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

"Ferro(III)porfirinas sintéticas imobilizadas em matrizes de sílica como modelos químicos do citocromo P450"

Rebeca Benedini Curi

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

2005

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

"Ferro(III)porfirinas sintéticas imobilizadas em matrizes de sílica como modelos químicos do citocromo P450"

Rebeca Benedini Curi

Orientadora:

Profa. Dra. Yassuko Iamamoto

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

2005

“Todos temos dentro de nós mesmos uma Boa Nova !

A Boa Nova é que não sabemos realmente quão grandes podemos ser,

o muito que podemos amar,

o muito que podemos conseguir

e a magnitude de nosso potencial.

Não se pode melhorar uma Boa Nova como esta.”

(Anne Frank)

Dedico

À minha mãe Raquel,

Só tenho que agradecer muito a Deus por ter uma mãe tão maravilhosa

que me oferece sempre o melhor da vida

Amo você

Às minhas irmãs Reila e Riane,

Pelas brincadeiras, gargalhadas, passeios, conversas, companheirismo e amizade

e por existirem em minha vida

Amo vocês duas

Agradecimentos

À Profa. Dra. Yassuko, pela oportunidade de trabalho, correções e paciência sempre.

Ao Prof. Dr. Serra, pelo bom-humor e atenção.

Aos queridos amigos do laboratório de Bioinorgânica e Terras Raras: Maria Elisa (por ser esta amiga especial e zirq), Cinara (pelos inúmeros conselhos admiráveis), Luciana (pela tranqüilidade, datas e momentos importantes compartilhados), Fábio (por tudo que me ensinou e ajudou mesmo quando estava distante), Maria Sílvia (pelos experimentos feitos em conjunto), Simone (pelo apoio em todas as ocasiões), Paula (pela disposição em ajudar sempre), Christiane (pelos uploads), Patrícia, Carla, Emmanuel, Tatiana, Pitião, Anderson, Cláudio, Janaína, Aninha, Priscilla, Lívia, Fernanda e Miguel. A todos pelos sorrisos e risadas e por fazerem do ambiente de trabalho um lugar agradável.

Às que estavam perto e agora estão um pouquinho longe: Alba e Ana Masson.

Ao Anderson e Luciano do laboratório do Prof. Dr. Rosolen pelas análises de BET. Ao Djalma e Virgínia pelos espectros de IV e RMN.

Aos professores, funcionários e amigos do Depto de Química, em especial a Cynthia (pelo abstract), Lâmia, Elaine, Viviane, Mariza, Ana Maria, Karina, Gilberto, Glauciane, Jairo, Fabiano e Thatyane.

Aos almoços sempre animados sejam eles no Lago ou no Shopping.

Às queridas amigas Neimir (por todos estes anos), Glauce (pela atenção) e Lucelena (pela companhia e por fazer a minha vida ainda mais divertida).

À CAPES pela bolsa concedida.

ABREVIATURAS

$TFPPH_2$: 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina

$[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$: 5,10,15,20-tetrakis(4-N-metilpiridil)porfirinato ferro(III)

$[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$: 5,10,15,20-tetrakis(4-trimetilamôniotetrafluorofenil)porfirinato ferro(III)

$[Fe(TFPP)]^{+}$: 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato ferro(III)

P450: citocromo P450

ACN: acetonitrila

ACT: acetona

BZ: benzeno

CCl_4: tetracloreto de carbono

DCE: dicloroetano

DCM: diclorometano

EtOH: etanol

MeOH: metanol

APTES: aminopropiltrietoxisilano

4-phIm: 4-fenil-imidazol

Im: imidazol

py: piridina

MP: metaloporfirina

FeP: ferroporfirina

TEOS: tetraetil ortosilicato

–SH: (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano

SiO_2: sílica convencional

SiSH: sílica modificada com grupos mercaptopropil

MP**S**: metaloporfirinossílica

FeP**S**: ferroporfirinossílica

FeP–SiSH: ferroporfirina ancorada em sílica modificada

H_2O_2: peróxido de hidrogênio

PhI: iodo benzeno

PhIO: iodosil benzeno

BET: medida de área superficial utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller)

ASE: área superficial específica determinada pelo método de BET

V_{poros}: volume dos poros determinado pelo método BJH

$S_{externa}$: área superficial externa de materiais microporosos, determinada pelo método t

$S_{microporo}$: área de microporos determinada pelo método t

UV-Vis: espectroscopia no ultravioleta-visível

RESUMO

Este trabalho utilizou os complexos $[Fe(TFPP)]^{+}$, $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ e $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ imobilizados em sílica como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos como modelos biomiméticos, visando compreender a relação entre os resultados catalíticos e as propriedades do sítio de reação.

Primeiramente, a $[FeTFPP]^{+}$ foi utilizada em ligação covalente com o silano APTES, através do processo sol-gel, utilizando diferentes *templates* para preparação de um material híbrido orgânico-inorgânico, chamado de ferroporfirinossílica (FeP**S**). Foi realizada a otimização da síntese deste material, que consistiu em um estudo para compreender o que realmente ocorre durante o processo sol-gel. Este material foi utilizado como catalisador na hidroxilação de cicloexano e epoxidação de cicloocteno, utilizando PhIO como oxidante. Todos os materiais apresentaram-se eficientes e com grande resistência a vários ciclos consecutivos de epoxidação. Porém, apenas as FeP**S** recém-preparadas apresentaram bons rendimentos de hidroxilação, mostrando que o envelhecimento do material pode tornar o sistema mais rígido e afetar a hidroxilação catalítica.

Na tentativa de obter materiais catalíticos que possuam Fe(III)porfirinas coordenadas a grupamentos com enxofre terminal, realizou-se a obtenção de catalisadores com a FeP ancorada através de coordenação a um grupo mercaptopropil da sílica funcionalizada para obtenção de catalisadores modelo do citocromo P450 quanto ao sítio de coordenação. Assim, as $[FeTFPP]^{+}$, $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ e $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ foram suportadas na superfície da sílica convencional (SiO_2) e da funcionalizada (SiSH). FePs catiônicas ancoraram melhor à sílica, devido à interação eletrostática e apresentaram boa seletividade (formação de cicloexanol, com o oxidante PhIO) e bons rendimentos catalíticos (formação de ciclooctenóxido, com ambos oxidantes: PhIO e H_2O_2). Observou-se melhores rendimentos catalíticos no material suportado na ausência de coordenação SiS–FeP, no caso da

$[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$, e quando se observou evidências de coordenação do ligante –SH, no caso da $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$, ocorreu um decréscimo na atividade catalítica.

Os catalisadores: 4-phIm–FeP**S** mono, obtido através do processo sol-gel; $Fe(TF_4TMAPP)$–SiSH e $Fe(T4N\text{-}MePyP)$–SiO_2, obtidos através de ancoragem em superfície de sílica; apresentaram altos rendimentos de epoxidação, sendo ainda resistentes a vários ciclos catalíticos. Para a hidroxilação, os rendimentos não foram muito satisfatórios para o sistema $Fe(T4N\text{-}MePyP)$–SiO_2, porém este catalisador é de fácil obtenção e baixo custo quando comparado com os outros.

ABSTRACT

In this work, the complexes $[Fe(TFPP)]^{+}$, $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ and $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ were immobilized on silica and further used as biomimetic catalysts for the oxidation of hydrocarbons, in order to establish a relationship between the catalytic results and the properties of the reaction sites.

Firstly, $[FeTFPP]^{+}$ was covalently bound to APTES silane by the sol-gel process, using different templates for the preparation of hydrid organic-inorganic material, called ironporphyrinosilicas (FeP**S**). The optimization of this synthesis was achieved, which consisted of a study to find out what really occurs during the sol-gel process. This material was used as catalyst in the hydroxylation of cyclohexane and in the epoxidation of cyclooctene, using PhIO as oxidant. All materials were efficient and presented high resistance to several consecutive cycles of epoxidation. However, only the freshly-prepared FeP**S** led to good hydroxylation yields, showing that the material aging can make the system more rigid and thus affect the catalytic hydroxylation.

In order to obtain catalytic materials containing the Fe(III)porphyrin coordinated to terminal sulphur groups, we proceeded to the obtention of solid catalysts containing the anchored FeP coordinated to mercaptopropyl groups of functionalized silica, leading to the obtention of model catalysts for cytochrome P450, as far as the coordination site is concerned. In this way, $[FeTFPP]^{+}$, $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ and $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ were supported on the surface of either commercial (SiO_2) or functionalized (SiSH) silica. Cationic FePs anchored better on silica due to electrostatic interaction, and the resulting catalysts led to good selectivity (cyclohexanol formation with PhIO as oxidant) and good catalytic yields (cyclooctenoxide formation, with both oxidants: PhIO and H_2O_2). Best catalytic results were observed with the supported material in the absence of SiS–FeP coordination, as in the case of $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$.When there was evidence of FeP coordination to the SH ligand, as in the case of $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$, a lower catalytic ativity was observed.

The catalysts 4-phIm–FeP**S** mono, obtained by the sol-gel process; Fe(TF_4TMAPP)–SiSH and Fe(T4N-MePyP)–SiO_2, obtained by anchoring the FeP on the silica surface; led to high epoxidation yields, in addition to resistance after various cycles. As for hydroxylation, the yields were not satisfactory for the Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 system, despite the easy obtention and low cost of this catalyst when compared with others.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO **1**

I.1. Citocromo P450 1

I.1.1. Mecanismo de ação do citocromo P450 2

I.2. Sistemas Modelos Sintéticos (Metaloporfirinas) 4

I.3. Imobilização de Metaloporfirinas 5

I.3.1. Ancoragem em Sílica Gel 6

I.3.2. O Processo Sol-Gel 6

I.3.3. Química de Interfases 8

II. OBJETIVOS **9**

III. PARTE EXPERIMENTAL **12**

III.1. Reagentes e solventes utilizados 12

III.2. Materiais e equipamentos 14

III.3. Metodologias 15

III.3.1. Síntese da 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirina ($TFPPH_2$) 15

III.3.2. Obtenção da 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirinato ferro(III) (FeTFPP)Cl 16

III.3.3. Conversão do monômero (FeTFPP)Cl no dímero $(FeTFPP)_2O$ 17

III.3.4. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FeP**S**) pelo processo sol-gel (I) 17

III.3.5. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FeP**S**) pelo processo sol-gel (II) 18

III.3.6. Titulação da (FeTFPP)Cl em ACN com (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano 19

III.3.7. Obtenção da sílica modificada com grupos mercaptopropil (SiSH) 19

III.3.8. Inserção de ferro na $(T4N\text{-}MePyP)H_2$ para obtenção da $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ 19

III.3.9. Ligação de FePs ao suporte SiSH, obtendo FeP–SiSH 20

III.3.10. Caracterização das FeP**S** e FeP–suportadas por espectroscopia UV-Vis 20

III.3.11. Padronização do cromatógrafo gasoso 20

III.3.12. Atividade catalítica das FePs, FeP**S** e FeP–suportadas 22

III.3.13. Verificação da estabilidade das FeP**S** e FeP–suportadas através de reações de reciclagem 22

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 23

Parte 1: Obtenção de FePS através do processo sol-gel utilizando [FeTFPP]$^+$ 23

IV.1.1. Síntese da $TFPPH_2$ 23

IV.1.2. Caracterização da $TFPPH_2$ por RMN ^{1}H e RMN ^{19}F 23

IV.1.3. Obtenção da (FeTFPP)Cl 24

IV.1.4. Caracterização da (FeTFPP)Cl por espectroscopia UV-Vis 25

IV.1.5. Caracterização da forma monomérica (FeTFPP)Cl e da forma dimérica $(FeTFPP)_2O$ por UV-Vis em DCE e DMF 25

IV.1.6. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FeP**S**) pelo processo sol-gel 27

IV.1.7. Acompanhamento UV-Vis do processo sol-gel 29

IV.1.8. Caracterização das FeP**S** por espectroscopia UV-Vis 31

IV.1.9. Caracterização das FeP**S** por BET 33

IV.1.10. Atividade catalítica da [FeTFPP]$^+$ 35

IV.1.11. Atividade catalítica das FeP**S** 36

IV.1.12. Verificação da estabilidade das FeP**S** através de reações de reciclagem 39

Parte 2: FePs imobilizadas em superfície de sílica convencional e funcionalizada com grupos mercaptopropil 40

IV.2.1. Titulação da (FeTFPP)Cl em ACN com (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano 40

IV.2.2. Inserção de ferro na (T4N-MePyP)H_2 para obtenção da [Fe(T4N-MePyP)]$^{5+}$ 41

IV.2.3. Ligação de FePs ao suporte SiSH, obtendo FeP–SiSH 42

IV.2.4. Atividade catalítica das FeP–suportadas 44

IV.2.5. Verificação da estabilidade de FeP–suportadas através de reações de reciclagem 46

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS 47

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 49

I. INTRODUÇÃO

I.1. Citocromo P450

O citocromo P450 é membro de uma "super família" de enzimas que podem ser encontradas em grande diversidade na Natureza. São de fundamental importância para os seres humanos devido à presença no fígado, onde desempenham papel importante na transformação de toxinas endógenas e exógenas em substâncias solúveis e seguras, sendo estas eliminadas pela urina ou intestinos. Esta heme-enzima tem sido, portanto muito estudada.

O citocromo P450 pertence ao grupo de enzimas conhecidas como monooxigenases, devido à sua habilidade em catalisar a transferência de um átomo de oxigênio do oxigênio molecular para vários substratos orgânicos [1], sendo o outro átomo de oxigênio reduzido a H_2O por equivalentes redutores fornecidos por NADPH ou NADH (Esquema 1). *In vitro*, o citocromo P450 também catalisa a transferência de um átomo de oxigênio, proveniente de simples doadores como iodosilbenzeno e peróxido de hidrogênio [2].

In vivo $RH + O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow ROH + H_2O$

In vitro $RH + AO \rightarrow ROH + A$

Esquema 1

O sítio ativo do citocromo P450 é constituído pela Fe(III)protoporfirina IX (Figura 1) inserida numa cavidade hidrofóbica da matriz protéica, sendo que a Fe(III)porfirina está ligada à cadeia polipeptídica por um ligante proximal tiolato do aminoácido cisteína, ligado ao quinto sítio de coordenação do ferro(III), deixando a sexta coordenação livre para a entrada do oxigênio. Este ligante tiolato é o responsável pelo deslocamento no vermelho da banda de absorção heme (Soret) de 420 nm a 450 nm sobre a complexação do CO à redução da enzima,

que deu origem ao nome citocromo P450 [3]. Acredita-se que o ligante confere uma natureza radicalar ao oxidante ativo e aumenta a eletrofilicidade na espécie catalítica ativa. Este efeito é de grande importância ao mecanismo de ação do citocromo P450. Porém, apesar do intenso esforço, o mecanismo preciso de sua atuação ainda não foi completamente elucidado [4, 5]. Com isso, desenvolvem-se análogos orgânicos simples, para serem utilizados como modelos no entendimento do mecanismo de ação da enzima e como sistema catalítico funcional [6].

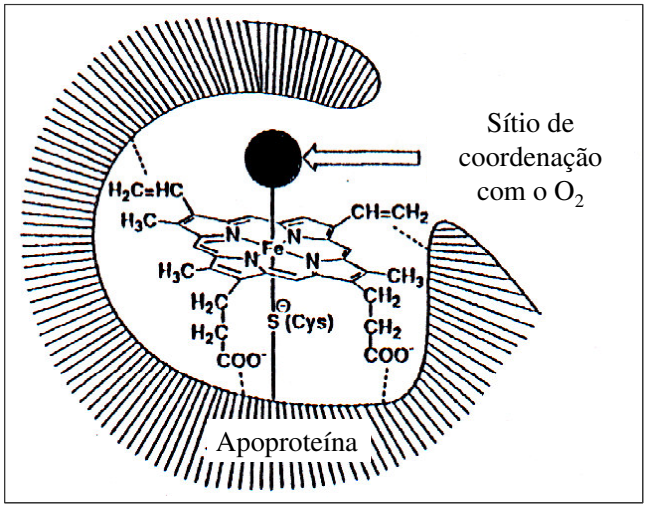


Figura 1: Fe(III)protoporfirina IX [7]

I.1.1. Mecanismo de ação do citocromo P450

A enzima natural quando isolada encontra-se como Fe^{III}porfirina spin-baixo, uma vez que o ligante tiolato é fortemente ligado tendo como sexto ligante a água.

O ciclo catalítico começa com a retirada de água do sítio de ligação pelo substrato [8]. Esta ligação do substrato (Figura 2B) muda o estado de spin passando para spin-alto e o potencial redox do centro de ferro induzindo uma mudança conformacional que permite uma interação mais efetiva da enzima com o elétron doador. O par de elétrons do NADPH é passado um a um ao P450. O O_2 é então ligado para produzir o dioxigênio radicalar, o elétron é transferido do centro ferro ao oxigênio, dando o complexo Fe^{III}-peroxo (Figura 2D). Esta espécie aceita o segundo elétron (Figura 2E) e rapidamente é protonada à forma nucleofílica Fe^{III}-hidroperoxo (Figura 2F). A seguir ocorre a clivagem heterolítica com a entrada de um próton e liberação de uma molécula de água, resultando no intermediário ativo (Figura 2G)

contendo um átomo de oxigênio eletrofílico responsável, na maioria dos casos, pela transferência do oxigênio a substratos orgânicos. A espécie G corresponde ao composto I da HRP (*horseradish peroxidase*).

