Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudos catalíticos da oxigenação de hidrocarbonetos utilizando metaloporfirinas
fluorossubstituídas como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo”.

Ana Paula Masson e Soares

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Estudos catalíticos da oxigenação de hidrocarbonetos utilizando metaloporfirinas
fluorossustituídas como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo”.

Ana Paula Masson e Soares

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

Profa. Dra. Yassuko Iamamoto

Orientadora

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

A Deus

Pelo dom da vida,
Pela conclusão deste trabalho,
E por iluminar minha vida e meus estudos
Sempre

“O Senhor é meu pastor, nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranqüilas. Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome. Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam. Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda. Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias de minha vida; e habitarei na casa do Senhor por longos dias”.

(Salmo 23)

Minha gratidão...

Aos meus pais e irmãos

De sangue e de coração

Por tudo

À Mamy (Bebete)

Obrigada por sempre me fazer ver

Que os bens mais preciosos

Que levamos conosco

São o amor e o saber.

Ao meu marido, Marcos

Pela cumplicidade e amizade

E ao meu sobrinho e afilhado, Mateus

Que mesmo sem ter nascido ainda, tem poder de fazer

Com que eu queira ser uma pessoa melhor, a cada dia.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Yassuko Iamamoto pela oportunidade de poder trabalhar em seu laboratório, além da compreensão, e por representar para mim um importante modelo pessoal e profissional.

Aos professores Serra e Marilda pelas dicas e pela liberdade com a qual pude conviver e, por vezes, trabalhar em seus laboratórios. À Sofia Nikolaou, por participar da banca da qualificação e me presentear com dicas tão importantes para a conclusão deste trabalho.

A **todos** os amigos dos laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras, pela amizade e ótima convivência. À Daniela, pela amizade, confiança, pelo exemplo que é; Fábio pela amizade, conselhos e discussões; Patrícia, Paula, Cláudio, Aninha, Luciana, Maria Elisa, Maria Sílvia, Rebeca, Simone, Cinara, Tatiana, Anderson, Christiane, Emmanuel, Carlos, Priscila, pela amizade, risadas, churrascos...Adoro vocês! A Nalva, Hérica, Kátia e Alba, que passaram pelo laboratório deixando saudades. E ao pessoal do laboratório de Bioinorgânica da professora Marilda, sempre prontos a ajudar no que for preciso e dar boas risadas.

À Mercia, pelo companheirismo e suporte técnico prestado, junto ao HPLC do departamento. Ao Jairo e Lucelena (Laboratório do Prof. Valim) pelas análises de TGA. Ao Djalma pelos espectros de infravermelho e pelo bom humor de sempre.

Aos amigos do Centro de Pesquisas em Tuberculose, sempre atenciosos comigo e com o andamento deste trabalho, entenda-se: Mestrado + emprego = correria, cansaço...

A todos que esqueci de mencionar aqui por causa da correria...

À FAPESP, pela bolsa concedida.

E aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Química da FFCLRP.

ABREVIACÕES

ACN: acetonitrila

CCD: cromatografia em camada delgada

CCl_4 : tetracloreto de carbono

CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência

m-CPBA; ácido *m*-cloroperbenzóico

DCE: dicloroetano

DCM: diclorometano

DMF: N, N - dimetilformamida

Eletrospray: spray de elétrons utilizado na ionização da amostra na espectrometria de massas

EM-IES: espectrometria de massas no modo de ionização eletrospray

$\text{Fe(IV)P}^{\bullet+}$: intermediário oxo-ferril porfirina π cátion

H_2O_2 : peróxido de hidrogênio, água oxigenada

$\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$: (H_2F_{10}) 5,10-bis(pentafluorofenil)-15,20-bis(fenil)porfirina

$\text{H}_2(\text{MPTFPP})$: (H_2F_{15}): 5-mono(4-sulfonatofenil)-10,15,20-tri (pentafluorofenil) porfirina

$\text{H}_2(\text{MSO}_3\text{PTFPP})$: ($\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3$): 5-mono(4-sulfonatofenil)-10,15,20-tri (pentafluorofenil) porfirina

HOMO: orbital molecular de mais baixa energia não ocupado

Im: Imidazol

IPG: sílica gel funcionalizada com grupos propilimidazol

LUMO: orbital molecular de mais baixa energia ocupado

MeOH: metanol

Mn(III)P , Mn(III)porfirina : Manganês(III)porfirina

[Mn(MSO₃PTFPP): (MnF₁₅SO₃) 5-mono(3-sulfonatofenil)-10,15,20- tri
(pentafluorofenil) porfirina manganês(III)

cis-[Mn(BFPBPP)]: (*cis*-H₂F₁₀) *cis*-5,10 (bisfenil)-15,20-bis(pentafluorofenil) porfirina
manganês(III)

trans-[Mn(BFPBPP)]: (*trans*-H₂F₁₀) *trans*-5,15 (bisfenil)-10,20-bis(pentafluorofenil)
porfirina manganês(III)

[Mn(TFPP)]: (MnF₂₀) 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirina manganês (III)

[Mn(TDCPP)]: 5,10,15,20-tetra(2,6-diclorofenil) porfirina manganês(III)

[Mn(TPP)]: 5,10,15,20-tetra(fenil) porfirina manganês(III)

PhI: iodobenzeno

PhIO: iodosilbenzeno

RH: representação para hidrocarbonetos

ROH: representação para álcoois

RMN ¹H: Ressonância magnética nuclear de próton

SiN⁺: sílica gel funcionalizada com grupos propiltrimetilamônio

SiN⁺(IPG): sílica gel funcionalizada com grupos trimetilamônio e propilimidazol

TGA: análise termogravimétrica

UV-Vis: ultravioleta e visível

RESUMO

Mangans(III)porfirinas têm sido relatadas como eficientes catalisadores em reações de oxigenação de hidrocarbonetos por vários doadores de oxigênio. Numa primeira etapa, foram realizadas a síntese e caracterização das porfirinas base-livre, posterior introdução de grupo sulfonato na H₂(MPTFPP), a fim de que esta pudesse ser utilizada em reações em meio heterogêneo, e inserção de metal nas porfirinas base-livre, obtendo-se os catalisadores *cis*-[Mn(BFPBPP)]Cl, *trans*-[Mn(BFPBPP)]Cl, [Mn(MSO₃TFPP)]Cl e [Mn(TSO₃PP)]Cl.

Realizou-se a funcionalização da sílica gel contendo grupos trimetilamônio, que permitia sua ligação com metaloporfirinas contendo cargas negativas periféricas, com grupos imidazol, que permitem ligação com a metaloporfirina via ligação coordenativa, favorecendo o aumento da atividade catalítica destes sistemas.

Os catalisadores [Mn(BFPBPP)]Cl, *trans*-[Mn(BFPBPP)]Cl, [Mn(MSO₃TFPP)]Cl foram utilizados na epoxidação do (Z)-cicloocteno e na oxidação do cicloexano por PhIO em meio homogêneo. A Mn(III)porfirina aniônica apresentou rendimentos comparáveis a sistemas clássicos, acompanhados de uma melhor seletividade. Tais resultados, acompanhados da vantagem de que este sistema poderia ser utilizado em meio heterogêneo, levaram à sua escolha para prosseguimento dos estudos.

[Mn(MSO₃TFPP)]Cl e [Mn(TSO₃PP)]Cl foram então utilizadas em meio homogêneo e imobilizadas nos suportes IPG, SiN⁺, SiN⁺(IPG) como catalisadores na reação de epoxidação do (Z)-cicloocteno. No caso do PhIO, para ambas o suporte exerceu um efeito positivo, alcançando-se 100% de ciclooctenóxido com os sistemas [Mn(MSO₃PTFPP)]-IPG, [Mn(MSO₃PTFPP)]-SiN(IPG) e [Mn(TSO₃PP)]-SiN(IPG).

A presença de substituintes pentafluorofenis na $[\text{Mn}(\text{MSO}_3\text{TFPP})]\text{Cl}$ tornaram-na mais ativa na catálise de epoxidação do (Z)-cicloocteno por H_2O_2 , o que levou a considerar o efeito dos substituintes eletronegativos no sentido de tornar o centro metal-oxo mais eletrofílico, aumentando sua reatividade. Além disso, um aumento na atividade catalítica dos catalisadores utilizados em sistema heterogêneo, aliado à presença de imidazol adicionado, evidenciam o efeito positivo do suporte e papel duplo do co-catalisador, atuando como catalisador ácido-base e ligante *trans* ao Mn(III). Tais resultados comparam-se aos obtidos para sistemas clássicos, mas com a vantagem dos catalisadores obtidos neste trabalho poderem ser recuperados ao final da reação, podendo ser reutilizados.

ABSTRACT

Manganese(III)porphyrins have been described as efficient catalysts in hydrocarbon oxygenation reactions by a variety of oxygen donors. In a first step, the free-base porphyrins synthesis and characterization were performed, with posterior introduction of a sulfonato group in H₂(MPTFPP), in order to use its heterogeneous catalyst, and metal insertion, rendering *cis*-[Mn(BFPBPP)]Cl, *trans*-[Mn(BFPBPP)]Cl, [Mn(MSO₃TFPP)]Cl and [Mn(TSO₃PP)]Cl.

The silica gel containing trimethylammonium groups was functionalized with imidazole groups. The first allowed the linkage of anionic metalloporphyrins containing peripheral negative charges and the latter allows its linkage to metalloporphyrins via coordinative binding.

Homogeneous [Mn(BFPBPP)]Cl, *trans*-[Mn(BFPBPP)]Cl, [Mn(MSO₃TFPP)]Cl were used in the (Z)-cyclooctene epoxydation and cyclohexane oxidation by PhIO. The anionic Mn(III)porphyrin had presented yields comparable to classic systems with a better selectivity. Such results allied to the possibility of use in heterogeneous system led to its choice to posterior studies.

Homogeneous and heterogeneous [Mn(MSO₃TFPP)]Cl e [Mn(TSO₃PP)]Cl immobilized on IPG, SiN⁺, SiN⁺(IPG) supports were then used as catalysts in the epoxydation reaction of (Z)-cyclooctene. When PhIO was used, the support had a positive effect for both catalysts, reaching 100% epoxycyclooctane in [Mn(MSO₃PTFPP)]-IPG, [Mn(MSO₃PTFPP)]-SiN(IPG) e [Mn(TSO₃PP)]-SiN(IPG).

Because of bearing pentafluorophenyl groups, [Mn(MSO₃TFPP)]Cl was more active in epoxydation reaction of (Z)-cyclooctene catalysis by H₂O₂, which led considering the effect of electronegative groups leading to a metal-oxo species more electrophilic, increasing its reactivity. A rise in the catalytic activity of heterogeneous

catalysts allied to imidazole addition show the positive effect of the support and the two-fold role of the co-catalyst, acting as acid-base catalyst and *trans* ligand to Mn(III). Such results are comparable to that obtained for classical system with the advantage that the catalysts obtained in this work allow its recuperation and reuse.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos gerais	1
I.2. Citocromo P450	2
I.3. Desenvolvimento de modelos químicos do Citocromo P450 baseados em porfirinas sintéticas	5
I.4. Métodos utilizados para síntese de porfirinas	7
I.5. Espectro eletrônico de absorção de manganês(III)porfirinas	10
I.6. Ligantes axiais coordenados aos complexos manganês(III)porfirinas	12
I.7. Metaloporfirinas imobilizadas em matrizes sólidas	15

II. OBJETIVOS

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes e solventes	20
III.2. Equipamentos utilizados	22
III.3. Métodos	23
III.3.1. Síntese das porfirinas base-livre H_2F_{15} , e mistura <i>cis</i> - e <i>trans</i> - H_2F_{10}	23
III.3.2. Obtenção da $MnF_{15}SO_3$	27
III.3.3. Obtenção da <i>cis</i> - MnF_{10} e da <i>trans</i> - MnF_{10}	28
III.3.4. Inserção de Mn(III) na H_2TSO_3PP	29
III.3.5. Determinação do coeficiente de absortividade molar (ϵ) das Mn(III)P e H_2P	30
III.3.6. Funcionalização da sílica gel contendo grupos trimetilamônio (SiN^+) com grupos propilimidazol (IPG)	30
III.3.7. Ancoragem das Mn(III)P aos suportes IPG, SiN^+ e $SiN^+(IPG)$	31
III.3.8. Caracterização dos sólidos Mn(III)porfirinas-suportes por espectroscopia de absorção no UV-Vis	31
III.3.9. Padronização do cromatógrafo a gás HP6890 Series para análise dos produtos de oxidação dos hidrocarbonetos	32
III.3.10. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO	33
III.3.11. Oxidação do cicloexano com PhIO	33
III.3.12. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H_2O_2	33
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

