Catalítica de Manganêsporfirinas em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos*", apresentado ao IQ-Araraquara, 1999.
- [18] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 625.
- [19] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2912.
- [20] P. Rothmund and A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2912.

- [21] R. H. Ball, G. D. Dorough and M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2278.
- [22] A. D. Adler, F. R. Longo and W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145.
- [23] A. D. Adler, F. R. Longo, J. Finarelli and J. Goldmacher, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.
- [24] a) J. S. Lindsey, L. C. Schreiman, H. C. Hsu, P.C. Kearney and A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827; b) J. S. Lindsey e R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 828; c) S. Shanmugathasan, C. Edwards and R. W. Boyle, *Tetrahedron* 56 (2000) 1025.
- [25] P. R. Cooke, C. Gilmartin, G. W. Gray and J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995) 1573.
- [26] K. Perié, J.M. Barbe, P. Cocolios and R. Guillard, *Bull Soc. Chim. Fr.* 133 (1996) 697.
- [27] G. M. Badger, R. A. Jones and R. L. Laslett, *J. Chem.* 17 (1964) 3145.
- [28] K. M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B. C. Han and M. M. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8364.
- [29] H. Scheer and J. J. Katz in "*Porphyrins and Metalloporphyrins*" – Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, New York (1975) ch. 10, p. 399.
- [30] J. R. Janson and J.J. Katz in "*The Porphyrins*" - Academic press. Inc, (1979) ch.1, p. 1, v. IV.
- [31] E. D. Becker and R. B. Bradley, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1413.
- [32] J. Ellis, A. H. Jackson, G.W. Kenner and J. Lee, *Tetrahedron Lett.* (1960) 23.
- [33] W.S. Caughey and W.S. Koski, *Biochem.* 1 (1962) 923.
- [34] R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill em "*Identificação Espectrométrica de Compostos orgânicos*", John Wiley & Sons Inc., 3ª edição, Rio de Janeiro, cap. 4, (1979).
- [35] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.*, 6 (1961) 138.
- [36] G.C. Azzelini, "*Síntese de porfirinas e metaloporfirinas n-álquil substituídas: estudos da influência dos substituintes alquílicos em processos de fotossensibilização*", dissertação de Doutorado, Instituto de Química-USP (1992).
- [37] R.A.Binstead, M.J. Crossley and N.S.Hush, *Inorg. Chem.* 30,1991, 1259.
- [38] K. J. Ciuffi, *Estudo de ferroporfirinas fluorossustituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica.* Tese de doutorado apresentado ao Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
- [39] Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. S. Iwamoto, A. J. B. Melo e C. M. C. Prado, *J. Braz. Chem. Soc.* 6 (1995) 251.

- [40] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., Pergamon Press, New York (1980).
- [41] A.J. Gordon and R.A. Ford, "The Chemist's Companion- A handbook of practical data techniques and references" John Wiley and Sons, New York (1972).
- [42] J.G. Sharefkin, E.H. Saltzman, *Org. Synth.*, 43 (1963) 62.
- [43] K.M. Kadish; C. Araullo-McAdams; B.C. Han; M.M. Franzen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **88**, (1992), 3197.
- [44] S. Nakagaki, *Perclorato de 5, 10, 15, 20-(tetrakis(4metilpiridilporfirina)ferro(III) como composto modelo do citocromo P-450. Ferroporfirinas de alta valência*. Dissertação de Mestrado-Instituto de Química, UNESP (1988).
- [45] N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, "Química analítica Quantitativa Elementar", Ed. Edgard Blucher, Campinas (1979).
- [46] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, *Inorg. Chem. Acta* 272 (1998) 228.
- [47] O. Leal, D.L. Anderson, R.G. Bowman, F. Basolo, R.L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1975) 5125.
- [48] P. Hoffmann, A. Robert, B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 129 (1992) 85.
- [49] a) R. Ciola, "Fundamentos de Cromatografia a gás", Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1985) cap. 8; b) C.H. Collins, G.L. Braga and P.S. Bonato, "Introdução a métodos cromatográficos", Ed. UNICAMP, Campinas (1990) cap. 8, p.141.
- [50] G. G. Meng, B. R. James and K.A. Skov, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 1894.
- [51] a) S.S. Eaton, G.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, (1976). b) M.J. Crossley, L.D. Field, M.M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2335. c) R.J. Abraham, G.E. Hawkes, K.M. Smith, *Tetrahedron Letters*, (1974), 1483.
- [52] Relatório nº 4 de Doutorado da Ana Paula J. Maestrin, "Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da Ferroporfirina Halogenada", apresentado à FAPESP, abril de 2000.
- [53] a) A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J.B. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1967) 2443. b) S. J. Shaw, K.J. Elgie, C. Edwards, R.W. Boyle. *Tetrahedron Letters* **40** (1999) 1595.
- [54] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy and T.G. Traylor, *Tetrahedron Letters* **32** (1991) 2893.
- [55] a) K. Jayaraj, A. Gold, G.E. Toney, J.H. Helms, and W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **25**, (1986), 3516-3518. b) F.R. Longo, M.G. Finarelli, and J.B. Kim, *J. Heteroc. Chem* **6**, (1969), 927-931.
- [56] a) R. Cheng, L. Latos-Grazynski, A. L. Balch, *Inorg Chem.* **21** (1982) 2412; b) E. R. Birnbaum, J. A. Hodge, M. W. Grinstaff, W. P. Schaefer, L. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, and H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3625.