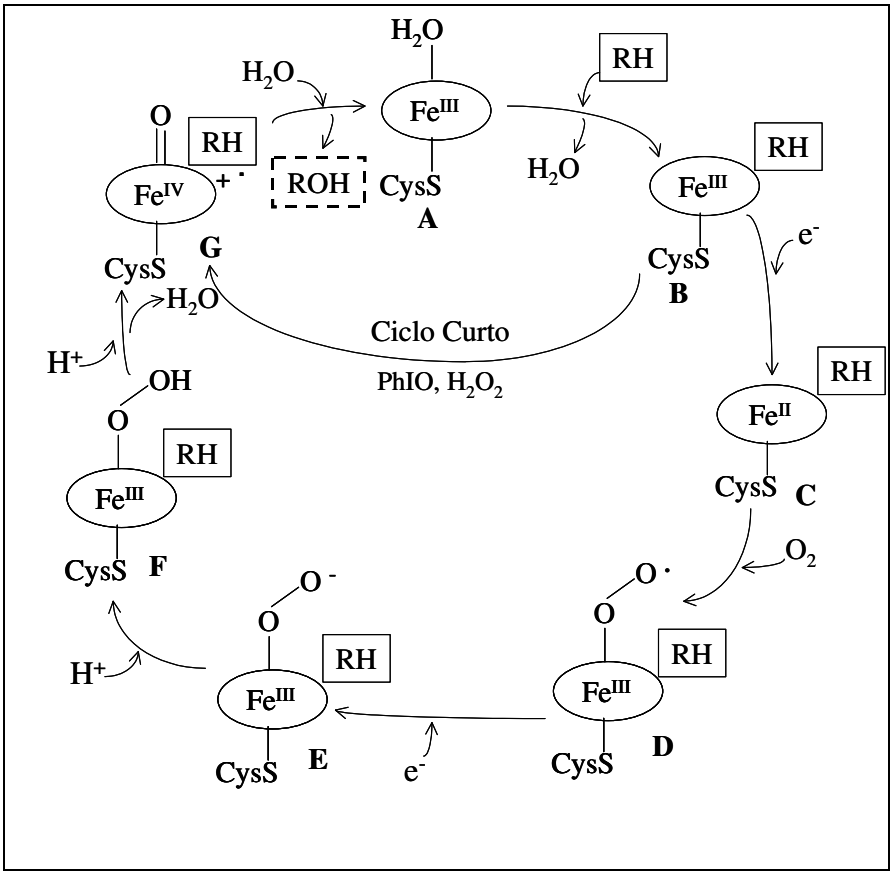


Figura 2: Ciclo catalítico do citocromo P450 [6]

O intermediário ativo é muitas vezes formalmente representado pela espécie $Fe^{V}(O)P$, mas é melhor descrita como espécie ferril $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ (Figura 2G) [4].

Combinar o O_2 e equivalentes redutores na enzima é complexo e a regeneração *in vitro* é dificultada porque o agente redutor pode competir com o substrato pelo oxidante ativo. O uso de doadores simples de oxigênio, como o iodosilbenzeno e peróxido de hidrogênio [9], com o citocromo P450 substitui o O_2 e o NADH como equivalentes redutores para hidroxilar esteróides, levando a desenvolver modelos sintéticos do P450 através do chamado "ciclo curto" (Figura 2).

I.2. Sistemas Modelos Sintéticos (Metaloporfirinas)

A razão para os estudos de sistemas modelos do citocromo P450 atrair a atenção de pesquisadores se deve ao fato de não serem conhecidas em Química Orgânica reações de hidroxilações seletivas de hidrocarbonetos nas condições promovidas pelo P450.

Neste sentido, um campo de pesquisa extenso que consiste no desenvolvimento de metaloporfirinas sintéticas tem ajudado no entendimento do mecanismo de atuação da enzima. Além disso, o desenvolvimento de metaloporfirinas sintéticas visa obter sistemas químicos capazes de reproduzirem a atividade da enzima, sendo modelos que podem ser facilmente controlados, como alteração do ligante proximal, estado eletrônico da porfirina, natureza do ambiente (hidrofóbico, hidrofílico, polar, apolar).

O primeiro sistema catalítico constituído por metaloporfirinas sintéticas e doador simples de oxigênio como modelo do citocromo P450 foi descrito por Groves *et al.* em 1979, usando o sistema (FeTPP)Cl (catalisador de 1ª geração) / PhIO em oxidações do cicloexano obtendo seletividade em relação ao cicloexanol, como no P450 [10].

Várias modificações têm sido feitas para melhorar a atividade e a estabilidade destes catalisadores sintéticos, como a introdução de substituintes eletronegativos nas posições meso (catalisadores de 2ª geração) [11, 12] e β-pirrólicas (catalisadores de 3ª geração) [13] do anel porfirínico, bem como o uso de ligantes axiais como imidazol ou piridina.

A catálise homogênea com metaloporfirinas de 2ª geração promove reações de oxigenação com altos rendimentos [14] e boa seletividade, porém existe a dificuldade em separar o catalisador da mistura reacional.

Estudos recentes mostram que FePs deficientes em elétrons clivam a ligação O–O do intermediário Fe–OOH heteroliticamente levando ao $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ (composto I), rendendo assim altos rendimentos catalíticos. FePs ricas em elétrons o fazem homoliticamente, originando o intermediário $Fe^{IV}(OH)P$ (composto II), com baixos rendimentos catalíticos [15].

I.3. Imobilização de Metaloporfirinas

A catálise homogênea promove reações de oxigenação com altos rendimentos [16]. Porém, um dos maiores contribuintes de efluentes nos processos químicos é a separação do catalisador da mistura reacional. Assim, além das modificações nos substituintes das metaloporfirinas, uma outra estratégia tem sido a imobilização das metaloporfirinas sintéticas em matrizes sólidas, como: ancoragem em sílica gel modificada [17, 18], ligação covalente em rede de sílica, ocorrendo geralmente através das posições -para ou -meta dos grupos fenis presentes nas porfirinas [19], encapsulamento na matriz de sílica [20, 21], polímeros [22] e zeólitas [23].

A presença da matriz sólida pode dificultar o ataque do substrato ao sítio ativo do catalisador, diminuindo a difusão do produto ao meio reacional [17]. Contudo, podem ter influência na reatividade durante o processo de oxidação catalítica devido, principalmente, ao microambiente fornecido por estas matrizes ao centro metálico catalítico, mimetizando a matriz protéica, e, além disso, permitem a recuperação do catalisador para posterior reutilização.

O catalisador suportado deve apresentar estabilidade térmica e química e ter o sítio ativo facilmente acessível. Assim, o material mais efetivo é a sílica gel, com alta estabilidade térmica e química, alta área superficial (> 600 m^2/g) e tamanho de poros de micro a mesoporoso

(0,5 a 50 nm, que permite a difusão dos reagentes ao centro ativo). A superfície da sílica constitui-se de dois tipos de grupos funcionais: siloxano (Si–O–Si) e silanol (Si–OH), os quais podem sofrer reações.

I.3.1. Ancoragem em Sílica Gel

Em trabalhos já realizados pelo grupo, obteve-se a sílica gel modificada com grupamento propil imidazol (IPG). A imobilização é feita através do grupo imidazol que se coordena ao centro metálico da MP. Observou-se que mesmo estes materiais sendo eficientes catalisadores, a ligação coordenativa é reversível [24]. Isto requer controle cuidadoso do solvente para minimizar o lixiviamento do catalisador ou perda do suporte [25]. Assim, foram desenvolvidos métodos mais robustos de ancoragem, como por ligação covalente [22] e iônica [26].

Esta sílica IPG pode ser mais uma vez funcionalizada dando origem a sílicas bis-funcionalizadas, como: sulfonato fenil ($SiSO_3^-$) e propil trimetilamônio (SiN^+). Estas podem ser ligadas por interações eletrostáticas da MP catiônica ou aniônica à sílica gel funcionalizada com o correspondente contra-íon. A imobilização de MPs por ligação iônica se mostrou mais efetiva, não apresentando lixiviação durante a catálise [27]. MPs carregadas também podem ser ligadas diretamente à sílica gel não modificada [27].

I.3.2. O Processo Sol-Gel

Um colóide é uma suspensão onde a fase dispersa é tão pequena (~ 1 - 1000 nm) que a força gravitacional é neglicenciável e as interações dominantes são de Van der Waals, exibindo movimento Browniano.

Sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. *Aerosol* é uma suspensão coloidal de partículas em um gás (a suspensão é *fog* se as partículas são líquidas e *smoke* se são sólidas). *Emulsão* é uma suspensão de gotas de líquido em outro líquido. Todos estes tipos de colóides podem ser usados para gerar polímeros ou partículas para produção de materiais cerâmicos.

No processo sol-gel, os precursores para preparação do colóide consistem de um metal ou metalóide rodeado por vários ligantes, os mais usados são os alcóxidos, que é um ligante formado pela remoção de um próton do grupo hidroxila de um álcool, como por exemplo, o

metóxi ($^{\bullet}OCH_3$) e o etóxi ($^{\bullet}OCH_2CH_3$). Assim, o precursor mais utilizado no processo sol-gel é o $Si(OCH_2CH_3)_4$ (TEOS), o qual sofre reação de hidrólise, seguido de reações de condensação e policondensação [28]. A cinética da gelatinização de alcóxidos $Si(OR)_4$ pode ser lenta, precisando geralmente de um catalisador, com fortes cargas negativas (ex. OH^-, como também bases fortes de Lewis, como íons F^-) ou com ácidos (ex. H^+) que carregam uma forte carga positiva e são capazes de atacar átomos de oxigênio do grupo alcóxido OR ligado ao metal [29].

O aspecto mais importante para a síntese de polímeros híbridos é o fato das ligações Si–C serem estáveis hidroliticamente, portanto capazes da interação dos substituintes orgânicos na estrutura inorgânica [30].

As reações de hidrólise e condensação se iniciam dando origem ao *sol*. A seqüência deste processo (chamado de gelatinização), onde a molécula atinge dimensões macroscópicas através da solução, origina o *gel*, que pode ser definido como um sistema formado de uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida nos seus poros. A transformação *sol* para *gel* é definida como transição sol-gel, um evento espetacular onde a solução de repente perde sua fluidez e ganha aparência de sólido elástico, pelo estabelecimento de ligações entre as partículas [28].

Esse processo leva à formação de um sólido em rede tridimensional [31], resultado do processo de polimerização que envolve a estabilidade de pontes Si–OH–Si ou Si–O–Si entre os átomos de silício da molécula precursora [29].

O *gel* é constituído de um esqueleto sólido fechado em uma fase líquida. Após a gelatinização, partículas continuam a ligar-se podendo causar uma mudança na estrutura e propriedades, este processo é chamado de envelhecimento. Durante o envelhecimento, pode ocorrer o encolhimento espontâneo do material com o tempo, como formação ou atração entre partículas induzindo a contração e expulsão do líquido dos poros, tendo uma reorganização estrutural do material.

A secagem do gel por evaporação do solvente em condições normais dá origem ao *xerogel*, que apresenta um oitavo do volume inicial do *gel*. O *xerogel* é um sólido de enorme interesse devido à sua porosidade e grande área superficial podendo, por exemplo, ser utilizado como catalisadores [32].

Battioni *et al.* [33] foram os pioneiros na preparação desta nova classe de material - metaloporfirinossílicas (MP**S**). São materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, nos quais as MPs estão ligadas covalentemente através de grupos espaçadores. Bases nitrogenadas são utilizadas como *templates* coordenadas ao metal da MP no processo de obtenção do material. O nosso grupo tem sintetizado e caracterizado MP**S** nos últimos anos com o interesse de obter catalisadores para a oxidação biomimética de hidrocarbonetos.

I.3.3. Química de Interfases

Recentemente Lindner *et al.* [34] introduziu o conceito de química de interfases para sistemas homogêneos heterogeneizados. Este termo foi importado da cromatografia. Uma interfase é definida como uma região em que o componente da fase móvel interage, em nível molecular com a fase estacionária. A fase estacionária é composta de uma matriz inerte, um espaçador flexível e um centro metálico ativo (Figura 3). Desta forma, pode simular condições de reações homogêneas (alta atividade, seletividade e reprodutibilidade) e ao mesmo tempo apresentar as vantagens da catálise heterogênea (fácil separação, recuperação e posterior reutilização do catalisador) [35].

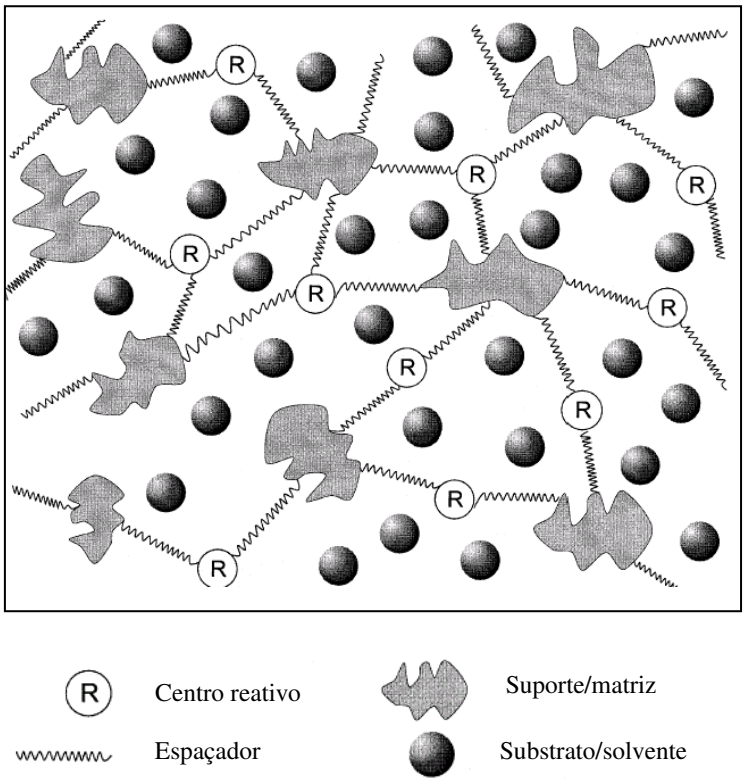


Figura 3: Representação de uma interfase [34]

Estas características estão presentes nas MP**S**, onde a sílica consiste na matriz inerte, o grupamento propil o espaçador flexível e a MP como o centro metálico ativo. O mesmo ocorre quando a MP é imobilizada na superfície da sílica, por exemplo, com grupos mercaptopropil. A sílica funcionalizada contém grupos mercaptopropil como espaçador, no qual a MP é ancorada por coordenação ao metal ou por atração eletrostática.

II. OBJETIVOS

As FePs estudadas neste trabalho são de segunda geração (Figura 4). A $[Fe(TFPP)]^{+}$ (Figura 4a) apresenta os substituintes eletronegativos nas posições meso-aril, tornando o centro metálico deficiente em elétrons. A $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ (Figura 4b) apresenta substituintes carregados positivamente e a $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ (Figura 4c) une as

características das duas anteriores, possuindo os átomos eletronegativos de flúor e os substituintes carregados eletropositivamente.

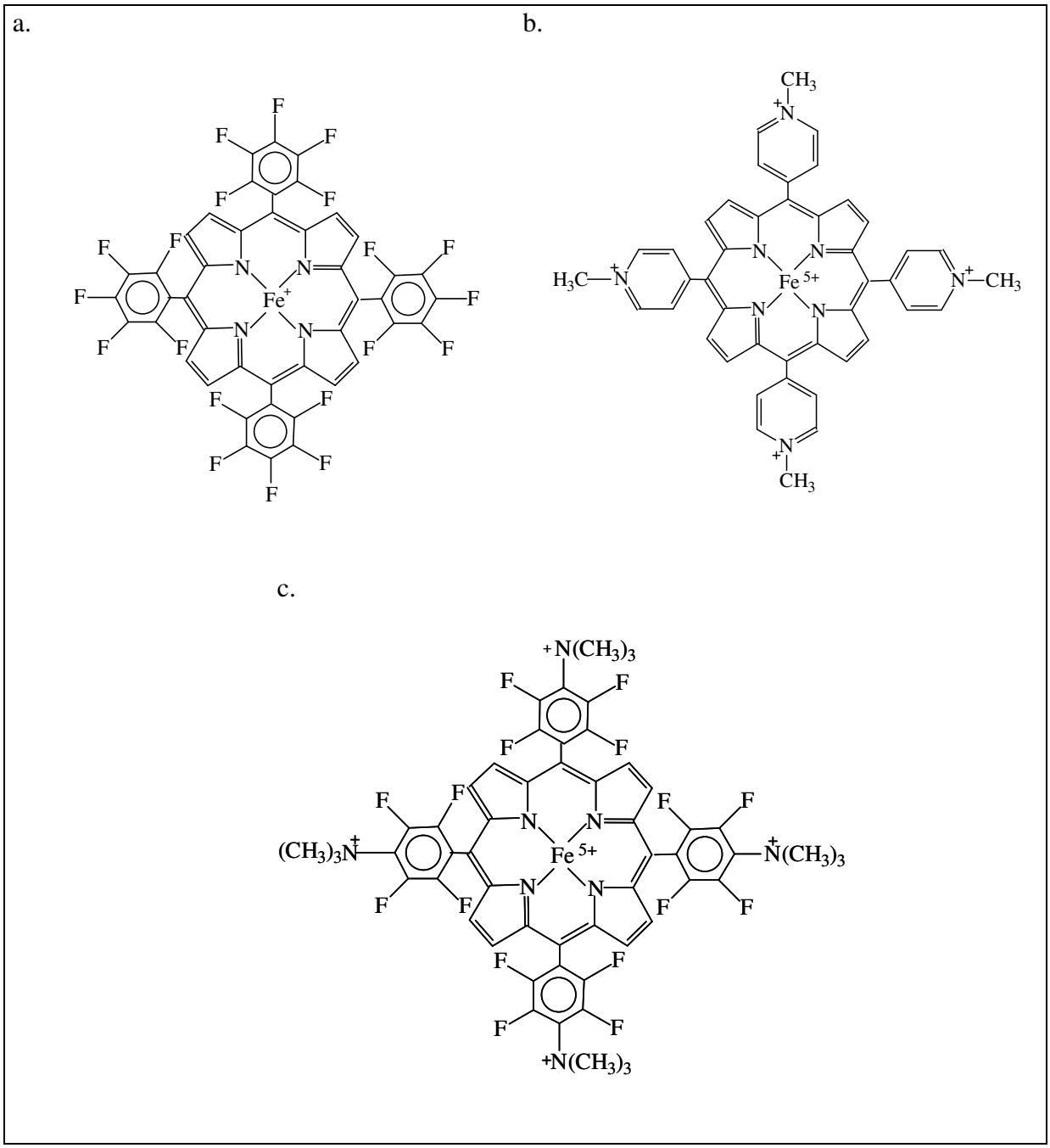


Figura 4: Metaloporfirinas (MPs) sintéticas

Na tentativa de obter sistemas que satisfaçam às características propostas pela química de interfases [34], tendo espaçador flexível, centro metálico ativo e matriz inerte, o trabalho foi dividido em duas partes:

Parte 1 - Obtenção de FeP**S** através do processo sol-gel utilizando $[FeTFPP]^+$, nas formas monomérica e dimérica.