IV.1. Síntese das Mn(III)porfirinas, suportes e Mn(III)porfirinas suportadas	34
IV.1.1. Síntese das porfirinas base-livre H_2F_{15} , e mistura <i>cis</i> - e <i>trans</i> - H_2F_{10}	34
IV.1.2. Sulfonação da mistura $H_2F_{15} + H_2F_{20}$	38
IV.1.3. Separação dos isômeros geométricos da H_2F_{10} por CLAE	39
IV.1.4. Inserção de Mn(III) nas porfirinas <i>cis</i> - H_2F_{10} , <i>trans</i> - H_2F_{10} e $H_2F_{15}SO_3$	42
IV.1.5. Inserção de Mn(III) na H_2TSO_3PP	45
IV.1.6. Funcionalização da sílica modificada SiN^+ com o grupamento IPG para obtenção do suporte $SiN^+(IPG)$	46
IV.1.7. Imobilização das Mn(III)porfirinas $MnF_{15}SO_3$ e $MnTSO_3PP$ nos suportes de sílica modificada IPG, SiN^+ e $SiN^+(IPG)$	48
IV.2. Atividade catalítica dos sistemas Mn(III)P	50
IV.2.1. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO	50
IV.2.2. Oxidação do cicloexano com PhIO	53
IV.2.3. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H_2O_2	54
V. CONCLUSÕES	58
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos gerais

A oxigenação controlada de alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos é uma das mais importantes tecnologias para a conversão, do petróleo bruto e gás natural, em valiosos compostos químicos de grande utilidade [1]. Muitos destes processos utilizam catalisadores metálicos para promover tanto a velocidade da reação como a seletividade no que diz respeito aos produtos de oxidação [2]. Demandas ambientais cada vez maiores estão estimulando o desenvolvimento de oxidações catalíticas na manufatura de compostos para a química fina. Processos tradicionais têm envolvido oxidações com quantidades estequiométricas de oxidantes, tais como permanganato ou dicromato, que levam à concomitante geração de grandes quantidades de sais inorgânicos tóxicos como subprodutos. Atualmente, há uma constante pressão no sentido da substituição destas antigas tecnologias, com alternativas catalíticas limpas, que usem dioxigênio, peróxido de hidrogênio ou outros oxidantes que sejam facilmente acessíveis e ambientalmente amigáveis [3].

Reações de oxidação mediadas por enzimas redox (oxidoreduases) constituem o passo chave de muitos processos fundamentais *in vivo*. O mais importante é que estas conversões ocorrem à temperatura ambiente, pressão atmosférica e são, em geral, altamente quimio, regio e enantioseletivas. O aproveitamento deste potencial catalítico das enzimas para síntese industrial é um dos maiores desafios para a química moderna. Neste sentido, há duas possibilidades de aproveitamento:

- i) Conversões biocatalíticas, que fazem uso das enzimas isoladas ou partem de células microbianas em meios de cultura, e

- ii) Transformações de caráter biomimético, que consistem na síntese de sistemas químicos capazes de reproduzir a atividade catalítica de enzimas [4].

I.2. Citocromo P450

Dentro do contexto apresentado, uma crescente área de estudos é a que utiliza metaloporfirinas sintéticas, capazes de atuar como sistemas miméticos das enzimas monooxigenases dependentes do citocromo P450. Esta é uma importante família de metaloenzimas ferro-heme do tipo oxidoredutases que ativam o oxigênio molecular (O_2), transferindo um átomo de oxigênio para uma variedade de substratos biológicos com concomitante redução dieletrônica do outro oxigênio a água. As enzimas do citocromo P450 foram isoladas de vários tecidos de mamíferos (fígado, pulmão e córtex adrenal) e também de insetos, plantas, fungos e bactérias, e são capazes de catalisar hidroxilações, epoxidações, N-, S-, e O-desalquilações, N-oxidações, sulfoxidações e dehalogenações. Estas reações de oxidação desempenham um papel essencial na ativação na ativação carcinógena, detoxificação de drogas e xenobióticos e metabolismo de esteróides e prostaglandinas [5].

Entretanto, apesar das diversas funções, o sítio ativo do P450 é relativamente simples, com uma ferroprotoporfirina IX (Figura 1) dentro de um ambiente protéico hidrofóbico. O quinto sítio ativo de ligação do íon $Fe(III)$ central possui um enxofre de um resíduo de cisteína, e o sexto sítio de coordenação é aberto para a ligação e posterior ativação do oxigênio molecular [6].

Figura 1: Ferroprotoporfirina IX (Grupo Prostético Heme)

O ciclo catalítico do citocromo P450 ainda não foi completamente elucidado; o que é mais aceito consiste na seguinte sequência de eventos (Figura 2):

Figura 2: Ciclo catalítico proposto para o citocromo P450 [7]

- i) Ligação do substrato à enzima no seu estado inicial, que geralmente converte o estado inicial Fe(III)porfirina baixo spin a Fe(III)porfirina alto spin;
- ii) Redução da espécie Fe(III)porfirina a Fe(II)porfirina;
- iii) Ligação do oxigênio molecular à Fe(II)porfirina levando à formação do aduto Fe(II)porfirina-dioxigênio;

- iv) Transferência de um segundo elétron para este aduto formando o complexo Fe(III)-porfirina-peroxo;
- v) Protonação e clivagem heterolítica da ligação O-O com produção de água e do intermediário ativo oxo-ferril porfirina π cátion, Fe(IV)P^{•+};
- vi) Este intermediário complexo-oxo transfere o oxigênio para o substrato ligado em (i);
- vii) Os produtos oxigenados são então liberados da enzima.

Um ciclo catalítico curto, conhecido como *desvio do peróxido* (seta pontilhada na Figura 2), foi demonstrado com o uso de outros doadores de oxigênio como ácidos peroxicarboxílicos, iodosilbenzeno, hipoclorito, periodato, alquilhidroperóxidos, entre outros. Este doador transfere o oxigênio à Fe(III)porfirina e, na sequência, o oxigênio é transferido ao substrato, sendo este processo chamado “*Oxygen Rebound*” [7].

As etapas (v) e (vi) do ciclo catalítico, referentes à espécie oxidante ativa, ainda são alvo de estudos e controvérsias. Sligar e colaboradores, usando o citocromo P450_{cam} obtido da *Pseudomonas putida* e a técnica de crio-cristalografia, capaz de fornecer uma resolução atômica, obtiveram fortes evidências de que a espécie ativa na oxigenação dos substratos seria realmente a espécie oxo-ferril porfirina π cátion, Fe(IV)P^{•+} [8]. Por outro lado, Newcomb e colaboradores [9] relataram importantes resultados consistentes com o envolvimento de uma segunda espécie intermediária ativa do tipo Fe(III)-hidroperoxo. Portanto, as duas espécies ativas são: um complexo Fe(III)porfirina-H₂O₂ e a já discutida espécie oxo-ferril porfirina π cátion, Fe(IV)P^{•+} detectados em estudos de hidroxilação de alcanos por enzimas citocromo P450 e seus derivados mutantes não contendo a treonina distal no sítio ativo. Além disso, Lippard, Newcomb e

colaboradores forneceram fortes evidências de que as espécies Fe(III)-hidroperoxo são os intermediários ativos em hidroxilações catalisadas por metano monooxigenases [10].

Estudos mais recentes usando modelos químicos baseados em Fe(III) e Mn(III)porfirinas associados a diversos doadores de oxigênio reforçam estas proposições de que há diferentes espécies ativas responsáveis pela oxigenação dos substratos catalisadas pelas enzimas do citocromo P450. A espécie oxidante ativa varia de acordo com a natureza e concentração do substrato e meio de reação [11, 12].

I.3. Desenvolvimento de modelos químicos do Citocromo P450 baseados em porfirinas sintéticas

Apesar dos avanços na área, obtidos nos últimos anos, o alto peso molecular do citocromo P450 (cerca de 50 kD) representa apenas uma entre outras dificuldades acerca do estudo do mecanismo enzimático detalhado de oxidação dos substratos. Uma alternativa no sentido de contornar esta limitação é o uso de sistemas químicos baseados em metaloporfirinas sintéticas (Figura 3). Um primeiro objetivo no uso destes compostos sintéticos é preparar e caracterizar complexos de metaloporfirinas que tenham as propriedades espectroscópicas específicas dos diferentes complexos intermediários do ciclo catalítico do citocromo P450. Um segundo objetivo do uso destas metaloporfirinas sintéticas é construir sistemas químicos cataliticamente ativos e capazes de reproduzir as várias reações catalisadas pelo citocromo P450 [13].

$R_1=R_2=R_3=R_4$	MP
Fenil	$[Fe(TPP)]^+ \text{ ou } [Mn(TPP)]^+$
2,6-diclorofenil	$[Fe(TDCPP)]^+ \text{ ou } [Mn(TDCPP)]^+$
Pentafluorofenil	$[Fe(TFPP)]^+ \text{ ou } [Mn(TFPP)]^+$

Figura 3: Exemplos de metaloporfirinas sintéticas

O primeiro sistema sintético baseado na química do citocromo P450 teve a $[Fe(TPP)]Cl$ (Figura 3) como catalisador e iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante, usados na epoxidação de olefinas e hidroxilação de alcanos, e foi desenvolvido por Groves *et al.* [14]. Este sistema obteve 55% de ciclooctenóxido e 8% de cicloexanol proveniente do cicloexano; no entanto, este *catalisador de 1ª. geração*, possuindo apenas substituintes *mesoaril*, sofreu rápida degradação oxidativa devido às condições de oxidação utilizadas no experimento. A introdução de substituintes eletronegativos, como halogênios, nas posições *mesoaril* da $[Fe(TPP)]Cl$ levou a uma maior estabilidade do catalisador e a rendimento de cicloexanol de cerca de 70% com os catalisadores $[Fe(TFPP)]Cl$ [15] e $[Fe(TDCPP)]Cl$ [16], chamados de *catalisadores de 2ª. geração*, associados aos doadores de oxigênio PhIO e F_5PhIO , respectivamente. O efeito da presença de átomos de halogênios presentes no macrociclo tetrapirrólico, estabilizando e ativando as metaloporfirinas como catalisadores em oxidação levou vários autores a sintetizar porfirinas β -substituídas [18]. Foi sugerido, em várias publicações, que as novas porfirinas β -halogenadas seriam muito mais ativas como catalisadores e

significativamente mais resistentes à degradação oxidativa [17] do que seus análogos não β -substituídos. Este fato seria consistente com a expectativa de que a presença destes substituintes eletronegativos aumentaria o potencial de oxidação do macrociclo porfirínico [19]. Entretanto, Johnstone [20] verificou que o complexo de manganês β -(8Cl)-TDCPP era, de fato, menos estável que o análogo sem os substituintes no macrociclo. A aparente alta estabilidade do complexo não substituído em beta ora relatada era devido ao fato de que, aqueles experimentos foram realizados na presença de um grande excesso de substrato. Quando a razão molar H_2O_2 /substrato utilizada foi a de 3:1, a $[Mn(TDCPP)]Cl$ foi inativada e precipitou no meio reacional na forma de um sólido preto [20].

I.4. 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. Porphirinas *meso*ariltetrassubstituídas foram primeiramente preparadas por Rothmund em 1936, o qual aqueceu pirrol e aldeído em piridina em tubo selado a 150°C por 24 horas [21]. Esta reação foi mais tarde estendida para mais de 25 aldeídos diferentes [22, 23]. Os rendimentos de porfirina a partir desta reação eram geralmente menores que 3% e o produto sempre se encontrava contaminado pela clorina correspondente (Figura 4). Ball *et al.* obtiveram melhores resultados para H_2TPP , adicionando acetato de zinco à mistura de reação [24].