- [57] a) L.A. Bottomley, K. Kadish, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1348. b) L.A. Constant and D.G. Davis, *Anal. Chem.* **476** (1975) 2253. c) F.C.Chen, S-H Cheng, C-H YU, M-H Liu, Y. O. Su, *Journal of Eletroanalytical Chemistry* **52** (1999) 474 . d) K. Ozette, P. Battioni, P. Leduc, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Inorg. Chim. Acta.* **272** (1998) 4-6.
- [58] a) K.M. Kadish; M.M. Morrison; L. A. Constant; L. Dicckens, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976) 8387. b) M. Autret; Z. Ou; A. Antonini; T. Boshi; P. Taglialesta and K. M. kadish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996 2793.
- [59] M. A. C. Medeiros, *Sistemas supramoleculares para estudo de transferência de elétrons fotoinduzida. Síntese, especroscopia, eletroquímica e espectroeletroquímica de porfirinas e metaloporfirinas fluorossustituídas.* Dissertação de mestrado apresentada a FFCLRib. Preto-SP- USP (1994)
- [60] A.J. Bard, L.R. Falkner, "*Electrochemical Methods – Fundamentals and Application*"s, 1980.
- [61] M. A. Schiavon, L.S. Iwamoto, A.G. Ferreira, Y. Iamamoto, M.V.B. Zanoni, M. D. Assis, *J. Braz.*, 1999, submetido.
- [62] M.W. Grinstaff, M.G. Hill, E. R. Birnbaum, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 4896.
- [63] M. G. H. Vicente, M.G.P.M.S. Neves and J.A. Cavaleiro, *Tetrahedron Letters*, **37** (1996).
- [64] M. D. Assis, O. A. Serra e Y. Iamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **187** (1991) 107.
- [65] Y. Iamamoto, M. D. Assis, O. R. Nascimento, *Inorg. Chim. Acta* **52** (1993) 101.
- [66] a) P. E. Ellis e J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.*, **105** (1990)182. b) P.E. Ellis e J.E. Lyons, "*Metalloporphyrins in catalytic oxidations*", Marcel Dekker, N. York, capítulo 10 (1994), c) P. E. Ellis, J.E. Lyons e H.K. Myers, *J. Catal* **155** (1995) 59.
- [67] a) M. W. Grinstaff, M. G. Hill, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Science* **264** (1994) 1311.
- [68] J. F. Bartoli, O. Brigaud, P. battioni e D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 440.
- [69] a) P. R. Cooke and J. R. L. Smith, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 2737. B) P.R. Cooke, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1994) 1913.
- [70] J. R. L. Smith, "*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*", cap. 11, Ed R.^a Sheldon, Marcel Dekker, N.Y. 1994.
- [71] M.A. Schiavon, Dissertação de Mestrado: "*Estudo de ferroporfirinas nitro e carboxi substituídas: síntese, caracterização e atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos*", apresentada à FFCL-RP/USP em 1998.
- [72] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. Arends, U. Schuchardt, *Acc Chem. Res.* **31** (1998) 485.

- [73] H.C. Sacco, "Atividade Catalítica de Manganêsporfirinas em sistemas Homogêneos e Heterogêneos" Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química-UNESP, 1999.
- [74] a) D. W. Low, J. R. Winkler e H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996)117.
- [75] a) J.H. Dawson e M. Sono. *Chem. Rev.* **87** (1987) 1255. b) J.H. Dawson. *Science* **240** (1988). c) B.K. Hawkins e J.H. Dawson. *Frontier in Biotransformation V.7, c.7* Akademic Verlag Gmbh, Berlim (1992).
- [76]b) P. Mandon, R. Weiss, K. Jayaray, A.Gold, J. Ternner, E. Bill e A. Trautwein. *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4404. c) H. Paulsen. M. Muther, M. Gogzicki, A.X. Trautwein e Bill. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133** (1996) 703.
- [77] a) M.D Assis, O. A. Serra, Y. Iamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **187** (1991) 107. B) Y. Iamamoto, M.D. Assis, O. Baffa, S. Nakagaki, e O. R. Nascimento, *J. Inorg. Bichem.* **52** (1993) 191.
- [78] I. Bertini, H.B. Gray, S. Lippard, J. Valentini, "Bioinorganic Chemistry", Ed. University Science Books, 1994