Na síntese foi utilizado a $[FeTFPP]^+$ com um silano APTES, sendo formada a ligação covalente e utilizando bases nitrogenadas (Figura 5) para atuar na sexta coordenação, ou serem retiradas deixando uma cavidade, atuando assim como *templates*.

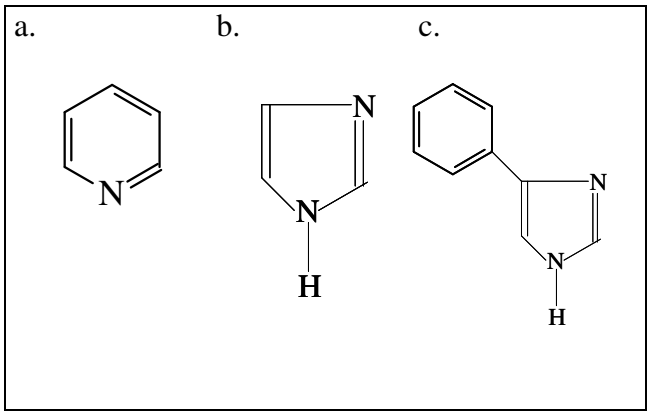
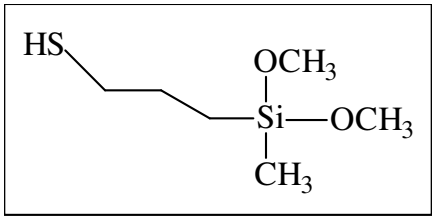


Figura 5: Bases nitrogenadas:

a. piridina, **b.** imidazol e **c.** 4-fenil-imidazol

Parte 2 - FePs imobilizadas em superfície de sílica convencional e funcionalizada com grupos mercaptopropil.

Na tentativa de mimetizar o grupamento cisteína do P450, o silano escolhido para imobilização da sílica gel foi o (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (–SH), o qual quando ligado à sílica gel origina uma sílica modificada (SiSH) onde o grupamento enxofre está livre para a coordenação com o átomo metálico da MP (Figura 6).



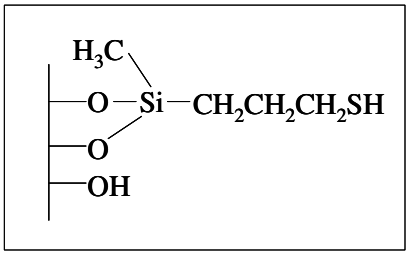


Figura 6: **Silano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (–SH) e sílica modificada**

(SiSH)

Os materiais obtidos serão testados como catalisadores na epoxidação de cicloocteno e hidroxilação de cicloexano oxidados por PhIO ou H_2O_2. Os resultados catalíticos serão avaliados tentando compreender sua relação com as seguintes propriedades dos sítios catalíticos de reação: (i) ambiente de coordenação ao redor do centro metálico, o qual pode afetar a interação com o substrato; (ii) a natureza do suporte, onde a polaridade pode afetar o acesso do substrato ao sítio ativo; (iii) forma de imobilização; (iv) a natureza da FeP e o ambiente que ela pode criar.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes e solventes utilizados

- (3-mercaptopropil)-metildimetoxisilano (–SH) (Aldrich)
- 1,2-dicloroetano (DCE) (Merck e Mallinckrodt), Acetona (ACT) (Synth), Acetonitrila (ACN) (Synth e Mallinckrodt), Benzeno (BZ) (Merck), Cicloexano (CH) (Synth), Diclorometano (DCM) (Synth), Etanol (EtOH) (Synth), Metanol (MeOH) (Synth), Tetracloreto de carbono (CCl_4) (Carlo Erba), Tolueno (Baxter)
- 2,2-dimetoxipropano (Aldrich)
- 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (Aldrich)
- 4-fenil-imidazol (4-phIm) (Acros)
- Ácido clorídrico (HCl) (Mallinckrodt)

- Água milli-Q, obtida pelo equipamento de resina no laboratório da Profa Dra Maria Elisabete Darbello Zaniquelli
- Aminopropiltrietoxisilano (APTES) (Aldrich)
- Bromobenzeno (Acros)
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Merck)
- Cicloexanol, Cicloexanona (Aldrich) e Ciclooctenóxido (Acros), armazenados a 4 ºC
- Cicloocteno (Acros), passado em coluna de alumina básica 70-230 mesh (Merck) e Cicloexano (Mallinckrodt), armazenados a 4 ºC
- Cloreto de ferro (II) tetrahidratado ($FeCl_2.4H_2O$) (Acros)
- Hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6) (Aldrich)
- Hidreto de cálcio (Aldrich)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Merck)
- Imidazol (Im) (Sigma)
- Iodo benzeno (PhI) (Acros)
- Iodosil benzeno (PhIO), obtido através da hidrólise alcalina do iodosilbenzenodiacetato (Aldrich) [36], armazenado 4 ºC, pureza checada por titulação iodométrica
- N,N'-dimetilformamida (DMF) (Synth), solvente tratado com NaOH, destilado e mantido com peneira molecular 3 Å.
- Pentafluorobenzadeído (Aldrich)
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Fluka)
- Piridina (py) (Mallinckrodt)
- Pirrol (Merck), recém destilado
- Sílica convencional (SiO_2) (Carlo Erba)
- Sódio metálico (Na^0) (Vetec)
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4) (Merck)
- Tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich),

- Trifluoro de boro eterado ($BF_3.OEt_2$) (Aldrich)

III.2. Materiais e equipamentos

- Cromatógrafo gasoso Hewlett Packard 6890 Series CG System, acoplado a um detector de ionização de chama, usando uma coluna capilar (HP-INNOWAX, poly(ethylene glicol) cross linking, com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme 0,25 μm) e nitrogênio como gás de arraste.
- Espectrofotômetro UV-Vis HP 8453 Diode Array acoplado ao Ultra VGA 1280, impressora LaserJet 5 L.
- Rotoevaporador Büchi RE 121.
- Balança analítica Mettler AE 240, carga máxima 160 g, d = 0,01 mg.
- Cubetas de quartzo de 0,2 e 1,0 cm de caminho óptico (Hellma e Beckmann).
- Chapas de agitação e aquecimento Corning.
- Vidraria de laboratório em geral.
- Medidas de Área Superficial Específica: foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção utilizando o método BET em um Analisador de Adsorção Física Micromeritics, modelo AccSorb 2100 E (Laboratório do Prof. Dr. Maurício Rosolen USP-Ribeirão Preto).
- Caracterização por análise elementar: obtida pelo Laboratório de Microanálises, no Instituto de Química - USP.

III.3. Metodologias

III.3.1. Síntese da 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirina ($TFPPH_2$)

A síntese da porfirina base livre, $TFPPH_2$, foi realizada segundo o método de Lindsey *et al.* [37]. O método de Lindsey requer a formação do porfirinogênio como intermediário na síntese da porfirina. A vantagem deste método é que permite a formação de porfirinas para aldeídos sensíveis, com altos rendimentos e maior facilidade de purificação.

Primeiramente, manteve-se pequena quantidade de sulfato de sódio em DCM por 24 h, após este período adicionou-se o DCM em um balão na presença de hidreto de cálcio, mantendo desta forma durante 1 h, e prosseguindo com a destilação. Ao DCM destilado foi adicionado 200 μL de 2,2-dimetoxipropano para completa eliminação da água, e mantido em atmosfera de argônio por 1 h. Ao balão, adicionou-se 3,2 mL (2,6 x 10^{-2} mol) de pentafluorobenzadeído e 1,8 mL (2,6 x 10^{-2} mol) de pirrol (recém destilado), mantendo sob atmosfera de Ar por 2 h. Após este período, foi adicionado lentamente 500 μL do catalisador ácido, $BF_3.OEt_2$, mantendo a mistura reacional por 2 h sob atmosfera de Ar e ausência de luz. O sistema foi mantido por mais 48 h sem presença de luz, para ocorrer a formação do porfirinogênio, que pode ser observada com a passagem da solução de coloração amarelo claro para alaranjado forte.

Após este período, foi adicionado 4,7 g (2,1 x 10^{-2} mol) do oxidante 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) dissolvido em 40 mL de tolueno, para levar à formação da porfirina. A purificação foi realizada em coluna de alumina (70-250 mesh) com 30 cm de altura e 6 cm de diâmetro, utilizando a mistura CH/DCM (2:1) como eluente.

III.3.1.1. Pré purificação da mistura de síntese em coluna de sílica (CS1)

Objetivo: purificação da porfirina obtida impura na coluna de alumina feita anteriormente.

Diâmetro da coluna: 12 cm

Altura da coluna: 40 cm

Fase estacionária: sílica gel 230-400 mesh (Merck)

Após tentar-se a melhor condição de separação por CCD usando vários solventes e misturas destes em diferentes proporções em mistura binárias, escolheu-se CH/DCM na razão 2:1 como eluente. A fração que continha a porfirina ainda necessitava de purificação adicional por apresentar impureza.

III.3.1.2. Coluna de sílica 2 (CS2)

Objetivo: purificação da $TFPPH_2$

Diâmetro da coluna: 12 cm

Altura da coluna: 30 cm

Fase estacionária: sílica gel 230 - 400 mesh (Merck)

Fase móvel (eluente): CH/DCM (3:1)

A porfirina de interesse foi caracterizada por CCD (Rf = 0,52), UV-Vis, RMN ^{1}H e RMN ^{19}F. O rendimento da síntese, considerando 4 mol de pirrol equivalentes a 1 mol de $TFPPH_2$, foi de 20 %.

III.3.2. Obtenção da 5,10,15,20-tetra(pentafluorofenil)porfirinato ferro(III) (FeTFPP)Cl

A porfirina $TFPPH_2$ foi metalada segundo a metodologia descrita por Kadish *et al.* [38]. Em um balão de 50 mL, foi adicionado 35 mL de ACN. Após o início do refluxo (~ 80 ^{o}C), adicionou-se 255 mg (2,6 x 10^{-2} mol) de $TFPPH_2$ e 520 mg (2,6 x 10^{-3} mol) de $FeCl_2.4H_2O$ como sal fornecedor do metal. A reação foi mantida sob agitação magnética, em presença de Ar e o progresso da reação foi monitorado por CCD e perda da fluorescência vermelha, característica de porfirinas base livre. Após 80 h de reação, obteve-se por CCD apenas a mancha correspondente à (FeTFPP)Cl. O solvente ACN foi evaporado e o sólido resultante foi dissolvido em DCM, onde o excesso de $FeCl_2.4H_2O$ foi extraído com água. À solução de porfirina em DCM adicionou-se Na_2SO_4, a qual foi mantida por 12 h para

eliminação de traços de água. A solução foi filtrada e obteve-se a (FeTFPP)Cl pura. Esta foi caracterizada por CCD e UV-Vis. Obteve-se 74 % de rendimento.

III.3.3. Conversão do monômero (FeTFPP)Cl no dímero $(FeTFPP)_2O$

Foi realizada a obtenção do dímero $(FeTFPP)_2O$ para estudos comparativos com o monômero (FeTFPP)Cl, já que a conversão entre uma forma e outra é favorecida em alguns solventes e reações.

À (FeTFPP)Cl dissolvida em benzeno, adicionou-se solução aquosa saturada de NaOH (~ 1:1 solução aquosa/benzeno) [39]. Esta solução foi mantida em agitação magnética por ~ 2 h, obtendo assim a FeP na forma dimérica. A extração da fase orgânica foi realizada com funil de separação. A solução de $(FeTFPP)_2O$ em benzeno foi purificada em coluna de alumina neutra (Merck) 70-230 mesh, com 2 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento. A fração eluída com BZ corresponde a FeP dimérica, e a eluída com DCM corresponde a FeP monomérica na forma hidroxo [40]. Da fração de $(FeTFPP)_2O$ foi feita CCD de sílica em EtOH, obtendo apenas uma mancha eluída.

É possível através da forma dimérica μ-oxo $(FeTFPP)_2O$ diluída em ACN, adicionar HCl 0,1 mol/L para obtenção da forma monomérica (FeTFPP)Cl [41]

III.3.4. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel (I)

A obtenção das FeP**S** foi feita baseando-se no procedimento descrito pelo grupo [42]. Utilizou-se 10 mL de solvente DMF mantidos sob refluxo por 2 h em atmosfera de argônio. Adicionou-se em seguida 10 mg ($9,7 \times 10^{-6}$ mol) de mistura (FeTFPP)Cl + $(FeTFPP)_2O$, 20 μL ($2,5 \times 10^{-5}$ mol) de piridina (atuando como catalisador básico) e 9 μL ($3,9 \times 10^{-6}$ mol) de APTES. Após 8 h de refluxo, adicionou-se esta em uma solução previamente hidrolisada (com 2,5 mL de TEOS, 2,5 mL de etanol e 1,2 mL de água milli-Q, que foram mantidos sob

agitação magnética por 2 h), juntamente com 9,7 x 10^{-5} mol do *template* desejado (Im, py ou 4-phIm). A solução resultante foi mantida sob agitação magnética até formação do gel à temperatura ambiente. Para a formação do xerogel, o material foi colocado em estufa a 100 ^{o}C por 24 h. O material foi macerado e lavado com vários solventes na seguinte ordem: ACT, MeOH, H_2O m-Q, MeOH, ACT e DCM. Posteriormente, foi realizada lavagem em extrator Soxhlet por 3 dias em MeOH para certificar que toda a FeP livre fosse retirada do material, permanecendo apenas aquela ligada.

Os materiais obtidos foram chamados de Im–FeP**S** mist., py–FeP**S** mist. e 4-phIm–FeP**S** mist. Estes materiais foram caracterizados por UV-Vis e BET.

III.3.5. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel (II)

A diferença deste método (II) para o (I) é que ao invés de utilizar a py (pK_b = 8,7) [43] como catalisador básico, utilizou-se o 4-phIm (pK_b ~ 8,0) [44]. O 4-phIm também atuou como *template*, o qual foi adicionado durante o refluxo da reação e permaneceu ~ 35 min em agitação com a FeP. Após este tempo, foi adicionado o silano. Apenas o 4-phIm foi utilizado para não ocorrer competição das bases nitrogenadas (4-phIm e py) com o Fe existente no anel porfirínico. A lavagem em extrator Soxhlet foi feita em MeOH durante 24 h.

Os materiais obtidos foram chamados de 4-phIm–FeP**S** mono, 4-phIm–FeP**S** dím e 4-phIm–FeP**S** ^{T} mono. Onde o último, foi obtido com gelatinização a baixa temperatura (~ 5 ºC). Estes materiais foram caracterizados por UV-Vis e BET.

III.3.6. Titulação da (FeTFPP)Cl em ACN com (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano

Esta titulação foi realizada para verificar se ocorre a interação da (FeTFPP)Cl com o –SH. À cela de quartzo de colo longo (Hellma) de 0,2 cm de caminho óptico, foi adicionado

500 μL de solução (FeTFPP)Cl em ACN (4,9 x 10^{-4} mol/L). Em seguida, a FeP foi titulada com alíquotas (1-15 μL) de solução de –SH em ACN (8,2 x 10^{-2} mol/L).

III.3.7. Obtenção da sílica modificada com grupos mercaptopropil (SiSH)

Primeiramente, realizou-se o tratamento de 100 mL de tolueno adicionando-se a este pedaços de sódio metálico. Manteve-se por 24 h e após este período adicionou-se fios de Naº, para completa eliminação de traços de água.

A modificação da superfície da sílica foi feita conforme metodologia descrita por Basolo *et al.* [45]. Em um balão de 125 mL, foi adicionado 50 mL de tolueno seco e 12 g de sílica gel (70-230 mesh, Carlo Erba). O sistema foi mantido sob agitação magnética em atmosfera de argônio e à temperatura ambiente. Foi adicionado lentamente 500 μL (2,7 x 10^{-3} mol) de (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (–SH) [46]. A reação foi mantida por 72 h. Após este período a sílica modificada (SiSH) foi lavada com tolueno e acetona em filtração à vácuo. O material obtido foi seco à vácuo por 2 h, e depois colocado em estufa a 100 ºC, obtendo uma massa de 10,5 g de SiSH. A caracterização do material obtido foi feita por análise elementar.