Figura 4: I-porfirina base-livre; II-clorina

Adler e Longo [25, 26] 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 foi obtida contaminada pela clorina correspondente. Um outro método para a síntese de *meso*tetraarilporfirinas foi desenvolvido por Lindsey *et al.* [27], que levou em consideração que a condensação catalisada por ácido envolve o porfirinogênio como intermediário (Figura 5).

Figura 5: Formação da porfirina base-livre [27]. Condensação do aldeído (**1**) e pirrol, originando tetrapirrometanos (**2**), que podem ciclicizar 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 Rothemund, 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, que devem ser separadas por cromatografia a fim de se obter a porfirina de interesse [28].

I.5. Espectro eletrônico de absorção de manganês(III)porfirinas

Embora as enzimas do citocromo P450 possuam uma Fe(III)porfirina (Figura 1), têm havido sucessivos estudos utilizando Mn(III)porfirinas como catalisadores biomiméticos para a oxigenação de hidrocarbonetos, devido à elevada atividade catalítica destes Mn(III)complexos no que diz respeito à epoxidação de olefinas e hidroxilação de alcanos [29].

Um aspecto importante sobre as Mn(III)porfirinas é que elas possuem um espectro de eletrônico de absorção bastante diferenciado dos outros complexos de metaloporfirinas, por isso esta é a técnica mais utilizada em estudos com Mn(III)porfirinas. Os espectros mais usuais de metaloporfirinas apresentam uma intensa banda B (Soret) na região de 420 nm e duas bandas Q (α , β) entre 500 e 600 nm. Estas absorções provêm de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do macrociclo porfirínico conjugado. Este espectro é explicado pelo modelo de quatro orbitais, que trata a porfirina como um polieno cíclico e enfatiza a transição entre orbitais ligantes a_{1u} e a_{2u} HOMO e os orbitais

antiligantes vazios LUMO e_g^* [30]. As transições $a_{1u} \rightarrow e_g^*$, $a_{2u} \rightarrow e_g^*$ são praticamente degeneradas em energia.

A frequência da banda Soret e das bandas Q das metaloporfirinas varia muito pouco pra uma variedade de íons metálicos. O espectro de Mn(III)porfirina é uma exceção neste contexto. O orbital e_g (d_{xz} e d_{yz}) do Mn(III) é adequado em energia e simetria para interagir com o orbital e_g^* (π^*) da porfirina. Desta forma, os orbitais e_g do Mn(III) perturbam o sistema π da porfirina, provocando as anomalias observados nos espectros de Mn(III)porfirina [31]. Um espectro típico é mostrado na Figura 6.

Figura 6: Espectro eletrônico de absorção UV-Vis da $[Mn(TPP)]^+$ [32]

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

Figura 7: Orbitais do Mn(III) e da porfirina para as Mn(III)porfirinas [33]

Pode-se observar no diagrama acima que, como as Mn(III)porfirinas têm uma configuração d^4 alto spin, só quatro orbitais são ocupados por um elétron cada um e o orbital antiligante b_{1g} permanece vazio. A energia do nível a_{1g} é ligeiramente diminuída uma vez que a interação axial não deve ser muito grande devido a efeitos estéricos entre o ligante axial e a nuvem eletrônica π do anel porfirínico. Além disso, o nível de energia e_g do metal é diminuído porque ele é ligante com respeito à retroligação formada com a porfirina [31].

I.6. Ligantes axiais coordenados aos complexos manganês(III)porfirinas

Bases nitrogenadas coordenadas axialmente a Mn(III)porfirinas têm atraído grande interesse uma vez que melhoram as propriedades dos sistemas catalíticos baseados em Mn(III)porfirinas nas reações de oxigenação de vários substratos orgânicos. Esta melhora no potencial catalítico exercida pelas bases nitrogenadas

coordenadas é atribuída ao fato da base nitrogenada coordenada à quinta posição do manganês estabilizar o intermediário ativo responsável pela oxigenação dos substratos Mn(V)=O porfirina em relação ao intermediário Mn(IV)O porfirina. É descrito que a espécie Mn(V)=O porfirina transfere o átomo de oxigênio para o substrato de um modo mais rápido e seletivo (químico e estereo) em comparação à espécie Mn(IV)=O porfirina [34,35]. Esta transferência mais rápida do átomo de oxigênio para o substrato deve-se ao enfraquecimento da ligação metal-oxo por doação de carga σ do ligante axial em *trans* (Figura 8) [36].

Figura 8: Esquema proposto para a formação da espécie Mn(V)=O favorecida pela presença de bases nitrogenadas coordenadas axialmente ao Mn central [34]

As duas espécies manganês-oxo porfirina de alta valência são formadas durante o ciclo catalítico das reações de oxigenação de compostos orgânicos catalisadas por Mn(III)porfirinas e ambas são capazes de transferir um átomo de oxigênio para o substrato. A espécie Mn(IV)=O porfirina é mais facilmente detectada por métodos espectroscópicos, uma vez que possui um tempo de vida maior [37]. Mn(V) era detectado inicialmente apenas na forma de nitreto Mn(V), que é uma espécie muito mais estável [38]. Em 1997, a discutida espécie Mn(V)=O porfirina foi detectada por Groves *et al.* com o sistema químico $[\text{Mn}\{\text{T}(4\text{-N-MePy})\text{P}\}]^{5+}$ e ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-

CPBA) usando espectroscopia UV-Vis resolvida no tempo [39]. Mais recentemente, a reação estequiométrica da $[\text{Mn}\{\text{T}(2\text{-N-MePy})\text{P}\}]^{5+}$ com oxidantes como HSO_5^- (monopersulfato), *m*-CPBA e ClO^- levou à formação imediata da espécie Mn(V)=O , que foi caracterizada por espectroscopia UV-Vis, ^1H RMN e RPE [40].

Um outro aspecto importante no tocante à utilização de bases nitrogenadas é seu papel essencial em oxigenações de compostos orgânicos por H_2O_2 catalisadas por Mn(III) porfirinas. Aliás, H_2O_2 é um oxidante bastante importante no contexto industrial, uma vez que é um oxidante limpo e de baixo custo, pois produz apenas água como subproduto [41]. É descrito que Mn(III) porfirinas são capazes de realizar a oxigenação de hidrocarbonetos na presença de um co-catalisador, que é usado para facilitar a clivagem heterolítica da ligação O-O do H_2O_2 [42]. A maioria destes sistemas utiliza catalisadores robustos, como a $[\text{Mn}(\text{TDCPP})]\text{Cl}$ e uma base nitrogenada, como imidazol [42,43], imidazol e ácido benzóico [44] ou simplesmente acetato de amônio [45] como co-catalisador. O papel do co-catalisador em tais sistemas é facilitar a formação da espécie ativa na transferência de oxigênio, Mn(V)=O , a partir da reação entre Mn(III) porfirina e H_2O_2 . O co-catalisador deve estar envolvido em várias etapas desta reação: na remoção de um próton do H_2O_2 antes da formação do intermediário Mn(III)-OOH , agindo neste caso como uma base; também atua no sentido de facilitar a clivagem heterolítica da ligação O-O no intermediário Mn(III)-OOH . Além disso, ele deve agir como um ligante para o Mn central em posição trans ao ligante OOH; seu ácido conjugado pode protonar um dos átomos de oxigênio da espécie OOH, formando H_2O , que é um bom “leaving group” [46].

I.7. Metaloporfirinas imobilizadas em matrizes sólidas

Uma diferença significativa entre as metaloporfirinas utilizadas como sistemas modelo e o citocromo P450 é que o grupo prostético ferro(III) protoporfirina IX do P450 se encontra ligado à uma matriz proteica [6]. Esta matriz proteica tem um papel importante no P450, que é isolar o sítio catalítico da enzima. A ancoragem de metaloporfirinas a suportes rígidos permite, neste sentido, a mimetização do P450. 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 [47, 48].

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 [46], além da possível imobilização dos catalisadores em suportes inorgânicos através de formação de ligação covalente do grupo SO_2Cl 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 metaloporfirinas suportadas por ligações eletrostáticas (iônicas) é a utilização de compostos 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 [49].

Metaloporfirinas contendo grupos iônicos podem ser obtidas com a introdução de grupos aniônicos como o sulfonato no anel da porfirina.

Figura 9: Ligação iônica entre metaloporfirina monoiônica e o suporte

II. OBJETIVOS

Neste trabalho, teve-se como objetivo a síntese e o estudo da atividade catalítica de MnP em sistemas homogêneos e heterogêneos, mimetizando o citocromo P450. Buscou-se, assim, o desenvolvimento de um sistema catalítico eficiente, tanto no que se refere ao aumento da reatividade de substratos orgânicos em reações de oxigenação como no que diz respeito à estabilidade do catalisador. Para tal, foram realizadas as seguintes metas:

- i) Obtenção das Mn(III)porfirinas $[\text{Mn}(\text{MSO}_3\text{TFPP})]\text{Cl}$ (**MnF₁₅SO₃**), *cis*- $[\text{Mn}(\text{BFPBPP})]\text{Cl}$ (***cis*-MnF₁₀**) e *trans*- $[\text{Mn}(\text{BFPBPP})]\text{Cl}$ (***trans*-MnF₁₀**).
- ii) Estudo da atividade catalítica em meio homogêneo dos catalisadores $[\text{Mn}(\text{TFPP})]\text{Cl}$, **MnF₁₅SO₃**, ***cis*-MnF₁₀** e ***trans*-MnF₁₀**.

A partir dos resultados obtidos no item (ii), a $[\text{Mn}(\text{MSO}_3\text{TFPP})]\text{Cl}$ (**MnF₁₅SO₃**) foi escolhida para o estudo da atividade catalítica em reações de oxigenação em meio heterogêneo. Neste contexto, as seguintes etapas foram cumpridas:

- iii) Obtenção do suporte contendo grupos propiltrimetilamônio e propilimidazol, **SiN⁺(IPG)**, e sua caracterização por análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho.
- iv) Imobilização dos complexos $[\text{Mn}(\text{MSO}_3\text{TFPP})]\text{Cl}$ (**MnF₁₅SO₃**) e $[\text{Mn}(\text{TSO}_3\text{PP})]\text{Cl}$ (**MnTSO₃PP**) aos suportes **IPG**, **SiN⁺** e **SiN⁺(IPG)**.
- v) *Estudo da atividade catalítica das Mn(III)porfirinas obtidas em (iv) em meio homogêneo e suportadas* – As duas porfirinas foram utilizadas como catalisadores em meio homogêneo e suportadas nas sílicas modificadas, em reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno e na oxidação do cicloexano com PhIO em meio de diclorometano. Em seguida, os mesmos catalisadores foram utilizados na epoxidação do (Z)-cicloocteno

com H_2O_2 , um oxidante mais limpo e barato, porém com uma menor reatividade. Neste contexto, o efeito da adição e da natureza do ligante axial imidazol foi explorado.

Figura 10: Manganês(III)porfirinas sintetizadas

Manganês(III)porfirina

Sílica funcionalizada

Figura 11: Suportes utilizados com as Mn(III)porfirinas sintetizadas

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes abaixo foram utilizados sem tratamento prévio:

- Acetonitrila (Mallinckrodt) grau HPLC
- Ácido clorossulfônico (Merck)
- Alumina neutra ativada (150 mesh) (Aldrich)
- Alumina básica (aluminum oxide 150 basic – Type T (70-230 mesh)) (Merck)
- Benzaldeído 98% (Merck)
- Bromobenzeno (Aldrich)
- Cicloexano (CH) (Mallinckrodt)
- 3-Cloropropiltrimetoxisilano (Aldrich)
- Clorofórmio deuterado (Aldrich)
- *p*-cloranil (Aldrich)
- Diclorometano (DCM) (Mallinckrodt)
- Dimetoxipropano (DMP) (Merck)
- Dowex 50WX8-100 ion exchange resin (Aldrich)
- H₂(TSO₃PP) (Mid Century)
- Hidreto de cálcio (Merck)
- Imidazol (Sigma)
- Manganês metálico (Qeel)
- MnCl₂.4H₂O (Mallinckrodt)
- Pentafluorobenzaldeído 98% (Aldrich)
- Pirrol 98% (Aldrich)
- Sílica gel para cromatografia em coluna (230 - 400 mesh) (Merck)

- Sulfato de sódio (Reagen)
- Tolueno (Merck)
- Tetracloreto de carbono (Carlo Erba)
- Trietilamina (Sigma)
- Trifluoreto de boro eterato (Aldrich)

🐾 Acetonitrila (Mallinckrodt) e 1,2-dicloroetano (Merck)

Estes solventes foram destilados e armazenados em frasco escuro contendo peneira molecular de 4 angstrom previamente ativada

🐾 Diclorometano (Mallinckrodt) – O volume utilizado deste solvente para a síntese das porfirinas base-livre foi deixado por 24 h em contato com sulfato de sódio. Em seguida, filtrou-se o solvente para um balão de fundo redondo de três bocas. Adicionou-se ao filtrado algumas espátulas de hidreto de cálcio e iniciou-se sua destilação. O DCM foi recolhido em balão contendo peneira molecular de 4 angstrom, previamente ativada em mufla, a 350 °C, durante oito horas e mantidas e dessecador até o uso.