III.3.8. Inserção de ferro na (T4N-MePyP)H_2 para obtenção da [Fe(T4N-MePyP)]$^{5+}$

A inserção de ferro na (T4N-MePyP)H_2 (obtida comercialmente da MidCentury) foi realizada seguindo o método descrito por Kachadourian *et al.* [47]. 22 mg (2,7 x 10^{-5} mols) da porfirina base livre foram colocados em refluxo com água (~ 7 mL) sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Após início do refluxo, adicionou-se 54 mg (2,7 x 10^{-4} mols) de $FeCl_2.4H_2O$. A reação foi mantida por 72 h e ao término da mesma todo o conteúdo do balão foi vertido em um erlenmeyer no qual foi adicionado o sal de hexafluorofosfato de amônio.

Assim, a FeP foi precipitada na forma de PF_6^- e o sólido foi lavado exaustivamente com água para que todo o excesso do sal de ferro fosse eliminado. A $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ foi caracterizada por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

III.3.9. Ligação de FeP ao suporte SiSH, obtendo FeP–SiSH

FeP ligadas ao suporte sólido são obtidas agitando a respectiva solução de FeP em ACN com suspensão do suporte (SiSH e SiO_2, para comparações) por aproximadamente 30 min. A quantidade de complexo ligado a matriz sólida é 7,5 x 10^{-6} mol de FeP/g do suporte. O catalisador resultante é lavado em extrator Soxhlet por 24 h em ACN, para remover a FeP fracamente ou não ligada. O sólido é seco a 100 ^{o}C. O *loading* é calculado através da quantidade retirada de FeP durante a lavagem por espectroscopia UV-Vis.

III.3.10. Caracterização das FePS e FeP–suportadas por espectroscopia UV-Vis

Os espectros foram obtidos utilizando cela de quartzo de colo longo (Hellma) de caminho óptico 0,2 cm. Utilizou-se como solvente o CCl_4 e como branco, para as Fe**PS**, uma suspensão do material obtido pelo processo sol-gel (com presença de py) e na ausência da FeP e para as FeP–suportadas, uma suspensão de sílica gel (Carlo Erba) no mesmo solvente. Os espectros foram registrados a partir da suspensão de Fe**PS** e FeP–suportada em CCl_4.

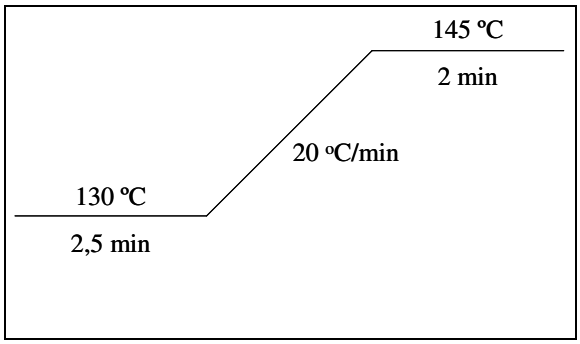
III.3.11. Padronização do cromatógrafo gasoso

Realizou-se a padronização do cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard HP 6890 Series GC System para os produtos da reação de oxidação do cicloexano e epoxidação do cicloocteno com PhIO como oxidante. Preparou-se cuidadosamente soluções estoque em DCE (para o cicloocteno) e ACN (para cicloexano) de concentração 0,25 mol/L dos prováveis produtos da reação. A partir destas soluções preparou-se várias diluições, contendo

concentração fixa do padrão interno, bromobenzeno, e concentrações variáveis dos prováveis produtos. Após injetar alíquotas de cada uma das diluições, a reta de calibração foi construída e o fator de resposta F foi calculado para os diferentes sistemas produto/padrão usando-se o programa Data Analysis dentro do software do CG, a partir da inclinação das retas nos gráficos da relação de áreas (produto/padrão) *versus* relação de mol (produto/padrão).

Temperaturas de trabalho: Injetor 220 ^{o}C; Detector 250 ^{o}C.

- Padronização do Z-cicloocteno: solução estoque contendo 1,25 x 10^{-3} mol de ciclooctenóxido e PhI em DCE, desta solução foram retiradas quantidades de 10 % a 300 % de rendimento dos produtos para a construção da reta de calibração, com adição 5 μL de bromobenzeno como padrão interno. Tempo total do método: 5,2 min, utilizando temperaturas:



- Padronização do cicloexano: solução estoque contendo 1,25 x 10^{-3} mol de cicloexanol, cicloexanona e PhI em ACN, desta solução foram retiradas quantidades de 25 % a 150 % de rendimento dos produtos para a construção da reta de calibração, com adição 2 μL de bromobenzeno como padrão interno. Tempo total de análise: 8 min, com isoterma em 120 ^{o}C.

III.3.12. Atividade catalítica das FePs, FePS e FeP–suportadas

A catálise das FeP, em meio homogêneo, e das FeP**S** e FeP–suportadas, em meio heterogêneo, foram realizadas utilizando-se 2,5 x 10^{-7} mol do catalisador, 2,5 x 10^{-5} mol do

oxidante (PhIO ou H_2O_2), 200 µL do substrato (cicloexano ou cicloocteno), 800 µL do solvente (DCE) e 2 µL (para reações com cicloexano) e 5 µL (para reações com cicloocteno) de padrão interno (bromobenzeno), na razão 1:100:6000 (catalisador/oxidante/substrato).

A mistura reacional foi colocada em um frasco de reação com tampa rosqueada e septo de silicone-teflon e mantida em agitação magnética, à temperatura ambiente. Foram retiradas alíquotas de ~ 0,5 µL da mistura de reação e analisadas com 1 h e 24 h por CG para verificação dos produtos obtidos.

III.3.13. Verificação da estabilidade das FePS e FeP–suportadas através de reações de reciclagem

Após cada reação catalítica heterogênea, o solvente da mistura reacional foi retirado, permanecendo apenas o sólido, ou seja, a FeP**S** ou FeP–suportada. Alíquotas de 1 mL de MeOH foram adicionadas para lavagem do material. Esta lavagem foi feita três vezes, para completa eliminação de produtos solúveis formados durante a reação catalítica. O catalisador foi pesado e a massa do oxidante foi recalculada para a reação seguinte. Desta forma, foram realizadas de sete a dez reações catalíticas consecutivas de reciclagens para testar a resistência do material e calcular o número de *turnover* total.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte 1: Obtenção de FePS através do processo sol-gel utilizando $[FeTFPP]^+$

IV.1.1. Síntese da $TFPPH_2$

A síntese da porfirina base livre, $TFPPH_2$, foi realizada segundo o método de Lindsey *et al.* [37] (Figura 7). A proporção usada dos reagentes foi 4 mol de pentafluorobenzadeído e 4 mol de pirrol, e o solvente foi o DCM.

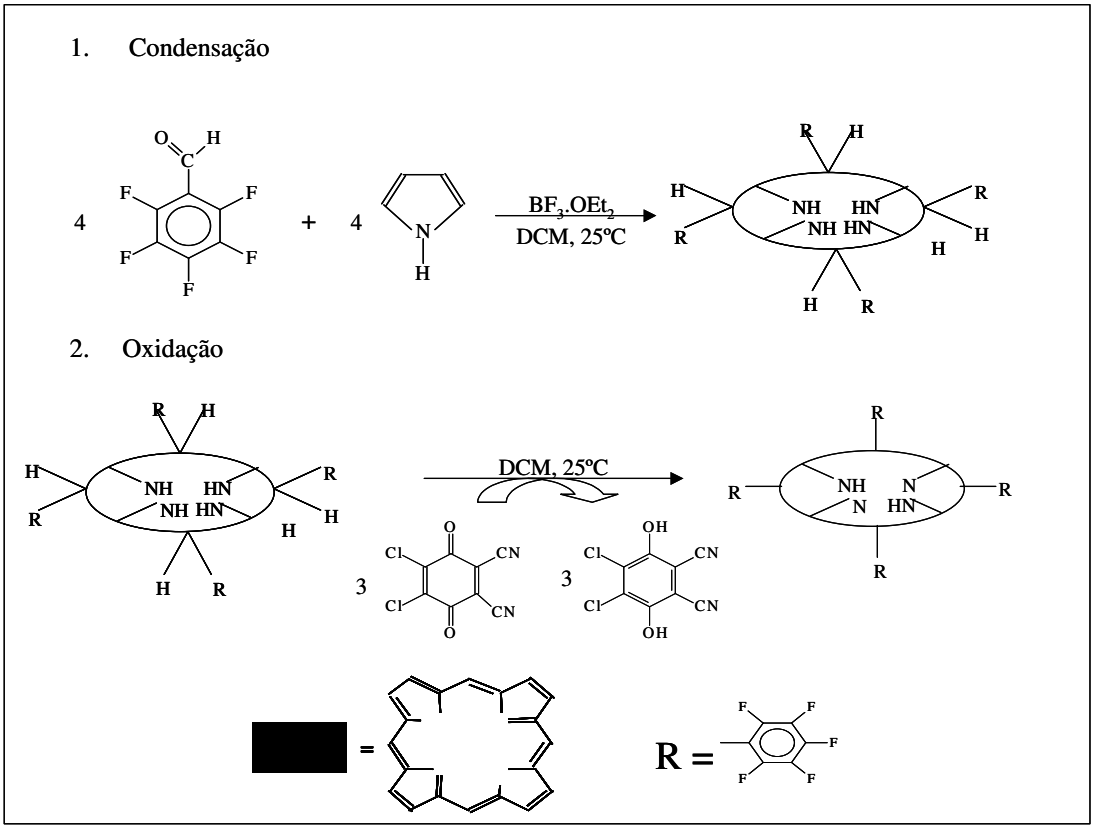


Figura 7: Esquema da síntese da $TFPPH_2$ pelo método de Lindsey

IV.1.2. Caracterização da $TFPPH_2$ por RMN ^1H e RMN ^{19}F

A proporção de prótons observada no espectro foi: 8 prótons β-pirrólicos : 2 prótons N–H, que é a esperada (8:2), o que corresponde ao número de prótons β-pirrólicos e N–H respectivamente e confirma a estrutura do composto obtido.

Pelo espectro de RMN ^{19}F verificou-se os picos correspondentes aos átomos de flúor em

-orto, -meta e -para, na proporção 8:4:8. Os deslocamentos apresentados estão de acordo com dados da literatura [39].

δ (ppm)	Prótons correspondentes
- 2,84	N-H

δ (ppm)	Flúor correspondentes
- 74	-orto

1,54	H_2O	- 89	-para
7,26	$CHCl_3$	- 99	-meta
8,95	H β-pirrólicos		

IV.1.3. Obtenção da (FeTFPP)Cl

A porfirina $TFPPH_2$ foi metalada com $FeCl_2.4H_2O$ segundo a metodologia descrita por Kadish *et al.* [38]. A vantagem de fazer com o solvente ACN é devido ao fato da temperatura de refluxo ser relativamente baixa e por ser um solvente não coordenante. O período prolongado da metalação foi vantajoso devido a sua total conversão em porfirina metalada, não necessitando a separação em coluna de separação cromatográfica.

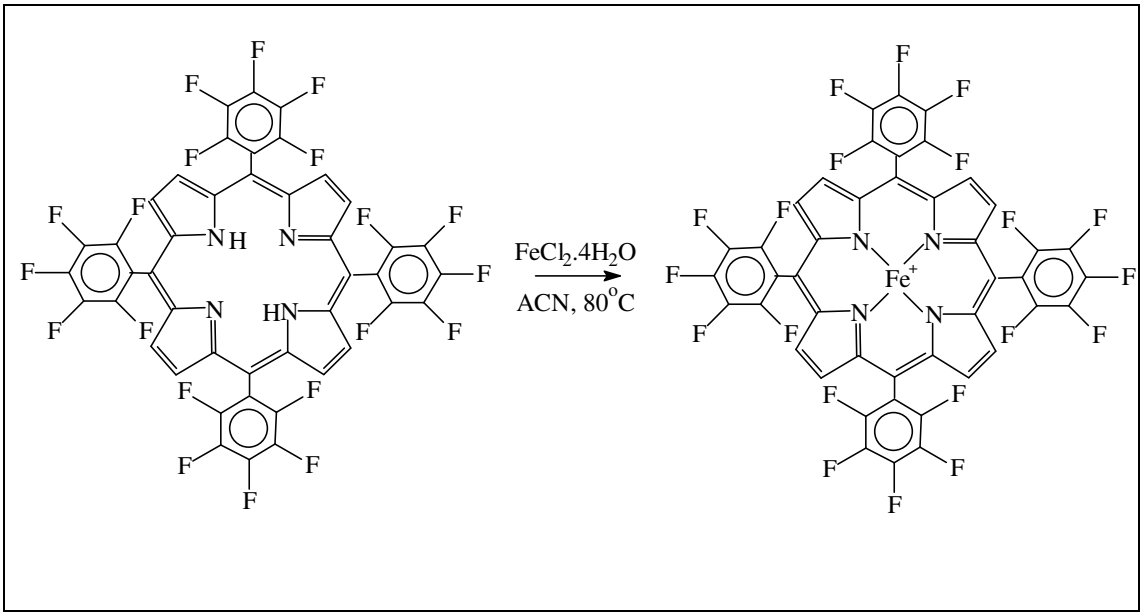


Figura 8: Esquema da reação de metalação da $TFPPH_2$ com $FeCl_2.4H_2O$, obtendo a (FeTFPP)Cl

O final da metalação (Figura 8) foi detectado pelo desaparecimento da fluorescência característica de porfirinas base livre e por CCD, onde se observou apenas uma mancha.

IV.1.4. Caracterização da (FeTFPP)Cl por espectroscopia UV-Vis

Após a inserção do ferro pôde-se perceber que houve o desaparecimento das bandas no visível, presentes no espectro de absorção UV-Vis da $TFPPH_2$, percebe-se que a banda Soret está mais alargada, quando comparada à porfirina base livre e uma banda em 352 nm, correspondente a ligação Fe–Cl (Figura 9).

Estas diferenças observadas no espectro de absorção são decorrentes da simetria, que passa de D_{2h} na porfirina base livre para D_{4h} na porfirina metalada.

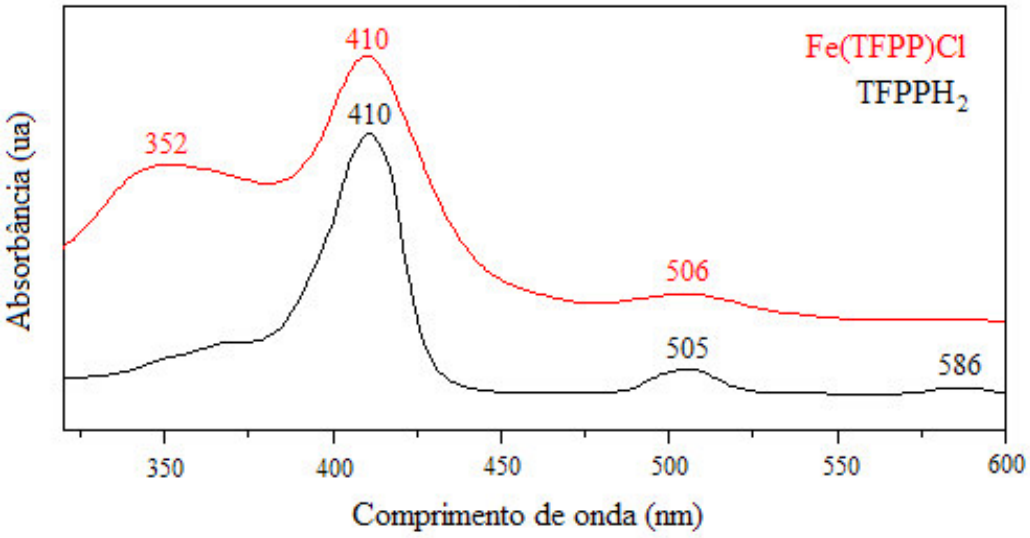


Figura 9: Espectro de absorção no UV-Vis comparando porfirina base livre, $TFPPH_2$ e porfirina metalada com Fe(III).

IV.1.5. Caracterização da forma monomérica (FeTFPP)Cl e da forma dimérica $(FeTFPP)_2O$ por UV-Vis em DCE e DMF

Fez-se este estudo comparativo nos solventes utilizados durante a reação catalítica (DCE) e durante a formação do monômero precursor (DMF) para determinação dos comprimentos de onda característicos das formas monoméricas e diméricas da $[FeTFPP]^+$, já que a conversão entre uma forma e outra é favorecida em alguns solventes e reações. A obtenção da forma μ-oxo é através da reação (Figura 10) [39]:

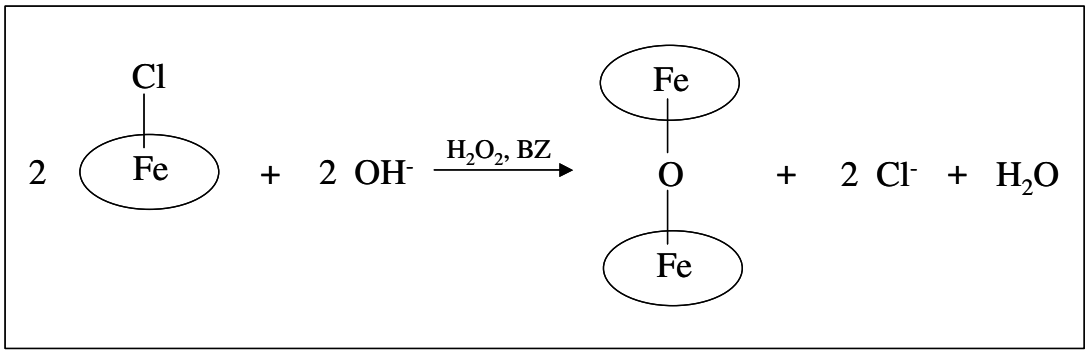


Figura 10: Passagem da FeP da forma monomérica para a forma dimérica

A forma monomérica apresenta bandas características em: ~ 350 nm, 504 nm, e banda Soret deslocada para o vermelho. As bandas que caracterizam a forma dimérica são em ~ 322 nm, 558 nm e banda Soret deslocada para o azul. Estas bandas podem ser observadas em solvente como DCE e DMF (com tratamento prévio) (Figura 11).

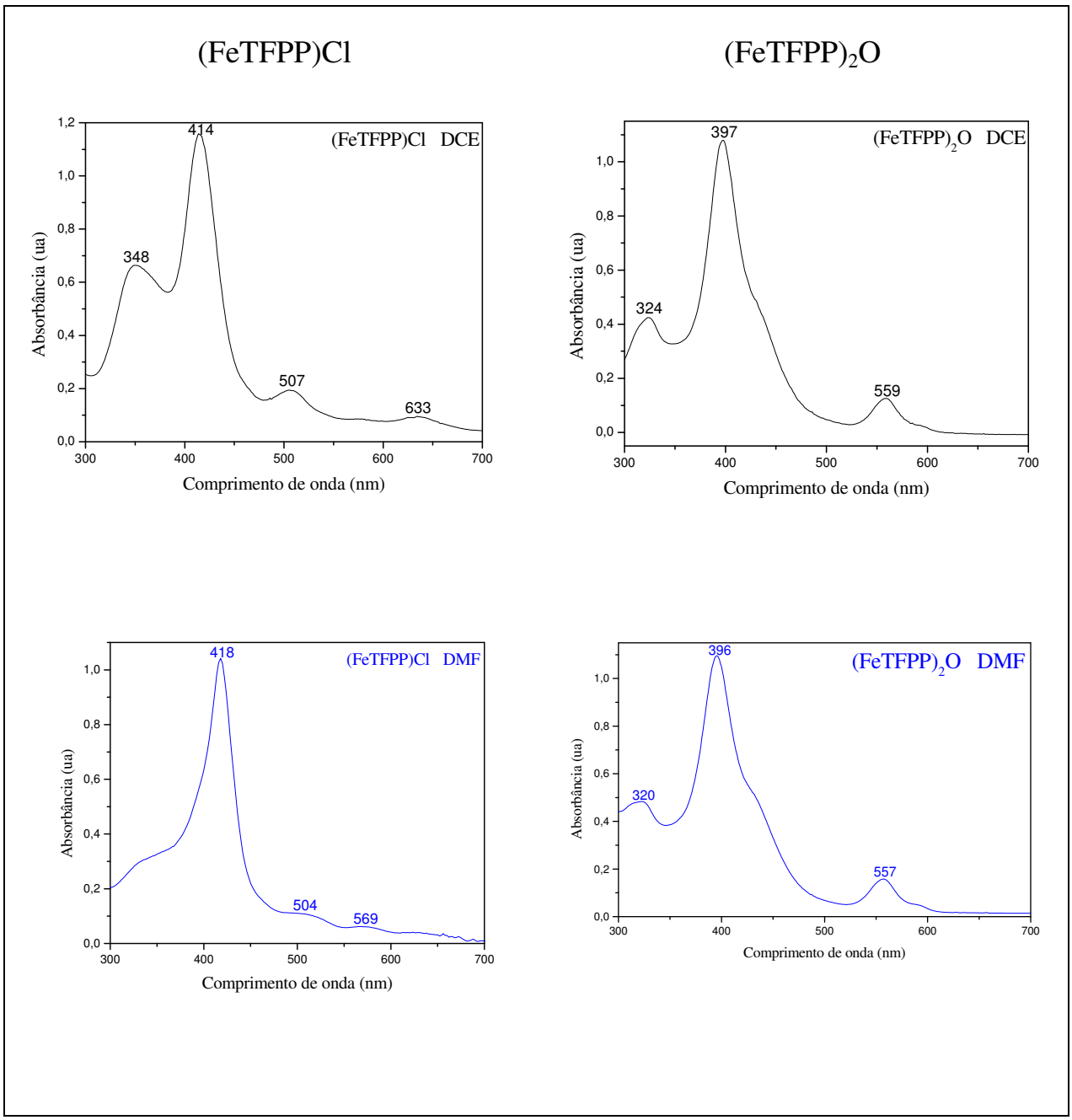


Figura 11: Espectro UV-Vis da (FeTFPP)Cl (esquerda) e da (FeTFPP)$_2$O (direita) em DCE e DMF

IV.1.6. Obtenção das ferroporfirinossílicas (FePS) pelo processo sol-gel

Na metodologia desenvolvida por Battioni *et al.* [33] a MP**S** é preparada obtendo-se primeiramente o monômero precursor através da ligação covalente da MP com um silano

desejado, no caso APTES, baseando-se no fato de que nucleófilos, como o grupo amino do APTES, reagem facilmente com $TFPPH_2$, com substituição seletiva do átomo de flúor da posição -*para* dos grupos meso-aril [1]. Posteriormente, a metodologia foi modificada no nosso grupo, onde o APTES é colocado em uma razão equimolar para garantir total reação, evitando passos de purificação (Figura 12). Verificou-se que para a formação do monômero precursor é necessário altas temperaturas (~ 150 ºC), conseguida com refluxo em DMF. A reação não ocorre a baixas temperaturas (como DCM) [42]. O DMF é tratado previamente com fluxo de argônio para eliminar a dimetilamina, ou mesmo impedir que seja formada, pois ela pode levar a reações competitivas atuando como nucleófilo [48]. Durante a hidrólise e condensação, o material pode ser coordenado a uma base nitrogenada, esta podendo atuar na sexta coordenação do anel porfirínico ou ser retirada do material, atuando assim como *template*.

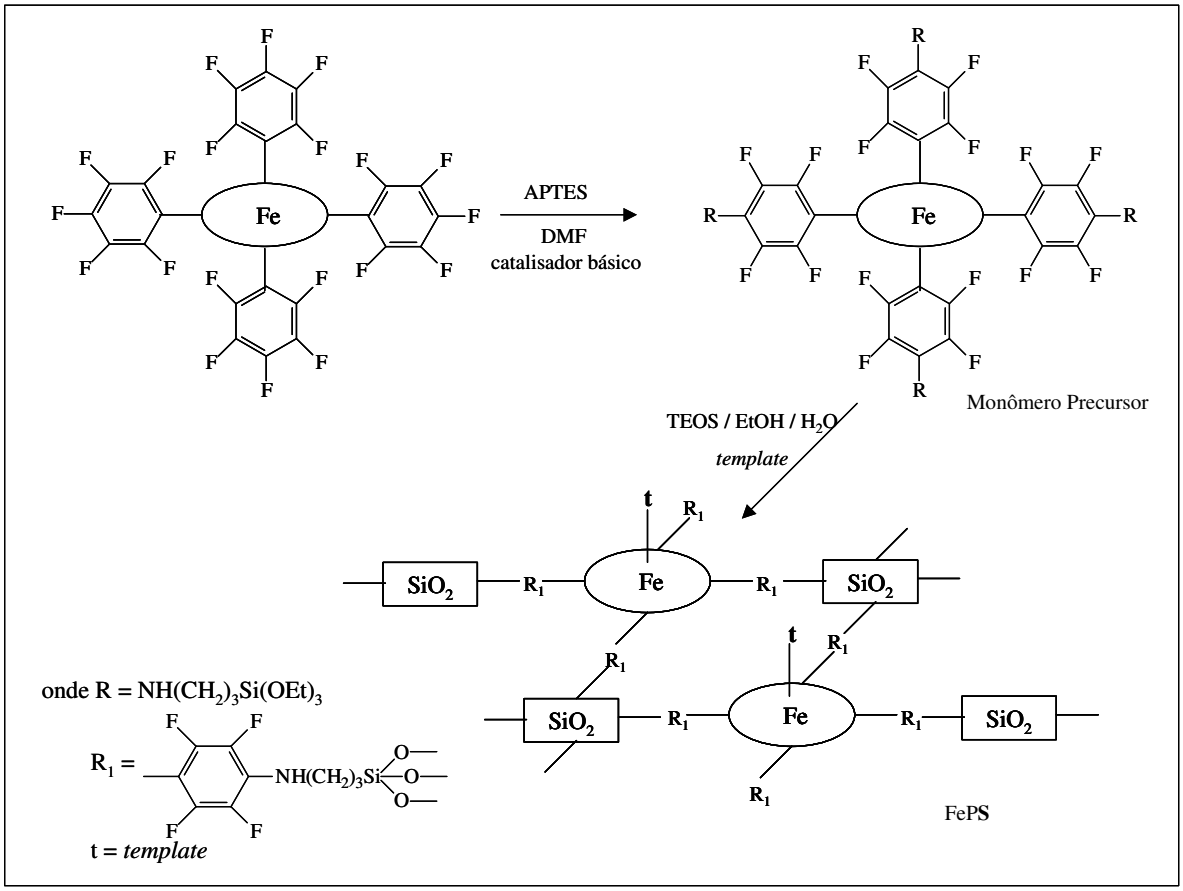


Figura 12: Síntese das ferroporfirinossílicas (Fe**PS**)

A diferença realizada entre os métodos sol-gel (I) e (II) foi que, o (I) utilizou py como catalisador básico e o *template* desejado (Im, py ou 4-phIm), e no método (II) utilizou 4-phIm atuando tanto como catalisador básico e como *template*, não necessitando assim, de adicionar o *template* na pré-hidrólise. Optou-se pelo *template* 4-phIm por ter apresentado melhores rendimentos catalíticos. Ainda é incerto se a base nitrogenada atua realmente como *template*, deixando uma cavidade no material, ou se não é retirada e fica coordenada na quinta posição, atuando como co-catalisador.

Tabela 1: Tempos de gelatinização e *loading* das FeP**S**

	Catalisador	Tempo de gelatinização (dias)	*Loading* (μmol/g)
1	Im–FeP**S** mist.	7	11
2	py–FeP**S** mist.	11	11
3	4-phIm–FeP**S** mist.	9	8,4
4	4-phIm–FeP**S** mono	20	8,1
5	4-phIm–FeP**S** dím	9	6,3
6	4-phIm–FeP**S** ^{T} mono	71	6,7

onde ^{T} gelatinização à 5 ºC

mist.: (FeTFPP)Cl + $(FeTFPP)_2O$, mono: (FeTFPP)Cl e dím: $(FeTFPP)_2O$

Observou-se (Tabela 1) que a FeP**S** (5) obtida a partir do dímero puro apresenta um *loading* ligeiramente mais baixo do que as demais, e que a ausência do dímero μ-oxo faz com que a gelatinização seja mais lenta (FeP**S** (4) e FeP**S** (6)). O tempo de gelatinização mais prolongado foi da 4-phIm–FeP**S** ^{T} mono (6), que foi mantida à baixa temperatura durante a gelatinização.

IV.1.7. Acompanhamento UV-Vis do processo sol-gel

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

A (FeTFPP)Cl em DMF (Figura 13, preto) apresenta banda Soret deslocada para um comprimento de onda maior (418 nm), com a adição de 4-phIm (Figura 13, vermelho) esta banda é ainda mais deslocada para o vermelho (422 nm). Após a adição do silano APTES (Figura 13, verde), a banda em 418 nm apresentou-se larga e ao final da formação do monômero precursor (Figura 13, azul), nota-se o deslocamento da banda Soret para um comprimento de onda menor (412 nm) e aparecimento da banda em 570 nm, correspondente a ligação Fe–N (do 4-phIm). Ao colocar o monômero precursor na mistura de reação na etapa de pré-hidrólise, observou-se um espectro semelhante ao anterior (Figura 13, azul claro). O espectro do material 4-phIm-Fe**PS** mono (4) (Figura 13, rosa) apresenta banda Soret em 408 nm.

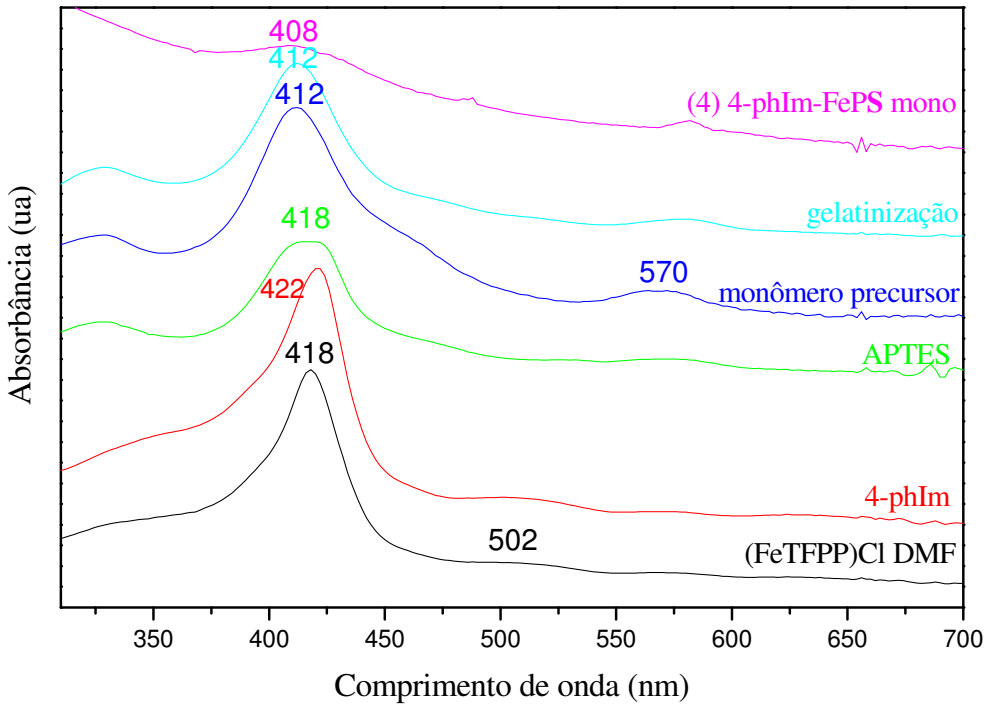


Figura 13: Formação do monômero precursor, partindo da (FeTFPP)Cl

A $(FeTFPP)_2O$ em DMF (Figura 14, preto) apresenta banda Soret deslocada para um comprimento de onda menor (395 nm), e bandas em 320 nm e 557 nm, característica do dímero. Com a adição de 4-phIm (Figura 14, vermelho) não se observou mudanças. Após a adição do silano APTES (Figura 14, verde), iniciou o aparecimento de uma banda próxima

a Soret, e ao final da formação do monômero precursor (Figura 14, azul), nota-se com clareza as bandas em 399 e 423 nm. Ao colocar o monômero precursor na pré-hidrólise (Figura 14, azul claro) observou-se uma banda larga. O material 4-phIm-Fe**PS** dím (5) (Figura 14, rosa) não apresentou banda Soret.

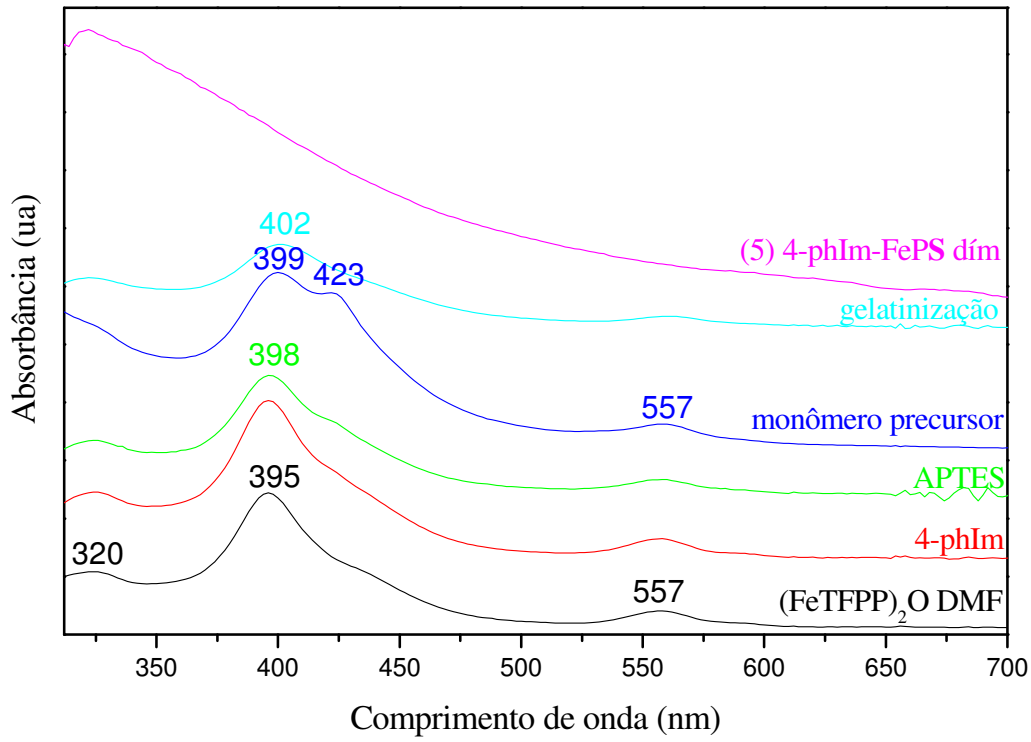


Figura 14: Formação do monômero precursor, partindo da $(FeTFPP)_2O$

IV.1.8. Caracterização das FePS por espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis (Figura 15) foram registrados em CCl_4, utilizando como branco uma suspensão do material obtido pelo processo sol-gel (com presença de py) e na ausência da FeP. Estes espectros não são muito eficientes para verificar se os materiais estão em sua forma monomérica ou dimérica, mas apresentam algumas indicações.