🐾 Cicloexano (Aldrich) e (Z)-cicloocteno (Acros)

Foram purificados em coluna de alumina básica e armazenados a 4° C.

🐾 Peróxido de hidrogênio 30 % (Fluka)

O teor de H₂O₂ foi determinado por titulação com permanganato de potássio padrão e o frasco foi mantido a 4° C.

🦋 Permanganato de potássio (Vetec)

Foi padronizado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio [50].

🦋 Iodosilbenzeno

Foi sintetizado em nosso laboratório pela da hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato segundo metodologia descrita por Sharefkin [51]. A determinação de sua pureza (88%) foi realizada a cada seis meses por titulação iodométrica. As amostras foram armazenadas a -20° C.

🦋 Peneiras moleculares 4 angstrom (Merck)

Foram previamente ativadas em mufla a 350° C, durante aproximadamente oito horas e mantidas em dessecador até a hora do uso.

III.2. Equipamentos utilizados

- Banho de ultrassom Minissom Thornton, Impec eletrônica.
- Balança analítica Mettler AE 240, carga máxima 160 g, d=0,01 mg.
- Chapas de aquecimento e agitação Corning e Fisher Scientific.
- Cromatógrafo gasoso Hewlett Packard 6890 Series CG System, acoplado a um detector de ionização de chama, usando uma coluna capilar (HP-INNOWAX, poly(ethylene glycol) cross linking, com 30 m de comprimento de 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,25 µm) e nitrogênio como gás de arraste.
- Cromatógrafo líquido Shimadzu com detectores UV-Vis: Diode Array e SPD-10A VP e bombas: LC-6AD e LC-10AD VP, utilizando uma coluna C18, fase reversa, ODS (octadecil silano)
- Cubetas de quartzo de 0,2 cm e 1,0 cm de caminho óptico (Hellma e Beckmann)

- Espectrofotômetro HP8453 Diode Array
- Espectrômetro de FAB mass V.G. Analytical Autospec (com a colaboração do Prof. Dr. John R. Lindsay Smith, do Departamento de Química da Universidade de York, Reino Unido)
- Espectrômetro de RMN Brücker DR X 400, 9,4 T
- Espectrômetro de infravermelho Nicolet FTIR 5ZDX
- Filtro para seringa 0,22 µm – 25 mm de diâmetro (Corning)
- Microseringas Hamilton e Agilent de diversos volumes (5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 µL)
- Rotoevaporador Büchi RE 121
- TA Instruments SDT 2960 – Simultaneous DTA-TGA – Thermal Analysis 2100 (Laboratório do Prof. Dr. João Barros Valim, do Departamento de Química da FFCLRP – USP).

III.3. Métodos

III.3.1. Síntese das porfirinas base-livre H₂F₁₅, e mistura *cis*- e *trans*-H₂F₁₀

A síntese das porfirinas base-livre foi realizada conforme metodologia descrita por Lindsey [27], com adaptações desenvolvidas pela aluna Daniela Gonçalves de Abreu [52].

A um balão de 3 bocas (2 L) adicionou-se 1 L de DCM recém-distilado e 170 µL de DMP. Após 1 hora sob corrente de argônio adicionou-se ao balão 580 µL de benzaldeído (5,6 mmols), 1180 µL de pentafluorobenzaldeído (9,4 mmols) e 1060 µL de pirrol (15 mmols). Após a solução resultante ter sido agitada magneticamente por 15 minutos sob corrente uniforme de argônio, adicionou-se 420 µL de BF₃ Et₂. Retirou-se uma alíquota da mistura reacional e registrou-se seu espectro UV-Vis. Observou-se a

mudança de cor na 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 2,78 g de tetracloro-1,4-benzoquinona (*p*-cloranil) previamente dissolvido em 150 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, foram adicionados 520 µL de trietilamina. O espectro UV-Vis da solução resultante do balão confirmou a formação de porfirinas ($\lambda_{\text{máx}}$ = 414 Soret, 510 e 590 nm). A mistura de porfirinas foi filtrada em funil contendo lã de vidro, e em seguida foi rotoevaporada até um volume de 300 mL.

🐾 *Pré-purificação da mistura de porfirinas em coluna de alumina*

A pré-purificação da mistura de porfirinas obtida na síntese foi feita em coluna de alumina neutra ativada (**CA1**): (altura (h) = 37 cm x diâmetro (d) = 6 cm). O eluente usado foi CH/DCM (1:1).

Nesta pré-purificação foram recolhidas 7 frações de 300 mL e seus espectros foram acompanhados por espectroscopia de absorção UV-Vis e por CCD. As frações que apresentavam espectros característicos de porfirina base-livre (**FR 1-4**) ($\lambda_{\text{máx}}$ = 414 Soret, 510 e 584 nm) foram juntadas. As frações **5**, **6** e **7** foram juntadas, concentradas em rotoevaporador, e aplicadas em outra coluna de alumina neutra ativada (**CA2**): altura (h)=16 cm x diâmetro (d)= 4 cm), utilizando-se o mesmo eluente da **CA1**. Em **CA2** foram recolhidas duas frações, sendo que somente a primeira apresentou espectro característico de porfirina. Esta fração foi juntada às primeiras frações de **CA1**, seus solventes foram eliminados em rotoevaporador. A massa de H₂P obtida foi de 1,2039 g.

🐉 *Purificação da mistura de H₂P obtidas na síntese*

Coluna de sílica 1 (CS1)

Aproximadamente metade da massa obtida na pré-purificação das H₂P em coluna de alumina (m=556,87 mg) foi dissolvida totalmente em 50 mL de CH/DCM (3:1). Percolou-se lentamente as porfirinas em uma coluna de sílica gel. O eluente usado foi a mistura DCM/CH (3:1). Foram observadas quatro manchas na coluna: amarela (**FR1**), vermelho-amarronzada (**FR 2-28**), marrom-clara (**FR 29-30**) e vermelha (**FR 32-33**). Foram recolhidas frações de volumes variáveis. Foi feito monitoramento por espectroscopia de absorção no UV-Vis e CCD em sílica. Juntou-se as frações de 1 a 11, que após análise do espectro de RMN ¹H concluiu-se que se tratava de mistura de porfirinas **H₂F₂₀** e **H₂F₁₅**. A fração 12 trata-se de H₂(TF₁₅PP) quase pura. Juntou-se as frações 13,14 e 15 (**H₂F₁₅** pura) após feita análise por RMN ¹H. As frações 16 e 17 tratam-se de mistura. As frações 18 a 28 tratam-se de **H₂F₁₀** *cis* e *trans* pura. Foram frações intermediárias de 29 a 31 e as frações 32 e 33 relativas à H₂(TF₅PP).

Coluna de sílica 2 (CS2)

As frações de **1 a 11** da **CS1**, correspondentes à mistura de **H₂F₂₀** e **H₂F₁₅**, foram juntadas e obteve-se uma massa de 293,2 mg. Esta massa foi dissolvida em CH/DCM (3:1) e aplicada em coluna de sílica (h = 117 cm, d = 3 cm). O eluente usado foi a mistura CH/DCM (3:1). Foram observadas duas manchas na coluna: amarelo-amarronzada (**FR 1**) e vermelho-escura (**FR 2-11**). Todas as frações foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, CCD e RMN ¹H. Foi constatado pelos espectros de RMN ¹H que as frações de 1 a 8 tratavam-se de mistura de **H₂F₂₀** e **H₂F₁₅**, e as frações de **9 a 11** continham a **H₂TF₁₅** pura.

Coluna de sílica 3(CS3)

As frações de **1 a 8** da **CS1** foram juntadas, e obteve-se uma massa de 241,4 mg. Esta massa foi dissolvida em CH/DCM (3:1) e aplicada em coluna de sílica (h = 93 cm, d = 2 cm). O eluente usado foi a mistura CH/DCM (3:1). Foram recolhidas frações de aproximadamente 10 mL. Observou-se duas manchas na coluna: vermelho-amarronzada (FR 1-8) e vermelho-escura (FR 9-14). Após análise de espectro de RMN ^1H concluiu-se que todas as frações da coluna continham mistura de H_2F_{20} e H_2F_{15} .

As frações de porfirina base livre que se apresentaram aparentemente puras pelas análises UV-Vis e CCD foram caracterizadas por RMN ^1H , utilizando-se 8-10 mg das mesmas dissolvidas em CDCl_3 .

Figura 12: Organograma da purificação das H₂P utilizadas na 1ª. etapa do trabalho

III.3.2. Obtenção da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$

🔪 Sulfonação da mistura $\text{H}_2\text{F}_{15} + \text{H}_2\text{F}_{20}$

A sulfonação foi realizada segundo metodologia descrita por Meunier [53]. A mistura de H_2P foi dissolvida em DCM e transferida para um balão de 3 bocas de 50 mL, mergulhado em 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 30min. A sulfonação foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando-se DCM como fase móvel. 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 rotoevaporador. A massa de $\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3$ obtida foi de 167 mg.

🔪 Inserção de Mn(III) na $\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3$

A inserção de Mn(III) na porfirina $\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3$ (55 mg – $5,70 \cdot 10^{-5}$ mol) foi realizada segundo método descrito por Kadish [54], reagindo-se a porfirina base-livre e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,11 g – $5,70 \cdot 10^{-4}$ mol). O monitoramento da reação foi feito por CCD e espectroscopia UV-Vis. Em seguida, a Mn(III)porfirina foi extraída em funil de separação com DCM e água deionizada para a retirada do excesso do sal de Mn(III). Procedeu-se à purificação por cromatografia em coluna de alumina básica (altura (h) = 20 cm, diâmetro (d) = 2 cm). Utilizou-se como eluente a mistura (MeOH/DCM) (1:4), condição testada por CCD, que eluiu a $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3\text{H}$.

A obtenção da forma sódica da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ foi realizada através da eluição da mesma em resina de troca iônica. Montou-se uma coluna ($h=3\text{ cm}$, $d=2\text{ cm}$) com resina de troca iônica Dowex. A resina foi lavada primeiramente com uma solução saturada de NaCl ($\text{pH}\sim 5$), e depois com NaHCO_3 ($\text{pH}=10$). Várias lavagens foram realizadas com água deionizada ($\text{pH}\sim 7$). Prosseguiu-se então com a lavagem da coluna com MeOH . A Mn(III)P (32,5 mg) foi dissolvida em MeOH e percolada, sendo eluída com MeOH .

$[\text{Mn}(\text{MSO}_3\text{PTFPP})]\text{Cl}$: Rendimento: 53%; UV-Vis em MeOH , Banda Soret λ_{max} , nm ($\epsilon\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) 470 ($1,73\cdot 10^5$).

III.3.3. Obtenção da *cis*- MnF_{10} e da *trans*- MnF_{10}

🔪 Separação dos isômeros geométricos *cis*- H_2F_{10} e *trans*- H_2F_{10} por CLAE

Foi constatado que a cromatografia convencional em coluna não foi eficiente para separar os isômeros geométricos da H_2F_{10} utilizando-se as mesmas condições de purificação das porfirinas base-livre obtidas na síntese. Testes qualitativos iniciais por CLAE foram feitos com base na polaridade desta porfirina [55]. A partir dos dados da CLAE analítica e posterior escalonamento, realizou-se a CLAE preparativa em coluna C18, utilizando acetonitrila como fase móvel.

A composição da mistura pôde ser determinada por RMN ^1H através da análise dos prótons internos (N-H) de cada isômero. Os resultados (75% da forma *cis* e 25% da forma *trans*) foram confirmados pela análise dos respectivos cromatogramas obtidos na CLAE preparativa. Os isômeros obtidos foram caracterizados por RMN ^1H , ESI-MS e UV-Vis.

✚ Inserção de Mn(III) nos isômeros *cis*-H₂F₁₀ e *trans*-H₂F₁₀

A obtenção das Mn(III)porfirinas correspondentes aos isômeros obtidos também foi realizada conforme metodologia descrita por Kadish [54], utilizando-se, separadamente, 30 mg ($3,20 \cdot 10^{-5}$ mol) de cada isômero e 61 mg de MnCl₂·4H₂O ($3,20 \cdot 10^{-4}$ mol) para cada inserção.

As inserções que foram monitoradas por CCD e espectroscopia UV-Vis. Em seguida, as Mn(III)porfirinas foram extraídas em funil de separação com DCM e água deionizada para a retirada do excesso do sal de Mn(III). À solução da Mn(III)porfirina de interesse, adicionou-se sulfato de sódio, deixando-se até o dia seguinte, quando foi filtrada. Por fim, cada Mn(III)porfirina teve seu solvente eliminado em rotoevaporador, e foi purificada em coluna de alumina básica, através de lavagem com DCM e eluição com MeOH.

cis-MnF₁₀: Rendimento: 78%; UV-Vis em DCE, Banda Soret λ_{max} , nm ($\epsilon \text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$): 474 ($6,88 \cdot 10^4$).

trans-MnF₁₀: Rendimento: 42%; UV-Vis em DCE, Banda Soret λ_{max} , nm ($\epsilon \text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$) 472 ($7,58 \cdot 10^4$).

III.3.4. Inserção de Mn(III) na H₂TSO₃PP

Esta metalação foi realizada segundo metodologia descrita por Herrmann *et al.* [56]. 100 mg de H₂TSO₃PP foram adicionados a 200 mL de água Milli Q em refluxo, contendo 5,0 g de manganês metálico em escamas. A inserção do metal foi

acompanhada por UV-Vis e CCD. A extração final do excesso de metal em fase sólida foi realizada por filtração (filtro de 0,22 μm).

[Mn(TSO₃PP)]Cl: Rendimento: 97%; UV-Vis em MeOH, Banda Soret λ_{max} , nm ($\epsilon\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) 467 ($2,93 \cdot 10^4$).

III.3.5. Determinação do coeficiente de absortividade molar (ϵ) das Mn(III)P e H₂P

O coeficiente de absortividade molar das porfirinas base-livre e manganês(III)porfirinas foi determinado através de medidas de absorbância da banda Soret nos espectros UV-Vis das mesmas em diferentes concentrações conhecidas.

III.3.6. Funcionalização da sílica gel contendo grupos trimetilamônio (SiN^+) com grupos propilimidazol (IPG)

A sílica gel (60-230 mesh) foi funcionalizada com propilimidazol de acordo com método descrito por Basolo *et al.* modificado[57].

Cerca de 0,50 g de imidazol foi colocado num balão de fundo redondo de 2 bocas com capacidade para 25 mL. Após a adição de 7 mL de tolueno previamente seco, a mistura foi agitada a uma temperatura controlada de 50° C, por 30 minutos e sob atmosfera de argônio. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,19 mL de 3-cloropropiltrimetóxisilano e a mistura permaneceu sob agitação magnética por mais 15 minutos a uma temperatura de 100° C. Esta primeira parte consistiu apenas na ligação do imidazol ao agente acoplante silano substituído.

Na sequência, colocou-se 10 g da sílica SiN^+ num balão de 2 bocas de 100 mL juntamente com 30 mL de tolueno seco e com o propiltrimetóxisilano substituído com imidazol (composto preparado conforme descrição acima). Esta mistura foi deixada em refluxo por cerca de 12 h. Em seguida, a sílica foi filtrada e seca sob vácuo a 100°C .

A análise elementar do suporte misto obtido indicou 23% de cobertura pelos grupos propilamônio (SiN^+) e 11% de cobertura pelos grupos propilimidazol (IPG) .

III.3.7. Ancoragem das Mn(III)P aos suportes IPG, SiN^+ e $\text{SiN}^+(\text{IPG})$

A ligação das Mn(III)porfirinas aos suportes sólidos foram realizadas por agitação magnética das soluções de Mn(III)porfirinas, $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ em DCM, e MnTSO_3PP em MeOH, com uma suspensão do respectivo suporte, por 15 minutos a temperatura ambiente. Adicionou-se a solução de Mn(III)porfirina necessária para se obter aproximadamente $7,5 \cdot 10^{-6}$ mol de catalisador / g de suporte. Os catalisadores resultantes foram lavados num extrator Soxhlet durante aproximadamente 8 horas, para retirar Mn(III)porfirina que estivesse fracamente ligada ao suporte. No caso da MnF_{15} , o solvente utilizado foi DCM e para a MnTSO_3PP utilizou-se o MeOH como solvente de extração. O material sólido foi então seco em estufa por 3 horas. A quantidade de Mn(III)porfirina não ligada foi determinada por espectroscopia UV-Vis.

III.3.8. Caracterização dos sólidos Mn(III)porfirinas-suportes por espectroscopia de absorção no UV-Vis

Para registro dos espectros foi utilizada uma cela de quartzo de colo longo (Hellma) de 2,0 mm de caminho óptico. Como branco, utilizou-se uma suspensão de suporte sem a Mn(III)porfirina em CCl_4 . O espectro foi registrado a partir de uma suspensão de Mn(III)porfirina-suporte no mesmo solvente.

III.3.9. Padronização do cromatógrafo a gás HP6890 Series para análise dos produtos de oxidação dos hidrocarbonetos

A análise foi feita pelo método do padrão interno e inicialmente injetou-se no cromatógrafo uma mistura contendo substrato, solvente e prováveis produtos para se determinar a melhor condição de análise. Em seguida, foi preparada uma bateria de soluções de diferentes concentrações para obtenção de uma curva de calibração, que foi feita com o auxílio do programa Data Analysis, do Software HP Chemstation. Abaixo são descritas as condições de análise utilizadas:

🔪 Determinação dos produtos da epoxidação do (Z)-cicloocteno

Condição de análise	Produtos	Tempo de retenção (min.)
Temperaturas:		
Injetor: 220° C Detector: 250° C	Bromobenzeno (padrão)	3,3
20° C/min 145° C 2,0 min	Ciclooctenóxido	4,4
130° C 2,5 min	PhI	4,8

🔪 Determinação dos produtos da oxidação do cicloexano

Condição de análise	Produtos	Tempo de retenção (min.)
Temperaturas:		
Injetor: 220° C Detector: 250° C	Cicloexanona	3,4
Coluna: 120° C por 8 minutos	Bromobenzeno (padrão)	3,9
	Cicloexanol	4,3
	PhI	6,4

III.3.10. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO

25 μmol (5,5 mg) de PhIO foram adicionados a uma mistura contendo 1,5 mmol de substrato (200 μL de (Z)-cicloocteno); 800 μL de DCE; 0,25 μmol do catalisador (Mn(III)porfirina ou Mn(III) porfirina-suporte) e 5 μL de padrão interno (bromobenzeno). A mistura foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente e a análise dos produtos foi feita por cromatografia gasosa.

III.3.11. Oxidação do cicloexano com PhIO

25 μmol (5,5 mg) de PhIO foram adicionados a uma mistura contendo 1,8 mmol de substrato (200 μL de cicloexano); 800 μL de DCE; 0,25 μmol do catalisador (Mn(III)porfirina ou Mn(III) porfirina-suporte) e 2 μL de padrão interno (bromobenzeno). A mistura foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente e a análise dos produtos foi feita por cromatografia gasosa.

III.3.12. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H_2O_2

25 μmol (5,5 mg) de uma solução de H_2O_2 30% em H_2O foram adicionados a uma mistura contendo 1,5 mmol de substrato (200 μL de (Z)-cicloocteno); 800 μL da mistura de solventes (DCE/ACN 1:1); 0,25 μmol do catalisador (Mn(III)porfirina ou Mn(III) porfirina-suporte), 4,6 μmol de co-catalisador (imidazol ou 5-cloro-1-metilimidazol) e 5 μL de padrão interno (bromobenzeno). A mistura foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente e a análise dos produtos foi feita por cromatografia gasosa.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Síntese das Mn(III)porfirinas, suportes e Mn(III)porfirinas suportadas

Para a obtenção dos catalisadores utilizados na primeira etapa, foram necessários vários passos, descritos no organograma da figura 13.

Figura 13: Esquema de obtenção dos catalisadores utilizados na primeira etapa do trabalho

IV.1.1. Síntese das porfirinas base-livre H₂F₁₅, e mistura *cis*- e *trans*-H₂F₁₀

Utilizou-se para a síntese a metodologia descrita por Lindsey [27], devido ao fato de envolver condições bastante brandas e ser eficiente para a síntese de porfirinas com substituintes eletronegativos. Os métodos clássicos de síntese descritos por Adler e Longo [25,26] ou Rothmund [21] exigem alta temperatura de reação e levam a baixos rendimentos de porfirina. O método de Lindsey consiste na reação do pirrol com benzaldeído em quantidades equimolares e realiza-se em várias etapas envolvendo condensação com a formação de tetrapirrometanos que posteriormente ciclizam-se formando o porfirinogênio, que será subsequente oxidado a porfirina.

Para a síntese da porfirina $H_2(TF_{15}PP)$ utilizou-se a proporção pirrol : pentafluorobenzaldeído : benzaldeído (4 : 2,5 : 1,5) respectivamente, em DCM, segundo adaptações realizadas por Daniela G. de Abreu [52], à temperatura ambiente. Utilizou-se BF_3 .eterato como catalisador. Não são requeridas altas temperaturas uma vez que o pirrol e o pentafluorobenzaldeído são moléculas bastante reativas.

A oxidação do porfirinogênio à porfirina pode ser feita utilizando-se *p*-cloranil ou DDQ. Utilizou-se o *p*-cloranil, pois este é um oxidante mais brando, tendo-se a reação completa em uma hora, além deste levá-la a rendimentos mais altos do que quando utiliza-se o DDQ. Além deste fato, observou-se, em nosso laboratório, uma grande dificuldade na separação da $H_2(F_{15}PP)$ das outras porfirinas obtidas quando o DDQ foi utilizado em sínteses-teste visando otimizar da síntese desta porfirina [52].

Retirou-se uma alíquota da mistura reacional antes da adição do *p*-cloranil e registrou-se seu espectro UV-Vis, representado na Figura 7. Ao final da reação, adicionou-se trietilamina para neutralizar o catalisador ácido.

Figura 14: Espectro UV-Vis da síntese antes da adição do *p*-cloranil

Figura 15: Espectro UV-Vis da mistura reacional ao final da síntese

A reação foi realizada em condições anaeróbicas e meio rigorosamente anidro, pois a presença de água no meio reacional pode favorecer a formação de subprodutos (espécies (4) e (5) representadas na Figura 5).

A pré-purificação em coluna de alumina teve como objetivo eliminar o excesso de *p*-cloranil e polipirrilmetanos formados durante o processo de condensação. Estes

compostos apresentam características diferentes das porfirinas e por isso são facilmente separados das mesmas, ficando retidos no topo da coluna.

✎ Caracterização das porfirinas base livre por RMN ^1H

Os espectros eletrônicos das H_2P pentafluorofenil-substituídas são semelhantes ao espectro da H_2TPP , apesar da presença dos grupos pentafluorofenil provocar o deslocamento da banda Soret para comprimentos de onda menores. Como pode ser observado pela Tabela I, o espectro da H_2F_{15} assemelha-se muito àquele da H_2F_{20} , concluindo-se então que as informações obtidas nos espectros de UV-Vis por si só não são suficientes para diferenciar uma porfirina da outra.