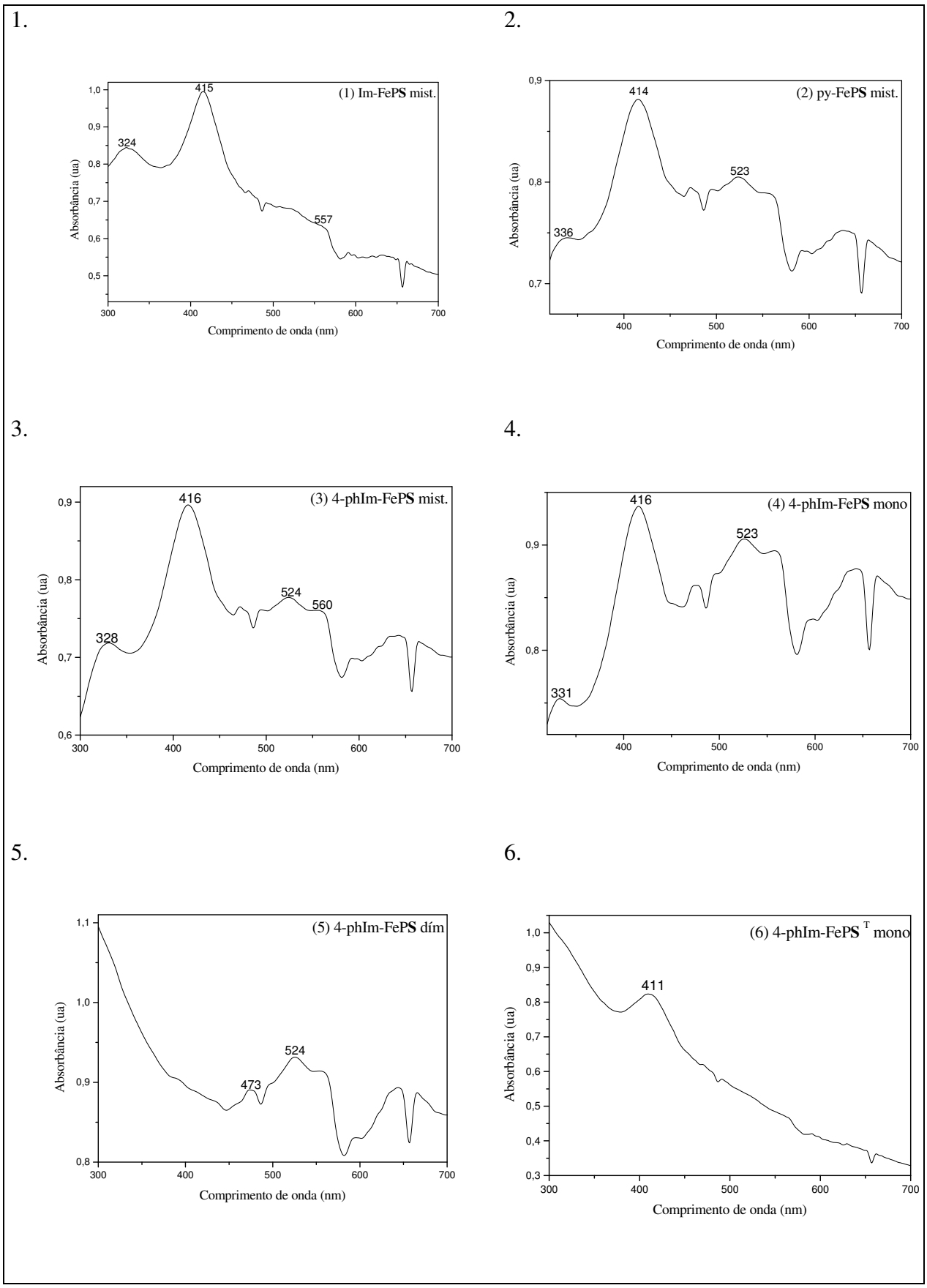


Figura 15: Espectros UV-Vis das Fe**PS**

A Im-Fe**PS** mist. (1) (Figura 15.1) parece apresentar mistura de dímero (bandas 324 e 557 nm) e espécies bis-coordenadas (Soret em 415 nm e bandas em ~ 540 e 640 nm). As

FeP**S** (2) e (3) (Figura 15.2 e 15.3) que também partiram da mistura, apresentam bandas semelhantes do monômero (~ 330 nm), não havendo evidência de dímero, sendo estes espectros semelhantes ao 4-phIm-FeP**S** mono (4) (Figura 15.4), esta sem possibilidade de presença de dímero. A 4-phIm-FeP**S** dím (5) (Figura 15.5) apresentou espectro anômalo, não apresentou banda Soret, sendo este coincidentemente o único material macroporoso (caracterização por BET). Na 4-phIm-FeP**S** ^{T} mono (6) (Figura 15.6) é possível verificar banda Soret em 411 nm, porém este espectro está com evidência de espalhamento.

IV.1.9. Caracterização das FePS por BET

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos, a textura depende fundamentalmente da morfologia das partículas e sua determinação envolve medidas de área superficial específica, volume e forma de poros, bem como a distribuição de tamanho.

A forma geométrica dos poros pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação da distribuição de tamanho de poros [49]. Fazendo o caminho inverso da adsorção, obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese. O perfil das isotermas de adsorção e da histerese fornece informações a respeito da textura do sólido.

Os poros são classificados como: (i) macroporos (> 50 nm); (ii) mesoporos (entre 2 nm e 50 nm) e (iii) microporos (< 2 nm) [50].

A maioria das FeP**S** apresentaram-se mesoporosas, exceto 4-phIm–FeP**S** mono (4), microporosa e 4-phIm–FeP**S** dím (5e), macroporosa. As áreas superficiais foram acima de 441 m^2/g.

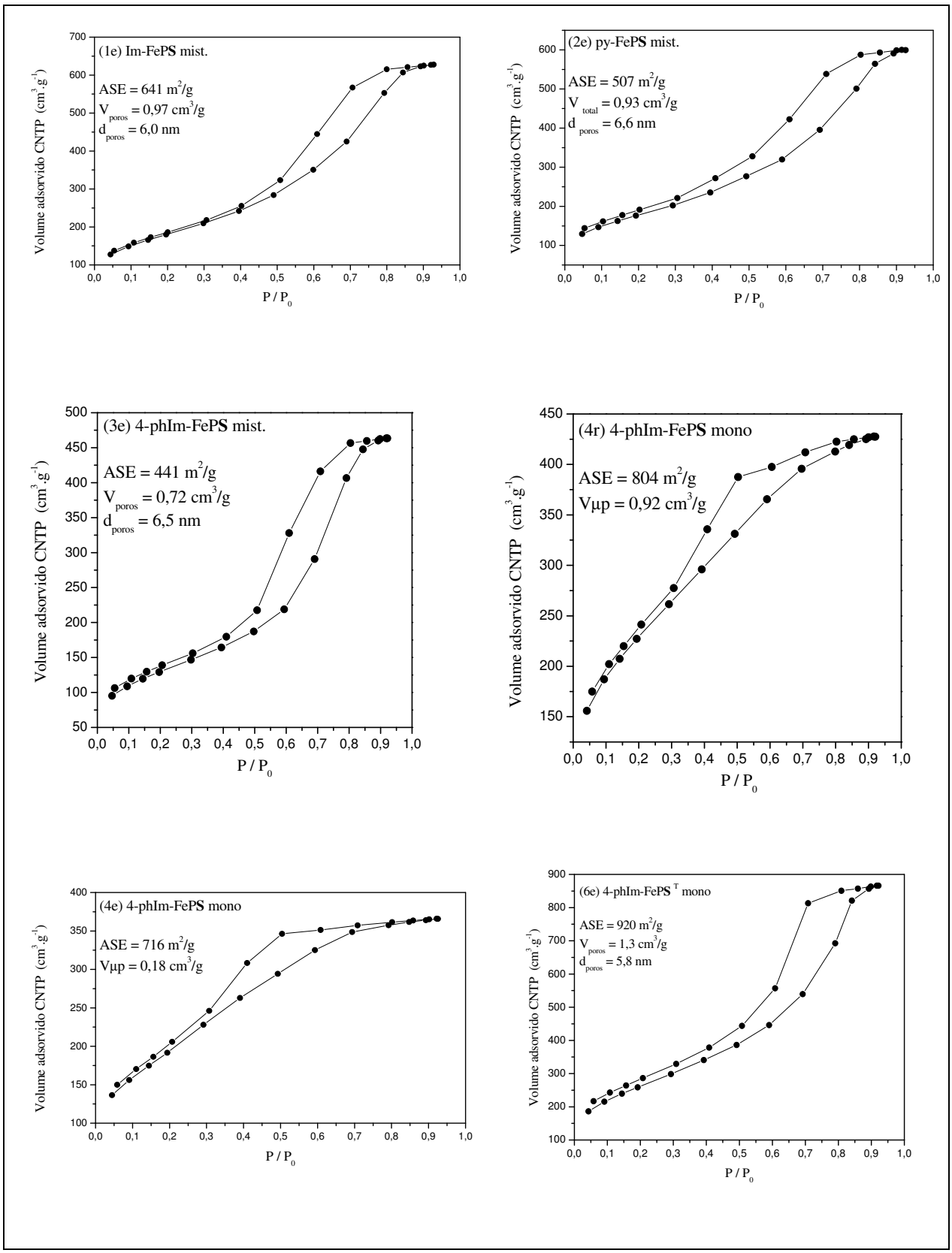


Figura 16: Isoterma de adsorção / dessorção de FePS

IV.1.10. Atividade catalítica da $[FeTFPP]^+$

Tabela 2: Rendimentos da reação de cicloexano, utilizando PhIO como oxidante.

	Catalisador	Cicloexanol (%)	Cicloexanona (%)	Razão (ol /ona)	Após reação
1	(FeTFPP)Cl + $(FeTFPP)_2O$ DCE	52	3	17	Monômero
2	(FeTFPP)Cl DCE	59	3	20	Monômero
3	$(FeTFPP)_2O$ BZ	44	5	9	Dímero

Condições: $2{,}5x10^{-7}$ mol de catalisador, 1:100 (FeP/oxidante), agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h, rendimento baseado no oxidante

Na catálise homogênea utilizando cicloexano como substrato e PhIO como oxidante (Tabela 2), os rendimentos máximos de (FeTFPP)Cl + $(FeTFPP)_2O$ (1) e (FeTFPP)Cl (2), ambas em DCE foram obtidos com 1 h de reação (52 e 59 % de cicloexanol). A primeira partiu da mistura monomérica e dimérica, que ao final da reação apresentava-se apenas na sua forma monomérica, indicando a participação do intermediário ativo π-cátion radical, $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$. Através dos espectros UV-Vis observou-se que ocorreu a conversão do dímero para monômero durante o processo oxidativo.

A reação da forma dimérica pura (3) foi realizada em benzeno, pois neste solvente a forma μ-oxo é estável. Esta apresentou rendimento de 34 % com 1 h de reação e rendimento máximo de 44 %. Ao final da reação, o espectro UV-Vis indicou a presença do dímero, concluindo que a hidroxilação foi devida a formação da espécie catalítica dimérica ferril porfirina π-cátion radical, $(P)Fe^{IV}–O–Fe^{IV}(O)(P^{\bullet+})$, já detectada pelo grupo em estudos anteriores, através da técnica de RPE (ressonância paramagnética de elétrons) [51]. A reação da forma monomérica em benzeno não foi realizada devido dificuldade de solubilização.

IV.1.11. Atividade catalítica das FePS

A eficiência dos catalisadores na oxidação do ciclooctenо são satisfatórias (Tabela 3), uma vez que os resultados obtidos estão em torno de 79 - 98 %, exceto para a reação de 4-phIm–FeP**S** dím (5e) que apresentou rendimento de 1 hora de 35 %, bem inferior ao rendimento máximo (79 %), indicando dificuldade de acesso ao sítio ativo. Este material também apresentou menor rendimento na hidroxilação, lembrando que comparado com os demais, possui o menor *loading* (6,3 μmol/g) e apresentou-se macroporoso.

Tabela 3: Rendimento de cicloexanol e ciclooctenóxido em DCE, utilizando PhIO como oxidante. Área superficial, volume e diâmetro de poros das FeP**S**

	Catalisador	Cicloexanol (%)		Ciclooctenóxido (%)		ASE (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	d_{poros} (nm)
		1 h	24 h	1 h	24 h			
1e	Im–FeP**S** mist. envelhecido	5	7	95	98	641	0,97	6,0
2e	py–FeP**S** mist. envelhecido	10	11	91	92	507	0,93	6,6
3e	4-phIm–FeP**S** mist. envelhecido	12	13	93	94	441	0,72	6,5
4r	4-phIm–FeP**S** mono recém-preparado	66	68	*	*	804	0,92	μporo
4e	4-phIm–FeP**S** mono envelhecido	12	19	89	91	716	0,18	μporo
5e	4-phIm–FeP**S** dím envelhecido	3	5	35	79	694	-	macro poroso
6r	4-phIm–FeP**S** ^{T} mono recém-preparado	34	57	85	94	*	*	*
6e	4-phIm–FeP**S** ^{T} mono envelhecido	29	45	81	94	920	1,3	5,8

Condições: 2,5 x 10^{-7} mols de catalisador, 1:100 (FeP/oxidante), agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h, rendimento baseado no oxidante

* não realizado, ^{T} gelatinização à 5 ºC, e = envelhecido, r = recém-preparado

A 4-phIm–FeP**S** mono (4r e 4e) foi o único material que apresentou estrutura microporosa e um excelente rendimento máximo catalítico para o substrato cicloexano quando realizada com o material recém-preparado (68 %), indicando que esta FeP**S** (4r) nestas condições mimetiza o citocromo P450. Porém, esta catálise feita alguns dias depois (~

20 dias) teve um decaimento no rendimento para 19 %. O envelhecimento mudou o comportamento do catalisador, isto pode ter ocorrido devido ao prosseguimento da policondensação do material, conferindo maior rigidez, dificultando de alguma forma o processo oxidativo. Pela análise do método BET, observou-se diferença marcante na quantidade de volume de poros entre o material recém-preparado (0,92 cm^3/g) e o envelhecido (0,18 cm^3/g). Já para o sistema 4-phIm–FeP**S** ^{T} mono (6r e 6e), o decaimento no rendimento catalítico após envelhecimento foi menos pronunciado durante o mesmo período (de 57 para 45 %), porém após 50 dias, o rendimento máximo diminuiu para 25 %. Um outro fato a destacar neste sistema foi a temperatura de gelatinização (5 ºC), que pode ter contribuído para uma policondensação mais lenta que prosseguiu ao longo de um tempo maior de envelhecimento.

O rendimento com o substrato cicloocteno apresentou-se alto para os materiais, não mostrando diferença entre o material recém-preparado e o envelhecido. Os rendimentos das reações de epoxidação do cicloocteno não discriminam as diferentes propriedades destes catalisadores, ao contrário do que ocorre nas reações de hidroxilação do cicloexano. Isto porque, o cicloocteno é facilmente oxidado, assim a epoxidação é rápida e o intermediário ativo ferril $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ transfere oxigênio à olefina através de um mecanismo concertado, onde é mais aceito que a ligação π da olefina está perpendicular à ligação Fe=O (Figura 17) [52].

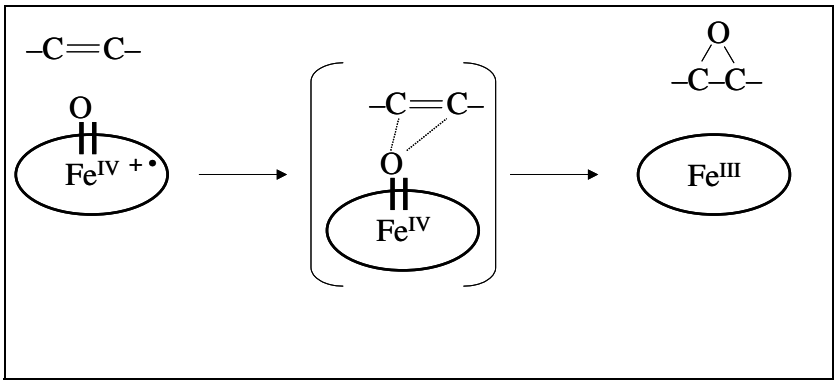


Figura 17: Mecanismo concertado proposto para epoxidação

Já a hidroxilação do cicloexano, um substrato mais inerte envolve um mecanismo conhecido como recombinação de oxigênio (*oxygen rebound*) (Figura 18) [53]. Neste mecanismo, a espécie ferril abstrai um átomo de hidrogênio do substrato (R–H) ocorrendo a formação do *cage*, seguida pela rápida transferência do radical hidroxil ligado ao metal para um intermediário alquil radical ($R^{\bullet}$), com formação do álcool. Este mecanismo parece estar sendo desfavorecido quando o sistema se torna menos flexível, embora haja um espaçador propil que liga a FeP à matriz de sílica, com o envelhecimento o sistema se torna mais rígido.