Tabela I. Bandas de absorção UV-Vis de H_2P e valores de ϵ calculados para banda Soret

	Soret (nm)	IV (nm)	III (nm)	II(nm)	I(nm)
	$\lambda_{\text{máx}}, (\epsilon, 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{máx}},$	$\lambda_{\text{máx}},$	$\lambda_{\text{máx}},$	$\lambda_{\text{máx}},$
$\text{H}_2(\text{TPP})^{\text{a}}$	419 (4,6)	515	548	592	647
(<i>cis</i> + <i>trans</i>) H_2F_{10}	412 (3,0)	508	----	584	----
$\text{H}_2\text{F}_{15}^{\text{c}}$	412 (3,0)	506	----	582	----
$\text{H}_2\text{TFPP} (\text{H}_2\text{F}_{20})^{\text{b}}$	410 (3,2)	506	----	584	----

^a Ref [28,58]; ^bRef [59]; ^c Ref [52]

Como foi observada uma certa dificuldade na separação destas duas porfirinas, e era necessária a informação da composição de cada fração, utilizou-se, então, a análise por RMN ^1H , conforme atribuições realizadas em [52] (Tabela II). O espectro de RMN ^1H das frações recolhidas na pré-purificação e purificação foi realizado utilizando-se CDCl_3 como solvente e TMS como referência interna e, através da análise dos sinais relativos aos prótons internos N-H das frações, foi possível determinar sua composição.

Tabela II: Dados de RMN ^1H e atribuições feitas a H_2P pentafluorofenil-substituídas [52]

Porfirina	H- β pirrólicos		H fenílicos		
			H- <i>orto</i>	H- <i>meta</i> e H- <i>para</i>	N-H
$\text{H}_2(\text{TPP})$	8,83 s (8)		8,15 a 8,27 m (8)	7,71 a 7,78 m (12)	-2,74 s (2)
$\text{H}_2(\text{MFPTPP})$	H_3, H_7	8,93 d (2)	8,18 a 8,21 m (6)	7,72 a 7,80 m (9)	-2,74 s (2)
	H_2, H_8	8,76 d (2)			
	$\text{H}_{12}, \text{H}_{13}, \text{H}_{17}, \text{H}_{18}$	8,84dd (4)			
<i>cis</i> - $\text{H}_2(\text{BFPBPP})$	$\text{H}_3, \text{H}_{12}$	8,94 d (2)	8,18 a 8,21 m (4)	7,69 a 7,62 m (6)	-2,75 s (2)
	H_7, H_8	8,86 s (2)			
	$\text{H}_{17}, \text{H}_{18}$	8,85 s (2)			
	$\text{H}_2, \text{H}_{13}$	8,77 d (2)			
<i>trans</i> - $\text{H}_2(\text{BFPBPP})$	$\text{H}_2, \text{H}_8, \text{H}_{12}, \text{H}_{18}$	8,81 d (4)	8,20 – 8,21 m (4)	7,71 – 7,90 m (6)	-2,82 s (2)
	$\text{H}_3, \text{H}_7, \text{H}_{13}, \text{H}_{17}$	8,97 d (4)			
$\text{H}_2(\text{MPTFPP})$	$\text{H}_7, \text{H}_{13}$	8,96 d (2)	8,19 a 8,21 m (2)	7,76 a 7,84 m (3)	-2,83 s (2)
	$\text{H}_8, \text{H}_{12}$	8,81 d (2)			
	$\text{H}_3, \text{H}_{17}, \text{H}_2, \text{H}_8$	8,89 d (4)			
$\text{H}_2(\text{TFPP})$	8,82 s (8)		-	-	-2,93 s (2)

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

IV.1.2. Sulfonação da mistura H_2F_{15} + H_2F_{20}

A similaridade das estruturas da H_2F_{15} e H_2F_{20} dificulta a separação das mesmas por cromatografia em coluna convencional. A introdução de um grupo sulfonato $-\text{SO}_3\text{H}$ na posição *para* do grupo fenil da H_2F_{15} , conferiu uma mudança em sua polaridade, o que possibilitou a separação.

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 [53]. 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 H_2P , como, por exemplo, a $\text{H}_2(\text{T2TFMPP})$ [60]. Assim, a sulfonação foi feita segundo metodologia descrita por Meunier [53].

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 H_2F_{15} , H_2F_{20} e $\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{H}$ foi isolada da solução aquosa através de extração com DCM. O solvente orgânico foi evaporado e as respectivas espécies foram separadas em coluna de sílica.

IV.1.3. Separação dos isômeros geométricos da H_2F_{10} por CLAE

A H_2F_{10} (mistura isomérica, *-cis* e *-trans*) foi separada da H_2F_{20} , H_2F_{15} e H_2F_5 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. Assim, constatou-se que a mistura era constituída de 75% da forma *cis* e 25% da forma *trans*. A cromatografia em coluna convencional não foi eficiente para separar os isômeros geométricos da H_2F_{10} . Os testes por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), a nível qualitativo, foram feitos com base na polaridade da H_2F_{10} [55]. A separação dos isômeros geométricos da $\text{H}_2(\text{TF}_{10}\text{PP})$ foi obtida, utilizando coluna de fase reversa, C18, e ACN como eluente (Figura 16).

Figura 16: Cromatograma obtido por CLAE preparativa (coluna C18, eluente: ACN)

Comparando-se a porcentagem de cada pico presente no cromatograma (Figura 16), com a composição da mistura, determinada por RMN ^1H , atribuiu-se o primeiro pico do cromatograma à *trans*- H_2F_{10} , e o segundo pico à *cis*- H_2F_{10} . Tal atribuição foi confirmada posteriormente, quando as frações correspondentes a cada pico foram analisadas por RMN ^1H (Figuras 17 e 18), conforme atribuições feitas em [52] e dados da Tabela II.

A CLAE mostrou-se eficiente em promover a separação dos isômeros *cis*- e *trans*- da H_2F_{10} . 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 limitações: a quantidade de massa analisada em cada injeção, (~15 mg da mistura), o alto custo de instrumentação e de operação (as fases móveis devem sempre possuir alto grau de pureza).

Figura 17: Espectro de RMN ^1H (400,13 MHz) *cis*- H_2F_{10} (detalhe: ampliação dos N-H)

Figura 18: Espectro de RMN ^1H (400,13 MHz) *trans*- H_2F_{10}
(detalhe: ampliação dos N-H)

🔪 Caracterização dos isômeros da H_2F_{10} por espectrometria de massas

A análise por espectrometria de massas dos isômeros foi realizada no modo de ionização eletrospray (EM-IES), uma poderosa técnica para medidas de pesos moleculares de compostos não-voláteis. A fórmula molecular dos isômeros *cis*- e *trans*- H_2F_{10} é $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{F}_{10}$, que corresponde a um peso molecular de 794,7. Os picos em $m/z=795,2$ para *cis*- H_2F_{10} e para *trans*- H_2F_{10} (Figuras 19 e 20) mostram a predominância do íon molecular e confirmam a estrutura esperada para estes compostos.

Figura 19: Espectro de EM-IES modo positivo do composto *trans*- H_2F_{10}

Figura 20: Espectro de EM-IES no modo positivo de *cis*-H₂F₁₀

IV.1.4. Inserção de Mn(III) nas porfirinas *cis*-H₂F₁₀, *trans*-H₂F₁₀ e H₂F₁₅SO₃

A inserção de Mn(III) foi realizada refluxo em acetonitrila (~81° C) utilizando-se MnCl₂·4H₂O como sal fornecedor do metal conforme metodologia de Kadish [54]. A escolha da acetonitrila como solvente deve-se ao fato dela solubilizar tanto a porfirina como o sal. Uma outra alternativa seria o uso da DMF como solvente [61]. Porém, a dimetilamina, produto da decomposição da DMF, pode ocasionar a substituição do flúor em *para*. Por exemplo, para H₂TFPP, 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 [62].

A reação não foi realizada em atmosfera inerte e a utilização de sal de Mn(II), quando se deseja obter um complexo de Mn(III), é atribuída a fatores eletrostáticos: quanto menor for a carga positiva do metal, menor é a sua atração pelo seu contra-íon, o que facilita a sua liberação para a reação com a porfirina base-livre. Deste modo, aumenta-se a velocidade de reação e diminui-se o tempo de aquecimento. A oxidação do Mn(II) a Mn(III) ocorre facilmente quando a mistura de reação é exposta ao ar.

A inserção do manganês foi detectada pela perda da fluorescência vermelha da porfirina base-livre sob luz ultra-violeta. Após a inserção do manganês na porfirina, a interação entre orbitais do metal e da porfirina leva a um decaimento não radiativo, eliminando a fluorescência característica da base-livre.

As metalações também foram monitoradas por espectroscopia na região do UV-Vis, que é o método mais conveniente para detecção de Mn(III)porfirinas, uma vez que possuem espectros bastante diferentes quando comparados a porfirinas base livre ou a outras porfirinas.

Figura 21: Espectro de absorção no UV-Vis comparando porfirina base-livre e porfirina metalada com Mn(III)

Os espectros apresentados na Figura 21 confirmam que a inserção de Mn(III) na *cis-cis*- H_2F_{10} , *trans*- H_2F_{10} e na $\text{H}_2\text{F}_{15}\text{SO}_3$ foram bem-sucedidas.

Ao final do processo de purificação das Mn(III)porfirinas (já descritos no item III.3.3), uma análise em cromatografia em camada delgada indicou a presença de apenas uma mancha não fluorescente (eluente: MeOH; fase estacionária: sílica gel), confirmando que somente foram obtidas, em cada inserção, as Mn(III)P puras.

🔪 Caracterização da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ por espectrometria de massas

Assim como no caso dos isômeros da H_2F_{10} , a análise por espectrometria de massas da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ foi realizada no modo de ionização eletrospray (EM-IES). A fórmula molecular deste composto é $\text{MnC}_{44}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{NaCl}$ e o pico observado em $m/z=1069,5$ para mostra a predominância do íon molecular e confirma a estrutura do composto obtido.

Figura 22: Espectro de EM-IES no modo positivo da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$

IV.1.5. Inserção de Mn(III) na H₂TSO₃PP

A metalação da na H₂TSO₃PP foi realizada segundo metodologia de inserção heterogênea de metal, descrita por Herrmann [56], reagindo-se o manganês em escamas e a porfirina base-livre sob refluxo em água. Não foi necessário o tratamento prévio da superfície do metal, pois é relatado que, nos casos do ferro e manganês, é possível que as espécies reativas sejam outras espécies formadas na superfície do metal, e não sua forma livre. Certamente seja aplicável ao caso do manganês, em cuja superfície imediatamente observa-se a formação de um óxido verde após a adição de água.

A estequiometria da reação do óxido heterogêneo é:

Para o metal em sua forma livre, existem duas possibilidades. A primeira é a de que, no caso do manganês, ocorra a oxidação da superfície pelo oxigênio dissolvido no solvente, levando a reação a ocorrer como mostrado em (1). A segunda possibilidade é mostrada abaixo:

Em ambas, na MnP formada pela reação heterogênea possui o metal no estado de oxidação geralmente estabilizado pela porfirina:

Os aspectos mais convenientes da metalação heterogênea de porfirinas podem ser descritos como: simplicidade de preparação das MeP, principalmente aquelas solúveis em água (como é o caso da TSO₃PP); não é necessária a precipitação do produto final, levando a baixos rendimentos; por fim, como a estequiometria de (1) e (2) mostra, o produto não é contaminado por contra-íons, excesso de metal ou ácido, já que a fase sólida é altamente insolúvel, sendo facilmente removida por filtração.

Figura 23: Espectro de absorção no UV-Vis comparando porfirina base-livre e porfirina metalada com Mn(III)

IV.1.6. Funcionalização da sílica modificada SiN^+ com o grupamento IPG para obtenção do suporte $SiN^+(IPG)$

A funcionalização da sílica SiN^+ , obtida em nosso laboratório [52], com os grupos IPG foi realizada com o objetivo de fornecer a base nitrogenada que age como ligante proximal durante o ciclo catalítico nas várias reações de oxigenação de hidrocarbonetos catalisadas por metaloporfirinas. A presença dos grupos SiN^+ já garantia a possibilidade de imobilização de porfirinas aniônicas ($MnF_{15}SO_3$ e $MnTSO_3PP$) à sua superfície. A sílica foi funcionalizada de acordo a modificação do método de Basolo já descrito [57] e em atmosfera de argônio, pois o 3-cloropropiltrimetóxisilano é sensível ao oxigênio.