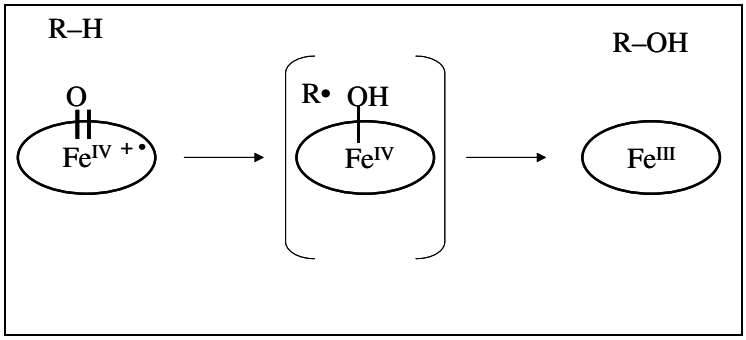


Figura 18: Mecanismo de recombinação de oxigênio proposto para hidroxilação

Refazendo uma análise sobre os rendimentos de hidroxilação dos catalisadores Im–FeP**S** mist. (1e) e 4-phIm–FeP**S** dím (5e), observou-se que os baixos rendimentos (7 e 5 %), respectivamente, podem indicar que o fator envelhecimento interfere mais na atividade catalítica do que se a FeP estivesse na forma monomérica ou dimérica durante a preparação do catalisador.

IV.1.12. Verificação da estabilidade das FeP**S** através de reações de reciclagem

A estabilidade das FePS foi testada em reações de reciclagem, utilizando cicloocteno como substrato. Através destas reações, foi possível calcular o número de *turnovers* do catalisador. O número de *turnover* de um catalisador indica o número de vezes que uma molécula de catalisador foi utilizada para promover a reação de oxidação.

Tabela 4: Rendimento de ciclooctenóxido (em DCE), lavagem exaustiva do catalisador com metanol após cada reação e *turnover* total após adição consecutiva de PhIO (1:1000)

		Rendimento ciclooctenóxido (%)			
	Catalisador	**1ª reação**	**5ª reação**	**10ª reação**	***turnover* total**
1e	**Im–FePS mist.**	**98**	**65**	**59**	**660**
2e	**py–FePS mist.**	**92**	**71**	**68**	**730**
3e	**4-phIm–FePS mist.**	**94**	**67**	**63**	**713**
4e	**4-phIm–FePS mono**	**91**	**74**	**70**	**813**
5e	**4-phIm–FePS dím**	**79**	**78**	**66**	**674**
6e	**4-phIm–FePS ^{T} mono**	**94**	**71**	**48**	**747**

Condições: $2{,}5 \times 10^{-7}$ mols de catalisador, 1:100 (FeP/oxidante), agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h, rendimento baseado no oxidante

As FeP**S** apresentaram resistência a vários ciclos consecutivos de epoxidação (Tabela 4), mostrando bons rendimentos mesmo após dez reações catalíticas, onde o *turnover* máximo obtido poderia ser 1000. O material com menor número de *turnover* (660) foi Im–FeP**S** mist. (1e) e o material 4-phIm–FeP**S** mono (4e) apresentou maior número de *turnover* (813). Devido aos altos rendimentos apresentados comprova-se a eficiência e resistência destes materiais.

Parte 2: FePs imobilizadas em superfície de sílica convencional e funcionalizada com grupos mercaptopropil

IV.2.1. Titulação da (FeTFPP)Cl em ACN com (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano

Foi realizada a titulação espectrofotométrica em solução de ACN para verificar se ocorre a interação da (FeTFPP)Cl com o –SH. Durante a titulação, a adição de –SH foi efetuada até não ser mais observada qualquer alteração no espectro de absorção.

Através dos espectros obtidos (Figura 19), que apresentaram ponto isosbéstico em 318 nm e cálculos baseados no método de Fleischer [54], através da diminuição da banda em ~ 349 nm, foi possível obter o número de –SH coordenados (n = 1) e a constante de equilíbrio (β_1 = 1,3 x 10^2 $mol^{-2}.L^{-2}$), assim a coordenação é da ordem de 10^2 e está mono-coordenada. Observa-se deslocamento da banda em ~ 504 nm para comprimentos de onda maiores (~ 522 nm) e desaparecimento da banda em 635 nm, neste sentido a banda em 522 nm é característica do grupamento mercaptopropil.

O complexo mono-coordenado possui maiores chances de obter melhores rendimentos catalíticos, porque manterá um sítio de coordenação livre para a entrada do oxigênio do oxidante e sua posterior transferência para o substrato.

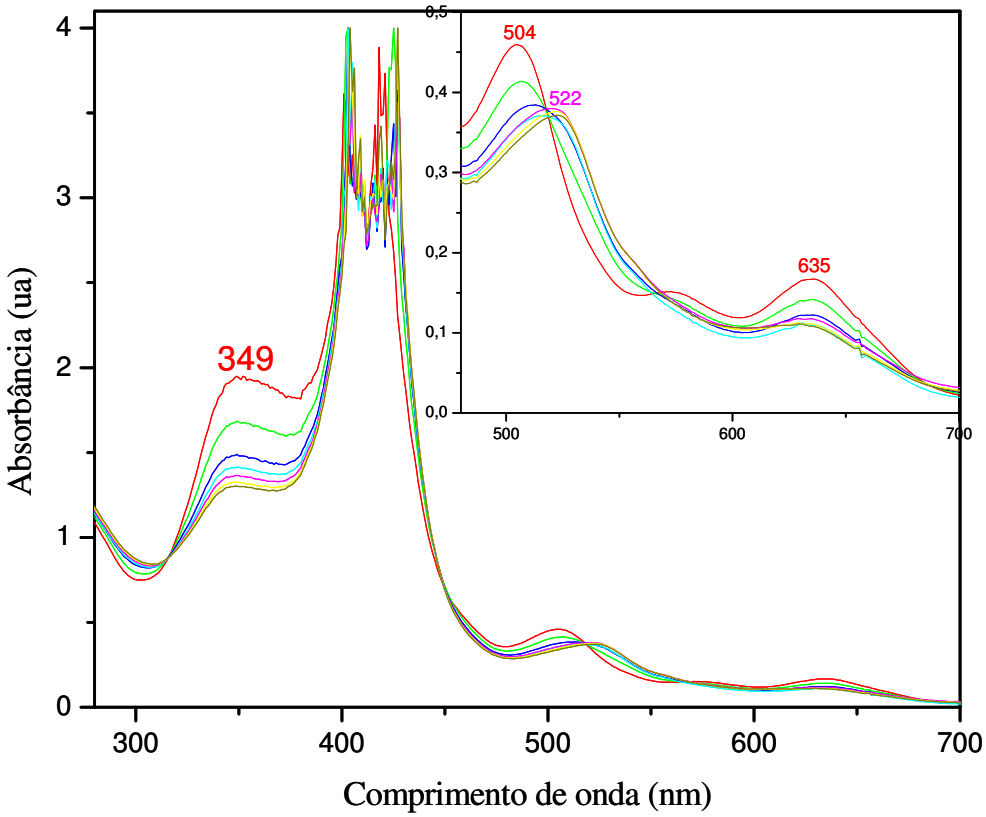


Figura 19: Titulação espectrofotométrica da solução de (FeTFPP)Cl em ACN com alíquotas de uma solução de –SH (8,2 x 10^{-2} mol/L)

IV.2.2. Inserção de ferro na (T4N-MePyP)H_2 para obtenção da [Fe(T4N-MePyP)]$^{5+}$

A inserção do metal na (T4N-MePyP)H_2 foi feita segundo método descrito por Kachadourian *et al.* [47], onde a porfirina e o sal fornecedor do metal ($FeCl_2.4H_2O$) são colocados em refluxo com água. Este método é utilizado para porfirinas iônicas. O tempo total de metalação foi de 72 h para garantir que praticamente toda a porfirina fosse metalada, já que a separação da mesma de sua respectiva base livre metilada seria difícil por coluna cromatográfica. Todo o processo foi monitorado por UV-Vis e o final da reação foi detectado pela perda de fluorescência vermelha característica de porfirina base livre quando excitada por luz ultravioleta.

Como a água é um solvente difícil de ser eliminado, a FeP foi precipitada na forma de PF_6^-, solubilizando-se assim em ACN. Os espectros UV-Vis da $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ e sua respectiva base livre metilada diferem pela presença da banda em ~ 337 nm na primeira e em ~ 518 na última (Figura 20).

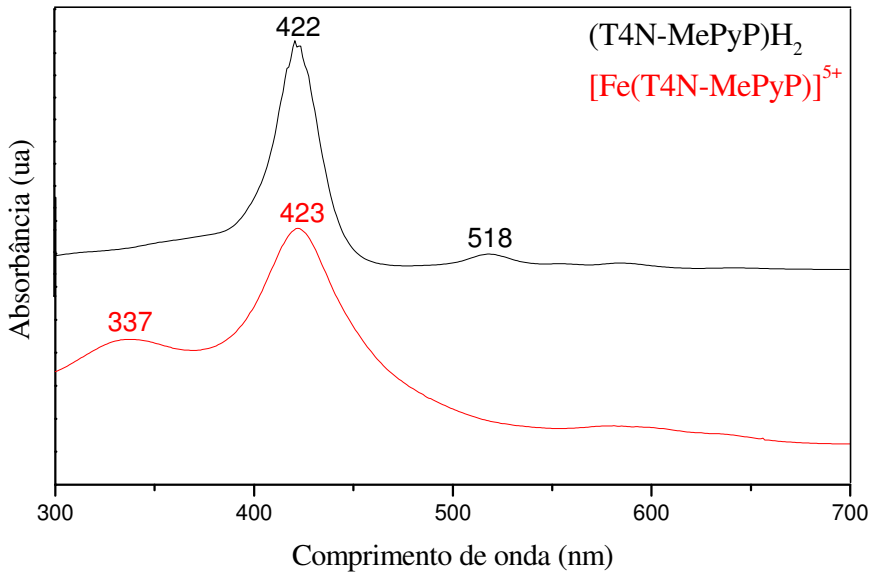
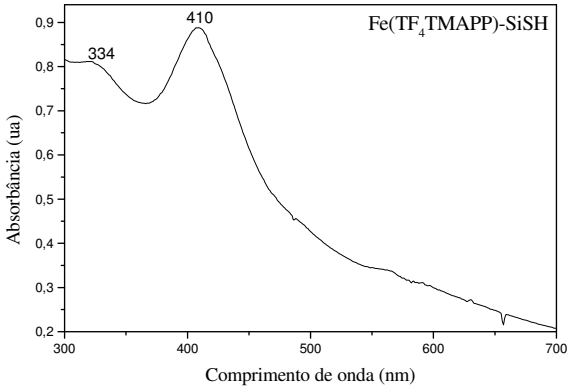


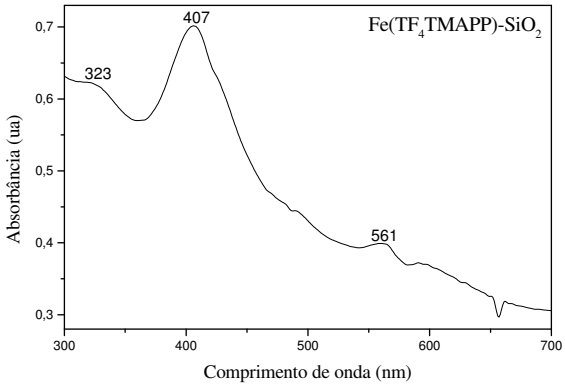
Figura 20: Espectros UV-Vis da $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ e sua respectiva base livre metilada

IV.2.3. Ligação de FePs ao suporte SiSH, obtendo FeP–SiSH

A (FeTFPP)Cl, $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ e $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ foram imobilizadas ao suporte SiSH com o intuito de coordenar o grupamento –SH ao centro metálico das FePs. Não se conseguiu o registro do espectro UV-Vis com o material FeTFPP–SiSH. Como a $[FeTFPP]^+$ não possui cargas periféricas, esta imobilização é menos efetiva, o que levou a um *loading* mais baixo, dificultando a resolução do espectro. Com as FePs catiônicas $–SiO_2$ e –SiSH foi possível observar a presença da banda Soret. Para as FePcatiônicas–SiSH, pôde-se observar na $Fe(TF_4TMAPP)$–SiSH banda em 334 nm, e ausência desta na

Fe(T4N-MePyP)–SiSH (Figura 21). Recentemente foi relatado pelo grupo os resultados de uma titulação espectrofotométrica da $[Fe(TF_4TMAPP)](PF_6)_5$ em ACN com –SH, inicialmente a FeP apresenta banda em 334 nm e Soret em 412 nm. Após a adição de –SH, a banda em 334 nm desaparece e a Soret foi deslocada para 418 nm, indicando que, quando esta FeP é coordenada ao grupo –SH, não apresenta banda em 334 nm [55]. Assim pode ser observado na Figura 21, a ausência da banda em 334 nm na Fe(T4N-MePyP)–SiSH e a presença na $Fe(TF_4TMAPP)$–SiSH indicando que na primeira ocorre a coordenação e na última não.





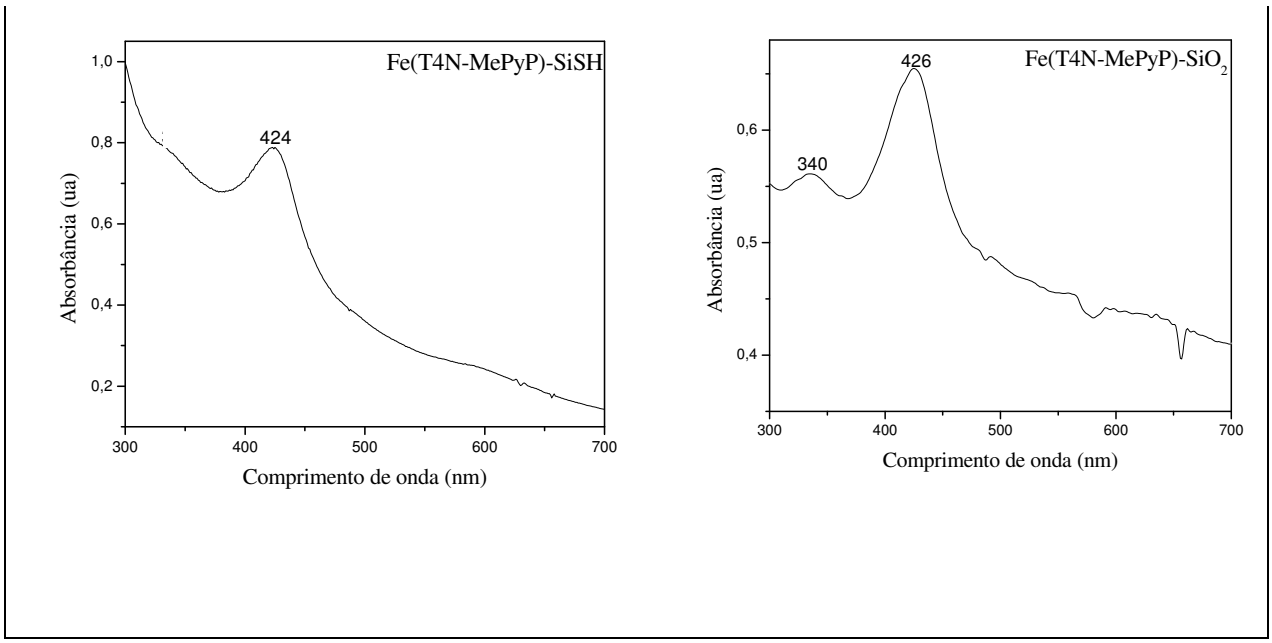


Figura 21: Espectros UV-Vis das FeP–suportadas em CCl_4

IV.2.4. Atividade catalítica das FeP–suportadas

O material FeTFPP–SiSH (7) apresentou menor quantidade de FeP ancorada ao suporte de sílica modificada (72 %) (Tabela 5). O rendimento catalítico na formação de cicloexanol foi baixo e para o ciclooctenóxido foi de 74 %. Na tentativa de comparar foi obtido a FeTFPP–SiO_2, não sendo registrado espectro no UV-Vis porque toda a FeP foi lixiviada no processo de lavagem, obtendo um material constituído provavelmente apenas de sílica gel. Porém na reação de oxidação do cicloocteno, observou-se 16 % de rendimento máximo de ciclooctenóxido, podendo existir ainda traços da FeP, justificando tal rendimento. A reação controle da oxidação do cicloocteno utilizando apenas sílica gel (Carlo Erba) foi obtido 5 % de epóxido.

Tabela 5: *Loading*, quantidade de ancoragem, rendimento de cicloexanol (ol) e ciclooctenóxido (óxido) em DCE, utilizando PhIO e H_2O_2 como oxidantes.