A funcionalização da sílica com IPG foi testada com uma solução etanólica de cloreto de cobre II ($\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). A solução verde de Cu^{2+} , em contato com a amostra de sílica gel funcionalizada, tornou-se incolor, indicando que houve coordenação dos íons Cu^{2+} aos grupamentos imidazol da sílica funcionalizada, que, por sua vez, adquiriu coloração azul. Mesmo após sucessivas lavagens com etanol, a porção

da sílica contendo Cu^{2+} coordenado não perdeu esta coloração, indicando que não houve apenas uma adsorção superficial de Cu^{2+} à superfície da sílica, e sim uma coordenação [63].

A caracterização por análise elementar da sílica contendo somente grupos propiltrimetilamônio indicou 3,71% de C; 1,79% de H e 0,74% de N e o percentual de cobertura da sílica com grupos propiltrimetilamônio calculado foi de 25,4%. Para a sílica contendo grupos propiltrimetilamônio e propilimidazol, foram obtidos 6,83% de C; 1,92% de H e 1,41% de N, confirmando a funcionalização pelo grupo propilimidazol. O percentual calculado de cobertura total da sílica pelos grupos propiltrimetilamônio e propilimidazol foi de 48,1%, sendo que o percentual de cobertura referente aos grupos propilimidazol foi de **11,3%**.

Figura 24: Modificação da superfície da sílica contendo grupos propiltrimetilamônio (SiN^+) com grupos propilimidazol (**IPG**)

Estudos envolvendo a análise termogravimétrica (TGA) dos suportes foram realizados mas não forneceram dados conclusivos acerca da funcionalização da superfície do suporte obtido com dois grupos funcionais.

Estudos espectroscópicos na região do infravermelho foram feitos para confirmação da presença de grupamentos funcionais quimicamente imobilizados nas superfícies modificadas. Não foram obtidos dados conclusivos acerca da

funcionalização da sílica. A ausência de bandas que pudessem confirmar a presença dos grupos modificadores deve-se ao fato de que a sílica: i) apresenta grupos siloxanos que absorvem na região de 1100 cm^{-1} e grupos silanóis que absorvem intensamente na região de $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$; ii) tem alta afinidade por água, que tem forte absorção na região de 3000 cm^{-1} ; iii) provoca dispersão de luz ocasionada por partículas maiores, comprometendo a qualidade do espectro [64].

IV.1.7. Imobilização das Mn(III)porfirinas $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ e MnTSO_3PP nos suportes de sílica modificada IPG, SiN^+ e $\text{SiN}^+(\text{IPG})$

A presença de Mn(III)porfirina nos suportes foi confirmada por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Figura 25: Espectro de absorção no UV-Vis de $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3\text{Cl}$ e respectivos catalisadores sólidos. Todos em CCl_4 . Cella de quartzo de 2,0 mm de caminho óptico.

Figura 26: Espectro de absorção no UV-Vis de MnTSO₃PPCl ancorada em sílicas modificadas. Todos em CCl₄. Cella de quartzo de 2,0 mm de caminho óptico

Este estudo mostrou que não houve desmetalção, nem destruição do macrociclo porfirínico durante o procedimento de preparação dos catalisadores suportados, uma vez que todas as bandas Soret observadas para os materiais sólidos suportados são características de espectros de Mn(III)porfirina (Figuras 25 e 26) [30].

Tabela III: Porcentagem de Mn(III)porfirinas ancoradas aos diferentes suportes

Suporte	% de MnF ₁₅ SO ₃ ancorada	% de MnTSO ₃ PP ancorada
IPG	99	-
SiN ⁺	99	93
SiN ⁺ (IPG)	99	99

A obtenção da MnTSO₃PP sólida em IPG não foi possível devido à baixa cobertura de grupos IPG neste suporte (~3,4%). Além disso, as cargas negativas desta Mn(III)P dificultam sua adsorção na superfície da sílica modificada, também negativa

em sua maior parte. Tal fato não ocorre com as FeP e MnP catiônicas quando imobilizadas a este suporte [65].

IV.2. Atividade catalítica dos sistemas Mn(III)P

IV.2.1. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com PhIO

Vários compostos orgânicos têm sido utilizados como substratos nas oxidações realizadas por metaloporfirinas, tanto em meio homogêneo como em meio heterogêneo. Utilizando-se substratos e oxidantes de diferentes estruturas e naturezas, pode-se obter, a partir da análise dos produtos, informações sobre reatividade, seletividade e resistência dos catalisadores obtidos no trabalho.

A eficiência e a estabilidade dos catalisadores obtidos foram testadas inicialmente em reações de epoxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO. Este sistema geralmente é escolhido devido ao fato deste substrato ser bastante reativo, sendo facilmente oxidado, o que permite avaliar o potencial catalítico da metaloporfirina.

A Tabela IV contém os resultados dos testes de potencial catalítico dos complexos **MnF₂₀**, **MnF₁₅SO₃**, *cis*-**MnF₁₀** e *trans*-**MnF₁₀** em meio homogêneo.

Acredita-se que a epoxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO na presença de Mn(III)porfirinas ocorre do seguinte modo [34,66]:

Figura 27: Epoxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO

Tabela IV: Epoxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO catalisada por Mn(III)P em meio homogêneo

Reação	Mn(III) porfirina	(Z)-ciclooctenóxido (%) [*]
1	[Mn(TFPP)]Cl ^a	100
2	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]Cl	78
3	<i>cis</i> -[Mn(BFPBPP)]Cl	82
4	<i>trans</i> -[Mn(BFPBPP)]Cl	91

Rendimentos calculados após 24 h, T=25° C, agitação magnética, razão molar

Mn(III)P/PhIO/cicloocteno 1:100:6500. ^{*}baseado no PhIO de partida. Obs) Na

ausência de Mn(III)P, rendimento de ciclooctenóxido ~5%.; erro ~ 5%; ^a[49]

Como os rendimentos obtidos na Tabela IV são muito próximos aos já relatados [49], é provável que esta mesma sequência esteja ocorrendo nestes casos. O catalisador MnF₁₅SO₃ (reação **2**, Tabela IV) apresenta bons rendimentos, comparáveis aos obtidos pelo catalisador MnTFPP (reação **1**, Tabela IV), um sistema clássico, com a vantagem de que o catalisador da reação **2** (Tabela IV), por conter carga negativa periférica, pode ser facilmente suportado em matrizes sólidas via ligação iônica, tornando possível a utilização do mesmo como catalisador heterogêneo.

Na Tabela V constam os resultados dos testes de potencial catalítico das Mn(III)porfirinas aniônicas **MnF₁₅SO₃** e **MnTSO₃PP** em meio homogêneo e suportados em IPG, SiN⁺ e SiN⁺(IPG).

Tabela V: Epoxidação do (Z)-cicloocteno por PhIO catalisadas pelas Mn(III)porfirinas aniônicas em meio homogêneo e heterogêneo

Reação	Catalisador	Ciclooctenóxido (%)*
1	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]Cl	78
2	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-IPG	100
3	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-SiN	95
4	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-SiN(IPG)	100
5	[Mn(TSO ₃ PP)]Cl	84
6	[Mn(TSO ₃ PP)]-SiN	96
7	[Mn(TSO ₃ PP)]-SiN(IPG)	100

Rendimentos calculados após 24 h, T=25° C, agitação magnética, razão molar Mn(III)P/PhIO/cicloocteno 1:100:6500. *baseado no PhIO de partida; **constatado por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Obs: Na ausência de Mn(III)P, rendimento de ciclooctenóxido ~5%; erro 5%.

Os altos rendimentos observados na Tabela V também sugerem que o mecanismo apresentado na Figura 27 esteja sendo obedecido. Analisando os resultados obtidos com o catalisador **MnF₁₅SO₃** (reações **1** a **4**, Tabela V), bem como aqueles obtidos para o catalisador **MnTSO₃PP** (reações **5** a **7**, Tabela V), fica evidente o efeito positivo tanto do suporte, quando comparado ao sistema homogêneo, quanto da presença dos grupos IPG, alcançando 100% de rendimento para reações com Mn(III)porfirina imobilizadas em suportes contendo o ligante imidazol (reações **2**, **4** e **7**, Tabela V). É relatado que o ligante nitrogenado, coordenado à MnP desempenharia o papel de favorecer a formação da espécie intermediária ativa Mn(V)=O [42,67].

IV.2.2. Oxidação do cicloexano com PhIO

Após constatar a capacidade das Mn(III)porfirinas em catalisar a inserção de um átomo de oxigênio proveniente do PhIO no (Z)-cicloocteno, optou-se pelo estudo da oxidação do cicloexano. Esta escolha foi feita pelo fato do cicloexano ser um substrato bastante inerte e largamente estudado, permitindo a comparação com outros sistemas, além de propiciar uma avaliação da seletividade do catalisador, pois podem ser formados cicloexanona e cicloexanol como produtos de oxidação (Figura 28).

Figura 28: Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada por Mn(III)P

A Tabela VI mostra os resultados obtidos na oxidação do cicloexano nas mesmas condições utilizadas anteriormente nos estudos de epoxidação.

Tabela VI: Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada por Mn(III)P em meio homogêneo

Reação	Mn(III) porfirina	Cicloexanol (%)*	Cicloexanona (%)*	Total	Razão álcool/cetona
1	[Mn(TFPP)]Cl ^a	15	12	27	1,25
2	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]Cl	20	8	28	2,5
3	<i>Cis</i> -[Mn(BFPBPP)]Cl	8	6	14	1,3
4	<i>trans</i> -[Mn(BFPBPP)]Cl	7	5	12	1,4

Rendimentos calculados após 24 h, T=25° C, agitação magnética, razão molar Mn(III)P/PhIO/cicloexano 1:100:6500. *baseado no PhIO de partida. Obs) Na ausência de Mn(III)P não se observa formação de produtos; erro ~ 5%; ^a[49]

Os rendimentos obtidos com o catalisador $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ (reação 2, Tabela VI) são comparáveis àqueles obtidos com o catalisador MnTFPP (reação 1, Tabela VI). Paralelamente, a foi obtida, com a $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ (reação 2, Tabela VI), uma razão álcool / cetona maior que aquela obtida para a MnTFPP (reação 1, Tabela VI), indicando a formação de álcool favorecida no caso do complexo sulfonado. Observou-se, também, uma baixa atividade para os catalisadores utilizados nas reações 3 e 4 (Tabela VI). Tais resultados levaram à escolha da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ para prosseguimento dos estudos catalíticos.

IV.2.3. Epoxidação do (Z)-cicloocteno com H_2O_2

O iodosilbenzeno é uma fonte de oxigênio conveniente para oxidações em pequena escala, uma vez que leva a boas conversões de substrato e normalmente não reage com o substrato na ausência do catalisador. Entretanto. Seu baixo conteúdo de oxigênio (7,3% m/m) e sua natureza polimérica constituem desvantagens significativas [68]. Por estas razões o H_2O_2 constitui-se num oxidante bastante promissor, pois tem seu custo mais baixo, além de produzir apenas água como subproduto [46]. Por estas razões, foi objetivo deste trabalho associar o H_2O_2 às Mn(III)P suportadas obtidas, mais fáceis de manusear e recuperar, quando necessário. Neste sentido, nesta etapa do trabalho estudou-se o potencial catalítico das Mn(III)porfirinas na epoxidação do (Z)-cicloocteno. Este substrato, como descrito para o PhIO , foi utilizado devido à sua alta reatividade, permitindo avaliar a capacidade das Mn(III)porfirinas estudadas em utilizar o H_2O_2 como fonte de átomo de oxigênio.

O solvente utilizado nos estudos com H_2O_2 foi uma mistura DCE/ACN (1:1), pois o DCE constitui-se num bom solvente para o substrato, pouco polar, e a Mn(III)porfirina (no caso da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$) em meio homogêneo, enquanto a ACN é utilizada para solubilizar a solução aquosa de H_2O_2 . Na literatura, freqüentemente se

utiliza uma mistura DCM/ACN (1:1) [42], mas optou-se pela mistura DCE/ACN já que o DCE foi o solvente usado nas reações com PhIO. Os resultados obtidos com o oxidante H₂O₂ na presença e ausência de ligante imidazol adicionado são mostrados na Tabela VII.

Tabela VII: Epoxidação do (Z)-cicloocteno pelo H₂O₂ catalisadas pelas Mn(III)aniônicas em meios homogêneo e heterogêneo na presença e ausência de imidazol adicionado

Reação	Catalisador	Epóxido (%)	
		Sem Im	Com Im
1	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]Cl	6	51
2	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-IPG	18	40
3	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-SiN	32	51
4	[Mn(MSO ₃ PTFPP)]-SiN(IPG)	47	53
5	[Mn(TSO ₃ PP)]Cl	0	15
6	[Mn(TSO ₃ PP)]-SiN	-	-
7	[Mn(TSO ₃ PP)]-SiN(IPG)	0	13

Rendimentos calculados após 24 h, reações em DCE/ACN (1:1), T=25° C, agitação magnética, razão molar Mn(III)P/imidazol/H₂O₂/cicloocteno 1/5/100/6500, *baseado na H₂O₂ adicionada, **constatado por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Obs) Na ausência de Mn(III)P não há a formação de ciclooctenóxido; erro ~5%.

De maneira geral, os resultados obtidos são comparáveis aos da literatura, sendo até melhores em comparação a rendimentos relatados utilizando H₂O₂ [46,69], e mostram duas tendências:

1) Maiores rendimentos são obtidos para os sistemas catalíticos contendo grupos pentafluorofenil (reações **1** a **4**), o que leva a considerar o efeito positivo dos grupos

pentafluorofenis no sentido de tornar o centro metal-oxo mais eletrofilico, aumentando sua reatividade na oxidação de hidrocarbonetos [70].

2) Maiores rendimentos de epoxidação são obtidos quando se adiciona imidazol livre ao meio reacional. Como previamente relatado, as oxigenações de hidrocarbonetos por H_2O_2 catalisadas por Mn(III)porfirinas em meio homogêneo têm seus rendimentos significativamente melhorados pela adição de um co-catalisador ao meio de reação, devido ao seu duplo papel de: i) catalisador ácido-base e ii) como ligante axial do Mn central, favorecendo a formação da espécie ativa Mn(V)P=O através da clivagem heterolítica da ligação peroxídica (O-O) [42]. Os maiores rendimentos de ciloctenóxido quando imidazol é adicionado aos sistemas das reações 2 e 4 (Tabela VII) indicam que o imidazol ligado ao suporte é incapaz de exercer a dupla função do co-catalisador em reações de oxigenação por H_2O_2 . Nestes sistemas, onde o suporte já contém imidazol, o co-catalisador consegue agir apenas como ligante em posição *trans* ao ligante OOH coordenado ao Mn central, mas é incapaz de agir como um catalisador ácido-base, função necessária para a formação do intermediário Mn(III)-OOH [42].

Figura 29: Ciclo catalítico proposto por Mansuy *et al.* [42] para oxidação de hidrocarbonetos por H_2O_2 catalisada por Mn(III)porfirinas e imidazol

Tais tendências, citadas acima, já eram esperadas para o caso dos sistemas estudados neste trabalho como já relatado para o caso de testes catalíticos com Mn(III)porfirinas com substituintes eletronegativos nas posições *meso*aril [70] e sistemas Mn(III)porfirinas com ligante imidazol adicionado [42]. Porém, um efeito observado foi a melhora da atividade catalítica nos sistemas de Mn(III)porfirinas em meio heterogêneo neste trabalho. Estes resultados contrastam com relatados na literatura, onde catalisadores suportados apresentam como desvantagem a redução da atividade catalítica dos catalisadores [71]. Mansuy atribui este fato a um possível efeito do suporte no sentido de aumentar o tempo de vida do *cage*, espécie formada em reações de oxidação de alcanos [72].

No contexto da epoxidação do (Z)-ciclooteno, Ostovic e Bruice propuseram um mecanismo envolvendo a formação de um complexo de transferência de carga através de uma transferência eletrônica da olefina para as espécies metal-oxo de alta valência, não ocorrendo, portanto, a formação de radical [73]. Este mecanismo explica a detecção do único produto formado para este tipo de reação, o (Z)-ciclooctenóxido, sem traços de produtos provenientes de rearranjo de espécie radicalar. É possível que, neste caso, o complexo de transferência de carga atue no aumento do tempo de vida do intermediário Mn(V)=O, espécie responsável pela epoxidação do (Z)-ciclooteno.

Figura 30: Formação de complexo de transferência de carga entre a olefina e espécie metal-oxo de alta valência [72]

V. CONCLUSÕES

- 1) O catalisador $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ apresentou atividade catalítica comparável à $[\text{Mn}(\text{TFPP})]$, oferecendo, ainda, a possibilidade de ser imobilizado em matrizes sólidas e ser utilizado em reações em meio heterogêneo.
- 2) Os catalisadores utilizados em meio heterogêneo são de fácil preparação, sendo suficiente apenas a agitação de uma solução da Mn(III)porfirina com o suporte.
- 3) Quando utilizados com H_2O_2 , um oxidante de baixo custo e limpo, os sistemas da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ apresentaram rendimentos que, na presença de ligante imidazol adicionado ou no suporte, foram melhorados, sugerindo o papel duplo do co-catalisador.
- 4) Uma melhora na atividade catalítica foi observada para os sistemas heterogêneos da $\text{MnF}_{15}\text{SO}_3$ em relação ao sistema homogêneo, sugerindo um papel positivo do suporte.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2897.
- [2] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press: New York, (1988).
- [3] J. T. Groves, K. Shalyaev, J. Lee in *The Porphyrin Handbook*, (ed.) K. M. Kadish, K. V. Smith, R. Guillard, volume 4, Academic Press: San Diego, (2000).
- [4] B. Meunier (ed.) *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, London, (2000) p. 613.
- [5] D. Lewis, *Chem & Ind.*, (1997) 831.
- [6] P. R. Ortiz de Montellano (ed.) *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum Press: New York, (1995).
- [7] J. T. Groves, Y. Z. Han in *Cytochrome P450. Structure, Mechanism and Biochemistry* (ed.) P.R. O. Montellano, Plenum Press: New York, (1995) pp. 3-48.
- [8] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, B. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science*, 287 (2000) 1615.
- [9] a) M. Newcomb, R. Shen, S. Y. Choi, P. H. Toy, P. F. Hollenberg, A. D. N. Vaz, M. J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 2677; b) P. H. Toy, M. Newcomb, M. J. Coon, A. D. N. Vaz, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9718.
- [10] S. Y. Choi, P. E. Eaton, D. A. Kopp, S. J. Lippard, M. Newcomb, R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 12198.
- [11] W. Nam, M. H. Lim, S. K. Moon, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 10805.
- [12] J. P. Collman, A. S. Chien, T. A. Eberspacher, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11098.
- [13] D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.*, 59 (1987) 759.
- [14] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1032.

- [15] C. K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981) 778.
- [16] P. S. Traylor, D. Dolphin, T. G. Traylor, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 279.
- [17] T. G. Traylor, S. Tsuchia, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1338.
- [18] P. Hoffmann, G. Labat, A. Robert, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 1991.
- [19] A. M. A. Rocha Gonsalves, M. M. Pereira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 209.
- [20] A. M. A. Rocha Gonsalves, R. A. W. Johnstone, M. M. Pereira, J. Shaw, A. J. F. N. Sobral, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 1355.
- [21] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 625.
- [22] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2912.
- [23] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2912.
- [24] R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2278.
- [25] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3145.
- [26] A. D. Adler, F. R. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476.
- [27] a) J. S. Lindsey, L. C. Schreiman, H. C. Hsu, P.C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 827; b) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 828; c) S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, 56 (2000) 1025.
- [28] T.P. Wijesekera and D. Dolphin in “*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*”, (Ed.) R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), capítulo 7.

- [29] a) J. T. Groves, W. J. Kruper, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980), 6377; b) D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 737; c) Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, C. M. C. Prado, B.Z. Prellwitz, M. Moraes, O. R. Nascimento, H. C. Sacco, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 116 (1997) 365.
- [30] M. Gouterman, *J. Mol. Spectry*, 6 (1961) 138.
- [31] L. J. Boucher, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1972) 289.
- [32] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Physical Chemistry, Part A, Vol. III, Academic Press, New York, (1978).
- [33] M. J. Gunter, P. Turner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 66 (1991) 21.
- [34] J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8628.
- [35] R. D. Arasasingham, G. X. He, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7985.
- [36] A. W. Van der Made, R. J. M. Nolte, *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 333.
- [37] T. Birchall, J. A. Smegal, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 23 (1984) 1910.
- [38] a) J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, Y. J. A. Lee, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 888; b) C. L. Hill, F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7318.
- [39] J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6269.
- [40] N. Sin, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 2923.
- [41] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1298.
- [42] P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8462.
- [43] F. S. Vinhado, C. M. C. Prado-Manso, H. C. Sacco, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 174 (2001) 279.

- [44] Banfi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *Tetrahedron*, 50 (1994) 9025.
- [45] A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1035.
- [46] M. A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemis, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 113 (1996) 343.
- [47] D. R. Leonard, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1990) 1917.
- [48] a) D. Mansuy, P. Battioni, J.P. Battioni, *Eur. J. Biochem.*, 184 (1989) 267.
- b) M.N. Carrier, P. Battioni, D. Mansuy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 130 (1993) 405.
- c) M.S. Chorghade, D.R. Hill, E.C. Lee, R.J. Pariza, D.H. Dolphin, F. Hino, L.Y. Zhang, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 753.
- [49] H. C. Sacco, "Atividade Catalítica de Manganêsporfirinas em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos", tese de doutorado apresentada ao IQ-Araraquara UNESP, (1999).
- [50] Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th edition, (1989), Longman Scientific & Technical.
- [51] J. G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.*, 43 (1963) 62.
- [52] D.G. Abreu, "Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de ferroporfirinas pentafluorofenil e pentafluorofenil sulfonada". Dissertação de mestrado apresentada à FFCLRP-USP, Ribeirão Preto (2000).
- [53] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, *Inorg. Chim. Acta*, 272 (1991), 107.
- [54] K.M. Kadish, C. Araullo-Mc Adams, B.C. Han, M.M. Franzen. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1975) 8364.

- [55] R. Ciola, *Fundamentos de cromatografia a gás*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, (1985), cap.8; b) C. H. Collins, G. L. Braga e P. S. Bonato, *Introdução a métodos cromatográficos*, ed. UNICAMP, Campinas, (1990), cap. 8, p. 141.
- [56] O. Herrmann, S. H. Mehdi, A. Corsini, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1084.
- [57] O. Leal, D.L. Anderson, R.G. Bowman, F. Basolo, R.L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1975), 5125.
- [58] M.H. Lim, Y.J. Lee, Y.M. Goh, W. Nam, C.Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72 (1999) 707.
- [59] 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 IQ de Araraquara-UNESP, (1997).
- [60] Relatório nº 4 de Doutorado da Ana Paula J. Maestrin, “*Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da Ferroporfirina Halogenada*”, apresentado à FAPESP, (2000).
- [61] 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 Lett.*, 40 (1999) 1595.
- [62] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T.G. Traylor, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 2893.
- [63] Y. Gushikem, comunicação pessoal.
- [64] J. M.Vaz and L.R.M. Pitombo, *Química Nova*, 22 (1999) 345.
- [65] Y. Iamamoto, Y. M. Idemori, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 99 (1995) 187.

- [66] B. Meunier, A. Robert, G. Pratviel, J. Bernadou in *The Porphyrin Handbook* (ed.) K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Academic Press, (2000), volume 4, pp.119-187.
- [67] P. N. Balasubramanian, E. S. Schmidt, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7865.
- [68] P. R. Cooke, J. R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1994) 1913.
- [69] F. S. Vinhado, P. R. Martins, Y. Iamamoto, *Curr. Top. in Catal.*, 3 (2002), 199.
- [70] M. N. Carrier, C. Scheer, P. Gouvine, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 6645.
- [71] Z. Liu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3543.
- [72] L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, *N. J. Chem.*, 16 (1992) 71.
- [73] D. Ostovic, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 6511.