	Catalisador	*Loading* (μmol/g)	Ancoragem (%)	ol / óxido (%) PhIO	ol / óxido (%) H_2O_2
7	FeTFPP–SiSH	5,4	72	5 / 74	0 / 48
8	Fe(TF_4TMAPP)–SiSH	7,4	97	40 / 88	0 / 80
9	Fe(TF_4TMAPP)–SiO_2	7,4	98	52* / 95	0 / 86
10	Fe(T4N-MePyP)–SiSH	8,6	100	5 / 100	0 / 44
11	Fe(T4N-MePyP)–SiO_2	7,4	99	20 / 100	0 / 54

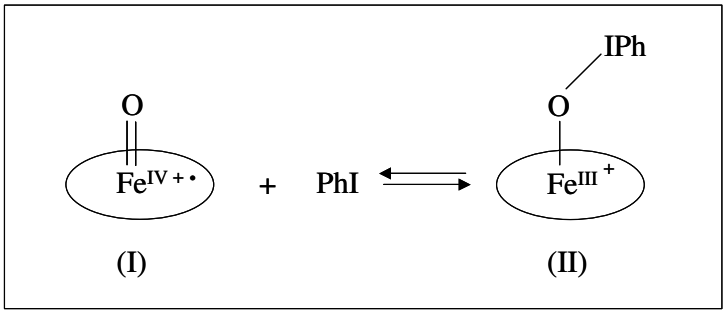
Condições: $2,5x10^{-7}$ mols de catalisador, 1:100 (FeP/PhIO) e 1:40 (FeP/H_2O_2) agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h, rendimento baseado no oxidante * 5 % de cicloexanona

As FeP–suportadas (8 até 11) partiram de FeP com quatro substituintes periféricos catiônicos, estando portanto fortemente adsorvidas ao suporte. Assim, uma FeP catiônica ancora melhor ao suporte de sílica quando comparada com uma FeP neutra, além de prevenir a lixiviação da FeP durante o processo catalítico [56]. As $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ e $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ em sílica modificada com –SH (8 e 10) e sílica gel (9 e 11) apresentaram altos rendimentos na formação de ciclooctenóxido (88 a 100 %), usando PhIO como oxidante.

Considerando que o cicloexano é um substrato inerte, os rendimentos obtidos de hidroxilação foram altos, e praticamente os mesmos para a $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$, nos suportes –SiSH e –SiO_2 (8 e 9), indicando que a imobilização deve estar ocorrendo da mesma forma, através da adsorção das cargas positivas à superfície de sílica, não existindo coordenação do –SH com o centro metálico no catalisador Fe(TF_4TMAPP)–SiSH (8), confirmando o que foi observado por espectroscopia UV-Vis (pág. 43). A $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$ suportada, por apresentar substituintes retiradores de elétrons, favorece a formação da espécie $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ resultando em altos rendimentos de epoxidação e hidroxilação.

Para as $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$ (10 e 11) a epoxidação foi em torno de 100 %, o alto rendimento pode ser também justificado pela formação adicional de um intermediário, Fe^{III}–$OIPh^{+}$. Nam [57] mostrou que a reação da espécie $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ (Esquema 2, I) e PhI leva à

formação do complexo Fe^{III}–$OIPh^{+}$ (Esquema 2, II), que também é capaz de epoxidar olefinas.



Esquema 2

Comparando com as $[Fe(TF_4TMAPP)]^{5+}$, o rendimento de hidroxilação foi menor para os sistemas com a $[Fe(T4N\text{-}MePyP)]^{5+}$. Os rendimentos de cicloexanol para Fe(T4N-MePyP)–SiSH (10) e Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11), são significativamente diferentes, 5 % e 20 %, respectivamente. Melhores resultados foram obtidos pela $Fe(TF_4TMAPP)$–SiO_2, cujo suporte é menos polar, não apresentando grupos coordenantes. Isto pode ter ocorrido porque o cicloexano é um substrato apolar, facilitando o acesso ao sítio catalítico e liberando os produtos facilmente para a solução [58]. Além disso, a formação da espécie (I) (Esquema 2) parece ser favorecida quando não existe a coordenação SiS–FeP. A presença desta coordenação, como no sistema Fe(T4N-MePyP)–SiSH, pode afetar o microambiente do sítio ativo, dificultando o mecanismo de recombinação de oxigênio e tornando a hidroxilação menos efetiva.

Com o peróxido de hidrogênio, um oxidante limpo, complexos deficientes em elétrons levam à clivagem heterolítica da ligação hidroperóxido O–O [59], entretanto não se obteve rendimento na hidroxilação do cicloexano. A dúvida que resta é se a espécie $Fe^{IV}(O)P^{\bullet+}$ se forma e o processo de recombinação de oxigênio é dificultada nestes sistemas, não efetuando a hidroxilação, ou atua como oxidante a espécie Fe^{III}–O–OH, como proposto recentemente para Mn^{III}–O–OH em clorinas [60], lembrando que esta espécie epoxida mas não hidroxila.

Na epoxidação do ciclooctено, as Fe(TF_4TMAPP)–SiSH (8) e Fe(TF_4TMAPP)–SiO_2 (9) apresentaram rendimento máximo em torno de 80 % de ciclooctenóxido, maior do que o rendimento obtido em catálise homogênea (75 %) [55]. Com as Fe(T4N-MePyP)–SiSH (10) e Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11) os rendimentos foram em torno de 50 %, também maior do que para os sistemas homogêneos (37 %) [55].

IV.2.5. Verificação da estabilidade de FeP–suportadas através de reações de reciclagem

Os materiais FeTFPP–SiSH (7), Fe(TF_4TMAPP)–SiO_2 (9) e Fe(T4N-MePyP)–SiSH (10) tiveram diminuição considerável do rendimento para a formação de ciclooctenóxido durante as reações de reciclagem (Tabela 6), sendo que o primeiro e o terceiro apresentaram um decaimento logo na segunda epoxidação, contrário dos outros que mantiveram o rendimento durante três e duas epoxidações. O material Fe(TF_4TMAPP)–SiSH (8) apesar de apresentar um rendimento um pouco menor (88 %) do que o apresentado pelo Fe(TF_4TMAPP)–SiO_2 (9) (95 %) foi mais resistente a vários ciclos reacionais, mantendo um bom resultado catalítico mesmo após cinco reações. O Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11) manteve o alto rendimento e atingiu o *turnover* máximo durante as cinco reações catalíticas.

Tabela 6: Rendimento de ciclooctenóxido (em DCE), lavagem exaustiva do catalisador com metanol após cada reação e *turnover* total após adição consecutiva de PhIO (1:500)

		Rendimento ciclooctenóxido (%)					
	Catalisador	**1ª reação**	**2ª reação**	**3ª reação**	**4ª reação**	**5ª reação**	***turnover* total**
7	**FeTFPP–SiSH**	**74**	**60**	**53**	**43**	**40**	**294**
8	**Fe(TF_4TMAPP)–SiSH**	**88**	**87**	**87**	**85**	**84**	**484**
9	**Fe(TF_4TMAPP)–SiO_2**	**95**	**92**	**87**	**50**	**42**	**392**
10	**Fe(T4N-MePyP)–SiSH**	**100**	**72**	**54**	**46**	**40**	**327**

11	**Fe(T4N-MePyP)–SiO_2**	**100**	**100**	**100**	**94**	**89**	**500**

Condições: $2,5x10^{-7}$ mols de catalisador, 1:100 (FeP/oxidante), agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h, rendimento baseado no oxidante

Devido ao alto rendimento, as reações de reciclagem para Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11) e Fe(TF_4TMAPP)–SiSH (8) foram obtidas até a sétima e décima reações, respectivamente. O material (11) atingiu o *turnover* máximo (800) e o (8) um *turnover* de 912, sendo que o máximo seria 1000. Assim, sendo estes os mais eficientes e FeTFPP–SiSH (7) o menos resistente, como seria de se esperar. Pode-se destacar que o catalisador Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11) apresenta vantagens, por ser resistente e se tratar de uma FeP comercial imobilizado em suporte também comercial de custos relativamente baixos.

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a síntese das FeP**S**s, o solvente utilizado foi o DMF e se verificou, através de titulações espectrofotométricas, que ele é adequado porque faz com que ocorra a mono-coordenação do 4-phIm com a (FeTFPP)Cl. Esta FeP se encontra pentacoordenada na matriz de sílica, apresentando o sítio disponível, favorecendo a aproximação do oxidante e a formação do intermediário ativo durante a reação catalítica [61]. Ferroporfirinossílicas, consideradas nanocatalisadores devido às dimensões nanométricas dos diâmetros de poros, são eficientes e apresentaram grande resistência a vários ciclos consecutivos de epoxidação. Entretanto, a oxidação do cicloocteno não é sensível a pequenas variações no sítio catalítico, enquanto que a hidroxilação do cicloexano permite compreender um pouco o processo oxidativo em nível molecular. Por exemplo, foi possível compreender que as FeP**S** preparadas com o *template* 4-phIm que apresentaram alta área superficial (> 800 m^2/g) e volume de poros maior que 0,90 cm^3/g apresentaram-se como catalisadores eficientes e resistentes na formação do

ciclooctenóxido e seletivos na formação de cicloexanol com altos rendimentos (68 %), quando recém-preparado e após envelhecimento o rendimento caiu para 19 %. O mecanismo de recombinação de oxigênio [53] parece estar sendo desfavorecido com o envelhecimento, fazendo com que o sistema se torne mais rígido. Como enfatizado na introdução, o conceito de interfases de Lindner [34] com o espaçador flexível propil que liga a FeP à matriz de sílica, parece operar quando o catalisador é recém-preparado.

As $FeTFPP^{+}$, $Fe(TF_4TMAPP)^{5+}$ e $Fe(T4N\text{-}MePyP)^{5+}$ foram suportadas na superfície da sílica modificada (SiSH), na tentativa de coordenar o enxofre ao centro metálico e obter melhores rendimentos catalíticos. FePs catiônicas ancoraram melhor à sílica, devido a interações eletrostáticas e apresentaram bons rendimentos catalíticos, tanto na seletividade (40 % de cicloexanol) quanto na reatividade (88 % de ciclooctenóxido). Observou-se melhores rendimentos catalíticos no material suportado na ausência de coordenação SiS–FeP, no caso da $Fe(TF_4TMAPP)^{5+}$ e quando se observou evidências de coordenação com o ligante –SH ocorreu um decréscimo na atividade catalítica.

Destaca-se o catalisador Fe(T4N-MePyP)–SiO_2 (11) de baixo custo e que apresenta altos rendimentos de epóxido para ambos os oxidantes, sendo ainda resistentes a vários ciclos catalíticos.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Mansuy, D.; Battioni, P.; *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Ed. R. A. Sheldon, Marcel Decker Inc, New York, **1994**, cap. 4.

[2] Montanari, F.; Casella, L.; *Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations*, *Catalysis by Metal Complexes*, **1994**.

[3] Montellano, P.R.; *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2ª Ed., Plenun Press, New York, **1994**.

[4] Schlichting, I.; Berendzen, J.; Chu, K.; Stock, A.M.; Maves, S.A.; Benson, D.E.; Sweet, B.M.; Ringe, D.; Petsko, G.A.; Sligar, S.G.; *Science*, 287, **2000**, 1615.

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

[6] Feiters, M.C.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M.; *Chem. Soc. Rev.*, 29, **2000**, 375.

[7] Poulos, T.L.; Finzel, B.C.; Howard, A.J.; *J. Mol. Biol.*, 25, **1987**, 5314.

[8] Dawson, J.H.; *Science*, 240, **1988**, 433.

[9] Groves, J.T.; Watanabe, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **1988**, 8443.

[10] Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, **1979**, 1032..

[11] Traylor, P.S.; Dolphin, T.G.; Traylor, T.G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279, **1984**.

[12] Chang, C.K.; Ebina, F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 778, **1981**.

[13] a-) Traylor, T.G.; Tsuchiya, S.; *Inorg. Chem.*, 26, **1987**, 1338; b) Bartoli, J.F.; Mansuy-Mouries, V.; Barch-Ozette, K.L.; Palacio, M.; Battioni, P.; Mansuy, D.; *Chem. Commun.*, **2000**, 827.

[14] Vinhado, F.S.; Martins, P.R.; Iamamoto, Y.; *Current Top. Cat.*, 3, **2002**, 199.

[15] Nam, W.; Han, H.J.; Oh, S.; Lee, Y.J.; Choi, M.; Han, S.; Kim, C.; Woo, S.K.; Shin W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 8677.

[16] Manso, C.M.C.P.; Vidoto, E.A.; Vinhado, F.S.; Sacco, H.C.; Ciuffi, K.J.; Martins, P.R.; Ferreira, A.G.; Smith, J.R.L.; Nascimento, O.R.; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 150, **1999**, 251.

[17] Evans, S.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2, **2001**, 174.

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

[19] a-) Sacco, H.C.; Ciuffi, K.J.; Biazzotto, J.C.; Zuccki, M.R.; Leite, C.A.P.; Nascimento, O.R.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, 273, **2000**, 150; b-) Oliveira, D.C.;

Sacco, H.C.; Nascimento, O.R.; Iamamoto, Y.; Ciuffi, K.J.; *J. Non-Cryst. Solids*, 284, **2001**, 27.

[20] Sacco, H.C.; Ciuffi, K.J.; Biazzotto, J.C.; Mello, C.; Oliveira, D.C.; Vidoto, E.A.; Nascimento, O.R.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, 284, **2001**, 174.

[21] Vidoto, E.A.; Moreira, M.S.M.; Vinhado, F.S.; Ciuffi, K.J.; Nascimento,O.R.; Iamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, 304, **2002**, 151.

[22] a-) Gilmartin, C.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, **1995**, 243; b-) Campestrini, S.; Meunier, B.; *Inorg. Chem.*, 31, **1992**, 1999.

[23] Rosa, I.L.V.; Manso, C.M.C.P.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 160, **2000**, 199.

[24] Cooke, P.R.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **1994**, 1914.

[25] Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Arends, I.W.C.E.; Schuchardt, U.; *Acc. Chem. Res.*, 31, **1998**, 485.

[26] Leanord, D.R.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1991**, 25.

[27] Battioni, P.; Lallier, J.; Barloy, L.; Mansuy, D.; *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1989**, 1149.

[28] Brinker C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Academic Press: New York, **1990**.

[29] Pierre, A.C.; Pajonk, G.M.; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 4243.

[30] Schottner, G.; *Chem. Mat.*, 13, **2001**, 3422.

[31] Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, **1991**, 1420.

[32] Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Química Nova*, 18, **1995**, 2.

[33] Battioni, P.; Cardin, E.; Louloudi, M.; Schollhorn, B.; Spyroulias, G.A.; Mansuy, D.; Traylor, T.G.; *Chem. Commun.*, **1996**, 2037.

[34] Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H.A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, **1999**, 2154.

[35] Lu, Z.; Lindner, E.; Mayer, H.A.; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3543.

[36] Sharefkin, J.G.; Saltzmann, H.; *Org. Synth*, 43, **1996**, 2037.

[37] Lindsey, J.S.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M.; *J. Org. Chem.*, 52, **1987**, 827.

[38] Kadish, K.M.; Somg, R.; Robert, A.; Bernaudou, J.; *Inorg. Chimica Acta*, 272, **1998**, 228.

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

[40] "Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Ferroporfirinas Pentafluorofenil e Pentafluorofenil sulfonada", dissertação de Mestrado de Daniela Gonçalves de Abreu, apresentada a FFCLRP -USP **2000**.

[41] "Estudo de ferroporfirinas fluorossubstituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica", tese de Doutorado de Kátia Jorge Ciuffi, apresentada ao IQ-UNESP, 1997.

[42] Ciuffi, K.J.; Sacco, H.C.; Biazzotto, J.C.; Vidoto, E.A.; Nascimento, O.R.; Leite, C.A.P.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, 273, **2000**, 100.

[43] Schofield, K; *Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds*, Plenum Press: New York, **1967**, p 146.

[44] Ellis Jr., P.E.; Linard, J.E.; Szymanshi, T.; Jones, R.D.; Budge, J.R.; Basolo, F.; *Am. Chem. Soc.*, 102:6, **1980**, 1889.

[45] Leal, O.; Anderson, D. L.; Bowman, R.G.; Basolo, F.; Burwell Jr., R.L.; *J. Am. Chem.Soc.,* 97, **1975**, 5125.

[46] Arakaki, L.N.H.; Sousa, A.N.; Espínola, J.G.; Oliveira, S.F.; Airoldi, C.; *J. of Colloid and Interface Science* 249, **2002**, 290.

[47] Kachadourian, R.; Batinié-Haberle, I.; Fridovich, I.; *Inorg. Chem.*, 38, **1999**, 391.

[48] Kadish, K.M.; McAdams, C.A.; Han, B.C.; Franzen, M.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 8364.

[49] Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Cerâmica*, 39, **1993**, 259.

[50] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure and Appl. Chem.*, 57, **1985**, 603.

[51] Assis, M.D.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O.R.; *Inorg Chimica Acta*, 187, **1991**, 107.

[52] Traylor, T.G.; Iamamoto, Y.; Nakano, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 108, **1986**, 3529.

[53] Groves, J.T.; Subramaniam, D.V.; *J. Am. Chem. Soc.*, 106, **1984**, 2177.

[54] Fleischer, E.B.; Srivastava, T.S.; *J. Am.Chem Soc.*, 91, **1969**, 2403.

[55] Moreira, M.S.M.; Martins, P.R.; Curi, R.B.; Nascimento, O.R.; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2005**, aceito.

[56] Sacco, H.C.; Iamamoto, Y.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 181.

[57] Nam, W.; Choi, S.K.; Lim, M.H.; Rohde, J.U.; Kim, I.; Kim, J.; Kim, C.; Que, L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, **2003**, 109.

[58] Appleton, A.J.; Evans, S.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 281.

[59] Nam, W.; Han, H.J.; Oh, S.Y.; Lee, Y.J.; Choi, M.H.; Han, S.Y.; Kim, C.; Woo, S.K.; Shin, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 8677.

[60] Vinhado, F.S.; Gandini, M.E.F.; Iamamoto, Y.; Silva, A.M.G.; Neves, M.G.P.M.S.; Tomé, A.C.; Rebelo, S.L.H.; Pereira, A.M.V.M.; Cavaleiro, J.A.S.; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2005**, submetido.

[61] Curi, R.B.; Moreira, M.S.M.; Vinhado, F.S.; Iamamoto, Y.; "*Verificação de coordenação, síntese e atividade catalítica de ferroporfirinas fluoradas imobilizadas em matriz de sílica*", trabalho apresentado no "XXVI Congreso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", em Salvador, **2004"**.